Universität Ulm

Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie
Leitung: Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter

Leichtflüchtige ECD-aktive Verbindungen in der marinen Grundschicht (MBL) des Atlantischen Ozeans: Vorkommen, Quellen und Verteilung



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Thorsten Urhahn
aus Bremen

Ulm, im Oktober 2003

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Rolf Jürgen Behm
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Axel Lentz
Tag der Promotion:	11. Mai 2004

Für LisA, Annika, Tobias und Karen

There are more things in heaven and earth,
Horatio, than are dreamt of in your philosophy.

William Shakespeare, Hamlet 1. Akt 5. Szene

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen **xxviii**

I Stand der Forschung **1**

1 Einleitung und Aufgabenstellung **3**
1.1 Einleitung 3
1.2 Aufgabenstellung 4

2 Leichtflüchtige Stoffe in der Umwelt **6**
2.1 Die globale Umwelt 7
2.1.1 Die Atmosphäre 7
2.1.2 Die Ozeane 18
2.2 Modellierungsansätze 21
2.2.1 Luft-Wasser-Austausch 21
2.2.1.1 Luft-Wasser-Austausch 22
2.2.1.1.1 Abhängigkeiten von H 22
2.2.1.1.2 Abhängigkeiten von k_W 23
2.2.1.2 Transferkoeffizient nach Liss und Merlivat 23
2.2.1.3 Transferkoeffizient nach Smethie 24
2.2.1.4 Transferkoeffizient nach Wanninkhof . . . 25
2.2.1.5 Transferkoeffizient nach Nightingale . . . 26
2.2.1.6 Transferkoeffizient nach Schwarzenbach . 26
2.2.1.7 Vergleich der Ansätze für k_W und Fazit . 27
2.2.2 Globale Massenbilanzen 30

2.3 Ökotoxikologie der Troposphäre 31
2.3.1 Ozone Depletion Potential ODP 31
2.3.2 Global Warming Potential GWP 32

3 ECD-aktive Verbindungen 35
3.1 Definitionen 35
3.1.1 Anthropogene Emissionen: 36
3.1.2 Geogene Emissionen: 37
3.1.3 Biogene Emissionen: 37
3.2 FCKW und Ersatzstoffe 37
3.3 Halone 41
3.4 Chlorierte LHKW 42
3.4.1 Chlormethan 44
3.4.2 Dichlormethan 51
3.4.3 Chloroform 52
3.4.4 Tetrachlormethan 55
3.4.5 1,1,1-Trichlorethan 57
3.4.6 Hexachlorethan 58
3.4.7 Vinylchlorid 59
3.4.8 Trichlorethen und Tetrachlorethen 59
3.5 Bromhaltige LHKW 63
3.5.1 Brommethan 63
3.5.2 Dibrommethan, Bromoform und Derivate . . 68
3.5.2.1 Bromoform im arktischen Frühling 73
3.5.3 Monobromalkane 76
3.6 Iodhaltige LHKW 76
3.6.1 Iodmethan 78
3.6.2 Iodethan 83
3.6.3 Iodpropane und -butane 83
3.6.4 Diiodmethan, Triiodmethan und Derivate . . 84
3.6.5 Unterschiedliche Quellen für Iodverbindungen? 86
3.6.6 Iodanreicherung auf Meteoriten 87
3.7 Alkylnitrate 88
3.7.1 Methylnitrat (C1) und Ethylnitrat (C2) . . 90
3.7.2 Alkylnitrate > C2 94

3.7.3 Multifunktionelle Nitrate 97
3.8 weitere ECD-aktive Verbindungen 99
3.8.1 Phosgen 100
3.8.2 Halonitroverbindungen 101
3.8.3 Halonitrile 101
3.8.4 Halogenierte Isoprenderivate 101
3.8.5 Schwefelverbindungen 101

4 Biosynthese von LHKW **103**
4.1 Biogene Organohalogene 103
4.2 Mechanismen der Biohalogenierung 104
4.2.1 Reaktion mit halogenhaltigen Oxidationsmitteln 105
4.2.2 Methylierung und Alkylierung 107
4.3 Marine Algen als LHKW-Quelle 110
4.3.1 Makroalgen 110
4.3.1.1 Algen als Chemiefabriken 110
4.3.1.2 Bildungsraten von Polyhalogenmethanen . 112
4.3.1.3 Bildungsraten von Methylhalogeniden . . 113
4.3.1.4 Hochchlorierte C2-Verbindungen aus Algen? 114
4.3.1.5 Halogenierungschemie arktischer Algen . 115
4.3.1.6 Iodalkane aus Makroalgen 116
4.3.1.7 Dynamiken der LHKW-Bildung 117
4.3.1.8 Monohalogenmethane aus Algen 120
4.3.1.9 Polyhalogenmethane aus Algen 122
4.3.1.10 Chloralkane aus Algen 128
4.3.1.11 Bromalkane aus Algen 129
4.3.1.12 Iodalkane aus Algen 130
4.3.1.13 Weitere LHKW aus Algen 132
4.3.2 Halogenierungschemie v. Mikroalgen / Phytoplankton 133
4.4 LHKW in Sümpfen und Waldböden 137
4.4.1 LHKW in Waldböden 137
4.4.2 Pilze als unterschätzte LHKW-Fabriken . . 139

5 LHKW als Produkte atmosphärischer Reaktionen **141**

5.1 Halogenradikale 141

II Experimenteller Teil 145

6 Verwendete Geräte und Chemikalien 147
6.1 Gaschromatographie 147
6.1.1 Gaschromatograph HP5890A 147
6.1.2 Gaschromatograph Agilent 6890 148
6.1.3 Parameter für die Thermodesorption 148
6.1.4 Analytische Kapillaren 149
6.1.5 Trennparamter 149
6.2 Probenahme 150
6.3 Inkubationen mit Algen und Seegras 151
6.4 Probenahme durch Purge and Trap 152
6.5 sonstige technische Hilfsmittel 153
6.6 Chemikalien 153
6.6.1 Referenzverbindungen 153
6.6.2 Referenzgemische und Fertigstandards . . . 159
6.6.3 Lösungsmittel 159
6.6.4 Chemikalien zur Synthese von Referenzverbindungen 160

7 Probenahme und Methodik 161
7.1 Probenahme von Luft 161
7.1.1 Die ATD-Technik 161
7.1.2 Adsorbentien für die ATD-Technik 163
7.1.3 Über das maximale Sammelvolumen 165
7.1.4 Techniken zur Wasserabtrennung 167
7.1.5 Kryofokussierung 173
7.2 Probenahme von Wasser 174
7.2.1 Flüssigextraktion 176
7.2.2 SPME 176
7.2.3 Purge&Trap 179

8 Chromatographie ECD-aktiver Verbindungen 184

8.1 Trennung 184
8.2 Detektion 189
8.2.1 GC-ECD 189
8.2.2 O-doped ECD 191
8.2.3 GC-MS mit EI 196
8.2.4 GC-MS mit NCI 197
8.3 Zuordnung 200
8.4 Einfache Synthesen von LHKW 202
8.4.1 Halogenierte Acetone 202
8.4.2 Bromiodmethane 203
8.4.3 Halogencyane 204

9 Quantifizierung **206**
9.1 Direktaufgabe von Gasen und Lösungen 206
9.2 Standard-Injektion über Thermodesorber 207
9.3 Standard-Injektion über On-Column 208
9.4 Quantifizierung mit gasförmigen Substanzen . . . 211
9.5 Quantitative Bestimmung bei Purge&Trap 211
9.6 Fehlerdiskussion 212
9.7 Generische Quantifizierung 213

10 Muster halogenierter Verbindungen von Algen **214**
10.1 Beschreibung der Inkubationen 214
10.2 Ergebnisse 216
10.2.1 Inkubation von Asparagopsis taxiformis . . . 216
10.2.2 Inkubation von Gelidium robustum 219
10.2.3 Inkubation von Gracilaria parvispora ("Ogo") 224
10.2.4 Inkubation von Macrocystis pyrifera (Kelp) 230
10.2.5 Inkubation von Zostera marina (Seegras) . . 234
10.3 Fazit 243

11 Gibt es eine Bionitratisierung? **246**

12 Messungen von Luft und Wasser **251**
12.1 Beschreibung der Probenahme-Missionen 251
12.1.1 Proben Fahrtabschnitt ANT XV/5 Juni 1998 252

12.1.1.1 Wasserproben 252
12.1.1.2 Luftproben kleine Volumina (2-7 l) 252
12.1.1.3 Luftproben höhere Volumina (30-40 l) . . . 252
12.1.2 Proben Fahrtabschnitt ANT XVI/1 Dezember 1998 257
12.1.2.1 Chlorophyll α 257
12.1.2.2 Wasserproben 258
12.1.2.3 Luftproben kleine Volumina (5-9 l) 260
12.1.3 Proben Fahrtabschnitt ANT XVII/1 1999/2000 263
12.1.3.1 Wasserproben 263
12.1.3.2 Luftproben kleine Volumina (4-7 l) 265
12.1.3.3 Luftproben höhere Volumina (25-100 l) . . 268
12.1.4 Bemerkungen zu den Proben 272
12.2 Beispielhafte Chromatogramme 274
12.2.1 Marine Luft, Vocol, geringes Volumen . . . 274
12.2.2 Marine Luft, DB624, geringes Volumen . . . 277
12.2.3 Marine Luft, Vocol, höheres Volumen 280
12.2.4 Marine Luft, DB624, höheres Volumen 284
12.2.5 Seewasser auf Vocol 288
12.2.6 Seewasser auf DB624 291
12.3 Ergebnisse zu FCKW und Ersatzstoffen 294
12.3.1 Ergebnisse Trichlorfluormethan (F11) 294
12.3.2 Ergebnisse Dichlordifluormethan (F12) . . . 296
12.3.3 Ergebnisse Chlortrifluormethan (F13) 298
12.3.4 Ergebnisse 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan (F112) 300
12.3.5 Ergebnisse Trichlortrifluorethan (F113) . . 302
12.3.6 Ergebnisse 1,2-Dichlortetrafluorethan (F114) 304
12.3.7 Ergebnisse Dichlorfluormethan (HCFC-21) . 306
12.3.8 Ergebn. 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (HCFC-123) 308
12.3.9 Ergebnisse 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b) 310
12.3.10 Ergebnisse 1,2-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141) 312

12.3.11 Ergebnisse 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b) 314
12.4 Ergebnisse zu Halonen 316
12.4.1 Ergebnisse Bromtrifluormethan (H-1301) . . 316
12.4.2 Ergebnisse Dibromdifluormethan (H-1202) . . 318
12.4.3 Ergebnisse Bromchlordifluormethan (H-1211) 320
12.4.4 Ergebnisse 1,2-Dibromtetrafluorethan (H-2402) 322
12.4.5 Ergebnisse Dibromchlorfluormethan (H-1112) 323
12.5 Ergebnisse zu chlorierten Alkanen 325
12.5.1 Ergebnisse Chlormethan 325
12.5.2 Ergebnisse Dichlormethan 327
12.5.3 Ergebnisse Chloroform 330
12.5.4 Ergebnisse Tetrachlormethan 336
12.5.5 Ergebnisse 2-Chlorpropan 342
12.5.6 Ergebnisse 1-Chlorpropan 344
12.5.7 Ergebnisse 2-Chlorbutan 346
12.5.8 Ergebnisse 1,1-Dichlorethan 347
12.5.9 Ergebnisse 1,2-Dichlorethan 349
12.5.10 Ergebnisse 1,1,1-Trichlorethan 351
12.5.11 Ergebnisse 1,2-Dichlorpropan 356
12.5.12 Ergebnisse 2,2-Dichlorpropan 358
12.6 Ergebnisse zu chlorierten Alkenen 360
12.6.1 Ergebnisse cis-1,2-Dichlorethen 360
12.6.2 Ergebnisse Trichlorethen 362
12.6.3 Ergebnisse Tetrachlorethen 367
12.6.4 Ergebnisse cis-1,3-Dichlorpropen 373
12.7 Ergebnisse zu bromhaltigen Alkanen 375
12.7.1 Ergebnisse Brommethan 375
12.7.2 Ergebnisse Bromethan 377
12.7.3 Ergebnisse 2-Brompropan 378
12.7.4 Ergebnisse 2-Brom-2-methylpropan 380
12.7.5 Ergebnisse 1-Brom-2-methylpropan 381
12.7.6 Ergebnisse 2-Brombutan 383
12.7.7 Ergebnisse 1-Brombutan 384

12.7.8 Ergebnisse 1-Brom-2,2-dimethylpropan 386
12.7.9 Ergebnisse Bromchlormethan 388
12.7.10 Ergebnisse Dibrommethan 390
12.7.11 Ergebnisse Bromdichlormethan 394
12.7.12 Ergebnisse Dibromchlormethan 397
12.7.13 Ergebnisse Tribrommethan 400
12.7.14 Ergebnisse Bromtrichlormethan 405
12.7.15 Ergebnisse 1-Brom-1-chlorethan 407
12.7.16 Ergebnisse 1-Brom-2-chlorethan 409
12.7.17 Ergebnisse 1,2-Dibromethan 411
12.7.18 Ergebnisse cis-1,2-Dibromethen 413
12.8 Ergebnisse zu iodhaltigen Alkanen 415
12.8.1 Ergebnisse Iodmethan 415
12.8.2 Ergebnisse Iodethan 418
12.8.3 Ergebnisse 1-Iodpropan 420
12.8.4 Ergebnisse 2-Iodpropan 423
12.8.5 Ergebnisse 1-Iodbutan 426
12.8.6 Ergebnisse 2-Iodbutan 428
12.8.7 Ergebnisse 1-Iod-2-methylpropan 430
12.8.8 Ergebnisse Chloriodmethan 432
12.9 Ergebnisse zu Alkylnitraten 434
12.9.1 Ergebnisse C1-Nitrat 434
12.9.2 Ergebnisse C2-Nitrat 439
12.9.3 Ergebnisse 2C3-Nitrat 444
12.9.4 Ergebnisse 1C3-Nitrat 447
12.9.5 Ergebnisse 2C4-Nitrat 450
12.9.6 Ergebnisse 1C4-Nitrat und 2M1C3-Nitrat . . 452
12.9.7 Ergebnisse 2,2M1C3-Nitrat 455
12.10 Ergebnisse zu weiteren Verbindungen 457
12.10.1 Ergebnisse Chlorcyan 457
12.10.2 Ergebnisse Bromcyan 459
12.10.3 Ergebnisse Chloracetonitril 460
12.10.4 Ergebnisse Dichloracetonitril 463
12.10.5 Ergebnisse Trichloracetonitril 465
12.10.6 Ergebnisse Bromacetonitril 467

12.10.7 Ergebnisse Chloracetaldehyd 469
12.10.8 Ergebnisse Chloraceton 471
12.10.9 Ergebnisse 1,1-Dichloraceton 473
12.10.10 Ergebnisse Bromaceton 474
12.10.11 Ergebnisse Schwefelkohlenstoff 476
12.11 Weitere Resultate 478
12.11.1 Luftproben 478

13 Musteranalyse **481**
13.1 Stoffverhältnisse und Summen 481
13.1.1 Luftalterung 481
13.1.2 Korrelation von Polyhalomethanen 484
13.1.3 Monohalomethane 490
13.1.4 Verzweigt versus unverzweigt 496
13.1.5 Homologe Reihen 499
13.1.5.1 Alkylnitrate 499
13.1.5.2 Iodalkane 501
13.1.5.3 Bromalkane 502
13.1.5.4 Äquivalenten Homologe 502
13.1.5.5 Die Rolle der C2-Glieder 504
13.1.6 Indikatoren für Marine Quellen 508
13.2 Hauptkomponentenanalyse 512

14 Globale Modellierung **519**
14.1 Beschreibung des Modellansatzes 519
14.1.1 Kompartiment Luft 520
14.1.2 Kompartiment Wasser 522
14.1.3 weitere Kompartimente 523
14.1.4 Substanzspezifische Parameter 523
14.1.5 Berechnung 525
14.1.6 Sensitivitätsanalyse 525
14.2 Ergebnisse der Modellierung 527
14.2.1 Modellierung von Dichlormethan 527
14.2.2 Modellierung von Chloroform 529
14.2.3 Modellierung von Tetrachlormethan 531
14.2.4 Modellierung von Trichlorethen 532

14.2.5 Modellierung von Tetrachlorethen 534
14.2.6 Modellierung von Tribrommethan 535
14.2.7 Modellierung von Iodmethan 537
14.2.8 Modellierung von C1-Nitrat 539
14.2.9 Modellierung von C2-Nitrat 541
14.2.10 Modellierung von C3-Nitraten 542
14.2.10.1 1C3-Nitrat 542
14.2.10.2 2C3-Nitrat 543

15 Zusammenfassung **544**

A NCI-MS-Spektren ECD-aktiver Verbindungen **546**

B Umrechnungsfaktoren **581**

C Tabellen: Gehalte in der Troposphäre **590**
C.1 FCKW 590
C.2 Halone 593
C.3 Chlorierte LHKW 595
C.4 Bromhaltige LHKW 609
C.5 Iodhaltige LHKW 617
C.6 Alkylnitrate 619
C.7 andere ECD-aktive Verbindungen 640

D Tabellen: Gehalte in Seewasser **641**
D.1 FCKW 641
D.2 Halone 642
D.3 Chlorierte LHKW 642
D.4 Bromhaltige LHKW 645
D.5 Iodhaltige LHKW 648
D.6 Alkylnitrate 652
D.7 andere ECD-aktive Verbindungen 652

E Tabellen der quantitativen Ergebnisse **653**

Literaturverzeichnis **688**

Summary **728**

Danksagung **730**

Curriculum vitae **731**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schichten der Atmosphäre 8
2.2 Aufbau der Troposphäre 10
2.3 Lebensdauer und Verteilung 16
2.4 Durchschnittstemperaturen 17
2.5 Meeresströmungen 20
2.6 Modelle zum Luft-Wasser-Austausch a 27
2.7 Modelle zum Luft-Wasser-Austausch b 29

3.1 Quellen und Senken für Chlormethan 49

7.1 Struktur von Nafion 168
7.2 Performance von Nafion 171
7.3 Luftprobe mit und ohne Nafion 171
7.4 Mehrfachinjektion einer Probe 172
7.5 Durchbruch bei Kühlfalle 175
7.6 Test der SPME 178
7.7 Aufbau Purge&Trap 180
7.8 Chromatogramme ANT XVI W03 181

8.1 Adapter für die O-Dotierung 194
8.2 Chromatogramme bei O-Dotierung 205

9.1 Kalibriergerade $CHCl_3$ 210

10.1 Chromatogramm *A. taxiformis* 218
10.2 MS-Chromatogramm *G. robustum* 222
10.3 Chromatogramm *G. robustum* 223
10.4 Produkte von *G. parvispora* 227

10.5 Verfallsprodukte von *G. parvispora* 229
10.6 MS-Chromatogramm *M. pyrifera* Spur 35 232
10.7 MS-Chromatogramm *M. pyrifera* Spur 79 232
10.8 MS-Chromatogramm *M. pyrifera* Spur 127 233
10.9 MS-Chromatogramm *M. pyrifera* Spur 46 233
10.10 Chromatogramm *Z. marina* 238
10.11 MS-Chromatogramm *Z. marina* Spur 35 239
10.12 MS-Chromatogramm *Z. marina* Spur 79 240
10.13 MS-Chromatogramm *Z. marina* Spur 127 241
10.14 MS-Chromatogramm *Z. marina* Spur 46 242

11.1 Chromatogramm *G. robustum* 248
11.2 MS-Chromatogramm *Z. marina* Spur 46 249
11.3 Methylierung Nitrat 250

12.1 Zweibett-Proben ANT XV 253
12.2 Tenaxproben ANT XV 256
12.3 Chlorophyll ANT XVI 257
12.4 Wasserproben ANT XVI 259
12.5 Luftproben ANT XVI 262
12.6 Wasserproben ANT XVII 264
12.7 kleinvolumige Luftproben ANT XVII 267
12.8 mittelvolumige Luftproben ANT XVII 269
12.9 hochvolumige Luftproben ANT XVII 271
12.10 Chromatogramm ANT XVII Z06 274
12.11 Chromatogramm ANT XVII Z06, Ausschn. 1 275
12.12 Chromatogramm ANT XVII Z06, Ausschn. 2 276
12.13 Chromatogramm ANT XVI L06 277
12.14 Chromatogramm ANT XVI L06, Ausschn. 1 278
12.15 Chromatogramm ANT XVI L06, Ausschn. 2 279
12.16 Chromatogramm ANT XVII TM06 280
12.17 Chromatogramm ANT XVII TM06, Ausschn. 1 281
12.18 Chromatogramm ANT XVII TM06, Ausschn. 2 282
12.19 Chromatogramm ANT XVII TM06, Ausschn. 3 283
12.20 Chromatogramm ANT XV T11 284
12.21 Chromatogramm ANT XV T11, Ausschn. 1 285
12.22 Chromatogramm ANT XV T11, Ausschn. 2 286
12.23 Chromatogramm ANT XV T11, Ausschn. 3 287
12.24 Chromatogramm ANT XVII W09 288

12.25 Chromatogramm ANT XVII W09, Ausschnitt 1 289
12.26 Chromatogramm ANT XVII W09, Ausschnitt 2 290
12.27 Chromatogramm ANT XVI W04 291
12.28 Chromatogramm ANT XVI W04, Ausschnitt 1 292
12.29 Chromatogramm ANT XVI W04, Ausschnitt 2 293
12.30 Trichlorfluormethan in Luft 294
12.31 Trichlorfluormethan in Wasser 295
12.32 Dichlordifluormethan in Luft 296
12.33 Dichlordifluormethan in Wasser 297
12.34 Trifluorchlormethan in Luft 298
12.35 Trifluorchlormethan in Wasser 299
12.36 F112 in Luft 300
12.37 F113 in Luft 302
12.38 F113 in Wasser 303
12.39 1,2-Dichlortetrafluorethan in Luft 304
12.40 1,2-Dichlortetrafluorethan in Wasser 305
12.41 Dichlorfluormethan in Luft 306
12.42 Dichlorfluormethan in Wasser 307
12.43 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan in Luft 308
12.44 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan in Wasser 309
12.45 1,1-Dichlor-1-fluorethan in Luft 310
12.46 1,1-Dichlor-1-fluorethan in Wasser 311
12.47 HCFC-141 in Luft 312
12.48 1-Chlor-1,1-difluorethan in Luft 314
12.49 1-Chlor-1,1-difluorethan in Wasser 315
12.50 Trifluorbrommethan in Luft 316
12.51 Trifluorbrommethan in Wasser 317
12.52 Dibromdifluormethan in Luft 318
12.53 Dibromdifluormethan in Wasser 319
12.54 CF_2BrCl in Luft 320
12.55 CF_2BrCl in Wasser 321
12.56 H-2402 in Luft 322
12.57 Dibromchlorfluormethan in Luft 323
12.58 Chlormethan in Luft 325
12.59 Chlormethan in Wasser 326
12.60 CH_2Cl_2 in Luft 327
12.61 CH_2Cl_2 in Wasser 328
12.62 CH_2Cl_2 Korrelation Luft Wasser 329
12.63 Chloroform in Luft 330

12.64 Chloroform in Wasser 331
12.65 Sättigung von $CHCl_3$ 334
12.66 Tetrachlormethan in Luft 336
12.67 Tetrachlormethan in Wasser 337
12.68 Sättigung von CCl_4 340
12.69 2-Chlorpropan in Luft 342
12.70 1-Chlorpropan in Luft 344
12.71 2-Chlorbutan in Luft 346
12.72 1,1-Dichlorethan in Luft 347
12.73 1,2-Dichlorethan in Luft 349
12.74 1,1,1-Trichlorethan in Luft 351
12.75 1,1,1-Trichlorethan in Wasser 352
12.76 Sättigung von 1,1,1-Trichlorethan 355
12.77 1,2-Dichlorpropan in Luft 356
12.78 2,2-Dichlorpropan in Luft 358
12.79 cis-1,2-Dichlorethen in Luft 360
12.80 Trichlorethen in Luft 362
12.81 Trichlorethen in Wasser 363
12.82 Sättigung von Trichlorethen 366
12.83 Tetrachlorethen in Luft 367
12.84 Tetrachlorethen in Wasser 368
12.85 Tetrachlorethen in Wasser 2 369
12.86 Sättigung von Tetrachlorethen 372
12.87 cis-1,3-Dichlorpropen in Luft 373
12.88 Brommethan in Luft 375
12.89 Brommethan in Wasser 376
12.90 Bromethan in Luft 377
12.91 2-Brompropan in Luft 378
12.92 2-Brom-2-methylpropan in Luft 380
12.93 1-Brom-2-methylpropan in Luft 381
12.94 2-Brombutan in Luft 383
12.95 1-Brombutan in Luft 384
12.96 Bromdimethylpropan in Luft 386
12.97 CH_2BrCl in Luft 388
12.98 CH_2BrCl in Wasser 389
12.99 CH_2Br_2 in Luft 390
12.100 CH_2Br_2 in Wasser 391
12.101 $CHBrCl_2$ in Luft 394
12.102 $CHBrCl_2$ in Wasser 395

12.103 $CHBr_2Cl$ in Luft 397
12.104 $CHBr_2Cl$ in Wasser 398
12.105 $CHBr_3$ in Luft 400
12.106 $CHBr_3$ in Wasser 401
12.107 NASA: Chlorophyll Atlantik 404
12.108 Bromtrichlormethan in Luft 405
12.109 1-Brom-1-chlorethan in Luft 407
12.110 1-Brom-2-chlorethan in Luft 409
12.111 1,2-Dibromethan in Luft 411
12.112 cis-1,2-Dibromethen in Luft 413
12.113 Iodmethan in Luft 415
12.114 Iodmethan in Wasser 416
12.115 Iodethan in Luft 418
12.116 Iodethan in Wasser 419
12.117 1-Iodpropan in Luft 420
12.118 1-Iodpropan in Wasser 421
12.119 2-Iodpropan in Luft 423
12.120 2-Iodpropan in Wasser 424
12.121 1-Iodbutan in Luft 426
12.122 2-Iodbutan in Luft 428
12.123 1-Iod-2-methylpropan in Luft 430
12.124 Chloriodmethan in Luft 432
12.125 C1-Nitrat in Luft 434
12.126 C1-Nitrat in Wasser 435
12.127 Korrelation C1-Nitrat Chlorophyll 437
12.128 C2-Nitrat in Luft 439
12.129 C2-Nitrat in Wasser 440
12.130 Sättigung von C2-Nitrat 442
12.131 2C3-Nitrat in Luft 444
12.132 2C3-Nitrat in Wasser 445
12.133 1C3-Nitrat in Luft 447
12.134 1C3-Nitrat in Wasser 448
12.135 2C4-Nitrat in Luft 450
12.136 2M1C3-Nitrat in Luft 452
12.137 1C4-Nitrat in Luft 453
12.138 2,2M1C3-Nitrat in Luft 455
12.139 Chlorcyan in Luft 457
12.140 Chlorcyan in Wasser 458
12.141 Bromcyan in Luft 459

12.142 Chloracetonitril in Luft 460
12.143 Dichloracetonitril in Luft 463
12.144 Trichloracetonitril in Luft 465
12.145 Bromacetonitril in Luft 467
12.146 Chloracetaldehyd in Luft 469
12.147 Chloraceton in Luft 471
12.148 1,1-Dichloraceton in Luft 473
12.149 Bromaceton in Luft 474
12.150 CS_2 in Luft 476

13.1 Verhältnis Trichlorethen zu Tetrachlorethen 481
13.2 Verhältnis Alkylnitrate (1C3, 2C4) zu Tetrachlorethen 483
13.3 1C3/Per vs. Tri/Per 484
13.4 Korrelation Dibrommethan und Tribrommethan 485
13.5 CH_2Br_2 zu CH_3Br über Breitengrad 486
13.6 Korrelation Dichlormethan zu Trichlormethan 487
13.7 CH_2Cl_2 zu CH_3Cl über Breitengrad 488
13.8 Korrelation Tribrommethan zu Trichlormethan 489
13.9 Korrelation C1-Nitrat zu Brommethan 490
13.10 Korrelation C1-Nitrat zu Iodmethan 491
13.11 C1-Nitrat vs. Iodmethan, ANT XVI/1 492
13.12 C1-Nitrat vs. Iodmethan, ANT XV/5 493
13.13 Verhältnis C1-Nitrat zu Iodmethan über den Breitengrad 494
13.14 Korrelation C1-Nitrat zu Bromoform 495
13.15 1C3- vs. 2C3-Nitrat 496
13.16 1C4- vs. 2C4-Nitrat 497
13.17 1-Brombutan vs. 2-Brombutan 498
13.18 Summe C3-N+C4-N 499
13.19 Summe C1-N+C2-N 500
13.20 Summenverhältnis Nitrate 501
13.21 Summe C1-I+C2-I 502
13.22 Summe C3-I+C4-I 503
13.23 1C3-Nitrat vs. 1C3-Chlorid 504
13.24 1C3-Nitrat vs. 1C3-Bromid 505
13.25 C1-Bromid vs. C2-Bromid 506
13.26 2C4-Bromid vs. C2-Bromid 507
13.27 Trichlormethan vs. Tetrachlorethen 509

13.28 Trichlormethan vs. Trichlorethen 510
13.29 Chlorethanol vs. Iodmethan 511
13.30 HKA ANT XV Multibett 513
13.31 HKA ANT XV Tenax 514
13.32 HKA ANT XVI 515
13.33 HKA ANT XVII Zweibett 517
13.34 HKA ANT XVII Tenax 518

14.1 Globales Modell 520

A.1 NCI-Spektrum Chlortrifluormethan 547
A.2 NCI-Spektrum 1,1,2,2-Tetrachlorethan 547
A.3 NCI-Spektrum Pentachlorethan 548
A.4 NCI-Spektrum Hexachlorethan 549
A.5 NCI-Spektrum Trichlorethen 549
A.6 NCI-Spektrum Tetrachlorethen 550
A.7 NCI-Spektrum 1,1-Dichlorpropan 551
A.8 NCI-Spektrum 1,3-Dichlorpropan 551
A.9 NCI-Spektrum 1,1,2-Trichlorpropan 552
A.10 NCI-Spektrum 1,2,3-Trichlorpropan 552
A.11 NCI-Spektrum Dibromethan 553
A.12 NCI-Spektrum Dibromethen 553
A.13 NCI-Spektrum Dibrompropan 554
A.14 NCI-Spektrum Dibrombutan 554
A.15 NCI-Spektrum 1,4-Dibrompentan 555
A.16 NCI-Spektrum CHI_3 555
A.17 NCI-Spektrum 1,2-Diiodethan 556
A.18 NCI-Spektrum 1,4-Diiodbutan 556
A.19 NCI-Spektrum $CHBrCl_2$ 557
A.20 NCI-Spektrum $CHBr_2Cl$ 558
A.21 NCI-Spektrum Bromiodmethan 559
A.22 NCI-Spektrum Chloriodmethan 559
A.23 NCI-Spektrum 1,1-Bromchlorethan 560
A.24 NCI-Spektrum 1,2-Bromchlorethan 560
A.25 NCI-Spektrum 1,3-Bromchlorpropan 561
A.26 NCI-Spektrum 1,3-Chloriodpropan 562
A.27 NCI-Spektrum C3-Alkylnitrat 562
A.28 NCI-Spektrum C4-Alkylnitrat 563
A.29 NCI-Spektrum C5-Alkylnitrat 563

A.30 NCI-Spektrum C6-Alkylnitrat 564
A.31 NCI-Spektrum C7-Alkylnitrat 564
A.32 NCI-Spektrum C8-Alkylnitrat 565
A.33 NCI-Spektrum C4-Hydroxyalkylnitrat 565
A.34 NCI-Spektrum Alkyldinitrat 566
A.35 NCI-Spektrum Chloracetonitril 567
A.36 NCI-Spektrum Dichloracetonitril 567
A.37 NCI-Spektrum Trichloracetonitril 568
A.38 NCI-Spektrum Bromacetonitril 568
A.39 NCI-Spektrum Dibromacetonitril 569
A.40 NCI-Spektrum Tribromacetonitril 569
A.41 NCI-Spektrum Chloraceton 570
A.42 NCI-Spektrum Dichloraceton 571
A.43 NCI-Spektrum 1,1,1-Trichloraceton 572
A.44 NCI-Spektrum 1,1,3-Trichloraceton 572
A.45 NCI-Spektrum 1,1,3,3-Tetrachloraceton 573
A.46 NCI-Spektrum Hexachloraceton 574
A.47 NCI-Spektrum Dibromaceton 575
A.48 NCI-Spektrum 1,1,3-Tribromaceton 575
A.49 NCI-Spektrum Bromchloraceton 576
A.50 NCI-Spektrum Chloracetaldehyd 576
A.51 NCI-Spektrum Chloral 577
A.52 NCI-Spektrum Dibromacetaldehyd 578
A.53 NCI-Spektrum Tribromacetaldehyd 578
A.54 NCI-Spektrum Chloropikrin 579
A.55 NCI-Spektrum Dichlorbenzole 579
A.56 NCI-Spektrum CS_2 580

Tabellenverzeichnis

2.1 Lifetime-Beispiele 15
2.2 ODP-Beispiele 33
2.3 GWP-Beispiele 34

4.1 Produktionsraten von CH_3Cl durch Makroalgen . . . 120
4.2 Produktionsraten von CH_3Br durch Makroalgen . . . 120
4.3 Produktionsraten von CH_3I durch Makroalgen 121
4.4 Produktionsraten von $CHCl_3$ durch Makroalgen . . . 122
4.5 Produktionsraten von CCl_4 durch Makroalgen 122
4.6 Produktionsraten von CH_2Br_2 durch Makroalgen . . . 123
4.7 Produktionsraten von $CHBr_3$ durch Makroalgen . . . 124
4.8 Produktionsraten von $CHBrCl_2$ durch Makroalgen . . 125
4.9 Produktionsraten von $CHBr_2Cl$ durch Makroalgen . . 125
4.10 Produktionsraten von CH_2ClI durch Makroalgen . . . 126
4.11 Produktionsraten von CH_2I_2 durch Makroalgen 127
4.12 Produktionsraten von 1,1,1-Trichlorethan d. Makroalgen 128
4.13 Produktionsraten von Trichlorethen durch Makroalgen 128
4.14 Produktionsraten von Tetrachlorethen durch Makroalgen 128
4.15 Produktionsraten von Bromethan durch Makroalgen 129
4.16 Produktionsraten von 1,2-Dibromethan durch Makroalgen 129
4.17 Produktionsraten von 1,2-Dibromethen durch Makroalgen 129
4.18 Produktionsraten von Iodethan durch Makroalgen . 130
4.19 Produktionsraten von 1-Iodpropan durch Makroalgen 130

4.20 Produktionsraten von 2-Iodpropan durch Makroalgen 131
4.21 Produktionsraten von 1-Iodbutan durch Makroalgen 131
4.22 Produktionsraten von 2-Iodbutan durch Makroalgen 132
4.23 Produktionsraten v. 2-Methyl-1-iodpropan d. Makroalgen . . . 132
4.24 Produktionsraten von LHKW durch Phytoplankton . 135
4.25 Forts. LHKW durch Phytoplankton . . . 136

7.1 Probenahmetechniken . . . 162

B.1 Umrechnungsfaktoren pptv zu ng/m^3 . . . 589

C.1 Tabelle CF_2Cl_2 in Luft . . . 590
C.2 Tabelle $CFCl_3$ in Luft . . . 591
C.3 Tabelle F113 in Luft . . . 591
C.4 Tabelle F114 in Luft . . . 592
C.5 Tabelle SF_6 in Luft . . . 592
C.6 Tabelle CHF_2Cl in Luft . . . 592
C.7 Tabelle HCFC-141b in Luft . . . 593
C.8 Tabelle HCFC-142b in Luft . . . 593
C.9 Tabelle CF_3Br in Luft . . . 593
C.10 Tabelle CF_2BrCl in Luft . . . 594
C.11 Tabelle $C_2F_4Br_2$ in Luft . . . 594
C.12 Tabelle Chlormethan in Luft . . . 595
C.13 Tabelle Chlorethan in Luft . . . 595
C.14 Tabelle CH_2Cl_2 in Luft . . . 596
C.15 Tabelle $CHCl_3$ in Luft . . . 597
C.16 Tabelle CCl_4 in Luft . . . 598
C.17 Tabelle Cl_3CCH_3 in Luft . . . 599
C.18 Forts. Tabelle Cl_3CCH_3 in Luft . . . 600
C.19 Tabelle Cl_2HCCH_3 in Luft . . . 600
C.20 Tabelle ClH_2CCH_2Cl in Luft . . . 600
C.21 Tabelle $Cl_2HCCHCl_2$ in Luft . . . 601
C.22 Tabelle Cl_3CCH_2Cl in Luft . . . 601
C.23 Tabelle C_2HCl_5 in Luft . . . 602
C.24 Tabelle C_2Cl_6 in Luft . . . 603
C.25 Tabelle Trichlorethen in Luft . . . 604
C.26 Forts. Tabelle Trichlorethen in Luft . . . 605
C.27 Tabelle Tetrachlorethen in Luft . . . 606

C.28 Forts. Tabelle Tetrachlorethen in Luft 607
C.29 Tabelle trans-1,2-Dichlorethen in Luft 608
C.30 Tabelle Perchlorbutadien in Luft 608
C.31 Tabelle CH_3Br in Luft 609
C.32 Tabelle CH_2Br_2 in Luft 610
C.33 Forts. Tabelle CH_2Br_2 in Luft 611
C.34 Tabelle CH_2BrCl in Luft 611
C.35 Tabelle $CHBrCl_2$ in Luft 612
C.36 Tabelle $CHBr_2Cl$ in Luft 613
C.37 Tabelle $CHBr_3$ in Luft Teil 1 614
C.38 Forts. Tabelle $CHBr_3$ in Luft 615
C.39 Tabelle Bromethan in Luft 615
C.40 Tabelle 1,2-Dibromethan in Luft 616
C.41 Tabelle CH_3I in Luft 617
C.42 Tabelle Iodethan in Luft 618
C.43 Tabelle CH_2I_2 in Luft 618
C.44 Tabelle CH_2ClI in Luft 618
C.45 Tabelle CH_2BrI in Luft 618
C.46 Tabelle n-Iodpropan in Luft 618
C.47 Tabelle i-Iodpropan in Luft 618
C.48 Tabelle C1-Nitrat in Luft 619
C.49 Tabelle C2-Nitrat in Luft 619
C.50 Tabelle 1C3-Nitrat in Luft 620
C.51 Tabelle 2C3-Nitrat in Luft 621
C.52 Tabelle 2M2C3-Nitrat in Luft 621
C.53 Tabelle 1C4-Nitrat in Luft 622
C.54 Tabelle 2C4-Nitrat in Luft 623
C.55 Tabelle 1C5-Nitrat in Luft 624
C.56 Tabelle 2C5-Nitrat in Luft 625
C.57 Tabelle 3C5-Nitrat in Luft 626
C.58 Tabelle 2M2C4-Nitrat in Luft 626
C.59 Tabelle 2M3C4-Nitrat in Luft 627
C.60 Tabelle i-Amyl-Nitrat in Luft 627
C.61 Tabelle 1C6-Nitrat in Luft 628
C.62 Tabelle 2C6-Nitrat in Luft 629
C.63 Tabelle 3C6-Nitrat in Luft 630
C.64 Tabelle 2C7-Nitrat in Luft 631
C.65 Tabelle 4C7-Nitrat in Luft 632
C.66 Tabelle 2OH1C3-Nitrat in Luft 633

C.67 Tabelle RR-3OH2C4-Nitrat in Luft 634
C.68 Tabelle SS-3OH2C4-Nitrat in Luft 634
C.69 Tabelle 2OH1C4-Nitrat in Luft 635
C.70 Tabelle 1OH2C4-Nitrat in Luft 636
C.71 Tabelle 3OH1C4-Nitrat in Luft 637
C.72 Tabelle 1,2C3/1,2C2-Nitrat in Luft 638
C.73 Tabelle 2M1,2C3-Nitrat in Luft 639
C.74 Tabelle Phosgen in Luft 640
C.75 Tabelle CS_2 in Luft 640

D.1 Tabelle $CFCl_3$ in Wasser 641
D.2 Tabelle CF_2Cl_2 in Wasser 641
D.3 Tabelle F113 in Wasser 641
D.4 Tabelle CH_3Cl in Wasser 642
D.5 Tabelle CH_2Cl_2 in Wasser 642
D.6 Tabelle 1,1-Dichlorethan in Wasser 642
D.7 Tabelle 1,2-Dichlorethan in Wasser 643
D.8 Tabelle $CHCl_3$ in Wasser 643
D.9 Tabelle CCl_4 in Wasser 643
D.10 Tabelle 1,1,1-Trichlorethan in Wasser 644
D.11 Tabelle Trichlorethen in Wasser 644
D.12 Tabelle Tetrachlorethen in Wasser 644
D.13 Tabelle CH_3Br in Wasser 645
D.14 Tabelle CH_2Br_2 in Wasser 645
D.15 Tabelle $CHBr_3$ in Wasser 646
D.16 Tabelle CH_2BrCl in Wasser 646
D.17 Tabelle $CHBrCl_2$ in Wasser 647
D.18 Tabelle $CHBr_2Cl$ in Wasser 647
D.19 Tabelle 1,2-Dibromethan in Wasser 648
D.20 Tabelle CH_3I in Wasser 648
D.21 Tabelle CH_2ClI in Wasser 649
D.22 Tabelle CH_2I_2 in Wasser 650
D.23 Tabelle Iodethan in Wasser 650
D.24 Tabelle n-Iodpropan in Wasser 650
D.25 Tabelle i-Iodpropan in Wasser 651
D.26 Tabelle 1-Iodbutan in Wasser 651
D.27 Tabelle 2-Iodbutan in Wasser 651
D.28 Tabelle C1 in Wasser 652
D.29 Tabelle C2 in Wasser 652

D.30 Tabelle CS_2 in Wasser 652

E.1 Ergebnis LV-Luftproben ANT XV 657
E.2 Ergebnis HV-Luftproben ANTXV 659
E.3 Ergebnis HV-Luftproben ANTXV 661
E.4 Ergebnis HV-Luftproben ANTXV 663
E.5 Ergebnis Luftproben ANTXVI 666
E.6 Ergebnis Luftproben ANTXVI 669
E.7 Ergebnis Luftproben ANTXVI 672
E.8 Ergebnis LV-Luftproben ANTXVII 675
E.9 Ergebnis LV-Luftproben ANTXVII 678
E.10 Ergebnis LV-Luftproben ANTXVII 681
E.11 Ergebnis HV-Luftproben ANTXVII 683
E.12 Ergebnis HV-Luftproben ANTXVII 685
E.13 Ergebnis HV-Luftproben ANTXVII 687

Abkürzungen

BTV	Break Through Volume, siehe auch V_R
CI	Chemische Ionisierung
DMS	Dimethylsulfid
DMSP	Dimethylsulfoniumpropionat
ECD	Electron Capture Detection (Elektroneneinfangdetektion)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
GC	Gaschromatograph
ITCZ	Innertropische Konvergenzzone
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
MBL	Marine Boundary Layer – Marine Grenzschicht
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
NADH	Nicotinamid-AdeninDinucleotid-Hydrogen
NCI	Negativ Chemische Ionisierung
NMHC	Non Methane Hydrocarbons, Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe
NH	Nordhemisphäre
PBL	Planetare Grenzschicht – Planetary Boundary Layer
ppb	Parts Per Billion
ppm	Parts Per Million
pptv	Parts Per Trillion bezogen auf Volumenteile
RCEI	Reactive Chlorine Emission Inventory
SAM	S-adenosyl-L-methionin
SH	Südhemisphäre
UNEP	United Nations Environmental Programme
V_R	spezifisches Retentionsvolumen, entspr. BTV
WMO	World Meteorological Organisation

Teil I.

Stand der Forschung

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Einleitung

Die Wissenschaft von der stofflichen Zusammensetzung der Atmosphäre führte seit der Identifikation der Hauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und der Edelgase durch die Pioniere Lavoisier, Priestley und Cavendish im 18. Jahrhundert eher ein Schattendasein in der Chemie. Grund ist nicht zuletzt die schwierige Handhabung gasförmiger Verbindungen nebst der Tatsache, daß es sich bei den meisten der Vielzahl von Atmosphären-Bestandteilen um Spuren- oder Ultraspurenkomponenten handelt mit Mischungsverhältnissen im ppm bis in den unteren ppt-Bereich.
Erst im letzten Viertel des 20. Jahrhunderts hat die analytische Chemie Mittel und Wege gefunden, durch machtvolle Trenntechniken wie der Gaschromatographie und hochempfindlicher Detektionstechniken wie der Massenspektrometrie und der Elektroneneinfangdetektion auf der Basis effektiver Anreicherungsverfahren in diesen Bereich vorzudringen. Seither ist unser Wissen über Atmosphäre und Klima enorm gewachsen. Beispielsweise führte die Analyse von FCKW und Tritium in Luft und Wasser zu gesicherten Erkenntnissen über die globalen Strömungen von Luft- und Wassermassen. Mit der Erfahrung in der Erforschung der Spuren- und Ultraspurenkomponenten wuchs die Erkenntnis, daß diese trotz ihrer geringen Konzentration eine wichtige Rolle in atmosphärischen Prozessen spielen, wie der regionale bis globale Stofftransport, die Regulierung des atmosphärischen Strahlenhaushalts oder die Wolkenbildung. Themen wie "Treibhauseffekt" und "Ozonschichtzerstörung" haben dies sogar einer breiten Öffentlichkeit bewußt gemacht und zum ersten Mal in der Geschichte dazu geführt, daß die Anwendung von Substanzen aufgrund einer Prognose auf Basis wissenschaftlicher Untersuchungen verboten wurde, bevor die prognostizierte Wirkung überhaupt eintrat (Abkommen von Montreál zur

Einstellung der Produktion und der Verwendung von FCKW).
Heute liegen uns Daten aus Langzeitmessungen und zahlreichen globalen Kampagnen vor, aber dennoch bleiben - auch im Bereich der bereits gut erforschten halogenierten Kohlenwasserstoffe - noch zahlreiche Fragen unbeantwortet.
Zu diesen Fragen gehören u.a.: Um welche Substanzen handelt es sich bei den zahlreichen, noch nicht identifizierten halogenierten Verbindungen in der Luft und was ist ihr Ursprung? Mittlerweile ist bekannt, daß viele LHKW auf natürliche Weise gebildet werden können; wie groß ist tatsächlich das Ausmaß dieser natürlichen Bildung und wo sind die Quellen zu finden? Welchen Einfluß haben natürliche und anthropogene LHKW auf Gleichgewichte in der Atmosphäre? Spielen natürliche LHKW möglicherweise eine Rolle in photochemischen Gleichgewichten, von der wir bisher noch nicht viel ahnen? Gibt es Interaktionen oder gemeinsame Muster zwischen Klassen von Substanzen wie den Alkylnitraten und halogenierten Alkanen?

1.2. Aufgabenstellung

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, klarere Antworten auf die Eingangs erwähnten Fragen zu finden. Will man die Hintergrundbelastung der Atmosphäre ohne störende Einflüsse lokaler Immissionen untersuchen, so muß man Messungen in Reinluftgebieten durchführen. Eine Vielzahl solcher Messungen von LHKW in Luft und Wasser wurde bereits durchgeführt und eine große Anzahl ECD-aktiver Verbindungen aus den Gruppen der LHKW und der Alkylnitrate ist - zum Teil seit längerer Zeit - bekannt. Jedoch konnten viele der Signale in den Messungen noch immer keiner Verbindung zugeordnet werden. Die Herkunft bekannter wie unbekannter Verbindungen ist nur zu einem geringen Grad zufriedenstellend erklärt. Nachdem bisherige Untersuchungen mit dem Schwerpunkt auf eine oder wenige Substanzen nur wenige Antworten liefern konnten und sich teilweise sogar widersprechen, soll in dieser Arbeit eine möglichst große Anzahl von Verbindungen zu einem Mustervergleich herangezogen werden.
Kern dieser Arbeit ist die Beprobung von Luft und Wasser auf drei Nord/Süd-Passagen des Forschungsschiffes F/S "Polarstern" im Atlantik

zwischen Bremerhaven und Kapstadt. Die "Polarstern" verkehrt regelmäßig auf dieser Strecke und durchquert dabei marine Reinluftgebiete unterschiedlicher Klimazonen. Damit bietet sie eine ideale Ausgangsbasis für die Untersuchung globaler Fragestellungen in der Atmosphärenchemie.
Ebenfalls Teil dieser Arbeit ist die Ausarbeitung einer Methodik der Probenahme und Analyse von LHKW in Luft- und Wasserproben im Ultraspurenbereich. Als Trenntechnik zur Erfassung und Trennung leichtflüchtiger Verbindung diente die Gaschromatographie auf Kapillaren mit dicken Filmen. Diese Technik wurde bereits bei früheren Arbeiten mit Erfolg eingesetzt und ist hier verfeinert worden, um ein möglichst großes chromatographisches Fenster zur Abdeckung eines großen Substanzspektrums von SF_6 (Sublimationspunkt -63,7°C) bis Trichlorbenzol (Sdp. > 200°C) zu erzielen. Zur Detektion wurde der für halogenierte Verbindungen sehr empfindliche Elektroneneinfang herangezogen. Zur Unterstützung der Zuordnung und zur Identifikation unbekannter Verbindungen wurden zudem massenspektrometrische Untersuchungen mit verschiedenen Ionisationsarten durchgeführt. Die Luft- und Wasserproben wurden auf charakteristische Muster hin untersucht und mit Emissionsmustern mariner Organismen verglichen.
Ferner wurde versucht, zur Aufklärung möglicher biologischer Bildungsmechanismen halogenierter Verbindungen die entsprechenden Reaktionen experimentell nachzustellen.

2. Leichtflüchtige Stoffe in der Umwelt

Der Gehalt einer Substanz in einem Umweltkompartiment bestimmt sich aus einer Vielzahl von Faktoren:

Faktoren, die sich von der Chemie der Substanz ableiten:

Hierzu gehören Dampfdruck, Henry-Konstante, Molekulargewicht, k_{OW}-Wert, k_{OC}-Wert, Empfindlichkeit gegenüber dem Abbau durch OH-Radikale oder Photolyse, Empfindlichkeit gegenüber Biodegradation, pK_S-Wert, Schmelzpunkt, Wasserlöslichkeit. Alle dieser Faktoren leiten sich aus der Struktur der Moleküle ab. Sind die untersuchten Verbindungen genügend einfach, können diese Faktoren mit einer gewissen Unsicherheit auseinander oder aus quantenmechanischen Berechnungen abgeleitet werden.

Faktoren, die sich aus der Verwendung der Substanz ableiten:

Art der Quelle, Quellstärke, Jahreszeit, Tageszeit, Zielkompartiment (Emission ins Wasser, in die Luft in Bodennähe etc.), punktuelle oder kontinuierliche Emission, begrenzte oder flächendeckende Anwendung.

Faktoren, die sich aus der regionalen Umwelt ableiten, in die die Substanz emittiert wird:

Höhe der planetaren Grenzschicht (siehe unten), Luftgeschwindigkeit, Wasserströmung, Luft- bzw. Wassertemperatur, Stärke der Sonneneinstrahlung, Anzahl und Größe von Partikeln bzw. Schwebstoffen, gelöstem Wasser, Tropfen oder Eiskristallen in der Luft oder gelösten Gasen in der wäßrigen Phase.

Diese Aufstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, aber sie soll einen kleinen Eindruck von der Komplexität vermitteln, mit der derjenige konfrontiert ist, der die Verteilung von Chemikalien in der Umwelt

verstehen oder vorhersagen will. Aus der Vielzahl und Art der Faktoren wird ersichtlich, daß eine Modellierung des Stofftransports und -abbaus im lokalen Maßstab beliebig kompliziert sein kann. Im regionalen und globalen Maßstab ist es dennoch möglich, hinreichende Vereinfachungen zu schaffen, so daß eine sinnvolle Abschätzung der Verteilung einer Substanz möglich wird und in begrenztem Ausmaß Aussagen über das Was - Wo - Wieviel - Warum und teilweise sogar über das Wohin und Wann getroffen werden können. Die folgenden Abschnitte sollen eine kurze Einführung in die Techniken geben, die im Anschluß in der Auswertung zur Anwendung kommen.

2.1. Beschreibung der globalen Umwelt

Maßgeblich für den globalen Transport von Chemikalien sind die großen globalen Stoffströme der Hydrosphäre und Atmosphäre. Um das Verständnis der folgenden Kapitel zu erleichtern, werden hier kurz einige Grundbegriffe erläutert, für ausführlichere Behandlungen einzelner Themen verweise ich auf die Arbeiten meiner Vorgänger [Kirschmer 1983, Class 1986, Hauff 1994, Luxenhofer 1994, Wiedmann et al. 1994, Wormer 1995, Sarioglu 1995, Kastler 1999, Fischer 1999], die ich hier nicht mehr als nötig wiederholen will, sowie auf entsprechende Standardwerke der Atmosphärenchemie und Hydrogeologie, z.B. [Ballschmiter 1992, Graedel und Crutzen 1994, Ricklefs 1996, Seinfeld und Pandis 1998].

2.1.1. Die Atmosphäre

Vertikale Schichtung

Die globale Atmosphäre läßt sich in eine vertikale und horizontale Schichtung aufteilen. Die vertikale Schichtung wird in Abbildung 2.1 skizziert. Die Grenzen zwischen Troposphäre und Stratosphäre (*Tropopause*) und zwischen Stratosphäre und Mesosphäre (*Stratopause*) sind recht scharf, wie die Darstellung des Temperaturverlaufs zeigt. Die Tropopause stellt eine natürliche Barriere für Verbindungen dar, die nur mit deutlicher Verzögerungen überwunden werden kann. Innerhalb der Troposphäre dominiert

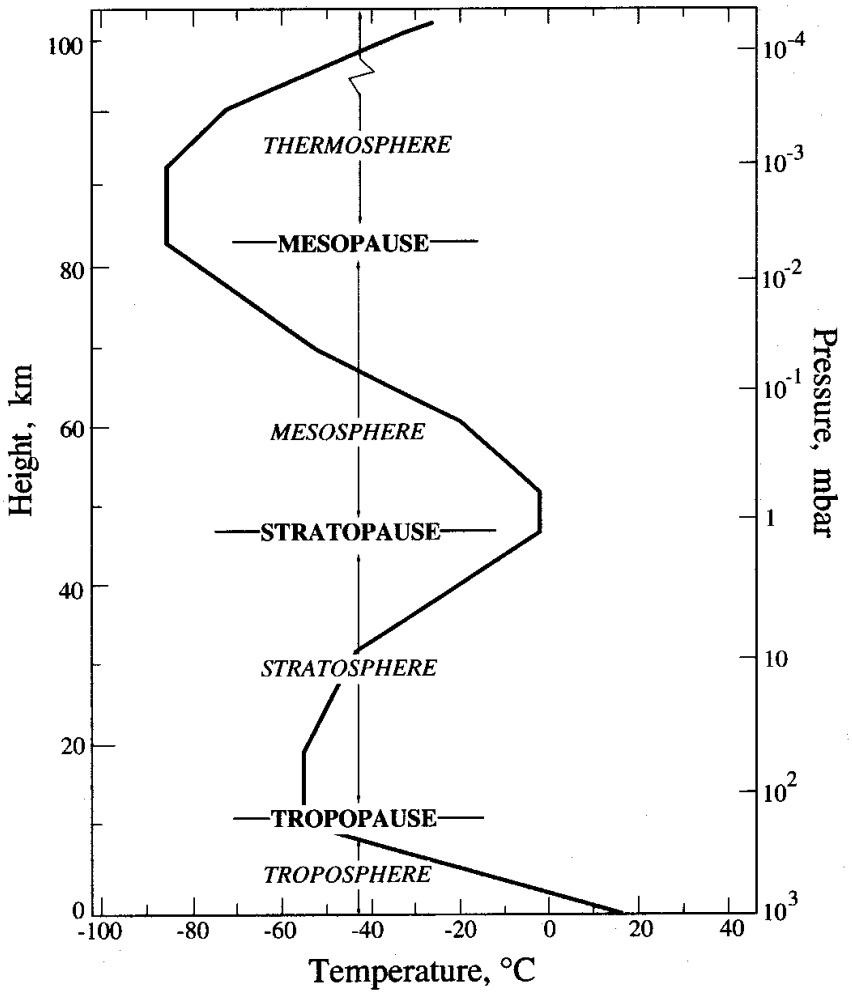


Abbildung 2.1.: Vertikale Schichtung der Atmosphäre aus [Seinfeld und Pandis 1998] S.7

der Stofftransport durch feste Luftströmungen und Konvektion, die relativ schnell erfolgen. Die Tropopause liegt in den Tropen am höchsten, bei etwa 14-16 km, zu den Polen hin liegt sie niedriger bis zu einer Höhe von etwa 8-10 km.
Innerhalb der Stratosphäre sind die Luftbewegungen aufgrund der permanenten Inversionslage langsamer. Es gibt keine so ausgeprägt schnelle Strömungen wie in der Troposphäre. Während der vertikale Transport einer Substanz in der Troposphäre in wenigen Stunden über mehrere Höhenkilometer erfolgen kann, wird für dieselbe Strecke in der Stratosphäre ein Zeitraum von Monaten oder gar Jahren benötigt. Daher ist die Stratosphäre keine homogene Schicht. Gleiches gilt für den vertikalen Transport: Substanzen, die über die tropische Konvergenzzone (siehe unten) in die tropische Stratosphäre gelangen, benötigen ein halbes Jahr oder länger, um innerhalb der Stratosphäre in die mittleren Breiten vorzudringen. Der Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre erfolgt größtenteils durch "Faltereignisse" der niedrigeren Tropopause in den mittleren Breiten.
Nicht eingezeichnet in Abbildung 2.1 ist die planetare Grenzschicht oder Grundschicht (*Planetary Boundary Layer* PBL), die nur bis zu tausend Metern stark ist und zwischen Boden und der freien Troposphäre liegt. In dieser Grenzschicht herrschen starke vertikale Strömungen und Luftverwirbelungen, so daß hier immer eine homogene Verteilung aller Luftbestandteile zu erwarten ist. Die Stärke der Grenzschicht ist variabel und hängt sehr von lokalen geographischen und klimatischen Verhältnissen wie z.B. der Stärke der Sonneneinstrahlung und dem Relief der Landschaft ab. Über dem Land ist die Grenzschicht aufgrund der höheren Wärmeabstrahlung der Oberfläche gewöhnlich höher als über dem Meer, als Durchschnittswert gelten 1000 m über dem Land gegenüber etwa 500 m über dem Meer. Man spricht daher auch von der marinen Grenzschicht (*Marine Boundary Layer* MBL). Der Austausch von Luftmassen zwischen der marinen Grenzschicht und der freien Troposphäre ist gehemmt (u.a. durch die Passat-Inversion).

Horizontale Schichtung

Die festen globalen horizontalen Luftströmungen, die den Stofftransport in der freien Troposphäre dominieren, sind in Abbildung 2.2 skizziert. Aus

der Darstellung läßt sich eine grobe horizontale Schichtung der Troposphäre erkennen mit einer polaren Zone oberhalb des 60. Breitengrades, in der Ostwinde dominieren, einer gemäßigten Zone zwischen 60° und 30°, dem sogenannten Westwindgürtel, in der westliche Winde vorherrschen, und der subtropischen Passat-Zone (*Trade Wind Region*) zwischen 30° und Äquator mit gen Äquator gerichteten Winden, die wegen der Corioliskraft einen leicht nach Westen gerichteten Vektor einnehmen. Diese Einteilung gilt für beide Hemisphären.
Der Austausch von Luftmassen zwischen diesen Schichten ist gehemmt, weil – wie in der Grafik angedeutet – die Luft innerhalb dieser Schichten in Hadley-Zellen zirkuliert. Zwischen den Hemisphären in den Tropen liegt die ITCZ (*Innertropische Konvergenzzone*). Hier verwandeln sich die

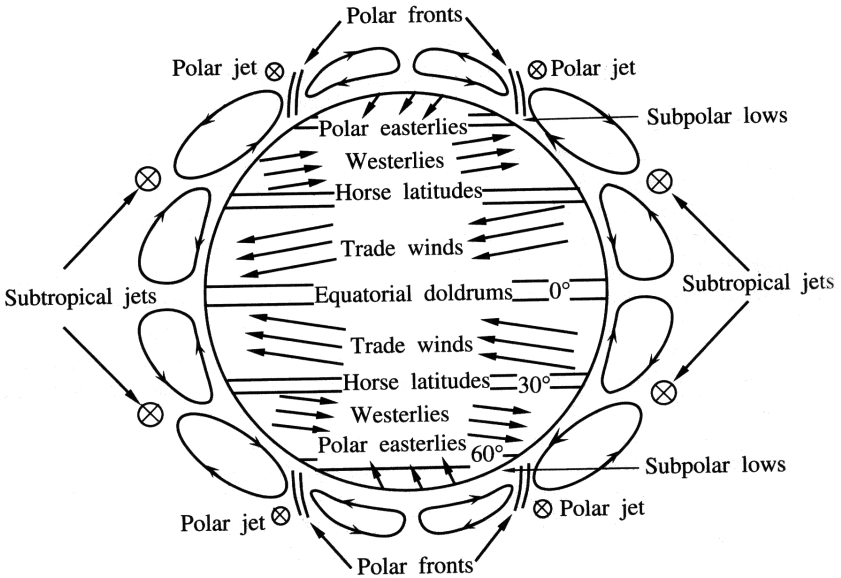


Abbildung 2.2.: Horizontale Schichtung der Atmosphäre aus [Seinfeld und Pandis 1998] S.12

horizontalen Luftmassenströmungen aus Süden bzw. Norden in vertikale Strömungen Richtung Tropopause. Diese vertikalen Luftströmungen penetrieren teilweise die Tropopause, so daß auf diese Weise troposphärische Luftmassen und damit auch eventuelle Chemikalienbeladungen in die Stratosphäre gelangen können. Für den horizontalen Austausch zwischen den Hemisphären stellt die ITCZ eine besonders wirksame Barriere dar, so daß Einträge, die in den industriell geprägten Regionen in der Nordhemisphäre erfolgen, nur langsam in die Südhemisphäre gelangen können. Klassisch ergibt sich damit für Substanzen aus industrieller Luftverschmutzung ein Interhemisphärengradient der Gehalte von $c_{NH}/c_{SH} >> 1$. Die ITCZ befindet sich nicht genau über dem Äquator, sondern wandert mit dem Gebiet der stärksten Sonneneinstrahlung. Da die Wärmerückstrahlung über Landmassen größer ist, wird sie quasi von größeren Landmassen angezogen. Da die Kontinente ihre größte Ausdehnung auf der NH haben, liegt die ITCZ typischerweise etwa bei 5°-10° N. Es kann aber je nach jahreszeitlicher Gegebenheit auch zu großen Abweichungen kommen. Im westlichen Pazifik pendelt die ITCZ häufig zwischen 20°N und 20°S wegen der hohen Sonneneinstrahlung auf Asien einerseits und Australien andererseits. Bei dieser sehr großen Entfernung vom Äquator bildet sich häufig eine zweite Konvergenzzone aus, man unterscheidet in diesem Fall in eine nördliche (NITCZ) und südliche (SITCZ) Konvergenzzone. Wegen des größeren Einflusses der asiatischen Landmasse ist der Unterdruck in der NITCZ größer, so daß sich zwischen den Konvergenzzonen Südwestwinde einstellen (äquatoriale Westwindzone).
Zwischen den Hadley-Zellen der subtropischen und gemäßigten Zone liegen die Roßbreiten (*Horse Latitudes*), Bereiche mit sehr milder Oberflächenströmung und sehr starken Luftströmungen in höheren Regionen (Jet Streams) mit Windgeschwindigkeiten von einigen hundert Stundenkilometern. Da hier trockene Luft aus Nord und Süd aus höheren Regionen in Bodennähe zurückkehrt, sind die Roßbreiten ausgesprochene Hochdruckregionen. Im Sommer zerfällt die Integrität dieser Darstellung etwas, da durch die Lufterwärmung auf den Kontinenten die Neigung zur Bildung von Tiefdruckgebieten entsteht, die Luft aus den Roßbreiten abziehen. Es bleiben einige semipermanente Hochdruckgebiete in Form großer Antizyklone zurück, vor allem dort, wo der hohe Luftdruck zusätzlich durch Meeresströ-

mungen unterstützt wird (z.B. "Azorenhoch"). Die Abgrenzung zwischen Westwindgürtel und Passatzone ist daher nicht so scharf und stellt für den Chemikalienaustausch keine vergleichbare Barriere dar wie die ITCZ.

Monsune

Das Wort Monsun leitet sich aus dem arabischen *Mausim* ab und bedeutet "bestimmte Zeit im Jahr". Darunter werden Winde verstanden, die regelmäßig zu bestimmten Jahreszeiten auftreten. Charakteristisch für Monsunregionen ist eine große Landmasse umgeben von einem großen Meer. Demzufolge treten die größten Monsunerscheinungen auf dem indischen Subkontinent auf, wo sie dazu führen, daß im Nord-Sommer dem Passat entgegengerichtete Winde aufkommen und die ITCZ bis 30°N verschoben wird. Weitere Monsunregionen sind das Meer nördlich von Australien, der Golf von Guinea, die Westküste Mittelamerikas und die südafrikanische Ostküste. Wichtig für die Bewertung von Polarsternfahrten im Atlantik, wie sie auch in dieser Arbeit behandelt werden, ist der *Harmattan*, ein ablandiger Wind, der unbelastete Luftmassen aus dem Bereich der Sahara aber auch sichtbar den Sahara-Staub bis weit auf den Atlantik zu tragen vermag.

Atmospheric Lifetime - Transportzeiten / Verbleib

Aus dem Aufbau der globalen Atmosphäre lassen sich ungefähre Zeiten ableiten, die eine Substanz im Durchschnitt benötigt, um die einzelnen Barrieren zu überwinden. Für die Penetration der Grenzschicht in die freie Troposphäre hinein geht man von einer Dauer von einem Tag aus. Die Ausbreitung einer Substanz über die gesamte freie Troposphäre einer Hemisphäre benötigt in West-Ost-Richtung einen Zeitraum von mehreren Wochen bis wenigen Monaten, bereits in wenigen Tagen können hunderte von Kilometern überquert werden. Für die Überwindung der ITCZ geht man von einem Jahr aus. Die Migration von Substanzen über die Tropopause hinweg dauert 0,8 bis zwei Jahre; der Interhemisphärenaustausch innerhalb der Stratosphäre 3-6 Jahre.
Die Weite einer möglichen Verteilung ist bestimmt durch die Verweildauer einer Substanz in der Atmosphäre. Die Verweildauer wird wiederum durch

Senkenprozesse bestimmt. Die wichtigsten chemischen Senken für organische Substanzen in der Atmosphäre sind die Photolyse und der Abbau durch OH-Radikale:

Photolyse: $RH + h\nu \longrightarrow H \cdot + R\cdot$

Die Photolyse und die nachfolgende Reaktion mit Singulett- und Triplettsauerstoff bilden die wichtigsten Abbaureaktionen in der Stratosphäre. Da der größte Teil energiereicher Strahlung in den höheren Luftschichten gefiltert wird, hat die Photolyse in der Troposphäre vor allem für lichtempfindliche Substanzen wie Diiodmethan oder Methylnitrat Bedeutung.

OH-Abbau: $RH + OH\cdot \longrightarrow H_2O + R\cdot$

Dies ist der Initialschritt. Es folgen weitere Reaktionen des organischen Restes R mit Hydroxyradikalen, Hydroxyperoxylradikalen, Nitrosyloxid und Sauerstoff zu Kohlendioxid, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder organischen Säuren, die die Troposphäre durch nasse oder trockene Deposition verlassen, siehe Abbildung. OH-Radikale sind das Rückgrat der oxidativen Selbstreinigungskraft der Troposphäre. Sie entstehen aus der Photolyse von Ozon, bei der angeregter atomarer Sauerstoff entsteht. Dieser reagiert unmittelbar weiter mit Wasser:

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O(^1D) \qquad (\lambda \leq 320\text{nm})$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH\cdot$$

OH-Radikale sind stabil gegenüber der Reaktion mit Sauerstoff. Generell könnte sich ein O-O-O-H-Radikal bilden. Ihre Lebensdauer ist hoch genug, um mit anderen atmosphärischen Spurenstoffen zusammentreffen und reagieren zu können. Dies und die Tatsache, daß OH-Radikale innerhalb katalytischer Prozesse immer neu gebildet werden, macht sie zur Schlüsselspezies in der Chemie der Troposphäre. Die Abhängigkeit der Bildung von OH-Radikalen von der Ozon-Photolyse läßt verstehen, daß die OH-Radikal-Konzentration je nach regionaler Sonneneinstrahlung variieren kann. Die OH-Radikal-Konzentration schwankt mit der Jahreszeit und ist in den Tropen am größten, über den Kontinenten um einen Faktor 5 größer als über den Meeren. Diese für die meisten Kohlenwasserstoffe wichtigste atmosphärische Senke ist also zeitlich und räumlich variabel, was für das Verständnis der globalen Verteilung atmosphärischer Spurenstoffe von

erheblicher Bedeutung ist.

Speicher und Senken

Die drittwichtigste Senke für Substanzen im Kompartiment Troposphäre ist die Speicherung in den Ozeanen, aus denen sie gegebenenfalls durch Temperaturschwankungen wieder freigesetzt werden können. Daneben ist auch der Transport in die Stratosphäre von Bedeutung, von hier aus kehren die Substanzen infolge Photolyse durch die harte Strahlung in der Stratosphäre kaum mehr in die Troposphäre zurück, so daß es sich um eine echte Senke handelt. Für einige Stoffe ist der Niederschlag eine wichtige Senke: die Substanzen verlassen die Troposphäre durch Ausregnen (Wash Out, Wet Deposition). Stoffe mit geringerem Dampfdruck können an atmosphärischen Partikeln adsorbiert werden (Dry Deposition). Letztlich gibt es auch die Möglichkeit einer Adsorption gasförmiger Stoffe am Boden selbst.

Atmosphärische Lebensdauer: eine komplexe Größe

Die Lebensdauer einer Substanz in der Atmosphäre (Atmospheric Lifetime) ist definiert als die Zeit, in der die Konzentration eines Stoffes in einem Bereich der Atmosphäre das 1/e-fache seiner Ausgangskonzentration erreicht (entsprechend etwa 38,6%). Sie wird berechnet als Kehrwert der Summe der reziproken Raten aller Senkenprozesse:

$$\tau^{-1} = \tau_{OHAbbau}^{-1} + \tau_{Photolyse}^{-1} + \tau_{WetDepos.}^{-1} + \tau_{DryDepos.}^{-1} + \tau_{GasDepos.}^{-1} + \tau_{Ozeane}^{-1} + \tau_{Transport}^{-1}$$

Abbildung 2.3 skizziert eine Gegenüberstellung von atmosphärischem Transport und der atmosphärischen Lebensdauer einiger Substanzen. In Tabelle 2.1 sind die atmosphärischen Lebensdauern einiger wichtiger LHKW aufgeführt.

Viele Prozesse wie der Austausch über die Wasser-Luft-Schicht in den Ozeanen oder die Adsorption an Partikeloberflächen sind temperaturabhängig. Abbildung 2.4 zeigt globale Durchschnittstemperaturen der achtziger Jahre in Abhängigkeit von Breitengrad und Höhe (ausgedrückt durch Isobare).

Tabelle 2.1.: Atmosphärische Lebensdauer von einigen Substanzen

Substanz	*Synonym*	*Lifetime [a]*	*Literatur*
SF_6		3200	[WMO 1994]
CF_4		50000	[WMO 1994]
$CFCl_3$	CFC-11	50	[WMO 1994]
CF_3Cl	CFC-13	640	[WMO 1994]
CF_2Cl_2	CFC-12	102	[WMO 1994]
$C_2F_3Cl_3$	CFC-113	85	[WMO 1994]
$C_2F_4Cl_2$	CFC-114	300	[WMO 1994]
CHF_2Cl	HCFC-22	13,3	[WMO 1994]
$C_2H_3F_2Cl$	HCFC-142b	19,5	[WMO 1994]
CF_3Br	H1301	65,0	[WMO 1994]
CF_2BrCl	H1211	20	[WMO 1994]
$C_2F_4Br_2$	H2402	<20	[Butler et al. 1998]
CH_3Cl		2,5	[WMO 1994]
CH_2Cl_2		0,41	[Sidebottom und Franklin 1996]
$CHCl_3$		0,19	[Cox et al. 1976]
CCl_4		42	[WMO 1994]
$C_2H_3Cl_3$		6,6	[Blake et al. 1997]
C_2HCl_3	TRI	0,018	[Sidebottom und Franklin 1996]
C_2Cl_4	PER	0,36	[Sidebottom und Franklin 1996]
CH_3Br		1,3	[WMO 1994]
$CHBr_3$		0,1	[Schauffler et al. 1999]

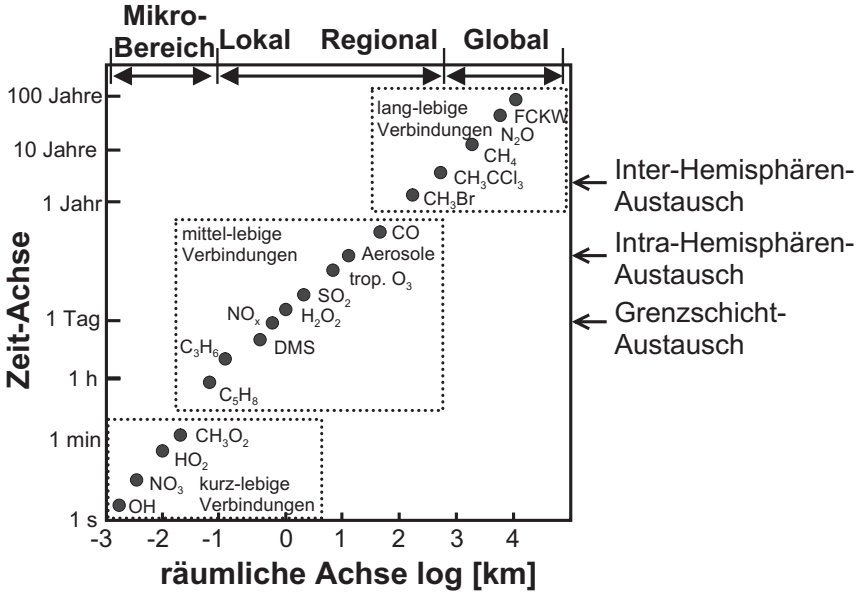


Abbildung 2.3.: Lebensdauern von Molekülen in der Atmosphäre und Konsequenzen für die räumliche Verteilung [Seinfeld und Pandis 1998] S.41

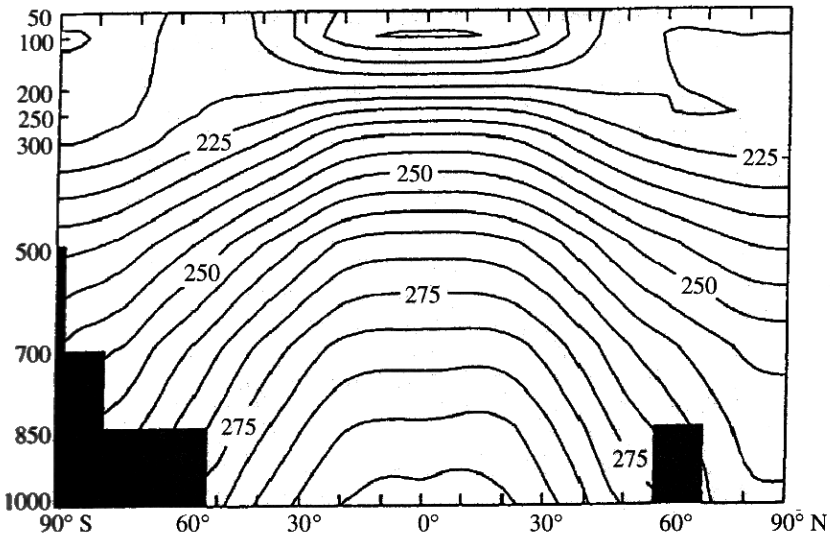


Abbildung 2.4.: Globale Durchschnittstemperaturen zwischen 1980 und 1989 in Abhängigkeit von Breitengrad und Isobare [Seinfeld und Pandis 1998] S.17

2.1.2. Die Ozeane

Die Ozeane haben ein relativ stabiles, dreidimensionales Strömungssystem angenommen, das für das Oberflächenwasser in Abbildung 2.5 dargestellt ist (dies ist das klassische Bild, wie es bisher die Diskussionen zum Thema bestimmt hat. Neuere Untersuchungen - u.a. aus dem World Ocean Circulation Experiment - zeigen daß die Wirklichkeit wahrscheinlich sehr viel komplizierter ist [MacDonald und Wunsch 1998]. In dieser Arbeit will ich mir jedoch mit dem einfachen Bild behelfen). Angetrieben durch die zuvor beschriebenen Winde in der atmosphärischen Grundschicht verlaufen die Strömungen zum größten Teil zirkulär und sorgen für Wärmetransport von subtropischen Gegenden in gemäßigte Regionen. Die ozeanischen Strömungen sind im Gegensatz zu den Winden keiner tageszeitlichen oder jahreszeitlichen Schwankung unterworfen. Eine Ausnahme hierzu bildet das Strömungssystem des indischen Ozeans, das vom Monsun angetrieben wird. Die Hauptzirkulation des Indik verläuft im Norden im Uhrzeigersinn und im Süden im Gegenuhrzeigersinn, in der Zeit des Wintermonsuns drehen sich die Strömungen dagegen um.
Im Atlantik findet ein Nettotransport von warmem Oberflächenwasser von Süden nach Norden statt, den Ausgleich bildet eine Tiefenströmung vom Norden in den Süden.
Die Wichtigkeit der Meeresströmungen für den globalen Transport von Stoffen mag folgende Tabelle über die Ausdehnung der Meere unterstreichen:

Meer	ohne Nebenmeere	% der Erdoberfläche	mit Nebenmeeren	% der Erdoberfläche
Atlantik	82,4 $10^6 km^2$	16,2	106,5 $10^6 km^2$	20,9
Indik	73,4 $10^6 km^2$	14,4	74,9 $10^6 km^2$	14,7
Pazifik	165,2 $10^6 km^2$	32,4	179,7 $10^6 km^2$	35,2
Weltmeere gesamt	321,0 $10^6 km^2$	63,0	361,1 $10^6 km^2$	70,8

Die Temperatur des Oberflächenwassers ist von den regionalen Gegebenheiten abhängig und stark variabel. Sie schwankt von Temperaturen um den Nullpunkt bis zu Werten über 30°C in den tropischen Meeren. In den gemäßigten Breiten und den Tropen bildet sich im oberen Teil des Wassers eine vergleichsweise warme, isotherme, gut durchmischte Warm-,

Deck- oder Mischschicht. Diese Schicht erreicht Tiefen von bis zu 200 m (in Auftriebsgebieten 50 m). Dort befindet sich die Thermokline, eine Temperatursprungschicht, in der die Temperatur drastisch auf 10°C absinkt und die eine gewisse natürlich Barriere für den vertikalen Stofftransport in den Ozeanen darstellt. Von der Thermokline abwärts nimmt die Temperatur langsam ab erreicht in Tiefen von 1500 - 2000 m einen Wert von etwa 2°C. Die Ozeane enthalten eine enorme Anzahl an Lebewesen. Vor allem Makro- und Mikroalgen können maßgeblichen Einfluß als Quelle oder Senke chemischer Substanzen spielen. Während die benthischen Gebiete reich an Algen sind, stellt der größte Teil des Pelagials mit seinem tiefblauen Wasser eine regelrechte Wüste dar. Das Leben konzentriert sich in wenigen Bereichen, die reich an Nährstoffen sind. Solche Bereiche sind vor allem die Auftriebsgebiete kalter Tiefenwasserströmungen, die viele wichtige Nährstoffe mitbringen. Solche bioaktiven Auftriebsgebiete sind in Abbildung 2.5 als dunkelgraue Flächen eingezeichnet. Neben dem Transport durch Wasserströmungen sind auch die im Kompartiment Wasser vorherrschenden Senkenprozesse für das korrekte Verständnis der globalen Ausbreitung von Chemikalien notwendig. Als Senken kommen je nach Verbindung in Frage: Adsorption an Partikeln, Austrag ins Sediment, Austausch über Wasser-Luft-Grenzschicht (Senke oder Quelle), Hydrolyse und Abbau durch Mikroorganismen.

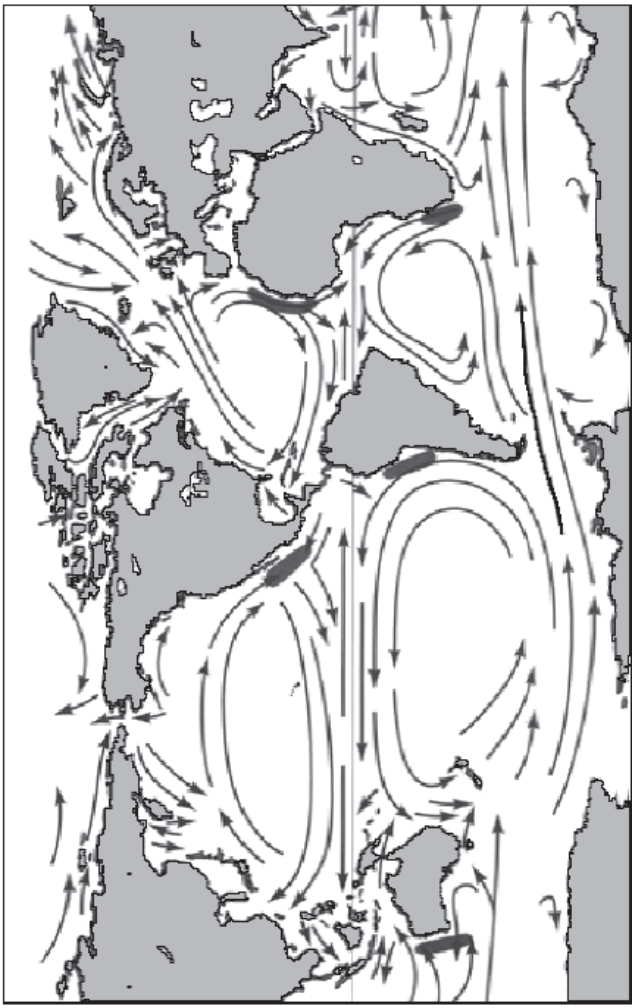


Abbildung 2.5.: Globales Schema der Meeresströmungen von Oberflächenwasser und resultierende bioaktive Auftriebsgebiete aus [Ricklefs 1996]

2.2. Modellierungsansätze

2.2.1. Luft-Wasser-Austausch

Die Verteilung von Substanzen zwischen Luft und Wasser, die in Wasser schlecht löslich sind und nicht oder nur langsam hydrolysieren, wird durch Diffusionsprozesse nahe der Grenze zwischen Wasser und Luft bestimmt. Es gibt einige Modellansätze, die sich mit der mathematischen Beschreibung dieser Verteilung in offenen Systemen - d.h. ohne die Chance auf eine Gleichgewichtseinstellung nach Henry - befassen. Die Berechnung des Austausches über die Luft-Wasser-Grenze nach dem Zweifilm-Modell ist dabei besonders populär.

Der Zweifilm-Ansatz geht von zwei statischen Schichten gleicher Dicke aus, die von der Substanz durch Diffusion überwunden werden müssen. An der unmittelbaren Grenze beider Schichten erfolgt der Übergang dann nach dem Gesetz von Henry, da an dieser Stelle wegen der unendlich dünnen Grenze ein lokales Gleichgewicht herrscht. Das Modell wurde zuerst von Whitman [Whitman 1923] für ingenieurswissenschaftliche Anwendungen formuliert und später von Liss und Slater [Liss und Slater 1974] wiederentdeckt und für die Modellierung der Verteilung chemischer Stoffe in der Umwelt verwendet. Für eine gasförmige Substanz A berechnet sich der Fluß (in cm/h) über die Grenzfläche zwischen Wasser und Luft zu:

$$\Phi = \Phi_{Emission} - \Phi_{Deposition} = K_{Wasser}\left(\frac{[A_{(g)}]}{H} - [A_{(aq)}]\right) \quad (2.1)$$

$$= K_{Luft}\left([A_{(g)}] - H[A_{(aq)}]\right) \quad (2.2)$$

Die Gleichung ergibt sich aus der Kombination des ersten Fickschen Gesetzes mit dem Gesetz von Henry. Φ stellt den Nettofluß von A vom Wasserkompartiment in die Gasphase dar. H ist die dimensionslose Henrykonstante von A. K ist die Geschwindigkeit des Wasser-Luft-Transfers (in cm/h), es gilt der Zusammenhang:

$$K_{Wasser} = H \cdot K_{Luft} \quad (2.3)$$

Die Konstante für den gesamten Austausch des Gases A über die Luft-Wasser-Grenze setzt sich aus einzelnen Teilkonstanten k für die Richtung

$Luft \rightarrow Wasser$ und umgekehrt zusammen. Es gilt die Beziehung [Liss 1988]:

$$\frac{1}{K_{Wasser}} = \frac{1}{\alpha k_{Wasser}} + \frac{1}{Hk_{Luft}} \tag{2.4}$$

Dabei ist α ein Korrektivfaktor für die Reaktivität der Substanz mit Wasser. Für die meisten LHKW gilt $\alpha = 1$, für einige Stoffe mit hoher Affinität zu Wasser wie z.B. SO_2 kann α Werte über 1000 annehmen.

Die Gleichung 2.4 kann auch als Addition von Widerständen aufgefaßt werden:

$$R_{Wasser} = r_{Wasser} + r_{Luft} \tag{2.5}$$

Die in dieser Arbeit behandelten Substanzen haben eine sehr hohe Henrykonstante, damit wird $r_{Wasser} \gg r_{Luft}$. Der Term mit k_{Luft} kann folglich vernachlässigt werden und es genügt eine Bestimmung von k_{Wasser} (im Folgenden abgekürzt als k_W).

2.2.1.1. Abhängigkeiten des Luft-Wasser-Austausches

2.2.1.1.1. Abhängigkeiten von H Auf die Temperaturabhängigkeit von H ist zu achten: Literaturwerte sind gewöhnlich für Normbedingungen (z.B. 25°C) angegeben, was für die Modellierung der Verhältnisse z.B. in kaltem Wasser wegen der exponentiellen Abhängigkeit von H zur Temperatur einen großen Fehler verursachen kann:

$$lnH^A = -\frac{\triangle H^A_{LW}}{RT} + const \tag{2.6}$$

$\triangle H^A_{LW}$ ist die Enthalpie von A bezogen auf den Luft-Wasser-Austausch.

Was tun wenn Luft und Wasser nicht im thermischen Gleichgewicht stehen? In diesem Fall, der bei Messungen im Ozean nicht selten ist, kann auf die Berechnung über Fugazitäten ausgewichen werden, die für jede Phase getrennt berechnet werden [Wania et al. 1998]. Will man beim Zweifilm-Modell bleiben, so kann man näherungsweise die Temperatur der Phase wählen, aus der der größte Teil der untersuchten Substanz stammt, d.h. die Temperatur des Wassers für eine Substanz mit ozeanischer Quelle

oder die der Luft für eine Verbindung, die über die Luft antransportiert wird [Wania 1998].

Mit Vorsicht zu genießen sind auch Labormessungen von H in Wasser mit geringer Salinität (Aussalzeffekt). Eine Messung der Henrykonstante bei unterschiedlichen Salinitäten wird aber in den seltensten Fällen zur Verfügung stehen, so daß das Modell an dieser Stelle eine starke Vereinfachung realer Verhältnisse darstellt. Messungen von H in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität sind für einige LHKW zu finden in [Moore et al. 1995a].

2.2.1.1.2. Abhängigkeiten von k_W Der Oberflächentransferkoeffizient k_W ist hauptsächlich abhängig von der Windgeschwindigkeit, obwohl auch Turbulenzen in der MBL, die Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe und Blasenbildung an der Wasseroberfläche eine Rolle spielen können [Wanninkhof 1992]. Die mittlere globale Windgeschwindigkeit liegt zwischen 3,5 und 5,5 m/s. Ereignisse mit höheren Windgeschwindigkeiten führen zu erhöhtem Austausch über die Wasser-Luft-Grenze und sind deshalb insbesondere für kurzfristige, regionale Betrachtungen von Belang. Es gibt einige empirische Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von k_W in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit befassen, z.B. [Smethie et al. 1985, Liss und Merlivat 1986, Wanninkhof 1992, Schwarzenbach et al. 1993, Nightingale et al. 2000]. Diese werden in den folgenden Absätzen ausführlicher erläutert.

2.2.1.2. Transferkoeffizient k_W nach Liss und Merlivat

Liss und Merlivat ermittelten k_W bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten in Tunnelexperimenten und teilen die Bestimmung von k_W in der MBL in Abhängigkeit von der Windstärke in drei lineare Segmente auf [Liss und Merlivat 1986]:

$$k_W = 0,17u; u \leq 3,6 \tag{2.7}$$

(flache Wasseroberfläche, wenig Seegang)

$$k_W = 2,85u - 9,65; 3,6 < u \leq 13 \tag{2.8}$$

(einiger Seegang, aber wenig Wellenbruch)

$$k_W = 5,9u - 49,3; u > 13 \tag{2.9}$$

(stärkerer Seegang mit brechenden Wellen)

u ist die Windgeschwindigkeit in m/s in einer Höhe von 10 m über dem Boden. Die Gleichungen 2.7 bis 2.9 gelten für ein Gas mit der Schmidtschen Zahl 600 (CO_2 bei 20°C). Die Schmidtsche Zahl ist der Quotient aus der Viskosität der Flüssigkeit und der molekularen Diffusivität der Substanz darin:

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D_V} \tag{2.10}$$

Für Substanzen mit anderer Sc muß k entsprechend angepaßt werden. Dabei gilt für den Bereich von Gleichung 2.7:

$$\frac{k_{Analyt}}{k_{Sc600}} = \left(\frac{Sc_{Analyt}}{600}\right)^{-2/3} \tag{2.11}$$

Für den Bereich ab 2.8 gilt:

$$\frac{k_{Analyt}}{k_{Sc600}} = \left(\frac{Sc_{Analyt}}{600}\right)^{-0,5} \tag{2.12}$$

Die Schmidtsche Zahl ist temperaturabhängig. Es existieren Abschätzfunktionen für Sc als Polynome dritten Grades in der Form $Sc = A \cdot T + B \cdot T^2 + C \cdot T^3$ (T in °C). Die Koeffizienten für einige gasförmige Substanzen sind in [Wanninkhof 1992] aufgeführt.

2.2.1.3. Transferkoeffizient k_W nach Smethie

Smethie et al. gehen davon aus, daß bis zu Windgeschwindigkeiten von 3 m/s überhaupt kein Wasser-Luft-Transfer stattfindet. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ermittelten sie eine lineare Beziehung [Smethie et al. 1985]:

$$k_W = 0; u \leq 3 \tag{2.13}$$

$$k_W = 5,3(u - 3); u > 3 \tag{2.14}$$

Auch hier ist wieder auf Sc = 600 genormt und es ist eine Anpassung vorzunehmen über die Beziehung 2.12. Die Beziehung nach Smethie ist die primitivste der vorhandenen Herleitungen für k_W und wird in der Literatur kaum herangezogen.

2.2.1.4. Transferkoeffizient k_W nach Wanninkhof

In der empirischen Formel, die von Wanninkhof ermittelt wurde, geht die Windgeschwindigkeit im Quadrat ein [Wanninkhof 1992]:

$$k_W = 0,31u^2 \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0,5} \tag{2.15}$$

Ein Korrekturterm für die Schmidtsche Zahl ist in dieser Formel, die aus Messungen von $^{14}CO_2$ hergeleitet wurde, bereits enthalten. Für Messungen, bei denen ein über einen längeren Zeitraum ermittelter Durchschnittswert für u herangezogen werden soll, wird ein etwas modifizierter Koeffizient vorgeschlagen:

$$k_W = 0,39\bar{u}^2 \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0,5} \tag{2.16}$$

Die Verwendung einer gemittelten Windgeschwindigkeit statt der tatsächlichen zum Meßzeitpunkt kann vorteilhaft sein, da der Luft-Wasser-Austausch langsam erfolgt während die Windgeschwindigkeit starken Schwankungen unterliegt. Moore et al. zeigen die Unterschiede der beiden Modellierung Anhand von Chlormethan-Messungen: mit den punktuellen Windgeschwindigkeiten schwanken die berechneten Flüsse sehr viel stärker als mit klimatologisch gemittelten Werten für den Zeitraum der Expedition [Moore et al. 1996a].

In einem Vergleich der empirischen Resultate von Wanninkhof bzw. Liss und Merlivat ermitteln Xie und Moore mit Ausnahme sehr geringer Windgeschwindigkeiten, daß die Beziehung nach Liss und Merlivat im Durchschnitt 46% geringere Austauschgeschwindigkeiten liefert [Xie und Moore 1999].

2.2.1.5. Transferkoeffizient k_W nach Nightingale

Nightingale et al. unternahmen neuartige Austauschmessungen mit einem Bakterium als Tracer [NIGHTINGALE ET AL. 2000]. Über die Auswertung ihrer Daten sowie die Neuinterpretation vorheriger Messungen kamen sie auf eine Abschätzung für k, die zwischen den Kurven von Liss und Merlivat und Wanninkhof liegt:

$$k_W = 0,23u^2 + 0,1u \tag{2.17}$$

Nightingale et al. bemerken dazu, daß k vor allem bei hohen Windgeschwindigkeiten, für die derzeit zuwenig Messungen vorliegen, weit größer werden könnte als durch alle der bisher bekannten Gleichungen erfaßt wird. Zudem gibt es kaum Erkenntnisse über den Luft-Wasser-Austausch über dem offenen Ozean, bei dem die Verhältnisse gänzlich anders sein können als über Seen oder in Küstennähe. So können beispielsweise ausgedehnte Wellenfelder den Austausch erhöhen, oberflächenaktive Filme in Gebieten hoher Bioproduktion können ihn verringern.

2.2.1.6. Transferkoeffizient k_W nach Schwarzenbach

Nach einer stärker theoretisch orientierten Ableitung von Schwarzenbach et al. [SCHWARZENBACH ET AL. 1993] ergeben sich die Teilterme von K_{Wasser} aus:

$$k_{Wasser} = \left(\frac{D^A_{Wasser}}{D^{O_2}_{Wasser}}\right)^{0,57} (4 \cdot 10^{-5}u^2 + 4 \cdot 10^{-4}) \tag{2.18}$$

$$k_{Luft} = \left(\frac{D^A_{Luft}}{D^{H_2O}_{Luft}}\right)^{0,67} (0,2u + 0,3) \tag{2.19}$$

D^A bezeichnet dabei den Diffusionskoeffizienten der Substanz A. Nach Schwarzenbach ergibt sich auch bei keinem Wind noch ein geringer Austausch durch reine Diffusion. Ansonsten besteht eine quadratische Abhängigkeit zur Windgeschwindigkeit wie bei Wanninkhof und Nightingale.

2.2.1.7. Vergleich der Ansätze für k_W und Fazit

Die Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen den Verlauf der Austauschgeschwindigkeit normiert auf CO_2 in Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit für die verschiedenen Modellierungsansätze. Es ist eine große Variabilität der

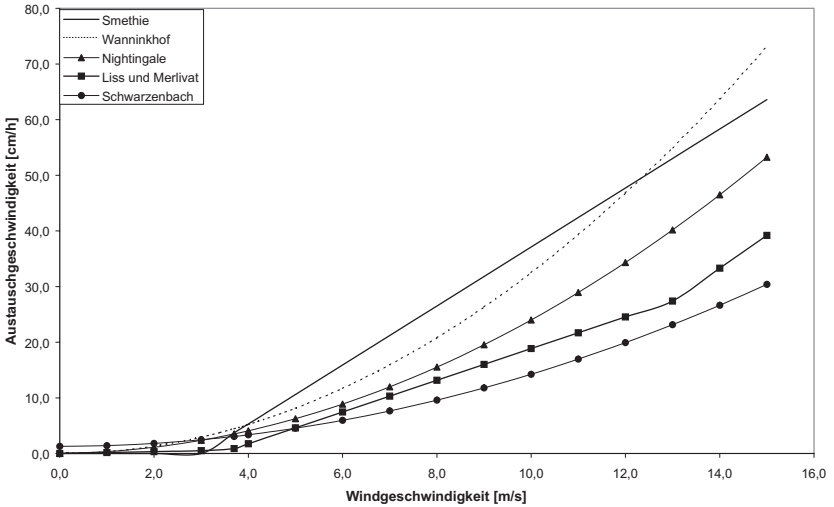


Abbildung 2.6.: Modelle zum Luft-Wasser-Austausch im Vergleich: Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit im unteren Bereich

Modelle zu erkennen, die sich alle auf Messungen stützen können. Generell läßt sich sagen, daß die Abschätzung nach Wanninkhof eine obere Grenze modelliert, während die Abschätzungen nach Liss und Merlivat sowie nach Schwarzenbach eine untere Grenze darstellen. Der Verlauf nach Nightingale bildet einen Mittelwert. Die Unterschiede zwischen den Gleichungen sind bei Umrechnungen auf globale Verhältnisse erheblich. Sie führen beispielsweise bei der Berechnung einer globalen ozeanischen Quelle für Chlormethan zu Differenzen im Bereich von einem halben Teragramm [Moore et al. 1996a]. Keines der Modelle erhebt den Anspruch auf Gültigkeit

für sehr hohe Windgeschwindigkeiten >20m/s. In der Grafik 2.7 sind die Modelle bis zur oberen Grenze der Beaufort-Skala extrapoliert, es ergibt sich eine Abweichung von über 250% zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Wert.

Im allgemeinen empfiehlt sich daraus für Abschätzungen der globalen ozeanischen Quelle einer Verbindung von der Abschätzung nach Nightingale als Mittelwert auszugehen und die Modelle nach Liss und Merlivat als untere bzw. nach Wanninkhof als obere Grenze mit anzugeben.

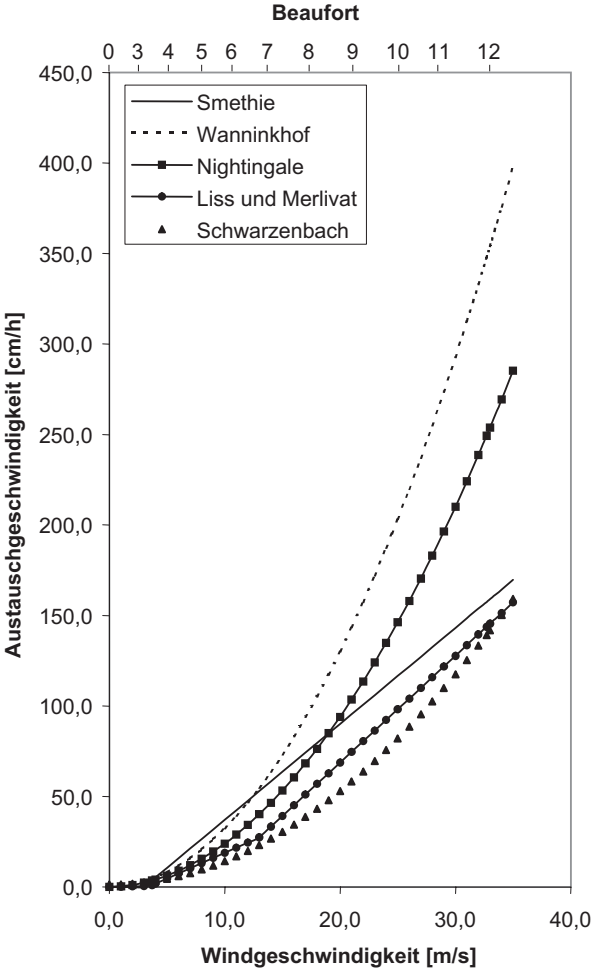


Abbildung 2.7.: Modelle zum Luft-Wasser-Austausch im Vergleich: Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit über die gesamte Beaufort-Skala

2.2.2. Globale Massenbilanzen

Die Massenbilanz einer Substanz zu einer Zeit t in einem Volumen dV errechnet sich aus:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = S - \frac{C}{\tau} - \frac{1}{n}\left[\underline{\nabla} \cdot n(\underline{v} - K \cdot \underline{\nabla})\right] C \tag{2.20}$$

Darin ist in diesem Beispiel C die Konzentration in pptv, S die Emissionsrate in pptv/s, τ die atmosphärische Lebensdauer in s, K der Transportkoeffizient in cm^2/s, der den physikalischen Abtransport der Substanz aus dV berücksichtigt, $\underline{v}$ ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Mediums in cm/s, und n ist die Dichte des Mediums in Molekülen pro cm^3. Die Mittelung über die globale Atmosphäre ergibt:

$$\frac{dC(t)}{dt} = S(t) - \frac{C}{\tau(t)} - \frac{C(t)}{\tau(t)} \tag{2.21}$$

Dies ist nur eine sehr grobe Näherung an die wahren Verhältnisse und gibt keinerlei Rückschluß auf eine räumliche Verteilung einer Substanz. Wegen der starken regionalen Unterschiede einiger Quell- und Senkenprozesse sowie der Möglichkeit, die globale Verteilung einer Substanz nachzuvollziehen, empfiehlt sich die Mittelung über Unterregionen. Aus dem im vorigen Kapitel Gesagten läßt sich mindestens eine Unterscheidung in Stratosphäre und Troposphäre sowie in NH und SH als sinnvoll erkennen. Diese Aufteilung ist von Class und Ballschmiter für die globale Bilanzierung von Tetrachlorethan verwendet worden [Class und Ballschmiter 1987b]. Einige Massenbilanzierungen teilen die Welt in weitere Boxen auf. So verwenden Wiedmann et al. ein 3-Boxen-Modell [Wiedmann et al. 1994], Wania schlägt unter Aufnahme der Klimazonen sogar ein 9-Boxen-Modell vor [Wania und Mackay 1995]. Mit der Anzahl der Boxen steigt die erforderliche Menge an Eingabedaten und damit auch die Unsicherheit der Modellergebnisse um ein Vielfaches an, was generell die Kehrseite detaillierterer Modelle ist.

Um beispielsweise die Auswirkungen einer Emission in der NH auf die SH abschätzen zu können, lassen sich die Differentialgleichungen einzelner Boxen miteinander verknüpfen. Dazu müssen die Austauschprozesse zwischen den Boxen mathematisch beschrieben werden. Auch hier sind wieder einige Vereinfachungen und Annahmen notwendig. Statt oder zusätzlich zu

Boxen anderer Klimazonen lassen sich auch Boxen anderer Umweltmedien addieren, für die Gleichung 2.20 ebenfalls erfüllt ist, z.B. für ein Kompartiment Ozean, ein Kompartiment See- und Flußwasser, ein Kompartiment Pflanzen etc.. Dies wird in den sogenannten Multimedien-Kompartiment-Modellen (Mackay-Modell) ausgenutzt [Mackay und Paterson 1991]. Derartige Modelle können beliebig kompliziert gestaltet werden, wobei wegen der Anzahl an Modellannahmen und erforderlichen Eingabeparametern steigende Komplexität grundsätzlich nicht gleich steigender Richtigkeit ist, sondern nur die Überprüfbarkeit des Modellansatzes drastisch abnimmt. Wiedmann et al. [Wiedmann et al. 1994] haben mit dem 3-Boxen-Modell der globalen Troposphäre einen Ansatz geliefert, der weitgehend auf nachprüfbaren Messungen beruht und die Zahl der Annahmen minimiert.

2.3. Ökotoxikologie der Troposphäre

In der Diskussion um die Wirkungen von Spurenstoffen in der Atmosphäre haben sich einige Standardbegriffe eingebürgert, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Von der atmosphärischen Lebensdauer war bereits auf Seite 14 die Rede. Hauptfolgen der Emission leichtflüchtiger Verbindungen in die Atmosphäre sind der Eingriff in den Strahlenhaushalt (*Global Warming*) und die Zerstörung stratosphärischen Ozons (*Ozone Depletion*).

2.3.1. Ozone Depletion Potential ODP

Das Ausmaß der Ozonzerstörung, das durch eine bestimmte Substanz verursacht wird, hängt von vielen Einzelfragen ab: wieviel von der Substanz erreicht überhaupt die Stratosphäre, ohne vorher schon abgebaut zu werden? In welcher Höhe findet die Photodissoziation der Substanz statt? Wieviel Halogenatome kann die Substanz freisetzen? Handelt es sich um Chlor, Brom oder Iod?
Das Ozone Depletion Potential ODP wurde als einfacher Maßstab erschaffen, um das Risiko, daß von einer Substanz für die Ozonschicht ausgeht, vergleichen und bewerten zu können. Es ist definiert als die Ozonzerstö-

rung, die von einer bestimmten Menge dieser Substanz verursacht wird, bezogen auf dieselbe Menge an CFC-11:

$$ODP_i = \triangle O_3^i / \triangle O_3^{CFC-11} \tag{2.22}$$

Durch die Normierung auf eine Referenzsubstanz macht man sich zunutze, daß unsichere Randfaktoren aus Klimaschwankungen oder dergleichen herausgemittelt werden, da sie beide Substanzen betreffen. Das ODP wird aus ein- oder zweidimensionalen Modellen gewonnen, die einen stationären Zustand unter Annahme einer gleichmäßigen Emission der betrachteten Substanz berechnen. Das Resultat wird dann über ein Jahr und alle Breitengrade gemittelt, um einen einzigen Wert zu erhalten.

Beispiele der ODP-Berechnung und Prognosemodelle zur Vorhersage der Erholung oder der Zerstörung der Ozonschicht finden sich in [Prather und Watson 1990, WMO 1994, Dowdell et al. 1994, Holmes und Ellis 1996, WMO 1998].

2.3.2. Global Warming Potential GWP

Das Ausmaß, in dem eine Verbindung an der globalen Erwärmung beteiligt ist, wird durch ihre Konzentration bestimmt und durch ihre Fähigkeit, abgehende Strahlung zu absorbieren. Das Global Warming Potential GWP wurde als einfacher Maßstab erschaffen, um das von einzelnen Substanzen ausgehende Risiko vergleichbar quantifizieren und bewerten zu können. Ähnlich wie beim ODP macht man sich wieder den Bezug auf eine Referenzsubstanz zunutze:

$$GWP = \frac{\int_0^{t_f} a_A[A(t)]dt}{\int_0^{t_f} a_R[R(t)]dt} \tag{2.23}$$

Dabei ist t_f die Zeit, über die integriert werden soll: das GWP ist zeitabhängig. a_A ist der Wärmestau, der von 1 kg der Substanz A verursacht wird, [A(t)] ist die zeitliche Abnahme der Konzentration eines Massenpaketes von A in Abhängigkeit der Lebensdauer von A, a_R und [R(t)] sind die entsprechenden Größen der Referenzsubstanz. Als Referenzsubstanz wird für gewöhnlich CO_2 herangezogen. Problematisch bei der Verwendung von

Tabelle 2.2.: ODP von einigen Substanzen nach UNEP / WMO [WMO 1998]

Substanz	*Synonym*	*ODP*
$CFCl_3$	CFC-11	1,0
CF_3Cl	CFC-13	1,0
CF_2Cl_2	CFC-12	0,82
CF_3Br	H1301	12,0
CHF_2Cl	HCFC-22	0,04-0,05
$C_2F_4Cl_2$	CFC-114	0,85
$C_2H_3F_2Cl$	HCFC-142b	0,05-0,066
CH_3Cl		0,2
CF_2BrCl	H1211	5,1
CH_3Br		0,64
$CHFCl_2$	HCFC-21	0,04
$CHFBr_2$	H1102	1,0
$C_2F_3Cl_3$	CFC-113	0,9
$C_2F_4Br_2$	H2402	6,0
$C_2H_3Cl_3$		0,12
CCl_4		1,2

Tabelle 2.3.: GWP von einigen Substanzen nach UNEP / WMO [WMO 1998] bezogen auf CO_2 in konstanter Konzentration

Substanz	*Synonym*	*GWP*		
		20 Jahre	100 Jahre	500 Jahre
$CFCl_3$	CFC-11	5000	4000	1400
CF_3Cl	CFC-13	8100	11700	13600
CF_2Cl_2	CFC-12	7900	8500	4200
CF_3Br	H1301	6200	5600	2200
CHF_2Cl	HCFC-22	4300	1700	520
$C_2F_4Cl_2$	CFC-114	6900	9300	8300
$C_2F_3Cl_3$	CFC-113	5000	5000	2300
$C_2H_3Cl_3$		360	110	35
CCl_4		2000	1400	500
$CHCl_3$		15	5	1
CH_2Cl_2		28	9	3
CF_4		4100	6300	9800
SF_6		16500	24900	36500

CO_2 als Referenzsubstanz ist, daß für Kohlendioxid keine klare Angabe für die atmosphärische Lebensdauer gemacht werden kann. Es wurde daher willkürlich ein Wert von 150 Jahren festgelegt. Aus der Zeitabhängigkeit ergibt sich, daß für eine Substanz mit eher kürzerer Lebensdauer das GWP mit der Zeit abnimmt, wie aus Tabelle 2.3 beispielsweise für $CHCl_3$ ersichtlich. Für Substanzen mit hoher Lebensdauer wie SF_6 steigt es hingegen an.

3. ECD-aktive Verbindungen in der Umwelt

3.1. Definitionen

Durch die verwendete Detektionstechnik des ECD werden alle Verbindungen erfaßt, die sensibel für Elektroneneinfang sind. Dies gilt im besonderen Maße für halogenierte Verbindungen, aber auch für einige weitere Substanzklassen wie beispielsweise die leichtflüchtigen Alkanolester der Salpetersäure (Alkylnitrate) und der salpetrigen Säure (Alkylnitrite), Chinone, Phthalate, Nitroaromate oder einige schwefelhaltige Verbindungen. Daher ist in dieser Arbeit zunächst allgemein von ECD-aktiven Verbindungen die Rede.
Seit Anfang der 70er Jahre das allgemeine Interesse an der Chemie der Umwelt deutlich anstieg, finden regelmäßig Untersuchungen von ECD-aktiven Stoffgruppen in der Troposphäre statt. Erste Messungen von CH_3I, CCl_4 und $CFCl_3$ in den Reinluftgebieten des Atlantischen Ozeans stammen von Lovelock [Lovelock et al. 1973]. Seine Entdeckung, daß anthropogen geglaubte Stoffklassen ubiquitär sind und in überraschend hoher Konzentration vorkommen, hat zusammen mit der fast zugleich erfolgten Erkenntnis, daß halogenierte Substanzen mit langer Lebensdauer die Ozonschicht gefährden können [Molina und Rowland 1974], und daß einige Algen erhebliche Mengen an halogenierten Kohlenwasserstoffen anreichern [Fenical 1974], zu einer immer noch andauernden Debatte über Möglichkeit und Ausmaß der natürlichen Bildung von LHKW und einer Vielzahl von Meßkampagnen geführt, siehe u.a. Sonderheft [Chemosphere 2003].
Es besteht in der Literatur die Tendenz, Substanzen ihrer Herkunft nach als geogen, biogen oder anthropogen zu bezeichnen. Es gibt des weiteren die Möglichkeit einer sekundären Bildung, z.B. durch photochemische Prozesse, aus biogenen oder anthropogenen Vorläuferstoffen. Solche Substanzen werde ich hier ebenfalls als biogen bzw. anthropogen einstufen. Für die theoretischen Möglichkeiten einer sekundären photochemischen

Bildung aus geogenen Vorläuferstoffen oder einer Bildung aus der Metabolisierung von anthropogenen Vorläufern existieren keine für die globale Troposphärenchemie relevanten Beispiele, daher sollen diese Bildungswege hier außer Acht bleiben. Aus den folgenden Erörterungen, die für jede Substanzklasse einzeln durchgeführt werden, ergibt sich die Erkenntnis, daß die Einordnung in eine eindeutige Herkunft und damit die Verwendung von Substanzen als Markerstoffe für die eine oder andere Herkunftsart nicht immer zweifelsfrei möglich ist. Hier eine Aufzählung relevanter Quellen ECD-aktiver Verbindungen, eine detaillierte Vorstellung des aktuellen Literaturstandes für die einzelnen Substanzgruppen folgt im Anschluß.

3.1.1. Anthropogene Emissionen:

Als anthropogene Emissionen gelten Direkteinträge aus dispersiver Anwendung wie bei dem Begasungsmittel CH_3Br, den als Treibmittel verwendeten FCKW oder den als Löschmittel verwendeten Halonen. Teils aufgrund politischer Maßnahmen, die auf der Erkenntnis beruhen, daß das Ausbringen langlebiger halogenierter Substanzen nachteilige Effekte auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre haben kann, teils aufgrund arbeitshygienischer Beweggründe wegen der Giftigkeit beispielsweise von chlorierten Lösungsmitteln, nimmt die Bedeutung des Direkteintrages als Quelle anthropogener Emissionen halogenierter Substanzen ab. Er ist aber immer noch die Erklärung für das Dasein vieler Stoffe, die sich wegen ihrer langen Lebensdauer über Jahrzehnte der dispersiven Nutzung akkumulieren konnten. Neben dem absichtlichen direkten Eintrag spielen auch unbeabsichtigte Emissionen aus industrieller Nutzung sowie die Produktion von LHKW als Nebenprodukte bei der Chlorung von Trink- und Brauchwasser eine Rolle. Bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entstehen in der Gegenwart von Chloriden neben HCl auch LHKW. Als weitaus größte anthropogene Quelle von ECD-aktiven Substanzen gilt derzeit die Verbrennung von Holz bei Hausbrand und bei der Brandrodung; in geringerem Maße entstehen LHKW auch bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

3.1.2. Geogene Emissionen:

Innerhalb von Vulkanen herrschen hohe Drucke und hohe Temperaturen, Bedingungen die zur Bildung reaktiver Spezies führen können, die in der Natur sonst nicht gebildet werden. Auf natürliche Weise ausgelöste Waldbrände sind ebenfalls als eine Art geogener Quelle zu nennen. Von weiteren geogen einzustufenden Quellen für LHKW wie abiotischen Halogenierungsprozessen in Salzmarschen und photochemischen Prozessen in der MBL wird weiter unten die Rede sein.

3.1.3. Biogene Emissionen:

Die Zahl der bekannten von Organismen auf natürliche Art und Weise (will heißen: keine Abbau- oder Anreicherungsvorgänge) gebildeten Substanzen nimmt stetig zu. In allen Formen von Organismen wurden Enzyme entdeckt, die zur Bildung halogenierter Substanzen in der Lage sind, von der primitiven Mikroalge bis hin zum Menschen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk der Wissenschaft derzeit auf marine Algen und terrestrische Pilze, die wegen ihrer großen globalen Verbreitung maßgeblichen Einfluß auf die globale Stoffbilanz ECD-aktiver Verbindungen haben können. Welche Substanzen tatsächlich in welcher Menge gebildet werden und welchem Zweck die halogenierten Stoffe den Organismen, die sie produzieren, dienen, ist noch immer weitgehend unbekannt.

3.2. FCKW und Ersatzstoffe

Wohl die bekannteste Verbindungsklasse unter den ECD-aktiven Verbindungen sind die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW, "Spraygase"). Zu den bedeutendsten Vertretern der FCKW zählen $CFCl_3$ (F11), CF_2Cl_2 (F12), CF_3Cl (F13), $C_2F_3Cl_3$ (F113) und $C_2F_2Cl_4$ (F114) neben vielen anderen mit geringerer Bedeutung. SF_6 wird von der WMO wegen seiner den FCKW recht ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften ebenfalls zu den FCKW gezählt, obwohl es natürlich keine Kohlenstoffverbindung, sondern ein anorganisches Schwefelderivat ist. Es soll daher in diesem Abschnitt mit behandelt werden.
Für keines der FCKW ist eine maßgebliche nicht-anthropogene Quelle be-

kannt. Emissionen durch Vulkane wurden in Erwägung gezogen [Isidorov et al. 1990], es konnte jedoch gezeigt werden, daß zwar geringe Mengen FCKW in magmatischen und solfatarischen Gasen enthalten sind, diese jedoch im globalen Maßstab keine Rolle spielen [Jordan et al. 1999].

Der massive Einsatz von FCKW seit den 1950er Jahren als inerte und ungiftige Treibmittel in Spraydosen und in anderen dispersiven Anwendungen (z.B. Schaumstoffproduktion) führte in Kombination mit ihrer außerordentlichen Resistenz gegenüber atmosphärischen Abbauprozessen in nur zwei Jahrzehnten zu einer Anreicherung über die globale Troposphäre und Stratosphäre. Dies wurde zunächst von der Wissenschaft als willkommenes Instrument zur Verfolgung von Luft- und Wasserströmungen verstanden und ergab in diesen Bereichen viele wertvolle Erkenntnisse, z.B. [Lovelock 1972, Lovelock et al. 1973, Bullister und Weiss 1983, Wallace und Moore 1985, Wallace und Lazier 1988]. So ist das Verhältnis von F11 und F12 noch immer ein beliebtes Merkmal für die Bestimmung des "Alters" von ozeanischen Wassermassen: der Quotient der troposphärischen Gehalte von F11 und F12 hat sich bei kontinuierlichem Anstieg über Jahre hinweg stetig verändert, so daß aus den Konzentrationen dieser beiden Verbindungen in einem Wasserpaket abgeleitet werden kann, wann dieses Paket vermutlich zuletzt Kontakt mit der Oberfläche hatte. Seit Mitte der 70er Jahre ändert sich das Verhältnis der Gehalte von F11 und F12 in der Troposphäre aber kaum noch, so daß zur Bestimmung von Wassermassen jüngeren Alters andere Methoden herangezogen werden müssen. Auch bei sehr alten Wassermassen versagt die Methode, da F11 und F12 erst seit den 50er Jahren in messbaren Konzentrationen in das Wasser haben gelangen können.

Es gibt zwei vorherrschende Abbauprozesse im Kompartiment Atmosphäre: Oxidation durch OH-Radikale und Photolyse. Die FCKW haben keine C-H-Bindung mehr, die C-X-Bindung ist gegenüber der Reaktion mit OH-Radikalen inert. Der photolytische Abbau in der Troposphäre ist noch zu schwach, so daß die Verbindungen lange genug in der Troposphäre bleiben, um schließlich über Austauschprozesse die Tropopause penetrieren können. In der Stratosphäre nimmt die Photolyse durch die mit der Höhe zunehmende Intensität und Energie der Sonnenstrahlung zu. Die Empfindlichkeit der C-X-Bindung gegenüber der Photolyse nimmt

dabei in Richtung F < Cl < Br < I zu. Den Zusammenhang zwischen zunehmender Stabilität gegenüber der Photolyse bei zunehmender Anzahl von Fluoratomen im Molekül zeigen sehr schön die Höhenprofile der stratosphärischen Gehalte verschiedener LHKW und FCKW, die von Fabian et al. aufgenommen wurden [Fabian et al. 1996].

Seit dem stufenweisen Verbot der Anwendung und der Produktion von FCKW im Abkommen von Montreal sind die Produktionsvolumina und damit die Einträge in die Troposphäre rückläufig. Dies drückt sich auch meßbar in den Zuwachsraten der troposphärischen Gehalte der FCKW aus, die seit Beginn der 1990er Jahre abnehmen, siehe auch Tabellen der gemessenen atmosphärischen Gehalte auf S. 590 [Simmonds et al. 1993, Elkins et al. 1993, Cunnold et al. 1994, Kaye et al. 1994, Rowland et al. 1994]. Simmonds et al. können bei ihrer Langzeitmessung in Mace Head, Irland, von 1994 an eine negative Wachstumsrate der Konzentration von F11 und F113 feststellen [Simmonds et al. 1996], d.h. der Gehalt von FCKW geht bereits merklich zurück. Durch die Messungen von Montzka et al. wird dies bestätigt, allerdings, so berichten die Autoren, war F12 1996 immer noch ansteigend [Montzka et al. 1996].

Um einen schnellen Ausstieg aus der Verwendung der FCKW zu ermöglichen, verständigte man sich zunächst auf sogenannte "leichte" FCKW, die nicht perhalogenierten HCFC (Hydrogen containing Chloro-Fluoro-Carbon), als atmosphärisch leichter abbaubare Ersatzstoffe. Als wichtigste HCFC sind zu nennen: $CHClF_2$ (HCFC-22), CF_3CHCl_2 (HCFC-123), CF_3CHClF (HCFC-124), CCl_2FCH_3 (HCFC-141b) und $CClF_2CH_3$ (HCFC-142b). Nach dem Abkommen von Montreal ist auch die Verwendung dieser Verbindungen einer zeitlichen Begrenzung unterworfen: 2004 soll mit der Abschaffung begonnen werden, ab 2020 gilt ein endgültiges Verwendungsverbot. Anfang der 1990er Jahre nahmen die HCFC mit dem Verbot der FCKW an wirtschaftlicher Bedeutung zu, womit auch ihr Produktionsvolumen deutlich anstieg. Wie zuvor die FCKW werden die HCFC im industriellem Maßstab in Kühl- und Klimaanlagen und als Treibmittel für Schäume eingesetzt. Sidebottom et al. dokumentieren einen drastischen Zuwachs der globalen Emissionen von FCKW-Ersatzstoffen in der ersten Hälfte der 1990er Jahre [Sidebottom und Franklin 1996]:

3. ECD-aktive Verbindungen

Verbindung	[kt/a]	1990	1991	1992	1993	1994
CHClF2	HCFC-22	195	204	215	213	219
CCl2FCH3	HCFC-141b	0	0,3	3,1	11,3	23,1
CClF2CH3	HCFC-142b	5,2	8,1	10,1	11,6	11,9

Für HCFC-123 und HCFC-124 liegen keine verläßlichen Daten vor, die produzierte Menge liegt jedoch wegen der geringeren Bedeutung dieser Verbindungen mit Sicherheit unter den anderen Emissionsraten [Sidebottom und Franklin 1996]. Messungen zeigen einen steilen Anstieg der Gehalte dieser beiden Verbindungen seit Anfang der neunziger Jahre [Montzka et al. 1996, Simmonds et al. 1998b].

HFCs enthalten keine Chloratome. Ihr ODP ist daher praktisch null, so daß sie keine Gefährdung für die Ozonschicht darstellen. Sie besitzen aber ein bedeutsames Treibhauspotential. HFCs sind gewöhnlich nicht ECD-aktiv und finden daher in dieser Arbeit keine Berücksichtigung, mit einer Ausnahme: SF_6. Schwefelhexafluorid ist neben CF_4 das stabilste Gas in der Atmosphäre. Seine atmosphärische Lebensdauer wird zu 1937±432 [Patra et al. 1997] bzw. 3200 [Ravishankara et al. 1993] Jahren abgeschätzt. Es wird nahezu überhaupt nicht in der Troposphäre abgebaut und seine Abnahme durch Photolyse innerhalb der Stratosphäre ist ebenfalls gering, wie Messungen belegen [Patra et al. 1997]. Hauptverlustprozeß für SF_6 ist offenbar erst die Photolyse durch harte Strahlung und Elektroneneinfangreaktion in der Mesosphäre [Ravishankara et al. 1993]. SF_6 ist nahezu ausschließlich anthropogen. Es wird produziert und findet Einsatz als Isolationsmittel in elektrischen Anlagen mit hoher Spannung, wie z.B. Transistoren, aus denen das leichtflüchtige Gas durch Lecks entkommen kann. Der atmosphärische Gehalt von SF_6 ist stetig ansteigend. SF_6 ist ein potentes Treibhausgas, jedoch besteht durch die noch verschwindend geringe Konzentration verglichen mit atmosphärischem Methan oder Kohlendioxid bisher keine Gefahr eines Wärmestaus durch SF_6. Ein geringes natürliches Vorkommen von SF_6 wurde in Fluoriten und Graniten gemessen: es entsteht vermutlich durch eine Reaktion organischer Materie mit molekularem Fluor, das aus α-Strahlung aus Uran und Thorium, die auf Fluorit-Gitter trifft, entstehen könnte. Das Ausmaß dieser Quelle entspricht jedoch allenfalls etwa 0,001% des jährlichen anthropogenen Ein-

trags und ist damit unerheblich [Harnisch und Eisenhauer 1998].

Wegen der guten Meßbarkeit im ECD und seiner Inertheit wird SF_6 gerne als atmosphärische Markersubstanz zur Messung von Strömungen verwendet und wird hierfür gelegentlich auch absichtlich in die Umwelt entlassen [Hall und Waugh 1998].

3.3. Halone

Zu den klassischen Halonen zählen CF_2BrCl (H-1211), CF_3Br (H-1301) und $C_2F_4Br_2$ (H-2402), allesamt perhalogenierte Methane bzw. Ethane. Sie finden hauptsächlich Verwendung als Lösch- oder Kühlmittel und finden beim Einsatz in der Brandbekämpfung oder durch unsachgemäßen Austausch und Entsorgung ihren Weg in die Umwelt. Bromhaltige Gase sind 100mal effektiver bei der katalytischen Zerstörung von Ozon in der Stratosphäre als FCKW [Wofsy et al. 1975, Yung et al. 1980] und sind daher gleichzeitig mit den FCKW in das kritische Augenmerk der WMO und der Politik geraten: ein Verbot besteht seit dem 1. Januar 1994. Ähnlich wie bei den FCKW wurde die Abschaffung der Halone im Abkommen von Montreal vereinbart, und auch für die Halone wird über die Schaffung wasserstoffhaltiger Ersatzstoffe nachgedacht, die durch einen rascheren Abbau in der Troposphäre von geringerer Gefahr für die Ozonschicht sein sollen.

Die Zuwachsraten der Halone in der Troposphäre sind durch die Maßnahmen im Zuge des Montreal-Abkommens rückläufig, wie in Langzeitbeobachtungen von H-1211 und H-1301 gezeigt werden konnte [Butler et al. 1992, Montzka et al. 1996]: die Rate für H-1301 ist von 1987 bis 1992 von 0,29 auf 0,19 pptv/a gefallen, 1996 betrug sie nur noch 0,044 [Butler et al. 1998]. Die Rate für H-1211 blieb im selben Zeitraum einigermaßen konstant bei 0,07 pptv/a - die Daten für H1211 sind etwas unsicherer wegen der ungleichmäßigeren globalen Verteilung bedingt durch den hauptsächlichen Einsatz in mobilen Feuerlöschgeräten. Schauffler et al. kommen bei einer Studie über dem Pazifik zu ähnlichen Ergebnissen wie Butler et al., jedoch geben die Autoren keine Zuwachsrate an, da diese im Bereich der Messungenauigkeit liegt. Einen Interhemisphären-Ratio gibt es für H-1211 und H-1301 praktisch nicht: die Gehalte der Halone sind

ausgeglichen [Schauffler et al. 1999].

Neben den beiden bedeutenden Methan-Halonen wird noch das Ethan-Derivat H-2402 in nennenswerten Mengen produziert. Sein Anwendungsbereich liegt hauptsächlich in Japan und auf dem Gebiet der ehemaligen UdSSR [McCulloch 1992]. Die jährliche Zuwachsrate für H-2402 ist 0,009 pptv/a [Butler et al. 1998].

Halone machen momentan etwa ein Drittel des Bromgehaltes in der Stratosphäre aus [Butler et al. 1998]. In einer Pressemitteilung vom 15. September 2001 warnt die UNEP vor neuen Halon-Alternativ-Stoffen, die formal nicht unter das Abkommen von Montreal fallen und zumindest das Potential haben, unter gewissen Bedingungen und bei genügend produzierter Quantität, die Erholung der stratosphärischen Ozonschicht maßgeblich zu verzögern. Als bedeutendste dieser Ersatzstoffe werden genannt: Hexachlorbutadien, n-Propylbromid, 6-Brom-2-methoxynaphtalin und Halon-1202 (Dibromdifluormethan). Die ersten beiden Substanzen gehören in die Substanzklassen der chlorierten LHKW bzw. bromierten LHKW und werden dort diskutiert. Das Naphtalin dürfte als mittelflüchtige Substanz für die Chemie der globalen Troposphäre keine Rolle spielen, sondern eher von regionaler Bedeutung oder für die Anreicherung in der Biosphäre von Interesse sein. Über Dibromdifluormethan ist in der Literatur bisher nichts bekannt.

3.4. Chlorierte LHKW

In diesem Abschnitt werden die ausschließlich chlorhaltigen LHKW diskutiert, gemischthalogenierte Verbindungen werden in den anderen Abschnitten behandelt. Chlorierte LHKW wurden ähnlich den FCKW über Jahrzehnte hinweg für stark disperse Anwendungen produziert; so dienten sie lange Zeit als potente und reaktionsträge Lösungsmittel in der Reinigung von Textilien, Metallen und Halbleiterplatinen. Sekundärer Eintrag erfolgt durch Bildung bei Wasserchlorung und durch Abwässer aus der Chlorbleiche in der Papierindustrie. Die Emission aus direkter Verwendung ist durch zunehmende Abschaffung chlorierter Lösungsmittel immer

weniger von Bedeutung. Sekundäre Einträge können für chlorierte LHKW dagegen im regionalen Bereich große Bedeutung haben. So sind die Flüsse Scheldt und Elbe Quellen für LHKW [Dyrssen et al. 1990, Dewulf et al. 1998a, Dewulf et al. 1998b].

Die Abschaffung chlorierter Lösungsmittel ist weniger ökotoxikologisch als toxikologisch motiviert, da fast alle chlorierten LHKW starke Lebergifte sind und sich in Fettgewebe anreichern können. Die Gefahr für die Stratosphäre durch chlorierte Lösungsmittel wird von der WMO grundsätzlich als gering eingestuft, wenn die globalen Emissionen nicht bemerkenswert ansteigen [WMO 1994]. Insbesondere die ungesättigten Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen stellen eine geringe Gefahr für die Stratosphäre dar, da sie, sollten sie überhaupt in die Stratosphäre vordringen was ja aufgrund der geringen Lebensdauer der beiden Substanzen unwahrscheinlich ist, dort nahezu quantitativ in Phosgen umgewandelt werden. Phosgen ist in der Stratosphäre hinreichend stabil, um wieder in die Troposphäre zurück zu diffundieren, wo es durch Hydrolyse leicht zerstört wird [WMO 1994]. Es gibt Hinweise auf Baumerkrankungen durch chlorierte Verbindungen und deren Beteiligung am Phänomen des Waldsterbens [Frank und Frank 1985, Frank und Frank 1986, Frank und Frank 1988a]: chlorierte Stoffe können die lipophile oberste Blattschicht durchdringen und sich darunter anreichern. Über die Aktivierung durch Licht, so wird vermutet, können reaktive Verbindungen entstehen, die das Blattgewebe angreifen und ausbleichen.

Chlorierte LHKW gelten als eindeutige Indikatoren für die anthropogene Beeinflussung von Luftmassen. So kann aus der Veränderung des Verhältnisses der Gehalte von Trichlorethen und Perchlorethen, unter der Voraussetzung, daß sie aus gemeinsamen Quellen stammen und ihre Emissionsraten näherungsweise konstant sind, daraus geschlossen werden, wann die beprobte Luftmasse zuletzt Regionen mit starker anthropogener Belastung überquert hat. In den letzten Jahren haben sich jedoch viele Indizien ergeben, die eine rein anthropogene Herkunft chlorierter LHKW in Frage stellen, wie weiter unten für die einzelnen Substanzen erörtert wird.

Zu den bedeutendsten chlorierten LHKW gehören Chlormethan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan (Methyl-

chloroform), 1,2-Dichlorethan sowie Tetra-, Penta- und Hexachlorethan. Unter den ungesättigten Verbindungen haben Trichlorethen (TRI) und Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PER) die mit Abstand größte Bedeutung. Das für die Kunststoffindustrie in großen Mengen hergestellte Vinylchlorid ist von geringerer Bedeutung für die globale Atmosphärenchemie.

3.4.1. Chlormethan

Von allen chlorierten LHKW weist Chlormethan mit rund 500 pptv den höchsten Gehalt in der Troposphäre auf. Da Chlormethan nicht in großem Maßstab industriell produziert wird, muß eine maßgebliche andere Quelle für die Bildung chlorierter organischer Verbindungen existieren. Die hohen Gehalte von Chlormethan wurden erst 1974 von Grimsrud und Rasmussen sowie von Lovelock entdeckt. Grimsrud und Rasmussen untersuchten Luftproben im ländlichen Nordwesten der USA systematisch nach chlorierten Kohlenwasserstoffen [Grimsrud und Rasmussen 1975]. Lovelock fand Chlormethan neben Brommethan und Iodmethan in Luft und Wasser vor der Küste Südenglands [Lovelock 1975]. Chlormethan korrelierte stärker mit marinen Luftströmungen als mit terrestrischen. Lovelock postulierte daraufhin einen starken natürlichen Hintergrund von halogenierten Methanen, der insbesondere bei Chlormethan für einen Transport bis in die Stratosphäre ausreichen könnte. Chlormethan müßte nach Lovelock damit eine maßgebliche Rolle in der natürlichen Regulierung der stratosphärischen Ozonkonzentration spielen [Lovelock 1975]. Cox et al. bestimmten 1976 die Reaktivität chlorierter LHKW, darunter die von Chlormethan, mit OH-Radikalen und schätzten die globale OH-Radikalkonzentration über die Massenbilanz von Methan ab. Dadurch kamen sie auf einen Eintrag aus unbekannter Quelle im Bereich mehrerer Megatonnen im Jahr [Cox et al. 1976]. Eine photochemische Bildung von Chlormethan aus Methan und Chloratomen kann als unwahrscheinlich gelten, da selbst bei genügend hohem Chlorangebot - beispielsweise aus Photolyse von CCl_4 - die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion

$$CH_3 \cdot + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 \cdot + M \tag{3.1}$$

weit überwiegt [Graedel und Allara 1976]. Die Suche nach der unbekannten Quelle für Chlormethan lieferte zunächst Hinweise auf

die Bildung in Ozeanen, möglicherweise als Stoffwechselprodukt von Mikroalgen [Singh et al. 1979, Cicerone 1981, Singh et al. 1983a, Rasmussen et al. 1980, Tait et al. 1994]. Zafiriou und Grimsrud und Rasmussen regen eine Bildung aus Iodmethan über nukleophile Substitution von Iod durch Chlorid in Seewasser als Quelle für ozeanisches Chlormethan an [Zafiriou 1975, Grimsrud und Rasmussen 1975]. Die höhere Affinität von Chlorid zu Kohlenstoff und das Überangebot von Chloridionen im Seewasser sollte grundsätzlich zu einem Umsatz einer großen Menge von Iodmethan zu Chlormethan führen [Zafiriou 1975]. Gegen diese These sprechen die Erkenntnisse von Singh et al., die zwar eine starke Korrelation zwischen Chlormethan und Brommethan, jedoch keine Korrelation zu Iodmethan herstellen konnten: in bioaktiven Gewässern des Ostpazifik fanden sie Übersättigung aller Methylhalogenide, jedoch existierten große Methylchloridgehalte neben kleinen Iodmethangehalten und umgekehrt [Singh et al. 1983a].

Als weitere vermutliche Quelle liegt die Bildung aus biogenem, in großen Mengen in der MBL vorkommendem Dimethylsulfid (DMS) nahe. Bei Messungen in der Labrador-See wurden zwar erhöhte Chlormethan-Gehalte in der MBL von bis zu 870 pptv gefunden, jedoch war das Oberflächenwasser untersättigt: die Bildung von Chlormethan fand hier nicht im Wasser statt, sondern eher darüber. Es liegt dann nahe, eine Bildung aus einem marinen Vorläuferstoff anzunehmen. Tatsächlich wurde eine Reaktion von Chloratomen, die in freier Form in der MBL vorkommen (siehe Kapitel 5.1) mit DMS postuliert, bei der sich zunächst Chlor an DMS addiert. Die weiteren Folgereaktionen sind unbekannt, können aber zur Abspaltung von Chlormethan führen [Stickel et al. 1992]. In einer Gasphasen-Simulation stellten Langer et al. zwar die Bildung von Chlormethan aus DMS fest, jedoch erreicht die Abschätzung der Quellstärke dieses Bildungspfades aus der Reaktionsrate und dem maximalen DMS-Gehalt der MBL allenfalls 2% der jährlich emittierten Menge an Chlormethan, die für den Ausgleich des Chlormethanbudgets nötig wäre [Langer et al. 1996].

Gibt es wirklich eine große ozeanische Quelle für CH_3Cl? Während Tait et al. die erwartete Quellstärke der Ozeane für Chlormethan bereits nach

unten korrigieren mußten [Tait et al. 1994], kommt eine ausführliche Untersuchung unter Berücksichtigung der Sättigungscharakteristik von Chlormethan in Seewasser gegenüber der MBL in weiten Teilen des Pazifik und Atlantik gar zu dem Schluß, daß allenfalls 5-12 Prozent des troposphärischen Chlormethans aus den Ozeanen stammen können [Moore et al. 1996a]. Moore et al. stellten bei ihrer Studie außerdem eine fehlende Korrelation zu Chlorophyll α fest. CH_3Cl korreliert eher mit der Temperatur des Oberflächenwassers.

Eine erhebliche Menge des atmosphärischen Chlormethans stammt tatsächlich aus einer anthropogenen Quelle: der Verbrennung von Biomasse, wie sie in den Regenwäldern im Pazifik und in Amazonien sowie in den Savannen Afrikas zur Gewinnung von Acker- oder Weideland betrieben wird. Während die Bilanz für CO_2 bei solchen Verbrennungen durch nachwachsende Pflanzen zum Teil ausgeglichen wird, stellt die unvollständige Verbrennung von Pflanzen für viele klimarelevante Spurenstoffe eine maßgebliche Quelle dar, wie z.B. den ansonsten in den mittleren Breiten nur wenig anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen sowie CO, COS und NO_x [Crutzen und Andreae 1990]. Das Ausmaß der globalen Verbrennung von Biomassse und damit die Menge an emittiertem Chlormethan sind nur ungenau einschätzbar. In einer Studie von 1979 gingen Crutzen et al. noch von einer Größenordnung weniger Chlormethan aus der Verbrennung aus als nötig wäre um die atmosphärischen Gehalte bei gegebener Abbaurate durch OH-Radikale zu erklären und postulierten daraufhin eine bedeutende marine Quelle [Crutzen et al. 1979]. Crutzen und Andreae revidieren diese Ansicht 1990 und schätzen ab, daß die Verbrennung von Biomasse 25% bis 100% der Gesamtmenge des jährlich emittierten Chlormethans ausmachen kann. Auf ähnliche Ergebnisse kommen Rudolph et al. [Rudolph et al. 1995]. Weitere Messungen von Savannenfeuern im südlichen Afrika weisen auf signifikante Bildung von Chlormethan hin [Andreae et al. 1996]. Die Untersuchung der Reaktionsmechanismen in der Flamme und der Entstehung unterschiedlicher Produktmuster bei unterschiedlichem Brennmaterial [Reinhardt und Ward 1995] lieferte wertvolle Werkzeuge für die weitere Abschätzung der Bildung von Chlormethan aus der globalen Biomasse-Verbrennung. Eine

umfassende Zusammenstellung und Bewertung der bisherigen Ergebnisse der Biomasse-Verbrennung unter Berücksichtigung von neun verschiedenen Verbrennungsformen (Savannenfeuer, Waldbrand, "Slash and Burn" etc.) kommt auf 640 Gg/a Emission von Chlormethan aus dieser Quelle [Lobert et al. 1999].

Die bisher umfangreichste Studie zur Emission von Chlormethan aus Industrieländern stammt von McCulloch et al.; demzufolge entstehen global jährlich etwa 0,075 Tg aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, 0,032 Tg aus der Müllverbrennung und weitere 0,007 Tg durch den Beitrag von Punktquellen aus der industriellen Verwendung [McCulloch et al. 1999].

Innerhalb des *Reactive Chlorine Emission Inventory* (RCEI) faßten mehrere Arbeitsgruppen das bisher vorhandene Wissen zu Quellen und Senken chlorierter Verbindungen in der Troposphäre zusammen [Keene et al. 1999]. Für Chlormethan kamen sie dabei zu dem Ergebnis, daß bekannte anthropogene Quellen - inklusive der Verbrennung von Biomassse – und bekannte natürliche Quellen sich in etwa die Waage halten. Mithin ist Chlormethan nicht als überwiegend natürliche Verbindung zu betrachten. Die ozeanische Quelle für Chlormethan wurde im Rahmen des RCEI auf 460 Gg Chloräquivalente pro Jahr beziffert [Khalil et al. 1999]. Seit längerer Zeit ist die Bildung von Chlormethan durch Pilze bekannt [Watling und Harper 1998]. Diese Quelle wurde hier zum ersten Mal in einer umfassenden Massenbilanz berücksichtigt, die Autoren kommen dabei auf einen Mittelwert von 100 Gg Cl/a bei einer erheblichen Schwankung zwischen 30 und 330 Gg Cl/a [Khalil et al. 1999]. Als bekannte Senken für Chlormethan wurden Ozeane und Böden ausgewertet neben der Zerstörung durch OH-Radikale und zu einem geringen Teil der Übergang mit anschließender Photolyse in die Stratosphäre. Insgesamt ergibt sich eine starke Imbalanz: die Senken überwiegen die bekannten Quellen um das doppelte. Zur Erklärung führen die Autoren drei Möglichkeiten an:

- Überschätzung von einer oder mehrerer der Senken: Ein guter Teil der Unsicherheit im Chlormethan Budget kann von der nicht sehr gut

bekannten Temperaturabhängigkeit der Rate der OH-Abbaureaktion herrühren.

- unbekannte Quellen: die Chlormethan-Emissionen terrestrischer Pflanzen sind bisher kaum erforscht. Die Massenbilanz weist darauf hin, daß eine unbekannte Quelle, wenn sie existiert, mit großer Sicherheit in den Subtropen und Tropen (Bereich zwischen 30° N und 30°S) zu suchen ist.

- Unterschätzung der bekannten Emissionen.

Die Abbildung 3.1 veranschaulicht deutlich eine Diskrepanz zwischen Quellen und Senken vor allem in den Tropen (besonders Starker Abbau durch OH, der sich aber nicht wie erwartet in den gemessenen Konzentrationen widerspiegelt). In nördlichen Breiten um 60° werden dagegen die geringsten Werte für Chlormethan gemessen [Blake et al. 1997, Blake et al. 1999]. Hier ist auch der Ozean untersättigt [Moore et al. 1996a]. Offenbar konzentrieren sich Quellen *und* Senken im subtropischen bis tropischen Bereich. Ein weiterer Hinweis für eine mögliche Bildung größerer Mengen Chlormethan in den Tropen ist die Beobachtung im äquatorialen Pazifik, daß kaum eine Abnahme des Chlormethangehalts über die ITCZ hinweg erfolgt [Atlas et al. 1993]. Neuere Untersuchungen liefern Hinweise auf eine terrestrische Quelle für Chlormethan in den Tropen [Khalil et al. 1999, Yokouchi et al. 2000]. So korrelierte der Chlormethangehalt in Luftproben mit dem von biogenen Kohlenwasserstoffen. Spitzenwerte im Chlormethangehalt konnten in Luftmassen aus der Gegend tropischer Inseln festgestellt werden. Eine starke Produktion in Gegenden um den Äquator könnte nach Ansicht von Yokouchi et al. die beobachteten Massenbilanzen erklären, die auf eine ungewöhnliche Kombination von biogener terrestrischer Bildung und einer ausgeglichenen Verteilung zwischen Nord- und Südhemisphäre hindeuten. Hohe Gehalte von CH_3Cl in den Tropen wurden schon früher auch von anderen berichtet [Rasmussen et al. 1980, Atlas et al. 1993]. Rasmussen et al. maßen den Werten seinerzeit wegen fehlender Signifikanz zunächst keine Bedeutung bei. Keine höheren Gehalte in den Tropen wurden von Moore et al. sowie Koppmann et al. berichtet [Moore et al. 1996a, Koppmann et al. 1993]; diese Gruppen beziehen sich aber auf Messungen im Atlantik, was darauf

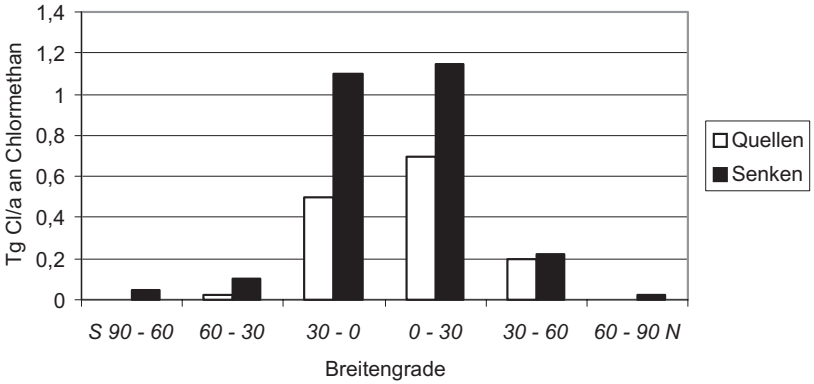


Abbildung 3.1.: Meridionale Verteilung bekannter Quellen und Senken für Chlormethan nach [Keene et al. 1999]

hindeutet, daß die Verhältnisse in Atlantik und Pazifik durch die unterschiedliche Geographie verschieden gelagert sind.

Die Chlormethan-Emission von tropischen Pflanzen wurde kürzlich von Yokouchi et al. untersucht [Yokouchi et al. 2002]. Sie stellten fest, daß die Gehalte aller Methylhalogenide in einem Gewächshaus mit tropischen Regenwaldgewächsen relativ zur Aussenluft erhöht waren. Besonders galt dies für Chlormethan, so daß die Autoren davon ausgehen, daß die tropischen Pflanzen Methylhalogenide *de novo* produzieren. Die nähere Untersuchung von Boden und Pflanzenarten führte zur Erkenntnis, daß der Löwenanteil der Chlormethanproduktion auf das Konto dreier Farne (*Marattiaceae*, *Cyatheaceae*, *Dicksoniaceae*) und einer in südostasiatischen Regenwäldern weit verbreiteten Pflanzenart gehen (*Dipterocarpaceae*). Der Boden im Gewächshaus erwies sich eher als eine kleine Senke - damit kann ausgeschlossen werden, daß holzabbauende Pilze für die Chlormethanproduktion im Gewächshaus verantwortlich sind. Die Autoren schlußfolgern aus den gemessenen Raten im Gewächshaus, daß der globale Fluß von tropischen Pflanzen im Bereich von fast einem Tg pro Jahr liegen kann und

somit einen großen Teil des unbekannten Chlormethans in der Atmosphäre ausmachen würde. Aus der Verwandtschaft der untersuchten Pflanzen mit den Farnwäldern aus der Karbonzeit folgern Sie, daß es große Mengen Chlormethan in einer frühzeitlichen Atmosphäre gegeben haben muß.

Rhew et al. fanden eine natürliche Bildung von Chlor- und Brommethan in Salzmarschen (jedoch keine Bildung von Iodmethan) [Rhew et al. 2000]. Aus den Messungen schätzen sie den globalen Anteil von Brommethan und Chlormethan aus Salzmarschen und Mangrovenwäldern auf mindestens 10% des Gesamteintrages ein. Dabei war die Bildung beider Halomethane linear miteinander korreliert, sie unterliegen folglich demselben Bildungsmechanismus. Der Mechanismus bevorzugt die Bildung von Brommethan, weil das natürliche Verhältnis von 650 von Chlorid zu Bromid in den untersuchten Böden auf 17 ± 14 schrumpft. Die Beobachtung von Rhew et al. wird durch Keppler et al. bestätigt, die in küstennahen Salzmarschen eine Anreicherung von Chlormethan in Luft gegenüber der Umgebungsluft um den Faktor 50 feststellten [Keppler et al. 2002]. Über Waldböden und Mooren stellten Keppler et al. eine Anreicherung um einen Faktor 4 fest.

Auch Vulkanismus wurde als direkte Quelle für Chlormethan und andere LHKW in Betracht gezogen [Rasmussen et al. 1980]. Eine Studie unter Beachtung der thermodynamischen Bedingungen bei verschiedenen bekannten Vulkanausbrüchen führte zu der Erkenntnis, das zwar große Mengen HF und HCl entstehen, die bei explosiven Ausbrüchen bis in die Stratosphäre gelangen können, daß aber andere Substanzen nur in verschwindend geringer Menge gebildet werden können [Symonds et al. 1988]. Die bei Vulkanausbrüchen gemessenen CH_3Cl-Anteile in Gasproben lassen sich nach Symonds et al. plausibel auf die Verbrennung von Vegetation zurückführen. Jordan et al. maßen dagegen neben anderen organischen Verbindungen 3 fluorierte, 108 chlorierte, 33 bromierte und 4 iodierte Verbindungen in magmatischen und fumarolischen Gasen. Die höchsten Konzentrationen zeigten chlorierte Methane, Vinylchlorid, Allylchlorid und Chlorbenzol. Die Autoren zitieren Erkenntnisse über größere Methanfelder unterhalb von Vulkanen und vergleichen das Produktspektrum mit dem aus der chemischen Industrie von der Thermolyse von Methan bekannten. Im allgemeinen waren die gemessenen Gehalte der vulkanischen Gase

jedoch niedriger als die der jeweils gemessenen atmosphärischen Hintergrundkonzentration, so daß Vulkanismus als bedeutende Quelle für LHKW grundsätzlich ausgeschlossen werden kann [Jordan et al. 1999].

3.4.2. Dichlormethan

Über Dichlormethan ist in der Literatur verglichen mit den anderen chlorierten Methanen wenig berichtet worden. Es existieren nur wenige Berichte über Messungen von Dichlormethan in Luft und Wasser fernab menschlicher Einflußgebiete, darunter: [Singh et al. 1983b]. Darin stellen die Autoren einen Gradienten zwischen NH und SH von 1,8 fest und stufen Dichlormethan "ähnlich Chloroform" als reaktive anthropogene Verbindung ein. Wegen der chemischen Ähnlichkeiten von Dichlormethan und Chloroform werden die beiden Verbindungen sich in ihren Quellen und Senken ähneln. Allerdings hat die Verbrennung von Biomasse einen wesentlich größeren Einfluß auf die Massenbilanz von Dichlormethan als auf die von Chloroform. In einer Abschätzung zur Entstehung von Dichlormethan aus Biomasse-Verbrennung geben Rudolph et al. eine globale Emission aus dieser Quelle von 32-118 Gg/a, im Mittel 70 Gg/a an [Rudolph et al. 1995]. Dies entspricht zwischen 5 und 25%, in der besten Abschätzung 10% der globalen Gesamtemission, die zum Ausgleich des CH_2Cl_2-Budgets erforderlich ist. Lobert et al. geben im Rahmen des RCEI nur 49 Gg/a an [Lobert et al. 1999]. Eine Abschätzung aller weltweiten anthropogenen Emissionen findet sich in [McCulloch et al. 1999]. Basierend auf Verkaufs- und Bevölkerungszahlen kommen die Autoren auf eine globale anthropogene Emission von 583 Gg/a.

Singh et al. fanden eine leichte Übersättigung von Seewasser mit CH_2Cl_2 im Ostpazifik, gleichzeitig mit einer hohen Übersättigung an Chloroform [Singh et al. 1983b]. Dies deutet auf gemeinsame marine Quellen hin.

Die Autoren des RCEI sehen Parallelen zwischen der Massenbilanz von Dichlormethan und denen von Trichlorethen und Tetrachlorethen: auch Dichlormethan weist stärkere Gehalte in der NH auf (40 pptv gegenüber 17 pptv) und gilt als Verbindung mit starken anthropogenen Quellen [Keene

ET AL. 1999]. Insgesamt fehlen aber etwa 42% zum Ausgleich der Senken in der Massenbilanz. Etwa 25% davon könnten aus einer natürlichen ozeanischen Quelle stammen [KEENE ET AL. 1999]. Eine terrestrische Quelle für CH_2Cl_2 ist bisher nicht bekannt.

3.4.3. Chloroform

Chloroform ist ein klassisches Lösungsmittel, das in der chemischen Industrie lange Zeit in vielen Anwendungsbereichen beliebt war. Dennoch ist sein Vorkommen zu einem großen Teil natürlich bedingt, wie eine Studie von Khalil et al. 1983 zeigen konnte [KHALIL ET AL. 1983]. Aus Messungen von Chloroform im Wasser und in der Luft über Ozeanen berechneten die Autoren eine mögliche ozeanische Quellstärke von 0,35 Tg/a, während sie die anthropogene Quellstärke zu etwa 0,25 Tg/a abschätzten. Damit erklärt sich der etwas ungewöhnliche Nord-Süd-Verlauf der Chloroformgehalte, der ein für anthropogene Verbindungen typisches Maximalniveau oberhalb des 30. Breitengrades aufweist und nach Süden hin stark abfällt, jedoch nicht so stark, wie dies von einer kurzlebigen, rein anthropogenen Verbindung zu erwarten wäre: die Autoren ermitteln einen Interhemisphärenratio von 1,6 [KHALIL UND RASMUSSEN 1984A]. Die stärkste Übersättigung von Chloroform im Ozean konnte in den Tropen festgestellt werden. Ungewöhnlich hohe Werte an Chloroform wurden zuvor schon in Küstengewässern festgestellt, wobei die Autoren dies zunächst der anthropogenen Verunreinigung zuschrieben [SINGH ET AL. 1977A, SINGH ET AL. 1977B]. Auch in algenreichen küstennahen Gewässern der Nordsee lassen sich erhöhte Chloroformgehalte feststellen [DEWULF ET AL. 1998A], ebenso in den Gebieten mit einer hohen Primärproduktion vor Westafrika und in einem Korallenriff der Malediven [CLASS UND BALLSCHMITER 1987A].

Eine regional sehr eng begrenzte Rolle spielen Emissionen von Chloroform und anderen chlorierten Verbindungen aus der Bleiche von Papier [FOGELQVIST ET AL. 1982, ABRAHAMSSON UND KLICK 1989, DEWULF ET AL. 1998B, DEWULF ET AL. 1998B]. $CHCl_3$ wurde als Tracer für Gewässern aus Papierbleiche in küstennahen Gewässern verwendet [FOGELQVIST ET AL. 1982, FOGELQVIST UND KRYSELL 1986]. Aucott et al. berechnen

die globale Quellenstärke für Chloroform aus der Papierindustrie zu 30±8 Gg/a, aus der Wasserchlorung zu 13±5 Gg/a [Aucott et al. 1999]. Weitere kleinere Quellen beziffern Aucott et al. mit 13±5 Gg/a.

Die Verbrennung von Biomasse ist nur eine geringe Quelle für $CHCl_3$: 1,8 Gg/a werden durch die Arbeitsgruppen des RCEI dafür veranschlagt [Lobert et al. 1999], das sind weniger als 2% der bekannten Quellen.

Erhöhte Gehalte von Chloroform sind in der Luft über Waldböden gefunden worden: eine 4fache bis 600fache Anreicherung gegenüber der Umgebungsluft wird berichtet [Frank et al. 1989]. Alle anderen LHKW, insbesondere CCl_4, Trichlorethen und Dichlormethan, zeigten Waldboden-Werte wie normale atmosphärische Werte. Teilweise treten die $CHCl_3$-Spitzenwerte in Gegenden mit stark erkranktem Waldbestand auf, daher vermuten Frank et al. einen Zusammenhang mit dem Waldsterben [Frank et al. 1989]. Frank et al. regen an, daß Trichloressigsäure aus atmosphärischem Abbau von chlorierten LHKW Ursache für erhöhtes Chloroform im Waldboden ist. Trichloressigsäure wiederum reichert sich in Nadeln und Blättern an und ist phytotoxisch. Diese Theorie muß aber mittlerweile als widerlegt gelten, da die atmosphärischen Gehalte von TRI und PER bei weitem nicht dafür ausreichen, die benötigte Trichloressigsäurekonzentration im Boden zu erzeugen, die nötig wäre, um die gemessene Chloroform-Anreicherung zu erklären. Es kann dagegen als gesichert angesehen werden, daß eine natürliche Bildung von $CHCl_3$ in Waldböden erfolgt [Hoekstra et al. 1998a, Laturnus 2001]. Dabei wird $CHCl_3$ wahrscheinlich von holzabbauenden Weißfäulepilzen emittiert [Hoekstra et al. 1998b]. Das erhöhte Vorkommen solcher Pilze in erkrankten Waldregionen wäre auch eine Erklärung für besonders erhöhtes Boden-Chloroform gerade in solchen Regionen.

Bei einem Vergleich im November 1988 zwischen vier verschiedenen Sammelorten - Madeira, portugiesische Küste vor Lissabon, Schwarzwald und Tübingen - wiesen Tübingen und Madeira vergleichbare Gehalte auf [Frank et al. 1991a], während die Luft im Schwarzwald am ge-

ringsten mit Chloroform belastet war und die portugiesische Küste die höchsten Werte aufwies. Während sich die Gehalte in Tübingen mit anthropogenen Quellen erklären lassen, weisen die Werte von Madeira und der portugiesischen Küste auf eine küstennahe marine Quelle hin (Auftriebwasser). Wind mit Trajektorien aus Lissabon zeigte, das die Großstadt keine besonders hervorgehobene Quelle für Chloroform darstellt. Die nicht direkt über dem Boden gemessenen, relativ niedrigen Gehalte im Schwarzwald könnten auf die reinigende Eigenschaft des Blattwerks zurückgeführt werden. Bei derselben Studie zeigte CCl_4 ein weiteres Mal seine gleichförmige zeitliche und räumliche Verteilung. 1,1,1-Trichlorethan und F113 waren in deutschen Sammelorten um ein Vielfaches erhöht, was die atlantischen Sammelorte als wenig anthropogen geprägte Reinluftzonen ausweist. Die Ergebnisse konnten in einer weiteren Studie, ausgedehnt auf Sammelorte im Erzgebirge, Leipzig und bei Berchtesgaden, bestätigt werden [Frank et al. 1991b]. Als Quelle für natürliches $CHCl_3$ nimmt Frank eine Radikalübertragungsgreaktion von $OH\cdot$ auf Cl^- an und schlägt Folgereaktion ähnlich der Haloformreaktion mit organischer Materie vor, die u.a. zu $CHCl_3$ führen können [Frank et al. 1991a]. Für diese sehr spekulative Theorie gibt es allerdings keine stichhaltigen Belege z.B. in Form gemessener Reaktionsraten.

Im Zuge des RCEI wurde auch eine umfassende Bewertung der bekannten Quellen und Senken von Chloroform vorgenommen [Keene et al. 1999]. Mit einem durchschnittlichen Mischungsverhältnis von 18 pptv kommen die Autoren auf eine globale Chlorladung durch $CHCl_3$ von 0,21 Tg. Aus der wichtigsten Senke, der Reaktion mit OH-Radikalen, errechnen die Autoren eine Lebensdauer von 0,5 a. Nur eine sehr geringe Menge an Chloroform gelangt in die Stratosphäre. Alle bekannten anthropogenen Quellen zusammen, darunter Verbrennung von Biomasse wie Papierbleiche, können dabei allenfalls für 10% der globalen Emissionen aufkommen. Folglich stammt Chloroform weitgehend aus natürlichen Quellen. Letztere sind schlecht charakterisiert. In Frage kommen nach heutigem Wissen Emissionen aus den Ozeanen – wahrscheinlich mit Makro- und Mikroalgen als Produzenten – und Emissionen aus Waldböden – wahrscheinlich mit Pilzen als Hauptverursacher. Die Art der globalen Verteilung spricht für eine

hauptsächlich terrestrische Quelle. Die Autoren bemerken dazu, daß die in der Arbeit des RCEI abgeschätzten Quellstärken in den Ozeanen wahrscheinlich zu hoch und die terrestrischen zu gering bewertet sind.

3.4.4. Tetrachlormethan

Nach Chlormethan gilt Tetrachlormethan als stärkster Vertreter der chlorierten LHKW in Luft, sein Gehalt in der Troposphäre liegt im Bereich von 100 pptv. Lovelock fand als erster eine nahezu gleiche Verteilung von Tetrachlormethan in der Luft über dem Atlantik in beiden Hemisphären. Er schloß daraus zunächst auf eine starke natürliche Quelle [Lovelock et al. 1973, Lovelock 1974]. Eine genauere Untersuchung globaler Emissionscharakteristiken von CCl_4 zusammen mit einer groben Massenbilanz konnte jedoch zeigen, daß keine unbekannten natürlichen Einträge notwendig sind, um die gleichmäßige globale Verteilung und die Höhe der atmosphärischen Gehalte von CCl_4 zu erklären [Galbally 1976, Singh et al. 1976, Altshuller 1976], beides ergibt sich vielmehr aus einer kontinuierlichen Anwendung von Tetrachlormethan in großem Maßstab seit den 1930er Jahren. Daten aus Langzeituntersuchungen von F11 und CCl_4 weisen ebenfalls auf rein anthropogene Quellen hin [Penkett et al. 1979, Prather 1985]. Etwa zehn Jahre nach der Veröffentlichung von Lovecraft konnten Golombek und Prinn ausgehend von Daten anthropogener Emissionen die globale Verteilung von CCl_4 in der Troposphäre und Stratosphäre zusammen mit der von Fl3, F12 und N_2O über ein elaboriertes Modell nachrechnen. Das Modell berücksichtigte das Senkenpotential der Ozeane, den vertikalen und horizontalen Austausch in der Atmosphäre, die Temperatur- und Strahlungsverteilung in Abhängigkeit des Breitengrades, die saisonal bedingte Konzentration von OH-Radikalen und einen Satz verschiedener atmosphärischer Reaktionsgleichgewichte [Golombek und Prinn 1986]. Damit ließen sich die gemessen Gehalte für CCl_4 simulieren.

Von Krysell wurde CCl_4 als Tracer-Substanz zur Untersuchung der Strömung von Wassermassen vorgeschlagen [Krysell 1992]. Gegenüber den FCKW als klassischen Tracern hat CCl_4 den Vorteil, daß seine industrielle Produktion schon 1920 begann und somit auch ältere Wassermassen erfaßt werden können. Von Nachteil wäre ein denkbares Vorhandensein

natürlicher Quellen, jedoch konnte in strömungsarmem Tiefenwasser aus dem Wedellmeer keine meßbare Menge CCl_4 gefunden werden [Krysell 1992]. Damit wird ein möglicher präindustrieller troposphärischer Gehalt von CCl_4 auf nicht mehr als 2 pptv geschätzt und natürliche Quellen wären im globalen Maßstab vernachlässigbar [Krysell 1992]. Wallace et al. setzten CCl_4 als alternative Tracer-Substanz in Untersuchungen des Atlantischen Ozeans zwischen Afrika und Brasilien ein. Die Autoren fanden im Tiefenwasser des Angolanischen Beckens CCl_4-Gehalte von weniger als 0,02 pmol/kg, was eine präindustrielle atmosphärische Konzentration von maximal etwa 0,06 pptv ergäbe [Wallace et al. 1994]. Bei dieser Gelegenheit entdeckten die Autoren ein ungewöhnliches CCl_4-Defizit nahe der Temperatursprungschichten im Atlantik, für das es bisher keine plausible Erklärung gibt.

Im allgemeinen wird ein Nettofluß von Tetrachlormethan aus der MBL in Richtung Wasser gemessen, was ebenfalls gegen eine biologische marine Quelle für diese Verbindung spricht [Abrahamsson und Ekdahl 1996].

Wegen der globalen Gleichverteilung und dem über Jahre anhaltenden stabilen Konzentrationsniveau von CCl_4 verwendeten Class und Ballschmiter diese Substanz als quasi-internen Standard in der Quantifizierung von Luftproben [Class und Ballschmiter 1986a, Class und Ballschmiter 1986b]. Die zunehmende Abschaffung von Tetrachlorkohlenstoff bzw. die geringere Produktion als Zwischenprodukt in der FCKW-Herstellung macht sich aber allmählich auch in der Konzentration des Stoffes in Reinluft bemerkbar: eine Langzeitmessung in Mace Head, Irland, ergibt eine Spitzenkonzentration in Reinluft von 110 pptv um 1990 (entsprechend etwa 142 pptv auf der alten Skala. Kommentar: Differenzen in der Kalibrierung bewegten die Mace-Head-Arbeitsgruppe vom Scripps Institution of Oceanography dazu, alle Messungen um den Faktor 0,77 zu korrigieren - damit liegen sie allerdings nicht mehr im Einklang mit den Messungen anderer Arbeitsgruppen und den Ergebnissen dieser Arbeit, die gemessenen Trends sind aber von Differenzen der absoluten Kalibrierung nicht berührt). Seither nimmt der Gehalt von CCl_4 mit einer Rate von etwa -1 pptv/a ab [Simmonds et al. 1996, Montzka et al. 1996, Simmonds et al. 1998a]. In einer neueren Studie wurde ab 1990 erneut eine Lücke

in der globalen Massenbilanz ausgemacht. Diese wird Emissionen aus Ländern zugeschrieben, die ihre Produktionszahlen zu chlorierten Kohlenwasserstoffen nicht offenlegen (*non-reporting countries*) und offenbar seit Anfang der neunziger Jahre mehr CCl_4 produzieren als die berichtenden Länder [Simmonds et al. 1998a].

Die wichtigste Senke für Tetrachlorkohlenstoff ist wie für die FCKW die Stratosphäre, wo es bis zu einer Höhe von 27 km vollständig photolysiert wird [Fabian et al. 1996].

3.4.5. 1,1,1-Trichlorethan

Die globale Verteilung von Methylchloroform, 1,1,1-Trichorethan, wurde bereits in einer Studie von 1984 eingehend untersucht [Khalil und Rasmussen 1984a]: es ist eine rein anthropogene Substanz. 1,1,1-Trichlorethan fand als Lösungsmittel breite Anwendungsfelder mit teils dispersivem Eintrag in die Umwelt. Mitte der 1950er Jahre begann die Produktion und erreichte etwa 10 Jahre später ein signifikantes Niveau. Seit Mitte der 1970er Jahre finden regelmäßige Messungen von 1,1,1-Trichlormethan in der Troposphäre statt. Zusammen mit einer recht umfassenden Abschätzung der globalen Produktion, z.B. zu finden in [Midgley 1989, Midgley und McCulloch 1995], läßt sich die Lebensdauer recht präzise zu 6,6 Jahren bestimmen [Khalil und Rasmussen 1984a]. Da die einzige signifikante Senke für 1,1,1-Trichlorethan der Abbau durch OH-Radikale ist [Khalil und Rasmussen 1984a], läßt sich über die Lebensdauer von 1,1,1-Trichlorethen die Konzentration von OH-Radikalen in der Atmosphäre abschätzen [Singh 1977, Singh et al. 1979, Prinn et al. 1983, Prinn et al. 1987, Prinn et al. 1995]. Über Jahre hinweg nahm der globale Pegel von Methylchloroform in der Atmosphäre zu [Khalil und Rasmussen 1984a]. 1,1,1-Trichlorethan läßt sich als Tracer für anthropogene Aktivitäten in der Troposphäre des Pazifik nutzen und korreliert mit anthropogenen NMHC [Blake et al. 1996a].

Mittlerweile nimmt der Gehalt von 1,1,1-Trichlorethan in der Troposphäre ab: die anthropogenen Einträge werden geringer durch eine zunehmende weltweite Abschaffung chlorierter Lösungsmittel [McCulloch und

Midgley 1996, McCulloch et al. 1999]. Für 1,1,1-Trichlorethan sind neben der anthropogenen als Lösungsmittel keine weiteren Eintragsquellen in die Umwelt bekannt. In einer globalen Massenbilanz konnten Khalil und Rasmussen zeigen, daß sich die atmosphärischen Gehalte vollständig durch anthropogene Emissionen erklären lassen [Khalil und Rasmussen 1984a]. Daher sollte sich eine Abnahme in der Produktion von 1,1,1-Trichlorethan wegen der kurzen Lebensdauer rasch auch in einer Abnahme des troposphärischen Gehalts bemerkbar machen. Tatsächlich wurde durch Prinn et al. eine Abnahme von 1,1,1-Trichlorethan in der Atmosphäre gemessen [Prinn et al. 1995]. Als Spitzenwert wurde in einer Langzeitstudie in Mace Head 1991 ein Wert von 153 pptv festgestellt. Seither erfolgt eine stetige Abnahme mit einer Rate von über 10 pptv pro Jahr [Simmonds et al. 1996, Montzka et al. 1996].

Die Beobachtung daß Methylchloroform ausschließlich anthropogenen Ursprungs ist, wird durch die Bewertung der bisher bekannten Quellen und Senken durch das RCEI bestätigt [Keene et al. 1999]. Dabei stammt der größte Anteil aus der industriellen Anwendung als Lösungsmittel, nur ein geringer Teil von etwa 2% stammt aus der Verbrennung von Biomasse.

3.4.6. Hexachlorethan

Hexachlorethan entsteht hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Produktion von chlorierten Lösungsmitteln. Auf welchem Weg es in die Umwelt findet, ist nicht gut charakterisiert, Abgabe in Luft und Wasser durch Verklappung oder Verluste bei der Produktion gelten als wahrscheinlich, weitere Möglichkeiten sind die Bildung in Verbrennungsmotoren oder die Kontamination technischer Produkte [Class und Ballschmiter 1986b]. Wegen seiner relativen Stabilität gegenüber dem Abbau durch OH-Radikale - keine C-H-Bindungen - kann man eine recht gleichmäßige globale Verteilung erwarten. Diese Erwartung wird durch Messungen bestätigt, siehe auch Tabelle auf S. 603. Es sind keine natürlichen Quellen für Hexachlorethan bekannt. Die rein anthropogene Herkunft von Hexachlorethan konnte neben der der beiden Tetrachlorethane von Class und Ballschmiter durch eine globale Massenbilanz belegt werden. Wie 1,1,1-Trichlorethan lassen sich die Tetrachlorethane daher zu einer Ab-

schätzung troposphärischer OH-Radikal-Pegel heranziehen [Class und Ballschmiter 1987b].

Es läßt sich erwarten, daß die ökotoxikologisch ohnehin nicht sehr relevante Menge an Hexachlorethan in der Atmosphäre durch den Rückgang in der Produktion von chlorierten Lösungsmitteln allmählich abnimmt. Wegen der zurückgehenden anthropogenen Emissionen auf der NH ist der Interhemisphärenratio von 1,8 in 1986 [Class und Ballschmiter 1986b, Class und Ballschmiter 1987b], über 0,24 in 1993 [Atlas et al. 1993] bis hin zu einem insignifikanten Wert in 1999 gefallen [Fischer et al. 2002]. Da Tetrachlorethen größtenteils anthropogen ist, läßt sich der Quotient aus Hexachlorethan und Tetrachlorethen als Maßstab für die photochemische Alterung anthropogen beeinflußter Luftmassen heranziehen [Fischer 1999].

3.4.7. Vinylchlorid

Wenig ist bisher über diese sehr kurzlebige Verbindung berichtet worden. Keppler et al. fanden Gehalte in terrestrischer Reinluft von 3 pptv [Keppler et al. 2002]. Sie konnten eine sehr starke Anreicherung, ähnlich der von Chlormethan, über Sumpf- Wald- und Salzmarschenböden feststellen. Wegen der Kurzlebigkeit erreicht die Anreicherung gegenüber der Umgebung Werte zwischen 50 für Waldböden und 800 für Salzmarschen. Auch das giftige Vinylchlorid zählt damit zu den wenigstens teilweise natürlichen chlororganischen Verbindungen, auch wenn dies durch die rasche Zerstörung dieser Verbindung im regionalen bis globalen Maßstab keine Auswirkung haben dürfte.

3.4.8. Trichlorethen und Tetrachlorethen

Die beiden ungesättigten Chloralkane sind eigentlich als klassische anthropogene Verbindungen bekannt. Als solche zeigen sie auch Anreicherungen in anthropogen beeinflußter Luft (z.B. [Class 1986, Schneider et al. 1998, Fischer 1999]) und eignen sich als entsprechende Marker. Über die Hemisphärengrenze nimmt der Gehalt für beide Verbindungen stark

ab (z.B. [Class 1986, Fischer 1999]), was für hauptsächlich anthropogene Verbindungen das zu erwartende Verhalten ist. Für Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PER) in der Troposphäre liegen mehrere Studien zu Massenbilanzen vor, die die Gehalte von PER zu erklären versuchen. Dabei geht die Arbeit von Wiedmann von rein anthropogenen Einträgen aus [Wiedmann et al. 1994]. Eine Abschätzung weltweiter anthropogener Emissionen findet sich in [McCulloch et al. 1999].

Abrahamsson und Ekdahl fanden im Skagerrak einen Nettofluß von Trichlorethen und Tetrachlorethen von Wasser Richtung Luft, was auf eine marine Quelle für die beiden Verbindungen hindeutet [Abrahamsson und Ekdahl 1996]. Erhöhte Gehalte für Trichlorethen abseits anthropogener Eintragswege in der Nordsee fand Dewulf [Dewulf et al. 1998a]. Quack und Suess fanden in einigen Luftmassen im Westpazifik eine Umkehrung des Verhältnisses von Trichlorethen zu Tetrachlorethen: die Gehalte der ersten Substanz überstiegen die von letzterer, was ungewöhnlich ist, da beide Substanzen üblicherweise simultan und in etwa gleichen Mengen freigesetzt werden, Trichlorethen aber weitaus schneller abgebaut wird. Dies könnte als Indiz für eine unbekannte natürliche Quelle von Trichlorethen in der Gegend des Indonesischen Archipels sprechen [Quack und Suess 1999].

Bei einer Studie über mehrere Wochen im Herbst auf dem Berg Wank bei Freiburg in genügender Entfernung zu störenden lokalen Quellen konnte eine recht enge Korrelation der Gehalte von Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen festgestellt werden [Weiss 1996], was auf gemeinsame Quellen der Verbindungen im europäischen Festland schließen läßt. Tetrachlorkohlenstoff zeigte dagegen einen recht stabilen Gehalt um 130 pptv, der nicht mit denen der anderen Verbindungen korreliert. Dies spiegelt die unterschiedliche Hauptverwendungsweise der Verbindungen als Zwischenprodukt in der Chemikalienproduktion für Tetrachlorkohlenstoff einerseits und als Lösungsmittel für die anderen chlorierten Verbindungen andererseits wider. Ein größerer Einfluß natürlicher Quellen für Chloroform, Trichlorethen und Tetrachlorethen ist aufgrund der engen Korrelation mit 1,1,1-Trichlorethan nach diesen Daten unwahrscheinlich [Weiss 1996]. Auf globaler Ebene weisen aber Modelle auch

nach Anwendung einer feinmaschigeren Erfassung anthropogener Emissionen, der Berücksichtigung klimatischer Unterschiede und der Modellierung der wichtigsten bekannten physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre noch Lücken in den Massenbilanzen von Trichlorethen und Tetrachlorethen auf. So fehlen nach einer Studie von Gupta el al. über die globale Verteilung von Tetrachlorethen etwa 47 kT/a zum Ausgleich des Budgets auf der Südhalbkugel bei nur etwa 3-4 kT/a anthropogener Emissionen [Gupta et al. 1998].

Neben den möglichen Quellen sind auch die Abbaureaktionen von Trichlorethen (TRI) und PER Gegenstand einer Kontroverse. Der Hauptabbaupfad führt für beide Substanzen zu Phosgen, das hydrolytisch gespalten wird. Es sind aber auch Abbaupfade hin zu chlorierten Essigsäuren konstruierbar. Diese werden gerne herangezogen wenn es darum geht, das recht hohe Vorkommen solcher Säuren in Waldböden zu begründen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Reaktionspfade von TRI und PER zu chlorierten Essigsäuren die Präsenz von Chlorradikalen erfordert, die nach bisherigem Wissen allenfalls in der marinen Grenzschicht in erhöhtem Maße vorkommen und deren Konzentration - wenigstens in der Nordhemisphäre - gegenüber der von OH-Radikalen vernachlässigbar ist. Der Abbau von TRI und PER kann daher nicht die Präsenz chlorierter Essigsäuren in der Umwelt erklären [Sidebottom und Franklin 1996].

In der umfassenden Bewertung der seither bekannten Daten durch das RCEI fallen deutlich höhere Gehalte jeweils in der NH auf: 17 pptv gegenüber 3 pptv bei PER, 3 pptv gegenüber 0,7 pptv bei TRI [Khalil et al. 1999]. Dadurch wird der hohe anthropogene Einfluß auf die Massenbilanzen dieser beiden Verbindungen deutlich. Einige Studien weisen auf eine natürliche Bildung hin [Abrahamsson et al. 1995b], andere nicht (unveröffentlichte Daten zitiert in [Keene et al. 1999]). Es sind aber erhöhte Gehalte in Seewasser festgestellt worden ([Singh et al. 1983b] sowie unveröffentlichte Daten zitiert in [Keene et al. 1999]). Modellierte Senken übertreffen die bekannten Emissionen, so daß eine unbekannte, eventuell ozeanische Quelle vorliegen könnte. Unbekannte Quellen kommen für 18% des Tetrachlorethens sowie 21% des Trichlorethens auf. Aus den spärlichen, bisher bekannten Meßergebnissen zu einer Emission aus den Ozeanen wurden etwa 5% für Tetrachlorethen und etwa 10% für Trichlor-

ethen abgeschätzt.

Ein Vergleich der Messungen der NASA-Missionen PEM West A und B zeigt, daß die Jahreszeit auch für die troposphärische Konzentration von chlorierten Verbindungen wie Tetrachlorethen eine maßgebliche Rolle spielt: die Meßkampagne B, die im Winter durchgeführt wurde, zeigte um das dreifache höhere Gehalte als die im Sommer durchgeführte Kampagne A [Blake et al. 1997]. Zwischen den Kampagnen A und B liegen fünf Jahre. Es ist unwahrscheinlich, daß die Verwendung von Tetrachlorethen in Südostasien in dieser Zeit stark zugenommen hat, die Erhebungen des RCEI sprechen eher für das Gegenteil: infolge der geringeren anthropogenen Emissionen sollte der Gehalt von PER zurückgehen; der Vergleich mehrerer Studien über zwei Jahrzehnte bestätigt dies [Schneider et al. 1998, Fischer et al. 2002], siehe auch Tabelle auf S. 606. Damit sollte der tatsächliche Sommer/Winter-Unterschied noch größer sein als hier von Blake et al. bestimmt. Der gleiche Trend wird auch bei den über dem westlichen Pazifik durchgeführten Messungen in der Nordhemisphäre von Yokouchi et al. deutlich, die die Abnahme selber den abnehmenden anthropogenen Emissionen zuschrieben [Yokouchi et al. 1997]. Zuvor haben bereits Wang et al. eine OH-Abhängige Saisonalität von PER über dem Pazifik in der NH zeigen können [Wang et al. 1995]. Fischer berichtet von einer deutlichen Saisonalität mit einem Maximum im Herbst/Winter für Trichlorethen und Tetrachlorethen [Fischer 1999]. Überraschend deutlich ist nach den Werten von Blake et al. die Saisonalität mit hohen Konzentrationen im Nordwinter versus niedrigeren im Nordsommer auch auf der Südhalbkugel zu spüren [Blake et al. 1997]: die ITCZ ist durch die besonderen Bedingungen im Westpazifik hier offenbar durchlässiger, so daß ein Austausch in weniger als einem Jahr erfolgt. Bei Wang et al. sind die Werte in der SH allerdings eher gleichförmig und es ist keine ausgeprägte Saisonalität in der SH zu verzeichnen [Wang et al. 1995]. Generell ist fraglich, ob die starke Saisonalität vor allem in der NH in den bisherigen Massenbilanzen zu Tetrachlorethen ausreichend berücksichtigt worden ist - die gewaltigen Schwankungen sollten zu einem Überdenken der bisherigen Modelle veranlassen.

3.5. Bromhaltige LHKW

Wie schon unter den Halonen erwähnt (Kapitel 3.3), besitzen Bromverbindungen möglicherweise eine große Bedeutung für den Ozonhaushalt in der Stratosphäre [Wofsy et al. 1975, Yung et al. 1980]. Zudem sind sie auch bedeutungsvoll für die Photochemie in der Troposphäre [Barrie et al. 1988].

Neben Brommethan und 1,2-Dibromethan findet man hauptsächlich polybromierte und gemischthalogenierte Methane in der Umwelt. Die prominentesten Vertreter sind Dibrommethan und Tribrommethan neben Bromchlormethan, Chlordibrommethan und Dichlorbrommethan. Erst wenige Berichte gibt es von Bromiodmethanen [Carpenter et al. 1999]. 1,2-Dibromethan wird als anthropogener Marker angesehen: die Substanz wird von Verbrennungsmotoren emittiert, die mit verbleitem Benzin arbeiten. Das Dibromethan ist ein Rückstand aus der Synthese von Tetraethylblei. Brommethan wird als Begasungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt. Für alle anderen Verbindungen, die neben einer unbekannten Menge weiterer Verbindungen den Löwenanteil am organischen Brom in der Troposphäre ausmachen, liegen keine direkten menschlichen Einträge vor. Für sie wird schon seit einiger Zeit eine biogene Quelle in Seewasser angenommen [Duce et al. 1965, Moyers und Duce 1972, Lovelock 1975, Rahn et al. 1976].

3.5.1. Brommethan

Das als Begasungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzte Brommethan ist durch seine recht hohe Konzentration in der Troposphäre ins Augenmerk der Ozonschützer geraten: mit rund 10 pptv macht es 50% des gesamten organischen Broms in der Troposphäre aus [Schauffler et al. 1999]. Zwar ist Brommethan recht empfindlich gegenüber dem OH-Abbau, jedoch gaben die große Menge von Brommethan zusammen mit dem großen Potential von Brom als katalytischer "Ozonkiller" Anlaß, diese Substanz genauer zu untersuchen [WMO 1994, WMO 1998].

Eine Abschätzung anthropogener Emissionen stammt von Reeves und

Penkett [Reeves und Penkett 1993]. Die Autoren benutzten dafür ein zweidimensionales Modell der troposphärischen Ausbreitung von CH_3Br, dem sie Meßdaten von 1985 zugrundelegten [Penkett et al. 1985]. Ausgehend von der Annahme, daß eine anthropogene Quelle zwischen 63°N und 24°N lokalisiert ist und daß eine natürliche Quelle über alle Breitengrade gleichförmig verteilt ist, fanden sie eine Übereinstimmung zwischen Modelldaten und Meßdaten bei einer anthropogenen Emission zwischen 25-80 Gg/a bei einer Gesamtemission zwischen 75 und 105 Gg/a. Damit würden anthropogene Emissionen 33 bis 74% des gesamten Brommethans ausmachen, wobei Reeves und Penkett die beste Abschätzung bei 54% sehen. Die abgeschätzte Gesamtemission deckt sich größtenteils mit der von Singh und Kanakidou berechneten, die ein ähnliches Verfahren für ihre Messwerte verwendeten und auf 90-110 Gg/a für den globalen Gesamteintrag kommen [Singh und Kanakidou 1993]. Bei der Verteilung der Emissionen auf natürliche und anthropogene Quellen aber kommen die beiden auf ein ganz anderes Ergebnis: 20-50% sind anthropogen bei einer besten Schätzung von 35%, was nur etwa 32 Gg/a einer anthropogenen Quelle entspräche. Beide Modelle sind in ihren Grundannahmen nicht sehr verschieden.

Tatsächlich hat es den Anschein, als ob die Modelle sehr empfindlich gegenüber dem jeweils angewendeten Interhemisphärenverhältnis reagieren, das im Falle von Reeves und Penkett bei etwa 1,4, im Falle von Singh und Kanakidou zwischen 1,1 und 1,25 liegt. Singh und Kanakidou geben auch Verkaufszahlen von CH_3Br an, die 1990 bei 66 Gg/a lagen. Die Autoren schätzen, daß davon ein Anteil von 50% emittiert wird, was nahe an dem von ihnen ermittelten Wert von 32 Gg/a läge, aber auch die Zahlen von Reeves und Penkett wären damit im Rahmen der Genauigkeit erklärbar. Eine weitere, im gleichen Jahr veröffentlichte Massenbilanz von Khalil et al. ermittelt einen anthropogenen Beitrag von 30 Gg/a, was nahe an den Daten von Singh und Kanakidou liegt [Khalil et al. 1993].

Sowohl die Arbeitsgruppe um Singh als auch die von Khalil konnten bei Messungen im Pazifik eine starke Übersättigung des Seewassers mit CH_3Br feststellen [Singh et al. 1983a, Singh und Kanakidou 1993, Khalil et al. 1993]. Die Übersättigung erreichte Werte bis 200%, was die Autoren dazu veranlaßte, von einer starken, natürlichen ozeanischen Quelle

auszugehen. Mittlerweile sind sowohl Makroalgen als auch Phytoplankton als Produzenten von CH_3Br identifiziert worden (siehe Abschnitt 4.3.1). In einer Studie vor Mace Head konnte in den marinen Luftmassen keine Korrelation von CH_3Br zu Iodmethan und ebenfalls nicht zu den Polyhalogenmethanen festgestellt werden - hier liegen offenbar unterschiedliche Quellen vor. Dafür korrelierte Brommethan mit Bromethan [Carpenter et al. 1999].

Ausgehend von der Wichtigkeit der Biomasse-Verbrennung für das Chlormethan-Budget liegt die Vermutung nahe, daß die Verbrennung von Biomasse auch für CH_3Br eine wichtige Quelle darstellt [Khalil et al. 1993, Singh und Kanakidou 1993]. Experimente von Manö und Andreae konnten diese Vermutung bestätigen: sowohl in künstlichen Laborfeuern als auch bei Messungen über echten Vegetationsfeuern läßt sich Brommethan finden [Mano und Andreae 1994, Andreae et al. 1996]. Dabei offenbart Brommethan genau wie Chlormethan Maxima beim Schmorbrand. Die Produktionsrate beträgt etwa 0,3 bis 2% derjenigen von Chlormethan, was in etwa dem Verhältnis dieser beiden Elemente in Pflanzen entspricht [Mano und Andreae 1994, Andreae et al. 1996]. Damit läßt sich unter Verwendung derselben Modelle wie bei der Berechnung der Quellstärke der Biomasse-Verbrennung von Chlormethan eine Quellstärke von etwa 10-50 Gg/a für Brommethan ermitteln. Damit ist die Verbrennung von Biomasse als Quelle für Brommethan etwa gleich bedeutend wie die direkten anthropogenen Emissionen und die natürlichen Quellen bei einer ähnlich hohen Unsicherheit.

Die oben zitierten Massenbilanzen gingen allesamt vom OH-Abbau als alleinige Senke für Brommethan aus, berücksichtigten allenfalls noch eine geringe Komponente für die Hydrolyse in den Ozeanen [Singh und Kanakidou 1993]. Dabei wurde eine atmosphärische Lebensdauer zwischen 1,7 und 2 Jahren ermittelt. Singh und Kanakidou testeten ihr Modell auch mit einer hypothetischen geringeren Lebensdauer von 1,2 Jahren für den Fall unbekannter Senken, wobei sich an der Verteilung natürlicher zu anthropogener Quellen im Wesentlichen nichts änderte, lediglich die absoluten Werte der abgeschätzten Emissionen wurden um 60% größer. 1995 konnten jedoch Shorter et al. zeigen, daß der Boden eine

große Senke für Brommethan darstellt, wahrscheinlich durch mikrobiellen Abbau [Shorter et al. 1995]. Aus einer Abschätzung des globalen Senkenpotentials für die Aufnahme durch Erdböden ermittelten die Autoren Auswirkungen auf die bisher berechnete Lebensdauer und damit auch auf das ODP von Brommethan: die abgeschätzte Senke beträgt 42±32 Gg/a, was zu einer Verringerung der Lebensdauer auf 0,8 Jahre und des ODP um 30% führt.

Die Diskrepanzen in den Ergebnissen der Arbeitsgruppen von Khalil, Singh und Penkett führten zu zahlreichen weiteren Untersuchungen der Sättigung von Brommethan in Pazifik und Atlantik [Lobert et al. 1995, Anbar et al. 1996, Lobert et al. 1997, LeeTaylor et al. 1998, Groszko und Moore 1998].

Ergebnis der Messungen ist unisono, daß der Ozean als Nettoquelle für CH_3Br in Frage gestellt werden muß. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Weltmeere lokal bis regional zwar eine starke Quelle für Brommethan darstellen können, insgesamt aber eher in der Fläche eine kleine Senke sind. Eine Untersuchung der Korrelation zwischen Brommethan-Gehalten in Wasser und Chlorophyll α lieferte für geringe Chlorophyll-Werte keine erkennbare Beziehung, für hohe Chlorophyll-Werte dagegen eine negative Korrelation: auch dies spricht für einen biologischen Abbaumechanismus, der stärker ist als mögliche biologische Quellen im Meer [Moore und Webb 1996]. Ein Versuch, das Ausmaß des ozeanischen Senkenprozesses durch ein Modell zu erfassen, wurde von Yvon-Lewis und Butler unternommen [Yvon und Butler 1996, YvonLewis und Butler 1997]. Die Autoren nutzen die bekannten Daten zur Untersättigung in den nördlichen und südlichen Ozeanen und erhielten einen Wert von $\tau_{Ozean} = 1{,}8$ bis 1,9 a. Damit würde sich die Abschätzung der gesamten Lebensdauer von CH_3Br noch einmal wesentlich reduzieren, und die Massenbilanz würde eine große Lücke auf der Seite der bekannten Quellen bekommen.

Der eigentliche Prozeß, der der ozeanischen Senke zugrunde liegt, ist weiterhin unbekannt. Ein biologischer Abbaumechanismus wird allgemein vermutet, jedoch warnt Butler, daß der Ozean auch die Eigenschaft eines

Depots wahrnimmt und bei einem Ausbleiben anthropogener Emissionen nicht von einem entsprechenden Rückgang des atmosphärischen Gehalts von Methylbromid ausgegangen werden kann. Vielmehr wird der Ozean dann eine entsprechende Menge an gespeichertem Methylbromid freisetzten [Butler 1994]. Butler belegt dies durch eine Modellrechnung.

Wingenter et al. konnten kürzlich zeigen, daß Brommethan, wie dies von einer Verbindung mit OH-Abbau als wichtigste Senke zu erwarten ist, eine deutliche Saisonalität zeigt [Wingenter et al. 1998]. Die Autoren konnten damit einige Unterschiede in den Interhemisphärenratios, die von verschiedenen Arbeitsgruppen zuvor bestimmt wurden, erklären. Im Jahresmittel konnten sie einen NH/SH-Ratio von 1,2 ermitteln, der von Reeves und Penkett verwendete Wert ist damit tendenziell zu hoch.

Mittlerweile existieren einige Massenbilanzen zu Brommethan in der Troposphäre, die einige der zitierten neu entdeckten Senken berücksichtigen. Mit einer "traditionellen" Lebensdauer von 2 Jahren allein auf Basis des OH-Abbaus berechnen Manö und Andreae eine globale Quellenstärke von 75 bis 105 Gg/a. Unter der Berücksichtigung von Böden und Vegetation als mögliche Senke ermitteln sie eine Lebensdauer von 1 Jahr bei einer Quellstärke 150 bis 210 Gg/a [Mano und Andreae 1994]. Lee-Taylor et al. haben die Erkenntnisse zu Quellen und Senken von Brommethan in einer jüngeren Studie in einer globalen Massenbilanz zusammengefaßt. Die Parametrisierung bekannter Quellprozesse ergab im Modell 24 Gg/a aus der Verbrennung von Biomasse, 47 Gg/a aus direkten anthropogenen Emissionen und < 15 Gg/a aus Emissionen von Verbrennungsmotoren. Für die Senken wurden -87 Gg/a für den OH-Abbau, -40 Gg/a für die Bodensenke und in der Bilanz (56 - 77) = -21 Gg/a für die Ozeane ermittelt [LeeTaylor et al. 1998]. Für die atmosphärische Lebensdauer ergibt sich aus dem Modell ein Gesamtwert von 0,7 a mit den Teilbeiträgen Boden 3,7 a, Ozean 2,1 a, OH-Abbau 1,6 a.

In der Gesamtbilanz fehlen damit etwa 89-104 Gg/a zur Erklärung der gegenwärtig meßbaren atmosphärischen Konzentrationen, was in etwa der Emission aller bekannten Quellen zusammen entspricht. Die Sachlage ähnelt der schon von Chlormethan bekannten. Auch hier spricht das Modell für eine unbekannte terrestrische Quelle, von der etwa 50-70% in

den tropischen Gebieten auf der Südhalbkugel lokalisiert werden können [LeeTaylor et al. 1998].

Eine Studie der Brommethangehalte in den Tropen zeigt ein Interhemisphärenverhältnis von 1,18 [Schauffler et al. 1999]. Bereits von Reeves und Penkett wurde bemerkt, daß das Interhemisphärenverhältnis kleiner wird, je weiter sich die zugrunde liegenden Messungen um die geringeren Breiten konzentrieren [Reeves und Penkett 1993]. Dies deckt sich auch mit der von Atlas et al. gemachten Beobachtung, daß kaum eine Abnahme der Bommethankonzentration über die ITCZ hinweg erfolgt [Atlas et al. 1993]. Das spricht für eine in den Tropen lokalisierte Quelle für CH_3Br. Yokouchi et al. veröffentlichten bereits eine Arbeit, in der sie eine sehr große Chlormethan-Emission tropischer Pflanzen beschrieben [Yokouchi et al. 2002], die in der Lage ist, das Budget für Chlormethan auszugleichen. Dabei erwähnten sie beiläufig auch eine, wenngleich geringere, Produktion von Brommethan, leider ohne eine Größenordnung anzugeben. Die ermittelte Quellstärke für Chlormethan war 0,91 Tg/a. Damit würden nur rund 10% dieser Quelle ausreichen, um die Massenbilanz für Brommethan auszugleichen. Gan et al. stellten fest, daß Pflanzen grundsätzlich dazu in der Lage sind, Bromid aus dem Boden aufzunehmen und in der Form von Brommethan zu emittieren [Gan et al. 1998]. Die Autoren untersuchten mehrere Pflanzen der Gattung *Brassica* und fanden eine Brommethan-Produktion für Kohl und Raps in Abhängigkeit des Bromid-Angebots im Boden. Für die hochgerechneten globalen Emissionen ermittelten sie 0,4 bzw. 6,6 Gg/a.

3.5.2. Dibrommethan, Bromoform und Derivate

Die polybromierten und gemischthalogenierten Methane sind in den Ozeanen gewöhnlich gleichmäßig verteilt [Class et al. 1986, Abrahamsson et al. 1995b]. Insbesondere die Trihalogenmethane korrelieren miteinander, was auf einen gemeinsamen, natürlichen Ursprung hindeutet [Quack und Suess 1999]. In etlichen Studien konnte gezeigt werden, daß es einen Nettofluß von Bromoform von Seewasser Richtung Troposphäre gibt, unter anderem bei Messungen im Atlantik [Class und Ballschmiter 1988] und in der Skagerrak-Studie von Abrahamsson und Ekdahl [Abrahamsson und Ekdahl 1996]. Anderseits existiert laut letzte-

rer Studie keinerlei Korrelation zu Chlorophyll α, was als üblicher Hinweis auf Mikroalgen als Produzenten einer Verbindung gilt [Abrahamsson und Ekdahl 1996, Abrahamsson et al. 1995c]. Im Pazifik dagegen konnten Atlas et al. eine Korrelation bromhaltiger polyhalogenierter Methane mit Nitrat und Chlorophyll nachweisen [Atlas et al. 1993]. Bei Messungen im Atlantik korrelieren die bromhaltigen Polyhalomethane mit bioaktiven Regionen: es sind höhere Gehalte in der Luft vor den kanarischen Insel und Westafrika (Golfstrom) und vor der Küste Südafrikas (Benguela-Strom) feststellbar [Class 1986, Class et al. 1986, Class und Ballschmiter 1987a, Class und Ballschmiter 1988, Fischer 1999], niedrigere Gehalte werden dagegen in den pelagischen "Wüstengebieten" in der Biskaya und im Angola-Becken gefunden [Class 1986, Class und Ballschmiter 1988, Fischer 1999]. Ein meßbares Potential zur Biohalogenierung wurde in diesen Regionen auch durch die Beobachtung einer anderen Stoffgruppe gefunden: Führer und Ballschmiter fanden hier höhere Gehalte von bromierten Anisolen, während anthropogene chlorierte Ansiole südlich von 20°N in den Gehalten stark abfallen [Führer und Ballschmiter 1998].

Eine ungewöhnlich hohe Bromoform-Konzentration wurde von Fischer im Rahmen einer Meßkampagne über dem mittelatlantischen Rücken bei 14°N gefunden. Der gleichzeitige Anstieg des ATP-Gehaltes an dieser Stelle läßt auf erhöhte Bioaktivität durch das Aufsteigen einer nährstoffreichen Tiefenströmung an dieser Stelle schliessen [Fischer 1999].

Class et al. verwendeten das Verhältnis von $CHBr_3$ zu CH_2Br_2 zur Charakterisierung von marinen Luftmassen: Messungen in Regionen mit hoher Bioaktivität wie den Azoreninseln oder die Bermudas zeigten ein Verhältnis von 6:1 bis 9:1, während die Luft in Regionen mit geringerer Bioaktivität wegen des schnelleren Abbaus des instabileren Bromoforms nur ein Verhältnis von 2:1 aufweisen konnte [Class et al. 1986, Class und Ballschmiter 1988].

Ein ähnlicher Widerspruch wie bei der genannten Korrelation zu Chlorophyll liegt bei der Saisonalität vor, wie sie von einem biogenen Produkt wegen der Abhängigkeit zu Blüteperioden von Algen und Phytoplankton

zu erwarten wäre: Messungen im nördlichen Atlantik und Nebenmeeren ergaben keine Saisonalität, [Abrahamsson et al. 1995c, Moore und Tokarczyk 1992]. Cicerone konnte dagegen eine gewisse Saisonalität vor Hawaii mit Maxima im Dezember und Januar nachweisen [Cicerone et al. 1988]. Die Saisonalität ist aber nicht so ausgeprägt wie die von Bromoform in der Arktis, von der weiter unten die Rede sein wird. Die Produktion von Bromoform durch Mikroalgen konnte nachgewiesen werden, siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1. Im Zusammenhang gesehen sind die offenen Ozeane eine wichtige globale Quelle für Bromoform. Hauptproduzenten sind aller Wahrscheinlichkeit nach Mikroalgen, obwohl die Bromoformproduktion offenbar nicht immer in Korrelation zu der Größe von Mikroalgenpopulationen steht, da nicht immer eine deutliche Beziehung zu Chlorophyll und Blütezeit hergestellt werden kann.

Großräumige Untersuchungen der LHKW-Gehalte der MBL unterstreichen die These der Bioproduktion. So zeigten Dibrommethan und die bromhaltigen Trihalomethane bei einer Meßkampagne im Pazifik gemeinsame Maxima in den bioaktiven tropischen Regionen auf der Südhalbkugel [Schauffler et al. 1999]. Penkett et al. haben dagegen im Atlantik Maxima bei 10-20°N gemessen [Penkett et al. 1985]. Die Daten widersprechen sich nur auf den ersten Blick: ein Blick auf die Karte in Abbildung 2.5 enthüllt, daß die wichtigsten bioaktiven Regionen des Atlantiks vor der Küste Westafrikas liegen.

Makroalgen im benthischen Bereich sind deutliche Produzenten von Bromoform und anderen polyhalogenierten Methanen. Die enzymatische Halogenierung liefert neben dem Hauptprodukt $CHBr_3$ auch CH_2Br_2, CH_2BrCl, $CHBr_2Cl$ und $CHBrCl_2$, siehe Abschnitt 4.3.1 auf Seite 110. Diese Verbindungen treten daher immer vergesellschaftet miteinander auf, wobei die Trihalomethane in den Gehalten überwiegen. Die gemischthalogenierten Halomethane können auch in einer photochemisch induzierten Substitution aus $CHBr_3$ entstehen, wie Class und Ballschmiter zeigen konnten [Class und Ballschmiter 1988]. Die Makroalgen, von denen viele Spezies zur Erzeugung von $CHBr_3$ und anderer halogenierter Verbindungen in der Lage sind, sorgen für grundsätzlich erhöhte Konzentrationen von bromhaltigen Halomethanen in Luft und Wasser küstennaher Gebie-

te, wie zahlreiche Messungen belegen, z.B.: [Dyrssen und Fogelqvist 1981, Class et al. 1986, Class und Ballschmiter 1987a, Schall und Heumann 1993, Moore und Tokarczyk 1993].

Eine Ausnahme für die Regel scheinen die Küstengewässer der Antarktis zu sein. Fogelqvist und Tanhua untersuchten das Wasser in den Poren antarktischer Eisberge (unter der Wasseroberfläche schimmern die Eisberge grün und blau wegen der Algen, die die Poren bewohnen) und konnten keine erhöhten Werte für bromierte Verbindungen feststellen [Fogelqvist und Tanhua 1995]. Dagegen fanden sie Anreicherungen von vier iodierten Verbindungen, siehe Abschnitte 3.6.2 und 3.6.3. Auf globale Verhältnisse extrapoliert dürfte die Emission von Makroalgen nur eine geringere Rolle im Budget bromhaltiger Polyhalomethane spielen.

Dyrssen und Fogelqvist haben Tiefenprofile für Bromoform bei Spitzbergen gemessen und kommen neben einer Quelle im Oberflächenwasser auch auf eine mögliche Quelle im Tiefenbereich von 40 - 80 m [Dyrssen und Fogelqvist 1981]. Es ist unklar, welcher Natur diese Quelle sein könnte.

Nahe anthropogener Einflußgebiete lassen sich in Küstengewässern hohe Konzentrationen bromhaltiger Methane messen, die auf die Chlorierung von Seewasser z.B. für Kraftwerke zurückgehen [Eklund et al. 1979, Dyrssen und Fogelqvist 1981]. Die oxidative Behandlung von Brauchwasser, insbesondere dem Kühlwasser von Kraftwerken, stellt die einzige maßgebliche anthropogene Quelle für $CHBr_3$ auch CH_2Br_2, CH_2BrCl, $CHBr_2Cl$ und $CHBrCl_2$ dar [Helz 1978, Fogelqvist et al. 1982, Fogelqvist und Krysell 1991, Krysell und Nightingale 1994, Quack 1994, Quack und Suess 1999]. Erhöhte Werte von Bromoform und Dibrommethan wurden in der Nordsee gemessen, die höher waren als eine mögliche Bioproduktion, was auf einen Eintrag aus Flußregionen schließen läßt; über einen maßgeblichen Eintrag aus der Wasserdesinfizierung [Fogelqvist und Krysell 1991, Krysell und Nightingale 1994] und der Chlorbleiche [Abrahamsson und Klick 1989] muß zumindest im Bereich küstennaher Gewässer nachgedacht werden. Möglicherweise reagieren in den Flüssen enthaltene Produkte aus Abwasserdesinfizierung und Chlorbleiche, wie z.B. Chloroform, beim Kontakt zum bromidhaltigen Seewasser im Nachhinein über eine Substitutionsreaktion.

Bromoform ließ sich in küstennahen Gewässern vor Schweden als Tracer für die Ausbreitung von Abwässern aus Kraftwerken verwenden [Fogelqvist et al. 1982, Fogelqvist und Krysell 1986, Fogelqvist und Krysell 1991].

Als Beispiel für die Bromoformproduktion einer algenreichen Region berechneten Fogelqvist und Krysell aus einer Langzeitbeobachtung des Bromoformgehaltes eine regionale Massenbilanz für das Kattegatt. Sie kamen dabei auf etwa $250 \cdot 10^6$ g/a bzw. $350 \cdot 10^6$ g/a anthropogenen bzw. biogenen Eintrag. Das Kattegatt weißt einen Fluß von Bromoform in die Troposphäre von $550 \cdot 10^6$ g/a auf und stellt damit eine Nettoquelle dar [Fogelqvist und Krysell 1991].

Erhöhte Konzentrationen bromhaltiger Trihalomethane finden sich in den Buchten von Singapur, Punang und Tokyo [Yokouchi et al. 1997, Quack und Suess 1999]. Während die eine Arbeitsgruppe eine positive Korrelation mit dem Vorkommen von Chlorophyll α in den Gewässern feststellt [Yokouchi et al. 1997], betont die andere Gruppe die Korrelation mit der Anzahl der Kühltürme von Kraftwerksanlagen [Quack und Suess 1999]. An dieser Stelle zeigen sich Widersprüche, die leicht entstehen, wenn man das Vorkommen einzelner Substanzen mit externen Faktoren vergleicht. Oft können so viele Faktoren eine Rolle spielen, daß Aussagen schnell in den Bereich der Spekulation abdriften. Was ist beispielsweise, wenn die positive Korrelation von Bromoform mit Chlorophyll davon herrührt, daß es tatsächlich von Algen gebildet wird, die enorme Algenpopulation aber von der Eutrophierung der südostasiatischen Küstengewässer herrührt: ist Bromoform dann biogen oder anthropogen? Alle Autoren sind sich jedoch dahingehend einig, daß anthropogen beeinflußte Emissionen von bromhaltigen Trihalogenmethanen nur eine lokale Rolle spielen und global der natürliche, marine Ursprung überwiegt [Quack und Suess 1999].

Weniger umstritten als die Quellen bromhaltiger Verbindungen sind deren Senken: die Hydrolyse der C-Br-Bindung verläuft langsam [Krysell 1991], so daß neben weiteren, unbedeutenden Senken wie Bioabbau und Sedimentation in den Ozeanen vornehmlich der Abbau durch Photolyse und OH-Radikale in der Troposphäre als bedeutsame Senkenprozesse

übrigbleiben [Penkett et al. 1985, Krysell 1991]. Die Troposphäre erreichen nur 30% bis 70% der Gesamtmenge der emittierten Bromhalomethane [Schauffler et al. 1999].

3.5.2.1. Exkurs: Bromoform-Spitzen im arktischen Frühling

Ein vielbeachtetes Phänomen ist eine saisonale Schwankung des Gehalts von Brom in der arktischen Atmosphäre, die mit der Konzentration von bodennahem Ozon antikorreliert. Ein Spitzenwert für den Bromgehalt in der Troposphäre kann regelmäßig im arktischen Frühling gemessen werden [Berg et al. 1983, Barrie et al. 1988], wobei der relative Anstieg von Brom Faktor 10 erreichen kann. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an troposphärischem Ozon in der Arktis drastisch ab [Barrie et al. 1988]: es gibt eine deutliche Antikorrelation zwischen troposphärischem Brom und Ozon. In der Arktis wird dieses Phänomen verstärkt durch eine im Frühjahr regelmäßig auftretende Inversionsschicht, unter der sich reaktives, troposphärisches Brom, das aus dem Meer oder von der Oberfläche kommt, anreichert und die den Antransport von frischem Ozon aus höheren Luftschichten verhindert; Luft oberhalb der Inversionsschicht zeigt daher die genau umgekehrte Zusammensetzung: erhöhtes Ozon gegenüber wenig Brom [Barrie et al. 1988].

Die Inversionsschicht könnte der Grund dafür sein, daß die erhöhte Bromkonzentration so deutlich ausfällt, wie es von mehreren Arbeitsgruppen in der Forschungsstation Alert in Kanada gemessen werden konnte. Während bei früheren Messungen der Anreicherung von Brom auf kleinen Partikeln im Inland und in Küstennähe Automobilabgase verantwortlich gemacht wurden [Duce et al. 1965, Martens 1973], fällt diese Möglichkeit für die Erklärung erhöhter Bromgehalte in der Arktis weg [Berg et al. 1983]. Berg et al. vermuten die Photolyse von Bromoform zumindest als Teilursache der erhöhten Bromkonzentration und schreiben die vermuteten erhöhten Bromoformgehalte der Produktion durch arktische Algen im Frühjahr zu [Berg et al. 1983]. Tatsächlich weist der Gehalt von Bromoform in der arktischen Atmosphäre ebenfalls Spitzen im Frühling auf [Rasmussen und Khalil 1984, Berg et al. 1984, Cicerone et al. 1988, Bottenheim et al. 1988, Sturges et al. 1993a]. Cicerone al-

lein berichtet auch von einem Winter-Maximum. Bei einem Vergleich der Gehalte von organischem Brom insgesamt und der Gehalte von CH_2Br_2, CH_2BrCl, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$ und $CHBr_3$ von Li et al. stellte sich heraus, daß Bromoform etwa 40% des organischen Broms zur Zeit des arktischen Frühlings ausmacht, während die übrigen Verbindungen für insgesamt maximal 5% aufkommen können. Der Rest muß bisher unbekannten Verbindungen zugeschrieben werden [Li et al. 1994]. Zum Vergleich: Schauffler et al. ermittelten bei mehreren Meßkampagnen über Flugzeug gestützte Probenahme in der freien Troposphäre einen Anteil von $CHBr_3$ am gesamten organischen Brom von etwa 3%, der Anteil von CH_2Br_2 liegt um die 8% [Schauffler et al. 1999] (ohne Berücksichtigung unbekannter Verbindungen, d.h. das gesamte organische Brom wurde durch Addition der Gehalte bekannter Verbindungen ermittelt).

Brommethan wurde von Li et al. nicht erfaßt, die Autoren halten es jedoch für unwahrscheinlich daß es an der Bromspitzenkonzentration in der arktischen Atmosphäre beteiligt ist. Zwar weist es mit über 10 pptv im Durchschnitt den höchsten Gehalt aller Bromverbindungen in der Troposphäre auf, es hat aber eine recht hohe Lebensdauer verglichen mit den anderen bromhaltigen LHKW. Berg hatte 1984 Ergebnisse über die Beteiligung von $CHBr_3$, CH_2Br_2, CH_3Br und 1,2-Dibromethan veröffentlicht. Auch nach diesen Ergebnissen ist Bromoform mit 40% die am stärksten am gesamten organischen Brom im arktischen Frühling beteiligte Verbindung. Es folgt CH_2Br_2 mit 29%; CH_3Br und 1,2-Dibromethan fand Berg nur mit maximal 20% [Berg et al. 1984].

Woher stammen die saisonalen Schwankungen in den Gehalten bromhaltiger Verbindungen? Sturges und Cota schlagen arktische Mikroalgen als saisonale Quelle für Bromoform vor [Sturges und Cota 1995]. Die gemessenen Produktionsraten aus Inkubationsexperimenten und der Untersuchung von Porenwasser könnten leicht für die gemessenen Gehalte aufkommen, nur konnten die Autoren nicht nachweisen, auf welche Weise das Bromoform die Eisdecke in der Arktis durchdringt. Statt dessen fanden sie hohe Anreicherungen von Bromoform im Eis selbst [Sturges und Cota 1995].

Yokouchi et al. maßen in der Arktis bromierte Methane neben Chloriodmethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und stellten fest, daß alle Substanzen eine starke Saisonalität aufweisen [Yokouchi et al. 1996]. Der Sommer/Winter-Quotient betrug für Bromoform 3,6. Die anderen Verbindungen zeigten vergleichbare Saisonalität, für Trichlorethen lag der Quotient sogar um das Zwanzigfache darüber bei etwa 60 [Yokouchi et al. 1996]. Die Autoren erkennen eine Korrelation des Sommer/Winter-Quotienten mit der Rate des OH-Abbaus der einzelnen Verbindungen und vermuten die Saisonalität daher weniger als eine Schwankung in der Quellstärke als eine in der Effektivität des Abbaus.

Finlayson-Pitts et al. fanden aus Laborexperimenten und theoretischen Überlegungen noch einen anderen möglichen Grund für die Zunahme von Brom bei gleichzeitiger Abnahme von Ozon: auch sie gehen von einer Anreicherung bromhaltiger Stoffe in der arktischen Inversionsschicht aus, die gleichzeitig die Bildung und den Antransport frischen Ozons verhindert. Das Brom stammt dabei allerdings nicht aus biologischer Quelle, sondern aus der Reaktion von NaBr im marinen Aerosol mit NO_2 [Finlayson-Pitts et al. 1990]:

$$2NO_2 + NaBr \longrightarrow BrNO + NaNO_3 \tag{3.2}$$

$$N_2O_5 + NaBr \longrightarrow BrNO_2 + NaNO_3 \tag{3.3}$$

Reaktion 3.2 wird als langsam angesehen bei der geringen Konzentration von NO_2 in der Arktis. Reaktion 3.3 stellte sich in Laborexperimenten als sehr wirksam heraus.

McElroy et al. fanden mehr BrO in der Troposphäre über der Arktis zu Zeiten hohen Ozonabbaus als allein durch die Photolyse organischer Verbindungen erklärt werden könnte, selbst wenn alle organischen Verbindungen vollständig photolysiert werden würden. Die Autoren schlagen eine Wiedergewinnung von BrO auf Partikeloberflächen als Ursache gleichbleibend hoher Gehalte vor und vermuten eine autokatalytische Reaktion auf der Schnee- bzw. Eisoberfläche ähnlich der von Finlayson-Pitts et al. formulierten als Ursache [McElroy et al. 1999].

Die letzte der vielen Theorien um die saisonale Brom-Erhöhung in der Arktis behandelt das "Arctic Haze"-Phänomen: Rasmussen und Khalil konnten zeigen, daß es Perioden arktischen Smogs (*Arctic Haze*) gibt, in denen es im Frühling zu starken Anreicherungen anthropogener Luftschadstoffe aus weit entfernten Industrieländern, im Falle von Alert vornehmlich Rußland und Europa, kommt [Khalil und Rasmussen 1984b]. Für LHKW können dabei leicht erhöhte Werte gegenüber dem restlichen Jahr festgestellt werden, für NMHCs sind die Gehalte sogar drastisch erhöht. Die bromierten Methane zeigen allesamt erhöhte Werte in Perioden des arktischen Smog und in Smog-Gebieten gegenüber der Luft direkt außerhalb dieser Gebiete [Rasmussen und Khalil 1984].

3.5.3. Monobromalkane

Der einzige Bericht zum Umweltvorkommen von Monobromalkanen beinhaltet Funde von Bromethan in marinen Luftmassen bei Mace Head [Carpenter et al. 1999]. Penkett et al. erwähnen 1985 unveröffentlichte Funde von Bromethan und Brompropan in Seewasser [Penkett et al. 1985]. Die Bromethan-Werte von Carpenter et al. zeigen Korrelation mit Brommethan, so daß von einer gemeinsamen marinen Quelle ausgegangen werden kann. Hier sind Parallelen zu der bereits besser untersuchten Beziehung zwischen Iodmethan und Iodethan zu erkennen, von der im nächsten Abschnitt die Rede sein wird.

3.6. Iodhaltige LHKW

Iodhaltige LHKW werden vom Menschen nicht in nennenswerter Menge produziert, dennoch werden sie in der Troposphäre gefunden in Größenordnungen von meist unter einem pptv (Luft) bzw. ng/l (Seewasser). Möglicherweise handelt es sich bei diesen Verbindungen um das bislang unbekannte geochemische Verbindungsglied, über das der wichtige Transport von Iod aus den iodreichen Ozeanen in iodarme Landgebiete erfolgen kann [Fuge und Johnson 1986]. Es wird vermutet, daß leichtflüchtige Iodverbindungen aus den Ozeanen zudem eine wichtige Rolle im Ozonhaushalt der Troposphäre und unteren Stratosphäre und in atmosphärischen Oxidationsreaktionen spielen [Zafiriou 1974, Chameides und Davis

1980, Sturges und Barrie 1988, Jenkin und Cox 1985, Chatfield und Crutzen 1990, Solomon et al. 1994].

Bisher konnten die Iodalkane CH_3I, Iodethan, 1-Iodpropan und 2-Iodpropan neben wenigen Iodbutanen gefunden werden, wobei die Berichte über Iodethan eher spärlich sind. Unter den polyhalogenierten Verbindungen wurden CH_2I_2, CH_2ClI und CHI_3 identifiziert (Zitate siehe Tabellen für Luft ab S.617, für Wasser ab S.648). Erst wenige Berichte sprechen auch von CH_2BrI [Carpenter et al. 1999, Carpenter et al. 2001], $CHBr_2I$ und $CHBr_2I$ wurden bisher noch nicht in Luft oder Wasser gefunden. Da keine anderen nennenswerten Quellen vorliegen, müssen natürliche Einträge vorliegen [Solomon et al. 1994]. Bei Studien im Skagerrak wurden erhöhte Konzentrationen bromierter und iodierter Verbindungen in der Nähe von Makroalgenpopulationen ausgemacht [Abrahamsson und Ekdahl 1993]. Während bromierte Verbindungen in der offenen See eher stabile Gehalte zeigten, konnte für iodierte Verbindungen eine deutliche Saisonalität festgestellt werden [Abrahamsson und Ekdahl 1993, Abrahamsson und Ekdahl 1996]. Während dies deutliche Anzeichen für eine biogene Bildung iodierter LHKW sind, zeigten weder bromierte noch iodierte Verbindungen eine Korrelation mit Chlorophyll α [Abrahamsson und Ekdahl 1993, Abrahamsson und Ekdahl 1996].

Die wichtigste Senke für Iodverbindungen ist die Photolyse [Chameides und Davis 1980]. Die photochemische Zerfallsreaktion verläuft sehr rasch. Organoiodide liefern dabei atomares Iod. Chameides und Davis gehen von einer rasch oszillierenden Reaktion aus:

$$I + O_3 \longrightarrow IO + O_2 \tag{3.4}$$

$$IO + h\nu \longrightarrow I + O \tag{3.5}$$

I und IO können aus dem Kreislauf durch die Reaktion mit NO_x oder HO_2 entfernt werden. Letzteres führt zu den Reservoirstoffen HI und HOI. Das weitere Schicksal des atmosphärischen Iods ist eine Rückbildung von atomarem I durch Oxidation oder Photolyse oder der Entzug aus der Atmosphäre durch Deposition oder Aerosol-Bindung. Verschiedene Arbeitsgruppen betonten die Bedeutung von atmosphärischem Iod für die Ozonregulation in der Troposphäre [Chameides und Davis 1980, Davis et al.

1996, Sander et al. 1997]. Daneben wird auch eine Rolle von atmosphärischem Iod in den wichtigen Reaktionszyklen HO_2/OH und NO_2/NO vermutet [Davis et al. 1996, Platt und Janssen 1995].

3.6.1. Iodmethan

In zahlreichen Messungen erwies sich Iodmethan mit Anteilen am gesamten organisch gebundenem Iod bis zu 50% als die prominenteste Verbindung unter den iodierten LHKW [Lovelock et al. 1973, Singh et al. 1983a, Klick und Abrahamsson 1992, Moore und Tokarczyk 1992, Moore und Tokarczyk 1993]. Iodmethan wurde zuerst von Lovelock als ubiquitärer Bestandteil der Atmosphäre identifiziert [Lovelock et al. 1973]. Er postulierte dabei bereits eine Bildung von Iodmethan über einen Biomethylierungsprozess in Algen und vermutete, daß Iodmethan eine wichtige Rolle im globalen Iodhaushalt spielt [Lovelock et al. 1973]. Nachfolgende Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bestätigen diese Vermutungen [Singh et al. 1979, Chameides und Davis 1980, Cicerone 1981]. Rasmussen konnte durch weltweite Messungen über einen langen Zeitraum hinweg zeigen, daß CH_3I ubiquitär ist bei einem durchschnittlichen Gehalt von 2-3 pptv. In der Luft bioaktiver Auftriebszonen vor Peru oder Island konnte er um das 10-20fache höhere Gehalte als in anderen Regionen feststellen, was die Annahme einer Bildung von CH_3I in marinen Gebieten nahelegt [Rasmussen et al. 1982]. Er bewies damit die zugleich erfolgte Berechnung von Cicerone, der ein globales Hintergrundniveau von CH_3I von etwa 2 pptv vorhersagte [Cicerone 1981].

Simultane Messungen von Iodmethan in Luft und Wasser ermöglichen die Abschätzung des Eintrags aus den postulierten marinen Quellen über das Zweischichtmodell nach Liss und Slater [Liss und Slater 1974]. Verschiedene Arbeitsgruppen berechneten Einträge aus der Übersättigung von Seewasser zwischen 3 und $13 \cdot 10^{11}$ g/a [Singh et al. 1983a, Liss und Slater 1974, Rasmussen et al. 1982, Reifenhäuser und Heumann 1992b]. Diese Menge reicht aus, um die Massenbilanz des globalen Iodkreislaufs auf der Eintragsseite auszubalancieren: hier wurde ein Bedarf von $5 \cdot 10^{11}$ g I/a berechnet [Miyake und Tsunogai 1963].

Woher stammt das Iodmethan im Meer? CH_3I konnte als Produkt von Makro- und Mikroalgen nachgewiesen werden [Lovelock 1975, Manley et al. 1992, Manley 1994, Nightingale et al. 1995], siehe auch Abschnitt 4.3.1. Zudem gibt es eine Theorie der Bildung von Iodmethan aus einem photochemischen Mechanismus, die weiter unten erläutert wird [Moore und Zafiriou 1994].

Iodmethan zeigt eine Saisonalität mit einem Minimum im Winter [Rasmussen et al. 1982, Oram und Penkett 1994, Campos et al. 1996]. Dieses Verhalten überschneidet sich grob mit dem der Phytoplanktonaktivität, die Abnahme im Winter ist jedoch nicht von vergleichbarem Ausmaß: die Iodmethanquellen bleiben im Winter in eingeschränkterem Maße aktiv. Auch Atlas et al. untersuchten die Kopplung der Methyliodidproduktion an andere biologische Indikatoren; während sie für den Methyliodidgehalt ein Maximum zwischen 5° und 10°N ermittelten, zeigte DMS das Maximum auf der Südhalbkugel, Nitrat und Chlorophyll eher in der Gegend des Äquators [Atlas et al. 1993]. Auch im Atlantik gibt es keine eindeutige Korrelation zwischen DMS und Iodmethan [Tanzer und Heumann 1992]. Eine Verbindung zwischen dem Auftreten von Phytoplankton und den Umweltgehalten von Iodmethan ist daher zwar wahrscheinlich, aber nicht notwendigerweise einfach und direkt [Campos et al. 1996].

Keine hinreichende Korrelation konnte zwischen Brommethan und Iodmethan festgestellt werden [Carpenter et al. 1999], auch nicht zwischen Iodmethan und polyhalogenierten Methanen [Reifenhäuser und Heumann 1992b] und zwischen Iodmethan und Chlormethan [Tait et al. 1994]. Die Messungen zu Iodmethanemissionen aus Algen beruhen hauptsächlich auf Inkubationen von Algen in Seewasser, siehe Abschnitt 4.3.1. Die extrapolierten globalen Produktionsraten aus den Inkubationsexperimenten lassen allerdings nicht auf Algen als Hauptproduzenten von Iodmethan schließen: gegenüber einer Gesamtemission die zwischen 130 Gg/a [Moore und Groszko 1999] und 13000 Gg/a im Jahr liegt [Rasmussen et al. 1982], liegen die extrapolierten Emissionen für Kelp bei 0,2-0,6 Gg/a [Manley und Dastoor 1987, Manley und Dastoor 1988, Nightingale et al. 1995], für Phytoplankton bei 1,2 Gg/a [Manley und de la Cuesta 1997] und für Makroalgen im

allgemeinen bei weniger als 0,011 Gg/a [Giese et al. 1999]. Allenfalls Blaualgen könnten mit einer extrapolierten Emission von 300 Gg/a ins Gewicht fallen, dieser Wert stellt aber ein oberes Limit dar und beruht auf der sehr unsicheren Schätzung der Aktivität dieser marinen Bakterien [Manley und Dastoor 1988].

Moore und Zafiriou konnten zeigen, daß Iodmethan auch in Seewasserproben gänzlich ohne Algen und Phytoplankton *de novo* entsteht [Moore und Zafiriou 1994] – vielleicht gehen auch die mutmaßlichen Algenemissionen auf diesen abiotischen Mechanismus zurück, zumal der biologische Bildungsweg von Monohalomethanen noch weitgehend unklar ist und von den bekannten Wegen der anderen Halomethane abweicht [Urhahn und Ballschmiter 1998]: Nach verschiedenen Experimenten unter Variation der Lichteinstrahlung und der vorgegebenen Menge von Iodid und Sauerstoff postulieren Moore und Zafiriou eine photochemisch ausgelöste Reaktionskette mit einer Radikalrekombination nach dem Muster $CH_3 + I \longrightarrow CH_3I$ als letzten Schritt für die Bildung von Iodmethan in Seewasser [Moore und Zafiriou 1994]. Können freie Radikale in Seewasser überhaupt auftreten? Dister und Zafiriou untersuchten verschiedene Seewässer und konnten mit der Ausnahme von Wasser geringer Salinität zeigen, daß überall freie Radikale in einer Rate von 3-300 pmol/L/s gebildet werden [Dister und Zafiriou 1993]. Zafiriou und Moore halten wegen des Iodidgehalts der offenen Ozeane von 100-200 nmol/l eine Bildung von freien Iodatomen im Zusammenhang mit atmosphärischen Photooxidationsprozessen für sehr wahrscheinlich [Moore und Zafiriou 1994]. Methylradikale ihrerseits könnten aus der Photolyse von organischem Material stammen, beispielsweise entsteht bei der Photolyse von Huminstoffen in Küstengewässern und Binnenseewasser ein respektabler Fluß an Methyl- und Acetylradikalen [Kieber und Blough 1990]. Insgesamt schätzen Moore und Zafiriou die Quellstärke der photochemischen Bildung im Seewasser auf 350-4300 Gg/a ein [Moore und Zafiriou 1994].

Als einzige anthropogene Quelle von Iodmethan wurde die Verbrennung von Biomasse identifiziert [Blake et al. 1996b, Andreae et al. 1996], diese ist allerdings nicht sehr signifikant [Andreae et al. 1996]. Bei Messungen bei Mace Head korrelierte CH_3I zwar mit kontaminierter Fest-

landsluft, die betreffenden Luftmassen überquerten vorher aber kelpreiche Gebiete [Carpenter et al. 1999], so daß auch Carpenter et al. von keiner maßgeblichen anthropogenen Quelle ausgehen. Dies kann sich in naher Zukunft allerdings ändern, da Iodmethan als möglicher Ersatzstoff für Brommethan im Gespräch ist [Waggoner et al. 2000]. Eine terrestrische Quelle, die eng mit anthropogenen Aktivitäten in Verbindung steht, ist allerdings kürzlich identifiziert worden: Reisanbau [Muramatsu und Yoshida 1995, Redeker et al. 2000]. Redeker et al. schätzen die globale Größenordnung der Emission von Iodmethan aus Reisfeldern auf 71 Gg/a [Redeker et al. 2000].

Die bisherigen Messungen von Iodmethan in der Troposphäre widersprechen sich etwas. Im äquatorialen Pazifik konnten Atlas et al. eine Abnahme des CH_3I-Gehalts um 50% in Richtung Süden feststellen [Atlas et al. 1993]. Khalil und Rasmussen maßen dagegen ein Maximum am Äquator [Rasmussen und Khalil 1982]. Bei der ACE-1 Mission, die den Pazifik über die Breitengrade von 76°N bis 60°S erfaßt hat, ergab sich ein Maximum von Iodmethan in den Tropen und Subtropen, "Hot Spots" gab es nahe Hawaii und zwischen Samoa und Neuseeland [Blake et al. 1999]. Nur vergleichsweise geringe Mengen sind über dem antarktischen Ozean gefunden worden.

Eine sehr neue Studie versucht eine globale Massenbilanz für Iodmethan und schlägt vor, Iodmethan als Tracer für marine Luftströmungen zu verwenden [Bell et al. 2002]. Bell et al. benutzen für ihre Studie ein gekoppeltes Ozean-Atmosphärenmodell. Für die Modellierung der Atmosphäre wird dabei ein dreidimensionales Transportmodell verwendet, das eine horizontale Auflösung von 4° x 5° besitzt und über 6 vertikale Boxen verfügt. Im ozeanischen Kompartiment gibt es eine Quelle, die Bell et al. aus der photochemischen Bildung von Iodmethan aus gelöstem organischen Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon DOC) modellieren, als Senkenprozesse werden hier die Reaktion mit Chlorid und der Austausch mit der Atmosphäre einbezogen. Damit bleiben mutmaßliche biologische Quellen, die als bedeutungslos angesehen werden, unberücksichtigt. Bell et al. ermitteln eine Netto-Emission der Weltmeere von 214 Gg/a. Dies kommt den Werten, die von Moore und Grozko vorgeschlagen werden, recht nahe: aus Messungen ermittelten diese eine ozeanische Emission von

130 Gg/a bis 355 Gg/a, wobei sie als Hauptunsicherheit die Modellierung des Luft-Wasser-Austausches angaben [Moore und Groszko 1999]. Als weitere Quellen werden von Bell et al. die Biomasse-Verbrennung (15 Gg/a), Reisanbau (71 Gg/a) und Moore (7 Gg/a nach [Dimmer et al. 2000]) berücksichtigt. Die dominante atmosphärische Senke ist die Photolyse mit $\tau_{Photolyse} = 4$ Tagen in den Tropen bis zu 10 Tagen bei 60° zu Sonnenhöchststand.

Das detaillierte Modell erwies sich in der Lage, einen großen Teil sowohl der räumlichen als auch der saisonalen Beobachtungen von Iodmethan in Wasser und in der Luft zu erklären. Dabei wurden ozeanische Gehalte im Sommer durch das Modell überschätzt - offenbar gibt es hier noch ähnlich wie bei Brommethan eine biologische Senke. Unsicherheit gibt es hinsichtlich terrestrischer Quellen von Iodmethan - Reisanbau und Moore wurden bereits als geringe bis mittelgroße Quellen identifiziert, doch terrestrische Messungen gibt es derzeit zu wenig um sicherere Aussagen über die Quellstärke dieser oder anderer, noch unbekannter Quellen zu treffen. Die Konzentration von Iodmethan wird in einigen Teilen des Atlantik vom Modell um den Faktor zwei überschätzt. Überschätzungen treten vor allem für den Sommer in gemäßigten Breiten auf, wenn Seewassertemperaturen relativ gering sind, die Sonneneinstrahlung aber hoch. Die Vermutung eines zusätzlichen Senkenprozesses liegt hier nahe, wahrscheinlich ein biologischer Abbau durch marine Organismen. Methyliodidgehalte vor der Küste Chinas werden vom Modell ebenfalls überschätzt: offenbar ist die Quelle aus Reisfeldern nicht so groß wie angenommen. Zum Modell ist anzumerken, daß die Hydrolyse als Senke, die bewußt weggelassen wurde, eventuell unterschätzt wurde. Nach Elliott und Rowland liegt die Hydrolyserate für Iodmethan gerade um einen Faktor 10 unterhalb der Rate der Reaktion mit Chlorid [Elliott und Rowland 1993, Elliott und Rowland 1995].

Inkubationsexperimente mit Iodid und humusreichen Böden ergaben in Gegenwart von Fe(III) die Freisetzung von Iodmethan und anderer monoidierter Alkane [Keppler et al. 2003]. Dies impliziert eine weitere möglicherweise große terrestrische Quelle für Iodalkane: Humusverbindungen sind zusammen mit Iodiden und Fe(III) in Waldböden reichlich vorhanden. Diese recht neuen Resultate regen zu Messungen in Waldbereichen an,

um die mögliche Quellstärke besser beziffern und in Modellrechnungen einfließen lassen zu können.

3.6.2. Iodethan

Nur wenige Berichte über Feldmessungen von Iodethan sind in der Literatur zu finden: [Yokouchi et al. 1997, Carpenter et al. 1999]. Es wurde eine positive Korrelation zu Iodmethan festgestellt. In von Eisalgen bewohntem Porenwasser von antarktischen Eisbergen wurde Iodethan gefunden neben Iodmethan und den Propyliodiden [Fogelqvist und Tanhua 1995]. Die Vermutung liegt nahe, daß Monoiodalkane einem ähnlichen Bildungsmechanismus unterliegen.

3.6.3. Iodpropane und -butane

Schall und Heumann konnten zeigen, daß Iodmethan nicht immer die vorherrschende organische Iodspezies ist: bei Spitzbergen konnten sie 1992 Luftproben nehmen, in denen der Gehalt an Isopropyliodid den von Iodmethan in einigen Fällen übersteigt [Schall und Heumann 1993]. In einer Wasserprobe im Südatlantik konnten Gehalte an Iodpropanen und Iodbutanen gemessen werden, die eine zu chlorierten und bromierten Verbindungen vergleichbare Größenordnung aufweisen [Abrahamsson und Klick 1990]. Bei Dauermessungen vor Mace Head konnten keine Iodpropane gefunden werden [Carpenter et al. 1999], dafür tauchten sie aber bei Wassermessungen im südlichen Atlantik zusammen mit Iodbutanen in 65 von 210 Proben auf [Klick und Abrahamsson 1992]. Auch Eisalgenfelder zeigen Anreicherungen mit Iodpropanen [Fogelqvist und Tanhua 1995]. Im Gegensatz zu polyhalogenierten Verbindungen weisen die Monoiodalkane keine besonders erhöhten Gehalte in Gebieten dichter Makroalgenpopulationen auf - Klick und Abrahamsson konnten zeigen, das ihr Verteilungsverhalten eher auf Phytoplankton als Quelle hinweist. In einer Probe aus einer Sammlung mit einem Planktonnetz wurden Iodpropane, -butane und Bromoform in einer Größenordnung über den normalen Gehalten des umgebenden Seewassers gefunden [Klick und Abrahamsson 1992]. Die Vermutung das Iodmethan die bedeutendste iodhaltige Substanz sei, geht darauf zurück daß die berechnete Quellstärke ausreicht, um

die globale Massenbilanz von Iod auszubalancieren. Hier ist noch weiterer Aufklärungsbedarf nötig, da der Eintrag durch andere Verbindungen nicht vernachlässigt werden kann. Offenbar muß die globale Massenbilanz für Iod hinsichtlich der Senken überdacht werden. Klick und Abrahamsson berechnen die Quellstärke für die Iodpropane vom offenen Ozean im Frühling zu jeweils etwa 3 Gg/a, und für 1-Iodbutan zu 4 Gg/a [Klick und Abrahamsson 1992]. Fogelqvist und Tanhua sprechen in ihren Messungen im Wedell Meer von Iodmethan und sec-Butyliodid als Verbindungen mit dem größten Vorkommen, liefern aber keine Flußberechnungen [Fogelqvist und Tanhua 1995].

3.6.4. Diiodmethan, Triiodmethan und Derivate

Im Atlantik konnten Schall et al. Gehalte von CH_2I_2 und CH_2ClI messen, die diejenigen von CH_3I oftmals übersteigen [Schall et al. 1997]. Allerdings konnten Reifenhäuser und Heumann in Antarktischen Luftmassen kein CH_2ClI nachweisen [Reifenhäuser und Heumann 1992b]. Im antarktischen Meer überwiegt unter den iodierten Verbindungen deutlich das Iodmethan, während hier kein Diiodmethan über der Nachweisgrenze gefunden wurde [Schall et al. 1997]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Klick und Abrahamsson bei Messungen vor Schweden und im Südatlantik: Diiodmethan und Chloriodmethan sind eng verbunden mit dem Vorkommen von Makroalgen und zeigen entsprechende Saisonalität und Korrelation mit Bromoform [Klick und Abrahamsson 1992,Klick 1992]. Das relativ instabile CH_2I_2 nimmt mit zunehmender Entfernung von der Küste stark ab und ist auf offener See kaum zu finden. Die Saisonalität von CH_2ClI und CH_2I_2 in algenreichen Gebieten ist sehr ausgeprägt: während im Frühjahr und Herbst Spitzenkonzentrationen auftreten, die selbst die Gehalte an Bromoform übersteigen können, liegen die Gehalte in Winter und Sommer sehr niedrig und fallen teilweise unter die Nachweisgrenze [Klick 1992]. Eher noch als CH_2I_2 findet man CH_2ClI [Klick und Abrahamsson 1992, Klick 1992], von dem vermutet wird, daß es aus nukleophiler Substitution aus CH_2I_2 mit Chlorid hervorgeht [Class und Ballschmiter 1987a], und dessen Verteilungscharakteristika und Saisonalität dadurch etwas von CH_2I_2 entkoppelt wird.

Bei Studien im Skagerrak wurde eine Korrelation von CH_2ClI mit $CHBr_3$ gefunden, die auf eine gemeinsame pelagische Quelle im Atlantik schließen läßt [Abrahamsson und Ekdahl 1993, Abrahamsson und Ekdahl 1996]: offenbar sind diese beiden Verbindungen auch Produkte von Phytoplankton, wenngleich nicht in dem Ausmaß wie durch Makroalgen. Diiodmethan wird ebenfalls von Mikroalgen emittiert: es reichert sich in Proben mit ungefiltertem Seewasser an [Klick 1992]. Moore und Tokarczyk studierten CH_2ClI im offenen Nordatlantik und kommen zu dem Schluß, daß Chloriodmethan aus der Emission von Phytoplankton stammt [Moore und Tokarczyk 1992, Moore und Tokarczyk 1993]. Die Autoren postulieren ausgehend von den gemessenen Konzentrationen in Seewasser einen Fluß von Chloriodmethan von Wasser Richtung Atmosphäre in ähnlicher Größenordnung wie bei Iodmethan und sehen damit eine maßgebliche Beeinflussung des Iodhaushalts durch diese Verbindung.

Bromiodmethan korrelierte in Messungen bei Mace Head mit Diiodmethan und zeigte Gehalte in einer ähnlichen Größenordnung. Beide stammen aus Luft mit marinen Trajektorien [Carpenter et al. 1999]. Bei derselben Studie wurde auch CH_2ClI gefunden, das durchweg größere Gehalte zeigte, vermutlich aufgrund seiner größeren atmosphärischen Lebensdauer. Alle drei Verbindungen können eine wichtige Rolle in der Bildung von atmosphärischem IO spielen, zu dem sie recht rasch photolysiert werden [Carpenter et al. 1999]. Es gelang, die örtliche Konzentration von Diiodmethan bei Mace Head durch ein regionales Modell nachzustellen, das den Haupteintrag in Ebbeperioden aus der Luft ausgesetzten Algenfeldern und einen weiteren Anteil aus einer pelagischen Quelle bezieht [Carpenter et al. 2001]. Laut Modell sind die Konzentrationen der Iodalkane am höchsten, wenn die Ebbe bei Dunkelheit erfolgt, während bei Ebbe zur Mittagszeit die IO-Konzentration den höchsten Wert erreicht. Die Messungen bei Mace Head spiegeln diese Erkenntnis wider [Carpenter et al. 2001].

Obwohl Iodmethan zu über 50% den Hauptanteil an organischen Iodverbindungen ausmacht, wird der Fluß von Iod aus der Luft in Richtung Boden offenbar mehr durch das schnell photolysierende Diiodmethan be-

stimmt [Carpenter et al. 1999]. Klick und Abrahamsson berechnen für CH_2I_2 eine Quellstärke extrapoliert auf alle Küstengebieten weltweit und bezogen auf die gemessenen Produktionsraten im Frühjahr von 6 Gg/a [Klick und Abrahamsson 1992].

Yamamoto et al. konnten bei Messungen im Golf von Bengalen eine Korrelation der Tiefenprofile von Chlorophyll α, Chloriodmethan und Diiodmethan finden, was die Autoren als klares Indiz für die Produktion durch Phytoplankton werteten. Besonders deutlich waren die Messungen in Bezug auf das instabilere Diiodmethan. Die zugleich gemessenen bromierten Methane zeigten keine so gute Korrelation, bedingt durch die stärkere Gleichverteilung im Wasser wegen der relativ großen Stabilität dieser Verbindungen. Keine der gemessenen Verbindungen zeigte im Tiefenprofil eine Korrelation mit DMS, das sein Maximum an der Wasseroberfläche hat [Yamamoto et al. 2001]. Bei dieser Studie wurden außerordentlich hohe Spitzenwerte von bis zu 40 ng/l für Diiodmethan gemessen.

3.6.5. Unterschiedliche Quellen für Iodverbindungen?

Es konnte keine Korrelation zwischen dem Gehalt von Iodmethan und denen bromhaltiger Trihalomethane in Seewasser hergestellt werden [Reifenhäuser und Heumann 1992b, Schall und Heumann 1993]. Wenn also in beiden Fällen ein biologischer Bildungsmechanismus vorliegt, so ist dieser aller Wahrscheinlichkeit nach für CH_3I verschiedenen von dem für höher halogenierte Methane und findet offenbar unter anderen Bedingungen statt und wird von anderen Organismen betrieben. Eine biologische Bildung von Iodmethan kann jedoch als sehr wahrscheinlich angesehen werden, beispielsweise wurden hohe Werte für Iodmethan in einem Algenfeld gemessen [Schall und Heumann 1993]. Höhere Gehalte in Seewasser in der Nähe großer Algenfelder wurde auch für die Iodpropane festgestellt, so daß man auch hier von einer Bildung durch Algen ausgehen kann [Schall und Heumann 1993].

Vieles spricht dafür, daß CH_2ClI einen gemeinsamen Ursprung mit den bromhaltigen Di- und Trihalogenmethanen hat. In Messungen bei Spitzbergen und im Skagerrak konnte eine Korrelation dieser Verbindungen

festgestellt werden [Schall und Heumann 1993, Abrahamsson und Ekdahl 1993], nicht aber im Atlantik [Schall et al. 1997]. Möglicherweise entsteht Chloriodmethan erst sekundär durch Halogenaustausch aus Diiodmethan. Dieser Vorgang kann weit von den Quellen für Diiodmethan entfernt erfolgen und wird durch klimatische Faktoren wie die Temperatur beeinflußt [Schall et al. 1997]. Ein weiteres Indiz für das vorliegen einer biologischen, an Makroalgen gebundenen Quelle ist die starke Korrelation aller Polyhalomethane mit den Gezeiten des Meeres, wobei das Maximum immer bei Ebbe auftritt. Monohalogenmethane zeigen dieses Verhalten nicht [Carpenter et al. 1999].

Keppler et al. wiesen die Bildung monohalogenierter Verbindungen über eine abiotische Oxidationsreaktion organischer Materie unter Gegenwart von Fe(III) nach [Keppler et al. 2000, Keppler et al. 2003]. Die Produktion polyhalogenierter Verbindungen aus einer solchen Reaktion wurde bisher noch nicht nachgewiesen.

3.6.6. Iodanreicherung auf Meteoriten

Ein interessantes Phänomen ist die zuerst von Heumann et al. entdeckte Anreicherung von Iod an der Oberfläche antarktischer Meteoriten und Felsen [Heumann et al. 1987, Heumann et al. 1990]. Das Verhältnis von Iod zu Chlor ist auf diesen Oberflächen gegenüber dem im marinen Aerosol deutlich erhöht, das Verhältnis von Brom zu Chlor hingegen nicht. Die Autoren schließen daher die Deposition von Aerosolpartikeln aus und vermuten eine leichtflüchtige iodhaltige Verbindung, vermutlich Iodmethan, als Ursache der Anreicherung. Von derselben Arbeitsgruppe wurden Methyliodid-Gehalte um 2,5 pptv in der antarktischen Luft gefunden [Heumann et al. 1990]. Die Autoren versäumen es aber zu erklären, warum dann nicht auch die in mariner Luft in viel größerem Maße vorhandenen Verbindungen Brommethan und Chlormethan zur Deposition auf antarktische Oberflächen beitragen. Jenkin et al. weisen eine besondere Eigenschaft von Iod nach: Iodatome reagieren rasch mit Ozon zu Iodoxid: $I + O_3 \longrightarrow IO + O_2$.
Iodoxid kann an Oberflächen dimerisieren und schließlich polymerisieren: $IO + IO + M \longrightarrow I_2O_2 + M... \longrightarrow (IO)_x$
[Jenkin und Cox 1985]. Auf diese Weise wird Iod dauerhaft aus der At-

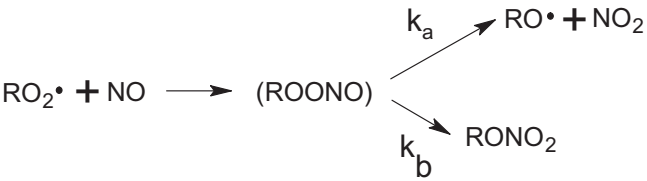
mosphäre entfernt. Dieser Mechanismus oder die Deposition von $IONO_2$ könnte eine plausiblere Erklärung für die Anreicherung von Iod auf antarktischen Gesteinen sein.

3.7. Alkylnitrate

Die Grundlagen für die Chemie von "Odd Nitrogen Compounds", fortan unter der Sammelabkürzung NO_y zusammengefaßt, und deren enorme Bedeutung für die Atmosphäre wurden erst Anfang der 1980er Jahre offengelegt [Crutzen 1979, Logan et al. 1981, Logan 1983, Altshuller 1986]. Die aktiven Stickstoffoxide, deren Hauptvertreter NO und NO_2 unter der Sammelabkürzung NO_x zusammengefaßt werden, sind verantwortlich für Start und Abschluß von Kettenreaktionen in der Troposphäre, die zur Bildung von Ozon führen. Neben den NO_x spielen auch HNO_3 und die beiden organischen Verbindungen Peroxyacetylnitrat (PAN) und Peroxypropionylnitrat (PPN) eine wichtige Rolle [Singh et al. 1985, Fahey et al. 1986]. Es wurde vermutet, daß es neben den beiden Hauptvertretern organischer Nitrate noch eine Vielzahl weitere Verbindungen in der Atmosphäre geben müsse [Dickerson 1985, Fahey et al. 1986, Singh 1987]. Die Vermutung wurde sowohl durch theoretische Studien unterstützt [Calvert und Madronich 1987, Atherton und Penner 1988] als auch durch Messungen, die darauf hindeuteten, daß das gesamte Budget an reaktivem NO_y nicht allein durch die bekannten Verbindungen erklärt werden kann [Fahey et al. 1986, Buhr et al. 1990, Roberts 1990]. Von den unbekannten Organonitraten wurde vermutet, sie seien stabil genug für einen Transport über größere Entfernungen hinweg - damit wären sie für die Ozonchemie weit entfernt der Quellen von NO_x von großer Bedeutung [Atherton 1989].

Inzwischen konnte ein Teil der unbekannten organischen NO_y-Spezies identifiziert werden: die umfangreiche Gruppe der Alkylnitrate. Die organischen Ester der Salpetersäure werden durch Oxidation der in der Atmosphäre reichhaltig vorhandenen NMHCs (Non-Methane-Hydrocarbons) in Gegenwart von NO_x gebildet [Darnall et al. 1976, Atkinson et al. 1982, Roberts 1990]. Hier ist der letzte Schritt einer Kette von Reaktionen dargestellt, in dem ein Alkylperoxyradikal mit einem Nitrosylradikal

reagiert: Die Umlagerung des Peroxynitrosyls in ein Alkylnitrat (Pfad b)



ist dabei gegenüber Pfad a nur von geringer Bedeutung. Man definiert das Verzweigungsverhältnis α mit:

$$Verzweigungsverhältnis : \alpha = \frac{k_b}{k_a + k_b} \tag{3.6}$$

α nimmt Werte zwischen $< 0{,}014$ für das Ethylperoxyradikal und um 0,37 für das 2,3,5-Oktylperoxyradikal an (verschiedene Zitate in [Kastler 1999]). Für α von Methylethoxy-Radikalen ist kein Wert bekannt, aber es wird vermutet, daß er deutlich niedriger ist als der von Ethylperoxy-Radikalen [Orlando et al. 1992, Ravishankara et al. 1981, Villalta et al. 1995]. Für einfache Alkane gilt eine Zunahme von α bei zunehmender Kettenlänge [Atkinson et al. 1982]. In Bezug auf die Verzweigung des Alkylrestes steigt α in der Reihenfolge sekundär $>$ tertiär $>$ primär bei gleicher C-Atom Zahl [Atkinson et al. 1984, Carter und Atkinson 1989].

Da der atmosphärische Gehalt von Alkanen mit der Kettenlänge abnimmt, ergibt sich für die Gehaltsverteilung der einfachen Alkylnitrate eine Kurve mit dem Maximum bei C4-Verbindungen. Für C1- und C2-Nitrat ist α so klein, daß die dargestellte "klassische" Bildungsreaktion unter troposphärischen Bedingungen praktisch nur zur Nitraten mit $C > 2$ führt. Erst unter den Bedingungen der unteren Stratosphäre wird, wie kürzlich von Flocke et al. gezeigt wurde, die Reaktion von Methoxyradikalen mit NO zum Hauptbildungsweg für C1-Nitrat [Flocke et al. 1998].

Als ECD-aktive Verbindungen sind Alkylnitrate bereits seit einiger Zeit

in zahlreichen Untersuchungen als unbekannte Substanzen aufgeführt worden [Kirschmer et al. 1983, Class und Ballschmiter 1986b]. In einer Studie von 1986 wurden sie von Atlas über dem Atlantik offiziell entdeckt, und seither konnte eine Vielzahl von Arbeiten das ubiquitäre Auftreten von Alkylnitraten bestätigen. Dabei treten im marinen Bereich Größenordnungen von 1 bis 30 pptv auf, während in kontinentalen Gebieten mit höherem NHMC-Eintrag deutlich höhere Gehalte von einigen hundert pptv gemessen werden [Atlas 1988, Schauffler und Atlas 1989, Buhr et al. 1990, Flocke et al. 1991].

Ausführlichere Darstellungen zur Chemie und Verteilung der Alkylnitrate sind zu finden in [Luxenhofer 1994, Kastler et al. 1997, Kastler und Ballschmiter 1998, Kastler 1999, Fischer 1999, Fischer et al. 2000]. In dieser Arbeit wird zur Vereinfachung die Notation nach Luxenhofer verwendet [Luxenhofer 1994].

3.7.1. Methylnitrat (C1) und Ethylnitrat (C2)

Die beiden kurzkettigen Alkylnitrate zeigen nur eine sehr geringe Bildung aus der Reaktion des entsprechenden Alkans unter NO_x-Einwirkung. Wäre ihre einzige Quelle die Oxidation von Methan bzw. Ethan, würde man sie trotz der gewöhnlich hohen Gehalte dieser Ausgangssubstanzen in der Troposphäre kaum messen können. Man findet sie dennoch in Gehalten, die teilweise sogar höher liegen als die der Alkylnitrate >C2 [Atlas et al. 1992]. Die Gehalte von Methylnitrat und den anderen Nitraten korrelieren nicht miteinander [Atlas et al. 1992]. Dies wirft die Frage auf, welche anderen Bildungsmechanismen es speziell für C1- und ggf. auch für C2-Nitrat geben könnte.

Als eine mögliche Quelle für Methylnitrat in der Troposphäre wird der Abbau von PAN angeführt [Senum et al. 1986]. Methylnitrat korreliert allerdings ebenfalls nicht gut mit PAN in der Mauna Loa-Studie [Atlas et al. 1992, Walega et al. 1992]. Dafür korreliert Methylnitrat hier mit Trajektorien aus dem äquatorialem Pazifik und damit gut mit Bromoform [Atlas et al. 1992]. Gleichzeitig ist auch eine Antikorrelation mit Ozon zu messen, wie sie für Bromoformreiche Episoden in der Arktis

berichtet wurde (siehe Abschnitt 3.5.2.1). Weitere Hinweise finden sich in [Atlas et al. 1993, Hess et al. 1996, Walega et al. 1992]: bei Messungen im Pazifik und am Mauna Loa Observatorium zeigten C1 und C2 die größten Gehalte aller Alkylnitrate und einen ungewöhnlichen Tagesverlauf mit einer größeren Schwankung und einem höheren Maximum als bei den anderen Alkylnitraten. Die zu erwartende geringe Ausbeute durch das kleine Verzweigungsverhältnis und die höhere Lebensdauer der beiden Verbindungen sollten eigentlich zu im Vergleich weit geringeren aber gleichförmigeren Gehalten führen. Gibt es eine Quelle mit tagesabhängiger Produktion von Methyl- und Ethylnitrat im marinen Bereich?

Auch Flocke kommt bei einer Studie auf dem Schauinsland bei Freiburg [Flocke 1998] zu der Erkenntnis, daß Methyl- und Ethylnitrat ein abweichendes Verhalten an den Tag legen. Die beiden Verbindungen zeigen hier Maxima im Sommer und aus südöstlichen Trajektorien, während alle anderen Alkylnitrate gleichzeitig Minima aufweisen. Dies spricht für eine Quelle von C1 und C2 im Atlantik. Die Tageszeitabhängigkeit und Saisonalität läßt einen Zusammenhang mit biologischen Aktivitäten vermuten. Dagegen sprechen die ebenfalls auftretenden Maxima von C1 und C2 bei Einbrüchen belasteter Luft aus nordwestlichen Trajektorien, die ebenfalls von Flocke gemessen wurden [Flocke 1998]. Zur Erklärung der in diesen Luftmassen gemessenen Gehalte von Methylnitrat über die klassische Bildungsreaktion wären etwa 500 ppb NO_x nötig. Als mögliche Quelle für C1 und C2 führt Flocke eine von Fan et al. vorgeschlagene Reaktion von Methanol und Ethanol mit HNO_3 auf Aerosolen auf, es gibt allerdings noch keinen Beweis dafür, daß eine solche Reaktion tatsächlich existiert und unter den gegebenen Bedingungen ablaufen kann [Fan et al. 1994]. Flocke äußert weiterhin die Vermutung, daß C1 und C2 schon in der Nähe von Verschmutzungsquellen aus PAN und PPN gebildet werden, vielleicht beschleunigt auf Aerosoloberflächen; dadurch würde sich das zu früher Tageszeit auftretende Maximum des Konzentrationsverlaufs erklären und es wären geringere PAN und PPN-Gehalte zur Erklärung notwendig, es erklärte sich sogar die fehlende Korrelation zu PAN [Flocke 1998]. Instrumentelle Artefakte, die zur Bildung von C1 und C2 z.B. aus PAN oder Methanol während Adsorption und Desorption führen, konnten durch Flocke experimentell ausgeschlossen werden [Flocke 1998].

Die extreme Belastung römischer Stadtluft mit Methylnitrat weist auf Verbrennungsmotoren als mögliche Quelle hin [Ciccioli et al. 1986]. Blake et al. konnten dagegen bei Untersuchungen von Luft aus Trajektorien mit dem Ursprung in Belastungsgebieten im Pazifik keinen Hinweis auf kontinentale, anthropogene Quellen für Methylnitrat finden [Blake et al. 1999]. Dieser Trend zeigt sich auch bei Vergleichen der Messungen in belasteten und unbelasteten Gebieten in den kontinentalen USA und im Atlantik von Fischer [Fischer 1999], so daß man davon ausgehen kann, daß mögliche Emissionsquellen für C1 und C2 in Belastungsgebieten verglichen mit den unbekannten marinen Quellen für diese Verbindung keine überregionale Bedeutung haben.

Die Beweislage für eine große marine Quelle für C1 und C2 hat sich dagegen in jüngster Zeit verstärkt: so fand in Luftproben im Nord- und Südatlantik hohe Gehalte an C1. Die gefunden Werte streuen stark [Fischer 1999]. Im Pazifik stellten Atlas et al. ein Maximum für C2 und C3-Nitrate am Äquator fest und maßen eine positive Korrelation mit Nitrat, Chlorophyll und bromierten Polyhalomethanen [Atlas et al. 1993]. Diese Erkenntnisse lassen auf eine biologische marine Quelle schließen, die eine besondere Effizienz auf dem Gebiet der Tropen aufweist - dies erklärt das ausgeglichene NH/SH-Verhältnis dieser Verbindungen in dieser Region. Für 2C3-Nitrat errechnen Atlas et al. einen Fluß aus einer möglichen ozeanischen Quelle von $7 \times 10^7 \mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$. Bei der ACE-1 Mission der NASA, die einen weiteren Bereich des Pazifiks abdeckte als die zuvor zitierten Messungen von Atlas et al., zeigte Methylnitrat ein klares Maximum am Äquator mit extremen Werten bis zu 50 pptv nahe der Weihnachtsinseln [Blake et al. 1999]. Ebenfalls erhöhte Gehalte wurde bei Westsamoa gemessen. Damit zeigte Methylnitrat wie Methyliodid einen anderen Verlauf über die Breitengrade als anthropogene NMHCs und Tetrachlorethen, unterschied sich im Detail aber von Methyliodid, das seine Maxima weiter nördlich und weiter südlich aufwies. Dies könnte ein Hinweis auf unterschiedliche Quellen für die beiden marinen Verbindungen, oder aber auch in unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich der Lebensdauer und der Migration über Luft-Wasser-Grenze begründet sein. Die räumliche Variabilität von Methyliodid und C1-Nitrat im Pazifik deutet darauf hin, daß beide Verbindungen mit bestimmten Wassermassen in diesem Ozean korrelieren. Während mit

dem Anbruch des Sommers auf der Südhalbkugel die Gehalte der anthropogenen Verbindungen zurückgingen, stiegen die Gehalte von Methyliodid und C1-Nitrat an, was ebenfalls auf eine biologische oder zumindest eine photochemisch angetriebene Quelle hindeutet [Blake et al. 1999]. Die neueste Studie zu C1 und C2 im Pazifik behandelt einen Vergleich der NASA-Missionen PEM Tropics A und B [Blake et al. 2002]. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen klar, daß das Vorkommen von C1 und C2 von ozeanischen Quellen bestimmt wird. So zeigt C1 ein klares Band mit einer erhöhten Konzentration im nährstoffreichen aber chlorophyllarmen äquatorialen Pazifik zwischen 8°N und 13°S.

Kürzlich wurden die Erkenntnisse über Messungen in der Luft durch Daten zum Alkylnitratgehalt von Seewasser ergänzt: Chuck et al. fanden im Atlantischen Ozean Übersättigung von C1 und C2 um bis zu 800% im Wasser gegenüber der Luft. Dabei war die Übersättigung in tropischen Bereichen größer, die gemäßigten Breiten zeigten ein eher ausgeglicheneres Verhältnis zwischen Luft und Wasser. Die Daten wurden auf zwei Expeditionen gewonnen, im östlichen und im westlichen Atlantik. Im östlichen Atlantik waren die Gehalte von C1 durchweg höher als im westlichen, so daß ein Einfluß der bioaktiven Auftriebsgebiete Westafrikas angenommen werden kann. Auf beiden Fahrten zeigte der Konzentrationsverlauf von C1 ein lokales Maximum auf Äquatorhöhe. Insgesamt ergab sich aber ein U-förmiger Verlauf: in den gemäßigten Breiten um 40-50° ist der Gehalt ebenso hoch oder höher als der am Äquator. Für C2 wurde etwa diegleiche Verteilung gemessen wie für C1. C2 verhält sich zu C1 im Verhältnis 4:1 [Chuck et al. 2002].

Für die extremste aller Klimazonen, die Antarktis, wurde ein noch stärker abweichendes Verhalten von C1- und C2-Nitrat festgestellt: extreme Konzentrationen bis zu 48 pptv Methylnitrat und von Ethylnitrat bis 14 pptv waren zu messen [Jones et al. 1999]. Fischer berichtet sogar von Methylnitrat-Gehalten größer als 80 pptv [Fischer 1999, Fischer et al. 2002]. Damit bestimmten die kurzkettigen Alkylnitrate das NO_y-Budget in der Antarktis und sind sogar dominanter als PAN und PPN [Jones et al. 1999].

Bei Untersuchungen des Firn-Eises in Grönland fanden Swanson et al. eine starke Anreicherung etlicher Substanzen in der Luft in den Eisporen relativ zur Außenluft, darunter Brommethan, Monoiodalkane von C1 bis C3 und Alkylnitrate von C1 bis C3. Auch NMHCs sind angereichert: das Maximum für diese lag knapp unter der Eisoberfläche, während die anderen angereicherten Stoffe das Maximum zwischen Oberfläche und 60 cm Tiefe zeigen. Swanson et al. ziehen daraus den Schluß, daß die NMHCs als Vorläufersubstanzen für photochemische Prozesse dienen, deren Produkte LHKW und Alkylnitrate sind. Die Gehalte der Iodide und Nitrate fallen in der Richtung Methyl > Ethyl > Propyl [Swanson et al. 2002].

Senken: wie für alle Alkylnitrate kommen als Senken sowohl Photolyse als auch der OH-Abbau in Frage. Für Methylnitrat wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eine um eine Größenordnung höhere Abbaurate durch Photolyse bestimmt [Gaffney et al. 1986, Shallcross et al. 1997, Talukdar et al. 1997a, Talukdar et al. 1997b], was die Photolyse zum dominanten Prozeß macht. Es gibt allerdings auch Messungen, die auf eine ähnliche Größenordnung beider Abbauwege hindeuten [Kerr und Stocker 1986, Nielsen et al. 1991]. Auch bei Ethylnitrat gibt es hinsichtlich der atmosphärischen Senken Ungereimtheiten [Talukdar et al. 1997a]. Ab C5 wird der OH-Abbau eindeutig zum dominanten Prozeß.

3.7.2. Alkylnitrate > C2

In einer Meßkampagne 1988 am Mauna Loa Observatorium, Hawaii, verglichen Atlas et al. die marinen troposphärischen Gehalte von Alkylnitraten mit denen von Kohlenwasserstoffen, NO_x und LHKW. Tetrachlorethen wurde als anthropogener und Bromoform als biogener Marker verwendet [Atlas et al. 1992]. C3 bis C5-Nitrate kamen dabei in Gehalten im unteren pptv-Bereich vor, das ist Faktor 10 bis 100 geringer als in kontinentalen Gegenden mit stärkeren Quellen für NHMCs und NO_x [Flocke et al. 1991, Buhr et al. 1990].

Bei der Mauna-Loa-Kampagne wurden die Verhältnisse von Alkylnitratgehalt zu PER-Gehalt sowie von C3-Nitrat zu C4-Nitrat (C3-Nitrat hat eine geringere troposphärische Lebensdauer) zur Abschätzung des "Alters" von

Luftmassen herangezogen. Dabei wiesen Luftmassen mit Trajektorien aus der asiatischen Kontinentalmasse auf starke Quellen sowohl für Alkylnitrate als auch für chlorierte Kohlenwasserstoffe hin [Atlas et al. 1992]. Luftmassen, die sich 8 bis 10 Tage über dem offenen Ozean bewegt hatten, wiesen dagegen geringere Gehalte an PER und Alkylnitraten auf. Bromoform zeigte einen anderen Konzentrationsverlauf, was auf unterschiedliche Quellen hindeutet. So waren die Bromoform-Gehalte besonders markant in Luftmassen aus bioproduktiven Gebieten im östlichen Äquatorialpazifik. Messungen von Schneider et al. im Atlantik und vor der kalifornischen Küste bestätigen diese Erkenntnisse [Schneider et al. 1998].

Die C3- bis C5-Nitrate korrelieren überraschend gut mit Methan [Atlas et al. 1992]. Für die Propylnitrate kann der troposphärische Gehalt mit großer Genauigkeit aus der Konzentration von Propan bestimmt werden: er entspricht dem erwarteten Verhältnis der Verbindungen bei Umgebungsbedingungen mit hohem NO_x-Gehalt. Ebenfalls gut ist die Korrelation der Alkylnitrate mit PAN, wenn auch wegen der unterschiedlichen Entstehungsmöglichkeiten für PAN etwas stärker gestreut [Atlas et al. 1992].

Die bisherigen Daten sprechen für einen hauptsächlich kontinentalen Ursprung von Alkylnitraten mit anthropogenen und biogenen NMHCs und dem zu einem Großteil anthropogen verursachtem NO_x als Vorläufern. Wie sieht es mit möglichen marinen Quellen aus? Die Bildung von Alkylnitraten aus marinen Vorläufersubstanzen und gegebenen NO_x-Bedingungen wurde modelliert [Atherton 1989, Madronich und Calvert 1990]. Durch die geringen NO_x-Gehalte in der marinen Grenzschicht werden dabei Gehalte der einfachen Alkylnitrate von nicht mehr als insgesamt 1 pptv erwartet. Als Hauptprodukte dieser Reaktionen werden multifunktionelle Alkylnitrate, vor allem Hydroxynitrate, erwartet [Madronich und Calvert 1990]. Für Methyl- und Ethylnitrat liegen die Dinge anders als bei den längerkettigen Genossen: hier werden Phänomene beobachtet, die auf gänzlich andere Quellen hindeuten, deshalb werden diese Verbindungen im nächsten Abschnitt getrennt beleuchtet. Ein kürzlich erschienener Vergleich der Daten aus den NASA-Missionen PEM Tropics A und B zeigt, daß 2C3 neben Quellen auf der NH, die vermutlich auf industri-

elle und städtische Luftverschmutzung zurückgehen, auch eine deutliche ozeanische Komponente hat [Blake et al. 2002]. 2C4 dagegen scheint im tropischen Pazifik maßgeblich von Quellen auf der NH beeinflußt zu werden. Etwas nördlich der tropischen Breiten zeigten C2-C4-Nitrate Saisonalität dahingehend, daß die im Frühling aufgenommenen Werte der Mission A höher waren als die der im Herbst durchgeführten Mission B. Dies wird interpretiert als Einfluß der erhöhten Emission von Precursor-NMHCs im Frühjahr auf dem asiatischen Kontinent [Blake et al. 2002].

Sekundäre Alkylnitrate weisen wegen ihres α-Wertes grundsätzlich höhere Gehalte auf als primäre [Schneider et al. 1998, Fischer 1999]. Als wichtigstes verzweigtes Alkylnitrat gibt Fischer 2M3C4 an. Schneider et al. fiel eine Zunahme der Gehalte primärer Alkylnitrate ab C6 sowohl bei Proben in belasteten Gebieten als auch in mariner Reinluft auf, die von der oben genannten Theorie eines Maximums der Gehalte bei C4-Verbindungen abweicht und für die es bisher noch keine plausible Erklärung gibt [Schneider et al. 1998]. Denkbar wäre eine Bildung von Artefakten aus dem verwendeten Adsorbens Tenax oder anderen adsorbierten Substanzen, hierzu wäre jedoch NO_x nötig, so daß dieser Effekt in unbelasteten Gebieten nicht auftreten dürfte. Aus demgleichen Grund muß eine atmosphärische Neubildung primärer Nitrate beispielsweise aus dem Abbau von Aldehyden ausgeschlossen werden. Die meisten Proben Fischers stammen aus marin beeinflußten Regionen, so daß man einen speziellen marinen Bildungsmechanismus für primäre Alkylnitrate mutmaßen könnte, dieser sollte dann aber zu einer gleichmäßigeren globalen Verteilung aller primären Alkylnitrate führen: dies ist nicht der Fall, es ist eine deutliche Abnahme der Gehalte primärer Alkylnitrate hin zu marinen Reinluftgebieten zu verzeichnen. Anders dagegen die Messungen von Schneider et al.: diese berichten von einer generellen Zunahme des Verhältnisses primärer Alkylnitrate zu den sekundären im marinen Bereich, was die These einer marinen Quelle unterstützen würde [Schneider et al. 1998]. Auch Kastler konnte ungewöhnlich hohe Werte primärer Alkylnitrate in marinen und küstennahen Luftproben messen, insbesondere für 1C8, 1C9 und 1C12, während andere Verbindungen wie 1C7, 1C10 und 1C11 dagegen Gehalte von "normalen" Ausmaßen zeigten [Kastler

1999, Fischer et al. 2000]. Schneider et al. regen eine Produktion aus langkettigen Aldehyden an, möglicherweise über Peroxyacylnitrate als Zwischenprodukte.

Fischer mißt eine geringe Saisonalität für Alkylnitrate mit einem leichten Maximum im Winter: der geringere Abbau durch OH-Radikale steht einer geringeren Produktion der Vorläufersubstanzen gegenüber. Insgesamt ist eine starke Verknüpfung des Vorkommens von Alkylnitraten >C2 mit anthropogenen Aktivitäten festzustellen: gleich ob terrestrische oder marine Reinluft, die Alkylnitratgehalte sind gering fernab menschlicher Beeinflussung. Die geringste Belastung konnte Fischer in der SO-Passatzone im Atlantischen Ozean messen [Fischer 1999].

Alkylnitrate eignen sich auch als Marker für die Charakterisierung von Luftpaketen. So ist z.B. das gut meßbare 2C5-Nitrat für die Beurteilung der anthropogenen Beeinflussung sowie für das "Alter" von Luftmassen herangezogen worden [Schneider et al. 1998, Fischer et al. 2000].

Wie sich nach vielen Studien letztlich herausgestellt hat, sind Alkylnitrate zwar ein wichtiger Bestandteil des atmosphärischen NO_y, sie können aber nur 2% bis 5% zum gesamten "missing odd nitrogen" beitragen [Buhr et al. 1990, Flocke et al. 1991, Atlas et al. 1992, Singh et al. 2000, Singh et al. 2001], hinzu kommen noch einmal 1 bis 2% aus längerkettigen Alkylnitraten [Schneider et al. 1998]. Lediglich in tropischen Gebieten mit hoher Methylnitratproduktion und wenig anderweitiger Luftverunreinigung erreichen sie einen Anteil im NO_y von bis zu 10% [Walega et al. 1992].

3.7.3. Multifunktionelle Nitrate

Neben einfachen Alkylnitraten sind auch multifunktionelle organische Nitrate als atmosphärische Oxidationsprodukte zu erwarten [Shepson et al. 1985, Atkinson 1990, Wirtz 1991, Muthuramu et al. 1993]. Dies ist insbesondere der Fall, wenn nicht Alkane sondern Substanzen mit funktionellen Gruppen als Precursor auftreten. So können aus Alkoholen Hydroxynitrate, aus Aldehyden und Ketonen Ketonitrate und aus LHKW Halonitrate entstehen. Auch eine Dinitratbildung mit Alkylnitraten selbst

als Ausgangsverbindungen liegt nahe. Inwiefern diese Verbindungen tatsächlich gebildet werden, hängt im Wesentlichen von der Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe und der Tendenz der Reaktion mit OH-Radikalen ab. Daher dürfte beispielsweise die Ausbeute an Halonitraten äußerst gering und wahrscheinlich unmeßbar sein.

Noch nicht sehr lange ist bekannt, daß es in NO_x- und ozonreichen Gebieten zu einer Chemie der Nacht kommt: es bilden sich NO_3-Radikale, die tagsüber sehr schnell photolysiert werden, in der Nacht jedoch Gehalte erreichen können, die zu alternativen atmosphärischen Reaktionspfaden führen:

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow O_2 + NO_3 \tag{3.7}$$

Genau wie OH-Radikale können die Nitratradikale mit Alkanen unter Bildung von Salpetersäure reagieren:

$$R - H + NO_3 \longrightarrow R\cdot + HNO_3 \tag{3.8}$$

Mit Alkenen können Nitratradikale über eine Addition an die Doppelbindung reagieren. Das daraus entstehende Nitroxy-Alkylradikal reagiert zunächst weiter mit Sauerstoff. Analog zu den Reaktionen der Alkylperoxyradikale können sich Nitrooxyperoxyradikale auf verschiedene Weise stabilisieren oder mit anderen Reaktanden weiterreagieren. Denkbare Produkte sind β-Carbonylnitrate und vicinale Dinitrate [Atkinson 1990]. Durch die destabilisierende Wirkung der Nitrooxygruppe ist die Bildung vicinaler Dinitrate über die "Tageschemie" (Reaktion von OH-Radikal mit Alkylnitrat) eher unwahrscheinlich, hier sind γ- oder δ-Dinitrate zu erwarten.

Die theoretische Erwartung, daß es multifunktionelle Nitrate gibt, wurde durch Messungen bestätigt: Hydroxynitrate wurden in Kanada von O'Brien et al. gefunden und wiesen in den Gehalten ähnliche Größenordnungen auf wie die Alkylmononitrate [O'Brien et al. 1995, O'Brien et al. 1997]. Schneider und Kastler konnten in ihren Arbeiten sowohl Hydroxynitrate als auch Dinitrate bei Messungen im Atlantik, in den USA und in Mitteleuropa finden [Schneider et al. 1998, Kastler und Ballschmiter 1998, Kastler 1999, Fischer et al. 2000]. Bei allen

Messungen war festzustellen, daß die Konzentrationsprofile multifunktioneller Nitrate mit denen der einfachen Nitrate korrelieren: folglich kann von einem gemeinsamen anthropogenen Ursprung ausgegangen werden. Dabei ist die Abnahme über die Hemisphärengrenze bei den Gehalten der multifunktionellen Nitrate geringer als bei den einfachen Nitraten - hier spiegelt sich eine etwas höhere Lebensdauer wieder [Fischer et al. 2000]. Kastler konnte bei seinen Probenahmemissionen insgesamt 30 Dinitrate und 26 Hydroxynitrate zuordnen [Kastler et al. 2000]. Ketonitrate wurden als Derivate des Isoprens identifiziert [Werner et al. 1999]. Die Konzentrationen der quantifizierbaren Verbindungen lagen in Reinluftgebieten im ppqv-Bereich. Die quantifizierbaren Hydroxy- und Dinitrate ergaben nach einer Analogie mit Literaturdaten rund 1% des NO_y-Budgets. Dabei unterliegen Hydroxynitrate in besonderem Maße einer nassen Deposition: an feuchten Tagen waren ihre Gehalte im Verhältnis zu denen der anderen Nitrate weit geringer als bei trockenem Wetter.

Schneider et al. fanden Benzylnitrat und 1,3-Dinitrat als Produkte der "Tageschemie" [Schneider et al. 1998]. Sowohl durch Schneider et al. als auch durch Kastler konnte die Existenz nächtlich gebildeter vicinaler Dinitrate nachgewiesen werden [Schneider et al. 1998, Kastler 1999]. Dabei wurden die vicinalen Dinitrate über den Tag sehr schnell abgebaut und waren vor allem in nachts durchgeführten Messungen zu finden, während nicht-vicinale bei tagsüber durchgeführten Messungen überwogen.

3.8. weitere ECD-aktive Verbindungen

Die Atmosphäre wirkt oxidierend und nitratisierend. Es wundert daher kaum, daß bei der Vielfalt halogenorganischer Precursor auch Spezies mit Ketogruppen wie Phosgen oder Halonitrate gefunden werden [Cicerone 1981]. Dabei ist zunächst offen, ob diese Verbindungen allein sekundäre Produkte der Atmosphärenchemie sind oder auch biogenen oder anderen Ursprungs. In einem Übersichtsartikel über die Halogenchemie der Atmosphäre zitiert Cicerone unter anderem die folgenden aus chemischen Reaktionen in der Troposphäre zu erwartenden Verbindungen: Phosgen, CF_2O,

COFCl, HCOCl, $ClNO_3$, NOCl, $BrONO_2$ und $IONO_2$. Zu den wenigsten dieser Verbindungen lagen zum Zeitpunkt der Veröffentlichung Meßdaten vor.

3.8.1. Phosgen

Wegen der schwierigen quantitativen Analytik von Phosgen, das sich leicht an aktiven Oberflächen zersetzt, existieren zu diesem Stoff nur wenig Messungen [Singh et al. 1977b, Bächmann und Polzer 1989], obwohl es zu den wichtigeren atmosphärischen Produkten aus dem Abbau von LHKW zählt (siehe hierzu Abschnitt 5.1). Zu Phosgen existiert eine umfassende Modellstudie von Kindler et al. [Kindler et al. 1995]. Phosgen entsteht in der Atmosphäre aus der Oxidation von C_2Cl_4, CH_3CCl_3, $CHCl_3$ oder C_2HCl_3 unter Beteiligung von OH-Radikalen. Kindler et al. modellierten aus bekannten Emissionsdaten und der Reaktionsrate mit OH-Radikalen eine troposphärische Hintergrundkonzentration von etwa 18 pptv, die sich gut mit Beobachtungen deckt, die einen mittleren Gehalt von 15-20 pptv feststellen [Singh 1976, Singh et al. 1977b, Wilson et al. 1988]. Die wichtigste Senke für Phosgen ist die Hydrolyse in den Wolken. Kindler et al. ermitteln daraus eine atmosphärische Lebensdauer von 70 Tagen. Phosgen, das in der Stratosphäre durch den Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen gebildet wird, hat, ähnlich wie COFCl, das durch den Abbau von FCKW entsteht, eine Lebensdauer gegenüber der Photolyse in der Stratosphäre im Bereich von Jahren und kann dadurch auf wirksame Art und Weise Chlor aus der Stratosphäre zurück in die Troposphäre transportieren [Kindler et al. 1995]. Der wichtigste Precursor für die Bildung von Phosgen in der Stratosphäre ist CCl_4.

Eine Arbeit von Bächmann und Polzer, die Kindler et al. offenbar nicht vorlag, kommt zu etwas anderen Ergebnissen: der Phosgengehalt bewegt sich tagsüber zwischen 8 und 87 pptv, während nachts bis zu 143 pptv gemessen werden konnten [Bächmann und Polzer 1989]. Aus den Differenzen der Gehalte bei mehreren Tag-/Nachtmessungen ermittelten die Autoren eine atmosphärische Lebensdauer von wenigen Monaten.

3.8.2. Halonitroverbindungen

Laniewski et al. fanden in Regenwasser und Schnee an verschiedenen Sammelplätzen in der Nordhemisphäre neben Chlorbenzolen und chlorierten Alkylphosphaten auch Dichlornitromethan [Laniewski et al. 1998]. Letzteres war mit Gehalten bis 130 ng/l die am stärksten konzentrierte chlorierte Substanz in allen Regenwasserproben. In einer Referenzprobe aus der Antarktis konnten lediglich Chlorbenzole festgestellt werden. Trichlornitromethan, das Hauptprodukt bei der Chlorierung von Nitromethan im Labor, konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

3.8.3. Halonitrile

Singh et al. sprechen 1983 von einer unbekannten Substanz, die sie im Wasser des Ostpazifik und in der Luft darüber fanden. Die Substanz war in großem Maße im Wasser gegenüber der Luft übersättigt. Auf der Suche nach der Identität stießen sie auf Retentionszeitgleichheit mit 1,2-Dichlorpropan. Ein Vergleich mit Chromatogrammen aus der Literatur ließ die Autoren aber vermuten, daß es sich um Dichloracetonitril handeln könnte [Singh et al. 1983b].

3.8.4. Halogenierte Isoprenderivate

Nordmeyer et al. berichten von 1-Chlor-3-methyl-3-buten-2-on, das aus der Addition von reaktivem Chlor an Isopren entstehen kann, und führen dies als mögliche Markersubstanz für eine atmosphärische Chemie des reaktiven Chlors an [Nordmeyer et al. 1997].

3.8.5. Schwefelverbindungen

Schwefelkohlenstoff spielt eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre als Precursor von COS, welches wiederum verantwortlich ist für die Bildung stratosphärischer Sulfataerosole, die das Klima und die Strahlenbilanz der Erde stark beeinflussen [Crutzen 1976, Turco et al. 1980]. Aus der Messung der Sättigung von Seewasser gegenüber der Luft erwiesen sich die Ozeane als wichtige Quelle für CS_2 [Kim und Andreae 1992, Chin und Davis 1993, Xie et al. 1998]. Kim und Andreae berechneten aus ihren Messungen eine ozeanische Produktion von 260 Gg/a [Kim und Andreae 1992]. Xie et al. konnten die Produktion von CS_2 durch

3 von 6 untersuchten Phytoplanktonspezies feststellen [Xie et al. 1999]. Bei Messungen im offenen Ozean sowie in Küstennähe auf drei unterschiedlichen Expeditionen im Nordatlantik, in der Labradorsee und im Pazifik konnten Xie und Moore einen annähernd doppelten Gehalt von Schwefelkohlenstoff in Küstengewässern feststellen [Xie und Moore 1999]. CS_2 war besonders in warmen Meeresströmungen angereichert. Aus ihren Messungen berechnen sie einen ozeanischen Fluß von 130 - 240 Gg/a in die Atmosphäre mit einer besten Schätzung von 180 Gg/a. Auch elementarer Schwefel wurde als atmosphärischer Spurenstoff nachgewiesen [Dörrler 2003].

4. Biosynthese von LHKW

4.1. Biogene Organohalogene: ein Orchideenfach bekommt neue Bedeutung

Noch in den sechziger Jahren des zurückliegenden Jahrhunderts galten biogene halogenierte Verbindungen als chemische Orchideen. Chlor war verschrieen als das "Element des Teufels", vom Menschen ohne Rücksicht auf die Konsequenzen als Bestandteil "naturfremder" Substanzen in die Umwelt entlassen. Die Entdeckung immer weiterer halogenierter Substanzen, die von Pflanzen, Pilzen, niederen sowie höheren Tieren und sogar vom menschlichen Organismus selber gebildet werden, hat dieses Bild mit der Zeit korrigiert, auch wenn viele Chemiker noch heute irritiert sind, wenn von biogenem Chloroform die Rede ist. Dabei sind biogene halogenierte Verbindungen schon seit langer Zeit bekannt: schon 1909 wurde in Meeresschnecken 6,6'-Dibromindigotin (Thyrrischer Purpur) entdeckt. Über die Jahre folgte eine Vielzahl weiterer Entdeckungen [Gribble 1992, Gribble 1998].

Lange Zeit blieb jedoch die Zahl der bekannten halogenierten Verbindungen biologischen Ursprungs in überschaubaren Grenzen und erstreckte sich hauptsächlich auf kompliziert gebaute Moleküle mit wahrscheinlich hormoneller oder desinfizierender Funktion: das Forschungsgebiet war ein Orchideenfach mit wenig Beachtung. Dies änderte sich rasch mit der Entdeckung, daß Ozeane eine bedeutende Quelle für halogenierte Verbindungen sein könnten. Viele Arbeitsgruppen, die sich zuvor mit dem Vorhandensein von LHKW in der Troposphäre beschäftigt hatten, interessierten sich nun auch für die Emissionen von LHKW durch Makro- und Mikroalgen. Anfang der 1990er Jahre kam es zu einem regelrechten Boom von Emissionsmessungen. Parallel dazu interessierten sich andere Arbeitsgruppen - angeleitet durch den Fund überraschend hoher Konzentrationen von Chloroform in Waldluft, durch den Fund chlororganischer Säuren in Wald-

böden und durch die Suche nach Quellen zum Ausgleich des Chlormethan-Budgets - verstärkt auch für die Emissionen terrestrischer Organismen.

Derzeit werden pro Woche etwa 6 neue Halogenorganika natürlichen Ursprungs entdeckt [Gribble 1992]. Es ist ein Faktum, daß die anthropogenen Emissionen von LHKW in letzter Zeit meßbar zurückgehen, was sich auch im Verlauf der globalen Hintergrundkonzentration vieler Stoffe niederschlägt. Der Strahlungshaushalt der Troposphäre und der Abbau stratosphärischen Ozons wird daher zunehmend von natürlichen Prozessen bestimmt, die der Mensch verstehen muß, will er die zukünftige Entwicklung korrekt vorhersagen und entsprechende Korrektur- oder Schutzmaßnahmen treffen.

4.2. Mechanismen der Biohalogenierung

Der überwiegende Teil industrieller Halogenierungen erfolgt radikalisch unter drastischen Bedingungen, die in der Natur nicht zu erwarten sind (Allenfalls in Vulkanausbrüchen: diese Möglichkeit wurde im Kapitel 3.4.1 auf Seite 3.4.1 schon diskutiert). Wenn man die möglichen Reaktionsmechanismen überdenkt, mit deren Hilfe Halogenatome in ein Molekül eingeführt werden können, so besitzen die radikalische Halogenierung, die nukleophile Substitution sowie die Reaktion elektrophiler Halogenspezies mit entsprechend aktivierten Verbindungen die größte Bedeutung. Wenn man die radikalische Reaktion zunächst außer acht läßt, da sie in biologischen Systemen allenfalls als Elektronenübertragungsreaktion in eng definierten Bedingungen bei Enzymreaktionen stattfinden kann, bleiben zwei ernstzunehmende Grundmechanismen übrig, die nach der bisherigen Datenlage tatsächlich erhebliche Bedeutung bei der Entstehung biogener LHKW haben: die meist enzymgesteuerte oxidative Halogenierung unter Beteiligung elektrophile Halogenspezies und der Austausch nukleophiler Liganden. Ein Sonderheft der Zeitschrift Chemosphere widmet sich dieser Thematik [Chemosphere 2003].

4.2.1. Reaktion organischer Substrate mit halogenhaltigen Oxidationsmitteln

Bei der Desinfektion von Wasser mit Chlor oder Hypochlorit entsteht aus der Reaktion mit im Wasser befindlichen organischen Substanzen eine Vielzahl chlorhaltiger Produkte, darunter LHKW und viele unter dem Summenparameter AOX zusammengefaßte, nicht näher spezifizierte Verbindungen. Der erste Bericht von Rook über derartige Reaktionsprodukte in amerikanischem Trinkwasser löste 1974 einen Aufschrei aus, da er in Zeit besonderer gesellschaftlicher Sensitivität gegenüber Chlororganika fiel [Rook 1974]. Mittlerweile sind die Reaktionsmechanismen bei der Chlorung von Wasser recht gut erforscht, siehe z.B. [Jolley 1975, Jolley et al. 1977, Carpenter und Smith 1978, Scully et al. 1988, Krasner 1989, Premazzi et al. 1997, Schulz und Hermann 1998]. Als oxidierendes und chlorierendes Agens fungiert ClO^-. Im Wasser befindliche Stoffe wie Peptide oder Huminstoffe werden in kürzere Bestandteile zerlegt und es entsteht eine Vielzahl oxidierter Verbindungen, darunter auch Ketone, die durch die α-H-Aktivierung empfindlich sind für die Anlagerung elektrophiler Reaktanden. Ist erst ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom ersetzt worden, verläuft die Abspaltung eventueller weiterer H-Atome am selben C-Atom noch viel schneller. Im Spezialfall von Methylketonen besteht die Möglichkeit der Abspaltung von Dichlormethan oder Trichlormethan durch die Haloformreaktion. Ansonsten entstehen halogenierte Ketone oder durch anschließende HCl-Abspaltung Acroleine. Über eine Favorskii-Umlagerung können halogenierte Carbonsäuren gebildet werden, aus denen durch Decarboxylierung chlorierte Alkane und Alkene entstehen [Loftfield 1951, Rappe 1965]. An Aminosäuren greifen elektrophile Halogenspezies zunächst an der NH_2-Gruppe an, die zu einem Nitril oxidiert wird, dabei können einfache und halogenierte Nitrile entstehen [Bieber und Trehy 1983, Oliver 1983, Trehy und Bieber 1981, Trehy et al. 1986], dies gilt auch für sehr giftige und reaktive C1-Nitrile [Heller-Grossman et al. 1999].

Wird die Chlordesinfektion von Wasser in Gegenwart von Bromid durchgeführt, z.B. bei der Verwendung von Meerwasser zur Kühlung von Kraftwerksanlagen, entstehen auch bromhaltige LHKW [Helz und Hsu 1978]. HOCl wird in Gegenwart von Bromid fast quantitativ in HOBr um-

gewandelt. Dementsprechend fanden Helz und Hsu eine große Ausbeute an bromhaltigen Haloformen in Laborexperimenten mit NaOCl, organischen Substraten und diversen Zusätzen von Salz [Helz und Hsu 1978, Helz et al. 1978].

All diese Reaktionen laufen auch in lebenden Organismen ab. Die Reaktion verläuft über elektrophile Halogenspezies, die enzymatisch aus Halogenid und Wasserstoffperoxid gewonnen werden. Die dafür verantwortlichen Enzyme sind die *Haloperoxidasen*. Haloperoxidasen sind mittlerweile in vielen Organismen identifiziert worden, von der Mikrobe bis hin zum Menschen, wobei Iodoperoxidasen als schwächste Vertreter vorwiegen, während die potenten Chloroperoxidasen seltener zu finden sind. Eine ausführliche Darstellung der Struktur, Chemie und Anwendung von Haloperoxidasen findet sich in [Neidleman und Geigert 1986].

Die Produktion biogener Polyhalomethane geht mit großer Sicherheit auf die Bildung über solche Haloperoxidasen zurück. Haloperoxidase-Akivität ist sowohl in Makroalgen [Mehrtens 1994, Mehrtens und Laturnus 1997, Laturnus et al. 1997, Sundström et al. 1996, Wever et al. 1991, Wever et al. 1993], als auch in Phytoplankton [Moore et al. 1996b] und in holzabbauenden Pilzen gemessen worden. Es gibt widersprüchliche Aussagen über die genaue Lokalisation der Haloperoxidaseaktivität von Algen: einige Autoren erkennen eine Bildung von LHKW innerhalb von Vesikularzellen, andere auf der Oberfläche der Alge mit der direkten Abgabe von HOCl in die Umgebung; wieder andere messen Haloperoxidaseaktivität überall über die Alge verteilt. Ebenfalls ist unklar, wozu Organismen die Biosynthese von LHKW durchführen. Eine ausführlichere Diskussion dieser Themen und der stofflichen Zusammensetzung von Haloperoxidasen findet sich in [Dunford und Stillman 1976, Neidleman und Geigert 1986, Walter und Ballschmiter 1991b, Walter und Ballschmiter 1992, Butler und Walker 1993, Urhahn 1997, Hemrika et al. 1997, Heinzkill et al. 1998, Butler 1998, Schilling 2001, Ballschmiter 2003].

Wenn die ubiquitär meßbaren biogenen Polyhalomethane aus der Haloperoxidasereaktion stammen, kann wegen der Ähnlichkeit zur Chemie der

Wasserdesinfektion auch mit weiteren Reaktionsprodukten gerechnet werden. Walter führte hierzu Experimente mit kommerziell erhältlicher Chloroperoxidase von *Caldariomyces fumago* und einigen ausgewählten Substraten durch [Walter und Ballschmiter 1991a]. Innerhalb meiner Diplomarbeit setzte ich die Meßreihe mit weiteren Substraten und unter weiteren Gesichtspunkten fort [Urhahn 1997, Urhahn und Ballschmiter 1998]. Dabei konnten wir zusätzlich zu den Polyhalomethanen die Bildung und die Abgabe an die Umgebungsluft von halogenierten Acetonen und halogenierten Nitrilen feststellen. Es ist daher zu erwarten, daß bromierte Acetone und Nitrile auch im Emissionsmuster von Makroalgen zu finden sind, wenngleich wegen ihrer Reaktivität mit sehr geringen Gehalten.

Elektrophile Halogenspezies besitzen keinerlei Regioselektivität. Dennoch lassen sich in der Natur Verbindungen finden, die auf stereoselektive Arte und Weise halogeniert worden sein müssen. Mit der Produktion durch Haloperoxidasen ist dies nicht erklärbar, ebenso nicht das Vorkommen biogener fluorhaltiger Verbindungen. Hohaus et al. fanden in *Pseudomonas fluorescens* ein NADH-abhängiges Enzymsystem, das zur Synthese von Pyrrolnitrin aus Tryptophan in der Lage war. Dabei fanden auch zwei regioselektive Halogenierungen statt. Hohaus et al. vermuten eine intermediäre Aktivierung des Substrats durch ein Epoxid, die den Einbau eines Halogenidions ermöglicht. Auf diese Weise wäre auch die Einführung von Fluorid möglich. Hohaus et al. vermuten eine weite Verbreitung NADH-abhängiger Halogenasen [Hohaus et al. 1997].

4.2.2. Methylierung und Alkylierung

Für die Bildung von Monohalogenalkanen sind Reaktionswege über eine Haloformreaktion äußerst unwahrscheinlich: die Ausbeute von Monohalogenalkanen bei Haloformreaktionen ist unmeßbar gering. Die präparative Chemie kennt zur Einführung von Halogenatomen in Moleküle die nukleophile Substitution. Die S_N-Reaktion setzt das Vorhandensein geeigneter Abgangsgruppen voraus. Entsprechende Verbindungen sind in der Natur vorhanden, nur ist die gewöhnlich verwendete Perspektive eine andere: in der Natur existiert eine Vielzahl *alkylierender* Verbindungen. Die Fähigkeit zur Alkylierung ist unter Organismen als Metabolisierungsinstrument,

beispielsweise zur Methylierung von Phenolen, weit verbreitet. Dieser Vorgang könnte sowohl enzymatisch gesteuert als auch nicht enzymatisch an freien biogenen Methylierungsmitteln erfolgen. Gute Methylierungsmittel, die in erheblicher Menge durch Algen freigesetzt werden und in den Ozeanen vorkommen, sind Dimethylsulfoniumsalze wie das Dimethylsulfoniumpropionat DMSP $(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$. Im offenen Ozean werden DMSP-Gehalte des Seewassers von 10 nM, in Küstenzonen von bis zu 200 nM berichtet [Turner et al. 1989]. White wies die Bildung von CH_3Br durch DMSP in Seewasser nach [White 1982] und Brinckman tat dasselbe für die bereits von White vermutete Reaktion mit Iodid [Brinckman et al. 1985]. Um die Wichtigkeit der Methylierung durch DMSP für die globalen Massenbilanzen der Halogenmethane abschätzen zu können, bestimmten Hu und Moore die Reaktionsraten von Halogenidionen in künstlichen Salzlösungen mit DMSP [Hu und Moore 1996]. Dabei konnten sie keinerlei Bildung von Chlormethan feststellen - die Reaktionsrate war hier zu gering. Ein vergleichbares Experiment mit Vitamin U, einem DMSP ähnlichen Methylsulfoniumsalz, führte zur Bildung von wenig meßbarem Chlormethan [Urhahn und Ballschmiter 1998]. Hu und Moore schätzten die fehlende Reaktionsrate für Chlormethan aus den Werten für Brom und Iod ab. Insgesamt berechneten sie selbst für günstigste Bedingungen einen für die globale Quelle von Methylhalogeniden insignifikanten Beitrag der Reaktion von im Meerwasser befindlichen DMSP mit Halogenid [Hu und Moore 1996].

Seit einiger Zeit ist bekannt, daß die Aktivierung der Methylgruppe von Methionin von vielen Organismen zum Methyltransfer genutzt wird. Dabei wird ATP mit Methionin zu S-Adenosyl-L-methionin (SAM) umgesetzt [Cantoni und Durell 1957]. Die anschließende Übertragung der Methylgruppe von SAM auf ein Akzeptormolekül erfolgt enzymatisch über Methyltransferasen. Attieh et al. gelang es, aus Blättern von *Brassica oleracea* eine Methyltransferase zu isolieren, die die Methylgruppe aus SAM auf Halogenidionen zur Bildung von Methylhalogeniden oder auf Bisulfide zur Bildung von Methanthiolen zu übertragen vermochte. Die größte Affinität besaß das Enzym für Iodid, gefolgt von Bisulfid, wobei der optimale pH-Bereich für die Methylhalogenide im leicht sauren, für die Methanthiolbildung im leicht basischen Milieu lag [Attieh et al.

1995]. Für holzabbauende Pilze konnte ein Mechanismus via SAM bisher ausgeschlossen werden [deJong und Field 1997, Harper et al. 1996]. Der Mechanismus verläuft hier über Methionin entweder direkt oder über ein von SAM verschiedenes, aber ebenfalls von Methionin abgeleitetes Zwischenprodukt, wie Markerexperimente zeigen konnten [Harper et al. 1996]. Eine Methyltransferase wurde auch aus Bakterien isoliert [Coulter et al. 1999].

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß die in der Natur sehr seltenen und im globalen Maßstab belanglosen biogenen Organofluorverbindungen offenbar ebenfalls über SAM gebildet werden, wie erst vor kurzer Zeit gezeigt werden konnte [O'Hagan et al. 1999, Murphy et al. 2001, Schaffrath et al. 2001, O'Hagan et al. 2002]. Die Tatsache, daß hier auf natürliche Weise eine C-F-Bindung erzeugt wird, zeigt, daß es sich hier um einen sehr potenten Alkylierungsmechanismus handelt. Näheres zu natürlichen Organofluorverbindungen ist zu finden in [Marais 1944, Mead und Segal 1972, Hall 1977, Neidleman und Geigert 1986, Gribble 1998, O'Hagan und Harper 1999, Murphy et al. 2003, Ballschmiter 2003].

Keppler et al. fanden dagegen einen völlig abiotischen Bildungsweg für Halomethane, bei dem organische Materie - die Autoren vermuten Alkoxyphenole als Hauptedukte - mit Fe(III) zu Fe(II) und Alkylkationen reagiert. Die Alkylkationen können mit Halogenidionen reagieren. Auf diese Weise entstehen Halomethane und andere Monohalogenalkane, für deren Bildung in der Natur bisher kein plausibler Weg aufgezeigt werden konnte [Keppler et al. 2000, Keppler et al. 2003]. Die Reaktionsprodukte wurden von Keppler et al. als Emissionen von Moorwasser gefunden, wo beide Komponenten in ausreichender Weise zur Verfügung stehen. Die Bedeutung dieses Reaktionsweges außerhalb von Moorgebieten und der Einfluß auf globale Massenbilanzen ist schwer einzuschätzen. In Verbindung mit dem bereits zitierten Fund iodierter Ethane, Propane und Butane in der Umwelt ist dieser Reaktionsweg von großer Bedeutung und könnte auch als Erklärung dienen für die Produktion monohalogenierter Alkane bei Enzyminkubationen mit Chloroperoxidase nach längerem Stehen [Urhahn, unveröffentlich-

te Messungen]: das Enzym wird degradiert und setzt Fe(III) frei, mit den ebenfalls in Lösung befindlichen organischen Substanzen entstehen in der Folge Carbokationen. Ist dieser Reaktionsweg eine Folge chemischer Reaktionen in toten Mikroorganismen? Die Bildung könnte auch katalytisch erfolgen: das entstandene Fe(II) wird vom Luftsauerstoff wieder oxidiert.

4.3. Marine Algen als LHKW-Quelle

4.3.1. Makroalgen

4.3.1.1. Algen als Chemiefabriken

Auf der Suche nach physiologisch aktiven Verbindungen wurde in den 1960er und 70er Jahren mit der Verfügbarkeit machtvoller chromatographischer Trenntechniken eine der artenreichsten Pflanzenfamilien der Welt, die der Makroalgen, untersucht. Im Zuge dessen geriet auch *Asparagopsis taxiformis* in das Augenmerk der Meeresbiologen: diese Rotalge ist weit verbreitet und ist - unter dem Namen Limo Kohu bekannt - in der hawaiianischen Küche sehr beliebt [Abott 1999]. Burreson und Moore gingen Berichten nach, denen zufolge *A. taxiformis* einen besonders starken, iodartigen Geruch entwickele. Sie untersuchten das essentielle Öl der Alge und fanden darin via Massenspektrometrie als Hauptkomponente Bromoform neben $CHBr_2Cl$, CHBrClI, $CHBr_2I$, $CHBrI_2$, CHI_3, CBr_4, Tetrahalopropenen, Monohaloacetonen, 3,3-Dihaloacroleinen und Polyhalobut-3-en-2-onen [Burreson und Moore 1975, Burreson et al. 1976]. Insgesamt konnten die Autoren 42 halogenierte C1- bis C4-Verbindungen ausmachen, die meisten davon bromierte und iodierte Substanzen. Viele dieser Moleküle sind bisher niemals außerhalb von Algen in Seewasser oder der MBL gefunden worden. Schon ein Jahr vor der Veröffentlichung von Burreson und Moore untersuchte Fenical den Halogenmetabolismus von *A. taxiformis*. Er kam zu dem Schluß, daß eine Halogenanreicherung vor allem in den oberflächennahen Vesikularzellen erfolgt und daß diese Zellen sich bei Mangel an Bromid im Nährmedium nicht gut ausbilden. Eine massenspektrometrische Untersuchung des Inhalts der Vesikularzellen offenbarte eine Vielzahl von Polyhaloketonen, darunter polybromierte Acetone und mit Chlor und Brom gemischthalo-

generierte Acetone [Fenical 1974]. In nachfolgenden Detailuntersuchungen der chemischen Spezies [McConnell und Fenical 1977a, McConnell und Fenical 1977b, McConnell und Fenical 1977c, McConnell und Fenical 1979, McConnell und Fenical 1980] fanden McConnell und Fenical eine Vielzahl halogenierter Substanzen sowohl in *A. Taxiformis* als auch in der europäischen Verwandten *A. armata*. Bei ihrer Aufarbeitung stellten die Autoren auch die Bildung von elementarem Iod fest.

Bildung von tetrahalogenierten Methanen Die Muster der in *A. taxiformis* gefundenen Verbindungen ähneln denen, die von Walter und Urhahn gefunden wurden, siehe Abschnitt 4.2.1, und weisen damit auf eine Haloperoxidase-Reaktion als Ursache hin. Etwas problematisch für die Beurteilung der Ergebnisse der Fenical-Gruppe ist die Verwendung von Dichlormethan und Chloroform als Extraktionsmittel. Die Autoren sprechen davon, in den Algen der Gattung *Asparagopsis* auch CCl_4 gefunden zu haben - damit gehört diese zu den wenigen Studien, die von natürlich gebildetem CCl_4 sprechen, und sie werden in diesem Zusammenhang häufig zitiert [Naumann 1993, Gribble 1994]. Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß chlorierte Substanzen durch die verwendeten Extraktionsmittel eingeschleppt wurden, wie eigene Erfahrungen mit der Reinheit von Lösungsmitteln zeigten. Neben zahlreichen Haloacetonen und anderen α-halogenierten Ketoverbindungen geben die Autoren auch den Fund von einem anderen Tetrahalomethan an: CBr_4. In diesem Fall ist das Einschleppen durch ein Lösungsmittel unwahrscheinlicher und der Fund von CCl_4 wird glaubwürdiger. Es stellt sich die Frage, nach welchem Mechanismus eine biologische Tetrahalogenierung erfolgen kann - bislang ist auf diese Frage keine befriedigende Antwort gefunden worden [Urhahn und Ballschmiter 1998].

Nahezu gleichzeitig zur Gruppe um Fenical setzte auch die Gruppe um Moore ihre Arbeit zur *A. taxiformis* fort. Die Meeresbiologen konnten zahlreiche der Funde von McConnell und Fenical bestätigen, darunter auch den von CBr_4. Mit der Erwähnung chlorierter Methane waren die Autoren vorsichtiger wegen der Verwendung von Chloroform als Extraktions-

mittel [Moore 1977, Moore 1978]. Bei dem Fund von Hexachloraceton waren sich die Autoren dagegen sicher. Darüber hinaus konnten sie einige iodierte oder brom- und iodhaltige Verbindungen identifizieren, darunter Iodaceton, Iodophosgen, 2-Iodethanol und 1-Iod-3-Bromaceton, sowie halogenierte Acrylsäuren und Acroleine, die auf Favorskii-Umlagerungen hindeuten. Rose et al. isolierten aus der Rotalge *Delisea fimbriata* neben halogenierten Acroleinen auch Verbindungen, in denen die Elimination von HX zu Dreifachbindungen geführt hat [Rose et al. 1977].

4.3.1.2. Bildungsraten von Polyhalogenmethanen

Die Rate, in der Algen biosynthetisierte LHKW an die Umgebung abgeben, wurde als erstes von Gschwend et al. bestimmt. Die Autoren bestimmten die Abgaberate in Umgebungswasser für polybromierte Methane aus Laborkulturen verschiedener Algen. Die Emissionsraten sind neben den Ergebnissen anderer Autoren in den auf diesen Abschnitt folgenden Tabellen aufgeführt. Innerhalb der Algen fanden Gschwend et al. durch Extraktion zusätzlich zu den Polyhalomethanen auch Monoiod- und Monobromalkane im ng/g (Trockengewicht)-Bereich [Gschwend et al. 1985]. In einer anschließenden Studie untersuchten sie die Saisonalität der Polybrommethanemissionen in kalifornischen Algenfeldern, die zu ihrer Überraschung sehr gering ausfiel. Daraus folgerten die Autoren, daß die Produktion der LHKW in wenig saison-abhängiger Weise durch Pilz-Epiphyten erfolgt [Gschwend und MacFarlane 1986]. Doch weitere Beweise für die Rolle von Algen als LHKW-Produzenten folgten: Class et al. fanden - ohne Emissionsraten zu bestimmen - bromierte und iodierte Polyhalomethane sowie Iodmethan, Iodethan und Bromethan in den Emissionen der Braunalgen *Fucales sargassum* gesammelt bei Bermuda und *Laminaria laminares* gesammelt am Kap der Guten Hoffnung [Class et al. 1986, Class und Ballschmiter 1988]. Stark erhöhte Gehalte von bromierten Polyhalomethanen wurden von Class et al. in einem Korallenriff der Malediven gefunden [Class und Ballschmiter 1987a].

Manley et al. quantifizierten die Emission von Bromoform, Dibrommethan und Iodmethan in Seewasser durch 11 verschiedene Arten kalifornischer Makroalgen. Messungen der Seewassergehalte dieser Stoffe vor der kalifor-

nischen Küsten zeigten Maxima in algenreichen Gebieten mit dem höchsten Gehalt in einem Kelpfeld [Manley et al. 1992].

Itoh und Shinya untersuchten die Saisonalität der Emission derselben Verbindungen aus *Corralinacea pilulifera* und fanden erhöhte Produktion in den Monaten Februar und März [Itoh und Shinya 1994], der Hauptreifeperiode der Alge. Die Autoren sehen hier einen Zusammenhang mit dem Frühjahrsmaximum der Bromkonzentration in der Arktis (siehe Abschnitt 3.5.2.1). Für antarktische Makroalgen hingegen konnten Laturnus et al. eher das Gegenteil feststellen: die LHKW-Produktion erreichte ein Maximum vor allem in der Abwesenheit von Licht [Laturnus et al. 1998b], wobei sich die Ergebnisse unter den Algenarten stark unterschieden. Diese Erkenntnis der Produktion in der Dunkelheit wurde von den Autoren herangezogen, um die Anreicherung von bromhaltigen Verbindungen auf Oberflächen und in der Luft in der Antarktis im Winter vorherzusagen. Aus der Arktis ist dieses Phänomen bekannt (Abschnitt 3.5.2.1), ob Ähnliches auch für die Antarktis gilt, ist bisher noch nicht gesichert.

Abrahamsson et al. konnten die Bildung von Chloroform durch Laborkulturen von *Gracilaria cornea* nachweisen [Abrahamsson et al. 1995b]. Die Verbindung mit der größter Emissionsrate in den Untersuchungen verschiedener Algenkulturen war immer Bromoform: die Produktionsrate von $CHBr_3$ ist in etwa so groß wie die aller anderen gemessenen Verbindungen zusammen. Eine Laborkultur von *Porphyridium purpureum* produzierte Bromoform, Iodmethan, Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Propyliodid, n-Iodpropan, Butyliodid, Chloriodmethan und Diiodmethan, aber kein Chloroform [Abrahamsson et al. 1995b]. Die blaugrüne "Alge" *Anabaena* und die Diatomee *Sceletonema costatum* produzierten keine LHKW in meßbarer Größenordnung [Abrahamsson et al. 1995b].

4.3.1.3. Bildungsraten von Methylhalogeniden

Die Bildung aller drei Methylhalogenide durch Laborkulturen von Kelp wurde durch Manley und Dastoor nachgewiesen. Messungen der Gehalte im Seewasser aus Kelpwäldern zeigten zudem, daß dieses deutlich mit Methylhalogeniden angereichert ist. Vor allem frische Blätter und Wachstums-

zonen der untersuchten Kelp-Pflanzen zeigten hohe CH_3X-Bildungsraten. Eine Hochrechnung auf globale Verhältnisse zeigt jedoch, daß die Methylhalogenidbildung durch Kelp im globalen Maßstab nicht signifikant ist [Manley und Dastoor 1987]. In einer Folgestudie stellten Manley und Dastoor fest, daß nicht nur das Kelpgewebe selbst, sondern auch auf absterbendem Kelp wachsende Mikroorganismen zur Bildung von Methylhalogeniden in der Lage sind [Manley und Dastoor 1988] - für diese konnten die Autoren keine Bildungsrate messen und somit auch keine globale Extrapolation vornehmen.

4.3.1.4. Hochchlorierte C2-Verbindungen aus Algen?

Umstritten ist die mögliche Bildung chlorierter C2-Verbindungen durch Makroalgen: Abrahamsson et al. berichten von der Bildung von Hexachlorethan durch die Alge *E. platycladum* [Abrahamsson et al. 1995b], die Produktion von Trichlorethen und Tetrachlorethen berichten sie für die Makroalge *Gracilaria cornea* und für die Mikroalge *Porphyridium purpureum*. Auch Messungen in einem Algenpool bei den Kanarischen Inseln zeigten eine Übersättigung des Wassers für TRI und PER bei gleichzeitiger Untersättigung für 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan [Abrahamsson et al. 1995a]. In ihren Untersuchungen konnten Abrahamsson et al. Bildungsraten für TRI und PER für verschiedene Algen bestimmen, wobei die höchsten Raten bei Vertretern der Gattung *Asparagopsis* und *Falkenbergia* lagen.

Andere Arbeitsgruppen konnten die Ergebnisse von Abrahamsson et al. bisher nicht reproduzieren : weder konnte Scarratt für *P. purpureum* [Scarratt und Moore 1999], noch Marshall et al. für *Falkenbergia* [Marshall et al. 2000] eine Bildung von chlorierten C2-Verbindungen finden. GC-MS-Untersuchungen einer Sammlung von laborgezogenen *Falkenbergia*-Kulturen aus aller Welt zeigte nach Marshall et al. keinerlei Bildung von Trichlorethen oder Tetrachlorethen, wobei die maximal meßbare Bildungsrate nach den Angaben der Autoren um 2-5 Größenordnungen unterhalb der von Abrahamsson et al. berichteten lag. Als mögliche Erklärung der abweichenden Ergebnisse von Abrahamsson et al. schlagen Marshall et al. eine Koelution mit anderen Substanzen (die Messungen von Abrahamsson et al. erfolgten weitgehend über ECD-Detektion) oder

eine Kontamination des von Abrahamsson et al. untersuchten Wassers mit 1122-Tetrachlorethan vor, aus dem durch Dehydrohalogenierung unter Umweltbedingungen Trichlorethen entstehen kann [Marshall et al. 2000]. Diese Theorie ist jedoch schwach, da Abrahamsson et al. angeben, Blindwertmessungen mit Seewasser durchgeführt zu haben, in denen keine Zunahme der untersuchten Analyten meßbar war [Abrahamsson et al. 1995a]. Dies führten sie auch zur Verteidigung in einer Antwort auf den Artikel von Marshall et al. an [Abrahamsson und Pedersén 2000].

Die Abweichung der Ergebnisse führten Abrahamsson et al. vielmehr auf die Unterschiede der Untersuchungsobjekte zurück: während Marshall et al. ausschließlich laborkultivierte Algenkulturen untersuchten, sammelten Abrahamsson et al. die Algen vor Ort und führten die Messungen binnen weniger Stunden durch. Zudem verwendeten erstere Gefäße mit Headspace, letztere ohne. Abrahamsson und Pedersén machen die starke Empfindlichkeit, mit der Algen auf Veränderungen der Umgebungsbedingungen reagieren, für die unterschiedlichen Meßergebnisse verantwortlich und untermauern den Fund von Trichlorethen aus Algen durch GC-MS-Messungen von *Meristiella gelidium* und *Gracilariopsis lemaniformis* [Abrahamsson und Pedersén 2000]. Bei letzterer Alge wurde bei dieser Gelegenheit auch die Emission von Tetrachlormethan berichtet.

Unterstützt werden die Ergebnisse von Abrahamsson et al. vor allem durch Veröffentlichungen nicht durch andere sondern aus dem eigenen Arbeitskreis: so fanden Mtolera et al. die Emission von Tetrachlormethan, Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethen durch die tropische Rotalge *Eucheuma denticulatum* [Mtolera et al. 1996]. In einem Algenpool vor Gran Canaria nahmen Ekdahl et al. die Tagesgänge verschiedener LHKW auf und konnten eine Korrelation zwischen Trichlorethen und biogener LHKW feststellen, während 1,1,1-Trichlorethan eine über den gesamten Zeitraum konstante Konzentration behielt [Ekdahl et al. 1998].

4.3.1.5. Halogenierungschemie arktischer Algen

Schall et al. sammelten drei verschiedene Arten von Makroalgen vor Spitzbergen und untersuchten die Produktionsraten einiger LHKW. Dabei stell-

te sich *Laminaria saccharina* als potenter Produzent von bromierten Di- und Trihalogenmethanen heraus. Gleichzeitig emittierte diese Spezies auch mehr Diiodmethan als die beiden anderen untersuchten Algen, während *Fucus distichus* ein Spezialist für die Emission von Monoiodalkanen zu sein scheint. Generell ist für alle drei Algenarten ein unterschiedliches Emissionsmuster festzustellen [Schall et al. 1994]. Bei Inkubationsexperimenten mit einer Reihe von Eisalgen fand Laturnus neben der Bildung der Polyhalogenmethane auch eine signifikante Produktion von Bromethan, Iodethan, 1,2-Dibromethan und Methylbromid [Laturnus 1995].

In groß angelegten Untersuchungsreihen zur LHKW-Produktion Arktischer und Antarktischer Algen wurden die Emissionsmuster zahlreicher Spezies aufgenommen [Laturnus et al. 1996, Laturnus 1996, Laturnus 1997, Laturnus et al. 1998b, Laturnus et al. 1998a]. Die Methylhalogenidemissionen der Algen waren dabei um einen Faktor von 10 bis 50 geringer als die von anderen Autoren für Algen aus gemäßigten Zonen angegebenen. Die Emission der Methylhalogenide korrelierte in keinem Fall mit der der polyhalogenierten Methane oder der anderer Verbindungen. Ebensowenig korrelierte sie mit der Bromierungsaktivität der Alge oder mit der Konzentration des enthaltenen DMSP. Von drei Methylhalogeniden war Chlormethan bei weitem das bevorzugt gebildete, die Produktionsraten für Iodmethan und Brommethan waren etwa gleich groß. Die im Vergleich zu anderen veröffentlichten Algenuntersuchungen geringen Bildungsraten gelten generell auch für andere Substanzen. Offenbar sind Arktische und Antarktische Algen vor allem im regionalen Umfeld eine bedeutende Quelle für LHKW, im globalen Maßstab spielen sie verglichen mit den Umsätzen in den Massenbilanzen keine Rolle.

4.3.1.6. Iodalkane aus Makroalgen

Diverse Arbeitsgruppen fanden eine Bildung von Iodmethan, Iodpropanen und Iodbutanen durch Makroalgen. In einer Untersuchung von 29 Makroalgen aus verschiedene Klimazonen, die sich speziell auf die Produktion von Iodalkanen konzentrierte, fanden Giese et al. neben den bereits bekannten Verbindungen auch 1-Chlor-3-iodpropan, 2-Iodbutan und 2-Methyl-1-iodpropan [Giese et al. 1999]. Iodethanol, Allyliodid und 2-Iod-2-methylpropan konnten nicht gefunden werden. Obwohl viele der

untersuchten Algen zur Iodalkan-Emission in der Lage waren, kann die Organoiodemission durch Algen nach der auf globale Verhältnisse extrapolierten Produktionsrate angesichts der sehr viel größeren Umsätze in den globalen Massenbilanzen keine Rolle im Iodhaushalt spielen [Giese et al. 1999]. Neben den iodierten Verbindungen wurden von Giese et al. auch Bromethan und 1,2-Dibromethan in den Chromatogrammen zugeordnet [Giese et al. 1999].

4.3.1.7. Dynamiken der LHKW-Bildung

Hohe LHKW-Produktionsraten wurden von Klick in Blasentang (*Fucus vesiculosus*) gefunden [Klick 1993]. Die Produktion von Polyhalogenmethanen war abhängig von der Lichtintensität, die der Monoiodalkane nicht; die Zugabe von Quecksilberchlorid inhibierte die Produktion der meisten Verbindungen.

In einem Algenfeld mit *Laminaria digitata* vor Schottland fanden Nightingale et al. eine Anreicherung mit $CHBr_3$, $CHBr_2Cl$, $CHBrCl_2$, CH_2Br_2, CH_3I und $CHCl_3$. In ergänzenden Inkubationen im Labor mit verschiedenen Algenarten konnten sie Produktionsraten für alle diese Verbindungen ermitteln. Für eine Produktion von CCl_4, Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan konnten keine Hinweise gefunden werden [Nightingale et al. 1995]. Ebenfalls konnte in keiner der Messungen Diiodmethan und Chloriodmethan gefunden werden, jedoch wurde in geringen Mengen CH_2BrI entdeckt. Nightingale et al. bemerkten differierende Emissionsmuster verschiedener Algenarten, die auch bei hinsichtlich ihres Ursprungs eng verwandt scheinenden Verbindungen wie Dibrommethan und Tribrommethan deutliche Abweichungen aufwiesen - womöglich sind weit komplexere Bildungsmechanismen im Spiel als die bloße Peroxidasen-katalysierte Oxidation organischer Materie [Nightingale et al. 1995]. Weitere von Nightingale et al. in Algenemissionen gefundene Verbindungen sind Brompropan und Iodpropan. Eine Emission von Chloroform wurde für *C. albida* bestimmt, wobei gleichzeitig keine Bildung von Bromoform zu messen war: dies läßt einen Rückschluß auf eine intrazelluläre LHKW-Bildung ohne den Kontakt zum Meerwasser zu, da auch bei Chloroperoxidase-vermittelter Reaktion Bromoform das bevorzugte Pro-

dukt ist [Nightingale et al. 1995]. Die Produktionsraten der LHKW steigen mit der Lichtintensität, oxidativem Streß (Ebbe) und Gewebeschaden [Nightingale et al. 1995].

Pedersén et al. ermittelten hohe Emissionsraten verschiedener LHKW aus der Rotalge *Meristiella gelidium*, darunter auch Chloroform und Trichlorethen. Die Emission der polyhalogenierten Methane und Trichlorethen ist abhängig vom Licht und wird durch die Zugabe von H_2O_2 gesteigert, durch die Zugabe des Peroxidase-Hemmers Azid dagegen verringert [Pedersén et al. 1996]. Auf die Produktion von Monoiodalkanen hatte die Zugabe der beiden Substanzen keinen derartigen Einfluß, weshalb letztere Verbindungen aus keiner Peroxidase-abhängigen Reaktion stammen. Pedersén et al. ermittelten auch eine LHKW Produktion in der Grünalge *Ulva rigida*, allerdings von weit geringerem Ausmaß. Diese Alge setzt dafür relativ hohe Mengen an H_2O_2 frei. Pedersén et al. folgern daraus, daß die Umsetzung von H_2O_2 mittels Peroxidasen ein Schutzmechanismus von Algen gegen die Belastung durch H_2O_2 sein könnte. LHKW als Produkte dieser Reaktion wären dann Sekundärmetaboliten [Pedersén et al. 1996]. Ähnliche Ergebnisse konnten bei einer Versuchsreihe mit der tropische Rotalge *Eucheuma denticulatum* von Mtolera et al. erhalten werden [Mtolera et al. 1996].

Der Tagesverlauf der Gehalte verschiedener LHKW in Luft und Wasser über bzw. in einem in einem Algenpool vor Gran Canaria wurde von Ekdahl et al. verfolgt [Ekdahl et al. 1998]. Die biogenen Verbindungen zeigten dabei eine deutliche Spitze zur Mittagszeit und eine kleinere Spitze gegen Mitternacht. Ein Vergleich der berechneten Bildungsraten im Algenpool mit denen aus Inkubationen zeigte eine weitgehende Übereinstimmung. Bei Inkubation dreier verschiedener, vor Gran Canaria gesammelter Algenarten zeigte *Falkenbergia hillebrandii*, das Vorstadium der *Asparagopsis taxiformis*, die stärksten Emissionsraten [Ekdahl et al. 1998].

Anknüpfend an Extraktionsuntersuchungen von Moore und Fenical, mit denen dieses Kapitel begonnen wurde, führten Marshall et al. erst kürzlich Untersuchungen mit *Falkenbergia*-Stadien von *A. taxiformis* und *armata* durch. Dabei konnten sie die Freisetzung von CH_2Br_2, $CHBr_3$, $CHBr_2Cl$, 1,2-Dibromethen und Tribromethen belegen [Marshall et al. 1999].

Nicht alle der an unterschiedlichen Orten gesammelten Algenproben ergaben diegleichen Emissionsmuster. Tribromethen wurde nur bei der Inkubation unter hoher Lichtintensität gefunden und konnte nicht quantifiziert werden. Das Dibromethen trat vornehmlich in trans-Form auf.

4.3.1.8. Gefundene Bildungsraten für Monohalogenmethane durch Makroalgen

Tabelle 4.1.: Produktionsraten von CH_3Cl durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Macrocystis pyrifera	14-19 (NW)	[Manley und Dastoor 1987]
Antarktische Algen (Mittelwert)	1,7 (NW)	[Laturnus et al. 1998a]

Tabelle 4.2.: Produktionsraten von CH_3Br durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Macrocystis pyrifera	3,2-4,3 (NW)	[Manley und Dastoor 1987]
Phaeophyta: Eisalgen		
Himantothallus grandifolius Zinova	22 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	5 (NW)	[Laturnus 1995]
Phaeurus antarcticus Skottsberg	55 (NW)	[Laturnus 1995]
Chlorophyta		
Arcosiphonia arcta Agardh	45 (NW)	[Laturnus 1995]
Antarktische Algen (Mittelwert)	0,16 (NW)	[Laturnus et al. 1998a]

Tabelle 4.3.: Produktionsraten von CH_3I durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Macrocystis pyrifera	6100(NW)	[Manley et al. 1992]
Macrocystis pyrifera	14-16(NW)	[Manley und Dastoor 1987]
Laminaria saccharina	0,2 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharina	0,14 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharinata	30 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria digitata	21 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria farlowii	17000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Egregia menziesii	3100 (NW)	[Manley et al. 1992]
Eisenia arborea	890 (NW)	[Manley et al. 1992]
Fucus serratus	4,1 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus distichus	0,8 (NW)	[Schall et al. 1994]
Phaeophyta: andere		
Dictyota binghamiae	250 (NW)	[Manley et al. 1992]
Cystoseira osmundacea	2200 (NW)	[Manley et al. 1992]
Pelvetia canalicuta	14 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Ascophyllum nodosum	0,2 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polare Braunalgen	0,04 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Corallina officinalis	0,1 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Corallina officinalis	< NWG	[Manley et al. 1992]
Pterocladia capillacea	1400 (NW)	[Manley et al. 1992]
Rhodymenia californica	< NWG	[Manley et al. 1992]
Meristella gelidium	8,86 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Gigartina stellata	4,2 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polysiphonia lanosa	0,1 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Falkenbergia hillebrandii	20448 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	34,1 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	341 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Rotalgen	0,03 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,09 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophyta		
Ulva lactuca	7,3 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Ulva sp.	1200 (NW)	[Manley et al. 1992]
Enteromorpha sp.	11 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Enteromorpha intestinalis	520 (NW)	[Manley et al. 1992]
Cladophora albida	0,4 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polare Grünalgen	0,003 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,03 (NW)	[Giese et al. 1999]
Antarktische Algen		
Mittelwert	0,2 (NW)	[Laturnus et al. 1998a]

4.3.1.9. Gefundene Bildungsraten für Polyhalogenmethane durch Makroalgen

Tabelle 4.4.: Produktionsraten von $CHCl_3$ durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria digitata	4,4 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria saccharinata	200 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus serratus	< NWG	[Nightingale et al. 1995]
Phaeophyta: andere		
Pelvetia canalicuta	0,3 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Ascophyllum nodosum	0,8 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Rhodophyta		
Meristella gelidium	1,4 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Polysiphonia lanosa	24 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Gigartina stellata	93 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Corallina officinalis	24 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Eucheuma denticulatum	240 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	56640 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	56,6 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	226,5 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Chlorophyta		
Ulva lactuca	< NWG	[Nightingale et al. 1995]
Enteromorpha sp.	0,4 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Cladophora albida	45 (TW)	[Nightingale et al. 1995]

Tabelle 4.5.: Produktionsraten von CCl_4 durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Eucheuma denticulatum	43,2 (TW)	[Mtolera et al. 1996] nur bei erhöhtem pH
Asparagopsis taxiformis	im Extrakt	[McConnell und Fenical 1977a]
Asparagopsis armata	im Extrakt	[McConnell und Fenical 1977a]

Tabelle 4.6.: Produktionsraten von CH_2Br_2 durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Macrocystis pyrifera	220000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Macrocystis pyrifera	48 (NW)	[Goodwin et al. 1997]
Laminaria digitata	75 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria saccharina	8,2 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharinata	2500 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria farlowii	78000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Desmarestia aculeata	0,9 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus distichus	8,1 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus serratus	45 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus vesiculosus	188 (TW)	[Klick 1993]
Egregia menziesii	74000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Eisenia arborea	87000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Phaeophyta: andere		
Ascophyllum nodosum	79 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Pelvetia canalicuta	59 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Dictyota binghamiae	< NWG	[Manley et al. 1992]
Cystoseira osmundacea	150000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Himantothallus grandifolius Zinova	225 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	80 (NW)	[Laturnus 1995]
Polare Braunalgen	0,64 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Meristella gelidium	33,8 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Corallina officinalis	1,2 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Corallina officinalis	48000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Gigartina stellata	3,0 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polysiphonia lanosa	1,2 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Pterocladia capillacea	240000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Rhodymenia californica	81000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Hypnea spinella	< NWG	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	1252 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Falkenbergia	< 12528 -246384 (NW)	[Marshall et al. 1999]
Polare Rotalgen	0,71 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,42 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophyta		
Ulva lactuca	< NWG	[Nightingale et al. 1995]
Ulva sp.	190000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Enteromorpha sp.	38 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Enteromorpha intestinalis	180000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Cladophora albida	1,6 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polare Grünalgen	0,37 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,21 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.7.: Produktionsraten von $CHBr_3$ durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Phaeophyta: Kelp		
Macrocystis pyrifera	3000000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Macrocystis pyrifera	171 (NW)	[Goodwin et al. 1997]
Laminaria digitata	780 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria saccharina	71,5 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharinata	30000 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria farlowii	2200000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Fucus distichus	17,4 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus serratus	1100 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus vesiculosus	468,8 (TW)	[Klick 1993]
Egregia menziesii	6800000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Eisenia arborea	15000000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Agarum cribosum	1248 (TW)	[Cota und Sturges 1997]
Phaeophyta: andere		
Ascophyllum nodosum	470 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Desmarestia aculeata	3,4 (NW)	[Schall et al. 1994]
Pelvetia canalicuta	280 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Cystoseira osmundacea	560000 (TW)	[Manley et al. 1992]
Himantothallus grandifolius Zinova	4000 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	1100 (NW)	[Laturnus 1995]
Polare Braunalgen	37,95 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Corallina officinalis	110 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Corallina officinalis	480000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Eucheuma denticulatum	2640 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Gigartina stellata	330 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polysiphonia lanosa	110 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Meristella gelidium	105,6 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Pterocladia capillacea	10000000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Rhodymenia californica	12000000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Falkenbergia hillebrandii	1214400 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	6072 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	6072 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Falkenbergia	<192 - 20784 (NW)	[Marshall et al. 1999]
Polare Rotalgen	11,4 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	25,8 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophyta		
Ulva lactuca	1100 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Enteromorpha sp.	500 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Cladophora albida	< NWG	[Nightingale et al. 1995]
Ulva sp.	36000000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Enteromorpha intestinalis	4600000 (NW)	[Manley et al. 1992]
Polare Grünalgen	8,1 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	25,8 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.8.: Produktionsraten von $CHBrCl_2$ durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	0,07 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharinata	1700 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus distichus	0,07 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus vesiculosus	32 (TW)	[Klick 1993]
Phaeophyta: andere		
Desmarestia aculeata	0,02 (NW)	[Schall et al. 1994]
Ascophyllum nodosum	110 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Rhodophyta		
Gigartina stellata	22 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Corallina officinalis	5,5 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polysiphonia lanosa	5,5 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Meristella gelidium	0,27 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Chlorophyta		
Cladophora albida	10 (TW)	[Nightingale et al. 1995]

Tabelle 4.9.: Produktionsraten von $CHBr_2Cl$ durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	1,8 (NW)	[Schall et al. 1994]
Laminaria saccharinata	4100 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Laminaria digitata	25 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Fucus distichus	0,5 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus serratus	28 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Phaeophyta: andere		
Ascophyllum nodosum	95 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Desmarestia aculeata	0,2 (NW)	[Schall et al. 1994]
Pelvetia canalicuta	15 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Rhodophyta		
Corallina officinalis	4,4 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Eucheuma denticulatum	168 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Meristella gelidium	2,5 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Gigartina stellata	15 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Polysiphonia lanosa	4,4 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Chlorophyta		
Enteromorpha sp.	13 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Ulva lactuca	24 (TW)	[Nightingale et al. 1995]
Cladophora albida	2,0 (TW)	[Nightingale et al. 1995]

Tabelle 4.10.: Produktionsraten von CH_2ClI durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	0,2 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus distichus	0,16 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus vesiculosus	4 (TW)	[Klick 1993]
Phaeophyta: andere		
Desmarestia aculeata	0,04 (NW)	[Schall et al. 1994]
Himantothallus grandifolius Zinova	0,57 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	0,62 (NW)	[Laturnus 1995]
Polare Braunalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Meristella gelidium	0,68 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Eucheuma denticulatum	12 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	16896 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	42,2 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	422 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Rotalgen	0,11 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,01 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophytae		
Polare Grünalgen	0,08 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,04 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.11.: Produktionsraten von CH_2I_2 durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	4,1 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus distichus	0,08 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus vesiculosus	216 (TW)	[Klick 1993]
Phaeophyta: andere		
Desmarestia aculeata	1,6 (NW)	[Schall et al. 1994]
Himantothallus grandifolius Zinova	25 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	26 (NW)	[Laturnus 1995]
Polare Braunalgen	1,1 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Meristella gelidium	289,44 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Eucheuma denticulatum	600 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	643200 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	5146 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	3859 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Rotalgen	2,3 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,5 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophytae		
Polare Grünalgen	2,01 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	1,45 (NW)	[Giese et al. 1999]

4.3.1.10. Gefundene Bildungsraten für Chloralkane durch Makroalgen

Tabelle 4.12.: Produktionsraten von 1,1,1-Trichlorethan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Eucheuma denticulatum	120 (TW)	[Mtolera et al. 1996] nur bei erhöhtem pH

Tabelle 4.13.: Produktionsraten von Trichlorethen durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Meristella gelidium	25,3 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	62400 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	124,8 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	156 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	192 (NW)	[Abrahamsson et al. 1995a]

Tabelle 4.14.: Produktionsraten von Tetrachlorethen durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Eucheuma denticulatum	96 (TW)	[Mtolera et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	196,8 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	< NWG	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	< NWG	[Ekdahl et al. 1998]

4.3.1.11. Gefundene Bildungsraten für Bromalkane durch Makroalgen

Tabelle 4.15.: Produktionsraten von Bromethan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Eisalgen		
Himantothallus grandifolius Zinova	400 (NW)	[Laturnus 1995]
Phaeurus antarcticus Skottsberg	60 (NW)	[Laturnus 1995]

Tabelle 4.16.: Produktionsraten von 1,2-Dibromethan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Eisalgen		
Himantothallus grandifolius Zinova	30 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	20 (NW)	[Laturnus 1995]

Tabelle 4.17.: Produktionsraten von 1,2-Dibromethen durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Falkenbergia	< 9,6 - 408 (NW)	[Marshall et al. 1999]

4.3.1.12. Gefundene Bildungsraten für Iodalkane durch Makroalgen

Tabelle 4.18.: Produktionsraten von Iodethan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Fucus vesiculosus	7,2 (TW)	[Klick 1993]
Polare Braunalgen	0,1 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Rotalgen	0,05 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,06 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Grünalgen	0,28 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
Phaeophyta: Eisalgen		
Himantothallus grandifolius Zinova	2 (NW)	[Laturnus 1995]
Desmarestia anceps Montagne	5,5 (NW)	[Laturnus 1995]
Phaeurus antarcticus Skottsberg	0,2 (NW)	[Laturnus 1995]

Tabelle 4.19.: Produktionsraten von 1-Iodpropan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	Produktionsrate	Literaturstelle
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	nd	[Schall et al. 1994]
Fucus distichus	0,15 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus vesiculosus	4 (TW)	[Klick 1993]
Phaeophyta: andere		
Desmarestia aculeata	0,02 (NW)	[Schall et al. 1994]
Polare Braunalgen	0,08 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta		
Polare Rotalgen	0,06 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,01 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophyta		
Polare Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.20.: Produktionsraten von 2-Iodpropan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Phaeophyta: Kelp		
Laminaria saccharina	nd	[Schall et al. 1994]
Fucus distichus	0,8 (NW)	[Schall et al. 1994]
Fucus vesiculosus	2,8 (TW)	[Klick 1993]
Phaeophyta: andere		
Desmarestia aculeata	0,14 (NW)	[Schall et al. 1994]
Polare Braunalgen	0,3 (NW)	[Giese et al. 1999]
Rhodophyta:		
Falkenbergia hillebrandii	1632 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	16,3 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	<NWG	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Rotalgen	0,04 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,70 (NW)	[Giese et al. 1999]
Chlorophyta		
Polare Grünalgen	0,70 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,17 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.21.: Produktionsraten von 1-Iodbutan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Fucus vesiculosus	3,5 (TW)	[Klick 1993]
Meristella gelidium	0,66 (NW)	[Pedersén et al. 1996]
Falkenbergia hillebrandii	88320 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	176,6 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	1324,8 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Rotalgen	0,05 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Grünalgen	0,08 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,05 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.22.: Produktionsraten von 2-Iodbutan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Eucheuma denticulatum	60 (TW)	[Mtolera et al. 1996] nur bei erhöhtem pH
Falkenbergia hillebrandii	883,2 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Hypnea spinella	4,4 (NW)	[Ekdahl et al. 1998]
Gracilara cornea	<NWG	[Ekdahl et al. 1998]
Polare Braunalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Rotalgen	0,01 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,003 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]

Tabelle 4.23.: Produktionsraten von 2-Methyl-1-iodpropan durch Makroalgen [ng/g Alge/d]; TW: bezogen auf Trockengewicht NW: bezogen auf Naßgewicht

Spezies	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
Polare Braunalgen	0,1 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Rotalgen	0,007 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Rotalgen	0,003 (NW)	[Giese et al. 1999]
Polare Grünalgen	0,02 (NW)	[Giese et al. 1999]
subtropische Grünalgen	0,014 (NW)	[Giese et al. 1999]

4.3.1.13. Weitere LHKW aus Algen

Keine Bildungsraten liegen vor für $CHBr_2I$, $CHBrI_2$, CHI_3, CBr_4, CHBrClI, COI_2, ICH_2CH_2OH, 1-Iod-2-Bromethan, halogenierte Acetone und Acroleine, die im essentiellen Öl oder in Vesikeln von Algen identifiziert wurden.

4.3.2. Halogenierungschemie von Mikroalgen / Phytoplankton

Da zwar die Bildung einer Vielzahl von LHKW durch Makroalgen nachgewiesen werden konnte, die gemessenen Emissionsraten verglichen mit den Umsätzen der globalen Massenbilanzen aber bedeutungslos zu sein scheinen, wandten sich ab Mitte der neunziger Jahre viele Arbeitsgruppen der Welt der Mikroalgen zu: die globale Biomasse an Phytoplankton ist weit größer als die der Makroalgen, und es ist gleichmäßiger verteilt. Mögliche LHKW-Emissionen durch Phytoplankton würden sich auch in Bereichen abseits von Küsten auswirken.

Die Abgabe von bromierten Polyhalomethanen in das Umgebungswasser wurde zuerst für die Arktischen und Antarktischen Diatomeen *Nitzschia stellata* und *Porosira pseudodenticulata* gezeigt. Von den Autoren wurde keine mit anderen Messungen vergleichbare Freisetzungsrate veröffentlicht, sie betonen aber, daß ihre Messungen in der Größenordnung der Abgaberate von Makroalgen läge wie sie von Gschwend 1985 gemessen wurden [Sturges et al. 1992, Sturges et al. 1993b].

Bei Untersuchungen einer Reihe einalgiger Laborkulturen von Phytoplankton konnte die Produktion von CH_2Br_2, $CHBr_3$ und $CHBr_2Cl$ nachgewiesen werden. Die Höhe der Bildungsrate war dabei abhängig von Wachstumsstadium und Spezies. Bei den Untersuchungen wurde auch CH_2ClI entdeckt, dies schien aber nach Meinung der Autoren eher aus photochemischer Bildung aus CH_2I_2 zu stammen. CH_2I_2 wurde nicht gefunden, was die Autoren der schlechten Empfindlichkeit der Analysemethode zuschreiben [Tokarczyk und Moore 1994, Moore et al. 1995b, Moore et al. 1996b]. Bei einer der Studien wurde auch die Bildung von Chlormethan festgestellt, aber es werden hierfür bakterielle Ursachen vermutet [Moore et al. 1995b]. Einige Kulturen entwickelten Iodethan, Iodmethan und Bromiodmethan [Moore et al. 1996b]. Der Fund von Iodethan als Produkt von *Odontella mobiliensis*, die keine Peroxidase-Aktivität zeigte, weißt einmal mehr darauf hin, daß für die Bildung monohalogenierter Alkane ein unabhängiger Mechanismus vorliegen muß.

Die Bildung von Iodmethan durch Phytoplankton wurde auch von Manley et al. bestätigt [Manley und de la Cuesta 1997]. Scarratt und Moore

fanden die Produktion aller Methylhalogenide durch verschiedene Arten von Phytoplankton. Die gemessene Produktionsrate war bei ihren Messungen unabhängig von Lichtbedingungen und Nährstoffzusatz, korrelierte aber mit dem Biomasse-Indikator Chlorophyll α [Scarratt und Moore 1996, Scarratt und Moore 1998]. Auch andere Autoren können diese Beobachtung bestätigen, wie nachfolgende tabellarische Darstellung gefundener Abgaberaten durch Phytoplankton zeigt, bei denen die meisten auf Chlorophyll α normiert sind. Scarratt und Moore konnte außerdem feststellen, daß die Abgaberate durch tropisches Phytoplankton höher ist als die von Spezies aus gemäßigten Zonen. Auf globale Verhältnisse extrapolierte Produktionsraten ergeben, daß Phytoplankton keine starke globale Quelle darstellen kann [Scarratt und Moore 1996, Scarratt und Moore 1998].

Tait und Moore fanden bei der Untersuchung der Chlormethanproduktion durch sieben verschiedene Arten von Mikroalgen heraus, daß alle untersuchten Arten Chlormethan in die Umgebung freisetzten, jedoch blieb ein Anstieg von Chlormethan in der Umgebung auch nach dem Absterben der Algen noch meßbar. Wie schon weiter oben von Moore und Tokarczyk als Vermutung erwähnt, sind hier offenbar bakterielle Organismen oder abiotische Vorgänge für zumindest einen Teil der Chlormethanbildung verantwortlich [Tait 1995].

Sæmundsdóttir und Matrai konnten die Bildung von Brommethan durch 13 von 19 untersuchten Planktonspezies nachweisen. Küstenspezifische Arten zeigten dabei im Durchschnitt höhere Produktionsraten [Saemundsdottir und Matrai 1998].

Manley und de la Cuesta untersuchten die Produktion von Iodmethan durch 13 verschiedene Arten von Phytoplankton. Nur bei 5 Arten wurden sie fündig [Manley und de la Cuesta 1997]. Die angegebenen Produktionsraten sind unten nicht zitiert wegen eines inkompatiblen Bezugs auf einzelne Zellen statt einer Normierung auf Chlorophyll α. Laut Autoren ergibt die Extrapolation auf globale Verhältnisse eine Iodmethan-Quelle aus Phytoplankton in der Größenordnung von 1 Gg/a und ist damit verglichen mit der Größe der Gesamtumsätze nicht signifikant.

Tabelle 4.24.: Produktionsraten von LHKW durch Phytoplankton [10^3 ng/g Chlorophyll α/d]

Spezies / Substanz	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
$CHBr_3$		
Amphidinium carterae	1,7	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Chaetoceros atlanticus	2,1	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Chaetoceros diversum	2,0	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Hemiselmis rufescens	9,3	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Nitzschia sp. (CCMP580) Wachstumsphase	262,3 - 437,2	[Tokarczyk und Moore 1994]
Nitzschia sp. (CCMP580) Ruhephase	124,5	[Tokarczyk und Moore 1994]
Pavlova sp.	3,2	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Phaeocystis sp.	30,1	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Porosira glacialis Wachstumsphase	18,1 - 29,7	[Tokarczyk und Moore 1994]
Porosira glacialis Ruhephase	41,4	[Tokarczyk und Moore 1994]
Prorocentrum micans	2,7	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Pycnococcus provasolii	1,8	[Saemundsdottir und Matrai 1998]
Arktische Eisalgen	23,9♣	[Cota und Sturges 1997]
CH_2Br_2		
Nitzschia sp. (CCMP580) Wachstumsphase	14,9 - 19,9	[Tokarczyk und Moore 1994]
Nitzschia sp. (CCMP580) Ruhephase	17,4	[Tokarczyk und Moore 1994]
Porosira glacialis Wachstumsphase	19,6 - 21,5	[Tokarczyk und Moore 1994]
Porosira glacialis Ruhephase	9,4	[Tokarczyk und Moore 1994]
$CHBr_2Cl$		
Nitzschia sp. (CCMP580) Wachstumsphase	3,0 - 4,4	[Tokarczyk und Moore 1994]
Nitzschia sp. (CCMP580) Ruhephase	1,5	[Tokarczyk und Moore 1994]
Porosira glacialis Wachstumsphase	1,7 - 3,5	[Tokarczyk und Moore 1994]
Porosira glacialis Ruhephase	0,6	[Tokarczyk und Moore 1994]

♣ = normiert auf Trockengewicht

Tabelle 4.25.: Forts. Produktionsraten von LHKW durch Phytoplankton [10^3 ng/g Chlorophyll α/d]

Spezies / Substanz	**Produktionsrate**	**Literaturstelle**
$CHCl_3$		
Porphyridium purpureum	6,5 - 39,0	[Scarratt und Moore 1999]
CH_3Cl		
Emiliania huxleyi	11,0	[Scarratt und Moore 1998]
P. tricornutum	10,0	[Scarratt und Moore 1998]
Phaeocystis sp.	50	[Scarratt und Moore 1998]
Prorocentrum sp.	0,5	[Scarratt und Moore 1998]
Tetraselmis sp.	2,5	[Scarratt und Moore 1998]
CH_3Br		
Emiliania huxleyi	3325	[Scarratt und Moore 1998]
P. tricornutum	2850	[Scarratt und Moore 1998]
Phaeocystis sp.	9500	[Scarratt und Moore 1998]
Prorocentrum sp.	1900	[Scarratt und Moore 1998]
Tetraselmis sp.	< NWG	[Scarratt und Moore 1998]
CH_3I		
Porphyridium purpureum	28,4 - 170,4	[Scarratt und Moore 1999]
TRI		
Porphyridium purpureum	0,2♠	[Abrahamsson et al. 1995a]
PER		
Porphyridium purpureum	0,3♠	[Abrahamsson et al. 1995a]

♠ = normiert auf mg/l Chlorophyll α

4.4. Biotische and abiotische Bildung von LHKW in Sümpfen und Waldböden

4.4.1. LHKW in Waldböden

Ende der achtziger Jahre fand Frank unerwartet hohe Gehalte blattschädigender chlorierter Essigsäuren im Boden. Für deren Anreicherung machte er zunächst den atmosphärischen Abbau chlorierter Lösungsmittel verantwortlich [Frank 1988]. Tatsächlich lassen sich chlorierte Essigsäuren in Regenwasser nachweisen [Reimann et al. 1996], was die Theorie bestätigt, daß sie aus der Oxidation von Trichlorethen und Tetrachlorethen entstehen. Tatsächlich aber sind chlorierte Essigsäuren ubiquitär und vor allem in Waldböden stark angereichert. Eine Massenbilanz über die Abschätzung möglicher Quellen und Senken zeigt, daß die Oxidation halogenorganischer Lösungsmittel nicht allein für die Anreicherung chlorierter Essigsäuren im Boden verantwortlich sein kann: zumindest in einigen Böden muß eine natürliche Bildung vorliegen [Hoekstra 1999, Hoekstra et al. 1999a]. Auch andere Ergebnisse weisen auf eine natürliche Bildung chlorierter Substanzen im terrestrischen Bereich hin: in einer Studie zum Gehalt chlorierter LHKW in Piniennadeln wurde festgestellt, daß sich die Messungen bei Bäumen in kontaminierten Regionen nicht wesentlich von denen in geringer belasteten Gebieten unterscheiden [Brown et al. 1995]. Bei der Studie wurde in allen Fällen eine relativ hohe Anreicherung von Trichlorethen, dem Vorläufer von Dichloressigsäure, und in einem Fall auch eine Anreicherung von Chloroform gefunden [Brown et al. 1995]. Beide Substanzen sind schon als biogene Algenprodukte vorgestellt worden. Sind demnach auch höhere Pflanzen Emitter von LHKW?

Bei der Frage, welche Pflanzen welche LHKW in welcher Menge produzieren können, gibt es noch viel Aufklärungsbedarf. Generell ist die Frage nach dem "ob" schon beantwortet durch die weiter oben erwähnte Erkenntnis, daß tropische Farne Chlormethan emittieren (siehe S. 49). Des weiteren ist die Emission von Brommethan aus Brassicaceae-Pflanzen gemessen worden [Attieh et al. 1995, Gan et al. 1998]. Attieh et al. entdeckten die Brommethan-Bildung bei In-Vitro-Untersuchungen des Blattwerks und konnten ein Methyltransferase-Enzym isolieren. Die Studie von Gan et al. konnte zeigen, daß Kohl, Raps, Broccoli, wilder Senf und Rettich

zur Bildung von CH_3Br in der Lage waren. Dabei fand offenbar keine CH_3Br-Bildung in Pflanzenteilen unter der Erde statt, sondern war auf obere Pflanzenteile konzentriert.

Neben der Bildung von LHKW durch höhere Pflanzen kann als gesichert gelten, daß auch der Waldboden selbst eine chlorierende Aktivität besitzt. So wurde eine Chloroperoxidase-Aktivität von Boden [Asplund et al. 1993] und die de-novo Bildung von Trichloressigsäure nachgewiesen [Hoekstra et al. 1995, Haiber et al. 1996].

Nach Frank et al. [Frank et al. 1989] fanden auch Haselmann et al. eine starke Anreicherung von Chloroform über Waldböden, besonders in Fichtenwäldern [Haselmann et al. 1998] und schlossen daraus auf eine natürliche Bildung durch den Boden oder darin befindliche Organismen. Beweise dafür lieferte Hoekstra mit anderen [Hoekstra et al. 1998a, Hoekstra 1999, Hoekstra et al. 2001] aus Experimenten mit markiertem Chlorid. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß in den oberen Bodenschichten ein Einbau von Chlorid in Chloroform erfolgte. Der gemessene Chloroformgehalt nahm zwar mit der Tiefe zu, ebenso der von Dichlorbrommethan, in den tieferen Bodenschichten schlug das Markerexperiment jedoch fehl. Bromoform oder Dibromchlormethan wurde bei den Untersuchungen nicht gefunden. Es besteht eine lineare Korrelation zwischen den Gehalten von Trichloressigsäure und Chloroform im Boden [Hoekstra 1999], was auf gemeinsame Ursprünge hindeutet.

Bei Inkubationsexperimenten von Waldboden im Labor war eine Produktion von Chloroform klar feststellbar, während Trichlorethen, Tetrachlorethen, Tetrachlorkohlenstoff und Methylchloroform nicht vom Waldboden emittiert wurden [Haselmann et al. 2002]. Für letztere Verbindungen stellte sich der Boden eher als eine Senke dar.

Hoekstra et al. vermuten, daß auch chlorierte Dioxine auf natürliche Weise entstehen können. Sie führten Inkubation mit der Erde aus einem Douglasienwald durch und fanden den Einbau von markiertem Chlor in Chlorphenole [Hoekstra et al. 1999b], die Vorläuferstoffe für chlorierte Dioxine sind. In Mooren wurde ein ungewöhnliches Muster von TCDD-Isomeren entdeckt, daß nicht in Einklang steht mit dem Muster aus den typischen anthropogenen Emissionen. Das entdeckte Muster konnte durch Kopplung

von 2,4-Dichlorphenol über Chloroperoxidase reproduziert werden [Silk et al. 1997], was zeigt, daß es natürliche Quellen sogar für toxische Stoffe wie chlorierte Dioxine gibt, wenn auch in geringem Umfang und mit geringer Auswirkung.

4.4.2. Pilze als unterschätzte LHKW-Fabriken

Die geläufigsten terrestrischen LHKW-Produzenten sind Pilze. Schon seit einiger Zeit ist bekannt, daß verschiedene Pilzkulturen zur Bildung von Chlormethan und Brommethan in der Lage sind [Hutchinson 1971, Cowan et al. 1973, Turner et al. 1975]. Chlorierte Aromaten aus Pilzen sind sogar schon seit den 1960er Jahren bekannt [Watling und Harper 1998]. Aus einem Pilz, *Caldariomyces fumago*, stammt zudem die einzige kommerziell erhältliche Chloroperoxidase. Chloroform wurde im Headspace über *Mycena metata*, *Peniophora pseudopini* und *Caldariomyces fumago*, in Einzelfällen auch im Headspace anderer untersuchter Pilzkulturen gefunden [Hoekstra et al. 1998b]. Unter Basidomyceten als große Klasse holzabbauender Pilze ist die Eigenschaft der Bildung chlororganischer Verbindungen weit verbreitet [deJong und Field 1997].

Größte Aufmerksamkeit hat, nicht zuletzt wegen der großen fehlenden globalen Eintragsquelle, die Produktion von Chlormethan durch Pilze erlangt. Watling und Harper fassen in ihrem Review die untersuchten Arten und gefundenen Produktionsraten zusammen [Watling und Harper 1998]. Besonders die Arbeitsgruppe um Harper hat sich mit der Dynamik der Chlormethanbildung befaßt und dabei wertvolle Erkenntnisse errungen. So konnten sie zeigen, daß die Chlormethanbildung in der Familie der *Hymenochaetaceae* eine weit verbreitete Fähigkeit ist: von 63 untersuchten Arten konnten sie bei über der Hälfte nachgewiesen werden [Harper et al. 1988]. Bei der de-novo Synthese von Chlormethan durch Pilze wird die Methylgruppe aus L-Methionin inkorporiert, wie Markierungsexperimente zeigten [Harper und Hamilton 1988]. Der altbekannte Weg über das Methylierungsreagenz SAM konnte allerdings ausgeschlossen werden. Harper et al. nehmen an, daß CH_3Cl direkt aus Methionin gebildet wird, zumindest jedoch nicht über SAM als Zwischenprodukt [Harper et al. 1996].

Tatsächlich wird Chlormethan selbst als Methyldonor von holzabbauenden Pilzen verwendet: zunächst wurden Chlormethan typische Sekundärmetaboliteigenschaften zugeschrieben [Harper und Kennedy 1986, Harper und Hamilton 1988], da sich die Biosynthese scheinbar auf die Post-Wachstumsperiode beschränkt. Nähere Untersuchungen zeigten jedoch, daß Chlormethan Einsatz als Veresterungsmittel findet, unter anderem in der Biosynthese von Veratrylalkohol. So wurde bei Untersuchungen von drei Lignin abbauenden Pilzarten kein Chlormethan freigesetzt, aber es wurde nachweislich in den Organismen für die Biosynthese von Veratrylalkohol verwendet. Harper et al. nehmen an, daß ein eng kanalisiertes Bildungs- und Verwertungssystem für Chlormethan in den untersuchten Pilzarten existiert [Harper et al. 1990]. In einer anderen Versuchsreihe wurde anfangs kein Chlormethan freigesetzt, später stieg die Freisetzungsrate an. Die Vermutung ist hier, daß der eng kanalisierte Bildungs- und Verwertungsprozeß mit dem Alter der Zellen aufbricht und Chlormethan freigesetzt wird [Harper et al. 1989]. Externes markiertes Chlormethan wurde rasch für die Biomethylierung herangezogen werden, was ein weiterer Beweis für ein effektives Verwertungssystem von Pilzen für Chlormethan ist [McNally et al. 1990, McNally und Harper 1991]. Coulter et al. untersuchten Methylierungsprozesse in *Phanerochaete chrysosporium* und kamen zu dem Schluß, daß bei dieser Art ein SAM-basiertes und ein Chlormethan-basiertes Methylierungssystem unabhängig nebeneinander existieren [Coulter et al. 1993a, Coulter et al. 1993b].

5. LHKW als Produkte atmosphärischer Reaktionen

Die chemische Zusammensetzung einer Luftmasse wird bestimmt durch Art und Ausmaß anthropogener und natürlicher Einflüsse und durch den Alterungsprozeß über OH-Radikale und photochemische Reaktionen. In den vorigen Abschnitten ist mit den Alkylnitraten bereits eine große Substanzgruppe, die allein auf Alterungsprozesse zurückgeht, besprochen worden. Die Tatsache, daß immer noch eine Vielzahl von Verbindungen im Ultraspurenbereich unidentifiziert sind und daß die Massenbilanzen für viel Verbindungen noch immer Defizite auf der Quellenseite aufzeigen, läßt die Vermutung naheliegen, daß einige LHKW oder andere ECD-aktive Verbindungen durch atmosphärische Reaktionen oder der Photochemie auf Oberflächen gebildet werden. Tatsächlich sind schon zwei für die globale Ausbreitung von LHKW relevante photochemische Quellen identifiziert worden: die von Iodmethan im Oberflächenwasser der Ozeane [Moore und Zafiriou 1994] und die von verschiedenen LHKW im arktischen Eis [Swanson et al. 2002]. Angesichts der Vielfältigkeit und Komplexität der Vorgänge im atmosphärischen Reaktionskessel ist nicht ausgeschlossen, daß weitere LHKW als Folgeprodukte entstehen. Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob und in welchem Ausmaß freie Halogene für Halogenierungsreaktionen zur Verfügung stehen.

5.1. Gibt es eine Halogenradikal-Reaktionskette?

Die "Chlorchemie" der Atmosphäre wurde zunächst in theoretischen Betrachtungen durch Graedel beleuchtet, um die Frage einer möglichen atmosphärischen de novo Bildung von LHKW zu erörtern [Graedel und

Allara 1976]. Chlor, wenn als freies Atom verfügbar, reagiert nach Graedel zum allergrößten Teil mit Ozon:

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2 \tag{5.1}$$

Aus diesem Grund sollte es so gut wie kein freies Chlor in der Atmosphäre geben, allenfalls in der MBL wären meßbare Größenordnungen denkbar wegen der dortigen Ozonarmut und der gleichzeitig großen Verfügbarkeit des Elements Chlor aus dem Seesalz. Bei einem als unwahrscheinlich geltenden Auftreffen eines Chloratoms auf ein Alkenmolekül als möglichen Precursor für LHKW wird die Abspaltung von H zu HCl einer radikalischen Addition an die Doppelbindung bevorzugt. Folglich ist keine nennenswerte Produktion chlorierter Verbindungen unter der Beteiligung von Chlorradikalen zu erwarten.

In einer späteren Zusammenstellung bekannter Reaktionen in der marinen Atmosphäre führt Graedel folgende Gleichungen zusammen mit gemessenen Reaktionsraten auf [Graedel 1979]:

1.	$HCl + HO\cdot \longrightarrow Cl\cdot + H_2O$	$7,6 * 10^{-13}$
2.	$Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$	$1,6 * 10^{-14}$
3.	$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$	$1,1 * 10^{-13}$
4.	$Cl^- + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$	$1,1 * 10^{-11}$
5.	$Cl\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow HCl + O_2$	$3,0 * 10^{-11}$
6.	$ClO\cdot + h\nu \longrightarrow Cl\cdot + O$	$1,5 * 10^{-6}$
7.	$ClO\cdot + O \longrightarrow Cl\cdot + O_2$	$5,1 * 10^{-11}$
8.	$ClO\cdot + NO \longrightarrow Cl\cdot + NO_2$	$2,0 * 10^{-11}$
9.	$ClO\cdot + NO_2 + M \longrightarrow M + ClONO_2$	$4,1 * 10^{-12}$
10.	$ClO\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow HOCl + O_2$	$2,0 * 10^{-13}$
11.	$HOCl + h\nu \longrightarrow HO\cdot + Cl\cdot$	$1,0 * 10^{-3}$
12.	$ClONO_2 + h\nu \longrightarrow ClO\cdot + NO_2$	$6,5 * 10^{-5}$
13.	$CH_3Cl + HO\cdot \longrightarrow CH_2Cl\cdot + H_2O$	$4,8 * 10^{-14}$
14.	$CH_2Cl\cdot + O_2 + M \longrightarrow CH_2ClO_2\cdot$	$1,7 * 10^{-12}$
15.	$CH_2ClO_2\cdot + NO \longrightarrow CH_2ClO\cdot + NO_2$	$8,1 * 10^{-12}$
16.	$CH_2ClO\cdot + O_2 \longrightarrow CO + HCl + HO_2$	$2,5 * 10^{-18}$

Netto führen die Reaktionen mit der höchsten Ausbeute mehr zu einem Abbau als zu einer Synthese von halogenorganischen Verbindungen [Graedel 1979].

Atmosphärenchemie der Chlorradikale: Die große Unbekannte?

Noch 1996 wurde in einem Review von Sidebottom und Franklin das Vorhandensein von freien Chlorradikalen als vernachlässigbar oder nicht existent eingestuft [Sidebottom und Franklin 1996] und allenfalls für die marine Grenzschicht in Erwägung gezogen. Neuere Studien weisen aber nicht nur auf eine Existenz einer Chlorchemie der Atmosphäre, sondern sogar auf eine Bedeutung hin, die der der OH-Radikale gleichkommen könnte. So sind von Spicer et al. ungewöhnlich hohe Konzentrationen von Chlormolekülen in der nächtlichen marinen Atmosphäre von bis über 150 pptv gefunden worden [Spicer et al. 1998]. Dadurch kann es zu Konzentrationen von freien Chloratomen kommen, die zu einer 100fach schnelleren Abbaureaktion als durch OH-Radikale allein führen. Theoretische Betrachtungen hatten eine Konzentration von nur 0,4 bis 1,5 pptv unter marinen Bedingungen vorhergesagt [Sander und Crutzen 1996, Vogt et al. 1996]. Die Ergebnisse von Spicer stimmen überein mit Funden aus anderen Untersuchungen [Jobson et al. 1994, Singh et al. 1996, Wingenter et al. 1996]. Jobson et al. untersuchten die Dynamik der Alkangehalte beim polaren Sonnenaufgang in der Arktis und fanden auch bei Perioden geringer Ozonkonzentration eine merkliche Abreaktion von NMHCs. Die Rate des Abbaus läßt auf eine Reaktion mit Chlor- und Bromradikalen schließen [Jobson et al. 1994].

Keene et al. vermuten eine Reaktion mit Chlorradikalen als wichtigen Senkenprozeß für marines DMS [Keene et al. 1996]. Singh et al. vermuten die Entstehung von Chlorradikalen durch heterogene Prozesse auf der Oberfläche von Seesalz-Aerosol [Singh et al. 1996].

In einem Nebelkammer-Experiment mit mariner Luft fanden Pszenny et al. Cl_2-Gehalte zwischen 40 und 268 pptv [Pszenny 1993]. Die Gehalte nahmen jeweils in der Dunkelheit zu. Die Autoren sprechen von einer unbekannten marinen Quelle für Cl_2 und berechnen einen Chlorradikal-Gehalt von $10^4 - 10^5 cm^{-3}$. Damit ist mit einem maßgeblichen Einfluß einer marinen Chlorchemie auf den Abbau von Alkanen und DMS und auf die Bildung oder den Abbau - je nach NO_x-Gehalt - von Ozon zu rechnen [Pszenny 1993].

Auch eine Bromchemie findet in mariner Atmosphäre statt. Sander und

Crutzen identifizierten aus Modellrechnungen zwei Prozesse für die Bildung von Bromradikalen [Sander und Crutzen 1996, Sander et al. 1999]:

$$Br^- + NO_3 \longrightarrow Br + NO_3^- \tag{5.2}$$

$$HOBr_{(aq)} + Br^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow Br_{2(g)} + H_2O \stackrel{h\nu}{\Longrightarrow} 2Br\cdot \tag{5.3}$$

Die Reaktion mit NO_3 in Gleichung 5.2 verläuft in der Nacht auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln, während die Reaktion 5.3 auf marinem HOBr beruht.

Ramacher et al. konnten durch Messungen von Kohlenwasserstoffen bei Spitzbergen Belege für die Zerstörung oberflächennahen Ozons durch Chlor- und Bromradikale sammeln [Ramacher et al. 1999].

Somit scheint es belegt, daß es zumindest eine relevante Menge an Brom- und Chlorradikalen in der marinen Atmosphäre gibt. Nach wie vor besitzen jedoch die Untersuchungen von Graedel Gültigkeit, nach denen keine Gasphasen-Bildung von LHKW zu erwarten ist. Genauere Untersuchungen über die Vorgänge auf Aerosoloberflächen oder in der oberen, an organischen Verbindungen reichen Wasserschicht der Ozeane stehen noch aus. In diesem Zusammenhang ist eine Veröffentlichung von Minero et al. interessant, die den Abbau von $CHCl_3$ in einer Suspension von TiO_2 in Wasser untersuchten: bei Bestrahlung wird das Chloroform abgebaut und es entstehen CH_2Cl_2 und CCl_4. Offenbar liegt ein radikalischer Mechanismus vor. Die Autoren glauben an eine natürliche Bildung von CCl_4 und anderen chlorierten LHKW in der Gegenwart von Chlorid und Halbleiteroxiden [Minero et al. 1997]. Auf dieselbe Art und Weise konnten Minero et al. auch die Bildung von halogenierten Benzolen in Titandioxidsuspensionen aus Phenolen und Biphenylen beobachten.

Teil II.

Experimenteller Teil

6. Verwendete Geräte und Chemikalien

Die folgenden Geräte, technischen Hilfsmittel und Chemikalien kamen im Laufe der Arbeit zur Anwendung:

6.1. Gaschromatographie

6.1.1. Gaschromatograph HP5890A

Trägergas: Helium 4.6, nachgereinigt über Molekularsieb 5Å, Aktivkohle und Reinigungsreaktor Megasorb (Messer-Griesheim)

Injektion: Thermodesorption und On-Column
On-Column:
HP-On-Column-Injektor mit 0.53 mm Septumhalterung. Retentiongap: unbelegte Kapillare I.D. 0,53 mm, Länge 50 cm. Universalkapillarverbinder zur analytischen Kapillare. Zum Einspritzen wurden verwendet:

1. Hamilton Sample Lock Syringe 500 μl mit 26 ga-Nadel (Länge 5 cm) und Teflon-Ventil
2. Hamilton "Gastight" Syringe #1701 10 μl mit fester 26 ga-Nadel (Länge 5 cm)

Thermodesorption:
Chrompack TCT-01
Cold Trap: unbelegte Kapillare I.D. 540 μm oder Al_2O_3-PLOT-Kapillare I.D. 320 μm

Detektion: linearisierte ^{63}Ni-ECD und ^{63}Ni-ECD mit O_2-gedoptem Make-Up-Gas
Frequenz: 10 kHz, Betriebstemperatur: 300 °C
Make-Up-Gas: Stickstoff 5.0, 40 ml/min, Doping-Gas: Synthetische Luft

Integratoren:

1. Hewlett Packard HP3396 Series II für ECD No. 1 mit Export von Messungen auf PC via Hewlett Packard Peak-96 Auswertesoftware
2. Shimadzu Chromatopac C-R4A für ECD No. 2

6.1.2. Gaschromatograph Agilent 6890

Trägergas: Helium 4.6

Injektion: Thermodesorption und On-Column
On-Column:
Autosampler Agilent 7683, Injektionsvolumen 2 μl
Thermodesorption: Chrompack CP 4020
Cold Trap: unbelegte Kapillare I.D. 540 μm

Detektion: Massenselektiver Quadrupol-Detektor Agilent MSD 5973
Auxiliary Temperature: 200°C
Solvent Delay: bei Proben und Referenzverbindungen mit sehr kurzer Retentionszeit aus, sonst 8 min.
Ionisierung: EI und NCI

Bedingungen der EI:			
Quadrupol-Temperatur:	150°C	Quellen-Temperatur:	230°C
Multiplier Spannung:	1435 V	Repeller:	20,41
Ion Focus:	81,6	Entrance Lense:	16,0
Entrance Offset:	17,07	Elektronen Energie:	69,9 eV
Bedingungen der NCI:			
Reaktandgas:	Methan		
Quadrupol-Temperatur:	106°C	Quellen-Temperatur:	150°C
Multiplier Spannung:	1341 V	Repeller:	3,99
Ion Focus:	229,7	Entrance Lense:	19,0
Entrance Offset:	25,60	Elektronen Energie:	146,9 eV

6.1.3. Parameter für die Thermodesorption

Temperatur Verbindungsstück zur analytischen Kapillare: 200°C

Vorphase Temperatur der Kühlfalle: zu erreichende Solltemperatur ca. -150°C (flüssiger Stickstoff)
Temperatur des Desorptionsofens: Raumtemperatur
Phasendauer: 1-3 min (bis Solltemperatur der Kühlfalle erreicht)

Desorptionsphase Temperatur der Kühlfalle: ca. -150°C (flüssiger Stickstoff)
Temperatur des Desorptionsofens: 250°C bei Tenax-Kartuschen, 350°C bei Kartuschen mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien
Phasendauer: 15 min

Injektionsphase Temperatur der Kühlfalle: 200 °C (ballistisches Aufheizen)
Temperatur des Desorptionsofens: Raumtemperatur (langsam abkühlend)
Phasendauer: 3 min bei TCT-01, 1 min bei CP 4020 (fest eingestellter Parameter, besonders rasches Aufheizen)

6.1.4. Analytische Kapillaren

1. **J&W Scientific WCOT DB624** Länge 30 m und 60 m, I.D. 0.53 mm, Filmdicke 3 μm
2. **Supelco Vocol** Länge 60 m, I.D. 0.32 mm, Filmdicke 3 μm
3. **J&W Scientific WCOT DB1701** Länge 30 m, I.D. 0.53 mm, Filmdicke 1 μm
4. **Chrompac PLOT** Al_2O_3 Länge 50 m, I.D. 0.32 mm

6.1.5. Trennparamter

ECD-Analytik

- *Kombination J&W Scientific WCOT DB624 (60 m) und DB1701 (30 m)*
  Vordruck: 75 kPa
  Temperaturprogramm: 40°C für 10 min, 1°C/min bis 60°C, 5°C/min

bis 200°C, 200°C für 20 min

- *Supelco Vocol (60 m)*
  Vordruck: 185 kPa
  Temperaturprogramm: 40°C für 10 min, 3°C/min bis 200°C, 200°C für 10 min

MS-Analytik

- *Kombination J&W Scientific WCOT DB624 (60 m) und DB1701 (30 m)*
  Vordruck: 15 kPa
  Temperaturprogramm: 40°C für 10 min, 1°C/min bis 60°C, 5°C/min bis 200°C, 200°C für 20 min

- *Supelco Vocol (60 m)*
  Vordruck: 120 kPa
  Temperaturprogramm: 40°C für 10 min, 3°C/min bis 200°C, 200°C für 10 min

6.2. Probenahme

- Personal Air Sampler, SKC Modell 222-3
- Nafion Gasprobentrockner DM-060-24, Permapure Inc.
- Glasrohre für Anfertigung von Probenahmekartuschen, Eigenanfertigung Glasbläserei Universität Ulm nach Muster von Chrompac TCT-Adsorptionskartuschen. Maße: 160 mm, Außendurchmesser 6 mm. Innendurchmesser 2.5 mm. Nach etwa 30 mm verjüngt sich der Innenraum auf 0.5 mm.
- Glasrohre zum Versiegeln von Probenahmekartuschen zu Transport- und Lagerungszwecken
- Glaswolle

- Gaschromatograph Carlo-Erba Fractovap 1000 als Ofen zur Reinigung von Adsorptionskartuschen
- diverse weitere Ausrüstung: Thermometer(Alkohol), Thermometer (elektronisch), Barometer, Stoppuhr, Blasenzähler, Glasschneider, Snoop-Seifenflüssigkeit, Gasbrenner, Luftfeuchtigkeitsmesser

Adsorbentien:

- Tenax TA 60-80 mesh, Supelco
- Carboxen 1000 60-80 mesh, Supelco
- Carbotrap B 60-80 mesh, Supelco
- Carboxen 569 20-45 mesh, Supelco

6.3. Inkubationen mit Algen und Seegras

Algen

- *Gracilaria parvispora* Abbott,"Hawaiian Seaweed Ogo", DCL Inc., 628 Laumaka Street. Honolulu, Hawaii 968 19
- *Asparagopsis taxiformis*, gesammelt von Arbeitsgruppe Prof. Dr. Isabella A. Abbott, Universität von Hawaii am 15.4.2000 bei Hawaii
- *Macrocystis pyrifera*, großer Kelp, gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien
- *Gelidium robustum*, gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien
- *Zostera marina*, gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien

Geräte

- Schraubdeckelflaschen 500 ml, Schott
- Aquarium 60 l mit Leuchtstoffröhre, Pumpe und Heizstab, Dehner
- synthetisches Meersalz *Tropic Marin*, Dr. Biener Aquariumtechnik
- Zeitschaltuhr
- Eintauchkühler TC40, Huber Kältemaschinen
- Absaugvorrichtung, Satorius
- Glasfaserfilter, Watson
- Meßaufbau zur Leitfähigkeit von Wasser, Metrohm
- Teflonrührstäbe
- Magnetrührer, Heidolph

6.4. Probenahme durch Purge and Trap

- Stickstoff 5.0, Westfalen-Gase bzw. Linde, nachgereinigt über Gasreinigungskartuschen
- Chrompack PTI Gefäße, Varian-Chrompack
- Gasreinigungskartuschen mit Aktivkohle und Molekularsieb, eigene Herstellung
- Nafion-Gegenstromtrockner MD-050-24P, Permapure Inc.; als Gegenstromgas wurde das Purgegas verwendet
- diverse Kupferrohre, T-Verteiler, Nadelventile und Verschraubungsmaterial, Swagelock
- Schraubdeckelflasche 500 ml mit Fritteneinsatz, Schott

6.5. sonstige technische Hilfsmittel

- verschiedene Trockenschränke
- Muffelofen (Ausglühen von Glaswolle und Laborgeräten aus Glas, Metall und Keramik)
- Analysenwaage Mettler AE200
- Waage Satorius 1104

Athlon 900 MHz-PC mit folgender Software:

- Microsoft Windows Millenium und Windows NT 4.0, SP6
- Microsoft Office Professional 1997
- Reference Manager for Windows 8.5, Research Information Systems
- Statistica für Windows, Version 5.1, StatSoft Inc.
- ChemStation Rev. A05.01 [273], Hewlett Packard, Palo Alto
- LaTeX 2_ε
- Micrografx Graphics Suite 2

6.6. Chemikalien

6.6.1. Referenzverbindungen

Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Halone

- Bromchlordifluormethan (H1211), Ehrensdorfer
- Bromtrifluormethan (H1301), Druckgasflasche Linde
- Chlordifluormethan (HCFC-22), Druckgasflasche Linde
- Chlortrifluormethan (CFC-13), Druckgasflasche Linde
- Dibromchlorfluormethan, Avocado
- Dibromdifluormethan (H1202), Supelco

- Dibromfluormethan (H1102), Fluka
- Dichlordifluormethan (CFC-12), Druckgasflasche Linde
- Dichlorfluormethan (HCFC-21), Ehrensdorfer
- Tetrafluormethan, Ehrensdorfer
- Trichlorfluormethan (CFC-11), Merck
- 2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan (Halothan), Fluka
- 2-Brom-1,1-difluorethan, Lancaster
- 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b), Ehrensdorfer
- 1,2-Dibromtetrafluorethan (H2402), Ehrensdorfer
- 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b), Druckgasflasche Linde
- 1,2-Dichlor-1-fluorethan, Ehrensdorfer
- 1,2-Dichlortetrafluorethan (CFC-114), Druckgasflasche Linde
- Dichlortrifluorethan (HCFC-123), Ehrensdorfer
- 1,1,1,2-Tetrachlordifluorethan (CFC-112a), Sigma-Aldrich
- 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan (CFC-112), Ehrensdorfer
- 1,1,1-Trichlortrifluorethan (CFC-113a), Supelco
- 1,1,2-Trichlortrifluorethan (CFC-113b), Merck

Halogenkohlenwasserstoffe C1

- Bromchlormethan, Sigma-Aldrich
- Bromdichlormethan, Sigma-Aldrich
- Brommethan, Ehrensdorfer
- Bromtrichlormethan, Sigma-Aldrich
- Chloriodmethan, Merck
- Chlormethan, Ehrensdorfer
- Dibromchlormethan, Sigma-Aldrich
- Dibromdichlormethan, Merck
- Dibrommethan, Sigma-Aldrich
- Dichlormethan, Fluka
- Diiodmethan, Merck
- Iodmethan, Merck
- Tetrabrommethan, Merck
- Tetrachlormethan, Merck
- Tetraiodmethan, Merck
- Tribrommethan, Merck
- Trichlormethan, Fluka
- Triiodmethan, Merck

Halogenkohlenwasserstoffe C2

- 1,1-Bromchlorethan, Lancaster
- 1,2-Bromchlorethan, Fluka
- 1,1-Dibromethan, Acros
- 1,2-Dibromethan, Merck
- 1,1-Dichlorethan, Fluka
- 1,2-Dichlorethan, Merck
- 1,2-Diiodethan, Merck
- Bromethin (Allylbromid), Fluka
- Chlorethen (Vinylchlorid), Supelco
- 1,2-cis-Dibromethen, Fluka
- 1,2-trans-Dibromethen, Sigma
- 1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid), Merck
- 1,2-cis-Dichlorethen, Fluka
- 1,2-trans-Dichlorethen, Fluka
- Tetrachlorethen, Merck
- Tetraiodethen, Merck
- Trichlorethen, Merck
- 1,2-Dibromtetrachlorethan, Merck
- Hexachlorethan, Fluka
- Bromethan, Fluka
- Chlorethan, Druckgasflasche Linde
- Iodethan, Merck
- Pentachlorethan, Lancaster
- 1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan, Ehrensdorfer
- 1,1,2,2 -Tetrabromethan, Fluka
- 1,1,1,2 -Tetrachlorethan, Fluka
- 1,1,2,2 -Tetrachlorethan, Fluka
- 1,2-Dibrom-1-chlorethan, Ehrensdorfer
- 1,1,1-Trichlorethan , Fluka

Halogenkohlenwasserstoffe C3

- 1,3-Bromchlorpropan , Fluka
- 1,3-Chloriodpropan, Lancaster
- 1,2-Dibrompropan, Fluka
- 1,3-Dibrompropan, Merck
- 1,1-Dichlorpropan, Merck
- 1,2-Dichlorpropan, Fluka
- 1,3-Dichlorpropan, Merck
- 2,2-Dichlorpropan, Fluka
- 1,3-Diiodpropan, Fluka
- 1,1-Dichlorprop-1-en, Fluka
- 1,2-cis/trans-Dichlorpropen, Supelco
- 1,3-cis -Dichlorpropen, Fluka
- 1,3-trans-Dichlorpropen
- 1,1,1,2,2,3,3-Heptachlorpropan
- 1,1,2,2,3,3-Hexachlorpropan

- Hexachlorpropen (Perchlorpropen), Merck
- 1-Brompopan, Fluka
- 2-Brompropan,Fluka
- 1-Chlorpropan,Fluka
- 2-Chlorpropan, Fluka
- 1-Iodpropan, Fluka
- 2-Iodpropan, Fluka
- 1,1,1,2-Tetrachlorpropan, Merck
- 1,2,2,3 -Tetrachlorpropan, Merck
- 1,1,2,3 -Tetrachlorpropen, Merck
- 1,1,2-Trichlorpropan, Merck
- 1,2,3-Trichlorpropan, Merck
- 1,2,3-cis/trans-Trichlorpropen, Merck

Halogenkohlenwasserstoffe C4

- 1-Brom-4-chlorbutan, Merck
- 1,3-Dibrombutan, Merck
- 1,4-Dibrombutan, Merck
- 2,3-Dibrombutan, Merck
- 1,3-Dichlorbutan, Merck
- 1,4-Dichlorbutan, Merck
- 1,2-Dichlorisobutan, Merck
- 1,4-Diiodbutan, Merck
- 1,4-Dibrombut-2-en, Merck
- 2,4-Dichlorbut-1-en , Merck
- 1,4-trans-Dichlorbut-2-en, Merck
- Hexachlorbutadien, Merck
- 1-Brom-2-methylpropan (Isobutylbromid), Sigma
- 2-Brom-2-methylpropan (tert. Butylbromid), Sigma
- 1-Brombutan, Merck
- 2-Brombutan (sec-Butylbromid), Sigma
- 1-Chlorbutan, Merck
- 1-Iodbutan, Merck
- 2-Iodbutan (sec-Butyliodid), Merck
- 1-Iod-2-methylpropan (Isobutyliodid), Merck
- 2-Iod-2-methylpropan (tert. Butyliodid), Merck
- 4-Brombut-1-en, Merck
- 3-Chlor-2-methylprop-1-en, Merck
- 1,1,2-Trichlorbutan , Merck
- 1,2,3-Trichlorisobutan, Merck

Halogenkohlenwasserstoffe größer C4

- 1,4-Dibrompentan, Sigma
- 1,5-Dibrompentan, Sigma
- 1-Brom-2,2-dimethylpropan, Sigma
- 1-Brompentan, Merck
- 1-Iod-2,2-dimethylpropan, Merck
- 1-Iodpentan, Merck
- 1,6-Dibromhexan, Sigma
- 1-Bromhexan, Sigma
- 1-Iodhexan, Merck
- Cyclohexylbromid, Merck
- Cyclohexylchlorid, Merck
- Cyclohexyliodid, Merck
- 1-Iodheptan, Merck

halogenierte Aldehyde

- Chloracetaldehyd, Merck
- Dichloracetaldehyd, Merck
- Tribromacetaldehyd, Merck
- Chloral (Hydrat), Merck

halogenierte Nitrile

- Bromcyan, Fluka
- Bromacetonitril, Fluka
- Bromchloracetonitril, Lancaster
- Chloracetonitril, Merck
- Dibromacetonitril, Merck
- Dichloracetonitril, Fluka
- Iodacetonitril, Fluka
- Trichloracetonitril , Merck

halogenierte Carbonylverbindungen

- 1,1-Dichloraceton, Merck
- 1,3-Dichloraceton, Merck
- Hexachloraceton, Merck
- Chloraceton, Merck
- 1,1,1-Trichloraceton, Supelco
- 1,1,3-Trichloraceton, Merck
- 3-Brom-2-butanon, Sigma

halogenierte Aromaten

- Brombenzol, Merck
- 1-Brom-3-chlorbenzol, Merck
- 1-Brom-4-chlorbenzol, Merck
- Chlorbenzol, Merck
- 4-Chlortoluol, Merck
- 1,4-Dibrombenzol, Merck
- 1,2-Dichlorbenzol, Merck
- 1,3-Dichlorbenzol, Merck
- 1,4-Dichlorbenzol, Merck
- 2,5-Dichlor-p-xylol, Merck
- 2,3-Dichlortoluol, Merck
- 2,4-Dichlortoluol, Merck
- 2,5-Dichlortoluol, Merck
- 2,6-Dichlortoluol, Merck
- 3,4-Dichlortoluol, Merck
- Iodbenzol, Merck
- 2-Bromanisol, Merck
- 3-Bromanisol, Merck
- 4-Bromanisol, Merck
- 2-Brom-4-chloranisol, Merck
- 2-Chloranisol, Merck
- 3-Chloranisol, Merck
- 4-Chloranisol, Merck
- 2,3-Dichloranisol, Merck
- 2,6-Dichloranisol, Merck
- 3,5-Dichloranisol, Merck
- 2,4,6-Trichloranisol, Merck

halogenierte Ether und Alkohole

- 2-Chlorethylethylether
- Dichlormethylmethylether
- 2-Bromethanol
- 2-Chlorethanol
- 2,3-Dibrompropanol

Nitroverbindungen

- Nitromethan, Merck
- Nitroethan, Merck
- Nitropropan, Merck
- Nitrohexan, Merck
- Bromnitromethan, Lancaster
- Bromnitropropan , Merck
- Trichlornitromethan (Chlorpikrin), Supelco

Schwefelverbindungen

- Chlordimethylsulfid, Fluka
- Schwefelhexafluorid , Druckgasflasche Linde
- Schwefelkohlenstoff, Merck

Alkylnitrate
Es wurden die synthetisierten Referenzverbindungen von Dr. Ralf Fischer, Universität Ulm, verwendet.

6.6.2. Referenzgemische und Fertigstandards

- Supelco VOC Mix 6 Cat. No. 4-8799 mit CF_2Cl_2, CH_3Cl, Vinylchlorid, CH_3Br, Chlorethan und $CFCl_3$ zu je 2000 μg/ml in Methanol
- Supelco EPA 624 Calibration Mix A plus 2-Chloroethyl Vinyl Ether Cat. No. 47432-U mit 1,1-Dichlorethen, CH_2Cl_2, trans-1,2-Dichlorehen, 1,1-Dichlorethan, $CHCl_3$, 1,1,1-Trichlorethan, CCl_4, 1,2-Dichlorethan, Benz, Trichlorethen, 1,2-Dichlorpropan, $CHBrCl_2$, 2-Chlorethylvinylether, cis-1,3-Dichlorpropen, Toluol, trans-1,3-Dichlorpropen, 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorethen, $CHBr_2Cl$, Ethylbenzol, Chlorbenzol, $CHBr_3$, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol zu je 2000 μg/ml in Methanol
- Supelco EPA 551B Halogenated Volatiles Mix Cat. No. 48046 mit Bromchloracetonitril, Chlorpikrin, Dibromacetonitril, Dichloracetonitril, Trichloracetonitril, 1,1-Dichloraceton und 1,1,1-Trichloraceton zu je 2000 μg/ml in Aceton

6.6.3. Lösungsmittel

- Wasser, gereinigt über Umkehrosmose, Aktivkohlefiltration und Destillation mit Abscheidung über Pentan
- Aceton, Promochem, nanograde
- Hexan, Promochem, LHKW-grade

- Hexan, Promochem, EOCl-grade
- Pentan, Promochem, LHKW-grade
- Isopropanol, Promochem, nanograde
- Methanol, Promochem, nanograde

6.6.4. Chemikalien zur Synthese von Referenzverbindungen

- Kaliumiodid suprapur, Merck
- Kaliumbromid suprapur, Merck
- Kaliumchlorid suprapur, Merck
- Natriumhydroxid p.a., Merck
- Kaliumcyanid p.a., Merck
- N-Bromsuccinimid p.a., Merck
- Natriumhypochlorit p.a., Merck
- Aluminiumchlorid p.a., Merck
- Aluminiumbromid p.a., Merck
- Kaliumnitrat suprapur, Merck
- Natriumethanolat p.a., Merck
- Aceton nanograde, Promochem

7. Probenahme und Methodik

7.1. Probenahme von Luft

7.1.1. Die ATD-Technik

Zur Probenahme für die Analytik von Substanzen mit geringem Dampfdruck in der Matrix Luft existieren verschiedene Verfahren, deren Vor- und Nachteile in der Literatur bereits ausführlich beleuchtet wurden, Beispiele sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Am häufigsten werden die Kanistertechnik mit nachgeschalteter Anreicherung sowie das ATD-Verfahren (Adsorption-Thermodesorption) verwendet. Seltener in der Anwendung, aber für Spezialfälle durchaus vielversprechend, ist die Adsorption mit anschließender Flüssigextraktion, hier insbesondere die Closed-Loop-Technik. Vorteil der Kanistertechnik ist bei guter Vorbereitung der Behälter (die besten Ergebnisse werden mit elektropoliertem Edelstahl erzielt) eine recht lange Haltbarkeit der Proben. Teilweise lassen sich Proben über Jahrzehnte aufbewahren und später als Referenz einsetzen. Zudem ist die Kanistertechnik nicht diskriminierend wie die adsorptiven Methoden: man kann zu einem späteren Zeitpunkt Analysen unter einem anderen Gesichtspunkt oder mit einer anderen oder weiter entwickelten Analysetechnik wiederholen, während man bei den One-Shot-Analysen auf eine Technik festgelegt ist und sich bei der Wahl des optimalen Adsorbens auf eine bestimmte zu untersuchende Stoffgruppe festlegt. Andererseits ist die Kanistertechnik aber teuer: Expeditionen werden aufwendig durch schwere und sperrige Ausrüstung, die Kanister sind in der Anschaffung und Vorbereitung kostspielig und meist nur begrenzt wiederverwendbar. Hinzu kommt besondere Ausrüstung, die zum Befüllen der Kanister und zur sauberen Entnahme von Aliquoten erforderlich ist. Je nach Anwendung muß bei der eigentlichen Analyse auch mit der Kanistertechnik eine Anreicherung der Analyten auf einem Adsorbens durchgeführt

Tabelle 7.1.: Literaturangaben zur Probenahme von leichtflüchtigen Substanzen in Luft

Probenahmetechnik und Adsorbens	*Literaturstelle*
Übersicht und Praxistest diverse	[Dewulf und van Langenhove 1997]
Übersicht ATD-Materialien	[Camel und Caude 1995]
Kanister mit Cryo-Trapping	[Bruner et al. 1996]
	[Rudolph et al. 1986]
	[Colman et al. 2001]
Kanister mit Micro-Trap	[Bruner et al. 1994]
Cryo-Trapping	[Fabian 1988]
Ads.-Extr. mit Tenax TA	[Baya und Siskos 1996]
ATD mit Multibett Carbotrap 300	[Bianchi und Varney 1992]
ATD mit Carbotrap	[Ciccioli et al. 1993]
ATD mit Multibettröhrchen	[McCaffrey et al. 1994]
ATD mit Tenax TA, Aktivkohle	[Frank und Frank 1988b]
	[Frank und Frank 1988a]
ATD mit Tenax GR	[Ventura et al. 1993]
ATD mit Aktivkohle	[Gan et al. 1995]
Vgl. Kohlenstoffadsorbentien	[Matisová und Skrabáková 1995]
Vgl. div. Adsorbentien	[Sturges und Elkins 1993]
	[McCaffrey et al. 1994]

werden: Kanister können zwar nur ein begrenztes Volumen an Luft aufnehmen, doch auch dieses kann nicht vollständig in einen GC eingebracht werden. In vielen Fällen werden dadurch die Vorteile der Kanistertechnik gegenüber der ATD-Technik obsolet.

Das Prinzip der ATD-Technik ist die Trennung gewünschter Analyten von unerwünschten Probenbestandteilen durch Adsorption auf aktiven Oberflächen mit anschließender thermischen Desorption. Die Kontakt zwischen Probe und Adsorbens kann passiv, d.h. rein diffusiv, oder aktiv über Pumpen hergestellt werden. Die passive Methode eignet sich hauptsächlich für die langfristige Luftüberwachung in Innenräumen und an Arbeitsplätzen, da lange Anreicherungszeiten erforderlich sind und wegen der über die lange Sammelzeit schwankenden Umweltbedingungen keine sehr reproduzier-

baren Flüsse über das Adsorbens eingerichtet werden können (es werden eher Expositionen über die Zeit gemessen als Konzentrationen).

Bei der aktiven Anreicherung der Analyten auf dem Adsorptionsmittel lassen sich erhebliche Aufkonzentrationen vor allem dadurch erzielen, daß eine große Menge Luft durch das Adsorptionsmittel geleitet werden kann – das Luftvolumen mit dem bei der ATD-Technik noch sinnvolle Resultate erzielt werden können, bewegt sich zwischen 0,5 und 100 Litern. Für geringere Injektionsmengen würde man eine Direktaufgabe mit Fokussierung z.B. über Mikrotraps wählen. Die obere Grenze der Anreicherung wird durch das substanzspezifische Durchbruchvolumen des Adsorbens bestimmt. Das ATD-Verfahren ist auf Expeditionen einfach zu handhaben. Vorteilhaft ist vor allem die universelle Einsetzbarkeit: Pumpen und Probenahmematerial lassen sich überallhin mitnehmen. Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, lassen sich die Proben über Monate ohne nennenswerten Verlust aufbewahren [Fischer 1999, Luxenhofer 1994]. Es wurde daher für diese Arbeit die ATD-Technik herangezogen.

7.1.2. Adsorbentien für die ATD-Technik

Für die Adsorption von Spurenverbindungen in der Luft stehen eine Reihe verschiedener Verbindungen mit hoher Oberfläche und unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung, darunter etwa Aktivkohle, Polymere (z.B. Tenax, PU-Schaum, Chromosorb, Porapak), graphitisierter Kohlenstoff (z.B. Carbopack, Carbotrap), Kohlenstoffmolekularsiebe (z.B. Carboxen, Carbosieve), Siliziumoxidverbindungen (Kieselgur, Kieselgel), sowie Kombinationen aus den einzelnen Materialien (z.B. Tenax GR, ANGIsorb). Für die Auswahl des Adsorbens oder auch einer Kombination von Adsorbentien müssen einige Kriterien berücksichtigt werden: Adsorptionskapazität für die zu untersuchenden Analyten (wie gut werden die gewünschten Analyten aufgefangen, wie ist die Durchbruchcharakteristik), wie gut ist die Packbarkeit (Garantie des bestmöglichen Kontakts mit der Oberfläche, Vermeidung von Kanaleffekten), Bildung von Artefakten bei Lagerung und Anwendung, Desorbierbarkeit der Analyten, Affinität des Adsorbens zu unerwünschten Analyten (z.B. Wasser!).

Tenax TA hat sich vielerorts in der Untersuchung von Spurenverbindungen

in Luftvolmina zwischen 10 und 100 Litern als sehr gut geeignet erwiesen [Kirschmer 1983, Class 1986, Hecht et al. 1987, Luxenhofer 1994, Sarioglu 1995, Schneider et al. 1998, Fischer 1999]. Das Material weist gute Adsorptions- und Desorptionseigenschaften für LHKW und Alkylnitrate im Bereich der Verbindungen von C2 bis C15 auf, ist robust und lagerfähig und leicht zu reinigen. Die Anreicherung von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit stellt auf Tenax TA kein Problem dar. Nachteil von Tenax ist der starke Durchbruch von Verbindungen mit sehr hohem Dampfdruck wie den FCKW, Halonen und C1-und C2-Alkylnitrat.

Gewöhnlich wird für die Untersuchung sehr leichtflüchtiger Verbindungen wie den FCKW Aktivkohle verwendet. Aktivkohle hat aber eine hohe Affinität für Wasser, was bei der gaschromatographischen Analyse zu einer Reihe schwer lösbarer Probleme führt. Außerdem desorbieren geringer flüchtige Verbindungen von Aktivkohle sehr schlecht, weshalb Aktivkohle schwer zu reinigen ist und weniger oft verwendet werden kann als andere Adsorbentien. Einen Mittelweg zwischen Aktivkohle und Polymerharzen stellen neuere Adsorptionsmittel auf der Basis von graphitisiertem Kohlenstoff oder Kohlenstoffmolekularsieben dar. Diese Materialien haben eine definiertere Oberfläche und arbeiten daher reproduzierbarer als Aktivkohle. Sie haben eine weitaus größere Adsorptivkraft für LHKW als die Polymerharze und sind daher für die Analyse sehr leichtflüchtiger Verbindungen bis hin zu Permanentgasen geeignet. Die negativen Eigenschaften von Aktivkohlen sind auch bei den Kohlenstoffmolekularsieben noch vorhanden, sind aber weniger stark ausgeprägt und können durch geeignete Gegenmaßnahmen überwunden werden.

In dieser Arbeit werden Proben mit Volumina bis zu 5 Litern auf kohlenstoff-basierten Probenahmematerialien aufgenommen. Dabei hat sich die Verwendung von Adsorptionskartuschen mit zwei Adsorbensbetten bewährt: als erste Schicht dient Carbopack B, die zweite Schicht besteht aus Carboxen 1000. Während die erste Schicht die zweite vor schlecht desorbierenden mittelflüchtigen Verbindungen schützt, sorgt die zweite für die Adsorption sehr leichtflüchtiger Analyte. Die verwendeten Glasröhrchen, die für das vorhandene Injektionssystem der Firma Chrompack geeignet sind, haben Außendurchmesser von 6 mm und einen Innendurchmesser von 2,5 mm bei einer Länge von etwa 160 mm. Nach etwa 30 mm verjüngt

sich der Innenraum auf 0,5 mm. Es ergab sich eine Adsorbenspackung von jeweils 0,15 g Carbopack B und Carboxen 1000, wobei die Schichten durch einen dünnen Glaswollstopfen voneinander getrennt wurden. Es wurden zu Beginn der Arbeit auch Röhrchen mit der Beschichtung Carbopack B (0,15 g), Carboxen 569 (0,10 g) und Carboxen 1000 (0,05 g) eingesetzt. Vermutlich wegen der groben Körnung des Carboxen 569 (20/45 mesh) zeigten diese Röhrchen einen höheren Durchbruch als die Zweibettvariante und erweisen sich daher als weniger geeignet.

Für Untersuchungen im Volumenbereich zwischen 20 und 200 Litern wurden Adsorptionskartuschen mit jeweils 0,20 g Tenax TA angefertigt.

Die Reinheit der von der Firma Supelco erworbenen Adsorbentien erwies sich in Voruntersuchungen als ausreichend so daß auf eine aufwendige Behandlung mit Lösungsmitteln mit der Gefahr, neue Artefakte auf die Adsorbentien zu bringen, verzichtet werden konnte. Die Adsorbentien wurden nicht mit einer Wasserstrahlpumpe in die Glasröhrchen gesaugt [Fischer 1999], um Kontaminationen durch die stark belastete Laborluft und das chlorierte Leitungswasser zu vermeiden. Statt dessen wurden die Adsorbentien geschüttet. Im Falle der kohlenstoffhaltigen Materialien ergab sich dabei wegen der kugelförmigen, leicht beweglichen Partikel leicht eine ideale Packung. Im Fall von Tenax war wegen der Adhäsion der Partikel längeres Klopfen zum Erzielen eines einheitlichen Packungsbettes erforderlich. Alle Probenahmeröhrchen wurden nach eigener Anfertigung im heißen Gasstrom gereinigt - die Reinigung der Tenax-Rohre erfolgte bei 250°C, die der Zweibettrohre bei 350°C. Zur Reinigung diente über Molekularsieb 5Å und Aktivkohle geleiteter Stickstoff 5.0. Die Aufbewahrung der Rohre erfolgte eingeschmolzen in Glashüllen, lichtgeschützt in einem Koffer. Nach Probenahme wurden die Röhrchen umgehend wieder eingeschmolzen, zum Schutz vor Licht in Aluminiumfolie gewickelt und tiefgekühlt gelagert.

7.1.3. Über das maximale Sammelvolumen

Die aktive Sammlung über Adsorptionsmittel entspricht der Chromatographie bei kontinuierlichem Probeauftrag: zunächst wird der Analyt durch das Adsorbens vollständig aus dem Gasstrom entfernt. Nach einer gewissen Zeit ist das Adsorbens gesättigt und der Analyt beginnt "durchzu-

brechen". Man spricht vom Durchbruchsvolumen (Break Through Volume BTV) oder spezifischen Retentionsvolumen V_R der Substanz auf dem Adsorbens. Experimentell kann V_R bestimmt werden, indem ein Adsorptionsröhrchen als GC-Kapillare im isothermen Betrieb verwendet wird. Rechnerisch ergibt es sich dann aus folgender Gleichung:

$$V_R = (t_R - t_0) \cdot \frac{T_{GC}}{T} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_{in}/p_{out})^2 - 1}{(p_{in}/p_{out})^3 - 1} \cdot \frac{F}{V_{Stat}} \tag{7.1}$$

Darin ist t_R die Retentionszeit, t_0 die chromatographische Totzeit, T ist die Umgebungstemperatur, T_{GC} die Temperatur im GC-Ofen, p_{in} und p_{out} sind die jeweiligen Drucke am GC-Einlaß und -Ausgang, F ist der Fluß des Trägergases und V_{Stat} ist das Volumen der stationären Phase, in diesem Falle das Volumen des Adsorptionsmittels. Die Gleichung berücksichtigt bereits eine Korrektur für die Gas-Kompressibilität.

Aus Gleichung 7.1 ist ersichtlich, das die Umgebungstemperatur mit 1/T in das Retentionsvolumen eingeht: es muß folglich bei der Probenahme bei hohen Umgebungstemperaturen beispielsweise in den Tropen beachtet werden, daß die Probenahmemenge nicht so hoch gewählt werden darf wie in den gemäßigten Breiten. Weiterhin gehen die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Analyten und dem Adsorbens und die Oberfläche des Adsorbens (aus Dimensionen des Sammelröhrchens, Packungsdichte, Porosität, Partikelgröße) in das spezifische Retentionsvolumen mit ein, beide sind in der Meßgröße t_R versteckt. In der Praxis kann es durch Abweichungen der zur Verfügung stehenden Oberfläche des Adsorbens zur Verringerung von V_R kommen: unregelmäßige Packungsdichte, Kanalbildung in schlecht gepackten Röhrchen und Belegung von Adsorptionsstellen durch Wasser oder große Menge von "Konkurrenzanalyten" machen es ratsam, sich nicht auf experimentell bestimmte Werte zu verlassen, sondern den Durchbruch bei der Probenahme durch ein nachgeschaltetes zweites Adsorptionsröhrchen zu kontrollieren.

Die Charakterisierung des Durchbruchverhaltens verschiedener Analyten auf Tenax, Carbopack und Carboxen wurde bereits durchgeführt [Sturges und Elkins 1993], so daß darauf in dieser Arbeit verzichtet werden konnte. Zur Kontrolle des Durchbruchs unter Realbedingungen wurde stets eine

Kontrollmessung mit einem nachgeschalteten Adsorptionsröhrchen durchgeführt.

7.1.4. Techniken zur Wasserabtrennung

Bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien bereitet das Vorhandensein von Wasser in der Luft größere Probleme sowohl bei der Probenahme als auch bei der anschließenden gaschromatographischen Analyse. Bei der Probenahme kann das Wasser Adsorptionsstellen in den Adsorbentien blockieren, da es selber oft eine größere Affinität zu den Oberflächen hat als die Analyten, und damit die Durchbruchcharakteristik nachteilig beeinflussen und zu schwer reproduzierbaren Ergebnissen führen. Hauptprobleme bei der gaschromatographischen Analyse sind bei der Verwendung von Kühlfallen die Auskondensation von Wasser und die damit verbundene Gefahr, daß die Kühlfalle zusetzt und die Probe damit verloren ist, sowie die nachteiligen Effekte, die Wasser auf Kapillarsäulen verursacht, wie eine deutliche Verschlechterung von Peakformen und der Auflösung sowie die Verschiebung von Retentionszeiten. Bei der Verwendung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien muß das Wasser daher effektiv entfernt werden.

Nach der Probenahme läßt sich Wasser durch selektives Ausfrieren entfernen, allerdings zu dem Preis, daß auch etliche leichtflüchtige Analyten mit selektiert werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Mikrotraps statt Kühlfallen zur Fokussierung [Dettmer et al. 1999]. Mikrotraps bieten allerdings nicht die Fokussierung von Peak-Banden, wie sie durch Kryofokussierung erzielt werden können, weshalb sie auf Kosten der chromatographischen Auflösung gehen. Zudem besteht in erhöhtem Maße die Gefahr des Durchbruchs bei erhöhter Temperatur, wie schon in Abschnitt 7.1.3 erwähnt. Für eine leistungsfähige Spurenanalytik kann auf eine Kryofokussierung daher nur schwer verzichtet werden. Letztlich belegen große Mengen Wasser auch aktive Stellen auf der GC-Kapillare und führen zu schlechten Chromatogrammen, weshalb es sich grundsätzlich empfiehlt, bei der Probenahme auf kohlenstoff-basierten Adsorbentien das Wasser vorher selektiv zu entfernen.

Die zur Verfügung stehenden Techniken zur vorgeschalteten Wasserabtrennung beruhen auf der selektiven Trennung von Wasser und Analyten. Dies bereitet bei solchen Stoffen Schwierigkeiten, deren physikochemische Eigenschaften denen von Wasser ähneln, z.B. kurzkettige Alkohole, Ketone

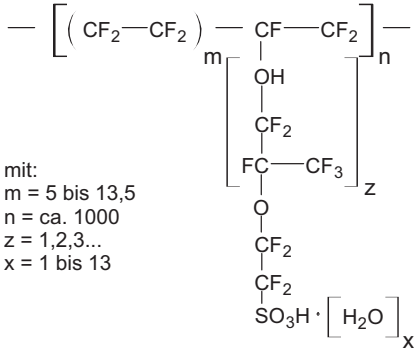


Abbildung 7.1.: Nafion, ein Copolymer von Teflon und Perfluor-3,6-dioxa-4-methyl-7-octen-sulfonsäure

und Aldehyde: hier müssen Verluste in Kauf genommen werden, gegebenenfalls empfiehlt sich eine ganz andere Methodik der Probenahme wie das closed-loop-stripping-Verfahren, da diese Verbindungen häufig auch thermisch labil sind. Zur selektiven Vortrennung von Wasser bieten sich die Verwendung von Vorsäulen oder Membransystemen an, die jeweils stark selektiv für Wasser sind. Eine Übersicht über die gängigen Methoden zur selektiven Wasserabtrennung, verschiedene selektive Packungsmaterialen für Vorsäulen und deren Effektivität findet sich in [Helmig und Vierling 1995]. Vorsäulen wurden in folgenden Arbeiten mit Erfolg eingesetzt:

- K_2CO_3: [Bruner et al. 1994]
- Aquasorb (P_2O_5): [Butler et al. 1998]
- $Mg(ClO_4)_2$: [Butler et al. 1998]

Bei den Vorsäulen besteht das grundsätzliche Problem, daß der Analytgasstrom mit dem Material in Berührung kommt. Verluste durch Adsorption sowie die Aufnahme von Artefakten sind zu befürchten.

In Membransystemen wird der Analytgasstrom an einer Membran vorbei geleitet, die eine selektive Durchlässigkeit für polare Substanzen wie Wasser besitzt. Die Effektivität der Wasserabtrennung hängt unter anderem davon ab, daß außerhalb der Membran eine ausreichend trockene Umgebung herrscht. Die Trockenheit kann beispielsweise durch ein trockenes Gas

im Gegenstromverfahren oder durch frisches Trockenmittel gewährleistet werden, wobei der Vorteil besteht, daß der Analytgasstrom nur noch mit der Membran in Berührung kommt. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß frisch ausgeheiztes Trockenmittel zur Verwendung kommt, da bei kontaminiertem Material auch der umgekehrte Weg der Diffusion polarer Substanzen aus dem Trockenmittel in den Analytgasstrom möglich ist. Das gängige Membranmaterial zur selektiven Wasserabtrennung ist Nafion, siehe Abbildung 7.1. Durch die hohe Affinität des Sulfonsäurerestes kann Nafion bis zu 22% des eigenen Gewichts an Wasser absorbieren. Diese Absorption erfolgt mit einer Dynamik 1. Ordnung, so daß eine schnelle Entfernung von Wasser aus dem Probegasstrom gewährleistet ist. Ein trockenes Milieu entzieht dem Nafion seinerseits wieder das Hydratationswasser, so daß in Abhängigkeit von Taupunkt und Fluß des Probegases ein stationärer Zustand erreicht wird, in dem ein großer Teil des Wassers aus dem Probegasstrom entfernt wird. Für schnellere Flüsse oder Luft mit höherer Luftfeuchtigkeit sind demnach längere Nafionschläuche oder ein höherer Feuchtigkeitsgradient z.B. durch Anlegen eines trockenen Gasgegenstroms erforderlich. Die einstellbare Flußrate in Abhängigkeit vom Taupunkt ist in Abbildung 7.2 dargestellt.

Nafion wurde mit Erfolg in der LHKW-Analytik eingesetzt [Carpenter et al. 1999, Geller et al. 1997]. Für optimale Mobilität wurde zur selektiven Abtrennung von Wasser in dieser Arbeit ein Nafiontrockner Modell DM-060-24 eingesetzt. Der Trockner besteht aus einem in einem praktischen Kästchen untergebrachten Nafionschlauch von 60,9 cm Länge und 1,2 mm Innendurchmesser. Das trockene Milieu wird im Kästchen durch etwa 70 g Molekularsieb hergestellt, das alle zwei Tage durch frisch getrocknetes Material ersetzt wurde.

Hauptsorge bei der Verwendung von Nafion ist die mögliche Diskriminierung wichtiger Analyten. Ein Vergleich einer Parallelmessung trockener Laborluft mit und ohne Verwendung von Nafion zeigt, daß die Chromatogramme am ECD deckungsgleich sind (Abbildung 7.3): im chromatographischen Fenster ist keine Diskriminierung wichtiger Analyten feststellbar.

In eigenen Tests unter den Bedingungen an der Universität Ulm war die Leistungsfähigkeit des Nafion-Trockners bei Verwendung der SKC-

Personal-Air-Sampler ausreichend, jedoch erwies sich die Wasserabtrennung als ungenügend bei der sehr warmen und feuchten Luft im tropischen Atlantik in Kombination mit Probevolumen von mehr als 4l und der Verwendung einer PLOT-Kapillare als Kühlfalle: es kam in vielen Fällen zum Zusetzen der Kühlfalle nach wenigen Minuten, so daß der Injektionsvorgang in einem neuen Chromatogramm wiederholt werden mußte. Es zeigte sich, daß die Proben in den meisten Fällen dennoch plausible Ergebnisse liefern, wenn man die Resultate beider Chromatogramme addiert. In Abbildung 7.4 sind die erste und zweite Injektion einer Luftprobe aus dem tropischen Atlantik zu sehen. Während die Desorptionsdauer bis zum Zusetzen der Kühlfalle gerade für die sehr leichtflüchtigen Verbindungen ausreichte, wurde der größte Teil der Probe erst bei der zweiten Injektion injiziert. Diese Vorgehensweise wurde dadurch möglich, daß der Thermodesorber nach der Injektion nicht auf Backflush-Betrieb geschaltet wurde. Die Dichtigkeit des Injektionssystems wurde laufend überprüft, so daß sichergestellt wurde, daß keine Substanz nach außen dringt.

Während der Laufzeit des Chromatogramms stand das Probenröhrchen unter Überdruck, wodurch die Diffusion von Analyten in die Kapillare unterbunden wurde, und war räumlich weit genug vom Trägergaseinlaß entfernt, daß keine Analyten durch den Gasstrom in die Kapillare mitgerissen werden konnten. Es ist jedoch möglich, daß sich die Zusammensetzung der Probe durch die anhaltende Wärme im Probenröhrchen verändert hat. Dies wurde so gut wie möglich unterbunden durch sofortigen Abbruch des langsamen Aufheizens bei Zusatz der Kühlfalle und Kühlung des Röhrchens im Pressluftstrom gleich nach der Desorption. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten zeigt, daß kein maßgeblicher Substanzverlust stattgefunden hat. Näheres in der Diskussion zu den quantitativen Probenergebnissen.

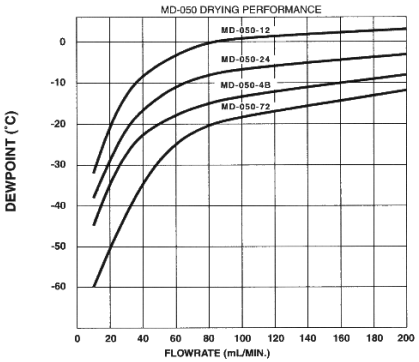


Abbildung 7.2.: Maximale Flußrate in Abhängigkeit vom Taupunkt des Probengases am Beispiel eines MD-050-Trockners (Produktbroschüre von Permapure, Inc.)

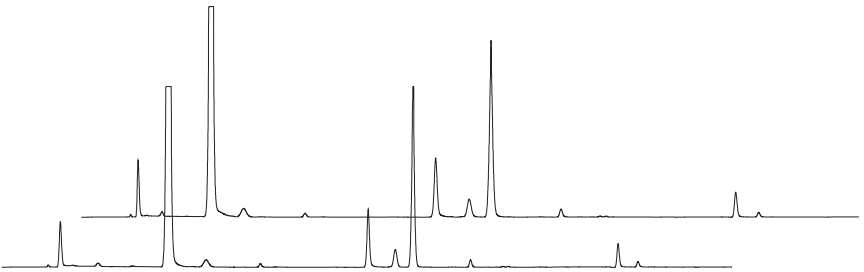


Abbildung 7.3.: HRGC(Supelco Vocol)-ECD, 1,6 l Laborluft. Oben: mit Nafion Unten: ohne Nafion.

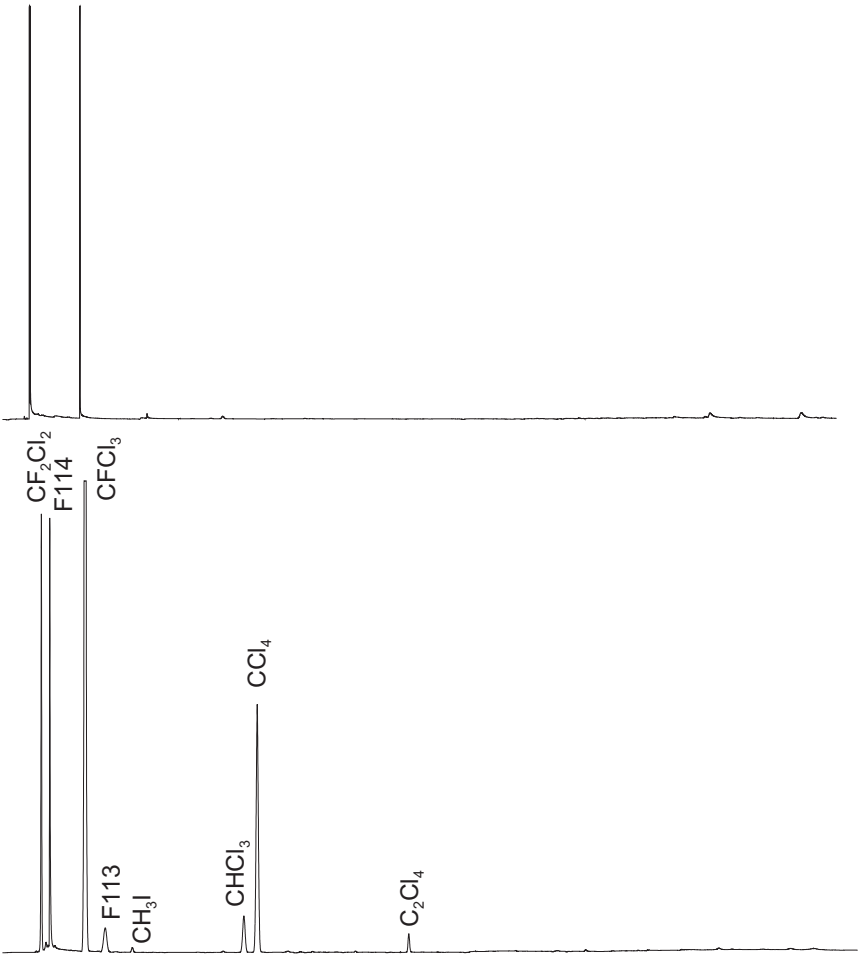


Abbildung 7.4.: HRGC(Supelco Vocol)-ECD, 4,2 l Seeluft 6,7°S 5,0°W. Oben: 1.Injektion Unten: verzögerte 2.Injektion

7.1.5. Kryofokussierung

Die thermische Desorption aus Adsorbenskartuschen erfolgt langsam und schrittweise. Bei Tenax TA-Kartuschen wird eine Desorptionsdauer von 10 min bei 250°C verwendet. Für Kohlenstoffmolekularsiebe sind höhere Desorptionstemperaturen erforderlich, zur schonenden Desorption und zur Vermeidung der zu schnellen Überfrachtung der Kühlfalle mit Wasser erfolgt eine schrittweise Erhöhung der Temperatur, die manuell am Steuergerät eingestellt wurde: 3 min bei 90°C, 3 min bei 150°C, 3 min bei 210°C und 6 min bei 350°C. Der Desorptionsfluß beträgt in beiden Fällen 80 ml/min.

Bei einer Desorptionsdauer von 10 bis 15 min ist zwischen Desorptionsofen und GC-Kapillare für eine optimale Injektion eine Fokussierung erforderlich. Gängige Fokussierungsverfahren sind die Mikrotrapfokussierung und die Kryofokussierung. Bei der Mikrotrapfokussierung wird eine zweite Adsorption mit Thermodesorption durchgeführt, wobei die Adsorption auf wenig Adsorbens in einer Kapillare erfolgt. Diese Methodik hat den Vorteil, daß die Falle nicht durch Wasser verstopft werden kann, sie ist aber wegen der niedrigen Durchbruchvolumina hier nicht anwendbar. Auch die Kryofokussierung ist von dem Problem Durchbruch betroffen: selbst bei niedrigstmöglicher Kühltemperatur mit flüssigem Stickstoff ist bei der Verwendung einer unbelegten Fused-Silica-Kapillare ein deutlicher Durchbruch sehr leicht flüchtiger Verbindungen festzustellen. Eine quantitative Analyse ist damit im vorderen Bereich des chromatographischen Fensters unmöglich, da die injizierte Menge zufälligen Faktoren wie der Bildung von Eiskristallen an der Kapillarwand und Turbulenzen des Desorptionsgasstroms unterworfen ist (es ist verwunderlich, daß Veröffentlichungen zur Analyse von LHKW in Luft das Thema der adäquaten Kühlfalle gewöhnlich aussparen; dies fiel schon Graydon und Grob auf, die sich mit demselben Problem konfrontiert sahen [Graydon und Grob 1983]).

Auch durch die Verwendung einer Kühlfalle mit einer Filmbelegung statt einer unbelegten Kapillare kann keine Verringerung des Durchbruchs erzielt werden, weil alle Filmbeschichtungen bei den verwendeten Temperaturen fest werden und somit lediglich eine Verengung des Kapillardurchmessers bewirken. Zudem führt das schockartige Erhitzen einer belegten Kapillare

mit der Zeit zu unerwünschten Artefakten.

In [Kirschmer 1983] wurden lange Kühlstrecken (20-30 cm = komplette Windung einer Quarzkapillare) zur Verringerung des Durchbruchs verwendet - zudem hat dies den Vorteil, daß ein Kühlgradient angelegt werden kann, damit sich eventuell in der Probe vorhandenes Wasser auf einer größeren Strecke verteilt. Nachteilig ist neben dem apparativen Aufwand mit der Handhabung offener Gefäße mit flüssigem Stickstoff die entsprechende Verbreiterung der chromatographischen Banden.

Unter Ausnutzung des vorhandenen Injektionssystems der Firma Chrompack wurden beste Ergebnisse durch eine Kombination der Microtraptechnik mit der Kryofokussierung erzielt (siehe Abbildung 7.5): statt einer unbelegten Kühlfalle wird eine Al_2O_3-PLOT-Kapillare verwendet. Das Packungsmaterial gewährt den Analyten genügend Kontaktfläche, um auf der Kühlstrecke von 10 cm auszufrieren. Ein Testversuch ergab keinerlei Durchbruch von CF_2Br_2 über eine Periode von 35 min. Die PLOT-Kapillare hat ebenfalls den Nachteil einer Artefaktbildung, wenngleich nicht so stark wie bei WCOT-Kapillaren. Schwerer wiegt die Druckschockempfindlichkeit von PLOT-Kapillaren, durch die das Packungsmaterial teilweise meterweit in die analytische Kapillare hinein katapultiert werden kann. Mit der Zeit führt dies zu Peaktailing bis hin zum Verlust ganzer Kapillarpartien. Wegen dieses schwerwiegenden Nachteils wurde die PLOT-Kühlfalle nur bei ausgewählten Proben verwendet. Bei den meisten Proben diente eine unbelegte Kapillare als Kühlfalle, wobei die hohen Durchbruchverluste im vorderen Teil des chromatographischen Fensters in Kauf genommen werden mußten.

7.2. Probenahme von Wasser

Es existieren verschiedenen leistungsfähige Techniken zur Analytik leichtflüchtiger Verbindungen in wäßriger Matrix. Das älteste Verfahren ist die Extraktion mit leichtflüchtigen Lösemitteln. Das in jüngster Zeit beliebteste Verfahren ist die Purge&Trap-Technik. Analog der Solid-Phase-Extraction (SPE) bei mittel- bis schwerflüchtigen organischen Verbindungen gewinnt das neue Verfahren der SPME zunehmend an Bedeutung. Nur geringen Einsatz in der LHKW-Spurenanalytik hat die Headspace-Analyse

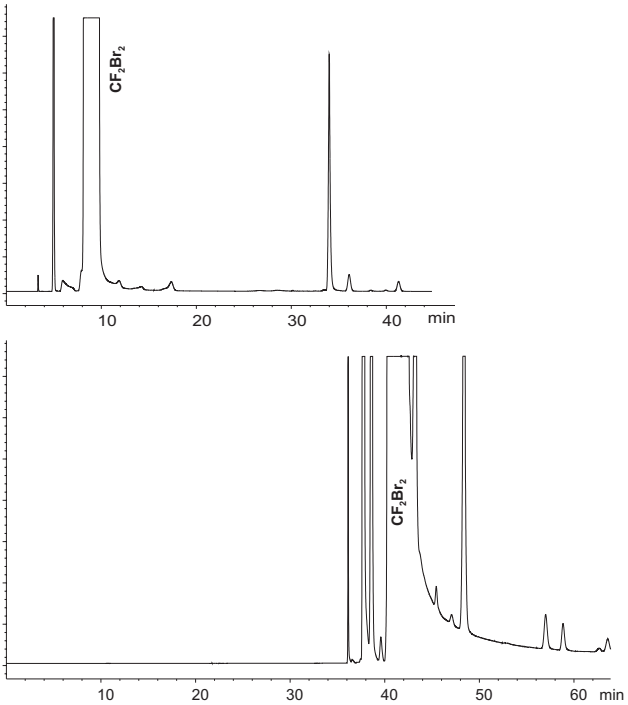


Abbildung 7.5.: HRGC(Supelco Vocol)-ECD, Headspace über CF_2Br_2.
Oben: Verwendung einer unbelegten Kapillare als Kühlfalle. Die Elution von CF_2Br_2 erfolgt nahezu quantitativ zur normalen Retentionszeit. Nach 26 min wird die Injektionsphase gestartet, es erscheint nur noch ein Bruchteil des injizierten CF_2Br_2 im eigentlichen Chromatogramm.
Unten: Verwendung einer PLOT-Kapillare als Kühlfalle. Über die komplette Desorptionsphase erstreckt sich eine Grundlinie, d.h. es erfolgt kein nennenswerter Durchbruch. Nach 35 min wird die Injektionsphase abgebrochen, CF_2Br_2 eluiert zur gewohnten Retentionszeit quantitativ, desweiteren sind eine Reihe ebenfalls leichtflüchtiger Verunreinigungen der Chemikalie zu erkennen.

gefunden [Singh et al. 1983b, Harper et al. 1992, Hauff 1994]. In einer Übersicht behandelt Dewulf die gängigsten Techniken [Dewulf und van Langenhove 1997], eine ausführliche Beschreibung des seltener eingesetzten Closed-Loop-Stripping-Verfahrens findet sich in [Grob und Zürcher 1976].

7.2.1. Flüssigextraktion

Als Lösungsmittel bei der Flüssigextraktion zur Probenvorbehandlung in der Gaschromatographie bietet sich zunächst Pentan an, dessen Retentionszeit gering genug für die meisten Fragestellungen ist. Pentan wurde von vielen Arbeitsgruppen in der LHKW-Analytik eingesetzt, so z.B. von [Eklund et al. 1978, Fogelqvist et al. 1982, Fogelqvist 1985, Krysell und Wallace 1988, Dyrssen und Fogelqvist 1981, Rogers et al. 1992, Klick 1992, Wallace und Moore 1985, Abrahamsson und Ekdahl 1993, Kristiansen et al. 1994]. Auch n-Hexan kam vereinzelt zur Anwendung [Desideri et al. 1984, Zoccolillo und Rellori 1994].

Zur Kontrolle des Extraktionserfolges wird gerne Bromtrichlormethan als interner Standard zugesetzt [Fogelqvist et al. 1982, Krysell und Wallace 1988, Klick und Abrahamsson 1992, Wallace et al. 1994, Abrahamsson und Ekdahl 1993]. Rogers et al. verwendeten dafür 1,2-Dibrompropan [Rogers et al. 1992].

Die Anreicherung von LHKW durch Eindampfen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur wird von Hauff beschrieben [Hauff 1994] und wurde in [Desideri et al. 1984] eingesetzt.

7.2.2. SPME

Mit der SPME steht seit Anfang der neunziger Jahre eine kostengünstige und relativ unkomplizierte Analysetechnik zu Verfügung, die sehr vielseitig anwendbar ist. Das Prinzip ist die Anreicherung von Analyten auf einer stationären Phase, die auf einer kurzen Fused-Silica-Nadel fixiert ist. Dabei kann die Anreicherung bei der Untersuchung flüssiger Matrices direkt durch Eintauchen der Nadel in die Flüssigkeit als auch indirekt in

statischer und dynamischer Headspace-Technik erfolgen. Die Desorption der Analyten kann extraktiv oder durch Thermodesorption erfolgen, wobei die Injektion in einen heißen Split-Splitless-Injektor für die gaschromatographische Analyse von bestechender Einfachheit ist.

Als stationäre Phasen für die SPME stehen verschiedene Fasermaterialien zur Verfügung, die den in der Kapillargaschromatographie verwendeten vernetzten Filmen entsprechen. Die Anwendbarkeit einer neuartigen Carboxen-Faser für die LHKW-Analytik ist kürzlich von Schilling untersucht worden [Schilling 2001].

Die Vielseitigkeit der SPME ist bereits in vielen Fragestellungen der Umweltanalytik unter Beweis gestellt worden, beispielsweise in der schwierigen Analytik polarer Verbindungen wie Alkoholen in Wasser [Matisova et al. 1998], der Analytik von Sprengstoffen in Wasser [Barshick und Griest 1998], der Analytik von Desinfektionsnebenprodukten, darunter auch empfindliche iodierte LHKW [Frazey et al. 1998] und der Bestimmung der Octanol-Luft-Partition von Hydroxynitraten über ein Headspaceverfahren [Treves et al. 2001].

Der Einsatz von SPME-Spritzen in der Luftanalytik liegt nahe: die Technik bietet alle Vorteile der Passiv-Sammlung und ist überdies instrumentell einfacher, da keinerlei Kryofokussierung notwendig ist. Damit eignet sich die Luft-SPME insbesondere für industrielle Kontrollen und Messungen der Innenluftqualität [Martos und Pawliszyn 1997].

In dieser Arbeit wurde der Einsatz der SPME für die LHKW-Spurenanalytik in Wasser untersucht. Abbildung 7.6 zeigt einen Vergleich der Direktinjektion eines LHKW-Standards mit der Headspace-Extraktion desselben Standards via SPME. Zur Anwendung kam hier eine Carboxen-Faser der Firma Supelco. Die SPME erwies sich als durchaus in der Lage, LHKW im ng/l-Bereich für GC-ECD-Analyse anzureichern, zeigte aber deutliche Schwächen insbesondere im Bereich der sehr leicht flüchtigen Verbindungen. Vergleiche zwischen SPME und der Purge&Trap-Technik mit Leitungswasser sprachen - trotz des weit höheren experimentellen Aufwands - klar für die Purge&Trap-Technik als Methode der Wahl für die Analytik von LHKW in Seewasser, die dort nur im sub-ng/l-Bereich zu finden sind.

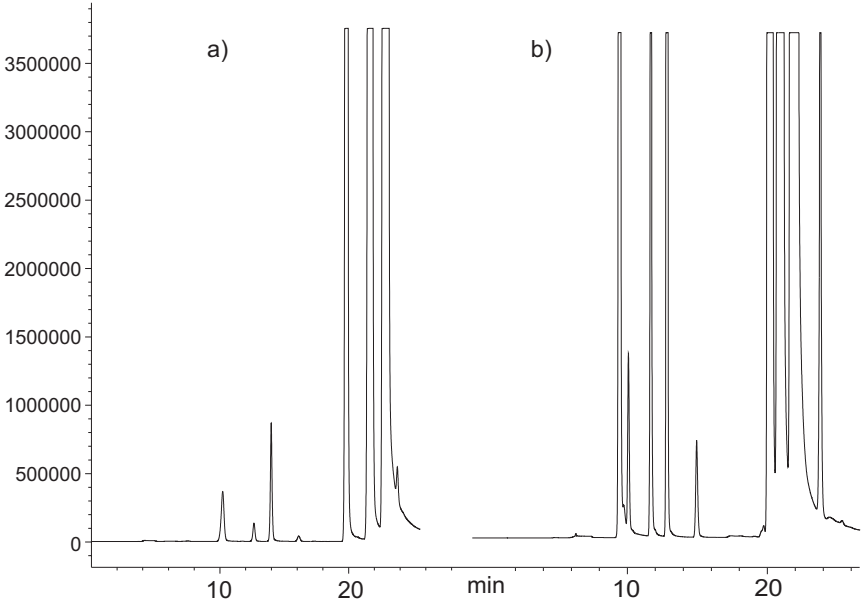


Abbildung 7.6.: HRGC(Vocol)-ECD, Ausschnitt LHKW-Standard.
a) Analyse via Headspace-SPME.
b) Direktinjektion des Standards.
Die Flächen der Peaks ab 20 min ($CHCl_3$) sind in der SPME gegenüber Purge&Trap zwischen 30% und 70% geringer, was aber durch sorgfältige Kalibrierung ausgeglichen werden könnte. Die Wiederfindung der früher eluierenden Analyte ist dagegen bei der SPME nicht ausreichend.

7.2.3. Purge&Trap

Die Purge&Trap-Technik nutzt die Flüchtigkeit und Hydrophobizität der Analyten aus, indem sie aus der gut durchspülten wäßrigen Phase mit einem inerten Gasstrom ausgeblasen und auf einem Adsorbens aufgefangen werden. Die Lösung der auf dem Adsorbens angereicherten Analyten kann durch eine geringe Lösungsmittelmenge in einem Closed-Loop-Stripping-Verfahren erfolgen - gerne wird dafür Aktivkohle als Adsorbens und CS_2 als Lösungsmittel verwendet [Gschwend et al. 1980, Gschwend et al. 1982, Kristiansen et al. 1992]. Verbreiteter ist aber die thermische Desorption mit anschließender Kryofokussierung ähnlich der ATD-Technik in der Luftanalytik. Als Adsorbentien kommen zum Einsatz: Vocarb4000 (Kombination von Carbotrap B, Carbotrap C und Carbosieve III) [Dewulf und van Langenhove 1995], Tenax GC [Sauer 1980], Tenax TA [Class 1986].

Wasserdampf wirkt sich hier in gleicher Weise wie bei der Luftanalytik störend aus. Kommerzielle On-Line-Purge&Trap-Geräte arbeiten häufig mit der Wasserabscheidung an den Wänden eines kalten Metallrohres. Dewulf fand diese Methode unbefriedigend und konstruierte eine gekühlte Wasserfalle [Dewulf und van Langenhove 1995]. Der vorhandene Thermodesorptionsinjektor der Firma Chrompack besitzt eine On-Line-Purge&Trap-Einheit, bei der die Wasserabscheidung über einen Kondensor erfolgt, der über eine externe Kühleinheit betrieben werden muß. Krysell und Nightingale hatten Erfolg mit dem Einsatz von Nafion [Krysell und Nightingale 1994].

Für diese Arbeit sollte eine möglichst einfache Methode gefunden werden, LHKW-Analytik in Seewasser im Sub-ng/l-Bereich durchzuführen. Die Wahl fiel auf die Purge&Trap-Technik wegen der Möglichkeit, große Aliquote erschöpfend extrahieren zu können. Dabei wird grundsätzlich dieselbe Methodik angewendet wie bei den Luftanalysen, d.h. es werden dieselben Sammelröhrchen verwendet und auf dieselbe Art und Weise per Thermodesorption und Gaschromatographie analysiert. Diese Off-Line-Purge&Trap-Methode hat einige Vorteile gegenüber einem On-Line-Verfahren, das mit dem Chrompack-Injektor ebenfalls möglich gewesen wäre:

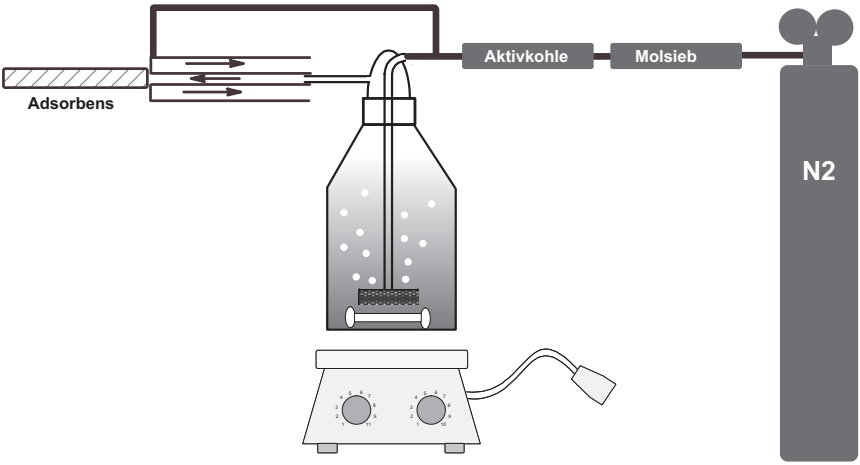


Abbildung 7.7.: Aufbau zum Ausblasen leichtflüchtiger Verbindungen aus wäßriger Matrix auf Adsorbensröhrchen

- Das bestehende Verfahren kann weitgehend wiederverwendet werden ohne große instrumentelle Änderungen am GC und am Injektor
- Über die Sammelröhrchen kann mit großen Probenaliquoten bzw. großen Purge-Flüssen gearbeitet werden, ohne daß Gefahr eines Durchbruchs besteht
- Die Sammelröhrchen sind mobil. Für den Einsatz im Feld ist lediglich der Purge-Aufbau erforderlich. Dieser instrumentelle Aufwand ist vertretbar gegenüber dem Vorteil, keine schweren und schlecht haltbaren Wasserproben über lange Strecken transportieren und lange Zeiten einlagern zu müssen.

Der Purge-Aufbau ist in Abbildung 7.7 skizziert. Kern ist eine Schraubdeckelflasche von Schott, mit der Aliquote von 500 ml wäßriger Probe untersucht wurden. Ein kommerziell erhältlicher Waschflascheneinsatz, über ein Schraubdeckelverschluß mit Silicon-Dichtung, sorgt für die Durchspülung der Probe mit dem Purge-Gas. Die grobe Fritte des Waschflascheneins-

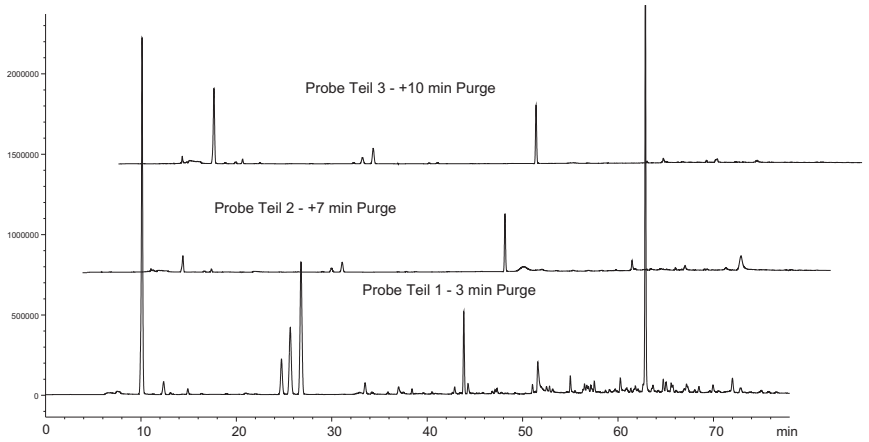


Abbildung 7.8.: GC(DB624)-ECD, Seewasserprobe in Raten: W03, ANT-XVI-1, 37,0°N 13,8°W, 21.12.1998, Wassertemperatur 18,2°C, 500 ml

satzes wurde von der Glasbläserei der Universität Ulm durch eine feinere der Porosität 0 ersetzt, um ein feineres Durchsprudeln der Probe zu Gewährleisten.

Als Purge-Gas dient Stickstoff 5.0, der über Molekularsieb 5Å und Aktivkohle nachgereinigt wurde. Über Nadelventile wurde ein Purge-Fluß von 100 ml/min eingestellt. Zur turbulenten Durchmischung diente ein Magnetrührer mit einem hantelförmigen, PTFE-beschichteten Rührstab. Wegen der hohen Wärmekapazität von Wasser dauert es recht lange, ein 500 ml Aliquot gleichmäßig zu temperieren. In dieser Zeit besteht die Gefahr der Verfälschung der Probe durch Aufnahme aus der oder Verlust von Verbindungen an die Umgebungsluft. Andererseits kann ein solches Aliquot die eigene Wärme recht lange beibehalten. Es wurde daher auf eine externe Temperierung der Proben verzichtet. Statt dessen wurde die Temperatur der Probe vor- und nach der Probenahme auf eine Nachkommastelle genau gemessen.

Für die Wasserproben auf dem Fahrtabschnitt ANT XVI-1 stand noch kein

Verfahren für die Abtrennung von Wasser zur Verfügung. In Anlehnung an die Vorgehensweise von Class und Ballschmiter [Class und Ballschmiter 1988] wurde der Purge-Vorgang zweimal für den Wechsel des Probenröhrchens unterbrochen, um Durchbrüche und zu starke Belegung der Röhrchen mit Wasser zu vermeiden; Rohr 1 wurde mit 100 ml/min · 3min = 300 ml, Rohr 2 mit 100 ml/min · 7 min = 700 ml und Rohr 3 mit 100 ml/min · 10 min = 1l Purgegasvolumen belegt. Die Resultate aller drei Chromatogramme werden für die quantitative Auswertung addiert.

Für den Fahrtabschnitt ANT XVII-1 und die Untersuchung von Algen stand ein Nafion-Trockner Modell MD-050 zur Verfügung, mit dem der probebeladene Purgegasstrom im Gegenstromverfahren (als Trockengas diente ebenfalls das Purge-Gas) vom Wasser befreit wurde. Ähnlich wie bei der Luftanalytik wurde hier auf Zweibettröhrchen mit Carbopack B und Carboxen 1000 gepurgt und es fand eine Durchbruchkontrolle mit einem nachgeschalteten Probenröhrchen statt. Das Purgegasvolumen für die Probenahme betrug: 100 ml/min · 20 min = 2l.

Es wurde keine systematische Messung der Wiederfindungsrate bei unterschiedlichen Temperaturen des Wassers vorgenommen. Die Wiederfindung dürfte jedoch auch bei kalten Proben über 80% liegen, wie Abbildung 7.8 zeigt: die auf drei Adsorptionskartuschen verteilte Probe zeigt den mit Abstand größten Anteil leichtflüchtiger Analyten im ersten Ausspülvorgang mit 300 ml Purgegas. Die weiteren beiden Probenteile liefern trotz Erhöhung des Spülgasvolumens um 700 ml und schließlich um 1000 ml zu keinen nennenswerten Beiträgen mehr: der Ausspülvorgang verläuft für Aliquote von 500 ml und dem Konzentrationsniveau ECD-aktiver Analyte in Seewasser beinahe erschöpfend und ist ausreichend für eine externe Quantifizierung.

Bei der Wasserprobenahme auf der PFS Polarstern wurde die Seewasserleitung verwendet, die Wasser aus der Tiefe von etwa 5 m (abhängig vom Tiefgang des Schiffes) mit einer kunststoffverkleideten Kreiselpumpe unmittelbar am Vorsteven des Schiffes entnimmt. Um die Messung möglicher angestauter Kontaminationen im Rohrleitungssystem zu vermeiden und nicht das im Leitungssystem gespeicherte, sondern frisches Seewasser zu beproben, wurde das Wasser vor jeder Messung mindestens 30 Minuten

fließen gelassen, bevor eine Probe entnommen wurde. Das Probengefäß und die Fritte wurden zunächst einige Minuten mit dem Probenwasser gespült. Die Behandlung der Adsorbensröhrchen erfolgte wie bei den Luftproben.

8. Chromatographie ECD-aktiver Verbindungen

8.1. Trennung

Für die gaschromatographische Trennung von LHKW haben sich mittelpolare Dickfilmkapillaren bewährt, während für die Trennung sehr leichtflüchtiger Verbindungen wie den FCKW gerne adsorptiv-chromatographische Techniken mittels gepackter Säulen oder PLOT-Kapillaren mit polaren Adsorbentien wie Porapack Q oder Al_2O_3 eingesetzt werden. Um zu ermitteln, welche Trenntechnik am besten für die Aufgabenstellung geeignet ist, wurden Tests mit verschiedenen Kapillaren durchgeführt, darunter PLOT-Kapillaren mit Porapack Q und Al_2O_3 sowie Dickfilmkapillaren mit einer unpolaren (Chrompack CP-Sil 8, 50 m, I. D. 0,53 mm, Film 5 μm), einer mittelpolaren (J&W DB624, 60 m, I. D. 0,53 mm, Film 3 μm) und einer polaren stationären Phase (J&W DB1701, 60 m, I. D. 0,32 mm, Film 1 μm).

Sowohl die unpolare als auch die polare Phase ergaben unbefriedigende Trennergebnisse. Die PLOT-Kapillaren disqualifizierten sich bei Messungen von Standards durch eine allzu niedrige Ausbeute, vermutlich infolge irreversibler Adsorption und Peakverbreiterung.

Als recht gut geeignet erwies sich die eigens für die LHKW-Analytik in Wasser entwickelte mittelpolare DB624. Zur Vermeidung störender End-of-pipe-Effekte bei dieser wide-bore Kapillare bei Betrieb am MSD und zugunsten einer leicht verbesserten Peakauflösung im hinteren Bereich des chromatographischen Fensters insbesondere für polare Verbindungen, wie z.B. Hydroxynitrate, wurde an diese Kapillare eine J&W DB 1701 (30 m, I. D. 0,53 mm, Film 1 μm) angekoppelt. Im Laufe der Arbeit wurden neue mittelpolare Kapillaren speziell für die Trennung von LHKW angeboten. Zur Unterstützung der Zuordnung wurde beschlossen, daraus eine zweite Kapillare für Vergleichsmessungen auszuwählen. Die Wahl fiel auf eine Supelco Vocol (60 m, I. D. 0,32 mm, Film 3 μm), die eine starke Filmdicke

mit einem für Dickfilmkapillaren geringen Innendurchmesser von 0,32 mm verbindet.

DB624 und Vocol weisen eine ähnliche Trennleistung bei LHKW und Alkylnitraten auf, haben aber eine unterschiedliche Selektivität: unterschiedliche homologe Reihen im Chromatogramm erscheinen daher auf den beiden Säulen relativ zueinander verschoben. Beispielsweise wird auf der DB624 das C2-Nitrat vollkommen vom CCl_4-Peak überdeckt und ist nicht auswertbar. Die Vocol-Kapillare zeigt diese Überlagerung nicht, hier eluiert C2-Nitrat relativ zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen früher zwischen Chloroform und 1,1,1-Trichlorethan. Dafür koeluieren bei der Vocol-Kapillare Chloroform und Iodethan. Es folgt eine Auflistung der gefundenen Koelutionen oder schlecht aufgelösten Peakgruppen:

Supelco - Vocol

Koelut-Nr. 1: $CHClF_2$, CCl_2F_2

Koelut-Nr. 2: Vinylchlorid, $CBrClF_2$

Koelut-Nr. 3: CH_2Cl_2, CS_2

Koelut-Nr. 4: $CHCl_3$, Iodethan

Koelut-Nr. 5: Trichloracetonitril, 1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan

Koelut-Nr. 6: 2-Brombutan, Nitroethan

Koelut-Nr. 7: 2C3-Nitrat, 1,1-Dichlorpropan

Koelut-Nr. 8: 1,2-Dichlorpropan, Chloraceton

Koelut-Nr. 9: $CHBrCl_2$, Chloral, 4-Brombut-1-en

Koelut-Nr. 10: 1,2-Dichlorisobutan, Dichloracetonitril, 2-Chlorethanol

Koelut-Nr. 11: 1,2-Bromchlorethan, 1,2-Dichlorprop-1-en I

Koelut-Nr. 12: cis-1,3-Dichlorpropen, 1,1-Dichloraceton, Bromchloracetaldehyd, trans-1,2-Dibromethen, CH_2ClI

Koelut-Nr. 13: Bromethanol, 1-Nitropropan

Koelut-Nr. 14: Trichlornitromethan, 1,1,2-Trichlorethan

Koelut-Nr. 15: 2,2M1C3-Nitrat, Tetrachlorethen

Koelut-Nr. 16: 1-Brompentan, 3-Brom-2-butanon

Koelut-Nr. 17: 1,2-Dibromethan, 1C4-Nitrat, 2,2-Dimethyl-1-iodpropan

Koelut-Nr. 18: 1,3-Dichlorbutan, CH_2BrI

Koelut-Nr. 19: Bromchloracetonitril, 1-Brom-1-chloraceton

Koelut-Nr. 20: Bromnitromethan, 2C5-Nitrat, 1,1-Diiodethan

Koelut-Nr. 21: Cyclohexylchlorid, 2M4C5-Nitrat

Koelut-Nr. 22: 1C5-Nitrat, 1OH2C3-Nitrat

Koelut-Nr. 23: $CHBr_3$, 1-Bromhexan, 2,2M4C4-Nitrat, 3M2C5-Nitrat

Koelut-Nr. 24: 2OH1C3-Nitrat, 1,3-Dibromaceton

Koelut-Nr. 25: 2,3-Dibrombutan I, 1,2,3-Trichlorpropan

Koelut-Nr. 26: 1,1,1,2-Tetrachlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropen II

Koelut-Nr. 27: CI_4, Brombenzol, unbekanntes C4-Hydroxynitrat I

Koelut-Nr. 28: 2M1C5-Nitrat, unbekanntes C4-Hydroxynitrat II

Koelut-Nr. 29: unbekanntes C5-Hydroxynitrat, Dibromchloracetaldehyd

Koelut-Nr. 30: CH_2I_2, 2M5C5-Nitrat, 1,2-Dibrom-1-chlorethan

Koelut-Nr. 31: 1,2,3-Trichlorisobutan, 1,4-Dibrombut-(2)-en I

Koelut-Nr. 32: 3M1C5-Nitrat, 1-Brom-2-butanon

Koelut-Nr. 33: 1,3-Dibrompropan, 3M2C6-Nitrat

Koelut-Nr. 34: Pentachlorethan, 1,1,3-Trichloraceton

Koelut-Nr. 35: 1,3-Bromchloraceton, CBr_3Cl

Koelut-Nr. 36: 2M2OH1C4-Nitrat, 1,3-Dibrombutan

Koelut-Nr. 37: 1,3-Dichlorbenzol, 1-Iodhexan

Koelut-Nr. 38: 1,1-Dibromaceton, 1OH3C4-Nitrat

Koelut-Nr. 39: 2OH3C5-Nitrat II, 2C7-Nitrat

Koelut-Nr. 40: 2OH3C4-Nitrat, 1-Nitrohexan, 1,1,2,3-Tetrachlorprop-2-en II

Koelut-Nr. 41: 1,2-Dichlorbenzol, 1,2C3-Dinitrat

Koelut-Nr. 42: 1,2-Diiodethan, 4M3C7-Nitrat II, 1,3,1-Dibromchloraceton

Koelut-Nr. 43: 2M6C7-Nitrat, 1,1,1,3-Tetrachloraceton

Koelut-Nr. 44: 1C7-Nitrat, 4C8-Nitrat, 2OH1C5-Nitrat

Koelut-Nr. 45: 4OH3C6-Nitrat, 3C8-Nitrat

Koelut-Nr. 46: 1OH2C5-Nitrat, Pentachloraceton

Koelut-Nr. 47: 1,4-Dibrombutan, 2OH3C6-Nitrat I

Koelut-Nr. 48: CBr_4, 1-Iodheptan, 2OH3C6-Nitrat II

Koelut-Nr. 49: 1,3-Bromchlorbenzol, 1,2C4-Dinitrat, unbekanntes Polychloraceton II, 2C8-Nitrat

Koelut-Nr. 50: 2,5-Dichlortoluol, 2,3-Dibrompropanol

Koelut-Nr. 51: 2,6-Dichlortoluol, 2,3C5-Dinitrat I

Koelut-Nr. 52: Tetraiodethen, 2M3,4C5-Dinitrat, 3C9-Nitrat

Koelut-Nr. 53: 3,4C6-Dinitrat, Hexachloraceton

Koelut-Nr. 54: Benzylnitrat, 2C9-Nitrat

Koelut-Nr. 55: $CHBrI_2$, Hexachlorbutadien

Koelut-Nr. 56: 2,3,5-Trichlorpyridin, 2,3C6-Dinitrat, Perchlorpropen

J&W DB624+DB1701-Kopplung

Koelut-Nr. 1: Vinylchlorid, $CBrClF_2$

Koelut-Nr. 2: $CHCl_2F$, CCl_3F

Koelut-Nr. 3: CH_2Cl_2, 1-Chlorpropan

Koelut-Nr. 4: trans-1,2-Dichlorethen, Bromcyan, U aus Dibromfluormethan III

Koelut-Nr. 5: 2,2-Dichlorpropan, Allylbromid

Koelut-Nr. 6: Dichloracetaldehyd, 2-Iodpropan

Koelut-Nr. 7: 1,1-Dichlorpropan, Isobutylbromid

Koelut-Nr. 8: Nitroethan, 2C3-Nitrat

Koelut-Nr. 9: Chloraceton, $CHBrCl_2$

Koelut-Nr. 10: 1C3-Nitrat, trans 1,2-Dibromethen

Koelut-Nr. 11: cis 1,3-Dichlorpropen, 1,1-Dibromethan

Koelut-Nr. 12: 1-Nitropropan, trans-1,3-Dichlorpropen, 1-Iod-2-methylpropan, Trichlornitromethan

Koelut-Nr. 13: 1,3-Dichlorpropan, Tetrachlorethen

Koelut-Nr. 14: 1-Brompentan, 2,2-Dimethyl-1-iodpropan

Koelut-Nr. 15: Bromacetonitril, 2M1C3-Nitrat, 1C4-Nitrat

Koelut-Nr. 16: Dibromacetaldehyd, CBr_2Cl_2

Koelut-Nr. 17: 1-Brom-1-chloraceton, Chlorbenzol

Koelut-Nr. 18: 2M3C4-Nitrat, 1,1,1,2-Tetrachlorethan

Koelut-Nr. 19: Bromchloracetonitril, 3C5-Nitrat

Koelut-Nr. 20: 1-Iod-2-methylbutan, Cyclohexylchlorid

Koelut-Nr. 21: 2M3C5-Nitrat, 2,3-Dibrombutan I

Koelut-Nr. 22: 1C5-Nitrat, 1,2,3-Trichlorpropan

Koelut-Nr. 23: CH_2I_2, 1,1-Dibromaceton

Koelut-Nr. 24: 1,3-Dichloraceton, 1,1,2,2-Tetrachlorethan

Koelut-Nr. 25: 2C6-Nitrat, Dibromacetonitril

Koelut-Nr. 26: CI_4, 1,1,2,2-Tetrabromethan

Koelut-Nr. 27: 2M1C5-Nitrat, 1-Chlor-3-iodpropan

Koelut-Nr. 28: Dibromnitromethan, Pentachlorethan

Koelut-Nr. 29: 3M1C5-Nitrat, 1,3-Bromchloraceton

Koelut-Nr. 30: 1OH2C3-Nitrat, 3M2C6-Nitrat

Koelut-Nr. 31: 1,1,3-Trichloraceton, 1,4-Dichlorbenzol, 2OH3C4-Nitrat

Koelut-Nr. 32: 1C6-Nitrat, 1-Nitrohexan

Koelut-Nr. 33: 1,2-Diiodethan, Bromal, 1,2-Dichlorbenzol

Koelut-Nr. 34: 2C7-Nitrat, Hexachlorethan

Koelut-Nr. 35: 2M2OH1C4-Nitrat, Tetraiodethen

Koelut-Nr. 36: 1,3-Dibromaceton, 1OH3C4-Nitrat

Koelut-Nr. 37: 2OH3C5-Nitrat I, 1,2C2-Dinitrat

Koelut-Nr. 38: 2OH3C5-Nitrat III, 1,4-Dibrombutan

Koelut-Nr. 39: 4M3C7-Nitrat I, 1,3-Bromchlorbenzol

Koelut-Nr. 40: 4M3C7-Nitrat II, 1,4-Bromchlorbenzol

Koelut-Nr. 41: 1-Iodheptan, 2,4-Dichlortoluol

Koelut-Nr. 42: 2M6C7-Nitrat, 1C7-Nitrat, 2,5-Dichlortoluol

Koelut-Nr. 43: 3C8-Nitrat, 1,4-Dibrompentan

Koelut-Nr. 44: 2M4OH3C5-Nitrat, 1OH2C5-Nitrat

Koelut-Nr. 45: 2C8-Nitrat, 2,6-Dichlortoluol

Koelut-Nr. 46: 2OH1C5-Nitrat, 2OH3C6-Nitrat I

Koelut-Nr. 47: 3,4-Dichlortoluol, 2,3-Dichlortoluol, 5C9-Nitrat, 4C9-Nitrat, 1C8-Nitrat

Koelut-Nr. 48: 3C9-Nitrat, 1,2,3-Trichlorbenzol

Koelut-Nr. 49: 4C10-Nitrat, 1C9-Nitrat

Als Trägergas wurde generell Helium verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen Messungen am MSD und am ECD zu gewährleisten und um – verglichen mit Stickstoff – eine bessere Trennung über den gesamten durchfahrenen Temperaturbereich hinweg zu erreichen (Stickstoff eignet sich eher für isotherme Trennungen. Bei einem Temperaturprogramm von 40°C bis 200°C liegt ein Großteil des Chromatogramms weit jenseits des Trennungsoptimums, da der verwendete Gaschromatograph keine Druckprogrammierung unterstützt).

8.2. Detektion

Unter verschiedenen Detektionstechniken, die für diese Arbeit zur Verfügung standen, wurden der Elektroneneinfang und die massenselektive Detektion ausgewählt. Ein elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor nach Hall wurde zur Anwendbarkeit speziell zur Detektion monochlorierter Alkane getestet, konnte aber wegen seiner an gepackte Säulen angepaßten Geometrie nicht die notwendige Signalstärke für eine Detektion im Ultraspurenbereich erreichen.

8.2.1. GC-ECD

Für die Erfassung halogenierter Verbindungen im Ultraspurenbereich ist der ECD wegen der unvergleichlichen Nachweisstärke für diese Verbindungen das Instrument der Wahl. Von Nachteil ist die wechselnd starke Empfindlichkeit der unterschiedlichen Verbindungen, die um Größenordnungen auseinanderliegt, so daß von einigen Verbindungen kaum die Nachweisgrenze erreicht wird (z.B. Chlormethan), während andere Verbindungen den vom Detektor erfaßbaren Bereich schon überschreiten (z.B. CCl_3F).

Dies zwingt zu Kompromissen bei der Einstellung der Detektorabschwächung. Weiterhin von Nachteil ist, daß der ECD allein keine weiteren, für die Zuordnung der Signale zu bestimmten Verbindungen hilfreichen Informationen preisgibt. Den daraus resultierenden Schwierigkeiten für die eindeutige Identifizierung von Verbindungen ist der Abschnitt 8.3 gewidmet.

Wird der ECD zu Quantifizierungen herangezogen, ist auf den linearen Bereich des Detektors zu achten: in verschiedenen Untersuchungen von LHKW mittels Elektroneneinfangdetektion wurde ein begrenzter Linearitätsbereich des ECD festgestellt [Class 1986, Frank und Frank 1988b, Simmonds et al. 1998a]. Frank und Frank verwendeten ein Gerät der Marke Carlo Erba, Class verwendete für den Großteil seiner Arbeit ein Gerät der Marke Dani. Simmonds et al. hatten bei ihrem auf Hewlett Packard HP5880A basierenden Systemen Schwierigkeiten, die zur Rekalibrierung ganzer Meßreihen führten. Die von Simmonds et al. im Nachhinein geprüfte Abweichung vom linearen Bereich für Tetrachlorkohlenstoff führte aber nur zu einer Korrektur von 0,5%, so daß dieser Faktor bei der Auswertung vernachlässigt werden konnte. Der in dieser Arbeit verwendete Detektor des Systems HP5890A ist weitgehend linearisiert. Bei allen Substanzen zeigten die Kalibrierfunktionen einen linearen Verlauf, ein Abknicken des Geradenverlaufs war zu keiner Zeit zu bemerken.

Für den Betrieb des ECD stellt sich die Frage des Make-Up-Gases und der Betriebstemperatur. Der verwendete ECD benötigt ein Make-Up-Gas, da er für die höheren, bei der Chromatographie mit gepackten Säulen verwendeten Trägergasflüsse konzipiert wurde. Als Gasarten finden standardmäßig ein Gemisch aus Argon und Methan oder Stickstoff Anwendung. Vom Hersteller wird Argon-Methan für eine bessere Linearität des Detektors und Stickstoff für eine höhere Empfindlichkeit empfohlen. Für diese Arbeit fiel die Wahl auf Stickstoff.

Luxenhofer empfiehlt bei Untersuchungen von Alkylnitraten eine Arbeitstemperatur von 250°C für eine maximale Signalausbeute dieser Verbindungsgruppe [Luxenhofer 1994]. Für halogenierte Kohlenwasserstoffe wird dagegen vom Detektorhersteller mit 400°C eine weit höhere Temperatur für eine effektive Detektion vorgeschlagen. Da der Schwerpunkt

zu Beginn dieser Arbeit auf der LHKW-Analytik lag, wurde 400°C als Detektortemperatur gewählt und im Verlauf der Arbeit aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht mehr geändert.

8.2.2. O-doped ECD

Sauerstoff besitzt negative Eigenschaften für die Elektroneneinfangdetektion: es besitzt selber eine Affinität für Elektronen und kann die Empfindlichkeit des Detektors verringern, andererseits führt es zur Korrosion der radioaktiven Metallfolie. Daher versucht man gewöhnlich, Sauerstoff durch Maßnahmen wie spezielle O_2-Fallen aus dem System fernzuhalten. Sauerstoff im ECD-System kann aber auch einen anderen Effekt haben, der sich positiv nutzen läßt und der zuerst von Grimsrud und Stebbins näher untersucht werden konnte [Grimsrud und Stebbins 1978]: viele Verbindungen zeigen in Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff eine erhöhte Empfindlichkeit. Die Steigerung der Empfindlichkeit in Gegenwart von Sauerstoff ist dabei substanzspezifisch und für Verbindungen mit einer geringen Empfindlichkeit am ECD um Größenordnungen stärker als für Verbindungen mit einer hohen Empfindlichkeit.

Der häufigste Vorgang am ECD ist der dissoziative Elektroneneinfang:

$$AB + e^- \longrightarrow A\cdot + B^- \tag{8.1}$$

Die besondere Empfindlichkeit halogenierter Verbindungen erklärt sich mit der leichten Abspaltbarkeit von Halogenidionen. Dabei sind mehrfachhalogenierte Verbindungen empfindlicher, weil sie zum einen einen größeren Elektroneneinfangquerschnitt besitzen und zum anderen die entstehenden Radikale durch den negativen induktiven Effekt stabilisiert sind. Ist Sauerstoff anwesend, so läuft folgende Reaktion ab:

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-\cdot \tag{8.2}$$

Diese Gleichgewichtsreaktion stellt O_2^--Radikale zur Verfügung, die in folgender Weise weiterreagieren können [Grimsrud und Stebbins 1978]:

$$AB + O_2^-\cdot \longrightarrow A\cdot + B^- + O_2 \tag{8.3}$$

Die Sauerstoff-katalysierte Elektronenübertragung ist besonders wirksam für Verbindungen mit geringem Elektroneneinfangquerschnitt: dieses kinetische Hindernis wird wahrscheinlich durch die Größe des O_2^--Radikals kompensiert. Die Stärke dieser Technik ist zugleich auch ihr großer Nachteil: es werden viele Verbindungen ECD-empfindlich, die zuvor kaum Signale erzeugt haben; dadurch verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich. Es ist somit einiger empirischer Aufwand nötig, um bei einem gegebenen System durch Variierung des O_2-Gehaltes des Trägergases einen optimalen Kompromiß zwischen Verstärkung gewünschter Signale und der Verstärkung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu erzielen. Grimsrud und Stebbins ermittelten in ihren Untersuchungen einen optimalen O_2-Gehalt des Trägergases von etwa 2000 ppm.

Grimsrud und Stebbins versprachen sich von der Verwendung eines sauerstoff-gedopten ECD eine Anwendung für die Analytik monochlorierter Alkane. Zusammen mit anderen setzte Grimsrud die Technik alsbald für die Analytik von LHKW, insbesondere von Chlormethan, in Luftproben ein [Grimsrud und Miller 1978, Campbell und Grimsrud 1982]. Die Verwendung sauerstoff-gedopter ECD konnte sich zunächst nicht durchsetzen, erfuhr aber in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre eine Renaissance. So verwendeten Tait et al. einen sauerstoff-gedopten ECD zur Messung von Chlormethan in Seewasser [Tait et al. 1994], Kerwin et al. bestimmten Brommethan in Bodenproben [Kerwin et al. 1996], Rhew et al. suchten wiederum Chlormethan in der Luft über Salzmarschen [Rhew et al. 2000], Xie und Moore nutzten die spezifische Signalverstärkung für Schwefelkohlenstoff durch sauerstoff-doping in Untersuchungen von Seewasser [Xie und Moore 1997].

Sturrock et al. beschrieben ein Verfahren, bei dem zwei ECD in Reihe geschaltet werden. Der erste Detektor läuft im Normalbetrieb, die Zugabe von O_2 verläuft nicht über das Trägergas sondern über das Make-Up-Gas des zweiten Detektors, der damit im sauerstoff-dotierten Modus betrieben wird [Sturrock et al. 1995]. Auf diese Weise stellt das verschlechterte Signal-Rausch-Verhältnis keinen Nachteil mehr dar: Verbindungen für die der Normalbetrieb vorteilhaft ist, werden über den ersten Detektor ausgewertet, Verbindungen, die einen deutlichen Empfindlichkeitsgewinn bei Sauerstoff-Dotierung aufweisen, über den zweiten. Zusätzlich gewinnt man

über die Höhe des Anstiegs der Peakfläche zwischen den beiden Detektoren eine strukturelle Information, die sich für die Zuordnung von Verbindungen nutzen läßt.

Das Verfahren dieser ECD-ECD-Kopplung wurde von Sturrock et al. für die Analytik einiger LHKW in Luft eingesetzt [Sturrock et al. 1995]. Butler et al. griffen dieses Verfahren auf, um Halone eindeutig von koeluierenden Verbindungen unterscheiden zu können [Butler et al. 1998], Miller et al. benutzten es für die eindeutige Bestimmung von HCFC-22 in Luftproben [Miller et al. 1998].

Zur Verbesserung der Detektion von Verbindungen mit einem schlechteren Response am ECD wurde auch in dieser Arbeit eine ECD-ECD-Kopplung getestet. Hierzu wurde ein zweiter ECD an den ersten ECD über einen selbst angefertigten, wärmeisolierten Adapter gekoppelt. Über die Make-Up-Gas Zuleitung wurde dem zweiten ECD sauerstoffhaltiges Gas (Mischung aus Stickstoff und synthetischer Luft) zugeführt.

Abbildung 8.2.2 zeigt die Anhebung des ECD-Signals bei Erhöhung des O-Anteils im Make-Up-Gas. Es ist deutlich zu sehen, daß für einige Substanzen wie Chlormethan das Signal drastisch ansteigt, für andere wie Dichlordifluormethan hingegen kaum. Der Anteil des Zustroms von synthetischer Luft zum Make-Up-Gas wurde so eingestellt, daß der Sauerstoff-Gehalt konstant bei etwa 2000 ppm lag.

Um festzustellen, welche Verbindungen empfindlich für eine Dotierung des Träger- oder Make-Up-Gasstroms mit Sauerstoff sind, wäre ein direkter Vergleich der gemessenen Signalstärke an den beiden Detektoren die geeignetste Methode. Leider ist diese Vorgehensweise im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da zwei unterschiedliche Integratoren verwendet wurden, die die Absolutsignale auf unterschiedliche Weise verarbeiteten. Statt dessen wird ein Vergleich der Signalstärke relativ zu einer Bezugssubstanz vorgenommen (Relativer Response). Als Bezugssubstanz wird Tetrachlorkohlenstoff gewählt, das nur eine geringe Steigerung seiner Empfindlichkeit gegenüber Elektroneneinfang durch die Sauerstoff-Dotierung aufweist. Bei der Auswertung wurde eine Response-Steigerung bzw. Abschwächung von $\pm 50\%$ als nicht signifikant angesehen, da hier der durch den Vergleich zweier relativer Werte erhöhte Meßfehler sowie ein schwankender Sauerstoff-

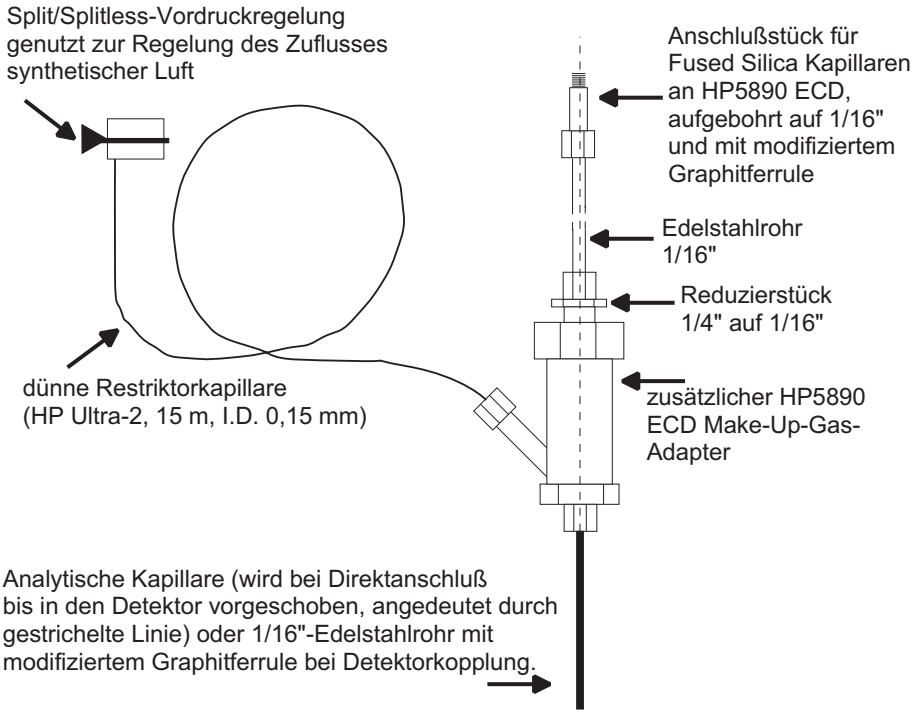


Abbildung 8.1.: Anschlußadapter für die Dotierung von Make-Up-Gas eines HP5890 ECD mit Sauerstoff

Gehalt die Ursache sein könnten. Bei dem Vergleich der Ergebnisse fällt auf, daß Alkylnitrate durchgängig eine Abschwächung des relativen Response von über 80% aufweisen. Hier liegt die Ursache wohl weniger in einer weniger effektiven Elektroneneinfangreaktion in Gegenwart von Sauerstoff als vielmehr in Substanzverlusten zwischen den beiden Detektoren: zwar gilt der ECD als nicht-destruktiver Detektor, wie jedoch Luxenhofer schon zeigen konnte [Luxenhofer 1994], reagieren Alkylnitrate sehr empfindlich auf hohe Detektortemperaturen. Offenbar wurde bei der verwendeten Detektortemperatur von 400°C ein Großteil der Alkylnitrate be-

reits im ersten Detektor zerstört. Abbildung 8.2.2 zeigt Chromatogramme von Standardlösungen mit einer O-Dotierung im ersten Detektor: hier ist ein leichter, aber nicht besonders signifikanter Anstieg bei C1-Nitrat auszumachen.

Kategorie A Folgende Verbindungen zeigen eine besonders starke Signalanhebung relativ zu Tetrachlorkohlenstoff (> 5000%):

CH_3Cl, Chlorethan, 2-Chlorpropan

Kategorie B Folgende Verbindungen zeigen eine starke Signalanhebung relativ zu Tetrachlorkohlenstoff (1000% bis 5000%):

Vinylchlorid, Bromethan, 1,1-Dichlorethan, Chloracetaldehyd, 2-Chlorbutan, 2-Brombutan, 1,2-Dichlorpropan

Kategorie C Folgende Verbindungen zeigen eine schwache, in der Praxis nicht auswertbare Signalanhebung relativ zu Tetrachlorkohlenstoff (50% bis 1000%):

CF_3Cl, CF_3Br, CF_2Cl_2, 1,2-Dichlortetrafluorethan, CH_3Br, $CHFCl_2$, Dichlormethan, 2-Brompropan, 1-Brompropan, 1,2-Dichlor-1-fluorethan, Isobutylbromid, Trichlorethen, Dibrommethan, 1-Brom-2,2-dimethylpropan, 1,2-Dichlorisobutan, 1,2-Bromchlorethan, cis-1,3-Dichlorpropen, 1,1-Dibromethan, trans-1,3-Dichlorpropen, 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorethen, Dibromchlormethan, 1-Iodbutan, 1,2-Dibromethan, 1,2-Dibrompropan, 1,3-Bromchlorpropan, 2,2-Bromnitropropan, 1-Iodpentan, Tribrommethan, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol

Kategorie D Folgende Verbindungen zeigen keine signifikante Signalanhebung relativ zu Tetrachlorkohlenstoff:

Alkylnitrate, SF_6, 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan, $CFCl_3$, 1,1-Dichlor-1-fluorethan, 1,1,1-Trichlortrifluorethan, 1,2-Dibromtetrafluorethan, 1,1-Dichlorethen, Iodmethan, Bromcyan, 2-Brom-1,1-difluorethan, trans-1,2-Dichlorethen, Iodethan, Trichlormethan, Bromchlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 2-Iodpropan, 1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan, Chloraceton, tert. Butyliodid, Chloracetonitril, Bromdichlormethan, 1-Iodpropan,

Bromtrichlormethan, Bromacetonitril, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,2-Dibrom-1-chlorethan, 1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan

8.2.3. GC-MS mit EI

Die Kopplung der Gaschromatographie mit der massenselektiven Detektion ist aus der heutigen Umweltanalytik gar nicht mehr wegzudenken. Die Methodik hat inzwischen eine Leistungsfähigkeit erreicht, die es mit der Nachweisstärke vieler anderer Detektionssysteme aufnehmen kann. Zudem liefert die MS bei Elektronen-Stoß-Ionisierung (EI-MS) Massenfragmente, die wertvolle Rückschlüsse für die Identifizierung unbekannter Verbindungen und die eindeutige Zuordnung der Peaks ermöglichen. Die EI-MS wurde zu eben diesem Zweck für diese Arbeit herangezogen. Allerdings stellt sie keinen Ersatz für die Elektroneneinfangdetektion dar: LHKW fragmentieren schlecht, da sie nur eine kleine Stoßfläche und geringe Zahl an Zerfallsmöglichkeiten bieten. Zudem läßt sich der größte Teil der untersuchten Verbindungen nur im Ultraspurenbereich nachweisen und wird hier von vielen Verbindungen wie Aliphaten und Aromaten überlagert, die im ECD unsichtbar sind. Aus diesem Grund konnten hier nur wenige Verbindungen über EI-MS-Spektren eindeutig identifiziert werden.

Eine Möglichkeit, bei der EI-MS störende Verbindungen auszublenden und die Nachweisstärke zu erhöhen, ist die Beschränkung auf bestimmte Ionenspuren (Selected Ion Monitoring, SIM). Die Messung auf den Massen 35 und 37, den Isotopen für das Chloratom, liefert ein wichtiges Indiz für die Gegenwart chlorierter Verbindungen. In ähnlicher Weise sind die Massen 79 und 81 charakteristisch für Brom und 127 für Iod. Die Massenzahl 46 ($NO_2^{+/-}$) ist ein sehr selektives Signal für die Gegenwart von Alkylnitraten [Luxenhofer 1994]. Störende Fragmente, die ebenfalls Signale mit der Massenzahl 46 erzeugen, sind PAN, Nitroverbindungen, $COOH^+$ und ein Nebenfragment des Toluols. Die Messung auf diesen sechs Massenspuren erhöht die Nachweisstärke und läßt den Rückschluß zu, daß mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Chlor-, Brom-, Iod- bzw. Nitrooxyhaltige Verbindung vorliegt.

8.2.4. GC-MS mit NCI

Eine weitere Methode der Bildung von Ionen ist die *Negativ Chemische Ionisierung* (NCI). Hier erfolgt die Ionisierung durch "langsame", sogenannte *thermische* Elektronen, die bei der Kollision von primären Elektronen mit einem Reaktandgas entstehen. Im Beispiel ist das Reaktandgas Methan, als weitere Reaktandgase sind NH_3 und Isobutan gebräuchlich, in dieser Arbeit wurde Methan verwendet:

$$CH_4 + e^-_{primär} \longrightarrow CH_4^+, CH_3^+ + 2e^-_{thermisch} \tag{8.4}$$

Aus Folgereaktionen entstehen des weiteren einige Sekundärionen. CH_5^+ und $C_2H_5^+$ sind die bedeutendsten:

$$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3 \tag{8.5}$$

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \tag{8.6}$$

Aus einer Protonen- oder Hydridübertragungsreaktion sowie aus einer Addition von Reaktandgasfragmenten entstehen positiv geladene Fragmente des Analyten:

$$Protonenübertragung: \ A + CH_5^+ \longrightarrow AH^+ + CH_4 \tag{8.7}$$

$$Hydridübertragung: \ AH + C_2H_5^+ \longrightarrow A^+ + C_2H_6 \tag{8.8}$$

$$Addition: \ A + C_2H_5^+ \longrightarrow (AC_2H_5)^+ \tag{8.9}$$

Weitere Folgereaktionen und Zerfallsstabilisierungen bilden ein substanzspezifisches Muster an Fragmentionen. Behält man die in der EI-MS übliche Polarisierung des MS bei, kann man diese positiv geladenen Fragmente massenselektiv erfassen. Diese Vorgehensweise wird in der *Positiv Chemischen Ionisierung* (PCI) genutzt.

Gleichzeitig zur Bildung von Kationen findet im Reaktor auch eine Bildung von Anionen statt: die in Reaktion 8.4 freiwerdenden thermischen Elektronen können von Verbindungen mit einer hohen Elektronenaffinität

eingefangen werden:

$$Elektroneneinfang/Resonanzelektroneneinfang: \quad A + e^- \longrightarrow A^- \cdot \tag{8.10}$$

$$Dissoziativer Elektroneneinfang: \quad AX + e^- \longrightarrow A \cdot + X^- \tag{8.11}$$

$$Ionenpaarbildung: \quad AB + e^- \longrightarrow A^+ + B^- + e^- \tag{8.12}$$

Dies sind exakt diegleichen Reaktionen, auf denen auch die ECD-Detektion in der Chromatographie beruht. Damit sind ECD-aktive Verbindungen immer auch NCI-MS-aktive Verbindungen. Die Massenselektion erfolgt bei umgekehrter Polarisierung des MS.

Die gebildeten Ionen können selbstverständlich weiterreagieren mit thermischen Elektronen oder Reaktandgasfragmenten, so daß letztlich ein komplexes Muster entsteht, das unter anderem von der Temperatur in der Ionenquelle und der Konzentration sowohl vom Reaktandgas als auch vom Analyten abhängt. Vor allem letzteres ist der Grund, warum es bisher keine vergleichbaren Bibliotheken von Standardspektren für die NCI-MS gibt wie sie für die EI-MS gebräuchlich sind.

Insgesamt ist die chemische Ionisierung im Vergleich zum Elektronenstoß eine schonende Methode: die Analyten werden nicht zu stark fragmentiert und es ergibt sich eine hohe Ausbeute für Molekülionen oder sich von diesem nur durch einen Umwandlungsschritt unterscheidende Ionen. Andererseits gibt es dadurch auch nur wenige Signale im Spektrum, und die Spektren homologer Reihen gleichen sich sehr. Für ECD-aktive Verbindungen erreicht die NCI-MS eine hohe Nachweisstärke und die aus der GC-NCI-MS-Kopplung erhaltenen Chromatogramme sind exzellent vergleichbar mit denen aus GC-ECD-Messungen. Die zusätzliche Strukturinformationen ist verglichen mit der EI-MS aber gering.

Mit den zur Verfügung stehenden Standards wurde eine eigene NCI-MS-Spektrenbibliothek für ECD-aktive Verbindungen aufgebaut. Einige beispielhafte Spektren werden in Anhang A gezeigt. Es sind folgende Regeln erkennbar:

1. Bei allen halogenierten Verbindungen ist der dissoziative Elektroneneinfang die am deutlichsten bevorzugte Reaktion.

2. Die Empfindlichkeit des Detektors steigt in der Reihe Chlor < Brom < Iod. Iodverbindungen verursachen dabei eine starkes Tailing im Detektor.

3. Brom, Iod und Chlor zeigen ein den Verhältnissen in der EI entsprechendes Isotopenmuster.

4. Die einzelnen Signale in den Spektren ordnen sich zu Signalgruppen, die aus einem komplexen Zusammenspiel von Isotopenmuster und Wasserstoff-Abstraktion/Addition entstehen.

5. Neben Brom, Iod und Chlor sind weitere Signale nur in starker Vergrößerung sichtbar. Als wichtigste Folgereaktion tritt die Anlagerung eines Halogenid-Ions an das Molekülion in Erscheinung, so daß M+X in den meisten Spektren die zweithöchste Signalgruppe stellt.

6. Bei polyhalogenierten Verbindungen besteht das zweithöchste Signal in der Regel aus einem Dihalogenid.

7. Bei Alkylnitraten ist ebenso wie bei der EI die Masse 46 eines der vorherrschenden Signale, nur muß es sich in diesem Fall um ein Anion handeln.

8. Die Empfindlichkeit der NCI-MS ist für Alkylnitrate geringer als für halogenierte Verbindungen, dies entspricht den Beobachtungen bei der Elektroneneinfangreaktion.

9. Bei Alkylnitraten spielen Fragmentionen eine große Rolle. So ist in den meisten Spektren das Ion (M - NO_3) erkennbar. In den meisten Spektren ist das Signal (M - NO_3 + 14) von ähnlicher Stärke wie das Signal bei der Masse 46 oder sogar höher. In einigen Spektren treten zudem Signalgruppen bei (M - NO_3 + 28) und (M - NO_3 + 42) auf: offenbar kommen bei der chemischen Ionisierung von Alkylnitraten bevorzugt kettenverlängernde Reaktionen mit Carbenen vor.

10. Isomere zeigen identische Spektren.

11. Acetone zeigen einen Trend zur Dimerisierung.

In den aus der Vermessung von Referenzsubstanzen gewonnenen Spektren in Anhang A sind Vorschläge für die prominentesten Signale gegeben. Insbesondere bei den sehr reaktiven Verbindungen wie den halogenierten Acetonen kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch Teile aus der stationären Phase in die Ionisationskammer gelangen konnten und die Spektren verfälscht haben. So ist in vielen Spektren unabhängig von der Natur des Analyten die Massenzahl 317 zu finden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine solche Verunreinigung zurückzuführen ist.

Als generelles Fazit aus den NCI-MS-Untersuchungen kann geschlossen werden, daß es nahezu unmöglich ist, aus dem NCI-MS-Spektrum eine unbekannte Substanz zu identifizieren. Auch die sekundären Signale, die bei einigen Verbindungen zu erkennen sind, lassen sich in der Spurenanalytik nicht verwerten, weil die Substanzkonzentrationen zu gering sind als daß diese Signale überhaupt zustande kommen könnten.

Sehr wertvoll und nützlich für die Zuordnung ist hingegen die Auswertung von nachweisstarken SIM-Spuren auf den Massenzahlen 35, 46, 79 und 127, durch die mit einiger Sicherheit entschieden werden kann, ob es sich um eine chlorierte, nitrithaltige, bromierte oder iodierte Verbindung handelt oder ob eine gemischthalogenierte Verbindung bzw. eine Koelution vorliegt.

8.3. Zuordnung

Als Hauptdetektor für die Erkennung von LHKW und Alkylnitraten wurde in dieser Arbeit der ECD verwendet. Der ECD gewährleistet eine selektive Detektion von Verbindungen mit Brom, Iod oder mehr als einem Chloratom. Außer den LHKW sind jedoch noch einige weitere Verbindungen ECD-aktiv, wie Alkylnitrate, Nitroverbindungen und Nitrite, und einige Schwefelverbindungen wie SF_6 und CS_2. Daher reicht die einfache Zuordnung über die Retentionszeit auf einer einzigen Kapillare nicht für eine eindeutige Identifikation einer Verbindung aus. Der klassische Weg der Analyse einer Probe über mehrere unterschiedliche Trennphasen und Detektoren kann in der vorliegenden Problemstellung nicht beschritten werden, da jede

Probe einmalig ist. Denkbar wäre das Aufsplitten des Probenstromes auf unterschiedliche Kapillaren und/oder unterschiedliche Detektoren, jedoch hätte dies eine proportionale Verringerung der Signalstärke zur Folge und führte zu entsprechenden Nachteilen bei der Analytik im Ultraspurenbereich. Zudem würde der ohnehin schon hohe instrumentelle Aufwand weiter erhöht, was zu einer Einführung weiterer möglicher Fehlerquellen und einer geringeren Beherrschbarkeit der Methodik führte. Als Kompromiß wurden in dieser Arbeit Parallelproben oder Proben ähnlicher Herkunft auf zwei unterschiedlichen Kapillaren und mit ECD, EI-MS und NCI-MS miteinander verglichen. Für einige ausgewählte Verbindungen wurde zudem die Responseverstärkung im sauerstoff-dotierten ECD für die Zuordnung herangezogen. Aus den Vergleichsergebnissen wurde folgende Ergebnismatrix abgeleitet:

- eindeutig nachgewiesen: mehrere Indikatormassen über EI/NCI-MS gefunden, Retentionszeitvergleich mit zwei unterschiedlichen Kapillaren erfolgreich
- mit großer Sicherheit nachgewiesen: eine Indikatormasse über EI/NCI-MS gefunden, Retentionszeitvergleich mit zwei unterschiedlichen Kapillaren erfolgreich
- mit einiger Wahrscheinlichkeit nachgewiesen: Retentionszeitvergleich mit zwei unterschiedlichen Kapillaren erfolgreich, kein Signal am MS gefunden, bzw. Retentionszeitvergleich nur auf einer Kapillare vorhanden und mindestens eine Indikatormasse am EI/NCI-MS gefunden
- unsicherer Zuordnungsvorschlag: Retentionszeitvergleich nur mit einer Kapillare erfolgreich, nur eine Indikatormasse oder gar kein Signal am MS gefunden
- nicht gefunden: keinerlei Signal bei GC-ECD und GC-MSD bei der erwarteten Retentionszeit

Für die Verbindungen der Kategorie A und B in 8.2.2 wurde eine Signalverstärkung im O-gedopten ECD als Kriterium für einen eindeutigen Nachweis akzeptiert: CH_3Cl, Chlorethan, 2-Chlorpropan, Vinylchlorid, Bromethan, 1,1-Dichlorethan, Chloracetaldehyd, 2-Chlorbutan, 2-Brombutan,

1,2-Dichlorpropan.

Das verwendete Instrument besaß kein "Retention Time Lock", so daß sich die Retentionszeiten nach Umbauten infolge Defekten, nach Wechsel der Kapillare oder nach Wechsel der Vorratsflasche für das Trägergas etwas verschoben. Um trotz solcher geringen Verschiebungen eine sichere Zuordnung zu gewährleisten, ist die Verwendung von relativen Retentionszeiten anhand einer oder weniger Markerverbindungen üblich. Diese Vorgehensweise war hier wegen der großen Zahl dicht aufeinander eluierender Verbindungen und wegen der Nichtlinearität der Retentionszeitverschiebung nicht anwendbar. Statt dessen wurde anhand einiger Markerverbindungen ständig überprüft, ob sich die Retentionszeit[1] verschoben hat. Für einen Block von Messungen mit homogenen Retentionszeiten wurde eine Anpassungskurve relativ zu einem aus Standardinjektionen ermittelten genormten Retentionszeitverlauf ermittelt.

8.4. Einfache Synthesen von LHKW

Zahlreiche für die Aufgabenstellung interessante Verbindungen sind kommerziell weder in Reinform noch in Lösung erhältlich, darunter beispielsweise Bromiodmethane oder gemischthalogenierte Acetone. Diese Verbindungen mußten synthetisiert werden, wobei von den Anforderungen der Aufgabenstellung her die möglichst einfache Herstellung möglichst vieler Verbindungen einer Darstellung in Reinform vorgezogen wurde. Teilweise wurde lediglich ein Gemisch von Produkten hergestellt. Die Identität der Verbindungen wurde durch EI-MS gesichert, auf eine absolute Quantifizierung wurde verzichtet.

8.4.1. Halogenierte Acetone

Im Rahmen einer Projektarbeit wurden verschiedene, käuflich nicht zu erwerbende halogenierte Acetone hergestellt. Dazu wurden Standardvor-

[1] *Retentionszeit* meint in dieser Arbeit immer die Bruttoretentionszeit nach IUPAC. Nettoretentionszeiten konnten nicht bestimmt werden, da die Voraussetzungen für eine einheitliche Bestimmung der Totzeit wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben nicht gegeben waren.

schriften zur säure- und zur basenkatalysierten Halogenierung von Ketonen verwendet [Hughes und Watson 1931, Scholl und Matthiopoulos 1896, Weygand und Schmied-Kowarzik 1949]. Erfolgreich verliefen die Darstellungen von Bromaceton, Iodaceton, 1,1-Bromchloraceton, 1,3-Bromnchloraceton, 1,1-Dibromaceton, 1,1,3,3-Tetrabromaceton, 1,3-Dibrom-1-chloraceton und 1,1,3-Tribromaceton.

8.4.2. Bromiodmethane

Bromiodmethan Bromiodmethan wurde aus Dibrommethan und Natriumiodid in Aceton erzeugt. Dazu wurden jeweils 1 mmol der Edukte in 20 ml Methanol gegeben und zur Alkalisierung etwa 1 mmol Natriummethanolat hinzugefügt. Nach Stehenlassen über Nacht ist im Headspace neben Dibrommethan ein weiterer Peak erkennbar, der sich laut Massenspektrogramm Bromiodmethan zuordnen läßt.

Dibromiodmethan, Bromdiiodmethan Die Darstellung von Dibromiodmethan bzw. Bromdiiodmethan aus Dibromchlormethan bzw. Bromdichlormethan via Finkelsteinreaktion lieferte keinen Erfolg: auch im Spurenbereich war keinerlei Bildung der gesuchten Substanzen zu erkennen.

Ein besseres Resultat wurde über eine Carben-Austauschreaktion nach [Dehmlow und Broda 1982] erzielt: jeweils 1 mmol $CHBr_3$ und CHI_3 wurden in 20 ml Hexan gegeben, wenig Tetraethylammoniumchlorid wurde zusammen mit 2 mmol NaOH in gereinigtem Wasser gelöst und zur unpolaren Phase hinzugefügt. Aus Haloformen entstehen in alkalischer Lösung Carbene. Nach den Untersuchungen von Dehmlow und Broda gehen die Carbene in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze rasche Austauschreaktionen ein, die zur Bildung gemischthalogenierter Verbindungen führen. Die Autoren verwendeten für ihre Untersuchung das für die Phasentransferkatalyse klassische Lösungsmittel Dichlormethan, das hier jedoch wegen der nachteiligen Effekte in der ECD-Chromatographie durch das leichtflüchtige Hexan ersetzt wurde. Nach Rühren des Ansatzes über Nacht ergibt das Chromatogramm der unpolaren Phase neben Peaks für die zwei Edukte auch kleine Signale für die entsprechenden Dihalogenmethane, Bromiodmethan und zwei Peaks, die von ihren Retentionszeiten her plausibel

$CHBr_2I$ und $CHBrI_2$ zugeordnet werden können. Die erneute Analyse des Ansatzes nach Rühren über mehrere Tage ergab, daß Iodoform fast völlig verschwunden ist, dafür die Signale für Brommethan, Iodmethan, Dibrommethan, Diiodmethan, Bromiodmethan und den beiden neuen Substanzen angewachsen sind. Die Identität der beiden Verbindungen wurde nicht über eine MS-Untersuchung bestätigt, so daß die Zuordnung zu den beiden Brom-Iod-Haloformen eine Arbeitshypothese bleibt.

8.4.3. Halogencyane

Chlorcyan und Bromcyan konnten erfolgreich durch Umsetzung von KCN mit elektrophilen Halogenspezies (N-Bromsuccinimid bzw. NaOCl) in Methanol dargestellt werden, das mit $AlBr_3$ bzw. mit $AlCl_3$ versetzt wurde (Warnung: es entsteht in geringen Mengen auch Blausäure). Die Identität der Produkte wurde im MS bestätigt. Ein Versuch zur Herstellung Iodcyan mit CI_4 in Methanol lieferte kein verwertbares Resultat.

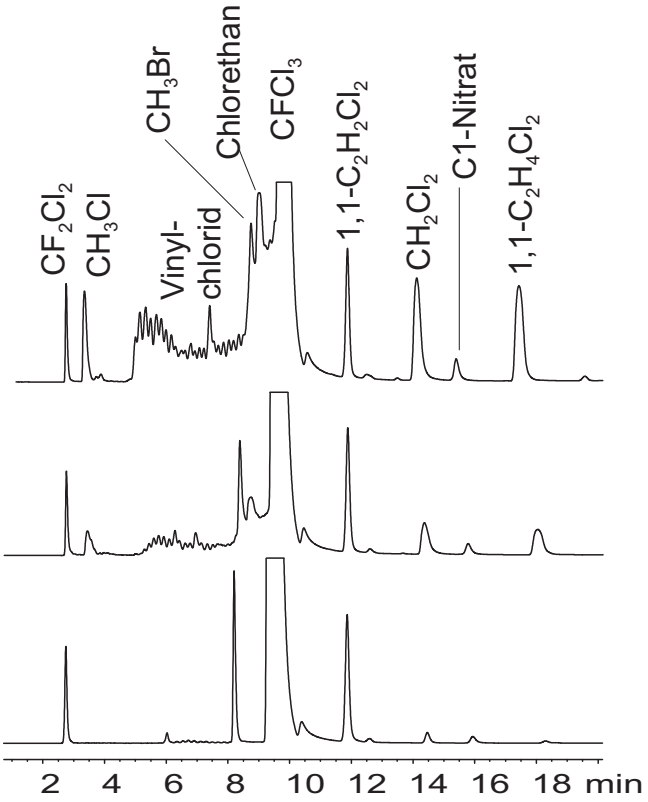


Abbildung 8.2.: HRGC(DB624)-ECD mit O-gedoptem Make-Up-Gas. Unten: keine Dotierung; Mitte: Dotierung mit 50 kPa Vordruck auf Restriktorkapillare; Oben: Dotierung mit 90 kPa Vordruck auf Restriktorkapillare

9. Quantifizierung

Zur Quantifizierung wurden ausschließlich per ECD ohne Sauerstoffdotierung gemessene Proben herangezogen. Die an anderen Detektoren aufgenommenen Chromatogramme dienen nur der Zuordnung.

9.1. Direktaufgabe von Gasen und Lösungen

Da die Proben generell in Form adsorbierter Stoffe in Probenahmeröhrchen vorliegen, stellt sich die Frage, wie Standardsubstanzen für eine korrekte Quantifizierung in den Gaschromatographen einzubringen sind. Gewöhnlich liefert die Methode der Kalibrierung, die der Probenahme am ähnlichsten ist, die richtigsten Resultate. Zwei Methoden sind denkbar, um Standardverbindungen auf die Adsorbentien in den Probenahmeröhrchen zu bringen: der Auftrag von Lösungsmittelgemischen oder die Verwendung von Gasgemischen in Form einer Standardatmosphäre. Beide Verfahren haben bezogen auf die vorliegende Fragestellung gravierende Nachteile und kamen daher nicht zur Anwendung. Der Auftrag von Lösungsmittelgemischen, der in vorhergehenden Arbeiten zur Quantifizierung herangezogen wurde [Kirschmer 1983, Fischer 1999, Luxenhofer 1994], führt zu einer großen Menge von Lösungsmittel auf dem Adsorbens, das vor der Injektion entfernt werden muß, da die Cold Trap des Thermoinjektionssystems verstopfen würde. Das Entfernen erfolgte in den zitierten Arbeiten durch Ausblasen mit Inertatmosphäre bei leicht erhöhter Temperatur. Dabei würden einige der in dieser Arbeit zu betrachteten Analyten in substanzieller Menge mit ausgeblasen werden. Die Dampfdrucke und Retentionseigenschaften der Analyten und der gängigen Lösungsmittel sind zu ähnlich für diese Vorgehensweise.

Bei Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis kommt noch hinzu, daß eine große Menge Lösungsmittel zunächst auf dem Adsorbens verbleibt, erst bei der Injektion unter hohem Desorptionsfluß und hoher Temperatur wieder

desorbiert und dabei die Chromatographie derart beeinflußt, daß eine sinnvolle Quantifizierung nicht mehr möglich ist - diesen Nachteil hatten die zitierten Arbeiten nicht in diesem Ausmaß, da hier nur Tenax TA als Adsorbens verwendet wurde.

Gegen die Kalibrierung mit Standardatmosphären sprechen Preis und technischer Aufwand.

9.2. Standard-Injektion über Thermodesorber

Da der verwendete Thermodesorber über ein Septum verfügt, wurden zunächst kleine Aliqote von Lösungsmittelgemischen (1 bis 5 μl) in der Cold Trapping-Phase des Injektionszyklus injiziert. Als Lösungsmittel wurde Methanol gewählt, da viele Standardansätze in Methanol kommerziell erhältlich sind und Methanollösungen aufgrund der geringeren Flüchtigkeit des Lösungsmittels etwas haltbarer sind als Ansätze mit Pentan oder Hexan. Zudem lassen sie sich auch für die Purge&Trap-Analytik verwenden. Anstatt einer Adsorbenskartusche wurde ein Leerrohr verwendet. Die Desorptionsdauer wurde für Standardinjektionen auf 5 min eingestellt, der Fluß auf 100 ml/min. Die Injektion des Standardgemisches erfolgte, sobald die Cold Trap die Betriebstemperatur erreicht hatte. Auf diese Weise wurde das Injektionssystem verwendet wie ein Splitless-Injektor, bei dem die Nachteile eines großen Totvolumens und eines relativ hohen Druckabfalls über eine nachgeschaltete Kryofokussierung ausgeglichen wurden.

Neben dem ab Injektionsvolumina von 1,5 μl stark steigenden Risiko der Cold Trap-Verstopfung ergaben sich bei dieser Vorgehensweise einige chromatographisch nachteilige Effekte. Bei der Cool-On-Column Injektion bewirkt die Verwendung von Lösungsmittel eine wünschenswerte Verengung der chromatographischen Banden, indem das am Säulenanfang kondensierende Lösungsmittel die nachfolgenden Analyten abfängt. In der ATD-Technik ist die Injektionsgeschwindigkeit sehr viel geringer, da die ausgefrorenen Substanzen zunächst in die Gasphase übergehen müssen, um vom Trägergasstrom mitgerissen zu werden. Es muß davon ausgegangen werden, daß die Verteilung von Lösungsmittel und Substanzen in der Cold

Trap inhomogen und wenig reproduzierbar ist. Bei einer relativ langen Aufheizdauer von etwa 2 min – bei dem verwendeten Thermodesorber eine fest eingestellte Dauer – sind die Banden von Beginn an sehr viel unschärfer als bei einer Split/Splitless oder gar einer On-Column-Injektion. Das anschließende Auskondensieren von Lösungsmittel in der analytischen Kapillare ist hier sogar von großem Nachteil, da zwar nachfolgende Analyten abgefangen werden, jedoch zuvor aus der Cold Trap gelangte Analyten ihren Weg durch die Kapillare fortsetzen. Auf diese Weise kommt es vor allem im vorderen Bereich des chromatographischen Fensters zu Peakspaltungen oder Mehrfachsignalen für ein und dieselbe Substanz. Die durch die Auskondensation über den gesamten Desorptionszeitraum sehr breiten Lösungsmittelpeaks überlagern die Signale zahlreicher anderer Verbindungen. Neben diesen sehr nachteiligen Phänomenen muß eine starke Schwankung der Genauigkeit notiert werden, wobei die Schwankungsbreite für alle Substanzen eines Gemisches etwa gleich groß ist und die stärksten Abweichungen bei kleinen Signalen auftreten. Daraus läßt sich schließen, daß tendenziell weniger Lösung injiziert wurde als gemessen. Beobachtungen während der Injektion zeigten, daß durch den hohen Druck im Thermodesorber – der Trägergasfluß ist in dieser Phase über 30mal höher als der übliche Fluß – während der Cold Trapping-Phase die Lösung in den Kolben der Spritze zurückgeschlagen wurde und nur unvollständig injiziert werden konnte. Durch einen genügend großen Lösungsmittelpfropf als Sperrvolumen hinter der Standardlösung im Spritzenkolben kann dieser Effekt etwas abgemildert werden, aber er wird nicht verhindert, da im Augenblick der Injektion durch den starken Rückschlag bereits Lösung und Lösungsmittelpfropf vermengt werden. Außerdem wird durch das zusätzliche Einbringen von Lösungsmittel die Gefahr der Cold Trap-Verstopfung erhöht.

9.3. Standard-Injektion über On-Column

Injektionen von Standardlösungen wurden mit der Cool-On-Column-Methode durchgeführt und mit den Daten aus der Thermodesorber-Injektion verglichen. Es ergab sich eine zufriedenstellende Genauigkeit (Abweichung kleiner als 10% in den meisten Fällen). Die Kalibrierkurven der On-Column-Messungen verlaufen am oberen Rand des Schwan-

kungsbereichs der Thermodesorber-Injektionen. Es erscheint plausibel, die Abweichungen nach unten den oben beschriebenen nachteiligen Effekten der Thermodesorber-Injektion zuzuschreiben. Unter dieser Annahme stimmen On-Column-Messung und Thermodesorber-Injektion in der Richtigkeit tendenziell überein. Wegen der höheren Genauigkeit und der einfacheren Durchführung wurden daher On-Column-Messungen zur Bestimmung des Verhältnisses von Masse zu Signal herangezogen.

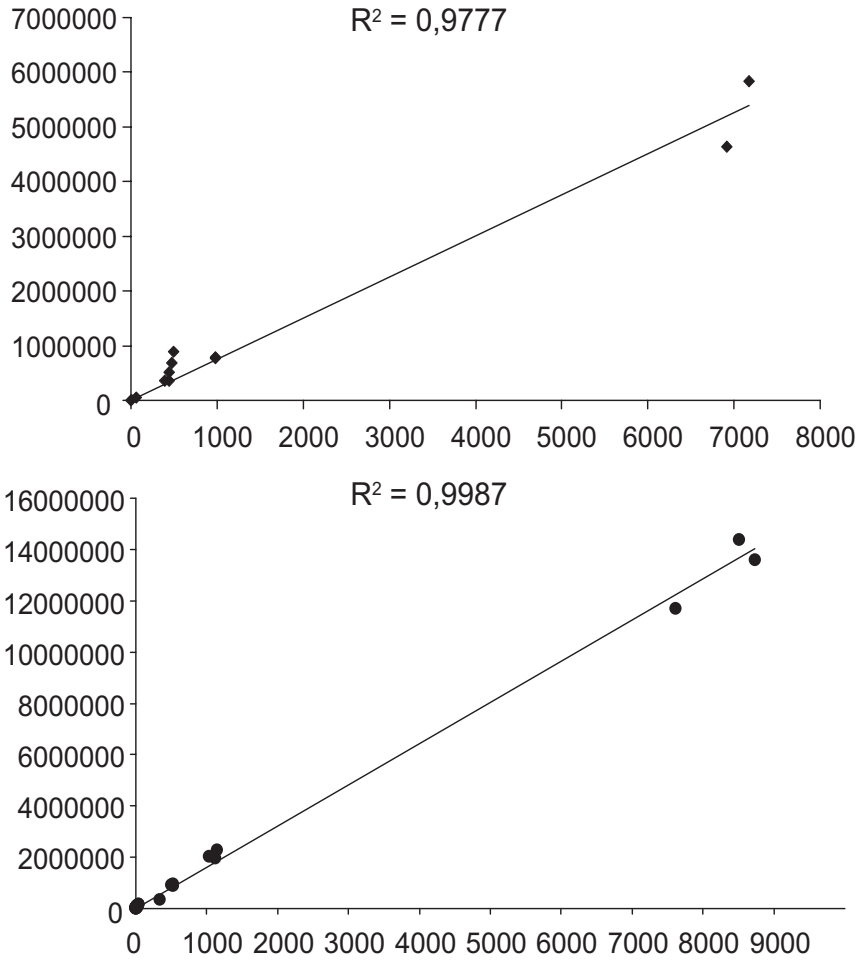


Abbildung 9.1.: Oben: Kalibriergerade $CHCl_3$-Standardlösungen injiziert über Septum in Thermodesorber, Unten: injiziert On-Column

9.4. Quantifizierung mit gasförmigen Substanzen

Einige Substanzen lagen nur als Gase in Druckgasdosen, andere sowohl in Druckgasdosen als auch in Lösung vor. Für folgende Substanzen wurde eine Kalibrierung aufgrund von Gasgemischen durchgeführt: SF_6, CF_3Cl, CF_3Br, R114, $CHFCl_2$, CF_2Cl_2. Die Gase wurden mit einer 10 μl-Spritze über ein Ventil mit Septum der Druckgasdose entnommen. Nach Entspannung auf Umgebungsdruck wurden die 10 μl-Aliquote in eine Gasmischflasche mit 2000 ml Innenvolumen injiziert.

Mit einer 500 μl-Spritze mit Ventil wurden verschiedene Aliquote der Gasmischflasche entnommen und mit geschlossenem Ventil zum On-Column-Injektor des Gaschromatographen überführt, der mit einem Widebore-Adapter und einem 530 mm-Retention Gap für die Verwendung mit der dickeren Spritzennadel angepaßt wurde. Der Spritzenkolben wurde hinabgedrückt, bis Widerstand zu spüren war. Die Injektion erfolgte schlagartig durch Öffnen des Spritzenventils, was zu scharfen Peaks im Chromatogramm führte.

9.5. Quantitative Bestimmung bei Purge&Trap

Für die quantitative Bestimmung bei den Purge&Trap-Untersuchungen von Seewasser und Algen wurden ebenfalls die On-Column-Kalibrierungen herangezogen, wobei zusätzlich zu den Fehlerquellen bei der Quantifizierung von Luftproben hier noch der Fehler durch unvollständiges Ausblasen insbesondere schwerer flüchtiger Verbindungen aus der wäßrigen Phase diskutiert werden muß. Sowohl bei den Untersuchungen von Meerwasser als auch bei den Algenexperimenten unterstützt der Salzgehalt des Wassers den Ausblasvorgang. Die in drei Abschnitten durchgeführten Messungen von Seewasser auf der Fahrt ANT XVI-1 zeigen, daß die Ausbeute ECD-aktiver Verbindungen mit der Ausblasdauer stark abnimmt, siehe auch Abbildung 7.8 in Abschnitt 7.2.3 auf S. 181. Die Wiederfindung kann nicht beliebig durch Verlängerung der Ausblasdauer und Erhöhung des Gasstroms gesteigert werden, da die Gefahr des Durchbruchs sehr leichtflüchtiger Verbindungen droht und sich Verunreinigungen aus dem Purge-Gas über Gebühr anreichern können. Die Bewertung der Proben auf der

Fahrt ANT XVI-1 hat ergeben, daß die Wiederfindungsrate unter den gegebenen Bedingungen und bei einem Purgevolumen von 2000 ml in der Regel über 80% lag, was für eine quantitative Untersuchung der Proben akzeptabel ist. Der Vergleich der erhaltenen Daten mit Literaturwerten bescheinigt der Vorgehensweise eine hohe Richtigkeit.

9.6. Diskussion des gesamten quantitativen Fehlers bei Probenahme und Messung

Für die Probenahme in Luft sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen:

- Fehler in der Volumenmessung bei der Luftprobenahme
- Fehler in der Messung für die Berechnung wichtiger meteorologischer Daten
- Durchbruch bei der Luftprobenahme

Um dem ersten Punkt entgegenzuwirken, wurden die internen Zähler der Personal Air Sampler geeicht und regelmäßig überprüft. Aus den Messungen wurde ein mittlerer Fehler ermittelt, der in die Größtfehlerabschätzung einging. Zur Messung meteorologischer Daten wurden die Bordinstrumente der Polarstern herangezogen. Die Ablesewerte wurden regelmäßig mit den Anzeigen eigener Instrumente verglichen. Der systematische Fehler durch die Meßinstrumente ist so gering, daß er für die Fehlerabschätzung keine Rolle spielt. Der Fehler durch Durchbrüche wurde über ein zweites, in Reihe geschaltetes Probenrohr kontrolliert.

Wenn On Column-Messungen zur Quantifizierung von ATD-Luftproben herangezogen werden, werden folgende Einflüsse nicht ausreichend berücksichtigt:

- Unvollständige oder destruktive Desorption
- Durchbruch durch Kühlfalle

Die irreversible oder destruktive Desorption fließt mit einer unbekannten Größenordnung in die Quantifizierung ein und kann insbesondere für polare oder thermisch weniger stabile Substanzen einen größeren Fehler be-

wirken. Dieser Punkt wird im Einzelfall bei der Diskussion der quantitativen Untersuchungsergebnisse erörtert. Die Parameter bei der Desorption wurden so gewählt, daß bei einer Nachinjektion nach einem störungsfrei durchlaufenen Injektionszyklus keine Artefakte mehr aus der Probenahmekartusche zu messen waren. Der Durchbruch durch die Kühlfalle wurde an anderer Stelle bereits diskutiert (7.1.5). Für Proben, bei denen eine PLOT-Kapillare als Falle verwendet wurde, kann ein Fehler ausgeschlossen werden. Für alle anderen Proben ist der Fehler stark abhängig von Konzentration und Polarität der Substanz und muß bei der Behandlung der quantitativen Probenergebnisse für den Einzelfall diskutiert werden.

9.7. Generische Quantifizierung

Für einige Verbindungen wurde keine Kalibrierung vorgenommen. Um dennoch einen relativen Vergleich in den Gehalten dieser Verbindungen in den Proben vornehmen zu können, wurde anhand der Daten von Verbindungen mit einem vergleichbaren Aufbau ein Responsefaktor abgeschätzt und eine generische Quantifizierung durchgeführt. Für Koelutionen wurde ebenfalls eine generische Quantifizierung durchgeführt: hier wurde einmalig an einer repräsentativen Probe am NCI-MS das Verhältnis der Markerfragmente für Cl, I, Br und Nitrate bestimmt. Dieses Verhältnis wurde zur Abschätzung der jeweiligen Anteile des Koeluten am Gesamtsignal herangezogen. Beispiel Chloroform und Iodethan auf der Supelco Vocol Kapillare: für marine Luftproben wurde hier ein Verhältnis von Chloroform zu Iodethan von 80:1 bestimmt, so daß 98,8% des Signals auf Chloroform kommen, die restlichen 1,2% auf Iodethan. Bei der Interpretation der Probenmuster muß beachtet werden, daß durch diese Vorgehensweise eine künstliche Korrelation der beiden Koeluten erzeugt wird.

10. Experimente zur Bildung halogenierter Verbindungen durch Algen

10.1. Beschreibung der Inkubationen

In Kapitel 4.3.1 wurde der Stand der Literatur hinsichtlich der Produktion ECD-aktiver Verbindungen durch Algen diskutiert. Aufgabenstellung dieser Arbeit war es unter anderem, den Kenntnisstand hinsichtlich der von Algen emittierten Verbindungsmuster zu erweitern. Dazu wurden Inkubationen mit einigen Algen durchgeführt. Folgende Exemplare wurden untersucht:

- *Gracilaria parvispora* Abbott,"Hawaiian Seaweed Ogo", DCL Inc., 628 Laumaka Street. Honolulu, Hawaii 968 19
- *Asparagopsis taxiformis*, gesammelt von Arbeitsgruppe Prof. Dr. Isabella A. Abbott, Universität von Hawaii am 15.4.2000 bei Hawaii
- *Macrocystis pyrifera*, großer Kelp, gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien
- *Gelidium robustum*, gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien
- *Zostera marina* (Seegras), gesammelt von Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter 19.8.2000 Monterey-Bay, Kalifornien

Bei *Zostera marina* handelt es sich nicht um eine Alge, sondern um eine höhere Pflanze. In den Untersuchungen wurde sie jedoch auf die gleiche Art und Weise behandelt. Es wird im Folgenden der Einfachheit halber allgemein zusammenfassend von den untersuchten *Algen* gesprochen, wobei *Zostera marina* ausdrücklich inbegriffen ist. Alle Algen wurden einige Tage bei 2°-7°C unter Dunkelheit und Luftabschluß nach Ulm transportiert, bevor sie im Labor für weitere Untersuchungen vorbereitet wurden.

Aufgrund dieser Bedingungen muß davon ausgegangen werden, daß einige Algen oder Teile der Algen abgestorben waren. Demzufolge repräsentieren die Untersuchungen in dieser Arbeit nicht unbedingt die Produkte lebendiger Algen, sondern wenigstens zum Teil die Produkte des chemischen Zerfalls oder des bakteriellen Abbaus. Es war daher auch nicht Ziel der Messungen, Freisetzungsraten zu bestimmen und auf globale Verhältnisse zu extrapolieren. Vielmehr sollte erforscht werden, welche Verbindungen grundsätzlich über natürliche Prozesse gebildet werden können und nach welchen Substanzmustern in Luft und Wasser Ausschau gehalten werden sollte, um Hinweise auf das Ausmaß der biogenen Beeinflussung der Probe zu bekommen.

Für die Untersuchungen mit Algen wurde hochreines, künstliches Meerwasser hergestellt. Dazu wurde Wasser aus Umkehrosmose verwendet, das zunächst zur Reinigung von organischen Substanzen über Aktivkohle gefiltert und anschließend über Hexan perforiert wurde. Das so gewonnene hochreine Wasser wurde mit künstlichem Meersalz für Aquarien im Mischungsverhältnis 1 kg auf 30 l versetzt. Anschließend wurde die Leitfähigkeit der Salzlösung überprüft und mit weiterem Meersalz auf 55 mS (25°C) eingestellt.

Die Algen wurden nach Ankunft im Labor zunächst zur Regenerierung für 24 h in ein Aquarium mit künstlichem Seewasser verbracht. Das handelsübliche Aquarium wurde auf 22°C gekühlt und gesteuert über eine Zeitschaltuhr von 7 bis 21 Uhr beleuchtet. Nach der Erholungsphase wurden die Algen in Schraubdeckelflaschen mit künstlichem Seewasser verbracht. Die Schraubdeckelflaschen wurden verschlossen und in ein Aquarium mit auf 17°C gekühltem Wasser gestellt. Um eine gewisse Bewegung des Wassers in den Gefäßen zu erreichen, wurden hantelförmige Magnetrührstäbe eingesetzt und regelmäßig eine leichte Bewegung durch Magnetrührer unter dem Aquarium provoziert. Als Vergleich wurden jeweils Kontrollansätze mit künstlichem Seewasser ohne Algen angefertigt.

Die Untersuchung auf gebildete leichtflüchtige ECD-aktive Verbindungen erfolgte per Purge&Trap. Die eingesetzte Methodik ist analog der bei Seewasser verwendeten, wobei das Algenwasser in Gegenwart der Algen ausgeblasen wurde.

10.2. Ergebnisse

10.2.1. Inkubation von Asparagopsis taxiformis

Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Gehalte nach 4 und 6 Wochen Inkubation in künstlichem Meerwasser jeweils in der Probe und in der Kontrolle [ng/l]:

Substanz	4 Wochen	Kontrolle	6 Wochen	Kontrolle
Trichlorfluormethan	0,08±0,01	0,12±0,01	-	1,23±0,05
F113	2,46±0,02	1,93±0,02	0,57±0,02	2,83±0,02
Iodmethan	1,45±0,08	0,69±0,01	0,35±0,02	1,08±0,04
Dichlormethan	1,32±0,04	0,53±0,02	10,2±0,3	7,0±0,2
Chloracetaldehyd	0,39±0,05	-	28,9±3,4	0,16±0,02
2-Chlorbutan	4,62±0,2	2,06±0,1	44,2±1,7	0,55±0,02
Chloroform ‡	11,1±0,3	0,6±0,01	1,3±0,1	5,04±0,14
Iodethan ‡	0,9±0,05	-	0,1±0,01	-
Bromchlormethan	0,45±0,01	0,001±0,001	0,14±0,01	0,01±0,003
1,1,1-Trichlorethan	0,06±0,002	0,35±0,01	0,01±0,0002	0,45±0,01
Tetrachlormethan	0,04±0,002	0,10±0,005	0,02±0,0007	0,40±0,02
2-Iodpropan	1,76±0,10	0,003±0,0002	0,46±0,03	0,02±0,001
Trichloracetonitril	0,13±0,02	-	0,49±0,07	0,01±0,001
2-Brombutan	3,49±0,52	-	83,8±13	-
Trichlorethen	0,01±0,0003	0,033±0,001	0,001±0,0001	0,12±0,004
1,2-Dichlorpropan	342,7±12,8	0,41±0,02	31,0±1,2	0,32±0,01
Chloraceton	14,8±0,4	0,15±0,01	47,1±1,4	0,37±0,01
tert. Butyliodid	14,4±1,8	0,03±0,01	85,8±10,6	0,02±0,003
1,1-Dichlor-1-propen ≀	208±57	1,4±0,4	-	-
Chloracetonitril	1,54±0,08	0,03±0,01	2,84±0,14	0,01±0,0005
Bromdichlormethan	0,29±0,01	0,01±0,0002	0,04±0,01	0,03±0,001
Dibrommethan ‡	1,89±0,06	0,002±0,0006	0,82±0,03	0,01±0,001
1-Iodpropan ‡	16,1±0,8	0,02±0,0008	7,0±20,33	0,06±0,003
1-Brom-2,2-dimethylpropan	2,66±0,15	0,08±0,004	-	0,03±0,002
Dichloracetonitril	0,005±0,0007	0,01±0,001	0,001±0,0002	-
1,1-Dibromethan	0,95±0,03	0,09±0,003	0,59±0,02	0,09±0,002
1-Iod-2-methylpropan ≀	0,10±0,02	0,01±0,002	0,03±0,01	0,03±0,01
Tetrachlorethen	0,02±0,0005	0,10±0,003	0,01±0,0005	0,05±0,002
1-Iodbutan	0,12±0,01	0,04±0,002	0,04±0,003	0,03±0,003
Bromiodmethan ≀	0,07±0,01	-	0,13±0,03	0,02±0,01
Dibromacetaldehyd ≀	0,25±0,07	0,05±0,01	0,09±0,02	0,06±0,02
1,1,1-Trichloraceton	0,09±0,02	0,10±0,02	0,02±0,004	0,09±0,02
2-Iod-3-methylbutan ≀	0,02±0,01	-	0,03±0,01	0,03±0,01
1-Iod-2-methylbutan ≀	0,12±0,03	-	0,08±0,02	0,01±0,004
Bromoform	3,03±0,01	0,28±0,01	1,9±0,3	0,12±0,003
1,3-Dibrompropan ≀	1,1±0,1	0,18±0,05	0,82±0,12	-
1,1,2,2-Tetrabromethan ≀	4,89±1,35	-	4,48±1,23	0,003±0,001

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution

Da nach dem Ausblasen nur eine Probe vorlag, konnten keine weiteren Messungen auf anderen Kapillaren oder im MS unternommen werden, so daß keine klare Aussage über das Verhältnis der Koelutionen bei der *Asparagopsis taxiformis* vorliegt. Über Messungen mit *Gelidium* und Kelp wurden entsprechend 9.7 über NCI-MS-Untersuchungen Verhältnisse koeluierender Verbindungen bestimmt und hier als grobe Abschätzung übernommen. Folgende Verbindungen stammen eindeutig aus einem Hintergrundeintrag durch Laborluft oder Wasser:
Trichlorfluormethan, F-113, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichloraceton.

Folgende Verbindungen weisen sowohl nach 4 Wochen als auch nach 6 Wochen einen deutlich höheren Gehalt als die Kontrolle auf und stammen demnach eindeutig aus dem Algenstoffwechsel oder Zerfallsreaktionen:
Dichlormethan, Chloracetaldehyd, 2-Chlorbutan, Bromchlormethan, 2-Iodpropan, Trichloracetonitril, 2-Brombutan, 1,2-Dichlorpropan, Chloraceton, tert. Butyliodid, Chloracetonitril, 1,1-Dibromethan, Bromiodmethan, Dibromacetaldehyd und 1,3-Dibromethan. Besonders prominent sind die Peaks für Dibrommethan, Bromoform und 1,1,2,2-Tetrabromethan.

Einige Verbindungen zeigen einen hohen Anfangswert, der allerdings in den anschließenden 2 Wochen nicht neu aufgebaut wird und in etwa gleich hoch oder niedriger ausfällt als die Kontrolle, darunter: Iodmethan, Chloroform und Bromdichlormethan. Mögliche Erklärungen für dieses Verhalten sind ein Einschleppen dieser Verbindungen durch das an der Alge haftende Seewasser oder eine Umstellung des Algenstoffwechsels. In der Kontrolle ist ein deutlicher Anstieg von Dichlormethan und Chloroform zu verzeichnen, während alle anderen Werte weitgehend stabil bleiben. Denkbare Ursachen dieses Anstiegs sind die bakterielle Bildung oder die Eindiffusion der Substanzen über den Kunststoffverschluß der Schraubdeckelflasche aus dem umgebenden Leitungswasser, es ist aber unklar, warum dieser Anstieg nicht auch in der Probe erfolgte. Grundsätzlich ist zu bemerken, daß die chlorierten Lösungsmittel aus dem Hintergrundeintrag in der Kontrolle gegenüber der Probe eher höher konzentriert als gleich hoch sind. Dies könnte ein Hinweis auf die Konsumierung dieser Stoffe durch die Probe sein.

Es existieren bereits einige Studien in der Literatur zu *Asparagopsis ta-*

xiformis und dem Vorstadium der Alge, *Falkenbergia hillebrandii*. Eine Bildung von Trichlorethen und Tetrachlorethen wie von Abrahamsson et al. bei *Falkenbergia* gemessen [Abrahamsson et al. 1995a], konnte hier nicht festgestellt werden. Die Bildung bromierter Methane und halogenierter Acetone ist bereits aus der Untersuchung von Extrakten bekannt [Fenical 1974, Burreson und Moore 1975]. Neu ist die Erkenntnis, daß *A. taxiformis* auch halogenierte Aldehyde und Nitrile, Dichlormethan sowie bromierte und iodierte C2- und C3-Verbindungen an die Umgebung abgeben kann.

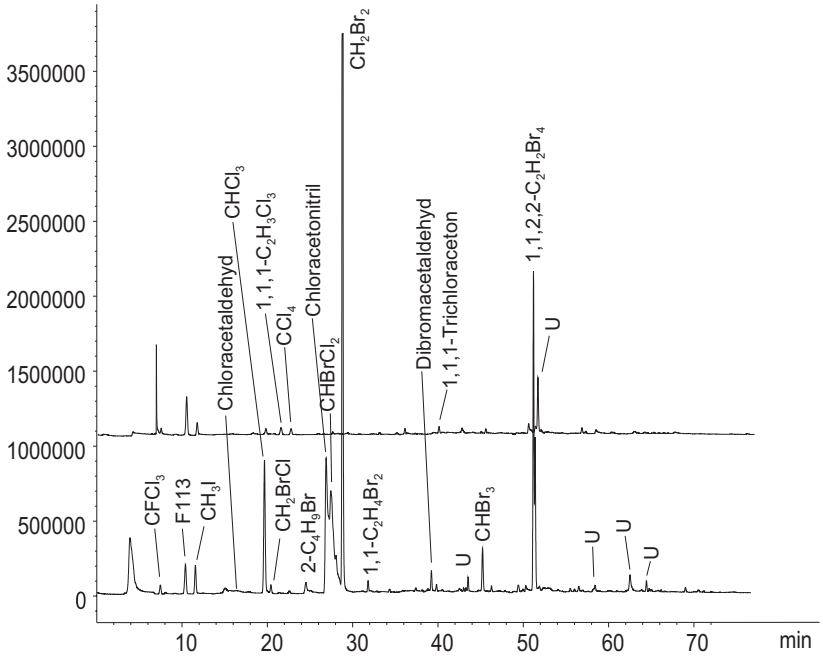


Abbildung 10.1.: Untersuchung von *A. taxiformis*: oben Kontrollansatz, unten Ansatz mit Alge nach 4 Wochen Inkubation; HRGC(Vocol)-ECD

10.2.2. Inkubation von Gelidium robustum

Die Rotalge wurde zusammen mit dem Kelp und *Zostera marina* untersucht. Es wurden zwei parallele Ansätze angefertigt. Nach 15 Tagen Inkubationszeit in künstlichem Meerwasser wurden Messungen am GC-ECD und am GC-NCI-MS durchgeführt.

Gemessene Gehalte nach 15 Tagen Inkubation jeweils in Probe und Kontrolle: aufgeführt sind die Gehalte bekannter Verbindungen, die sich gegenüber der Kontrolle maßgeblich abheben, sowie einige interessante Markersubstanzen [ng/l]:

Substanz	Probe	Kontrolle	Qualität der Zuordnung
Trichlormethan ‡	5,51	4,06	eindeutig
1,1,1-Trichlorethan	0,47	0,26	eindeutig
Tetrachlormethan	0,34	0,80	eindeutig
Dibrommethan ‡	5,01	1,55	eindeutig
Tetrachlorethen	0,46	0,21	eindeutig
1,1,1-Trichloraceton	1,61	0,06	eindeutig
1,4-Bromchlorbenzol ≀	174,14	0,41	eindeutig
2-Chlorpropan	2354,20	13,55	sicher
Iodmethan	0,32	0,01	sicher
Dichlormethan	38,69	9,67	sicher
Iodethan ‡	0,46	0,02	sicher
Dichloracetaldehyd ≀	0,14	-	sicher
1,2-Dichlorethan	10,29	0,34	sicher
2-Iodpropan	31,65	0,03	sicher
Trichlorethen	0,12	0,21	sicher
Chloracetonitril ‡	0,05	0,10	sicher
Bromdichlormethan ‡	-	0,53	sicher
1-Iodpropan ‡	22,50	0,13	sicher
Dichloracetonitril	0,38	0,01	sicher
1-Iod-2-methylpropan ≀	0,02	0,01	sicher
1-Iod-2-methylbutan ≀ ‡	1,08	0,01	sicher
Vinylchlorid	895,85	-	unsicher
Brommethan	35,51	-	unsicher
Bromethan	0,48	0,03	unsicher
C1-Nitrat	4,56	0,03	unsicher
C2-Nitrat	1,52	0,21	unsicher
1-Brom-1-chlorethan ≀	0,08	-	unsicher
2-Brombutan ‡ †	22,43	0,01	unsicher
2C3-Nitrat ‡ †	3,86	0,08	unsicher
1,1-Dichlorpropan ≀ ‡ †	2,75	0,01	unsicher
Chloraceton	3,87	0,74	unsicher
1,1-Dibromethan	15,39	0,61	unsicher
Bromtrichlormethan ‡	0,14	0,07	unsicher

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution ‡† = dreifache Koelution

Substanz	Probe	Kontrolle	Qualität der Zuordnung
Bromethanol ≀ ‡	0,20	0,08	unsicher
2C4-Nitrat	8,97	0,19	unsicher
2-Iodbutan ≀	0,04	0,002	unsicher
Trichlornitromethan ‡	0,64	0,03	unsicher
1,1,2-Trichlorethan ‡	1,75	0,09	unsicher
1,2-Dichlorprop-(1)-en II ≀	66,97	4,88	unsicher
Bromacetonitril	0,57	0,05	unsicher
Dibromchlormethan	0,09	0,43	unsicher
1-Iodbutan	0,48	0,16	unsicher
2M3C4-Nitrat ≀	169,01	0,08	unsicher
2-Iodethanol ≀ ‡	0,13	0,02	unsicher
1,2,3-Trichlorpropen I ≀ ‡	3,36	0,14	unsicher
1,3-Bromchlorpropan ‡	0,57	0,24	unsicher
2,2-Bromnitropropan	0,63	0,03	unsicher
Tribrommethan	0,005	2,74	unsicher
trans-1,4-Dichlorbut-(2)-en I ≀	9,33	0,22	unsicher
1,4-Dichlorbutan ≀	10,23	-	unsicher
1,1,2,2-Tetrachlorethan	2,24	0,12	unsicher
Tetraiodmethan ≀ ‡	0,96	0,03	unsicher
Brombenzol ≀ ‡	9,63	0,26	unsicher
Dibromacetonitril	2,35	0,09	unsicher
Iodoacetonitril ≀	0,31	-	unsicher
1,3-Dibrompropan ≀	9,09	0,09	unsicher
Pentachlorethan ≀ ‡ †	0,89	0,44	unsicher
1,1,3-Trichloraceton ≀ ‡ †	0,36	0,004	unsicher
Bromcyclohexan ≀ ‡ †	8,94	0,09	unsicher
1,3-Dichlorbenzol ‡	8,60	-	unsicher
1-Iodhexan ≀ ‡	0,05	-	unsicher
1,4-Dichlorbenzol	2,22	0,24	unsicher
1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan	0,07	0,02	unsicher
1,1,3,3-Tetrachloraceton ≀ ‡	3,06	0,27	unsicher
Tribromacetonitril ≀ ‡	0,61	0,01	unsicher
Dibromiodmethan ≀	0,01	0,001	unsicher
Iodbenzol ≀ ‡ †	0,52	0,001	unsicher
1,2-Diiodethan ≀ ‡ †	1,04	0,01	unsicher
1,3,1-Dibromchloraceton ≀ ‡ †	0,17	0,01	unsicher
1,1,1,3-Tetrachloraceton ≀ ‡	2,13	0,01	unsicher
Hexachlorethan ≀ ‡	4,27	0,03	unsicher
Bromdiiodmethan ≀ ‡	1,50	0,01	unsicher
Hexachlorbutadien ≀ ‡	1,50	0,10	unsicher

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution ‡† = dreifache Koelution

Bei der Betrachtung des Chromatogramms (Abbildung 10.3) fällt zunächst ein großer Hügel zwischen 55 min und 70 min ins Auge, der von einigen größeren Peaks begleitet wird. Die Natur dieses Hügels ist unbekannt und die im NCI-MS im Scan-Modus aufgenommene Parallelprobe (Abbildung 10.2) gibt keinen näheren Aufschluß: hier ist zwar eine Erhebung der Grundlinie bemerkbar, sie fällt jedoch weit geringer aus als das Signal im ECD. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich hier um schwefelhaltige Verbindungen handelt: Störungen durch Schwefel sind aus der Analytik mittelflüchtiger Verbindungen bekannt [Dörrler und Ballschmiter 1999].

Der Vergleich mit der Kontrolle zeigt Gemeinsamkeiten in Signalen aus der Hintergrundbelastung mit chlorierten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan, Chloroform oder 1,1,1-Trichlorethan. Zusätzlich zeigt die Algenprobe zahlreiche weitere, teils sehr intensive Signale. Die meisten Verbindungen sind unbekannt, und auch die Untersuchung per NCI-MS bringt wenig zusätzliche Hinweise. Wie schon zuvor bei *A. taxiformis* ist die Koelution von Dibrommethan und 1-Iodpropan einer der intensivsten Peaks, nur weisen die MS-Daten darauf hin, daß in diesem Fall offenbar das Iodalkan den größten Anteil am Signal stellt. Auch andere Iodalkane sind als Algenprodukte identifizierbar:
Iodmethan, 2-Iodpropan, 1-Iod-2-methylpropan, 1-Iod-2-methylbutan und mit einer unsicheren Zuordnung auch Iodbenzol sind erkennbar.

Iodethan, das mit Chloroform koeluiert, läßt sich im NCI-MS nicht identifizieren: dieses Element fehlt in der homologen Reihe. Im Gegensatz zur vorherigen Untersuchung spielen bei *G. robustum* bromierte Methane eher eine untergeordnete Rolle, so fehlt beispielsweise das sonst so intensive Bromoform.

Im Chromatogramm lassen sich zwei Peaks auch den Alkylnitraten C1 und C2 zuordnen und unterstützen damit die Diskussion einer möglichen biologischen Bildung dieser beiden Verbindungen (siehe hierzu auch Abschnitt 11). Die Zuordnung ist allerdings unsicher, da im NCI-MS auf der Massenspur 46 an dieser Stelle kein Signal zu finden ist (die Messung wurde im Scan-Modus durchgeführt, nicht über das NO_2-Ion mit 46 u, und ist daher nicht sehr empfindlich). Es sind auf der Vocol-Kapillare

keine ECD-aktiven Koelutionen zu C1- und C2-Nitrat bekannt.

Neben Iodmethan ist auch die Bildung von Brommethan bemerkenswert. Die Bildung von Chlormethan kann weder ausgeschlossen noch bestätigt werden, da im vorderen Bereich des Chromatogramms mehrere Verbindungen eng beieinander eluieren, die im Chromatogramm aus dem O-dotierten ECD überlappen und keine klare Zuordnung zulassen. Nach 9,3 min eluiert eine chlorhaltige Substanz. Die einzige bekannte Referenzverbindung für diese Retentionszeit ist 2-Chlorpropan. Wenn es sich tatsächlich um Chlorpropan handelt, das eine geringe Empfindlichkeit am ECD aufweist, wäre die durch die Alge freigesetzte Menge sehr groß. Im O-dotierten ECD ist jedoch kein solch hoher Signalanstieg zu verzeichnen wie er für 2-Chlorpropan zu erwarten wäre. Damit ist diese Zuordnung fragwürdig.

Als Gemeinsamkeit zu *A. taxiformis* kann die Bildung halogenierter Acetone und Nitrile identifiziert werden.

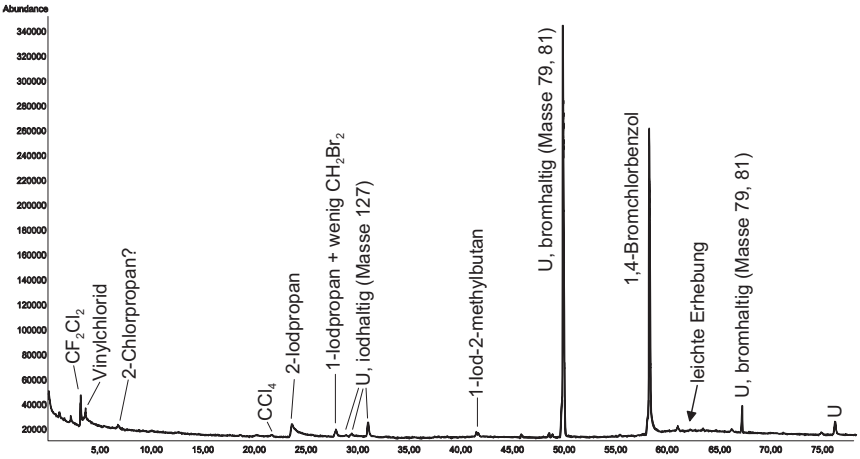


Abbildung 10.2.: HRGC(Vocol)-MS (NCI, Scan Massen 10 - 600), Untersuchung von *G. robustum* am NCI-MS nach 15 Tagen Inkubation

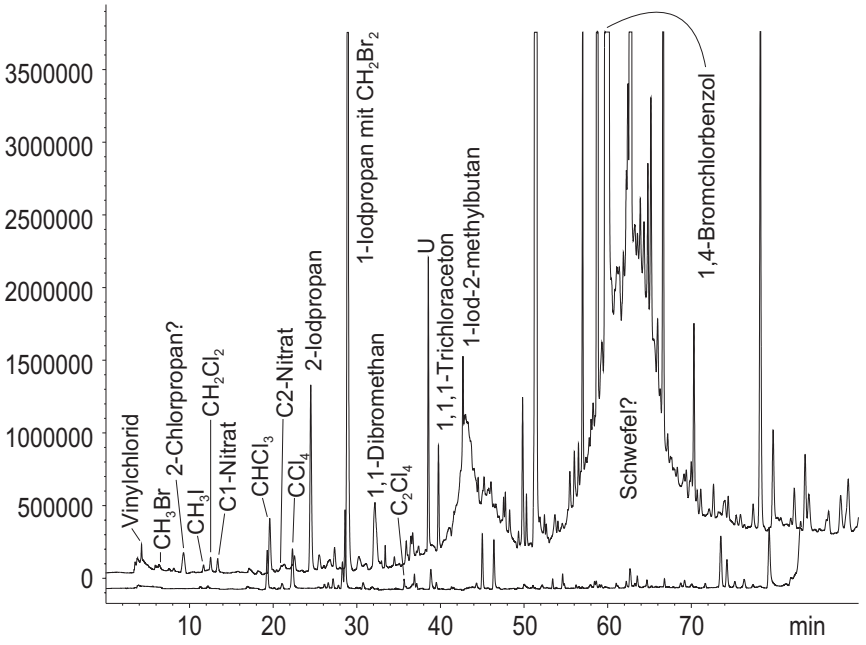


Abbildung 10.3.: HRGC(Vocol)-ECD, Untersuchung von *G. robustum*: unten Kontrollansatz, oben Ansatz mit Alge nach 15 Tagen Inkubation

10.2.3. Inkubation von Gracilaria parvispora ("Ogo")

Das vorliegende Exemplar von *Gracilaria parvispora* wurde über einen kalifornischen Delikatessenhandel bezogen: die auch unter der Bezeichnung *Ogo* bekannte Rotalge ist im Pazifik verbreitet und ist unter anderem in der hawaiianischen und japanischen Küche sehr beliebt.

Es wurde eine Paralleluntersuchung mit drei Ansätzen sowie einer Kontrolle ohne Alge durchgeführt. Ansatz 1 und 2 sowie die Kontrolle wurden nach 4 Tagen Inkubation per Purge&Trap und GC-ECD untersucht, der dritte Ansatz wurde zunächst nicht angetastet. In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen aufgeführt, bei denen in den Probenchromatogrammen ein deutlicher Anstieg gegenüber der Kontrolle zu verbuchen ist. Zum Vergleich ist zusätzlich Tetrachlorethen aufgeführt, das hier ein eindeutiger Blindwert ist. Angaben in ng/l bezogen auf die Konzentration im Wasser des Probengefäßes.

Substanz	Ansatz 1	Ansatz 2	Kontrolle
Iodmethan	0,65±0,04	0,56±0,04	0,15±0,03
CH_2Cl_2 ‡	420±63	242±36	5,46±0,16
CS_2 ‡≀	0,86±0,24	0,5±0,07	0,01±0,003
Chloracetaldehyd	60±7	18±2	1,4±0,1
Chloroform ‡	7,7±1,2	3,5±0,09	0,81±0,02
Iodethan ‡	0,65±0,1	0,29±0,01	0,07±0,003
Bromchlormethan	0,32±0,01	0,2±0,01	-
2-Brombutan	2591±389	2142±321	3,44±0,12
Chloracetonitril	0,02±0,001	0,02±0,001	-
Dibrommethan ‡	1,14±0,17	0,60±0,02	0,005±0,0007
1-Iodpropan ‡	9,7±1,5	5,11±0,24	0,006±0,0009
1-Brombutan ≀	38,9±5,8	3,3±0,7	0,14±0,02
Dichloracetonitril	0,003±0,0004	0,004±0,0006	-
2-Chlorethanol	1,2±0,3	0,12±0,03	-
1,1-Dichloraceton	0,03±0,005	0,002±0,0004	0,0004±0,0001
1,1-Dibromethan	0,14±0,02	0,29±0,04	0,02±0,0005
1-Iod-2-methylpropan	0,03±0,01	0,05±0,01	
Tetrachlorethen	0,15±0,005	0,16±0,01	0,15±0,004
Bromacetonitril	0,01±0,0005	0,10±0,004	0,0006±0,00002
1-Iodbutan	0,03±0,001	0,02±0,001	-
1,2-Dibromethan ‡	0,02±0,003	0,19±0,03	-
2,2-Dimethyliodpropan ‡≀	0,01±0,002	0,14±0,02	-
Bromiodmethan ‡≀	0,38±0,06	0,38±0,06	0,00±0,0002

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution ‡‡ = vierfache Koelution

Substanz	Ansatz 1	Ansatz 2	Kontrolle
Dibromacetaldehyd ‡≀	5,66±0,85	5,67±0,85	0,002±0,0006
Bromchloracetonitril ‡	6,04±1,05	-	-
1-Brom-1-chloraceton ‡≀	5,56±1,53	-	-
Dibromdichlormethan ‡≀	0,06±0,02	0,03±0,01	-
3-Iodpentan ‡≀	0,01±0,003	0,01±0,002	-
1,3-Bromchlorpropan	0,06±0,002	0,15±0,01	-
1-Iod-2-methylbutan ≀	0,04±0,01	0,04±0,01	-
1OH2C3-Nitrat ≀	2,1±0,6	0,82±0,2	0,02±0,002
Bromoform	0,72±0,11	0,68±0,1	0,18±0,01
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,14±0,01	0,09±0,01	0,004±0,0002
2OH1C3-Nitrat ‡‡≀	0,23±0,06	0,14±0,04	0,01±0,003
1,3-Dibromaceton ‡‡≀	0,01±0,003	0,01±0,002	0,0004±0,0004
2,3-Dibrombutan ‡‡≀	0,005±0,005	0,003±0,003	0,0002±0,0002
1,2,3-Trichlorpropan ‡‡≀	0,05±0,05	0,03±0,03	0,002±0,002
1,1,2-Trichlorbutan ≀	24±10	60±10	0,88±0,04
Brombenzol ≀	2,5±0,7	3,33±0,9	0,58±0,16
Dibromacetonitril	0,01±0,002	0,1±0,02	0,001±0,0002
Iodoacetonitril ≀	0,004±0,001	0,01±0,002	0,002±0,001
Dibromchloracetaldehyd ≀	0,003±0,002	0,004±0,002	-
Diiodmethan ‡≀	0,001±0,001	0,002±0,002	0,0001±0,0001
1,2-Dibrom-1-chlorethan ‡	0,0001±0,0001	0,0004±0,0001	-
1,4-Dibrombut(2)en ‡≀	0,02±0,01	0,02±0,01	-
1-Brom-2-butanon ‡≀	0,03±0,01	0,05±0,01	-
Dibromnitromethan ‡≀	0,12±0,03	0,07±0,02	0,01±0,001
1,3-Dibrompropan ‡≀	0,35±0,10	0,22±0,06	0,02±0,01
1,3-Dibrombutan ≀	4,98±0,75	2,09±0,31	-
1,4-Dichlorbenzol	59,1±1,75	21,59±0,64	0,50±0,01
1,1-Dibromaceton ≀	1,7±0,4	0,8±0,2	-
Bromal ≀	0,03±0,01	0,04±0,01	-
Iodbenzol ‡≀	0,03±0,01	0,02±0,01	-
1,2-Diiodethan ‡≀	0,05±0,02	0,04±0,01	-
1,3,1-Dibromchloraceton ‡≀	0,01±0,002	0,01±0,001	-
1,2,4-Trichlorbutan ‡≀	2,6±0,6	2,2±0,6	-
1,1,1,3-Tetrachloraceton ‡≀	0,02±0,01	0,02±0,01	-
Hexachlorethan ≀	0,1±0,02	0,1±0,02	0,01±0,001
2OH1C5-Nitrat ≀	5,3±1,4	2,1±0,6	-
Iodcyclohexan ≀	5,05±1,39	1,7±0,5	-
Tetrabrommethan ‡≀	0,06±0,02	0,02±0,01	-
1-Iodheptan ‡≀	0,27±0,05	0,14±0,04	-
1,4-Bromchlorbenzol ≀	0,5±0,14	0,31±0,09	0,02±0,004
1,4-Dibrompentan ≀	0,33±0,02	0,22±0,01	-
1,1,3-Tribromaceton ≀	0,04±0,01	0,07±0,01	-
1,4-Dibrombenzol	0,69±0,09	0,37±0,05	-

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution ‡‡ = vierfache Koelution

Die Chromatogramme zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen Proben und Kontrolle, siehe Abbildung 10.4. Die beiden Proben sind weitgehend deckungsgleich, es gibt aber eine Abweichung in einigen markanten Peaks, die auf sehr intensive Signale folgen und nur bei Ansatz 1 stark ausgeprägt sind, bei Ansatz 2 dagegen nahezu im Tailing der größeren Peaks untergehen. Eine Peakspaltung durch Überladung des Detektors im ersten Ansatz kann als Ursache für diese Beobachtung ausgeschlossen werden, da die Signale auch in der zweiten Probe zu sehen sind, wenngleich in sehr viel geringerer Intensität. Es muß davon ausgegangen werden, daß es sich bei diesen Satellitenpeaks um eigenständige Verbindungen handelt, die aus unbekannten Gründen in der einen Probe stärker vorkommen als in der anderen. Denkbar ist, daß es sich hier um Verfallsprodukte handelt und der Verfall in Ansatz 1 bereits ausgeprägter ist als in Ansatz 2.

Nach weiteren 7 Tagen Inkubationsdauer wurden alle drei Ansätze und die Kontrolle erneut per Purge&Trap und GC-ECD untersucht. Dabei haben sich einige Signale in den Ansätzen 1 und 2 verstärkt, andere sind geringer geworden. Das Chromatogramm des dritten Ansatzes bildet im groben einen Zusammenschnitt aus der ersten Untersuchung nach 4 Tagen Inkubationsdauer und der zweiten nach 12 Tagen. Daraus läßt sich ablesen, daß im ersten Untersuchungsschritt noch "ursprüngliche" Produkte der Alge aufgefangen wurden, während im zweiten Schritt die Zerfallsprodukte Einzug hielten. In Ansatz 3 sind beide gemeinsam enthalten. Eine weitere GC-ECD-Untersuchung wurde mit Ansatz 1 nach weiteren 2 Wochen vorgenommen. Zu diesem Zeitpunkt ist aus dem Probenbehältnis ein deutlich fauliger Geruch wahrnehmbar. In der Desorptionsphase des Thermodesorptionsinjektors war ein deutlicher Geruch nach H_2S hinter der Kühlfalle zu bemerken. Eine leichtflüchtige Substanz verstopfte beim ersten Injektionsversuch die Kühlfalle nach kurzer Desorptionsdauer, so daß das Chromatogramm erst nach kurzem Aufheizen der Kühlfalle in einem zweiten Injektionszyklus erfolgreich aufgezeichnet werden konnte. Hier sind die ECD-aktiven Verbindungen, die vermutlich aus dem Verfall der Alge herrühren, jetzt so intensiv, daß sie zum Teil den erfaßbaren Bereich des Detektors weit überschreiten. Die Steigerung der Intensität der mutmaßlichen Verfallsprodukte ist in Abbildung 10.5 dargestellt.

Für die Diskussion mutmaßlicher Produkte, die aus der Biosynthese der

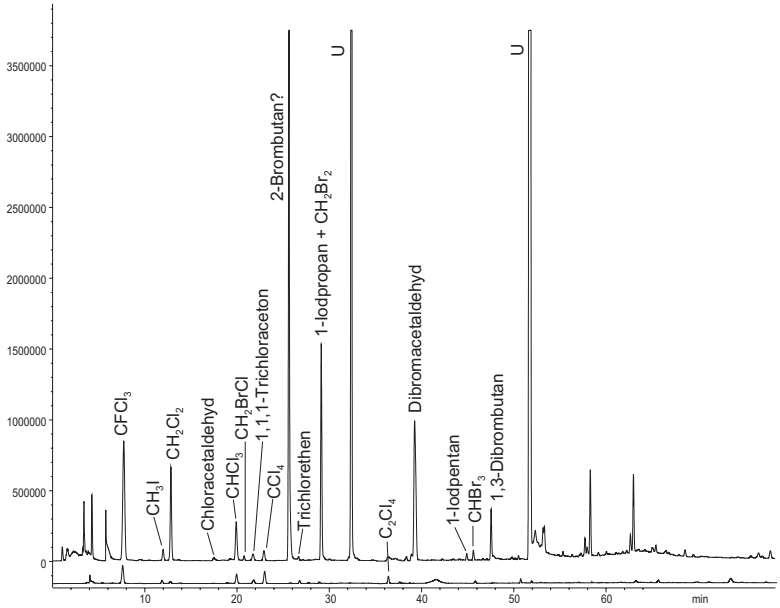


Abbildung 10.4.: HRGC(Vocol)-ECD), Inkubation von *G. parvispora* ("Ogo"): Produkte im Vergleich zur Kontrolle nach 4 Tagen. Oben: Probe, Unten: Kontrolle

Alge stammen, wird die erste Untersuchung von Ansatz 2 als bester Ausgangspunkt angesehen. Hiernach ist *G. parvispora* eindeutig *kein* Emitter für die chlorierten Lösungsmittel Tetrachlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen: alle sind in etwa von gleicher Intensität wie die Kontrolle. Dichlormethan und Trichlormethan sind dagegen gegenüber der Referenz deutlich erhöht: wenn hier keine Kontamination aus Lagerung oder Transport der Alge vorliegt, könnte es sich hier um authentische Produkte handeln.

Weiterhin ist *Ogo* ein Emitter von halogenierten Aldehyden, Dibromacetaldehyd ist hier von besonderer Intensität. Bezüglich bromierter Methane kann kein klares Urteil gefällt werden: Bromoform ist zwar in beiden Ansätzen gegenüber der Kontrolle erhöht, ist aber insgesamt von geringer Intensität. Ein Signal, bei dem es sich um Dibrommethan handeln könnte, ist recht intensiv. Dibrommethan koeluiert jedoch mit 1-Iodpropan, das ebenfalls ein Produkt der Alge sein könnte. Überraschend ist die Intensität eines Peaks zur Retentionszeit von 2-Brombutan, das bisher in der Literatur noch nicht als wichtiges Produkt von Algen aufgeführt wurde. 2-Brombutan stellt mit zwei weiteren, unbekannten Verbindungen die höchsten Signale der Probe, alle drei gehen über die Detektorkapazität hinaus.

Viele der aufgeführten Produkte sind bereits in der zweiten Messung kaum noch oder nicht mehr vorhanden. Die Signale der beiden unbekannten Verbindungen sind noch intensiver geworden. Eine leichte Erhebung der Grundlinie im hinteren Teil des Chromatogramms ist zu einem deutlichen Signalhügel angewachsen. Dichlormethan wird zunehmend von einem benachbarten Signal abgelöst, bei dem es sich um CS_2 handeln könnte. Bemerkenswert ist der drastische Anstieg des Signals Trichlormethan/Iodethan sowie der von Bromchlormethan, die entweder Abbauprodukte der Alge darstellen oder von unbekannten ECD-aktiven Substanzen überlagert werden. Die oben genannten Satellitenpeaks in Ansatz 1 sind zu starken Signalen angewachsen, die sich in vergleichbarer Form und Intensität auch bei den Untersuchungen von *Gelidium* und *Zostera marina* finden lassen, wo sie keinerlei Signal auf den für halogenierte Verbindungen charakteristischen Massenspuren im MS ergaben. Wahrscheinlich handelt es sich hier und bei dem großen Signalhügel im hinteren Teil der Chromatogramme um S-haltige Verbindungen bzw. S-Ketten oder -Ringe. Im Vergleich der Chromatogramme fällt noch auf, daß die Intensität der Signale für Dibrommethan/1-Iodpropan sowie für Tribrommethan in der zweiten Messung gegenüber der ersten stark abfällt, in der dritten hingegen wieder äußerst stark ansteigt. Eventuell sind hier durch den Verfall der Alge Speicherzellen aufgebrochen und haben ihren Inhalt an die Umgebung abgegeben. Dies wäre ebenfalls eine plausible Erklärung für den starken Anstieg bei Trichlormethan/Iodethan und Bromchlormethan.

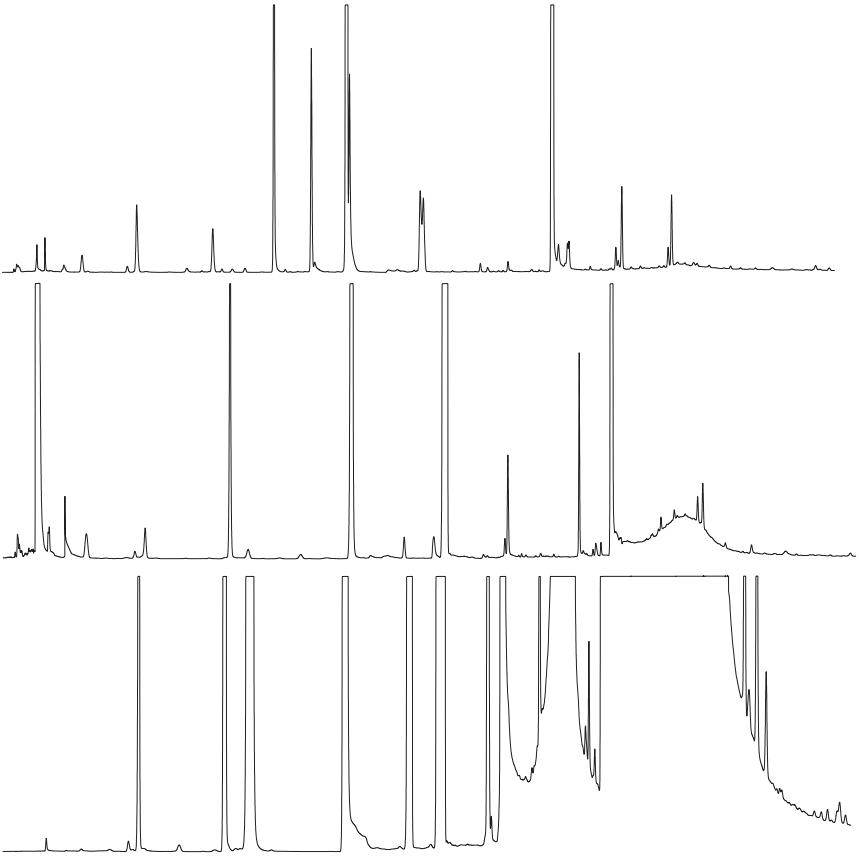


Abbildung 10.5.: HRGC(Vocol)-ECD), Zunahme ECD-aktiver Verfallsprodukte von *G. parvispora*. oben: nach 4 Tagen Inkubation, Mitte: nach 12 Tagen Inkubation, unten: nach 26 Tagen Inkubation

10.2.4. Inkubation von Macrocystis pyrifera (Kelp)

Macrocystis pyrifera, der große Kelp, wurde gemeinsam mit *Z. marina* und *G. robustum* untersucht. Es wurden drei Parallelproben angefertigt und nach 15 Tagen Inkubation per Purge&Trap auf Adsorbenskartuschen extrahiert. Die Probe für die GC-ECD-Injektion wurde bei Einbau in den Injektor zerstört, so daß hier kein ECD-Chromatogramm vorliegt. Es wurden Messungen am GC-MS mit NC-Ionisierung und elektronischer Ionisierung angefertigt (Abbildung 10.6 bis 10.8). Hier eine qualitative Darstellung der Resultate:

Substanz	Signalhöhe im MS
Trichlorfluormethan	mittlere Intensität
Iodmethan	mittlere Intensität
Dichlormethan	Spurenbereich
2-Brompropan	Ultraspurenbereich
Chloracetaldehyd	Spurenbereich
Trichlormethan	mittlere Intensität
Iodethan	mittlere Intensität
2-Brombutan	Ultraspurenbereich
1-Brompropan	Ultraspurenbereich
Bromchlormethan	Spurenbereich
1,1,1-Trichlorethan	Spurenbereich
Dichloracetaldehyd	Spurenbereich
Tetrachlormethan	mittlere Intensität
1,2-Dichlorethan	Spurenbereich
2-Iodpropan	sehr intensiv
Trichlorethen	Spurenbereich
Chloraceton	Spurenbereich
Chloracetonitril	Spurenbereich
Dibrommethan	sehr intensiv
1-Iodpropan	sehr intensiv, höchster Peak im MS
Dichloracetonitril	Spurenbereich
1-Iod-2-methylpropan	mittlere Intensität
Tetrachlorethen	Spurenbereich
2-Iodbutan	Spurenbereich
1-Iodbutan	mittlere Intensität
Dibromacetaldehyd	Spurenbereich
1,1,1-Trichloraceton	Spurenbereich

Substanz	Signalhöhe im MS
1-Iod-2-methylbutan	Spurenbereich
1,3-Dichloraceton	Spurenbereich
1-Iodpentan	sehr intensiv
Tribrommethan	Spurenbereich
1,4-Dichlorbutan	Spurenbereich
2,3-Dibrombutan	Ultraspurenbereich
1,1,2,2-Tetrabromethan	mittlere Intensität
1,3-Dichlorbenzol	Ultraspurenbereich
1,4-Dichlorbenzol	Ultraspurenbereich
Tetrabrommethan	Spurenbereich

Alkylnitrate wurden nur auf dem Niveau der Verunreinigungen aus dem Trägergas gefunden (Abbildung 10.9). Falls eine biologische Bildung dieser Verbindungen besteht dann nicht durch Kelp unter den gegebenen Bedingungen. Wie nach den in Abschnitt 4.3.1.2 zitierten Berichten aus der Literatur zu erwarten war, zählt Dibrommethan zu den intensivsten Produkten von Kelp. In diesem Zusammenhang überrascht es, daß Bromoform dagegen nur im Spurenbereich zu finden ist (Abbildung 10.7).

Neben Dibrommethan können auch einige monohalogenierte Alkane als sichere Produkte von *M. pyrifera* eingeordnet werden. Darunter gehören die Iodverbindungen und unter diesen insbesondere 1- und 2-Iodpropan sowie 1-Iodpentan zu den intensivsten Vertretern (Abbildung 10.8). Es wurde bereits von Manley et al. berichtet, daß Kelp zu den Brommethan-emittierenden Algen gehört [Manley et al. 1992]. Monoiodierte und monobromierte Alkane wurde von Gschwend et al. in Extrakten der Alge gefunden [Gschwend et al. 1985]. Nach den in der oberen Tabelle dargestellten Daten kann davon ausgegangen werden, daß Kelp diese Stoffe auch in großem Maß an die Umgebung abgibt.

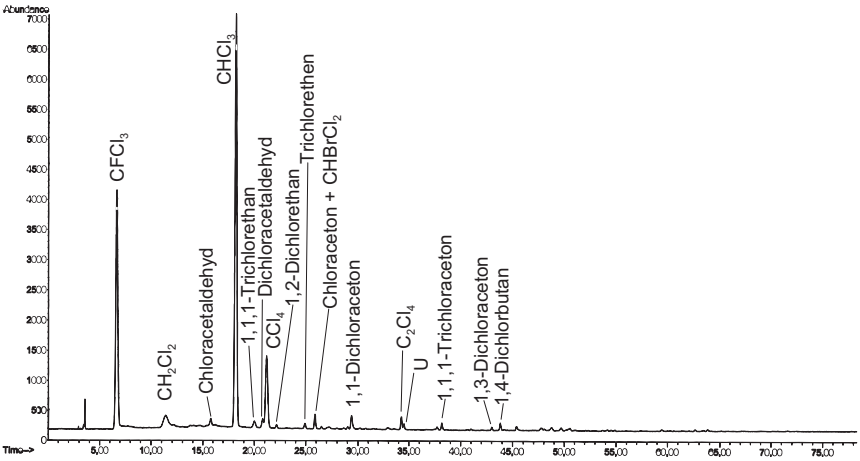


Abbildung 10.6.: HRGC(Vocol)-MS(NCI, SIM: 35 u = Cl^-), Untersuchung von *M. pyrifera* (Kelp) nach 15 Tagen Inkubation

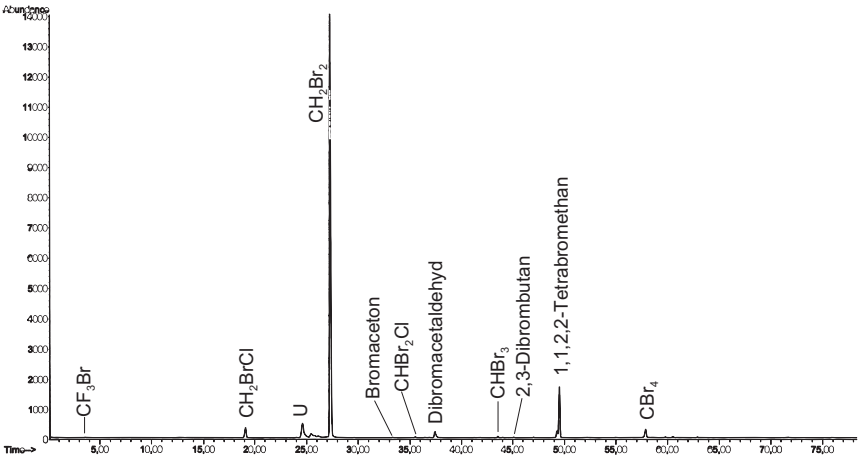


Abbildung 10.7.: HRGC(Vocol)-MS(NCI, SIM: 79 u = Br^-), Untersuchung von *M. pyrifera* (Kelp) nach 15 Tagen Inkubation

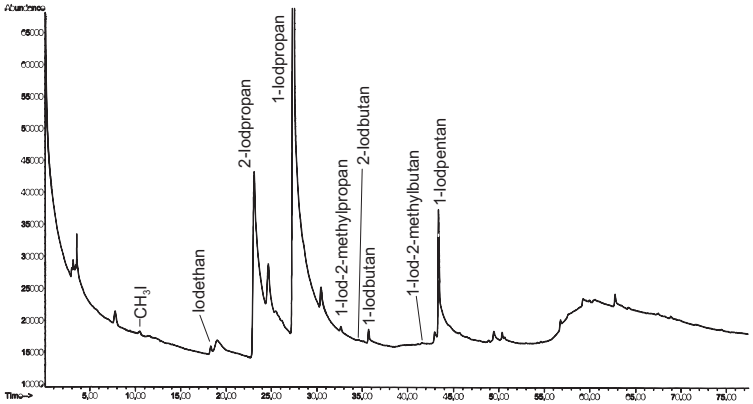


Abbildung 10.8.: HRGC(Vocol)-MS(NCI, SIM: 127 u = I^-), Untersuchung von *M. pyrifera* (Kelp) nach 15 Tagen Inkubation

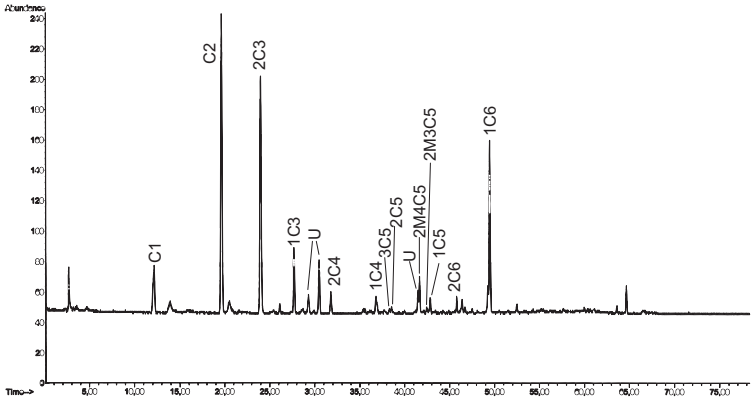


Abbildung 10.9.: HRGC(Vocol)-MS(NCI, SIM: 46 u = NO_2^-), Untersuchung von *M. pyrifera* (Kelp) nach 15 Tagen Inkubation

10.2.5. Inkubation von Zostera marina (Seegras)

Zostera marina wurde zusammen mit Kelp und *G. robustum* untersucht. Nach 15 Tagen Inkubation einer Parallelprobe in künstlichem Meerwasser wurden über Purge&Trap Adsorptionskartuschen belegt und Messungen über GC-ECD (Vocol) sowie über GC-NCI-MS (DB624, SIM auf 35, 46, 79, 127) durchgeführt. Gehalte der GC-ECD-Probe gegenüber der Kontrolle, aufgeführt sind Verbindungen, die in der Probe deutlich überwogen sowie einige interessante Markerverbindungen, bei denen es sich lt. Kontrolle um Blindwerte handelt [ng/l]:

Substanz	Probe	Kontrolle	Qualität der Zuordnung
Bromethan	10,19	-	eindeutig
Iodmethan	0,57	0,01	eindeutig
Dichlormethan	4,57	9,67	eindeutig (Blindwert)
C1-Nitrat	0,28	0,03	eindeutig
2-Brompropan	1,85	0,09	eindeutig
Chloracetaldehyd	30,88	17,85	eindeutig
Trichlormethan ‡	0,93	4,06	eindeutig (Blindwert)
Iodethan ‡	0,01	0,02	eindeutig (Blindwert)
C2-Nitrat	0,22	0,21	eindeutig (Blindwert)
Bromchlormethan	0,03	0,06	eindeutig (Blindwert)
1,1,1-Trichlorethan	0,07	0,26	eindeutig (Blindwert)
Dichloracetaldehyd ≀	0,01	-	eindeutig
Tetrachlormethan	0,07	0,80	eindeutig (Blindwert)
2-Iodpropan	0,30	0,03	eindeutig
Trichlorethen	0,02	0,21	eindeutig (Blindwert)
Chloraceton	0,88	1,48	eindeutig (Blindwert)
Bromdichlormethan	0,04	0,53	eindeutig (Blindwert)
Dibrommethan ‡	0,06	1,55	eindeutig (Blindwert)
1-Iodpropan ‡	0,04	0,13	eindeutig (Blindwert)
1-Brombutan ≀ ‡	0,22	1,93	eindeutig (Blindwert)
1C3-Nitrat	0,13	0,30	eindeutig (Blindwert)
Dichloracetonitril ‡	0,05	0,01	eindeutig
cis-1,3-Dichlorpropen ‡	0,06	0,04	eindeutig
1,1-Dichloraceton ‡	0,02	0,02	eindeutig
trans-1,2-Dibromethen ≀ ‡	0,002	0,001	eindeutig
Chloriodmethan ‡	0,02	0,003	eindeutig

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution n.a.= nicht auswertbar

Substanz	Probe	Kontrolle	Qualität der Zuordnung
2C4-Nitrat	6,17	0,19	eindeutig
trans-1,3-Dichlorpropen	33,09	0,01	eindeutig
2-Iodbutan ≀ ‡	0,13	0,002	eindeutig
1-Iod-2-methylpropan ≀ ‡	0,27	0,01	eindeutig
Bromaceton ≀	0,16	0,02	eindeutig
cis-1,2-Dibromethen ≀	0,38	0,04	eindeutig
Tetrachlorethen	0,18	0,21	eindeutig (Blindwert)
trans-1,2-Dichlorprop-(1)-en ≀	31,59	4,88	eindeutig
Bromacetonitril	0,27	0,05	eindeutig
1-Iodbutan	0,41	0,16	eindeutig
1-Brompentan ≀	36,83	4,67	eindeutig
2,2-Dimethyl-1-iodpropan ≀	0,16	0,005	eindeutig
1,1,1-Trichloraceton ‡	0,21	0,06	eindeutig
3C5-Nitrat ≀ ‡	1,62	0,46	eindeutig
1-Iod-2-methylbutan ≀	0,25	0,01	eindeutig
1OH2C3-Nitrat ≀	3,59	0,76	eindeutig
1,3-Dichloraceton ≀	0,12	0,03	eindeutig
Tribrommethan	n.a.	2,74	eindeutig
1,4-Dichlorbutan ≀	0,93	-	eindeutig
1,2-Dichlorisobutan ‡	37,42	9,31	sicher
1,1,2-Trichlorpropan ≀ ‡	16,16	4,65	sicher
Chlorbenzol ≀	147,07	2,88	sicher
1,1-Dichlorethan	2,44	0,37	unsicher
2-Chlorbutan	17,35	-	unsicher
cis-1,2-Dichlorethen ≀	16,20	-	unsicher
2-Brom-2-methylpropan	10,74	-	unsicher
1,2-Dichlorethan	5,05	0,34	unsicher
1-Brom-1-chlorethan ≀	0,15	-	unsicher
2-Brombutan ‡	21,28	0,01	unsicher - im MS geringer
2C3-Nitrat ‡	146,42	0,08	unsicher - im MS geringer
1,1-Dibromethan	11,48	0,61	unsicher
2M3C4-Nitrat ≀	78,76	0,08	unsicher
2-Iodethanol ≀ ‡	0,16	0,02	unsicher
cis-1,2,3-Trichlorpropen ≀ ‡	2,06	0,14	unsicher
1,3-Bromchlorpropan	13,99	0,24	unsicher
2,2-Bromnitropropan	0,77	0,03	unsicher
2M3C5-Nitrat ≀	1,21	0,08	unsicher
trans-1,4-Dichlorbut-(2)-en I ≀	6,18	0,22	unsicher

≀ = generische Quantifizierung ‡ = Koelution n.a.= nicht auswertbar

Das Chromatogramm (Abbildung 10.10) zeigt deutliche Gemeinsamkeiten mit dem des parallel untersuchten *G. robustum*, deutlich ins Auge fällt auch hier wieder ein Signalhügel im hinteren Teil des Chromatogramms, der von Schwefelverbindungen herrühren könnte. In der MS-Probe ist dieser Hügel zusammen mit den intensiven Signalen, die ihn umgeben, nicht zu sehen. Folglich handelt es sich hier nicht um halogenierte Verbindungen. Im Bereich um den großen Signalhügel und um einen weiteren, kleineren Hügel zwischen 40 und 50 min sind die ECD-Messungen von der Rotalge und dem Seegras nahezu deckungsgleich. Die Annahme liegt nahe, daß es sich hier um schwefelhaltige Verbindungen handelt, die aus Abbauprozessen stammen. Die große Zahl nichthalogenierter ECD-aktiver Verbindungen erschwert die Auswertung der ECD-Probe und den Vergleich zwischen ECD- und MS-Chromatogramm.

Die MS-Ionenspuren sind klarer interpretierbar, siehe Abbildung 10.11 bis 10.13: es sind deutlich homologe Reihen erkennbar, sowohl bei den bromierten und iodierten Verbindungen, als auch bei den Alkylnitraten. Es überwiegen vor allem die primären Halogenalkane und Alkylnitrate. Ein Vergleich zwischen der ECD-Probe und der im ECD aufgenommenen Kontrolle, der die Produktion dieser Verbindungen durch das Seegras belegen könnte, ist wegen der Probleme im ECD nur eingeschränkt möglich. Wie die obige Tabelle der Gehalte zeigt, ist jedoch bei einigen Brom- und Iodalkanen sowie bei C1-Nitrat die Konzentration im Probengefäß deutlich höher als in der Kontrolle. Dies kann als Hinweis auf die Produktion dieser Verbindungen durch Seegras gewertet werden.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der erhöhte Wert bei C1-Nitrat, bei dem mögliche biologische Quellen diskutiert werden, siehe hierzu auch die Literaturauswertung in Abschnitt 3.7.1 sowie die Ausführungen in Abschnitt 11. Die Verquickung des Vorkommens primärer Halogenalkane (insbesondere der Iodalkane) und Alkylnitrate läßt die Frage aufkommen, ob ein chemischer Zusammenhang in der Form einer gleichen Entstehungsweise oder in der Form der Entstehung des einen aus dem anderen besteht.

Zwischen der Messung am ECD und derjenigen am MS tritt an einer Stelle ein Widerspruch auf: das hohe ECD-Signal bei 25,4 min gehört der

Retentionszeit nach auf einer Vocol-Kapillare einer koeluierenden Gruppe von 2-Brombutan, 2C3-Nitrat, Bromacetaldehyd und 1,1-Dichlorpropan. Die letzten beiden Verbindungen können nach den MS-Daten, die auf der DB-624 Phase gewonnen wurden, ausgeschlossen werden. Die ersten beiden Verbindungen werden zwar im MS bestätigt, jedoch bei weitem nicht mit der im ECD gegebenen Signalintensität. Unter der Annahme daß die Parallelproben identisch sind, ist dies ein Hinweis auf eine weitere ECD-aktive Koelution, die kein Halogenatom und keine Nitrogruppe besitzt und somit bei der Messung auf spezifischen Ionenspuren im MS kein Signal ergibt. Bei der Rotalge *G. robustum*, die auf weiten Strecken des ECD-Chromatogramms ähnliche Störungen zeigt wie das Seegras, kommt dieser Peak nicht vor, sehr wohl aber bei *G. parvispora*.

Die klassischen chlorierten Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichlorethen und Tetrachlorethen sind auch hier geringer als die Kontrolle, so daß eine Produktion dieser Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden kann. Der Gehalt von Bromoform ist nicht auswertbar wegen des Signalhügels zwischen 40 und 50 min. Es kann aber mit Sicherheit gesagt werden, daß die Probe weniger enthält als die Kontrolle. Dibrommethan und Bromchlormethan sind in der Kontrolle ebenfalls höher, so daß sich festhalten läßt, daß *Z. marina* nicht zu den Produzenten bromierter Methane gehört.

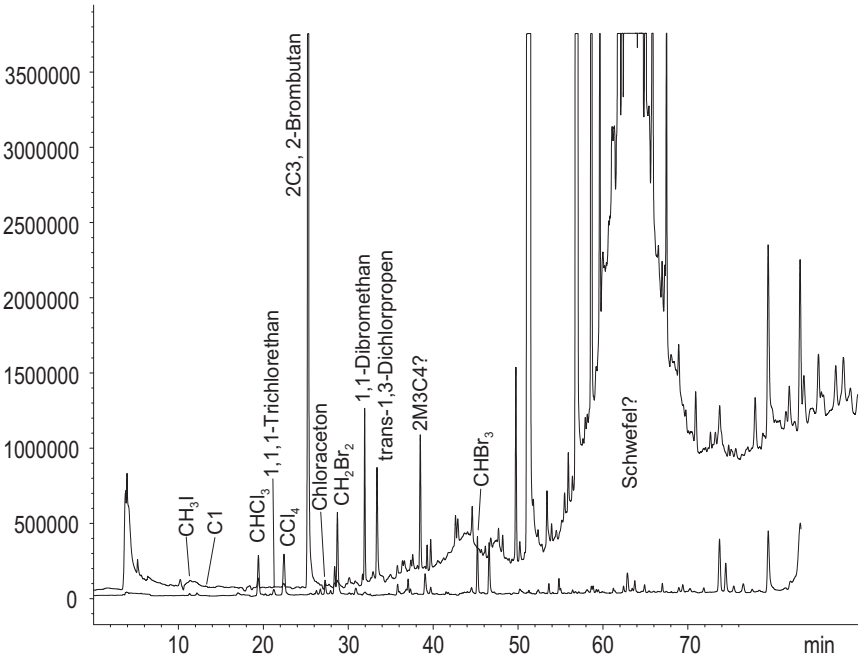


Abbildung 10.10.: HRGC(Vocol)-ECD, Untersuchung von *Z. marina* (Seegras): unten Kontrollansatz, oben Ansatz mit Seegras nach 15 Tagen Inkubation

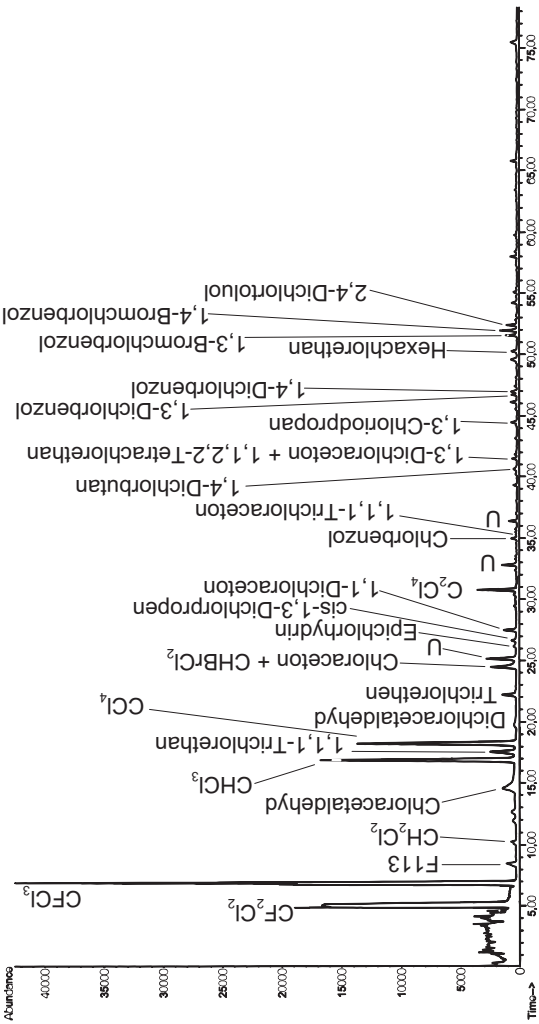


Abbildung 10.11.: HRGC(DB624)-MS(NCI, SIM: 35 u = Cl^-), Untersuchung von *Z. marina* (Seegras) nach 15 Tagen Inkubation

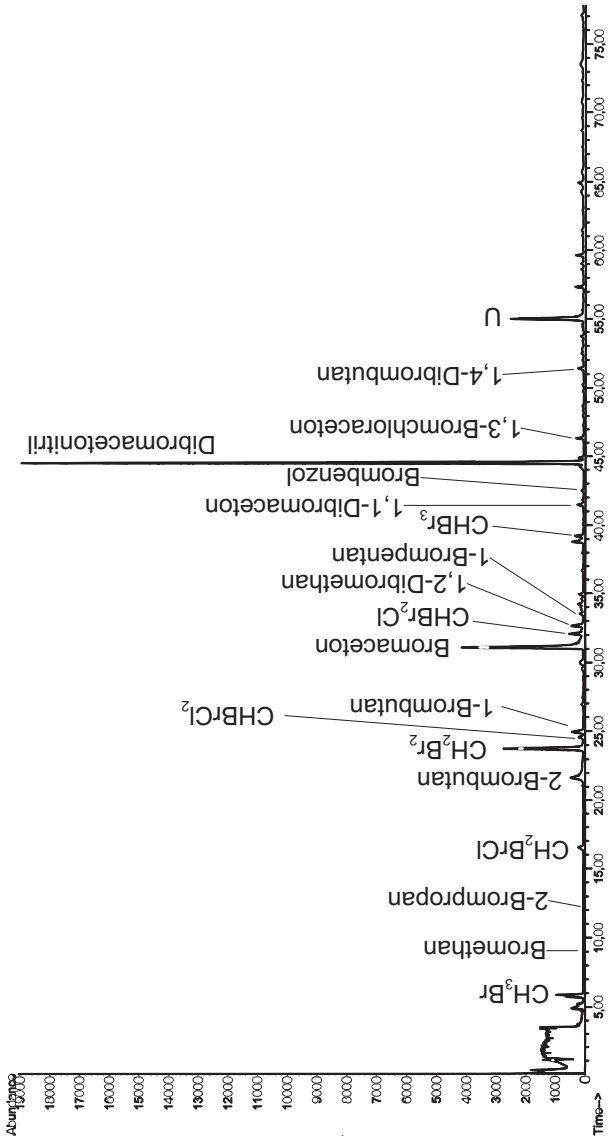


Abbildung 10.12.: HRGC(DB624)-MS(NCI, SIM: 79 u = Br^-), Untersuchung von *Z. marina* (Seegras) nach 15 Tagen Inkubation

Abbildung 10.13.: HRGC(DB624)-MS(NCI, SIM: 127 u = I^-), Untersuchung von *Z. marina* (Seegras) nach 15 Tagen Inkubation

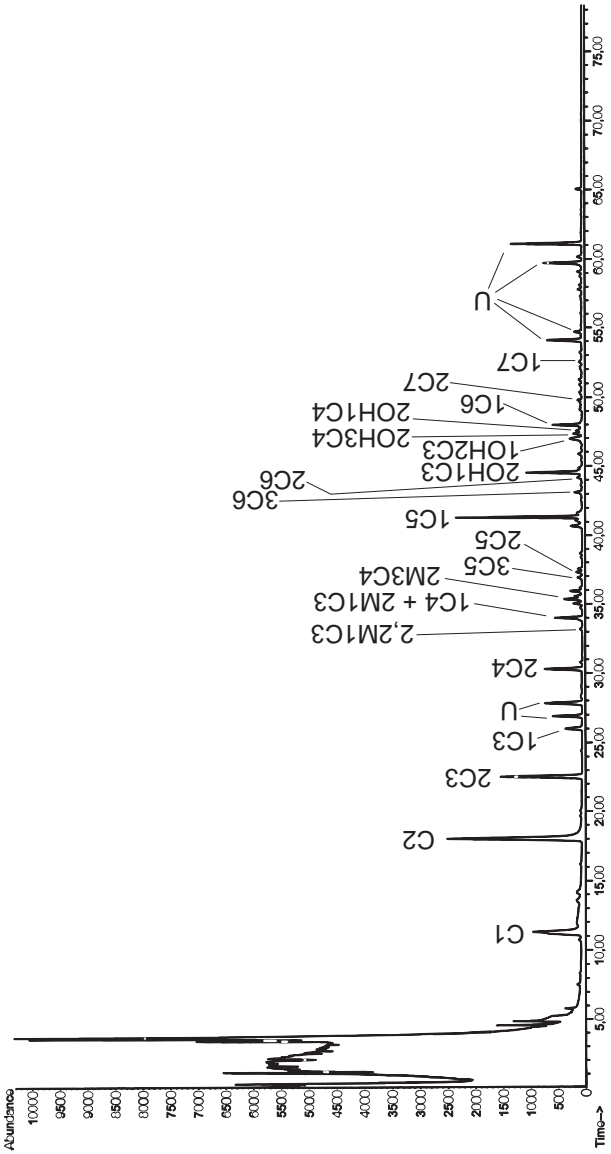


Abbildung 10.14.: HRGC(DB624)-MS(NCI, SIM: 46 u = NO_2^-, Untersuchung von *Z. marina* (Seegras) nach 15 Tagen Inkubation

10.3. Fazit aus den Inkubationsexperimenten mit Algen und Seegras

In den vorangegangenen Experimenten konnte einmal mehr bestätigt werden, daß Algen potente Emitter von LHKW sind. Es kann davon ausgegangen werden, daß die produzierten Substanzen auch in der Natur freigesetzt werden, sei es durch Stoffwechselprozesse der Algen selbst oder in folge des Zerfalls von abgestorbenem Material.

In Abschnitt 4.3 wurden bereits Literaturberichte über die LHKW-Produktion von Algen zusammengefaßt. Der Vergleich dieser Messungen zeigt, daß die Emissionsraten von LHKW starken Schwankungen unterworfen sind, die Unterschiede in den gemessenen Raten über mehrere Größenordnungen hinweg verursachen können. Beispiel *Corallina officinalis*: Nightingale et al. fanden Bromoform-Bildungsraten von 110 ng/g/d bezogen auf das Trockengewicht [Nightingale et al. 1995], Manley et al. fanden dagegen 480000 ng/g/d bezogen auf das Naßgewicht [Manley et al. 1992] (die *Corallinae* haben einen Wasseranteil von etwa 40%). Für *Macrocystis pyrifera* ermittelten Goodwin et al. eine Bromoform-Bildungsrate von 110 ng/g/d [Goodwin et al. 1997], während es wieder Manley et al. waren, die einen exorbitant hohen Meßwert von $3 * 10^6$ ng/g/d veröffentlichten [Manley et al. 1992]. Ekdahl et al. fanden die Bildung von Trichlorethen und Tetrachlorethen durch *Falkenbergia* [Ekdahl et al. 1998], Marshall et al. nicht [Marshall et al. 2000]. Offenbar sind die Emissionsraten in großem Maß abhängig von Faktoren wie dem Zustand und der Herkunft der Algen, verschiedenen Streßeinflüssen und dem Meßaufbau, so daß eine Beurteilung von gemessenen Bildungsraten in quantitativer Hinsicht mit Vorsicht erfolgen muß. In qualitativer Hinsicht können Algen in zwei Hauptklassen eingeteilt werden: einige Makroalgen gehören zur Gruppe der potenten Polyhalogenmethan-Emitter, andere sind Monoiodalkan-Emitter. Manche Spezies haben beide Fähigkeiten. Beispiele hierzu siehe auch die Tabellen auf S. 120 und folgende. Die in dieser Arbeit behandelten Algen lassen sich ebenfalls nach dieser Maßgabe ein-

teilen:

Emittierte Verbindungen	Polyhalogenmethane	Monoiodalkane
aus Literatur:		
Laminaria saccharina	x	
Hypnea spinella		x
Falkenbergia hillebrandii	x	x
Fucus vesiculosus	x	x
in dieser Arbeit:		
Asparagopsis taxiformis	x	
Gelidium robustum		x
Macrocystis pyrifera	x	x
Gracilaria parvispora	x	x

Eine generelle Erkenntnis, die festgehalten werden kann, ist, daß auch höhere Pflanzen wie das Seegras zur Freisetzung von LHKW in mit Algen vergleichbarem Maß befähigt sind. Das in dieser Arbeit untersuchte Seegras wäre nach obiger Klassifizierung ein Monoiodhalogen-Emitter.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 ausgeführt, werden polyhalogenierte Methane über den Weg der elektrophilen Halogenierung gebildet. Weitere Vertreter der Chemie der elektrophile Halogenierung sind halogenierte Acetone, Aldehyde und Nitrile [Walter 1992, Urhahn und Ballschmiter 1998]. Bisher lediglich in Algenextrakten gefunden, konnte diese Arbeit zeigen, daß diese Substanzen von Algen auch an die Umgebung abgegeben werden können.

Die Entstehungsweise natürlich vorkommender Monoiodalkane liegt noch im Dunkeln. Die in dieser Arbeit untersuchten Algen, die in besondere Weise Iodalkane emittierten, haben auch andere Halogenalkane gebildet, wie Bromethan, Brompropane und Brombutane. Eine gemeinsame Entstehungsweise dieser Verbindungen ist zu vermuten. Bei den Iodalkanen fällt auf, daß primäre Verbindungen in höheren Gehalten gefunden werden als sekundäre, und tertiäre nur sehr selten auftreten. Diese Erkenntnis spiegelt sich auch in den Meßergebnissen von Giese et al. und Ekdahl et al. für die Iodbutane wider [Ekdahl et al. 1998, Giese et al. 1999].

Interessant ist der Fund von kurzkettigen Alkylnitraten bei *Gelidium robu-*

stum und *Zostera marina* (Seegras). Die mögliche natürliche Bildung von Alkylnitraten wird im nächsten Kapitel diskutiert.

In keiner der Untersuchungen in dieser Arbeit konnte eine Bildung von Tetrachlormethan, Trichlorethen oder Tetrachlorethen festgestellt werden. Überraschend ist das geringe Ausfallen der Bildung von Diiodmethan, Iodoform, Dichlorbrommethan und Dibromchlormethan, für die aus etlichen Algen Bildungsraten veröffentlicht wurden, unter anderem auch für Kelp. Möglicherweise waren die Versuchsbedingungen für die Bildung dieser Verbindungen unzureichend (z.B. Gehalt von Brom und Iod im künstlichen Meersalz zu gering, nicht genügend Licht).

Eine Gemeinsamkeit aller hier untersuchten Algen und des Seegras sind die nicht-halogenierten Abbauprodukte, die sehr starke Signale im ECD verursachen und mit zunehmendem Fäulnisstadium andere Verbindungen übertönen und zu deckungsgleichen Chromatogrammen bei der Vermessung der einzelnen Spezies führen. Nicht zuletzt aus diesem Grund scheint die GC-ECD-Technik letztlich nicht die Methode der Wahl bei der Untersuchung von Algen- und Pflanzenemissionen zu sein: sie ist zu unspezifisch und läßt zuviel Raum für Spekulationen. Die Erfahrungen aus den Messungen dieser Arbeit zeigen, daß die halogenierten Algenprodukte in den Probengefäßen hoch genug konzentriert sind, um eine gut auswertbare Messung am NCI-MS über Selected Ion Monitoring zu erlauben.

11. Gibt es eine Bionitratisierung?

In Kapitel 3.7.1 wurde auf Funde hingewiesen, die auf eine biologische Bildung von Methyl- und Ethylnitrat hinweisen. In [Urhahn 1997] wurde die Bildung von Halogenmethanen durch Methylierung von Halogenidionen in einfachen Experimenten nachgewiesen. Die Herstellung von Nitroalkanen durch Alkylierung von Nitrit mit Halogenalkanen ist eine gängige Synthesevorschrift [Becker 1993], die Alkylierung von Nitrat mit Halogenalkanen wird zur Darstellung von Alkylnitratstandards benutzt [Luxenhofer 1994].

In einem einfachen Experiment in Anlehnung an die Versuche in [Urhahn 1997] wurde untersucht, ob auch eine Methylierung von Nitrat durch schwefelhaltige Methylierungsreagentien, wie sie in Algen vorkommen, erfolgen kann. Hierzu wurde in eine wäßrige Lösung von Kaliumnitrat etwas S-Methyl-methioninsulfoniumchlorid (Vitamin U) gegeben. Sowohl vor als auch nach der Zugabe wurde die Lösung über Purge&Trap und anschließender GC-Trennung auf einer DB-624-Kapillare auf ihre ECD-aktiven Inhaltsstoffe hin untersucht, siehe Abbildung 11.3. Es ist neben der Abnahme der Blindwerte aus dem Wasser deutlich die Zunahme eines Peaks bei 15,6 min zu erkennen. Die Retentionszeit stimmt mit der von Methylnitrat überein: es kann also damit gerechnet werden, daß Methylnitrat über ähnliche Mechanismen gebildet wird wie die Methylhalogenide. Erhitzen auf 80°C führt zu einer stark erhöhten Freisetzung von Methylnitrat.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von kurzkettigen Alkylnitraten in den Inkubationsansätzen von *Gelidium robustum* (Abb. 11.1) und *Zostera marina* (Abb. 11.2). Beide Pflanzen sind ausgesprochene Monoiodalkan-Emitter. Die Gehalte von kurzkettigen Alkylnitraten über Pazifik und Atlantik und im atlantischen Seewasser weisen auf eine unbekannte marine Quelle dieser Stoffe hin, siehe hierzu auch Abschnitt 3.7.1 und die Diskussion in Kapitel 11. Die hier durchgeführten Messungen gehören zu den ersten Hinweisen darauf, daß Makroalgen zu den möglichen Emittern die-

ser Substanzen zählen. Die Verquickung mit Monoiodalkanen läßt auf einen gemeinsamen Ursprung beider Verbindungsgruppen spekulieren. Monoiod-Alkane sind klassische Alkylierungsreagentien in der Chemie. Methyliodid alkyliert Nitrat im Laboransatz zu Methylnitrat.

Kürzlich wurde von Coulter et al. eine Methyltransmethylase aus aeroben methylotrophen Bakterien isoliert. Das Enzym war in der Lage, eine Methylgruppe beispielsweise aus Chlormethan zu entnehmen und auf die Ionen $I^-, HS^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, CN^-$ und SCN^- mit fallender Affinität in dieser Reihenfolge zu übertragen [Coulter et al. 1999]. Ähnliche Enzyme können für Methylierungsvorgänge in Makro- und Mikroalgen verantwortlich sein. Eine Übertragung auf Nitrat wurde nicht untersucht, ist aber denkbar. Mit der Bildung von Methylnitrat ist folglich nicht nur aus einer biologischen marinen sondern auch aus einer terrestrischen Quelle zu rechnen.

Die weitere Untersuchung möglicher biogener Bildungsmechanismen von kurzkettigen Alkylnitraten dürfte nicht nur hinsichtlich der globalen Alkylnitratchemie von großem Interesse sein, sondern auch hinsichtlich der Assimilierung von Stickstoff aus Nitrat: spielen Alkylnitrate eine Rolle als organische Stickstoffspeicher oder Transportmittel?

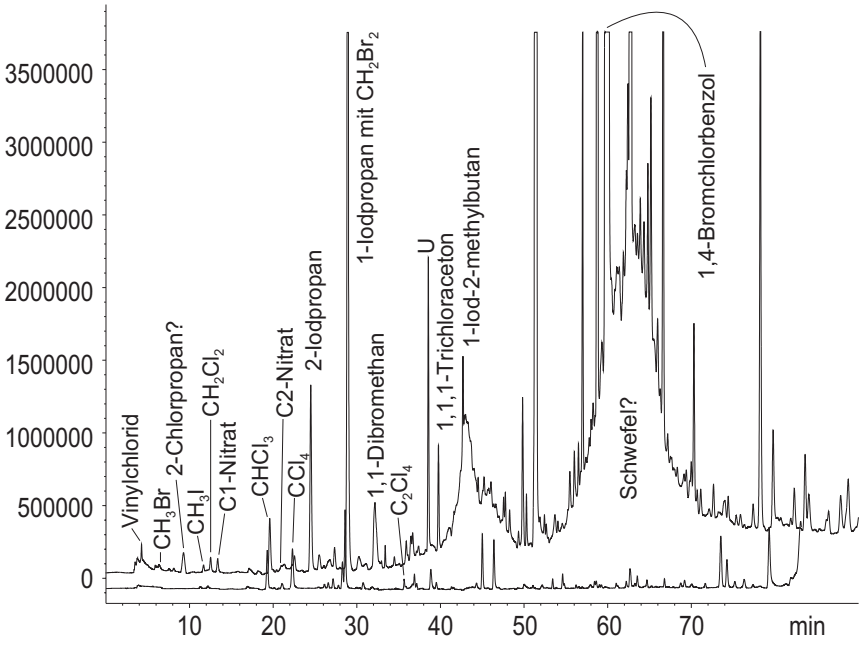


Abbildung 11.1.: HRGC(Vocol)-ECD, Untersuchung von *G. robustum*: unten Kontrollansatz, oben Ansatz mit Alge nach 15 Tagen Inkubation

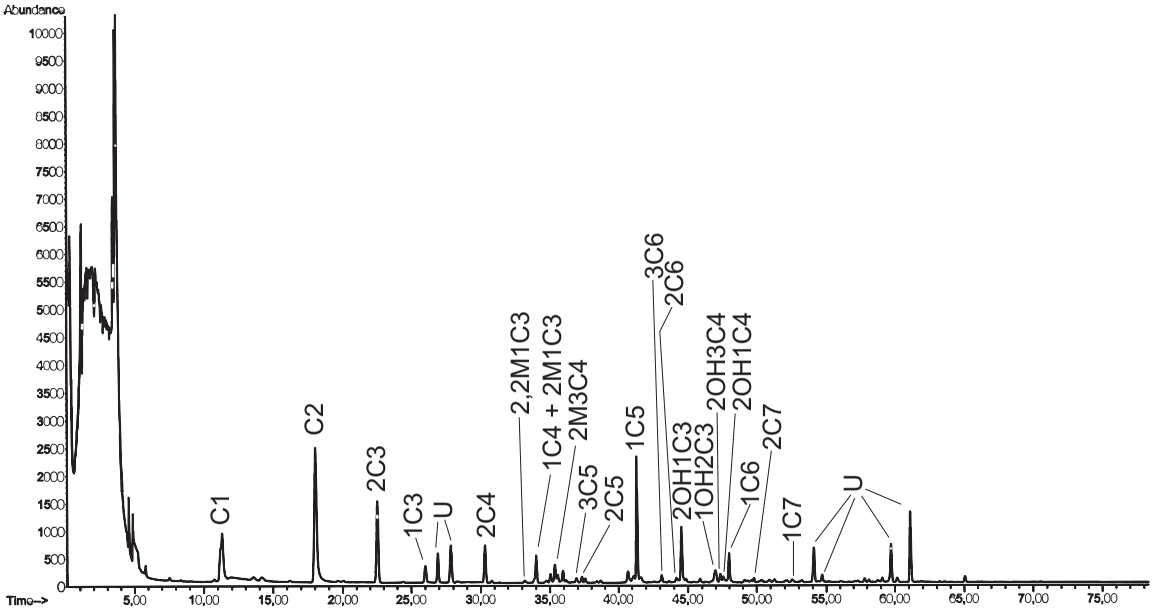


Abbildung 11.2.: HRGC(DB624)-MS(NCI, SIM: 46 u = NO_2^-), Untersuchung von *Z. marina* am NCI-MS nach 15 Tagen Inkubation

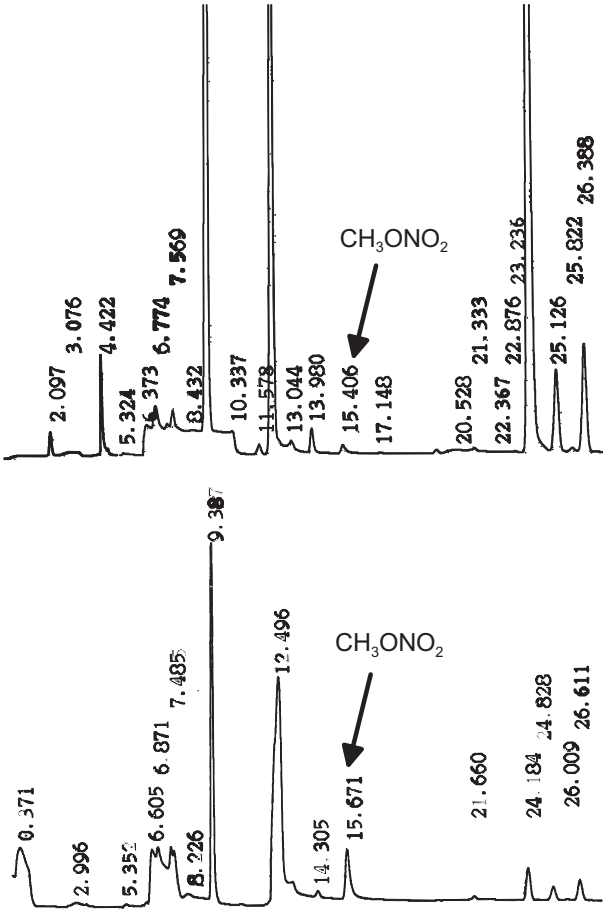


Abbildung 11.3.: HRGC(DB624)-ECD, Wäßrigen Lösung von KNO_3 vor (oben) und nach unten) Zugabe von S-Methylmethioninsulfoniumchlorid

12. Messung ECD-aktiver Verbindungen in Meerwasser und Seeluft des Atlantiks

12.1. Beschreibung der Probenahme-Missionen

Es wurden drei Probenahme-Missionen mit der PFS Polarstern unternommen:

Fahrtabschnitt ANT XV/5 (Juni 1998: von Kapstadt nach Bremerhaven 28.5.1998 – 21.6.1998

Luftproben: Bereich 3-6 l auf Zweibett- und Dreibett-Kartuschen sowie Bereich 10-20 l auf Tenax-Kartuschen
Wasserproben: Messung ohne Feuchtigkeitsabtrennung

Fahrtabschnitt ANT XVI/1 (Dezember 1998: von Bremerhaven nach Kapstadt 15.12.1998 – 6.1.1999

Luftproben: Bereich 3-6 l auf Zweibett-Kartuschen, keine Tenaxproben
Wasserproben: 500 ml Aliquot, Purge&Trap in drei Teilen auf Kohlenstoffadsorbentien

Fahrtabschnitt ANT XVII/1 (Dezember 1999: von Bremerhaven nach Kapstadt 17.12.1999 – 6.1.2000

Luftproben: Bereich 3-6 l auf Zweibett-Kartuschen, Bereich 10-20 l auf Tenax-Kartuschen, Bereich 50-70 l auf Tenax-Kartuschen
Wasserproben: 500 ml Aliquot auf Zweibett-Kartuschen

12.1.1. Proben Fahrtabschnitt ANT XV/5 Juni 1998

12.1.1.1. Wasserproben

Die Wasserproben sind wegen einer zu großen Wasserbelegung auf den Adsorbentien nicht auswertbar.

12.1.1.2. Luftproben kleine Volumina (2-7 l)

Die Abtrennung über Nafion wurde auf diesem Fahrtabschnitt noch nicht konsequent durchgeführt, so daß die meisten der Zweibett-Luftproben nicht verwertbar sind, weil zuviel Wasser auf den Adsorbentien angereichert wurde. Folgende Proben sind quantitativ auswertbar:

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
Z01	28.05.1998	26,70°S	11,98°O	1025,6	17,8	6866
Z03	30.05.1998	17,55°S	4,37°O	1017,3	20,5	6466
Z04	31.05.1998	12,6°S	0,17°O	1016,6	23,3	6950
Z07	02.06.1998	3,21°S	6,77°W	1016,4	26,6	2371
Z09	03.06.1998	3,00°N	12,34°O	1013,3	27,1	1864
Z15	16.06.1998	41,95°N	9,78°O	1025,2	15,3	3520

Die Abbildung 12.1 zeigt die Probenahmepunkte. Die vorherrschenden Luftströmungen sind zusammen mit den höhervolumigen Luftproben in Abbildung 12.2 dargestellt. Demnach stammt die Probe Z15 aus der Westwinddrift, alle anderen wurden in Windverhältnissen genommen, wie sie für die südliche Passatregion klassisch sind. Tabelle E.1 zeigt die gefundenen Gehalte.

12.1.1.3. Luftproben höhere Volumina (30-40 l)

Es wurden 20 Luftproben im Bereich 20 - 40 l auf Tenax-Kartuschen genommen. Von diesen wurden T01 und T11 für qualitative Untersuchungen am MS herangezogen, T09 wurde bei der Bearbeitung zerstört. Folgende Tabelle zeigt die für die GC-ECD-Auswertung verwendeten Proben:

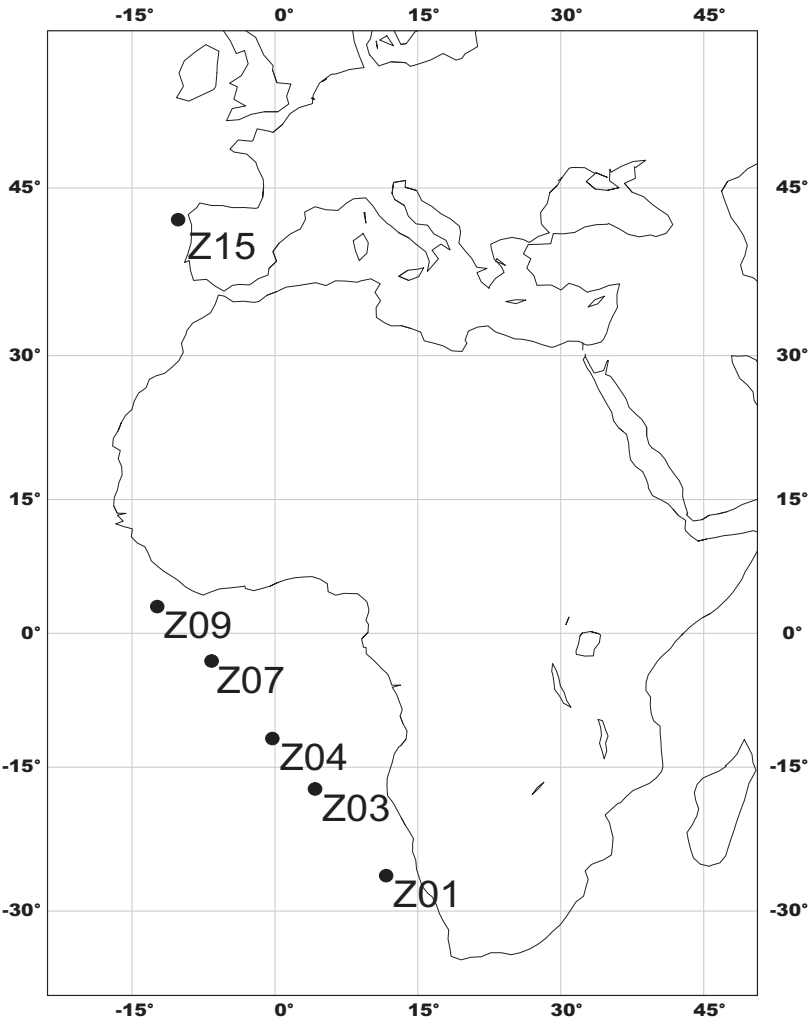


Abbildung 12.1.: Auswertbare Meßpunkte niedervolumiger Luftproben auf Zweibettrohren bei ANT XV/5 (Juni 1998)

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
T02	29.05.1998	20,39°S	6,53°O	1016,3	20,3	39107
T03	30.05.1998	16,00°S	3,00°O	1016,5	21,4	39669
T04	31.05.1998	11,00°S	0,50°O	1016,6	23,3	52465
T05	01.06.1998	6,92°S	3,98°W	1016,2	26,9	40891
T06	02.06.1998	3,10°S	6,85°W	1016,3	26,7	4568
T07	03.06.1998	2,20°N	11,70°W	1014,6	26,5	29890
T08	06.06.1998	14,50°N	17,70°W	1017,1	22,7	29932
T10	08.06.1998	23,02°N	17,28°W	1017,2	19,7	24611
T11	09.06.1998	27,15°N	15,31°W	1018,4	20,4	25175
T12	10.06.1998	29,82°N	13,99°W	1018,3	19,9	8580
T13	11.06.1998	29,70°N	14,05°W	1018,6	18,5	27742
T14	12.06.1998	36,27°N	10,68°W	1022,4	18,1	40337
T15	13.06.1998	38,58°N	9,31°W	1021,0	14,0	19083
T16	16.06.1998	42,52°N	9,78°W	1025,3	15,3	29538
T17	17.06.1998	46,66°N	7,19°W	1027,3	16,6	30415
T18	18.06.1998	49,66°N	3,33°W	1025,0	14,9	34434
T19	19.06.1998	50,64°N	0,91°O	1023,9	16,7	30177
T20	20.06.1998	52,95°N	4,27°O	1023,0	19,3	29604

Die Probenahmepunkte sind in Abbildung 12.2 dargestellt. In der Abbildung sind auch die zur Probenahme vorherrschenden Luftströmungen eingezeichnet. Sie wurden aus Rückwärtstrajektorien in Bodennähe bestimmt, die der Deutsche Wetterdienst für die jeweils letzten 5 Tage berechnet hat.

Die Proben T01 - T07 sind Vertreter der klassischen südlichen Passatregion, die Luftmassen stammen ursprünglich aus der südlichen Westwinddrift und dem Südatlantik. Da der Wind denselben Vektor beschrieb wie das Schiff, ist eine mäßige Verunreinigung der Luft durch hinterhergetriebene Schiffsabgase möglich. Unter ungünstigen Bedingungen könnte ein Einfluß von Industrieabgasen aus Kapstadt vorliegen, ansonsten sollten die Proben eine niedrige anthropogene Grundbelastung aufweisen.

T08 - T16 sind Vertreter der klassischen nördlichen Passatregion. Dabei stammt die Luft in den Proben T08 - T10 ursprünglich aus der Gegend der kanarischen Inseln. In T14 dominiert dagegen der Einfluß aus dem Nordatlantik. T15 wurde direkt vor Lissabon gewonnen, steht aber unter dem Einfluß von Luftmassen aus Richtung der Azoren.

Bei der Probe T17 ergab sich ein Einbruch von Luftmassen aus dem Norden, die Irland und die Biskaya überquerten

Bei geringeren Windgeschwindigkeiten dominieren in der Probe T18 Einflüsse aus der Biskaya und Nordwestfrankreich

Die Proben T19 und T20 beinhalten Luftinhalte aus der Biskaya, Nordwestfrankreich und dem Ärmelkanal.

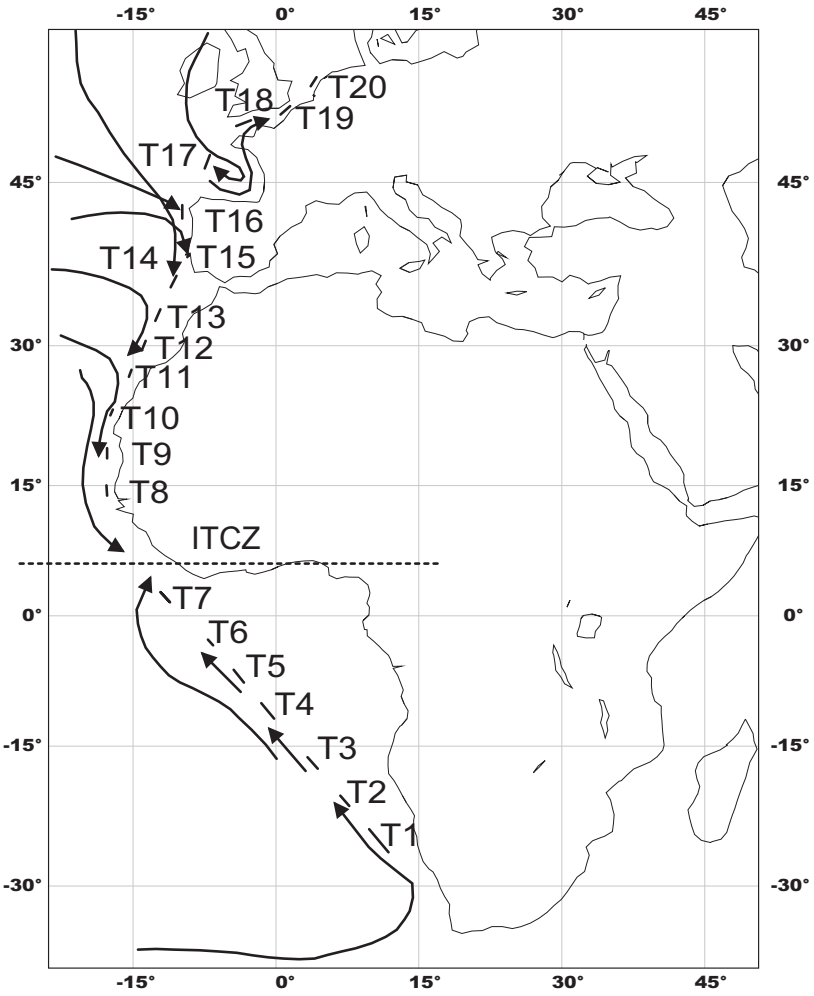


Abbildung 12.2.: Meßpunkte höhervolumiger Luftproben auf Tenax bei ANT XV/5 (Juni 1998) mit den vorherrschenden Winden (Trajektorien)

12.1.2. Proben Fahrtabschnitt ANT XVI/1 Dezember 1998

12.1.2.1. Chlorophyll α

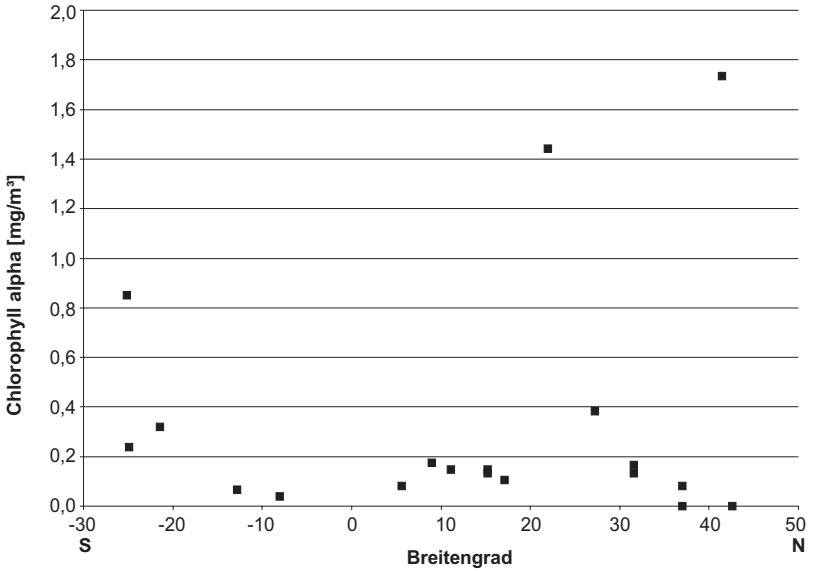


Abbildung 12.3.: Messung von Chlorophyll α bei ANT XVI/1 (Dezember 1998)

Um einen Vergleich der Muster ECD-aktiver Verbindungen in Wasser und Luft mit der biologischen Aktivität unternehmen zu können, wurde als Marker für die Bioaktivität auf dem Fahrtabschnitt ANT XVI/1 der Gehalt des Seewassers an Chlorophyll α photometrisch bestimmt. Abbildung 12.3 zeigt den Nord-Süd-Verlauf der Meßwerte. Es ist ein sinusförmiger Verlauf zu erkennen mit recht hoher Bioaktivität vor der südafrikanischen Küste und vor der Küste Westafrikas. Besonders hohe Werte treten um 25°-30° N beim Durchkreuzen der kanarischen Inselkette auf. Ein weiterer hoher Wert tritt bei 41,4°N auf, diese Probe wurde auf Höhe der portugie-

sischen Küste genommen und kennzeichnet einen möglichen Hot Spot an dieser Stelle.

12.1.2.2. Wasserproben

Es wurden 15 Wasserproben gewonnen. Die folgende Tabelle zeigt die Daten der Proben:

Probe	Datum	Breite	Länge	Wassertemperatur [°C]	Volumen [ml]
W01	19.12.1998	42,63°N	12,37°W	15,8	500
W02	20.12.1998	41,44°N	12,91°W	17,0	500
W03	21.12.1998	36,99°N	13,83°W	18,2	500
W04	22.12.1998	31,61°N	14,79°W	19,9	500
W05	23.12.1998	27,22°N	16,05°W	19,9	500
W06	24.12.1998	21,95°N	17,88°W	18,4	500
W07	25.12.1998	17,12°N	18,00°W	22,8	500
W08	25.12.1998	15,23°N	18,01°W	23,7	500
W09	26.12.1998	11,12°N	18,00°W	27,1	500
W10	26.12.1998	8,97°N	17,45°W	28,6	500
W11	27.12.1998	5,58°N	15,65°W	29,3	500
W12	30.12.1998	8,01°S	5,84°W	25,6	500
W13	31.12.1998	12,86°S	1,88°W	22,2	500
W14	02.01.1999	21,44°S	5,39°O	20,6	500
W15	03.01.1999	25,15°S	8,63°O	20,5	500

Die Probenahmepunkte sind in Abbildung 12.4 dargestellt.

W01 und W02: Atlantik vor Portugal

W03: Atlantik auf Höhe der Gibraltar-Meerenge

W04 - W09: afrikanische Westküste

W10 und W11: Abwenden des Kurses von der Westküste in Richtung offener Ozean

W12 und W13: Offener Südatlantik

W14 und W15: Südatlantik vor Namibia

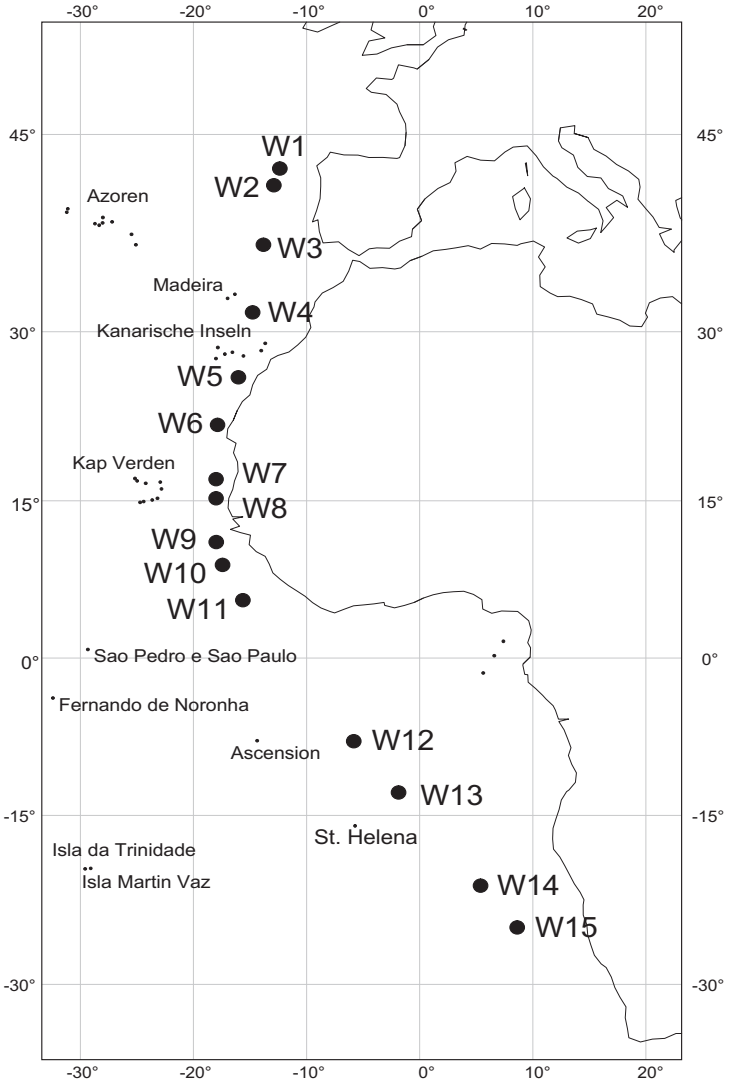


Abbildung 12.4.: Meßpunkte der Wasserproben bei ANT XVI/1 (Dezember 1998)

12.1.2.3. Luftproben kleine Volumina (5-9 l)

Es wurden 19 Luftproben genommen. Die Daten der Proben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Proben L01 und L11 wurden für MS-Messungen verwendet, L17 ging durch einen Defekt verloren. Aufgrund der Verwendung einer ungefüllten Kapillare als Kühlfalle bei der Thermodesorption ist der Durchbruch für einige Verbindungen zu hoch, so daß die Proben nur eingeschränkt quantitativ auswertbar sind.

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
L01	17.12.1998	50,23°N	2,00°W	1024,8	9,4	7510
L02	18.12.1998	47,75°N	6,67°W	1021,8	12,5	8787
L03	19.12.1998	44,17°N	11,87°W	1032,0	13,7	8379
L04	20.12.1998	41,72°N	12,83°W	1025,5	15,2	7376
L05	21.12.1998	36,33°N	13,95°W	1026,6	17,8	6466
L06	22.12.1998	30,20°N	15,00°W	1021,3	18,3	4937
L07	23.12.1998	26,33°N	15,93°W	1020,4	18,5	7733
L08	24.12.1998	21,43°N	17,98°W	1015,5	18,6	5924
L09	25.12.1998	17,33°N	18,00°W	1015,3	22,8	5914
L10	25.12.1998	15,50°N	17,98°W	1012,0	23,7	6204
L11	26.12.1998	11,50°N	18,00°W	1013,8	25,5	6943
L12	26.12.1998	9,17°N	17,55°W	1010,8	26,5	6294
L13	27.12.1998	5,78°N	15,75°W	1011,5	27,8	6581
L14	28.12.1998	0,93°N	13,17°W	1012,2	26,1	6343
L15	30.12.1998	7,75°S	6,33°W	1015,7	24,2	6516
L16	31.12.1998	12,33°S	2,28°W	1016,8	22,0	6404
L18	03.01.1999	24,97°S	8,47°O	1018,5	20,2	6910
L19	04.01.1999	28,55°S	11,72°O	1015,7	19,6	7589

Abbildung 12.5 zeigt die Probenahmepunkte zusammen mit den Rückwärtstrajektorien, die vom Deutschen Wetterdienst zur Verfügung gestellt wurden.

L01: Im Ärmelkanal genommen erreichten diese Probe vor allem Luftmassen aus Zentralspanien, der Biskaya und Nordfrankreich

L02: die Luft dieser Probe vor der nordwestlichen Spitze Frankreichs stammt hauptsächlich aus einem Wirbel über Westfrankreich und der Bis-

kaya

L03, L04 und L05 wurden zu Bedingungen genommen, die für den nördlichen Westwindgürtel charakteristisch sind. Die beprobten Luftmassen stammen aus dem nördlichen Atlantik. Eine Belegung der Luft mit sehr langlebigen Kontaminanten aus dem nordamerikanischen Subkontinent wäre möglich.

L06 – L11: der Antizyklon über den Azoren trieb hier Luftmassen aus dem Norden Europas zu den kanarischen Inseln. Die Luftmassen überquerten Irland und zogen zum Teil eng an Portugal und Marokko vorbei, so daß sie sowohl von industriellen Küstenstandorten als auch von algenreichen Gebieten der Küsten geprägt sein können. Der Wind hat denselben Vektor wie das Schiff, so daß die Möglichkeit besteht, daß Schiffsabgase hinter der Polarstern hergetrieben wurden und die Probenzusammensetzung beeinflußten.

L12, L13: *Harmattan*-Bedingungen - ein ablandiger Wind bringt Luft aus der Sahara in der Atlantik. Dabei werden auch die bioaktiven Gebiete der westafrikanischen Küste überquert, so daß biogene Muster in den Proben vorhanden sein sollten.

L14 – L19: Proben aus der südlichen Passatregion. Der Wind kommt beständig aus der dem Kurs des Schiffes entgegengesetzten Richtung. Die Luftmassen stammen fast alle ursprünglich aus dem südlichen Atlantik. Bei der Probe L16 zeigt die Trajektorie auf das Horn von Afrika - hier könnten Einflüsse aus Kapstadt und den bioaktiven Regionen der südwestafrikanischen Küste meßbar sein.

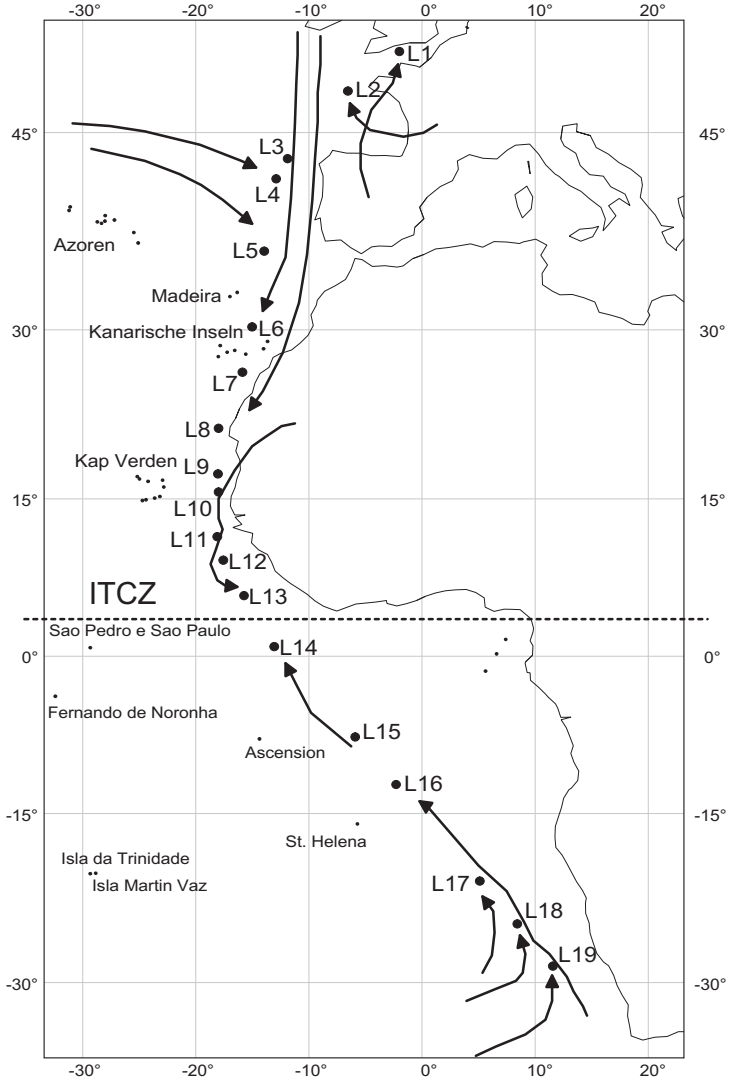


Abbildung 12.5.: Meßpunkte der Luftproben bei ANT XVI/1 (Dezember 1998)

12.1.3. Proben Fahrtabschnitt ANT XVII/1 1999/2000

12.1.3.1. Wasserproben

Es wurden 18 Wasserproben genommen. Probe W06 wurde für qualitative Messungen am MS verwendet. Die folgenden Tabelle zeigt die Daten der Proben:

Probe	Datum	Breite	Länge	Wassertemperatur	Volumen
W01	17.12.1999	45,87°N	6,68°W	13,5°C	500 ml
W02	18.12.1999	42,35°N	9,02°W	14,1°C	500 ml
W03	19.12.1999	38,66°N	10,77°W	16,8°C	500 ml
W04	20.12.1999	33,97°N	12,89°W	18,5°C	500 ml
W05	23.12.1999	27,26°N	15,66°W	19,9°C	500 ml
W06	23.12.1999	25,31°N	16,85°W	19,8°C	500 ml
W07	24.12.1999	22,54°N	18,51°W	19,5°C	500 ml
W08	24.12.1999	20,96°N	19,41°W	20,7°C	500 ml
W09	25.12.1999	15,98°N	19,41°W	24,1°C	500 ml
W10	26.12.1999	11,02°N	18,73°W	26,3°C	500 ml
W11	27.12.1999	6,49°N	15,67°W	29,1°C	500 ml
W12	28.12.1999	2,32°N	12,33°W	28,1°C	500 ml
W13	29.12.1999	1,52°S	9,25°W	25,9°C	500 ml
W14	30.12.1999	6,52°S	5,25°W	25,9°C	500 ml
W15	01.01.2000	15,17°S	1,79°O	22,8°C	500 ml
W16	02.01.2000	19,26°S	5,22°O	21,8°C	500 ml
W17	03.01.2000	23,72°S	9,04°O	21,2°C	500 ml
W18	04.01.2000	28,34°S	11,52°O	20,6°C	500 ml

Die Abbildung 12.6 zeigt die Probenahmepunkte.

W01: Biskaya
W02: Küste vor Nordspanien/Nordportugal
W03: vor Portugal, Höhe Lissabon
W04: östlicher Atlantik auf Höhe der Meerenge von Gibraltar
W06 - W08: westafrikanische Küste
W09: Atlantik zwischen westafrikanischer Küste und Kap Verden
W10 - W12: Abwenden des Kurses von der Westküste in Richtung offener Ozean
W13 - W16: offener Südatlantik
W17 - W18: Südatlantik in der Nähe der südwestafrikanischen Küste

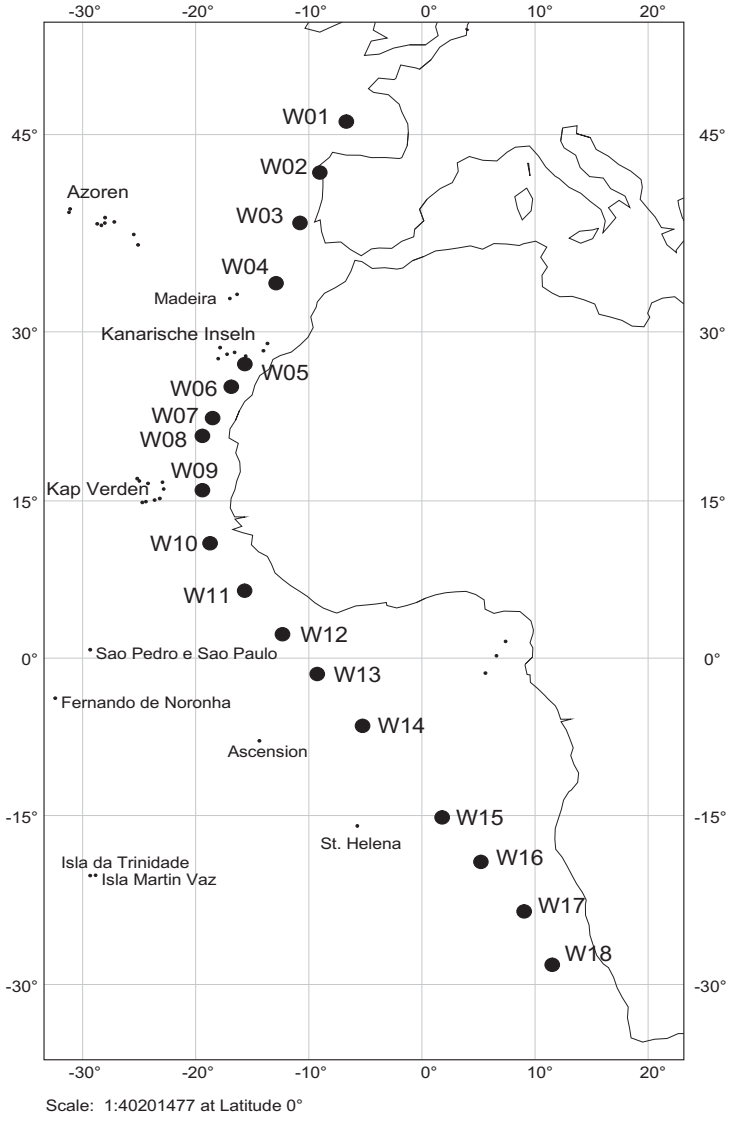


Abbildung 12.6.: Meßpunkte der Wasserproben bei ANT XVII/1 (Dezember 1999)

12.1.3.2. Luftproben kleine Volumina (4-7 l)

Es wurden 16 Luftproben auf Zweibettkartuschen im Volumenbereich 3 - 6 l genommen. Probe Z14 ist wegen eines technischen Defektes nicht auswertbar. Die folgende Tabelle nennt die Probendaten:

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
Z01	18.12.1999	42,222°N	8,865°O	1033,3	10,7	5774
Z02	19.12.1999	38,26°N	10,98°W	1027,9	14,9	4260
Z03	20.12.1999	32,13°N	13,70°W	1025,1	16,2	6929
Z04	23.12.1999	27,88°N	15,29°W	1026,9	18,3	7094
Z05	23.12.1999	25,14°N	16,95°W	1024,1	18,4	5428
Z06	24.12.1999	21,84°N	18,92°W	1021,9	18,3	5429
Z07	25.12.1999	15,92°N	19,41°W	1014,9	21,0	5189
Z08	26.12.1999	11,08°N	18,73°W	1013,4	24,1	4528
Z09	27.12.1999	6,21°N	15,44°W	1013,2	26,7	4218
Z10	28.12.1999	2,28°N	12,29°W	1013,5	25,2	3853
Z11	29.12.1999	2,17°S	8,74°W	1010,7	25,6	4562
Z12	30.12.1999	6,79°S	5,03°W	1010,2	23,9	4223
Z13	01.01.2000	15,81°S	2,32°O	1011,8	21,7	6088
Z14	01.01.2000	16,73°S	3,08°O	1013,1	21,8	6164
Z15	03.01.2000	24,42°S	9,65°O	1011,6	20,5	5408
Z16	04.01.2000	29,51°S	12,61°O	1011,0	20,5	6879

Die Grafik 12.7 zeigt die Probenahmepunkte für die geringervolumigen Luftproben. Ebenfalls eingezeichnet sind hier die 108-Stunden-Rückwärts-Trajektorien, die vom DWD zur Verfügung gestellt werden. Wegen einer technischen Panne stehen für den ersten Teil der Fahrt bis zum Verlassen Gran Canarias am 23.12. keine Trajektorien zur Verfügung. In der Grafik sind bei den betreffenden Meßpunkten die absoluten Windrichtungen zur Zeit der Probenahme dargestellt. Z01: die Luftmassen bei dieser Probe sind stark vom spanisch-portugiesischem Festland beeinflußt, es herrscht ein ablandiger Wind mit geringen Windgeschwindigkeiten.

Z02: die einzige "klassische" Westwindgürtelprobe diesem Fahrtabschnitt

Z03: diese Probe steht unter dem Einfluß von Wind aus Richtung Mittelmeer und der iberischen Halbinsel

Z04: hier kommt ein ruhiger Wind aus Richtung der kanarischen Inseln

Z05-Z09: eigentlich in der nördlichen Passatzone genommen stehen diese Proben unter dem Einfluß des *Harmattan*, der Sahara-Luft aus dem Osten in den Atlantik trägt

Z10-Z15: diese Proben wurden in der südlichen Passatzone unter klassischen Bedingungen gewonnen. Die Luftmassen stammen ursprünglich aus dem südlichen Atlantik, ein geringer Einfluß von Kapstadt-Luft ist möglich.

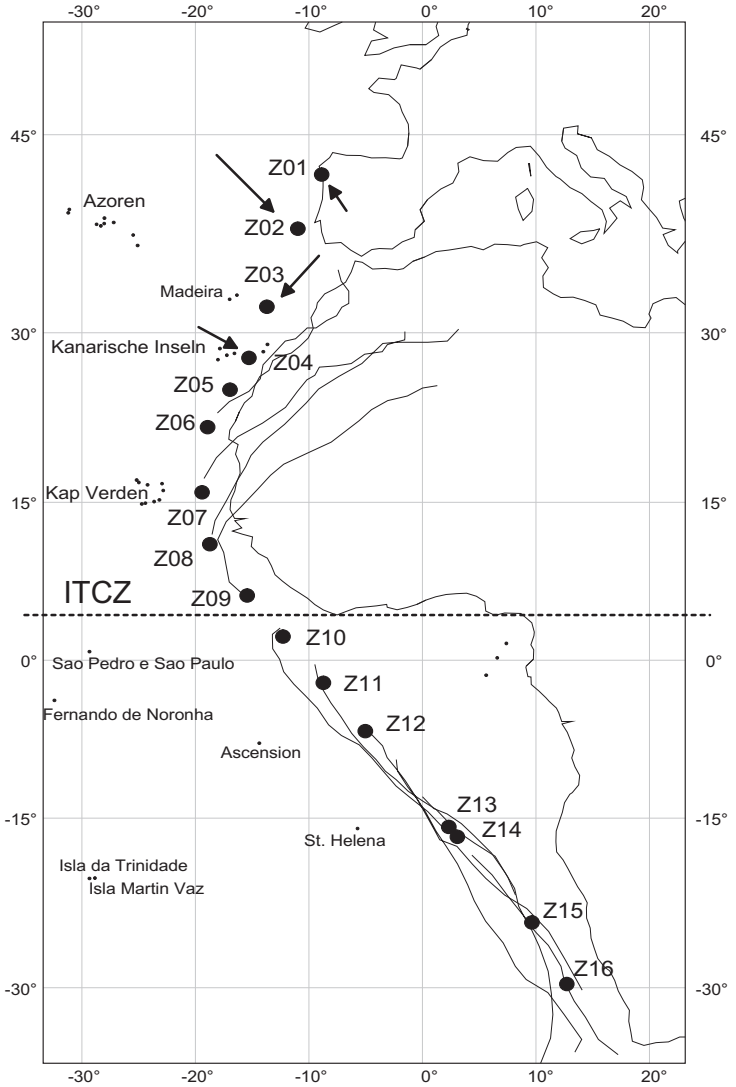


Abbildung 12.7.: Meßpunkte der kleinvolumigen Luftproben bei ANT XVII/1 (Dezember 1999) mit Rückwärtstrajektorien

12.1.3.3. Luftproben höhere Volumina (25-100 l)

Es wurden 16 Proben auf Tenax im Volumenbereich 25 - 40 l genommen. Die Proben TM09, TM10 und TM12 wurden für qualitative Untersuchungen am MS verwendet. Die folgende Tabelle zeigt die Daten der Proben:

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
TM01	17.12.1999	45,76°N	6,92°W	1026,7	12,5	9806
TM02	18.12.1999	42,22°N	8,87°W	1032,5	11,0	26373
TM03	19.12.1999	38,26°N	10,98°W	1027,9	14,9	12887
TM04	20.12.1999	32,43°N	13,57°W	1025,0	16,5	20614
TM05	23.12.1999	27,10°N	15,76°W	1025,0	18,9	36296
TM06	24.12.1999	22,06°N	18,79°W	1022,9	18,3	27618
TM07	25.12.1999	16,17°N	19,41°W	1015,4	20,7	27704
TM08	26.12.1999	9,58°N	17,86°W	1013,0	24,0	30523
TM09	27.12.1999	6,09°N	15,35°W	1012,8	26,6	29255
TM10	28.12.1999	2,40°N	12,39°W	1013,0	25,3	13299
TM11	29.12.1999	1,99°S	8,89°W	1011,0	25,6	36306
TM12	30.12.1999	6,33°S	5,41°W	1011,6	23,9	30961
TM13	01.01.2000	15,54°S	2,09°O	1012,2	21,9	25650
TM14	01.01.2000	17,05°S	3,35°O	1014,0	21,6	25585
TM15	03.01.2000	24,54°S	9,76°O	1011,7	20,3	33009
TM16	04.01.2000	28,81°S	11,96°O	1011,0	20,5	27429

Die Probenahmepunkte sind in Abbildung 12.8 dargestellt. Die zugehörigen Rückwärtstrajektorien können Abbildung 12.7 entnommen werden.

TM02: Fahrtabschnitt entlang der portugiesischen Küste, Beeinflussung der Luft durch Zentralspanien

TM03: Westwindgürtel

TM04: Luftmassen aus östlicher Richtung mit Einfluß aus dem Mittelmeer und der iberischen Halbinsel

TM05: ruhiger Wind aus Richtung der kanarischen Inseln

TM06 - 10: nördliche Passatzone, Harmattan

TM11 - 16: südliche Passatzone mit Luftmassen aus dem Südatlantik mit leichtem Einfluß aus dem Horn von Afrika

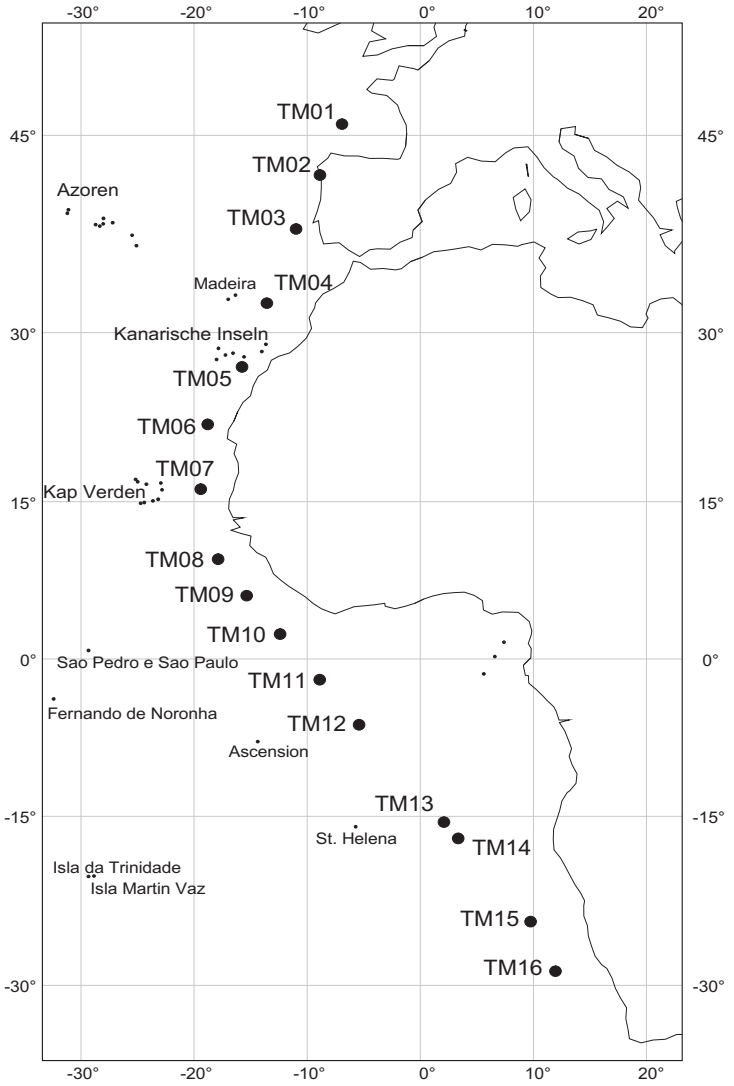


Abbildung 12.8.: Meßpunkte der mittelvolumigen Luftproben bei ANT XVII/1 (Dezember 1999)

Weitere 10 Proben wurden auf dem Fahrtabschnitt ANT XVII/1 auf Tenax im Volumenbereich um 100 l genommen. Wegen eines technischen Defekts wurden bei TH10 nur 10 l gesammelt. Die Probe TH06 fand für qualitative Untersuchungen am MS Anwendung.

Probe	Datum	Breite	Länge	Luftdruck [mbar]	Lufttemperatur [°C]	Normvolumen [ml]
TH02	18.12.1999	41,28°N	9,52°W	1030,5	13,5	83983
TH03	20.12.1999	30,31°N	14,47°W	1025,0	16,6	133539
TH04	23.12.1999	26,10°N	16,37°W	1023,9	18,6	103868
TH05	25.12.1999	13,45°N	19,29°W	1013,0	22,0	124193
TH06	26.12.1999	8,14°N	16,99°W	1012,5	25,5	129278
TH07	27.12.1999	4,09°N	13,74°W	1012,0	26,0	112928
TH08	28.12.1999	0,19°N	10,63°W	1010,0	26,6	74945
TH09	29.12.1999	4,05°S	7,23°W	1011,0	25,4	98885
TH10	03.01.2000	24,01°S	9,29°O	1012,1	20,4	10106

Die Probenahmeorte sind in Grafik 12.9 abgebildet. Die zugehörigen Rückwärtstrajektorien können Abbildung 12.7 entnommen werden. Da die Probenahme jeweils über 20 bis 24 Stunden hinweg auf einem sich bewegenden Schiff erfolgte, wurden die Orte der Probenahme in Grafik 12.9 als Strecken dargestellt. In der obigen Tabelle sind zur Einordnung der Proben die Koordinaten etwa zum Mittelpunkt der Probenahme angegeben.

TH02: Fahrtabschnitt entlang der portugiesischen Küste, Beeinflussung der Luft durch Zentralspanien

TH03: anfangs Luftmassen aus östlicher Richtung mit Einfluß aus dem Mittelmeer und der iberischen Halbinsel, gegen Ende der Probe Einfluß der kanarischen Inseln

TH04: ruhiger Wind aus Richtung der kanarischen Inseln während der gesamten Probe

TH05 - 06: nördliche Passatzone, Harmattan

TH07: Überquerung der ITCZ, Einfluß sowohl von nördlicher als auch von südlicher Passatregion

TH08 - 10: südliche Passatzone mit Luftmassen aus dem Südatlantik mit leichtem Einfluß aus dem Horn von Afrika. TH08 und TH09 beschreiben den Anfang der südlichen Passatzone, TH10 deren Ende.

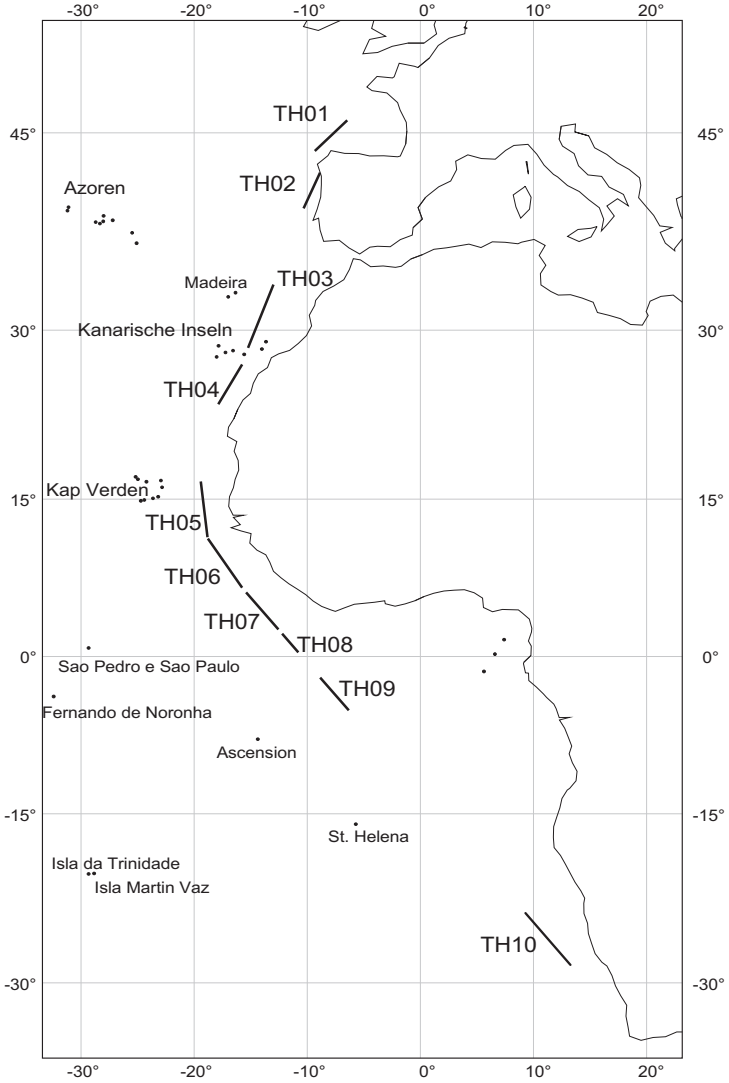


Abbildung 12.9.: Meßpunkte der hochvolumigen Luftproben bei ANT XVII/1 (Dezember 1999)

12.1.4. Bemerkungen zu den Proben

Aus unbekannten Gründen sind in den Proben ANT XV-Z01, ANT XV-Z04, ANT XV-Z07, ANT XVI-W02, ANT XVI-W06, ANT XVI-W09, ANT XVI-W10, ANT XVI-W11, ANT XVI-L02, ANT XVI-L09, ANT XVI-L14, ANT XVI-L19, ANT XVII-Z01, ANT XVII-Z09, ANT XVII-Z11, ANT XVII-Z13, ANT XVII-TM01, ANT XVII-TM02, ANT XVII-TM04 und ANT XVII-TM07 die Werte für chlorierte Lösungsmittel, insbesondere für Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Tetrachlorethen ungewöhnlich hoch.

Es ist unklar, woher die großen Mengen chlorierter Lösungsmittel stammen: es ist kein systematischer Zusammenhang der Proben erkennbar. Bei einigen Nahe des europäischen Festlands genommenen Proben könnte noch ein anthropogener Eintrag vermutet werden, bei den meisten Proben können größeren Kontaminationen durch anthropogene Aktivitäten aber mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Kontaminationen aus Laborluft und der Instrumentierung können ebenfalls ausgeschlossen werden, da betroffene und unbetroffene Proben sich abwechseln. Die übrigen Analyten wie z.B. Alkylnitrate oder bromierte Verbindungen zeigen in den betroffenen Proben keine überhöhten Signale, so daß nur die genannten Verbindungen aus der Betrachtung ausgeklammert werden müssen.

Die folgenden Proben waren wegen chromatographischer Probleme nicht quantitativ auswertbar: ANT XV-T06, ANT XV-T20, ANT XVII-W12, ANT XVII-Z17, ANT XVII-Z14, ANT XVII-TH01.

12.2. Beispielhafte Chromatogramme

12.2.1. Beispiel für marine Luft auf Vocol bei geringem Volumen

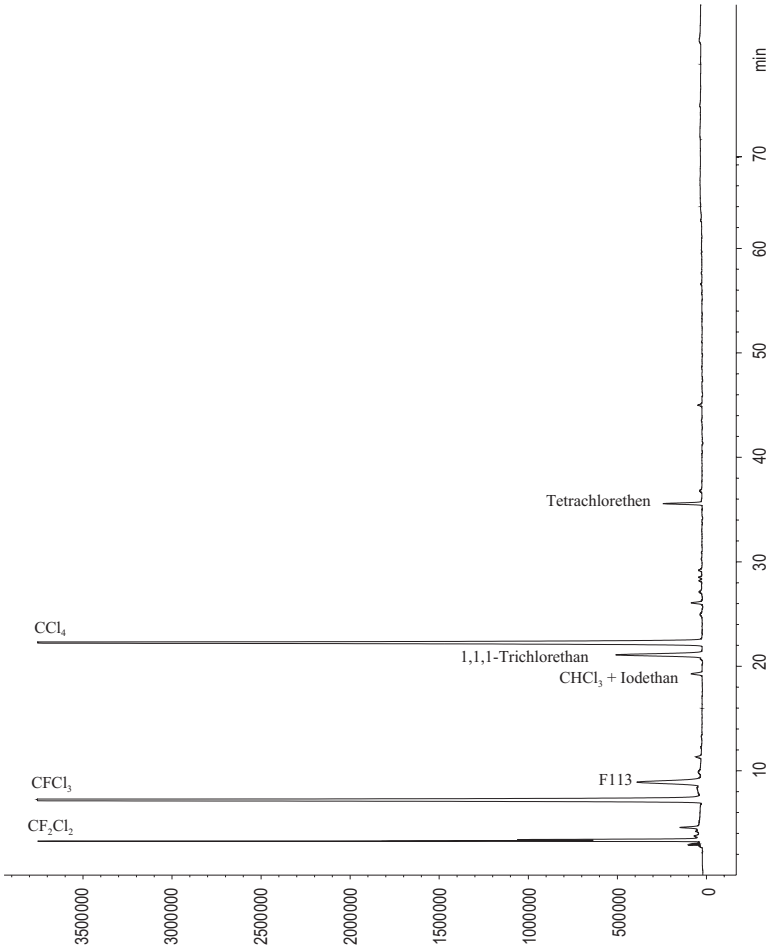


Abbildung 12.10.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII Z06 – 5429 ml

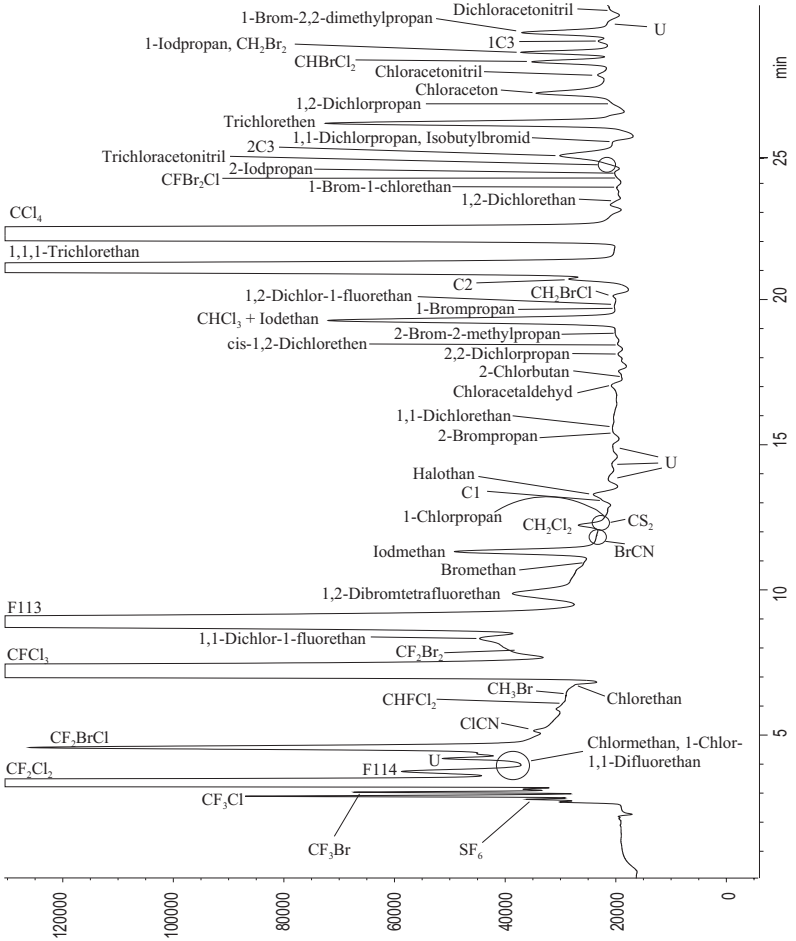


Abbildung 12.11.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII Z06 – 5429 ml, ca. 30x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

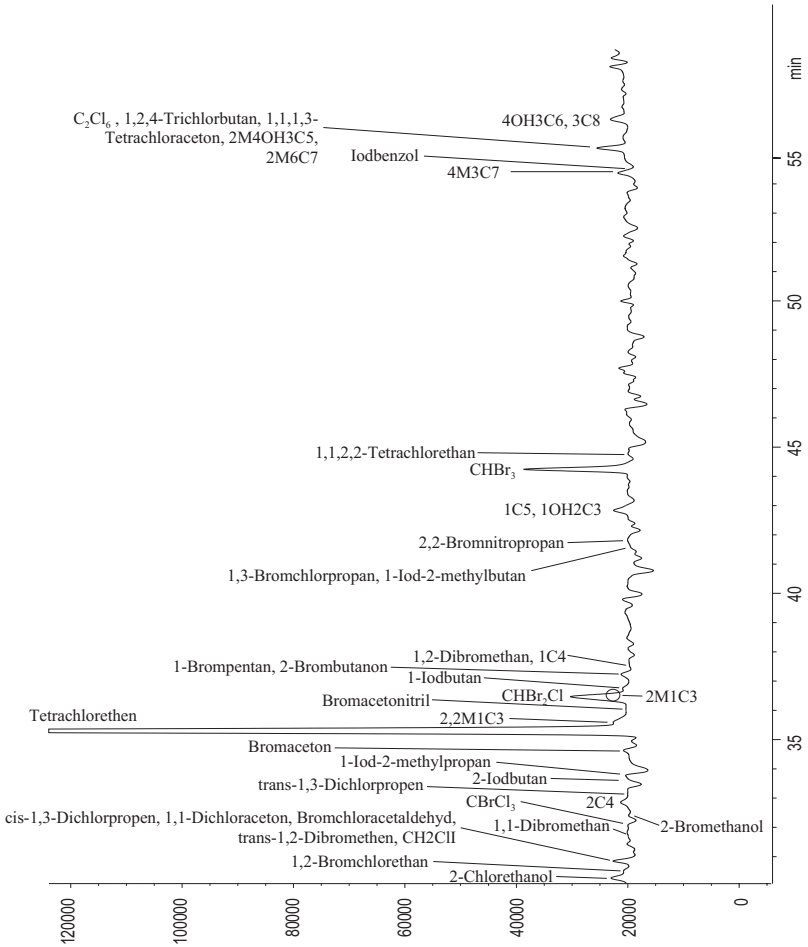


Abbildung 12.12.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII Z06 – 5429 ml, ca. 30x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.2.2. Beispiel für marine Luft auf DB624 bei geringem Volumen

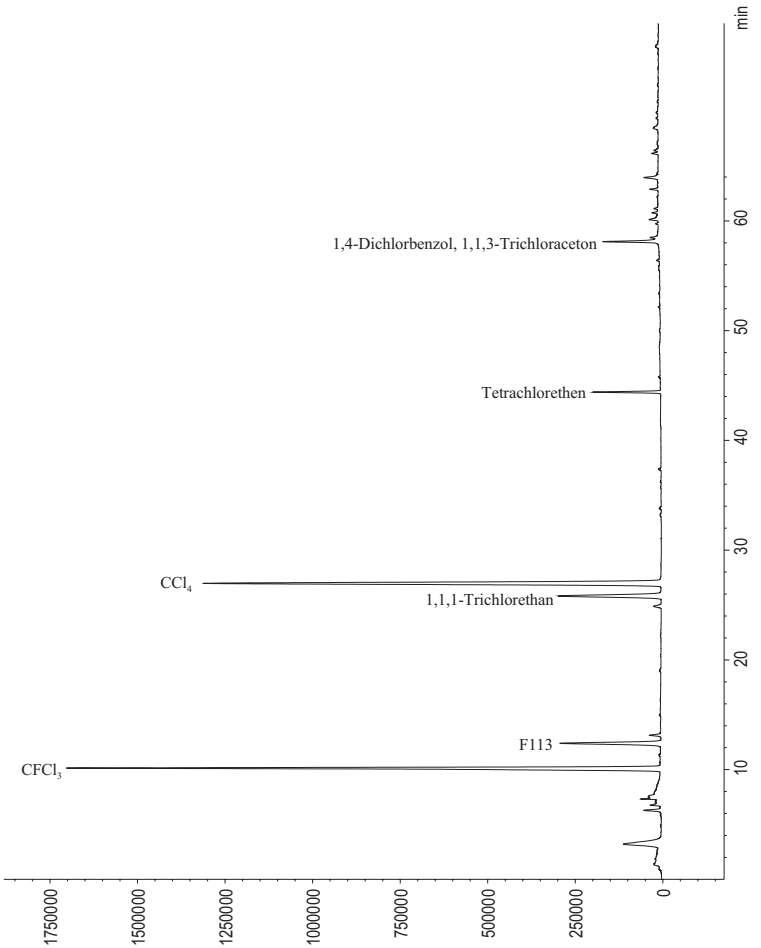


Abbildung 12.13.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI L06 – 4937 ml

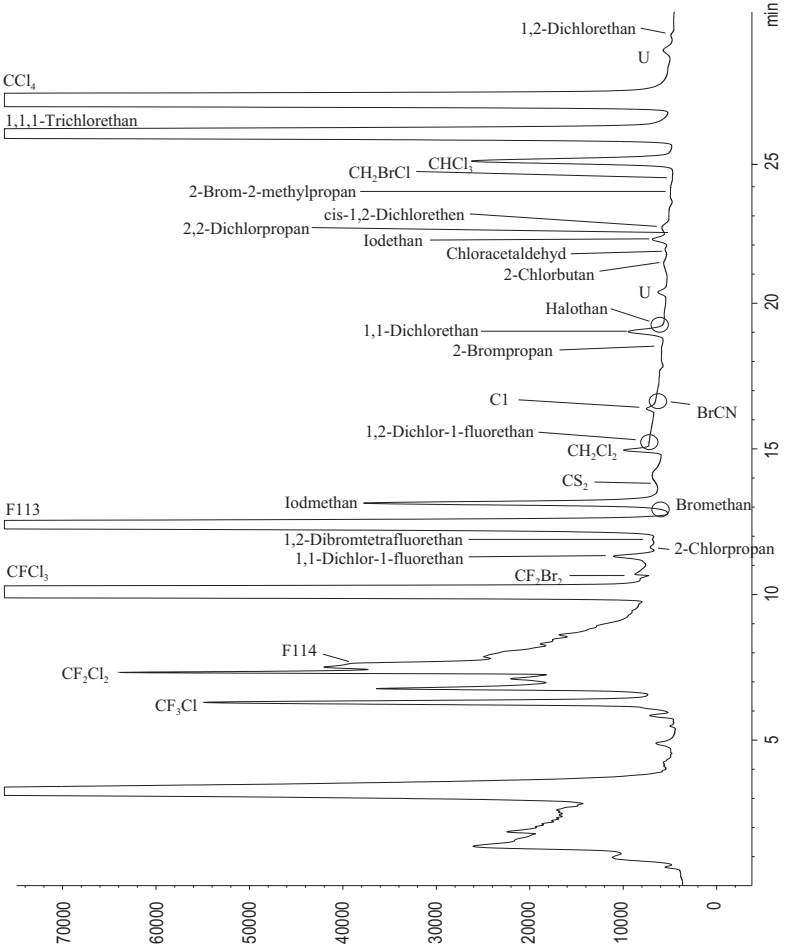


Abbildung 12.14.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI L06 – 4937 ml, ca. 25x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

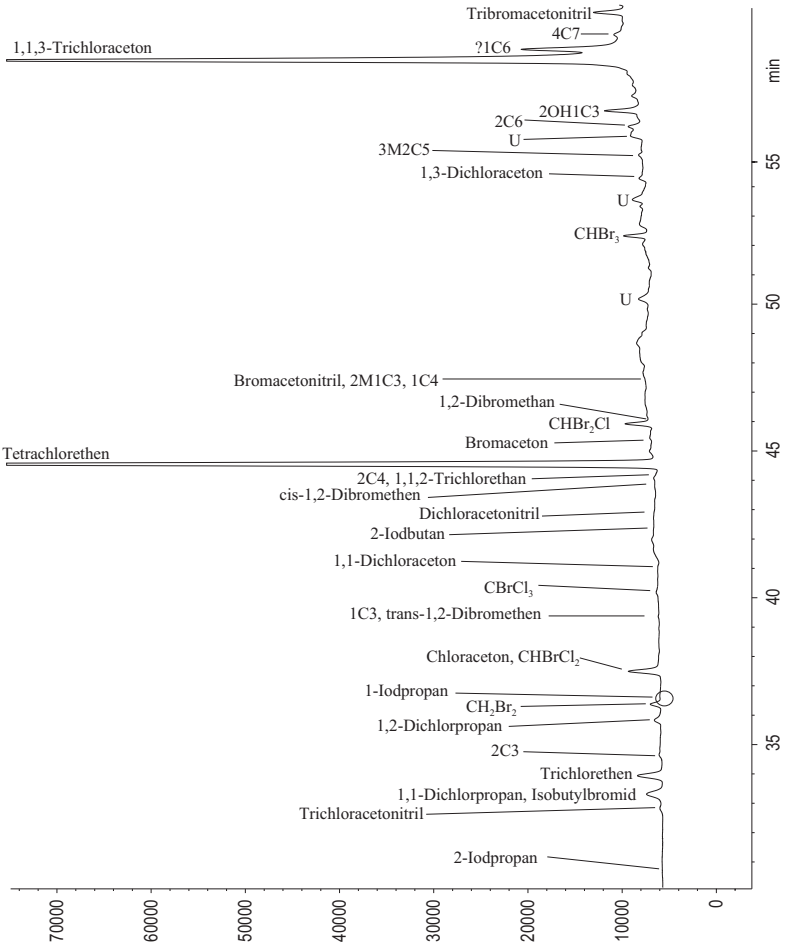


Abbildung 12.15.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI L06 – 4937 ml, ca. 25x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.2.3. Beispiel für marine Luft auf Vocol bei höherem Volumen

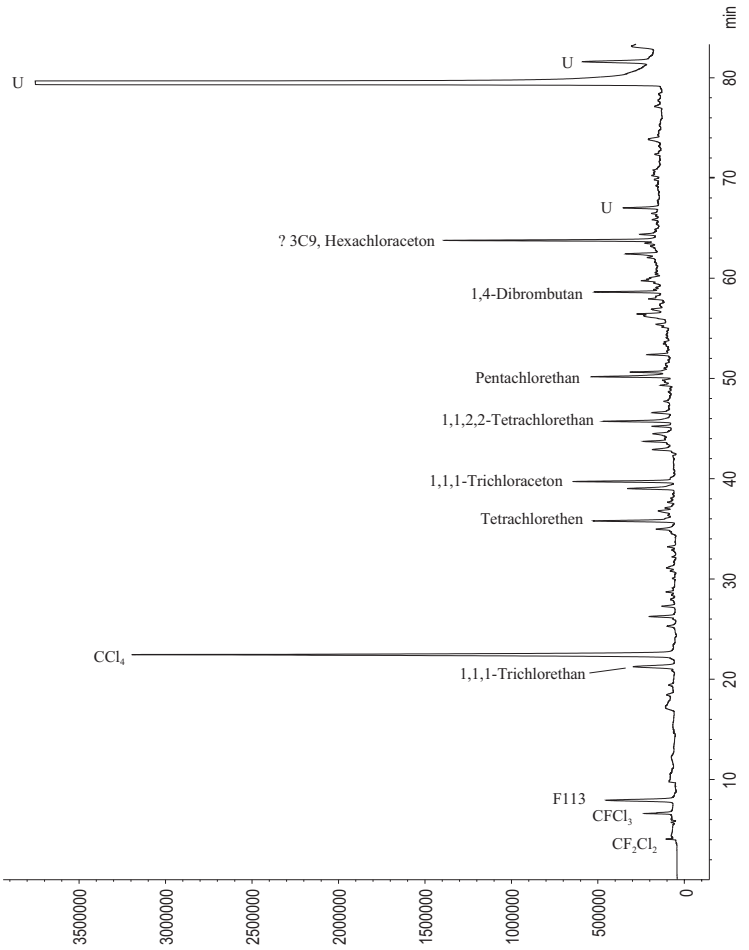


Abbildung 12.16.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII TM06 – 27,6 l

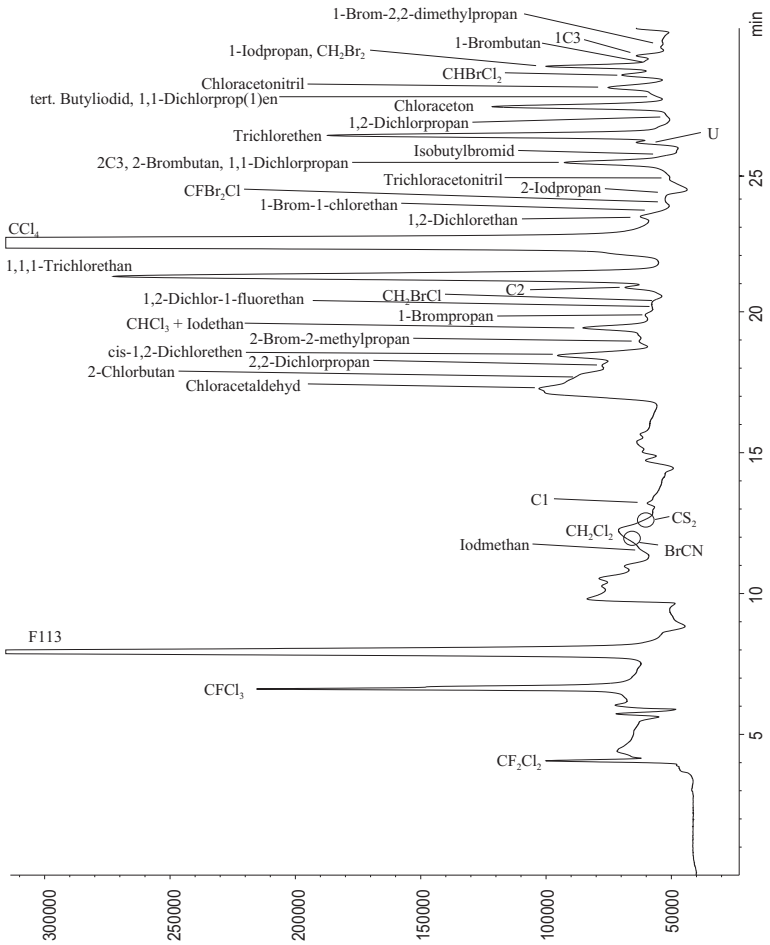


Abbildung 12.17.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII TM06 – 27,6 l, ca. 12x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

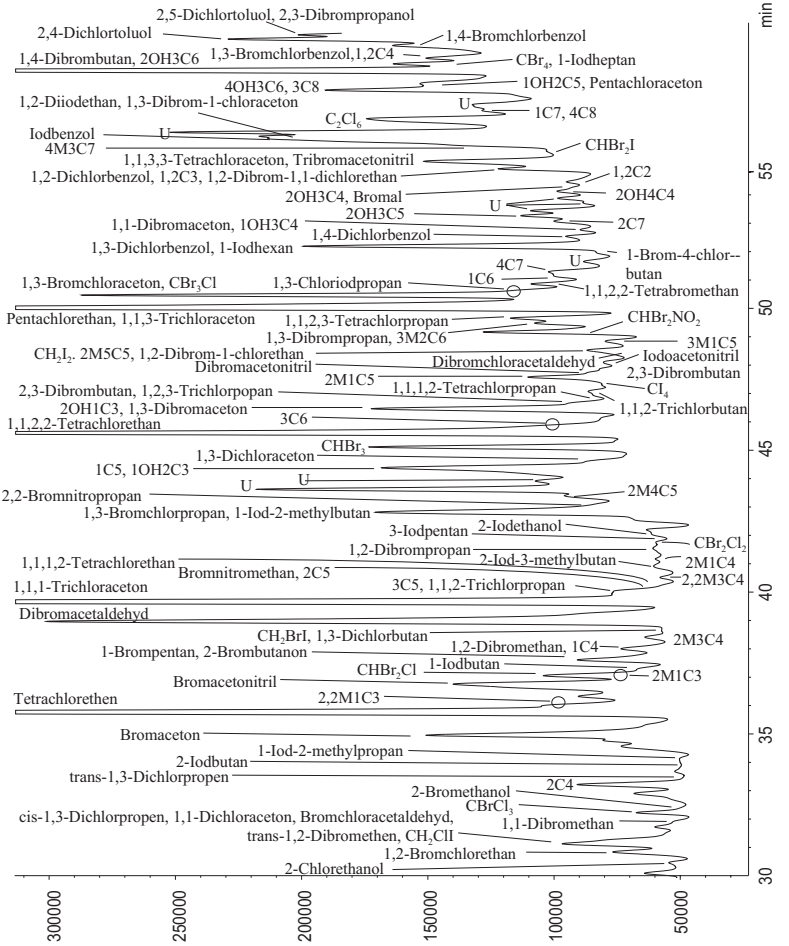


Abbildung 12.18.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII TM06 – 27,6 l, ca. 12x vergrößerte Darstellung des mittleren Bereichs

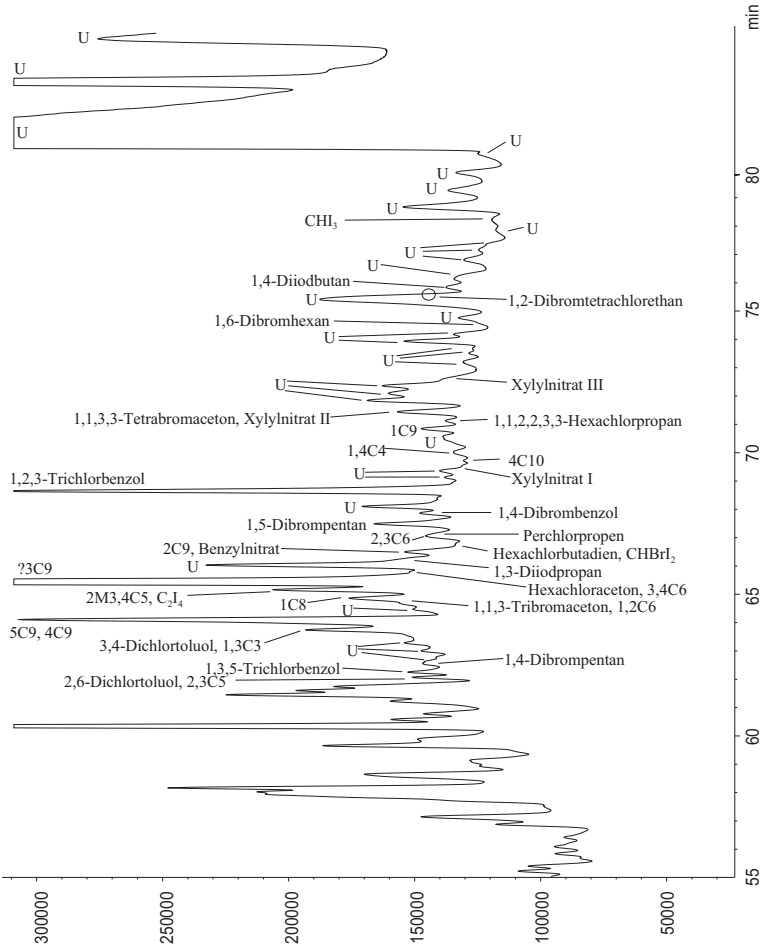


Abbildung 12.19.: TCT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII TM06 – 27,6 l, ca. 12x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.2.4. Beispiel für marine Luft auf DB624 bei höherem Volumen

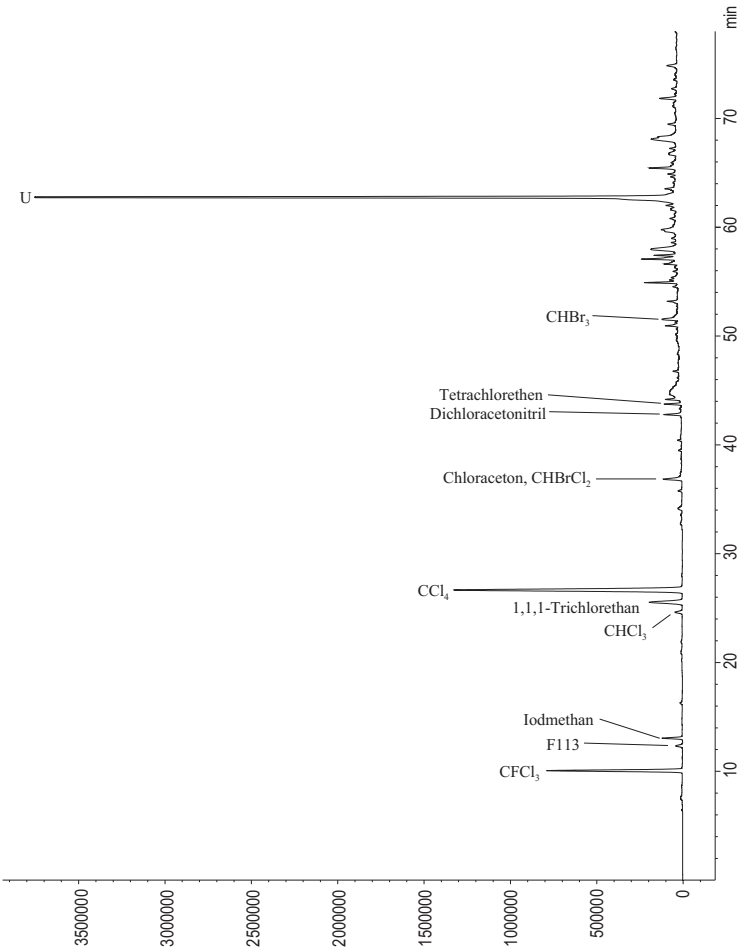


Abbildung 12.20.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XV T11 – 25,2 l

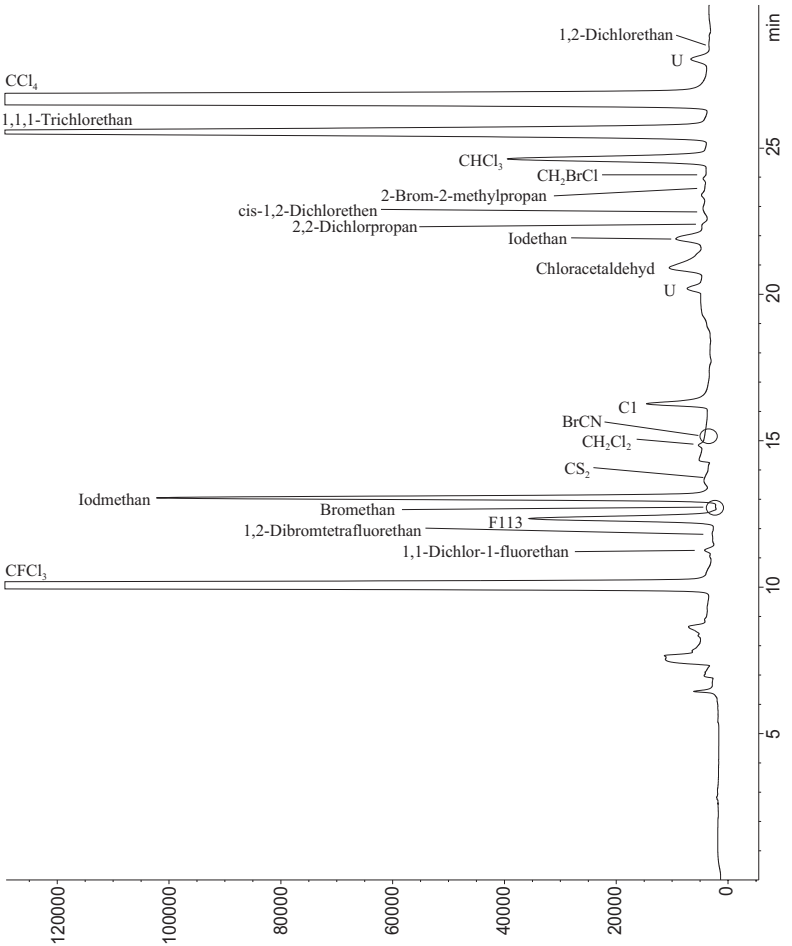


Abbildung 12.21.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XV T11 – 25,2 l, ca. 30x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

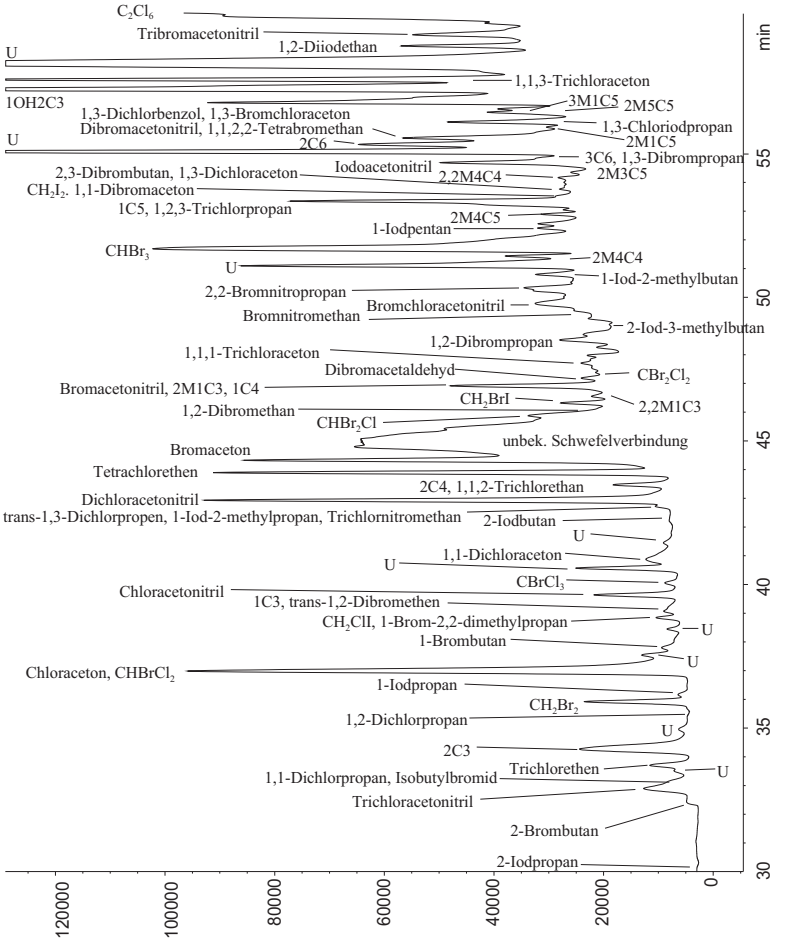


Abbildung 12.22.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XV T11 – 25,2 l, ca. 30x vergrößerte Darstellung des mittleren Bereichs

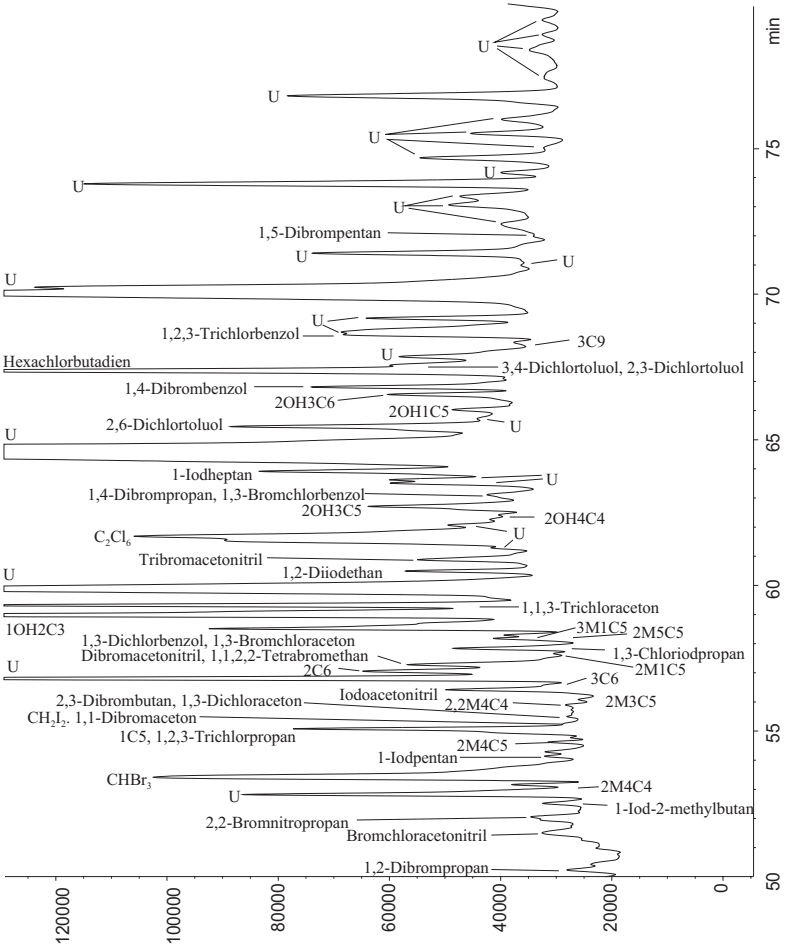


Abbildung 12.23.: TCT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XV T11 – 25,2 l, ca. 30x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.2.5. Beispiel für Seewasser auf Vocol

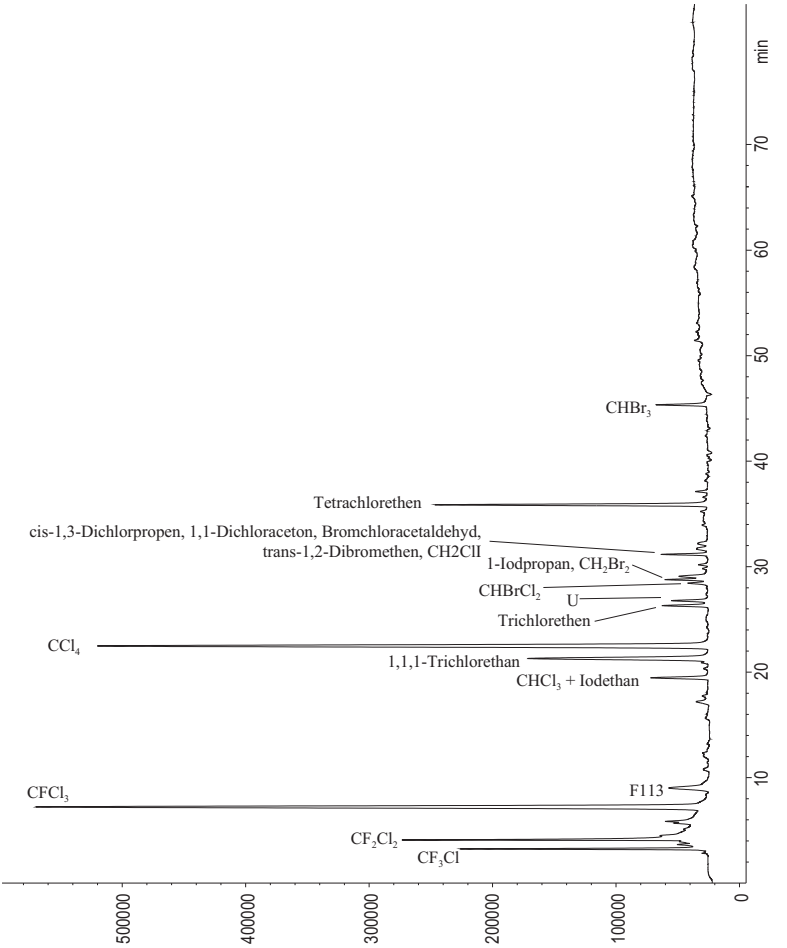


Abbildung 12.24.: PT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII W09 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 2 l Stickstoff

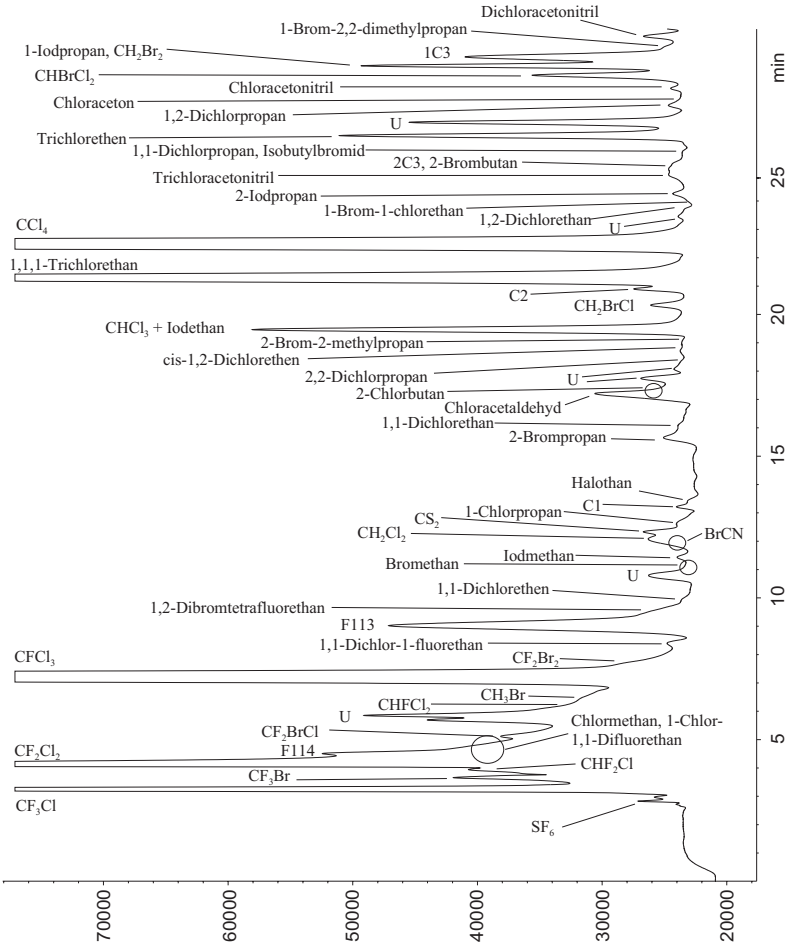


Abbildung 12.25.: PT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII W09 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 2 l Stickstoff, ca. 7x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

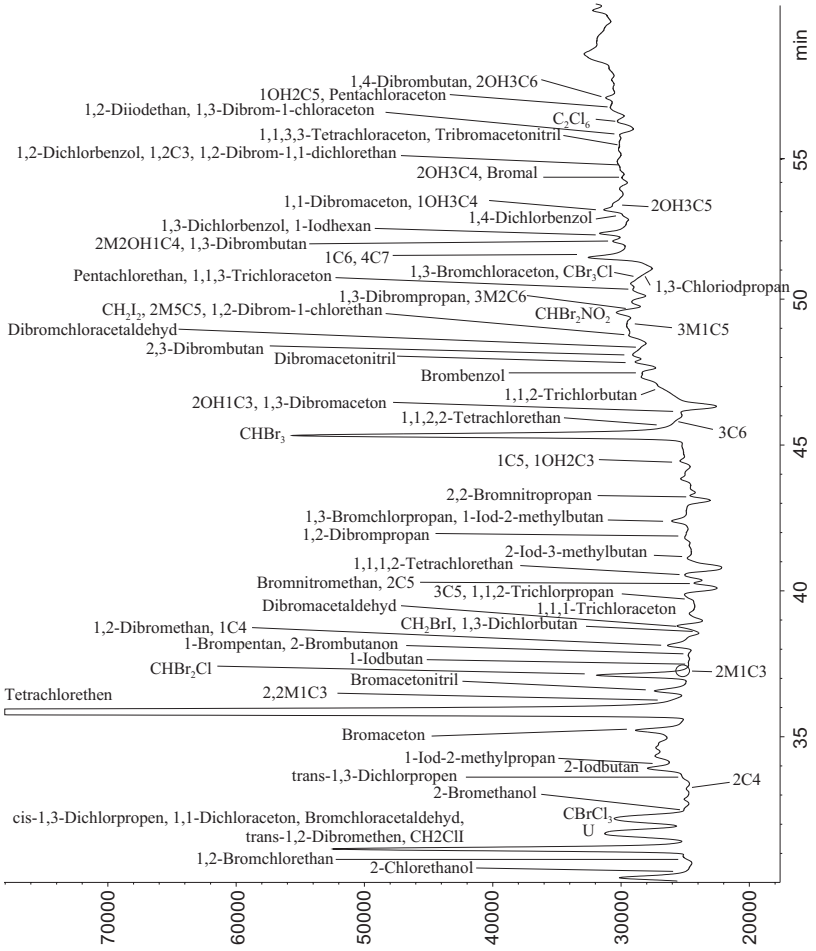


Abbildung 12.26.: PT-HRGC(Vocol)-ECD, Probe ANT XVII W09 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 2 l Stickstoff, ca. 7x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.2.6. Beispiel für Seewasser auf DB624

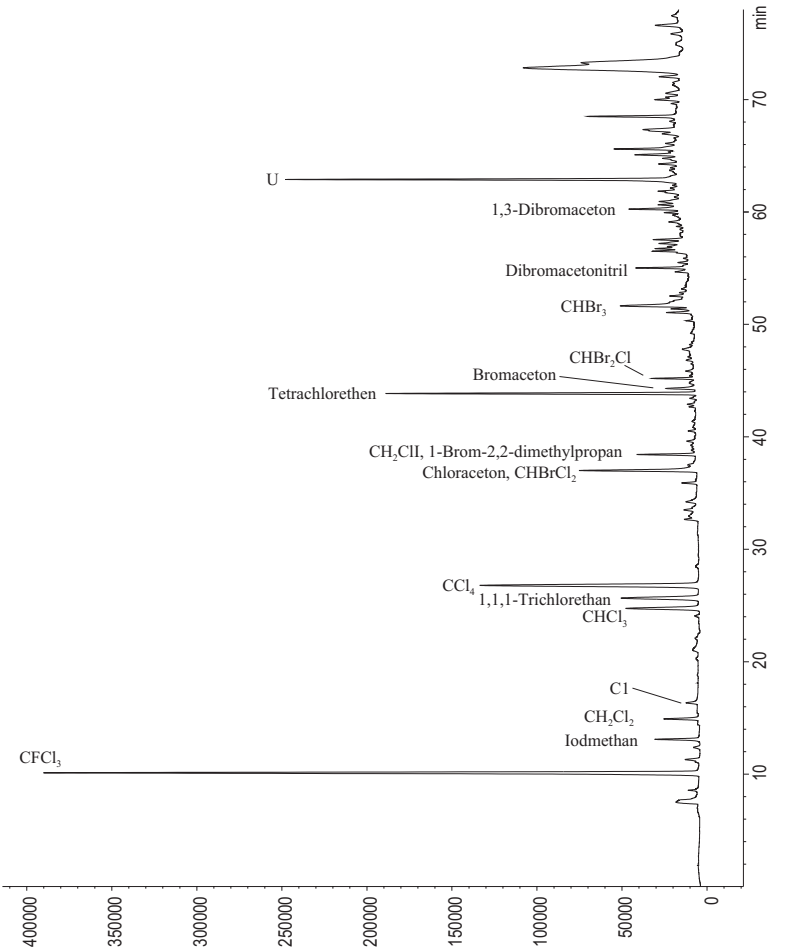


Abbildung 12.27.: PT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI W04 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 1 l Stickstoff

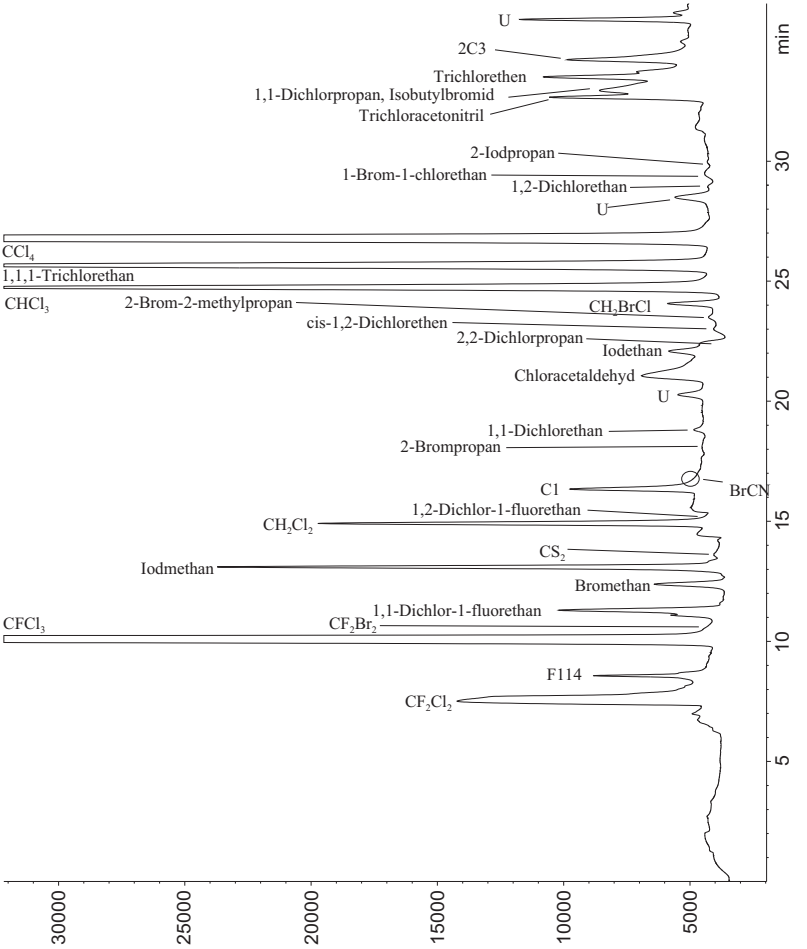


Abbildung 12.28.: PT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI W04 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 1 l Stickstoff, ca. 13x vergrößerte Darstellung des vorderen Bereichs

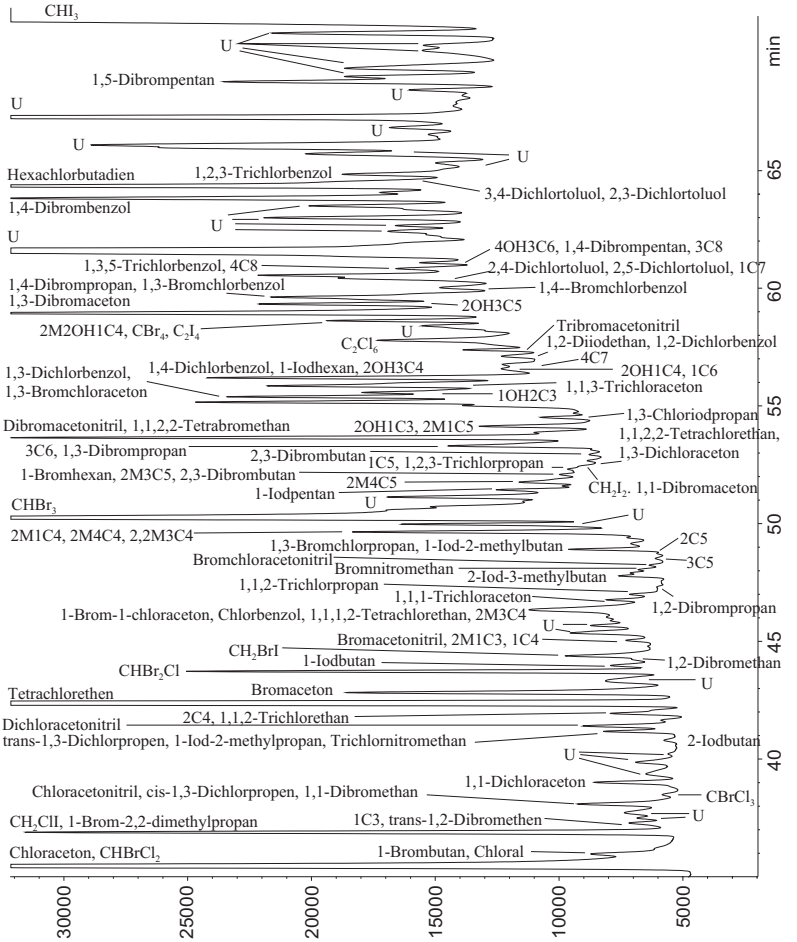


Abbildung 12.29.: PT-HRGC(DB624)-ECD, Probe ANT XVI W04 – 500 ml Seewasser ausgeblasen mit 1 l Stickstoff, ca. 13x vergrößerte Darstellung des hinteren Bereichs

12.3. Ergebnisse zu FCKW und Ersatzstoffen

12.3.1. Ergebnisse Trichlorfluormethan (F11)

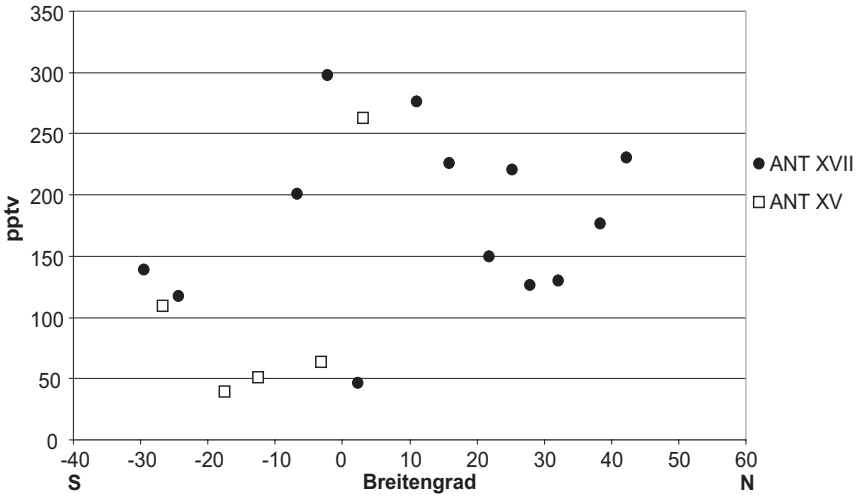


Abbildung 12.30.: Nord-Süd-Verlauf von Trichlorfluormethan in Luft des Atlantik

Trichlorfluormethan ist neben Tetrachlormethan der intensivste Peak in Luft- und Wasserproben. In vielen Fällen sprengt die Intensität des Signals die Kapazität des Detektors: die Peaks sind am oberen Ende abgeschnitten, die vollständige Fläche kann nur geschätzt werden. Unter dieser Einschränkung wurden folgende Daten erhalten:

Luft: N = 19

39,2 – 298 pptv, Mittelwert 159,3 pptv, Median 144,7 pptv

Wasser: N = 15

1,0 – 24,8 ng/l, Mittelwert 3,5 ng/l, Median 1,5 ng/l

F11 ist eine in der Literatur gut dokumentierte Verbindung, siehe auch Tabelle C.2 auf S. 591. Zuletzt wurden von Colman et al. 1999 im tropischen Pazifik zwischen 252 und 340 pptv gefunden [Colman et al. 2001],

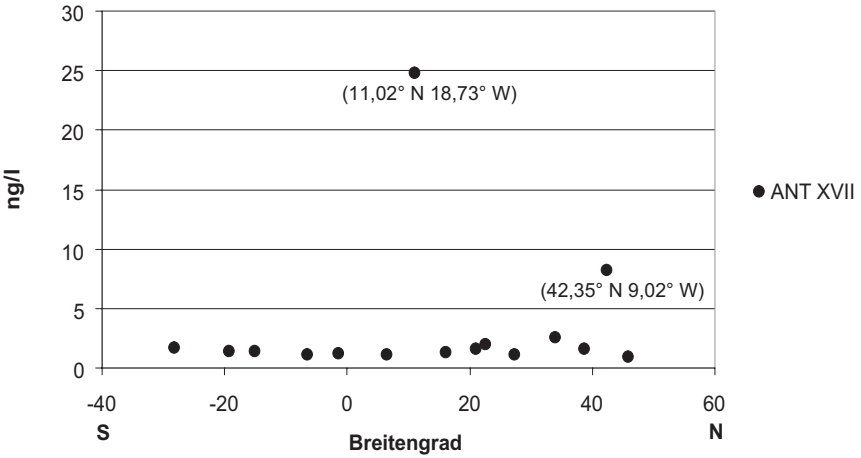


Abbildung 12.31.: Nord-Süd-Verlauf von Trichlorfluormethan im Wasser des Atlantik

in ihrer Langzeitkampagne bei Mace Head in Irland fanden Simmonds et al. 1994 zwischen 365 und 270 pptv [Simmonds et al. 1996], im Mittel 267,2 pptv bei abnehmender Tendenz [Simmonds et al. 1996]. Die Darstellung des Nord-Südverlaufs der gemessenen Gehalte in Abbildung 12.30 zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf mit einem Maximum zwischen Äquator und 15°N - für F11 sollte eigentlich ein global konstantes Niveau zu erwarten sein. Die Daten für die Gehalte in Seewasser in Abbildung 12.31 spiegeln diese Erwartung eher wieder. Literaturdaten zu $CFCl_3$ in Seewasser sind spärlich. Wallace et al. fanden im Atlantik bei 19°S im Mittel 0,24 ng/l [Wallace et al. 1994]. Andere Daten aus der Antarktis und dem Pazifik liegen in einer vergleichbaren Größenordnung, siehe Tabelle D.1 auf S. 641. Die hier bestimmten Werte in Luft liegen damit tendenziell zu niedrig, die in Wasser tendenziell zu hoch. Ein Anstieg der Gehalte in Seewasser gegenüber 1991 erscheint plausibel, da die atmosphärischen Gehalte erst 1993 ihr Maximum erreichten. Die geringeren Werte für Luft gehen vermutlich weitgehend auf das Kappen des Signals durch die begrenzte Detektorkapazität zurück.

12.3.2. Ergebnisse Dichlordifluormethan (F12)

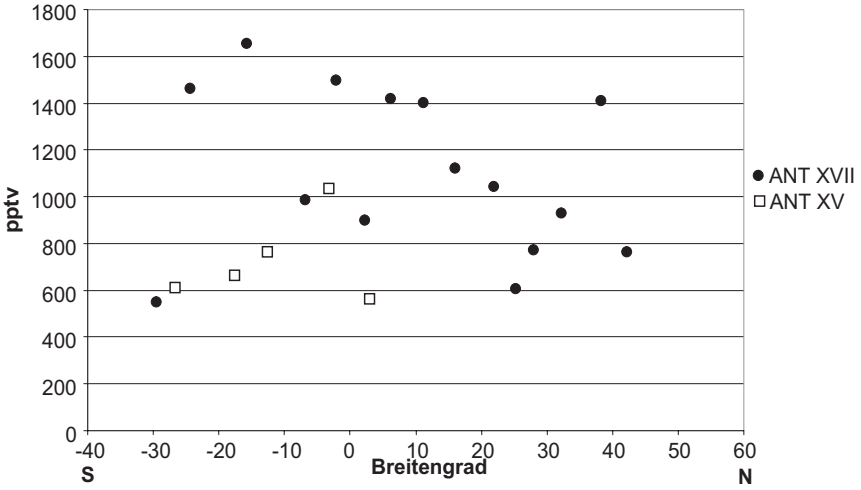


Abbildung 12.32.: Nord-Süd-Verlauf von Dichlordifluormethan in Luft des Atlantik

Auch F12 ist so leichtflüchtig, daß nur die Kohlenstoffserien aus ANT XVII und ANT XV gültige Werte lieferten. Folgende Daten wurden erhalten:

Luft: N = 20

550 – 1656 pptv, Mittelwert 1009 pptv, Median 959 pptv

Wasser: N = 15

2,6 – 12,5 ng/l, Mittelwert 5,2 ng/l, Median 4,8 ng/l

Vergleichsdaten aus der Literatur sind in der Tabelle C.1 auf S. 590 aufgeführt. Der erhaltene Median entspricht dem doppelten Wert der Ergebnisse von Simmonds et al. (Nordatlantik) und Colman et al. (Pazifik), was vor allem durch die hohen Messergebnisse in den subtropischen und tropischen Gegenden des Atlantiks verursacht wird. An den nördlichen und südlichen Rändern der Probenahmezone nehmen die gemessenen Gehalte wieder ab und nähern sich den aus der Literatur bekannten Gehalten. Eigentlich wäre für F12 wie schon für F11 eine globale Gleichverteilung zu erwarten

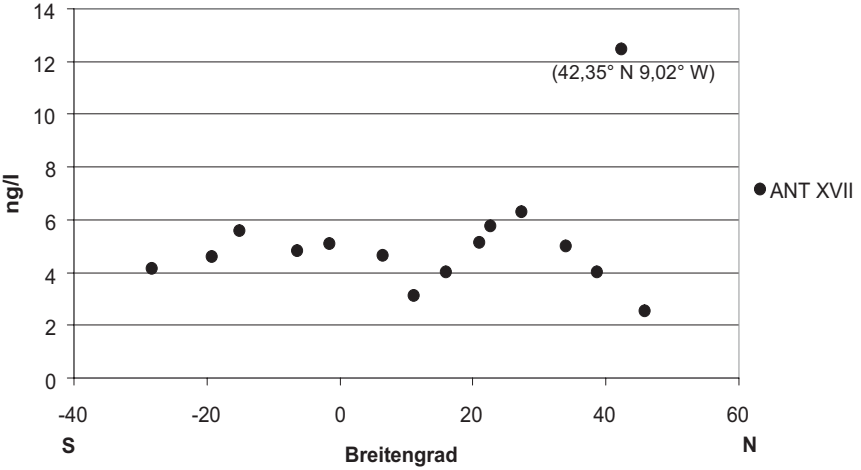


Abbildung 12.33.: Nord-Süd-Verlauf von Dichlordifluormethan im Wasser des Atlantik

gewesen.

Für CF_2Cl_2 in Seewasser wurden nur ältere Angaben von Singh et al. gefunden, der 1981 im Pazifik zwischen 0,14 und 0,72 ng/l bestimmen konnte [Singh et al. 1983b]. Die hier gefundenen Daten liegen um den Faktor 10 bis 20 über diesen Werten, was den ungebremsten globalen Anstieg der CF_2Cl_2-Gehalte in den 1980er Jahren widerspiegelt. Es ist zu erwarten, daß der globale Ozean seine Depotwirkung entfaltet und entsprechend der zaghaft zurückgehenden CF_2Cl_2-Gehalte in der Troposphäre gespeicherte Substanz allmählich wieder abgibt.

Der in Abbildung 12.32 wiedergegebene globale Verlauf von Dichlordifluormethan weist starke Schwankungen auf. Es läßt sich aber ein Trend hin zu einem allgemeinen Maximum am Äquator feststellen. Dies geht einher mit der Vermutung, daß der Ozean derzeit eine wichtige Quelle für CF_2Cl_2 darstellt: hier ist die Sonneneinstrahlung am höchsten und das Wasser am wärmsten, so daß hier besonders viel CF_2Cl_2 freigesetzt wird. Der Verlauf in Seewasser ist dagegen weitgehend konstant (Abbildung 12.33).

12.3.3. Ergebnisse Chlortrifluormethan (F13)

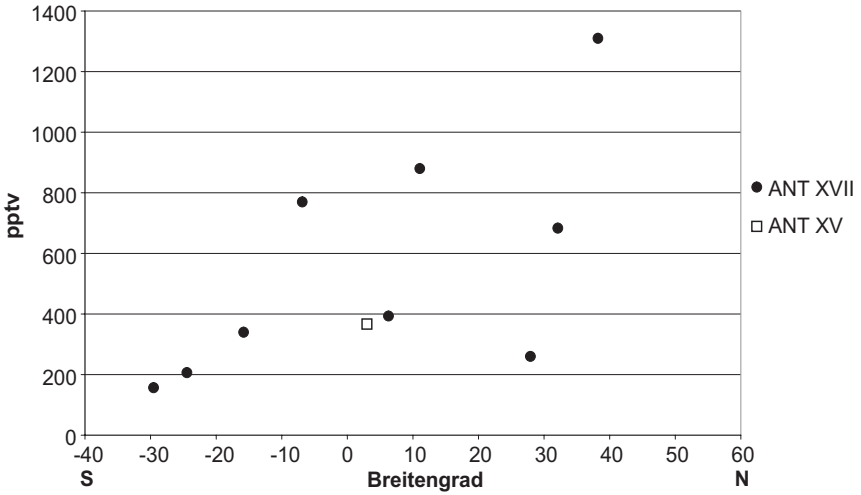


Abbildung 12.34.: Nord-Süd-Verlauf von Trifluorchlormethan in Luft des Atlantik

Das äußerst leichtflüchtige Chlortrifluormethan konnte nur in der Luftproben-Serie ANT XVII auf Kohlenstoffadsorbentien und in der Wasserproben-Serie ANT XVII ausgewertet werden. Ein gültiger Wert wurde für die Serie ANT XV ermittelt. CF_3Cl eluiert auf der Vocol-Phase sehr dicht neben Schwefelhexafluorid und Bromtrifluormethan. Da es zudem einen vergleichsweise geringen Response hat, ist es in vielen der untersuchten Proben nicht auswertbar. Die verbleibenden Daten ergeben:

Luft: N = 11
156 – 1308 pptv, Mittelwert 536 pptv, Median 380,2 pptv

Wasser: N = 15
0,1 – 169,3 ng/l, Mittelwert 30,2 ng/l, Median 19,5 ng/l

Literaturdaten zu F13 in Luft sind spärlich; Daten zu Gehalten in Seewasser wurden nicht gefunden. Das IPCC bezifferte den durchschnittlichen

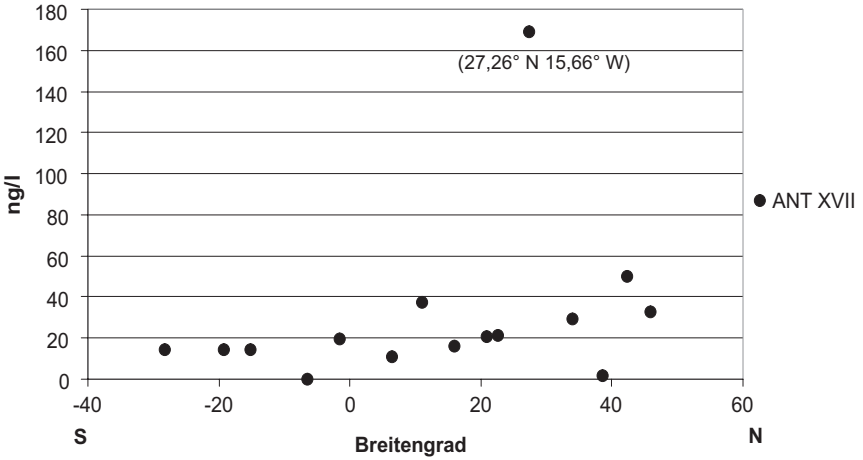


Abbildung 12.35.: Nord-Süd-Verlauf von Trifluorchlormethan im Wasser des Atlantik

Gehalt von CF_3Cl in der Troposphäre im Jahr 1992 auf 82 pptv. Die hier gefundenen Gehalte liegen weit darüber.

Die Darstellung des Nord-Südverlaufs der gemessenen Gehalte in Abbildung 12.34 zeigt einen deutlichen Trend hin zu niedrigeren Gehalten im Süden und höheren im Norden.

Die Daten für die Gehalte in Seewasser in Abbildung 12.35 bestätigen ein von Süden nach Norden ansteigenden Trend, wenngleich dieser hier weniger deutlich ausfällt.

12.3.4. Ergebnisse 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan (F112)

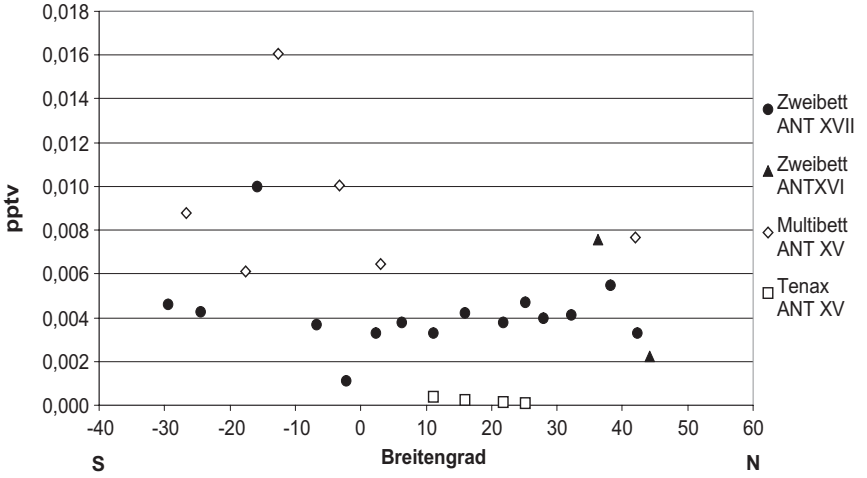


Abbildung 12.36.: Nord-Süd-Verlauf von F112 in Luft des Atlantik

F112 hat von allen untersuchten FCKW die größte Retentionszeit und eluiert in der Nähe des Trichlorethen. Daher liegen mehr auswertbare Probenserien vor als für die anderen FCKW. Der Auswertbarkeit werden dadurch neue Grenzen gesetzt, daß F112 nur in sehr geringer Menge in der marinen Troposphäre vorkommt. Folgende Resultate wurden für 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan in Luft erhalten:

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,006 – 0,016 pptv, Mittelwert 0,009 pptv, Median 0,008 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 0,03 pptv, Mittelwert 0,006 pptv, Median < NWG pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
nur zwei verwertbare Proben: 0,008 und 0,002 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,001 – 0,01 pptv, Mittelwert 0,004 pptv, Median 0,004 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres und hohes Volumen (Vocol):

keine sinnvolle Zuordnung möglich

Aus den Daten zeichnet sich eine globale Gleichverteilung im unteren ppqv-Bereich ab. Vergleichsdaten zu F112 liegen nicht vor.

12.3.5. Ergebnisse Trichlortrifluorethan (F113)

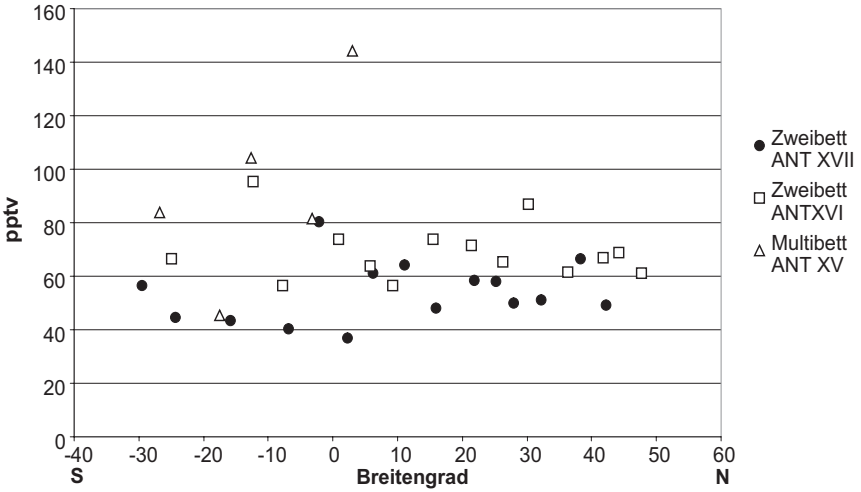


Abbildung 12.37.: Nord-Süd-Verlauf von F113 in Luft des Atlantik

Trichlortrifluorethan konnte bis auf die Tenax-Serien in allen Probenserien ausgewertet werden. Folgende Daten wurden erhalten:

Luft:
ANT XV: 45,4 – 144,2 pptv, Mittelwert 91,9 pptv, Median 93,9 pptv
ANT XVI: 56,5 – 95,2 pptv, Mittelwert 69,2 pptv, Median 66,7 pptv
ANT XVII: 36,7 – 80,3 pptv, Mittelwert 53,9 pptv, Median 51,1 pptv

Wasser:
ANT XVI: 0,3 – 1,6 ng/l, Mittelwert 0,8 ng/l, Median 0,8 ng/l
ANT XVII: 0,2 – 3,9 ng/l, Mittelwert 1,1 ng/l, Median 0,5 ng/l

Sowohl der Nord-Süd-Verlauf in Luft als auch der in Wasser deuten ein global gleichförmiges Niveau von F113 an. Einige Meßwerte aus der Literatur sind für Luft in Tabelle C.3 auf S. 591, für Wasser in Tabelle D.3 auf S. 641 aufgeführt. Im tropischen Pazifik fanden Colman et al. zwischen 78 und 85 pptv [Colman et al. 2001], die Messungen von Simmonds et al.

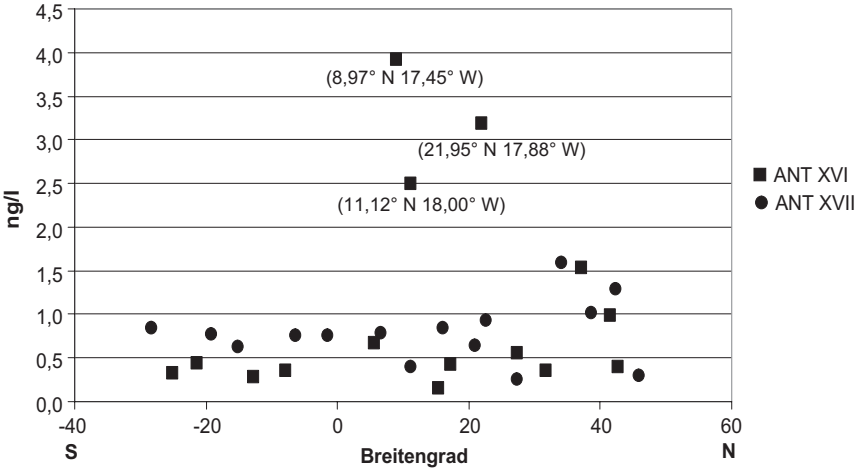


Abbildung 12.38.: Nord-Süd-Verlauf von F113 im Wasser des Atlantik

bei Mace Head liegen auf ähnlichem Niveau [Simmonds et al. 1996]. Ein 1991 gewonnener Meßwert für den Atlantik bei 19°S wird von Wallace et al. mit 0,02 ng/l angegeben [Wallace et al. 1994]. Ältere Messungen von Singh et al. im östlichen Pazifik sprechen im Mittel von 0,05 ng/l [Singh et al. 1983b]. Damit sind die Luftmessungen dieser Arbeit tendenziell im Vergleich zur Literatur etwas zu niedrig, die Wassermessungen dagegen zu hoch. Die höheren Werte in Wasser sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Anfang der neunziger Jahre noch ansteigenden troposphärischen Gehalte von F113 zurückzuführen.

12.3.6. Ergebnisse 1,2-Dichlortetrafluorethan (F114)

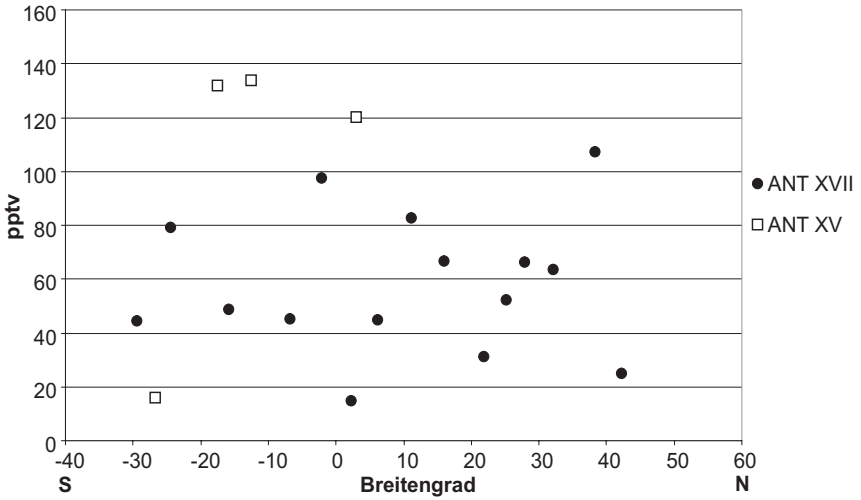


Abbildung 12.39.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dichlortetrafluorethan in Luft des Atlantik

Auch für F114 konnten nur die Kohlenstoffserien aus ANT XVII und ANT XV für die Auswertung herangezogen werden. Folgende Daten wurden erhalten:

Luft: N = 19
14,8 – 133,7 pptv, Mittelwert 66,9 pptv, Median 63,8 pptv

Wasser: N = 15
0,04 – 2,5 ng/l, Mittelwert 0,6 ng/l, Median 0,3 ng/l

F114 gehört zu den weniger gut untersuchten FCKW. Einige Vergleichsdaten sind in Tabelle C.4 auf S. 592 aufgeführt. Die neuesten Daten stammen aus Messungen von der 1999 durchgeführten NASA-Mission PEM Tropics B und decken eine Spanne von 13,2 bis 14,8 pptv ab [Colman et al. 2001]. Die hier ermittelten Werte liegen deutlich darüber. Vergleichsdaten aus der Literatur liegen für Seewasser nicht vor.

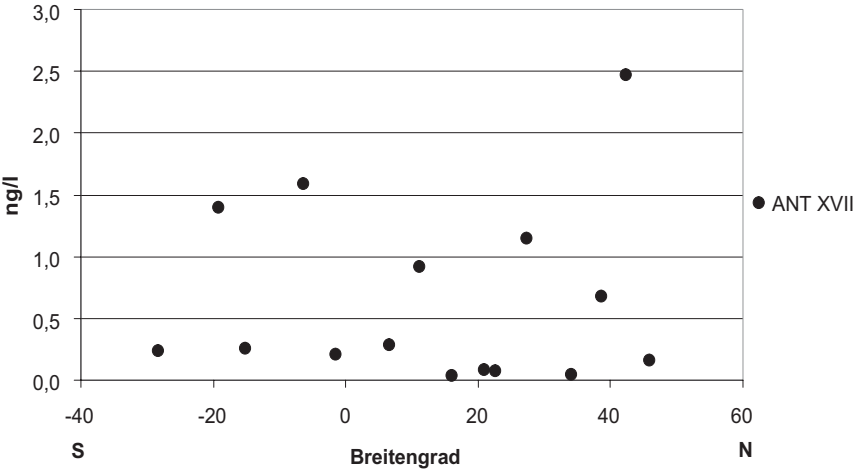


Abbildung 12.40.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dichlortetrafluorethan im Wasser des Atlantik

Der in Abbildung 12.39 dargestellte globale Verlauf für Luft läßt keinen klaren Trend erkennen, ebensowenig der Verlauf für Wasser in Abbildung 12.40.

12.3.7. Ergebnisse Dichlorfluormethan (HCFC-21)

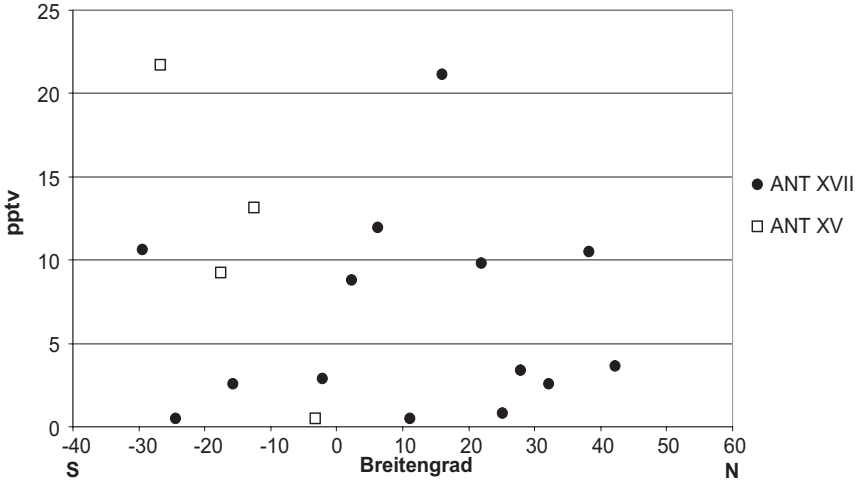


Abbildung 12.41.: Nord-Süd-Verlauf von Dichlorfluormethan in Luft des Atlantik

Für HCFC-21 wurden folgende Daten erhalten:

Luft: N = 19
< NWG – 21,7 pptv, Mittelwert 7,5 pptv, Median 6,3 pptv

Wasser: N = 15
< NWG – 0,9 ng/l, Mittelwert 0,2 ng/l, Median 0,2 ng/l

Es sind keine Vergleichsdaten aus der Literatur bekannt. Die gemessenen Werte in Luft sind in Abbildung 12.41 über den Breitengrad aufgetragen, die für Wasser in Abbildung 12.42. Der Verlauf in Luft läßt zwei Minima erkennen: am Äquator und im Westwindgürtel. Maxima liegen bei 30°S, bei 15°N und bei 45°N, allesamt auf gleichem Niveau. Der Verlauf in Wasser deckt sich nicht mit dem Verlauf in Luft: hier sind abgesehen von einem Meßpunkt bei 42°N die höchsten Gehalte auf der Südhalbkugel zu verzeichnen, bei 5°S brechen sie um 60-70% ein. Die Tatsache, daß die

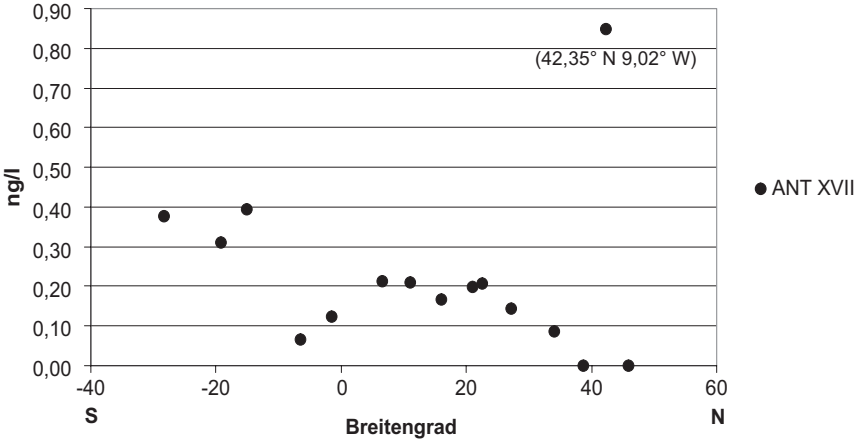


Abbildung 12.42.: Nord-Süd-Verlauf von Dichlorfluormethan im Wasser des Atlantik

Gehalte zwischen 5°N und 25°N ein stabiles Plateau einnehmen, ist neben dem Faktum, daß sie dann nach Norden hin wieder abnehmen, ein interessantes Phänomen. Offenbar korreliert das Vorkommen von $CHFCl_2$ mit der Entfernung zur Küste. So ist es nicht verwunderlich, daß der höchste Meßwert kurz vor Lissabon gemessen werden konnte (ANT XVII-W02).

12.3.8. Ergebnisse 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (HCFC-123)

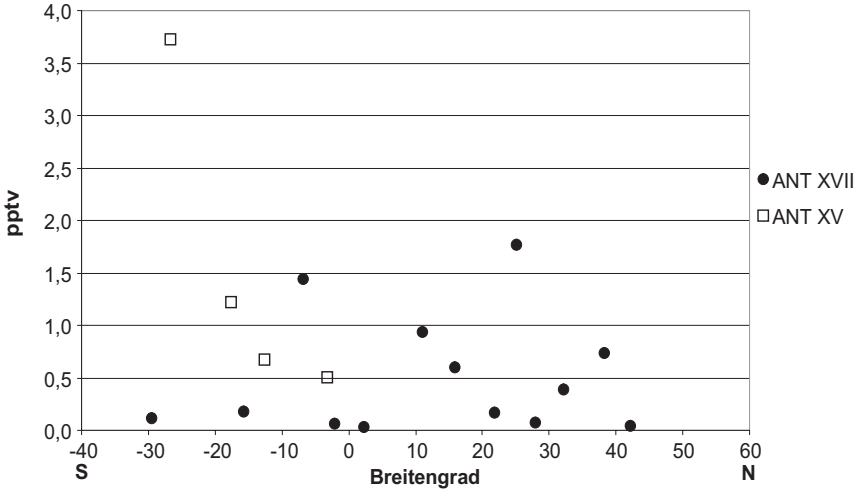


Abbildung 12.43.: Nord-Süd-Verlauf von 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan in Luft des Atlantik

Für HCFC-123 wurden folgende Daten erhalten:

Luft: N = 17
< NWG – 3,7 pptv, Mittelwert 0,7 pptv, Median 0,5 pptv

Wasser: N = 13
0,008 – 0,10 ng/l, Mittelwert 0,03 ng/l, Median 0,02 ng/l

Auch für HCFC-123 sind keine Vergleichsdaten aus der Literatur bekannt. Der in Abbildung 12.43 skizzierte Nord-Süd-Verlauf von HCFC-123 in Luft ähnelt dem von HCFC-21. Der Verlauf in Wasser (Abbildung 12.44) ist dagegen recht gleichförmig bei 0,01-0,02 ng/l mit wenigen Ausreißern nach oben.

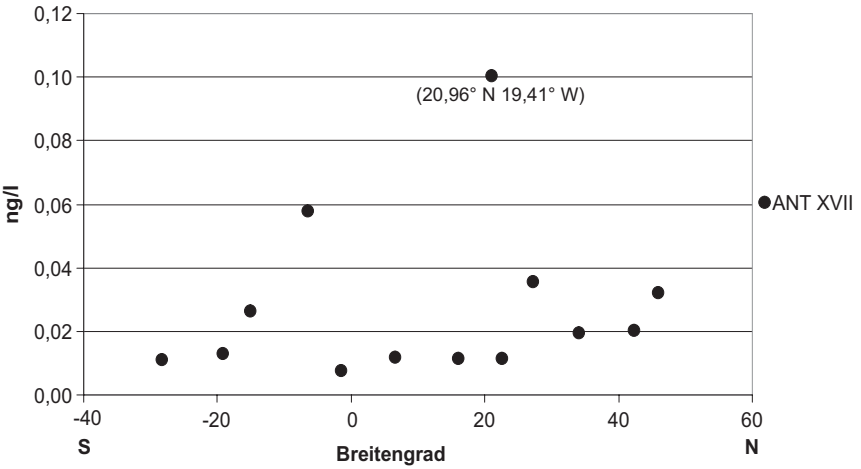


Abbildung 12.44.: Nord-Süd-Verlauf von 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan im Wasser des Atlantik

12.3.9. Ergebnisse 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b)

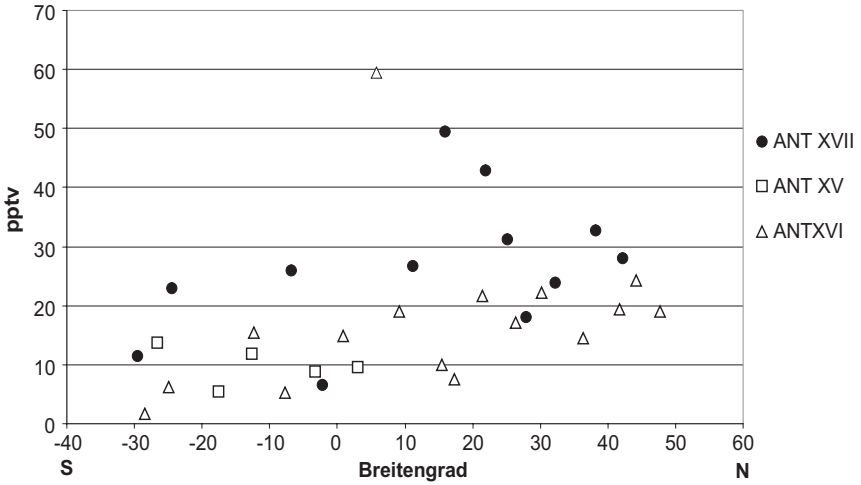


Abbildung 12.45.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b) in Luft des Atlantik

HCFC-141b gehört zu den leichter flüchtigen Verbindungen, konnte aber in allen Serien mit Adsorbentien auf Kohlenstoff-Basis ausgewertet werden.

Luft:
ANT XV: 5,5 – 13,8 pptv, Mittelwert 9,9 pptv, Median 9,7 pptv
ANT XVI: 1,7 – 59,4 pptv, Mittelwert 17,3 pptv, Median 16,3 pptv
ANT XVII: < NWG – 49,5 pptv, Mittelwert 26,7 pptv, Median 26,4 pptv

Wasser: N = 15
< NWG – 4,7 ng/l, Mittelwert 0,8 ng/l, Median 0,4 ng/l

Literaturwerte für HCFC-141b in Luft sind in Tabelle C.7 auf S. 593 aufgeführt, Vergleichswerte für Wasser liegen nicht vor. Die vorliegenden Daten stimmen gut überein mit den Meßwerten von Colman et al., die im tropischen Pazifik zwischen 8,1 und 19,0 pptv bestimmen konnten [Colman et al. 2001]. Für Luft ist in Abbildung 12.45 eine Teilung zwischen Süd-

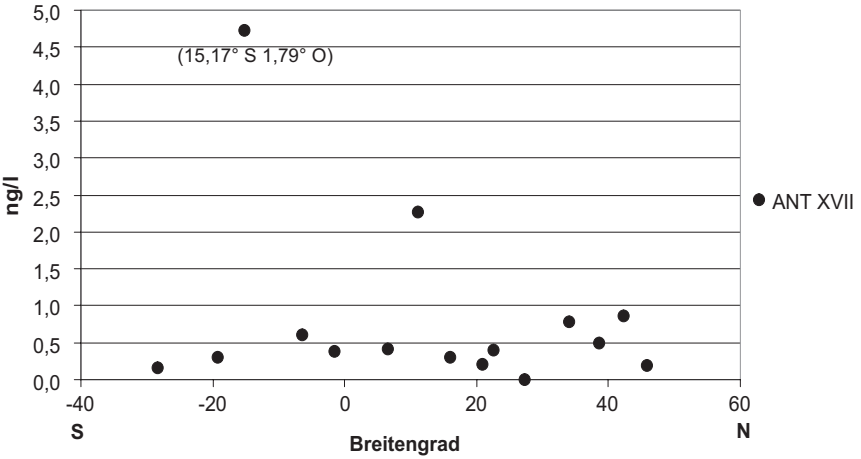


Abbildung 12.46.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b) im Wasser des Atlantik

hemisphäre und Nordhemisphäre erkennbar. Alle Meßwerte zusammen ergeben für die einzelnen meteorologischen Kompartimente:

Europäische Küste und Westwindgürtel:
6 Proben, 1,7 – 32,7 pptv, Mittelwert 20,8 pptv, Median 21,8 pptv
NO-Passat:
13 Proben, 7,5 – 49,5 pptv, Mittelwert 23,4 pptv, Median 21,6 pptv
SO-Passat:
15 Proben, < NWG – 59,4 pptv, Mittelwert 15,6 pptv, Median 11,6 pptv

Die Konzentration in Seewasser bleibt dagegen eher konstant mit einer nur leicht ansteigenden Tendenz ab 35°N, wie in Abbildung 12.46 zu sehen ist.

12.3.10. Ergebnisse 1,2-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141)

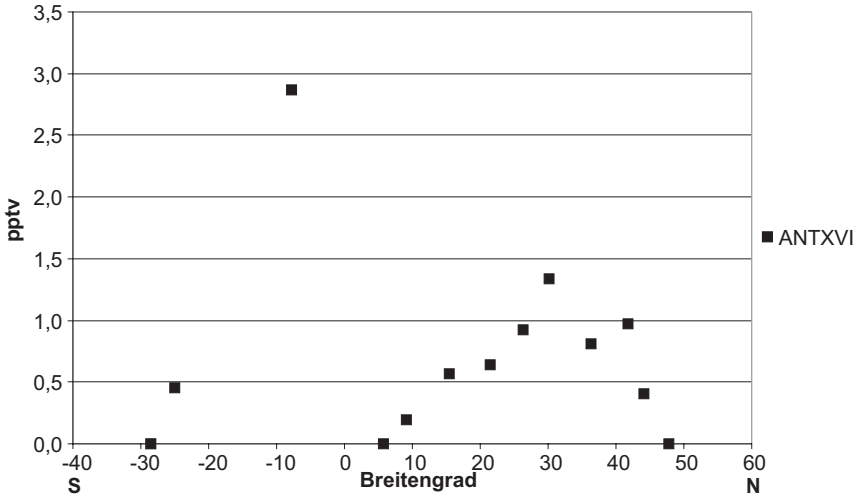


Abbildung 12.47.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dichlor-1-fluorethan in Luft des Atlantik

HCFC-141 koeluiert auf der Vocol-Phase mit 1-Brompropan. Da beide Verbindungen keine oder nur geringe Signale am MS erzeugen, kann auf dieser Basis keine Abschätzung vorgenommen werden, wie groß der Anteil der jeweiligen Verbindung am Signal ist. Aus diesem Grund wird keine quantitative Auswertung der Serien ANT XV und ANT XVII vorgenommen. Auf der DB624-Phase eluiert 1,2-Dichlor-1-fluorethan dicht hinter dem intensiveren Dichlormethan, wodurch das Signal in vielen Fällen nicht auswertbar ist. Die verbleibenden Luftproben ergeben:

$<$ NWG – 2,9 pptv, Mittelwert 0,8 pptv, Median 0,6 pptv

Vergleichbare Literaturdaten liegen nicht vor. Verglichen mit dem troposphärischen Niveau der Schwesterverbindung HCFC-141b erscheinen die erhaltenen Daten plausibel: HCFC-141 kommt seltener zur Anwendung und sollte daher in geringerer Menge vorkommen. Im Nord-Süd-Verlauf,

der in Abbildung 12.47 dargestellt ist, fällt ein Maximum im Bereich des Westwindgürtels auf. In der Südhemisphäre sind zuwenig auswertbare Proben vorhanden, um zu einem klaren Urteil zu kommen.

12.3.11. Ergebnisse 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b)

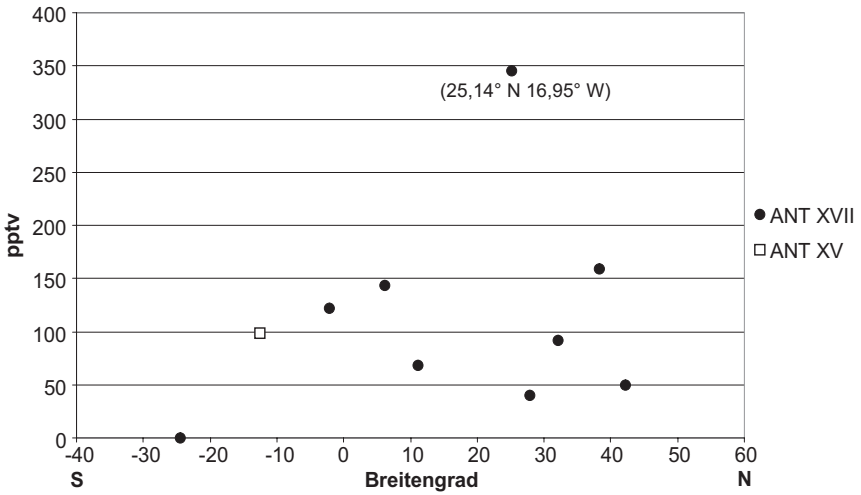


Abbildung 12.48.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b) in Luft des Atlantik

Für die quantitative Auswertung von 1-Chlor-1,1-difluorethan konnten nur einige Proben der Serien ANT XVII and ANT V auf Kohlenstoffadsorbentien herangezogen werden. Zu dem sehr geringen Response am ECD kommt die Überlagerung mit dem Signal einer in den Chromatogrammen sporadisch auftretenden unbekannten Verbindung, vermutlich einem Artefakt aus dem Injektionsprozeß, erschwerend hinzu. Die Auswertung ist aus diesen Gründen sehr unsicher und es mußten viele Meßwerte verworfen werden.

Luft: N = 10
< NWG – 345 pptv, Mittelwert 111,8 pptv, Median 95,0 pptv

Wasser: N = 12
< NWG – 45,9 ng/l, Mittelwert 12,2 ng/l, Median 7,8 ng/l

HCFC-142b gehört zu den FCKW-Ersatzstoffen, die erst seit den 1990er

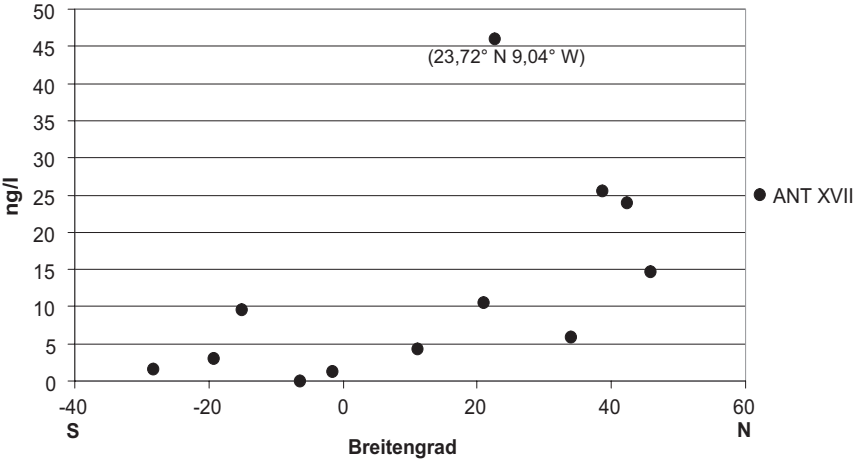


Abbildung 12.49.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b) im Wasser des Atlantik

Jahren in erhöhtem Maße durch anthropogene Anwendungen freigesetzt werden. Nur wenige Messungen sind bislang veröffentlicht worden, wie die Tabelle C.8 auf S. 593 zeigt. So wurden 1999 im tropischen Pazifik 9,4 - 15,8 pptv gefunden [Colman et al. 2001]. Die hier gefundenen Werte liegen teilweise weit darüber. Die geringe Zahl der Meßwerte in Luft läßt keine Aussage über einen globalen Verlauf zu. Die Datenlage für Seewasser ist etwas deutlicher: hier ist eine klare Zunahme gen Norden zu verzeichnen (Abbildung 12.49). Vergleichswerte aus der Literatur liegen nicht vor.

12.4. Ergebnisse zu Halonen

12.4.1. Ergebnisse Bromtrifluormethan (H-1301)

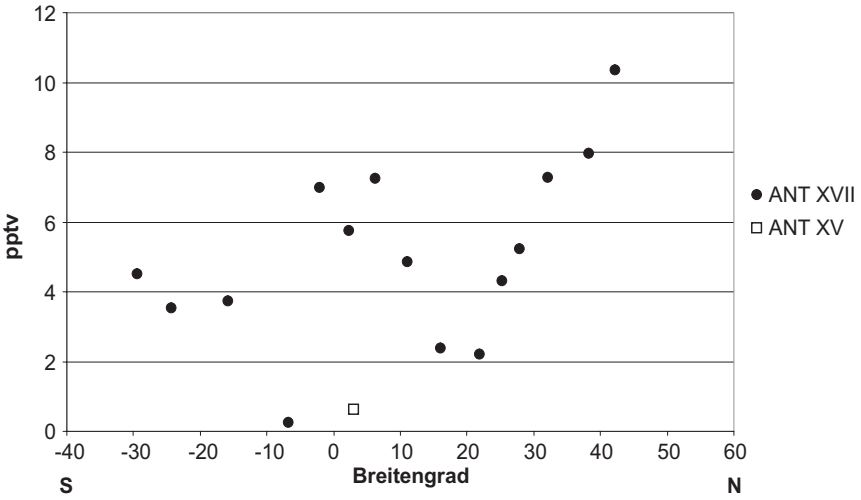


Abbildung 12.50.: Nord-Süd-Verlauf von Trifluorbrommethan (H-1301) in Luft des Atlantik

Genau wie bei CF_3Cl konnten für H-1301 nur die Serien des Fahrtabschnitts ANT XVII/1 sowie eine Probe des Fahrtabschnitts ANT XV/5 ausgewertet werden. Folgende Daten werden für Luft und Wasser erhalten:

Luft: N = 16
0,27 – 10,4 pptv, Mittelwert 4,8 pptv, Median 4,7 pptv

Wasser: N = 15
0,01 – 1,2 ng/l, Mittelwert 0,06 ng/l, Median 0,03 ng/l

Die Ergebnisse der Luftproben liegen etwa beim doppelten Betrag der Messungen, die in den Jahren 1995 und 1996 von verschiedenen Arbeitsgruppen unternommen wurden, siehe Tabelle C.9 auf S. 593. Offenbar ist H-1301

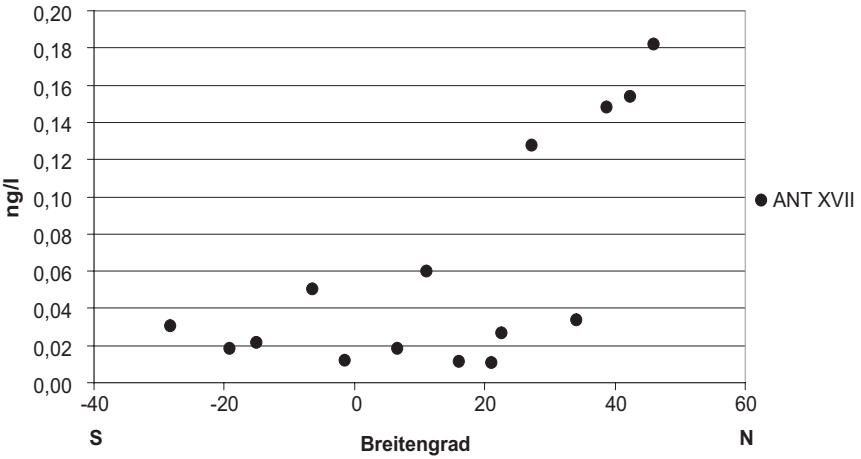


Abbildung 12.51.: Nord-Süd-Verlauf von Trifluorbrommethan (H-1301) im Wasser des Atlantik

weiter stark angestiegen. Für H-1301 in Wasser liegen bislang keine Literaturdaten vor.

Der Nord-Südverlauf der CF_3Br-Gehalte in Luft (Abbildung 12.50) weist starke Schwankungen auf und ist uneinheitlich. Soweit die wenigen Meßwerte ein Urteil zulassen, zeichnen sich Minima der troposphärischen CF_3Br-Konzentration am Äquator und bei 20°N ab. Nach Süden hin, stärker aber nach Norden hin steigen die Gehalte an. Etwas anders stellt sich der Verlauf der Gehalte in Seewasser dar (Abbildung 12.51): hier ist eine global konstante Konzentration um 0,01-0,02 ng/l zu erkennen, die ab etwa 25°N sprunghaft um einen Faktor 10 ansteigt.

12.4.2. Ergebnisse Dibromdifluormethan (H-1202)

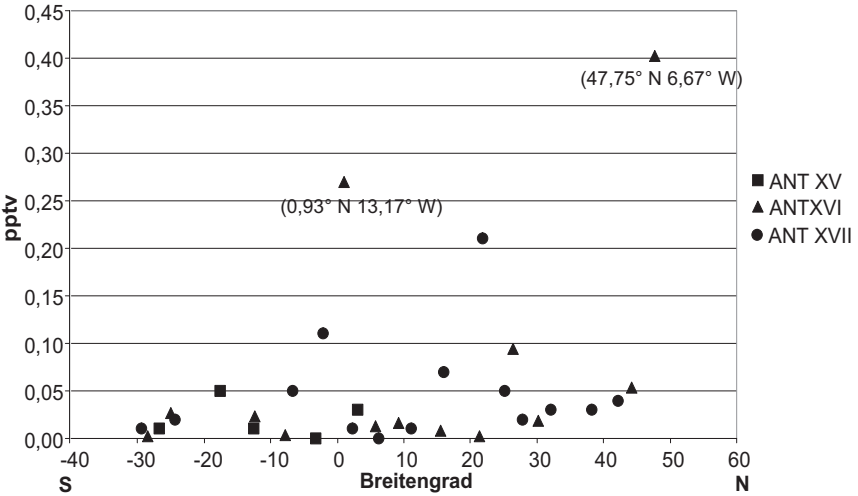


Abbildung 12.52.: Nord-Süd-Verlauf von Dibromdifluormethan (H-1202) in Luft des Atlantik

Die Auswertung von CF_2Br_2 ist schwierig, da diese leichtflüchtige Verbindung sowohl auf der Vocol-Phase als auch auf der DB624 auf dem Tailing des intensiven Trichlorfluormethan-Signals liegt. Es konnten daher nur in einer eingeschränkten Zahl von Proben integrierbare Peaks gefunden werden. Für Dibromdifluormethan lag keine Referenzsubstanz vor, die Quantifizierung beruht auf einem abgeschätzten Masse-Signal-Verhältnis. Folgende Werte wurden gefunden:

Luft: N = 32
< NWG – 0,4 pptv, Mittelwert 0,05 pptv, Median 0,02 pptv

Wasser: N = 14
0,001 – 0,01 ng/l, Mittelwert 0,003 ng/l, Median 0,002 ng/l

Weder für Luft noch für Wasser liegen vergleichbare Zahlen aus der Literatur vor, so daß die Qualität der generischen Quantifizierung nicht über-

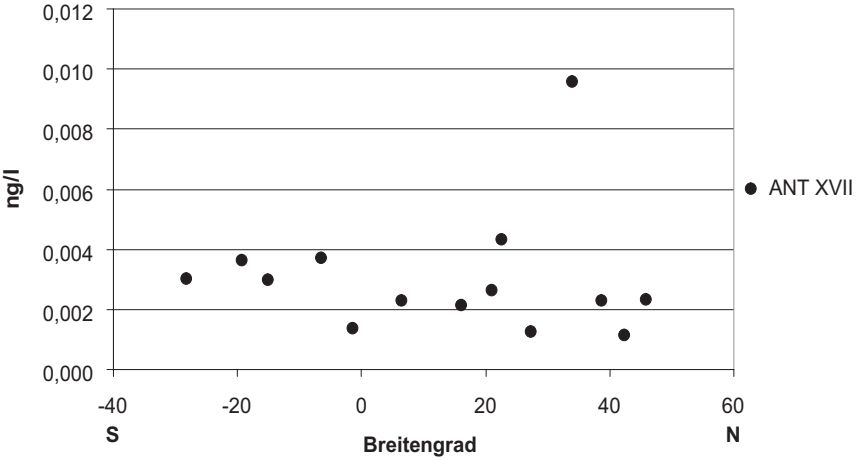


Abbildung 12.53.: Nord-Süd-Verlauf von Dibromdifluormethan (H-1202) im Wasser des Atlantik

prüft werden kann. Im Vergleich zu den Meßergebnissen anderer Halone erscheinen die erhaltenen Daten plausibel. Die Wasserproben zeigen einen global gleichförmigen Verlauf. Die Luftproben geben ein uneinheitlicheres Bild. Bildet man Mediane für die Hemisphären, so zeichnen sich geringere Gehalte in der SH um 0,01 pptv und höhere in der NH um 0,04 pptv ab.

12.4.3. Ergebnisse Bromchlordifluormethan (H-1211)

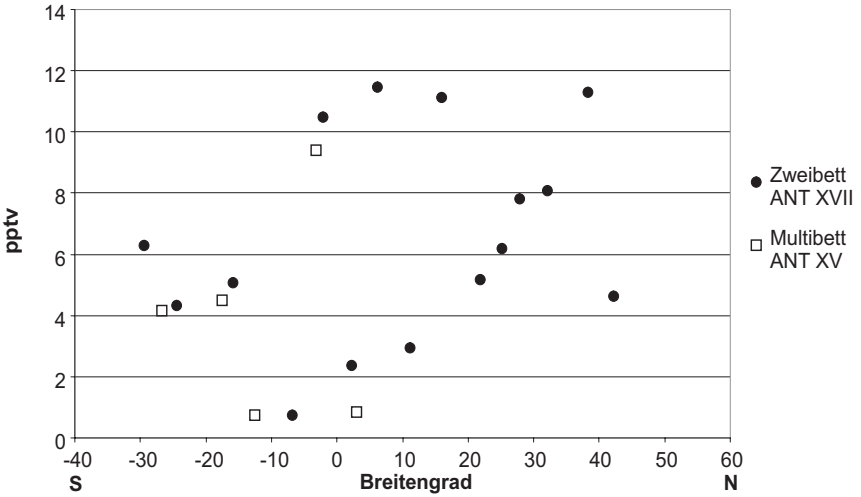


Abbildung 12.54.: Nord-Süd-Verlauf von CF_2BrCl (H-1211) in Luft des Atlantik

Für H-1211 konnte mangels Referenzsubstanz keine Quantifizierung durchgeführt werden. Der Response wurde aufgrund von Daten verwandter Verbindungen geschätzt. Es ergibt sich ein Wertebereich zwischen 0,5 und 8,4 pptv, was recht gut den von Colman bei der NASA-Mission PEM Tropics B ermittelten Werten entspricht [Colman et al. 2001]. Der Median der geschätzten Quantifizierung liegt bei 3,74 pptv. Das entspricht recht präzise den Daten von Schauffler, Montzka und Butler in Tabelle C.10 auf S. 594. Die Schätzung des Response eignet sich folglich zumindest für einen mittelbaren Vergleich recht gut.

Luft: N = 20
0,7 – 11,5 pptv, Mittelwert 5,9 pptv, Median 5,1 pptv

Wasser: N = 15
0,01 – 0,26 ng/l, Mittelwert 0,06 ng/l, Median 0,05 ng/l

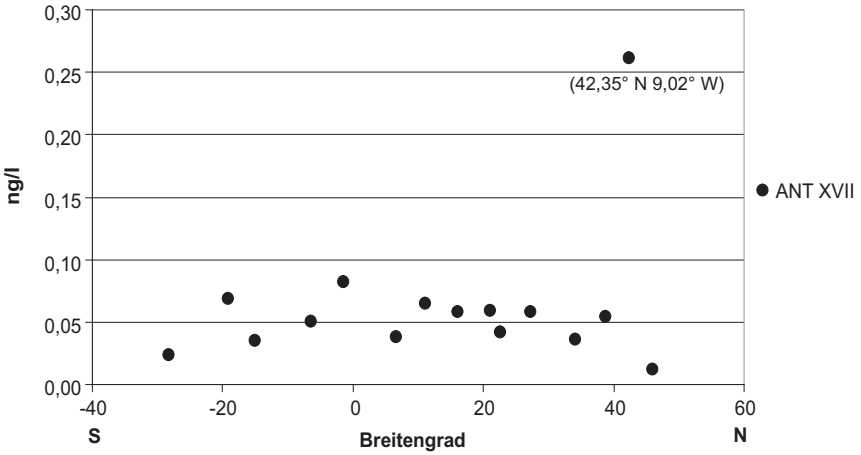


Abbildung 12.55.: Nord-Süd-Verlauf von CF_2BrCl (H-1211) im Wasser des Atlantik

Zu Halonen in Seewasser sind bislang keine Meßdaten veröffentlicht worden.

Der Nord-Süd-Verlauf von H-1211 in Seewasser, gezeigt in Abbildung 12.55, ist recht konstant und spricht für eine globale Gleichverteilung der Substanz in den Ozeanen. Der in Abbildung 12.54 dargestellte Verlauf in Luft ist dagegen uneinheitlich: während sowohl im Süden als auch im Norden die Werte zwischen 3 und 4 pptv pendeln, treten um den Äquator sowohl wesentlich höhere als auch wesentlich geringere Ergebnisse auf, so daß sich kein klarer Rückschluß auf einen globalen Trend ziehen läßt.

12.4.4. Ergebnisse 1,2-Dibromtetrafluorethan (H-2402)

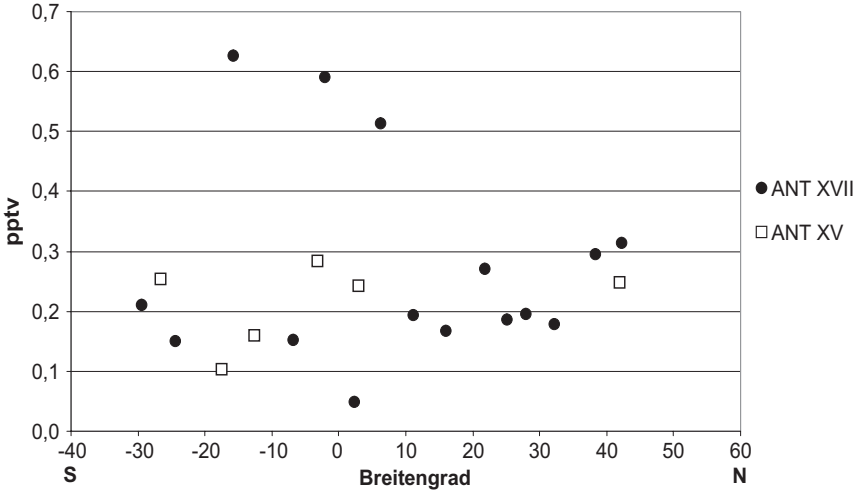


Abbildung 12.56.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dibromtetrafluorethan (H-2402) in Luft des Atlantik

1,2-Dibromtetrafluorethan liegt auf DB-624-Phase zu eng am intensiven F113-Signal und kann daher auf dieser Phase zwar zugeordnet werden, ist aber in quantitativer Hinsicht nicht auswertbar. Ergebnisse für die auf Kohlenstoffadsorbentien aus ANT XV und ANT AXVII genommenen Luftproben:

N = 21; 0,05 – 0,63 pptv, Mittelwert 0,26 pptv, Median 0,21 pptv

Die gemessenen Werte erreichen im Schnitt etwa die halbe Höhe der Literaturdaten. Die in Tabelle C.11 auf S. 594 zitierten Messungen berichten einhellig von einem Niveau um 0,45 pptv, die meisten der Messungen stammen aus dem tropischen Pazifik. Der Nord-Süd-Verlauf ist in Abbildung 12.56 gezeigt. Abgesehen von drei höheren Werten in den Subtropen bzw. Tropen der Südhalbkugel deutet alles auf ein global stabiles Niveau um 0,2 pptv hin.

12.4.5. Ergebnisse Dibromchlorfluormethan (H-1112)

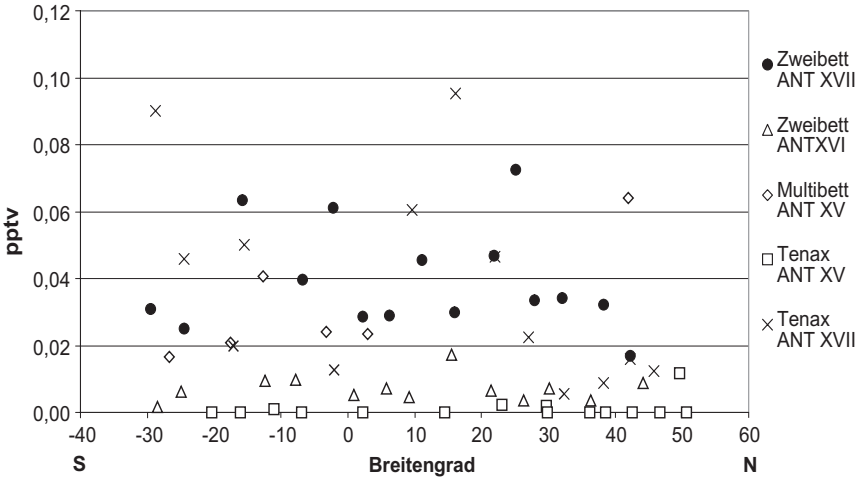


Abbildung 12.57.: Nord-Süd-Verlauf von Dibromchlorfluormethan (H-1112) in Luft des Atlantik

ANT XV C-Proben:
0,02 – 0,06 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
durchgehend < NWG
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 0,02 pptv, Mittelwert 0,01 pptv, Median 0,01 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,02 – 0,07 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,005 – 0,095 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,02 pptv

Die Quantifizierung ist generisch und beruht auf dem ECD-Response von H-1211.

H-1112 ist ein selteneres Halon. Es entsteht bei der Produktion von H-1211 und kommt mit diesem vergesellschaftet vor. Verwendung findet es

u.a. in Handfeuerlöschern. Nach den hier vorliegenden Daten ist Dibromchlorfluormethan ubiquitär, liegt aber in äußerst geringer Konzentration am Rande der Nachweisbarkeit im sub-pptv-Bereich vor. Aus diesem Grund gibt die Darstellung der Nord-Süd-Verteilung in Abbildung 12.57 ein scheinbar diffuses Bild ab. H-1112 ist global weitgehend gleich verteilt: es ist kein markanter Unterschied zwischen Nord- und Südhemisphäre zu erkennen. Vom Niveau sind die Resultate vergleichbar mit denen von Dibromdifluormethan, das ebenfalls vergesellschaftet mit Dibromchlorfluormethan vorkommt. Die gemessenen Werte von Dibromchlorfluormethan selbst liegen um den Faktor 100 darüber.

12.5. Ergebnisse zu chlorierten Alkanen

12.5.1. Ergebnisse Chlormethan

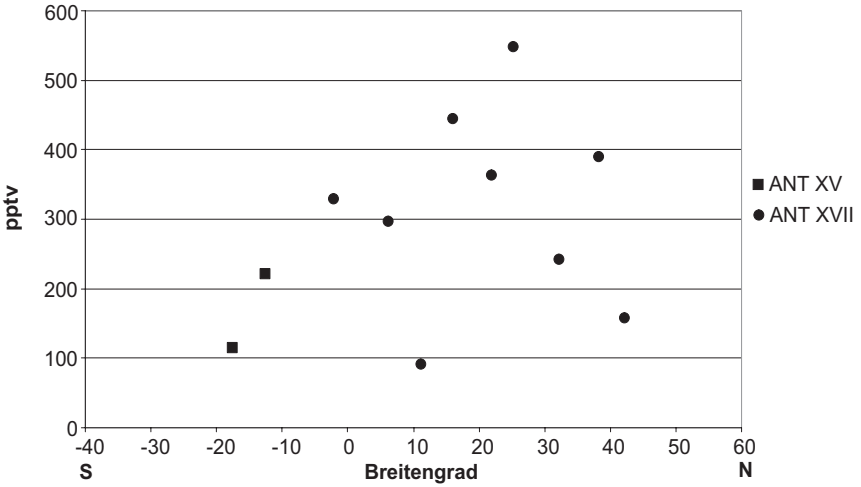


Abbildung 12.58.: Nord-Süd-Verlauf von Chlormethan in Luft des Atlantik

Chlormethan gehört zu den sehr leichtflüchtigen Verbindungen, für die nur die Kohlenstoff-Serien aus ANT XV und ANT XVII ausgewertet wurden. Ähnlich 1-Chlor-1,1-difluorethan ist die Auswertung von Chlormethan mit großen Unsicherheiten verbunden: ein sehr geringer Response am ECD tritt in Verbindung mit der Überlagerung des Chlormethansignals mit einer sporadisch eluierenden unbekannten Verbindung auf, die vermutlich ein Artefakt aus dem Injektionsprozeß ist. Daher mußten viele Meßsungen für Chlormethan verworfen werden. Die übrigen Daten ergeben folgendes Bild:

Luft: N = 11
92 – 548 pptv, Mittelwert 291 pptv, Median 297 pptv

Wasser: N = 12
< NWG – 38,1 ng/l, Mittelwert 11,5 ng/l, Median 7,7 ng/l

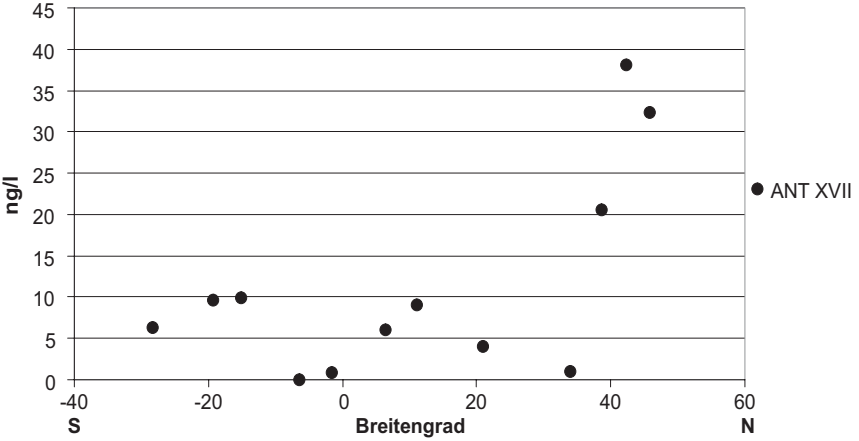


Abbildung 12.59.: Nord-Süd-Verlauf von Chlormethan im Wasser des Atlantik

Angesichts der geringen Datenbasis ist eine Interpretation des in Abbildung 12.58 dargestellten globalen Verlaufs von Chlormethan in der atlantischen Troposphäre kaum möglich; man ist aber versucht, einen Kurvenverlauf mit einem Maximum bei etwa 15°N zu erkennen. Wie Abbildung 12.59 zeigt, deuten auch die Wasserproben ein Maximum an dieser Stelle an, allerdings zeigen diese auch im Süden bei 20°S und in der NH bei 40°N hohe Werte. Im Vergleich zu der Literatur, die für Luft auf S. 595, für Wasser auf S. 642 zitiert wird, liegen die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in Wasser in der Nähe von Literaturdaten. Die Gehalte in der Troposphäre sind dagegen im Vergleich geringer: hier werden im Mittel Gehalte um 500 pptv angegeben.

12.5.2. Ergebnisse Dichlormethan

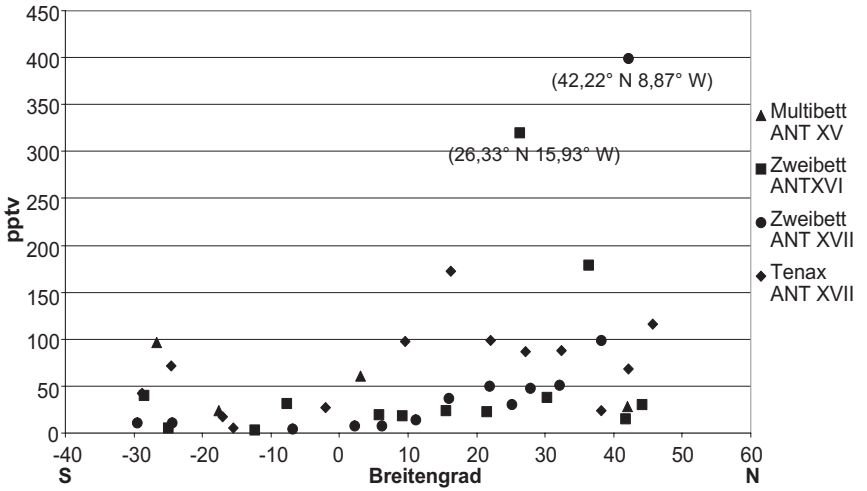


Abbildung 12.60.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2Cl_2 in Luft des Atlantik

Für CH_2Cl_2 in Luft wurden folgende Daten ermittelt:

ANT XV C-Proben:
23,3 – 96,4 pptv, Mittelwert 52,1 pptv, Median 44,4 pptv
ANT XVI C-Proben:
3,0 – 320,3 pptv, Mittelwert 57,4 pptv, Median 23,6 pptv
ANT XVII C-Proben:
1,2 – 398,6 pptv, Mittelwert 54,9 pptv, Median 22,4 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
5,1 – 172,8 pptv, Mittelwert 67,4 pptv, Median 68,4 pptv

Die Serien *ANT XV Tenax* und *ANT XVII Tenax hohes Volumen* konnten wegen des hohen Durchbruchs nicht sinnvoll ausgewertet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12.60 gegen den Breitengrad aufgetragen.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 1,5 – 8,9 ng/l, Mittelwert 4,1 ng/l, Median 3,7 ng/l

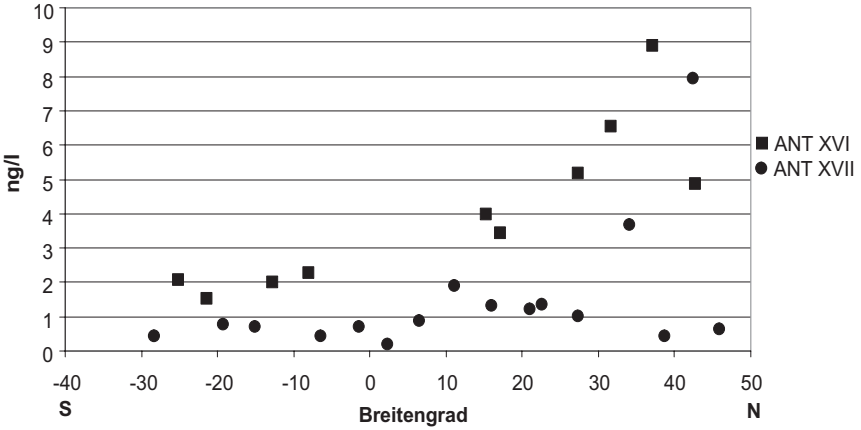


Abbildung 12.61.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2Cl_2 im Wasser des Atlantik

ANT XVII: 0,2 – 8,0 ng/l, Mittelwert 1,5 ng/l, Median 0,8 ng/l

Die Resultate sind in Bild 12.61 über den Breitengrad aufgetragen. Für die einzelnen meteorologischen Kompartimente ergibt sich aus der Summe der auswertbaren Proben:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
12 Proben, 15,6 – 398,6 pptv, Mittelwert 94,7 pptv, Median 59,9 pptv
NO-Passat:
15 Proben, 7,3 – 320,3 pptv, Mittelwert 69,7 pptv, Median 36,6 pptv
SO-Passat:
16 Proben, 3,0 – 96,4 pptv, Mittelwert 28,6 pptv, Median 20,2 pptv

Die Abbildungen 12.60 und 12.61 geben kein sehr einheitliches Bild der globalen Verteilung von CH_2Cl_2, wobei die Verteilung im Wasser noch am deutlichsten einen Trend mit niedrigen Werten im Südatlantik erkennen läßt. Die Darstellungen erinnern an die globalen Verteilungen von Trichlorethen und Tetrachlorethen – die Autoren des RCEI haben ebenfalls einen gleichen Verlauf der globalen Verteilung dieser drei Verbindungen festgestellt [Keene et al. 1999].

Insgesamt sind die die Gehalte in der Südhemisphäre geringer als im Norden, das Verhältnis der Mediane von NO-Passat zu SO-Passat ergibt etwa 1,8. Von Singh et al. wurde nach Messungen im Pazifik 1981 ebenfalls ein Verhältnis von 1,8 berechnet [Singh et al. 1983b]. Koppmann et al. fanden bei Messungen auf einer Polarstern-Traverse im Sommer 1989 im Mittel 18 pptv auf der Südhalbkugel und 36 pptv auf der Nordhalbkugel, entsprechend einem Verhältnis von exakt 1:2 [Koppmann et al. 1993]. Abbildung 12.62 zeigt eine positive Korrelation der ANT XVII-Messwerte

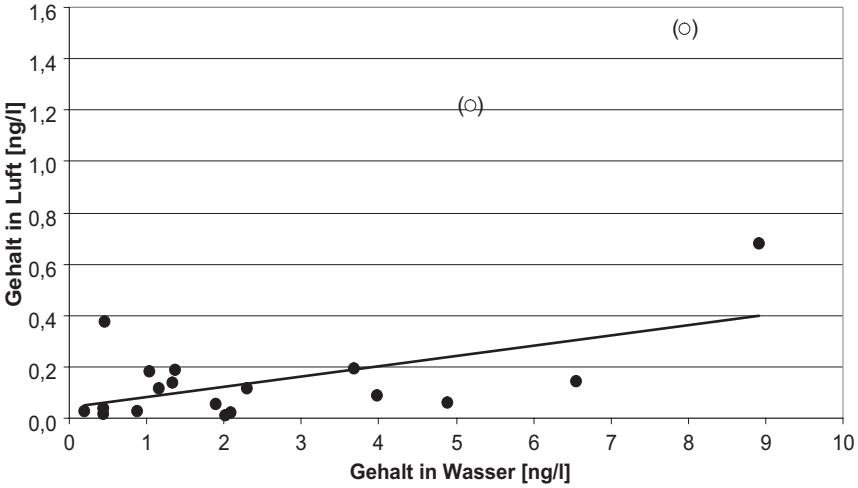


Abbildung 12.62.: Korrelation der Konzentration von CH_2Cl_2 in Luft und Wasser

in Luft und Wasser. Zwei Probenpaarungen fallen heraus, in denen besonders hohe Werte von Dichlormethan in Luft relativ zum Seewasser zu messen waren. Hier handelt es sich um Luftmassen aus Europa bzw. von den kanarischen Inseln.

12.5.3. Ergebnisse Chloroform

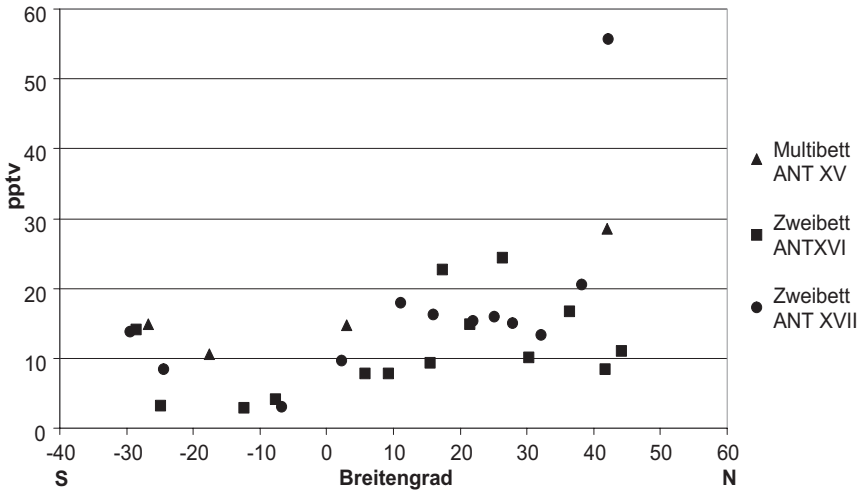


Abbildung 12.63.: Nord-Süd-Verlauf von Chloroform in Luft des Atlantik

Trichlormethan gab den Atmosphärenforschern bisher Rätsel auf: bei einem klassischen chlorierten Lösungsmittel liegt es zunächst nahe, eine anthropogene Ursache für die Gehalte in der Troposphäre zu vermuten. Massenbilanzen konnten aufzeigen, daß die gefundenen Gehalte für eine Quelle aus Menschenhand bei weitem zu groß sind. Die natürlichen Quellen von Chloroform sind bisher schlecht charakterisiert, es ist jedoch zu vermuten, daß Algen für Emissionen im marinen Bereich und Pflanzen sowie Waldböden als Emitter im terrestrischen Bereich für den Großteil des troposphärischen $CHCl_3$ verantwortlich sind.

Trichlormethan ist eine leichtflüchtige Substanz und kommt in vergleichsweise hoher Menge in Luft vor, so daß die Tenaxproben aufgrund des hohen Durchbruchs für diese Substanz nicht auswertbar sind. Für die Messungen auf Kohlenstoffadsorbentien wurden folgende Werte gemessen:

ANT XV: 10,6 – 28,5 pptv, Mittelwert 17,2 pptv, Median 14,0 pptv

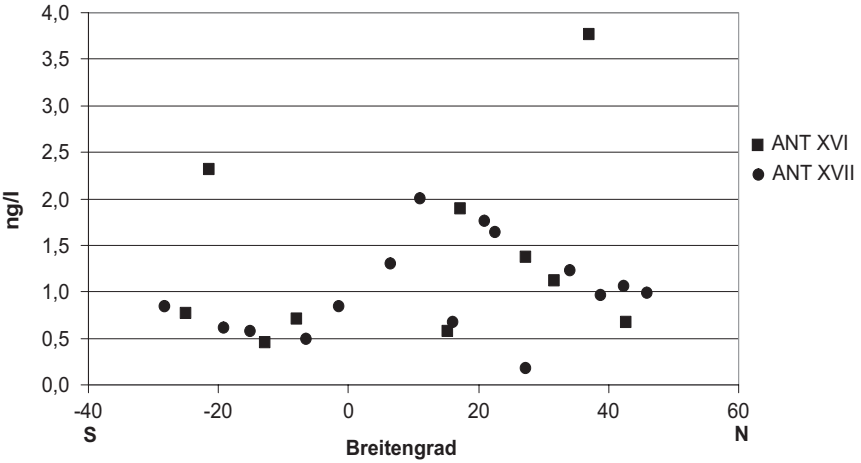


Abbildung 12.64.: Nord-Süd-Verlauf von Chloroform im Wasser des Atlantik

ANT XVI: 2,9 – 90,5 pptv, Mittelwert 19,9 pptv, Median 10,6 pptv
ANT XVII: 0,7 – 55,7 pptv, Mittelwert 15,8 pptv, Median 15,1 pptv

Der Verlauf der Gehalte über den Breitengrad ist in Abbildung 12.63 dargestellt. Im Vergleich mit der Literatur liegen die Ergebnisse im Bereich der Messungen der PEM Tropics B-Kampagne, die zum vergleichbaren Zeitpunkt im Pazifik Werte zwischen 3,9 und 47,4 pptv erbrachte [Colman et al. 2001]. Zwei Werte bei dem Fahrtabschnitt ANT XVI/1 liegen extrem hoch: L14 mit 69,05 pptv bei 0,93°N und L02 mit 90,50 pptv bei 47,75°N. Es ist nicht klar, inwiefern diese Werte realistische Verhältnisse widerspiegeln. Da sie gegenüber dem Rest des Datensatzes Ausreißer darstellen, sind sie in der Abbildung 12.63 nicht aufgenommen worden. Im Mittel bleibt auch der Fahrtabschnitt ANT XVI/1 bei Werten zwischen 10 und 20 pptv für Chloroform in der marinen Troposphäre.

Folgende Ergebnisse wurden für den Chloroformgehalt von Seewasser gefunden:

ANT XVI: 0,5 – 3,8 ng/l, Mittelwert 1,4 ng/l, Median 1,0 ng/l

ANT XVII: 0,2 – 2,0 ng/l, Mittelwert 1,0 ng/l, Median 1,0 ng/l

Der Verlauf der Gehalte von Chloroform in Seewasser über den Breitengrad wird in Abbildung 12.64 gezeigt. Die Werte liegen im Bereich der Daten, die Class im März 1985 auf der Fahrt ANT III/4 gewann. Auf den Darstellungen des Nord-Süd-Verlaufs in beiden Fällen eine sinusförmige Kurve auszumachen beginnend mit hohen Werten auf der Höhe des südlichen Afrika, abfallend beim Weg über den offenen Atlantik mit erneutem Anstieg bei Annäherung an die westafrikanische Küste. Das Maximum liegt sowohl bei den Wassergehalten als auch bei den Gehalten in Luft etwa bei 15°N, wo der Kurs des Schiffes der westafrikanischen Küste am nächsten liegt und bioaktive Auftriebswasserzonen durchkreuzt werden. Bei den Luftproben ist noch ein zweites Maximum bei etwa 30°N auszumachen: hier wurden die kanarischen Inseln passiert.

Der Verlauf beider Kurven korreliert auffallend mit dem Verlauf des Gehalts von Chlorophyll α in Abbildung 12.3 auf Seite 257. Aus diesen Daten ist deutlich eine Verquickung der $CHCl_3$-Gehalte mit marinen biogenen Aktivitäten zu erkennen. Unter Zuhilfenahme der von Dewulf et al. ermittelten Formel für die Abhängigkeit der Henrykonstante von Chloroform von Salzgehalt und Temperatur [Dewulf et al. 1995] wurde für korrespondierende Luftproben/Wasserproben-Paare die relative Sättigung berechnet (fehlende Werte wurden extrapoliert):

$$lnH = -4142\left(\frac{1}{T}\right) + 0,00588Z + 12,012 \qquad (12.1)$$

mit T [K], Z [ppt] [Dewulf et al. 1995]

Proben ANT XVI							
Breitengrad	-25,1	-12,9	-8	5,6	9	11,1	15,2
dimensionslose Henrykonstante	1,149	1,256	1,463	1,714	1,666	1,551	1,332
Lufttemp. [°C]	19,6	20,2	22	24,2	27,8	26,5	23,7
Wassertemp. [°C]	20,5	22,2	25,6	29,3	28,6	27,1	23,7
Salzgehalt [o/oo]	35,3	36,4	35,9	34,8	35,2	34,7	35,1
rel. Sättigung [%]	5013	3627	4718	1951	1893	1756	1435
Breitengrad	17,1	22	27,2	31,6	37	41,4	42,6
dimensionslose Henrykonstante	1,283	1,046	1,13	1,131	1,039	0,978	0,921
Lufttemp. [°C]	22,8	18,6	18,5	18,3	17,8	15,2	13,7
Wassertemp. [°C]	22,8	18,4	19,9	19,9	18,2	17	15,8
Salzgehalt [o/oo]	35,6	36	36,7	36,8	36,4	36	35,8
rel. Sättigung [%]	1909	1878	1092	2243	4297	2092	946

Proben ANT XVII									
Breitengrad	-29,5	-16,7	-15,8	-6,8	-2,2	2,3	6,2	11,1	15,9
dimensionslose Henrykonstante	1,156	1,228	1,287	1,486	1,48	1,621	1,696	1,502	1,356
Lufttemp. [°C]	20,5	21,8	21,7	23,9	25,6	25,2	26,7	24,1	21
Wassertemp. [°C]	20,6	21,8	22,8	25,9	25,9	28,1	29,1	26,3	24,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,8	36,3	35,9	35,5	34,6	34,8	35,4	35,1
rel. Sättigung [%]	1228	2744	2704	4380	4624	2423	3371	3053	968
Breitengrad	11,1	15,9	21,8	25,1	27,9	32,1	38,3	42,2	
dimensionslose Henrykonstante	1,502	1,356	1,172	1,11	1,127	1,057	0,969	0,845	
Lufttemp. [°C]	24,1	21	18,3	18,4	18,3	16,2	14,9	10,7	
Wassertemp. [°C]	26,3	24,1	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1	
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,1	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6	
rel. Sättigung [%]	3053	968	2430	2036	153	1733	752	204	

Die Daten zeigen durchgehend eine starke Übersättigung des atlantischen Wassers mit $CHCl_3$. Abbildung 12.65 zeigt die grafische Darstellung des Nord-Süd-Verlaufs der Sättigung von Chloroform im Atlantik. Es überrascht daß der Verlauf der Sättigung in Antikorrelation zum Verlauf der Gehalte in Luft und Wasser steht: das Maximum der Sättigung ist klar im Bereich 10°S-0° auszumachen. Dennoch kann festgehalten werden, daß die Sättigung des Wassers mit Trichlormethan im gesamten Atlantik ausgesprochen hoch ist. Dies kann als klares Indiz für eine marine Quelle von Chloroform gewertet werden. Singh et al. haben bereits bei Messungen im

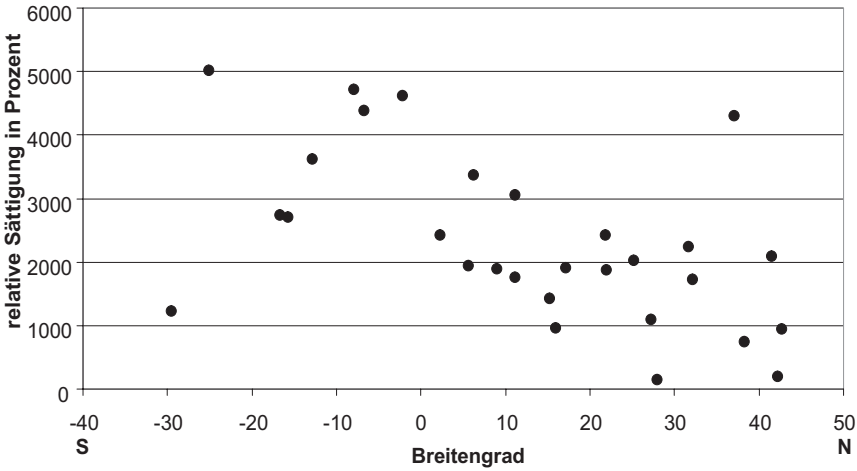


Abbildung 12.65.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von $CHCl_3$ berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben der Missionen ANT XVI und XVII

Dezember 1981 im östlichen Pazifik eine hohe Übersättigung des Wassers mit $CHCl_3$ feststellen können [Singh et al. 1983b]. Die vorliegenden Daten untermauern diese Erkenntnis nun auch für den Atlantik. Warum die Sättigung im genannten Bereich höher ausfällt, ist noch zu untersuchen.

Generell ist die Abschätzung der Sättigung von Seewasser durch eine leichtflüchtige Substanz mit großen Unsicherheiten behaftet: es geht der Fehler sowohl von der Wasser- als auch von der Luftprobe ein. Neben dem Problem des Vergleichs von sich unterschiedlich schnell bewegenden Luft- und Wassermassen – bei der Luftprobenahme auf der Südhalbkugel herrschten Windgeschwindigkeiten um die 10 m/s – spielen zudem auch Unsicherheiten der gemessenen Temperaturen, des Salzgehalts und der Abhängigkeit der Henrykonstante von Temperatur und Salzgehalt eine große Rolle. Luft und Wasser stehen nicht immer im thermischen Gleichgewicht, teilweise unterscheiden sie sich um mehrere Grad Celsius. Hier wurde für Chloroform die Wassertemperatur für die Berechnung der Sättigung gewählt, da

die Quelle im Wasser liegt. Ein Unterschied der Temperaturen von 1°C bewirkt in diesem Beispiel eine Veränderung der relativen Sättigung um den Faktor 0,95, ein Unterschied im Salzgehalt um ein Promille um einen Faktor 0,98.

12.5.4. Ergebnisse Tetrachlormethan

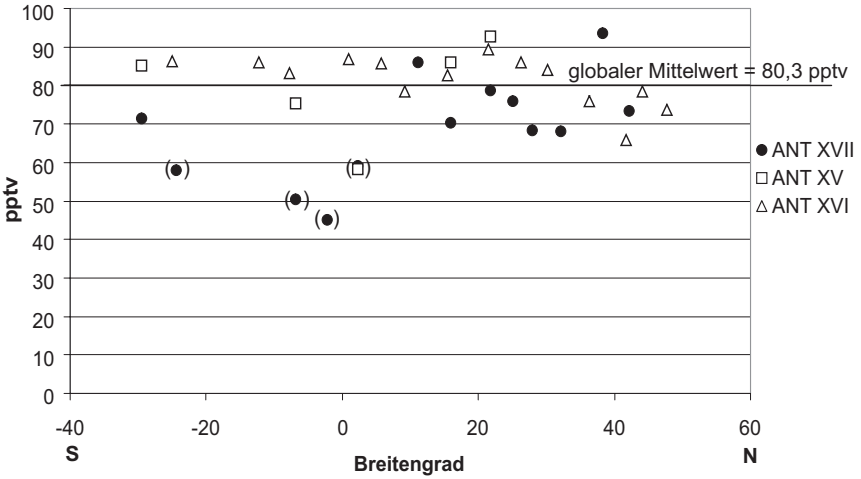


Abbildung 12.66.: Nord-Süd-Verlauf von Tetrachlormethan in Luft des Atlantik

Class schlug vor, Tetrachlorkohlenstoff als internen Standard für die Bewertung von Luftproben zu verwenden, da es global in einer nahezu konstanten Konzentration von etwa 100 pptv in der Troposphäre zu finden sei [Class und Ballschmiter 1986a]. Erst gegen Ende der neunziger Jahre gab es Berichte über einen allmählichen Rückgang der CCl_4-Immissionen [Simmonds et al. 1996, Montzka et al. 1996, Simmonds et al. 1998a]. Tetrachlormethan konkurriert mit Trichlorfluormethan um den Platz des größten Signals in allen Luftproben: es besitzt einen hohen Response am ECD, der es gepaart mit dem regelmäßig hohen Gehalt bei einigen Luftproben in dieser Arbeit den oberen Rand des quantifizierbaren Bereichs sprengen läßt.

Die Proben auf Tenax (Sammelvolumina: 20 - 100 l) sind deshalb und aufgrund des hohen Durchbruchs in Bezug auf CCl_4 nicht auswertbar. So wurde für die Tenaxproben bei ANT XV im Schnitt ein Gehalt von 14 pptv

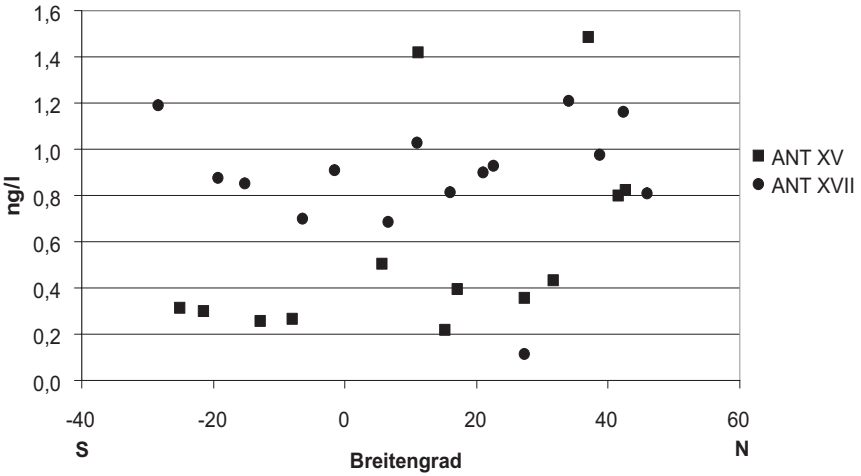


Abbildung 12.67.: Nord-Süd-Verlauf von Tetrachlormethan im Wasser des Atlantik

gefunden, das entspräche etwa 90% Verlust durch Durchbruch und Signalhöhe. Bei den TM-Proben von ANT XVII werden im Schnitt um 30 pptv bei der Probenahme gefunden, bei den Proben im Bereich 100 l sind es nur um 10 pptv. Die geringer volumigen Proben auf Kohlenstoff sind auswertbar, der Fehler beträgt aber in einigen Fällen ±30%, da die totale Fläche der abgeschnittenen Peaks abgeschätzt wurde:

ANT XV: 58,4 – 92,8 pptv, Mittelwert 79,6 pptv, Median 85,1 pptv
ANT XVI: 26,4 – 89,2 pptv, Mittelwert 77,9 pptv, Median 83,2 pptv
ANT XVII: 45,1 – 93,6 pptv, Mittelwert 69,1 pptv, Median 70,2 pptv

Die gemessenen Mediane liegen tendenziell etwa 30% über den von Fischer bestimmten Werten für den Atlantik [Fischer 1999], decken aber einen vergleichbaren Wertebereich ab. Der Wertebereich ist ebenfalls vergleichbar mit den für atlantische Luftmassen bestimmten Daten aus Mace Head von Simmonds et al. [Simmonds et al. 1998a] und den Resultaten der NASA-Mission PEM Tropics B [Colman et al. 2001]. Die Daten dieser

Arbeit stimmen im Mittel auch mit den Ergebnissen von Simmonds überein, während der von Colman et al. angegebene Mittelwert von 100 pptv nicht ganz erreicht wird.

Die Auftragung der auswertbaren Proben über den Breitengrad in Abbildung 12.66 zeigt keinen klaren Nord-Süd-Trend, die Messwerte sind zwischen 70 und 90 pptv gestreut mit einigen Ausreißern nach unten, weisen aber einen Schwerpunkt bei etwa 80 pptv auf.

Folgende Ergebnisse wurden für den Tetrachlormethangehalt von Seewasser gefunden:

ANT XVI: 0,2 – 1,5 ng/l, Mittelwert 0,6 ng/l, Median 0,4 ng/l
ANT XVII: 0,1 – 1,2 ng/l, Mittelwert 0,9 ng/l, Median 0,9 ng/l

Die Wasserproben zeigen in der Abbildung 12.67 eine starke Streuung, ein klarer Trend ist nicht erkennbar. Die Größenordnung entspricht den spärlich vorhandenen Literaturdaten. Für den Atlantik wurde von Wallace et al. das Ergebnis von 0,4 ng/l für eine Messung bei 19°S im Februar 1991 veröffentlicht [Wallace et al. 1994], Class und Ballschmiter fanden 1 ng/l im Dezember 1981 bei 25°N [Class und Ballschmiter 1988]. Weitere Daten für CCl_4 in Seewasser existieren für die Nordsee, das Skagerrak, den östlichen Pazifik, Antarktis und Arktis (siehe Tabelle auf S.643), die allesamt einen ähnlichen Wertebereich belegen. Soweit es dies angesichts der spärliche Datenlage zulässig ist, kann festgestellt werden, daß Tetrachlorkohlenstoff im Oberflächenwasser der Ozeane gleichförmig verteilt ist und sein Gehalt sich über die letzten zwanzig Jahre nicht wesentlich verändert hat.

Aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben wurde mit Hilfe der von Dewulf et al. ermittelten Formel [Dewulf et al. 1995] für die Temperatur- und Salzgehaltabhängigkeit der Henrykonstante von CCl_4 die relative Sättigung berechnet (fehlende Meßwerte wurden extrapoliert):

$$lnH = -4073\left(\frac{1}{T}\right) + 0,00814Z + 13,722 \qquad (12.2)$$

mit T [K], Z [ppt] [Dewulf et al. 1995]

Proben ANT XVII								
Breitengrad	-29,5	-24,4	-16,7	-15,8	-6,8	-2,2	2,3	6,2
dimensionslose Henrykonstante	1,150	1,151	1,227	1,226	1,354	1,459	1,422	1,525
Lufttemp. [°C]	20,50	20,50	21,80	21,70	23,90	25,60	25,20	26,70
Wassertemp. [°C]	20,6	21,2	21,8	22,8	25,9	25,9	28,1	29,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,5	35,8	36,3	35,9	35,5	34,6	34,8
rel. Sättigung [%]	179	189	185	205	173	329	146	155
Breitengrad	11,1	15,9	21,8	25,1	27,9	32,1	38,3	42,2
dimensionslose Henrykonstante	1,361	1,175	1,045	1,052	1,047	0,945	0,885	0,714
Lufttemp. [°C]	24,10	21,00	18,30	18,40	18,30	16,20	14,90	10,70
Wassertemp. [°C]	26,3	24,1	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,1	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6
rel. Sättigung [%]	137	99	74	88	-75	145	35	65

Die grafische Auftragung der relativen Sättigung über den Breitengrad ist in Abbildung 12.68 dargestellt. Nach diesen Daten besteht generell eine Übersättigung von Seewasser mit Tetrachlormethan zwischen 50 und 200%. Die Übersättigung ist im Bereich des Südostpassats im offenen Ozean am ausgeprägtesten und am geringsten im Auftriebswasser vor der westafrikanischen Küste.

Woher kommt ein Überschuß chlorierter Verbindungen im Seewasser? Auch für andere chlorierte Verbindungen konnte in dieser Arbeit eine teilweise Übersättigung des Wassers festgestellt werden, siehe Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen. Für Trichlorethen, Tetrachlorethan und Dichlormethan wurde auch von anderen Übersättigung im atlantischen Ozean festgestellt [Moore 2001, Moore 2002]. Für Dichlormethan und Chloroform sind biogene marine Quellen sicher, für Trichlorethen und Tetrachlorethen sind sie umstritten. Der Verlauf der Übersättigung des Seewassers ist für alle Verbindungen in dieser Arbeit so, daß nicht oder nicht allein von einer biologischen Quelle im Wasser als Ursache ausgegangen werden kann: die Maxima der Sättigungsverläufe fallen nicht zusammen mit den bekannten Gebieten hoher Primärproduktion im Atlantik. Bei Chloroform liegt das Maximum zwischen 10°S und 0° und geht einher mit der äquatorialen Auftriebszone und eventuell einer Beeinflussung durch das Kongo-Mündungsgebiet. In der westafrikanischen

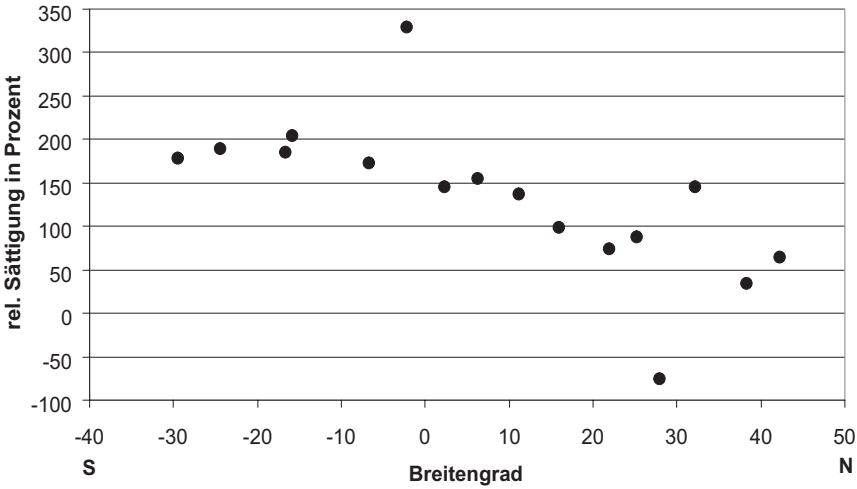


Abbildung 12.68.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von CCl_4 berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben des Fahrtabschnittes ANT XVII/1

Auftriebsregion bei 20°N, die eine sehr viel stärkere Primärproduktion aufweist als die äquatoriale Auftriebszone, ist allenfalls ein viel kleineres Maximum auszumachen, mehr ein Sattelpunkt in einer abfallenden Kurve. Für Tetrachlormethan liegt hier gar ein Minimum vor, ein Maximum erstreckt sich über den gesamten tropischen und subtropischen Südatlantik. Ein ähnliches Bild ergibt sich für 1,1,1-Trichlorethan. Auch für Trichlorethen wird Übersättigung auf der Südhalbkugel gemessen, die Werte erscheinen aber unplausibel hoch und streuen über einen großen Bereich.

Tendenziell besteht somit ein Hang zur Übersättigung im tropischen und subtropischen Atlantik, wo das Wasser die höchste Temperatur annimmt. Ein Erklärungsversuch für dieses Phänomen ist ein Pumpeneffekt des Ozeans: die leicht flüchtigen chlorierten Verbindungen lösen sich im kalten Wasser der hohen Breitengrade und werden in geringere Breiten

transportiert, wo sich das Wasser erwärmt und die Stoffe somit effektiv übersättigt sind. Da eine Gleichgewichtseinstellung der Luft mit dem Oberflächenwasser nur Tage in Anspruch nehmen dürfte, die Translokation über Wasserströmungen aber Wochen dauert, müssen Tiefenströmungen eine Rolle spielen. Zur Untersuchung dieser Erklärungsmöglichkeit müssen Messungen der Tiefenprofile der chlorierten Kohlenwasserstoffe im Wasser des Südatlantiks angefertigt werden.

12.5.5. Ergebnisse 2-Chlorpropan

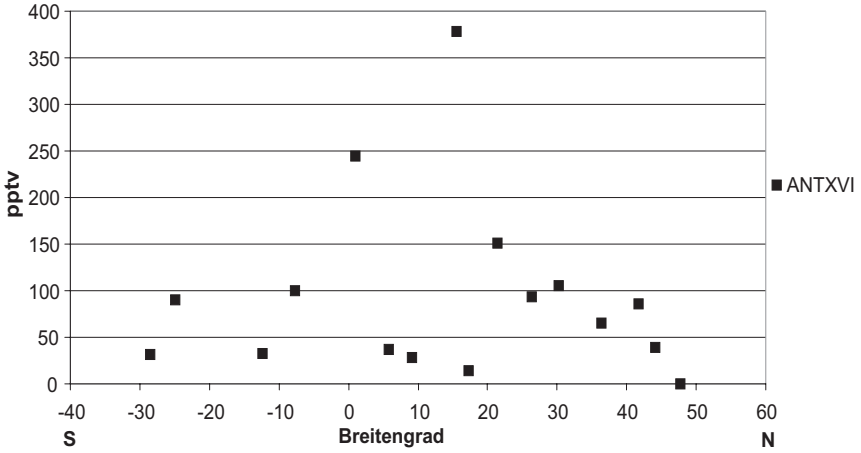


Abbildung 12.69.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Chlorpropan in Luft des Atlantik

Auf der Vocol-Phase eluiert das am ECD nur schwache Signale erzeugende 2-Chlorpropan zu dicht am intensiven F-113 und ist damit nicht auswertbar. Es liegen nur auswertbare Daten von Proben der ANT XVI-Mission vor, die auf der DB624-Phase gemessen wurden. Die Übereinstimmung des Signals mit 2-Chlorpropan wird trotz der Zuordnung auf nur einer Phase als sicher angesehen, da es sich um eine Substanz der Kategorie A bzgl. der Signalanhebung durch O-Dotierung handelt und das Signal im zweiten Detektor deutlich angehoben war. Des weiteren zeigen Untersuchungen am MS eine chlorierte Substanz an dieser Stelle.

Ergebnisse ANT XVI:

Luft: N = 15
13,7 – 378,3 pptv, Mittelwert 99,8 pptv, Median 85,8 pptv

Der gefundene Gehalt ist im Vergleich mit anderen ECD-aktiven Verbindungen eher hoch. Die Nord-Süd-Verteilung, die in Abbildung 12.69

dargestellt ist, läßt keinen klaren Trend erkennen. Im Norden und Süden schwanken die Werte zwischen 50 und 100 pptv, im südlichen Teil des Nord-Ost-Passats zwischen 5° und 17°N weisen drei der Proben auf ein Minimum, zwei andere dagegen auf ein Maximum hin.

Bisher gibt es keine Berichte in der Literatur zu 2-Chlorpropan. Die Ergebnisse in dieser Arbeit sind uneinheitlich, nicht zuletzt wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die durch einen geringen Response und der Nachbarschaft sehr intensiver Signale hervorgehen – eine Problematik, die schon von Chlormethan bekannt ist. Der hohe mittlere Gehalt von 2-Chlorpropan weist es als möglichen wichtigen Chlorträger in der Troposphäre aus: die globale Chlorladung durch 2-Chlorpropan würde bei einem mittleren globalen Gehalt von 85 pptv etwa 0,1 bis 0,5 Tg betragen. Diese Menge macht 2-Chlorpropan zu einem potentiellen Chlor-Reservoir von großer Bedeutung: die globale Verteilung sollte mit weiteren Meßreihen untersucht werden.

12.5.6. Ergebnisse 1-Chlorpropan

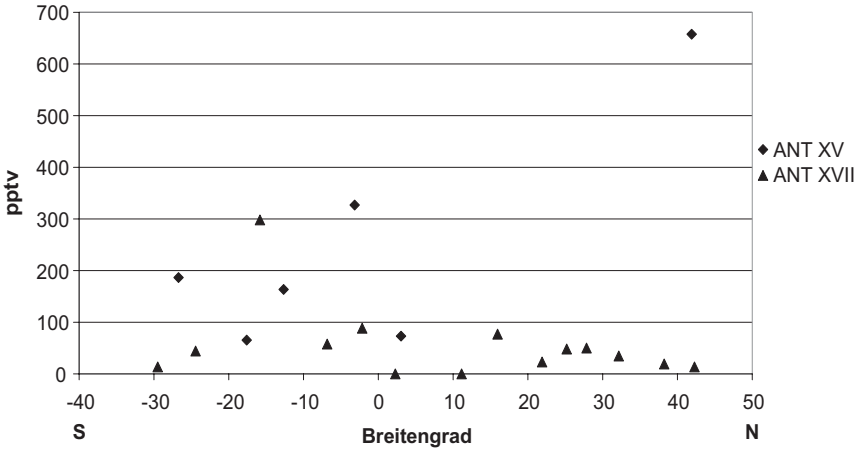


Abbildung 12.70.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Chlorpropan in Luft des Atlantik

1-Chlorpropan eluiert auf der DB-624-Phase zusammen mit dem intensiveren Dichlormethan und ist in den betreffenden Proben daher nicht auswertbar. Für die Elution einer chlorhaltigen Verbindung an dieser Stelle existieren MS-Belege aus Luftproben, die an der Universität Ulm gewonnen wurden. Es kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß es sich bei den marinen Proben um dieselbe Substanz handelt. Die Proben der Missionen ANT XV und ANT XVII, die auf der Vocol-Phase gemessen wurden, ergeben folgendes Bild:

N = 20; < NWG – 658,5 pptv, Mittelwert 112,2 pptv, Median 53,9 pptv

Für 1-Chlorpropan wurde keine eigenständige Kalibrierung durchgeführt. Die hier vorgestellte Quantifizierung beruht auf einer Abschätzung auf Basis des ECD-Response von 2-Chlorpropan.

Bisher existieren keine Hinweise in der Literatur auf 1-Chlorpropan. Der

globale Verlauf in Abbildung 12.70 ähnelt dem von 2-Chlorpropan, was als Hinweis auf verwandte Ursprünge gedeutet werden kann.

12.5.7. Ergebnisse 2-Chlorbutan

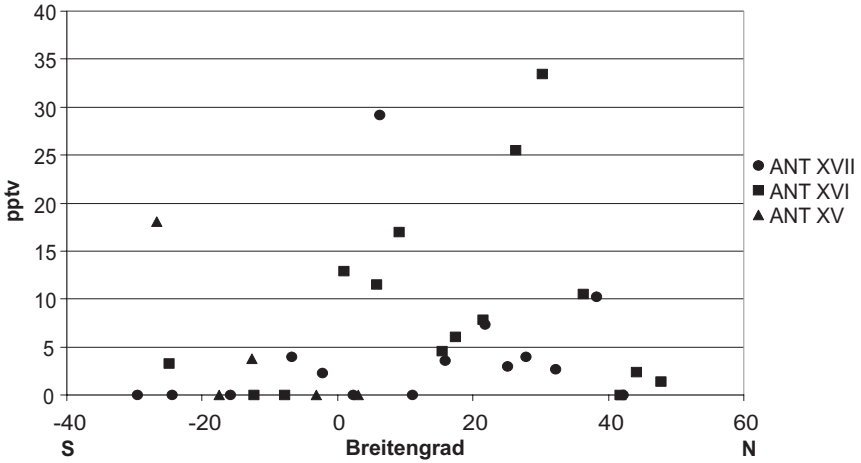


Abbildung 12.71.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Chlorbutan in Luft des Atlantik

2-Chlorbutan konnte auf beiden verwendeten chromatographischen Phasen zugeordnet werden. Aufgrund des schwachen Response am ECD ist es empfindlich gegenüber Störungen durch Nachbarsignale. Insgesamt waren 30 Luftproben für die quantitative Beurteilung verwertbar:

N = 30; < NWG – 33,4 pptv, Mittelwert 7,5 pptv, Median 3,9 pptv

Die Darstellung des Nord-Südverlaufs in Abbildung 12.71 zeigt eine Konzentration der Werte zwischen 3 und 10 pptv, wobei etliche Proben unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 1,5 pptv blieben, andere dagegen weit darüber liegen. Tendenziell neigt 2-Chlorbutan zu höheren Gehalten in der Nordhemisphäre. Vergleichsmessungen aus der Literatur sind nicht bekannt.

12.5.8. Ergebnisse 1,1-Dichlorethan

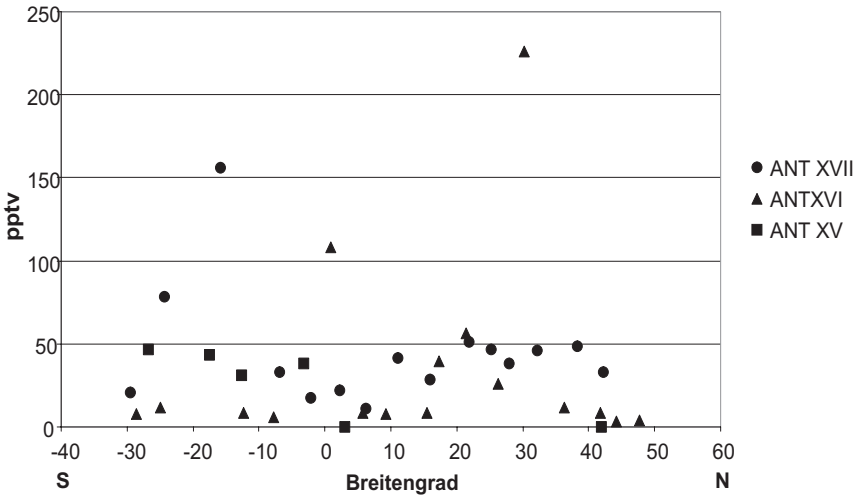


Abbildung 12.72.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1-Dichlorethan in Luft des Atlantik

1,1-Dichlorethan konnte auf beiden chromatographischen Phasen störungsfrei zugeordnet werden. Die erhaltenen Daten für Luft:

ANT XV C-Proben:
< NWG – 46,4 pptv, Mittelwert 26,5 pptv, Median 34,6 pptv
ANT XVI C-Proben:
3,3 – 226,2 pptv, Mittelwert 33,9 pptv, Median 8,6 pptv
ANT XVII C-Proben:
10,7 – 155,9 pptv, Mittelwert 44,8 pptv, Median 38,0 pptv

1,1-Dichlorethan ist ein Zwischenprodukt zur Herstellung von 1,1,1-Trichlorethan und Vinylchlorid. Als solches kann es sowohl als Beimengung als auch während der Produktion in die Umwelt gelangen. 1,1-Dichlorethan ist darüber hinaus ein mögliches Abbauprodukt von 1,1,1-Trichlorethan.

Studien zum Vorkommen im marinen Bereich gibt es kaum, obwohl 1,1-Dichlorethan zu den regelmäßig überwachten Verbindungen amerikanischer Umweltbehörden zählt. Untersuchungen von Stadtluft sprechen von Gehalten zwischen 100 und 1500 pptv [ATSDR 1990]. In Messungen von 1994 fanden Dewulf et al. im Mittel 2,3 pptv in Luft über der Nordsee [Dewulf et al. 1998b]. Die Werte in dieser Arbeit sind weit höher und erreichen teils das Niveau von 1,1,1-Trichlorethan. Die Abbildung des Nord-Süd-Verlaufs läßt eine globale Gleichverteilung um etwa 35 pptv erahnen, es liegen aber zahlreiche Abweichungen nach oben und unten vor.

12.5.9. Ergebnisse 1,2-Dichlorethan

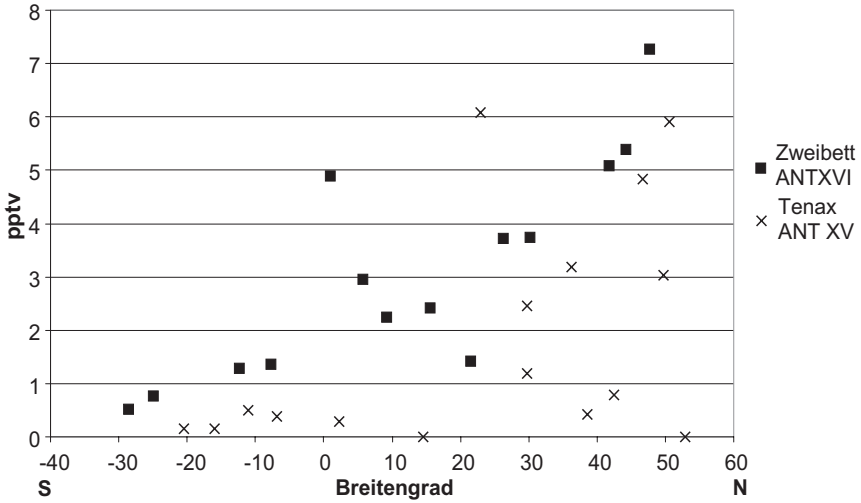


Abbildung 12.73.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dichlorethan in Luft des Atlantik

Folgende Werte wurden für 1,2-Dichlorethan in Luft gefunden:

ANT XV C-Proben (Vocol):
9,4 – 58,9 pptv, Mittelwert 23,7 pptv, Median 18,1 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,2 – 6,1 pptv, Mittelwert 2,2 pptv, Median 0,8 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,5 – 7,3 pptv, Mittelwert 3,2 pptv, Median 3,0 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
9,6 – 30,7 pptv, Mittelwert 17,5 pptv, Median 16,0 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,6 – 84,4 pptv, Mittelwert 19,8 pptv, Median 12,8 pptv

Die TH-Serie von ANT XVII wurde nicht ausgewertet.

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Vocol- und den DB624-

Serien zu notieren. Zwar liegen alle Meßergebnisse im Bereich der in Tabelle C.20 auf S. 600 zitierten Literaturdaten, die Vocol-Daten liegen aber systematisch höher und zeigen einen anderen Nord-Süd-Verlauf als die auf der anderen Phase entwickelten Proben. Die Schlußfolgerung liegt nahe, daß auf der Vocol-Phase 1,2-Dichlorethan mit einer nicht identifizierten Verbindung koeluiert. Auf der DB-624-Phase eluiert 1,2-Dichlorethan dicht neben einem intensiveren Signal unbekannter Herkunft, das von derselben Substanz herrühren könnte: die Summe der Signale von 1,2-Dichlorethan und dieser unbekannten Verbindung entspricht in etwa der Signalhöhe auf der Vocol-Phase. Ein gründlicherer Vergleich mit MS-Daten ergab, daß neben einer chlorhaltigen Verbindung zeitgleich ein Signal auf der Brom-Massenspur 79 u zu finden ist. Dieses Signal trat nur bei Messungen im EI-Modus auf, kann aber als erster Hinweis auf eine bisher nicht identifizierte bromhaltige Substanz gewertet werden. Bei der quantitativen Diskussion können daher nur die Daten der DB624-Serien verwertet werden.

In Abbildung 12.73 fällt auf, daß der troposphärische Gehalt von 1,2-Dichlorethan von Süden nach Norden beinahe linear ansteigt. Im Mittel errechnet sich für die einzelnen Hemisphären:

NH: 0,4 – 7,3 pptv, Mittelwert 3,6 pptv, Median 3,2 pptv
SH: 0,2 – 4,9 pptv, Mittelwert 1,0 pptv, Median 0,5 pptv

Das Verhältnis der Mediane von NH zu SH beträgt 6,3. Dieses eindeutige Übergewicht der NH und der stetige Anstieg von Süden zum europäischen Festland hin sind als deutliche Indizien für eine hauptsächlich anthropogene Herkunft von 1,2-Dichlorethan zu werten.

12.5.10. Ergebnisse 1,1,1-Trichlorethan

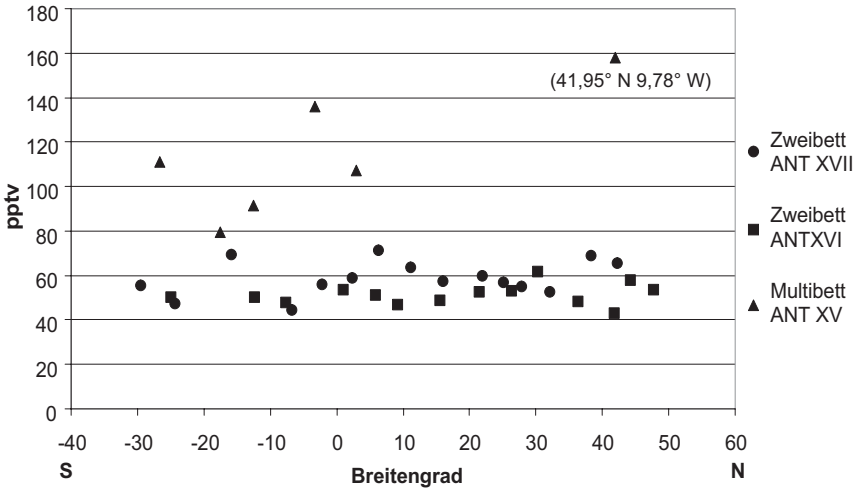


Abbildung 12.74.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1,1-Trichlorethan in Luft des Atlantik

1,1,1-Trichlorethan ist eine leichtflüchtige Substanz und kommt als langjährige anthropogene Emission in vergleichsweise hoher Menge in Luft vor, so daß die Tenaxproben (Sammelvolumen 20 - 100 l) aufgrund des hohen Durchbruchs für diese Substanz nicht auswertbar sind. Für die Messungen auf Kohlenstoffadsorbentien wurden folgende Werte gemessen:

ANT XV: 79,3 – 136,0 pptv, Mittelwert 105,0 pptv, Median 107,1 pptv
ANT XVI: 42,9 – 61,5 pptv, Mittelwert 51,3 pptv, Median 50,8 pptv
ANT XVII: 44,7 – 71,2 pptv, Mittelwert 59,0 pptv, Median 57,6 pptv

Der Verlauf der Gehalte über den Breitengrad ist in Abbildung 12.74 dargestellt. Die Gehalte von ANT XV sorgen für einige Ausreißer nach oben, ansonsten sind die Daten sehr stabil um etwa 50 pptv versammelt. Die Daten von ANT XV wurden im Nordsommer gewonnen, die von ANT XVI und ANT XVII dagegen im Nordwinter.

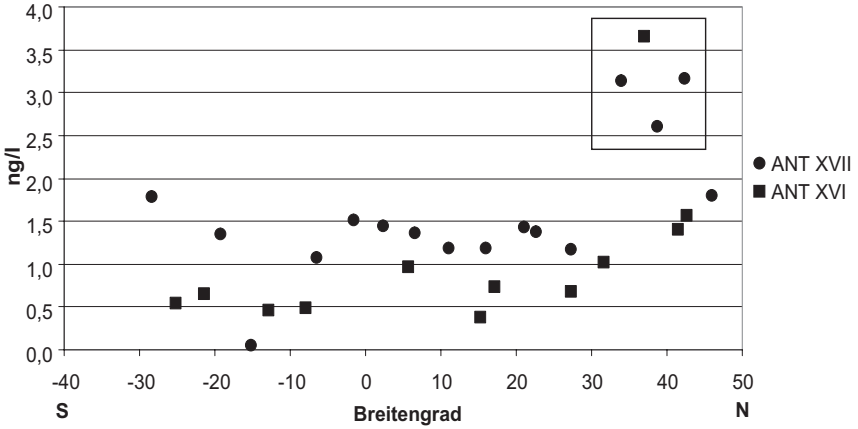


Abbildung 12.75.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1,1-Trichlorethan im Wasser des Atlantik, eingerahmt sind Meßpunkte im Einlauf des Mittelmeerwassers

Die Abhängigkeit der atmosphärischen Lebensdauer des 1,1,1-Trichlorethan von der troposphärischen Konzentration von OH-Radikalen ist bekannt. Für eine mittlere globale Konzentration an Hydroxyl-Radikalen von $9,7 \pm 0,6 \cdot 10^5$ Molekülen cm^{-3} liegt τ_{OH} bei $4,8 \pm 0,3$ Jahren [Prinn et al. 1995]. Die im Median um 100% höheren, auf der Südhalbkugel gemessenen Sommer-Werte können daher rühren, daß durch die geringere Sonneneinstrahlung zu dieser Zeit im Südatlantik weniger OH-Radikale entstehen und somit 1,1,1-Trichlorethan weniger rasch abgebaut wird. Der hohe Meßwert bei 41°N kann durch eine Verschmutzungsperiode verursacht sein: die Probe wurde in unmittelbarer Nähe der nordspanischen Küste genommen. Insgesamt zeigen die Nord-Süd-Kurven, daß 1,1,1-Trichlorethan ist global gleich verteilt ist. Dies deckt sich mit der These, daß keine biogene Quellen für diese Substanz existieren und die anthropogenen Emissionen in der Nordhemisphäre stark rückläufig sind.

Die gemessenen Werte der Missionen ANT XVI-1 und ANT XVII-1 sind vergleichbar mit dem Bereich von 56,9 - 67,4 pptv, der für März/April 1999

in der Mission PEM Tropics B für Luft im tropischen Pazifik ermittelt wurde [Blake et al. 1997]. Die Proben der Mission ANT XV entsprechen eher dem Wertebereich 117 - 189 pptv der im Westpazifik durchgeführten Mission PEM West B vom Februar/März 1994 [Colman et al. 2001].

Folgende Ergebnisse wurden für den 1,1,1-Trichlorethan-Gehalt von Seewasser gefunden:

ANT XVI: 0,4 – 3,7 ng/l, Mittelwert 1,1 ng/l, Median 0,7 ng/l
ANT XVII: 0,1 – 3,2 ng/l, Mittelwert 1,5 ng/l, Median 1,4 ng/l

Die Resultate sind in Abbildung 12.75 über den Breitengrad aufgetragen. Auch hier ist ein gleichförmiger Verlauf zu notieren, von dem sich ein Hot Spot zwischen 35° und 40°N abhebt: in diesem Bereich mündet in 100 bis 400 m Tiefe das durch Schiffahrt und menschliche Besiedlung stark beeinflußte Mittelmeer in den Atlantik. Bisher sind Meßwerte von 1,1,1-Trichlorethan nur für arktische Gewässer und die Nordsee veröffentlicht worden, siehe Tabelle auf S. 644. Die dort gefundene Größenordnung von 2,1 - 3,6 ng/l ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit gefundenen Daten. Mithilfe der von Dewulf et al. ermittelten Formel zur Ermittlung der Henrykonstante von 1,1,1-Trichlorethan in Abhängigkeit von Temperatur und Salzgehalt [Dewulf et al. 1995] wurde für korrespondierende Luft- und Wasserproben die relative Sättigung berechnet (fehlende Meßwerte wurden extrapoliert):

$$lnH = -3834\left(\frac{1}{T}\right) + 0,00897Z + 12,351 \qquad (12.3)$$

mit T [K], Z [ppt] [Dewulf et al. 1995]

Proben ANT XVI								
Breitengrad	-25,1	-21,4	-12,9	-8	5,6	9	11,1	15,2
dimensionslose Henrykonstante	1,149	1,157	1,256	1,463	1,714	1,666	1,551	1,332
Lufttemp. [°C]	19,6	20,2	20,2	22	24,2	27,8	26,5	23,7
Wassertemp. [°C]	20,5	20,6	22,2	25,6	29,3	28,6	27,1	23,7
Salzgehalt [o/oo]	35,3	35,6	36,4	35,9	34,8	35,2	34,7	35,1
rel. Sättigung [%]	104	149	93	138	408	172	171	77
Breitengrad	17,1	22	27,2	31,6	37	41,4	42,6	
dimensionslose Henrykonstante	1,283	1,046	1,13	1,131	1,039	0,978	0,921	
Lufttemp. [°C]	22,8	18,6	18,5	18,3	17,8	15,2	13,7	
Wassertemp. [°C]	22,8	18,4	19,9	19,9	18,2	17	15,8	
Salzgehalt [o/oo]	35,6	36	36,7	36,8	36,4	36	35,8	
rel. Sättigung [%]	217	137	130	194	1195	393	275	

Proben ANT XVII								
Breitengrad	-29,5	-24,4	-16,7	-15,8	-6,8	-2,2	2,3	6,2
dimensionslose Henrykonstante	0,682	0,701	0,722	0,755	0,864	0,86	0,936	0,977
Lufttemp. [°C]	20,5	20,5	21,8	21,7	23,9	25,6	25,2	26,7
Wassertemp. [°C]	20,6	21,2	21,8	22,8	25,9	25,9	28,1	29,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,5	35,8	36,3	35,9	35,5	34,6	34,8
rel. Sättigung [%]	268	271	228	-89	250	290	274	216
Breitengrad	11,1	15,9	21,8	25,1	27,9	32,1	38,3	42,2
dimensionslose Henrykonstante	0,872	0,792	0,691	0,657	0,667	0,628	0,578	0,507
Lufttemp. [°C]	24,1	21	18,3	18,4	18,3	16,2	14,9	10,7
Wassertemp. [°C]	26,3	24,1	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,1	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6
rel. Sättigung [%]	175	173	177	166	138	531	268	311

Eine graphische Auftragung der relativen Sättigung über den Breitengrad findet sich in Abbildung 12.76. Generell ist eine leichte Übersättigung des Seewassers um 200 - 300 % festzustellen. Die Übersättigung ist aber global gleichförmig, von wenigen Ausreißern abgesehen. Die Übersättigung ist plausibel: 1,1,1-Trichlorethan wird im Wasser nur langsam abgebaut. Über Jahrzehnte hinweg wurden große Mengen dieser Substanz in die Luft emittiert und teilweise in den Ozeanen gespeichert. Nun sind die anthropogenen Emissionen rückläufig, während das über lange Zeit in den

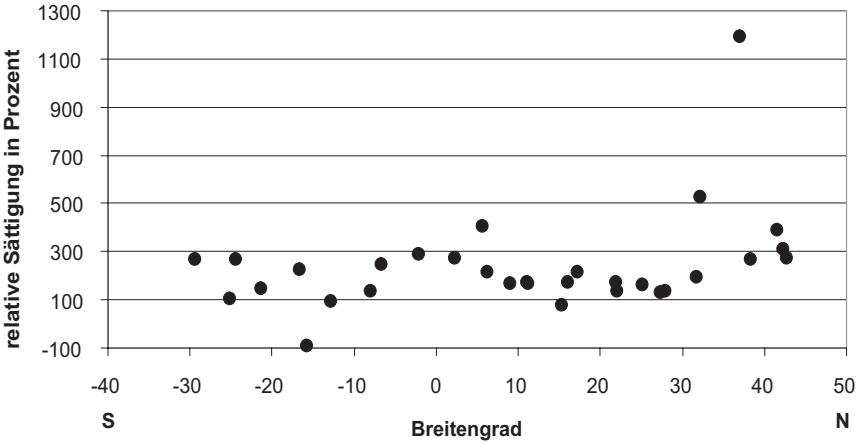


Abbildung 12.76.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von 1,1,1-Trichlorethan berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben der Missionen ANT XVI und XVII

Weltmeeren angereicherte Depot an ihre Stelle tritt und das gespeicherte 1,1,1-Trichlorethan wieder freigibt.

12.5.11. Ergebnisse 1,2-Dichlorpropan

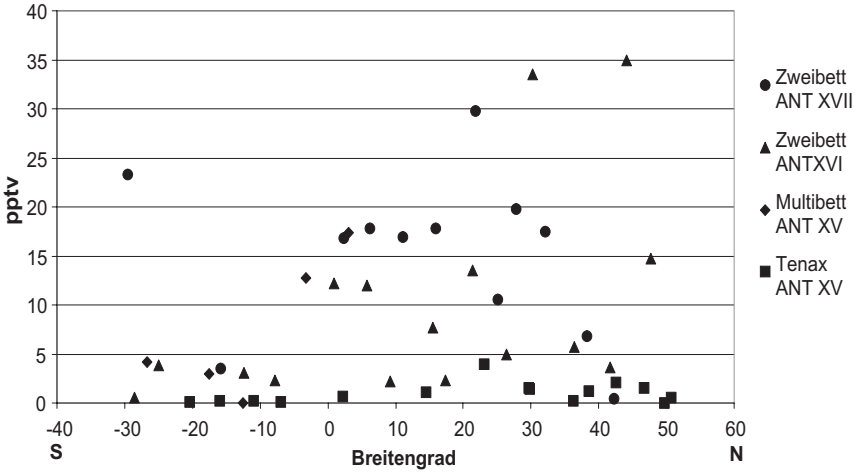


Abbildung 12.77.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dichlorpropan in Luft des Atlantik

1,2-Dichlorpropan ist nicht auswertbar auf Tenaxproben der Mission ANT XVII wegen einem benachbarten starken Signal, in allen anderen Serien verliefen Zuordnung und Quantifizierung ungestört.

ANT XV C-Proben (Vocol):
< NWG – 17,3 pptv, Mittelwert 7,4 pptv, Median 4,1 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,1 – 4,0 pptv, Mittelwert 1,1 pptv, Median 0,9 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,5 – 35,0 pptv, Mittelwert 9,8 pptv, Median 5,3 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,4 – 29,8 pptv, Mittelwert 15,1 pptv, Median 17,2 pptv

Der Abbildung 12.77 ist zu entnehmen, daß 1,2-Dichlorpropan auf der SH deutlich schwächer vertreten ist als auf der NH. Das Verhältnis der Mediane von NH zu SH beträgt etwa 2:1. Das Vorkommen beruht wahrscheinlich

auf der Verwendung als Lösungs- und Entfettungsmittel, als Treibstoffzusatz und in Kombination mit 1,3-Dichlorpropen als Begasungsmittel in der Schädlingsbekämpfung. Vergleichbare Meßwerte wurden bisher nicht veröffentlicht, das US-Gesundheitsamt spricht in einer Studie aber von allgemein meßbaren Werten um 22 pptv [ATSDR 1989], was gut mit dem hier in mariner Reinluft gemessenem Niveau korrespondiert.

12.5.12. Ergebnisse 2,2-Dichlorpropan

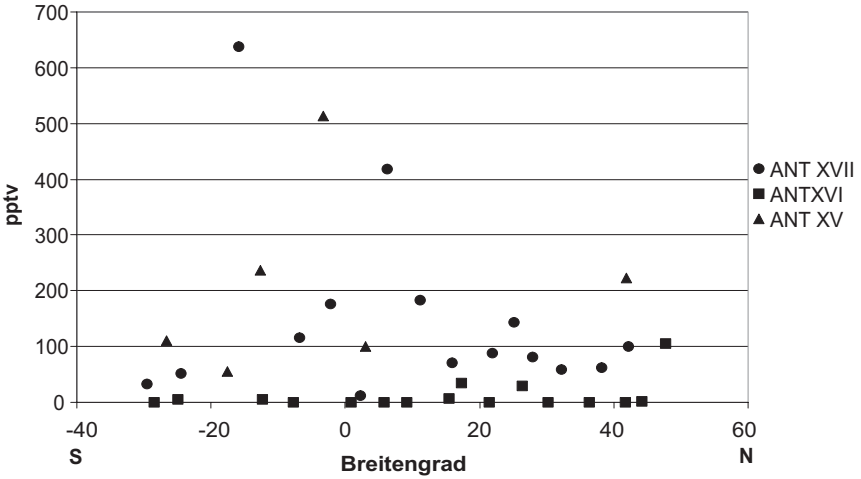


Abbildung 12.78.: Nord-Süd-Verlauf von 2,2-Dichlorpropan in Luft des Atlantik

2,2-Dichlorpropan konnte ohne bekannte Störung auf beiden chromatographischen Phasen zugeordnet werden. Die Quantifizierung ist halbquantitativ. Die Ergebnisse der Luftprobenserien:

ANT XV C-Proben:
55 – 513 pptv, Mittelwert 207 pptv, Median 166 pptv
ANT XVI C-Proben:
2,5 – 105 pptv, Mittelwert 26,7 pptv, Median 6,6 pptv
ANT XVII C-Proben:
12,6 – 638 pptv, Mittelwert 149 pptv, Median 88 pptv

Die ANT XVI-Serie, die auf der DB624-Phase gemessen wurde, weicht hier deutlich nach unten ab. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Überlagerung auf der Vocol-Phase mit einem unbekanntem Signal. Die gemessenen Mittelwerte auf der Vocol-Phase überschreiten das Niveau, das für 2-Chlorpropan und für CCl_4 zu messen ist. Es ist daher unwahrscheinlich,

daß die gemessenen Signale hier allein von 2,2-Dichlorpropan stammen: 2,2-Dichlorpropan hat eine geringere atmosphärische Lebensdauer als die genannten Verbindungen und eine direkte Emission ist nicht dokumentiert, es sollte folglich, wenn überhaupt, in weit geringerer Menge zu finden sein. In diesem Hintergrund erscheinen die Meßwerte der ANT-XVI-Serie plausibler. Aus der Literatur liegen keine Daten zu 2,2-Dichlorpropan vor.

12.6. Ergebnisse zu chlorierten Alkenen

12.6.1. Ergebnisse cis-1,2-Dichlorethen

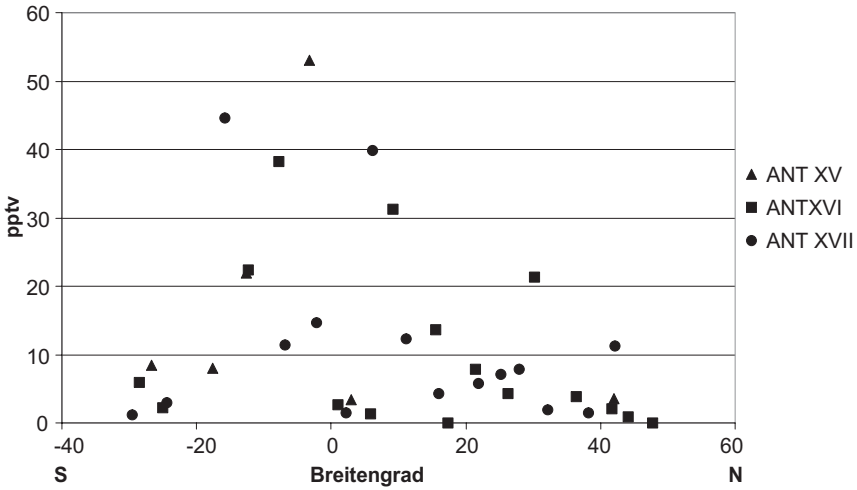


Abbildung 12.79.: Nord-Süd-Verlauf von cis-1,2-Dichlorethen in Luft des Atlantik

cis-1,2-Dichlorethen konnte sowohl auf der DB624-Phase als auch auf der Vocol-Phase ohne Koelution zugeordnet werden. Die Quantifizierung ist generisch und beruht auf dem ECD-Response der trans-Verbindung.

ANT XV C-Proben:
3,5 – 53,0 pptv, Mittelwert 16,4 pptv, Median 8,2 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 38,2 pptv, Mittelwert 10,5 pptv, Median 4,3 pptv
ANT XVII C-Proben:
1,2 – 44,6 pptv, Mittelwert 11,2 pptv, Median 7,1 pptv

Zur Höhe der Konzentration von cis-1,2-Dichlorethen in Luft liegen keine Hinweise aus der Literatur vor. Nach Abbildung 12.79 scheint der Gehalt abhängig von der Annäherung an die ITCZ zu sein: sowohl von Norden

als auch von Süden her ist ein asymptoten-ähnlicher Anstieg jeweils zum Äquator hin zu erkennen, direkt an der ITCZ aber zeigen die Proben aller drei Missionen einen niedrigen Gehalt. Ein Zusammenhang mit der Wassertemperatur ist denkbar: diese steigt ebenfalls zum Äquator hin, in der äquatorianischen Auftriebszone gelangt aber eine kalte Tiefenströmung an die Oberfläche.

12.6.2. Ergebnisse Trichlorethen

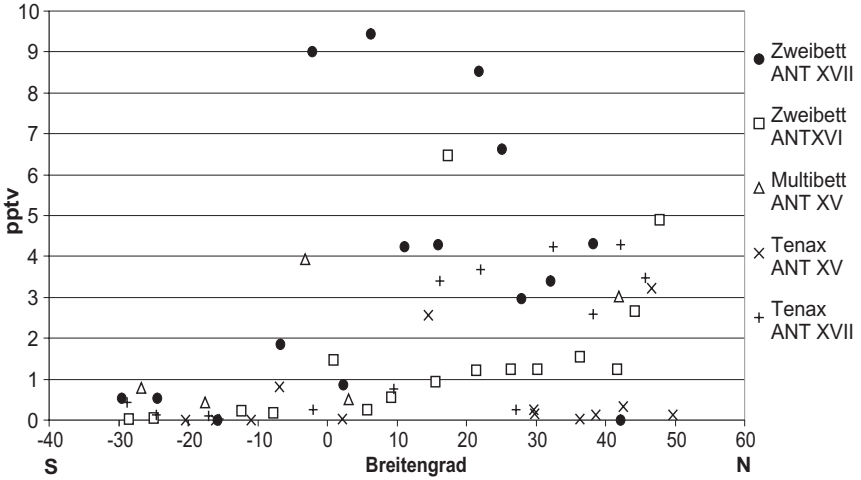


Abbildung 12.80.: Nord-Süd-Verlauf von Trichlorethen in Luft des Atlantik

Trichlorethen konnte in Proben aus allen Probenreihen ausgewertet werden.

ANT XV C-Proben:
0,08 – 13,0 pptv, Mittelwert 2,8 pptv, Median 0,7 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,002 – 14,4 pptv, Mittelwert 1,8 pptv, Median 0,2 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,02 – 6,5 pptv, Mittelwert 1,5 pptv, Median 1,2 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,09 – 28,3 pptv, Mittelwert 6,0 pptv, Median 4,3 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,03 – 4,3 pptv, Mittelwert 1,8 pptv, Median 0,8 pptv
ANT XVII Tenax-Proben hohes Volumen:
0,004 – 2,4 pptv, Mittelwert 0,5 pptv, Median 0,3 pptv

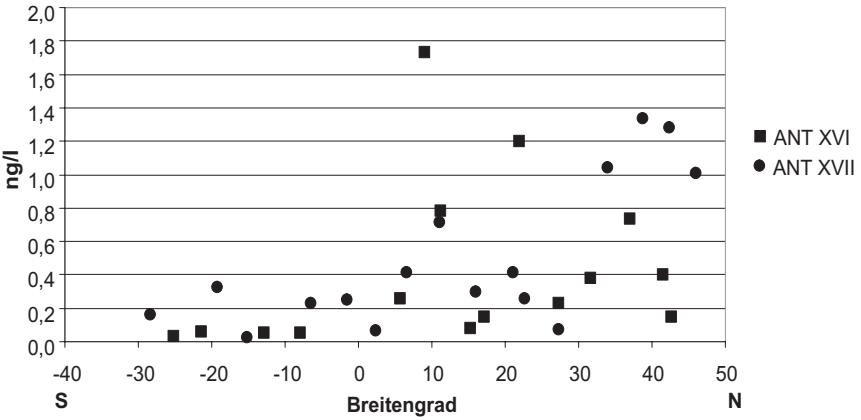


Abbildung 12.81.: Nord-Süd-Verlauf von Trichlorethen im Wasser des Atlantik

Die Zweibett-Serie von ANT XVII-1 liefert im Mittel eher hohe Resultate. Die Werte sind aber nicht unrealistisch: die Tabelle auf S. 604 zeigt eine starke Variabilität der Trichlorethen-Gehalte mit Werten kleiner 0,1 pptv bis hin zu über 100 pptv.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,03 – 1,7 ng/l, Mittelwert 0,4 ng/l, Median 0,2 ng/l
ANT XVII: 0,07 – 1,3 ng/l, Mittelwert 0,5 ng/l, Median 0,3 ng/l

Messungen für Trichlorethen in offenen Meeren sind bislang nur von Singh et al. für den östlichen Pazifik und von Dewulf und van Langenhove für die Nordsee veröffentlicht worden (siehe S. 644). Der hier gefundene Wertebereich ist mit den zitierten Messungen vergleichbar.

Die Daten für marine Luft sind über den Breitengrad aufgetragen in Abbildung 12.80, diejenigen für Seewasser in 12.81. Für die Aufteilung der Daten aus allen Probenserien auf die meteorologischen Kompartimente ergibt sich:

Europäische Küste und Westwindgürtel:

15 Proben, 0,01 – 28,3 pptv, Mittelwert 4,0 pptv, Median 2,7 pptv
NO-Passat:
22 Proben, 0,1 – 9,4 pptv, Mittelwert 3,0 ptv, Median 2,8 pptv
SO-Passat:
26 Proben, 0,002 – 11,6 pptv, Mittelwert 1,3 pptv, Median 0,4 pptv

Damit ergibt sich für Trichlorethen ein ähnlicher treppenförmiger Nord-Süd-Verlauf der troposphärischen Gehalte wie bei Tetrachlorethen. Dies entspricht dem bereits in der Diskussion der Literaturergebnisse in Abschnitt 3.4.8 beschriebenen Verhalten. Die Daten des RCEI ergeben ein durchschnittliches troposphärisches Niveau von Trichlorethen von 3 pptv in der Nordhemisphäre und 0,7 pptv im Süden. Die hier vorgestellten Meßwerte kommen diesen Daten recht nahe. Vor allem im Norden ist aber eine große Streuung der Resultate zu notieren, wenn man nicht von zwei Typen der Wasserbelastung ausgehen will. Daraus wird ersichtlich, daß das atmosphärische Niveau von Trichlorethen keinen einfachen Beziehungen unterworfen ist: sowohl Quellen als auch Senken sind selbst in eintragsreichen Gegenden zeitlich und örtlich sehr variabel.

Für die Proben der Mission ANT XVII wurde für korrespondierende Luft- und Wasserproben die relative Sättigung bestimmt. Zur Berechnung diente die von Dewulf et al. ermittelte Formel für die Abhängigkeit der Henrykonstante von Temperatur und Salzgehalt [Dewulf et al. 1995]:

$$lnH = -3648\left(\frac{1}{T}\right) + 0,00813Z + 11,121 \qquad (12.4)$$

mit T [K], Z [ppt] [Dewulf et al. 1995]

Proben ANT XVII								
Breitengrad	-28,3	-19,3	-15,2	-6,5	-1,5	6,5	11,0	16,0
dimensionslose Henrykonstante	0,321	0,340	0,340	0,372	0,398	0,414	0,374	0,327
Lufttemp. [°C]	20,50	21,80	21,70	23,90	25,60	26,70	24,10	21,00
Wassertemp. [°C]	20,6	21,8	22,8	25,9	25,9	29,1	26,3	24,1
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,8	36,3	35,9	35,5	34,8	35,4	35,1
rel. Sättigung [%]	1635	3709	-45	687	89	211	977	295
Breitengrad	21,0	22,5	27,3	34,0	38,7	42,3	45,9	
dimensionslose Henrykonstante	0,294	0,296	0,295	0,269	0,253	0,208	0,208	
Lufttemp. [°C]	18,30	18,40	18,30	16,20	14,90	10,70	10,70	
Wassertemp. [°C]	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1	13,50	
Salzgehalt [o/oo]	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6	35,6	
rel. Sättigung [%]	146	98	25	1307	1239	61	80	

Der Verlauf über den Breitengrad ist in Abbildung 12.82 dargestellt. Die Werte streuen weit zwischen Untersättigung und starker Übersättigung, ein gut interpretierbares Muster ist nicht zu erkennen. Es läßt sich jedoch feststellen, daß die Übersättigung des Seewassers mit Trichlorethen nicht so konsequent hoch ist wie bei Chloroform. Wenn es eine marine Quelle für Trichlorethen gibt, so ist dies aus den vorliegenden Daten nicht belegbar.

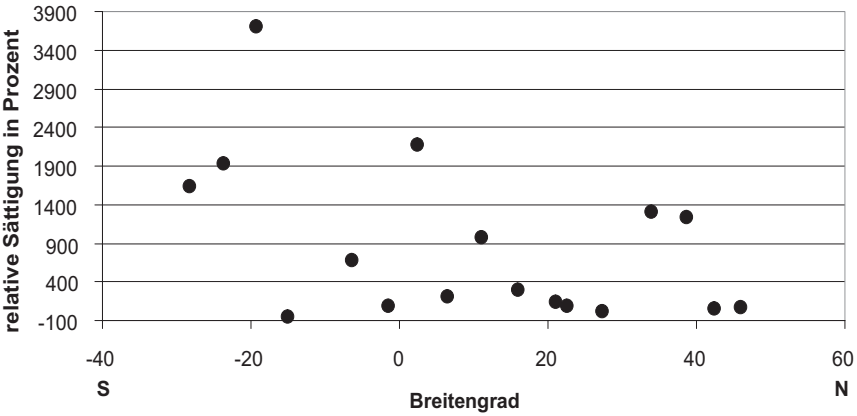


Abbildung 12.82.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von Trichlorethen berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben der Mission ANT XVII

12.6.3. Ergebnisse Tetrachlorethen

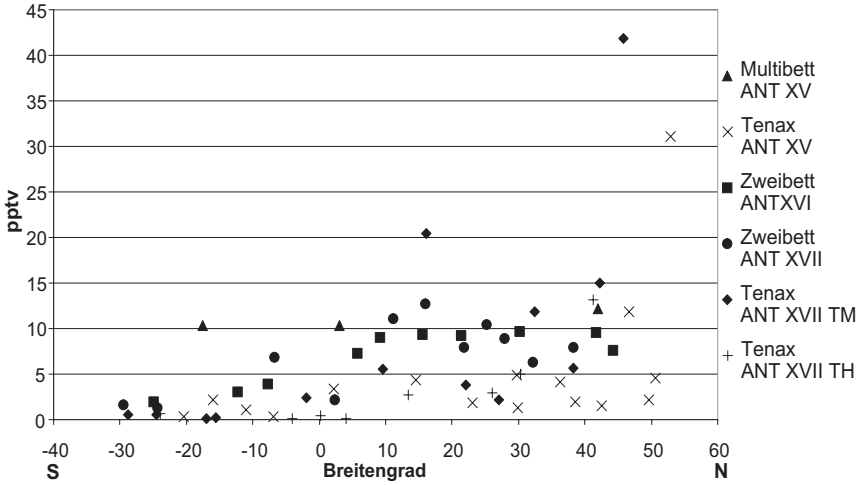


Abbildung 12.83.: Nord-Süd-Verlauf von Tetrachlorethen in Luft des Atlantik

Tetrachlorethen konnte in Proben aus allen Probenreihen ausgewertet werden.

ANT XV C-Proben:
10,4 – 12,2 pptv, Mittelwert 11,0 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,3 – 31,1 pptv, Mittelwert 4,7 pptv, Median 2,1 pptv
ANT XVI C-Proben:
1,9 – 9,7 pptv, Mittelwert 7,1 pptv, Median 8,3 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,4 – 12,7 pptv, Mittelwert 6,5 pptv, Median 7,4 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,1 – 41,9 pptv, Mittelwert 9,6 pptv, Median 5,6 pptv
ANT XVII Tenax-Proben hohes Volumen:
0,1 – 13,2 pptv, Mittelwert 3,2 pptv, Median 1,7 pptv

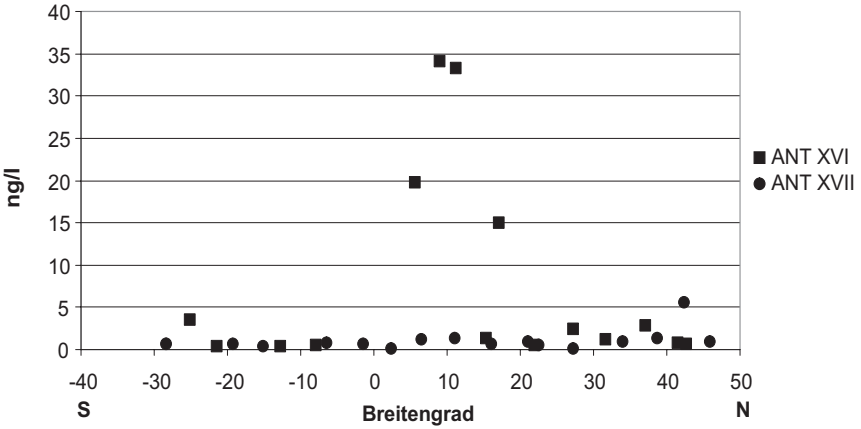


Abbildung 12.84.: Nord-Süd-Verlauf von Tetrachlorethen im Wasser des Atlantik, alle Daten

Unabhängig von Art und Ort der Probe und des Adsorbens tritt bei Tetrachlorethen gehäuft das bereits zuvor erwähnte Phänomen überstarker Signale auf. Werte von über 50 pptv wurden daher für die Betrachtung innerhalb dieser Diskussion gestrichen, da sie für die Verhältnisse des atlantischen Ozeans als unplausibel angesehen werden können. Die verbleibenden Meßwerte sind über den Breitengrad in Abbildung 12.83 aufgetragen. Der Wertebereich deckt sich weitgehend mit dem der NASA-Mission PEM Tropics B von 0,33 - 26,4 pptv [Colman et al. 2001]. Es ist eine deutliche Abnahme gegenüber den von Class in vorherigen Fahrten bestimmten Werten festzustellen, siehe hierzu auch die Tabelle auf S. 606f.. Die Mittelung über alle Meßreihen ergibt aufgeteilt auf globale Zonen:

Europäische Küste:
5 Proben, 2,2 – 41,9 pptv, Mittelwert 18,3 pptv, Median 11,8 pptv
Westwindgürtel:
10 Proben, 1,5 – 15,0 pptv, Mittelwert 7,9 pptv, Median 7,8 pptv
NO-Passat:

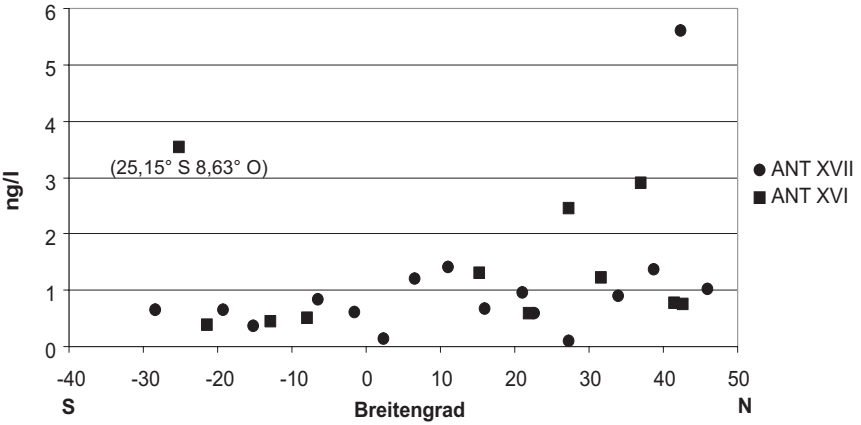


Abbildung 12.85.: korrigierter Nord-Süd-Verlauf von Tetrachlorethen im Wasser des Atlantik

23 Proben, 1,3 – 20,4 pptv, Mittelwert 7,3 pptv, Median 7,2 pptv
SO-Passat:
23 Proben, 0,1 – 10,4 pptv, Mittelwert 2,4 pptv, Median 1,3 pptv

Damit ergibt sich für Tetrachlorethen auch in dieser Arbeit der klassische treppenförmige Verlauf mit geringen Gehalten auf der Südhalbkugel, mittleren Gehalten zwischen dem 5. und dem 40. Breitengrad und hohen Gehalten im Norden. Der Median für die Proben im SO-Passat entspricht dem von Fischer in Messungen von 1998 ermittelten Wert von 1,1 pptv und liegt weit unter dem Median von 2,7 pptv, den Koppmann et al. 1989 messen konnten. Die in dieser Arbeit ermittelten Daten für die Nordhemisphäre liegen unter dem von Koppmann et al. bestimmten Mittelwert von 13 pptv, sie sind jedoch etwa doppelt so hoch wie die Meßergebnisse von Fischer.

Die Abbildung 12.83 gibt den treppenförmigen Verlauf von Tetrachlorethen erkennbar wieder, wird aber verzerrt durch eine hohe Anzahl von Ausreißern.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,4 – 34,7 ng/l, Mittelwert 7,8 ng/l, Median 1,3 ng/l
ANT XVII: 0,1 – 5,6 ng/l, Mittelwert 1,1 ng/l, Median 0,8 ng/l

Die Gehalte sind in Grafik 12.84 und 12.85 über den Breitengrad aufgetragen. In Bild 12.84 fällt ein starker Ausschlag der Meßwerte von ANT XVI im Bereich von 5° bis 17°N auf. Ein vergleichbarer Ausschlag bei der Serie ANT XVII fehlt. Da beide Meßreihen auf unterschiedlichen Kapillaren durchgeführt wurden, ist es möglich, daß die Werte bei ANT XVI durch eine unbekannte Koelution verfälscht wurden. Eine andere Erklärung wäre eine spezifische Verunreinigung der Seewasserleitung durch Tetrachlorethen in diesem Zeitraum. Für andere Substanzen wurde das Phänomen nicht beobachtet. Die Abbildung 12.85 zeigt den Verlauf ohne die erhöhten Werte. Der Verlauf gleicht dem der Luftproben. Vergleichsdaten für Tetrachlorethen in Seewasser sind spärlich, wie die Tabelle auf S. 644 zeigt. Am ehesten für einen Vergleich anwendbar sind die Daten von Singh et al., die im Dezember 1981 im östlichen Pazifik ermittelt wurden und Werte zwischen 0,1 und 2,8 ng/l ergaben. Für die Nordsee ermittelten Dewulf und Langenhove im Mai 1993 Werte zwischen 1,0 und 1,5 ng/l. Demnach sind die in dieser Arbeit vorgestellten Werte mit Literaturangaben vergleichbar.

Für die Proben der Mission ANT XVII (Dezember 1999) wurde für korrespondierende Luft- und Wasserproben die relative Sättigung bestimmt. Zur Berechnung diente die von Dewulf et al. ermittelte Formel für die Abhängigkeit der Henrykonstante von Temperatur und Salzgehalt [Dewulf et al. 1995]:

$$lnH = -4528\left(\frac{1}{T}\right) + 0,01080Z + 14,655 \qquad (12.5)$$

mit T [K], Z [ppt] [Dewulf et al. 1995]

Proben ANT XVII									
Breitengrad	-28,3	-23,7	-19,3	-15,2	-6,5	-1,5	2,3	6,5	11,0
dimensionslose Henrykonstante	0,682	0,683	0,733	0,734	0,818	0,889	0,862	0,932	0,822
Lufttemperatur [°C]	20,50	20,50	21,80	21,70	23,90	25,60	25,20	26,70	24,10
Wassertemperatur [°C]	20,6	21,2	21,8	22,8	25,9	25,9	28,1	29,1	26,3
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,5	35,8	36,3	35,9	35,5	34,6	34,8	35,4
relative Sättigung [%]	3676	4629	3168	1734	1265	3637	4217	3691	1314
Breitengrad	16,0	21,0	22,5	27,3	34,0	38,7	42,3	45,9	
dimensionslose Henrykonstante	0,698	0,615	0,619	0,616	0,550	0,510	0,401	0,386	
Lufttemperatur [°C]	21,00	18,30	18,40	18,30	16,20	14,90	10,70	10	
Wassertemperatur [°C]	24,1	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1	13,50	
Salzgehalt [o/oo]	35,1	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6	35,6	
relative Sättigung [%]	401	907	376	-2	947	1082	5985	968	

In Abbildung 12.86 ist die relative Sättigung grafisch über den Breitengrad aufgetragen. Die Übersättigung des Seewassers ist im südlichen Atlantik überraschend stark mit einem Maximum vor der Küste Namibias bei 25°S. Bei der Durchkreuzung des offenen Atlantiks fiel der Wert deutlich ab, um bei Annäherung an die westafrikanische Küste ab 5°N wieder anzusteigen. Dieser Verlauf der Sättigung könnte als Indiz für eine biogene Quelle von Tetrachlorethen gewertet werden. Allerdings fällt der Wert auf Höhe von Kap Verden wieder ab, um für den Rest der Nordhemisphäre auf relativ niedrigem Niveau zu bleiben. Dieses Phänomen könnte durch die auf der Nordhemisphäre überwiegenden terrestrischen Quellen für Tetrachlorethen erklärt werden: die marine Quelle verliert an Einfluß und das Oberflächenwasser ist hier relativ zur Troposphäre nicht mehr so stark übersättigt. Eine weitere Erklärung für den Verlauf der Sättigungskurve wäre eine Depotwirkung von ozeanischem Tiefenwasser, das in den Auftriebsgebieten Wassermassen aus Zeiten einer höheren atmosphärischen Tetrachlorethen-Belastung an die Oberfläche transportiert.

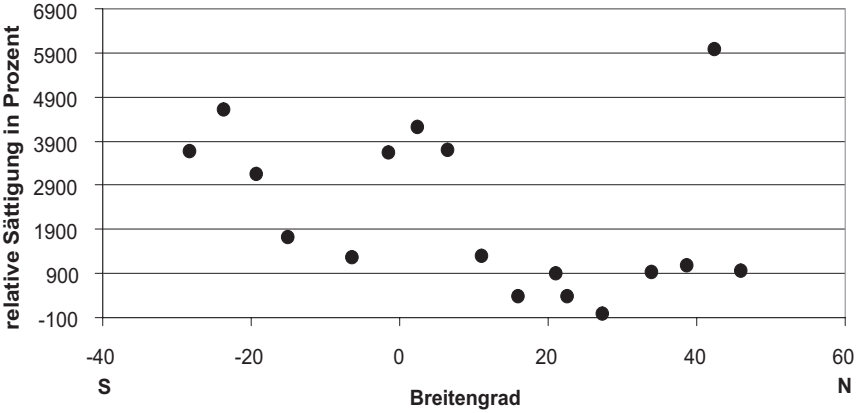


Abbildung 12.86.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von Tetrachlorethen berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben der Mission ANT XVII

12.6.4. Ergebnisse cis-1,3-Dichlorpropen

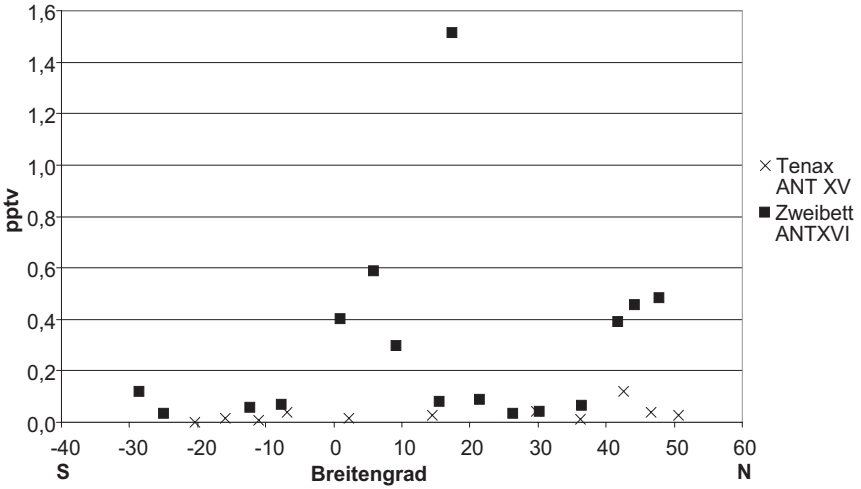


Abbildung 12.87.: Nord-Süd-Verlauf von cis-1,3-Dichlorpropen in Luft des Atlantik

Auf der Vocol-Phase eluieren cis-1,3-Dichlorpropen, 1,1-Dichloraceton, Bromchloracetaldehyd, trans-1,2-Dibromethen und Chloriodmethan zusammen, so daß sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht keine klare Aussage getroffen werden kann. Laut MS-Daten sind die Massenspuren 35, 79 und 127 in diesem Pulk vorhanden, was für das Vorhandensein von mindestens zwei der fünf Substanzen spricht. Auf der DB624-Phase ist die Zuordnung für cis-1,3-Dichlorpropen eindeutig. Eine MS-Bestätigung für eine chlorhaltige Verbindung besteht für eine nicht-marine Luftprobe.

ANT XV Tenax-Proben:
< NWG – 0,1 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,03 – 1,5 pptv, Mittelwert 0,3 pptv, Median 0,1 pptv

Die Serie mit den niedervolumigeren Proben deutet ein Maximum auf Höhe der ITCZ und einen Anstieg nördlich von 40°N an, wie Abbildung 12.87 zeigt. Die Tenax-Serie zeigt dieses Verhalten nicht. Insgesamt sind die Gehalte von cis-1,3-Dichlorpropen sehr gering und bewegen sich im mittleren bis unteren ppqv-Bereich.

12.7. Ergebnisse zu bromhaltigen Alkanen

12.7.1. Ergebnisse Brommethan

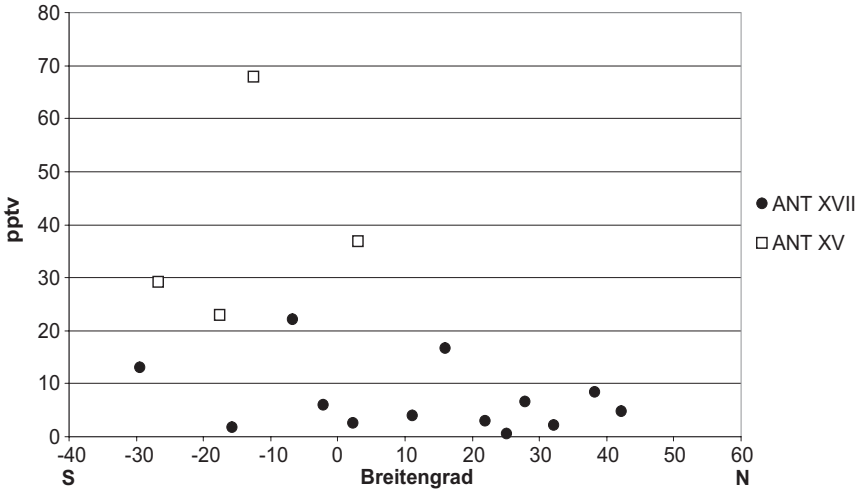


Abbildung 12.88.: Nord-Süd-Verlauf von Brommethan in Luft des Atlantik

Brommethan gehört zu den leichtflüchtigen Verbindungen, die nur auf den Kohlenstoff-Serien von ANT XV und ANT XVII ausgewertet wurden. CH_3Br bietet ein vergleichsweise schwaches Signal, das auf dem Tailing einer unbekannten Substanz eluiert. Dementsprechend war nur eine eingeschränkte Zahl von Proben auswertbar. Folgende Daten wurden erhalten:

Luft: N = 17

0,6 – 68,0 pptv, Mittelwert 14,6 pptv, Median 6,6 pptv

Wasser: N = 8

0,1 – 0,3 ng/l, Mittelwert 0,2 ng/l, Median 0,2 ng/l

Wegen seiner potentiellen Wirkung als *Ozonkiller* und seiner schlecht charakterisierten Quellen steht Brommethan unter der Beobachtung zahlreicher Arbeitsgruppen, so daß bereits eine große Datenbasis für diese Verbindung zur Verfügung steht, siehe auch Tabelle C.31 auf S. 609. Die

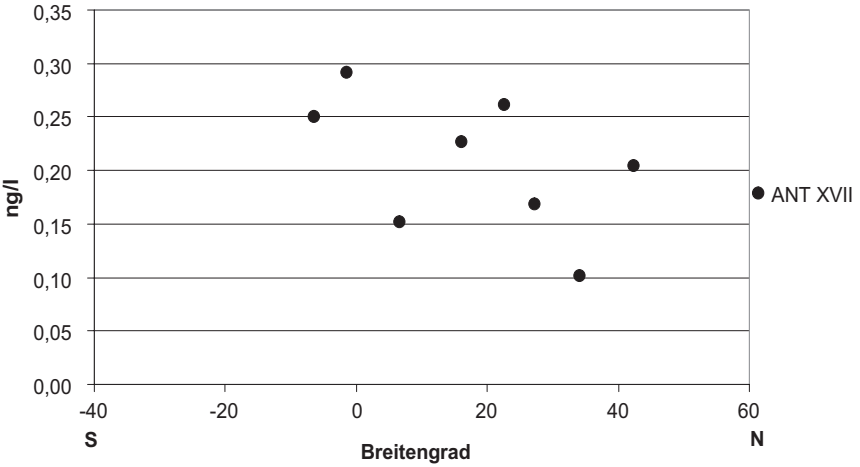


Abbildung 12.89.: Nord-Süd-Verlauf von Brommethan im Wasser des Atlantik

über Jahre hinweg durchgeführten Messungen deuten alle auf stabiles troposphärisches Grundniveau von Brommethan von 10-13 pptv hin. Diese wird durch die vorliegenden Messungen weitgehend bestätigt, wenngleich die Werte aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten über einen größeren Bereich streuen. Die grafische Auftragung der Meßpunkte über den Breitengrad in Abbildung 12.88 enthüllt, daß vor allem die Messungen aus ANT XV/5 für starke Abweichungen nach oben verantwortlich sind. Die übrigen Werte aus ANT XVII/1 deuten eher auf ein global konstantes Niveau von Brommethan hin.

Auch für die Konzentration von Brommethan in Seewasser liegen einige Vergleichswerte vor, die in Tabelle D.13 auf S. 645 wiedergegeben sind. Gute Vergleichswerte stellen die Daten von Schall et al. dar, die im November 1991 auf einer Polarsternfahrt im Atlantik Werte zwischen $<$ 0,03 und 0,95 ng/l, im Mittel 0,04 ng/l finden konnten [Schall et al. 1997]. Im nordwestlichen Atlantik fanden Groszko und Moore im Mittel 0,02 ng/l [Groszko und Moore 1998]. Die wenigen vorliegenden Daten aus dieser Arbeit stimmen gut mit diesen Literaturwerten überein.

12.7.2. Ergebnisse Bromethan

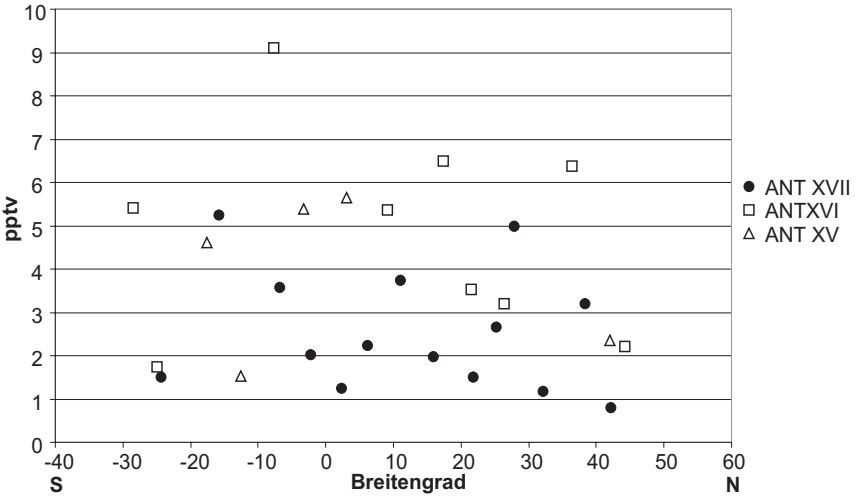


Abbildung 12.90.: Nord-Süd-Verlauf von Bromethan in Luft des Atlantik

Bromethan ergibt am ECD nur ein schwaches Signal und eluiert auf beiden verwendeten Phasen kurz vor Iodmethan. Insbesondere bei großen Iodmethan-Signalen ist es damit nicht auswertbar. Das Signal wurde aber in Proben auf beiden Phasen gefunden, und die MS-Daten weisen auf eine bromierte Verbindung an dieser Stelle hin. Damit kann es als sehr sicher angesehen werden, daß Bromethan in mariner Luft ubiquitär vorhanden ist.

Die 28 auswertbaren Proben ergeben folgende Verteilung und Mittelwerte:

0,8 – 9,1 pptv, Mittelwert 3,5 pptv, Median 3,2 pptv

Die einzigen bisher veröffentlichten Untersuchungswerte wurden bei Mace Head in Irland gewonnen [Carpenter et al. 1999]. Hier wurden zwischen 0,09 - 0,49 pptv bestimmt, was noch unterhalb der geringsten Meßwerte in dieser Arbeit liegt. Einen klaren globalen Trend lassen die Proben nicht erkennen, wie auch Abbildung 12.90 verdeutlicht: die Schwankung der gefundenen Daten ist sowohl auf der SH als auch auf der NH gleich groß.

12.7.3. Ergebnisse 2-Brompropan

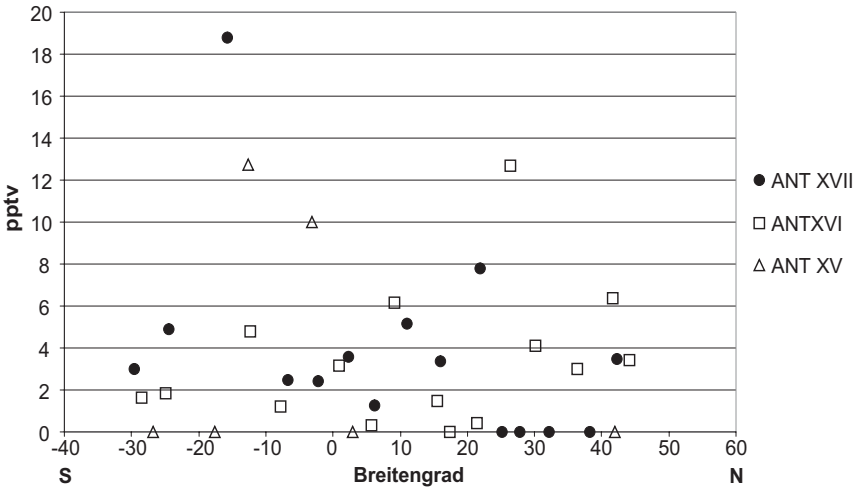


Abbildung 12.91.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Brompropan in Luft des Atlantik

2-Brompropan konnte auf beiden Kapillarphasen zugeordnet werden und ist nahezu ubiquitär in Luft:

ANT XV C-Proben:
< NWG – 12,8 pptv, Mittelwert 3,8 pptv, Median < NWG pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 12,7 pptv, Mittelwert 3,4 pptv, Median 3,0 pptv
ANT XVII C-Proben:
< NWG – 18,8 pptv, Mittelwert 3,7 pptv, Median 3,0 pptv

2-Brompropan ist bisher als atmosphärischer Spurenstoff in der Literatur noch nicht erwähnt. Die hier bestimmten Daten weisen auf troposphärische Gehalte in derselben Größenordnung wie Brommethan und Bromethan hin - 2-Brompropan wäre damit ebenfalls ein bedeutsamer Bromträger, bei dem sich die Beobachtung in zukünftigen Studien lohnen würde. Die

Auftragung der Meßwerte über den Breitengrad ergibt ein ”nervöses” Bild. Einige Proben weisen Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze auf, die für diese Verbindung bei etwa 0,5 pptv liegt. Der Großteil der Proben zeigt einen schwankenden Gehalt zwischen 2 und 5 pptv. Die Werte tendieren zu einem Maximum bei 20°N vor der Küste Westafrikas. Diese Aussage ist aber nicht sehr deutlich und sollte durch weitere Untersuchungen belegt werden.

12.7.4. Ergebnisse 2-Brom-2-methylpropan

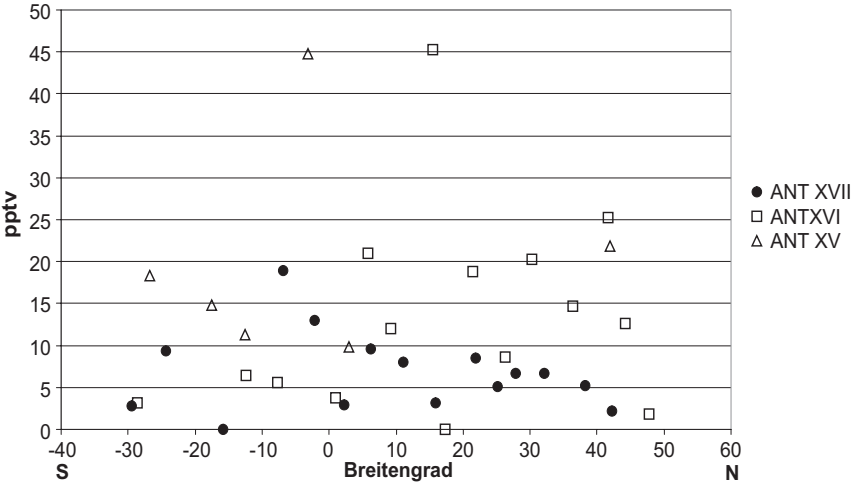


Abbildung 12.92.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Brom-2-methylpropan in Luft des Atlantik

2-Brom-2-methylpropan ist eine leichter flüchtige Bromverbindung, die sich auf der Vocol- und der DB624-Phase störungsfrei zuordnen läßt.

ANT XV C-Proben:
9,9 – 44,8 pptv, Mittelwert 20,2 pptv, Median 16,6 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 45,3 pptv, Mittelwert 13,3 pptv, Median 12,0 pptv
ANT XVII C-Proben:
< NWG – 19,0 pptv, Mittelwert 6,8 pptv, Median 6,6 pptv

Bislang wurden keine Daten zum Vorkommen des tertiären Butylbromid veröffentlicht. Wie in Abbildung 12.92 zu erkennen ist, verteilen sich die meisten Meßergebnisse in einem Bereich zwischen 5 und 20 pptv. Damit wäre auch 2-Brom-2-methylpropan ein bedeutender troposphärischer Bromträger. Ein globaler Trend zeichnet sich in den Daten nicht ab: 2-Brom-2-methylpropan hat im Norden wie im Süden dieselbe Schwankungsbreite.

12.7.5. Ergebnisse 1-Brom-2-methylpropan

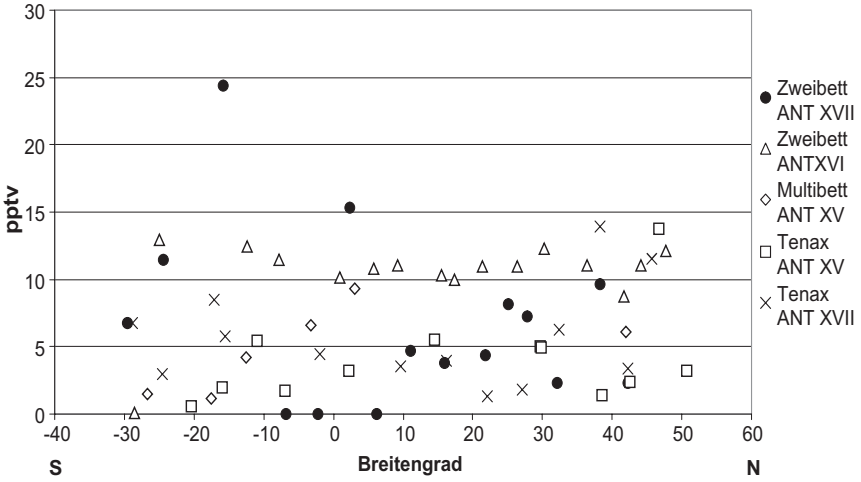


Abbildung 12.93.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Brom-2-methylpropan in Luft des Atlantik

Isobutylbromid koeluiert auf der DB624-Phase mit 1,1-Dichlorpropan. Anhand der auf der Vocol-Phase gemessenen Daten wurde der Anteil am Signal abgeschätzt.

ANT XV C-Proben:
1,1 – 9,3 pptv, Mittelwert 4,8 pptv, Median 5,1 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,6 – 13,8 pptv, Mittelwert 4,1 pptv, Median 3,2 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,1 – 12,9 pptv, Mittelwert 10,4 pptv, Median 11,0 pptv
ANT XVII C-Proben:
< NWG – 24,4 pptv, Mittelwert 6,7 pptv, Median 4,7 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
1,4 – 14,0 pptv, Mittelwert 5,7 pptv, Median 4,4 pptv

Auch für diese Verbindung liegen Literaturdaten zum Vorkommen noch

nicht vor. Insgesamt deuten alle Probenserien auf ein weitgehend konstantes globales Niveau hin, wobei dieses bei ANT XVI um 11 pptv liegt, bei den anderen Serien um 4 bis 5 pptv. Die Größenordnung entspricht den Resultaten für die anderen Monobromalkane.

12.7.6. Ergebnisse 2-Brombutan

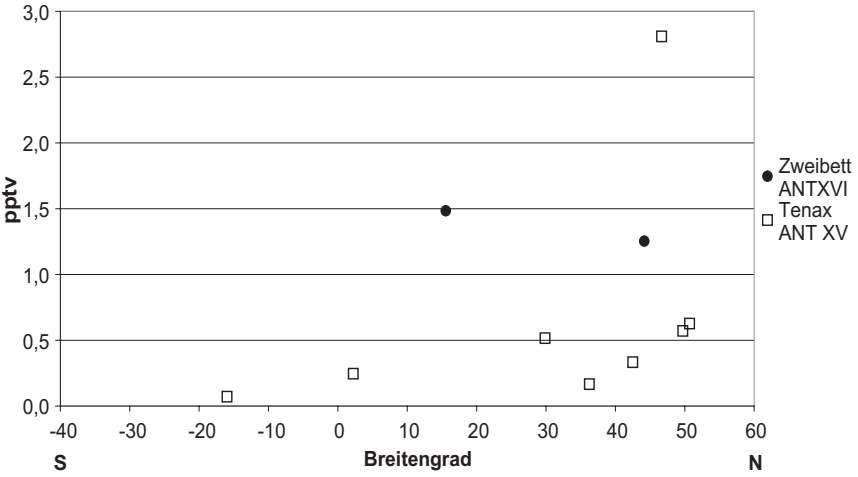


Abbildung 12.94.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Brombutan in Luft des Atlantik

2-Brombutan ist ein weiterer, in der Luft zu vermutender Vertreter der homologen Reihe monohalogenierter Alkane. 2-Brombutan fiel schon in Zusammenhang mit den Algenuntersuchungen im Kapitel 10.2 auf, wo es in einigen Untersuchungen offenbar in größerer Menge von Algen freigesetzt wurde. Auf der Vocol-Phase koeluiert 2-Brombutan mit 2C3-Nitrat, Bromacetaldehyd und 1,1-Dichlorpropan. Wegen der wechselnden Zusammensetzung des Signals kann ein Flächenanteil von 2-Brombutan nicht abgeschätzt werden. Laut GC-MS ist aber eine bromierte Verbindung an dieser Stelle zu finden. Auf der DB624-Phase liegt das schwächere Signal von 2-Brombutan auf der vorderen Flanke des Trichloracetonitril-Signals und ist in zahlreichen Proben nicht auswertbar. Die verwertbaren Proben ergeben Gehalte zwischen 0,07 und 2,8 pptv. Für eine statistische Auswertung reichen die Daten nicht aus.

12.7.7. Ergebnisse 1-Brombutan

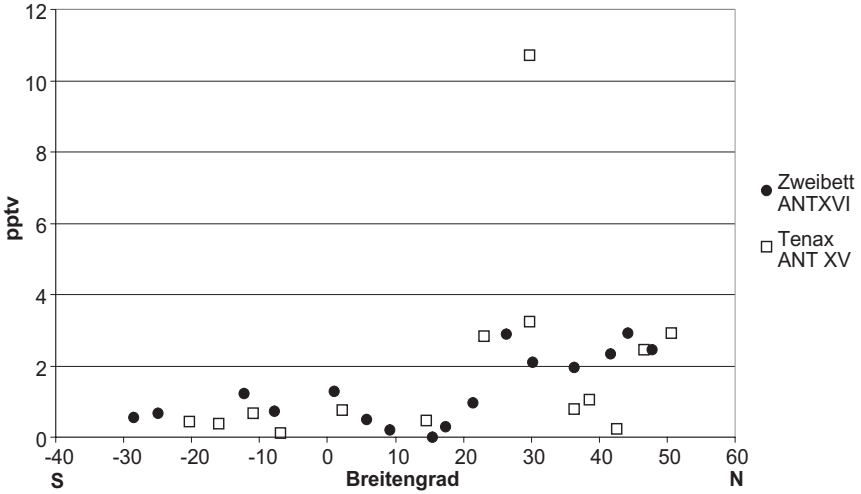


Abbildung 12.95.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Brombutan in Luft des Atlantik

Zur Retentionszeit von 1-Brombutan liegt laut MS-Daten eine bromierte Verbindung vor, und es konnte auf beiden verwendeten chromatographischen Phase in den marinen Luftproben ein Signal zugeordnet werden. Folglich kann die Liste der gefundenen Homologe der Bromalkanreihe um 1-Brombutan ergänzt werden. Zur Quantifizierung sind die auf der Vocol-Phase entwickelten Proben nicht verwendbar, da das Signal hier zwischen den intensiveren Peaks von Dibrommethan und 1C3-Nitrat liegt, was eine verläßliche Festlegung der Peakfläche verhindert. Die übrigen Proben ergeben folgende Resultate:

ANT XV Tenax-Proben:
0,1 – 10,7 pptv, Mittelwert 1,9 pptv, Median 0,8 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 2,9 pptv, Mittelwert 1,3 pptv, Median 1,1 pptv

Der globale Verlauf zeigt einen leichten, aber deutlichen Anstieg nördlich

von 20°N, was ein Hinweis auf eher kontinental gestützte Quellen sein könnte: in der gesamten Südhemisphäre und im südlichen Nord-Ostpassat herrscht eine gleichförmige Verteilung um 0,7 pptv vor, während sich die Resultate weiter nördlich um 3 pptv häufen.

Die gefundene Konzentration von 1-Brombutan ist von ähnlicher Höhe wie die von 2-Brombutan. Auch hier liegt kein vergleichbarer Wert zum Vorkommen dieser Verbindung aus der Literatur vor.

12.7.8. Ergebnisse 1-Brom-2,2-dimethylpropan

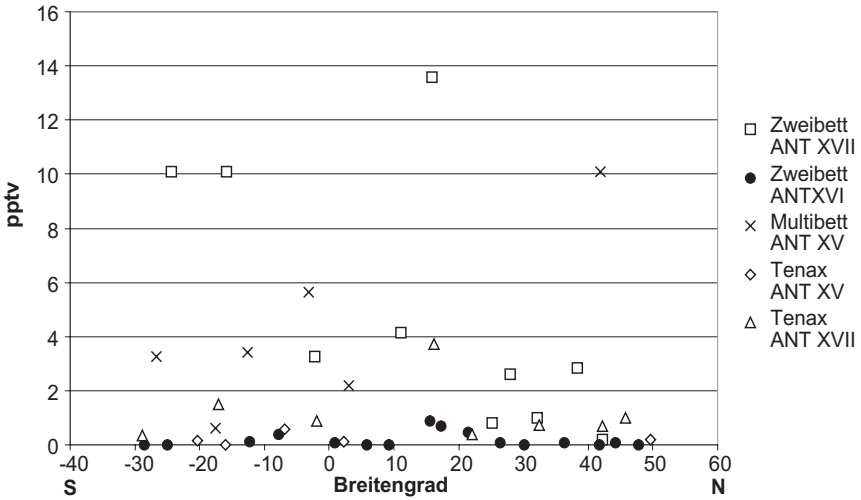


Abbildung 12.96.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Brom-2,2-dimethylpropan in Luft des Atlantik

Folgende Daten wurden für diese Verbindung erhalten: ANT XV C-Proben (Vocol):
0,6 – 10,1 pptv, Mittelwert 4,2 pptv, Median 3,3 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 0,6 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,2 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,9 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,1 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,2 – 13,6 pptv, Mittelwert 4,9 pptv, Median 3,1 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,4 – 3,7 pptv, Mittelwert 1,2 pptv, Median 0,8 pptv

Eine Koelution ist nicht bekannt, dennoch weichen die Resultate in den niedervolumigen Probenserien von ANT XV und ANT XVII im Ver-

gleich zu den anderen Probenserien etwas nach oben ab. Die im Mittel zu findende Größenordnung des troposphärischen Gehalts von 1-Brom-2,2-dimethylpropan ist vergleichbar mit derjenigen, die für andere Brombutane gefunden wurde. Der Nord-Süd-Verlauf ist in Abbildung 12.96 dargestellt. Insgesamt ist 1-Brom-2,2-dimethylpropan eine ubiquitäre Verbindung, die im Gehalt in der marinen Grenzschicht weitgehend unter 4 pptv bleibt.

12.7.9. Ergebnisse Bromchlormethan

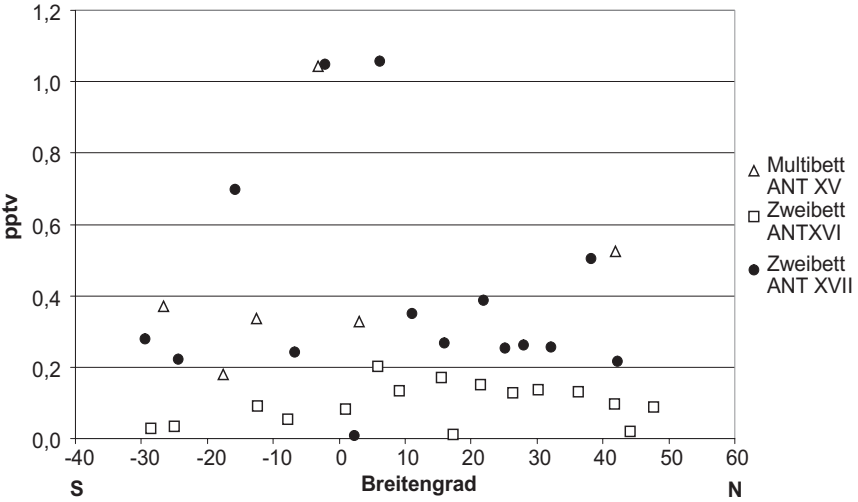


Abbildung 12.97.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2BrCl in Luft des Atlantik

ANT XV C-Proben:
0,2 – 1,0 pptv, Mittelwert 0,5 pptv, Median 0,4 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,01 – 0,2 pptv, Mittelwert 0,1 pptv, Median 0,1 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,01 – 1,1 pptv, Mittelwert 0,4 pptv, Median 0,3 pptv

Die Tenax-Serien wurden wegen des hohen Durchbruchs für Bromchlormethan nicht ausgewertet.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,001 – 0,16 ng/l, Mittelwert 0,03 ng/l, Median 0,01 ng/l
ANT XVII: 0,004 – 0,06 ng/l, Mittelwert 0,03 ng/l, Median 0,03 ng/l

Zum Vorkommen von Bromchlormethan in Luft des Atlantik gibt es einige Literaturdaten, die in der Tabelle auf S. 611 aufgeführt sind. Die Werte

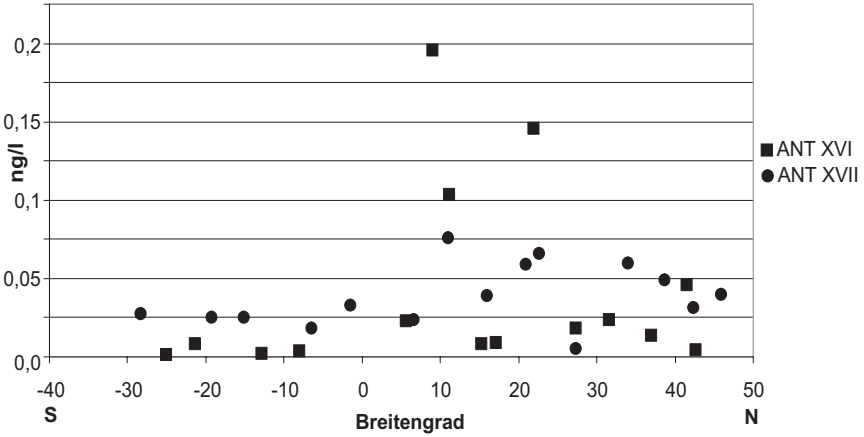


Abbildung 12.98.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2BrCl im Wasser des Atlantik

aus dieser Arbeit stimmen gut mit den Literaturwerten überein, wenngleich die Daten der Serie ANT XVI etwas niedrig sind. Der Verlauf der Gehalte über den Breitengrad in Abbildung 12.97 aufgetragen.

Die Wasserdaten aus ANT XVI und ANT XVII stimmen recht gut überein. Sie sind in Abbildung 12.98 mit dem Nord-Süd-Verlauf dargestellt. Die Daten entsprechen den in der Tabelle auf S. 646 zitierten Berichten aus der Literatur.

Der Nord-Süd-Verlauf von CH_2BrCl in der MBL erscheint gleichförmig mit Hot Spots bei 16°S, 3°S und 6°N. Der Verlauf der Gehalte in Wasser läßt neben einem ebenfalls sehr gleichmäßigen Verlauf höhere Gehalte im Bereich 10° bis 22°N erkennen.

12.7.10. Ergebnisse Dibrommethan

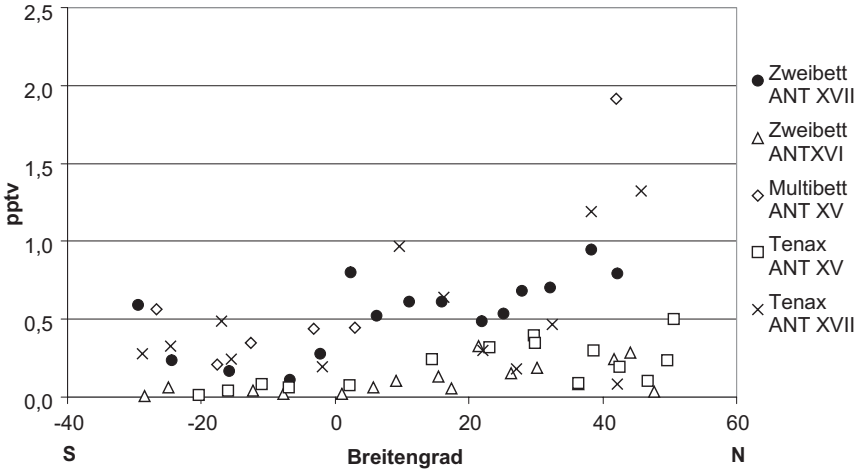


Abbildung 12.99.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2Br_2 in Luft des Atlantik

CH_2Br_2 koeluiert auf der Vocol-Kapillare mit 1-Iodpropan. Über NCI-MS konnte das Verhältnis von Dibrommethan zu 1-Iodpropan in einer repräsentativen marinen Luftprobe zu 20:1 bestimmt werden. Die Messungen auf der DB-624-Kapillare, auf der diese Koelution nicht auftritt, bestätigt dieses Verhältnis im Mittel. Das ermittelte Verhältnis wird dazu benutzt, den Gehalt von Dibrommethan und 1-Iodpropan aus der Gesamtfläche des Signals bei Vocol-Messungen abzuschätzen. Da CH_2Br_2 den größten Anteil an der Fläche ausmacht, ist der Nord-Südverlauf der Gehalte von dieser Verbindung dominiert. Im einzelnen ergeben sich für die Probenserien:

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,21 – 1,9 pptv, Mittelwert 0,65 pptv, Median 0,44 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,02 – 0,50 pptv, Mittelwert 0,20 pptv, Median 0,20 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,33 pptv, Mittelwert 0,11 pptv, Median 0,07 pptv

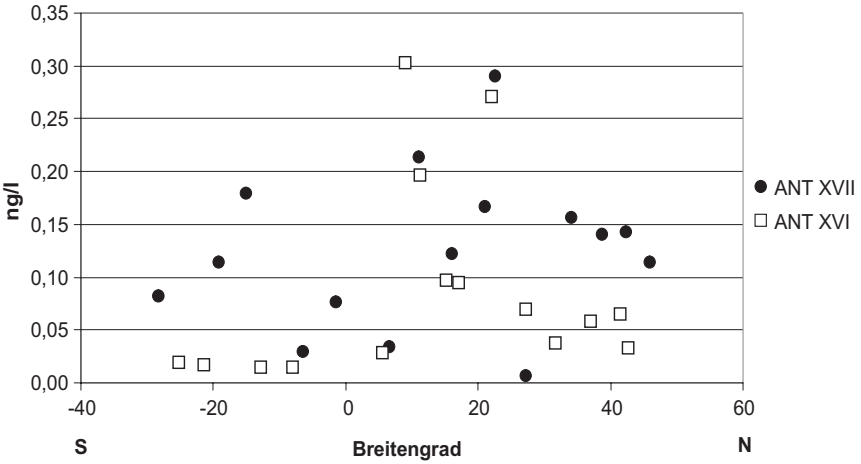


Abbildung 12.100.: Nord-Süd-Verlauf von CH_2Br_2 im Wasser des Atlantik

ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,11 – 0,95 pptv, Mittelwert 0,54 pptv, Median 0,59 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,08 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,51 pptv, Median 0,32 pptv

Die TH-Serie von ANT XVII wurde nicht ausgewertet.

Das Diagramm in Abbildung 12.99 zeigt den Nord-Süd-Verlauf. Alle Serien zeigen einen vergleichbaren Verlauf: von Süden kommend beginnt der troposphärische CH_2Br_2-Gehalt im Atlantik mit einem Maximum zwischen 30° und 25°S (namibische Küste) und fällt zum Äquator hin ab. Ein weiteres Maximum wird ungefähr bei 10°N eingenommen (Höhe der westafrikanischen Auftriebsregion), der anschließende Abfall bei etwa 20°N ist nur gering und geht in ein hohes Maximum zwischen 30° und 40°N über (Durchkreuzen der kanarischen Inseln), danach fällt der Gehalt wieder ab. In den Tenax-Proben von ANT XV/5 ist im Norden wieder ein Anstieg zu beobachten. Diese Proben wurden im Ärmelkanal genommen.

Wie schon bei Bromchlormethan liefert die Serie ANT XVI etwas niedrige-

re Resultate. Offenbar waren auf diesem Fahrtabschnitt die Gehalte beider Verbindungen vergleichsweise niedrig. Offenbar handelt es sich um eine natürliche Schwankung, Saisonalität scheint aber keine Rolle zu spielen: die Messungen auf dem Fahrtabschnitt ANT XVII/1 fanden zur selben Zeit ein Jahr später bei vergleichbaren klimatischen Bedingungen statt.

Literaturdaten für 12.99 in der marinen Troposphäre liegen vor und sind in der Tabelle auf S. 610 aufgeführt. Den Literaturdaten nach ist der mittlere Gehalt bei etwa 1 pptv zu erwarten. Die vorliegenden Werte liegen eher im unteren Bereich der angegebenen Daten, befinden sich aber noch in der Schwankungsbreite. Rechnerisch ergeben sich für die meteorologischen Kompartimente die folgenden Daten:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
16 Proben, 0,04 – 1,91 pptv, Mittelwert 0,52 pptv, Median 0,27 pptv
NO-Passat:
23 Proben, 0,06 – 0,97 pptv, Mittelwert 0,39 pptv, Median 0,35 pptv
SO-Passat:
26 Proben, < NWG – 0,80 pptv, Mittelwert 0,24 pptv, Median 0,20 pptv

Diskussion der Gehalte in Seewasser:
Wie die Ergebnisse einer repräsentativen Seewasserprobe auf der Vocol-Phase im NCI-MS zeigten, verschieben sich bei Wasserproben offenbar die Verhältnisse hin zu einem höheren Anteil von Iodpropan an der Signalfläche. Dies wird durch die Ergebnisse auf der DB-624-Phase bestätigt. Für die Abschätzung der Anteile des Gesamtsignals wird ein Verhältnis von Dibrommethan zu 1-Iodpropan von 7:1 verwendet. Für die Seewassermessungen wurden damit folgende Resultate erhalten:

ANT XVI (DB624):
0,02 – 0,3 ng/l, Mittelwert 0,09 ng/l, Median 0,06 ng/l
ANT XVII (Vocol):
0,01 – 0,3 ng/l, Mittelwert 0,12 ng/l, Median 0,12 ng/l

Die erhaltenen Werte entsprechen den Ergebnissen aus der in Tabelle D.14 zitierten Literatur. Das ANT XVII-Signal weist eine stärkere Streuung auf, die durch die Auswertung der nicht konstanten Überlagerung mit 1-Iodpropan verursacht worden sein kann. Abbildung 12.100 enthält die grafische Darstellung des Nord-Südverlaufs. Im Vergleich zu den Luftproben

fehlen die höheren Gehalte im Norden und im Süden, dafür sind die beiden Maxima bei 10° und 20°N besonders prägend. Auch der zuvor diskutierte Verlauf von Bromchlormethan zeigt erhöhte Werte bei diesen beiden Breitengraden – ein Beleg für gemeinsame Quellen.

12.7.11. Ergebnisse Bromdichlormethan

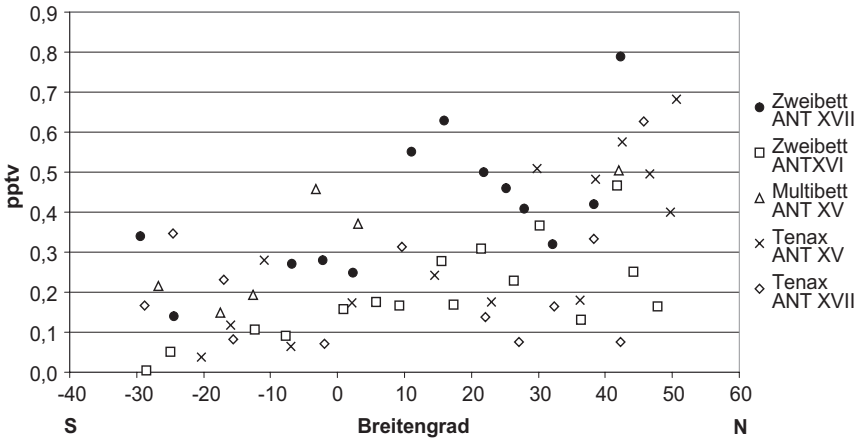


Abbildung 12.101.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBrCl_2$ in Luft des Atlantik

Fur marine Luft wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XV C-Proben:
0,15 – 0,51 pptv, Mittelwert 0,32 pptv, Median 0,29 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,04 – 3,22 pptv, Mittelwert 0,51 pptv, Median 0,28 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 0,47 pptv, Mittelwert 0,19 pptv, Median 0,17 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,14 – 4,68 pptv, Mittelwert 0,88 pptv, Median 0,42 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,07 – 2,98 pptv, Mittelwert 0,43 pptv, Median 0,17 pptv

Die TH-Serie von ANT XVII wurde nicht ausgewertet.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,01 – 1,9 ng/l, Mittelwert 0,4 ng/l, Median 0,1 ng/l
ANT XVII: 0,01 – 0,2 ng/l, Mittelwert 0,1 ng/l, Median 0,1 ng/l

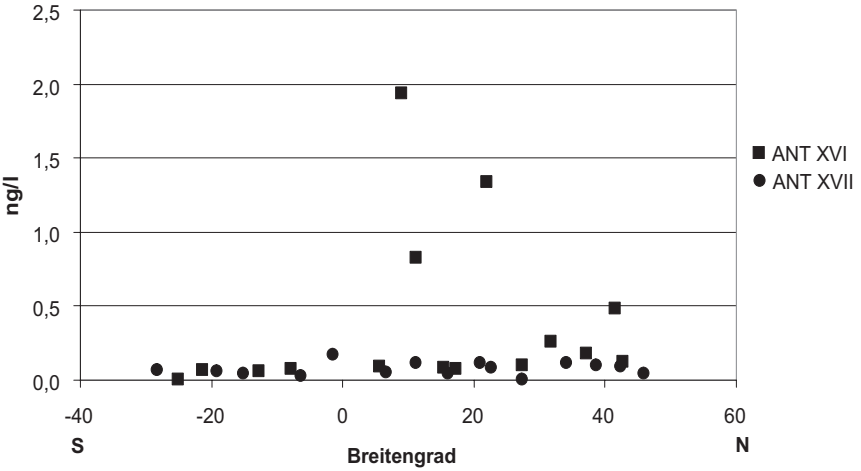


Abbildung 12.102.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBrCl_2$ im Wasser des Atlantik

Die Nord-Süd-Verläufe für Bromdichlormethan sind für atlantische Luft in Abbildung 12.101 und für atlantisches Wasser in Abbildung 12.102 skizziert. Der Nord-Süd-Verlauf in Luft ist nicht einheitlich. Der größte Teil der Meßwerte liegt im Bereich zwischen 0,1 und 1 pptv, einige wenige Meßwerte liegen weit darüber. Um die Streuung des Großteils der Meßwerte besser darstellen zu können, sind die Werte über 1 pptv in der Abbildung 12.101 nicht enthalten. Dem Bild nach gibt es eine Tendenz hin zu höheren Gehalten in der Nordhemisphäre, die Streuung ist jedoch sehr hoch. Zur leichteren Beurteilung des globalen Verlaufs werden aus allen ausgewerteten Proben die Mittelwerte und Mediane für die meteorologischen Kompartimente berechnet:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
16 Proben, 0,08 – 0,79 pptv, Mittelwert 0,41 pptv, Median 0,44 pptv
NO-Passat:
23 Proben, 0,08 – 3,22 pptv, Mittelwert 0,67 pptv, Median 0,31 pptv
SO-Passat:

26 Proben, < NWG – 4,68 pptv, Mittelwert 0,36 pptv, Median 0,17 pptv

Daraus ist ersichtlich, daß sich die mittleren Gehalte zum Norden hin in etwa verdoppeln. Die Streuung ist aber im ganzen Atlantik sehr stark: die Konzentration von Bromdichlormethan ist offenbar großen zeitlichen und örtlichen Einflüssen unterlegen. Die Substanz könnte ihren Ursprung sowohl in Chloroform als auch Bromoform haben und somit direkt oder indirekt von biologischen Quellen im Meer abhängig sein. Damit kann die Grundtendenz des Nord-Süd-Verlaufs erklärt werden, der hohe Gehalte vor der westafrikanischen Küste impliziert. Class und Ballschmiter schlagen eine sekundäre Bildung von Bromdichlormethan aus einer photochemisch induzierten Substitution aus Bromoform vor [Class und Ballschmiter 1988]. Damit ergäbe sich eine Abhängigkeit der Quellenstärke von kurzfristigen Schwankungen in der Intensität der Sonneneinstrahlung.

Die gefundenen Werte für Luft sind vergleichbar mit denen in der Literatur, die in der Tabelle auf S. 612 aufgeführt sind.

Literaturdaten für Messungen in Seewasser sind auf S. 647 aufgeführt. In dieser Arbeit ergaben sich für die Bromdichlormethankonzentration punktuell hohe Werte bei 10°N und 22°N, die mit Ergebnissen von Class für diese Gegend vergleichbar sind [Class 1986]. Für Dibrommethan wurden im gleichen Bereich Maxima beobachtet, siehe Abbildung 12.100. Schall et al. fanden bei Messungen im Atlantik im November 1991 Gehalte um 0,2 ng/l [Schall et al. 1997].

12.7.12. Ergebnisse Dibromchlormethan

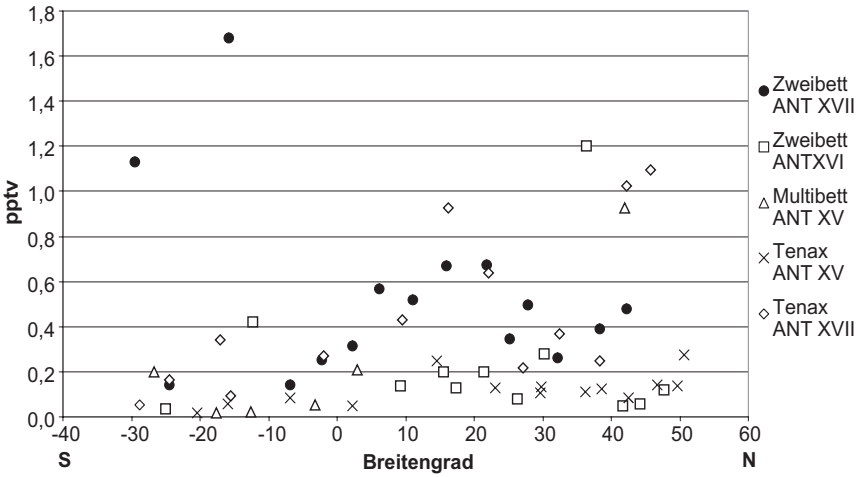


Abbildung 12.103.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBr_2Cl$ in Luft des Atlantik

Bis auf die TH-Serie von ANT XVII, die einen zu hohen Durchbruch zeigte, konnten alle Serien hinsichtlich Dibromchlormethan ausgewertet werden. In den Chromatogrammen liegen keine bekannten Störungen des Signals von $CHBr_2Cl$ vor.

ANT XV C-Proben:
0,02 – 0,92 pptv, Mittelwert 0,24 pptv, Median 0,13 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,02 – 0,27 pptv, Mittelwert 0,12 pptv, Median 0,12 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,03 – 1,20 pptv, Mittelwert 0,24 pptv, Median 0,13 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,14 – 1,68 pptv, Mittelwert 0,54 pptv, Median 0,48 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,05 – 1,10 pptv, Mittelwert 0,45 pptv, Median 0,34 pptv

Die gefunden Gehalte entsprechen denen in der Literatur genannten, sie-

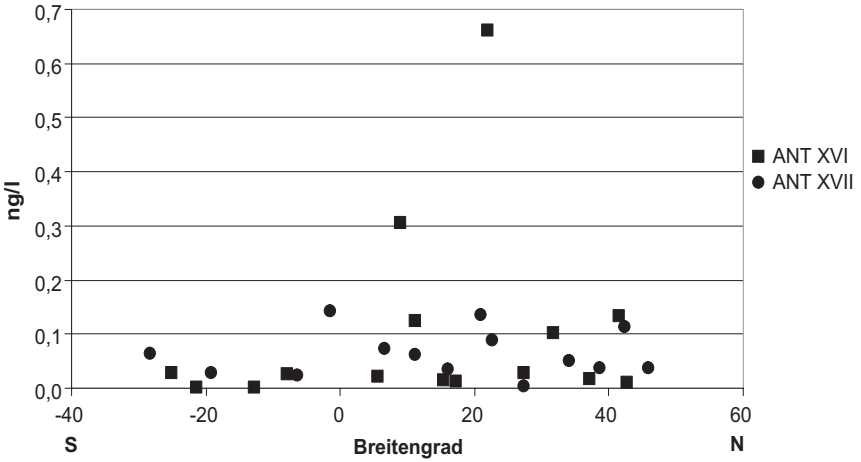


Abbildung 12.104.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBr_2Cl$ im Wasser des Atlantik

he Tabelle C.36 auf Seite 613. Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,001 – 0,66 ng/l, Mittelwert 0,10 ng/l, Median 0,03 ng/l
ANT XVII: 0,006 – 0,14 ng/l, Mittelwert 0,06 ng/l, Median 0,06 ng/l

Die Resultate für Dibromchlormethan in Seewasser liegen leicht unterhalb der Literaturdaten in Tabelle D.18 auf Seite 647. Der Nord-Süd-Verlauf der Gehalte in Luft des Atlantik ist Abbildung 12.103 dargestellt, der für Seewasser in 12.104. Für die meteorologischen Kompartimente ergibt sich:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
16 Proben, 0,05 – 1,20 pptv, Mittelwert 0,40 pptv, Median 0,20 pptv
NO-Passat:
22 Proben, 0,08 – 0,93 pptv, Mittelwert 0,35 pptv, Median 0,27 pptv
SO-Passat:
22 Proben, 0,02 – 1,68 pptv, Mittelwert 0,26 pptv, Median 0,14 pptv

Der Verlauf von Dibromchlormethan unterscheidet sich etwas von dem des

Bromdichlormethan: auch hier ist die Streuung der Resultate sehr hoch, es ist jedoch sowohl in den Luftmessungen als auch in den Wasserdaten ein sinusförmiger Verlauf auszumachen, wie er auch bei Chloroform und Bromoform gefunden wird. Daraus läßt sich auf eine vergleichbare Herkunft dieser Substanz schließen. Das Konzentrationsniveau entspricht in etwa dem des Bromdichlormethan, $CHBr_2Cl$ ist jedoch im Bereich der europäischen Küste eindeutig geringer konzentriert als in der Nord-Ost-Passat-Zone. Auffallend ist eine Insel höherer Gehalte, die auf drei verschiedenen Missionen im Westwindgürtel bei etwa 40°N gemessen werden konnte. Die Messungen fanden auf Höhe der Azoren statt, die östlich passiert wurden.

12.7.13. Ergebnisse Tribrommethan

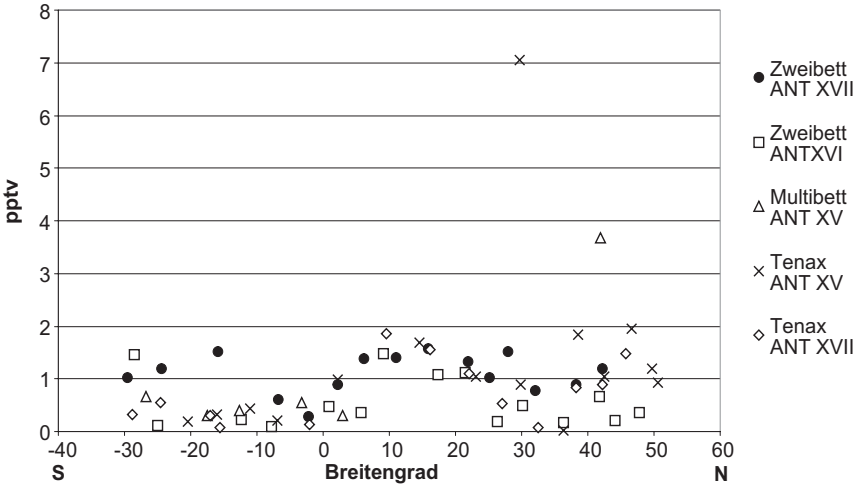


Abbildung 12.105.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBr_3$ in Luft des Atlantik

Bis auf die TH-Serie von ANT XVII, die einen zu hohen Durchbruch zeigte, konnten alle Serien hinsichtlich Bromoform ausgewertet werden. Es wurde auf beiden Phasen keine Störung des $CHBr_3$-Signals erkannt.

ANT XV C-Proben:
0,30 – 3,68 pptv, Mittelwert 0,98 pptv, Median 0,48 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,03 – 7,05 pptv, Mittelwert 1,32 pptv, Median 0,99 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,09 – 1,49 pptv, Mittelwert 0,57 pptv, Median 0,36 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,28 – 1,57 pptv, Mittelwert 1,11 pptv, Median 1,19 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,07 – 1,86 pptv, Mittelwert 0,75 pptv, Median 0,55 pptv

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

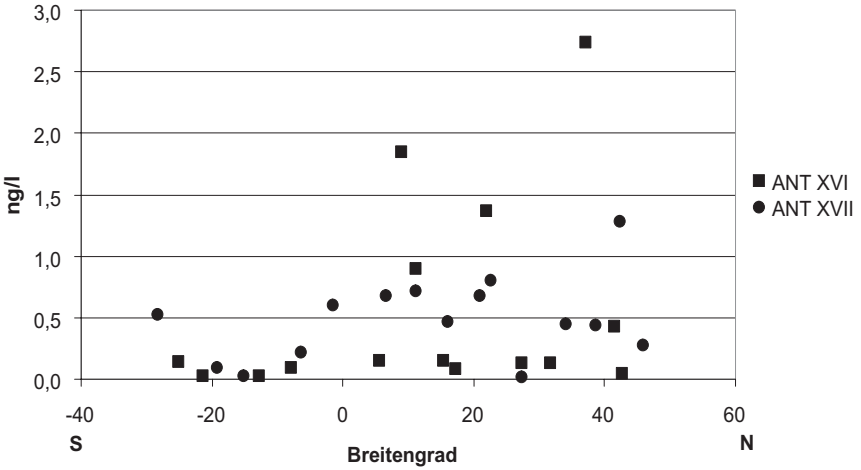


Abbildung 12.106.: Nord-Süd-Verlauf von $CHBr_3$ im Wasser des Atlantik

ANT XVI: 0,02 – 2,7 ng/l, Mittelwert 0,6 ng/l, Median 0,1 ng/l
ANT XVII: 0,02 – 1,3 ng/l, Mittelwert 0,5 ng/l, Median 0,5 ng/l

Für $CHBr_3$ in mariner Atmosphäre liegen zahlreiche Angaben aus der Literatur vor, die in der Tabelle C.37 auf S. 614 aufgeführt sind. Die jüngsten Daten sind die der NASA-Mission PEM Tropics B, die bei Messungen im tropischen Pazifik im Frühjahr 1999 0,02 bis 5,35 pptv bestimmen konnten [Colman et al. 2001]. Die hier vorliegenden Daten stimmen mit diesem Wertebereich gut überein. Die Mittelung aller Proben über diskrete meteorologische Kompartimente ergibt:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
16 Proben, 0,03 – 3,68 pptv, Mittelwert 1,09 pptv, Median 0,91 pptv
NO-Passat:
22 Proben, 0,08 – 7,05 pptv, Mittelwert 1,34 pptv, Median 1,11 pptv
SO-Passat:
26 Proben, 0,07 – 1,52 pptv, Mittelwert 0,53 pptv, Median 0,36 pptv

Die Daten stimmen mit denen von Fischer für die Missionen ANT XV und

ANT XVI bestimmten überein [Fischer 1999] und liegen unter denen von Class, der im Nordatlantik im November 1987 einen mittleren $CHBr_3$-Gehalt von 2,5 pptv bestimmte [Class 1986] und auch unter den sehr hohen Werten mit im Mittel über 6 pptv, die Carpenter et al. vor Mace Head, Irland, messen konnten [Carpenter et al. 1999]. Dagegen sind die Werte gut vergleichbar mit denen, die auf der NASA-Mission PEM Tropics für den tropischen Pazifik ermittelt wurden [Schauffler et al. 1999].

Vergleichbare Literaturdaten für die Konzentration von Bromoform in Seewasser im Atlantik liegen mit den Arbeiten von Class und Schall et al. vor, siehe Tabelle D.13 auf S. 645. Die Resultate dieser Arbeit entsprechen den zitierten Daten. Weitere Meßdaten liegen für das nördliche und südliche Polarmeer vor: die dort gemessenen Werte liegen im Durchschnitt bei den Größenordnungen, die vor der westafrikanischen Küste gemessen werden können und unterstreichen die Bedeutung des Weddell-Meers und des Nordatlantiks um Spitzbergen als Gebiete großer Primärproduktion.

Abbildung 12.105 zeigt den Nord-Süd-Verlauf der troposphärischen Gehalte von Tribrommethan, Abbildung 12.106 den Verlauf der Konzentration im Seewasser. Der Verlauf der Gehalte in Luft ist sinusförmig und läßt zunächst an einen Zusammenhang mit den afrikanischen Auftriebsgebieten denken. Tatsächlich aber fällt der Gehalt zwischen 20° und 30°N wieder ab und hat ein Minimum auf Höhe der Kanaren. Die rechnerische Korrelation mit dem bei ANT XVI/1 ermittelten Chlorophyll-Gehalt ist entsprechend schlecht. Die Funktion von Bromoform als Marker für biogene marine Aktivität kann damit nicht vorbehaltlos bestätigt werden.

Stärker noch unterstreichen dies die Wasserproben, die ein Phänomen aufweisen, das bereits bei Dibrommethan und Bromchlormethan auftrat: Maxima bei 10°N und 20°N, ein deutlicher Abfall dazwischen. Die Luftdaten von Fischer für Bromoform weisen ebenfalls diesen Verlauf auf [Fischer 1999], ebenso die Luftdaten von Class für Dibrommethan und Bromoform [Class 1986]. Auch andere Arbeitsgruppen konnten erhöhte Bromoform-Gehalte im und über dem tropischen Atlantik feststellen: erst kürzlich wurde auf einer Fahrt des Forschungsschiffes Meteor der tropische Atlantik untersucht. Dabei konnten in der äquatorialen Auftriebsregion etwa

4mal höhere Gehalte gemessen werden als im offenen Ozean [Quack und Wallace 2003]. Die höchsten Gehalte wurden im Mündungsgebiet des Amazonas in 40 m Tiefe gefunden. Durchweg hohe Gehalte waren in 40 bis 70 m Tiefe in Verbindungen mit dem Chlorophyll-Maximum festzustellen. Zum Vergleich wird ein Satellitenbild der NASA herangezogen (Abbildung 12.107). Darin ist zu erkennen, daß sich das zwischen Äquator und 10°N erstreckende Maximum gut mit der erhöhten Bioaktivität in dieser Region deckt, während das Maximum bei 20°N mit der in dieser Region besonders hohen Bioaktivität der westafrikanischen Auftriebsregion übereinstimmt. Unklar bleibt, warum es in den Messungen oft zu einem Spitzenwert bei 10°N, weit entfernt vom Maximum der äquatorialen Auftriebsregion kommt, und warum die Gehalte der bromierten Verbindungen bei 15°N einen Einbruch zeigen.

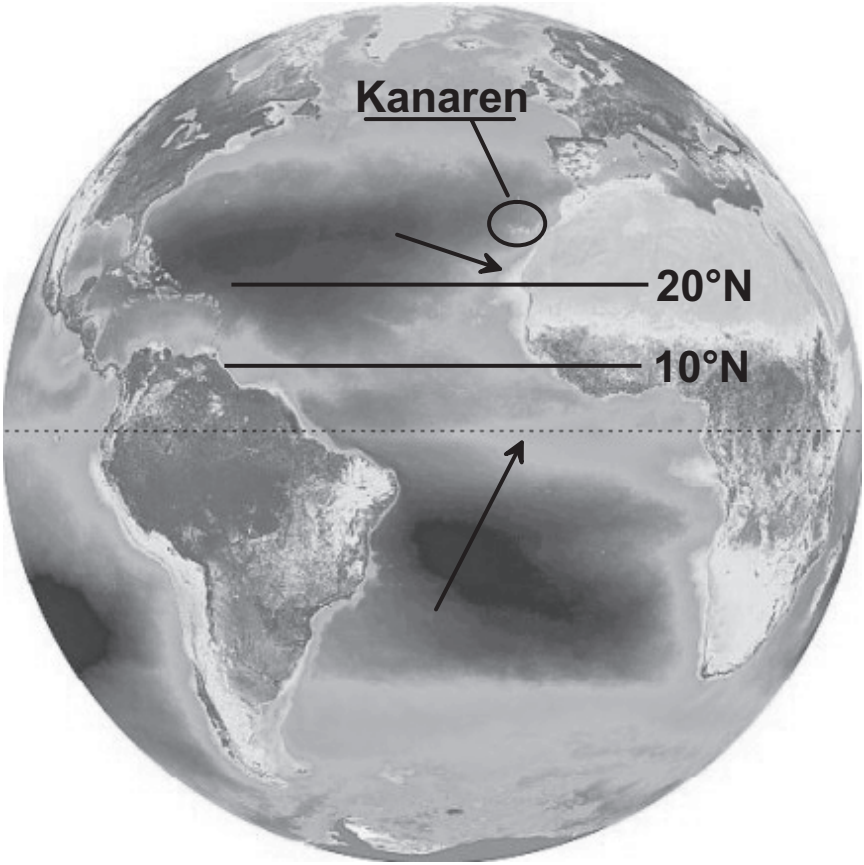


Abbildung 12.107.: Satellitenaufnahme des Chlorophyll-Gehalts im Atlantik im Herbst 2000: je heller, desto stärker die Bioaktivität. Die Pfeile zeigen die äquatoriale Auftriebsregion und die besonders bioaktive Region in der kanarischen Strömung vor Westafrika (NASA SeaWiFS Project: seawifs.gsfc.nasa.gov/SEAWIFS.html)

12.7.14. Ergebnisse Bromtrichlormethan

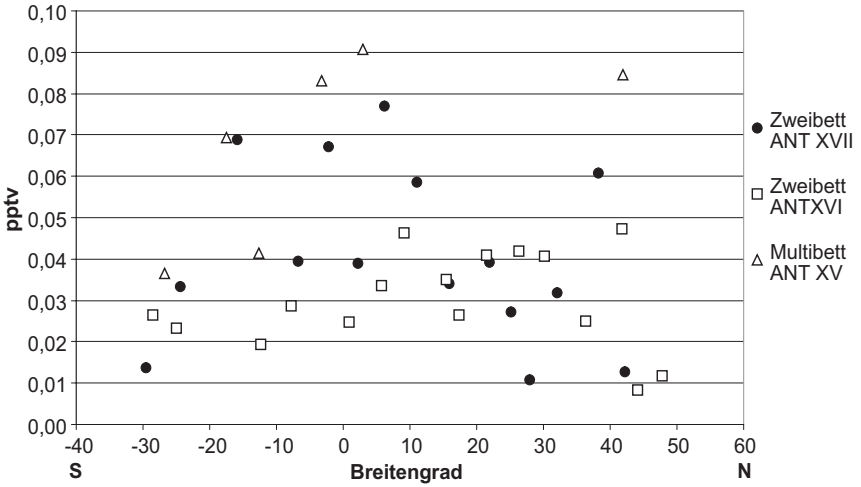


Abbildung 12.108.: Nord-Süd-Verlauf von Bromtrichlormethan in Luft des Atlantik

Bromtrichlormethan ist das einzige weitere tetrahalogenierte Methan neben Tetrachlorkohlenstoff, das in dieser Arbeit mit Gewißheit nachgewiesen wurde. Es ist auf beiden verwendeten chromatographischen Phasen ohne bekannte Koelution, und die MS-Daten weisen auf die Präsenz von Brom- und Chloratomen in einer an dieser Stelle eluierenden Verbindung hin. Dennoch waren die Tenax-Serien für eine quantitative Betrachtung nicht verwertbar: bei ANT XV war die eindeutige Zuweisung einer Peakfläche durch einen langgezogenen Hügel im Untergrund erschwert, bei ANT XVII kam das $CBrCl_3$-Signal bei den höher volumigen Tenaxproben auf dem Tailing einer unbekannten Substanz zu liegen. Folgende Daten wurden in den restlichen Serien für marine Luft erhalten:

ANT XV C-Proben:
0,04 – 0,09 pptv, Mittelwert 0,07 pptv, Median 0,08 pptv
ANT XVI C-Proben:

0,01 – 0,05 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,01 – 0,08 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,04 pptv

Die Resultate schwanken in einem Bereich von 0,01 bis 0,09 pptv mit einer deutlichen Konzentration in der Mitte bei etwa 0,04 pptv. Der globale Verlauf in Abbildung 12.108 zeigt eine stärkere Schwankung mit einigen höheren Gehalten in den wärmeren Regionen, während der Gehalt am Rande des vermessenen Breitengradfensters abzunehmen scheint, aber dies sollte durch erweiterte Messungen jenseits von 40°S und 50°N erhärtet werden.

Trotz aller Schwankungen bewegen sich die Gehalte von $CBrCl_3$ in einem schmalen Bereich, die Substanz ist also global recht gleichförmig verteilt. Dies könnte als Hinweis darauf gewertet werden, daß Tetrachlorkohlenstoff als Vorläufer für diese Verbindung in Frage kommt. Auf welche Weise unter den Bedingungen der marinen Atmosphäre ein Austausch von Chlor gegen Brom vonstatten gehen könnte, muß noch untersucht werden. Denkbar wäre eine Austauschreaktion an der Oberfläche mariner Aerosole.

12.7.15. Ergebnisse 1-Brom-1-chlorethan

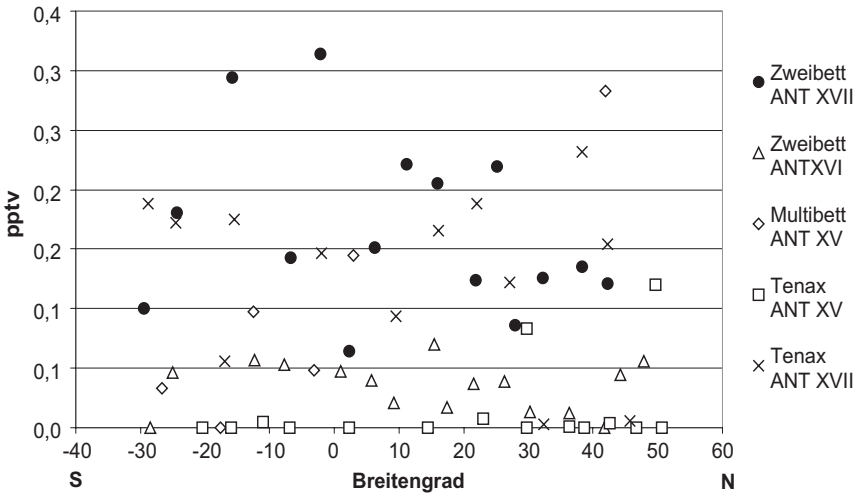


Abbildung 12.109.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Brom-1-chlorethan in Luft des Atlantik

Folgende Resultate wurden für 1-Brom-1-chlorethan in Luft erhalten:

ANT XV C-Proben:
< NWG – 0,28 pptv, Mittelwert 0,10 pptv, Median 0,07 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
fast alle < NWG
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 0,07 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,04 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,06 – 0,31 pptv, Mittelwert 0,17 pptv, Median 0,14 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
< NWG – 0,23 pptv, Mittelwert 0,13 pptv, Median 0,15 pptv

Die Quantifizierung ist generisch und beruht auf dem ECD-Response von 1-Brom-2-chlorethan.

Über das Vorkommen und die Verwendung von 1-Brom-1-chlorethan gibt es kaum Informationen, Meßergebnisse zum Vorkommen in mariner Luft wurden bislang nicht veröffentlicht. Es ist möglich, daß die Substanz aus Kraftstoffzusätzen in die Umwelt gelangt, in denen es vergesellschaftet mit 1,2-Bromchlorethan vorkommt. Wenn 1-Brom-1-chlorethan zu finden war, so ausschließlich nah an der Nachweisgrenze. Wegen der durchweg geringen Signalstärke und der allgemeinen Unsicherheit einer Analytik am unteren Bereich der technischen Möglichkeiten ergibt sich ein diffuses Bild bei der Nord-Südverteilung (Abbildung 12.109). Es läßt sich jedoch als Erkenntnis festhalten, daß 1-Brom-1-chlorethan in der marinen Troposphäre im gesamten Atlantik im sub-pptv Bereich zu finden ist.

12.7.16. Ergebnisse 1-Brom-2-chlorethan

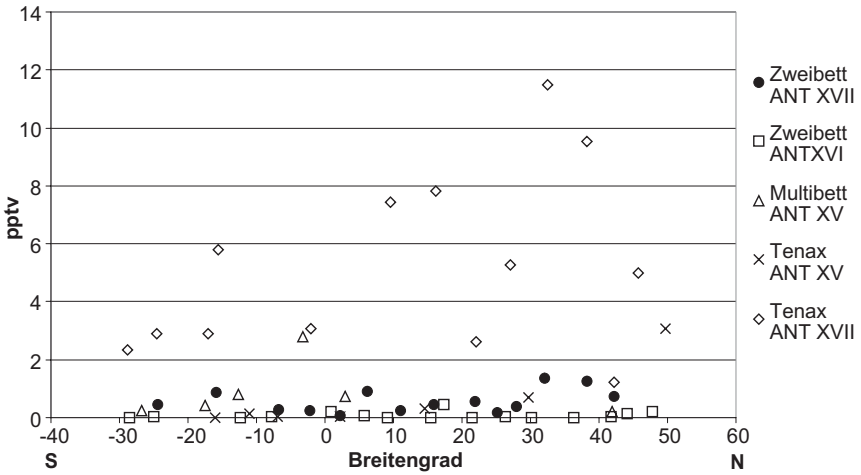


Abbildung 12.110.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Brom-2-chlorethan in Luft des Atlantik

1,2-Bromchlorethan wurde auf beiden chromatographischen Phasen zugeordnet, die Präsenz einer bromhaltigen Verbindung wurde über das Massensignal 79 in MS-Untersuchungen bestätigt. Auf der DB624-Phase konnte wegen der Nähe zum intensiveren 1C3-Nitrat in vielen Fällen das Signal von 1-Brom-2-chlorethan zwar erkannt werden, es war aber nicht integrierbar.

ANT XV C-Proben:
0,21 – 2,78 pptv, Mittelwert 0,87 pptv, Median 0,58 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
< NWG – 3,09 pptv, Mittelwert 0,61 pptv, Median 0,13 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 0,46 pptv, Mittelwert 0,08 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,06 – 1,37 pptv, Mittelwert 0,57 pptv, Median 0,44 pptv

ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
1,23 – 11,48 pptv, Mittelwert 5,18 pptv, Median 5,00 pptv

Die letzte Serie fällt deutlich aus dem Rahmen. Sie ist weder mit den Tenax-Proben aus ANT XV vergleichbar, noch mit den geringervolumigen Proben aus ANT XVII, die zur selben Zeit genommen und auf derselben Kapillare untersucht wurden. Als einzige mögliche Theorie für eine Erklärung dieses Phänomens bleibt im Augenblick ein Artefakt aus dem Adsorbens, das auf der ANT XV-Tenax-Serie an anderer Stelle im Chromatogramm sein Unwesen treibt.

1-Brom-2-chlorethan kommt als Lösungsmittel bei der Herstellung von Kunstfasern zur Anwendung, besitzt aber insbesondere als Begasungsmittel eine dispersive Anwendungsform. Ein geringes Vorkommen in der Umwelt könnte daher anthropogen sein. Die Daten geben darauf allerdings keinen eindeutigen Hinweis.

12.7.17. Ergebnisse 1,2-Dibromethan

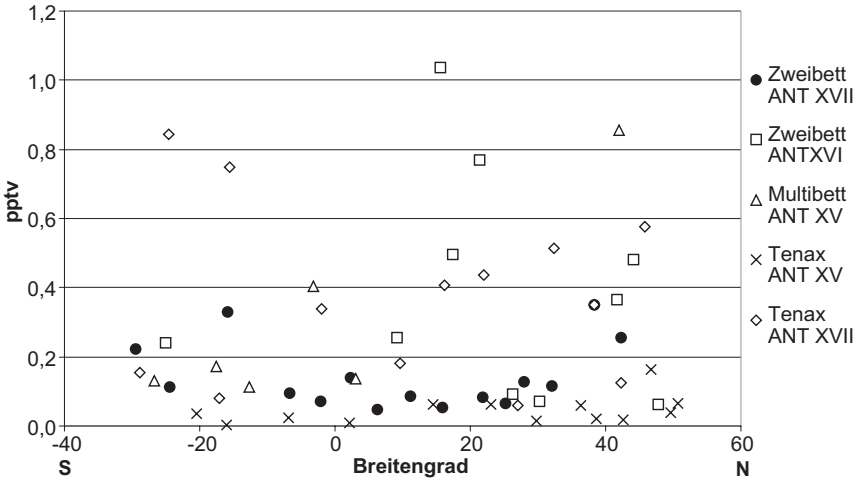


Abbildung 12.111.: Nord-Süd-Verlauf von 1,2-Dibromethan in Luft des Atlantik

1,2-Dibromethan läßt sich auf beiden verwendeten Kapillaren zuordnen, und massenspektrometrische Untersuchungen weisen bei beiden Kapillaren auf eine bromierte Verbindung zur gegebenen Retentionszeit hin. Auf der DB624-Phase koeluiert das 1,2-Dibromethan mit 1C4-Nitrat. Laut MS ist die bromierte Verbindung aber dominant. Für eine Abschätzung des Anteils von 1,2-Dibromethan an der Peakfläche wurde den MS-Messungen ein Verhältnis zu 1C4-Nitrat von etwa 8:1 entnommen.

ANT XV C-Proben:
0,11 – 0,85 pptv, Mittelwert 0,30 pptv, Median 0,15 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
< NWG – 0,16 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,06 – 3,88 pptv, Mittelwert 0,8 pptv, Median 0,4 pptv
ANT XVII C-Proben:

0,05 – 0,35 pptv, Mittelwert 0,14 pptv, Median 0,11 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,06 – 0,84 pptv, Mittelwert 0,37 pptv, Median 0,35 pptv

Der Nord-Süd-Verlauf ist in Abbildung 12.111 dargestellt. Der Gehalt von 1,2-Dibromethan liegt im Mittel unterhalb von 0,5 pptv. Diese Beobachtung deckt sich mit der anderer Arbeitsgruppen, deren Resultate in Tabelle C.40 auf S.616 dargestellt sind. Fischer konnte eine weitgehend gleichförmige globale Verteilung feststellen [Fischer 1999], was von den hier vorliegenden Meßwerten im Mittel bestätigt wird. Dabei weichen punktuell aber einige Meßwerte in die pptv-Region ab.

12.7.18. Ergebnisse cis-1,2-Dibromethen

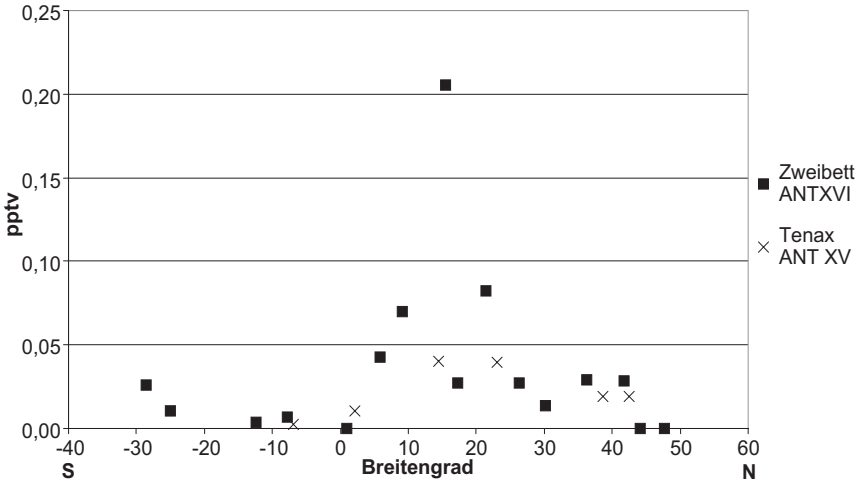


Abbildung 12.112.: Nord-Süd-Verlauf von cis-1,2-Dibromethen in Luft des Atlantik

Weil es auf dem Tailing zu Bromaceton sitzt, ist cis-1,2-Dibromethen auf der Vocol-Phase nicht auswertbar. Auf der DB624-Phase stört die Nähe zum intensiveren Signal von Dichloracetonitril, so daß auch hier für viele Peaks keine eindeutige Fläche bestimmbar ist. Die übrigen Proben ergeben:

ANT XV Tenax-Proben:
< NWG – 0,04 pptv, Mittelwert 0,02 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 0,21 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,03 pptv

Der Nord-Süd-Verlauf deutet auf hauptsächlich biogene Quellen hin: er ist gering im Süden und Norden und hoch auf Höhe der westafrikanischen Auftriebsgebiete. Die Quantifizierung beruht auf einer Abschätzung, der der ECD-Response von 1,2-Dibromethan zugrunde liegt. Wenn die Abschätzung realistisch ist, bleibt der Gehalt von cis-1,2-Dibromethen in der

marinen Troposphäre unterhalb von 1 pptv, im Mittel auch unter 0,1 pptv. Vergleichsdaten aus der Literatur liegen zu dieser Verbindung bislang nicht vor.

12.8. Ergebnisse zu iodhaltigen Alkanen

12.8.1. Ergebnisse Iodmethan

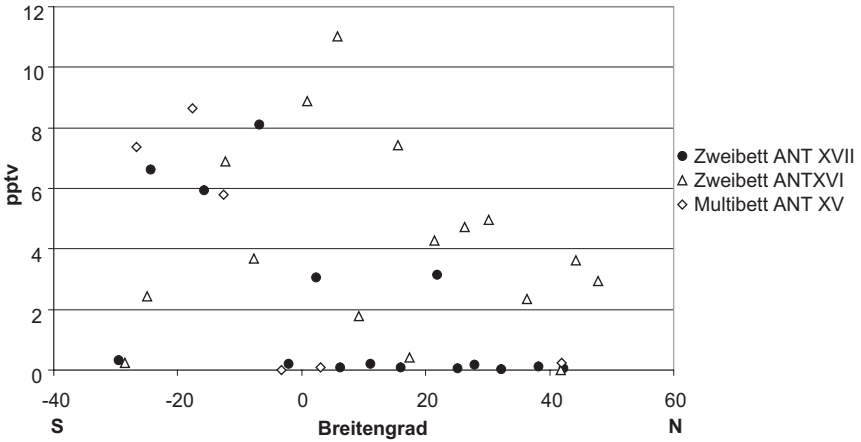


Abbildung 12.113.: Nord-Süd-Verlauf von Iodmethan in Luft des Atlantik

Die Tenax-Serien wurden wegen des hohen Durchbruchs für das leicht flüchtige Iodmethan nicht ausgewertet, die Kohlenstoffserien konnten auf beiden chromatographischen Phasen störungsfrei ausgewertet werden. Folgende Resultate wurde für Iodmethan in Luft des Atlantik gefunden:

ANT XV C-Proben:
0,1 – 25,9 pptv, Mittelwert 8,0 pptv, Median 6,6 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,2 – 11,0 pptv, Mittelwert 4,4 pptv, Median 3,7 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,04 – 8,1 pptv, Mittelwert 1,9 pptv, Median 0,2 pptv

Für den Atlantik gibt es bisher keine veröffentlichten Meßdaten zu CH_3I. Die Langzeitmessungen in Mace Head, Irland, ergaben mittlere Gehalte von 0,43 pptv [Carpenter et al. 1999]. Die NASA-Mission PEM Tropics B fand im tropischen Pazifik Konzentrationen zwischen <0,01 bis

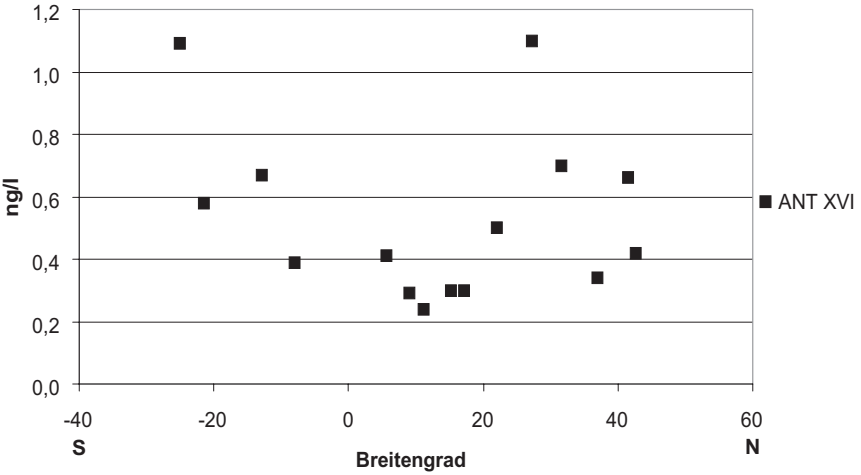


Abbildung 12.114.: Nord-Süd-Verlauf von Iodmethan im Wasser des Atlantik

1,38 pptv [Colman et al. 2001]. Die hier für den Atlantik gefundenen Werte liegen teilweise weit darüber und kommen den Daten nahe, die Rasmussen bei Messungen vor der Küste von Peru 1997 bis 1981 erhielt [Rasmussen et al. 1982].

Der Nord-Süd-Verlauf ist in Abbildung 12.113 dargestellt. Zwei stark abweichende Datenpunkte mit Gehalten > 20 pptv wurden aus Gründen der Darstellung weggelassen: ANT XV Z07 bei 3,2°S mit 25,9 pptv sowie ANT XVI L04 bei 41,7°N mit 54,9 pptv. In der Abbildung ist zu erkennen, daß sich die Resultate der drei Probenahmemissionen für die Südhalbkugel einigermaßen decken und einen Iodmethangehalt von etwa 8 pptv angeben. In der Nordhemisphäre widersprechen sich die Daten: ANT XV und ANT XVII geben weitgehend niedrige Gehalte an, während ANT XVI mit einigen Schwankungen hohe Gehalte vor allem vor der Westküste Afrikas ausmacht.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,24 – 1,10 ng/l, Mittelwert 0,53 ng/l, Median 0,42 ng/l
ANT XVII: 0,001 – 0,03 ng/l, Mittelwert 0,01 ng/l, Median 0,01 ng/l

Im November 1991 fanden Schall et al. im Atlantik eine mittlere Konzentration von 0,4 ng/l [Schall et al. 1997] mit Werten zwischen <0,01 bis 1,38 ng/l. Die Ergebnisse der Mission ANT XVI stimmen damit recht gut überein, die Daten aus ANT XVII liegen zu niedrig und werden vorerst nicht betrachtet. Der Verlauf der Messwerte über den Breitengrad ist in Abbildung 12.114 zu finden. Danach sind die Gehalte im südlichen Atlantik und um den 30. Breitengrad hoch, brechen aber bei 15°N stark ein. Verbindungen wie Bromoform, die hauptsächlich durch Algen gebildet werden, zeigen hier ihr Maximum: offenbar gibt es hier eine besonders effektive marine Senke für Iodmethan.

12.8.2. Ergebnisse Iodethan

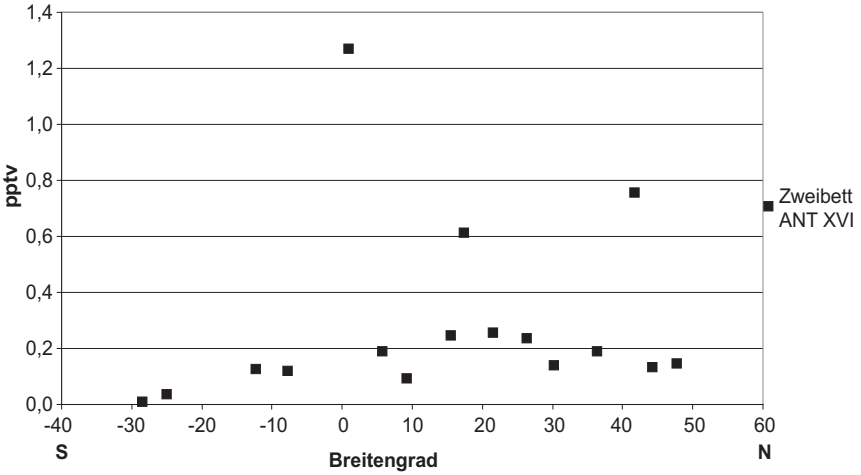


Abbildung 12.115.: Nord-Süd-Verlauf von Iodethan in Luft des Atlantik

Aufgrund des hohen Durchbruchs wurden für Ethyliodid die Tenax-Serien nicht ausgewertet. Iodethan koeluiert auf der Vocol-Phase mit dem dominanteren Chloroform, die auf dieser Phase ausgewerteten Proben beinhalten daher nur eine Abschätzung.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,04 – 0,29 pptv, Mittelwert 0,13 pptv, Median 0,09 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,02 – 2,18 pptv, Mittelwert 0,49 pptv, Median 0,28 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,02 – 0,38 pptv, Mittelwert 0,11 pptv, Median 0,06 pptv

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,02 – 0,11 ng/l, Mittelwert 0,04 ng/l, Median 0,03 ng/l
ANT XVII: 0,004 – 0,04 ng/l, Mittelwert 0,02 ng/l, Median 0,02 ng/l

Abbildung 12.115 zeigt den Nord-Süd-Verlauf der Gehalte für Luft, Abbil-

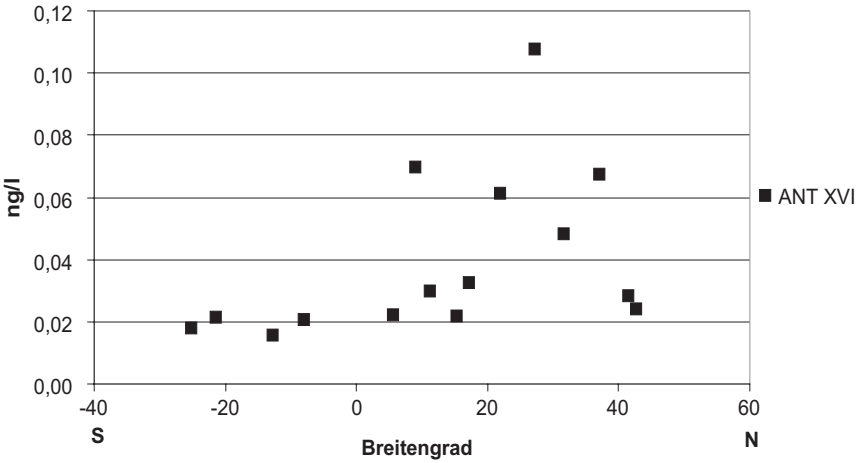


Abbildung 12.116.: Nord-Süd-Verlauf von Iodethan im Wasser des Atlantik

dung 12.116 den für Wasser. In beiden Diagrammen ist wegen der Überlagerung durch Chloroform auf der Vocol-Phase jeweils nur die Serie ANT XVI eingetragen. Ähnlich wie bei Iodmethan sind die Daten in dieser Arbeit verglichen mit den Ergebnissen um 0,06 pptv von Carpenter et al. eher hoch [Carpenter et al. 1999]. Die einzige weitere Veröffentlichung zu Iodethan in der marinen Atmosphäre stammt von Yokouchi et al., die in der südostasiatischen See im Mittel 0,09 pptv bestimmen konnten [Yokouchi et al. 1999]. Daten für Iodethan in Seewasser sind bislang nicht veröffentlicht worden.

Der Nord-Süd-Verlauf korreliert nicht mit dem von Iodmethan. Ethyliodid zeigt in Seewasser eine weitgehend gleichförmige Konzentration von 0,02 ng/l mit erhöhten Werten um 0,08 - 0,1 ng/l zwischen 10°N und 35°N, während die Gehalte von Iodmethan in diesem Bereich besonders gering sind. Die Gehalte in der Luft beschreiben abgesehen von einigen Ausreißern nach oben eine umgedrehte Parabel mit dem Maximum bei etwa 20°N.

12.8.3. Ergebnisse 1-Iodpropan

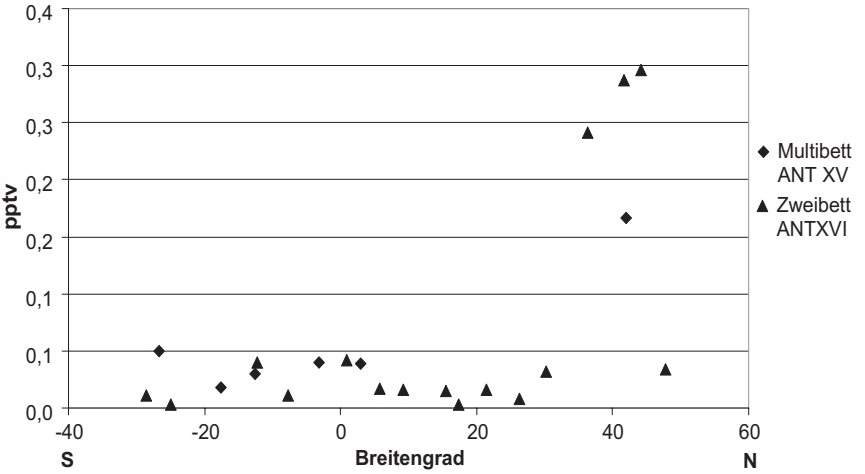


Abbildung 12.117.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Iodpropan in Luft des Atlantik

Weiter oben wurde bereits ausgeführt, daß n-Iodpropan auf der Vocol-Phase mit Dibrommethan koeluiert. Die Ergebnisse der auf dieser Phase untersuchten Proben sind daher nur abgeschätzt.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,02 – 0,17 pptv, Mittelwert 0,06 pptv, Median 0,04 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,0004 – 0,52 pptv, Mittelwert 0,09 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,003 – 0,30 pptv, Mittelwert 0,07 pptv, Median 0,017 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,01 – 0,08 pptv, Mittelwert 0,05 pptv, Median 0,05 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,007 – 0,12 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,03 pptv
Die TH-Serie von ANT XVII wurde nicht ausgewertet.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

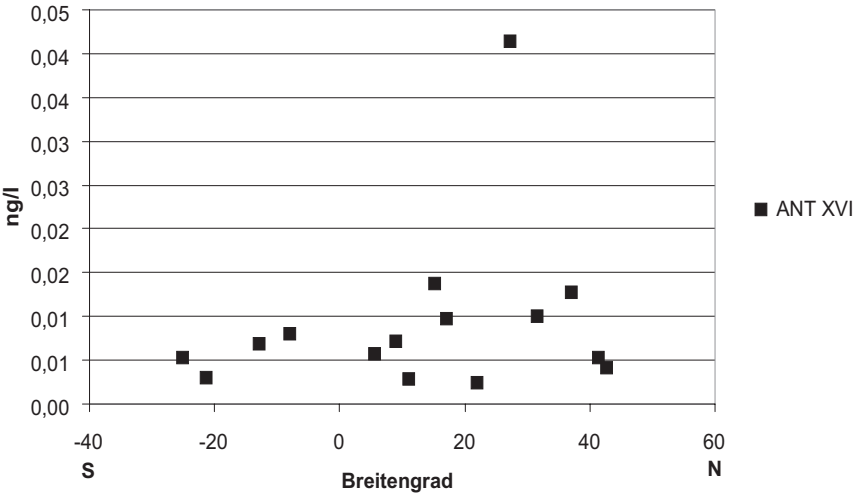


Abbildung 12.118.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Iodpropan im Wasser des Atlantik

ANT XVI: 0,003 – 0,04 ng/l, Mittelwert 0,009 ng/l, Median 0,007 ng/l
ANT XVII: 0,002 – 0,08 ng/l, Mittelwert 0,03 ng/l, Median 0,03 ng/l

Wegen der möglichen Verzerrung durch die Koeluten wird in der Darstellung des Nord-Süd-Verlaufs für die Luftproben in Abbildung 12.117 und für die Wasserproben in Abbildung 12.118 nur der auf der DB624-Phase erhaltene Datensatz aufgeführt. Der Gehalt von 1-Iodpropan bewegt sich in Luft und Wasser in der Südhemisphäre auf einem niedrigen Niveau mit einem geringen Maximum auf Höhe des Äquators. Einen Hot Spot weisen die Luftmessungen bei etwa 40°N auf.

Es gibt bisher keine Berichte zum Vorkommen von n-Iodpropan in der MBL des Atlantik. Carpenter et al. konnten bei ihren Messungen bei Mace Head kein Iodpropan nachweisen [Carpenter et al. 1999]. Im Nordpolarmeer bei Spitzbergen fanden Schall und Heumann mittlere Konzentrationen von 0,2 pptv [Schall und Heumann 1993]. Hier ist möglicherweise die Senke durch den photolytischen Abbau wegen der geringeren Sonneneinstrahlung

weniger ausgeprägt, so daß sich hier etwas höhere Gehalte aufbauen können. Möglicherweise ist durch die hohe Primärproduktion in dieser Region auch der Quellterm für 1-Iodpropan größer. Die obigen Messungen weisen die höchsten Gehalte bei etwa 40°N auf: diese Proben wurden von Luftmassen aus dem Westwindgürtel geprägt, die Luft über den Atlantik getragen haben und möglicherweise durch bioaktive Regionen südlich von Grönland beeinflußt wurden.

Über das Vorkommen von 1-Iodpropan im Seewasser gibt es mehrere Berichte, die in Tabelle D.24 aufgeführt sind. Die Berichte erstrecken sich auf die südlichen und nördlichen Polarregionen und weisen um den Faktor 10 bis 100 höhere Resultate auf als die Messungen in dieser Arbeit. Mögliche Ursache hierfür wäre eine erhöhte Quellstärke in diesen Regionen durch die hohe Primärproduktion – 1-Iodpropan hat sich wie in Abschnitt 4.3 erwähnt als Produkt von Phytoplankton erwiesen. Die physikalischen Senken, vor allem die Photolyse, sind in den Polarregionen geringer.

12.8.4. Ergebnisse 2-Iodpropan

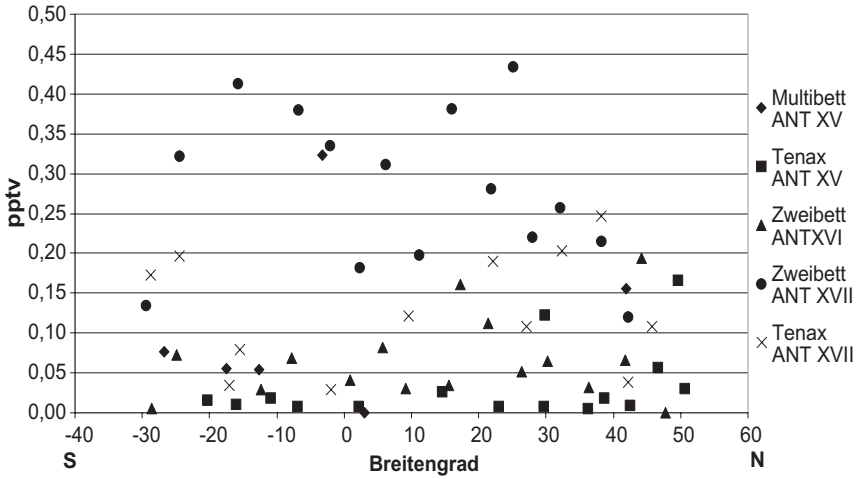


Abbildung 12.119.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Iodpropan in Luft des Atlantik

Für iso-Iodpropan in Luft wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XV C-Proben (Vocol):
< NWG – 0,32 pptv, Mittelwert 0,11 pptv, Median 0,07 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,005 – 0,17 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,19 pptv, Mittelwert 0,07 pptv, Median 0,06 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,12 – 0,43 pptv, Mittelwert 0,28 pptv, Median 0,28 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,03 – 0,25 pptv, Mittelwert 0,13 pptv, Median 0,11 pptv

Veröffentlichte Meßdaten über 2-Iodpropan in mariner Atmosphäre liegen bisher nur für Spitzbergen vor, dort wurden Werte zwischen < 0,02 und 5,98 pptv gemessen, im Mittel waren es 2,0 pptv [Schall und Heumann 1993]. Wie schon unter 1-Iodpropan erwähnt, konnten Carpenter et al. vor

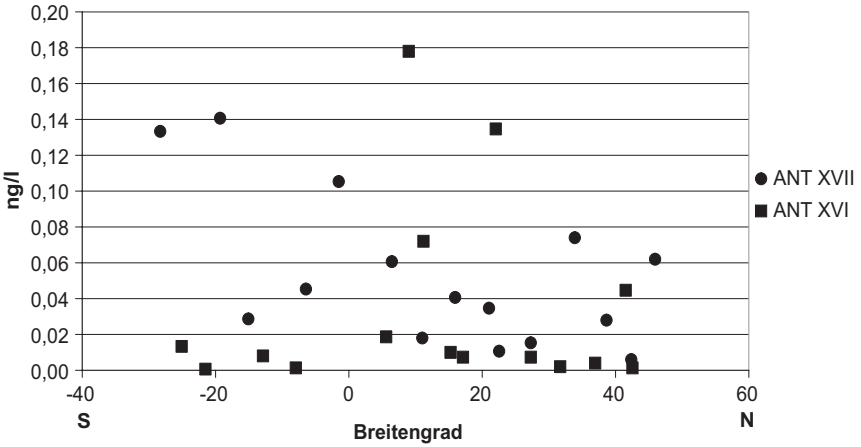


Abbildung 12.120.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Iodpropan im Wasser des Atlantik

Mace Head keine Iodpropane in ihren Luftproben entdecken [Carpenter et al. 1999]. Tatsächlich bewegen sich die hier aufgeführten Daten hart an der Nachweisgrenze: sowohl 1- als auch 2-Iodpropan sind nur im Ultraspurenbereich nachweisbar. Die gefundenen Gehalte bewegen sich deutlich am unteren Rand dessen, was Schall und Heumann für das arktische Meer finden konnten. Die gemessenen Gehalte sind in Abbildung 12.119 gegen den Breitengrad aufgetragen. Da die Resultate generell sehr gering sind, kann eine Interpretation der Daten nur mit Vorsicht erfolgen. Es deutet sich jedoch an, daß der Gehalt tendenziell nach den meisten Luftprobenserien in der Nordhemisphäre etwas höher ist als im Süden – allein die Serie ANT XVII Zweibett deutet eher auf eine globale Gleichverteilung mit etwa 0,3 pptv hin.

Folgende Resultate wurden für 2-Iodpropan in Seewasser gefunden:[1ex]
ANT XVI: 0,001 – 0,18 ng/l, Mittelwert 0,03 ng/l, Median 0,008 ng/l
ANT XVII: 0,006 – 0,14 ng/l, Mittelwert 0,05 ng/l, Median 0,04 ng/l

Auch hier bewegen sich alle Meßwerte am unteren Rande des nachweis-

baren Bereichs, weshalb der in Abbildung 12.120 dargestellte Nord-Süd-Verlauf nur mit Vorsicht interpretiert werden kann. Ähnlich wie bei den Luftproben zeichnet sich ein leichtes Maximum auf der NH zwischen 15°N und 20°N ab. Damit folgt der Verlauf des 2-Iodpropan in etwa dem des Iodethan. Vergleichswerte aus der Literatur liegen für den Atlantik von Schall et al. vor, die im November 1991 zwischen $< 0{,}05$ bis 0,43 ng/l, im Mittel 0,2 ng/l bestimmen konnten [Schall et al. 1997].

12.8.5. Ergebnisse 1-Iodbutan

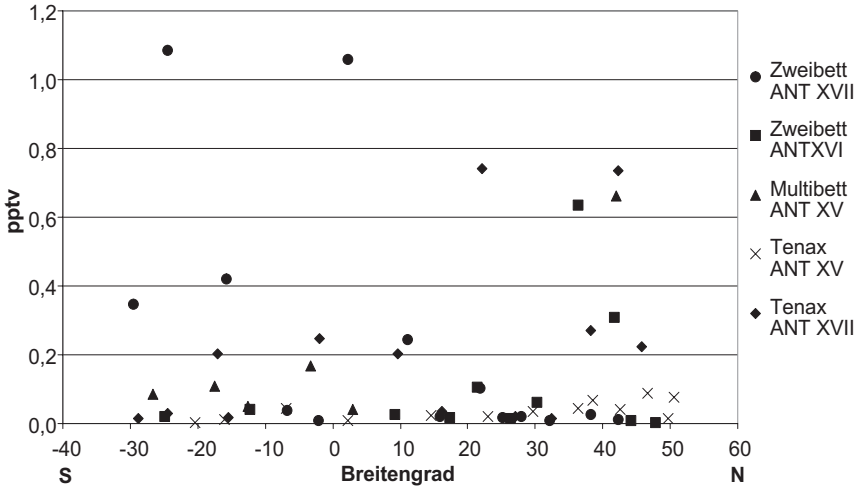


Abbildung 12.121.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Iodbutan in Luft des Atlantik

1-Iodbutan eluiert auf beiden Kapillaren dicht hinter Dibromchlormethan. Beide Verbindungen sitzen auf dem Tailing von Tetrachlorethen und werden von diesem verfälscht, wenn das Tetrachlorethen-Signal besonders intensiv ausfällt. Auf der DB624-Phase kommt es zudem in einigen Fällen zu einer intensiven, hügelartigen Elution an dieser Stelle.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,04 – 0,66 pptv, Mittelwert 0,19 pptv, Median 0,10 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,002 – 0,09 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,04 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,004 – 0,63 pptv, Mittelwert 0,11 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,01 – 1,09 pptv, Mittelwert 0,24 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,01 – 0,74 pptv, Mittelwert 0,21 pptv, Median 0,20 pptv

Insgesamt bewegt sich der atmosphärische Gehalt von 1-Iodbutan im zehntel bis hunderstel pptv-Bereich. Der Nord-Südverlauf zeigt stark unterschiedliche Resultate ohne daß ein klarer Trend erkennbar wäre. Dies kann einerseits in den bereits aufgeführten technischen Schwierigkeiten begründet liegen, andererseits kann auch das komplexe Zusammenspiel von Quellen und Senken stark unterschiedliche Gehalte zur Folge haben: es ist bekannt, daß das rasch photolysierende 1-Iodbutan biogene Quellen hat. Photochemische Quellen, wie von Moore et al. für Iodmethan nachgewiesen [Moore und Zafiriou 1994], sind zu vermuten. Daher ist mit einem starken Einfluß punktueller Faktoren zum Zeitpunkt der Probenahme wie Wassertemperatur, Lufttemperatur, deren Differenz, die Gegenwart von biogenen Quellen oder Ausgangsmaterialien sowie die Stärke der Sonneneinstrahlung zu rechnen. In Luftproben konnten anderen Arbeitsgruppen 1-Iodbutan bisher nicht nachweisen, es wurde aber im Seewasser des südlichen Atlantiks und im Weddell-Meer gefunden (siehe auch Tabelle auf S. 651).

12.8.6. Ergebnisse 2-Iodbutan

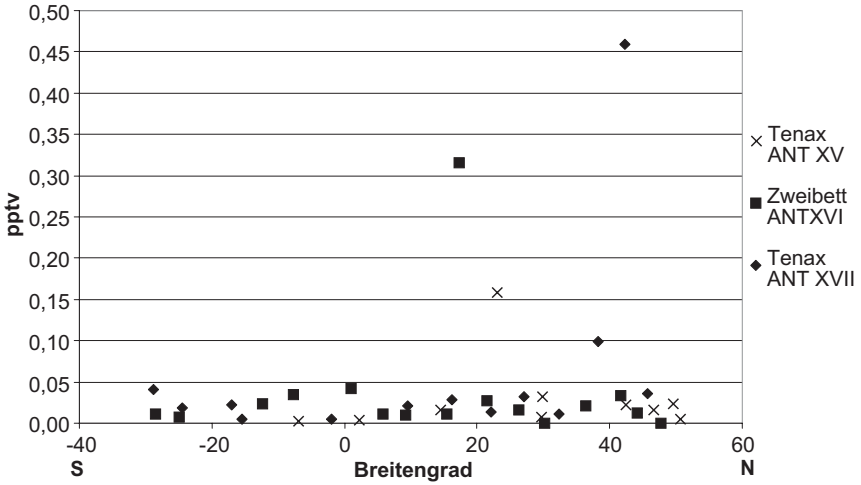


Abbildung 12.122.: Nord-Süd-Verlauf von 2-Iodbutan in Luft des Atlantik

2-Iodbutan konnte auf der Vocol- und auf der DB624-Phase zugeordnet werden. Auf der Vocol-Phase sind bei den niedervolumigen Proben die Signale von 2-Iodbutan und 1-Iod-2-methylpropan nicht getrennt, daher erfolgt hier keine quantitative Auswertung. Die Quantifizierung ist abgeschätzt, als Orientierung dient das ECD-Verhalten von 1-Iodbutan.

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,002 – 0,16 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,32 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,01 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,004 – 0,46 pptv, Mittelwert 0,06 pptv, Median 0,02 pptv

Die Luftprobenserien zeigen durchweg sehr niedrige Gehalte im zehntel bis hunderstel pptv-Bereich. Dennoch scheint 2-Iodbutan als Ultraspurenkomponente in der marinen Troposphäre omnipräsent zu sein bei einem mitt-

leren Gehalt von etwa 0,02 pptv bei wenigen Abweichungen nach oben. 2-Iodbutan konnte von anderen Arbeitsgruppen in Luft nicht gefunden werden, es wurde jedoch im Wasser des Südatlantik, der Arktis und im Skagerrak nachgewiesen (siehe auch Tabelle auf S. 651).

12.8.7. Ergebnisse 1-Iod-2-methylpropan

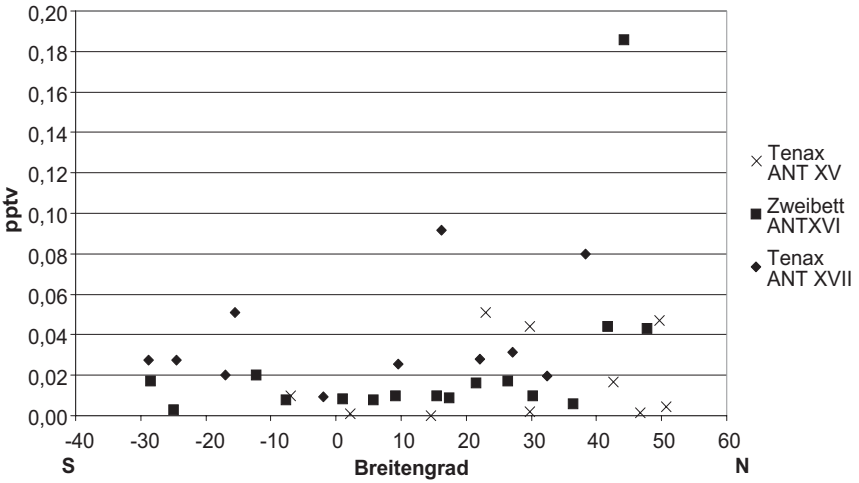


Abbildung 12.123.: Nord-Süd-Verlauf von 1-Iod-2-methylpropan in Luft des Atlantik

Da bei den niedervolumigen Proben auf der Vocol-Phase die Signale von 2-Iodbutan und 1-Iod-2-methylpropan nicht deutlich getrennt sind, kann für die betreffenden beiden Probenserien aus ANT XV und ANT XVII keine quantitative Diskussion dieser Verbindung erfolgen. Auf der DB624-Phase bildet 1-Iod-2-methylpropan den dominanten Anteil einer Koelution mit Trichlornitromethan und trans-1,3-Dichlorpropen. Die Quantifizierung ist abgeschätzt aus dem ECD-Response von 1-Iodbutan.

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 0,05 pptv, Mittelwert 0,02 pptv, Median 0,01 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,003 – 0,19 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,01 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,01 – 0,09 pptv, Mittelwert 0,04 pptv, Median 0,03 pptv

Der Nord-Süd-Verlauf von 1-Iod-2-methylpropan ähnelt dem von 2-

Iodbutan: auch hier ist ein global gleichförmiger Verlauf im zehntel pptv-Bereich festzustellen. Am Äquator macht sich hier ein leichtes Minimum bemerkbar, was durch den schnelleren photolytischen Abbau in dieser Region begründet sein könnte. Literaturberichte für 1-Iod-2-methylpropan existieren derzeit weder für Luft noch für Wasser.

12.8.8. Ergebnisse Chloriodmethan

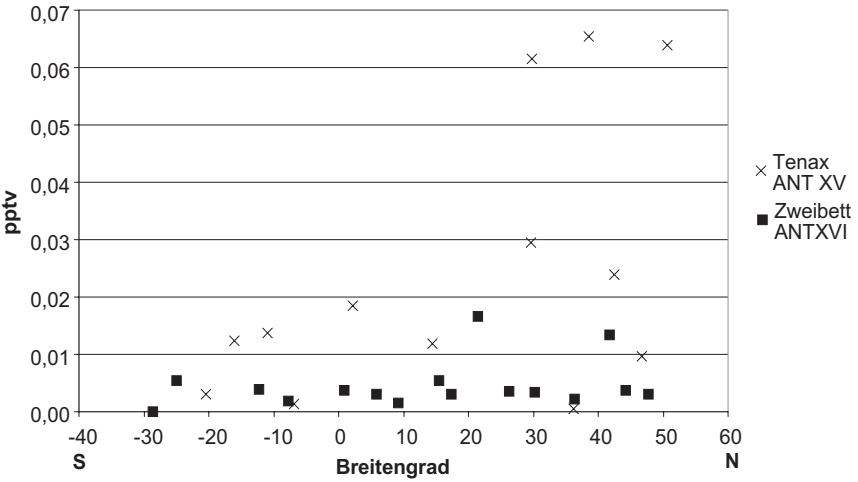


Abbildung 12.124.: Nord-Süd-Verlauf von Chloriodmethan in Luft des Atlantik

Wegen einer größeren Gruppe von Koeluten auf der Vocol-Phase, von der schon bei cis-1,3-Dichlorpropen die Rede war, ist CH_2ClI in den betreffenden Probenserien nicht auswertbar. Die übrigen Proben ergeben:

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 0,07 pptv, Mittelwert 0,02 pptv, Median 0,014 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,016 pptv, Mittelwert 0,005 pptv, Median 0,003 pptv

Die in der Tabelle auf S.618 zitierten Literaturwerte deuten auf ein sehr geringes Niveau in der marinen Troposphäre von 0,1 pptv bis weniger als 0,005 pptv hin. Diese Größenordnung wird hier bestätigt, fällt im Mittel aber noch etwas geringer aus als die Literaturdaten, die in Luft aus arktischen Regionen oder vor der irischen Küste gemessen wurden. Der Nord-Süd-Verlauf in Abbildung 12.124 deutet bei den höhervolumigen Proben auf höhere Gehalte im Norden hin, die niedervolumigen Proben zeigen

dieses Verhalten nicht. Die Serie der ANT XV-Proben wurden im Nordsommer gesammelt, folglich könnte Saisonalität eine mögliche Ursache für diese Beobachtung sein. Chloriodmethan wird sowohl von Makroalgen als auch von Phytoplankton produziert bzw. entsteht aus der nachträglichen Substitution von Iod durch Chlorid aus ebenso biogenem Diiodmethan.

12.9. Ergebnisse zu Alkylnitraten

12.9.1. Ergebnisse C1-Nitrat

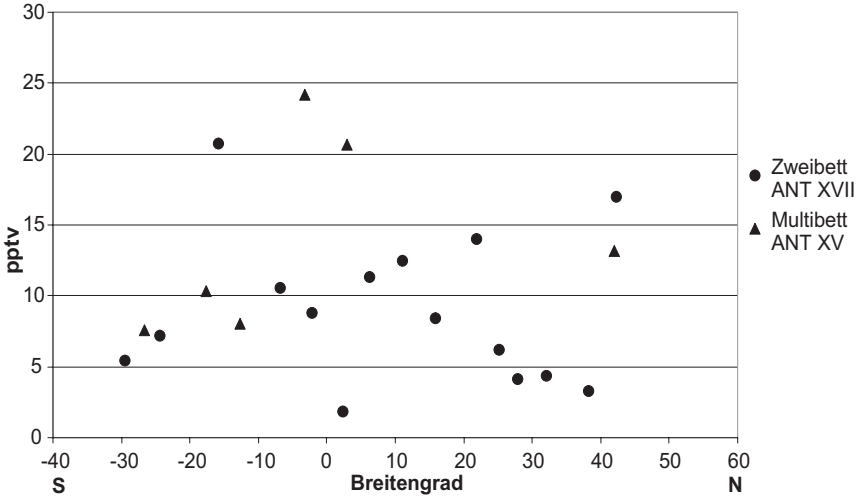


Abbildung 12.125.: Nord-Süd-Verlauf von Methylnitrat (C1) in Luft des Atlantik

Für Methylnitrat in mariner Luft wurden folgende Resultate gefunden:

ANT XV C-Proben:
7,6 – 24,2 pptv, Mittelwert 14,0 pptv, Median 11,8 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 5,1 pptv, Mittelwert 1,9 pptv, Median 1,9 pptv
ANT XVII C-Proben:
1,9 – 20,7 pptv, Mittelwert 9,1 pptv, Median 8,4 pptv

Die Tenax-Serien wurden wegen des hohen Durchbruchs nicht ausgewertet. Die ANT XVI-Daten fallen sehr gering aus: hier macht sich die Verwendung einer ungepackten Kühlfalle zur Schonung der analytischen Säule bemerkbar: wahrscheinlich ist eine große Menge des leichtflüchtigen Me-

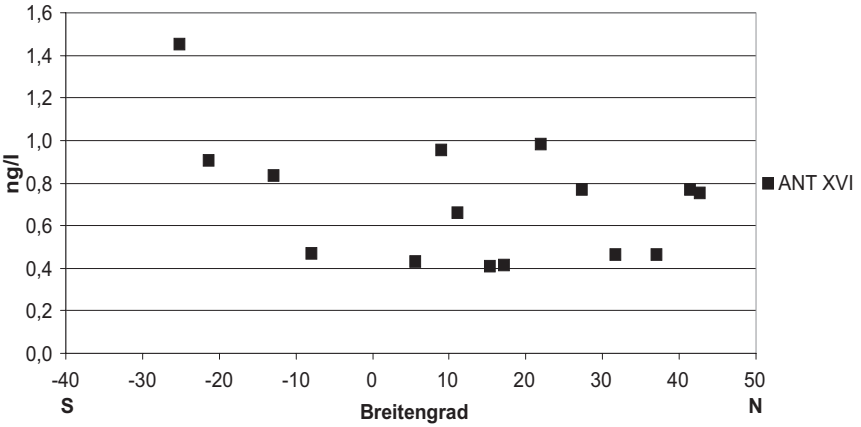


Abbildung 12.126.: Nord-Süd-Verlauf von Methylnitrat (C1) im Wasser des Atlantik

thylnitrats bei der Injektion verlorengegangen, so daß diese Serie hinsichtlich C1-Nitrat nicht quantitativ ausgewertet werden kann. Aufgeteilt auf die meteorologischen Kompartimente ergeben die verbleibenden Proben folgendes Bild:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
4 Proben, 3,3 – 17,0 pptv, Mittelwert 9,5 pptv, Median 8,8 pptv
NO-Passat:
6 Proben, 4,1 – 14,0 pptv, Mittelwert 9,4 pptv, Median 9,9 pptv
SO-Passat:
11 Proben, 1,9 – 24,2 pptv, Mittelwert 11,4 pptv, Median 8,8 pptv

Literaturdaten zu Methylnitrat in mariner Atmosphäre sind in Tabelle C.48 auf S. 619 zu finden. Daten für die Polarsternroute auf dem Atlantik wurden bereits von Fischer [Fischer 1999] und von Chuck et al. [Chuck et al. 2002] veröffentlicht. Fischer erhielt im Mittel bei den Fahrtabschnitten ANT XV-5 und ANT XVI-1 für den Süd-Ost-Passat 27,9 pptv, für den Nord-Ost-Passat 10,8 pptv. Chuck et al. fanden auf dem Fahrtabschnitt ANT XVIII-1 5 bis 10 pptv in der Südhemisphäre und 20 bis

30 pptv im Norden.

Fischer und Chuck et al. widersprechen sich mit den Ergebnissen etwas: Fischer findet höhere Gehalte auf der Südhalbkugel. Dagegen finden Chuck et al. im Süden Gehalte von weniger als ein Drittel der Resultate von Fischer und um den Faktor 2 bis 3 höhere Werte im Norden. Die Werte dieser Arbeit sehen dagegen im Mittel eine globale Gleichverteilung von Methylnitrat, Meßwerte von über 15 pptv werden nur in wenigen Fällen gemessen. Ein Blick auf die Abbildung 12.125 enthüllt allerdings dennoch einen Verlauf, der bei geringeren Werten im Süden beginnt und zum Äquator hin ansteigt und ab dem 15. Breitengrad im Norden wieder abfällt. Chuck et al. konnten einen ähnlichen Verlauf feststellen. In dieser Arbeit fallen drei Proben mit hohen Gehalten im Norden auf: die zwei nördlichen Proben sind durch Luftmassen vom europäischen Festland beeinflußt worden, die offenbar mit höheren Mengen C1-Nitrat belastet sind. ANT XVII-Z06 wurde durch eine Nord-Ost-Trajektorie beeinflußt, die Luftmassen aus Spanien über marokkanische Ballungszentren trug. Drei weiteren Proben auf der Südhalbkugel bzw. in Äquatornähe zeigen hohe Gehalte. Chuck et al. konnten besonders hohe Werte für C1-Nitrat am Äquator messen. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen damit diese Beobachtung, wenngleich die Steigerung hier nicht so drastisch ausfiel.

Es muß angemerkt werden, daß die Daten der Messungen von Methylnitrat sehr schwierig zu interpretieren sind: nicht nur in dieser Arbeit, sondern auch von Fischer, Chuck et al. und Colman et al. [Colman et al. 2001] wurde eine Streuung der Daten über einen weiten Konzentrationsbereich bemerkt. Daraus ist abzulesen, daß die Vorgänge, die den atmosphärischen Gehalt von C1-Nitrat bestimmen, sehr komplex sind. Die erhöhten Daten in Äquatornähe lassen vermuten, daß Lichteinfall und Wassertemperatur eine wichtige Rolle für die globale Verteilung von Methylnitrat spielen. Eine Untersuchung der Abhängigkeit des Methylnitratgehalts in mariner Umgebung von der Tageszeit und der Witterung könnte weitere Aufschlüsse über die Herkunft dieser Substanz erbringen. Die meisten der ausgewerteten Proben in dieser Arbeit wurden am morgen oder zur Mittagszeit gewonnen, während ein Großteil der Proben von Fischer am Nachmittag genommen wurden. Dies könnte eine Diskrepanz in den Werten erklären, obwohl eine vergleichbare Technik und derselbe Standard verwendet wur-

den.

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,41 – 1,45 ng/l, Mittelwert 0,72 ng/l, Median 0,75 ng/l
ANT XVII: 0,005 – 0,24 ng/l, Mittelwert 0,08 ng/l, Median 0,08 ng/l

Die Daten der Serie ANT XVII sind zu niedrig und müssen verworfen werden. Eine nähere Analyse der Ursache erbrachte einen quantitativen Durchbruch bei der Probenahme für Methylnitrat. Offenbar war die bei ANT XVI angewandte Methodik mit drei getrennten Sammelrohren pro Probe zur Vermeidung von Durchbrüchen für die Untersuchung von Methylnitrat besser geeignet.

Der Verlauf der Meßdaten von ANT XVI über den Breitengrad ist in Ab-

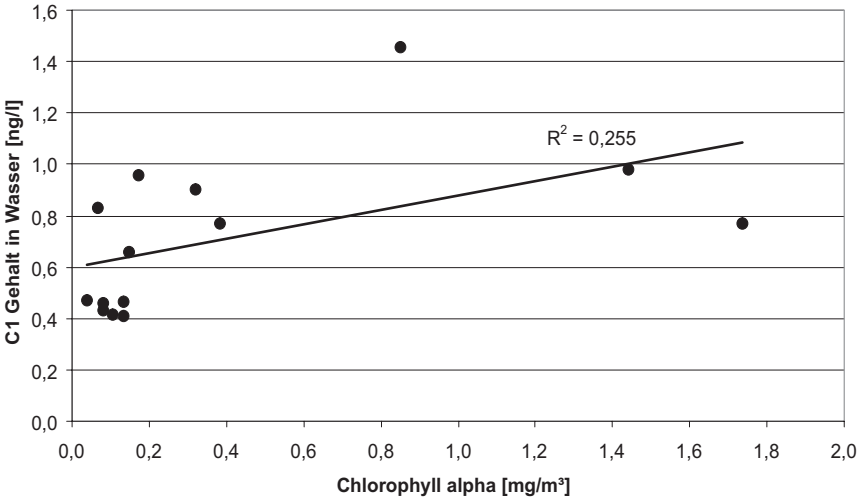


Abbildung 12.127.: Korrelation von C1-Nitrat in Seewasser zu Chlorophyll α

bildung 12.126 dargestellt. Chuck et al. fanden im südlichen Atlantik um 1 ng/l, im Norden Werte um 5 ng/l. Am Äquator konnten sie sehr hohe Konzentrationen bis 20 ng/l bestimmen. Die hier gefundenen Werte lie-

gen darunter. Ein deutlicher Anstieg hin zum Norden ist nicht erkennbar, ebensowenig eine ungewöhnlich erhöhte Konzentration von Methylnitrat am Äquator. Vielmehr deuten die Daten auf eine globale Gleichverteilung um 0,7 ng/l hin.

Abbildung 12.127 zeigt die Beziehung von C1-Nitrat in Wasser zum Chlorophyllgehalt. Es ist ein Trend hin zu höheren C1-Gehalten bei höheren Chlorophyll-Werten erkennbar, die lineare Korrelation ist jedoch nicht sehr gut.

12.9.2. Ergebnisse C2-Nitrat

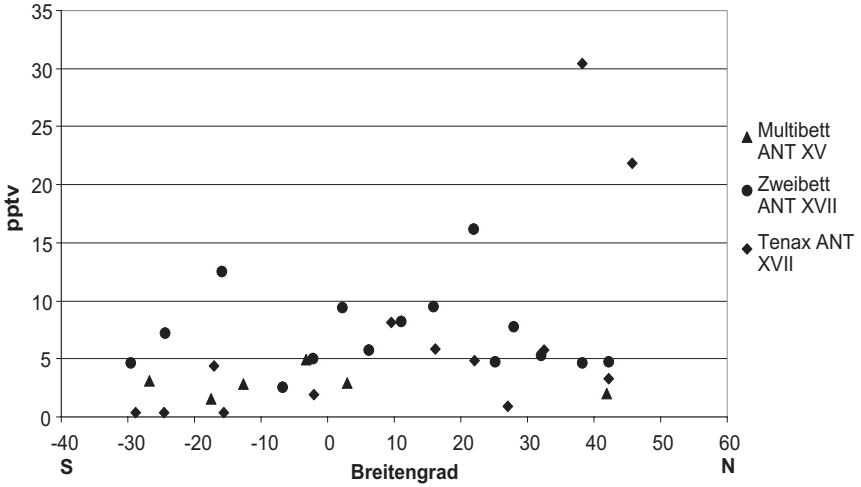


Abbildung 12.128.: Nord-Süd-Verlauf von C2-Nitrat in Luft des Atlantik

Aufgrund der Breite der benachbarten Signale von Chloroform und 1,1,1-Trichlorethan ist das kleine Signal von C2-Nitrat bei der TH-Serie von ANT XVII nicht auswertbar. Auf der DB624-Phase folgt C2-Nitrat dicht auf das intensive Signal von Tetrachlorkohlenstoff und ist daher in einigen Wasserproben, in denen das Tetrachlormethansignal besonders stark war, ebenfalls nicht auswertbar. Die Luftproben, die auf der DB624-Phase bearbeitet wurden, sind hinsichtlich C2 überhaupt nicht verwendbar: das Signal für diese Substanz wird hier vollkommen von CCl_4 verschluckt. Die übrigen Daten ergeben:

ANT XV C-Proben:
1,6 – 5,0 pptv, Mittelwert 2,9 pptv, Median 2,9 pptv
ANT XVII C-Proben:
2,6 – 16,2 pptv, Mittelwert 7,2 pptv, Median 5,7 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,4 – 30,5 pptv, Mittelwert 6,8 pptv, Median 4,4 pptv

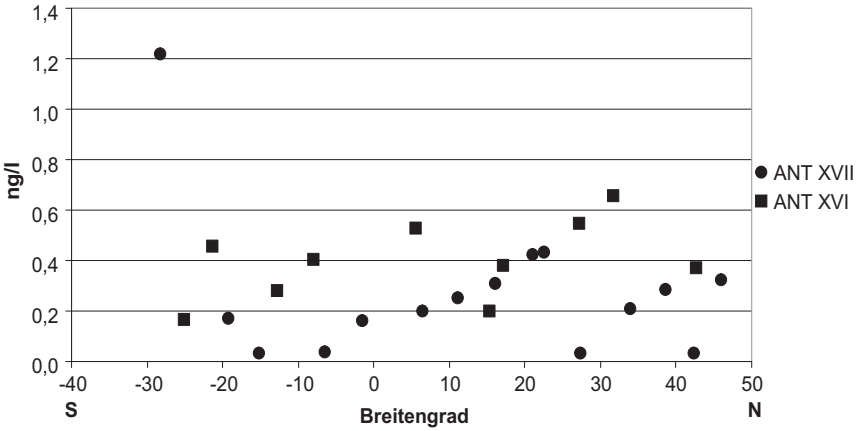


Abbildung 12.129.: Nord-Süd-Verlauf von C2-Nitrat im Wasser des Atlantik

Für Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,17 – 0,66 ng/l, Mittelwert 0,40 ng/l, Median 0,39 ng/l
ANT XVII: 0,03 – 1,22 ng/l, Mittelwert 0,28 ng/l, Median 0,21 ng/l

Mithilfe der von Chuck et al. ermittelten Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante von Ethylnitrat in Seewasser [Chuck et al. 2002] wurde für korrespondierende Luft- und Wasserproben die relative Sättigung des Seewassers berechnet:

Proben ANT XVII									
Breitengrad	-28,3	-23,7	-19,3	-15,2	-6,5	-1,5	2,3	6,5	11,0
dimensionslose Henrykonst.	0,037	0,038	0,039	0,041	0,047	0,047	0,052	0,055	0,048
Lufttemp. [°C]	20,50	20,50	21,80	21,70	23,90	25,60	25,20	26,70	24,10
Wassertemp. [°C]	20,6	21,2	21,8	22,8	25,9	25,9	28,1	29,1	26,3
Salzgehalt [o/oo]	35,4	35,5	35,8	36,3	35,9	35,5	34,6	34,8	35,4
rel. Sättigung [%]	134	-57	-81	-97	-85	-63	-80	-58	-67
Breitengrad	16,0	21,0	22,5	27,3	34,0	38,7	42,3	45,9	
dimensionslose Henrykonst.	0,043	0,037	0,035	0,035	0,033	0,031	0,027	0,026	
Lufttemp. [°C]	21,00	18,30	18,40	18,30	16,20	14,90	10,70	10	
Wassertemp. [°C]	24,1	20,7	19,5	19,9	18,5	16,8	14,1	13,50	
Salzgehalt [o/oo]	35,1	36,5	36,7	36,7	36,6	36,3	35,6	35,6	
rel. Sättigung [%]	-70	-79	-25	-96	-71	-59	-96	-66	

Der Nord-Süd-Verlauf der Sättigung ist in Abbildung 12.130 grafisch dargestellt.

Wie ein Vergleich mit den Tabellen auf S. 619 und 652 zeigt, liegen die in Luft und Wasser gemessenen Werte im Bereich der Resultate anderer Autoren. Auf meteorologische Kompartimente aufgeteilt ergibt sich für die Luftproben:

Westwindgürtel und Europäische Küste:
6 Proben, 2,0 – 30,5 pptv, Mittelwert 11,2 pptv, Median 4,7 pptv
NO-Passat:
12 Proben, 0,9 – 16,2 pptv, Mittelwert 6,9 pptv, Median 5,8 pptv
SO-Passat:
16 Proben, 0,4 – 12,5 pptv, Mittelwert 4,0 pptv, Median 3,0 pptv

In seinen Messungen auf Polarstern-Traversen im Juni und Dezember 1998 (ANT XV-5 und ANT XVI-1) bestimmte Fischer den C2-Gehalt im Westwindgürtel zu 3,5 pptv, im Nord-Ostpassat zu 4,0 pptv und im Süd-Ostpassat zu 1,2 pptv [Fischer 1999]. Die vorliegenden Messungen stimmen damit in Anbetracht der hohen Streuung der Werte recht gut überein. Chuck et al. fanden bei zwei Probenahmefahrten im Atlantik Gehalte zwischen 0,8 - 10 pptv, was dem hier gefundenen Wertebereich nahekommt [Chuck et al. 2002]. Auf dem Fahrtabschnitt ANT XVIII-1

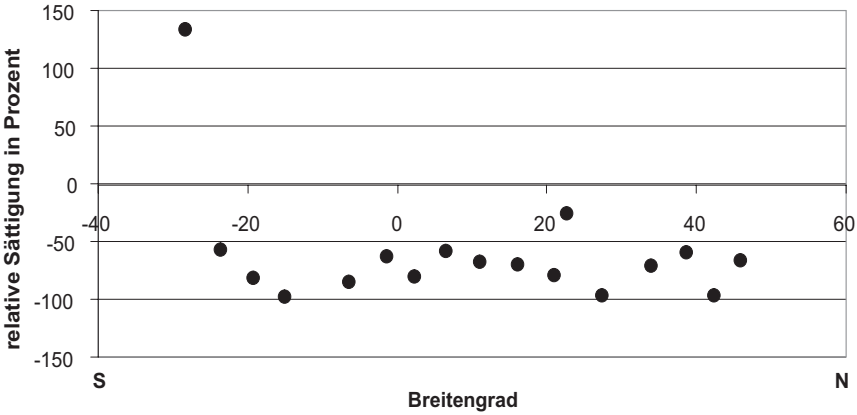


Abbildung 12.130.: Nord-Süd-Verlauf der relativen Sättigung von C2-Nitrat berechnet aus korrespondierenden Luft- und Wasserproben der Mission ANT XVII

von September bis Oktober 2000 liegen die gemessenen Gehalte in der NH zwischen 4 und 6 pptv. Für die SH wurde nur ein Wert bestimmt, dieser liegt mit etwa 9,5 pptv im Vergleich zu den im Mittel von Fischer und in dieser Arbeit gefundenen Daten recht hoch, Einzelwerte in dieser Höhe kommen aber auch in beiden Studien vor.

Es muß an dieser Stelle ein kleiner Zweifel an der Zuverlässigkeit der Meßdaten von Chuck et al. für Ethylnitrat in Luft notiert werden: die Messungen wurden auf einer DB624-Phase am GC-ECD aufgenommen. In dieser Konstellation treten Interferenzen mit dem CCl_4-Signal auf, die zum Ausschluß der betreffenden Messungen in dieser Arbeit geführt haben.

Im Wasser fanden Chuck et al. in der NH um 0,3-0,5 ng/l was den Daten in dieser Arbeit entspricht. Auf der SH fanden sie hingegen C2-Gehalte im Seewasser zwischen 1 und 3 ng/l, erheblich mehr als in dieser Arbeit: nach Abbildung 12.129 sind auf der Südhalbkugel eher geringere Mengen an C2-Nitrat zu finden. Entsprechend fanden Chuck et al. in der Südhemisphäre eine relative Übersättigung für C2-Nitrat und schlossen daraus

auf marine Quellen für diese Verbindung. Die Grafik 12.130 mit den Ergebnissen aus dieser Studie hebt dagegen mit Ausnahme eines Meßpunktes bei 28,3°S eine generelle Untersättigung des Seewassers hervor, so daß die These einer marinen Quelle von C2-Nitrat hier nicht untermauert wird. Der Ozean stellt sich vielmehr als Senke dar mit einer maximalen Senkenkapazität im offenen Südatlantik bei 15°S und bei 27°N etwa auf Höhe der kanarischen Inseln.

Da die Meßdaten für die Luft sowie für Seewasser auf der Nordhalbkugel in beiden Studien vergleichbar sind, kann eine systematische Differenz in den Messungen ausgeschlossen werden. Die Abweichung betrifft ausschließlich die Messungen von Luft und Wasser auf der Südhalbkugel, die auf der ANT XVIII-Mission besonders hoch ausfallen. Die Probenahme von Chuck et al. erfolgte Anfang Oktober, während die hier vorgestellten Daten aus Anfang Januar desselben Jahres stammen: eventuell spielen saisonale Effekte bei der Entstehung von Ethylnitrat auf der Südhalbkugel eine große Rolle. Genauere Aussagen bedürfen einer besseren Charakterisierung der Quelle von Ethylnitrat, die derzeit noch im Dunkeln liegt.

12.9.3. Ergebnisse 2C3-Nitrat

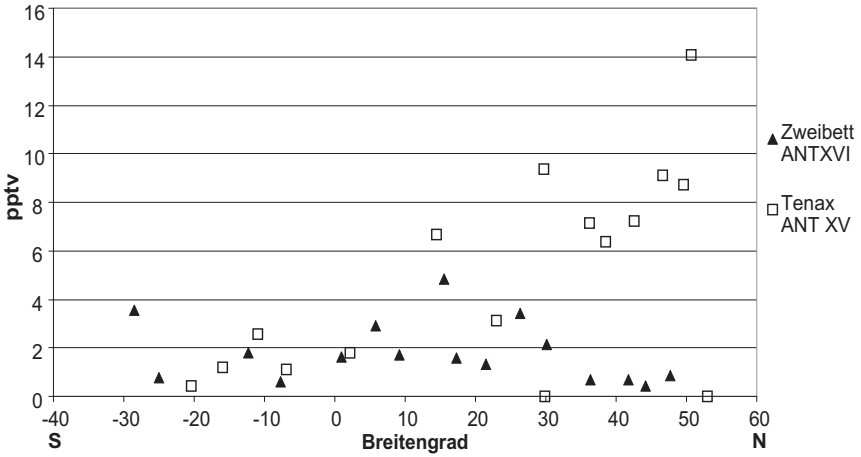


Abbildung 12.131.: Nord-Süd-Verlauf von 2C3-Nitrat in Luft des Atlantik

Auf der Vocol-Phase koeluiert Isopropylnitrat mit 2-Brombutan, 1,1-Dichlorpropan und Bromacetaldehyd. Aus den Daten, die auf der DB624-Phase gewonnen wurden, auf der diese Koelution aufgelöst ist, geht eine schwankende Zusammensetzung der Signale hervor: für die auf der Vocol-Phase gewonnenen Proben-Serien kann folglich keine sichere Abschätzung des Gehalts von 2C3-Nitrat aus dem Gesamtsignal vorgenommen werden. Die verbleibenden Serien liefern folgende Ergebnisse:

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,3 – 3,2 pptv, Mittelwert 1,6 pptv, Median 1,5 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,4 – 4,8 pptv, Mittelwert 1,8 pptv, Median 1,6 pptv

Der Nord-Süd-Verlauf der Werte ist Abbildung 12.131 zu sehen. Für die meteorologischen Kompartimente ergibt sich:

Westwindgürtel und Europäische Küste:

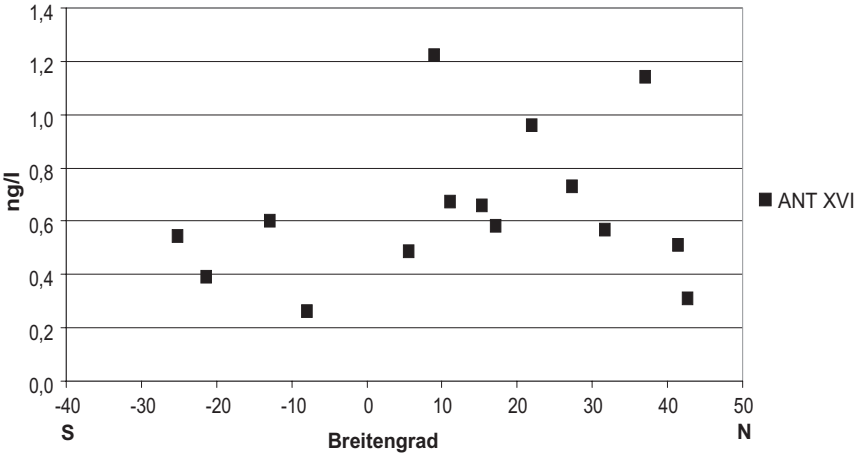


Abbildung 12.132.: Nord-Süd-Verlauf von 2C3-Nitrat im Wasser des Atlantik

11 Proben, 0,6 – 31,3 pptv, Mittelwert 7,1 pptv, Median 7,1 pptv
NO-Passat:
11 Proben, 1,4 – 24,7 pptv, Mittelwert 5,7 pptv, Median 3,1 pptv
SO-Passat:
10 Proben, 0,3 – 2,6 pptv, Mittelwert 1,2 pptv, Median 1,2 pptv

Werte für den Gehalt von Isopropylnitrat in der marinen Grenzschicht aus der Literatur sind in Tabelle C.51 auf S. 621 aufgeführt. Verleichbare Proben für den Atlantik in Küstennähe sind von Fischer veröffentlicht worden, der im Westwindgürtel im Mittel 7,5 pptv, im Nord-Ost-Passat 5,1 pptv und im Südostpassat 0,8 pptv finden konnte [Fischer 1999]. Die vorliegenden Daten stimmen damit recht gut überein. Isopropylnitrat zeigt damit den treppenförmigen Verlauf einer hauptsächlich anthropogenen Substanz mit starken Quellen in der Nordhemisphäre.

Für die Konzentration von 2C3-Nitrat in Seewasser wurden folgende Resultate erhalten:

ANT XVI: 0,26 – 1,22 ng/l, Mittelwert 0,64 ng/l, Median 0,58 ng/l

Der Nord-Süd-Verlauf ist in Abbildung 12.132 dargestellt. Es liegen keine Vergleichsangaben aus der Literatur für den Gehalt von 2C3-Nitrat in Wasser vor. Insgesamt läßt sich ein leichter Trend hin zu einem Maximum der Konzentration um 20°N ausmachen, was als ein Indiz für eine biologische Komponente in der globalen Verteilung von Isopropylnitrat gewertet werden könnte. Die Streuung der Daten ist aber zu groß und der Datensatz zu gering, um zu einem sicheren Urteil zu gelangen: weitere Untersuchungen des Vorkommens von 2C3-Nitrat in Seewasser sind nötig, um den gefundenen Trend zu erhärten.

12.9.4. Ergebnisse 1C3-Nitrat

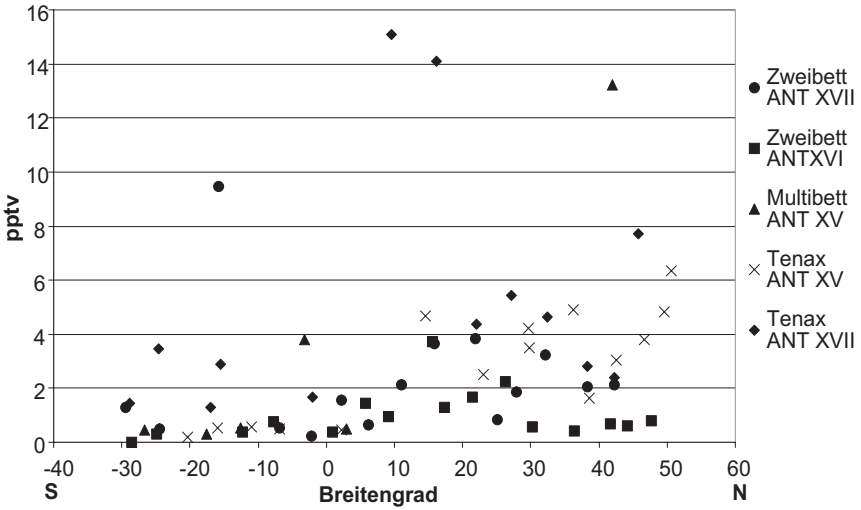


Abbildung 12.133.: Nord-Süd-Verlauf von 1C3-Nitrat in Luft des Atlantik

Für n-Propylnitrat in Luft wurden die folgenden Daten erhalten:

ANT XV C-Proben:
0,3 – 13,2 pptv, Mittelwert 3,1 pptv, Median 0,5 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,2 – 6,4 pptv, Mittelwert 2,8 pptv, Median 3,0 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 3,7 pptv, Mittelwert 1,0 pptv, Median 0,7 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,2 – 9,5 pptv, Mittelwert 2,3 pptv, Median 1,9 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
1,3 – 15,1 pptv, Mittelwert 5,2 pptv, Median 3,5 pptv

Grafik 12.133 zeigt den globalen Verlauf. Alle Proben zusammen ergaben für die meteorologischen Kompartimente:

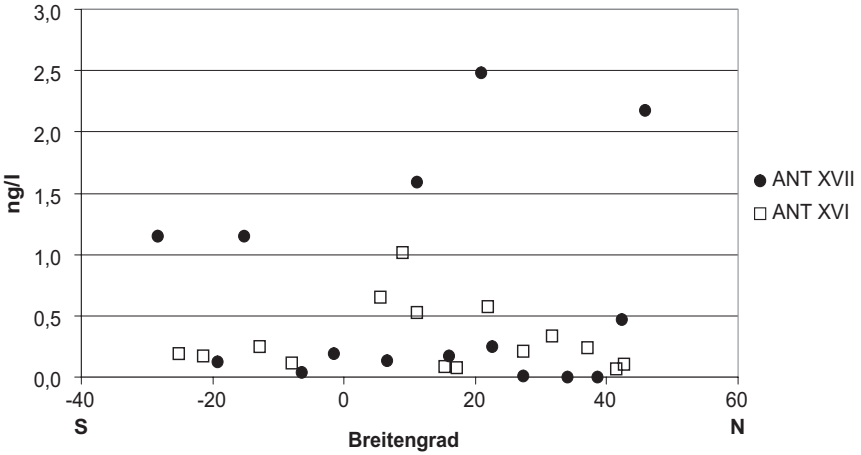


Abbildung 12.134.: Nord-Süd-Verlauf von 1C3-Nitrat im Wasser des Atlantik

Westwindgürtel und Europäische Küste:
16 Proben, 0,4 – 13,2 pptv, Mittelwert 3,6 pptv, Median 2,6 pptv
NO-Passat:
23 Proben, 0,6 – 15,1 pptv, Mittelwert 3,8 pptv, Median 3,3 pptv
SO-Passat:
26 Proben, < NWG – 9,5 pptv, Mittelwert 1,3 pptv, Median 0,5 pptv

Die Daten weisen, wie andere Alkylnitrate auch, eine große Streuung auf, die auch von den Ergebnissen anderer Autoren widergespiegelt wird: Colman et al. fanden bei der NASA-Mission PEM Tropics B Gehalte zwischen <0,02 und 9,08 pptv [Colman et al. 2001]. Fischer fand bei Messungen auf den Polarstern Fahrtabschnitten ANT XV-5 und ANT XVI-1 0,1 bis 8,7 pptv 1C3-Nitrat in der marinen Grenzschicht [Fischer 1999]. Im Mittel fand Fischer bei seinen Messungen im Süd-Ost-Passat 3,2 pptv und im Nord-Ost-Passat 4,2 pptv. Während in der vorliegenden Arbeit teilweise höhere Einzelwerte gemessen wurden, werden die von Fischer ermittelten Mittelwerte nicht ganz erreicht, vor allem in der Südhemisphäre sind

die hier gefundenen Gehalte sehr viel niedriger. 1C3-Nitrat weist geringere Absolutgehalte auf als 2C3, was die in Abschnitt 3.7 bereits erwähnte bevorzugte Bildung verzweigter Alkylnitrate noch einmal bestätigt. Beide Verbindungen haben aber einen ähnlichen Verlauf und das Verhältnis zwischen den Gehalten im Süd-Ost-Passat und denen im Bereich Westwindgürtel/Europäische Küste ist in beiden Fällen bei etwa 1:5.

Für Seewasser wurden folgende Daten gefunden:

ANT XVI: 0,07 – 1,01 ng/l, Mittelwert 0,31 ng/l, Median 0,21 ng/l
ANT XVII: 0,01 – 13,25 ng/l, Mittelwert 2,42 ng/l, Median 0,47 ng/l

Der Nord-Süd-Verlauf ist in Grafik 12.134 skizziert. Es gibt keine Vergleichsdaten in der Literatur zu den Gehalten von n-Propylnitrat in Seewasser. Der Verlauf ähnelt dem von 2C3-Nitrat und es gilt auch hier ein leichter, aber nicht unbedingt signifikanter Trend zu einem Maximum bei 15°N. Zwei besonders hohe Meßwerte bei 33,97°N (ANT XVII W04) und 38,65°N (ANT XVII W03) fehlen in Abbildung 12.134 aus Gründen der Darstellung. Der Grund für die erhöhten Gehalte an dieser Stelle ist unbekannt.

12.9.5. Ergebnisse 2C4-Nitrat

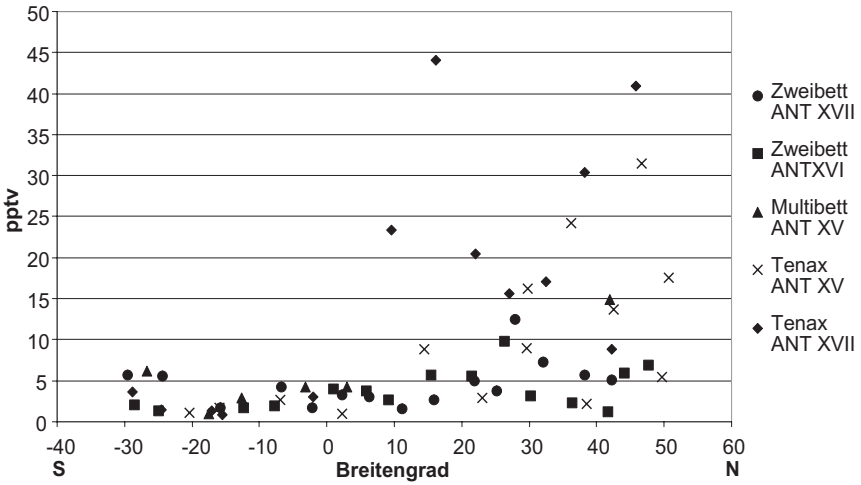


Abbildung 12.135.: Nord-Süd-Verlauf von 2C4-Nitrat in Luft des Atlantik

Für Isobutylnitrat in Luft können folgende Resultate notiert werden:

ANT XV C-Proben:
1,0 – 15,0 pptv, Mittelwert 5,6 pptv, Median 4,2 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,9 – 31,5 pptv, Mittelwert 9,9 pptv, Median 7,1 pptv
ANT XVI C-Proben:
1,2 – 9,8 pptv, Mittelwert 3,9 pptv, Median 3,1 pptv
ANT XVII C-Proben:
1,6 – 12,5 pptv, Mittelwert 4,6 pptv, Median 4,3 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,9 – 44,0 pptv, Mittelwert 16,2 pptv, Median 15,6 pptv

Aufgeteilt auf die meteorologischen Kompartimente ergeben die Serien folgendes Bild:

Westwindgürtel und Europäische Küste:

16 Proben, 1,2 – 40,9 pptv, Mittelwert 13,5 pptv, Median 7,9 pptv
NO-Passat:
22 Proben, 1,6 – 44,0 pptv, Mittelwert 10,2 pptv, Median 6,5 pptv
SO-Passat:
25 Proben, 0,9 – 6,2 pptv, Mittelwert 2,7 pptv, Median 2,1 pptv

Auf der Südhalbkugel schwanken die Werte geringer als im Norden: sind zwischen 30°S und 25°S noch Gehalte von 5 bis 6 pptv meßbar, so sinken sie zwischen 25°S und der ITCZ auf recht stabile 2 pptv, wie auch in der Abbildung 12.135 zu erkennen ist. Dies denkt sich präzise mit den Daten von Fischer, der einen Median von 2,0 pptv in der Südostpassat-Zone messen konnte [Fischer 1999]. Auf der Nordhalbkugel sind die Verhältnisse nicht mehr so eindeutig: hier kommen Meßwerte vor, die diejenigen der Südhemisphäre um ein Vielfaches übersteigen. Die Schwankungsbreite ist sehr stark: ein Hinweis auf Quellen in der NH. Durch die Natur der Quellen für 2C4-Nitrat und der relativ kurzen Lebensdauer dieser Substanz muß eine starke Abhängigkeit der gemessenen Werte von Windrichtung und -stärke sowie der Sonneneinstrahlung entstehen, die sich hier in Schwankungen der Meßergebnisse zwischen Gehalten um 1 pptv für unbelastete Luftmassen aus dem westlichen Nordatlantik und 20 bis 40 pptv für belastete Luft aus dem europäischen Binnenland niederschlägt.

Insgesamt deckt sich der Verlauf mit dem, der für die Propylnitrate gefunden wurde. Im Vergleich mit der Literatur sind die hier gefundenen Werte vergleichbar mit denen, die von Colman et al. im tropischen Pazifik gemessen wurden [Colman et al. 2001]. Colman et al. stießen dabei ebenfalls auf stark schwankende Gehalte, sie fanden zwischen weniger als 0,02 pptv bis hin zu 100,2 pptv. Im Vergleich zu den Atlantik-Messungen von Fischer sind die hier aufgeführten Resultate etwas zu hoch [Fischer 1999]: Fischer fand im Südostpassat im Mittel 2,0 pptv, im Nordostpassat 4,1 pptv und im Bereich der europäischen Küste 5,2 pptv. Dabei stellen seine Werte die Addition der Signale von 2C4 und 2M1C3 dar.

12.9.6. Ergebnisse 1C4-Nitrat und 2M1C3-Nitrat

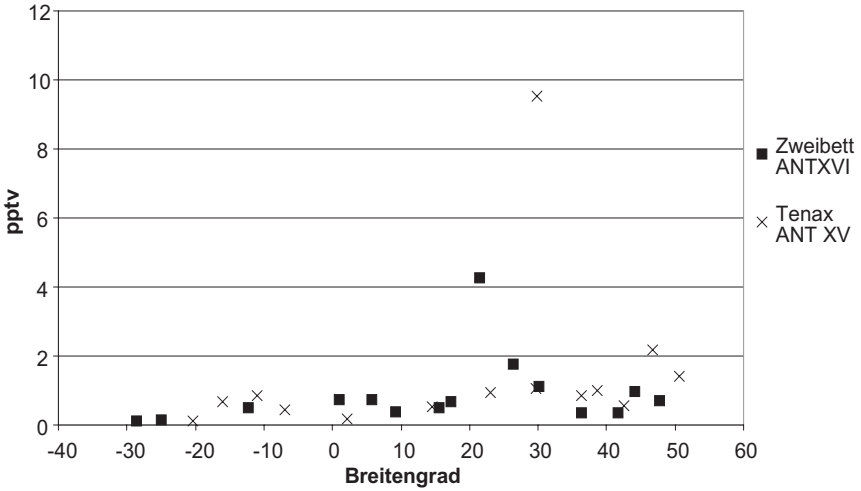


Abbildung 12.136.: Nord-Süd-Verlauf von 2M1C3-Nitrat in Luft des Atlantik

In der Alkylnitrat-Analytik ist 2M1C3-Nitrat eine problematische Verbindung, da es auf gängigen Kapillaren mit 2C4-Nitrat koeluiert [Atlas et al. 1992, Fischer 1999]. Auf der Vocol-Phase ist 2M1C3-Nitrat von anderen Alkylnitraten getrennt, dafür eluiert es jedoch zusammen mit Dibromchlormethan, weshalb eine Auswertung über das ECD-Signal nicht möglich ist. Auf der DB624-Phase koeluiert 2M1C3 ebenfalls nicht mit 2C4, dafür aber mit 1C4 und Bromacetonitril. Massenspektrometrische Betrachtungen ergeben, daß 2M1C3 über 1C4 dominiert und etwa von gleicher Intensität ist wie das Signal des Bromacetonitril. Für eine Abschätzung wird folgendes Verhältnis herangezogen: Bromacetonitril:2M1C3:1C4 = 4:4:1. Für 1C4 ist auch auf der Vocol-Phase wegen einer Koelution mit dem intensiveren 1,2-Dibromethan keine unabhängige Quantifizierung durchführbar. Hier wird eine Abschätzung im Verhältnis 1,2-Dibromethan:1C4 von 8:1 vorgenommen. Für 2M1C3-Nitrat ergeben

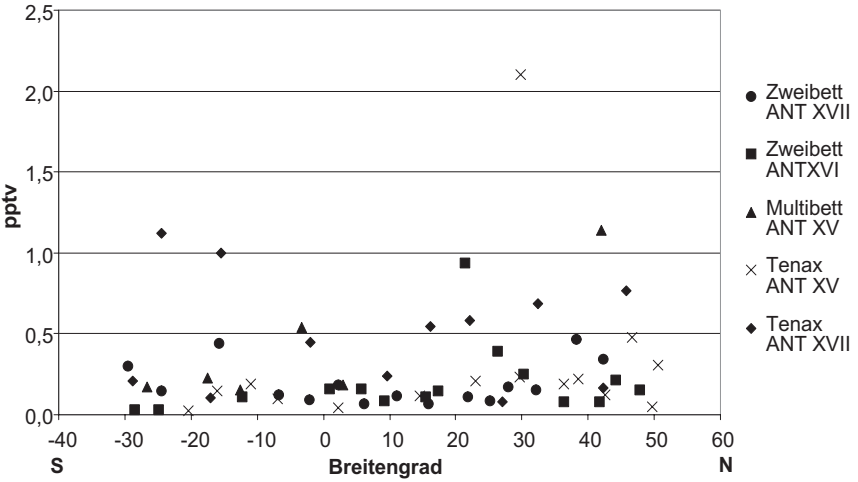


Abbildung 12.137.: Nord-Süd-Verlauf von 1C4-Nitrat in Luft des Atlantik

sich aus der Abschätzung folgende Resultate:

ANT XV Tenax-Proben:
0,1 – 9,5 pptv, Mittelwert 1,5 pptv, Median 0,9 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,1 – 4,3 pptv, Mittelwert 0,9 pptv, Median 0,7 pptv

Folgendes ergibt die Abschätzung für 1C4-Nitrat:

ANT XV C-Proben:
0,2 – 1,1 pptv, Mittelwert 0,4 pptv, Median 0,2 pptv
ANT XV Tenax-Proben:
0,02 – 2,1 pptv, Mittelwert 0,3 pptv, Median 0,2 pptv
ANT XVI C-Proben:
0,03 – 0,9 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,15 pptv
ANT XVII C-Proben:
0,07 – 0,5 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,15 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen:
0,08 – 1,1 pptv, Mittelwert 0,5 pptv, Median 0,5 pptv

Trotz der unsicheren Abschätzmethode liefern die Vocol- und DB624-Serien relativ gut übereinstimmende Resultate. Die gefundene Größenordnung entspricht derjenigen, die von anderen in der marinen Troposphäre bestimmt wurde (siehe Tabelle auf S.622). Für 2M1C3-Nitrat liegen derzeit keine referenzierbaren Ergebnisse vor. Aus der vorliegenden Abschätzung ergibt sich, daß diese Verbindung die Größenordnung von 2C4-Nitrat erreicht. Der Nord-Süd-Verlauf ist für die beiden Verbindungen in den Abbildungen 12.136 und 12.137 dargestellt. Auf eine nähere Diskussion wird hier verzichtet, da unklar ist, inwiefern die Verläufe durch die koeluierenden Bromverbindungen beeinflußt sind.

12.9.7. Ergebnisse 2,2M1C3-Nitrat

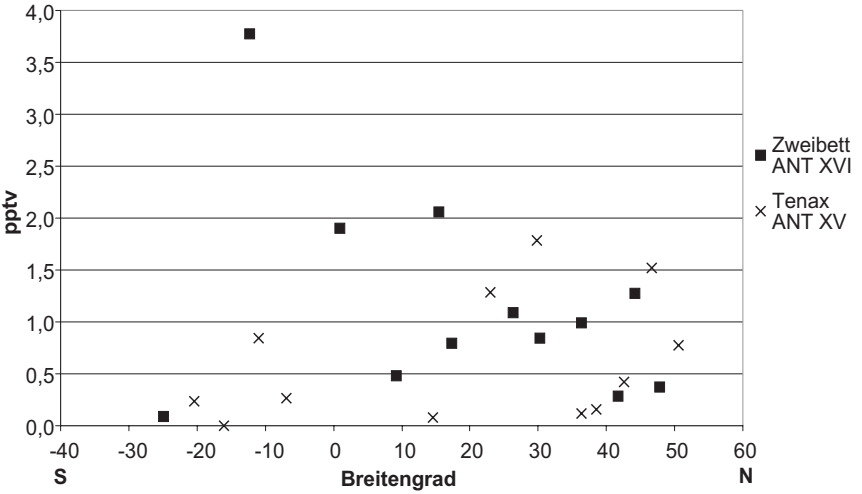


Abbildung 12.138.: Nord-Süd-Verlauf von 2,2M1C3-Nitrat in Luft des Atlantik

Auf der Vocol-Phase koeluiert das 2,2M1C3-Nitrat mit Tetrachlorethen, was eine Quantifizierung über GC-ECD unmöglich macht. Massenspektrometrische Untersuchungen weisen aber darauf hin, daß diese Substanz vorhanden ist in einer Intensität vergleichbar mit der von 1C4-Nitrat. Auf der DB624 gelingt die Zuordnung ohne bekannte Koelution, wegen einer Störung der Grundlinie durch ein hügelartiges Signal, das höchstwahrscheinlich durch Schwefel hervorgerufen wird, ist die Quantifizierung des kleinen Signals von Dimethylpropylnitrat in vielen Fällen nicht möglich. Die Quantifizierung wurde auf Basis des ECD-Verhaltens von 2C4-Nitrat abgeschätzt.

ANT XV Tenax-Proben:
0,09 – 3,8 pptv, Mittelwert 1,1 pptv, Median 0,9 pptv
ANT XVI C-Proben:
< NWG – 1,8 pptv, Mittelwert 0,6 pptv, Median 0,3 pptv

Da nur wenige verwertbare Messwerte vorliegen, ist die Interpretation des Nord-Südverlaufs unsicher. In Abbildung 12.138 sind aber höhere Gehalte in der NH angedeutet, was dem klassischen Verlauf für Alkylnitrate entspräche. Das Bild entspricht grob dem, wie es auch für die Propyl- und Butylnitrate gefunden wurde. Über 2,2M1C3-Nitrat liegen bisher keine Literaturergebnisse vor. Die Meßwerte deuten an, daß es genau wie die weniger verzweigten Homologe ubiquitär in der marinen Troposphäre in Größenordnung vorkommt, die mit derjenigen von 1C4-Nitrat vergleichbar ist.

12.10. Ergebnisse zu weiteren Verbindungen

12.10.1. Ergebnisse Chlorcyan

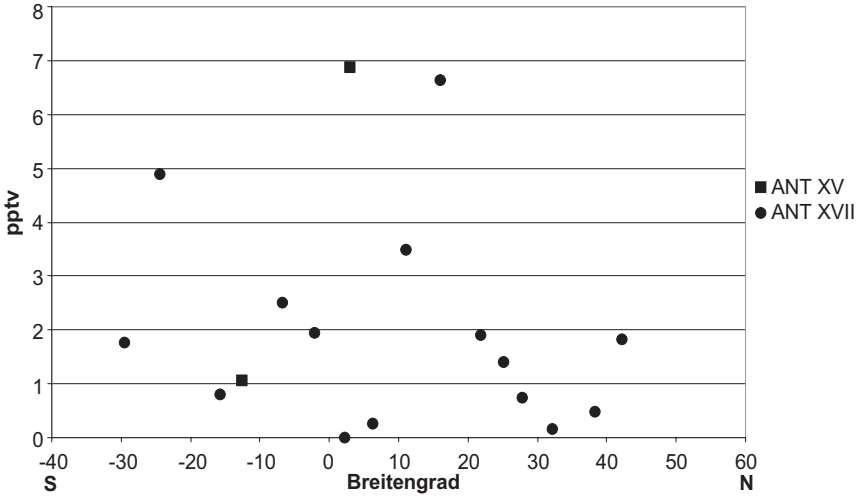


Abbildung 12.139.: Nord-Süd-Verlauf von Chlorcyan in Luft des Atlantik

Chlorcyan konnte auf beiden chromatographischen Phasen ohne bekannte Störung zugeordnet werden. Chlorcyan gehört zu den sehr leichtflüchtigen Verbindungen (Sdp. 12,5 °C). Wegen des Durchbruchs konnten nur Meßwerte aus den ANT XVII-Serien ausgewertet werden. Folgende Daten wurden erhalten:

Luft: N = 16
0,2 – 6,9 pptv, Mittelwert 2,3 pptv, Median 1,8 pptv

Wasser: N = 15
0,01 – 0,13 ng/l, Mittelwert 0,07 ng/l, Median 0,08 ng/l

Die Quantifizierung beruht auf einem abgeschätzten Response, da Chlorcyan nicht in Reinsubstanz vorlag. Die genannten Meßwerte geben daher nur einen Anhaltspunkt, in welcher Höhe mit einem Vorkommen von

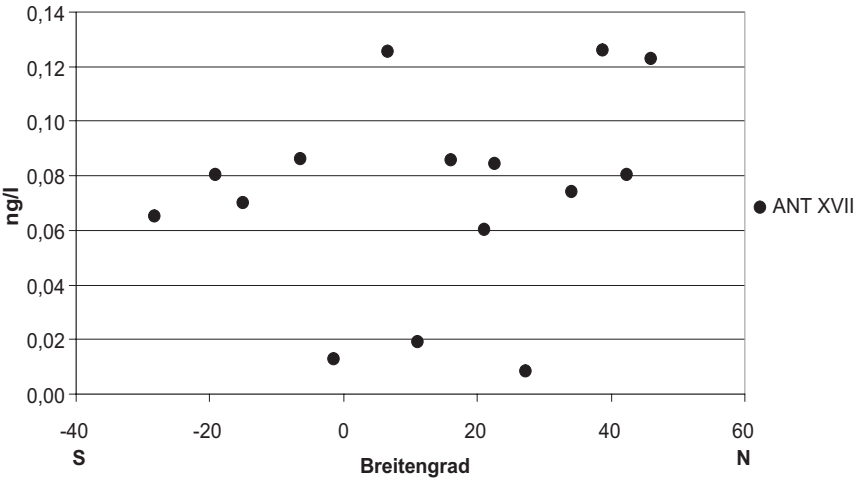


Abbildung 12.140.: Nord-Süd-Verlauf von Chlorcyan im Wasser des Atlantik

Chlorcyan zu rechnen ist. Nach bisherigem Kenntnisstand stellen die vorliegenden Messungen die ersten Berichte von Chlorcyan in der marinen Umwelt dar.

Der Nord-Südverlauf in Grafik 12.139 deutet hohe Werte in Küstennähe und Minima bei von der Küste entfernteren Meßpunkten an. Darüber hinaus ist ein deutliches Maximum bei etwa 10°N auszumachen: offenbar spielen sowohl Landmasse als auch Sonneneinstrahlung bei der Präsenz von Chlorcyan in der Troposphäre eine Rolle. Der Verlauf der Gehalte in Wasser, der in Abbildung 12.140 dargestellt ist, deckt sich in Ansätzen mit dem Verlauf in Luft, es sind aber auch einige Abweichungen nach unten zu notieren. Mehr Messungen von Chlorcyan in Luft und Wasser sind nötig, um ein klareres Bild von der globalen Verteilung zu bekommen.

12.10.2. Ergebnisse Bromcyan

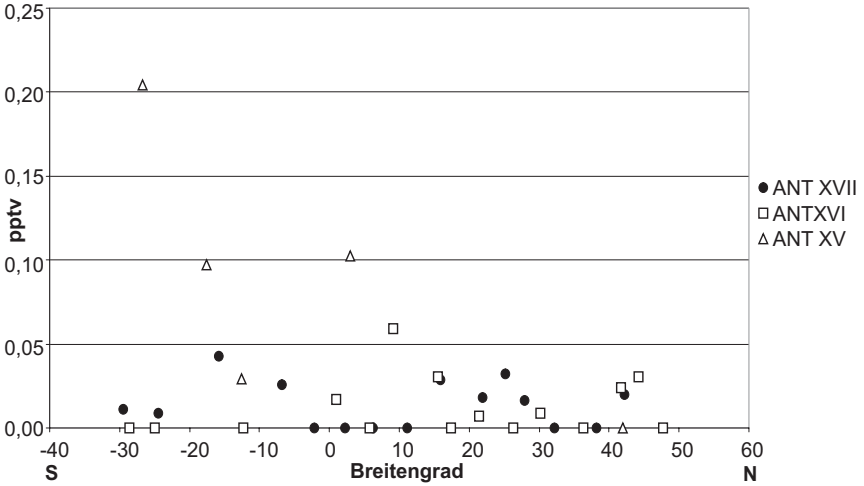


Abbildung 12.141.: Nord-Süd-Verlauf von Bromcyan in Luft des Atlantik

Zur Retentionszeit von Bromcyan konnte auf beiden verwendeten Phasen ein Signal von vergleichbarer Intensität gefunden werden. Die Untersuchungen am MS bestätigen jedoch nicht das Vorhandensein einer bromierten Verbindung an dieser Stelle, so daß die Zuordnung unsicher ist. In vielen Proben wird das kleine Signal vom eng benachbarten Dichlormethan verschluckt. Die hinsichtlich Bromcyan auswertbaren Luftproben ergaben folgendes Bild:

$<$ NWG – 0,20 pptv, Mittelwert 0,02 pptv, Median 0,01 pptv

Zu Vorkommen von Br-CN liegen keine Literaturdaten vor. Der in Abbildung 12.141 dargestellte globale Verlauf korreliert mit dem von Chlorcyan auf geringerem Niveau. Umgerechnet auf Mol pro Kubikmeter beträgt das Verhältnis der Mediane von Bromcyan zu Chlorcyan etwa 1:282. Das Verhältnis von Brom zu Chlor in Seewasser beträgt etwa 1:300, daraus kann auf einen natürliche Quelle für die Halocyane geschlossen werden, die vermutlich im Zusammenhang mit Seesalz-Aerosolen steht.

12.10.3. Ergebnisse Chloracetonitril

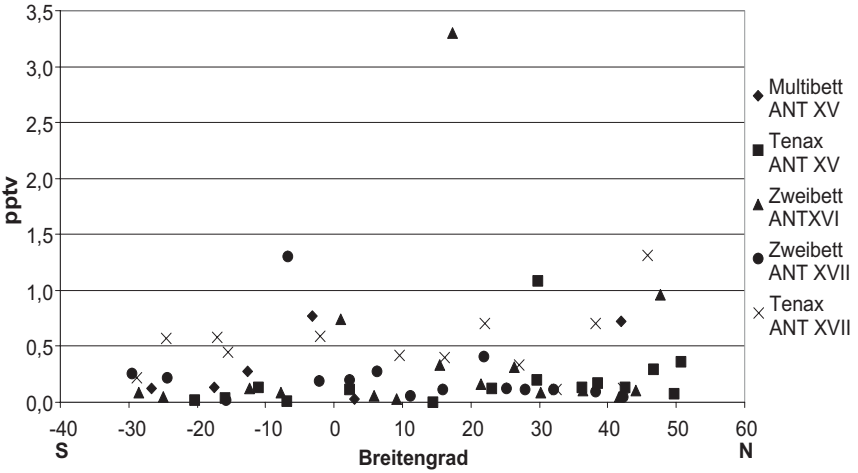


Abbildung 12.142.: Nord-Süd-Verlauf von Chloracetonitril in Luft des Atlantik

Chloracetonitril war auf beiden verwendeten chromatographischen Phasen als Signal ohne bekannte Koelution auszuwerten. Die MS-Daten beweisen die Existenz einer chlorierten Verbindung an dieser Stelle.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,03 – 0,8 pptv, Mittelwert 0,3 pptv, Median 0,2 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 1,1 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,1 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,03 – 3,3 pptv, Mittelwert 0,4 pptv, Median 0,1 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,02 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median 0,1 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,1 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,5 pptv, Median 0,5 pptv

Alle Probenserien stimmen hinsichtlich des quantitativen Niveaus von

Chloracetonitril in mariner Luft überein. Insgesamt deutet sich eine globale Gleichverteilung an. Aufgeteilt auf die meteorologischen Kompartimente ergeben die Proben:

Südostpassat: N = 26
0,01 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,3 pptv, Median 0,2 pptv
Nordostpassat: N = 23
< NWG – 3,3 pptv, Mittelwert 0,4 pptv, Median 0,2 pptv

Westwindgürtel und europäische Küste: N=16
0,05 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,3 pptv, Median 0,1 pptv

Damit ergibt sich ein global gleichförmiges Niveau von etwa 0,15 pptv, wobei durchaus Schwankungen zwischen dem unteren ppqv-Bereich und Werten über ein pptv zu beobachten sind. Wie Abbildung 12.142 zeigt, häufen sich Abweichungen nach oben in Äquatornähe, was auf einen gewissen Einfluß der Photochemie auf die Entstehung von Chloracetonitril hindeutet. Eventuell dient dabei in der Atmosphäre befindliches Acetonitril als Vorläufer. Acetonitril ist erst jüngst in das Interesse der Atmosphärenchemiker getreten. Neuere Messungen offenbaren eine globale Durchschnittskonzentration von über 80 pptv. Es ist noch weitgehend unklar inwiefern Ozeane als Quellen oder Senken fungieren und ob größere biogene Quellen für Acetonitril existieren [Bange und Williams 2000].

12.10.4. Ergebnisse Dichloracetonitril

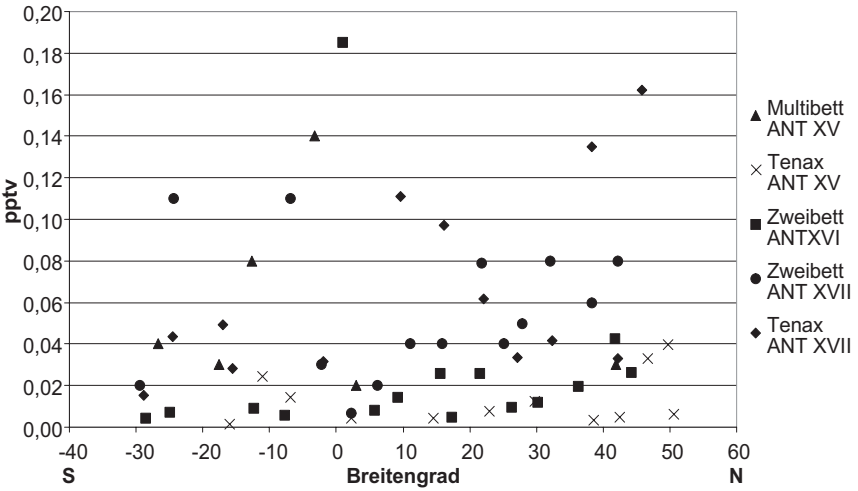


Abbildung 12.143.: Nord-Süd-Verlauf von Dichloracetonitril in Luft des Atlantik

Dichloracetonitiril konnte ebenfalls auf beiden Phasen zugeordnet werden, eventuelle Koelutionen sind nicht bekannt. Die Meßreihen ergeben folgende Daten:

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,02 – 0,14 pptv, Mittelwert 0,06 pptv, Median 0,04 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,001 – 0,04 pptv, Mittelwert 0,01 pptv, Median 0,007 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,004 – 0,19 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,01 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,007 – 0,11 pptv, Mittelwert 0,05 pptv, Median 0,05 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,02 – 0,16 pptv, Mittelwert 0,06 pptv, Median 0,04 pptv

Auch Dichloracetonitril beschreibt im Atlantik eine globale Gleichverteilung über alle meteorologischen Zonen. Das Niveau beträgt etwa 0,03 pptv und erreicht damit etwa 25% des Gehalts von Chloracetonitril. Auch hier ist ein gehäuftes Auftreten von Abweichungen nach oben in Äquatornähe festzustellen, wie ein Blick auf Grafik 12.143 offenbart.

12.10.5. Ergebnisse Trichloracetonitril

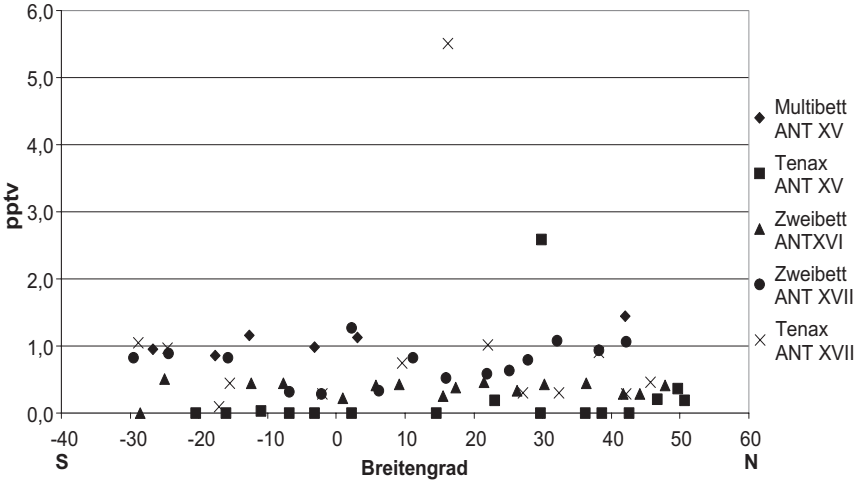


Abbildung 12.144.: Nord-Süd-Verlauf von Trichloracetonitril in Luft des Atlantik

Eine nach MS-Daten chlorierte Substanz eluiert auf der DB624-Phase zur Retentionszeit des Trichloracetonitril. Da keine Koelution bekannt ist, kann die Zuordnung als sicher gelten. Auf der Vocol-Phase ist ein Signal von vergleichbarer Intensität zu finden. Hier besteht allerdings eine Koelution mit CFC-112a, so daß eine Überlagerung der beiden Signale nicht ausgeschlossen werden kann. Über die globale Verteilung von CFC-112a ist jedoch wenig bekannt: bislang wurden keine Daten für die marine Troposphäre veröffentlicht, auf der DB624-Phase war es nur in sehr wenigen Fällen oberhalb der Nachweisgrenze zu finden. Aus diesem Grund wird hier davon ausgegangen, daß auch auf der Vocol-Phase die gesamte Signalfläche dem Trichloracetonitril zuzuschreiben ist. Die Ergebnisse der einzelnen Luftprobenserien:

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,9 – 1,4 pptv, Mittelwert 1,1 pptv, Median 1,1 pptv

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 2,6 pptv, Mittelwert 0,2 pptv, Median < NWG pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,005 – 0,5 pptv, Mittelwert 0,4 pptv, Median 0,4 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,3 – 1,3 pptv, Mittelwert 0,8 pptv, Median 0,8 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,1 – 5,50pptv, Mittelwert 1,0 pptv, Median 0,5 pptv

Bis auf Einzelfälle sprechen die Resultate für ein gleichmäßiges globales Niveau von Trichloracetonitril zwischen 0,5 und 1 pptv. Dies ist höher als die gemessenen Gehalte von Chlor- und Dichloracetonitril und erscheint damit unplausibel. Wie bereits oben erwähnt kann ein Fremdanteil am Signal nicht ausgeschlossen werden, die quantitativen Daten für Trichloracetonitril sind daher mit Vorsicht zu betrachten.

12.10.6. Ergebnisse Bromacetonitril

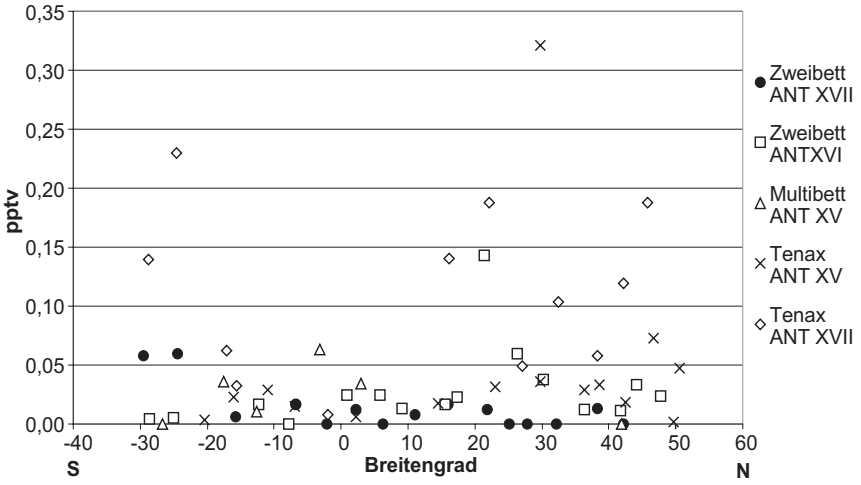


Abbildung 12.145.: Nord-Süd-Verlauf von Bromacetonitril in Luft des Atlantik

Bromacetonitril eluiert auf der Vocol-Phase dicht hinter Tetrachlorethen. Die Nähe zu diesem sehr intensiven Signal stört in einigen Fällen die eindeutige Integration der Peakfläche. Auf der DB624-Phase koeluiert Bromacetonitril mit 2C4-Nitrat und 2M1C3-Nitrat. Massenspektrometrische Untersuchungen ergeben einen verhältnismäßigen Anteil an der Peakfläche von Bromacetonitril : 2M1C3-Nitrat : 1C4-Nitrat von 4:4:1.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,01 – 0,06 pptv, zuwenig gültige Werte für Statistik
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 0,32 pptv, Mittelwert 0,05 pptv, Median 0,03 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
< NWG – 0,14 pptv, Mittelwert 0,03 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
< NWG – 0,06 pptv, Mittelwert 0,02 pptv, Median 0,01 pptv

ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,01 – 0,63 pptv, Mittelwert 0,15 pptv, Median 0,12 pptv

Wie aus Abbildung 12.145 hervorgeht, decken sich die DB624-Resultate trotz der Abschätzung recht gut mit den Vocol-Werten. Allein die Serie ANT XVII Tenax weicht im Trend nach oben ab, findet aber auch punktuelle Übereinstimmung mit einzelnen Messungen aus anderen Serien. Es kann festgehalten werden, daß Bromacetonitril zu den omnipräsenten Verbindungen in der marinen Troposphäre gehört. Die gefundenen Konzentrationen bewegen sich weitgehend im hundertstel pptv-Bereich und damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Werte für Chlor- und Dichloracetonitril.

12.10.7. Ergebnisse Chloracetaldehyd

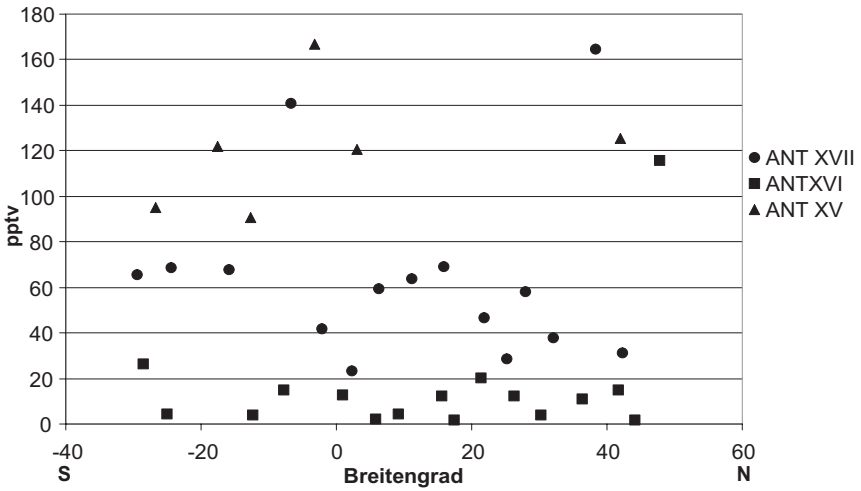


Abbildung 12.146.: Nord-Süd-Verlauf von Chloracetaldehyd in Luft des Atlantik

Chloracetaldehyd konnte auf allen Kapillaren zugeordnet werden. Die Auswertung der Luftproben ergab:

ANT XV C-Proben (Vocol):
90 – 166 pptv, Mittelwert 120 pptv, Median 121 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
1,7 – 116 pptv, Mittelwert 16,5 pptv, Median 11,6 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
23,3 – 165 pptv, Mittelwert 64,5 pptv, Median 59,3 pptv

Es fällt eine starke Diskrepanz zwischen den Meßreihen auf, insbesondere die auf der DB624-Phase entwickelten Proben zeigen geringere Gehalte als die der anderen Serien. Eine mögliche Erklärung wäre eine unbekannte Koelution auf der Vocol-Phase. Die MS-Untersuchungen ergaben keinerlei Hinweis auf eine konkurrierende bromierte oder iodierte Verbindung an dieser Stelle.

Vergleichbare Messungen von Chloracetaldehyd in der marinen Troposphäre sind bislang nicht veröffentlicht worden, so daß keine anderen Erkenntnisse über das Niveau dieser Substanz vorliegen. Wenn die Serie ANT XVI als untere Grenze in Betracht gezogen wird, so kann davon ausgegangen werden, daß der mittlere troposphärische Gehalt mindestens 10 pptv beträgt.

Chloracetaldehyd ist als Produkt aus der Chlorierung von Wasser bekannt und wird wahrscheinlich auch bei der Biochlorierung freigesetzt. Aber auch photochemische Quellen existieren für Chloracetaldehyd, z.B. der Abbau von 1,2-Dichlorethan. Für den Abbau durch Hydroxylradikale ist Chloracetaldehyd selbst ebenfalls empfindlich. Damit ist der troposphärische Gehalt dieser Verbindung von zahlreichen örtlichen Faktoren wie der OH-Radikal-Konzentration, der Anwesenheit von Vorläuferstoffen oder der Nähe möglicher biogener Quellen abhängig. Ein eindeutig zu interpretierendes Muster ist kaum zu erwarten. Dies wird durch die experimentellen Resultate bestätigt, wie Abbildung 12.146 zeigt.

12.10.8. Ergebnisse Chloraceton

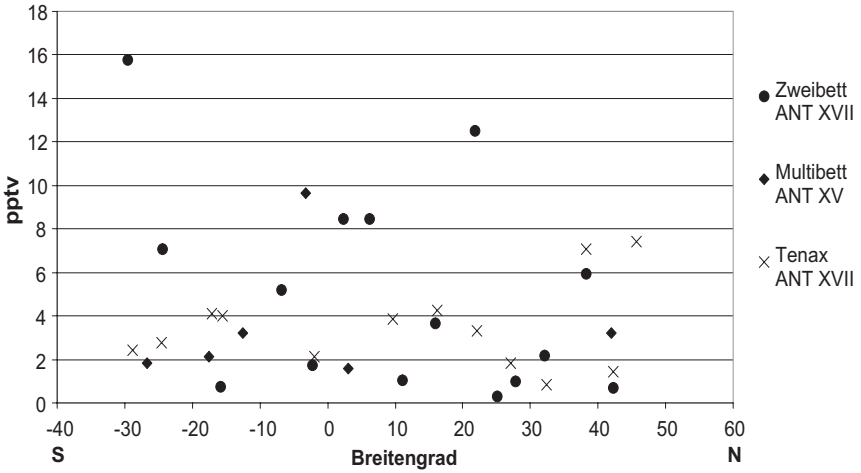


Abbildung 12.147.: Nord-Süd-Verlauf von Chloraceton in Luft des Atlantik

Die Zuordnung von Chloraceton zu einem Signal auf der Vocol-Phase wird unterstützt durch MS-Daten, die vor allem für marine Proben eine chlorierte Verbindung zur betreffenden Retentionszeit anzeigen. Auf der DB624-Phase koeluiert Chloraceton mit Bromdichlormethan und kann nicht ausgewertet werden.

ANT XV C-Proben (Vocol):
1,6 – 9,6 pptv, Mittelwert 3,6 pptv, Median 2,7 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,3 – 15,8 pptv, Mittelwert 5,0 pptv, Median 3,7 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,9 – 7,4 pptv, Mittelwert 3,5 pptv, Median 3,3 pptv

Die Vocol-Serien sind sich im Mittel recht einig über die globale Verteilung von Chloraceton, die sich bei Werten um 3 pptv einpendelt. Höhere Werte kommen gehäuft in Äquatornähe vor. Es sind keine Vergleichsdaten zu Chloraceton bekannt, verschiedene Untersuchungen in Luft über den

tropischen Meeren lassen aber vermuten, daß die Anzahl oxygenierter organischer Verbindungen weit über das bekannte Maß hinausgeht [Crutzen 2000, Singh et al. 2001].

Zu den besonders häufigen Verbindungen dieser Substanzklasse zählt Aceton, das ubiquitär in der Troposphäre mit Gehalten von 200 pptv in der SH bis 500 pptv in der NH vorkommt und als Vorläufer für halogenierte Acetone dienen kann. Aceton ist vermutlich zum größten Teil biogen, wobei es zur Hälfte aus dem Abbau kurzkettiger Kohlenwasserstoffe entsteht und zu einem Fünftel direkt emittiert wird [Singh et al. 1994]. Untersuchungen der marinen Mikroschicht konnten zeigen, daß diese reich an Aceton und Acetaldehyd ist [Zhou und Mopper 1997]. Marine Bakterien sind isoliert worden, die Aceton produzieren [Nemecek-Marshall 1995, Zhou und Mopper 1997]. Der Versuch der Modellierung einer globalen Massenbilanz wurde von Jacob et al. unternommen [Jacob et al. 2002].

Das Vorhandensein größerer Mengen von Aceton in der Troposphäre läßt die gefundenen Gehalte für halogenierte Acetone plausibel erscheinen. Ob der Halogenierungsschritt ebenfalls biogen ist oder atmosphärische Ursachen hat, bleibt offen. Die Emission halogenierter Acetone aus der enzymatischen Halogenierung mit Aceton wurde gezeigt [Walter und Ballschmiter 1992, Urhahn und Ballschmiter 1998].

12.10.9. Ergebnisse 1,1-Dichloraceton

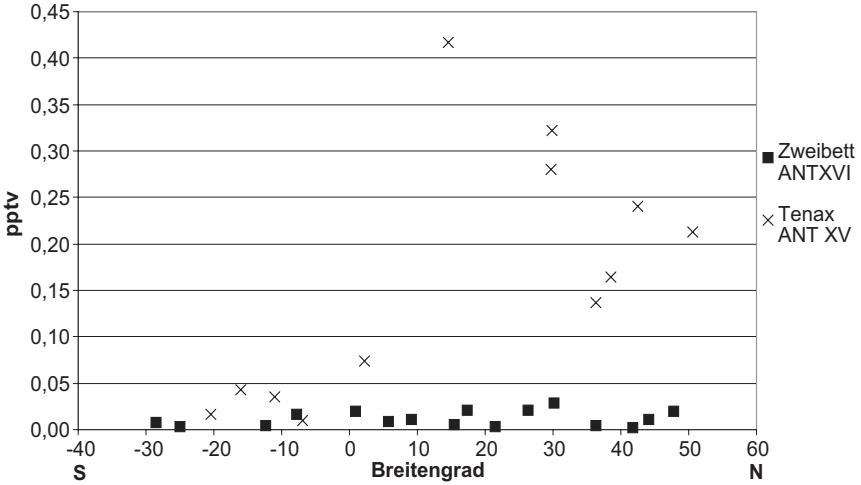


Abbildung 12.148.: Nord-Süd-Verlauf von 1,1-Dichloraceton in Luft des Atlantik

Wie bereits unter cis-1,3-Dichlorpropen erläutert wurde, ist 1,1-Dichloraceton in einer größeren Gruppe von Koeluten enthalten und kann auf der Vocol-Phase nicht ausgewertet werden. Auf der DB624 ist die Zuordnung eindeutig und wird durch MS-Ergebnisse unterstrichen.

ANT XV Tenax-Proben (DB624):
0,01 – 1,13 pptv, Mittelwert 0,24 pptv, Median 0,16 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,002 – 0,03 pptv, Mittelwert 0,01 pptv, Median 0,01 pptv

Die Resultate bewegen sich im mittleren bis unteren ppqv-Bereich und betragen weit weniger als die gemessenen Werte für Chloraceton. Für die SH stimmen die beiden Serien gut überein, für die NH hingegen zeigt die Tenax-Serie weit höhere Werte. Hier könnte Saisonalität eine Rolle spielen: chlorierte Acetone entstehen bei der Biohalogenierung, die im Sommer aufgenommene Tenax-Serie könnte somit an dieser Stelle erhöhte Algenaktivität widerspiegeln. Dies ist durch weitere Messungen zu belegen.

12.10.10. Ergebnisse Bromaceton

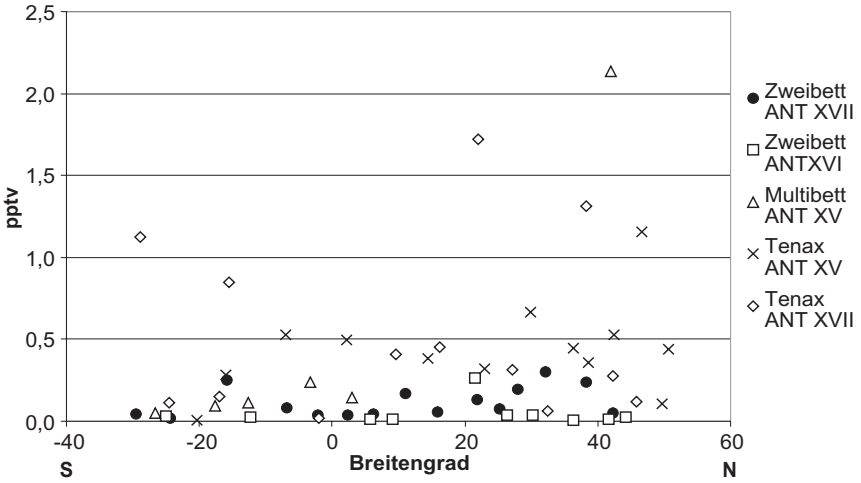


Abbildung 12.149.: Nord-Süd-Verlauf von Bromaceton in Luft des Atlantik

Bromaceton eluiert auf beiden verwendeten chromatographischen Phasen ohne bekannte Koelution. Die Quantifizierung ist abgeschätzt, als Orientierung dient der ECD-Response von Bromacetonitril.

ANT XV C-Proben (Vocol):
0,05 – 2,14 pptv, Mittelwert 0,46 pptv, Median 0,13 pptv
ANT XV Tenax-Proben (DB624):
< NWG – 1,15 pptv, Mittelwert 0,44 pptv, Median 0,44 pptv
ANT XVI C-Proben (DB624):
0,01 – 0,27 pptv, Mittelwert 0,05 pptv, Median 0,02 pptv
ANT XVII C-Proben (Vocol):
0,02 – 0,30 pptv, Mittelwert 0,12 pptv, Median 0,08 pptv
ANT XVII Tenax-Proben mittleres Volumen (Vocol):
0,02 – 1,72 pptv, Mittelwert 0,53 pptv, Median 0,31 pptv

Wenn die abgeschätzte Quantifizierung zutrifft, bewegt sich der

Bromaceton-Gehalt der marinen Troposphäre meist unterhalb von 1 pptv und beträgt etwa ein Zehntel des in dieser Arbeit gemessenen Niveaus für Chloraceton. Die Meßwerte häufen sich größtenteils zwischen 0,1 und 0,5 pptv ohne klar erkennbaren Trend. In der Nordhemisphäre ist die Streuung der Meßwerte breiter, was auf die Nähe von Quellen hinweist.

12.10.11. Ergebnisse Schwefelkohlenstoff

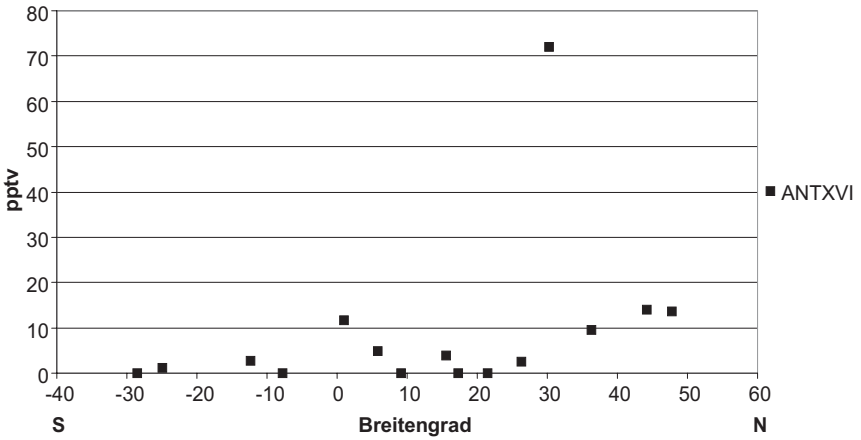


Abbildung 12.150.: Nord-Süd-Verlauf von CS_2 in Luft des Atlantik

CS_2 koeluiert auf der Vocol-Phase mit Dichlormethan. Es ist kein sicherer Faktor bestimmbar, der eine Abschätzung des Schwefelkohlenstoff-Anteils am CH_2Cl_2-Signal zuließe. Auf der DB624-Phase wurde Schwefelkohlenstoff störungsfrei zugeordnet. Der Massenscan einer an der Universität Ulm gewonnenen Luftprobe am NCI-MS zeigte, daß an dieser Stelle tatsächlich Schwefelkohlenstoff eluiert – ebenso die EI-MS Messung einer marinen Luftprobe auf der Massenspur 32. Um eine quantitative Aussage zu erlangen, wurde der Response am ECD auf Basis der Signalstärke einer Headspace-Injektion von Reinsubstanz geschätzt, da keine Kalibriergerade für CS_2 ermittelt wurde. Damit ergibt sich folgende geschätzte quantitative Aussage:

N = 15; < NWG – 72,0 pptv, Mittelwert 9,07 pptv, Median 2,80 pptv

Einige Messungen von Schwefelkohlenstoff in Luft wurden von Kim und Andreae veröffentlicht [Kim und Andreae 1992]. Im Nordwest-Atlantik fanden sie 1986 zwischen 4 und 15 pptv mit Mittelwerten um 10 pptv. Das ist nur wenig mehr als die abgeschätzten Daten aus dieser Arbeit.

Der in Abbildung 12.150 dargestellte globale Verlauf von Schwefelkohlenstoff läßt abgesehen von einem höheren Meßwert bei 30°N einen gleichmä-

ßigen und niedrigen Verlauf erkennen. Erhöhte Werte treten vornehmlich nördlich des Nord-Ost-Passats bei 35-50°N auf und lassen auf einen weitgehend anthropogenen Hintergrund schließen. Kontinentale Reinluft hat einen Gehalt von 10-50 ppt, mit Gehalten von 100-500 pptv in belasteten Luftmassen. Wie in Abschnitt 3.8.5 erläutert wurde, gibt es Hinweise für eine marine, biologische Quelle für CS_2 und in den Algenuntersuchungen, die in Kapitel 10 dargestellt sind, wurde vermutlich eine größere Menge dieser Substanz freigesetzt.

12.11. Weitere Resultate

12.11.1. Luftproben

gefunden mit eindeutiger Zuordnung:

- Halothan
- Dichloracetaldehyd
- trans-1,2-Dibromethen
- 2M3C4-Nitrat
- 3C5-Nitrat
- 2C5-Nitrat
- 2,2M3C4-Nitrat
- 2M1C4-Nitrat
- 2M4C4-Nitrat
- 1,3-Bromchlorpropan
- 2M4C5-Nitrat
- 2M3C5-Nitrat
- 1C5-Nitrat
- 1OH2C3-Nitrat
- 3C6-Nitrat
- 2OH1C3-Nitrat
- 1,3-Dibromaceton
- 2C6-Nitrat
- 1,3-Dibrompropan
- 1C6-Nitrat
- 4C7-Nitrat
- 1-Iodhexan
- 4M3C7-Nitrat

gefunden mit sicherer Zuordnung:

- 1-Brompropan
- Schwefelhexafluorid
- trans-1,2-Dichlorethen
- 1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan (CFC-112a)
- 1,1-Dichlorpropan
- 1,1-Dibromethan
- 1-Brompentan
- Bromiodmethan
- Dibromacetaldehyd
- Bromchloracetonitril
- 1,1,1-Trichloraceton
- 1,1,2-Trichlorpropan
- Bromnitromethan
- 1,1-Diiodethan
- 1,2-Dibrompropan
- Dibromdichlormethan
- 1-Iod-2-methylbutan
- 2,2-Bromnitropropan
- 1,3-Dichloraceton
- 1-Iodpentan
- 1-Bromhexan
- 2,2M4C4-Nitrat
- 3M2C5-Nitrat
- 1,1,2,2-Tetrachlorethan
- 1,2,3-Trichlorpropan
- 2M1C5-Nitrat
- Dibromacetonitril
- Diiodmethan
- 2M5C5-Nitrat
- 3M1C5-Nitrat
- 3M2C6-Nitrat
- Pentachlorethan
- 1,3-Bromchloraceton
- 2M5C6-Nitrat
- 1,1,2,2-Tetrabromethan
- 1,3-Dichlorbenzol
- 3C7-Nitrat
- 1,4-Dichlorbenzol
- 1,1-Dibromaceton
- 1OH3C4-Nitrat
- 2OH3C5-Nitrat
- 2OH3C4-Nitrat
- 1,2-Diiodethan
- 1,2,4-Trichlorbutan
- Hexachlorethan
- 1,3-Bromchlorbenzol

- 1,4-Bromchlorbenzol
- 1,4-Dibrompentan
- 5C9-Nitrat
- 4C9-Nitrat
- 1C8-Nitrat
- 3C9-Nitrat
- 1,4-Dibrombenzol
- 1,2,3-Trichlorbenzol
- 1C9-Nitrat

gefunden mit unsicherer Zuordnung:

- 2-Brom-1,1-difluorethan
- Allylbromid
- Bromacetaldehyd
- tert. Butyliodid
- 1,1-Dichlorpropen
- Chloral
- 1,2-Dichlorisobutan
- 2-Chlorethanol
- 2-Bromethanol
- trans-1,3-Dichlorpropen
- 1,1,2-Trichlorethan
- Trichlornitromethan
- 1,2-Dichlorpropen
- 3-Brom-2-butanon
- 2,2-Dimethyliodpropan
- 1,3-Dichlorbutan
- 2-Iod-3-methylbutan
- 3-Iodpentan
- 2-Iodethanol
- 1,4-Dichlorbutan
- 2,3-Dibrombutan
- 1,1,1,2-Tetrachlorpropan
- 1,2,3-Trichlorpropen
- 1,1,2-Trichlorbutan
- Tetraiodmethan
- Brombenzol
- Iodacetonitril
- Dibromchloracetaldehyd
- 1,2-Dibrom-1-chlorethan
- 1-Brom-2-butanon
- Dibromnitromethan
- 1,1,3-Trichloraceton
- 1,2C3-Dinitrat
- Bromcyclohexan
- Tribromchlormethan
- 1-Chlor-3-iodpropan
- 2C7-Nitrat
- 2OH4C4-Nitrat
- Tribromacetaldehyd
- 1,2C2-Dinitrat
- 1,2-Dichlorbenzol
- 1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan
- 1,1,3,3-Tetrachloraceton
- Dibromiodmethan
- Iodbenzol
- 1C7-Nitrat
- 1,4-Dibrombutan
- Tetrabrommethan
- 2,4-Dichlortoluol
- 2,5-Dichlortoluol
- 2,3-Dibrompropanol
- 1,3,5-Trichlorbenzol
- 3,4-Dichlortoluol
- 2,3-Dichlortoluol
- 1,1,3-Tribromaceton
- Tetraiodethen
- Benzylnitrat
- Bromdiiodmethan
- 1,6-Dibromhexan
- 1,4-Diiodbutan
- Triiodmethan

nicht gefunden:

- 1,1-Dichlorethen
- 3-Chlor-2-methylprop(1)en
- 1-Chlorbutan
- 4-Brombuten
- Bromchloracetaldheyd
- 1,2-Dichlorprop(1)en
- 2,4-Dichlorbut(1)en
- 1,3-Dichlorpropan
- 1,1,1,2-Tetrachlorethan
- 1,2,3-Trichlorisobutan
- 1,4-Dibrombut(2)en

13. Analyse der Substanzmuster

13.1. Diskussion bilateraler Stoffverhältnisse und Summenparameter

13.1.1. Luftalterung

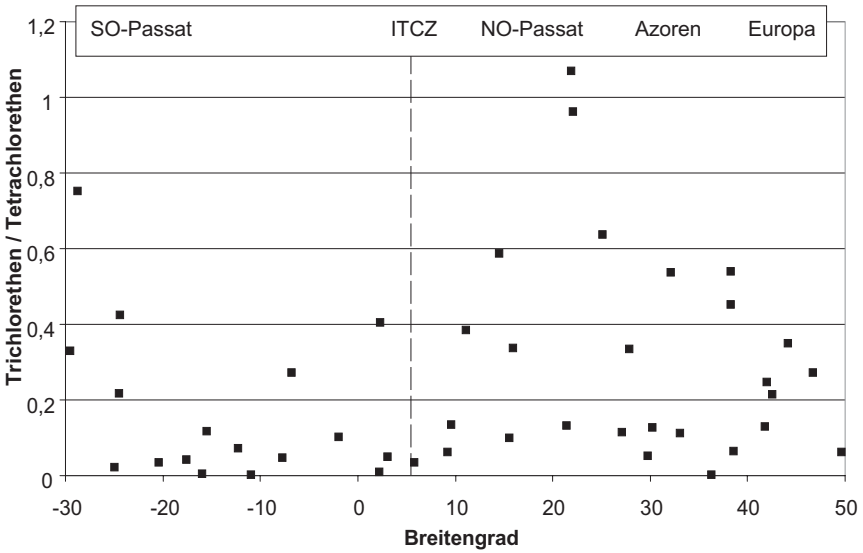


Abbildung 13.1.: Verhältnis Trichlorethen zu Tetrachlorethen

Das Verhältnis von Trichlorethen zu Tetrachlorethen kann unter der Voraussetzung, daß beide aus der gleichen Quelle stammen, als Maßstab für die Alterung von Luftmassen dienen: mit der Entfernung von der anthropogenen Quelle nimmt der Gehalt des leichter abbaubaren Trichlorethen

schneller ab (zum Vergleich siehe auch Tabelle der atmosphärischen Lebensdauer aus S. 15). Aus Produktionsdaten von 1992 ermittelten Quack et al. für quellennahe Luft ein Verhältnis von 0,7, für arktische Luft berichten sie von Werten kleiner 0,01 [Quack und Suess 1999]. In Abbildung 13.1 ist das Verhältnis von Trichlorethen zu Tetrachlorethen über den Breitengrad aufgetragen. Im Süd-Ost-Passat liegt das Verhältnis bei niedrigen Beträgen: die Luftmassen hier stammen aus dem südlichen Atlantik, in dem es keine bekannten Quellen für Tetrachlorethen und Trichlorethen gibt. Einige Proben im Süden erreichen auch ausgesprochen hohe Werte, die an das Verhältnis für frische Emissionen herankommen. Hier ist der Einfluß der Kapregion zu bemerken. Im Nord-Ost-Passat wird das Verhältnis im Mittel höher durch den Einfluß europäischer Quellen. Besonders hoch sind die gemessenen Verhältnisse für die Mission ANT XVII. Hier ist das Verhältnis der beiden Verbindungen in einzelnen Messungen sogar höher als 0,7. Der Grund für das relativ zu den beiden anderen Serien verschobene Verhältnis sind höhere Messwerte für Trichlorethen - die Gehalte von Tetrachlorethen dagegen sind in allen Serien vergleichbar. Die Ursache der höheren Messwerte für Trichlorethen könnte eine Quelle für diese Verbindung in der Region der westafrikanischen Küste sein; es ist jedoch unklar, warum dies nur in den ANT XVII-Serien deutlich zu sehen ist.

Fischer verwendete das Verhältnis von leicht abbaubaren, anthropogenen Alkylnitraten zu Tetrachlorethen für die Alterscharakterisierung von Luftmassen [Fischer 1999]. In Abbildung 13.2 ist das Verhältnis von 1C3- und von 2C4-Nitrat zu Tetrachlorethen über den Breitengrad aufgetragen - diese Verbindungen wurden ausgewählt, da sie nicht wie 1C4- und 2C3-Nitrat teilweise von Koelutionen belastet sind. Es ist in der Grafik deutlich zu erkennen, das frische anthropogene Einträge in der Kapregion und nördlich des 40. Breitengrades im Norden erfolgen. Zwischen 35° und 45° nördlicher Breite sollten wegen der Nähe Europas höhere Verhältnisse zu messen sein, es häufen sich aber geringe Werte. Dies ist auf den Einfluß des Westwindgürtels zurückzuführen, der "ältere" Luftmassen aus dem nördlichen Atlantik herantransportiert.

Wie verhalten sich die Indikatoren Alkylnitrate vs. Tetrachlorethen und Trichlorethen vs. Tetrachlorethen zueinander? Abbildung 13.3 versucht hierzu einen Vergleich. Es ist eine positive lineare Korrelation in den Da-

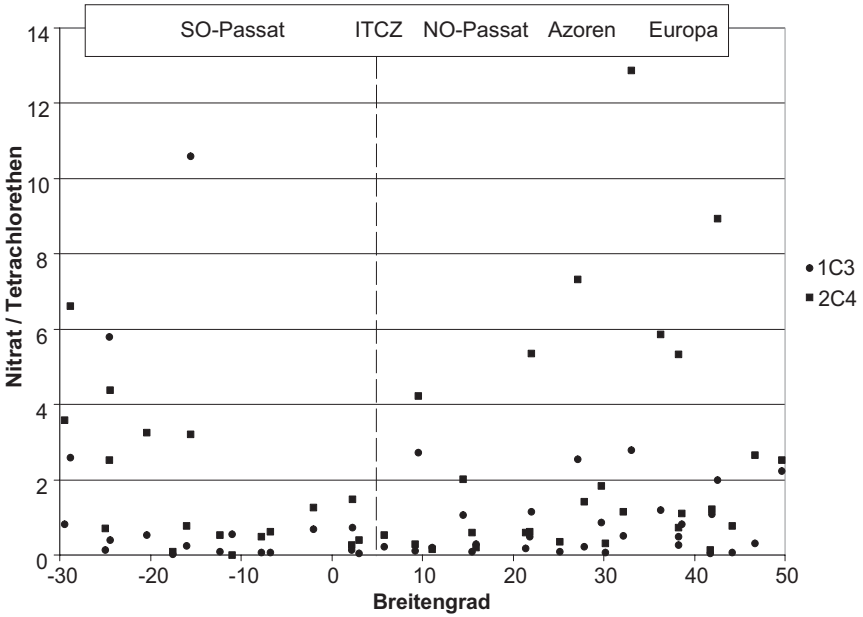


Abbildung 13.2.: Verhältnis Alkylnitrate (1C3, 2C4) zu Tetrachlorethen

ten zu erkennen, was weitgehend darauf zurückgeht, daß beide Parameter in Luftmassen des Süd-Ostpassats und aus der Sahara kleine Beträge annehmen. In anderen Regionen divergieren die Werte, was sowohl unterschiedliche Quelleinflüße – Alkylnitrate als Produkte des Photosmog, chlorierte Lösungsmittel als Produkte der Industrie – als auch unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften widerspiegelt: die atmosphärische Lebensdauer von 1C3-Nitrat liegt im Bereich von 20 Tagen, die von Trichlorethen im Bereich von 5 Tagen, der Trichlorethen-Gehalt nimmt demnach mit der Entfernung von der Quelle schneller ab.

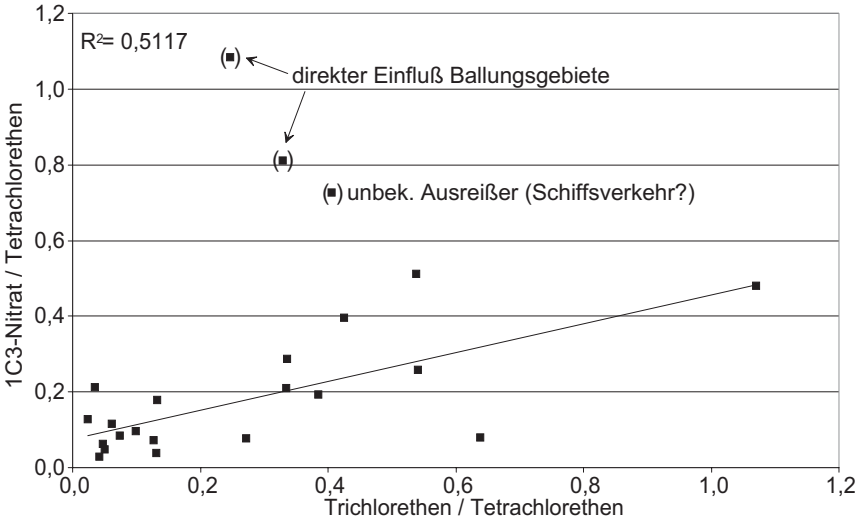


Abbildung 13.3.: Verhältnis 1C3-Alkylnitrat zu Tetrachlorethen gegenüber dem Verhältnis von Trichlorethen zu Tetrachlorethen

13.1.2. Korrelation von Polyhalomethanen

Eine positive Korrelation von Dibrommethan und Tribrommethan ist schon von mehreren Arbeitsgruppen festgestellt worden und wird auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt, wie in Abbildung 13.4 zu sehen ist. Die Korrelation ist nicht sehr hoch, die Datenpunkte fächern auseinander. Hierfür kann es – neben experimentellen Gründen – verschiedene Ursachen geben:

- Tribrommethan hat eine stärkere Affinität zu den Adsorbentien als Dibrommethan und wird in der Desorption stärker retardiert. Es desorbiert erst bei höheren Temperaturen, bei denen eine stärkere Tendenz zur Zersetzung besteht. Daraus können Datenpunkte unterhalb der Trendlinie entstehen.

- Auf der Vocol-Kapillare koeluiert Dibrommethan mit n-Iodpropan.

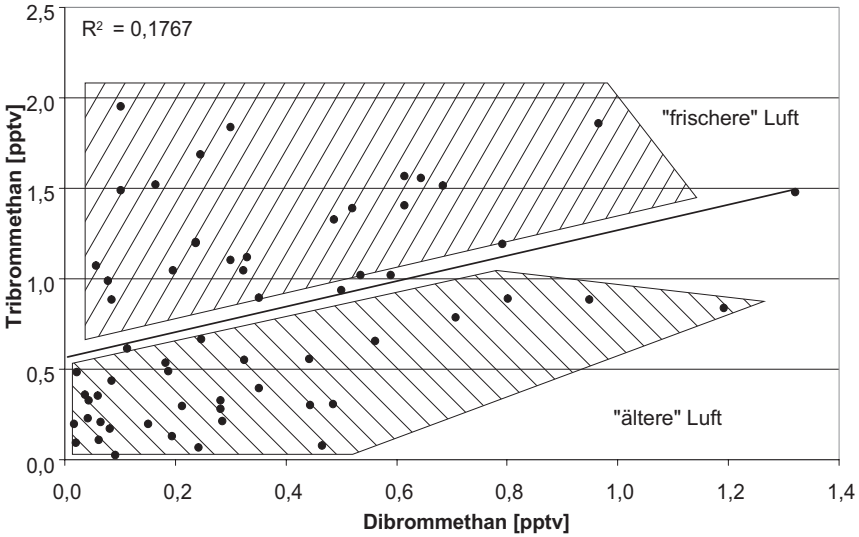


Abbildung 13.4.: Korrelation Dibrommethan und Tribrommethan

Es wurde zwar festgestellt, daß Dibrommethan die dominantere Substanz ist, dies muß aber nicht für jeden Datenpunkt der Fall sein: Überschätzungen der Gehalte von Dibrommethan sind möglich.

- Variation der Quellen: Es ist nicht bekannt, wie stark die Quellen von Dibrommethan und Tribrommethan gekoppelt sind. Beide können durch die Reaktion mit Haloperoxidasen gebildet werden, wobei Bromoform das bevorzugte Produkt ist. Organismen können Wege entwickelt haben, das Gleichgewicht zugunsten von Dibrommethan zu verschieben. Anderseits ist es möglich und eine häufig geäußerte Vermutung, daß Dibrommethan ein Folgeprodukt ist und erst später aus biogenem Tribrommethan entsteht. In diesem Fall würden nicht nur die Quellstärke von Tribrommethan, sondern auch die Geschwindigkeit der Weiterreaktion zu Dibromethan und damit eine Vielfalt weiterer Umgebungsparameter in den Quellterm von Dibrommethan eingehen, was ein Verwischen der Korrelation erklärt.

- Variation der Senken: Tribrommethan ist instabiler als Dibrommethan gegenüber Abbaureaktionen. In weiterer Entfernung von Quellen wird es deshalb zu einem Anstieg von Dibrommethan relativ zu Bromoform kommen.

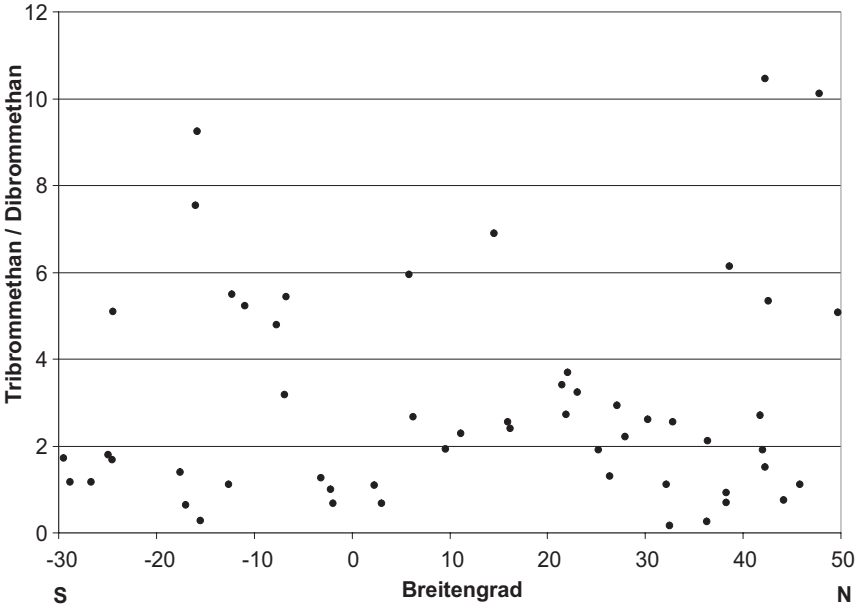


Abbildung 13.5.: Verhältnis Dibrommethan zu Tribrommethan über den Breitengrad

Die letzten beiden Punkte sollen näher untersucht werden, indem das Verhältnis der atmosphärischen Gehalte gegenüber dem Breitengrad aufgetragen wird (Abbildung 13.5). Tatsächlich ist ein Nord-Süd-Verlauf erkennbar, der an den generellen Verlauf für biogene Verbindungen im Atlantik erinnert (zu sehen beispielsweise bei Bromform selbst in Abbildung 12.105 auf S. 400, aber z.B. auch bei Chloroform in Abbildung 12.63 auf S. 330). Quellen für bromierte Methane sind demnach vor der Küste Westafrikas

sowie auf Höhe der Azoren zu finden. Punktuell gibt es einige Datenpunkte mit Verhältnissen zugunsten von Bromoform im Süd-Ost-Passat. Dabei kann es sich um Luftmassen aus dem südwestafrikanischen Auftriebsgebiet vor Namibia handeln. Wie schon in Kapitel 3.5.2 erwähnt, ist das Verhältnis von Tribrommethan zu Dibrommethan von Class et al. [Class et al. 1986, Class und Ballschmiter 1988] zur Bestimmung der Luftalterung in Bezug auf biogene Quellen verwendet worden. Die hier gefundenen Verhältnisse entsprechen den von den Autoren gefundenen Werten mit Datenpunkten von 1-2 für quellferne Luftpakete und Werten von 4 und höher für quellnahe Luftmassen.

In Abbildung 13.6 ist die Korrelation von Dichlormethan und Trichlor-

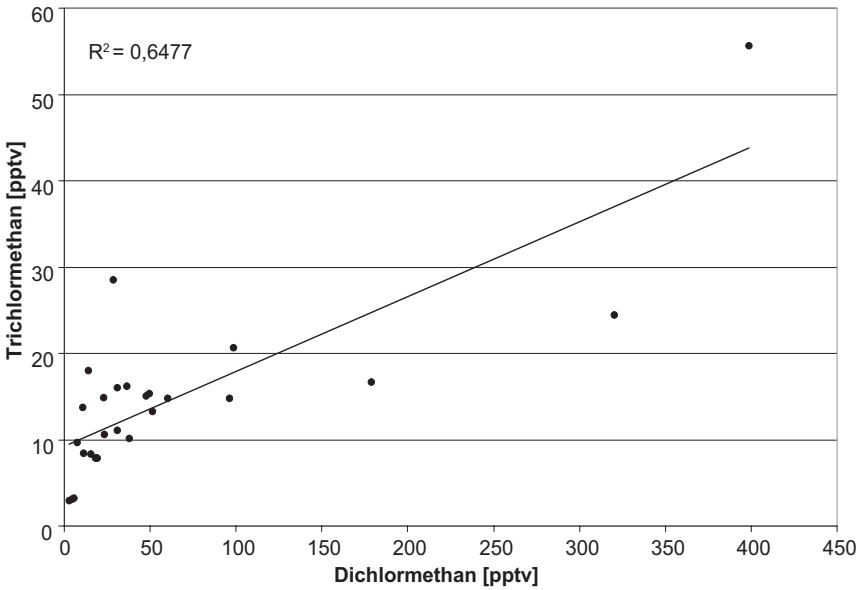


Abbildung 13.6.: Korrelation Dichlormethan zu Trichlormethan

methan dargestellt, die besser ausfällt als die der bromierten Analogen. Der wahrscheinliche Grund dafür ist, daß Dichlormethan und Trichlor-

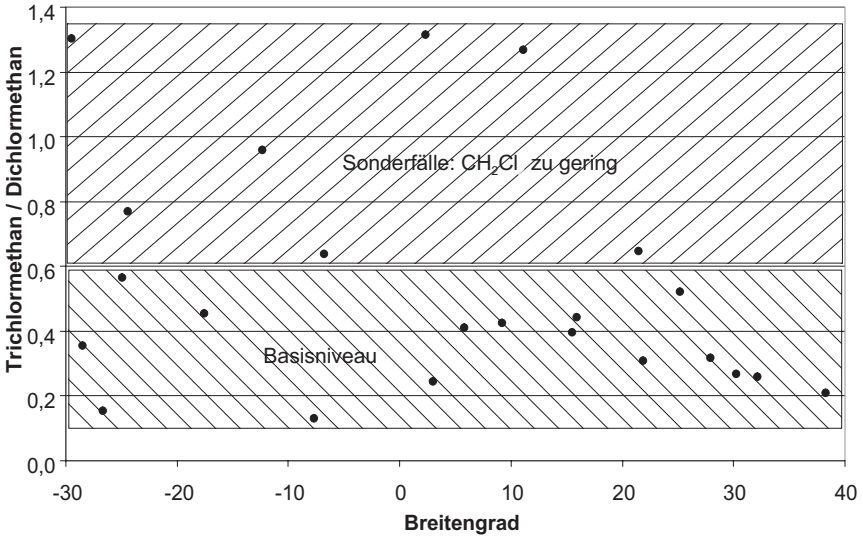


Abbildung 13.7.: Verhältnis Dichlormethan zu Trichlormethan über Breitengrad

methan nicht so stark in ihren Abbaueigenschaften differieren. Dennoch ist ein schneller Abbau von Trichlormethan zu erwarten. Ein Blick auf die Darstellung (13.7) des Verhältnisses der beiden Verbindungen aufgetragen über den Breitengrad enthüllt, daß dieses nicht ohne weiteres herangezogen werden kann, um die Nähe zu gemeinsamen Quellen zu bewerten. Im Gegensatz zu den bromierten Methanen korreliert der Verlauf des Verhältnisses nicht eindeutig mit der Nähe zu biologischen Quellen. Die höchsten Werte werden im Süd-Ost-Passat gefunden, wo es zu besonders niedrigen Meßwerten für Dichlormethan kommt. Dabei könnte es sich um ein technisches Problem handeln, da sich Dichlormethan hier am Rande der Nachweisbarkeit bewegt und die Meßwerte daher an Unsicherheit gewinnen.

Abbildung 13.8 zeigt die Korrelation von Chloroform zu Bromoform: anthropogene Quellen sind für Chloroform bekannt, so daß zu erwarten ist,

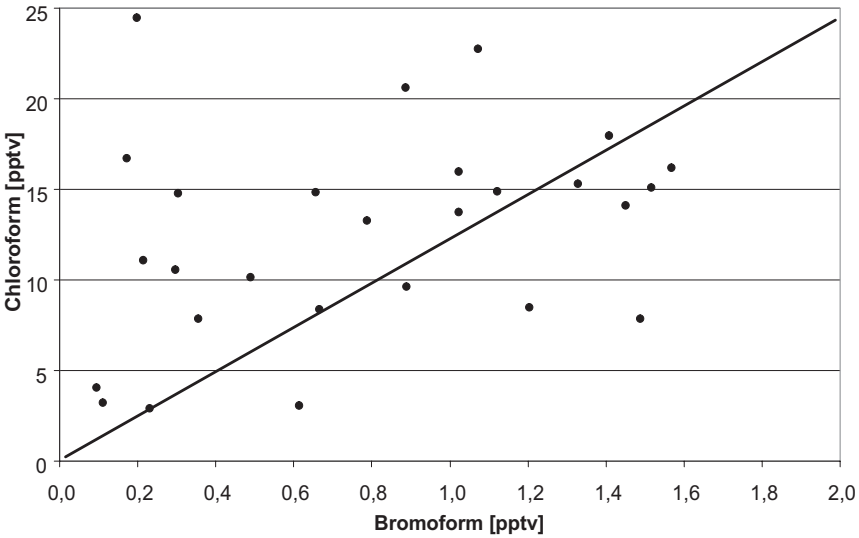


Abbildung 13.8.: Korrelation Tribrommethan zu Trichlormethan

daß keine reine lineare Korrelation auftritt. In der Abbildung ist eine mit der Methode der kleinsten Quadrate modellierte Ursprungsgerade eingezeichnet. Einige Meßpunkte häufen sich links oberhalb dieser Geraden: hier liegen Quellen für Chloroform vor, die unabhängig von denen für Bromoform sind. Nur wenige Punkte liegen unterhalb der Geraden: dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß Quellen für Bromoform auch Quellen für Chloroform sind, der Umkehrschluß gilt – wie bereits gesagt – nicht. Ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von Chloroform und dem von Bromoform in der atlantischen Troposphäre ist also erkennbar, die Korrelation ist aber gering.

13.1.3. Monohalomethane

Für Chlormethan liegen nur wenige gültige Meßpunkte vor. An diesen korreliert der gemessene Gehalt nicht mit C1-Nitrat, Brommethan und Iodmethan. Es gibt ebenso keine Korrelation zwischen Brommethan und Iodmethan. Für alle Monohalomethane wurden zunächst biologische ozeanische Quellen angenommen, für Methylnitrat ist diese Annahme recht neu. In Bezug auf Chlormethan und Brommethan konnte gezeigt werden, daß marine Quellen, wenn sie existieren, nur geringe Bedeutung haben. Größeren Einfluß auf die globale Bilanz dieser beiden Verbindungen haben Biomasseverbrennung und terrestrische Pflanzen neben einer anthropogenen Komponente für Methylbromid aus dem Einsatz als Begasungsmittel. Für Iodmethan wird eine photochemische Reaktion an der Oberfläche der Ozeane als Hauptquelle angenommen. Es ist demnach nicht zu erwarten, daß diese Verbindungen gut miteinander korrelieren. Abbildung 13.9 zeigt die Korrelation zwischen C1-Nitrat und Brommethan. Ein gewisser Zu-

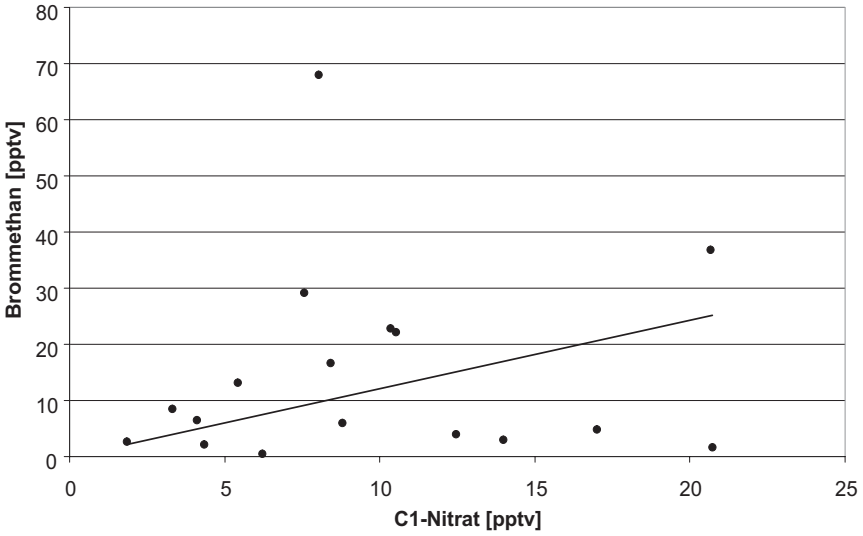


Abbildung 13.9.: Korrelation C1-Nitrat zu Brommethan

sammenhang ist erkennbar, wenngleich die Korrelation schlecht ist. Eine über die Methodik der kleinsten Quadrate angepaßte Ursprungsgerade ist in die Grafik eingezeichnet. Daraus ist ersichtlich, daß es sowohl Quellen für Brommethan gibt, die von C1-Nitrat unabhängig sind, als auch Quellen für C1-Nitrat, bei denen kein Brommethan entsteht. Trotzdem nähern sich viele Meßpunkte der Ursprungsgeraden: hier kann eine Verwandtschaft von Quellen vermutet werden, die sich näher zu untersuchen lohnte. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Korrelation von Methylni-

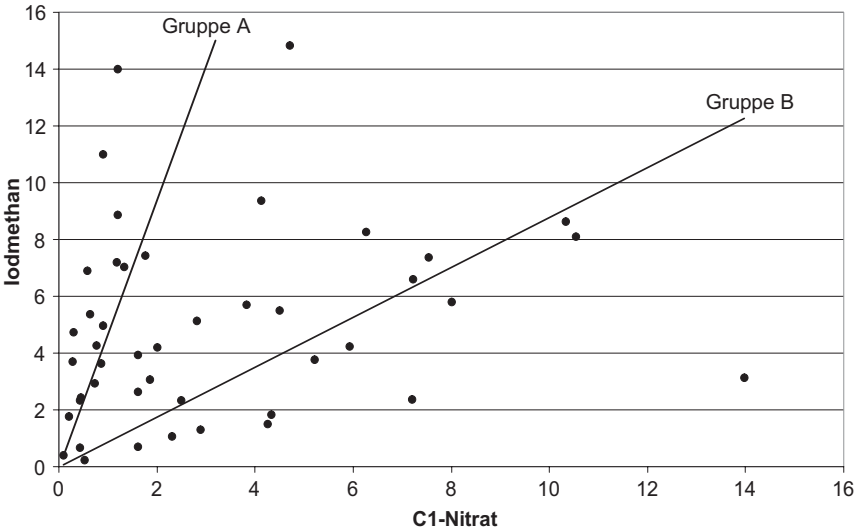


Abbildung 13.10.: Korrelation C1-Nitrat zu Iodmethan

trat mit Iodmethan, für die mehr Meßpunkte vorliegen. Wie Grafik 13.10 zeigt, ist ein Zusammenhang zu erkennen und verdient eine nähere Untersuchung. Die Meßpunkte gruppieren sich um zwei Geraden. Die Datenpunkte der steileren Geraden stammen weitgehend aus der Probenreihe ANT XVI/1 (Dezember 1998, Fahrt von Bremerhaven nach Kapstadt), die der flacheren aus der Reihe ANT XV/5 (Juni 1998, Fahrt von Kapstadt nach Bremerhaven). Die Probenreihe ANT XVII/1 (Dezember 1999,

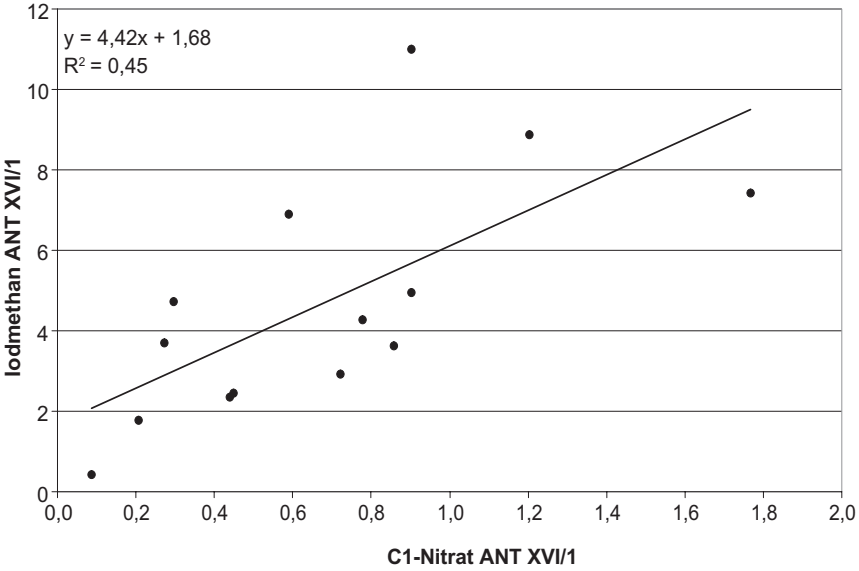


Abbildung 13.11.: Korrelation C1-Nitrat zu Iodmethan, Fahrtabschnitt ANT XVI/1

Fahrt von Bremerhaven nach Kapstadt) verteilt sich auf beide Geraden. Die Abbildung 13.11 gibt die Korrelation der Datenpunkte aus ANT XVI gesondert wieder, in der Abbildung 13.12 sind die Daten aus ANT XV zu sehen. Auf beiden Fahrtabschnitten ergibt sich eine gut erkennbare, positive lineare Korrelation. Das kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß ein direkter chemischer Zusammenhang zwischen den beiden Verbindungen existiert, wie bereits in Kapitel 11 diskutiert wurde. Warum es zu unterschiedlichen Fahrtabschnitten zu verschiedenen steilen Korrelationen kommt, kann mit den vorhandenen Daten nicht beantwortet werden: hierzu sind weitere Meßkampagnen nötig, um beispielsweise zu untersuchen, ob hier ein saisonales Phänomen vorliegt.

Eine weitere Darstellung, das Verhältnis der Verbindungen über den Breitengrad, soll helfen, geographische Zusammenhänge der Korrelation von

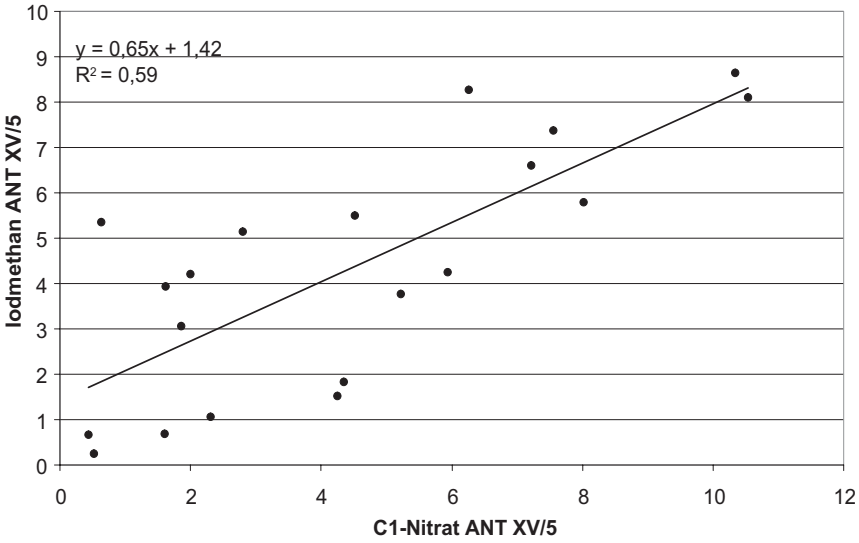


Abbildung 13.12.: Korrelation C1-Nitrat zu Iodmethan, Fahrtabschnitt ANT XV/5

C1-Nitrat und Iodmethan zu diskutieren. Die Darstellung ist in Abbildung 13.13 zu sehen. Überraschend sind die niedrigen Werte in der Region des Süd-Ost-Passats, der Domäne des Iodmethans. In der Nordhemisphäre besteht dagegen eine Neigung zu höheren Verhältnissen. Da hier entsprechend dem auf Seite 415 gezeigten Nord-Süd-Verlauf des Iodmethan eher niedrige Gehalte zu finden sind, muß die Grafik dahingehend interpretiert werden, daß hier relativ starke Senken für C1-Nitrat vorliegen.

Eine Korrelation von Monohalogenmethanen zu Polyhalogenmethanen wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen verneint. Auch die Daten in dieser Arbeit ergeben keine sinnvolle Korrelation zwischen Bromoform und den Monohalogenmethanen. Ein gewisser, wenngleich schwacher Zusammenhang kann aber zwischen C1-Nitrat und Bromoform erkannt werden, wie Abbildung 13.14 zeigt. Es liegen zahlreiche Punkte weit oberhalb und unterhalb der Trendlinie, so daß in diesen Fällen unabhängige Quellen ver-

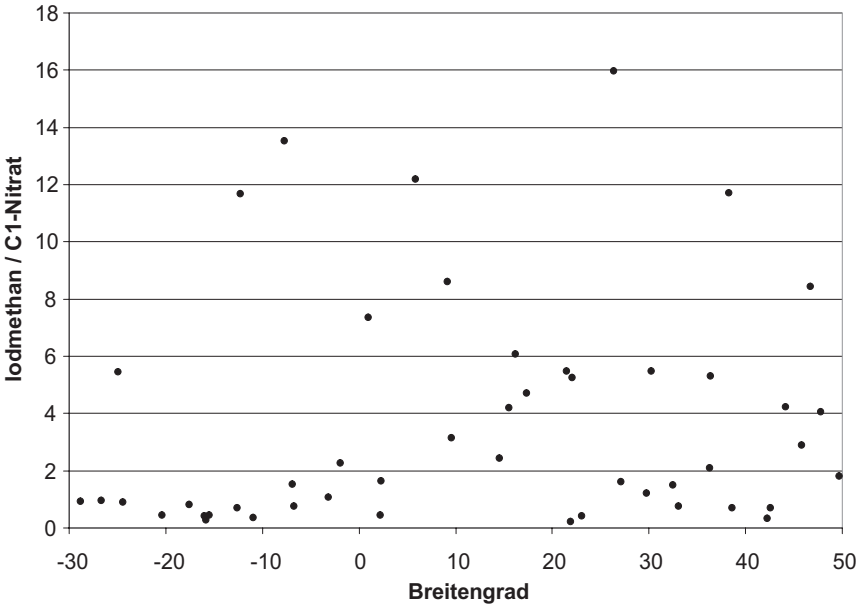


Abbildung 13.13.: Verhältnis C1-Nitrat zu Iodmethan über den Breitengrad

mutet werden müssen. In einigen Fällen liegen vergesellschaftete Quellen nahe beisammen, d.h. Organismen, die Bromoform produzieren, wachsen in der Nähe von oder sind identisch mit Quellen für C1-Nitrat. Ein direkter chemischer Zusammenhang kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

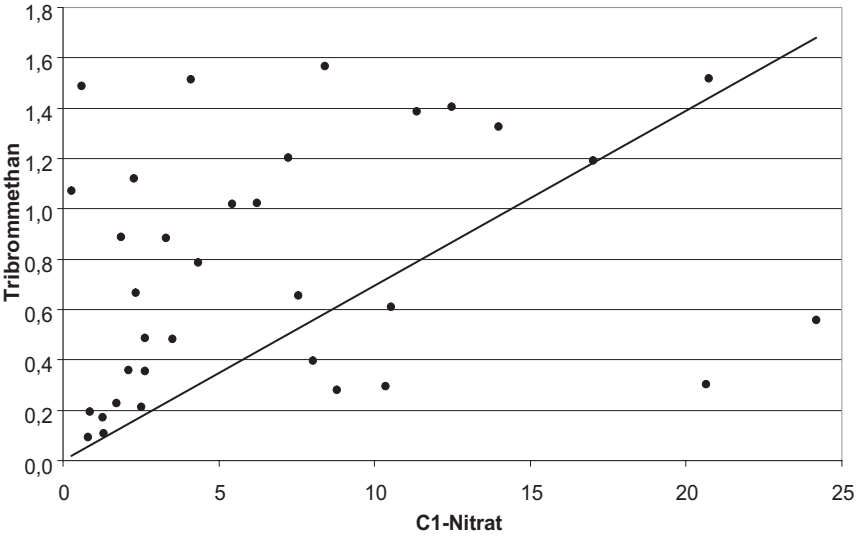


Abbildung 13.14.: Korrelation C1-Nitrat zu Bromoform

13.1.4. Verzweigt versus unverzweigt

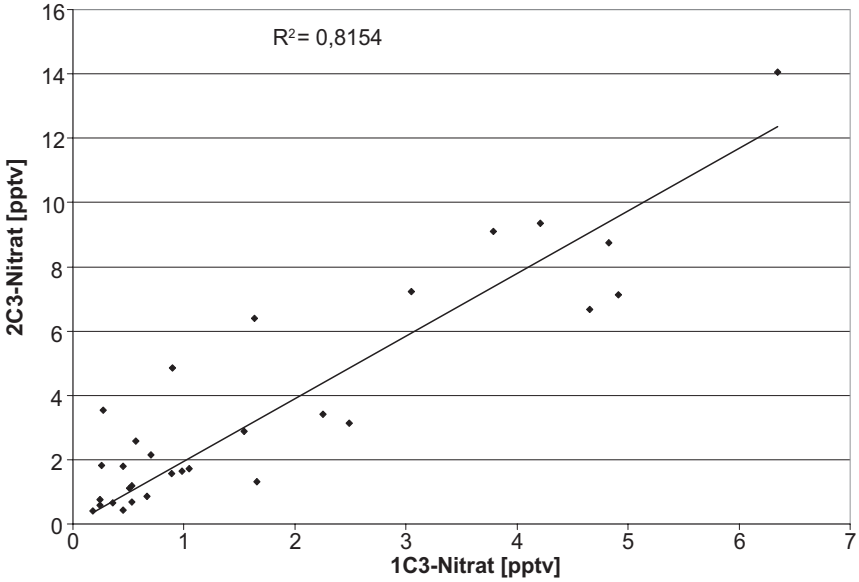


Abbildung 13.15.: Korrelation von 1C3- und 2C3-Nitrat

Sekundäre Alkylnitrate haben grundsätzlich höhere Gehalte als primäre. Der Grund dafür liegt im günstigeren Verzweigungsverhältnis für die verzweigten Verbindungen bei der Bildung im Verlauf der Atmosphärenchemie, wie schon in Kapitel 3.7 erläutert wurde. In Abbildung 13.15 ist der Gehalt von 2C3-Nitrat gegenüber dem von 1C3-Nitrat aufgetragen. Es ergibt sich eine hohe Korrelation, so daß auch die Daten dieser Arbeit bestätigen, daß die beiden Verbindungen aus gleicher Quelle stammen und atmosphärisch das gleiche Schicksal teilen. Das Verhältnis der beiden Verbindungen liegt konstant bei etwa 2:1.

Die Abbildung 13.16 zeigt die Korrelation zwischen 1C4- und 2C4-Nitrat. Sie ist hier nicht so gut wie diejenige für die C3-Homologen, was mit hoher Wahrscheinlichkeit an messtechnischen Problemen in Form von Koelutio-

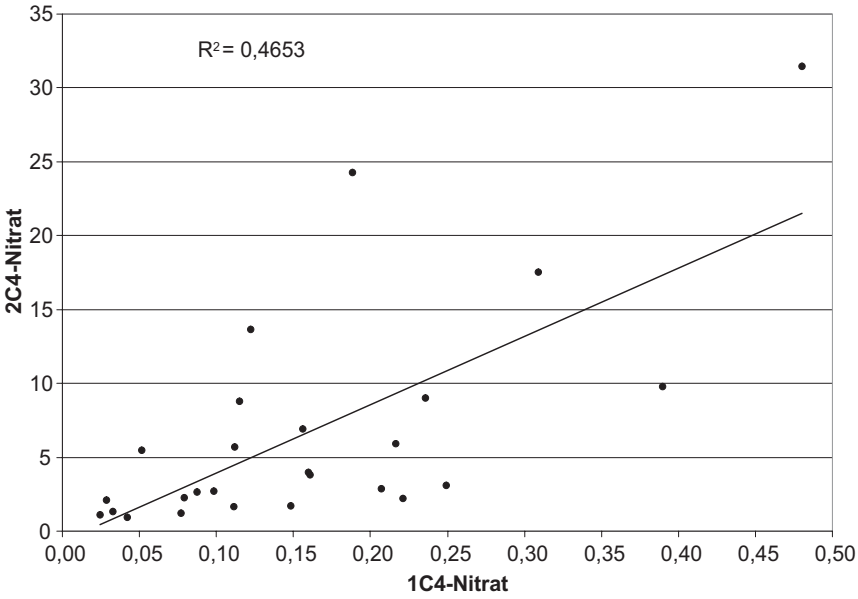


Abbildung 13.16.: Korrelation von 1C4- und 2C4-Nitrat

nen beim 1C4-Nitrat liegt. Ein gemeinsamer Zusammenhang ist aber auch bei diesen Verbindungen deutlich erkennbar und bestätigt damit die Beobachtungen in der Literatur.

Für die chlorierten Verbindungen und für die C3-Bromide liegen zuwenig Meßpunkte für eine Diskussion vor. Für 1-Brombutan und 2-Brombutan ist die Korrelation in Abbildung 13.17 dargestellt. Hier sind die Verhältnisse gegenüber den Nitraten umgekehrt: es überwiegt die unverzweigte Verbindung. Beide Verbindungen scheinen ähnliche Quellen zu haben: eine positive Korrelation ist erkennbar.

Die iodierten Verbindungen ergeben keine gute Korrelation. Dies muß nicht an unterschiedlichen Quellen und Senken liegen, sondern kann auch messtechnisch bedingt sein, da die Propyl- und Butyliodide nur im untersten

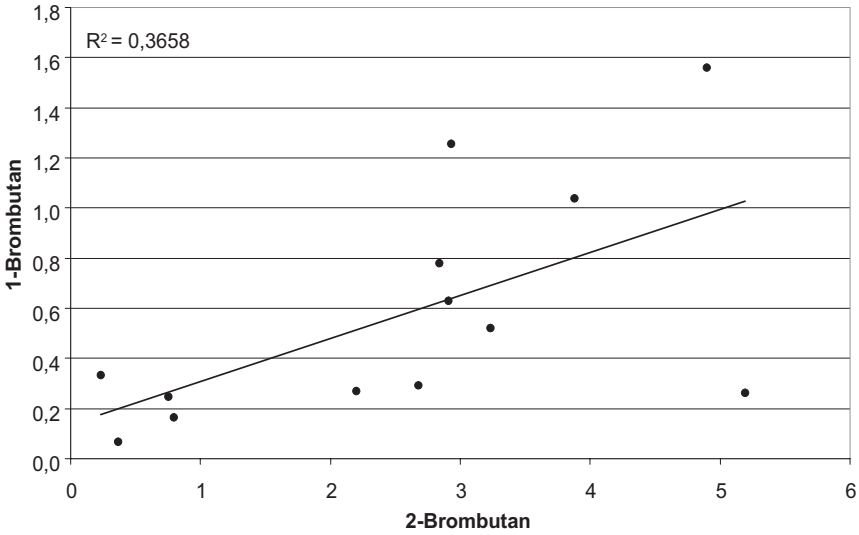


Abbildung 13.17.: Korrelation von 1- und 2-Brombutan

Konzentrationsbereich zu finden sind und teilweise Koelutionen unterliegen. Erkennbar ist, daß bei den Propyliodiden analog den Alkylnitraten die verzweigte Form gegenüber der unverzweigten überwiegt, während sich dieses Verhältnis bei den Butylioden umkehrt.

13.1.5. Homologe Reihen

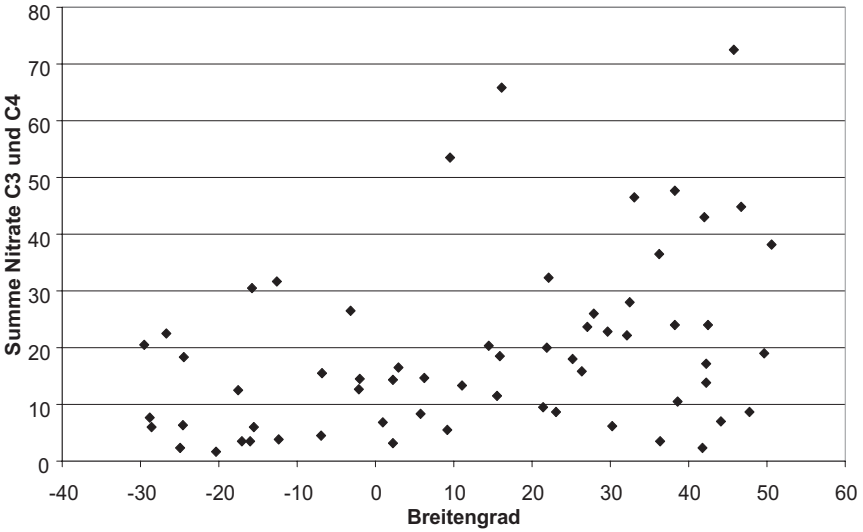


Abbildung 13.18.: Verlauf der Summe von C3- und C4-Nitraten

13.1.5.1. Alkylnitrate

Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist der Beweis für die Existenz homologer Reihen in mariner Luft für Chlor-, Brom- und Iodalkane. Damit sind die ersten Glieder von insgesamt vier homologen Reihen in den Proben gefunden worden: Chloralkane, Bromalkane, Iodalkane und Alkylnitrate. Zur Diskussion möglicher Beziehungen dieser Verbindungen untereinander soll das Nomenklaturschema von Luxenhofer auf die Halogenalkane ausgedehnt werden, also wird Chlormethan zu C1-Cl, Isopropyliodid zu 2C3-I usw.

Die Summe aller Alkylnitrate zeigt in den Luftproben nur wenig Variabilität. Die Summe der höheren Nitrate besitzt eine eindeutige Zunahme

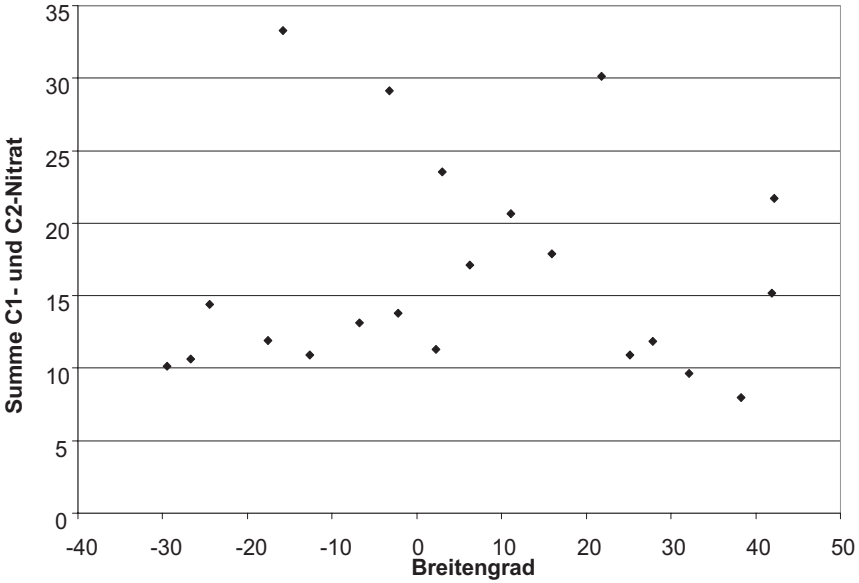


Abbildung 13.19.: Verlauf der Summe von C1- und C2-Nitrat

nach Norden hin, wobei im Westwindgürtel auch Proben mit sehr niedrigen Summenwerten gemessen werden können, siehe Abbildung 13.18. Die Summe von C1-N und C2-N ergibt dagegen vornehmlich in niedrigen Breitengraden höhere Werte, wie Abbildung 13.19 zeigt. Abbildung 13.20 zeigt den Vergleich der beiden Summen: es besteht keine Anti-Korrelation sondern ein parabel-förmiger Verlauf. Die kurzkettigen und die längerkettigen Alkylnitrate verlaufen also nicht völlig unabhängig voneinander, vielmehr sind starke Quellen von C3-N und C4-N auch Quellen für C1-N und C2-N, wie der Anstieg der Kurve für höhere Werte beider Summen ergibt.

Bei kleinen Werten der Summe von C1-N und C2-N ist dagegen Anti-Korrelation feststellbar: auf der beprobten Route tritt folglich fernab anthropogener Einträge eine neue Quelle für diese Verbindungen in Erscheinung, die deutlich unabhängig von den höheren Nitraten ist.

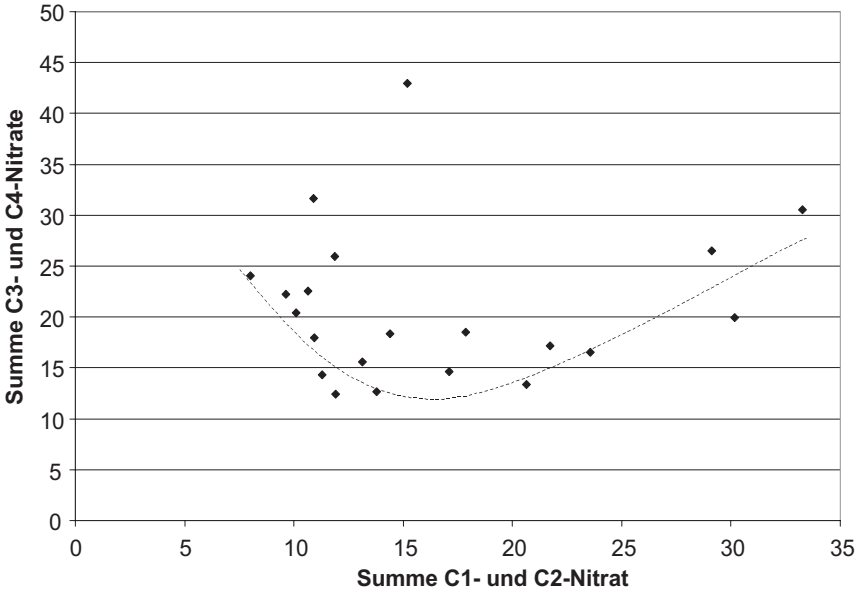


Abbildung 13.20.: Verhältnis der Summen von C1/C2-Nitrat und C3/C4-Nitraten

13.1.5.2. Iodalkane

Der Verlauf der Summe der Iodide wird durch Methyliodid bestimmt, das mit Abstand den größten Gehalt aufweist. Die Summe von C1-I und C2-I ist in Abbildung 13.21 aufgetragen, die von C3-I und C4-I in Abbildung 13.22. Etwaige Trends sind visuell nur vage zu erfassen, deshalb wurde eine polynomiale Anpassungslinie berechnet und eingezeichnet. Es zeigt sich, daß im Süd-Ost-Passat der Trend der Summen gegenläufig ist: hier liegen offenbar unterschiedliche Quellen-und Senkenverhältnisse vor. Dagegen besitzen die Iodalkane auf der Nordhemisphäre gleiche oder vergesellschaftete Quellen und Senken, wie der gleiche Verlauf der Anpassungskurven hier andeutet.

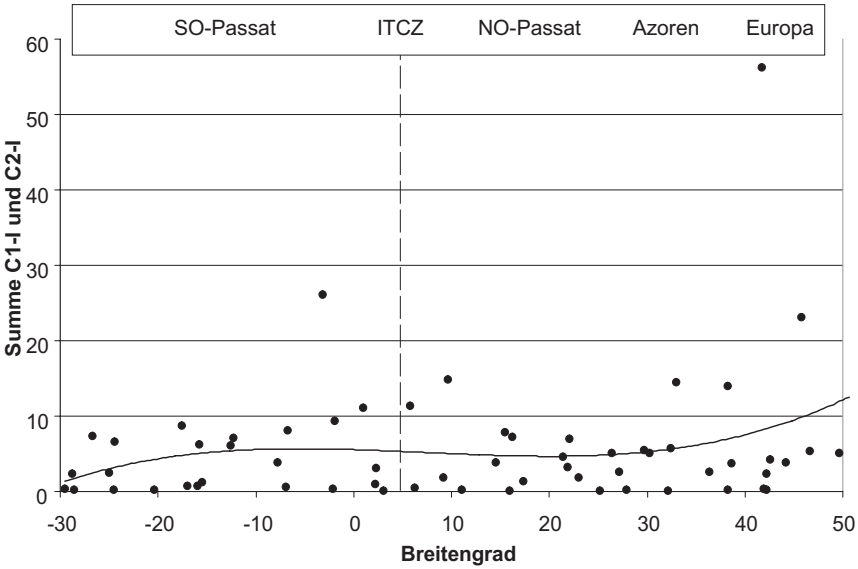


Abbildung 13.21.: Verlauf der Summe von C1- und C2-Iodid

13.1.5.3. Bromalkane

Mehr noch als bei den Iodalkanen wird die Summe der Bromalkane von der C1-Verbindung regiert, die gewöhnlich mehr pptv aufweist als die Verbindungen von C2 bis C4 zusammen. Eine Diskussion der Summenverhältnisse innerhalb der homologen Reihe ist bei den gegebenen Datensätzen nicht möglich, da zuviele Lücken auftreten. Noch lückenhafter ist das Bild bei den Chloralkanen.

13.1.5.4. Äquivalenten Homologe

Die C1-Verbindungen wurden bereits in einem eigenen Abschnitt oben abgehandelt. Sie zeigen keine Korrelation zueinander, unterschiedliche Quellen und Senken sind bereits bekannt. Die C2-Verbindungen haben allesamt eine sehr schwache Korrelation mit einem R^2 um 0,1. Anders die

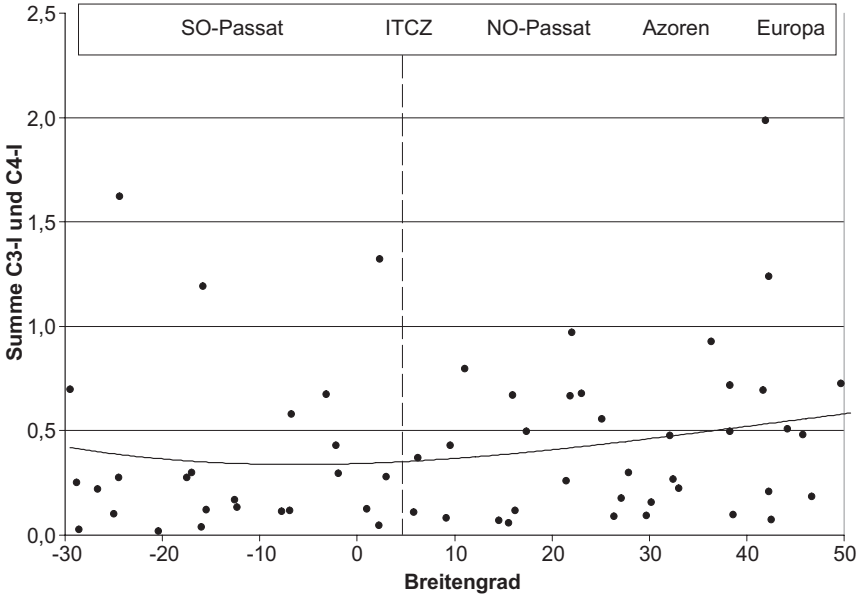


Abbildung 13.22.: Verlauf der Summe von C3- und C4-Iodid

C3-Verbindungen: die Korrelation zwischen 1C3-N und 1C3-Cl, zwischen 1C3-N und 1C3-Br und zwischen 1C3-Cl und 1C3-Br ist höher und liegt bei $R^2 = 0{,}4$ bis 0,7. Die ersten beiden Vergleiche sind in den Abbildungen 13.23 und 13.24 dargestellt. Die drei Homologe zeigen keine Korrelation zu 1C3-I, was an der geringen Stabilität dieser Verbindung liegen könnte. Das Bild wiederholt sich bei den 1C4-Homologen: wieder zeigen Nitrate, Chloride und Bromide eine recht gute Korrelation, die Iodide fallen aus dem Schema. Weniger deutlich ist das Bild bei den 2C3 und 2C4-Homologen: eine positive Korrelation ist vorhanden, aber sie ist nicht so stark wie bei den unverzweigten Verbindungen, und die Meßpunkte fächern stärker auseinander.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß insbesondere zwischen den höheren Homologen der Alkylnitrate und der Chlor- und Bromalkane enge

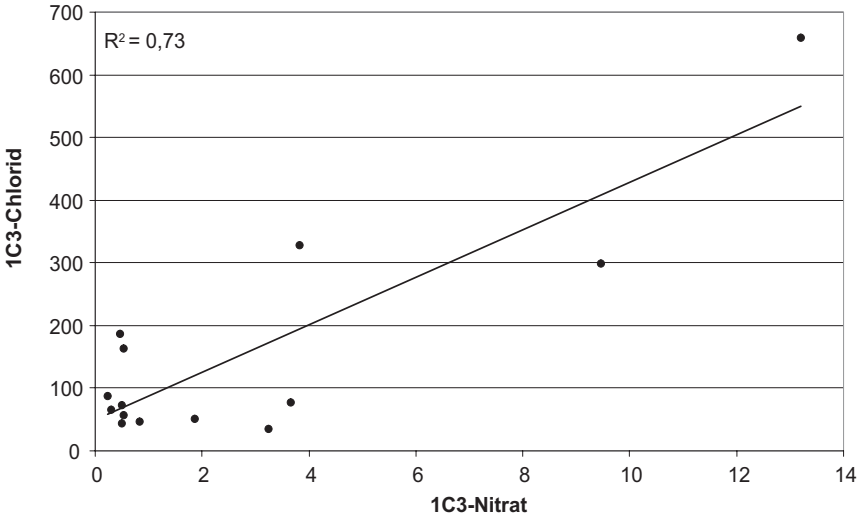


Abbildung 13.23.: Korrelation von 1C3-Nitrat und 1C3-Chlorid

Beziehungen bestehen: entweder sie haben vergleichbare Quellen, oder sie entstehen auseinander durch chemische Prozesse in der marinen Troposphäre.

13.1.5.5. Die Rolle der C2-Glieder

Wie bereits in der Einleitung ausführlich erörtert wurde, ist von mehreren Autoren festgestellt worden, daß keine sinnvolle Korrelation zwischen C1-I und den C3-Verbindungen und zwischen C1-N und den höheren Homologen hergestellt werden kann: es müssen unterschiedliche Quellen und Senken vorliegen. Wie weiter oben bereits erwähnt, kann diese Beobachtung für beide Verbindungen mit Einschränkungen bestätigt werden. Zwischen C1-Br und den höheren Homologen herrscht nur eine sehr schwache Korrelation, gleiches gilt für C1-Cl, soweit die wenigen Meßpunkte eine Beurteilung zulassen. C1-Verbindungen haben also generell ein anderes Quellen/Senkenverhalten als die entsprechenden C3/C4-Verbindungen.

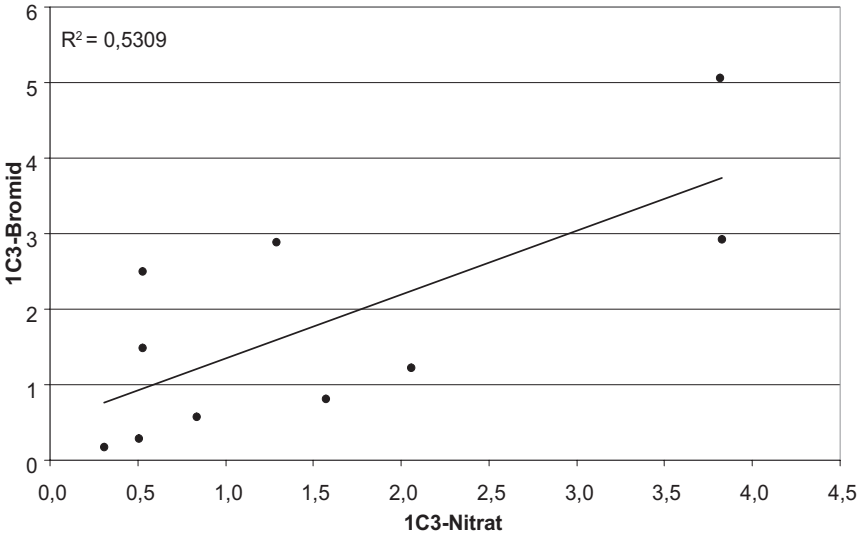


Abbildung 13.24.: Korrelation von 1C3-Nitrat und 1C3-Bromid

In allen vier homologen Reihen bleibt die Frage offen, wie sich die C2-Verbindungen verhalten, über die in der Literatur nur wenig berichtet wird: entsprechen sie eher dem C1-Muster oder folgen sie dem Muster der höheren Homologen? Bei den Nitraten scheinen C1 und C2 unterschiedlichen Trends zu folgen: die C2-Verbindung bleibt über einen großen Variationsbereich von C1 bei einem relativ stabilen Gehalt. Mit den höheren Homologen zeigt das C2-Nitrat eine schwache positive Korrelation. Für C2-Cl, das nur ein sehr schwaches ECD-Signal zeigt, liegen keine gesicherten Meßpunkte vor. Die Abbildungen 13.25 und 13.26 zeigen das Verhalten von C2-Br gegenüber C1-Br bzw. 2C4-Br, in beiden Fällen ergibt sich eine positive lineare Korrelation. Im Falle von C2-Br gegenüber den höheren Homologen, hier repräsentiert durch 2C4-Br, ist die Korrelation etwas besser als gegenüber C1-Br. Die C2-Verbindung nimmt bei den Bromiden folglich eine Übergangsrolle ein und besitzt gemeinsame Quellen und Senken sowohl mit den niedrigeren als auch mit den höheren Homologen.

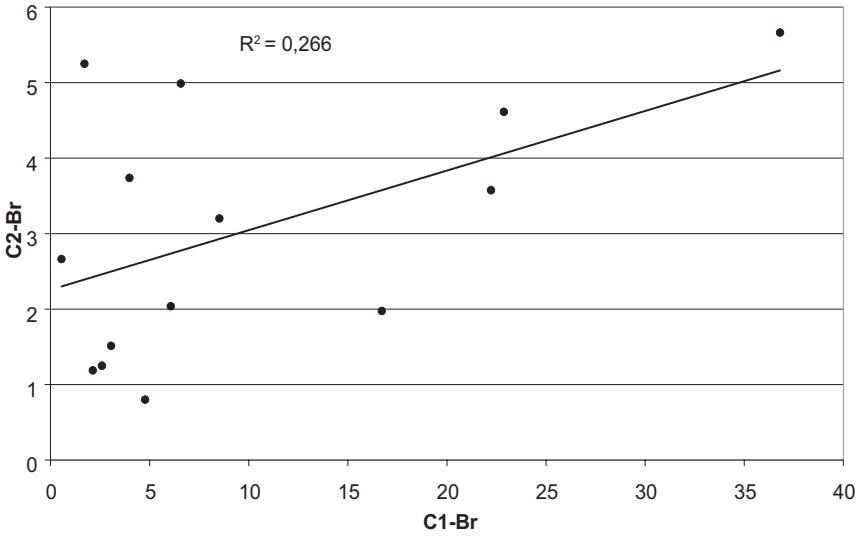


Abbildung 13.25.: Korrelation von C1-Bromid und C2-Bromid

Bei den Iodiden liegen die Verhältnisse anders: hier bilden C1 und C2 eine leichte positive Korrelation, der Vergleich mit den höheren Homologen entspricht eher einer Anti-Korrelation. Es kann also festgehalten werden, daß nach den hier vorliegenden Messungen für die Reihe der Nitrate die C2-Verbindung eher den höheren Homologen entspricht, während die C1-Verbindung ein abweichendes Verhalten aufweist. Bei den Iodverbindungen verhält sich C2 dagegen wie C1. Bei den Bromiden ist C2 als Bindeglied zu betrachten.

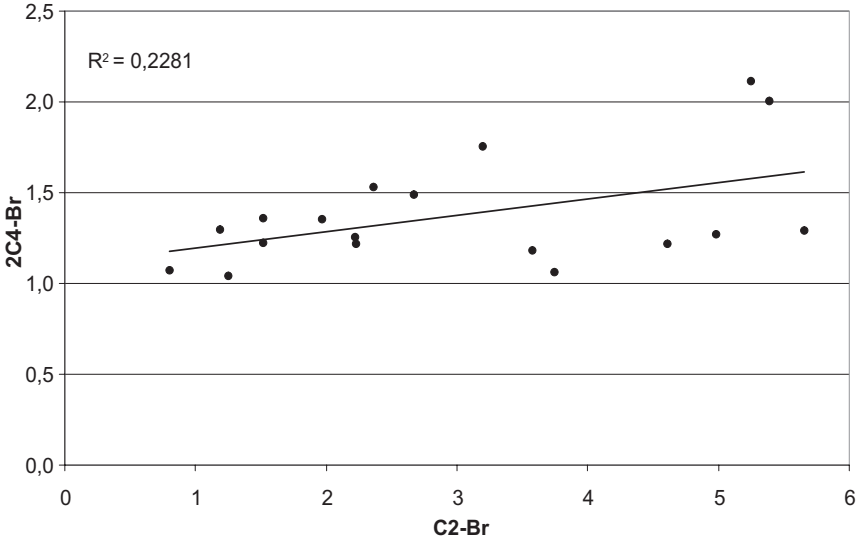


Abbildung 13.26.: Korrelation von 2C4-Bromid und C2-Bromid

13.1.6. Indikatoren für Marine Quellen

Als Indikatoren für die Entfernung der beprobten Luft zu terrestrischen anthropogenen Quellen wurden bereits das Verhältnis von Trichlorethen und von den Alkylnitraten zu Tetrachlorethen vorgestellt. Welche Indikatoren könnten zur Charakterisierung anderer Einflüsse wie mariner biogener oder photochemischer Quellen dienen?

Als ein wertvoller Indikator für marine biogene Quellen wurde oben bereits das Verhältnis von Tribrommethan zu Dibrommethan geprüft. Nach den vorliegenden Daten besteht eine positive Korrelation zwischen diesem Verhältnis und den Verbindungen Isobutylbromid, Bromaceton und Bromacetonitril. Kein Zusammenhang konnte für diesen Indikator und dem Vorkommen von 1,2-Dibromethan, 1,2-Dichlorethan, Bromcyan, Bromethanol, Dichloracetonitril und Chloraceton gefunden werden. Es besteht weiterhin kein erkennbarer Zusammenhang zwischen diesem Indikator und C1-Nitrat, höheren Nitraten und iodierten Verbindungen.

Für Trichlormethan wurde ein Zusammenhang mit Indikatoren für eine biogene Bildung wie Chlorophyll α und Bromoform gezeigt. Aber auch eine starke anthropogene Komponente ist im Verlauf des Gehalts von Trichlormethan enthalten, oder aber natürliche Quellen für Chloroform sind zugleich auch Quellen für Trichlorethen und Tetrachlorethen: die Abbildungen 13.27 und 13.28 zeigen die Korrelation von Trichlormethan zu diesen Substanzen. Chloroform besitzt ebenfalls eine positive Korrelation zu 1,2-Dichlorethan und höheren Alkylnitraten, was einen terrestrischen anthropogenen Hintergund nahelegt.

Eine Klasse für sich scheinen einige der funktionalen chlorierten Verbindungen zu bilden, die in dieser Arbeit zum ersten Mal in mariner Luft detektiert wurden. Chloraceton, Chloracetonitril, Dichloracetonitril und Chlorethanol korrelieren miteinander, sie besitzen dagegen keinen nachweisbaren Zusammenhang zu der Gruppe um Trichlormethan und Tetrachlorethen und ebensowenig zu der Gruppe um Tribrommethan oder den iodierten Verbindungen. Ein gewisser Zusammenhang mit Iodmethan ist erkennbar, wie Abbildung 13.29 zeigt. Nach derzeitigem Wissen entsteht Iodmethan aus photochemischen Prozessen in der Wasseroberfläche. Es ist nicht zu erwarten, daß die chlorierten Verbindungen direkt mit den pho-

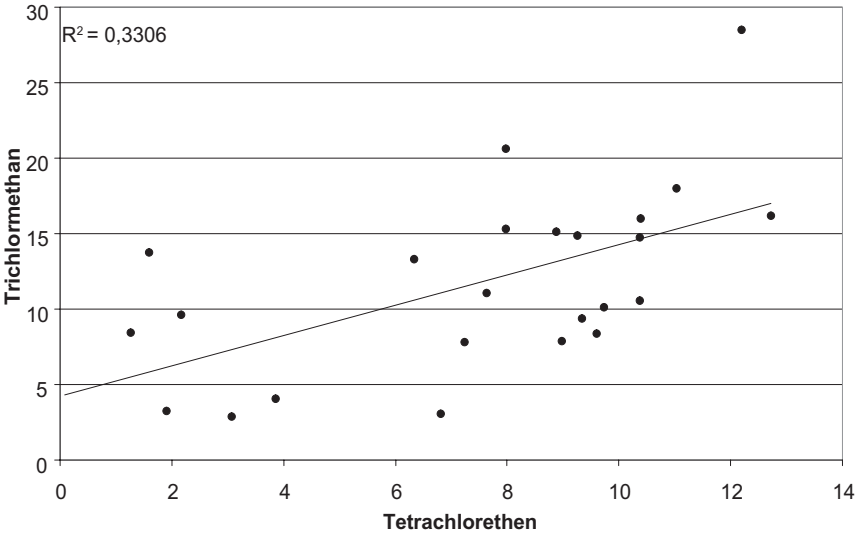


Abbildung 13.27.: Korrelation von Trichlormethan und Tetrachlorethen

tochemischen Prozessen in Zusammenhang stehen, die zur Bildung von Iodmethan führen – dazu ist die Korrelation auch zu schlecht. Sie können jedoch ihrerseits wieder photochemischen Prozessen in der Troposphäre entstammen. Die Verbindung zwischen dem Gehaltsverlauf von Iodmethan und den chlorierten Nitrilen, Acetonen und Chlorethanol wäre damit das erhöhte Aufkommen von Energie zum Antrieb photochemischer Prozesse.

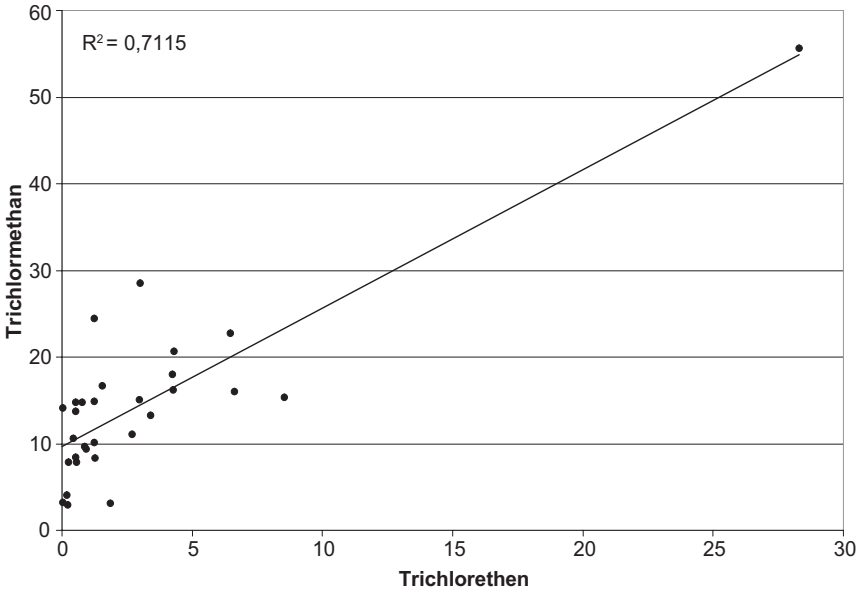


Abbildung 13.28.: Korrelation von Trichlormethan und Trichlorethen

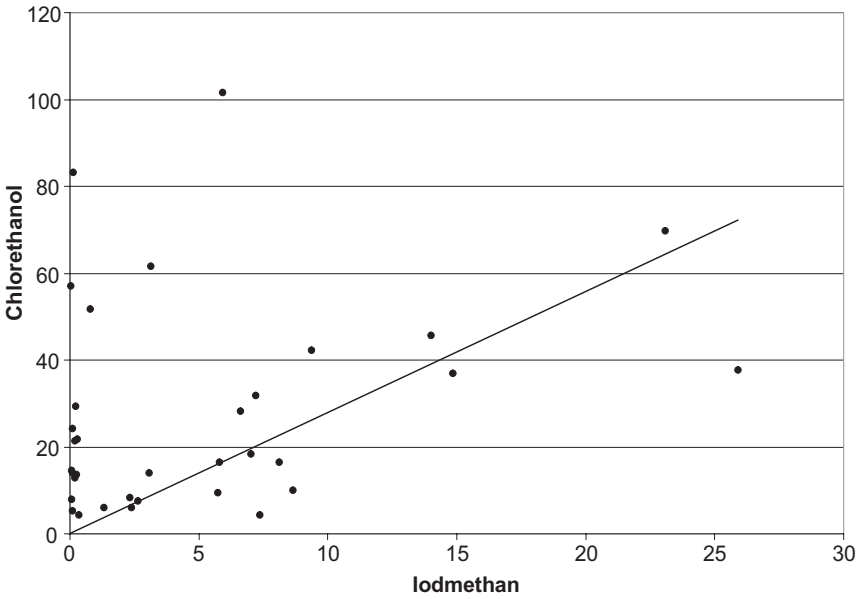


Abbildung 13.29.: Korrelation von 2-Chlorethanol und Iodmethan

13.2. Hauptkomponentenanalyse

Die Zusammensetzung von Umweltproben geht auf zahlreiche Einflußfaktoren in den Bereichen Quelle und Abbau zurück. Im Falle atlantischer Luftproben sind dies z.B. die Nähe zu biogenen und anthropogenen Quellen und klimatische Faktoren wie Temperatur, Sonneneinstrahlung oder Niederschlagsmenge, die auf dem Weg eines Luftpakets zwischen Quelle und Meßpunkt vorherrschen.
Bei der Beurteilung, wie stark der Einfluß einzelner Faktoren auf das Gesamtmuster einer Probe ist, hilft das statistische Verfahren der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis PCA). In dieser Arbeit wird eine Projektion der Ergebnismatrices auf eine zweidimensionale Ebene von Eigenwerten durchgeführt. Eine mehrdimensionale Darstellung könnte in Anbetracht der zahlreichen Einflußfaktoren realitätsnaher sein, führt aber wegen der schwierigen Interpretierbarkeit nicht unbedingt zu eindeutigeren Ergebnissen. Hinzu kommt die Tatsache, daß die Einflüsse nicht voneinander unabhängig sind: eine hohe Sonneneinstrahlung bedingt eine hohe Temperatur, beides zusammen hat Bedeutung für das Vorhandensein biologischer Quellen. Bei der Reduktion auf zwei Faktoren ist zu erwarten, daß die Einzelfaktoren nur in seltenen Fällen eine deutliche Zuordnung zu einer physikalischen Größe zulassen, vielmehr stellen sie eine komplexe Zusammensetzung aus unterschiedlichen Größen dar. Weiterhin können auch die verbleibenden beiden Faktoren noch voneinander abhängig sein. Das Ausmaß der durch einen Faktor erklärten Varianz wird in den Abbildungen dieses Kapitels durch Prozentzahlen ausgedrückt. Einen Eindruck von der durch die zweidimensionale Projektion nicht erklärten Varianz erhält man durch die Summe der Prozentzahlen.

Abbildung 13.30 zeigt die Hauptkomponentenanalyse für die Multibett-Serie von ANT XV. In die Berechnung gingen von allen 80 quantifizierten Verbindungen entsprechend der Tabelle in Anhang E auf Seite 657 diejenigen ein, von denen mehr als die Hälfte der Meßpunkte gültige Werte lieferten (d.h. ungleich nicht auswertbar, geklammert oder unterhalb der Nachweisgrenze).

Sowohl Faktor 1 als auch Faktor 2 korrelieren mit der Nähe zu anthropogenen Quellen: oben links liegt weit entfernt von den anderen Meßpunkten

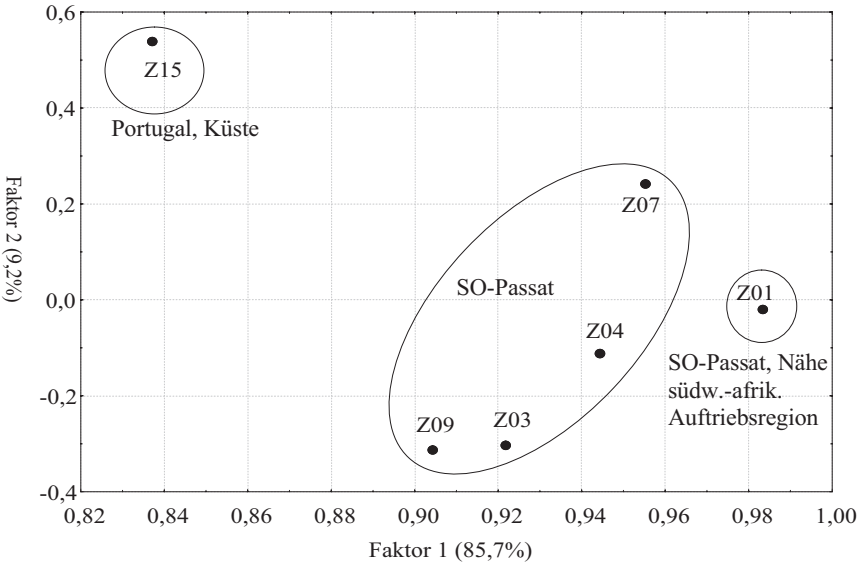


Abbildung 13.30.: Hauptkomponentenanalyse für ANT XV Multibett-Proben

die Probe Z15, die vor der portugiesischen Küste genommen wurde. Alle anderen Proben stammen aus der SO-Passat-Zone und zeigen ihre Ähnlichkeit, indem sie sich in der unteren rechten Ecke der Grafik sammeln. Die Probe Z01 ist noch etwas abgesetzt zu den anderen SO-Passat-Proben. Darin könnte sich die Nähe zur namibischen Küste und dadurch ein Einfluß der südwestafrikanischen Auftriebsgebiete zum Ausdruck bringen. Die nicht durch die abgebildeten Faktoren erklärte Varianz beträgt 5,1%.

Die Tenax-Serie von ANT XV ergibt ein lasso-artiges Bild in der Darstellung (Abbildung 13.31). In die Berechnung gingen alle 48 quantifizierten Verbindungen ein entsprechend der Tabelle in Anhang E auf Seite 659.

Hier sind ganz links Proben gruppiert, die unter starken Westwindeinflüssen in der Nordhemisphäre genommen wurden. Diese Proben repräsentieren nordamerikanische Muster, die durch langen Transport und Alterung

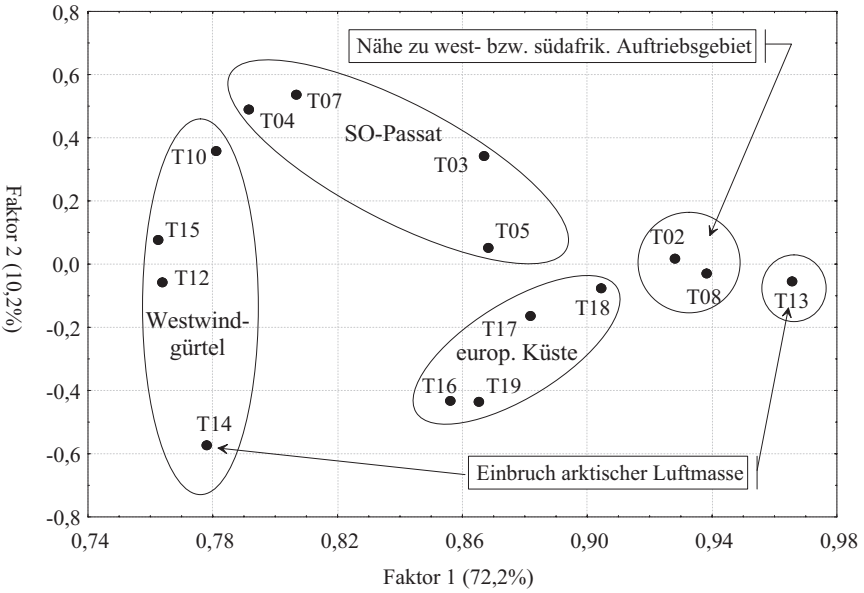


Abbildung 13.31.: Hauptkomponentenanalyse für ANT XV Tenax-Proben

"gereift" sind. Zum Zeitpunkt der Messung von T14 herrschte ein Einbruch von Luftmassen aus dem Nordatlantik. Dadurch ist diese Probe relativ zu den anderen aus der Region nach unten verschoben. Stark heraus aus dem Rahmen der Proben in dieser Region fällt T13, das ganz am rechten Rand zu finden ist. Es fällt auf, daß sich T13 im Muster nahe von T08 und T02 bewegt, die in der Nähe von Auftriebsregionen genommen wurden und biogen geprägt sein dürften. T13 wurde östlich von Madeira genommen und steht offenbar unter dem direkten Einfluß frischer Quellen in dieser Region. Zu weiteren Gruppen lassen sich die Proben aus dem Süd-Ost-Passat sowie die von der europäischen Küste zusammenfassen, die in Bezug auf Faktor 1 zwischen den Westwind-Proben und den biogen beeinflußten liegen. Wieder läßt sich sagen, daß Faktor 1 mit der Nähe zu Quellen korreliert. Die nicht erklärte Varianz beträgt hier 17,6%, die vorliegenden Muster in den

Tenaxproben lassen sich folglich weniger gut auf zwei Faktoren komprimieren als die der niedervolumigen Proben.

In Abbildung 13.32 ist das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für

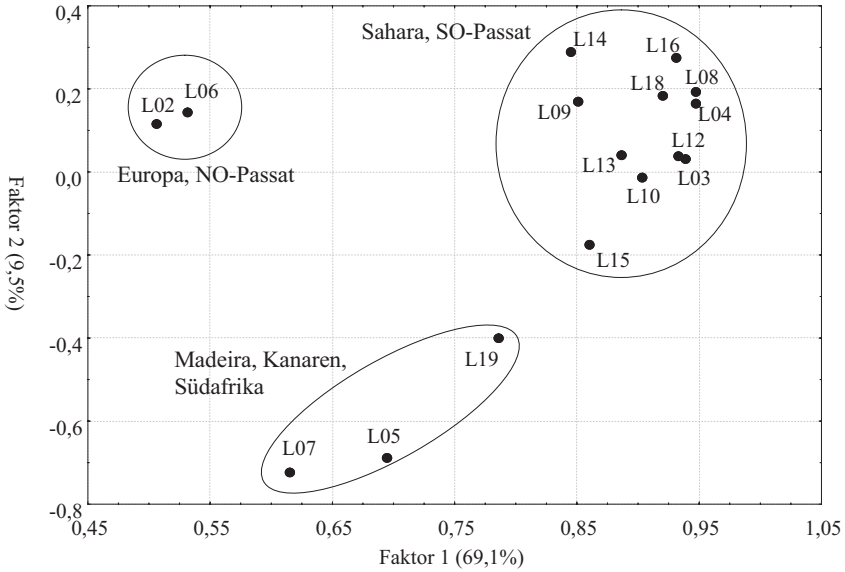


Abbildung 13.32.: Hauptkomponentenanalyse für ANT XVI Proben

die Luftproben der ANT XVI-Mission dargestellt. Von allen 70 quantifizierten Verbindungen entsprechend der Tabelle in Anhang E auf Seite 666 gingen diejenigen in die Berechnung ein, von denen mehr als die Hälfte der Meßpunkte gültige Werte lieferten (d.h. ungleich nicht auswertbar, geklammert oder unterhalb der Nachweisgrenze).

Wie schon bei den niedrig-volumigen Luftproben von ANT XV liegt die erwartungsgemäß am stärksten anthropogen beeinflußte Luftprobe am linken Rand. Dazu gesellt sich die Probe L06, die aus der Nord-Ost-Passat-Region stammt. Die Trajektorie für diese Probe signalisiert einen Einbruch von Luftmassen aus dem nordwestlichen Europa, der Belastungen aus Ir-

land und Spanien zur Probenahmestelle transportiert haben könnte. Am rechten Rand der Grafik postieren sich die Proben aus der Süd-Ost- und Nord-Ost-Passat-Region, die allesamt eine ähnliche niedrige Belastung repräsentieren. Bemerkenswert ist, daß die Nord-Ost-Passat-Proben unter dem Einfluß ablandiger Winde aus der Sahara stammen, die im Muster offenbar den Luftmassen aus dem südlichen Atlantik gleichen. In Bezug auf Faktor 1 etwa zwischen diesen Gruppen und in der Grafik nach unten verschoben sind Proben, die unter biogenem Einfluß liegen könnten: L05 wurde im Westwindgürtel östlich der Azoren genommen, L07 in der Nordostpassat-Zone südlich der Kanaren und L19 in der südafrikanischen Auftriebsregion. Faktor 1 ist hier wieder deutlich angelehnt an die Nähe zu Quellen bzw. die Stärke von Quellen. Faktor 2 repräsentiert die Natur der Quelle (biogen unten, anthropogen oben). Insgesamt bleiben hier 21,4% der Varianz unerklärt.

In der Serie der niedervolumigen Proben aus ANT XVII, gezeigt in Abbildung 13.33, sind wieder die anthropogen belasteten Proben auf der linken Seite zu finden. Von allen 77 quantifizierten Verbindungen entsprechend der Tabelle in Anhang E auf Seite 675 gingen diejenigen in die Berechnung ein, von denen mehr als die Hälfte der Meßpunkte gültige Werte lieferten (d.h. ungleich nicht auswertbar, geklammert oder unterhalb der Nachweisgrenze).

Z01 wurde hier direkt von Luftmassen aus Zentralspanien beeinflußt, bei Z05 berührt die Trajektorie marokkanische Ballungszentren. Bemerkenswert in dieser Serie ist die gute Übereinstimmung der Muster von Proben, die an so geographisch unterschiedlichen Regionen wie dem nördlichen Westwindgürtel, der Nordostpassat-Zone (hier unter Harmattan-Bedingungen mit Luftmassen aus der Sahara) und der Südostpassat-Zone gewonnen wurden. Dabei treten die beiden südlichsten Proben Z15 und 16 noch am meisten aus dem Pulk heraus, da sie unter frischeren Quell-Einflüssen aus der Kapregion stehen. Die unerklärte Varianz beträgt hier nur 3,7%. Mit 5,3% ist der Einfluß von Faktor 2 nicht besonders groß. Während Faktor 1 wie gehabt die Nähe zu oder Stärke von Quellen verkörpert, ist der Hintergrund von Faktor 2 nicht deutlich zuordenbar. Eine augenfällige Rolle spielen hier unterschiedliche Grundmuster in Nord- und Südhemisphäre.

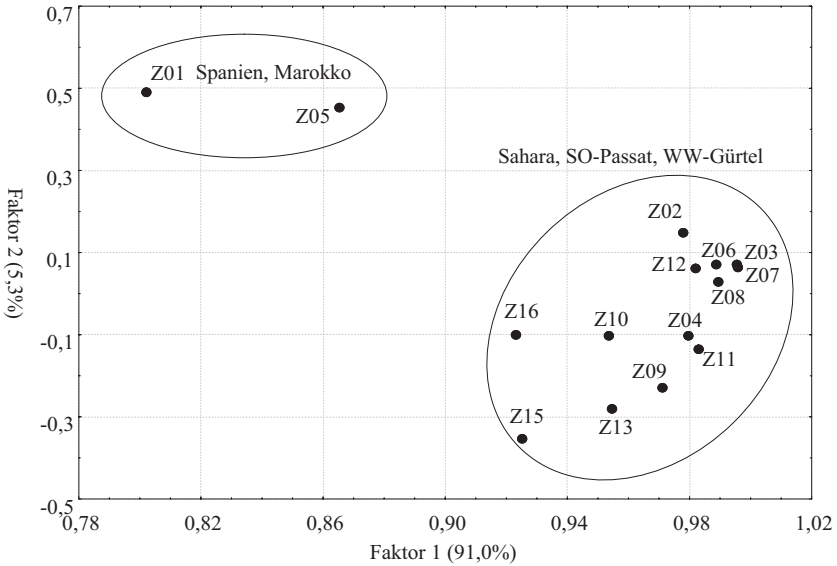


Abbildung 13.33.: Hauptkomponentenanalyse für ANT XVII Zweibett-Proben

Die grafische Ergebnisdarstellung der Hauptkomponentenanalyse für die Tenax-Serie von ANT XVII findet sich in Abbildung 13.34. Von allen 44 quantifizierten Verbindungen entsprechend der Tabelle in Anhang E auf Seite 683 gingen diejenigen in die Berechnung ein, von denen mehr als die Hälfte der Meßpunkte gültige Werte lieferten (d.h. ungleich nicht auswertbar, geklammert oder unterhalb der Nachweisgrenze).

Analog zu den niedervolumigen Proben ist auch die vor der portugiesischen Küste genommene, anthropogen beeinflußte Probe TM02 auf der linken Seite der Grafik zu finden. Im Gegensatz zu den Zweibettproben ist hier eine Zweiteilung in eine Gruppe von SO-Passat-Proben einerseits und in die WW-Gürtel und NO-Passat-Proben andererseits zu notieren. Überraschend ist die Übereinstimmung der Probe TM01 aus der Biskaya mit dem

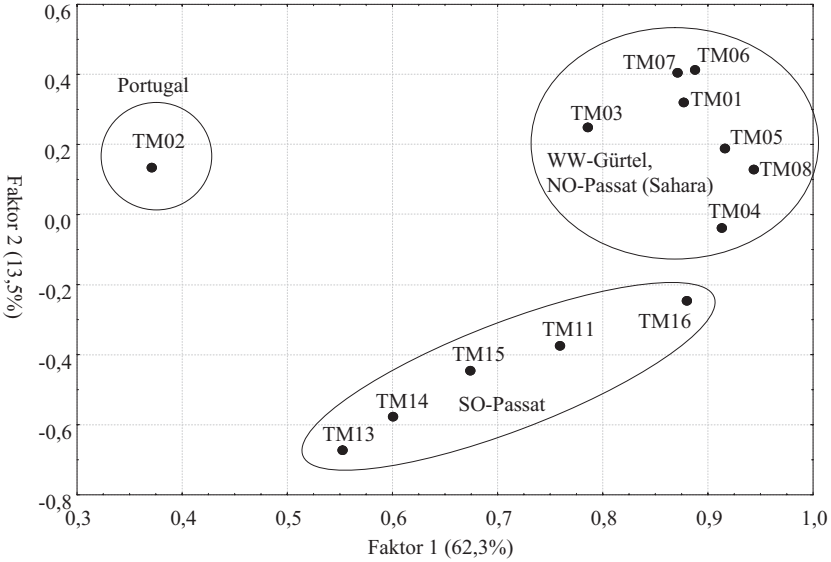


Abbildung 13.34.: Hauptkomponentenanalyse für ANT XVII Tenax-Proben

Muster aus WW-Gürtel und NO-Passat. Durch einen technischen Defekt fiel zum Zeitpunkt der Probenahme die Bestimmung Rückwärtstrajektorien durch den DWD aus, so daß unbekannt ist, welche Art Luftmassen beprobt wurden. Der Übereinstimmung der Muster ist zu entnehmen, daß offenbar nicht europäische Festlandluft beprobt wurde, sondern unbelastetere Luft aus dem Nordwestatlantik. Die Zuordnung von Faktoren ist hier identisch mit der der Zweibett-Proben. Der Einfluß von Faktor 1 auf die Gesamtvarianz ist hier mit 62,3% relativ gering, der von Faktor 2 mit 13,5% recht hoch. Die nicht erklärte Varianz beträgt 24,2%.

14. Modellierungen der globalen Verteilung: Diskussion der Quellen und Senken

14.1. Beschreibung des Modellansatzes

Für einige Verbindungen sollen im folgenden Modellrechnungen durchgeführt werden, um aus den Ergebnissen der Messungen eine quantitative Aussage über Quellen und Senken ableiten zu können. Als Modellansatz gelten die Überlegungen des Ulmer 4-W-Modells [Ballschmiter 1985, Ballschmiter 1992], die von Wiedmann umgesetzt [Wiedmann et al. 1994] und von Wormer verfeinert wurden [Wormer 1995].

Technischer Ausgangspunkt ist ein Boxenmodell mit zeitlich konstanten, unterschiedlich hohen Austrags- und Eintragstermen und Transferwiderständen zwischen den Kompartimenten und Boxengrenzen (Mackay Level III-Modell [Mackay und Paterson 1991]). Zur Modellierung der Verhältnisse im Atlantik empfiehlt sich nach den Überlegungen in Kapitel 2.1.1 eine Einteilung in drei in Reihe gekoppelte Boxen:

- Die Box *S* von 0° bis 90°S beschreibt den SO-Passat und die anthropogen gering belasteten Gebiete des südlichen Westwindgürtels.
- Die Box *N1* von 90°N bis 30°N beschreibt die Haupteintragszone für anthropogene Belastungen und die nördlich davon gelegenen Regionen.
- Die Box *N2* von 30°N bis 0° beschreibt das Bindeglied zwischen diesen Zonen, die Zone des NO-Passat, die eine durch die ITCZ bedingte Austauschschwelle mit den südlicher gelegenen Breiten und eine durch die nördliche Westwindzone bedingte Austauschschwelle mit den nördlicheren Breiten besitzt.

Die Grenzziehung zwischen S und N2 weicht leicht von der von Wiedmann und Wormer vorgeschlagenen bei 15°S ab: in allen in dieser Arbeit aus-

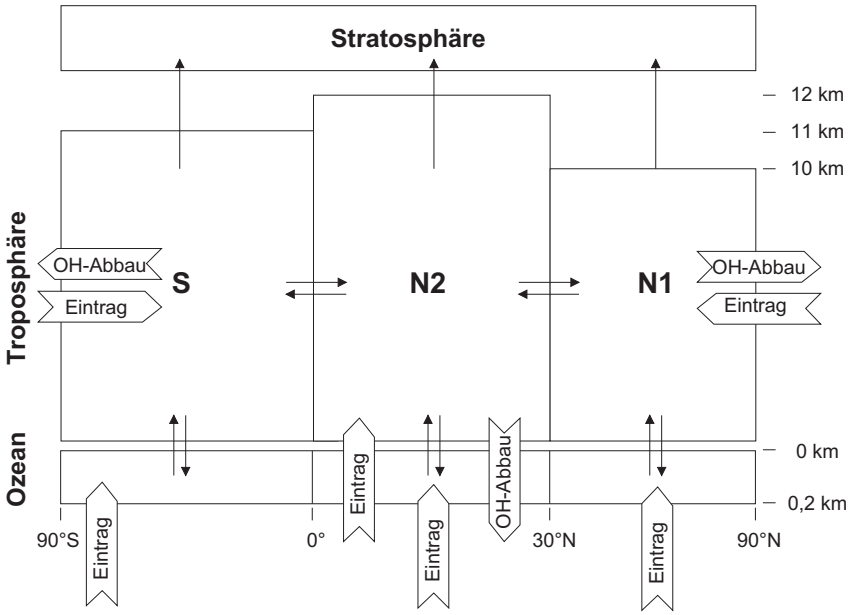


Abbildung 14.1.: Strukturskizze des abgewandelten Wiedmann-Wormer-Modells

gewerteten Meßserien lag die ITCZ zwischen 0° und 5°N, folglich fiel die Entscheidung zugunsten einer Grenzziehung am Äquator.

Die Abbildung 14.1 skizziert die zugrunde liegenden Modelldimensionen. Die Einzelheiten werden im Folgenden näher beschrieben

14.1.1. Kompartiment Luft

Die Höhe der Box korrespondiert mit der mittleren Höhe der Troposphäre in der betreffenden Region – die Box N2 ist wegen des permanenten Hochdruckgebiets am Äquator am größten. Es ist eine starke Vereinfachung, die gesamte Troposphäre als homogen durchmischt anzunehmen: ausgehend von Gehalten, die in Bodennähe gemessen wurden, werden die

daraus errechneten Gesamtlasten pro Box etwas überschätzt sein. Eine Lösungsmöglichkeit wäre, eine weitere horizontale Kompartimentierung in MBL und freie Troposphäre vorzunehmen. Hierauf wird jedoch in dieser Arbeit verzichtet, weil nicht genügend Daten für eine Modellierung der erforderlichen Austauschparamter vorliegen.

Über dem Kompartiment Luft liegt das Kompartiment der Stratosphäre. Die Stratosphäre fungiert im verwendeten Modell ausschließlich als Senke: es wird angenommen, daß nahezu die gesamte Menge einer Substanz, die in die Stratosphäre gelangt, dort auf photolytischem Wege zerstört wird.

Im einzelnen gelten folgende Daten für den Austausch zwischen Boxen bzw. Kompartimenten:

Box N1 nach Box N2: 3,6 Monate
Box N2 nach Box N1: 6 Monate
Box N2 nach Box S: 17 Monate
Box S nach Box N2: 16 Monate
Austrag N1 nach Stratosphäre: 10 Jahre
Austrag N2 nach Stratosphäre: 2,5 Jahre
Austrag S nach Stratosphäre: kein Übergang in Stratosphäre

Für die Dimensionen der Luftkompartimente in den Boxen wurden folgende Annahmen getroffen:

Box N1: Höhe 10 km, Volumen $7{,}5 \cdot 10^{17} \mathrm{m}^3$
Box N2: Höhe 11 km Volumen $8{,}2 \cdot 10^{17} \mathrm{m}^3$
Box S: Höhe 12 km, Volumen $1{,}58 \cdot 10^{18} \mathrm{m}^3$

Im Kompartiment Luft stellt der OH-Abbau die bedeutendste Senke dar. Die Abbaurate wird aus dem Produkt von stoff- und temperaturabhängiger Reaktionskonstante mit der OH-Radikalkonzentration errechnet. Für die OH-Radikale werden folgende Daten angenommen:

Box N1: $4{,}9 \cdot 10^5 \mathrm{mol/cm}^3$
Box N2: $10{,}2 \cdot 10^5 \mathrm{mol/cm}^3$
Box S: $7{,}2 \cdot 10^5 \mathrm{mol/cm}^3$

14.1.2. Kompartiment Wasser

Als Austauschprozeß an der Luft-Wasser-Grenze wird nur der direkte Austausch berücksichtigt. Das Wiedmann-Wormer-Modell ermöglicht zusätzlich die Einbeziehung der nassen und trockenen Deposition sowie des Wash-Out-Prozesses. Diese werden in dieser Arbeit vernachlässigt, da sie für die betrachteten Verbindungen keine bedeutende Rolle spielen.

In Abwandlung zur Modellierung nach Wormer wird der Austausch über die Wasser-Luft-Grenze nicht nach dem Modell von Liss und Slater berechnet. Statt dessen wird entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 2.2.1 der luftseitige Term vernachlässigt. Für den wasserseitigen Term wird eine Modellierung nach Liss und Merlivat sowie nach Wanninkhof zur Bestimmung unterer und oberer Grenzen des Austausches herangezogen.

Wie in Abbildung 14.1 dargestellt ist, besteht keine Verbindung der Wasserkompartimente zwischen den Boxen. Ein Nord-Südtransport über Wasserströmungen ist in der Realität zwar gegeben, ist in seiner Geschwindigkeit aber für die hier betrachteten Verbindungen um Faktoren langsamer als der Transport über die Luft und kann daher zur Vereinfachung außer Acht gelassen werden.

Ein direkter Eintrag in das Wasserkompartiment ist im Wiedmann-Wormer-Modell nicht vorgesehen. Wie aber zahlreiche Hinweise im ersten Abschnitt dieser Arbeit erkennen lassen, ist diese Möglichkeit für die Massenbilanzen einiger Stoffe sehr wohl von Belang. So geht man beispielsweise von einer großen marinen Quelle für Iodmethan aus, und marine Algen sind in der Lage, ein weites Spektrum an LHKW zu emittieren. Das Wiedmann-Wormer-Modell wird daher um den direkten Eintrag in das Kompartiment Wasser erweitert.

Neben den marinen Quellen werden im Wiedmann-Wormer-Modell auch die Senken nicht berücksichtigt, wie die Hydrolyse oder der biologische Abbau. Für die meisten Verbindungen liegen für die Modellierung dieser beiden Faktoren zu wenig aussagekräftige Daten vor. Sie werden daher zunächst außer Acht gelassen und bei der Diskussion der Modellergebisse wieder aufgenommen.

Für das ozeanische Kompartiment wird nur das gut durchmischte Oberflä-

chenwasser herangezogen. Die durchschnittliche Tiefe für dieses Kompartiment wird auf 200 m festgesetzt. Die Fläche der Wasserkompartimente wird wie folgt festgelegt:

Box N1: 3,75 $\cdot 10^{13} m^2$ entsprechend 50% der Oberfläche von N1
Box N2: 4,78 $\cdot 10^{13} m^2$ entsprechend 70% der Oberfläche von N1
Box S: 1,36 $\cdot 10^{14} m^2$ entsprechend 95% der Oberfläche von N1

Weitere zur Modellierung verwendete Parameter sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Box	Oberflächentemperatur [K]	Salinität [o/oo]	mittlere Windgeschwindigkeit [m/s]
N1	281,6	36	10
N2	298,8	35	6
S	286,8	36	8

Dabei entspricht die Oberflächentemperatur den Empfehlungen von Wiedmann, die Salinität und die Windgeschwindigkeit basieren auf den Daten aller drei Polarsternfahrten.

14.1.3. weitere Kompartimente

Weitere Kompartimente wie Sediment oder Pflanzen werden zur Vereinfachung des Modells außer Betracht gelassen – sie sollten für die globale Verteilung leichtflüchtiger Verbindungen keine maßgebliche Rolle spielen. Ebenso werden humusreiche Böden außer Betracht gelassen, die zwar ein gewisses Adsorptionspotential für LHKW besitzen, aber deren Anteil an der globalen Oberfläche nur wenige Prozentpunkte beträgt.

14.1.4. Substanzspezifische Parameter

Als substanzabhängige Werte gehen in das Modell die Henrykonstante, die Reaktionsrate mit OH-Radikalen sowie die Schmidtsche Zahl ein. Da nur für die wenigsten Substanzen eine verläßliche Messung für die Schmidtsche Zahl vorliegt, wird auf eine Modellierung über die Molekülmasse ausgewichen [Khalil und Rasmussen 1998b], T in °C:

$$Sc = 335,6 \cdot M^{0,5} \cdot \left(1 - 0,065T + 0,002043T^2 - 2,6 \cdot 10^{-5} T^3\right) \quad (14.1)$$

Bei der Henrykonstante wurde auf temperaturabhängige Messungen in Salzwasser zurückgegriffen. Wo dies nicht möglich war, mußte mit groben Näherungen aus anderen Messungen vorlieb genommen werden. Im einzelnen wird dies zusammen mit den Modellierungsergebnissen diskutiert.

Die verwendeten Daten zur Berechnung der Henrykonstante:

Substanz	A	B	C	Literatur
CH_2Cl_2†	4268	k.a.	20,01	[Ashworth et al. 1988]
$CHCl_3$	4142	0,00588	12,012	[Dewulf et al. 1995]
CCl_4	4073	0,00814	13,722	[Dewulf et al. 1995]
Trichlorethen	3648	0,00813	11,121	[Dewulf et al. 1995]
Tetrachlorethen	4528	0,0108	14,655	[Dewulf et al. 1995]
C1-Nitrat	4427	k.a.	11,48	[Chuck et al. 2002]
C2-Nitrat	4137	k.a.	10,78	[Chuck et al. 2002]
1C3-Nitrat	4271	k.a.	11,422	[Hauff 1994]
2C3-Nitrat	3956	k.a.	10,655	[Hauff 1994]
$CHBr_3$	4973	k.a.	13,16	[Moore et al. 1995a]
CH_3I	4338	k.a.	13,32	[Moore et al. 1995a]

† H dimensionsbehaftet in Pa m^3 mol^{-1}

Dabei sind A,B und C Komponenten zur Berechnung der dimensionslosen Henrykonstante nach folgender Formel:

$$lnH = -\frac{A}{T} + B \cdot Z + C \tag{14.2}$$

mit der Temperatur T in Kelvin und der Salinität Z in Promille.

Die verwendeten Daten zur Modellierung des OH-Abbaus:

Substanz	A	B	Literatur
CH_2Cl_2†	4,27	1094	[Singh et al. 1983b]
$CHCl_3$	4,69	1134	[Atkinson 1989]
CCl_4	$< 0{,}001$	-	[Atkinson et al. 1979]
Trichlorethen	0,532	445	[Atkinson et al. 1979]
Tetrachlorethen	10,6	1295	[Chang und Kaufman 1977]
C1-Nitrat	0,32	-	[Nielsen et al. 1991]
C2-Nitrat	0,53	-	[Nielsen et al. 1991]
1C3-Nitrat	0,62	-	[Atkinson 1990]
2C3-Nitrat	0,41	-	[Atkinson 1990]
	Lifetime[d]		
$CHBr_3$	36		[Schauffler et al. 1999]
CH_3I	10		[Bell et al. 2002]

Dabei sind A und B Komponenten zur Berechnung der Reaktionskonstante der Abbaureaktion mit OH nach folgender Formel in der Einheit cm^3Moleküle$^{-1}s^{-1}$:

$$k_{OH} = A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \tag{14.3}$$

Für alle Modellrechnungen wurde 280K als einheitliche mittlere Temperatur der Troposphäre verwendet. Für einige Substanzen lag keine Formel für die Reaktion mit OH-Radikalen vor, hier wurde die mittlere atmosphärische Lebensdauer zur Modellierung herangezogen. Die atmosphärische Lebensdauer berücksichtigt auch den Abbau durch Photolyse, der für bromierte und iodierte Verbindungen relevant ist.

14.1.5. Berechnung

Für jedes Kompartiment ergeben sich Massenbilanzgleichungen wie in der theoretischen Einleitung in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Für alle Gleichungen gilt im stationären Zustand:

$$\frac{\partial C_{Kompartiment}}{\partial t} = 0 \tag{14.4}$$

Für n Kompartimente ergibt sich damit ein lineares Gleichungssystem mit n Gleichungen und n Unbekannten. Im Standardfall wird über gemessene oder abgeschätzte Emissionen die resultierende Last und damit die Konzentration in den Kompartimenten berechnet. Den Anwendungsfall aus gemessenen Konzentrationen auf Emissionsdaten und damit auf Quellen und Senken zu schließen, bezeichnet man als inverse Modellierung.

Zur Berechnung der Lösungen wurde in dieser Arbeit Microsoft Excel 97 eingesetzt. Zur Berechnung von Szenarios und zur Modellierung von Intervallen fanden automatisierte Skripte unter Visual Basic Verwendung.

14.1.6. Sensitivitätsanalyse

Für Tetrachlorethen als Beispielverbindung wurde bei mittleren Gehalten die Sensitivität des Modells gegenüber der Variation der Modellparameter geprüft. In der folgenden Tabelle ist die dabei beobachtete Schwankung der berechneten Einträge gemessen an der Summe aller Einträge aufgeführt.

Parameter	Variation	Schwankung
mittlere Oberflächentemperatur	±1°C	±0,9%
Windgeschwindigkeit	±2 m/s	±5% (bis 8% bei Wanninkhof)
Salinität	±1 o/oo	±0,1%
Henrykonstante A-Term	±10%	±15-40%
Henrykonstante B-Term	±10%	±0,3-0,5%
Henrykonstante C-Term	±10%	±10-40%
Austrag in Stratosphäre	±10%	±0,2-0,6%
Reaktion mit OH, A-Term	±10%	±1-5%
Reaktion mit OH, B-Term	±10%	±4-28%
mittlere Troposphärentemperatur	±10%	±2-8%
Konzentration der OH-Radikale	±10%	±1-5%
Austauschkonstante N1->N2	±10%	±7%
Austauschkonstante N2->N1	±10%	±2,8%
Austauschkonstante N2->S	±10%	±1%
Austauschkonstante S->N2	±10%	±0,4%

Aus den Berechnungen ist ersichtlich, daß die Wahl der Modellparameter deutlichen Einfluß auf das Ergebnis hat. In einigen Fällen reagiert das Modell robust - so ist eine Abweichung in der Salinität von keinem maßgeblichen Einfluß auf das Modellergebnis. In anderen Fällen ist das Modell aber überempfindlich: hier müssen die eingesetzten Werte sehr sorgfältig ausgewählt und überprüft werden. Insbesondere gilt dies für den temperaturabhängigen Term der Henrykonstante und der Reaktion mit OH-Radikalen.

14.2. Ergebnisse der Modellierung

14.2.1. Modellierung von Dichlormethan

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	48	29	16	3,0	1,0	0,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**482**	**30**	**284**	**-118**	**-23**	**-91**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**658**	**41**	**330**	**-194**	**-34**	**-137**
mittlere Werte	59,9	36,6	20,2	5,0	2,5	1,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**721**	**40**	**351**	**-145**	**-24**	**-108**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**814**	**51,5**	**406**	**-238**	**-36**	**-163**
obere Werte	70	44	18	8,0	4,0	2,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**830**	**90**	**280**	**-165**	**-25**	**-87**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**937**	**102**	**324**	**-271**	**-38**	**-131**

Der Modellrechnung nach liegen die größten Quellen für Dichlormethan auf der Nordhemisphäre in der N1-Box. Die Quellstärke erreicht je nach eingesetzten Konzentrationswerten und der Verwendung des Luft-Wasser-Austausches nach Liss-Merlivat oder nach Wanninkhof Werte zwischen 482 und 937 kt/a. Die Quellstärke der N2-Box beträgt in allen Fällen nur 10% von der der N1-Box. Auf der Südhemisphäre scheint ebenfalls eine große Quelle vorzuliegen: hier werden zwischen 280 und 406 kt/a berechnet.

Die Quellen sind allesamt terrestrisch: der Ozean nimmt eher die Funktion einer Senke ein. Die errechnete Senkenstärke ist beträchtlich und erreicht 25-30% der Quellstärke in der Box N1. Es ist unwahrscheinlich, daß wirklich eine so starke Senke im Ozean existiert: weder die Hydrolyse noch ein möglicher biologischer Abbau sollten einen Senkenterm in dieser Größenordnung verursachen. Die überschätze Senke kann von zu geringen Meßer-

gebnissen in der Wasserkonzentration herrühren. Es gibt nur eine Literaturstelle zu Gehalten von Dichlormethan in Seewasser, und mit dieser sind die gefundenen Daten gut vergleichbar. Möglich ist ferner ein ungeeigneter Wert für die Henrykonstante: Dichlormethan ist die einzige Substanz, für die kein gemessener Wert in Salzwasser gefunden werden konnte. Messungen der Henrykonstante chlorierter Verbindungen in Wasser verschiedener Salinität ergaben Unterschiede von bis zu 15% [Dewulf und van Langenhove 1995]. Im Abschnitt Sensitivitätsanalyse wurde bereits gezeigt, daß sich die Modellergebnisse dadurch drastisch verändern können.

14.2.2. Modellierung von Chloroform

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	15	10	5	1,0	2,0	0,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**222**	**18**	**97**	**-30**	**3,1**	**-19**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**241**	**17**	**107**	**-49**	**4,7**	**-29**
mittlere Werte	20,0	15,0	10,0	1,0	2,0	0,7
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**282**	**50**	**212**	**-41**	**-0,6**	**-42**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**308**	**51**	**234**	**-67**	**-0,9**	**-63**
obere Werte	25	20	15	1,0	2,0	1,0
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**342**	**83**	**327**	**-52**	**-4**	**-63**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**376**	**85**	**360**	**-85**	**-6**	**-96**

Die Verteilung der Quellstärke für Chloroform in der Troposphäre ist vergleichbar mit der für Dichlormethan: die stärksten Quellen liegen in N1 mit 222 bis 376 kt/a, gefolgt von S mit 37 bis 360 kt/a. Die Emissionen in der Box N2 spielen demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz zur vorangegangenen Diskussion ergibt sich im Modell keine besonders erwähnenswerte ozeanische Quelle: das Wasserkompartiment in N1 und S hat vielmehr den Charakter einer leichten Senke. Allein für N2 ergibt sich für das Szenario der niedrigen Meßwerte eine geringe ozeanische Quelle in N2.

Khalil kommt auf eine deutliche ozeanische Quelle [Khalil et al. 1983, Khalil und Rasmussen 1998a]. Grundlage seiner Berechnungen ist eine mittlere troposphärische Konzentration von 18 pptv und Gehalten von Chloroform in Wasser von 8 - 10 ng/l. Während der Wert für Luft durch die Messungen in dieser Arbeit weitgehend bestätigt werden kann, gilt dies nicht für die Meßwerte in Wasser: hier wurde weit weniger

gefunden. Auch die Berechnungen des RCEI stützen sich auf Khalils Ergebnisse und können daher nicht mit den hier erhaltenen Daten verglichen werden [Keene et al. 1999]. Eine Testberechnung mit den Werten von Khalil (18 pptv für alle Luftkompartimente, 8 ng/l für alle Wasserkompartimente) ergibt im verwendeten Modell eine ozeanische Quelle in N2 von 29 - 43 kt/a. Allerdings ist diese gegenüber den terrestrischen Quellen von 200 - 335 kt/a nicht besonders groß. Die Ozeane in N1 und S stellen sich auch mit den Meßwerten von Khalil als Senken dar.

Letztlich scheinen ozeanische Quellen, wenn es sie gibt, nur einen geringen Einfluß auf die globale Massenbilanz von Chloroform zu haben. Entscheidend sind offenbar terrestrische Quellen, über deren Stärke derzeit zuwenig Angaben vorliegen. Als Kandidaten für eine Emission von Chloroform gelten, wie schon im Teil 1 dieser Arbeit erörtert, Pilze in Waldböden sowie höhere Pflanzen.

14.2.3. Modellierung von Tetrachlormethan

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	65	70	70	0,8	0,4	0,3
Eintrag [kT/a]	**360**	**-426**	**323**	**-6**	**6,7**	**-31**
Liss/Merlivat						
Eintrag [kT/a]	**364**	**-430**	**339**	**-10**	**10**	**-47**
Wanninkhof						
mittlere Werte	75	85	85	1,0	0,75	0,70
Eintrag [kT/a]	**366**	**-461**	**365**	**-5,3**	**18**	**-11**
Liss/Merlivat						
Eintrag [kT/a]	**370**	**-470**	**371**	**-8,7**	**27**	**-17**
Wanninkhof						
obere Werte	90	90	90	1,5	1,4	0,9
Eintrag [kT/a]	**568**	**-690**	**374**	**-0,2**	**42**	**0,6**
Liss/Merlivat						
Eintrag [kT/a]	**568**	**-711**	**374**	**-0,3**	**62**	**0,9**
Wanninkhof						

Tetrachlormethan nimmt unter den hier modellierten Verbindungen eine Sonderstellung ein: diese Substanz hat eine so große atmosphärische Lebensdauer, daß die Dauer zum Erreichen des stationären Zustandes größer ist als ein Jahr und eine Berechnung von Emissionen auf der Basis von kt/a im vorliegenden Modell daher nicht realistisch ist. Die Tetrachlormethan-Lasten in der Troposphäre sind auf Vorbelastungen zurückzuführen und dürften nach bisherigen Erkenntnissen nur zu sehr geringem Anteil aus neuen Emissionen stammen.

Es wurde dennoch eine Testrechnung durchgeführt, um eine grobe Lokalisierung der Senken vorzunehmen und den Einfluß des Ozeans zu überprüfen. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß der Ozean generell keine maßgebliche Rolle für die Verteilung von Tetrachlormethan spielt: teilweise wird ein leichtes Senkenpotential, teilweise ein leichtes Quellpotential ermittelt, gegenüber den troposphärischen Termen sind diese jedoch gering. Die Senken für Tetrachlormethan, hauptsächlich der Übergang in die Stratosphäre, konzentrieren sich in der Box N2.

14.2.4. Modellierung von Trichlorethen

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	0,5	1,0	0,1	0,3	0,2	0,05
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**-0,2**	**21,6**	**-1,5**	**1,7**	**2,1**	**1,1**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**-1,3**	**20,6**	**-2,1**	**2,8**	**3,1**	**1,7**
mittlere Werte	2,7	2,8	0,4	0,6	0,5	0,15
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**31,4**	**41,5**	**-0,7**	**1,9**	**5,0**	**3,2**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**30,2**	**39,0**	**-2,3**	**3,0**	**7,5**	**4,8**
obere Werte	5,0	4,0	1,0	1,4	0,9	0,3
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**67,4**	**37,7**	**10,2**	**5,5**	**9,4**	**6,0**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**63,8**	**33,0**	**7,2**	**9,1**	**14,1**	**9,0**

Für Trichlorethen weisen die Meßwerte eine hohe Streuung auf. Je nach Szenario - niedrige Werte oder hohe Werte - kommt es daher zu einem unterschiedlichen Bild in der Box N1: bei niedrigen Werten herrscht Ebenmaß zwischen Quellen und Senken, im mittleren Szenario sind die Quellen in N1 gleichbedeutend mit denen in N2 und erreichen um 30 kt/a. Im Fall der hohen Konzentrationen werden in der N1-Nox sogar Quellen um 60 kt/a berechnet. Der mittlere Fall, der auf den Median der gemessenen Konzentrationen zurückgeht und der mit Literatur vergleichbare Daten liefert, kann als der wahrscheinlichste eingestuft werden. Bis auf das Szenario der hohen Gehalte ist die größte Quelle für Trichlorethen in N2 zu finden. Da hier auch der Senkenterm am größten ist, ist diese Aussage umso bedeutsamer. Die Südhemisphäre scheint für das Trichlorethen-Budget keine besondere Rolle zu spielen.

Allen Szenarios ist gemeinsam, daß eine ozeanische Quelle errechnet wird. Die Quelle erreicht 10 bis 40% der troposphärischen Emissionen in N1 und

N2 und zwischen 10 und 25% der Gesamteinträge. Das RCEI schätzt den Anteil ozeanischer Emissionen auf 21% der Gesamteinträge [Keene et al. 1999].

14.2.5. Modellierung von Tetrachlorethen

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	5,0	5,0	0,2	0,9	0,7	0,3
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**71,2**	**86,9**	**-26,8**	**6,9**	**14,6**	**13,1**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**66,8**	**79,7**	**-33,5**	**11,3**	**21,9**	**20,0**
mittlere Werte	11,8	7,2	1,3	1,5	1,0	0,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**231**	**32,7**	**-3,9**	**9,1**	**20,9**	**20,4**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**225**	**22,3**	**-14,3**	**15,0**	**31,3**	**30,8**
obere Werte	15,0	12,0	2,0	3,0	1,3	0,7
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**247**	**149**	**-6,7**	**23,9**	**26,6**	**28,3**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**231**	**136**	**-21,1**	**39,3**	**39,9**	**42,7**

Tetrachlorethen verhält sich sehr ähnlich zum Trichlorethen, nur tritt hier wieder das troposphärische Kompartiment von N1 deutlich als Heimat der stärksten Quellen in Erscheinung. Auch für Tetrachlorethen ist zum Ausgleich der Massenbilanz eine beträchtliche ozeanische Quelle nötig. Es wird ein Anteil von bis zu 25% der Gesamtemissionen berechnet, das RCEI schätzt diesen Anteil auf 18% [Keene et al. 1999].

Produktionszahlen für Tetrachlorethen lagen 1990 bei 169 kt (USA) bzw. 115 kt (D) (zitiert in [Wiedmann et al. 1994]) vor diesem Hintergrund und der Tatsache, daß die Produktionszahlen seit Jahren rückläufig sind, kann das mittlere Szenario als realistisch angesehen werden. Die gemessenen Gehalte für die Südhemisphäre sind in diesem Szenario etwas zu hoch. Es fehlen allerdings Messungen zwischen 40°S und 0°S – dies gilt für alle hier diskutierten Verbindungen. Gupta et al. gingen bei ihren Berechnungen von einem globalen Gesamteintrag von 431 kt/a aus [Gupta et al. 1998], was im vorliegenden Modell eher dem Szenario der hohen Meßwerte entsprechen würde.

14.2.6. Modellierung von Tribrommethan

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	0,5	0,9	0,2	0,3	0,4	0,02
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**54,8**	**100**	**45,2**	**-14,4**	**-7,1**	**-12,4**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**64,1**	**104**	**51,5**	**-23,6**	**-10,7**	**-18,7**
mittlere Werte	0,9	1,1	0,4	0,5	0,7	0,1
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**108**	**113**	**94,9**	**-25,8**	**-8,6**	**-24,7**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**125**	**117**	**107**	**-42,5**	**-12,8**	**-37,3**
obere Werte	2,0	2,0	0,7	1,0	1,0	0,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**249**	**195**	**165**	**-57,5**	**-15,8**	**-42,8**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**286**	**203**	**187**	**-94,5**	**-23,6**	**-64,6**

Für Tribrommethan ergibt das Modell für die Szenarien mittlerer und höherere Immissionen nahezu gleiche troposphärische Emissionen in den drei Boxen. Im Szenario der geringen Konzentrationen überwiegt die mittlere Box mit 100 kt/a gegenüber jeweils etwa 50 kt/a in den beiden anderen. Überraschend ist, das ganz im Gegensatz zu den Erwartungen, die sich aus den Ergebnissen der Literatur und der Diskussion in Abschnitt 12.7.13 ergeben keine ozeanische Quelle vorzuliegen scheint. Der Ozean präsentiert sich in den Modellergebnissen eher als eine leichte bis mittlere Senke. Für dieses Phänomen gibt es drei mögliche Erklärungen:

- Es gibt tatsächlich eine unbekannte atmosphärische Quelle für Bromoform, die bisher diskutierte Quelle in Form von Meeresalgen ist nicht relevant.
- Die gemessenen Gehalte für Seewasser sind zu gering und / oder die für die Troposphäre sind zu hoch.

- Die verwendeten Parameter zu Berechnung der Henrykonstante von Moore et al. sind nicht korrekt.

Wie bereits in Kapitel 12.7.13 erörtert wurde, stehen die gemessenen Werte in Einklang mit Daten aus der Literatur. Alternative Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante in Seewasser liegen leider nicht vor.

14.2.7. Modellierung von Iodmethan

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	0,1	0,2	2,0	0,3	0,2	0,4
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**15,8**	**23,6**	**743**	**1,1**	**1,5**	**-1,1**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**15,1**	**22,8**	**743**	**1,8**	**2,2**	**-1,6**
mittlere Werte	1,5	4,0	5,5	0,55	0,35	0,7
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**242**	**756**	**2037**	**-0,3**	**0,6**	**-9,4**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**242**	**756**	**2041**	**-0,4**	**0,9**	**-14,2**
obere Werte	3,0	7,0	9,0	0,8	0,4	1,1
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**496**	**1324**	**3332**	**-1,7**	**-0,7**	**-16,1**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**497**	**1324**	**3340**	**-2,9**	**-1,0**	**-24,3**

Für Iodmethan ergibt das Modell Quellen in der Troposphäre und einen nur geringen Einfluß der Ozeane. Das überrascht, da für Iodmethan bisher eine ausschließlich ozeanische Quelle angenommen wird. Für die Südhemisphäre liefert das Modell zudem unrealistisch hohe Emissionsdaten. Die Ursache für diese Reaktion des Modells liegt in den angegebenen Konzentrationen in der Troposphäre: verglichen mit der Literatur sind die gefundenen Werte für Iodmethan sehr hoch. Werte über 1 pptv treten zwar in Oberflächennähe auf, aber sind aller Wahrscheinlichkeit nach für ein so kurzlebige Verbindung nicht repräsentativ für die gesamte Troposphäre. In den PEM-Tropics Missionen wurde auch die freie Troposphäre über der MBL beprobt. Hier wurden typische Werte von 0,05 bis 0,2 pptv ermittelt [Bell et al. 2002]. Es wird eine weitere Modellrechnung durchgeführt, bei der die mittleren gemessenen Konzentrationen im Seewasser und 0,1 pptv als mittlere Konzentration in der N1- und der N2-Troposphäre und 0,2 pptv in der S-Troposphäre eingesetzt werden:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
Werte	0,1	0,1	0,2	0,55	0,35	0,7
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**15,8**	**14,8**	**63,4**	**2,1**	**2,7**	**10,5**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**14,4**	**13,5**	**58,1**	**3,4**	**4,0**	**15,8**

Mit dieser Rechnung lassen sich sowohl in Troposphäre als auch im Ozean Quellen lokalisieren. Dabei betragen die berechneten Einträge ins Seewasser nur etwa 20% der Einträge in die Luft. Der gesamte Eintrag in die Weltmeere wird zu 15,3 bzw. 23,2 kt/a berechnet. Das ist weit entfernt von den 214 kt/a, die von Bell et al. angegeben werden [Bell et al. 2002]. Möglicherweise terrestrische Emissionen werden zu etwa 94 bzw. 86 kt/a abgeschätzt – dies liegt sehr nah an den Annahmen von Bell et al. mit 93 kt/a aus Reisanbau, Verbrennung von Biomasse und Emissionen von Feuchtgebieten. Um auch für die Ozeane eine Produktion zu errechnen, die von Bell et al. ermittelten Werte ergibt, sind weit höhere Konzentrationen in Seewasser erforderlich. Tatsächlich geben Bell et al. an, daß ihr Modell dazu neigt, Seewassergehalte im Atlantik zu überschätzen und eher zur Modellierung der Verhältnisse im Pazifik geeignet ist.

14.2.8. Modellierung von C1-Nitrat

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	4,0	5,0	5,0	0,4	0,4	0,4
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**94,1**	**149**	**307**	**-36,4**	**-14,1**	**-101**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**117,5**	**156**	**349**	**-59,8**	**-21,2**	**-152**
mittlere Werte	10,0	8,0	8,0	0,6	0,7	0,9
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**261**	**207**	**491**	**-91**	**-23**	**-161**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**320**	**219**	**573**	**-150**	**-34**	**-243**
obere Werte	15,0	15,0	10,0	0,8	1,0	1,4
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**374**	**440**	**604**	**-137**	**-42,6**	**-201**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**463**	**462**	**706**	**-225**	**-64**	**-303**

Für Methylnitrat ergibt die Modellrechnung eine weitgehend gleichförmige globale Verteilung der Quellen (das Südkompartiment hat in etwa die doppelte Quellstärke, aber auch das doppelte Volumen). Die gesamte troposphärische Quellstärke liegt zwischen 550 und 1631 kt/a. Insgesamt erscheinen die Werte recht hoch, möglicherweise muß auch bei C1-Nitrat davon ausgegangen werden, daß die mittleren Gehalte der freien Troposphäre geringer sind als die an der Oberfläche gemessenen Konzentrationen. Die atmosphärische Lebensdauer von Methylnitrat ist vergleichbar mit der von Bromoform und etwa fünfmal höher als die von Iodmethan.

Für keinen Fall wurde im Modell eine ozeanische Quelle ermittelt, der Ozean stellt nach den Ergebnissen dieser Arbeit eine eher starke Senke dar. Auch für ein Mischszenario, bei dem niedrige Werte für die Troposphäre und hohe fürs Seewasser eingesetzt werden, bleibt das Seewasserkompartiment eine starke Senke. Die These von Chuck et al., daß Ozeane eine starke Quelle für C1-Nitrat darstellen [Chuck et al. 2002], kann folglich

durch das Modell nicht bestätigt werden. Die Einschätzung von Chuck et al. stammt nicht aus einer Modellierung der Massenbilanz, sondern aus der Betrachtung von Sättigungsanomalien. Berechnet man die Sättigungsanomalie, so ergibt sich bei den eingesetzten Werten für den Ozean eine leichte Quelle (untere Werte) bis starke Senke (obere Werte). Die Berechnung von Chuck et al. kann mit den angegebenen Konzentrationsdaten nachvollzogen werden. Im Modell ergeben auch diese Konzentrationsdaten eine starke ozeanische Senke. Insgesamt läßt sich feststellen, daß das Modell sehr empfindlich auf Angaben im Luftkompartiment reagiert: es besteht für Methylnitrat eine starke Tendenz, in das Wasserkompartiment überzutreten, so daß schon geringe Gehalte in der Luft hohe Gehalte im Wasser bewirken.

14.2.9. Modellierung von C2-Nitrat

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	2,0	5,0	0,5	0,2	0,2	0,05
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**52**	**325**	**37,7**	**-14,8**	**-12,3**	**-8,3**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**62**	**331**	**41,9**	**-24,3**	**-18,5**	**-12,6**
mittlere Werte	3,0	7,5	2,5	0,3	0,4	0,2
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**78,0**	**479**	**229**	**-22,2**	**-18,4**	**-41,7**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**92,3**	**488**	**250**	**-36,5**	**-27,5**	**-63,0**
obere Werte	5,0	10,0	5,0	0,4	0,7	0,4
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**147**	**621**	**469**	**-37,0**	**-24,3**	**-83,5**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**171**	**633**	**511**	**-60,9**	**-36,4**	**-126**

Bezüglich der ozeanischen Quellen wiederholt sich beim Ethylnitrat die Situation wie schon beim Methylnitrat geschildert. Als deutlicher Unterschied bleibt zu erwähnen, daß - bedingt durch die höheren Meßwerte an dieser Stelle - die Hauptquellen in der Box N2 lokalisiert zu sein scheinen.

14.2.10. Modellierung von C3-Nitraten

14.2.10.1. 1C3-Nitrat

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	0,5	1,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**18,6**	**84,1**	**9,6**	**-3,4**	**-2,0**	**-1,3**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**20,8**	**85,1**	**10,2**	**-5,7**	**-3,0**	**-1,9**
mittlere Werte	2,6	3,3	0,5	0,5	1,0	0,5
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**111**	**265**	**52,3**	**-17,9**	**-6,1**	**-6,3**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**123**	**268**	**55,5**	**-29,4**	**-9,1**	**-9,5**
obere Werte	6,0	5,0	1,8	2,2	2,5	1,2
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**276**	**371**	**208**	**-40,4**	**-7,6**	**-24,6**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**302**	**374**	**221**	**-66,5**	**-11,4**	**-37,1**

Das Muster der modellierten Quellen und Senken entspricht dem Bild beim Ethylnitrat. Wieder ist der Ozean eine Senke, die stärkste Quelle liegt in der Box N2.

14.2.10.2. 2C3-Nitrat

Tabelle der Modellergebnisse:

	Luft N1 [pptv]	Luft N2 [pptv]	Luft S [pptv]	Wasser N1 [ng/l]	Wasser N2 [ng/l]	Wasser S [ng/l]
untere Werte	0,4	1,7	0,5	0,3	0,5	0,3
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**2,2**	**101**	**36,9**	**-1,6**	**-1,9**	**-4,3**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**3,3**	**102**	**39,1**	**-2,7**	**-2,8**	**-6,5**
mittlere Werte	6,0	3,0	2,0	0,6	0,7	0,4
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**211**	**111**	**161**	**-29,0**	**-3,7**	**-20,9**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**230**	**113**	**172**	**-47,7**	**-5,6**	**-31,6**
obere Werte	14,0	6,5	3,5	1,0	1,0	0,6
Eintrag [kT/a] Liss/Merlivat	**497**	**234**	**280**	**-68,2**	**-9,2**	**-37,1**
Eintrag [kT/a] Wanninkhof	**541**	**239**	**298**	**-112**	**-13,8**	**-55,0**

Gegenüber dem n-Propylnitrat ergibt das Isopropylnitrat eine etwas anderen Verteilung der Quellenstärken: in den Szenarien der mittleren und hohen Gehalte wird N1 zur Box mit dem stärksten Eintrag, gefolgt von der Box S. Die modellierte Quellstärke auf der Südhalbkugel ist relativ hoch und impliziert unbekannte Quellen.

15. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine ausführliche Übersicht zum derzeitigen Stand der Forschung hinsichtlich flüchtiger ECD-aktiver Verbindungen in der marinen Umwelt, einschließlich der Diskussion möglicher natürlicher Bildungsmechanismen und des Vorkommens halogenierter Verbindungen in marinen Algen, terrestrischen Pilzen und einigen anderen Organismen.

Eine geeignete Methodik zur Analyse von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in den Matrices Luft und Seewasser wurde ausgewählt und im Hinblick auf die Erfassung einer möglichst großen Anzahl von Verbindungen und auf möglichst einfache und universelle Anwendbarkeit hin verbessert. Die Methodik wurde erfolgreich auf Proben von Luft und Wasser des Nord- und Südatlantiks und auf Untersuchungen der Produkte verschiedener Algen angewandt.

Die Emissionsmuster verschiedener kalifornischer Algen wurden untersucht. Dabei wurden neben Trihalomethanen auch halogenierte Nitrile, Acetone und Monohaloalkane gefunden. Ferner ergaben sich Hinweise auf eine mögliche Bildung von Alkylnitraten in den Algenexperimenten.

In Proben aus drei Fahrtabschnitten des Forschungsschiffes *Polarstern* im atlantischen Ozean zwischen Bremerhaven und Kapstadt wurden in Luft und Wasser zahlreiche ECD-aktive Verbindungen gefunden. Die vorliegenden Messungen stellen die ersten umfassenden Untersuchungen dar, in denen alle bisher gefundenen halogenierten C1- und C2-Verbindungen gemeinsam erfaßt wurden.

Zahlreiche Literaturfunde konnten hinsichtlich Vorkommen und Konzentrationsbereichen bestätigt werden, darunter Chlortrifluormethan, 1,2-Dichlortetrafluorethan, HCFC-141b, H-1211, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, C1-Nitrat, C2-Nitrat, 1C3-Nitrat, 2C3-Nitrat, 2C4-Nitrat, 1C4-Nitrat, Brommethan, Bromchlormethan, Di-

brommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform, 1,2-Dibromethan und Iodmethan.

Eine große Zahl von Verbindungen wurde zum ersten Mal in der marinen Luft des Atlantik identifiziert und quantifiziert, darunter CFC-112, HCFC-21, HCFC-123, HCFC-141, Dibromdifluormethan, H-1112, 2-Chlorpropan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorbutan, 1,2-Dichlorpropan, cis-1,2-Dichlorethen, 2,2-M1C3-Nitrat, 2-Brompropan, 2-Brom-2-methylpropan, 2-Brombutan, 1-Brombutan, 1-Brom-2,2-dimethylpropan, 1-Brom-1-chlorethan, Bromtrichlormethan, Iodethan, 1-Iodpropan, 2-Iodpropan, 1-Iodbutan, 2-Iodbutan, 1-Iod-2-methylpropan, cis-1,2-Dibromethen, Chlorcyan, Bromcyan, Chloracetonitril, Dichloracetonitril, Bromacetonitril, Chloracetaldehyd, Chloraceton, 1,1-Dichloraceton und Bromaceton.

Zum ersten Mal im Seewasser des Atlantik nachgewiesen und quantifiziert wurden Chlortrifluormethan, 1,2-Dichlorfluorethan, HCFC-21, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b, H-1301, Dibromdifluormethan, H-1211, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1C3-Nitrat, 2C3-Nitrat und Iodethan.

Bemerkenswert ist der Nachweis der Existenz ubiquitärer homologer Reihen in mariner Luft nicht nur für Alkylnitrate, sondern auch für Chlor- , Brom- und Iodalkane. Zwischen Alkylnitraten, Chlor- und Bromalkanen lassen die gefundenen Muster einen Rückschluß auf gemeinsame Quellen zu. Ferner wurde erstmals gezeigt, daß auch halogenierte Aldehyde, Nitrile und Acetone in der marinen Troposphäre ubiquitär sind. Ob diese Stoffe als Folgeprodukte atmosphärischer Photochemie aus anthropogenen Vorläufern entstehen oder ihren Ursprung in der Biohalogenierung in marinen Organismen haben, konnte nicht klar beurteilt werden.

A. NCI-MS-Spektren ECD-aktiver Verbindungen

Hier sind einige der gemessenen NCI(CH_4)-MS-Spektren ECD-aktiver Verbindungen aufgeführt. Dabei wurden nur Spektren berücksichtigt, bei denen mehr als nur die trivialen Signale auftraten. Von folgenden Verbindungen wurden nur triviale Spektren erhalten:

Chlorverbindungen

1. Massenzahl 35 und 37: 2-Chlorbutan, 2,2-Dichlorpropan (mit Verunreinigungen), Cyclohexylchlorid, Monochloralkane, Chloroform, 1,1-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Dichlormethan, Chlormethan, Dichlordifluormethan

2. Massenzahl 35+37 sowie 70: Pentachloraceton, Dichloracetaldehyd, 1,1,2-Trichlorethan, Dichlorpropene

Bromverbindungen

1. Massenzahl 79 und 81: Bromcyclohexan, Monobromalkane, Brombenzol, Bromaceton, Bromacetaldehyd, Brommethan

2. Massenzahl 79, 81 und 160: Tetrabromethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan

Iodverbindungen

1. Massenzahl 127: Monoiodalkane, Tetraiodethan, Iodethanol, Iodcyclohexan, Iodbenzol

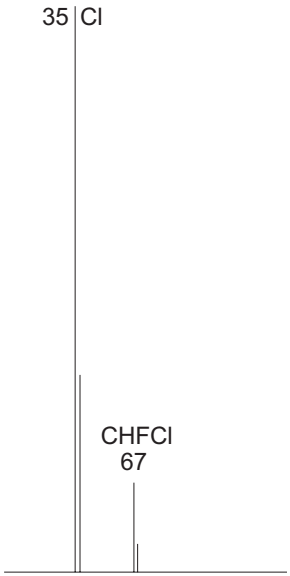


Abbildung A.1.: NCI-MS-Spektrum von Chlortrifluormethan (MW 104 u)

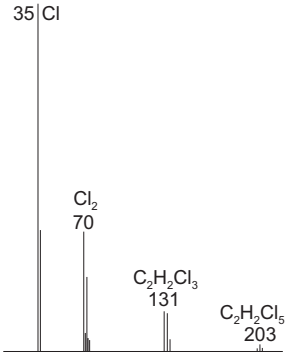


Abbildung A.2.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,2,2-Tetrachlorethan (MW 166 u)

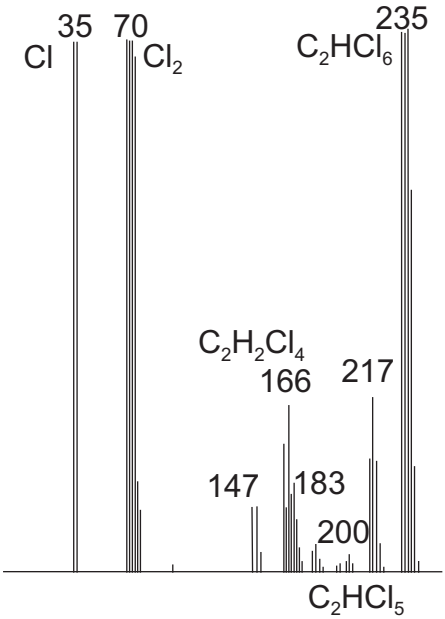


Abbildung A.3.: NCI-MS-Spektrum von Pentachlorethan (MW 200 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:30

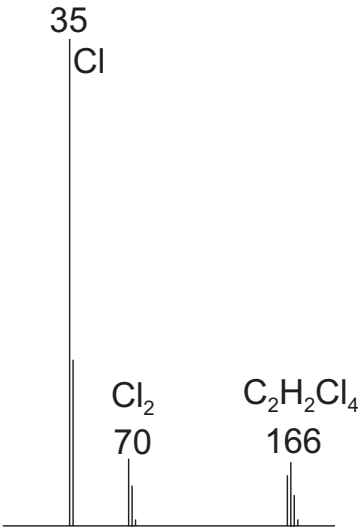


Abbildung A.4.: NCI-MS-Spektrum von Hexachlorethan (MW 234 u)

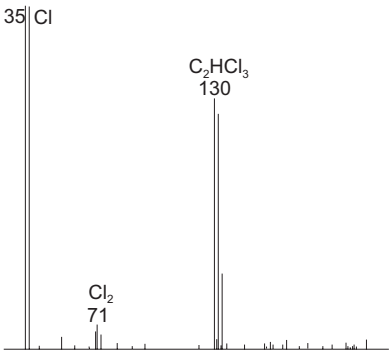


Abbildung A.5.: NCI-MS-Spektrum von Trichlorethen (MW 130 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:50

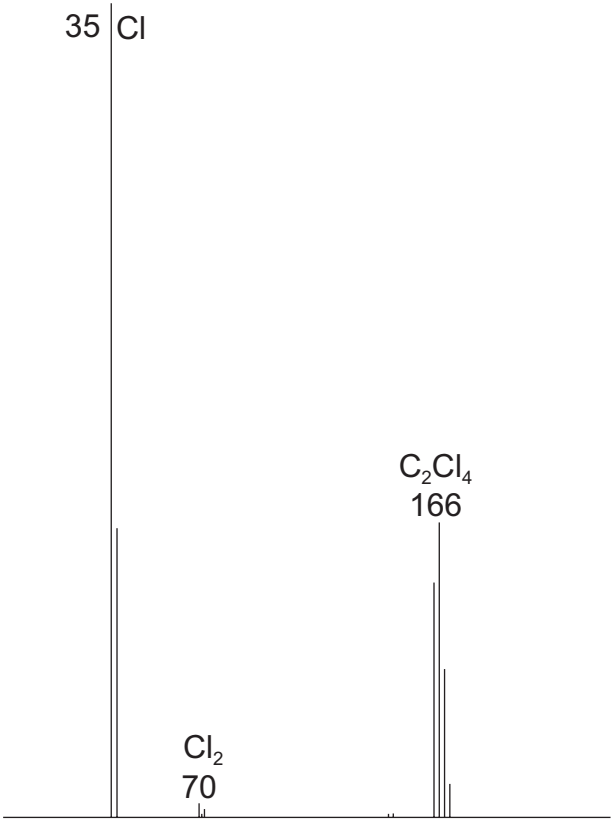


Abbildung A.6.: NCI-MS-Spektrum von Tetrachlorethen (MW 164 u)

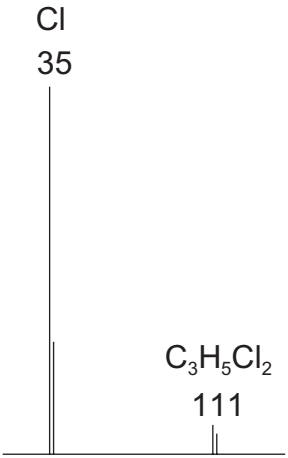


Abbildung A.7.: NCI-MS-Spektrum von 1,1-Dichlorpropan (MW 112 u)

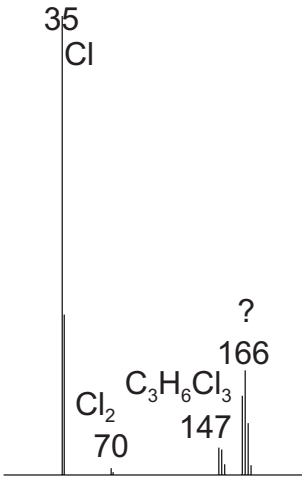


Abbildung A.8.: NCI-MS-Spektrum von 1,3-Dichlorpropan (MW 112 u)

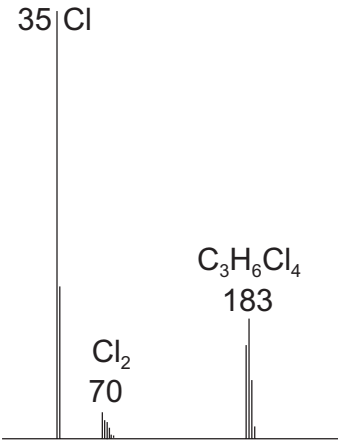


Abbildung A.9.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,2-Trichlorpropan (MW 146 u)

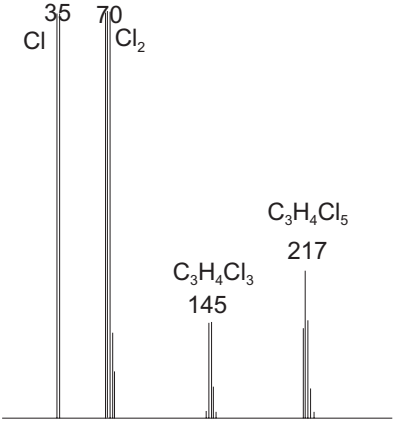


Abbildung A.10.: NCI-MS-Spektrum von 1,2,3-Trichlorpropan (MW 146 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:14

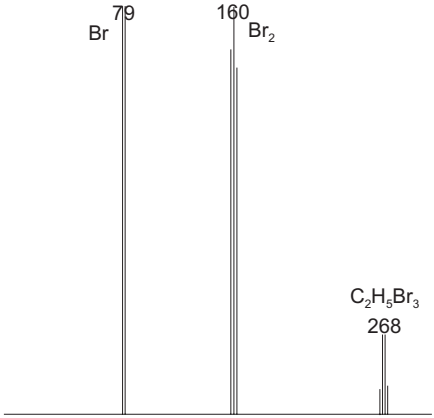


Abbildung A.11.: NCI-MS-Spektrum von Dibromethan (MW 186 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:130

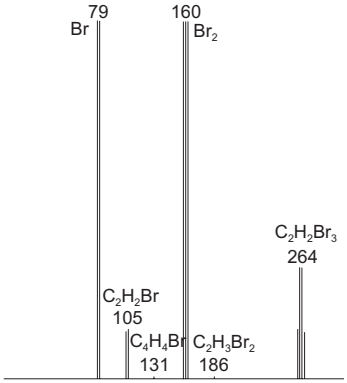


Abbildung A.12.: NCI-MS-Spektrum von Dibromethen (MW 184 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:30

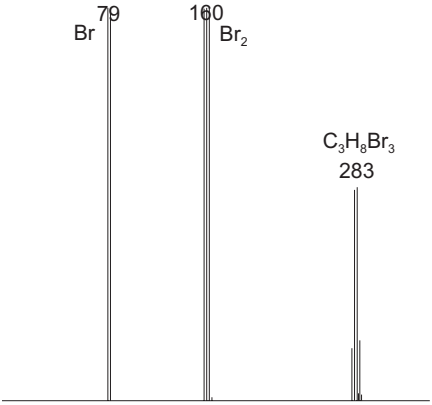


Abbildung A.13.: NCI-MS-Spektrum von Dibrompropan (MW 200 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:70

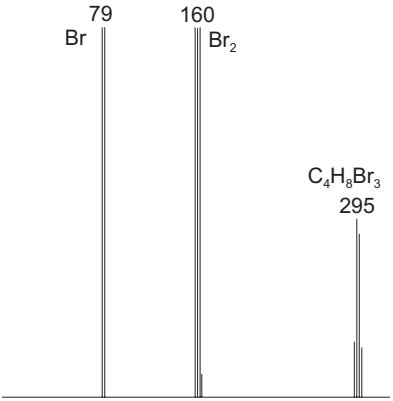


Abbildung A.14.: NCI-MS-Spektrum von Dibrombutan (MW 214 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:30

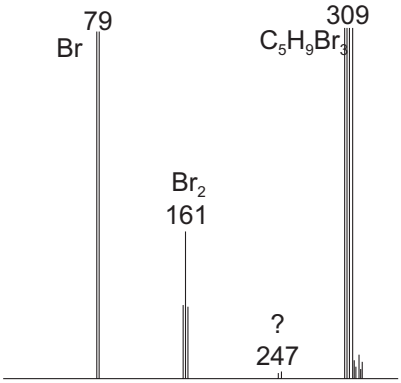


Abbildung A.15.: NCI-MS-Spektrum von 1,4-Dibrompentan (MW 228 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:50

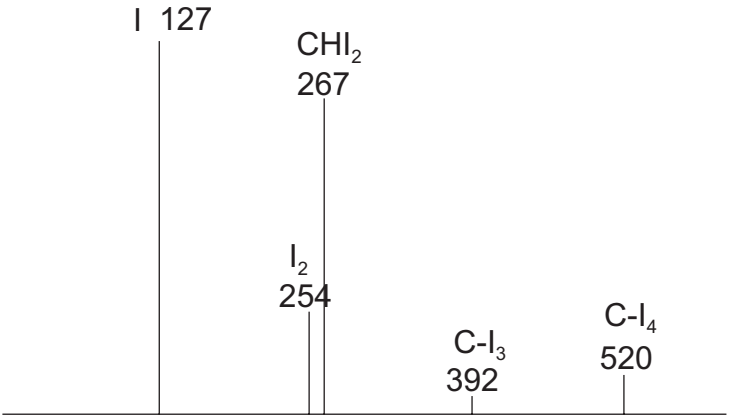


Abbildung A.16.: NCI-MS-Spektrum von CHI_3 (MW 394 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:70

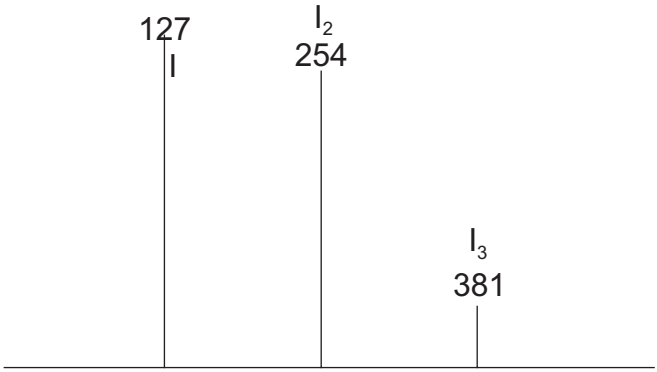


Abbildung A.17.: NCI-MS-Spektrum von 1,2-Diiodethan (MW 282 u)

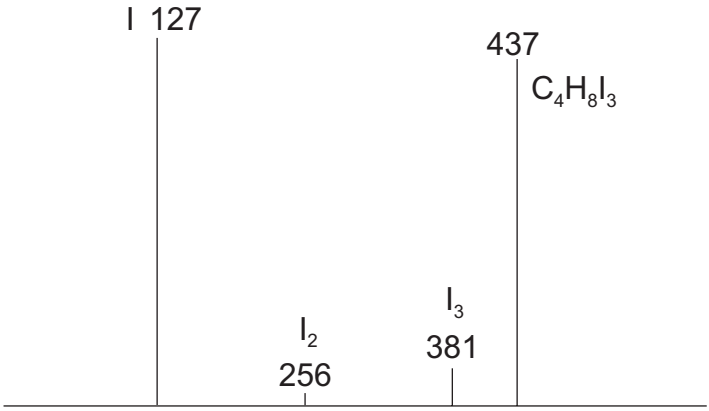


Abbildung A.18.: NCI-MS-Spektrum von 1,4-Diiodbutan (MW 310 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:40

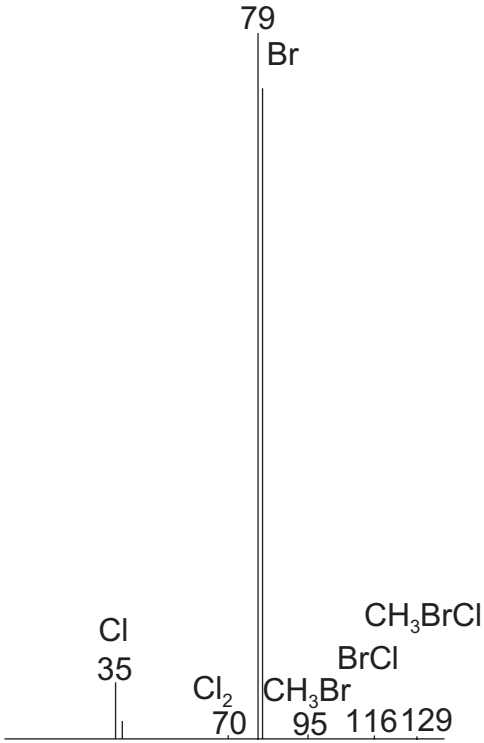


Abbildung A.19.: NCI-MS-Spektrum von $CHBrCl_2$ (MW 162 u)

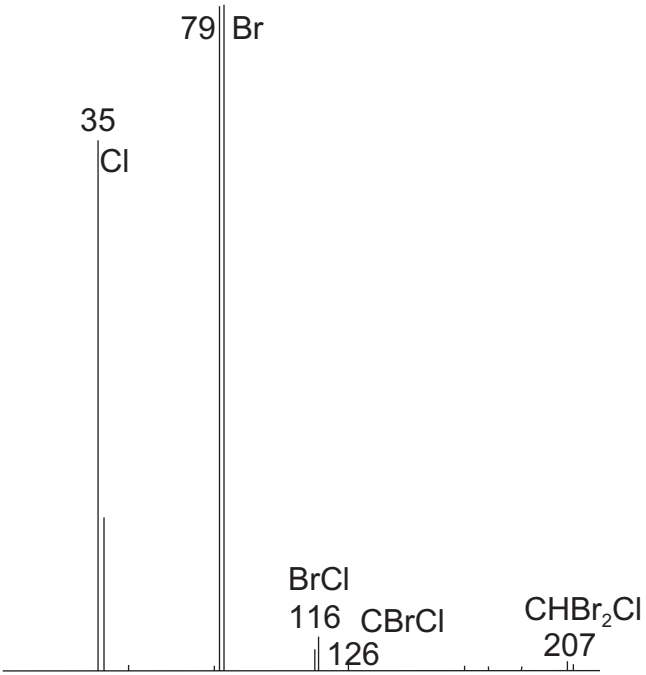


Abbildung A.20.: NCI-MS-Spektrum von $CHBr_2Cl$ (MW 206 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:70

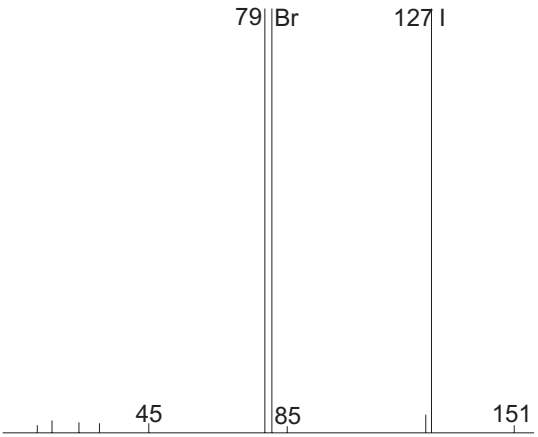


Abbildung A.21.: NCI-MS-Spektrum von Bromiodmethan (MW 220 u)

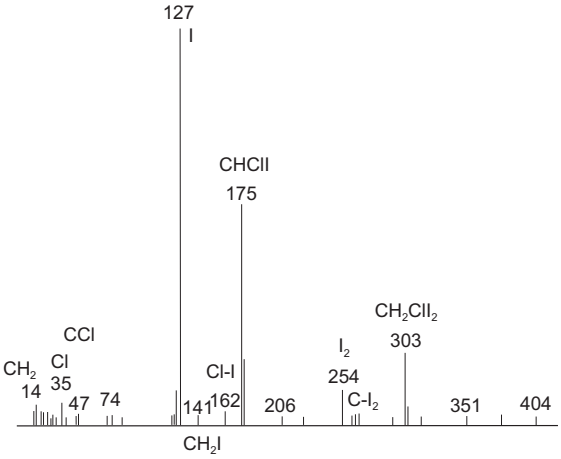


Abbildung A.22.: NCI-MS-Spektrum von Cloriodmethan (MW 176 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:700

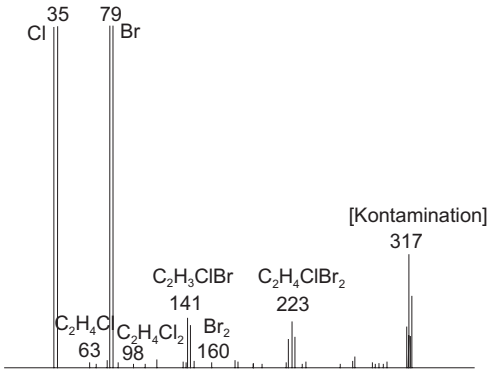


Abbildung A.23.: NCI-MS-Spektrum von 1,1-Bromchlorethan (MW 142 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:7

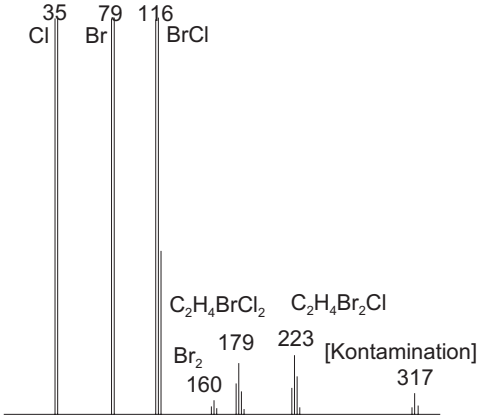


Abbildung A.24.: NCI-MS-Spektrum von 1,2-Bromchlorethan (MW 142 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:40

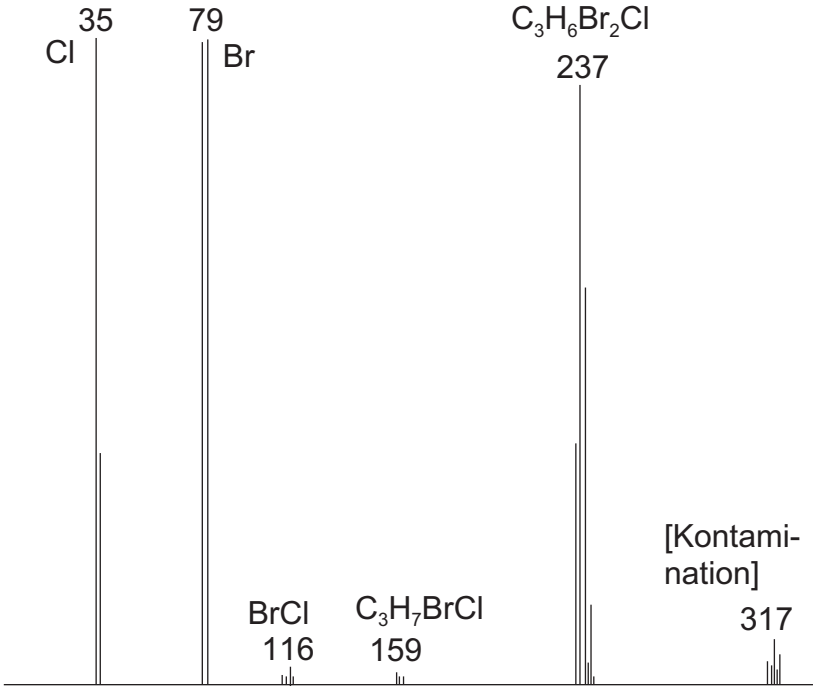


Abbildung A.25.: NCI-MS-Spektrum von 1,3-Bromchlorpropan (MW 156 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:70

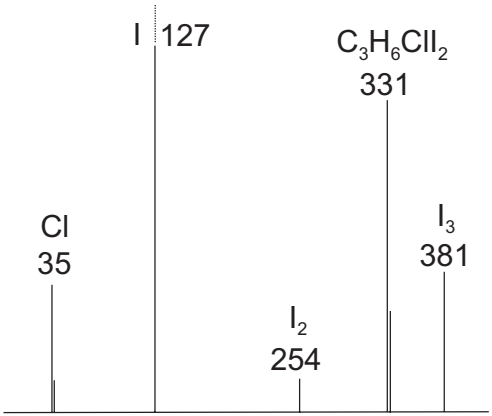


Abbildung A.26.: NCI-MS-Spektrum von 1,3-Chloriodpropan (MW 204 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:900

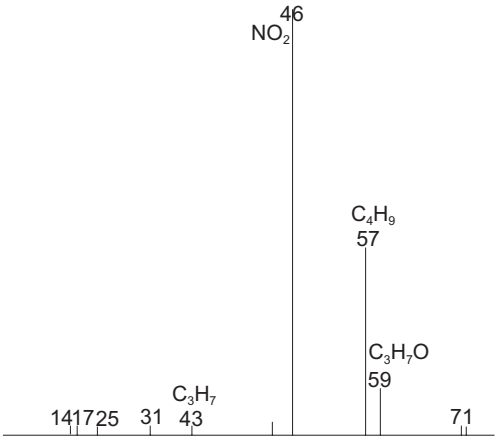


Abbildung A.27.: NCI-MS-Spektrum von C3-Alkylnitraten (MW 105 u)

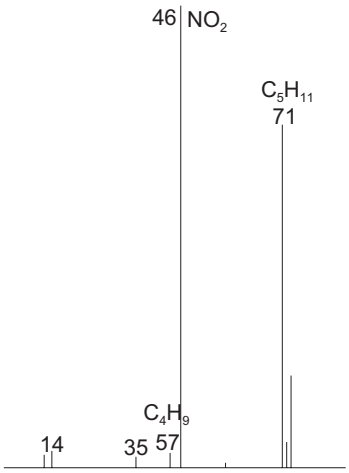


Abbildung A.28.: NCI-MS-Spektrum von C4-Alkylnitraten (MW 119 u)

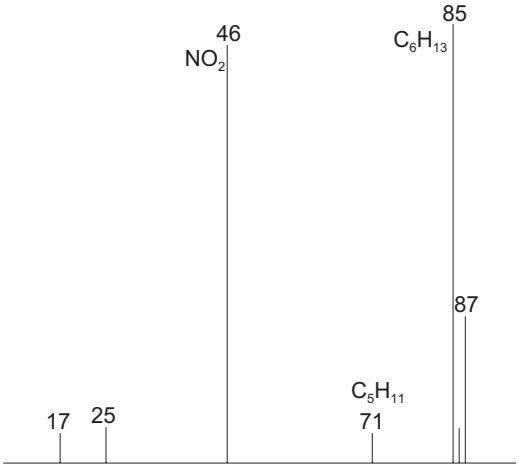


Abbildung A.29.: NCI-MS-Spektrum von C5-Alkylnitraten (MW 133 u)

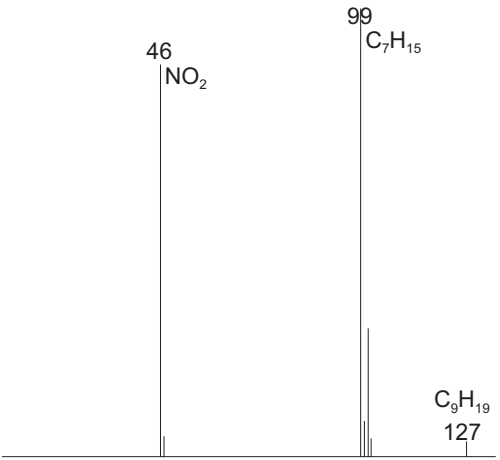


Abbildung A.30.: NCI-MS-Spektrum von C6-Alkylnitraten (MW 147 u)

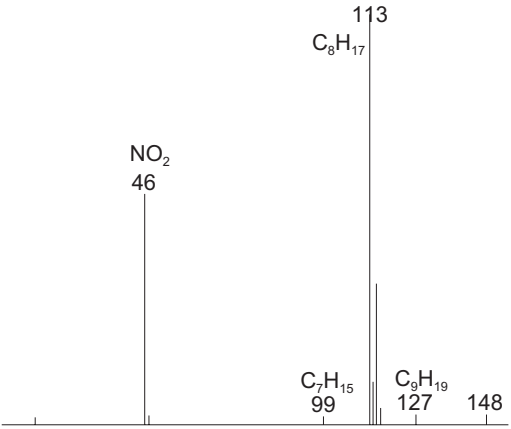


Abbildung A.31.: NCI-MS-Spektrum von C7-Alkylnitraten (MW 161 u)

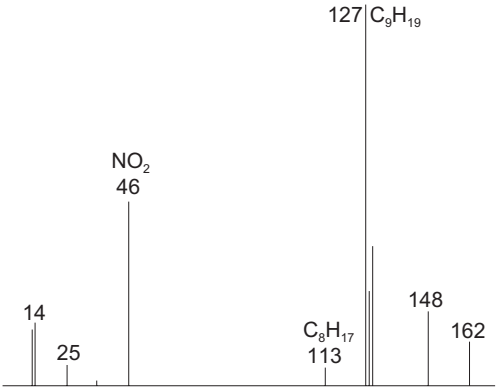


Abbildung A.32.: NCI-MS-Spektrum von C8-Alkylnitraten (MW 175 u)

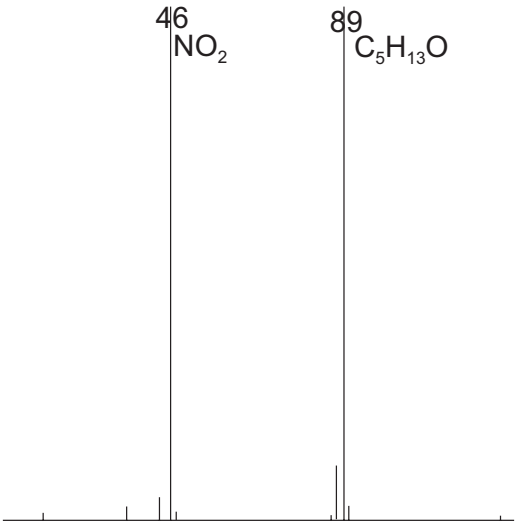


Abbildung A.33.: NCI-MS-Spektrum von C4-Hydroxyalkylnitrat (MW 135 u)

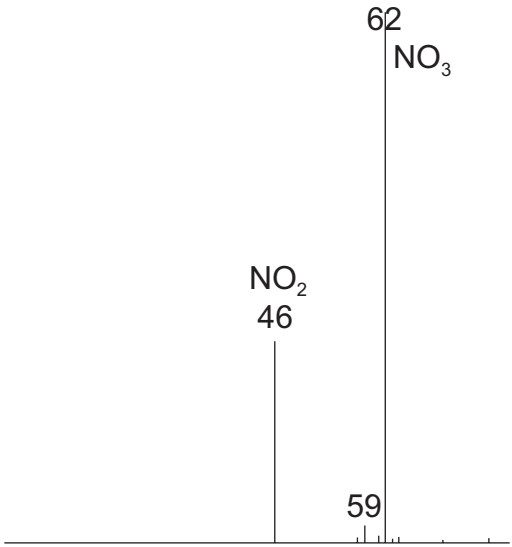


Abbildung A.34.: NCI-MS-Spektrum von Alkyldinitraten (MW $\geq$ 138 u)

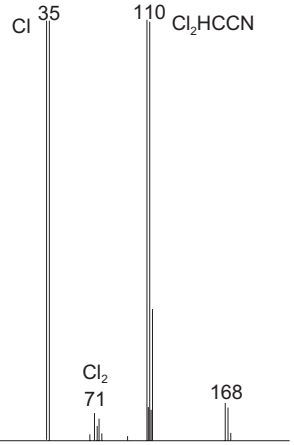


Abbildung A.35.: NCI-MS-Spektrum von Chloracetonitril (MW 75 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:45

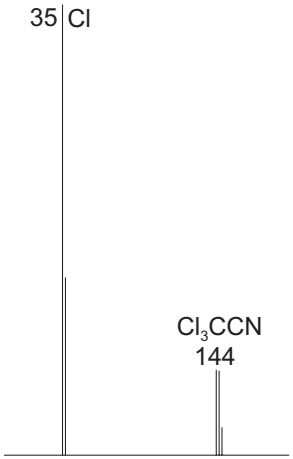


Abbildung A.36.: NCI-MS-Spektrum von Dichloracetonitril (MW 109 u)

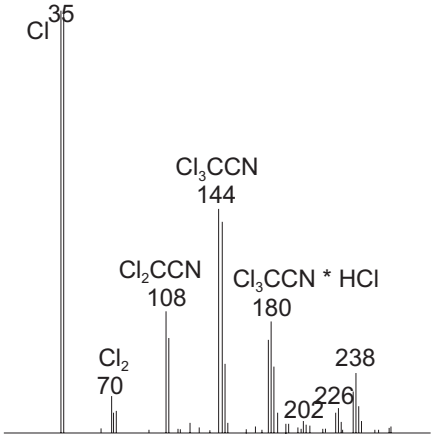


Abbildung A.37.: NCI-MS-Spektrum von Trichloracetonitril (MW 143 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:127

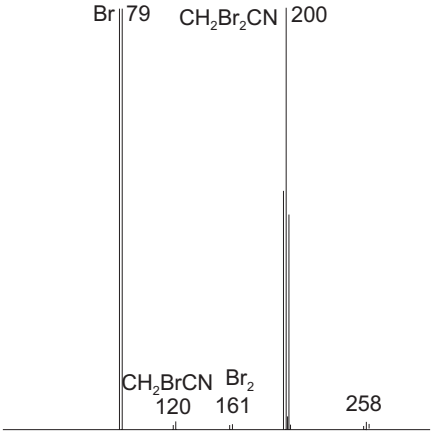


Abbildung A.38.: NCI-MS-Spektrum von Bromacetonitril (MW 119 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:30

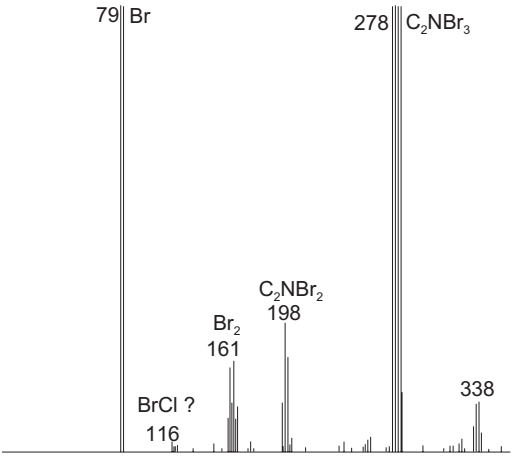


Abbildung A.39.: NCI-MS-Spektrum von Dibromacetonitril (MW 197 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:85

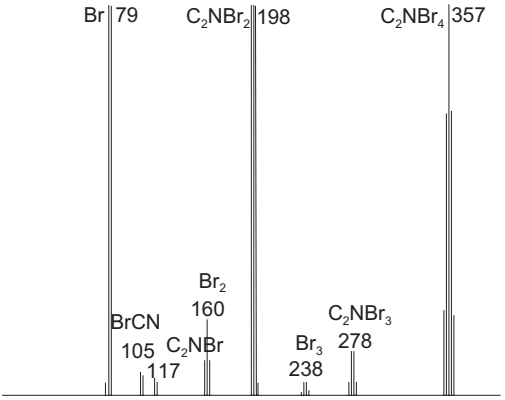


Abbildung A.40.: NCI-MS-Spektrum von Tribromacetonitril (MW 275 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:50

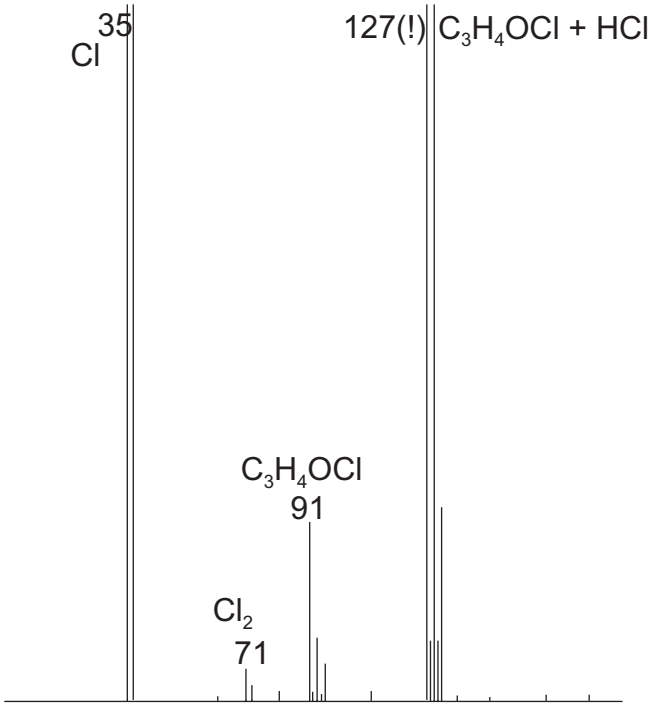


Abbildung A.41.: NCI-MS-Spektrum von Chloraceton (MW 92 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:100

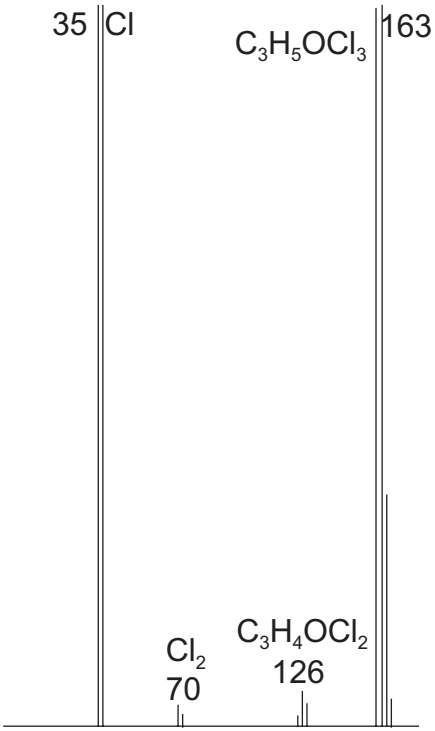


Abbildung A.42.: NCI-MS-Spektrum von 1,1- und 1,3-Dichloraceton (MW 126 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:10

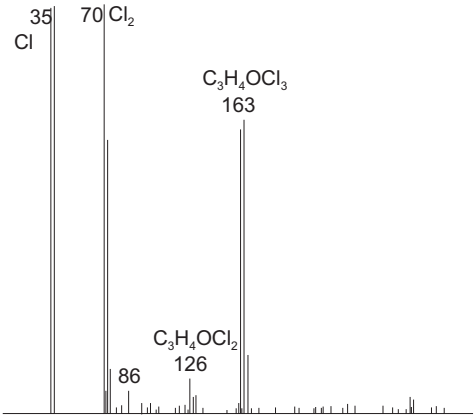


Abbildung A.43.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,1-Trichloraceton (MW 160 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:250

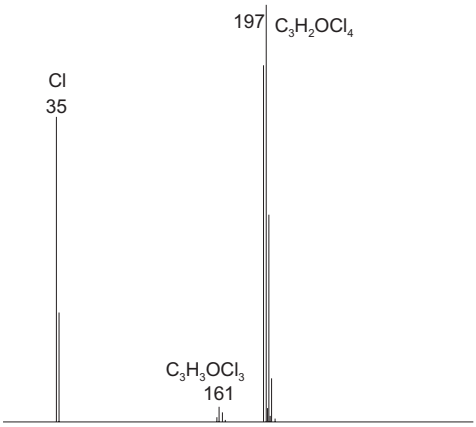


Abbildung A.44.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,3-Trichloraceton (MW 160 u)

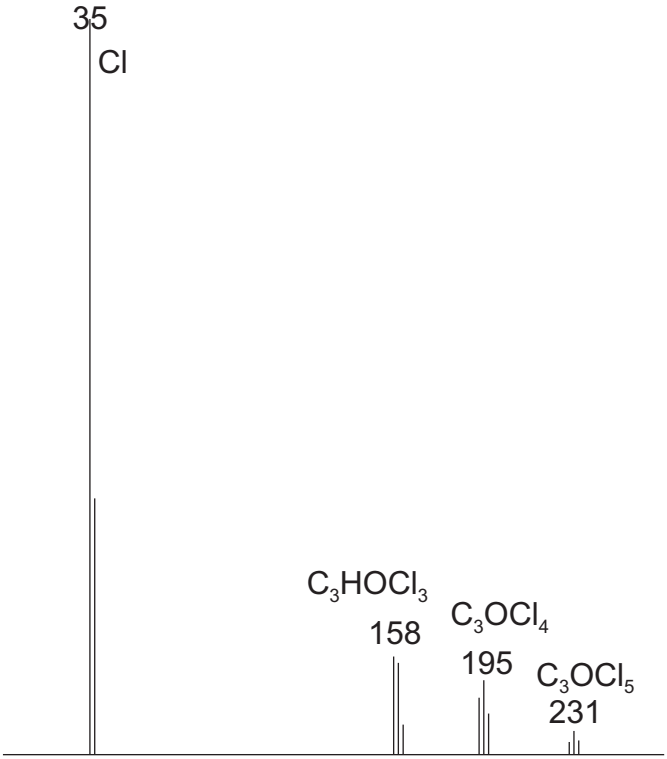


Abbildung A.45.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,3,3-Tetrachloraceton (MW 194 u)

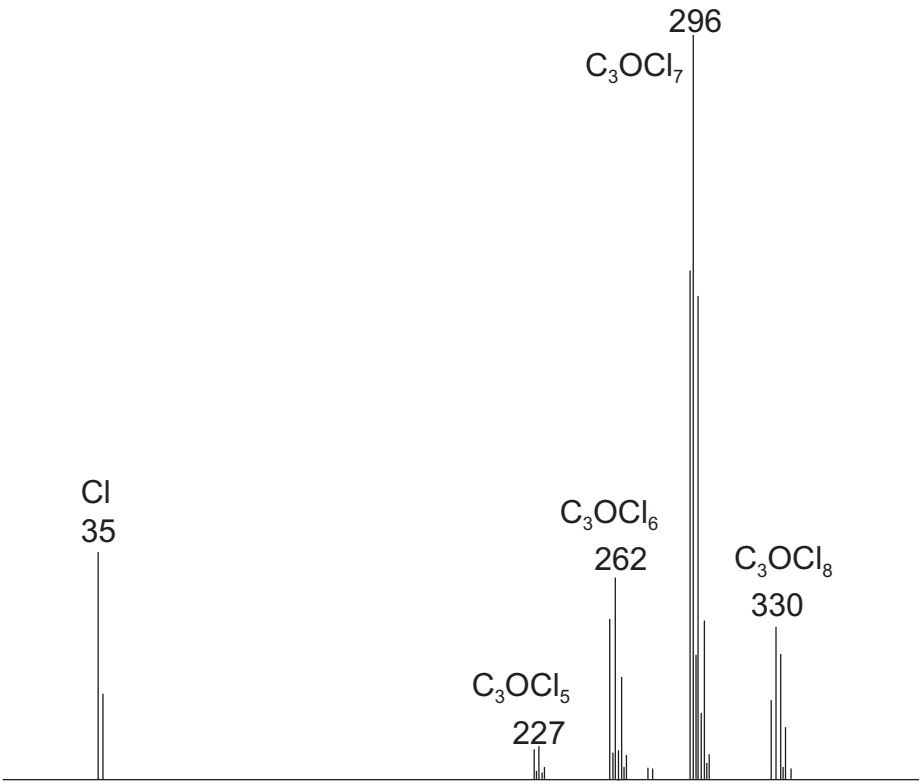


Abbildung A.46.: NCI-MS-Spektrum von Hexachloraceton (MW 262 u)

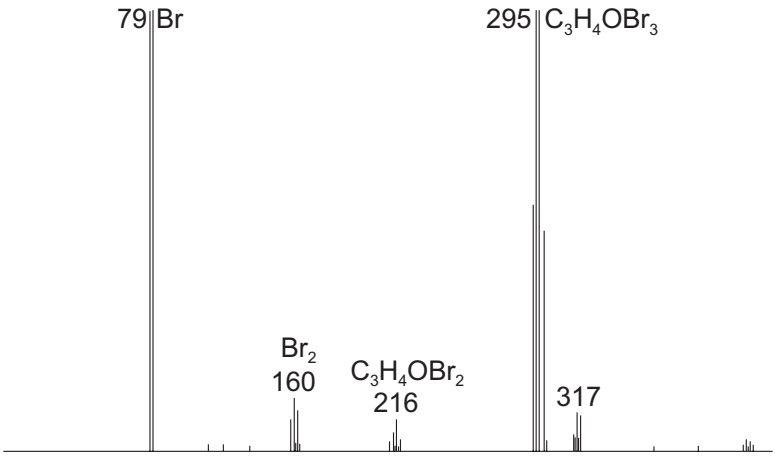


Abbildung A.47.: NCI-MS-Spektrum von Dibromaceton (MW 214 u)

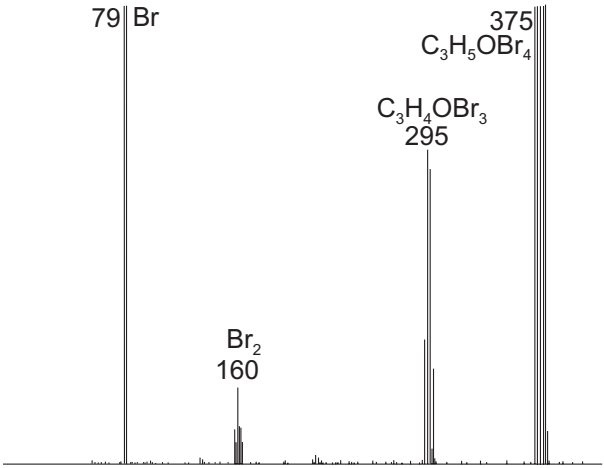


Abbildung A.48.: NCI-MS-Spektrum von 1,1,3-Tribromaceton (MW 292 u)

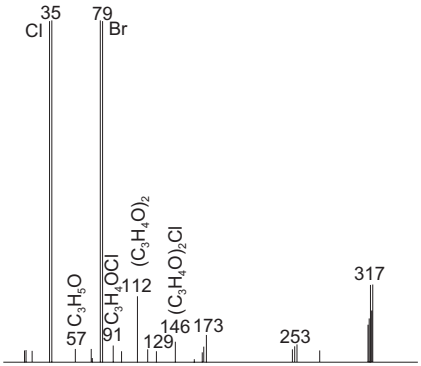


Abbildung A.49.: NCI-MS-Spektrum von Bromchloraceton (MW 170 u)

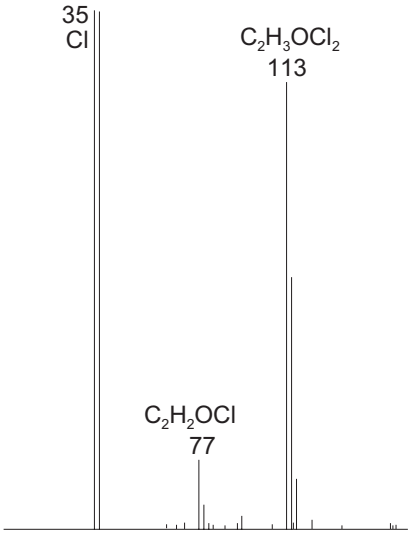


Abbildung A.50.: NCI-MS-Spektrum von Chloracetaldehyd (MW 78 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:100

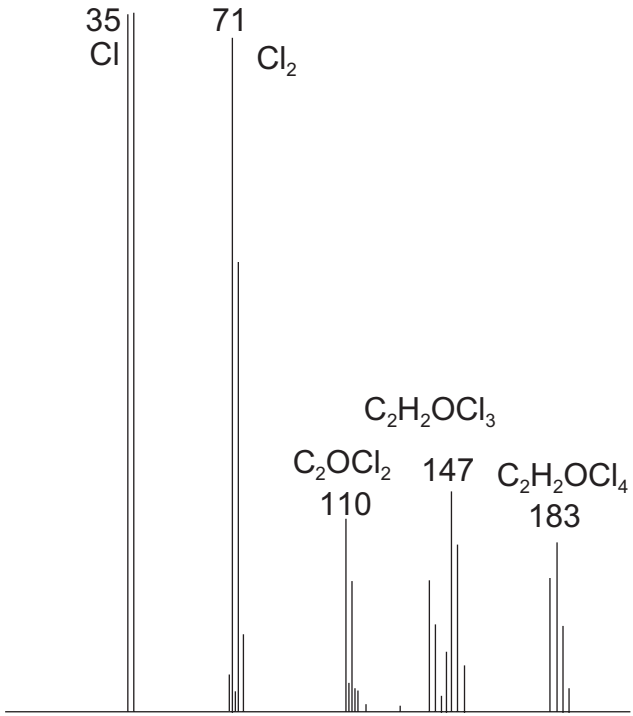


Abbildung A.51.: NCI-MS-Spektrum von Chloral (MW 146 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:20

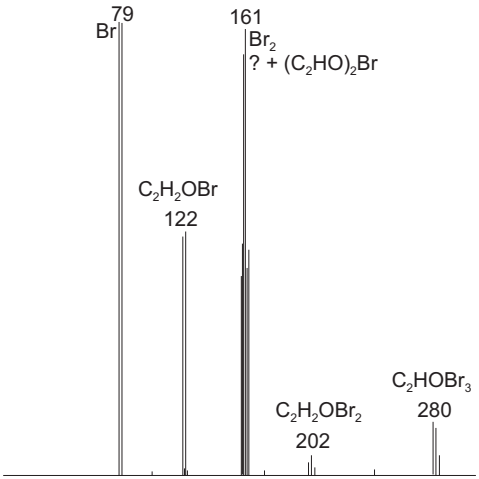


Abbildung A.52.: NCI-MS-Spektrum von Dibromacetaldehyd (MW 200 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:70

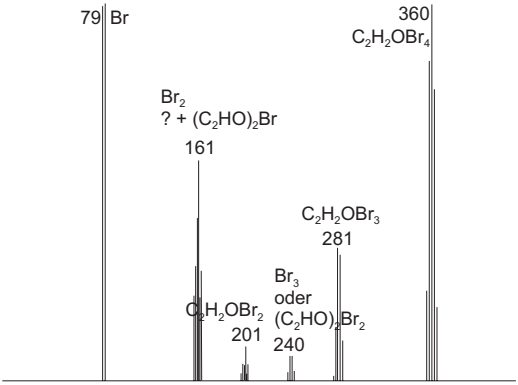


Abbildung A.53.: NCI-MS-Spektrum von Tribromacetaldehyd (MW 278 u), Ausschnittsvergrößerung etwa 1:100

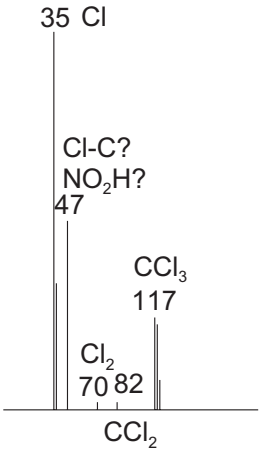


Abbildung A.54.: NCI-MS-Spektrum von Chloropikrin (CCl_3NO_2) (MW 163 u)

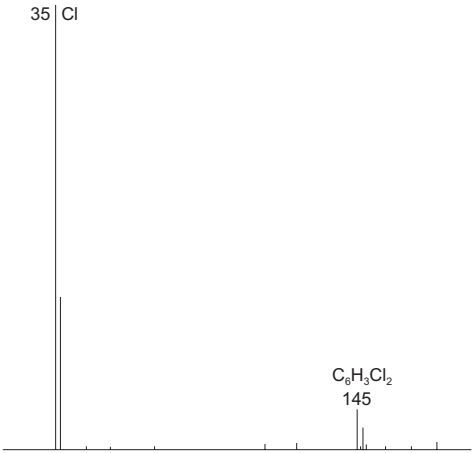


Abbildung A.55.: NCI-MS-Spektrum von Dichlorbenzolen (MW 146 u)

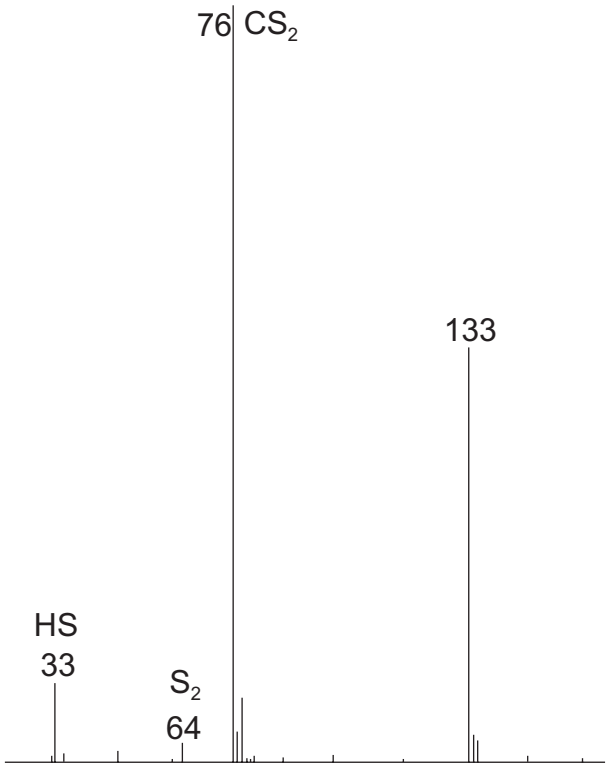


Abbildung A.56.: NCI-MS-Spektrum von CS_2 (MW 76 u)

B. Umrechnungsfaktoren

Die Umrechnungsfaktoren in der Tabelle gelten für die Standardbedingungen 0°C und 101325 Pascal.

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
Schwefelhexafluorid	146,048	0,153	6,5
Chlortrifluormethan	104,458	0,215	4,7
Bromtrifluormethan	148,905	0,151	6,6
Chlordifluormethan	86,468	0,259	3,9
Dichlordifluormethan	120,913	0,185	5,4
1,2-Dichlortetrafluorethan	170,92	0,131	7,6
1-Chlor-1,1-difluorethan	100,495	0,223	4,5
Chlormethan	50,488	0,444	2,3
Vinylchlorid	62,499	0,359	2,8
Bromchlordifluormethan	165,36	0,136	7,4
Chlorcyan	61,471	0,365	2,7
Brommethan	94,935	0,236	4,2
Dichlorfluormethan	102,923	0,218	4,6
Chlorethan	64,515	0,347	2,9
2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan	152,93	0,147	6,8
Trichlorfluormethan	137,368	0,163	6,1
Dibromdifluormethan	209,807	0,107	9,4
1,1-Dichlor-1-fluorethan	116,95	0,192	5,2
2-Chlorpropan	78,542	0,285	3,5
1,1,1-Trichlortrifluorethan	187,375	0,120	8,4
1,1,2-Trichlortrifluorethan	187,375	0,120	8,4
1,2-Dibromtetrafluorethan	259,814	0,086	11,6
1,1-Dichlorethen	96,944	0,231	4,3
Bromethan	108,962	0,206	4,9
Iodmethan	141,935	0,158	6,3
Bromcyan	105,918	0,212	4,7

Fortsetzung nächste Seite ...

B. Umrechnungsfaktoren

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
Dichlormethan	84,933	0,264	3,8
Schwefelkohlenstoff	76,131	0,294	3,4
1-Chlorpropan	78,542	0,285	3,5
2-Brom-1,1-difluorethan	144,942	0,155	6,5
C1-Nitrat	77,039	0,291	3,4
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan	197,377	0,114	8,8
trans-1,2-Dichlorethen	96,944	0,231	4,3
2-Brompropan	122,989	0,182	5,5
1,1-Dichlorethan	98,96	0,226	4,4
Chloracetaldehyd	78,498	0,286	3,5
2-Chlorbutan	92,569	0,242	4,1
Nitromethan	61,04	0,367	2,7
2,2-Dichlorpropan	112,987	0,198	5,0
cis-1,2-Dichlorethen	96,944	0,231	4,3
2-Brom-2-methylpropan	137,016	0,164	6,1
Allylbromid	104,93	0,214	4,7
Iodethan	155,962	0,144	7,0
Trichlormethan	119,378	0,188	5,3
3-Chlor-2-methyl-1-propen	90,553	0,248	4,0
1-Brompropan	122,989	0,182	5,5
1,2-Dichlor-1-fluorethan	116,95	0,192	5,2
Bromchlormethan	129,38	0,173	5,8
C2-Nitrat	91,066	0,246	4,1
1,1,1-Trichlorethan	133,405	0,168	6,0
1-Chlorbutan	92,569	0,242	4,1
Dichloracetaldehyd	112,943	0,198	5,0
Tetrachlormethan	153,823	0,146	6,9
1,2-Dichlorethan	98,96	0,226	4,4
1-Brom-1-chlorethan	143,407	0,156	6,4
Dibromchlorfluormethan	226,262	0,099	10,1
2-Iodpropan	169,989	0,132	7,6
Trichloracetonitril	144,388	0,155	6,4
1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan	203,83	0,110	9,1
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	203,83	0,110	9,1

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
2-Brombutan	137,016	0,164	6,1
Nitroethan	75,067	0,299	3,3
2C3-Nitrat	105,093	0,213	4,7
1,1-Dichlorpropan	112,987	0,198	5,0
Bromacetaldehyd	122,945	0,182	5,5
Isobutylbromid	137,016	0,164	6,1
Trichlorethen	131,389	0,171	5,9
1,2-Dichlorpropan	112,987	0,198	5,0
Chloraceton	92,525	0,242	4,1
tert. Butyliodid	184,016	0,122	8,2
1,1-Dichlor-1-propen	110,971	0,202	5,0
Chloracetonitril	75,498	0,297	3,4
Bromdichlormethan	163,825	0,137	7,3
Chloral	147,388	0,152	6,6
4-Brombut-(1)-en	135	0,166	6,0
Dibrommethan	173,827	0,129	7,8
1-Iodpropan	169,989	0,132	7,6
1-Brombutan	137,016	0,164	6,1
1C3-Nitrat	105,093	0,213	4,7
1-Brom-2,2-dimethylpropan	151,043	0,148	6,7
Chlorethylvinylether	106,552	0,210	4,8
1,2-Dichlorisobutan	127,014	0,176	5,7
Dichloracetonitril	109,943	0,204	4,9
Dichlormethylmethylether	114,959	0,195	5,1
2-Chlorethanol	80,514	0,278	3,6
1,2-Bromchlorethan	143,407	0,156	6,4
1,2-Dichlorprop-(1)-en I	110,971	0,202	5,0
cis-1,3-Dichlorpropen	110,971	0,202	5,0
1,1-Dichloraceton	126,97	0,177	5,7
Bromchloracetaldehyd	157,39	0,142	7,0
trans-1,2-Dibromethen	185,838	0,121	8,3
Chloriodmethan	176,38	0,127	7,9
1,1-Dibromethan	187,854	0,119	8,4
Bromtrichlormethan	198,27	0,113	8,8
Bromethanol	124,961	0,179	5,6

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
1-Nitropropan	89,094	0,252	4,0
2C4-Nitrat	119,12	0,188	5,3
trans-1,3-Dichlorpropen	110,971	0,202	5,0
2-Iodbutan	184,016	0,122	8,2
1-Iod-2-methylpropan	184,016	0,122	8,2
Trichlornitromethan	164,375	0,136	7,3
1,1,2-Trichlorethan	133,405	0,168	6,0
Bromaceton	136,972	0,164	6,1
cis-1,2-Dibromethen	185,838	0,121	8,3
2,4-Dichlorbut-(1)-en	124,998	0,179	5,6
1,3-Dichlorpropan	112,987	0,198	5,0
2,2M1C3-Nitrat	119,12	0,188	5,3
Tetrachlorethen	165,834	0,135	7,4
1,2-Dichlorprop-(1)-en II	110,971	0,202	5,0
Bromacetonitril	119,945	0,187	5,4
Dibromchlormethan	208,272	0,108	9,3
2M1C3-Nitrat	119,12	0,188	5,3
1-Iodbutan	184,016	0,122	8,2
1-Brompentan	151,043	0,148	6,7
3-Brom-2-butanon	150,999	0,148	6,7
1,2-Dibromethan	187,854	0,119	8,4
1C4-Nitrat	119,12	0,188	5,3
2,2-Dimethyl-1-iodpropan	198,043	0,113	8,8
2M3C4-Nitrat	133,147	0,168	5,9
Bromiodmethan	220,827	0,102	9,9
1,3-Dichlorbutan	130,038	0,172	5,8
Dibromacetaldehyd	201,837	0,111	9,0
Bromchloracetonitril	154,39	0,145	6,9
1-Brom-1-chloraceton	171,417	0,131	7,6
Bromdichloracetaldehyd	191,835	0,117	8,6
1,1,1-Trichloraceton	161,415	0,139	7,2
3C5-Nitrat	133,147	0,168	5,9
1,1,2-Trichlorpropan	147,432	0,152	6,6
Bromnitromethan	139,932	0,160	6,2
2C5-Nitrat	117,148	0,191	5,2

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
1,1-Diiodethan	281,854	0,080	12,6
1,1,1,2-Tetrachlorethan	167,85	0,134	7,5
2,2M3C4-Nitrat	147,174	0,152	6,6
2-Iod-3-methylbutan	198,043	0,113	8,8
2M1C4-Nitrat	133,147	0,168	5,9
2M4C4-Nitrat	133,147	0,168	5,9
1,2-Dibrompropan	202,889	0,110	9,1
Dibromdichlormethan	242,717	0,092	10,8
3-Iodpentan	198,043	0,113	8,8
2-Iodethanol	171,961	0,130	7,7
1,2,3-Trichlorpropen	145,416	0,154	6,5
Chlorbenzol	112,559	0,199	5,0
1,3-Bromchlorpropan	157,434	0,142	7,0
1-Iod-2-methylbutan	198,043	0,113	8,8
2,2-Bromnitropropan	167,986	0,133	7,5
Cyclohexylchlorid	118,607	0,189	5,3
2M4C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
2M3C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
1C5-Nitrat	133,147	0,168	5,9
1OH2C3-Nitrat	121,092	0,185	5,4
1,3-Dichloraceton	126,97	0,177	5,7
1-Iodpentan	198,043	0,113	8,8
Tribrommethan	252,719	0,089	11,3
1-Bromhexan	165,07	0,136	7,4
2,2M4C4-Nitrat	147,174	0,152	6,6
3M2C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
trans-1,4-Dichlorbut-(2)-en	124,998	0,179	5,6
1,4-Dichlorbutan	128,022	0,175	5,7
1,1,2,2-Tetrachlorethan	167,85	0,134	7,5
3C6-Nitrat	147,174	0,152	6,6
2OH1C3-Nitrat	121,092	0,185	5,4
1,3-Dibromaceton	215,864	0,104	9,6
2,3-Dibrombutan	215,908	0,104	9,6
1,2,3-Trichlorpropan	147,432	0,152	6,6
1,1,1,2-Tetrachlorpropan	181,877	0,123	8,1

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
2C6-Nitrat	147,174	0,152	6,6
1,1,2-Trichlorbutan	163,475	0,137	7,3
Tetraiodmethan	519,611	0,043	23,2
Brombenzol	157,006	0,143	7,0
2M1C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
Dibromacetonitril	198,837	0,113	8,9
Iodoacetonitril	166,945	0,134	7,4
Dibromchloracetaldehyd	236,282	0,095	10,5
Diiodmethan	267,827	0,084	11,9
2M5C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
1,2-Dibrom-1-chlorethan	222,299	0,101	9,9
1,2,3-Trichlorisobutan	161,459	0,139	7,2
1,4-Dibrombut-(2)-en	213,892	0,105	9,5
3M1C5-Nitrat	147,174	0,152	6,6
1-Brom-2-butanon	150,999	0,148	6,7
Dibromnitromethan	218,824	0,102	9,8
1,3-Dibrompropan	201,881	0,111	9,0
3M2C6-Nitrat	161,201	0,139	7,2
1,1,2,3-Tetrachlorprop-(2)-en	177,845	0,126	7,9
Pentachlorethan	202,295	0,111	9,0
1,1,3-Trichloraceton	161,415	0,139	7,2
Bromcyclohexan	163,054	0,137	7,3
1,2,2,3-Tetrachlorpropan	181,877	0,123	8,1
1,3-Bromchloraceton	171,417	0,131	7,6
Tribromchlormethan	287,164	0,078	12,8
1-Chlor-3-iodpropan	204,434	0,110	9,1
2M5C6-Nitrat	161,201	0,139	7,2
1,1,2,2-Tetrabromethan	345,638	0,065	15,4
1C6-Nitrat	147,174	0,152	6,6
4C7-Nitrat	161,201	0,139	7,2
2M2OH1C4-Nitrat	149,146	0,150	6,7
1,3-Dibrombutan	215,908	0,104	9,6
1-Brom-4-chlorbutan	171,461	0,131	7,6
1,3-Dichlorbenzol	147,004	0,152	6,6
1-Iodhexan	212,07	0,106	9,5

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
3C7-Nitrat	161,201	0,139	7,2
1,4-Dichlorbenzol	147,004	0,152	6,6
1,1-Dibromaceton	215,864	0,104	9,6
1OH3C4-Nitrat	135,119	0,166	6,0
2OH3C5-Nitrat	149,146	0,150	6,7
2C7-Nitrat	161,201	0,139	7,2
2OH4C4-Nitrat	135,119	0,166	6,0
2OH3C4-Nitrat	135,119	0,166	6,0
1-Nitrohexan	131,175	0,171	5,9
Bromal	280,729	0,080	12,5
1,2C2-Dinitrat	152,062	0,147	6,8
1,2-Dichlorbenzol	147,004	0,152	6,6
1,2C3-Dinitrat	166,089	0,135	7,4
1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan	256,744	0,087	11,5
1,1,3,3-Tetrachloraceton	195,86	0,114	8,7
Tribromacetonitril	277,729	0,081	12,4
Dibromiodmethan	299,719	0,075	13,4
4M3C7-Nitrat	175,228	0,128	7,8
Iodbenzol	204,006	0,110	9,1
1,2-Diiodethan	281,854	0,080	12,6
1,3,1-Dibromchloraceton	250,309	0,090	11,2
2,3C4-Dinitrat	176,084	0,127	7,9
2M4OH3C5-Nitrat	163,173	0,137	7,3
1,2,4-Trichlorbutan	159,443	0,141	7,1
2M6C7-Nitrat	175,228	0,128	7,8
1,1,1,3-Tetrachloraceton	195,86	0,114	8,7
Hexachlorethan	236,74	0,095	10,6
2M3OH4C5-Nitrat	163,173	0,137	7,3
1C7-Nitrat	161,201	0,139	7,2
4C8-Nitrat	175,228	0,128	7,8
2OH1C5-Nitrat	149,146	0,150	6,7
Iodcyclohexan	210,054	0,107	9,4
4OH3C6-Nitrat	163,173	0,137	7,3
3C8-Nitrat	175,228	0,128	7,8
1OH2C5-Nitrat	149,146	0,150	6,7

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
Pentachloraceton	230,305	0,097	10,3
1,4-Dibrombutan	215,908	0,104	9,6
2OH3C6-Nitrat	163,173	0,137	7,3
Tetrabrommethan	331,611	0,068	14,8
1-Iodheptan	226,097	0,099	10,1
2M5OH4C5-Nitrat	163,173	0,137	7,3
1,3-Bromchlorbenzol	191,451	0,117	8,5
1,2C4-Dinitrat	180,116	0,124	8,0
2C8-Nitrat	175,228	0,128	7,8
1,4-Bromchlorbenzol	191,451	0,117	8,5
2,4-Dichlortoluol	161,031	0,139	7,2
2,5-Dichlortoluol	161,031	0,139	7,2
2,3-Dibrompropanol	217,88	0,103	9,7
2,6-Dichlortoluol	161,031	0,139	7,2
2,3C5-Dinitrat	194,143	0,115	8,7
1,3,5-Trichlorbenzol	181,449	0,124	8,1
1,4-Dibrompentan	229,935	0,097	10,3
2M4OH5C5-Nitrat	163,173	0,137	7,3
3,4-Dichlortoluol	161,031	0,139	7,2
1,3C3-Dinitrat	166,089	0,135	7,4
2,3-Dichlortoluol	161,031	0,139	7,2
5C9-Nitrat	189,255	0,118	8,4
4C9-Nitrat	189,255	0,118	8,4
1,1,3-Tribromaceton	294,756	0,076	13,2
1,2C6-Dinitrat	208,17	0,108	9,3
1C8-Nitrat	175,228	0,128	7,8
Tetraiodethen	531,622	0,042	23,7
2M3,4C5-Dinitrat	208,17	0,108	9,3
3C9-Nitrat	189,255	0,118	8,4
3,4C6-Dinitrat	208,17	0,108	9,3
Hexachloraceton	264,75	0,085	11,8
1,3-Diiodpropan	295,881	0,076	13,2
Benzylnitrat	153,137	0,146	6,8
2C9-Nitrat	189,255	0,118	8,4
Bromdiiodmethan	346,719	0,065	15,5

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Molekular-gewicht [g/mol]	ng/m^3 zu pptv	pptv zu ng/m^3
Hexachlorbutadien	260,762	0,086	11,6
2,3,5-Trichlorpyridin	182,437	0,123	8,1
2,3C6-Dinitrat	208,17	0,108	9,3
Perchlorpropen	248,751	0,090	11,1
1,5-Dibrompentan	229,935	0,097	10,3
1,4-Dibrombenzol	235,898	0,095	10,5
2M4,5C5-Dinitrat	208,17	0,108	9,3
1,2,3-Trichlorbenzol	181,449	0,124	8,1
Xylylnitrat I	167,164	0,134	7,5
4C10-Nitrat	203,282	0,110	9,1
1,4C4-Dinitrat	180,116	0,124	8,0
unbekanntes Bromchlorbenzol	191,451	0,117	8,5
1C9-Nitrat	189,255	0,118	8,4
1,1,2,2,3,3-Hexachlorpropan	250,767	0,089	11,2
1,1,3,3-Tetrabromaceton	373,648	0,060	16,7
2C10-Nitrat	203,282	0,110	9,1
1,6-Dibromhexan	243,962	0,092	10,9
1,2-Dibromtetrachlorethan	325,634	0,069	14,5
1,4-Diiodbutan	309,908	0,072	13,8
Triiodmethan	393,719	0,057	17,6
Iodethylether	200,015	0,112	8,9
2OH1C4-Nitrat	135,119	0,166	6,0

Tabelle B.1.: Umrechnungsfaktoren pptv zu ng/m^3

C. Tabellen: Gehalte in der Troposphäre

C.1. FCKW

Tabelle C.1.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CF_2Cl_2 (CFC-12) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	115,2	[Lovelock 1974]
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	101,7	[Cox et al. 1976]
1975-77	Nord-Pazifik	-	230	[Singh et al. 1979]
1975-77	Süd-Pazifik	-	210	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	294	[Singh et al. 1983b]
Winter 1989/90	Antarktis	-	439	[Bruner et al. 1994]
Winter 1990/91	Antarktis	-	457	[Bruner et al. 1994]
1991 (PEM West A)	Pazifik	487 - 696	509	[Blake et al. 1996a]
Winter 1993/94	Antarktis	-	512	[Bruner et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Mace Head	-	525,7	[Simmonds et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	523 - 559	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.2.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von $CFCl_3$ (CFC-11) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Winter 1971	Nordatlantik	50 - 80	60	[Lovelock et al. 1973]
Winter 1971	Süd-Atlantik	35 - 45	40	[Lovelock et al. 1973]
Oktober 1973	Nordatlantik	-	88,6	[Lovelock 1974]
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	79,8	[Cox et al. 1976]
1975-77	Nord-Pazifik	-	133	[Singh et al. 1979]
1975-77	Süd-Pazifik	-	119	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	179	[Singh et al. 1983b]
November 1987	Antarktis	187 - 256	215	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
Winter 1989/90	Antarktis	-	254	[Bruner et al. 1994]
Winter 1990/91	Antarktis	-	269	[Bruner et al. 1994]
1991 (PEM West A)	Pazifik	252 - 342	274	[Blake et al. 1996a]
Winter 1993/94	Antarktis	-	307	[Bruner et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Mace Head	265 - 270	267,2	[Simmonds et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	252 - 340	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.3.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von $C_2F_3Cl_3$ (F113) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1975-77	Nord-Pazifik	-	19	[Singh et al. 1979]
1975-77	Süd-Pazifik	-	18	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	22	[Singh et al. 1983b]
Winter 1989/90	Antarktis	-	52	[Bruner et al. 1994]
Winter 1990/91	Antarktis	-	62	[Bruner et al. 1994]
1991 (PEM West A)	Pazifik	77,8 - 464,4	89,0	[Blake et al. 1996a]
Winter 1993/94	Antarktis	-	87	[Bruner et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Mace Head	-	82,9	[Simmonds et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	78 - 85		[Colman et al. 2001]

Tabelle C.4.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von $C_2F_4Cl_2$ (F114) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1975-77	Nord-Pazifik	-	12	[Singh et al. 1979]
1975-77	Süd-Pazifik	-	10	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	14	[Singh et al. 1983b]
Winter 1989/90	Antarktis	-	16	[Bruner et al. 1994]
Winter 1993/94	Antarktis	-	24	[Bruner et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	13,2 - 14,8	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.5.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von SF_6 in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1975-77	Nord-Pazifik	-	0,31	[Singh et al. 1979]
1975-77	Süd-Pazifik	-	0,27	[Singh et al. 1979]
Januar 1980	Südpol	-	0,39	[Rasmussen et al. 1981]
Januar 1980	Nordwestpazifik	-	0,57	[Rasmussen et al. 1981]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	0,9	[Singh et al. 1983b]
1995	Global	2,5 - 4,0	-	[Geller et al. 1997]

Tabelle C.6.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CHF_2Cl (HCFC-22) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1996	Cape Grim, Tasmanien	-	116,7	[Miller et al. 1998]
1996	Kalifornien	-	132,4	[Miller et al. 1998]
1996	global	109 - 140	117	[Montzka et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	122 - 171	-	- [Colman et al. 2001]

Tabelle C.7.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CCl_2FCH_3 (HCFC-141b) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1996	global	2 - 6,5	3,5	[Montzka et al. 1996]
Januar 1996	Mace Head	-	7,38	[Simmonds et al. 1998b]
März-April 1999	PEM Tropics B	8,1 - 19,0	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.8.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von $CClF_2CH_3$ (HCFC-142b) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1996	global	6,0 - 10,0	7,2	[Montzka et al. 1996]
Januar 1996	Mace Head	-	8,78	[Simmonds et al. 1998b]
März-April 1999	PEM Tropics B	9,4 - 15,8	-	[Colman et al. 2001]

C.2. Halone

Tabelle C.9.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CF_3Br (H-1301) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	-	0,7	[Singh et al. 1983b]
1995-96	global	-	2,3	[Butler et al. 1998]
1996	global	1,9 - 2,4	2,3	[Montzka et al. 1996]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	2,23	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	2,28	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	2,12	[Schauffler et al. 1999]

Tabelle C.10.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CF_2BrCl (H-1211) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1995-96	global	-	3,5	[Butler et al. 1998]
1996	global	3,0 - 3,6	3,4	[Montzka et al. 1996]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	3,42	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	3,57	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	3,58	[Schauffler et al. 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	3,5 - 9,7	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.11.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von $C_2F_4Br_2$ (H-2402) in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1995-96	global	-	0,45	[Butler et al. 1998]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	0,45	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	0,46	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	0,48	[Schauffler et al. 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,43 - 0,53	-	[Colman et al. 2001]

C.3. Chlorierte LHKW

Tabelle C.12.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Chlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	690	[Cox et al. 1976]
Januar 1980	Nordwestpazifik	-	630	[Rasmussen et al. 1981]
Januar 1980	Südpol	-	590	[Rasmussen et al. 1981]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	633	[Singh et al. 1983a]
August-September 1989	Nordatlantik	-	532	[Koppmann et al. 1993]
August-September 1989	Südatlantik	-	550	[Koppmann et al. 1993]
Februar 1990	Pazifik	469 - 945	636	[Atlas et al. 1993]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	25°-48°N	370 - 579	464	[Blake et al. 1997]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	10°S-25°N	474 - 793	590	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	25°-48°N	504 - 666	559	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	10°S-25°N	472 - 745	580	[Blake et al. 1997]
Nov 97 - Mär 98	Süd-Indik bis Nord-Pazifik	490 - 900	500	[Yokouchi et al. 2000]
März-April 1999	PEM Tropics B	497 - 828	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.13.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Chlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	-	10	[Singh et al. 1983b]

Tabelle C.14.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Dichlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	35	[Cox et al. 1976]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	29	[Singh et al. 1983b]
August-September 1989	Nordatlantik	-	36	[Koppmann et al. 1993]
August-September 1989	Südatlantik	-	18	[Koppmann et al. 1993]
Februar 1990	Pazifik	1,2 - 53,2	23,0	[Atlas et al. 1993]
März-April 1999	PEM Tropics B	5,3 - 117,1	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.15.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Trichlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	18,9	[Lovelock 1974]
September 1974	Blouberg, Südafrika	-	< 3	[Cox et al. 1976]
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	26,5	[Cox et al. 1976]
Langzeitmessung 1977-82	Pazifikküste bei Oregon	-	45	[Khalil et al. 1983]
Frühjahr 1981	Hawaii	-	32	[Khalil et al. 1983]
Winter 1981	Alaska	-	39	[Khalil et al. 1983]
Sommer 1981	Marshall-Inseln	-	26	[Khalil et al. 1983]
Langzeitmessung 1981	Samoa	-	21	[Khalil et al. 1983]
November 1981	Pazifik bei Melbourne	-	21	[Khalil et al. 1983]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	16	[Singh et al. 1983b]
Januar 1977+81	Südpol	-	16	[Khalil et al. 1983]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	30	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	35	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	13	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Porto Santo	-	35	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	21	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Pico Arieiro, Madeira	-	19	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1985	Nordatlantik	20 - 35	25	[Class 1986]
Februar 1990	Pazifik	1,5 - 25,2	8,3	[Atlas et al. 1993]
September 1992	Wank, Alpen	40 - 100	-	[Weiss 1996]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	19,0	[Dewulf et al. 1998a]
März-April 1999	PEM Tropics B	3,9 - 47,4	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.16.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Tetrachlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	137,6	[Lovelock 1974]
Dezember 1974	Irland	-	110,9	[Cox et al. 1976]
September 1974	Blouberg, Südafrika	-	68,9	[Cox et al. 1976]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	131	[Singh et al. 1983b]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	145	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	160	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	106	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	145	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	95	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Pico Arieiro, Madeira	-	103	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1985	Nordatlantik	130 - 160	145	[Class 1986]
Winter 1989/90	Antarktis	-	118	[Bruner et al. 1994]
1991 (PEM West A)	Pazifik	96 - 166	122	[Blake et al. 1996a]
September 1992	Wank, Alpen	120 - 145	-	[Weiss 1996]
Winter 1993/94	Antarktis	-	111	[Bruner et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Mace Head	-	103,2	[Simmonds et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	98,4	[Dewulf et al. 1998a]
Juli 1998	Kalifornien Küste	59 - 66	63	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	27 - 52	40	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	54 - 70	58	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	95	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	98 - 103	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	21 - 89	43	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	25 - 91	50	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	22 - 72	48	[Fischer 1999]

Tabelle C.17.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,1,1-Trichlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	75,1	[Lovelock 1974]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	136	[Singh et al. 1983b]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	220	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	210	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	138	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Porto Santo	-	215	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	148	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Pico Arieiro, Madeira	-	139	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1985	Nordatlantik	160 - 220	190	[Class 1986]
Winter 1989/90	Antarktis	-	125	[Bruner et al. 1994]
Winter 1990/91	Antarktis	-	130	[Bruner et al. 1994]
Langzeitmessung 1991	Mace Head	Peakwert:	153	[Simmonds et al. 1996]
1991 (PEM West A)	Pazifik	126 - 994	162	[Blake et al. 1996a]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	25°-48°N	114 - 695	137	[Blake et al. 1997]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	10°S-25°N	102 - 194	124	[Blake et al. 1997]
September 1992	Wank, Alpen	140 - 240	-	[Weiss 1996]
Winter 1993/94	Antarktis	-	163	[Bruner et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Mace Head	-	125,4	[Simmonds et al. 1996]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	141,1	[Dewulf et al. 1998a]
Februar-März 1994 (PEM West B)	25°-48°N	128 - 550	133	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	10°S-25°N	117 - 189	127	[Blake et al. 1997]
Juli 1998	Kalifornien Küste	43 - 46	44	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	28 - 37	30	[Fischer 1999]

Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle C.18.: Forts. Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,1,1-Trichlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	37 - 72	44	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	14 - 83	36	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	14 - 15	15	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	14 - 24	67	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	18 - 42	32	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	75	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	56,9 - 67,4	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.19.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,1-Dichlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	2,3	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle C.20.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,2-Dichlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	-	25	[Singh et al. 1983b]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	24	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	19	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	24	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	20	[Class 1986]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	17,5	[Dewulf et al. 1998a]
März-April 1999	PEM Tropics B	$< 0{,}05$ - 25,7	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.21.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,1,2,2-Tetrachlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,3	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,1	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,2	[Class 1986]
Mai 1988	Mauna Loa	-	0,11	[Atlas et al. 1992]

Tabelle C.22.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,1,1,2-Tetrachlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,1	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	0,1	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,1	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,1	[Class 1986]
Mai 1988	Mauna Loa	-	0,12	[Atlas et al. 1992]

Tabelle C.23.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Pentachlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,1	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,1	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	$< 0{,}05$	[Class 1986]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	$< 0{,}01$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	-	0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,009 - 0,02	0,01	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,01 - 0,3	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.24.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Hexachlorethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,3	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,2	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	0,3	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,27	[Class 1986]
Mai 1988	Mauna Loa	0,14 - 0,36	0,25	[Atlas et al. 1992]
Februar 1990	Pazifik	0,19 - 0,39	0,23	[Atlas et al. 1993]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,05	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,08	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik	-	0,08	[Fischer et al. 2000]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,1 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,1 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,05 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,06 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,08 - 0,4	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,06 - 0,3	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,04 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,06	[Fischer 1999]

Tabelle C.25.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Trichlorethen in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	< 5	[Lovelock 1974]
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	15	[Cox et al. 1976]
September 1974	Blouberg, Südafrika	-	1,5	[Cox et al. 1976]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	6	[Singh et al. 1983b]
März 1982	Porto Santo	-	10	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	13	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Pico Arieiro, Madeira	-	<2	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	<5	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	12	[Class 1986]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	45	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	< 3 - 10	< 10	[Class 1986]
August-September 1989	Nordatlantik	-	3	[Koppmann et al. 1993]
August-September 1989	Südatlantik	-	0,6	[Koppmann et al. 1993]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	0,01 - 8,0	1,2	[Yokouchi et al. 1996]
September 1992	Wank, Alpen	10 - 70	-	[Weiss 1996]
September-Oktober 1992	Westpazifik	< 0,1 - 13,5	0,48	[Yokouchi et al. 1997]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	< 0,1 - 261	14,7	[Yokouchi et al. 1997]
September 1994	westlicher Pazifik	0,03 - 141,2	0,32	[Quack und Suess 1999]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	62,6	[Dewulf et al. 1998a]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,01	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,6	[Fischer 1999]

Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle C.26.: Forts. Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Trichlorethen in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1998	Kalifornien Küste	-	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,06 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,06 - 34	13	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	$< 0{,}01$	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,7 - 8,3	3,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,4 - 4,2	1,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,02 - 1,2	0,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,02 - 2,0	0,7	[Fischer 1999]

Tabelle C.27.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Tetrachlorethen in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1973	Nordatlantik	-	21,3	[Lovelock 1974]
Dezember 1974	Bowerchalke, U.K.	-	27,6	[Cox et al. 1976]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	17	[Singh et al. 1983b]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	20	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	22	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	13	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Porto Santo	-	30	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo, Madeira	-	26	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1982	Pico Arieiro, Madeira	-	9	[Kirschmer und Ballschmiter 1983]
März 1985	Nordatlantik	7 - 30	20	[Class 1986]
Mai 1988	Mauna Loa	2,00 - 7,40	3,70	[Atlas et al. 1992]
August-September 1989	Nordatlantik	-	13	[Koppmann et al. 1993]
August-September 1989	Südatlantik	-	2,7	[Koppmann et al. 1993]
Februar 1990	Pazifik	1,8 - 24,2	3,9	[Atlas et al. 1993]
1991 (PEM West A)	Pazifik	0,9 - 250,3	4,6	[Blake et al. 1996a]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	25°-48°N	2,1 - 231	7,2	[Blake et al. 1997]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	10°S-25°N	0,9 - 35	2,7	[Blake et al. 1997]
Januar-Februar 1991	Westpazifik	0,68 - 40,0	6,6	[Yokouchi et al. 1997]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	2,8 - 18	7,3	[Yokouchi et al. 1996]
September-Oktober 1992	Westpazifik	0,36 - 27,9	1,90	[Yokouchi et al. 1997]
September 1992	Wank, Alpen	20 - 80	-	[Weiss 1996]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	1,77 - 70,0	9,5	[Yokouchi et al. 1997]

Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle C.28.: Forts. Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Tetrachlorethen in pptv

Februar-März (PEM West B)	1994	25°-48°N	16 - 370	21	[Blake et al. 1997]
Februar-März (PEM West B)	1994	10°S-25°N	1,9 - 24	7,5	[Blake et al. 1997]
Mai-Juni 1994		Südatlantik	-	0,6	[Schneider et al. 1998]
September 1994		westlicher Pazifik	0,83 - 128,7	3,1	[Quack und Suess 1999]
Langzeitmessung	1994	Nordsee	-	45,0	[Dewulf et al. 1998a]
August 1995		Santa Cruz	-	2,1	[Schneider et al. 1998]
Oktober 1996		Atlantik Arktis	-	1,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik Azoren	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik NO Passat	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik SO Passat	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik WW SH	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik Antarktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996		Atlantik NH	-	0,75	[Fischer et al. 2000]
Oktober 1996		Atlantik SH	-	0,4	[Fischer et al. 2000]
Juli 1998		Kalifornien Küste	1,5 - 3,6	1,8	[Fischer 1999]
Juli 1998		USA Canyonlands	0,8 - 2,6	1,7	[Fischer 1999]
Juli 1998		USA westl. Ballungsgebiete	1,6 - 17	8	[Fischer 1999]
Februar 1999		Neumayer Station	-	0,3	[Fischer 1999]
März-April 1999		PEM Tropics B	0,33 - 26,4	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998		Atlantik Europ. Küste	0,4 - 6,9	3,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998		Atlantik Westwindgürtel	2,3 - 10	4,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998		Atlantik NO Passat	0,7 - 3,3	2,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998		Atlantik SO Passat	0,2 - 3,2	1,1	[Fischer 1999]

Tabelle C.29.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von trans-1,2-Dichlorethen in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	< 0,01 - 0,19	0,03	[Yokouchi et al. 1996]

Tabelle C.30.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Hexachlorbutadien in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,25	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	0,3	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,2	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,22	[Class 1986]

C.4. Bromhaltige LHKW

Tabelle C.31.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Brommethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	-	23	[Singh et al. 1983a]
März 1983	Arktis, Point Barrow	6 - 22	-	[Berg et al. 1984]
Langzeitmessung 1985-87	Arktis, Point Barrow	-	11,14	[Cicerone et al. 1988]
Langzeitmessung 1985-87	Mauna Loa, Hawaii	-	10,78	[Cicerone et al. 1988]
Langzeitmessung 1985-87	Samoa	-	10,21	[Cicerone et al. 1988]
Langzeitmessung 1985-87	Neuseeland	-	9,58	[Cicerone et al. 1988]
Februar 1990	Pazifik	10,2 - 18,0	13,1	[Atlas et al. 1993]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	25°-48°N	7,1 - 20	9,9	[Blake et al. 1997]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	10°S-25°N	6,4 - 16	10,5	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	25°-48°N	9,4 - 41	11,8	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	10°S-25°N	7,1 - 19	9,7	[Blake et al. 1997]
1995	Nordatlantik und Pazifik	-	11,4	[Groszko und Moore 1998]
1995	Süd-Pazifik	-	10,0	[Groszko und Moore 1998]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	9,78	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	11,3	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	11,5	[Schauffler et al. 1999]
Mai 1997	Mace Head	9,3 - 26,1	13,9	[Carpenter et al. 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	6,9 - 11,9	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.32.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Dibrommethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	2,5	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	25	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	3	[Class 1986]
März 1983	Arktis	3 - 60	-	[Berg et al. 1984]
März 1985	Nordatlantik	-	2,5	[Class 1986]
März 1985	Atlantik	-	2	[Class und Ballschmiter 1988]
November 1987	Antarktis	0,3 - 8,6	3,7	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
Februar 1990	Pazifik	1,2 - 2,2	1,8	[Atlas et al. 1993]
Januar-Februar 1991	Westpazifik	0,47 - 1,36	0,87	[Yokouchi et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	$<$ 0,008 - 1,82	0,45	[Schall und Heumann 1993]
September-Oktober 1992	Westpazifik	0,14 - 1,58	0,59	[Yokouchi et al. 1997]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	0,38 - 1,42	0,77	[Yokouchi et al. 1997]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	0,91	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	0,82	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	0,78	[Schauffler et al. 1999]

Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle C.33.: Forts. Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Dibrommethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,08	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	$< 0{,}01$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,3 - 1,9	0,7	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,2 - 1,6	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,1 - 9,9	1,0	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,4 - 4,1	1,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,03 - 0,8	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,1 - 3,7	1,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,03 - 4,1	1,1	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,41 - 2,55	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.34.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Bromchlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1982	Porto Santo	-	0,5	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	2	[Class 1986]
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,6	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,5	[Class 1986]
März 1985	Atlantik	-	0,4	[Class und Ballschmiter 1988]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	0,01 - 0,50	0,15	[Yokouchi et al. 1996]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,08 - 1,35	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.35.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Bromdichlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik	-	0,3	[Class und Ballschmiter 1988]
November 1987	Antarktis	0,7 - 12,4	3,8	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
September 1992	Spitzbergen	< 0,007 - 0,29	0,12	[Schall und Heumann 1993]
September 1994	westlicher Pazifik	0,08 - 2,96	0,21	[Quack und Suess 1999]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,2	[Fischer 1999]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	0,13	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	0,14	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	0,13	[Schauffler et al. 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,07 - 0,3	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,07 - 0,9	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,009 - 0,8	0,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,01 - 0,4	0,1	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,05	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,02 - 0,33	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.36.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Dibromchlormethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,6	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	5	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,3	[Class 1986]
März 1985	Nordatlantik	-	0,3	[Class 1986]
März 1985	Atlantik	-	0,3	[Class und Ballschmiter 1988]
Mai 1988	Mauna Loa	-	0,13	[Atlas et al. 1992]
September 1992	Spitzbergen	< 0,01 - 1,00	0,33	[Schall und Heumann 1993]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	0,07 - 0,51	0,23	[Yokouchi et al. 1996]
September 1994	westlicher Pazifik	0,07 - 1,34	0,16	[Quack und Suess 1999]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,09	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,08	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,1	[Fischer 1999]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	0,15	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	0,14	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	0,13	[Schauffler et al. 1999]
Mai 1997	Mace Head	0,3 - 1,8	0,83	[Carpenter et al. 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,1 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,04 - 0,3	0,09	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,02 - 3,0	0,4	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,02	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	< 0,01 - 0,38	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,03 - 1,8	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,1 - 0,8	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,06 - 1,7	0,6	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,02 - 2,6	0,6	[Fischer 1999]

Tabelle C.37.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Tribrommethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	2,2	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	230	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	2,2	[Class 1986]
März 1983	Arktis	2 - 46	-	[Berg et al. 1984]
März 1985	Nordatlantik	-	2,5	[Class 1986]
März 1985	Atlantik	-	2	[Class und Ballschmiter 1988]
November 1987	Antarktis	1,0 - 37,4	6,3	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
Mai 1988	Mauna Loa	< 0,1 - 0,23	0,06	[Atlas et al. 1992]
Februar 1990	Pazifik	0,08 - 0,41	0,22	[Atlas et al. 1993]
Januar-Februar 1991	Westpazifik	0,28 - 2,9	1,01	[Yokouchi et al. 1997]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	0,25 - 5,7	1,7	[Yokouchi et al. 1996]
September 1992	Spitzbergen	< 0,02 - 1,19	0,45	[Schall und Heumann 1993]
September-Oktober 1992	Westpazifik	0,13 - 1,91	0,63	[Yokouchi et al. 1997]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	0,32 - 7,1	1,2	[Yokouchi et al. 1997]
Mai-Juni 1994	Südatlantik	-	0,7	[Schneider et al. 1998]
September 1994	westlicher Pazifik	0,38 - 10,67	0,92	[Quack und Suess 1999]
August 1995	Santa Cruz	-	2,3	[Schneider et al. 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	1,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik	0,2-2,5	0,5	[Fischer et al. 2000]

Fortsetzung nächste Seite ...

Tabelle C.38.: Forts. Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Tribrommethan in pptv

Mai 1997	Mace Head	1,9 - 16,3	6,27	[Carpenter et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	2°S-10°N	-	0,63	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	21°N-24°N	-	0,41	[Schauffler et al. 1999]
PEM-Tropics 1996	36°N-41°N	-	0,34	[Schauffler et al. 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,5 - 3,9	0,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,09 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,05 - 0,9	0,3	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,3	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,02 - 5,35	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,5 - 6,3	2,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,5 - 2,3	1,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,2 - 3,8	1,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,1 - 3,9	1,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.39.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Bromethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1997	Mace Head	0,09 - 0,49	0,23	[Carpenter et al. 1999]

Tabelle C.40.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,2-Dibromethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1982	Deutsche Bucht	-	0,3	[Class 1986]
Juni 1982	Azoren, Küste	-	0,5	[Class 1986]
März 1982	Porto Santo	-	0,5	[Class 1986]
März 1983	Arktis	1 - 37	-	[Berg et al. 1984]
März 1985	Nordatlantik	0,2 - 0,5	0,3	[Class 1986]
März 1985	Atlantik	-	0,3	[Class und Ballschmiter 1988]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Mai 1988	Mauna Loa	-	0,06	[Atlas et al. 1992]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,2 - 3,4	1,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,2 - 0,3	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,08 - 0,5	0,3	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,1 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,2 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,03 - 0,5	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,05 - 0,6	0,2	[Fischer 1999]

C.5. Iodhaltige LHKW

Tabelle C.41.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Iodmethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1977-1981	Antarktis	1,4 - 2,2	1,8	[Rasmussen et al. 1982]
1977-1981	Island	17 - 27	22	[Rasmussen et al. 1982]
1977-1981	Küste von Peru	6,5 - 7,5	7,0	[Rasmussen et al. 1982]
1977-1981	nördlicher Pazifik	1,9 - 4,2	3,1	[Rasmussen et al. 1982]
1977-1981	südlicher Pazifik	1,7 - 2,7	2,2	[Rasmussen et al. 1982]
Dezember 1981	Ostpazifik	-	2	[Singh et al. 1983a]
1987	Antarktis	0,6 - 7,9	2,4	[Reifenhäuser und Heumann 1992b]
Februar 1990	Pazifik	0,6 - 1,8	1,0	[Atlas et al. 1993]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	25°-48°N	0,12 - 1,15	0,60	[Blake et al. 1997]
September-Oktober 1991 (PEM West A)	10°S-25°N	0,03 - 2,78	0,60	[Blake et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	< 0,004 - 2,12	1,04	[Schall und Heumann 1993]
September-Oktober 1992	Westpazifik	0,05 - 5,0	0,87	[Yokouchi et al. 1997]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	0,24 - 2,0	0,63	[Yokouchi et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	25°-48°N	0,18 - 1,81	0,32	[Blake et al. 1997]
Februar-März 1994 (PEM West B)	10°S-25°N	0,19 - 1,48	0,56	[Blake et al. 1997]
Mai 1997	Mace Head	0,12 - 1,47	0,43	[Carpenter et al. 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	< 0,01 - 1,38	-	[Colman et al. 2001]

Tabelle C.42.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Iodethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1997	Mace Head	< 0,02 - 0,21	0,06	[Carpenter et al. 1999]
Januar-März 1994	Südostasiatische See	< 0,03 - 0,31	0,09	[Yokouchi et al. 1997]

Tabelle C.43.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Diiodmethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1992	Spitzbergen	< 0,08 - 1,02	0,46	[Schall und Heumann 1993]
Mai 1997	Mace Head	< 0,02 - 0,36	0,05	[Carpenter et al. 1999]

Tabelle C.44.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Chloriodmethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1992	Spitzbergen	< 0,004 - 0,18	0,07	[Schall und Heumann 1993]
Langzeitmessung 1992-1994	Alert, Arktis	< 0,005 - 0,05	< 0,005	[Yokouchi et al. 1996]
Mai 1997	Mace Head	< 0,02 - 0,21	0,11	[Carpenter et al. 1999]

Tabelle C.45.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Bromiodmethan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1997	Mace Head	< 0,02 - 0,32	0,08	[Carpenter et al. 1999]

Tabelle C.46.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von n-Iodpropan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1992	Spitzbergen	< 0,02 - 0,28	0,20	[Schall und Heumann 1993]

Tabelle C.47.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von i-Iodpropan in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1992	Spitzbergen	< 0,02 - 5,98	2,00	[Schall und Heumann 1993]

C.6. Alkylnitrate

Tabelle C.48.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von C1-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	2,5 - 216	18,8	[Flocke 1998]
Januar - März 1997	Neumayer Station	28 - 48	-	[Jones et al. 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	-	12,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	-	8,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	-	11,7	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	84	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,86 - 53,3	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Nord Atlantik	-	10,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Süd Atlantik	-	27,9	[Fischer 1999]

Tabelle C.49.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von C2-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Februar 1990	Pazifik	0,3 - 5,4	1,9	[Atlas et al. 1993]
1990-91	Schauinsland	2,5 - 75,3	9,4	[Flocke 1998]
Januar - März 1997	Neumayer Station	5 - 14	-	[Jones et al. 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	1,5 - 15	3,7	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	3,1 - 10,0	4,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	14 - 33	20	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	4,6	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	0,10 - 17,6	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,9 - 20	6,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,7 - 6,5	3,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,4 - 22	4,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,7 - 1,6	1,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.50.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1C3-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	0,18 - 1,20	0,50	[Atlas et al. 1992]
Februar 1990	Pazifik	0,35 - 4,12	1,63	[Atlas et al. 1993]
1990-91	Schauinsland	0,6 - 19,0	3,3	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	6,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	4,0	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	2,8	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	1,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	1,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	1,5	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	2,9 - 19	4,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	3,0 - 9,5	5,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	12 - 31	17	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	1,1	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	$< 0{,}02$ - 9,08	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	2,6 - 8,7	5,9	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	4,6 - 5,3	5,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,5 - 7,2	4,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,1 - 5,8	3,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.51.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2C3-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	0,37 - 4,03	1,39	[Atlas et al. 1992]
Februar 1990	Pazifik	0,9 - 10,4	5,0	[Atlas et al. 1993]
1990-91	Schauinsland	3,1 - 79,4	11,8	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	3,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	1,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	1,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	1,3 - 14	2,5	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	2,6 - 16,0	5,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	4,9 - 87	15	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,7	[Fischer 1999]
März-April 1999	PEM Tropics B	$< 0,02$ - 66,3	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	2,5 - 17	6,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	2,6 - 12,1	7,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,3 - 28	5,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,01 - 2,5	0,8	[Fischer 1999]

Tabelle C.52.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2M2C3-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	$< 0,6$ - 3,7	$< 0,6$	[Flocke 1998]

Tabelle C.53.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	< 0,1 - 0,23	0,06	[Atlas et al. 1992]
Februar 1990	Pazifik	0,10 - 0,83	0,23	[Atlas et al. 1993]
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 13,6	2,0	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	1,0	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,8	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,6 - 19	1,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	1,3 - 6,0	3,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	2,6 - 31	8,6	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,03	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	1,1 - 2,6	1,9	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,8 - 0,9	0,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,3 - 2,7	1,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,08 - 0,4	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.54.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	0,19 - 3,81	0,96	[Atlas et al. 1992] mit 2M1C3
Februar 1990	Pazifik	0,6 - 5,5	2,4	[Atlas et al. 1993] mit 2M1C3
1990-91	Schauinsland	1,2 - 96,3	13,7	[Flocke 1998] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	3,5	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	1,4	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	1,1	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,2	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,2	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,5	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Oktober 1996	Atlantik NH	-	1,0	[Fischer et al. 2000]
Oktober 1996	Atlantik SH	-	0,2	[Fischer et al. 2000]
Juli 1998	Kalifornien Küste	1,9 - 22	2,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	2,3 - 14,0	6,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	8,7 - 57	22	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,5	[Fischer 1999] mit 2M1C3
März-April 1999	PEM Tropics B	$<$ 0,02 - 100,2	-	[Colman et al. 2001]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	1,3 - 11,7	5,2	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	3,4 - 6,1	4,6	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,6 - 8,3	4,1	[Fischer 1999] mit 2M1C3
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 6,0	2,0	[Fischer 1999] mit 2M1C3

Tabelle C.55.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1C5-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 10,4	1,3	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	1,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	1,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	1,0	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik	-	1,0	[Fischer et al. 2000]
Juli 1998	Kalifornien Küste	1,8 - 4,8	3,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	1,3 - 3,9	2,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	2,5 - 8,5	4,4	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	1,4 - 1,8	1,6	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,9 - 1,3	1,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,1 - 7,9	2,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 2,9	1,3	[Fischer 1999]

Tabelle C.56.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2C5-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	< 0,1 - 1,34	0,26	[Atlas et al. 1992]
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 49,0	5,2	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,07	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik	-	0,05	[Fischer et al. 2000]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,1 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,2 - 3,1	1,0	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,7 - 11	3,2	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,1 - 6,2	1,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,9 - 1,6	1,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,03 - 1,7	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,01 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Mai 1988	Mauna Loa	< 0,1 - 1,34	0,26	[Atlas et al. 1992]
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 49,0	5,2	[Flocke 1998]

Tabelle C.57.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 3C5-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1988	Mauna Loa	< 0,1 - 1,00	0,15	[Atlas et al. 1992]
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 30,3	3,7	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,09	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,09	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,07	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,2 - 0,3	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,7 - 3,2	3,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,8 - 8,0	3,0	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,03	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,3 - 3,4	1,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,6 - 1,4	1,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,3 - 1,5	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,07 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.58.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2M2C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 3,2	< 0,6	[Flocke 1998]

Tabelle C.59.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2M3C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,2 - 0,3	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,8 - 1,1	0,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,7 - 6,3	2,9	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	1,0	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	1,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,4 - 0,7	0,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,4 - 2,0	1,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,1 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,08 - 0,6	0,3	[Fischer 1999]
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 39,4	4,0	[Flocke 1998]

Tabelle C.60.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von i-Amyl-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 17,4	2,0	[Flocke 1998]

Tabelle C.61.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1C6-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 3,8	< 0,6	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,8	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,9	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,9	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,6	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	1,1 - 1,8	1,5	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	1,9 - 5,1	3,5	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	1,7 - 7,3	5,0	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,6 - 0,8	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,8 - 1,4	1,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,3 - 1,0	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,09 - 4,7	1,1	[Fischer 1999]

Tabelle C.62.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2C6-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 11,2	2,1	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	1,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,5	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,8 - 7,5	1,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	2,1 - 7,9	2,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	1,0 - 7,5	4,7	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	1,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,9 - 2,4	1,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,3 - 1,8	1,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,2 - 1,9	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 1,3	0,5	[Fischer 1999]

Tabelle C.63.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 3C6-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1990-91	Schauinsland	< 0,6 - 27,0	4,3	[Flocke 1998]
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,06	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,7	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,2 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,3 - 0,8	0,6	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,5 - 5,1	1,1	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,08	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	1,0 - 4,7	2,0	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,4 - 0,9	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,2 - 3,1	0,8	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 0,5	0,3	[Fischer 1999]

Tabelle C.64.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2C7-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,1	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,1 - 0,5	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,1 - 0,7	0,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,08 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,07 - 0,1	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	-	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	-	0,7	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,2 - 2,8	0,6	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,18	[Fischer 1999]

Tabelle C.65.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 4C7-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,3 - 0,3	0,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,5 - 0,6	0,6	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,2 - 1,3	0,9	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,2 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,2 - 0,5	0,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,05 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,04 - 0,3	0,1	[Fischer 1999]

Tabelle C.66.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2OH1C3-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,06 - 0,7	0,7	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,5 - 1,0	0,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,1 - 1,4	1,2	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,03	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	-	0,07	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,12 - 0,14	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,04 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,2 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.67.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von RR-3OH2C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,5	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,6	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,1 - 0,4	0,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,4 - 0,5	0,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,1 - 0,9	0,7	[Fischer 1999]

Tabelle C.68.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von SS-3OH2C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,5 - 1,1	0,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	1,8 - 3,0	2,4	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	1,6 - 7,3	4,3	[Fischer 1999]

Tabelle C.69.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2OH1C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,04 - 0,3	0,08	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	< 0,02	< 0,02	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,4 - 0,7	0,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	< 0,02	< 0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,06 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,06 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,07 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.70.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1OH2C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,3	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,07 - 0,3	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	< 0,02	< 0,02	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	-	0,4	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	< 0,02	< 0,02	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,09 - 0,7	0,4	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,08 - 0,4	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,1 - 0,3	0,2	[Fischer 1999]

Tabelle C.71.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 3OH1C4-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	$< 0{,}02$	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,1	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	-	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	-	0,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,1 - 1,2	0,2	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,01	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,07 - 0,2	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,03 - 0,8	0,3	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,01 - 0,2	0,08	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,06 - 0,1	0,1	[Fischer 1999]

Tabelle C.72.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 1,2C3/1,2C2-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	0,4	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	1,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	0,09	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	0,2	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	0,04	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,9 - 1,5	1,2	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	0,9 - 2,8	1,8	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,4 - 3,5	2,3	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,5	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,3 - 1,2	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,4 - 1,1	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,2 - 1,5	0,7	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,1 - 2,9	0,8	[Fischer 1999]

Tabelle C.73.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von 2M1,2C3-Nitrat in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Oktober 1996	Atlantik Arktis	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Azoren	-	0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik NO Passat	-	0,01	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik SO Passat	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik WW SH	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Oktober 1996	Atlantik Antarktis	-	< 0,02	[Fischer 1999]
Juli 1998	Kalifornien Küste	0,5 - 1,0	0,9	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA Canyonlands	1,0 - 1,6	1,3	[Fischer 1999]
Juli 1998	USA westl. Ballungsgebiete	0,4 - 2,1	0,6	[Fischer 1999]
Februar 1999	Neumayer Station	-	0,1	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Europ. Küste	0,1 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik Westwindgürtel	0,1 - 0,2	0,2	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik NO Passat	0,05 - 0,1	0,08	[Fischer 1999]
Juni + Dez. 1998	Atlantik SO Passat	0,08 - 0,7	0,3	[Fischer 1999]

C.7. andere ECD-aktive Verbindungen

Tabelle C.74.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von Phosgen in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1976	Kalifornien	13 - 61	21,6	[Singh 1976]

Tabelle C.75.: Tabelle gemessener troposphärischer Gehalte von CS_2 in pptv

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1986	Nordwest-Atlantik	4 - 15	10,4	[Kim und Andreae 1992]

D. Tabellen: Gehalte in Seewasser

D.1. FCKW

Tabelle D.1.: Tabelle gemessener Gehalte von F11 in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Nov/Dez 1977	Pazifik	-	0,13	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	0,12 - 0,71	0,22	[Singh et al. 1983b]
November 1987	Antarktis	0,27 - 0,88	0,63	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
Februar 1991	Atlantik 19°S	-	0,24	[Wallace et al. 1994]

Tabelle D.2.: Tabelle gemessener Gehalte von F12 in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Nov/Dez 1977	Pazifik	-	0,28	[Singh et al. 1979]
Dezember 1981	Ostpazifik	0,14 - 0,72	0,25	[Singh et al. 1983b]

Tabelle D.3.: Tabelle gemessener Gehalte von F113 in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	0,02 - 0,11	0,05	[Singh et al. 1983b]
Februar 1991	Atlantik 19°S	-	0,02	[Wallace et al. 1994]

D.2. Halone

Zu Halonen in Seewasser liegen keine Meßdaten aus der Literatur vor.

D.3. Chlorierte LHKW

Tabelle D.4.: Tabelle gemessener Gehalte von Chlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	6,3 - 41,8	11,5	[Singh et al. 1983a]
1992	Nord-Pazifik	3,5 - 22,8	13,6	[Tait et al. 1994]
Juli 1995	Nordwest Atlantik	3,1 - 4,7	3,8	[Moore et al. 1996a]
Juli 1995	Nova Scotia	3,7 -3,9	3,8	[Moore et al. 1996a]
Juli 1995	Sargassosee	4,2 - 4,8	4,4	[Moore et al. 1996a]
Okt/Nov 1995	Pazifik	3,2 - 5,2	4,2	[Moore et al. 1996a]

Tabelle D.5.: Tabelle gemessener Gehalte von Dichlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	1,0 - 8,0	2,2	[Singh et al. 1983b]

Tabelle D.6.: Tabelle gemessener Gehalte von 1,1-Dichlorethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1993	Nordsee	0,07 - 0,5	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	2,28	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.7.: Tabelle gemessener Gehalte von 1,2-Dichlorethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Mai 1993	Nordsee	4,9 - 9,8	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	21,01	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.8.: Tabelle gemessener Gehalte von Chloroform in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	1,6	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	1,6	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	10	[Class und Ballschmiter 1987a]
Mai 1993	Nordsee	11,3 - 17,4	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	72,86	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.9.: Tabelle gemessener Gehalte von Tetrachlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
August 1980	Arktis	-	0,83	[Fogelqvist 1985]
Dezember 1981	Ostpazifik	0,25 - 4,22	0,68	[Singh et al. 1983b]
März 1985	Atlantik 25°N 16°W	-	1	[Class und Ballschmiter 1988]
November 1987	Antarktis	0,56 - 1,86	1,04	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
1990-93	Skagerrak	0,65 - 2,5	-	[Abrahamsson und Ekdahl 1996]
Februar 1991	Atlantik 19°S	-	0,4	[Wallace et al. 1994]
Mai 1993	Nordsee	0,6 - 2,4	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	2,22	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.10.: Tabelle gemessener Gehalte von 1,1,1-Trichlorethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
August 1980	Arktis	-	2,5	[Fogelqvist 1985]
Mai 1993	Nordsee	2,1 - 3,6	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	14,93	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.11.: Tabelle gemessener Gehalte von Trichlorethen in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	0,1 - 0,7	0,05	[Singh et al. 1983b]
Mai 1993	Nordsee	4,9 - 7,3	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	17,19	[Dewulf et al. 1998a]

Tabelle D.12.: Tabelle gemessener Gehalte von Tetrachlorethen in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
August 1980	Arktis	-	0,68	[Fogelqvist 1985]
Dezember 1981	Ostpazifik	0,1 - 2,8	0,7	[Singh et al. 1983b]
Mai 1993	Nordsee	1,0 - 1,5	-	[Dewulf und van Langenhove 1995]
Langzeitmessung 1994	Nordsee	-	19,96	[Dewulf et al. 1998a]

D.4. Bromhaltige LHKW

Tabelle D.13.: Tabelle gemessener Gehalte von Methylbromid in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Dezember 1981	Ostpazifik	0,5 - 3,7	1,2	[Singh et al. 1983a]
Sommer 1987	tropischer Pazifik	-	18,6 pptv	[Khalil et al. 1993]
November 1991	Atlantik	< 0,03 - 0,95	0,4	[Schall et al. 1997]
November 1991	Weddell Meer	< 0,03 - 1,08	0,6	[Schall et al. 1997]
Juli 1995	Nordwest Atlantik	0,1 - 0,3	0,2	[Moore und Webb 1996]
1995	Süd-Pazifik	0,05 - 0,3	0,1	[Groszko und Moore 1998]

Tabelle D.14.: Tabelle gemessener Gehalte von Dibrommethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	1	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	0,3	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	20	[Class und Ballschmiter 1987a]
November 1987	Antarktis	0,38 - 4,44	0,94	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
November 1989	Südatlantik	-	0,30	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1990	Skagerrak	-	0,21	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
April 1991	Skagerrak	-	0,45	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
August 1991	Arktis	-	1,0	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1992	Spitzbergen	0,74 - 20,44	2,7	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	1,5 - 2,8	2,2	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.15.: Tabelle gemessener Gehalte von Tribrommethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
August 1980	Arktis	-	9,8	[Fogelqvist 1985]
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	1,5	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	0,8	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	200	[Class und Ballschmiter 1987a]
Sommer 1987	Arktis	3 - 7	-	[Krysell 1991]
November 1987	Antarktis	1,37 - 47,22	6,2	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
Juni 1989	Nordsee	8,72 - 25,6	-	[Krysell und Nightingale 1994]
November 1989	Südatlantik	1,0 - 6,2	2,7	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1990	Skagerrak	-	4,5	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
April 1991	Skagerrak	-	4,3	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
August 1991	Arktis	-	3,4	[Klick und Abrahamsson 1992]
November 1991	Atlantik	0,41 - 5,98	1,7	[Schall et al. 1997]
November 1991	Weddell Meer	< 0,05 - 14,99	4,0	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	4,68 - 330,88	17,9	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	2,8 - 5,0	3,9	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.16.: Tabelle gemessener Gehalte von Bromchlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik 25°N 16°W	-	0,02	[Class und Ballschmiter 1988]
September 1992	Spitzbergen	< 0,06 - 1,17	0,14	[Schall und Heumann 1993]

Tabelle D.17.: Tabelle gemessener Gehalte von Bromdichlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	1	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	0,1	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	14	[Class und Ballschmiter 1987a]
November 1987	Antarktis	0,15 - 2,37	0,33	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
November 1991	Atlantik	< 0,03 - 0,24	0,1	[Schall et al. 1997]
November 1991	Weddell Meer	< 0,03 - 2,26	0,3	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	0,07 - 1,30	0,2	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	0,26 - 0,39	0,31	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.18.: Tabelle gemessener Gehalte von Dibromchlormethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	2	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	0,1	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	14	[Class und Ballschmiter 1987a]
November 1987	Antarktis	0,13 - 4,31	0,57	[Reifenhäuser und Heumann 1992a]
November 1991	Atlantik	< 0,03 - 0,90	0,2	[Schall et al. 1997]
November 1991	Weddell Meer	0,06 - 1,47	0,4	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	< 0,03 - 6,25	1,1	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	0,24 - 0,53	0,39	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.19.: Tabelle gemessener Gehalte von 1,2-Dibromethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik 25°N 16°W	-	0,08	[Class und Ballschmiter 1988]

D.5. Iodhaltige LHKW

Tabelle D.20.: Tabelle gemessener Gehalte von Iodmethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
1980	Pazifik 15°N-30°N	-	3,8	[Rasmussen et al. 1982]
1980	Morro Bay	-	8	[Rasmussen et al. 1982]
1980	Küste von Oregon	-	3,4	[Rasmussen et al. 1982]
Dezember 1981	Ostpazifik	0,7 - 6,8	1,6	[Singh et al. 1983a]
1987	Antarktis	0,23 - 7,49	2,6	[Reifenhäuser und Heumann 1992b]
November 1991	Atlantik	< 0,01 - 1,38	0,4	[Schall et al. 1997]
Dezember 1991	Weddell Meer	< 0,01 - 1,26	0,3	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	< 0,01 - 4,83	0,59	[Schall und Heumann 1993]
1992	Nord-Pazifik	< 0,05 - 1,1	0,3	[Tait et al. 1994]
Januar 1993	Weddell Meer	0,7 - 1,2	0,9	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.21.: Tabelle gemessener Gehalte von Chloriodmethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
März 1985	Atlantik vor Westafrika	-	1	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1985	Nordatlantik	-	0,2	[Class und Ballschmiter 1987a]
März 1986	Lohifushi, Malediven (Riff)	-	1,2	[Class und Ballschmiter 1987a]
1987	Antarktis	< 0,035 - 0,24	0,14	[Reifenhäuser und Heumann 1992b]
November 1989	Südatlantik	-	1,1	[Abrahamsson und Klick 1990]
November 1989	Südatlantik	< 0,03 - 1,1	0,07	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1990	Skagerrak	-	0,40	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
April 1991	Skagerrak	-	3,0	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
Mai 1991	Nordatlantik	0,1 - 3,8	-	[Moore und Tokarczyk 1992]
August 1991	Arktis	-	0,12	[Klick und Abrahamsson 1992]
November 1991	Atlantik	< 0,01 - 2,04	0,7	[Schall et al. 1997]
Dezember 1991	Weddell Meer	< 0,01 - 0,32	0,1	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	0,03 - 0,83	0,24	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	0,08 - 0,12	0,11	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.22.: Tabelle gemessener Gehalte von Diiodmethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
November 1989	Südatlantik	-	< 0,4	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1990	Skagerrak	-	0,16	[Abrahamsson und Ekdahl 1996]
November 1990	Skagerrak	-	15	[Abrahamsson und Ekdahl 1996]
April 1991	Skagerrak	-	7,7	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
August 1991	Arktis	-	< 0,4	[Klick und Abrahamsson 1992]
November 1991	Atlantik	< 0,2 - 6,15	1,1	[Schall et al. 1997]
Dezember 1991	Weddell Meer	< 0,2	< 0,2	[Schall et al. 1997]
September 1992	Spitzbergen	< 0,25 - 12,94	1,72	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	< 0,3	< 0,3	[Fogelqvist und Tanhua 1995]
März 1993	Skagerrak	-	1,5	[Abrahamsson und Ekdahl 1996]

Tabelle D.23.: Tabelle gemessener Gehalte von Iodethan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Januar 1993	Weddell Meer	0,13 - 0,24	0,18	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.24.: Tabelle gemessener Gehalte von n-Iodpropan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
November 1989	Südatlantik	-	1,9	[Abrahamsson und Klick 1990]
November 1989	Südatlantik	< 0,2 - 2,7	0,13	[Klick und Abrahamsson 1992]
September 1992	Spitzbergen	< 0,06 - 3,71	0,42	[Schall und Heumann 1993]
Januar 1993	Weddell Meer	< 0,4	< 0,4	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.25.: Tabelle gemessener Gehalte von i-Iodpropan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September 1992	Spitzbergen	< 0,07 - 6,38	0,83	[Schall und Heumann 1993]
November 1991	Atlantik	< 0,05 - 0,43	0,2	[Schall et al. 1997]
Dezember 1991	Weddell Meer	< 0,05 - 0,33	0,2	[Schall et al. 1997]
Januar 1993	Weddell Meer	< 0,4	< 0,4	[Fogelqvist und Tanhua 1995]
November 1989	Südatlantik	-	2,4	[Abrahamsson und Klick 1990]
November 1989	Südatlantik	< 0,7 - 3,6	0,12	[Klick und Abrahamsson 1992]

Tabelle D.26.: Tabelle gemessener Gehalte von 1-Iodbutan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
November 1989	Südatlantik	-	2,6	[Abrahamsson und Klick 1990]
November 1989	Südatlantik	< 0,03 - 1,1	0,07	[Klick und Abrahamsson 1992]
Januar 1993	Weddell Meer	< 0,02	< 0,02	[Fogelqvist und Tanhua 1995]
Januar 1993	Weddell Meer (Treibeis)	0,09 - 0,11	0,10	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

Tabelle D.27.: Tabelle gemessener Gehalte von 2-Iodbutan in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
November 1989	Südatlantik	< 0,3 - 4,0	0,32	[Klick und Abrahamsson 1992]
November 1989	Südatlantik	-	3,5	[Abrahamsson und Klick 1990]
September 1990	Skagerrak	-	0,35	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
April 1991	Skagerrak	-	3,8	[Abrahamsson und Ekdahl 1993]
August 1991	Arktis	-	< NWG	[Klick und Abrahamsson 1992]
Januar 1993	Weddell Meer	1,1 - 4,5	2,5	[Fogelqvist und Tanhua 1995]

D.6. Alkylnitrate

Tabelle D.28.: Tabelle gemessener Gehalte von C1-Nitrat in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September-Oktober 1999	Atlantik	0,15 - 2,59	0,33	[Chuck et al. 2002]
September-Oktober 2000	Atlantik	0,01 - 17,49	1,78	[Chuck et al. 2002]

Tabelle D.29.: Tabelle gemessener Gehalte von C2-Nitrat in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
September-Oktober 1999	Atlantik	0,07 - 1,93	0,35	[Chuck et al. 2002]
September-Oktober 2000	Atlantik	0,12 - 3,05	0,48	[Chuck et al. 2002]

D.7. andere ECD-aktive Verbindungen

Tabelle D.30.: Tabelle gemessener Gehalte von CS_2 in Seewasser in ng/l

Sammelzeit	Sammelort	Spanne der Gehalte	Median	Literaturstelle
Juli 1995	Labrador See	1,2 - 3,9	2,0	[Xie und Moore 1999]
Juli 1995	Labrador See Küste	2,7 - 5,2	3,9	[Xie und Moore 1999]
Juni 1996	Nordatlantik	1,3 - 2,7	1,8	[Xie und Moore 1999]
Juni 1996	Nordatlantik Küste	3,0 - 6,1	4,1	[Xie und Moore 1999]
Oktober-November 1995	Pazifik	1,1 - 4,2	2,2	[Xie und Moore 1999]
September 1986	Nordwest-Atlantik	0,064 - 8,16	0,45	[Kim und Andreae 1992]

E. Tabellen der quantitativen Ergebnisse

Gehalte kleinvolumiger Luftproben ANT XV/5

Substanz	Probe	Z01	Z03	Z04	Z07	Z09	Z15
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	26,7°S	17,6°S	12,6°S	3,2°S	3°N	41,9°N
Chlortrifluormethan	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	365,6±54,85	n.a.
Bromtrifluormethan	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,64±0,1	n.a.
Dichlordifluormethan	eindeutig	[609,5±78,47]	[664,7±98,71]	[765,3±122,7]	[1034±179,2]	[564,1±100,9]	n.a.
1,2-Dichlortetrafluorethan	eindeutig	15,81±2,37	132±19,8	133,7±20,06	[441,6±66,25]	120,2±18,03	n.a.
1-Chlor-1,1-difluorethan	unsicher	n.a.	n.a.	98,08±75,67	n.a.	n.a.	n.a.
Chlormethan	eindeutig	n.a.	115,2±74,62	222,2±154,7	n.a.	n.a.	n.a.
Bromchlordifluormethan ♠	eindeutig	4,17±1,61	4,49±1,84	0,75±0,32	9,39±4,13	0,84±0,37	n.a.
Chlorcyan ♠	sicher	< NWG	< NWG	1,07±0,45	< NWG	6,87±3,07	n.a.
Brommethan	sicher	29,23±4,09	22,89±3,66	67,99±11,68	[288,5±53,4]	36,82±7,02	n.a.
Dichlorfluormethan	sicher	21,72±4	9,25±1,89	13,16±2,86	< NWG	[334,7±79,27]	n.a.
Chlorethan	sicher	< NWG	< NWG	26,23±3,93	< NWG	< NWG	n.a.
2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan	unsicher	3,72±1,34	1,22±0,47	0,67±0,27	0,51±0,21	< NWG	n.a.
Trichlorfluormethan	eindeutig	109,8±14,54	39,24±5,98	51,57±8,46	63,66±11,29	263±48,09	n.a.
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,01±0,002	0,05±0,01	0,006±0,001	< NWG	0,03±0,008	n.a.
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	13,82±3,89	5,49±1,67	11,81±3,75	8,79±2,92	9,69±3,28	n.a.
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	41,97±5,83	22,72±3,61	52,18±8,91	40,8±7,51	72,12±13,68	n.a.
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,25±0,1	0,1±0,04	0,16±0,07	0,28±0,12	0,24±0,11	0,25±0,09
Bromethan	eindeutig	n.a.	4,61±1,07	1,53±0,37	5,39±1,39	5,66±1,5	2,36±0,47
Iodmethan	eindeutig	7,37±1,08	8,65±1,44	5,8±1,03	25,91±4,96	0,1±0,02	0,24±0,03
Bromcyan	sicher	0,2±0,04	0,1±0,02	0,03±0,007	0,68±0,16	0,1±0,02	< NWG
Dichlormethan	eindeutig	96,37±11,24	23,34±3,18	[147,8±21,85]	[347,5±55,89]	60,4±10,04	28,47±3,06
1-Chlorpropan ♠	eindeutig	187,6±72,22	66,32±27,14	164±69,47	328,3±144,3	73,35±32,75	[659,4±246,3]
2-Brom-1,1-difluorethan	unsicher	0,12±0,01	0,07±0,01	0,14±0,02	0,1±0,02	< NWG	< NWG
C1-Nitrat	eindeutig	7,55±1,18	10,34±0,71	8,02±1,51	24,17±1,85	20,65±4,28	13,2±1,93

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z01	Z03	Z04	Z07	Z09	Z15
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	26,7°S	17,6°S	12,6°S	3,2°S	3°N	41,9°N
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	0,14±0,05	0,01±0,004	0,06±0,02	0,13±0,06	< NWG	0,06±0,02
trans-1,2-Dichlorethen	sicher	1,84±0,21	0,14±0,02	0,73±0,11	1,68±0,27	< NWG	0,84±0,09
2-Brompropan	sicher	< NWG	< NWG	12,75±1,86	9,99±1,59	< NWG	< NWG
1,1-Dichlorethan	eindeutig	46,52±5,74	43,12±6,17	31,1±4,81	38,2±6,41	< NWG	< NWG
Chloracetaldehyd	eindeutig	94,98±20,38	121,9±28,74	90,5±22,48	166,6±43,76	120,7±32,42	125,7±25,72
2-Chlorbutan	sicher	18,04±2,32	< NWG	3,81±0,61	[347,6±60,17]	< NWG	[149,3±17,79]
2,2-Dichlorpropan	sicher	109,9±35,81	54,96±19,18	237,2±86,07	[513,6±194,3]	100,8±38,78	222,9±70,21
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	8,39±4,01	7,98±4,02	21,95±11,39	53,01±28,42	3,46±1,88	3,52±1,64
2-Brom-2-methylpropan	sicher	18,27±3,95	14,86±3,53	11,32±2,83	44,84±11,86	9,87±2,67	21,82±4,5
Iodethan†	eindeutig	0,06±0,008	0,04±0,007	0,29±0,05	0,2±0,04	0,06±0,01	0,11±0,01
Trichlormethan†	eindeutig	14,83±1,7	10,59±1,42	[72,42±10,57]	[50,54±8,04]	14,77±2,43	28,51±3,01
Bromchlormethan	eindeutig	0,37±0,05	0,18±0,03	0,34±0,05	1,04±0,18	0,33±0,06	0,52±0,06
C2-Nitrat	eindeutig	3,09±0,43	1,58±0,25	2,87±0,49	4,96±0,91	2,91±0,55	1,99±0,26
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	111,3±13,2	79,26±10,95	91,44±13,7	136±22,15	107,1±18,03	157,9±17,27
Tetrachlormethan	eindeutig	85,07±19,6	75,49±19,94	58,36±16,59	86,13±26,42	92,79±29,34	[155,4±33,34]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	10,18±1,24	9,39±1,32	14,42±2,2	21,84±3,62	58,92±10,1	27,29±3,06
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,03±0,02	< NWG	0,1±0,05	0,05±0,03	0,14±0,08	0,28±0,13
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,02±0,006	0,02±0,008	0,04±0,02	0,02±0,01	0,02±0,01	0,06±0,02
2-Iodpropan	sicher	0,08±0,01	0,06±0,009	0,05±0,01	0,32±0,06	< NWG	0,16±0,02
Trichloracetonitril	sicher	0,95±0,23	0,86±0,12	1,16±0,32	0,98±0,14	1,12±0,17	1,44±0,34
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	0,009±0,004	0,006±0,003	0,02±0,008	0,01±0,005	0,006±0,003	0,008±0,003
2C3-Nitrat†	eindeutig	15,72±3,43	10,92±2,75	28,7±7,8	17,99±5,29	11,58±3,52	13,7±2,77
Isobutylbromid	eindeutig	1,48±0,22	1,14±0,19	4,2±0,76	6,61±1,29	9,33±1,87	6,09±0,85
Trichlorethen	eindeutig	0,78±0,09	0,44±0,06	[608,2±90,18]	3,93±0,63	0,52±0,09	3,01±0,33
1,2-Dichlorpropan	sicher	4,12±0,52	3,02±0,44	< NWG	12,74±2,18	17,32±3,06	n.a.
Chloraceton	sicher	1,81±0,23	2,12±0,12	3,2±0,32	9,64±0,14	1,6±0,17	3,2±0,34

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite . . .

Substanz	Probe	Z01	Z03	Z04	Z07	Z09	Z15
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	26,7°S	17,6°S	12,6°S	3,2°S	3°N	41,9°N
tert. Butyliodid†	unsicher	0,007±0,001	0,09±0,02	0,09±0,02	0,16±0,04	< NWG	0,91±0,19
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	0,19±0,07	2,58±1,06	2,5±1,06	4,63±2,03	< NWG	25,69±9,6
Chloracetonitril	eindeutig	0,12±0,02	0,13±0,02	0,27±0,04	0,77±0,12	0,03±0,004	0,72±0,11
Bromdichlormethan	eindeutig	0,22±0,02	0,15±0,02	0,19±0,03	0,46±0,07	0,37±0,06	0,51±0,05
Chloral ♠†	sicher	0,02±0,004	0,01±0,003	0,01±0,004	0,03±0,01	0,03±0,008	0,04±0,008
4-Brom-but(1)en ♠†	unsicher	0,18±0,03	0,12±0,02	0,16±0,02	0,38±0,06	0,31±0,05	0,42±0,06
Dibrommethan†	eindeutig	0,56±0,07	0,21±0,03	0,35±0,05	0,44±0,07	0,44±0,08	1,91±0,21
1-Iodpropan†	eindeutig	0,05±0,007	0,02±0,003	0,03±0,005	0,04±0,007	0,04±0,007	0,17±0,02
1C3-Nitrat	eindeutig	0,46±0,06	0,31±0,05	0,53±0,09	3,82±0,71	0,5±0,1	13,21±1,74
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	3,25±0,48	0,63±0,11	3,43±0,61	5,65±1,09	2,2±0,43	10,11±1,39
1,2-Dichlorisobutan	sicher	14,22±1,9	11,11±1,7	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Dichloracetonitril	eindeutig	0,04±0,009	0,03±0,008	0,08±0,02	0,14±0,04	0,02±0,005	0,03±0,007
2-Chlorethanol ♠	unsicher	4,4±0,66	9,97±1,5	16,52±2,48	37,8±5,67	14,1±2,12	13,73±2,06
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	0,26±0,03	0,41±0,06	0,8±0,13	2,78±0,49	0,74±0,14	0,21±0,03
1,1-Dibromethan	sicher	0,05±0,005	0,09±0,01	0,07±0,01	n.a.	0,14±0,02	0,13±0,01
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,04±0,005	0,07±0,01	0,04±0,007	0,08±0,01	0,09±0,02	0,08±0,01
2C4-Nitrat	eindeutig	6,2±0,99	0,98±0,18	2,24±0,43	4,18±0,86	4,24±0,9	14,94±2,26
trans-1,3-Dichlorpropen	unsicher	0,35±0,04	0,16±0,02	0,36±0,05	0,79±0,13	0,46±0,08	5,2±0,55
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,01±0,003	0,09±0,03	0,04±0,01	0,15±0,06	0,2±0,08	1±0,32
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Bromaceton ♠	eindeutig	0,05±0,02	0,1±0,04	0,11±0,05	0,24±0,11	0,15±0,06	2,14±0,8
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	0,2±0,11	0,22±0,03	n.a.	n.a.
Tetrachlorethen	eindeutig	[114±13,72]	10,38±1,45	[52,76±8]	[87,21±14,36]	10,38±1,77	12,19±1,36
Bromacetonitril	eindeutig	n.a.	0,04±0,005	0,01±0,002	0,06±0,01	0,03±0,006	n.a.
Dibromchlormethan	eindeutig	0,2±0,02	0,02±0,002	0,02±0,004	0,05±0,008	0,21±0,03	0,92±0,1
2M1C3-Nitrat ♠	eindeutig	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Iodbutan	eindeutig	0,08±0,01	0,11±0,02	0,05±0,008	0,17±0,03	0,04±0,008	0,67±0,08

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z01	Z03	Z04	Z07	Z09	Z15
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	26,7°S	17,6°S	12,6°S	3,2°S	3°N	41,9°N
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,13±0,02	0,17±0,03	0,11±0,02	0,4±0,08	0,14±0,03	0,85±0,11
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,17±0,04	0,23±0,06	0,15±0,04	0,54±0,16	0,18±0,06	1,14±0,28
Tribrommethan	eindeutig	0,66±0,08	0,3±0,04	0,4±0,06	0,56±0,09	0,3±0,05	3,68±0,4

Tabelle E.1.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den kleinvolumigen Luftproben der Mission ANT XV/5

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XV/5

Substanz	Probe	T02	T03	T04	T05	T07	T08
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	20,4°S	16°S	11°S	6,9°S	2,2°N	14,5°N
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[0,07±0,01]	[0,23±0,04]	[0,4±0,07]	[0,05±0,01]	[0,04±0,007]	[1,31±0,22]
Iodmethan	eindeutig	0,05±0,008	1,42±0,24	0,48±0,09	n.a.	n.a.	0,83±0,15
Dichlormethan	eindeutig	n.a.	2,6±0,37	n.a.	31,96±5,18	2,05±0,33	15,11±2,19
C1-Nitrat	eindeutig	0,53±0,09	1,61±0,29	4,26±0,8	0,43±0,09	2,31±0,47	1,62±0,3
Iodethan	eindeutig	0,002±0,001	0,07±0,01	0,05±0,008	n.a.	0,06±0,01	0,04±0,006
Trichlormethan	eindeutig	0,13±0,02	0,31±0,04	0,72±0,11	n.a.	0,61±0,1	20,85±2,98
Bromchlormethan	eindeutig	0,002±0,001	0,01±0,002	0,004±0,001	n.a.	0,006±0,001	0,02±0,003
Tetrachlormethan	eindeutig	[2,04±0,32]	[6,02±0,96]	[8,1±1,36]	[8,38±1,53]	[11,64±2,12]	[15,58±2,56]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	0,16±0,02	0,15±0,02	0,5±0,08	0,39±0,07	0,28±0,05	n.a.
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	< NWG	< NWG	0,005±0,002	< NWG	< NWG	< NWG
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	< NWG	< NWG	0,001±0,001	< NWG	< NWG	< NWG
2-Iodpropan	sicher	0,02±0,003	0,01±0,002	0,02±0,003	0,008±0,002	0,008±0,002	0,03±0,005
Trichloracetonitril	sicher	< NWG	< NWG	0,02±0,007	< NWG	< NWG	< NWG
2-Brombutan	sicher	n.a.	0,07±0,01	n.a.	n.a.	0,25±0,04	n.a.
2C3-Nitrat	eindeutig	0,41±0,06	1,18±0,18	2,57±0,41	1,12±0,2	1,8±0,31	6,69±1,05
1,1-Dichlorpropan ♠†	eindeutig	0,05±0,02	0,18±0,08	0,49±0,21	0,16±0,07	0,29±0,13	0,5±0,21
Isobutylbromid†	eindeutig	0,56±0,09	2,01±0,35	5,41±0,98	1,76±0,35	3,21±0,63	5,49±0,98
Trichlorethen	eindeutig	0,01±0,002	0,01±0,001	0,002±0,001	0,81±0,13	0,04±0,006	2,57±0,37
1,2-Dichlorpropan	sicher	0,11±0,02	0,24±0,04	0,22±0,03	0,12±0,02	0,65±0,11	1,13±0,18
Chloracetonitril	eindeutig	0,02±0,01	0,04±0,03	0,14±0,007	0,09±0,07	0,12±0,09	0,13±0,09
Bromdichlormethan†	eindeutig	0,04±0,005	0,12±0,02	0,28±0,04	0,07±0,01	0,17±0,03	0,24±0,03
Dibrommethan	eindeutig	0,02±0,002	0,04±0,006	0,08±0,01	0,06±0,01	0,08±0,01	0,25±0,04
1-Iodpropan	eindeutig	0,001±0,001	0,02±0,003	0,005±0,001	0,06±0,01	0,02±0,004	0,007±0,001
1-Brombutan ♠	eindeutig	0,45±0,18	0,37±0,15	0,68±0,29	0,11±0,05	0,75±0,33	0,46±0,19
1C3-Nitrat	eindeutig	0,18±0,03	0,53±0,09	0,57±0,1	0,51±0,1	0,45±0,09	4,66±0,79

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	T02	T03	T04	T05	T07	T08
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	20,4°S	16°S	11°S	6,9°S	2,2°N	14,5°N
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	0,16±0,03	< NWG	n.a.	0,57±0,11	0,12±0,02	n.a.
Dichloracetonitril	eindeutig	n.a.	0,001±0,001	0,02±0,007	0,002±0,001	0,01±0,003	0,01±0,004
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	n.a.	0,004±0,001	0,13±0,02	0,03±0,005	0,02±0,004	0,31±0,05
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	< NWG	0,02±0,002	0,007±0,001	0,04±0,006	0,02±0,002	0,03±0,004
1,1-Dichloraceton	sicher	0,02±0,005	0,04±0,01	0,04±0,01	0,01±0,003	0,07±0,03	0,42±0,13
Chloriodmethan	eindeutig	0,003±0,001	0,01±0,002	0,01±0,003	0,001±0,001	0,02±0,004	0,01±0,002
1,1-Dibromethan†	sicher	< NWG	0,004±0,001	0,002±0,001	0,009±0,001	0,004±0,001	0,007±0,001
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,002±0,001	n.a.	0,005±0,001	0,02±0,004	0,01±0,002	0,004±0,001
2C4-Nitrat	eindeutig	1,11±0,2	1,71±0,32	n.a.	2,71±0,56	0,92±0,19	8,81±1,67
2-Iodbutan ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	0,002±0,001	0,004±0,002	0,02±0,006
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	0,01±0,004	0,001±0,001	0,001±0,001
Bromaceton ♠	eindeutig	0,004±0,002	0,28±0,12	n.a.	0,52±0,23	0,5±0,22	0,39±0,16
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	0,003±0,001	0,01±0,006	0,04±0,02
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	0,23±0,08	< NWG	0,85±0,44	0,26±0,09	n.a.	0,08±0,04
Tetrachlorethen	eindeutig	0,34±0,05	2,2±0,32	1,04±0,16	2,04±0,34	3,41±0,57	4,37±0,65
Bromacetonitril†	eindeutig	0,004±0,001	0,02±0,003	0,03±0,005	0,02±0,003	0,006±0,001	0,02±0,003
Dibromchlormethan	eindeutig	0,02±0,002	0,06±0,008	n.a.	0,08±0,01	0,05±0,008	0,25±0,04
2M1C3-Nitrat ♠†	eindeutig	0,11±0,08	0,67±0,4	0,85±0,44	0,45±0,09	0,19±0,001	0,52±0,04
1-Iodbutan	eindeutig	0,003±0,001	0,01±0,002	n.a.	0,04±0,008	0,01±0,002	0,02±0,004
1,2-Dibromethan	eindeutig	0,03±0,006	0,003±0,001	n.a.	0,02±0,004	0,009±0,002	0,06±0,01
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,02±0,007	0,15±0,04	0,19±0,05	0,1±0,03	0,04±0,01	0,11±0,03
Tribrommethan	eindeutig	0,2±0,03	0,33±0,05	0,44±0,07	0,21±0,03	0,99±0,16	1,69±0,25

Tabelle E.2.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XV/5

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XV/5

Substanz	Probe	T10	T12	T13	T14	T15	T16
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	23°N	29,8°N	33°N	36,3°N	38,6°N	42,5°N
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[0,27±0,04]	[1,17±0,18]	[0,45±0,07]	[0,51±0,07]	[0,25±0,03]	[0,39±0,05]
Iodmethan	eindeutig	0,09±0,01	6,12±1	0,63±0,1	0,35±0,05	0,5±0,07	0,95±0,13
Dichlormethan	eindeutig	[655,6±87,34]	3,69±0,49	0,77±0,1	11,1±1,35	0,52±0,06	0,94±0,1
C1-Nitrat	eindeutig	4,34±0,75	18,66±3,22	4,51±0,75	2±0,32	5,22±0,76	5,93±0,87
Iodethan	eindeutig	1,12±0,17	0,06±0,009	0,11±0,02	0,01±0,001	n.a.	0,02±0,002
Trichlormethan	eindeutig	1,78±0,23	6,9±0,9	2,27±0,28	6,07±0,73	0,81±0,08	1,28±0,14
Bromchlormethan	eindeutig	n.a.	0,03±0,005	0,03±0,004	0,05±0,007	0,29±0,03	0,18±0,02
Tetrachlormethan	eindeutig	[21,12±3,22]	[30,05±4,57]	[26,93±3,94]	[9,17±1,29]	[10,03±1,26]	[11,13±1,4]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	6,09±0,84	1,18±0,16	2,46±0,33	3,19±0,4	0,43±0,05	0,8±0,09
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,008±0,004	0,08±0,04	< NWG	0,001±0,001	< NWG	0,004±0,002
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,002±0,001	0,002±0,001	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2-Iodpropan	sicher	0,007±0,001	0,12±0,02	0,008±0,001	0,005±0,001	0,02±0,003	0,009±0,001
Trichloracetonitril	sicher	0,18±0,05	2,58±0,68	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2-Brombutan	sicher	n.a.	20,42±2,83	0,52±0,07	0,16±0,02	n.a.	0,33±0,04
2C3-Nitrat	eindeutig	3,13±0,45	24,66±3,57	9,35±1,3	7,14±0,95	6,39±0,76	7,22±0,86
1,1-Dichlorpropan ♠†	eindeutig	n.a.	0,46±0,19	0,45±0,18	n.a.	0,13±0,05	0,21±0,08
Isobutylbromid†	eindeutig	n.a.	5,05±0,84	4,98±0,79	n.a.	1,43±0,2	2,35±0,33
Trichlorethen	eindeutig	n.a.	0,14±0,02	0,25±0,03	0,01±0,002	0,13±0,01	0,33±0,04
1,2-Dichlorpropan	sicher	3,98±0,57	1,44±0,21	1,5±0,21	0,19±0,03	1,25±0,15	2,08±0,24
Chloracetonitril	eindeutig	0,12±0,05	1,09±0,68	0,2±0,003	0,13±0,002	0,17±0,001	0,13±0,001
Bromdichlormethan†	eindeutig	0,17±0,02	3,22±0,42	0,51±0,06	0,18±0,02	0,48±0,05	0,58±0,06
Dibrommethan	eindeutig	0,32±0,04	0,39±0,05	0,35±0,05	0,09±0,01	0,3±0,03	0,2±0,02
1-Iodpropan	eindeutig	0,49±0,08	0,07±0,01	0,04±0,007	0,009±0,001	0,01±0,002	0,003±0,001
1-Brombutan ♠	eindeutig	2,82±1,14	10,71±4,34	3,23±1,29	0,79±0,31	1,06±0,4	0,23±0,09
1C3-Nitrat	eindeutig	2,49±0,39	3,5±0,31	4,21±0,64	4,91±0,72	1,64±0,22	3,04±0,4

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	T10	T12	T13	T14	T15	T16
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	23°N	29,8°N	33°N	36,3°N	38,6°N	42,5°N
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Dichloracetonitril	eindeutig	0,04±0,01	[2,06±0,53]	0,04±0,01	n.a.	0,003±0,001	0,02±0,004
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	n.a.	0,69±0,1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	n.a.	n.a.	0,04±0,005	0,01±0,001	n.a.	0,12±0,01
1,1-Dichloraceton	sicher	n.a.	0,32±0,1	0,28±0,08	0,14±0,04	0,16±0,05	0,24±0,07
Chloriodmethan	eindeutig	n.a.	0,06±0,01	0,03±0,005	< NWG	0,07±0,009	0,02±0,003
1,1-Dibromethan†	sicher	n.a.	n.a.	0,01±0,001	0,003±0	n.a.	0,03±0,003
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,06±0,009	0,09±0,01	0,01±0,002	0,001±0	n.a.	0,007±0,001
2C4-Nitrat	eindeutig	2,89±0,51	16,21±2,87	9±1,54	24,26±4,01	2,23±0,34	13,65±2,06
2-Iodbutan ♠	sicher	0,16±0,06	0,03±0,01	0,008±0,003	n.a.	n.a.	0,02±0,007
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,05±0,02	0,04±0,02	0,002±0,001	n.a.	n.a.	0,02±0,005
Bromaceton ♠	eindeutig	0,32±0,13	n.a.	0,66±0,26	0,45±0,17	0,36±0,13	0,53±0,2
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	0,04±0,02	n.a.	n.a.	n.a.	0,02±0,009	0,02±0,009
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	1,28±0,64	1,79±0,89	n.a.	0,12±0,06	0,15±0,07	0,42±0,13
Tetrachlorethen	eindeutig	1,8±0,25	1,26±0,22	4,91±0,64	4,14±0,52	2,01±0,22	1,53±0,17
Bromacetonitril†	eindeutig	0,03±0,005	0,32±0,05	0,04±0,005	0,03±0,004	0,03±0,004	0,02±0,002
Dibromchlormethan	eindeutig	0,13±0,02	0,1±0,01	0,13±0,02	0,11±0,01	0,12±0,01	0,09±0,009
2M1C3-Nitrat ♠†	eindeutig	0,94±0,64	9,54±0,89	1,07±0,16	0,85±0,06	1±0,07	0,55±0,13
1-Iodbutan	eindeutig	0,02±0,003	n.a.	0,04±0,005	0,04±0,006	0,07±0,008	0,04±0,005
1,2-Dibromethan	eindeutig	0,06±0,01	n.a.	0,01±0,002	0,06±0,009	0,02±0,003	0,02±0,002
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,21±0,06	2,1±0,57	0,24±0,06	0,19±0,05	0,22±0,05	0,12±0,03
Tribrommethan	eindeutig	1,05±0,14	7,05±0,94	0,89±0,11	0,03±0,003	1,84±0,2	1,05±0,11

Tabelle E.3.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XV/5

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XV/5

Substanz	Probe	T17	T18	T19
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	46,7°N	49,7°N	50,6°N
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[0,63±0,08]	[0,06±0,001]	[0,56±0,08]
Iodmethan	eindeutig	0,41±0,06	0,08±0,001	0,77±0,11
Dichlormethan	eindeutig	4,37±0,48	2,56±0,07	35,97±4,11
C1-Nitrat	eindeutig	0,63±0,09	2,8±0,41	6,26±0,96
Iodethan	eindeutig	0,06±0,008	0,003±0,001	0,05±0,006
Trichlormethan	eindeutig	5,42±0,59	1,17±0,12	12,23±1,38
Bromchlormethan	eindeutig	0,43±0,05	0,07±0,008	0,08±0,01
Tetrachlormethan	eindeutig	[9,39±1,21]	[14,66±1,83]	[24,09±3,21]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	4,84±0,55	3,02±0,33	5,92±0,7
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	< NWG	0,12±0,06	< NWG
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	< NWG	0,01±0,004	< NWG
2-Iodpropan	sicher	0,06±0,008	0,17±0,02	0,03±0,005
Trichloracetonitril	sicher	0,21±0,05	0,36±0,08	0,19±0,03
2-Brombutan	sicher	2,81±0,33	0,57±0,06	0,63±0,08
2C3-Nitrat	eindeutig	9,1±1,11	8,74±1,03	14,06±1,77
1,1-Dichlorpropan ♠†	eindeutig	1,26±0,47	n.a.	0,29±0,11
Isobutylbromid†	eindeutig	13,76±1,95	n.a.	3,2±0,47
Trichlorethen	eindeutig	3,21±0,35	0,13±0,01	2,76±0,32
1,2-Dichlorpropan	sicher	1,53±0,18	n.a.	0,51±0,06
Chloracetonitril	eindeutig	0,29±0,05	0,08±0,01	0,36±0,23
Bromdichlormethan†	eindeutig	0,49±0,05	0,4±0,04	0,68±0,08
Dibrommethan	eindeutig	0,1±0,01	0,24±0,04	0,5±0,06
1-Iodpropan	eindeutig	0,03±0,003	0,52±0,004	0,07±0,009
1-Brombutan ♠	eindeutig	2,45±0,92	n.a.	2,91±1,11
1C3-Nitrat	eindeutig	3,79±0,51	4,83±0,42	6,35±0,88

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	T17	T18	T19
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	46,7°N	49,7°N	50,6°N
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	n.a.	0,17±0,07	n.a.
Dichloracetonitril	eindeutig	0,03±0,008	0,04±0,009	0,006±0,002
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	n.a.	3,09±0,38	n.a.
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	0,04±0,004	n.a.	0,03±0,003
1,1-Dichloraceton	sicher	1,14±0,32	n.a.	0,21±0,06
Chloriodmethan	eindeutig	0,01±0,001	n.a.	0,06±0,01
1,1-Dibromethan†	sicher	0,009±0,001	< NWG	0,007±0,001
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,01±0,002	0,41±0,008	0,01±0,002
2C4-Nitrat	eindeutig	31,47±4,83	5,45±0,82	17,53±2,77
2-Iodbutan ♠	sicher	0,02±0,005	0,02±0,007	0,004±0,001
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,001±0,001	0,05±0,01	0,004±0,001
Bromaceton ♠	eindeutig	1,15±0,43	0,1±0,04	0,44±0,17
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	1,52±0,71	n.a.	0,77±0,37
Tetrachlorethen	eindeutig	11,82±1,34	2,16±0,24	4,61±0,54
Bromacetonitril†	eindeutig	0,07±0,009	0,002±0	0,05±0,006
Dibromchlormethan	eindeutig	0,14±0,02	0,14±0,01	0,27±0,03
2M1C3-Nitrat ♠†	eindeutig	2,18±0,71	n.a.	1,4±0,37
1-Iodbutan	eindeutig	0,09±0,01	0,02±0,002	0,08±0,01
1,2-Dibromethan	eindeutig	0,16±0,02	0,04±0,005	0,06±0,009
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,48±0,12	0,05±0,01	0,31±0,08
Tribrommethan	eindeutig	1,95±0,22	1,2±0,13	0,94±0,11

Tabelle E.4.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XV/5

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Gehalte Luftproben ANT XVI/1

Substanz	Probe	L19	L18	L16	L15	L14	L13
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	28,6°S	25°S	12,3°S	7,8°S	0,9°N	5,8°N
Trichlorfluormethan	eindeutig	36,52±5,5	72,63±10,87	133,3±21,16	50,93±8,59	347,9±62,7	70,49±13,23
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,002±0,001	0,03±0,007	0,02±0,006	0,003±0,001	0,27±0,08	0,01±0,004
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	1,66±0,5	6,28±1,89	15,52±4,84	5,2±1,68	14,92±5,01	59,39±20,45
2-Chlorpropan	sicher	31,91±9,08	90,75±25,73	32,59±9,57	100,2±30,55	244,3±77,62	36,7±11,97
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[6,79±0,63]	66,48±6,11	95,23±9,27	56,64±5,84	74,02±8,14	63,7±7,29
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,001±0,0005	0,001±0,0005	0,001±0,0005	0,001±0,0005	0,001±0,0005	0,001±0,0005
Bromethan	eindeutig	5,4±1,24	1,73±0,4	< NWG	9,1±2,27	< NWG	< NWG
Iodmethan	eindeutig	0,24±0,04	2,44±0,4	6,9±1,19	3,69±0,68	8,88±1,73	11,01±2,22
Bromcyan	unsicher	< NWG	< NWG	< NWG	n.a.	0,02±0,004	< NWG
Dichlormethan	eindeutig	39,63±3,49	5,76±1,17	3,02±0,64	31,17±2,35	[2588±423,6]	19,04±3,55
Schwefelkohlenstoff ♠	sicher	< NWG	0,11±0,04	0,28±0,12	< NWG	1,16±0,51	0,48±0,22
C1-Nitrat	eindeutig	< NWG	1,3±0,23	1,72±0,31	0,79±0,15	3,5±0,72	2,62±0,56
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	0,03±0,01	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	0,001±0,001
trans-1,2-Dichlorethen	unsicher	< NWG	< NWG	< NWG	n.a.	< NWG	1,6±0,27
2-Brompropan	sicher	1,64±0,22	1,82±0,24	4,77±0,67	1,2±0,18	3,16±0,51	0,34±0,06
1,1-Dichlorethan	eindeutig	8,04±1,14	11,65±1,64	8,45±1,27	5,64±0,9	108±18,47	8,58±1,53
Chloracetaldehyd	eindeutig	26,21±6,14	4,47±1,04	4,04±0,98	14,9±3,78	12,73±3,39	2,15±0,59
2-Chlorbutan	sicher	< NWG	3,24±0,47	[91,11±14,09]	[84,02±13,82]	12,9±2,27	11,55±2,12
2,2-Dichlorpropan	sicher	< NWG	4,39±1,52	4,9±1,75	< NWG	< NWG	< NWG
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	5,85±2,93	2,21±1,1	22,38±11,46	38,2±20,05	2,63±1,42	1,27±0,7
2-Brom-2-methylpropan	sicher	3,18±0,75	n.a.	6,44±1,58	5,6±1,43	3,71±0,99	21,04±5,81
Allylbromid ♠	unsicher	< NWG	0,01±0,007	0,02±0,008	< NWG	< NWG	< NWG
Iodethan	eindeutig	0,02±0,003	0,06±0,009	0,21±0,04	0,2±0,03	2,18±0,36	0,32±0,06
Trichlormethan	eindeutig	14,12±1,75	3,25±0,4	2,9±0,38	4,07±0,56	[63,78±10,33]	7,84±1,21
1,2-Dichlor-1-fluorethan	eindeutig	< NWG	0,45±0,14	n.a.	2,87±0,92	n.a.	< NWG

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	L19	L18	L16	L15	L14	L13
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	28,6°S	25°S	12,3°S	7,8°S	0,9°N	5,8°N
Bromchlormethan	eindeutig	0,03±0,004	0,03±0,005	0,09±0,008	0,05±0,008	0,08±0,01	0,2±0,03
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	[8,39±1,07]	50,34±6,39	50,08±6,74	47,68±6,76	53,65±8,11	51,18±8,05
Tetrachlormethan	eindeutig	[11,98±1,72]	86,2±12,34	86,13±12,99	83,25±13,16	86,72±14,52	85,65±14,87
1,2-Dichlorethan	eindeutig	0,52±0,07	0,77±0,11	1,29±0,19	1,36±0,21	4,9±0,83	2,96±0,52
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	< NWG	0,05±0,02	0,06±0,03	0,05±0,03	0,05±0,03	0,04±0,02
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,002±0,001	0,006±0,002	0,009±0,004	0,01±0,004	0,005±0,002	0,007±0,003
2-Iodpropan	sicher	0,006±0,001	0,07±0,01	0,03±0,005	0,07±0,01	0,04±0,008	0,08±0,02
Trichloracetonitril	sicher	0,005±0,001	0,51±0,13	0,44±0,12	0,44±0,13	0,22±0,06	0,41±0,13
1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan ♠	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2-Brombutan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2C3-Nitrat	eindeutig	0,34±0,05	0,7±0,1	1,69±0,26	0,53±0,09	1,49±0,26	2,64±0,48
1,1-Dichlorpropan ♠†	eindeutig	0,23±0,09	27,6±11,2	26,51±11,06	24,39±10,47	21,37±9,47	23,1±10,45
Isobutylbromid†	eindeutig	0,11±0,02	12,95±2,15	12,44±2,18	11,44±2,12	10,11±1,99	10,84±2,22
Trichlorethen	eindeutig	0,02±0,001	0,04±0,006	0,23±0,03	0,18±0,03	1,46±0,22	0,25±0,04
1,2-Dichlorpropan	sicher	0,54±0,08	3,89±0,56	3,12±0,48	2,33±0,38	12,19±2,12	11,96±2,17
Chloracetonitril	eindeutig	0,08±0,01	0,05±0,008	0,12±0,02	0,09±0,01	0,74±0,11	0,06±0,009
Bromdichlormethan†	eindeutig	0,004±0,001	0,05±0,007	0,11±0,02	0,09±0,01	0,16±0,03	0,18±0,03
Chloral ♠	unsicher	< NWG	0,006±0,001	0,007±0,002	0,002±0,0005	0,006±0,002	0,004±0,001
Dibrommethan	eindeutig	0,005±0,0005	0,06±0,005	0,04±0,004	0,02±0,002	0,02±0,002	0,06±0,006
1-Iodpropan	eindeutig	0,01±0,0005	0,003±0,0005	0,04±0,006	0,01±0,002	0,04±0,007	0,02±0,003
1-Brombutan ♠	eindeutig	0,55±0,23	0,66±0,27	1,21±0,51	0,72±0,31	1,27±0,57	0,49±0,22
1C3-Nitrat	eindeutig	< NWG	0,29±0,05	0,37±0,06	0,75±0,13	0,37±0,07	1,45±0,29
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	< NWG	< NWG	0,11±0,02	0,37±0,07	0,06±0,01	< NWG

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite . . .

Substanz	Probe	L19	L18	L16	L15	L14	L13
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	28,6°S	25°S	12,3°S	7,8°S	0,9°N	5,8°N
Dichloracetonitril	eindeutig	0,004±0,001	0,007±0,002	0,009±0,002	0,006±0,002	0,19±0,05	0,008±0,002
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	< NWG	0,03±0,004	0,01±0,002	0,04±0,007	0,19±0,03	0,06±0,01
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	0,12±0,02	0,03±0,005	0,06±0,008	0,07±0,01	0,4±0,07	0,59±0,1
1,1-Dichloraceton	sicher	0,008±0,002	0,003±0,001	0,005±0,002	0,02±0,005	0,02±0,007	0,009±0,003
Chloriodmethan	eindeutig	< NWG	0,005±0,001	0,004±0,001	0,002±0,0005	0,004±0,001	0,003±0,001
1,1-Dibromethan†	sicher	0,03±0,004	0,008±0,001	0,01±0,002	0,02±0,003	0,1±0,02	0,14±0,02
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,03±0,004	0,02±0,003	0,02±0,003	0,03±0,005	0,02±0,004	0,03±0,006
2C4-Nitrat	eindeutig	2,09±0,37	1,33±0,24	1,64±0,31	1,91±0,38	3,99±0,84	3,81±0,83
2-Iodbutan ♠	sicher	0,01±0,004	0,008±0,003	0,02±0,009	0,03±0,01	0,04±0,02	0,01±0,004
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,02±0,006	0,003±0,001	0,02±0,007	0,008±0,003	0,009±0,003	0,008±0,003
Bromaceton ♠	eindeutig	n.a.	0,03±0,01	0,02±0,009	n.a.	n.a.	0,01±0,006
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	0,03±0,01	0,01±0,005	0,004±0,002	0,007±0,004	< NWG	0,04±0,02
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	n.a.	0,09±0,03	3,77±1,25	n.a.	1,9±0,67	n.a.
Tetrachlorethen	eindeutig	[200,3±27,7]	1,9±0,24	3,08±0,42	3,86±0,55	[229,1±38,44]	7,24±1,15
Bromacetonitril†	eindeutig	0,004±0,001	0,005±0,001	0,02±0,003	n.a.	0,02±0,004	0,02±0,004
Dibromchlormethan	eindeutig	n.a.	0,03±0,005	0,42±0,06	n.a.	n.a.	n.a.
2M1C3-Nitrat ♠†	eindeutig	0,13±0,08	0,15±0,03	0,51±0,08	n.a.	0,72±0,67	0,73±0,56
1-Iodbutan	eindeutig	n.a.	0,02±0,003	0,04±0,007	n.a.	n.a.	n.a.
1,2-Dibromethan	eindeutig	n.a.	0,08±0,01	0,59±0,1	n.a.	n.a.	n.a.
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,03±0,008	0,03±0,009	0,11±0,03	n.a.	0,16±0,05	0,16±0,05
Tribrommethan	eindeutig	1,45±0,31	0,11±0,01	0,23±0,03	0,09±0,02	0,48±0,08	0,35±0,06

Tabelle E.5.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVI/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte Luftproben ANT XVI/1

Substanz	Probe	L12	L10	L09	L08	L07	L06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	9,2°N	15,5°N	17,3°N	21,4°N	26,3°N	30,2°N
Trichlorfluormethan	eindeutig	71,98±13,2	72,96±12,48	150,6±24,64	160,5±23,58	179,1±25,28	79,42±11,05
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,02±0,005	0,008±0,002	n.a.	0,003±0,001	0,09±0,02	0,02±0,004
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	18,93±6,43	10,06±3,27	7,46±2,37	21,65±6,45	17,08±4,98	22,15±6,41
2-Chlorpropan	sicher	28,14±9,04	378,3±116,3	13,71±4,1	150,9±42,31	93,33±25,57	105,6±28,7
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	56,48±6,32	73,72±7,71	[5,12±0,51]	71,6±6,47	65,38±5,68	87,08±7,46
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,001±0,0005	0,009±0,004	0,002±0,001	0,003±0,001	0,001±0,0005	0,001±0,0005
Bromethan	eindeutig	5,37±1,42	< NWG	6,51±1,59	3,53±0,8	3,2±0,7	< NWG
Iodmethan	eindeutig	1,78±0,35	7,44±1,38	0,42±0,07	4,27±0,69	4,73±0,73	4,96±0,76
Bromcyan	unsicher	0,06±0,01	0,03±0,007	< NWG	0,007±0,001	< NWG	0,009±0,002
Dichlormethan	eindeutig	18,43±3,47	23,56±4,35	[568,6±83,79]	22,98±3,63	320,3±45,29	37,69±6,23
Schwefelkohlenstoff ♠	sicher	< NWG	0,4±0,17	< NWG	< NWG	0,25±0,1	7,2±2,83
C1-Nitrat	eindeutig	0,6±0,12	5,14±1	0,26±0,05	2,26±0,39	0,86±0,14	2,63±0,43
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	0,005±0,002	< NWG	0,01±0,005	< NWG	0,04±0,02	< NWG
trans-1,2-Dichlorethen	unsicher	0,14±0,02	< NWG	< NWG	< NWG	1,05±0,13	1,16±0,14
2-Brompropan	sicher	6,17±1,02	1,47±0,22	< NWG	0,42±0,05	12,69±1,56	4,13±0,5
1,1-Dichlorethan	eindeutig	7,94±1,38	8,52±1,38	39,25±6,07	56,14±7,74	25,99±3,44	226,2±29,44
Chloracetaldehyd	eindeutig	4,55±1,23	12,19±3,13	1,72±0,43	20,32±4,68	12,15±2,72	3,88±0,86
2-Chlorbutan	sicher	16,97±3,04	4,58±0,76	6,02±0,96	7,79±1,11	25,47±3,49	33,42±4,51
2,2-Dichlorpropan	sicher	< NWG	6,63±2,46	34,71±12,57	< NWG	28,85±9,69	< NWG
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	31,31±17,04	13,62±7,19	< NWG	7,83±3,89	4,33±2,11	21,35±10,38
2-Brom-2-methylpropan	sicher	12,03±3,27	45,31±11,7	< NWG	18,81±4,37	8,66±1,96	20,3±4,55
Allylbromid ♠	unsicher	< NWG	0,02±0,01	0,11±0,06	< NWG	0,07±0,04	< NWG
Iodethan	eindeutig	0,15±0,04	0,43±0,07	0,99±0,14	0,41±0,06	0,43±0,06	0,23±0,03
Trichlormethan	eindeutig	7,85±1,18	9,36±1,32	22,78±3,07	14,89±1,81	24,46±2,84	10,14±1,16
1,2-Dichlor-1-fluorethan	eindeutig	0,2±0,07	0,57±0,18	n.a.	0,64±0,19	0,93±0,27	1,34±0,39

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	L12	L10	L09	L08	L07	L06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	9,2°N	15,5°N	17,3°N	21,4°N	26,3°N	30,2°N
Bromchlormethan	eindeutig	0,14±0,01	0,17±0,03	0,01±0,003	0,15±0,02	0,13±0,01	0,14±0,02
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	46,87±7,22	48,62±7,01	8,15±1,13	52,51±6,56	52,95±6,34	61,52±7,28
Tetrachlormethan	eindeutig	78,55±13,37	82,74±13,28	[26,44±4,08]	89,22±12,6	86,04±11,69	84,07±11,31
1,2-Dichlorethan	eindeutig	2,25±0,39	2,43±0,39	[46,24±7,05]	1,42±0,19	3,73±0,48	3,74±0,48
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,02±0,01	0,07±0,04	0,02±0,009	0,04±0,02	0,04±0,02	0,01±0,007
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,004±0,002	0,02±0,007	< NWG	0,006±0,003	0,003±0,001	0,007±0,003
2-Iodpropan	sicher	0,03±0,006	0,03±0,006	0,16±0,03	0,11±0,02	0,04±0,006	0,06±0,01
Trichloracetonitril	sicher	0,42±0,13	0,25±0,07	0,38±0,1	0,46±0,12	0,25±0,06	0,43±0,11
1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan ♠	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2-Brombutan	sicher	< NWG	1,48±0,24	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2C3-Nitrat	eindeutig	1,58±0,28	3,93±0,66	1,45±0,23	2,34±0,33	3,21±0,44	2,04±0,27
1,1-Dichlorpropan ♠†	eindeutig	23,49±10,51	21,9±9,46	21,3±9,01	23,33±9,39	23,29±9,21	26,2±10,29
Isobutylbromid†	eindeutig	11,02±2,21	10,28±1,93	9,99±1,8	10,95±1,79	10,93±1,72	12,29±1,91
Trichlorethen	eindeutig	0,55±0,08	0,93±0,08	6,46±0,88	1,23±0,15	1,25±0,15	1,24±0,14
1,2-Dichlorpropan	sicher	2,21±0,39	7,69±1,27	2,26±0,36	13,47±1,9	4,94±0,67	33,5±4,46
Chloracetonitril	eindeutig	0,03±0,004	0,33±0,05	3,3±0,5	0,16±0,02	0,32±0,05	0,09±0,01
Bromdichlormethan†	eindeutig	0,17±0,03	0,28±0,04	0,17±0,02	0,31±0,04	0,23±0,03	0,37±0,04
Chloral ♠	unsicher	0,002±0,001	0,05±0,01	0,001±0,0005	0,005±0,001	0,03±0,007	0,02±0,004
Dibrommethan	eindeutig	0,1±0,01	0,13±0,01	0,06±0,005	0,33±0,03	0,15±0,01	0,19±0,01
1-Iodpropan	eindeutig	0,02±0,002	0,02±0,006	0,003±0,0005	0,02±0,002	0,008±0,001	0,03±0,004
1-Brombutan ♠	eindeutig	0,21±0,1	< NWG	0,3±0,13	0,95±0,38	2,9±1,15	2,09±0,82
1C3-Nitrat	eindeutig	0,96±0,19	3,72±0,67	1,3±0,23	1,66±0,26	2,25±0,34	0,56±0,08
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	< NWG	0,87±0,16	0,71±0,13	0,46±0,07	0,07±0,01	< NWG

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	L12	L10	L09	L08	L07	L06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	9,2°N	15,5°N	17,3°N	21,4°N	26,3°N	30,2°N
Dichloracetonitril	eindeutig	0,01±0,004	0,03±0,007	0,005±0,001	0,03±0,007	0,01±0,002	0,01±0,003
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	< NWG	< NWG	0,46±0,08	< NWG	0,03±0,005	0,01±0,002
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	0,3±0,05	0,08±0,01	1,51±0,22	0,09±0,01	0,04±0,004	0,04±0,005
1,1-Dichloraceton	sicher	0,01±0,004	0,006±0,002	0,02±0,007	0,003±0,001	0,02±0,006	0,03±0,008
Chloriodmethan	eindeutig	0,002±0,0005	0,005±0,001	0,003±0,001	0,02±0,003	0,004±0,001	0,003±0,001
1,1-Dibromethan†	sicher	0,07±0,01	0,02±0,003	0,37±0,05	0,02±0,003	0,009±0,001	0,01±0,001
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,05±0,008	0,04±0,006	0,03±0,004	0,04±0,006	0,04±0,006	0,04±0,006
2C4-Nitrat	eindeutig	2,64±0,56	5,67±1,13	[35,96±6,92]	5,59±0,98	9,76±1,65	3,1±0,52
2-Iodbutan ♠	sicher	0,01±0,004	0,01±0,004	0,32±0,12	0,03±0,01	0,02±0,005	< NWG
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,01±0,004	0,01±0,004	0,009±0,003	0,02±0,006	0,02±0,006	0,01±0,003
Bromaceton ♠	eindeutig	0,01±0,005	n.a.	n.a.	0,27±0,11	0,04±0,01	0,04±0,02
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	0,07±0,04	0,21±0,11	0,03±0,01	0,08±0,04	0,03±0,01	0,01±0,007
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	0,48±0,17	2,06±0,71	0,79±0,27	n.a.	1,09±0,35	0,84±0,27
Tetrachlorethen	eindeutig	8,97±1,4	9,34±1,36	[374±56,6]	9,25±1,17	[104,8±13,53]	9,73±1,17
Bromacetonitril†	eindeutig	0,01±0,002	0,02±0,003	0,02±0,004	0,14±0,02	0,06±0,008	0,04±0,005
Dibromchlormethan	eindeutig	0,14±0,02	0,2±0,03	0,13±0,03	0,2±0,03	0,08±0,01	0,28±0,03
2M1C3-Nitrat ♠†	eindeutig	0,4±0,17	0,51±0,08	0,67±0,27	4,26±0,64	1,77±0,35	1,13±0,27
1-Iodbutan	eindeutig	0,03±0,005	n.a.	0,02±0,003	0,11±0,02	0,02±0,002	0,06±0,009
1,2-Dibromethan	eindeutig	0,09±0,02	0,36±0,07	0,17±0,03	0,27±0,04	0,02±0,005	0,02±0,004
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,09±0,03	0,11±0,03	0,15±0,04	0,94±0,25	0,39±0,1	0,25±0,07
Tribrommethan	eindeutig	1,49±0,25	n.a.	1,07±0,16	1,12±0,15	0,2±0,02	0,49±0,06

Tabelle E.6.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVI/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte Luftproben ANT XVI/1

Substanz	Probe	L05	L04	L03	L02
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	36,3°N	41,7°N	44,2°N	47,8°N
Trichlorfluormethan	gewiss	110,8±14,56	133,9±16,41	129,1±14,15	277,3±32,18
Dibromdifluormethan ♠	sicher	n.a.	n.a.	0,05±0,01	0,4±0,09
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	14,5±4,07	19,36±5,24	24,2±6,19	18,95±4,99
2-Chlorpropan	sicher	65,23±17,16	85,87±21,74	39,15±9,35	n.a.
1,1,1-Trichlortrifluorethan	gewiss	61,55±4,99	66,82±5,07	68,95±4,71	61,18±4,41
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,001±0,0005	< NWG	0,002±0,001	< NWG
Bromethan	gewiss	6,39±1,34	< NWG	2,22±0,41	< NWG
Iodmethan	gewiss	2,34±0,34	[54,9±7,47]	3,63±0,45	2,94±0,38
Bromcyan	unsicher	< NWG	0,02±0,004	0,03±0,005	< NWG
Dichlormethan	gewiss	178,8±18,05	15,62±2,86	30,75±0,52	[4141±415,9]
Schwefelkohlenstoff ♠	sicher	0,94±0,36	n.a.	1,41±0,5	1,37±0,5
C1-Nitrat	gewiss	1,28±0,2	2,34±0,34	2,49±0,33	2,1±0,29
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	gewiss	0,02±0,008	< NWG	0,002±0,001	0,37±0,13
trans-1,2-Dichlorethen	unsicher	< NWG	0,56±0,06	2,04±0,19	< NWG
2-Brompropan	sicher	3,02±0,34	6,37±0,67	3,42±0,32	191,7±18,9
1,1-Dichlorethan	gewiss	11,84±1,45	8,63±0,98	3,28±0,33	4,1±0,44
Chloracetaldehyd	gewiss	11,08±2,37	15,17±3,1	1,73±0,33	115,9±22,86
2-Chlorbutan	sicher	10,52±1,34	[145,3±17,21]	2,37±0,25	1,43±0,16
2,2-Dichlorpropan	sicher	n.a.	< NWG	2,51±0,75	105±32,19
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	3,84±1,83	2,06±0,96	0,94±0,42	295,2±134,7
2-Brom-2-methylpropan	sicher	14,72±3,17	25,21±5,19	12,62±2,43	1,81±0,36
Allylbromid ♠	unsicher	n.a.	< NWG	0,008±0,004	0,35±0,16
Iodethan	gewiss	0,31±0,04	1,39±0,17	0,22±0,006	0,25±0,007
Trichlormethan	gewiss	16,73±1,81	8,38±0,84	11,09±1	[87,44±8,63]
1,2-Dichlor-1-fluorethan	gewiss	0,81±0,23	0,98±0,26	0,4±0,1	< NWG

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	L05	L04	L03	L02
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	36,3°N	41,7°N	44,2°N	47,8°N
Bromchlormethan	gewiss	0,13±0,02	0,1±0,005	0,02±0,002	0,09±0,01
1,1,1-Trichlorethan	gewiss	48,41±5,4	42,86±4,46	58,16±5,43	53,46±5,29
Tetrachlormethan	gewiss	76±9,71	65,92±7,92	78,33±8,59	73,73±8,49
1,2-Dichlorethan	gewiss	3,22±0,39	5,08±0,57	5,4±0,53	7,27±0,76
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,01±0,006	< NWG	0,04±0,02	0,06±0,03
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,004±0,001	< NWG	0,009±0,003	< NWG
2-Iodpropan	sicher	0,03±0,005	0,07±0,009	0,19±0,02	< NWG
Trichloracetonitril	sicher	0,45±0,11	0,29±0,07	0,29±0,06	0,42±0,09
1,2,2,2-Tetrachlordifluorethan ♠	sicher	< NWG	< NWG	0,001±0,001	< NWG
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	0,008±0,004	< NWG	0,002±0,001	< NWG
2-Brombutan	sicher	< NWG	< NWG	1,26±0,13	< NWG
2C3-Nitrat	gewiss	0,64±0,08	0,64±0,08	0,79±0,08	0,83±0,09
1,1-Dichlorpropan ♠†	gewiss	23,46±9	18,59±6,93	23,54±8,4	25,81±9,41
Isobutylbromid†	gewiss	11,01±1,63	8,72±1,21	11,05±1,39	12,11±1,6
Trichlorethen	gewiss	1,56±0,17	1,25±0,13	2,68±0,25	4,9±0,48
1,2-Dichlorpropan	sicher	5,73±0,72	3,59±0,42	34,91±3,62	14,77±1,63
Chloracetonitril	gewiss	0,11±0,02	0,05±0,007	0,1±0,02	0,96±0,14
Bromdichlormethan†	gewiss	0,13±0,02	0,47±0,05	0,25±0,02	0,16±0,02
Chloral ♠	unsicher	0,01±0,003	0,002±0,0005	0,03±0,005	0,02±0,003
Dibrommethan	gewiss	0,08±0,006	0,25±0,02	0,28±0,02	0,04±0,002
1-Iodpropan	gewiss	0,24±0,03	0,29±0,03	0,3±0,001	0,03±0,001
1-Brombutan ♠	gewiss	1,97±0,76	2,33±0,87	2,93±1,05	2,47±0,9
1C3-Nitrat	gewiss	0,4±0,06	0,68±0,09	0,61±0,07	0,82±0,1
1-Brom-2,2-dimethylpropan	gewiss	0,06±0,009	< NWG	0,09±0,01	< NWG

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	L05	L04	L03	L02
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	36,3°N	41,7°N	44,2°N	47,8°N
Dichloracetonitril	gewiss	0,02±0,005	0,04±0,01	0,03±0,006	[1,41±0,31]
1,2-Bromchlorethan	gewiss	0,01±0,002	0,03±0,003	0,14±0,02	0,22±0,02
cis 1,3-Dichlorpropen†	sicher	0,07±0,008	0,39±0,04	0,46±0,04	0,48±0,05
1,1-Dichloraceton	sicher	0,004±0,001	0,002±0,001	0,01±0,003	0,02±0,005
Chloriodmethan	gewiss	0,002±0,0005	0,01±0,002	0,004±0,0005	0,003±0
1,1-Dibromethan†	sicher	0,02±0,002	0,1±0,01	0,11±0,01	0,12±0,01
Bromtrichlormethan	gewiss	0,03±0,003	0,05±0,006	0,008±0,001	0,01±0,001
2C4-Nitrat	gewiss	2,28±0,36	1,22±0,18	5,89±0,81	6,91±0,99
2-Iodbutan ♠	sicher	0,02±0,007	0,03±0,01	0,01±0,004	< NWG
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,006±0,002	0,04±0,01	0,19±0,06	0,04±0,01
Bromaceton ♠	gewiss	0,007±0,003	0,01±0,008	0,02±0,009	n.a.
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	0,03±0,01	0,03±0,01	< NWG	< NWG
2,2M1C3-Nitrat ♠	sicher	0,99±0,31	0,29±0,09	1,28±0,37	0,37±0,11
Tetrachlorethen	gewiss	[50,6±6,04]	9,61±1,02	7,63±0,72	[227,7±23,73]
Bromacetonitril†	gewiss	0,01±0,002	0,01±0,001	0,03±0,003	0,02±0,003
Dibromchlormethan	gewiss	1,2±0,14	0,05±0,009	0,06±0,005	0,12±0,01
2M1C3-Nitrat ♠†	gewiss	0,36±0,31	0,35±0,09	0,98±0,37	0,71±0,11
1-Iodbutan	gewiss	0,63±0,09	0,31±0,04	0,008±0,001	0,004±0
1,2-Dibromethan	gewiss	1,36±0,19	0,13±0,02	0,1±0,02	0,02±0,003
1C4-Nitrat†	gewiss	0,08±0,02	0,08±0,02	0,22±0,05	0,16±0,04
Tribrommethan	gewiss	0,17±0,02	0,67±0,07	0,21±0,02	0,36±0,04

Tabelle E.7.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVI/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Gehalte kleinvolumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	Z16	Z15	Z13	Z12	Z11
Breitengrad	Zuordnung	29,5°S	24,4°S	15,8°S	6,8°S	2,2°S
Chlortrifluormethan	sicher	156,2±23,43	206±30,9	341±51,15	[770,4±115,6]	[4687±703]
Bromtrifluormethan	sicher	4,52±1,36	3,54±1,06	3,74±1,12	0,27±0,08	6,99±2,1
Dichlordifluormethan	eindeutig	550,5±85,69	1465±227,1	1656±264,1	986±167,6	1500±264,2
1,2-Dichlortetrafluorethan	eindeutig	44,57±9,48	79,13±16,77	48,88±10,59	45,27±10,31	97,37±22,79
1-Chlor-1,1-difluorethan	unsicher	[18224±13934]	< NWG	[35383±27258]	[1199±942,7]	[122,1±97,13]
Chlormethan	eindeutig	[2532±1716]	< NWG	< NWG	[1792±1320]	330±251,5
Bromchlordifluormethan ♠	eindeutig	6,29±2,63	4,34±1,81	5,06±2,14	0,75±0,33	10,48±4,64
Chlorcyan ♠	sicher	1,77±0,74	4,9±2,04	0,8±0,34	2,51±1,09	1,94±0,86
Brommethan	sicher	13,12±2,19	[437,3±72,82]	1,72±0,29	22,23±4,04	6,04±1,13
Dichlorfluormethan	sicher	10,66±2,26	< NWG	2,58±0,56	[41,52±9,44]	2,87±0,67
Chlorethan	sicher	223,5±111,8	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan	unsicher	0,12±0,05	< NWG	0,18±0,07	1,44±0,59	0,06±0,03
Trichlorfluormethan	eindeutig	139,3±22,21	117,5±18,66	[775,5±126,7]	200,8±34,92	298,1±53,67
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,01±0,004	0,02±0,006	[2,53±0,67]	0,05±0,01	0,11±0,03
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	11,4±3,56	22,99±7,16	[277,5±87,87]	26,05±8,56	6,56±2,2
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	28,25±4,69	22,22±3,68	21,82±3,71	20,18±3,65	40,14±7,5
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,21±0,09	0,15±0,06	0,63±0,26	0,15±0,06	0,59±0,26
Bromethan	eindeutig	< NWG	1,52±0,36	5,25±1,28	3,58±0,91	2,03±0,53
Iodmethan	eindeutig	0,33±0,06	6,61±1,14	5,93±1,05	8,1±1,52	0,21±0,04
Bromcyan	sicher	0,01±0,002	0,009±0,002	0,04±0,006	0,03±0,006	< NWG
Dichlormethan	eindeutig	10,55±1,51	11±1,57	[419,8±61,73]	4,83±0,76	[1060±173,2]
1-Chlorpropan ♠	eindeutig	12,76±5,34	43,51±18,17	298,5±126,3	57,39±25,03	87,69±38,9
2-Brom-1,1-difluorethan	unsicher	0,005±0,001	0,02±0,003	< NWG	0,12±0,02	0,05±0,008
C1-Nitrat	eindeutig	5,43±0,59	7,21±1,32	20,73±3,29	10,53±1,08	8,79±0,54
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	0,03±0,02	0,04±0,03	0,03±0,02	0,05±0,02	0,15±0,02
trans-1,2-Dichlorethen	sicher	0,6±0,08	0,6±0,14	0,6±0,09	0,6±0,09	1,98±0,3

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite . . .

Substanz	Probe	Z16	Z15	Z13	Z12	Z11
Breitengrad	Zuordnung	29,5°S	24,4°S	15,8°S	6,8°S	2,2°S
2-Brompropan	sicher	3,01±0,43	4,88±0,69	18,78±2,82	2,49±0,37	2,43±0,36
1,1-Dichlorethan	eindeutig	20,49±3,08	78,15±11,7	155,9±23,39	32,83±4,92	17,45±2,62
Chloracetaldehyd	eindeutig	65,73±16,01	68,81±16,71	67,94±10,19	140,7±21,11	41,73±6,26
2-Chlorbutan	sicher	< NWG	< NWG	104,8±15,72	3,95±0,59	2,31±0,35
2,2-Dichlorpropan	sicher	33,27±11,89	52,24±18,63	638±95,7	115,9±17,39	176,6±26,49
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	1,23±0,63	3±1,53	44,59±6,69	11,48±1,72	14,6±2,19
2-Brom-2-methylpropan	sicher	2,85±0,7	9,32±2,28	< NWG	18,98±2,85	13,04±1,96
Iodethan†	eindeutig	0,06±0,009	0,03±0,005	0,38±0,06	0,02±0,003	0,18±0,03
Trichlormethan†	eindeutig	13,78±1,95	8,47±1,19	[94,31±13,7]	3,08±0,48	[92,89±13,93]
1,2-Dichlor-1-fluorethan†	eindeutig	10,42±3,25	1,05±0,33	40,07±6,01	7,53±1,13	< NWG
Bromchlormethan	eindeutig	0,28±0,04	0,22±0,03	0,7±0,1	0,24±0,04	1,05±0,16
C2-Nitrat	eindeutig	4,69±0,77	7,17±1,18	12,54±1,88	2,6±0,23	4,98±0,44
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	55,55±8,07	47,58±6,88	69,58±10,37	44,7±7,13	56,15±8,42
Tetrachlormethan	eindeutig	71,51±19,76	58,03±15,97	[112,4±16,86]	50,54±15,2	45,1±11,49
1,2-Dichlorethan	eindeutig	16,84±2,49	9,63±1,42	[193,9±29,41]	9,86±1,6	18,1±3,05
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,1±0,09	0,18±0,16	0,29±0,08	0,14±0,04	0,31±0,08
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,03±0,01	0,03±0,01	0,06±0,009	0,04±0,006	0,06±0,009
2-Iodpropan	sicher	0,13±0,02	0,32±0,06	0,41±0,06	0,38±0,06	0,34±0,05
Trichloracetonitril	sicher	0,82±0,22	0,89±0,24	0,83±0,12	0,32±0,05	0,28±0,02
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	0,005±0,002	0,004±0,002	0,01±0,001	0,004±0,001	0,001±0,001
2C3-Nitrat†	eindeutig	13,16±3,47	12,17±3,2	18,92±2,84	10,64±1,6	10,66±1,6
Isobutylbromid	eindeutig	6,74±1,19	11,45±2,01	24,39±3,66	<NWG	< NWG
Trichlorethen	eindeutig	0,52±0,08	0,54±0,08	11,61±1,71	1,85±0,29	9,02±1,35
1,2-Dichlorpropan	sicher	23,32±3,57	n.a.	3,5±0,53	n.a.	n.a.
Chloraceton	sicher	15,78±4,71	7,09±2,11	0,74±0,11	5,17±0,78	1,72±0,26
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	< NWG	1,52±0,64	< NWG	1,4±0,21	0,65±0,1
Chloracetonitril	eindeutig	0,26±0,07	0,22±0,05	0,02±0,005	1,3±0,32	0,19±0,05
Bromdichlormethan	eindeutig	0,34±0,08	0,14±0,03	4,68±1,09	0,27±0,06	0,28±0,07
Dibrommethan†	eindeutig	0,59±0,09	0,24±0,03	0,16±0,02	0,11±0,02	0,28±0,04
1-Iodpropan†	eindeutig	0,05±0,008	0,02±0,003	0,01±0,002	0,01±0,001	0,02±0,003

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite . . .

Substanz	Probe	Z16	Z15	Z13	Z12	Z11
Breitengrad	Zuordnung	29,5°S	24,4°S	15,8°S	6,8°S	2,2°S
1C3-Nitrat	eindeutig	1,29±0,22	0,5±0,08	9,47±0,88	0,53±0,05	0,24±0,02
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	63,49±11,05	10,11±1,75	10,08±1,79	25,22±3,78	3,26±0,49
1,2-Dichlorisobutan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Dichloracetonitril	eindeutig	0,02±0,007	0,11±0,03	n.a.	0,11±0,02	0,03±0,004
2-Chlorethanol ♠	unsicher	4,42±0,66	28,32±4,25	101,5±15,23	16,55±2,48	29,47±4,42
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	n.a.	0,44±0,07	0,86±0,13	0,29±0,05	0,24±0,04
1,1-Dibromethan	sicher	n.a.	0,07±0,01	0,07±0,01	0,13±0,02	n.a.
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,01±0,002	0,03±0,005	0,07±0,01	0,04±0,006	0,07±0,01
Bromethanol ♠†	sicher	0,06±0,03	0,07±0,04	n.a.	0,14±0,07	n.a.
2C4-Nitrat	eindeutig	5,7±1,07	5,55±1,04	1,74±0,26	4,26±0,64	1,7±0,26
trans-1,3-Dichlorpropen	unsicher	1,76±0,25	11±0,29	3,02±0,44	2,35±0,35	0,27±0,04
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,17±0,06	0,19±0,07	0,35±0,13	0,15±0,06	0,07±0,01
Bromaceton ♠	eindeutig	0,04±0,02	0,02±0,007	0,25±0,04	0,08±0,01	0,04±0,006
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Tetrachlorethen	eindeutig	1,59±0,23	1,27±0,19	[192,3±28,84]	6,81±1,1	n.a.
Bromacetonitril	eindeutig	0,06±0,009	0,06±0,009	0,006±0,001	0,02±0,002	< NWG
Bromacetonitril	eindeutig	0,12±0,02	0,34±0,02	0,01±0,002	0,03±0,005	< NWG
Dibromchlormethan	eindeutig	1,13±0,16	0,14±0,02	1,68±0,25	0,14±0,02	0,25±0,04
1-Iodbutan	eindeutig	0,35±0,06	1,09±0,18	0,42±0,06	0,04±0,005	0,009±0,001
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,22±0,04	0,11±0,02	0,33±0,05	0,09±0,01	0,07±0,01
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,3±0,08	0,15±0,04	0,44±0,07	0,13±0,02	0,09±0,01
Tribrommethan	eindeutig	1,02±0,15	1,2±0,17	1,52±0,23	0,61±0,1	0,28±0,04

Tabelle E.8.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den kleinvolumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte kleinvolumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	Z10	Z09	Z08	Z07	Z06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	2,3°N	6,2°N	11,1°N	15,9°N	21,8°N
Chlortrifluormethan	sicher	[2549±382,3]	394,4±59,16	[880±132]	[5575±836,2]	[4276±641,4]
Bromtrifluormethan	sicher	5,75±1,72	7,24±2,17	4,85±1,46	2,39±0,72	2,23±0,67
Dichlordifluormethan	eindeutig	899,9±154,1	1419±251,8	1403±234,5	1123±172,1	1046±140,9
1,2-Dichlortetrafluorethan	eindeutig	14,8±3,39	44,74±10,54	82,7±18,57	66,59±13,99	31,11±5,93
1-Chlor-1,1-difluorethan	unsicher	[12724±10032]	[143,5±114,5]	68,65±53,68	[3935±2993]	[2159±1582]
Chlormethan	eindeutig	[1328±985,5]	296,8±227,9	91,56±66,36	444,4±296,5	363,9±215,1
Bromchlordifluormethan ♠	eindeutig	2,36±1,03	11,46±5,09	2,94±1,27	11,12±4,61	5,18±2,03
Chlorcyan ♠	sicher	< NWG	0,26±0,12	3,49±1,51	6,63±2,75	1,91±0,75
Brommethan	sicher	2,6±0,48	[71,12±13,46]	4±0,72	[16,69±2,75]	3,05±0,45
Dichlorfluormethan	sicher	8,83±0,42	11,97±2,82	< NWG	21,14±0,91	9,81±1,87
Chlorethan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	30,08±15,04
2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan	unsicher	0,03±0,01	2,46±1,03	0,94±0,38	0,6±0,23	0,17±0,06
Trichlorfluormethan	eindeutig	47,07±8,25	[647,2±117,4]	276,4±47,25	226±35,49	150,2±20,81
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,01±0,003	< NWG	0,01±0,002	0,07±0,02	0,21±0,05
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	< NWG	[101,8±34,32]	26,79±8,72	49,46±15,31	42,88±12,38
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	18,37±3,34	30,55±5,75	32,06±5,7	24,06±3,94	29,2±4,24
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,05±0,02	0,51±0,22	0,19±0,08	0,17±0,07	0,27±0,1
Bromethan	eindeutig	1,25±0,32	2,23±0,59	3,74±0,94	1,97±0,47	1,52±0,33
Iodmethan	eindeutig	3,07±0,58	0,1±0,02	0,2±0,04	0,1±0,02	3,14±0,48
Bromcyan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	0,03±0,006	0,02±0,004
Dichlormethan	eindeutig	7,34±1,17	7,3±1,2	14,16±2,19	36,63±5,16	49,49±6,07
1-Chlorpropan ♠	eindeutig	< NWG	[2685±1196]	< NWG	77,78±32,32	22,29±8,76
2-Brom-1,1-difluorethan	unsicher	0,14±0,02	0,13±0,02	0,05±0,008	0,04±0,005	0,07±0,008
C1-Nitrat	eindeutig	1,85±0,09	11,36±0,64	12,46±0,52	8,4±0,58	13,97±0,74
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	< NWG	0,13±0,06	0,18±0,08	0,12±0,05	0,25±0,1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z10	Z09	Z08	Z07	Z06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	2,3°N	6,2°N	11,1°N	15,9°N	21,8°N
trans-1,2-Dichlorethen	sicher	< NWG	1,76±0,29	2,36±0,37	1,57±0,22	3,24±0,4
2-Brompropan	sicher	3,58±0,54	1,26±0,21	5,15±0,79	3,36±0,47	7,81±0,94
1,1-Dichlorethan	eindeutig	22,26±3,34	10,71±1,84	41,72±6,75	28,58±4,23	51,25±6,64
Chloracetaldehyd	eindeutig	23,29±3,49	59,26±15,82	63,77±16,31	68,95±16,61	46,74±10,33
2-Chlorbutan	sicher	< NWG	29,17±5,17	< NWG	3,59±0,55	7,31±0,98
2,2-Dichlorpropan	sicher	12,64±1,9	418,3±160,3	182,6±67,74	70,26±24,91	88,16±29,35
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	1,54±0,23	39,89±21,6	12,37±6,53	4,29±2,19	5,79±2,81
2-Brom-2-methylpropan	sicher	2,9±0,44	9,61±2,59	7,96±2,05	3,1±0,75	8,51±1,9
Iodethan†	eindeutig	0,04±0,007	0,36±0,07	0,07±0,01	0,07±0,01	0,06±0,009
Trichlormethan†	eindeutig	9,65±1,51	[89,39±14,58]	17,97±2,74	16,2±2,25	15,32±1,85
1,2-Dichlor-1-fluorethan†	eindeutig	2,95±0,97	39,99±13,46	< NWG	< NWG	10,55±3,04
Bromchlormethan	eindeutig	0,009±0,001	1,06±0,19	0,35±0,06	0,27±0,04	0,39±0,05
C2-Nitrat	eindeutig	9,45±0,93	5,73±1,07	8,18±1,44	9,46±1,53	16,18±2,32
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	58,88±9,47	71,21±11,89	63,53±9,95	57,61±8,23	59,97±7,47
Tetrachlormethan	eindeutig	59±17,88	[138,8±20,82]	86,05±25,46	70,18±19,1	78,78±18,96
1,2-Dichlorethan	eindeutig	11,84±1,93	[184,4±31,29]	25,39±4,04	17,95±2,61	30,7±3,91
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,06±0,02	0,15±0,14	0,22±0,2	0,2±0,18	0,12±0,1
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,03±0,004	0,03±0,01	0,05±0,02	0,03±0,01	0,05±0,02
2-Iodpropan	sicher	0,18±0,03	0,31±0,06	0,2±0,04	0,38±0,07	0,28±0,04
Trichloracetonitril	sicher	1,28±0,16	0,33±0,22	0,82±0,12	0,53±0,07	0,58±0,07
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	0,003±0,001	0,004±0,002	0,003±0,002	0,004±0,002	0,004±0,002
2C3-Nitrat†	eindeutig	9,34±1,4	10,89±3,28	9,54±2,7	12,14±3,15	10,98±2,51
Isobutylbromid	eindeutig	15,34±2,3	< NWG	4,67±0,88	3,83±0,67	4,39±0,68
Trichlorethen	eindeutig	0,87±0,14	9,44±1,56	4,24±0,66	4,28±0,6	8,53±1,05
1,2-Dichlorpropan	sicher	16,86±2,53	17,75±3,11	16,9±2,79	17,81±2,69	29,81±3,95
Chloraceton	sicher	8,49±1,27	8,47±2,75	1,05±0,33	3,67±1,08	12,5±3,42
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	< NWG	< NWG	3,55±1,53	< NWG	< NWG
Chloracetonitril	eindeutig	0,2±0,05	0,28±0,07	0,06±0,01	0,12±0,03	0,41±0,1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z10	Z09	Z08	Z07	Z06
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	2,3°N	6,2°N	11,1°N	15,9°N	21,8°N
Bromdichlormethan	eindeutig	0,25±0,06	3,14±0,82	0,55±0,13	0,63±0,14	0,5±0,1
Dibrommethan†	eindeutig	0,8±0,13	0,52±0,09	0,61±0,1	0,61±0,09	0,49±0,06
1-Iodpropan†	eindeutig	0,07±0,01	0,05±0,008	0,05±0,009	0,05±0,009	0,04±0,006
1C3-Nitrat	eindeutig	1,57±0,16	0,66±0,13	2,14±0,38	3,66±0,61	3,82±0,57
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	51,72±9,82	33,56±6,59	4,16±0,77	13,57±2,33	88,46±13,52
1,2-Dichlorisobutan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Dichloracetonitril	eindeutig	0,007±0,001	0,02±0,005	0,04±0,01	0,04±0,01	0,08±0,02
2-Chlorethanol ♠	unsicher	13,98±2,1	5,28±0,79	21,42±3,21	24,22±3,63	61,66±9,25
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	0,06±0,01	0,91±0,16	0,26±0,04	0,45±0,07	0,58±0,08
1,1-Dibromethan	sicher	0,03±0,005	n.a.	0,09±0,01	n.a.	n.a.
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,04±0,007	0,08±0,01	0,06±0,01	0,03±0,005	0,04±0,005
Bromethanol ♠†	sicher	0,12±0,07	0,1±0,05	0,12±0,07	0,08±0,04	0,14±0,07
2C4-Nitrat	eindeutig	3,21±0,48	3,03±0,64	1,61±0,32	2,62±0,49	5,02±0,84
trans-1,3-Dichlorpropen	unsicher	1,55±0,23	0,12±0,02	1,87±0,29	1,19±0,16	1,36±0,16
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,01±0,005	0,01±0,004	0,31±0,12	0,22±0,08	0,24±0,08
Bromaceton ♠	eindeutig	0,04±0,02	0,05±0,02	0,17±0,07	0,06±0,02	0,13±0,05
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Tetrachlorethen	eindeutig	2,16±0,35	[52,95±7,94]	11,03±1,75	12,72±1,84	7,98±1,01
Bromacetonitril	eindeutig	0,01±0,002	n.a.	0,008±0,001	0,02±0,003	0,01±0,002
Bromacetonitril	eindeutig	0,03±0,004	n.a.	0,02±0,003	0,03±0,005	0,03±0,003
Dibromchlormethan	eindeutig	0,31±0,05	0,57±0,09	0,52±0,08	0,67±0,09	0,67±0,08
1-Iodbutan	eindeutig	1,06±0,15	n.a.	0,24±0,04	0,02±0,004	0,1±0,01
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,14±0,02	0,05±0,009	0,09±0,02	0,05±0,009	0,08±0,01
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,18±0,03	0,07±0,02	0,12±0,03	0,07±0,02	0,11±0,03
Tribrommethan	eindeutig	0,89±0,14	1,39±0,23	1,41±0,22	1,57±0,22	1,33±0,16

Tabelle E.9.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den kleinvolumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte kleinvolumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	Z05	Z04	Z03	Z02	Z01
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	25,1°N	27,9°N	32,1°N	38,3°N	42,2°N
Chlortrifluormethan	sicher	[1186±177,8]	261,1±39,17	[682,9±102,4]	[1308±196,3]	< NWG
Bromtrifluormethan	sicher	4,32±1,3	5,25±1,57	7,27±2,18	7,98±2,39	10,36±3,11
Dichlordifluormethan	eindeutig	608,5±80,77	774,7±100,1	931,2±114,6	1410±162,1	765,9±71,24
1,2-Dichlortetrafluorethan	eindeutig	52,43±9,89	66,41±12,28	63,79±11,38	107,2±18,21	24,8±3,64
1-Chlor-1,1-difluorethan	unsicher	[345,1±251,8]	40,47±29,31	91,97±65,74	[158,7±111,5]	49,72±33,26
Chlormethan	eindeutig	547,8±319,2	[2519±1431]	242±131,3	389,6±198,4	158,1±66,12
Bromchlordifluormethan ♠	eindeutig	6,18±2,41	7,8±3,01	8,07±3,05	11,28±4,15	4,62±1,57
Chlorcyan ♠	sicher	1,4±0,54	0,74±0,29	0,17±0,06	0,48±0,18	1,83±0,62
Brommethan	sicher	0,56±0,08	6,55±0,92	2,13±0,29	8,52±1,07	4,75±0,49
Dichlorfluormethan	sicher	0,79±0,15	3,39±0,63	2,59±0,46	10,52±1,79	3,68±0,54
Chlorethan	sicher	8,77±4,38	139,9±69,94	65,66±32,83	101,9±50,95	< NWG
2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan	unsicher	1,77±0,65	0,07±0,02	0,39±0,14	0,74±0,25	0,04±0,01
Trichlorfluormethan	eindeutig	221,2±30,19	126,4±16,82	130,4±16,54	177,1±21,03	230,4±22,27
Dibromdifluormethan ♠	sicher	0,05±0,01	0,02±0,004	0,03±0,006	0,03±0,007	0,04±0,007
1,1-Dichlor-1-fluorethan	sicher	31,25±8,95	18,02±5,09	23,87±6,57	32,68±8,7	28,13±6,78
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	29,11±4,16	24,99±3,49	25,54±3,41	33,31±4,17	24,56±2,53
1,2-Dibromtetrafluorethan	sicher	0,19±0,07	0,2±0,07	0,18±0,07	0,3±0,11	0,31±0,1
Bromethan	eindeutig	2,67±0,57	4,98±1,05	1,19±0,24	3,2±0,63	0,8±0,14
Iodmethan	eindeutig	0,07±0,01	0,19±0,03	0,04±0,005	0,13±0,02	0,07±0,008
Bromcyan	sicher	0,03±0,006	0,02±0,003	< NWG	< NWG	0,02±0,003
Dichlormethan	eindeutig	30,65±3,7	47,55±5,57	51,49±5,72	98,45±10,14	398,6±32,4
1-Chlorpropan ♠	eindeutig	47,24±18,44	50,45±19,48	35,55±13,46	19,47±7,17	13,78±4,71
2-Brom-1,1-difluorethan	unsicher	0,06±0,007	0,07±0,009	0,05±0,005	0,02±0,002	0,04±0,003
C1-Nitrat	eindeutig	6,21±0,34	4,11±0,31	4,35±0,35	3,3±0,36	17±1,48
1-Brom-1-Chlor-2,2,2-trifluorethan ♠	eindeutig	0,1±0,04	0,06±0,02	0,08±0,03	0,1±0,04	0,14±0,05

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z05	Z04	Z03	Z02	Z01
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	25,1°N	27,9°N	32,1°N	38,3°N	42,2°N
trans-1,2-Dichlorethen	sicher	1,29±0,16	0,77±0,09	1,02±0,11	1,26±0,13	1,8±0,15
2-Brompropan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	3,49±0,28
1,1-Dichlorethan	eindeutig	46,47±5,96	37,96±4,71	45,87±5,41	48,89±5,37	32,93±2,9
Chloracetaldehyd	eindeutig	28,4±6,22	58,26±12,53	37,66±7,85	164,6±32,89	31,23±5,5
2-Chlorbutan	sicher	2,93±0,39	3,97±0,51	2,66±0,33	10,2±1,17	< NWG
2,2-Dichlorpropan	sicher	143,6±47,47	82,01±26,77	57,94±18,49	61,39±19,01	100,7±28,52
cis-1,2-Dichlorethen ♠	sicher	7,08±3,42	7,84±3,75	1,89±0,89	1,48±0,68	11,33±4,88
2-Brom-2-methylpropan	sicher	5,09±1,12	6,64±1,44	6,68±1,4	5,21±1,05	2,2±0,39
Iodethan†	eindeutig	0,06±0,009	0,06±0,008	0,05±0,007	0,08±0,01	0,17±0,02
Trichlormethan†	eindeutig	15,98±1,9	15,11±1,74	13,3±1,46	20,63±2,09	55,66±4,43
1,2-Dichlor-1-fluorethan†	eindeutig	2,09±0,6	< NWG	< NWG	4,41±1,17	< NWG
Bromchlormethan	eindeutig	0,25±0,03	0,26±0,03	0,26±0,03	0,51±0,06	0,22±0,02
C2-Nitrat	eindeutig	4,73±0,67	7,75±1,07	5,29±0,7	4,7±0,58	4,73±0,48
1,1,1-Trichlorethan	eindeutig	57,2±7,01	55,29±6,59	52,55±5,94	68,82±7,22	65,73±5,47
Tetrachlormethan	eindeutig	75,82±17,98	68,3±15,79	68,01±15,01	93,58±19,36	73,29±12,41
1,2-Dichlorethan	eindeutig	15,95±2	15,66±1,91	15,49±1,79	24,8±2,67	15,29±1,31
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,22±0,18	0,09±0,07	0,13±0,1	0,14±0,11	0,12±0,09
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,07±0,03	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,02±0,006
2-Iodpropan	sicher	0,43±0,07	0,22±0,03	0,26±0,04	0,21±0,03	0,12±0,01
Trichloracetonitril	sicher	0,63±0,08	0,8±0,1	1,08±0,15	0,94±0,21	1,06±0,11
1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan	sicher	0,005±0,002	0,004±0,002	0,004±0,002	0,006±0,002	0,003±0,001
2C3-Nitrat†	eindeutig	13,35±3,01	11,4±2,5	11,6±2,42	15,76±3,07	9,63±1,52
Isobutylbromid	eindeutig	8,12±1,24	7,29±1,09	2,28±0,33	9,63±1,3	2,31±0,26
Trichlorethen	eindeutig	6,63±0,8	2,97±0,35	3,41±0,38	4,31±0,45	28,31±2,31
1,2-Dichlorpropan	sicher	10,57±1,38	19,83±2,52	17,46±2,11	6,87±0,77	0,4±0,04
Chloraceton	sicher	0,28±0,08	0,99±0,26	2,19±0,57	5,95±1,48	0,71±0,16
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	< NWG	< NWG	7,69±2,91	< NWG	0,27±0,09
Chloracetonitril	eindeutig	0,12±0,03	0,12±0,03	0,11±0,03	0,1±0,02	0,05±0,01

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	Z05	Z04	Z03	Z02	Z01
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	25,1°N	27,9°N	32,1°N	38,3°N	42,2°N
Bromdichlormethan	eindeutig	0,46±0,09	0,41±0,08	0,32±0,06	0,42±0,07	0,79±0,1
Dibrommethan†	eindeutig	0,53±0,07	0,68±0,08	0,71±0,08	0,95±0,1	0,79±0,07
1-Iodpropan†	eindeutig	0,05±0,007	0,06±0,008	0,06±0,008	0,08±0,01	0,07±0,007
1C3-Nitrat	eindeutig	0,83±0,12	1,87±0,26	3,25±0,44	2,06±0,26	2,14±0,23
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	0,81±0,12	2,61±0,38	0,99±0,14	2,86±0,38	0,19±0,02
1,2-Dichlorisobutan	sicher	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Dichloracetonitril	eindeutig	0,04±0,01	0,05±0,01	0,08±0,02	0,06±0,01	0,08±0,02
2-Chlorethanol ♠	unsicher	14,54±2,18	12,88±1,93	57,07±8,56	83,18±12,48	7,99±1,2
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	0,17±0,02	0,38±0,05	1,37±0,17	1,27±0,15	0,72±0,07
1,1-Dibromethan	sicher	0,15±0,02	0,15±0,02	0,06±0,007	0,14±0,01	0,03±0,002
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,03±0,004	0,01±0,001	0,03±0,004	0,06±0,007	0,01±0,001
Bromethanol ♠†	sicher	0,02±0,01	0,06±0,03	0,1±0,05	0,09±0,04	< NWG
2C4-Nitrat	eindeutig	3,71±0,61	12,48±2,01	7,23±1,12	5,74±0,84	5,05±0,62
trans-1,3-Dichlorpropen	unsicher	0,19±0,02	1,5±0,17	2,33±0,25	1±0,1	1,38±0,11
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,06±0,02	n.a.	0,15±0,05	0,18±0,06	0,009±0,003
Bromaceton ♠	eindeutig	0,08±0,03	0,19±0,07	0,3±0,11	0,24±0,09	0,05±0,02
cis-1,2-Dibromethen ♠	sicher	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Tetrachlorethen	eindeutig	10,39±1,29	8,88±1,07	6,34±0,73	7,97±0,85	n.a.
Bromacetonitril	eindeutig	< NWG	< NWG	< NWG	0,01±0,002	n.a.
Bromacetonitril	eindeutig	< NWG	< NWG	< NWG	0,03±0,003	n.a.
Dibromchlormethan	eindeutig	0,35±0,04	0,5±0,06	0,26±0,03	0,39±0,04	0,48±0,04
1-Iodbutan	eindeutig	0,02±0,002	0,02±0,003	0,01±0,001	0,03±0,003	0,01±0,001
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,07±0,01	0,13±0,02	0,11±0,02	0,35±0,04	0,26±0,03
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,09±0,02	0,17±0,04	0,15±0,04	0,47±0,11	0,34±0,07
Tribrommethan	eindeutig	1,02±0,12	1,52±0,18	0,79±0,12	0,88±0,09	1,19±0,1

Tabelle E.10.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den kleinvolumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	TM16	TM15	TM14	TM13	TM11
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	28,8°S	24,5°S	17°S	15,5°S	2°S
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[0,14±0,02]	[0,11±0,02]	n.a.	[0,16±0,03]	n.a.
Iodmethan	eindeutig	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,08±0,02
Dichlormethan	eindeutig	42,25±6,05	72,08±10,21	17,04±2,46	5,08±0,75	27,49±4,48
C1-Nitrat	eindeutig	2,5±0,46	3,09±0,56	8,38±1,55	2,9±0,54	4,13±0,84
Iodethan†	eindeutig	0,002±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,001	0,002±0,0005	0,004±0,001
Trichlormethan†	eindeutig	[0,49±0,07]	[0,63±0,09]	[1,73±0,25]	[0,41±0,06]	[1,04±0,17]
Bromchlormethan	eindeutig	0,13±0,02	0,11±0,02	0,23±0,04	0,08±0,01	0,11±0,02
C2-Nitrat	eindeutig	0,36±0,06	0,39±0,06	4,43±0,73	0,38±0,06	1,9±0,35
Tetrachlormethan	eindeutig	[28,21±4,59]	[24,7±3,98]	[28,69±4,7]	[12,6±2,1]	[15,99±2,93]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	12,53±1,85	12,96±1,9	9,63±1,43	11,23±1,71	15,23±2,56
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,19±0,17	0,17±0,15	0,06±0,05	0,18±0,16	0,15±0,14
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,09±0,04	0,05±0,02	0,02±0,008	0,05±0,02	0,01±0,006
2-Iodpropan	sicher	0,17±0,03	0,2±0,03	0,03±0,006	0,08±0,01	0,03±0,006
Trichloracetonitril	sicher	1,04±0,28	0,97±0,26	0,1±0,03	0,45±0,06	0,28±0,08
2C3-Nitrat†	eindeutig	2,33±0,62	1,46±0,22	6,67±1,04	1,31±0,2	9,35±2,79
Isobutylbromid	eindeutig	6,75±1,19	3±0,52	8,47±1,5	5,74±0,86	4,44±0,87
Trichlorethen	eindeutig	0,42±0,06	0,13±0,02	0,11±0,02	0,03±0,005	0,25±0,04
Chloraceton	sicher	2,44±0,73	2,78±0,83	4,1±1,23	3,99±0,59	2,12±0,68
tert. Butyliodid†	unsicher	0,16±0,04	n.a.	0,08±0,02	0,5±0,07	0,09±0,02
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	4,47±1,87	n.a.	2,34±0,98	14±2,1	2,47±1,09
Chloracetonitril	eindeutig	0,22±0,03	0,57±0,26	0,58±0,03	0,45±0,06	0,59±0,08
Bromdichlormethan	eindeutig	0,17±0,02	0,35±0,05	0,23±0,03	0,08±0,01	0,07±0,01
Dibrommethan†	eindeutig	0,28±0,04	0,32±0,05	0,48±0,07	0,24±0,04	0,19±0,03
1-Iodpropan†	eindeutig	0,02±0,004	0,03±0,005	0,04±0,007	0,02±0,004	0,02±0,003
1C3-Nitrat	eindeutig	1,44±0,24	3,45±0,58	1,29±0,22	2,87±0,27	1,68±0,32

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite . . .

Substanz	Probe	TM16	TM15	TM14	TM13	TM11
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	28,8°S	24,5°S	17°S	15,5°S	2°S
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	0,36±0,06	n.a.	1,5±0,22	n.a.	0,89±0,17
1,2-Dichlorisobutan	sicher	9,17±1,47	26,16±4,15	29,65±4,77	16,82±2,76	18,99±3,42
Dichloracetonitril	eindeutig	0,02±0,004	0,04±0,01	0,05±0,01	0,03±0,008	0,03±0,009
2-Chlorethanol ♠	unsicher	8,41±1,26	21,77±3,27	51,76±7,76	6,11±0,92	42,22±6,33
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	2,33±0,37	2,91±0,46	2,9±0,46	5,81±0,95	3,06±0,55
1,1-Dibromethan	sicher	0,14±0,02	0,09±0,01	0,05±0,007	0,16±0,02	n.a.
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,15±0,02	0,48±0,07	0,11±0,02	0,08±0,01	0,09±0,02
Bromethanol ♠	sicher	0,14±0,07	0,03±0,01	0,66±0,34	0,14±0,07	0,15±0,08
2C4-Nitrat	eindeutig	3,69±0,69	1,5±0,28	1,35±0,25	0,87±0,13	3,07±0,64
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,04±0,01	0,02±0,007	0,02±0,008	0,005±0,002	0,004±0,002
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,03±0,01	0,03±0,01	0,02±0,007	0,05±0,02	0,009±0,004
Bromaceton ♠	eindeutig	1,12±0,47	0,11±0,05	0,15±0,06	0,85±0,36	0,02±0,009
Tetrachlorethen	eindeutig	0,56±0,08	0,59±0,09	0,09±0,01	0,27±0,04	2,43±0,41
Bromacetonitril	eindeutig	0,14±0,02	0,23±0,04	0,06±0,01	0,03±0,005	0,008±0,001
Dibromchlormethan	eindeutig	0,05±0,008	0,16±0,02	0,34±0,05	0,1±0,01	0,27±0,04
1-Iodbutan	eindeutig	0,01±0,002	0,03±0,005	0,2±0,03	0,02±0,003	0,25±0,05
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,16±0,03	0,84±0,14	0,08±0,01	0,75±0,11	0,34±0,05
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,21±0,06	1,12±0,32	0,11±0,03	1±0,15	0,45±0,07
Tribrommethan	eindeutig	0,33±0,05	0,55±0,08	0,31±0,04	0,07±0,01	0,13±0,02

Tabelle E.11.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	TM08	TM07	TM06	TM05	TM04
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	9,6°N	16,2°N	22,1°N	27,1°N	32,4°N
1,1,1-Trichlortrifluorethan	eindeutig	[0,11±0,02]	[0,15±0,02]	[0,09±0,01]	n.a.	[0,05±0,006]
Iodmethan	eindeutig	0,2±0,04	n.a.	0,15±0,02	0,04±0,006	0,06±0,008
Dichlormethan	eindeutig	97,63±15,1	172,8±24,04	99,17±12,05	86,36±10,49	87,51±9,82
C1-Nitrat	eindeutig	4,71±0,92	1,18±0,21	1,34±0,22	1,62±0,26	3,82±0,58
Iodethan†	eindeutig	0,01±0,002	0,12±0,02	0,005±0,001	0,001±0,0005	0,02±0,002
Trichlormethan†	eindeutig	[2,6±0,4]	30,24±4,15	[1,31±0,16]	[0,24±0,03]	[4,36±0,48]
Bromchlormethan	eindeutig	0,19±0,03	0,16±0,02	0,14±0,02	n.a.	n.a.
C2-Nitrat	eindeutig	8,11±1,43	5,84±0,94	4,82±0,69	0,94±0,13	5,8±0,77
Tetrachlormethan	eindeutig	[33,99±5,92]	[43,68±6,92]	[17,62±2,48]	[3,72±0,52]	[18,64±2,45]
1,2-Dichlorethan	eindeutig	19,06±3,04	84,42±12,13	43,36±5,47	0,58±0,07	3,51±0,41
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,09±0,09	0,17±0,15	0,19±0,16	0,12±0,1	0,003±0,002
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,06±0,03	0,1±0,04	0,05±0,02	0,02±0,009	0,006±0,002
2-Iodpropan	sicher	0,31±0,06	n.a.	0,19±0,03	0,11±0,02	0,2±0,03
Trichloracetonitril	sicher	0,75±0,22	5,5±1,48	1,02±0,25	0,3±0,07	0,31±0,07
2C3-Nitrat†	eindeutig	14,84±4,21	7,21±1,85	7,03±1,59	2,63±0,6	5,72±1,21
Isobutylbromid	eindeutig	3,51±0,66	3,95±0,68	1,35±0,21	1,77±0,27	6,27±0,91
Trichlorethen	eindeutig	0,75±0,12	3,39±0,47	3,68±0,45	0,24±0,03	4,25±0,48
Chloraceton	sicher	3,87±1,21	4,27±1,25	3,33±0,91	1,81±0,49	0,86±0,22
tert. Butyliodid†	unsicher	0,15±0,04	0,15±0,04	0,13±0,03	0,1±0,02	0,11±0,02
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	4,12±1,78	4,19±1,73	3,78±1,48	2,75±1,07	3,06±1,16
Chloracetonitril	eindeutig	0,42±0,22	0,4±0,06	0,7±0,25	0,34±0,07	0,12±0,07
Bromdichlormethan	eindeutig	0,31±0,05	2,98±0,41	0,14±0,02	0,08±0,009	0,17±0,02
Dibrommethan†	eindeutig	0,97±0,15	0,64±0,09	0,3±0,04	0,18±0,02	0,47±0,05
1-Iodpropan†	eindeutig	0,08±0,01	0,06±0,009	0,03±0,004	0,02±0,002	0,04±0,005
1C3-Nitrat	eindeutig	15,09±2,72	14,1±2,31	4,35±0,64	5,43±0,79	4,62±0,63

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	TM08	TM07	TM06	TM05	TM04
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	9,6°N	16,2°N	22,1°N	27,1°N	32,4°N
1-Brom-2,2-dimethylpropan	eindeutig	n.a.	3,73±0,63	0,39±0,06	n.a.	0,73±0,1
1,2-Dichlorisobutan	sicher	66,33±11,39	58,02±9,05	37,09±5,12	20,19±2,79	24,91±3,21
Dichloracetonitril	eindeutig	0,11±0,03	0,1±0,03	0,06±0,02	0,03±0,008	0,04±0,01
2-Chlorethanol ♠	unsicher	36,95±5,54	31,76±4,76	18,48±2,77	7,58±1,14	9,56±1,43
1,2-Bromchlorethan	eindeutig	7,43±1,26	7,82±1,21	2,62±0,36	5,28±0,72	11,48±1,46
1,1-Dibromethan	sicher	0,07±0,01	0,45±0,06	0,11±0,01	0,26±0,03	0,24±0,03
Bromtrichlormethan	eindeutig	0,67±0,11	0,43±0,06	0,29±0,04	0,2±0,03	0,17±0,02
Bromethanol ♠	sicher	0,16±0,08	0,39±0,2	0,09±0,04	0,01±0,005	0,07±0,03
2C4-Nitrat	eindeutig	23,36±4,67	44,01±8,09	20,43±3,38	15,58±2,58	17,06±2,66
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,02±0,008	0,03±0,01	0,01±0,005	0,03±0,01	0,01±0,003
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,03±0,009	0,09±0,03	0,03±0,009	0,03±0,01	0,02±0,006
Bromaceton ♠	eindeutig	0,41±0,18	0,45±0,19	1,72±0,67	0,31±0,12	0,07±0,02
Tetrachlorethen	eindeutig	5,54±0,88	[20,43±2,92]	3,81±0,48	2,13±0,27	11,83±1,37
Bromacetonitril	eindeutig	0,63±0,11	0,14±0,02	0,19±0,02	0,05±0,007	0,1±0,01
Dibromchlormethan	eindeutig	0,43±0,07	0,93±0,13	0,64±0,1	0,22±0,03	0,37±0,04
1-Iodbutan	eindeutig	0,2±0,04	0,03±0,006	0,74±0,1	0,02±0,003	0,01±0,002
1,2-Dibromethan†	eindeutig	0,18±0,03	0,41±0,07	0,44±0,07	0,06±0,009	0,51±0,07
1C4-Nitrat†	eindeutig	0,24±0,07	0,54±0,15	0,58±0,09	0,08±0,02	0,69±0,17
Tribrommethan	eindeutig	1,86±0,29	1,56±0,22	1,11±0,14	0,54±0,07	0,08±0,009

Tabelle E.12.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Forts. Gehalte höher volumiger Luftproben ANT XVII/1

Substanz	Probe	TM03	TM02	TM01
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	38,3°N	42,2°N	45,8°N
1,1,1-Trichlortrifluorethan	gewiss	n.a.	[0,06±0,007]	n.a.
Iodmethan	gewiss	0,07±0,009	0,45±0,05	n.a.
Dichlormethan	gewiss	24,23±2,5	68,38±5,69	116,4±11,07
C1-Nitrat	gewiss	1,19±0,17	7,21±0,87	7,99±1,07
Iodethan†	gewiss	0,06±0,007	0,004±0,0005	0,07±0,008
Trichlormethan†	gewiss	14,65±1,48	[1,08±0,09]	17,43±1,63
Bromchlormethan	gewiss	n.a.	0,08±0,007	0,73±0,08
C2-Nitrat	gewiss	30,45±3,76	3,27±0,34	21,84±2,52
Tetrachlormethan	gewiss	[78,6±9,58]	[7,33±0,75]	[80,8±9,2]
1,2-Dichlorethan	gewiss	15,13±1,63	[282,8±24,8]	10,4±1,04
1-Brom-1-chlorethan ♠	sicher	0,23±0,19	0,15±0,12	0,005±0,004
Dibromchlorfluormethan ♠	sicher	0,009±0,003	0,02±0,005	0,01±0,004
2-Iodpropan	sicher	0,25±0,03	0,04±0,004	0,11±0,01
Trichloracetonitril	sicher	0,91±0,21	0,28±0,06	0,45±0,1
2C3-Nitrat†	gewiss	13,99±2,73	2,38±0,38	23,09±3,25
Isobutylbromid	gewiss	13,96±1,88	3,38±0,39	11,55±1,46
Trichlorethen	gewiss	2,58±0,27	4,29±0,36	3,48±0,33
Chloraceton	sicher	7,09±1,77	1,43±0,32	7,43±1,78
tert. Butyliodid†	unsicher	1,59±0,33	0,18±0,03	1,44±0,22
1,1-Dichlor-1-propen ♠†	unsicher	45,08±16,59	4,96±1,7	40,82±6,12
Chloracetonitril	gewiss	0,7±0,21	0,13±0,06	1,31±0,1
Bromdichlormethan	gewiss	0,33±0,03	0,08±0,006	0,63±0,06
Dibrommethan†	gewiss	1,19±0,13	0,08±0,007	1,32±0,13
1-Iodpropan†	gewiss	0,1±0,01	0,007±0,001	0,12±0,01
1C3-Nitrat	gewiss	2,82±0,36	2,39±0,26	7,71±0,92

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Fortsetzung nächste Seite ...

Substanz	Probe	TM03	TM02	TM01
Breitengrad	Qualität der Zuordnung	38,3°N	42,2°N	45,8°N
1-Brom-2,2-dimethylpropan	gewiss	n.a.	0,7±0,08	1,01±0,13
1,2-Dichlorisobutan	sicher	80,9±9,65	19,65±1,95	97,14±10,81
Dichloracetonitril	gewiss	0,14±0,03	0,03±0,007	0,16±0,04
2-Chlorethanol ♠	unsicher	45,6±6,84	6,11±0,92	69,74±10,46
1,2-Bromchlorethan	gewiss	9,52±1,12	1,23±0,12	5±0,55
1,1-Dibromethan	sicher	n.a.	0,1±0,008	n.a.
Bromtrichlormethan	gewiss	0,9±0,1	0,42±0,04	0,14±0,01
Bromethanol ♠	sicher	0,54±0,25	n.a.	1,1±0,49
2C4-Nitrat	gewiss	30,33±4,44	8,85±1,11	40,89±5,65
2-Iodbutan ♠†	sicher	0,1±0,03	0,46±0,13	0,04±0,01
1-Iod-2-methylpropan ♠†	sicher	0,08±0,03	n.a.	n.a.
Bromaceton ♠	gewiss	1,31±0,48	0,28±0,1	0,12±0,04
Tetrachlorethen	gewiss	5,69±0,61	15,01±1,3	[41,89±4,14]
Bromacetonitril	gewiss	0,06±0,007	0,12±0,01	0,19±0,02
Dibromchlormethan	gewiss	0,25±0,03	1,02±0,08	1,1±0,1
1-Iodbutan	gewiss	0,27±0,03	0,74±0,08	0,22±0,03
1,2-Dibromethan†	gewiss	0,35±0,04	0,12±0,01	0,57±0,07
1C4-Nitrat†	gewiss	0,47±0,11	0,17±0,04	0,77±0,18
Tribrommethan	gewiss	0,84±0,09	0,89±0,07	1,48±0,14

Tabelle E.13.: Ausführliche Darstellung der gefundenen Gehalte bei den höher volumigen Luftproben des Fahrtabschnitts ANT XVII/1

♠ = generische Quantifizierung † = Koelution

Literaturverzeichnis

[Abott 1999] Abott, I. A. (1999). *Marine Red Algae of the Hawaiian Islands*. Bishop Museum Press, Honolulu, Hawaii.

[Abrahamsson und Ekdahl 1993] Abrahamsson, K. und A. Ekdahl (1993). *Gas Chromatographic Determination of Halogenated Organic Compounds in Water and Sediment in the Skagerrak*. J.Chrom., 643:239–248.

[Abrahamsson und Ekdahl 1996] Abrahamsson, K. und A. Ekdahl (1996). *Volatile halogenated compounds and chlorophenols in the Skagerrak*. J.Sea Res., 35(1-3):73–79.

[Abrahamsson et al. 1995a] Abrahamsson, K., A. Ekdahl, J. Collén, E. Fahlström und M. Pedersén (1995a). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. The Natural Formation of Trichloroethylene and Perchloroethylene in Sea Water, S. 327–332. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Abrahamsson et al. 1995b] Abrahamsson, K., A. Ekdahl, J. Collén und M. Pedersén (1995b). *Marine Algae - a Source of Trichloroethylene and Perchloroethylene*. Limnol.Oceanogr., 40:1321–1326.

[Abrahamsson et al. 1995c] Abrahamsson, K., A. Ekdahl, J. Collén und M. Pedersén (1995c). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Formation and Distribution of Halogenated Volatile Organics in Sea Water, S. 317–326. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Abrahamsson und Klick 1989] Abrahamsson, K. und S. Klick (1989). *Distribution and fate of halogenated organic substances in an anoxic marine environment*. Chemosphere, 18(11-1):2247–2256.

[Abrahamsson und Klick 1990] Abrahamsson, K. und S. Klick (1990). *Determination of biogenic and anthropogenic volatile halocarbons in sea water by liquid-liquid extraction and capillary gas chromatography*. J.Chrom., 513:39–43.

[Abrahamsson und Pedersén 2000] Abrahamsson, K. und M. Pedersén (2000). *Evidence of the Natural Production of Trichloroethylene*. Limnol.Oceanogr., 45:520–522.

[Altshuller 1976] Altshuller, A. P. (1976). *Average Tropospheric Concentration of Carbon Tetrachloride Based on Industrial Production,Usage, and Emissions*. Env.Sci.Technol., 10:596–598.

[Altshuller 1986] Altshuller, A. P. (1986). *The Role of Nitrogen Oxides in Nonurban Ozone Formation in the Planetary Boundary Layer Over North America, Western Europe and Adjacent Areas of Ocean*. Atmos.Env., 20:245–268.

[Anbar et al. 1996] Anbar, A. D., Y. L. Yung und F. P. Chavez (1996). *Methyl Bromide: Ocean Sources, Ocean Sinks, and Climate Sensitivity*. Glob.Biogeochem.Cyc., 10:175–190.

[Andreae et al. 1996] Andreae, M. O., E. Atlas, G. W. Harris, G. Helas, A. Dekock, R. Koppmann, W. Maenhaut, S. Mano, W. H. Pollock, J. Rudolph, D. Scharffe, G. Schebeske und M. Welling (1996). *Methyl halide emissions from savanna fires in southern africa*. J.Geophys.Res.Atm., 101:23603–23613.

[Ashworth et al. 1988] Ashworth, R. A., G. B. Howe, M. E. Mullins und T. N. Rogers (1988). *Air-water partitioning coefficients of organics in dilute aqueous solutions*. J.Haz.Mat., 18:25–36.

[Asplund et al. 1993] Asplund, G., J. Christiansen und A. Grimvall (1993). *A Chloroperoxidase-Like Catalyst in Soil: Detection and Characterization of Some Properties*. Soil Biol.Biochem., 25:41–46.

[Atherton 1989] Atherton, C. S. (1989). *Organic nitrates in remote marine environments: evidence for long range transport*. Geophys.Res.Lett., 16:1289–1292.

[Atherton und Penner 1988] Atherton, C. S. und J. E. Penner (1988). *Nitrogen oxide transformation in a tropospherical model*. Tellus, 40B(380):392.

[Atkinson 1989] Atkinson, R. (1989). *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 1. New York.

[Atkinson 1990] Atkinson, R. (1990). *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review*. Atmos.Env., 24A:1–41.

[Atkinson et al. 1982] Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer und J. N. Pitts (1982). *Alkyl nitrate formation from the NOx-air photooxidations of C2-C8 n-alkanes*. J.Phys.Chem., 86:4563–4569.

[Atkinson et al. 1984] Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer und J. N. Pitts (1984). *Formation of alkyl nitrates from the reaction of branched and cyclic alkyl peroxy radicals with NO*. Int.J.Chem.Kinet., 16(1085):1101.

[Atkinson et al. 1979] Atkinson, R., K. R. Darnall, A. C. Lloyd und A. M. Winer (1979). *Kinetics and Mechanisms of the Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds in the Gas Phase*. Advances in Photochemistry, 11:375–488.

[Atlas 1988] Atlas, E. (1988). *Evidence for >C3 alkyl nitrates in rural and remote atmospheres*. Nature, 331:426–428.

[Atlas et al. 1993] Atlas, E., W. Pollock, J. Greenberg, L. Heidt und A. M. Thompson (1993). *Alkyl nitrates, nonmethane hydrocarbons, and halocarbon gases over the equatorial Pacific Ocean during SAGA 3*. J.Geophys.Res.Atm., 98(D9):16933–16947.

[Atlas et al. 1992] Atlas, E., S. M. Schauffler, J. T. Merrill, C. J. Hahn, B. Ridley, J. Walega, J. Greenberg, L. Heidt und P. Zimmerman (1992). *Alkyl nitrate and selected halocarbon measurements at mauna-loa- observatory, hawaii*. J.Geophys.Res.Atm., 97:10331–10348.

[ATSDR 1989] ATSDR (1989). *Toxicological Profile for 1,2-Dichloropropane (Draft)*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Washington D.C.

[ATSDR 1990] ATSDR (1990). *Toxicological Profile for 1,1-Dichloroethane*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

[Attieh et al. 1995] Attieh, J. M., A. D. Hanson und H. S. Saini (1995). *Purification and characterization of a novel methyltransferase responsible for biosynthesis of halomethanes and methanethiol in Brassica oleracea*. J.Biol.Chem., 270:9250–9257.

[Aucott et al. 1999] Aucott, M. L., A. McCulloch, T. E. Graedel, G. Kleiman, P. M. Midgley und Y. F. Li (1999). *Anthropogenic emissions of trichloromethane (chloroform, CHCl3) and chlorodifluoromethane (HCFC-22): Reactive Chlorine Emissions Inventory*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8405–8415.

[Ballschmiter 1985] Ballschmiter, K. (1985). *Globale Verteilung von Umweltchemikalien - Ulmer Modell*. Nachr.Chem.Tech.Lab., 33(3):206–208.

[Ballschmiter 1992] Ballschmiter, K. (1992). *Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen*. Angew.Chem., 5:501–674.

[Ballschmiter 2003] Ballschmiter, K. (2003). *Pattern And Sources Of Naturally Produced Organohalogens in the Marine Environment: Biogenic Formation Of Organohalogens*. Chemosphere, 52:313–324.

[Bange und Williams 2000] Bange, H. W. und J. Williams (2000). *New Directions: Acetonitrile in atmospheric and biogeochemical cycles*. Atmos.Env., 34(28):4959–4960.

[Barrie et al. 1988] Barrie, L. A., R. C. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen und R. A. Rasmussen (1988). *Ozone destruction and the photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere*. Nature, 334:138–141.

[Barshick und Griest 1998] Barshick, S. und W. H. Griest (1998). *Trace analysis of explosives in seawater using solid-phase microextraction and gas gromatography/ion trap mass spectrometry*. Anal.Chem., 70:3015–3020.

[Baya und Siskos 1996] Baya, M. P. und P. A. Siskos (1996). *Evaluation of Anasorb CMS and Comparison With Tenax TA for the Sampling of Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air by Breakthrough Measurements*. Analyst, 121:303–307.

[Bächmann und Polzer 1989] Bächmann, K. und J. Polzer (1989). *Determination of tropospheric phosgene and other halocarbons by capillary gas chromatography*. J.Chrom., 481:373–379.

[Becker 1993] Becker, H. G. O. (1993). *Organikum*. Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, 19. Auflage Aufl.

[Bell et al. 2002] Bell, N., L. Hsu, D. J. Jacob und M. G. Schultz (2002). *Global budgets of oceanic and atmospheric methyl iodide: development of methyl iodide as a tracer for marine convection in atmospheric models*. J.Geophys.Res.Atm., in press.

[Berg et al. 1984] Berg, W. W., L. E. Heidt, W. H. Pollock, P. D. Sperry und R. J. Cicerone (1984). *Brominated organic species in the Arctic Atmosphere*. Geophys.Res.Lett., 11(5):429–432.

[Berg et al. 1983] Berg, W. W., P. D. Sperry, K. A. Rahn und E. S. Gladney (1983). *Atmospheric bromine in the Arctic*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 88(C11):6719–6736.

[Bianchi und Varney 1992] Bianchi, A. P. und M. S. Varney (1992). *Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Estuarine Air By Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. J.Chrom., A 643:11–23.

[Bieber und Trehy 1983] Bieber, T. I. und M. L. Trehy (1983). *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Hrsg: Jolley, R. L.*, Bd. 4, Kap. 5 Dihaloacetonitriles in Chlorinated Natural Waters, S. 85–96. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

[Blake et al. 1996a] Blake, D. R., T. Y. Chen, T. Y. Smith, C. J. L. Wang, O. W. Wingenter, N. J. Blake, F. S. Rowland und E. W. Mayer (1996a). *Three-dimensional distribution of nonmenthane hydrocarbons and halocarbons over the northwestern pacific during the 1991 pacific exploratory mission (pem-west a)*. J.Geophys.Res.Atm., 101:1763–1778.

[Blake et al. 1997] Blake, N. J., D. R. Blake, T. Y. Chen, J. E. j. Collins, G. W. Sachse, B. E. Anderson und F. S. Rowland (1997). *Distribution and seasonality of selected hydrocarbons and halocarbons over the western Pacific basin during PEM West A and PEM West B*. J.Geophys.Res.Atm., 102(D23):28315–28333.

[Blake et al. 1996b] Blake, N. J., D. R. Blake, B. C. Sive, T. Y. Chen, F. S. Rowland, J. E. j. Collins, G. W. Sachse und B. E. Anderson (1996b). *Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the in the South Atlantic region*. J.Geophys.Res.Atm., 101:24151–24164.

[Blake et al. 2002] Blake, N. J., D. R. Blake, A. L. Swanson, E. Atlas, F. Flocke und F. S. Rowland (2002). *Latitudinal, vertical, and seasonal variations of C1-C4 alkyl nitrates in the troposphere over the Pacific Ocean during PEM-Tropivs A and B: Ocenaic and continental sources*. J.Geophys.Res.Atm.

[Blake et al. 1999] Blake, N. J., D. R. Blake, O. W. Wingenter, B. C. Sive, C. H. Kang, D. C. Thornton, A. R. Bandy, E. Atlas, F. Flocke, J. M. Harris und F. S. Rowland (1999). *Aircraft measurements of the latitudinal, vertical, and seasonal variations of NMHCs, methyl nitrate, methyl halides and DMS during ACE-1*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D17):21803–21817.

[Bottenheim et al. 1988] Bottenheim, J. W., L. A. Barrie, E. Atlas, L. E. Heidt, H. Niki, R. A. Rasmussen und P. B. Shepson (1988). *Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: the Polar Sunrise Experiment*. J.Geophys.Res.Atm., 95(D11):18555–18568.

[Brinckman et al. 1985] Brinckman, F. E., G. J. Olson und J. S. Thayer (1985). *Marine and Estuarine Geochemistry, Hrsg: Sigleo, A. C. and Hattori, A.*, Kap. Biological Mediation of Marine Metal Cycles: The Case of Methyl Iodide, S. 227–238. Lewis Publishers, Michigan.

[Brown et al. 1995] Brown, R. H. A., J. N. Cape und J. G. Farmer (1995). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Chlorinated C1- and C2-Hydrocarbons in the Needles of Scots Pine (Pinus sylvestris L) in Three Forests of Northern Britain, S. 398–401. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Bruner et al. 1994] Bruner, F., G. Crescentini, M. Maione und F. Mangani (1994). *Chlorofluorocarbons Measurement in the Lower Atmosphere of the Antarctica*. Int.J.Env.Anal.Chem., 55:311–318.

[Bruner et al. 1996] Bruner, F., M. Maione und F. Mangani (1996). *New Assessments On CFCs Tropospheric Concentration Levels Measured in Terra Nova Bay (Antarctica)*. Int.J.Env.Anal.Chem., 62:255–262.

[Buhr et al. 1990] Buhr, M. P., D. D. Parrish, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, R. E. Sievers und J. M. Roberts (1990). *Contribution of organic nitrates to the total odd-nitrogen budget at a rural eastern US site*. J.Geophys.Res.Atm., 95:9809–9816.

[Bullister und Weiss 1983] Bullister, J. L. und R. F. Weiss (1983). *Anthropogenic chlorofluoromethanes in the Greenland and Norwegian seas*. Science, 221:265–268.

[Burreson und Moore 1975] Burreson, B. J. und R. E. Moore (1975). *Haloforms in the Essential Oil of the Alga Asparagopsis Taxiformis*. Tetrahedron Letters, 7:473–476.

[Burreson et al. 1976] Burreson, B. J., R. E. Moore und P. P. Roller (1976). *Volatile Halogen Compounds in the Alga Asparagopsis Taxiformis (Rhodophyta)*. J.Agric.Food Chem., 24(4):856–861.

[Butler 1998] Butler, A. (1998). *Vanadium haloperoxidases*. Curr.Opin.Chem.Biol., 2(2):279–285.

[Butler und Walker 1993] Butler, A. und J. V. Walker (1993). *Marine Haloperoxidases*. Chem.Rev., 93(5):1937–1944.

[Butler 1994] Butler, J. H. (1994). *The Potential Role of the Ocean in Regulating Atmospheric CH3Br*. Geophys.Res.Lett., 21:185–188.

[Butler et al. 1992] Butler, J. H., J. W. Elkins, B. O. Hall, S. O. Cummings und S. A. Montzka (1992). *A decrease in the growth rates of atmospheric halon concentrations*. Nature, 359:403–405.

[Butler et al. 1998] Butler, J. H., S. A. Montzka, A. D. Clarke, J. M. Lobert und J. W. Elkins (1998). *Growth and distribution of halons in the atmosphere*. J.Geophys.Res.Atm., 103:1503–1511.

[Calvert und Madronich 1987] Calvert, J. und S. Madronich (1987). *Theoretical study of the initial products of atmospheric oxidation of hydrocarbons*. J.Geophys.Res.Atm., 92:2211–2220.

[Camel und Caude 1995] Camel, V. und M. Caude (1995). *Trace Enrichment Methods for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air*. J.Chrom., A 710:3–19.

[Campbell und Grimsrud 1982] Campbell, J. A. und E. P. Grimsrud (1982). *Quantitative analysis of components of unresolved gas chromatographic peaks by electron-capture detection with oxygen sensitization*. J.Chrom., 243:1–8.

[Campos et al. 1996] Campos, M. L. A. M., P. D. Nightingale und T. D. Jickells (1996). *A Comparison of Methyl Iodide Emissions From Seawater and Wet Depositonal Fluxes of Iodine Over the Southern North Sea*. Tellus, 48B:106–114.

[Cantoni und Durell 1957] Cantoni, G. L. und J. Durell (1957). *Activation of Methionine for Transmethylation*. J.Biol.Chem., 255:1033–1040.

[Carpenter und Smith 1978] Carpenter, J. H. und C. A. Smith (1978). *Water Chlorination - Environmental Impact and Health Effects, Hrsg: Jolley, R. L., Hamilton, D. H., and Gorchev, H.*, Bd. 2, Kap. Reactions in chlorinated sea water, S. 195–208. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

[Carpenter et al. 2001] Carpenter, L. J., K. Hebestreit, U. Platt und P. S. Liss (2001). *Coastal zone production of IO precursors: a 2-dimensional study*. Atmos.Chem.Phys., 1:9–18.

[Carpenter et al. 1999] Carpenter, L. J., W. T. Sturges, S. A. Penkett und P. S. Liss (1999). *Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D1):1679–1689.

[Carter und Atkinson 1989] Carter, W. P. L. und R. Atkinson (1989). *Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes: A revised estimation method*. J.Atmos.Chem., 8:165–173.

[Chameides und Davis 1980] Chameides, W. L. und D. D. Davis (1980). *Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 85(C 12):7383–7398.

[Chang und Kaufman 1977] Chang, J. S. und F. Kaufman (1977). J.Chem.Phys., 66:4989–4994.

[Chatfield und Crutzen 1990] Chatfield, R. B. und P. J. Crutzen (1990). *Are There Interactions of Iodine and Sulfur Species in Marine Air Photochemistry?*. J.Geophys.Res.Atm., D13:22319–22341.

[Chemosphere 2003] Chemosphere (2003). *Special Issue: Naturally Produced Organohalogens*. Chemosphere, 52(2).

[Chin und Davis 1993] Chin, M. und D. D. Davis (1993). *Global sources and sinks of OCS and CS2 and their distribution*. Glob.Biogeochem.Cyc., 7:321–337.

[Chuck et al. 2002] Chuck, A. L., S. M. Turner und P. S. Liss (2002). *Direct evidence of a marine source of C1 and C2 alkyl nitrates*. Science, 297:1151–1154.

[Ciccioli et al. 1993] Ciccioli, P., E. Brancaleoni, A. Cecinato und R. Sparapani (1993). *Identification and Determination of Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds in Forest Areas of Northern and Southern Europe and a Remote Site of the Himalaya Region by High-Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. J.Chrom., A 643:55–69.

[Ciccioli et al. 1986] Ciccioli, P., E. Brancaleoni, C. DiPalo, A. Brachetti und A. Cecinato (1986). *Fourth European Symposium Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Hrsg: Angeletti, G. and Restelli, G.*, Kap. Daily trends of photochemical oxidants and their precursors in a suburban forest area, S. 551–559. D. Reidel, Norwell, Mass.

[Cicerone 1981] Cicerone, R. J. (1981). *Halogens in the Atmosphere*. Rev.Geophys.Space Phys., 19(1):123.

[Cicerone et al. 1988] Cicerone, R. J., L. E. Heidt und W. H. Pollock (1988). *Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform*. J.Geophys.Res.Atm., 93(D4):3745–3749.

[Class 1986] Class, T. (1986). *Vorkommen und globale Verteilung von leichtflüchtigen C1-C4 Organohalogenverbindungen in den Umweltkompartimenten Luft und Wasser*. Doktorarbeit, University of Ulm.

[Class und Ballschmiter 1986a] Class, T. und K. Ballschmiter (1986a). *Chemistry of organic traces in air V: Determination of Halogenated C1- / C2-Hydrocarbons in Clean Marine Air and Ambient Continental Air and Rain by High Resolution Gas Chromatography using different stationary phases*. Fresenius J.Anal.Chem., 325:1–7.

[Class und Ballschmiter 1986b] Class, T. und K. Ballschmiter (1986b). *Chemistry of Organic Traces in Air VI: Distribution of Chlorinated C1-/C4-Hydrocarbons in Air Over the Northern and Southern Atlantic Ocean*. Chemosphere, 15(4):413–427.

[Class und Ballschmiter 1987a] Class, T. und K. Ballschmiter (1987a). *Chemistry of Organic Traces in Air IX: Evidence of Natural Marine Sources For Chloroform in Regions of High Primary Production*. Fresenius J.Anal.Chem., 327:40–41.

[Class und Ballschmiter 1987b] Class, T. und K. Ballschmiter (1987b). *Global Baseline Pollution Studies X Atmospheric Halocarbons: Global Budget Estimations for Tetrachloroethene, 1,2-dichloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane, hexachloroethane and hexachlorobutadiene Estimation of the Hydroxyl Radical Concentrations in the Troposphere of the Northern and Southern Hemisphere*. Fresenius J.Anal.Chem., 327:198–204.

[Class und Ballschmiter 1988] Class, T. und K. Ballschmiter (1988). *Chemistry of Organic Traces in Air VIII: Sources and Distribution of Bromo- and Bromochloromethanes in Marine Air and Surface Water of the Atlantic Ocean*. J.Atmos.Chem., 6:35–46.

[Class et al. 1986] Class, T., R. Kohnle und K. Ballschmiter (1986). *Chemistry of Organic Traces in Air VII: Bromo- and Bromochloromethanes in Air Over the Atlantic Ocean*. Chemosphere, 15(4):429–436.

[Colman et al. 2001] Colman, J. J., A. L. Swanson, S. Meinardi und B. C. Sive (2001). *Description of the analysis of a wide range of volatile organic compounds in whole air samples collected during PEM-Tropics A and B*. Anal.Chem., 73(15):3723–3731.

[Cota und Sturges 1997] Cota, G. F. und W. T. Sturges (1997). *Biogenic Bromine Production in the Arctic*. Mar.Chem., 56:181–192.

[Coulter et al. 1993a] Coulter, C., J. T. G. Hamilton und D. B. Harper (1993a). *Evidence for the Existence of Independent Chloromethane-Utilizing and S-Adenosylmethionine-Utilizing Systems for Methylation in Phanerochaete-Chysosporium*. Appl.Environ.Microbiol., 59(5):1461–1466.

[Coulter et al. 1999] Coulter, C., J. T. G. Hamilton, W. C. McRoberts, L. Kulakov, M. J. Larkin und D. B. Harper (1999). *Halomethane: Bisulfide/Halide Ion Methyltransferase, an Unusual Corrinoid Enzyme of Environmental Significance Isolated from an Aerobic Methylotroph Using Chloromethane as the Sole Carbon Source*. Appl.Environ.Microbiol., 65(10):4301–4312.

[Coulter et al. 1993b] Coulter, C., J. T. Kennedy, W. C. McRoberts und D. B. Harper (1993b). *Purification and Properties of an S-Adenosylmethionine : 2,4-disubstituted Phenol O-methyltransferase from Phanerochaete chrysosporium*. Appl.Environ.Microbiol., 59:706–711.

[Cowan et al. 1973] Cowan, M. I., A. T. Geln, S. A. Hutchinson, M. E. MacCartney, J. M. Mackintosh und A. M. Moss (1973). *Production of volatile metabolites by species of fomes*. Trans.Brit.Mycol.Soc., 60(2):247–351.

[Cox et al. 1976] Cox, R. A., R. G. Derwent, A. E. J. Eggleton und J. E. Lovelock (1976). *Photochemical Oxidation of Halocarbons in the Troposphere*. Atmos.Env., 10:305–308.

[Crutzen 1976] Crutzen, P. J. (1976). *The possible importance of COS for the sulfate layer of the stratosphere*. Geophys.Res.Lett., 3(73):76.

[Crutzen 1979] Crutzen, P. J. (1979). *The Role of NO and NO2 in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere*. Annu.Rev.Earth Planet.Sci., 7:442–472.

[Crutzen 2000] Crutzen, P. J. (2000). *High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over tropical forests of Surinam*. Atmos.Env., 34:1161–1165.

[Crutzen und Andreae 1990] Crutzen, P. J. und M. O. Andreae (1990). *Biomass burning in the tropics - impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles*. Science, 250:1669–1678.

[Crutzen et al. 1979] Crutzen, P. J., L. E. Heidt, J. Krasnec, W. H. Pollock und W. Seiler (1979). *Biomass Burning As a Source of Atmospheric Gases CO, H2, N2O, NO, CH3Cl and COS*. Nature, 282:253–256.

[Cunnold et al. 1994] Cunnold, D. M., P. J. Fraser, R. F. Weiss, R. G. Prinn, P. G. Simmonds, B. J. Millar, F. N. Alyea und A. J. Crawford (1994). *Global Trends and Annual Releases of CCl3F and CCl2F2 Estimated From ALE/GAGE and Other Measurements From July 1978 to June 1991*. J.Geophys.Res.Atm., 99(D1):1107–1126.

[Darnall et al. 1976] Darnall, K. R., W. P. L. Carter, A. M. Winer, A. C. Lloyd und J. N. Pitts (1976). *Importance of RO2 + NO in alkyl nitrate formation from C4-C6 alkane photooxidations under simulated atmospheric conditions*. J.Phys.Chem., 80(17):1948–1950.

[Davis et al. 1996] Davis, D. D., A. J. Crawford, S. C. Liu, S. McKeen, A. R. Bandy, D. C. Thornton, F. S. Rowland und D. Blake (1996). *Potential impacts of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants*. J.Geophys.Res.Atm., 101:2135–2147.

[Dehmlow und Broda 1982] Dehmlow, E. V. und W. Broda (1982). *Notiz über Bromiodcarben und zugehörige Halogenaustauschprozesse*. Chem.Ber., 115:3894–3897.

[deJong und Field 1997] deJong, E. und J. A. Field (1997). *Sulfur tuft and turkey tail: Biosynthesis and biodegradation of organohalogens by basidiomycetes*. Ann.Rev.Microbiol., 51:375–414.

[Desideri et al. 1984] Desideri, P. G., L. Lepri, D. Heimler, S. Giannessi und L. Checchini (1984). *Concentration, separation and determination of hydrocarbons in sea water*. J.Chrom.A, 284(167):178.

[Dettmer et al. 1999] Dettmer, K., T. Knobloch und W. Engewald (1999). *Adsorptive enrichment of reactive low boiling hydrocarbons - Does the application of commonly used adsorbents lead to valid results?*. Poster at ARS Bayreuth.

[Dewulf et al. 1995] Dewulf, J., D. Drijvers und H. van Langenhove (1995). *Measurement of Henry's Law Constant as Function of Temperature and Salinity for the Low Temperature Range*. Atmos.Env., 29(3):323–331.

[Dewulf und van Langenhove 1995] Dewulf, J. und H. van Langenhove (1995). *Simultaneous determination of c-1- and c-2-halocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine water samples at ng/l concentrationlevels*. Int.J.Env.Anal.Chem., 61:35–46.

[Dewulf und van Langenhove 1997] Dewulf, J. und H. van Langenhove (1997). *Analytical Techniques for the Determination and Measurement Data of 7 Chlorinated C1- and C2-Hydrocarbons and 6 Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Remote Air Masses: an Overview*. Atmos.Env., 31(20):3291–3307.

[Dewulf et al. 1998a] Dewulf, J., H. van Langenhove und L. F. van der Auwera (1998a). *Air/Water Exchange Dynamics of 13 Volatile Chlorinated C1- and C2-Hydrocarbons and Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in the Southern North Sea and the Scheldt Estuary*. Env.Sci.Technol., 32:903–911.

[Dewulf et al. 1998b] Dewulf, J., H. van Langenhove, M. Everaert und H. Vanthournout (1998b). *Volatile Organic Compounds in the Scheldt Estuary Along the*

Trajectory Antwerp-Vlissingen: Concentration Profiles, Modelling and Estimation of Emissions into the Atmosphere. Water Res., 32(10):2941–2950.

[Dickerson 1985] Dickerson, R. R. (1985). *Reactive nitrogen compounds in the Arctic*. J.Geophys.Res.Atm., 90:10739–10743.

[Dimmer et al. 2000] Dimmer, C. H., P. G. Simmonds, G. Nickless und M. R. Bassford (2000). *Biogenic fluxes of halomethanes from Irish peatland ecosystems*. Atmos.Env., 35:321–330.

[Dister und Zafiriou 1993] Dister, B. und O. C. Zafiriou (1993). *Photochemical free radical production rates in the eastern Caribbean*. J.Geophys.Res.Oc., 98:2341–2352.

[Dowdell et al. 1994] Dowdell, D. C., G. P. Matthews und I. Wells (1994). *An Investigation Into the Sensitivity of the Atmospheric Chlorine and Bromine Loading Using a Globally Averaged Mass Balance Model*. Atmos.Env., 28(12):1989.

[Dörrler 2003] Dörrler, St. (2003). *Analytik und Vorkommen anthropogener schwerflüchtiger Organochlorverbindungen und des elementaren Schwefels in der Troposphäre des Atlantischen Ozeans*. Doktorarbeit, University of Ulm.

[Dörrler und Ballschmiter 1999] Dörrler, St. und K. Ballschmiter (1999). *Elementarer Schwefel als atmosphärischer Spurenstoff in der marinen Troposphäre*. Poster at Anakon Konstanz.

[Duce et al. 1965] Duce, R. A., J. W. Winchester und T. W. Van Nahl (1965). *Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian atmosphere*. J.Geophys.Res., 70:1775–1799.

[Dunford und Stillman 1976] Dunford, H. B. und J. S. Stillman (1976). *On the Function and Mechanism of Action of Peroxidases*. Coord.Chem.Rev., 19:187–251.

[Dyrssen und Fogelqvist 1981] Dyrssen, D. und E. Fogelqvist (1981). *Bromoform Concentrations of the Arctic Ocean in the Svalbard Area*. Oceanologica Acta, 4(3):313–317.

[Dyrssen et al. 1990] Dyrssen, D., E. Fogelqvist, M. Krysell und R. Sturm (1990). *Release of halocarbons from an industrial estuary*. Tellus B, 42:162–169.

[Ekdahl et al. 1998] Ekdahl, A., M. Pedersén und K. Abrahamsson (1998). *A study of the Diurnal Variation of Biogenic Volatile Halocarbons*. Mar.Chem., 63:1–8.

[Eklund et al. 1979] Eklund, G., E. Fogelqvist, B. Josefsson und C. Roos (1979). *First European Symposium on Micropollutants in Water*, Kap. Distribution of bromoform in sea water, S. 286–293. Proceedings. Riedel, Dordrecht.

[Eklund et al. 1978] Eklund, G., B. Josefsson und C. Roos (1978). *Determination of volatile halogenated hydrocarbons in tap water, sea water and industrial effluents by glass capillary gas chromatography and electron capture detection*. J.HRC & CC, 1:34–40.

[Elkins et al. 1993] Elkins, J. W., T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher und A. G. Raffo (1993). *Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbon- 11 and chlorofluorocarbon-12*. Nature, 364:780–783.

[Elliott und Rowland 1993] Elliott, S. und F. S. Rowland (1993). *Nucleophilic Substitution Rates and Solubility for Methyl Halides in Seawater*. Geophys.Res.Lett., 20:1043–1046.

[Elliott und Rowland 1995] Elliott, S. und F. S. Rowland (1995). *Methyl Halide Hydrolysis Rates in Natural Waters*. J.Atmos.Chem., 20:229–236.

[Fabian 1988] Fabian, P. (1988). *Natürliche and anthropogene Quellgase: Ihre vertikale und globale Verteilung*. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung GSF, München, 4/88 Aufl.

[Fabian et al. 1996] Fabian, P., R. Borchers, R. Leifer, B. H. Subbaraya, S. Lal und M. Boy (1996). *Global Stratospheric Distribution of Halocarbons*. Atmos.Env., 30(10/11):1787–1796.

[Fahey et al. 1986] Fahey, D. W., G. Hübler, D. D. Parrish, E. J. Williams, R. B. Norton, B. A. Ridley, H. B. Singh, S. C. Liu und F. C. Fehsenfeld (1986). *Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO2, HNO3, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate (PAN), O3, and total reactive odd nitrogen (NOy) at Niwot Ridge, Colorado*. J.Geophys.Res.Atm., 91:9781–9793.

[Fan et al. 1994] Fan, S., D. J. Jacob, D. L. Mauzerall, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, D. R. Blake, H. B. Singh, R. W. Talbot, G. L. Gregory und G. W. Sachse (1994). *Origin of tropospheric NOx over subarctic eastern Canada in summer*. J.Geophys.Res.Atm., 99:16867–16877.

[Fenical 1974] Fenical, W. (1974). *Polyhaloketones From the Red Seaweed Asparagopsis Taxiformis*. Tetrahedron Letters, 51/52:4463–4466.

[Führer und Ballschmiter 1998] Führer, U. und K. Ballschmiter (1998). *Bromochloromethoxybenzenes in the Marine Troposphere of the Atlantic Ocean: A Group of Organohalogens with Mixed Biogenic and Anthropogenic Origin*. Env.Sci.Technol., 32(15):2208–2215.

[Finlayson-Pitts et al. 1990] Finlayson-Pitts, B. L., F. E. Livingstone und H. N. Berko (1990). *Ozone Destruction and Bromine Photochemistry at Ground Level in the Arctic Spring*. Nature, 343:622–625.

[Fischer 1999] Fischer, R. G. (1999). *Vorkommen und Umweltverhalten der C1-C10 organischen Nitrate in kontinentaler und mariner Luft*. Doktorarbeit, University of Ulm.

[Fischer et al. 2000] Fischer, R. G., J. Kastler und K. Ballschmiter (2000). *Levels And Pattern Of Alkyl Nitrates, Multifunctional Alkyl Nitrates, and Halocarbons in the Air Over the Atlantic Ocean.* J.Geophys.Res.Atm., 105(D11):14473–14494.

[Fischer et al. 2002] Fischer, R. G., R. Weller, H. W. Jacobi und K. Ballschmiter (2002). *Levels and pattern of volatile organic nitrates and halocarbons in the air at Neumayer Station (70° S), Antarctic*. Chemosphere, in press.

[Flocke 1998] Flocke, F. (1998). *Long Term Measurements of Alkyl Nitrates in Southern Germany 1 General Behaviour and Seasonal and Diurnal Variation*. J.Geophys.Res., 103(D5):5729–5746.

[Flocke et al. 1998] Flocke, F., E. Atlas, S. Madronich, S. M. Schauffler, K. Aikin, J. J. Margitan und T. P. Bui (1998). *Observations of methyl nitrate in the lower stratosphere during STRAT: Implications for its gas phase production mechanisms*. Geophys.Res.Lett., 25(11):1891–1894.

[Flocke et al. 1991] Flocke, F., A. Volz-Thomas und D. Kley (1991). *Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses*. Atmos.Env., A25:1951–1960.

[Fogelqvist 1985] Fogelqvist, E. (1985). *Carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, 111-trichlorethane and bromoform in arctic seawater*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 90(C5):9181–9193.

[Fogelqvist et al. 1982] Fogelqvist, E., B. Josefsson und C. Roos (1982). *Halocarbons as Tracer Substances in Studies of the Distribution Patterns of Chlorinated Waters in Coastal Areas*. Env.Sci.Technol., 16(8):479–482.

[Fogelqvist und Krysell 1986] Fogelqvist, E. und M. Krysell (1986). *The anthropogenic and biogenic origin of low molecular weight halocarbons in a polluted fjord, the Idefjorden*. Mar.Poll.Bull., 17(8):378–382.

[Fogelqvist und Krysell 1991] Fogelqvist, E. und M. Krysell (1991). *Naturally and Anthropogenically Produced Bromoform in the Kattegatt, A Semi-Enclosed Oceanic Basin*. J.Atmos.Chem., 13:315–324.

[Fogelqvist und Tanhua 1995] Fogelqvist, E. und T. Tanhua (1995). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Iodinated C1-C4 Hydrocarbons Released From Ice-Algae in Antarctica, S. 295–305. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Frank 1988] Frank, H. (1988). *Trichloressigsäure im Boden: eine Ursache neuartiger Waldschäden*. Nachr.Chem.Tech.Lab., 36:889.

[Frank und Frank 1985] Frank, H. und W. Frank (1985). *Chlorophyll-Bleaching by Atmospheric Pollutants and Sunlight*. Naturwissenschaften, 72:139–141.

[Frank und Frank 1986] Frank, H. und W. Frank (1986). *Photochemical activation of chloroethenes leading to destruction of photosynthetic pigments*. Experientia, 42:1267–1269.

[Frank und Frank 1988a] Frank, H. und W. Frank (1988a). *Optimization of the gas-chromatographic determination of airborne halocarbons*. Fresenius J.Anal.Chem., 332:115–121.

[Frank und Frank 1988b] Frank, H. und W. Frank (1988b). *Quantitative determination of airborne C1- and C2-Halocarbons by GC-ECD*. J.HRC & CC, 11:51–56.

[Frank et al. 1991a] Frank, H., W. Frank und H. J. C. Neves (1991a). *Airborne C1 and C2 Halocarbons at Four Representative Sites in Europe*. Atmos.Env., 25(A):257–261.

[Frank et al. 1989] Frank, H., W. Frank und D. Thiel (1989). *C1- and C2-Halocarbons in Soil-Air of Forests*. Atmos.Env., 23(6):1333–1335.

[Frank et al. 1991b] Frank, W., H. J. C. Neves und H. Frank (1991b). *Levels of airborne halocarbons at urban and mountain forest sites in Germany and at the Atlantic coast*. Chemosphere, 23(5):609–626.

[Frazey et al. 1998] Frazey, P. A., R. M. Barkley und R. E. Sievers (1998). *Solid-phase microextraction with temperature-programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts*. Anal.Chem., 70:638–644.

[Fuge und Johnson 1986] Fuge, R. und C. J. Johnson (1986). *The geochemistry of iodine: a review*. Environ.Geochem.and Healt, 8:31–54.

[Gaffney et al. 1986] Gaffney, J. S., R. Fajer, G. I. Senum und J. H. Lee (1986). *Measurement of the reactivity of OH with methyl nitrate: Implicatons for prediction of alkyl nitrate OH reaction rates*. Int.J.Chem.Kinet., 18:399–407.

[Galbally 1976] Galbally, I. E. (1976). *Man-made carbon tetrachloride in the atmosphere*. Science, 193:573–576.

[Gan et al. 1998] Gan, J., S. R. Yates, H. D. Ohr und J. J. Sims (1998). *Production of methyl bromide by terrestrial higher plants*. Geophys.Res.Lett., 25:3595–3598.

[Gan et al. 1995] Gan, J. Y., M. A. Anderson, M. V. Yates, W. F. Spencer und S. R. Yates (1995). *Sampling and Stability of Methyl Bromide On Activated Charcoal*. J.Agric.Food Chem., 43:1361–1367.

[Geller et al. 1997] Geller, L. S., J. W. Elkins, J. M. Lobert, A. D. Clarke, D. F. Hurst, J. H. Butler und R. C. Myers (1997). *Tropospheric SF6: Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time*. Geophys.Res.Lett., 24(6):675–678.

[Giese et al. 1999] Giese, B., F. Laturnus, F. C. Adams und C. Wiencke (1999). *Release of Volatile Iodinated C1-C4 Hydrocarbons by Marine Macroalgae from Various Climate Zones*. Env.Sci.Technol., 33:2432–2439.

[Golombek und Prinn 1986] Golombek, A. und R. G. Prinn (1986). *A global three-dimensional model of the circulation and chemistry of CFCl3, CF2Cl2, CH3CCl3, CCl4 and N2O*. J.Geophys.Res.Atm., 91(D3):3985–4001.

[Goodwin et al. 1997] Goodwin, K. D., W. J. North und M. E. Lidstrom (1997). *Production of bromoform and dibromomethane by Giant Kelp: Factors affecting release and comparison to anthropogenic bromine sources*. Limnol.Oceanogr., 42(8):1725–1734.

[Graedel 1979] Graedel, T. E. (1979). *The Kinetic Photochemistry of the Marine Troposphere*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 84(C1):273–286.

[Graedel und Allara 1976] Graedel, T. E. und D. L. Allara (1976). *Tropospheric Halocarbons: Estimates of Atmospheric Chemical Production*. Atmos.Env., 10:385–388.

[Graedel und Crutzen 1994] Graedel, T. E. und P. J. Crutzen (1994). *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum, Heidelberg.

[Graydon und Grob 1983] Graydon, J. W. und K. Grob (1983). *How efficient are capillary cold traps?*. J.Chrom., 254:265–269.

[Gribble 1992] Gribble, G. W. (1992). *Naturally Occurring Organohalogen Compounds - A Survey*. J.Nat.Prod., 55(10):1353–1395.

[Gribble 1994] Gribble, G. W. (1994). *The Natural Production of Chlorinated Compounds*. Env.Sci.Technol., 28(7):310A–319A.

[Gribble 1998] Gribble, G. W. (1998). *Naturally occurring organohalogen compounds*. Acc.Chem.Res., 31:141–152.

[Grimsrud und Miller 1978] Grimsrud, E. P. und D. A. Miller (1978). *Oxygen Doping of Carrier Gas in Measurement of Halogenated Methanes by Gas Chromatography With Electron Capture Detector*. Anal.Chem., 50:1141–1145.

[Grimsrud und Rasmussen 1975] Grimsrud, E. P. und R. A. Rasmussen (1975). *The analysis of chlorofluorocarbons in the troposphere by gas chromatography-mass spectrometry*. Atmos.Env., 9:1010–1013.

[Grimsrud und Stebbins 1978] Grimsrud, E. P. und R. G. Stebbins (1978). *Effect of oxygen on the response of a constant-current 63Ni electron-capture detector*. J.Chrom., 155:19–34.

[Grob und Zürcher 1976] Grob, K. und F. Zürcher (1976). *Stripping of Trace Organic Substrates from Water - Equipment and Procedure*. J.Chrom., 117:285–294.

[Groszko und Moore 1998] Groszko, W. und R. M. Moore (1998). *Ocean-atmosphere exchange of methyl bromide: NW Atlantic and Pacific Ocean studies*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D13):16737–16741.

[Gschwend und MacFarlane 1986] Gschwend, P. M. und J. K. MacFarlane (1986). *Organic Marine Geochemistry*, Kap. 18 Polybromomethanes - A Year-Round Study of Their Release to Seawater from Ascophyllum Nodosum and Fucus Vesiculosis, S. 314–322. ACS Symposium Series. American Chemical Society.

[Gschwend et al. 1985] Gschwend, P. M., J. K. MacFarlane und K. A. Newman (1985). *Volatile Halogenated Organic Compounds Released to Seawater from Temperate Marine Macroalgae*. Science, 227:1033–1035.

[Gschwend et al. 1980] Gschwend, P. M., O. C. Zafiriou und R. Gagosian (1980). *Volatile organic compounds in seawater from the Peru upwelling region*. Limnol.Oceanogr., 25:1044–1053.

[Gschwend et al. 1982] Gschwend, P. M., O. C. Zafiriou, R. F. C. Mantoura, R. P. Schwarzenbach und R. Gagosian (1982). *Volatile organic compounds at a coastal site: 1 Seasonal variations*. Env.Sci.Technol., 16:31–38.

[Gupta et al. 1998] Gupta, M. L., R. J. Cicerone, D. R. Blake, F. S. Rowland und I. S. A. Isaksen (1998). *Global atmospheric distributions and source strengths of light hydrocarbons and tetrachlororethene*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D21):28219–28235.

[Haiber et al. 1996] Haiber, G., G. Jacob, V. Niedan, G. Nkusi und H. F. Scholer (1996). *The occurrence of trichloroacetic acid (tcaa) - indications of a natural production*. Chemosphere, 33:839–849.

[Hall 1977] Hall, R. J. (1977). *Trace Substances in Environmental Health XI, Hrsg: Hemphill, D. D.*, Kap. The Presence and Biosynthesis of Carbon-Fluorine Compounds in Tropical Plants and Soils, S. 156–163. University of Missouri.

[Hall und Waugh 1998] Hall, T. M. und D. W. Waugh (1998). *Influence of nonlocal chemistry on tracer distributions: Inferring the mean age of air from SF6*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D11):13327–13336.

[Harnisch und Eisenhauer 1998] Harnisch, J. und A. Eisenhauer (1998). *Natural CF4 and SF6 on Earth*. Geophys.Res.Lett., 25(13):2401–2404.

[Harper et al. 1990] Harper, D. B., J. A. Buswell, J. T. Kennedy und J. T. G. Hamilton (1990). *Chloromethane, Methyl Donor in Veratryl Alcohol Biosynthesis in Phanerochaete chrysosporium and Other Lignin-Degrading Fungi*. Appl.Environ.Microbiol., 56:3450–3457.

[Harper und Hamilton 1988] Harper, D. B. und J. T. G. Hamilton (1988). *Biosynthesis of Chloromethane in Phellinus pomaceus*. J.Gen.Microbiol., 134:2831–2839.

[Harper et al. 1989] Harper, D. B., J. T. G. Hamilton, J. T. Kennedy und K. J. McNally (1989). *Chloromethane, a Novel Methyl Donor for Biosynthesis of Esters and Anisoles in Phellinus pomaceus*. Appl.Environ.Microbiol., 55(8):1981–1989.

[Harper und Kennedy 1986] Harper, D. B. und J. T. Kennedy (1986). *Effect of Growth Conditions on Halomethane Production by Phellinus Species: Biological and Environmental Implications*. J.Gen.Microbiol., 132:1231–1246.

[Harper et al. 1988] Harper, D. B., J. T. Kennedy und J. T. G. Hamilton (1988). *Chloromethane Biosynthesis in Poroid Fungi*. Phytochemistry, 27(10):3147–3153.

[Harper et al. 1996] Harper, D. B., W. C. McRoberts und J. T. Kennedy (1996). *Comparison of the Efficacies of Chloromethane, Methionine, and S-Adenosylmethionine as Methyl Precursors in the Biosynthesis of Veratryl Alcohol and Related Compounds in Phanerochaete Chrysosporium*. Appl.Environ.Microbiol., 62(9):3366–3370.

[Harper et al. 1992] Harper, D. J., I. M. Ridgeway und T. M. Leatherland (1992). *Concentrations of hexachlorobenzene, trichlorobenzenes and chloroform in the waters of the Forth estuary, Scotland*. Mar.Poll.Bull., 24:244–249.

[Haselmann et al. 1998] Haselmann, K. F., R. Ketola, F. Laturnus, F. R. Lauritsen und C. Gron (1998). *Release of Chloroform from Spruce Forest Soil*. Env.Sci.Poll.Res., 5(3):147.

[Haselmann et al. 2002] Haselmann, K. F., F. Laturnus, B. Svensmark und C. Gron (2002). *Formation of chloroform in spruce forest soil - results from laboratory incubation studies*. Chemosphere, 41(11):1769–1774.

[Hauff 1994] Hauff, K. (1994). *Analytik und Vorkommen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und Alkylnitrate in unbelasteten Wässern*. Dissertation, University of Ulm.

[Hecht et al. 1987] Hecht, B., T. Class und K. Ballschmiter (1987). *Chemistry of Organic Traces in Air X Variations of Volatile Halocarbons in Ambient Air in Southern Germany*. Fresenius J.Anal.Chem., 327:45–46.

[Heinzkill et al. 1998] Heinzkill, M., L. Bech, T. Halkier, P. Schneider und T. Anke (1998). *Characterization of laccases and peroxidases from wood-rotting fungi (Family Coprinaceae)*. Appl.Environ.Microbiol., 64(5):1601–1606.

[Heller-Grossman et al. 1999] Heller-Grossman, L., A. Idin, B. Limoni-Relis und M. Rebhun (1999). *Formation of Cyanogen Bromide and Other Volatile DBPs in the Disinfection of Bromide-Rich Lake Water*. Env.Sci.Technol., 33:932–937.

[Helmig und Vierling 1995] Helmig, D. und L. Vierling (1995). *Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases*. Anal.Chem., 67:4380–4386.

[Helz 1978] Helz, G. R. (1978). *International Symposium on the Analysis of Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment, Hrsg: Afghan, B. K. and Mackay, D.*, Kap. Anthropogenic C1 - and C2-Halocarbons: Potential Application As Coastal Water-Mass Tracers, S. 435–444. Plenum Press, New York.

[Helz und Hsu 1978] Helz, G. R. und R. Y. Hsu (1978). *Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters*. Limnol.Oceanogr., 23(5):858–869.

[Helz et al. 1978] Helz, G. R., R. Y. Hsu und R. M. Block (1978). *Ozone-Chlorine Dioxide Oxidation products of organic materials, Hrsg: Rice, R. G., Cotruvo, J. A., and Browning, M. E.*, Kap. Bromoform production by oxidative biocides in marine waters, S. 68–76. Ozone Press, International Ozone Institute, Cleveland.

[Hemrika et al. 1997] Hemrika, W., R. Renirie, H. L. Dekker, P. Barnett und R. Wever (1997). *From phosphatases to vanadium peroxidases: A similar architecture of the active site*. Proc.Nat.Acad.Sci., 94(6):2145–2149.

[Hess et al. 1996] Hess, P. G., N. Srimani und F. Flocke (1996). *Trajectories and Related Variations in the Chemical Composition of Air for the Mauna Loa Observatory During 1991 and 1992*. J.Geophys.Res.Atm., 101:14543–14568.

[Heumann et al. 1987] Heumann, K. G., M. Gall und H. Weiss (1987). *Geochemical Investigations to Explain Iodine-Overabundances in Antarctic Meteorites*. Geochim.Cosmochim.Acta, 51:2541–2547.

[Heumann et al. 1990] Heumann, K. G., J. Neubauer und W. Reifenhäuser (1990). *Iodine overabundances measured in the surface layers of an Antarctic stony and iron meteorite*. Geochim.Cosmochim.Acta, 54:2503–2506.

[Hoekstra 1999] Hoekstra, E. J. (1999). *TCA in the Atmosphere-Plant-Soil System: Natural versus Anthropogenic Sources*. Poster at ARS Bayreuth.

[Hoekstra et al. 2001] Hoekstra, E. J., J. H. Duyzer, E. W. B. de Leer und U. A. T. Brinkman (2001). *Chloroform - concentration gradients in soil air and atmospheric air, and emission fluxes from soil*. Atmos.Env., 35(1):61–70.

[Hoekstra et al. 1995] Hoekstra, E. J., P. Lassen, J. G. E. van Leeuwen, E. W. B. de Leer und L. Carlsen (1995). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Formation of Organic Compounds of Low Molecular Weight in the Chloroperoxidase-Mediated Reaction Between Chloride and Humic Material, S. 149–158. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Hoekstra et al. 1998a] Hoekstra, E. J., E. W. B. de Leer und U. A. T. Brinkman (1998a). *Natural Formation of Chloroform and Brominated Trihalomethanes in Soil*. Env.Sci.Technol., 32:3724–3729.

[Hoekstra et al. 1999a] Hoekstra, E. J., E. W. B. de Leer und U. A. T. Brinkman (1999a). *Mass Balance of Trichloroacetic Acid in the Soil Top Layer*. Chemosphere, 38(3):551–563.

[Hoekstra et al. 1999b] Hoekstra, E. J., E. W. B. de Leer, E. W. B. de Leer und U. A. T. Brinkman (1999b). *Natural Formation of Chlorinated Phenols, Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans in Soil of a Douglas Fir Forest*. Env.Sci.Technol., 33:2543–2549.

[Hoekstra et al. 1998b] Hoekstra, E. J., F. J. M. Verhagen, J. A. Field, E. W. B. de Leer und U. A. T. Brinkman (1998b). *Natural Production of Chloroform by Fungi*. Env.Sci.Technol.

[Hohaus et al. 1997] Hohaus, K., A. Altmann, W. Burd und I. Fischer (1997). *NADH-dependent halogenases are more likely to be involved in halometabolite biosynthesis than haloperoxidases*. Angew.Chem.Int.Ed., 36(18):2012–2013.

[Holmes und Ellis 1996] Holmes, K. J. und J. H. Ellis (1996). *Potential Environmental Impacts of Future Halocarbon Emissions*. Env.Sci.Technol., 30(8):348A–355A.

[Hu und Moore 1996] Hu, Z. Y. und R. M. Moore (1996). *Kinetics of Methyl Halide Production by Reaction of DMSP with Halide Ion*. Mar.Chem., 52(2):147–155.

[Hughes und Watson 1931] Hughes, E. D. und H. B. Watson (1931). J.Chem.Soc., S. 3318–3324.

[Hutchinson 1971] Hutchinson, S. A. (1971). *Biological Activity of Volatile Fungal Metabolites*. Trans.Brit.Mycol.Soc., 57:185–200.

[Isidorov et al. 1990] Isidorov, V. A., I. G. Zenkevich und B. V. Ioffe (1990). *Volatile Organic Compounds in Solfataric Gases*. J.Atmos.Chem., 10:329–340.

[Itoh und Shinya 1994] Itoh, N. und M. Shinya (1994). *Seasonal Evolution of Bromomethanes from Corallina algae (Corallinacaceae) and its effect on atmospheric ozone*. Mar.Chem., 45:95–103.

[Jacob et al. 2002] Jacob, D. J., B. D. Field, E. M. Jin, I. Bey, Q. W. Li, J. A. Logan und R. M. Yantosca (2002). *Atmospheric budget of acetone*. J.Geophys.Res.Atm., 107(D10).

[Jenkin und Cox 1985] Jenkin, M. E. und R. A. Cox (1985). *Phytochemical aspects of tropospheric iodine behaviour*. J.Atmos.Chem., 2:359–375.

[Jobson et al. 1994] Jobson, B. T., H. Niki, Y. Yokouchi, J. W. Bottenheim, F. Hopper und R. Leaitch (1994). *Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry*. J.Geophys.Res.Atm., 99:25355–25368.

[Jolley 1975] Jolley, R. L. (1975). *Water Chlorination - Environmental Impact and Health Effects*, Bd. 1. Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich.

[Jolley et al. 1977] Jolley, R. L., H. Gorchev und D. H. Hamilton (1977). *Water Chlorination - Environmental Impact and Health Effects*, Bd. 2. Ann Arbor Science, Ann Arbor Mich.

[Jones et al. 1999] Jones, A. E., R. Weller, A. Minikin, S. Wolff, W. T. Sturges, M. E. McIntyre, S. R. Leonard, O. Schrems und S. Bauguitte (1999). *Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere*. J.Geophys.Res.Atm., 104:21355–21366.

[Jordan et al. 1999] Jordan, A., J. Harnisch, R. Borchers, F. Le Guern und H. Shinohara (1999). *Volcanogenic Emission of Halogenated Hydrocarbons*. Poster at ARS Bayreuth.

[Kastler 1999] Kastler, J. (1999). *Analytik, Massenspektrometrie und Vorkommen multifunktioneller Alkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre*. Doktorarbeit, University of Ulm.

[Kastler und Ballschmiter 1998] Kastler, J. und K. Ballschmiter (1998). *Bifunctional alkyl nitrates - trace constituents of the atmosphere*. Fresenius J.Anal.Chem., 360(7-8):812–816.

[Kastler et al. 1997] Kastler, J., R. G. Fischer und K. Ballschmiter (1997). *Organonitrate als atmosphärische Spurenstoffe*. Nachr.Chem.Tech.Lab., 45(10):979–984.

[Kastler et al. 2000] Kastler, J., W. M. Jarman und K. Ballschmiter (2000). *Multifunctional organic nitrates as constituents in European and US urban photosmog*. Fresenius J.Anal.Chem., 368:244–249.

[Kaye et al. 1994] Kaye, J., S. A. Penkett und F. Ormond (1994). *Report on Concentrations, Lifetimes, and Trends CFCs, halons, and related species*. Technischer Bericht 1339, NASA Office of Mission to Planet Earth, Science Div.

[Keene et al. 1996] Keene, W. C., D. J. Jacob und S. Fan (1996). *A potential sink for dimethylsulfide and hydrocarbons in the marine boundary layer*. Atmos.Env., 30:i–iii.

[Keene et al. 1999] Keene, W. C., M. A. K. Khalil, D. J. Erickson III, A. McCulloch, T. E. Graedel, J. M. Lobert, M. L. Aucott, S. L. Gong, D. B. Harper, G. Kleiman, P. M. Midgley, R. M. Moore, C. Seuzaret, W. T. Sturges, C. M. Benkovitz, L. A. Barrie und Y. F. Li (1999). *Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive Chlorine Emissions Inventory*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8429–8440.

[Keppler et al. 2003] Keppler, F., R. Borchers, P. Elsner, I. Fahimi, J. Pracht und H. F. Schöler (2003). *Formation of volatile iodinated alakanes in soil: results from laboratory studies*. Chemosphere, 52(2):477–483.

[Keppler et al. 2002] Keppler, F., R. Borchers, J. Pracht, S. Rheinberger und H. F. Schöler (2002). *Natural Formation of Vinyl Chloride in the Terrestrial Environment*. Env.Sci.Technol., 36(11):2479–2483.

[Keppler et al. 2000] Keppler, F., R. Eiden, V. Niedan, J. Pracht und H. F. Schöler (2000). *Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter*. Nature, 403:298–301.

[Kerr und Stocker 1986] Kerr, J. A. und D. W. Stocker (1986). *Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with alkyl nitrates and with some oxygen-containing organic compounds studied under simulated atmospheric conditions*. J.Atmos.Chem., 4:253–262.

[Kerwin et al. 1996] Kerwin, R. A., P. M. Crill, R. W. Talbot, M. E. Hines, J. H. Shorter, C. R. Kolb und R. C. Harriss (1996). *Determination of Atmospheric Methyl Bromide by Cryotrapping Gas Chromatography and Application to Soil Kinetic Studies Using a Dynamic Dilution System*. Anal.Chem., 68:899–903.

[Khalil et al. 1999] Khalil, M. A. K., R. M. Moore, D. B. Harper, J. M. Lobert, D. J. Erickson III, V. Koropalov, W. T. Sturges und W. C. Keene (1999). *Natural emissions of chlorine-containing gases: Reactive Chlorine Emissions Inventory*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8333–8346.

[Khalil und Rasmussen 1984a] Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen (1984a). *Methylchloroform: Global Distribution, Seasonal Cycles, and Anthropogenic Chlorine*. Chemosphere, 13(7):789–800.

[Khalil und Rasmussen 1984b] Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen (1984b). *Statistical analysis of trace gases in Arctic haze*. Geophys.Res.Lett., 11(5):437–440.

[Khalil und Rasmussen 1998a] Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen (1998a). *Atmospheric Chloroform*. Atmos.Env., 33:1151–1158.

[Khalil und Rasmussen 1998b] Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen (1998b). *Ocean-air exchange of atmospheric trace gases*. Technischer Bericht Rep. 01-1097, Portland State University.

[Khalil et al. 1993] Khalil, M. A. K., R. A. Rasmussen und R. Gunawardena (1993). *Atmospheric Methyl Bromide: Trends and Global Mass Balance*. J.Geophys.Res.Atm., 98(D2):2887–2896.

[Khalil et al. 1983] Khalil, M. A. K., R. A. Rasmussen und S. D. Hoyt (1983). *Atmospheric Chloroform: Ocean-Air-Exchange and Global Mass Balance*. Tellus B, 35:266–274.

[Kieber und Blough 1990] Kieber, D. J. und N. V. Blough (1990). *Determination of carbon-centered radicals in aqueos solution by liquid chromatography with fluorescence detection*. Anal.Chem., 62(2275):2283.

[Kim und Andreae 1992] Kim, K. H. und M. O. Andreae (1992). *Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environments*. Mar.Chem., 40:179–197.

[Kindler et al. 1995] Kindler, T. P., W. L. Chameides, P. H. Wine, D. M. Cunnold, F. N. Alyea und J. A. Franklin (1995). *The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl4, C2Cl4, C2HCl3, CH3CCl3 and CHCl3*. J.Geophys.Res.Atm., 100(D1):1235–1251.

[Kirschmer 1983] Kirschmer, P. (1983). *Bestimmung der Halogenkohlenwasserstoffe C1-C6 in unbelasteter Troposphäre mittels adsorptiver Anreicherung und thermischer Desorption*. Dissertation, University of Ulm.

[Kirschmer und Ballschmiter 1983] Kirschmer, P. und K. Ballschmiter (1983). *Baseline Studies of the Global Pollution VIII: The Complex Pattern of C1-C4 Organohalogens in Continental and Marine Background Air*. Int.J.Env.Anal.Chem., 14:275–284.

[Kirschmer et al. 1983] Kirschmer, P., U. Reuter und K. Ballschmiter (1983). *Die Belastung der unteren Troposphäre mit C1 - C6 Organohalogenen*. Chemosphere, 12(2):225–230.

[Klick 1992] Klick, S. (1992). *Seasonal variations of biogenic and anthropogenic halocarbons in sea water from a coastal site*. Limnol.Oceanogr., 37(7):1579–1585.

[Klick 1993] Klick, S. (1993). *The release of volatile halocarbons to seawater by untreated and heavy metal exposed samples of the brown seaweed Fucus Vesiculosus*. Mar.Chem., 42:211–221.

[Klick und Abrahamsson 1992] Klick, S. und K. Abrahamsson (1992). *Biogenic Volatile Iodated Hydrocarbons in the Ocean*. J.Geophys.Res.Oc., 97(C8):12683–12687.

[Koppmann et al. 1993] Koppmann, R., F. J. Johnen, C. Plass-Dülmer und J. Rudolph (1993). *The distribution of methyl chloride, dichloromethane, trichloroethene, and tetrachloroethene over the north and south Atlantic*. J.Geophys.Res.Atm., 98(D11):20517–20526.

[Krasner 1989] Krasner (1989). *The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water*. J.AWWA, 8:41–53.

[Kristiansen et al. 1994] Kristiansen, N. K., M. Froshaug, K. T. Aune und G. Becher (1994). *Identification of halogenated compounds in chlorinated seawater and drinking water produced offshore using n-pentane extraction and open-loop stripping technique*. Env.Sci.Technol., 28:1669–1673.

[Kristiansen et al. 1992] Kristiansen, N. K., E. Lundanes, M. Froshaug und H. Utkilen (1992). *Determination and identification of volatile organic compounds in drinking water produced offshore*. Chemosphere, 25:1631–1642.

[Krysell 1991] Krysell, M. (1991). *Bromoform in the Nansen Basin in the Arctic Ocean*. Mar.Chem., 33:187–197.

[Krysell 1992] Krysell, M. (1992). *Carbon tetrachloride and methyl chloroform as tracers of deep water formation in the Weddell Sea, Antarctica*. Mar.Chem., 39:297–310.

[Krysell und Nightingale 1994] Krysell, M. und P. D. Nightingale (1994). *Low molecular weight halocarbons in the Humber and Rhine estuaries determined using a new purge and trap gas chromatographic method*. Cont.Shelf Res., 14:1311–1329.

[Krysell und Wallace 1988] Krysell, M. und D. W. R. Wallace (1988). *Arctic Ocean Ventilation Studied with a Suite of Anthropogenic Halocarbon Tracers*. Science, 242:746–749.

[Langer et al. 1996] Langer, S., B. T. McGovney, B. L. Finlayson-Pitts und R. M. Moore (1996). *The Dimethyl Sulfide Reaction With Atomic Chlorine and Its Implications For the Budget of Methyl Chloride*. Geophys.Res.Lett., 23(13):1661–1664.

[Laniewski et al. 1998] Laniewski, K., H. Borén und A. Grimvall (1998). *Identification of volatile extractable chloroorganics in rain and snow*. Env.Sci.Technol., 32:3935–3940.

[Laturnus 1995] Laturnus, F. (1995). *Release of Volatile Halogenated Organic Compounds by Unialgal Cultures of Polar Macroalgae*. Chemosphere, 31(6):3387–3395.

[Laturnus 1996] Laturnus, F. (1996). *Volatile halocarbons released from Arctic macroalgae*. Mar.Chem., 55(3-4):359–366.

[Laturnus 1997] Laturnus, F. (1997). *Methylbromid - Bedrohung für die Ozonschicht?*. Nachr.Chem.Tech.Lab., 45(4):383.

[Laturnus 2001] Laturnus, F. (2001). *Natural Sources of Chloroform*. Report at Natural Organohalogens, 2nd International Conference, Heidelberg 2001.

[Laturnus et al. 1997] Laturnus, F., F. C. Adams, I. Gomez und G. Mehrtens (1997). *Halogenating activities detected in Antarctic macroalgae*. Polar Biol., 17(3):281–284.

[Laturnus et al. 1998a] Laturnus, F., F. C. Adams und C. Wiencke (1998a). *Methyl halides from Antarctic macroalgae*. Geophys.Res.Lett., 25(6):773–776.

[Laturnus et al. 1998b] Laturnus, F., C. Wiencke und F. C. Adams (1998b). *Influence of light conditions on the release of volatile halocarbons by Antarctic macroalgae*. Mar.Env.Res., 45(3):285–294.

[Laturnus et al. 1996] Laturnus, F., C. Wiencke und H. Klöser (1996). *Antarctic Macroalgae - Sources of Volatile Halogenated Organic Compounds*. Mar.Env.Res., 41:169–181.

[LeeTaylor et al. 1998] LeeTaylor, J. M., S. C. Doney, G. P. Brasseur und J. F. Muller (1998). *A global three-dimensional atmosphere-ocean model of methyl bromide distributions*. J.Geophys.Res.Atm., 103:16039–16057.

[Li et al. 1994] Li, S. M., Y. Yokouchi, L. A. Barrie, K. Muthuramu, P. B. Shepson, J. W. Bottenheim, W. T. Sturges und S. Landsberger (1994). *Organic and inorganic bromine compounds and their composition in the arctic troposphere during polar sunrise*. J.Geophys.Res.Atm., 99:25415–25428.

[Liss 1988] Liss, P. S. (1988). *Tracers of air-sea exchange*. Phil.Trans.Chem.Soc.A, 325:93–103.

[Liss und Merlivat 1986] Liss, P. S. und L. Merlivat (1986). *The role of air-sea gas exchange in geochemical cycling, Hrsg: Buat-Ménard, P.*, Kap. Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, S. 113–127. D. Reidel, Dordrecht.

[Liss und Slater 1974] Liss, P. S. und P. G. Slater (1974). *Flux of gases across the air-sea interface*. Nature, 247:181–184.

[Lobert et al. 1995] Lobert, J. M., J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers und J. W. Elkins (1995). *A Net Sink For Atmospheric CH3Br in the East Pacific Ocean*. Science, 267:1002–1005.

[Lobert et al. 1999] Lobert, J. M., W. C. Keene, J. A. Logan und R. Yevich (1999). *Global chlorine emissions from biomass burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8373–8389.

[Lobert et al. 1997] Lobert, J. M., S. A. YvonLewis, J. H. Butler, S. A. Montzka und R. C. Myers (1997). *Undersaturation of CH3Br in the Southern Ocean*. Geophys.Res.Lett., 24(2):171–172.

[Loftfield 1951] Loftfield, R. B. (1951). *The Alkaline Rearrangement of alpha-Haloketones II The Mechanism of the Faworskii Reaction*. J.Am.Chem.Soc., 73:4707–4714.

[Logan 1983] Logan, J. A. (1983). *Nitrogen Oxides in the Troposphere: Global and Regional Budgets*. J.Geophys.Res.Atm., 88:10785–10807.

[Logan et al. 1981] Logan, J. A., M. Prather, S. C. Wofsy und M. B. McElroy (1981). *Tropospheric Chemistry: a Global Perspective*. J.Geophys.Res.Atm., 86:7210–7254.

[Lovelock 1972] Lovelock, J. E. (1972). *Atmospheric Turbidity and CCl3F Concentrations in Rural Southern England and Southern Ireland*. Atmos.Env., 6:917–925.

[Lovelock 1974] Lovelock, J. E. (1974). *Atmospheric Halocarbons and Stratospheric Ozone*. Nature, 252:292–294.

[Lovelock 1975] Lovelock, J. E. (1975). *Natural Halocarbons in the Air and in the Sea*. Nature, 256:193–194.

[Lovelock et al. 1973] Lovelock, J. E., R. J. Maggs und R. J. Wade (1973). *Halogenated Hydrocarbons In and Over the Atlantic*. Nature, 241:194–196.

[Luxenhofer 1994] Luxenhofer, O. (1994). *Chemie, Analytik und atmosphärisches Vorkommen der C3-C26-Alkylnitrate*. Dissertation, University of Ulm.

[MacDonald und Wunsch 1998] MacDonald, A. M. und C. Wunsch (1998). *Water in Motion*. Science Spectra, 11:36–41.

[Mackay und Paterson 1991] Mackay, D. und S. Paterson (1991). *Evaluating the fate of organic chemicals: A level III fugacity model*. Env.Sci.Technol., 25(3):427–436.

[Madronich und Calvert 1990] Madronich, S. und J. Calvert (1990). *Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere*. J.Geophys.Res.Atm., 95:5697–5716.

[Manley 1994] Manley, S. L. (1994). *The possible involvement of methylcobalamin in the production of methyl iodide*. Mar.Chem., S. 361–369.

[Manley und de la Cuesta 1997] Manley, S. L. und J. L. de la Cuesta (1997). *Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures*. Limnol.Oceanogr., 42:142–147.

[Manley und Dastoor 1987] Manley, S. L. und M. S. Dastoor (1987). *Methyl Halide Production from the Giant Kelp,Macrocystis, and Estimates of Global CH3X-Production by Kelp*. Limnol.Oceanogr., 32(3):709–715.

[Manley und Dastoor 1988] Manley, S. L. und M. S. Dastoor (1988). *Methyl Iodide Production by Kelp and Associated Microbes*. Mar.Biol., 98:477–482.

[Manley et al. 1992] Manley, S. L., K. Goodwin und W. J. North (1992). *Laboratory Production of Bromoform, Methylene Bromide, and Methyl Iodide by Macroalgae and Distribution in Nearshore Southern California Waters*. Limnol.Oceanogr., 37(8):1652–1659.

[Mano und Andreae 1994] Mano, S. und M. O. Andreae (1994). *Emission of Methyl Bromide From Biomass Burning*. Science, 263:1255–1256.

[Marais 1944] Marais, J. S. C. (1944). *Monofluoroacetic Acid, the Toxic Principle of "Gifblaar" Dichapetalum cymosum [Hook] Engl*. Und.J.Vet.Sci.Animal Ind., 20(1):67–73.

[Marshall et al. 2000] Marshall, R. A., J. T. G. Hamilton, M. J. Dring und D. B. Harper (2000). *The red alga Asparagopsis taxiformis / Falkenbergia hildenbrandii - a possible source of trichlorethylene and perchlorethylene?*. Limnol.Oceanogr., 45(2):516–519.

[Marshall et al. 1999] Marshall, R. A., D. B. Harper, W. C. McRoberts und M. J. Dring (1999). *Volatile Bromocarbons produced by Falkenbergia stages of Asparagopsis spp (Rhodophyta)*. Limnol.Oceanogr., 44(5):1348–1352.

[Martens 1973] Martens, C. S. (1973). *Ion ratio variations with particle size in Puerto Rican aerosols*. J.Geophys.Res., 78:8867–8871.

[Martos und Pawliszyn 1997] Martos, P. A. und J. Pawliszyn (1997). *Calibration of solid pase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating*. Anal.Chem., 69:206–215.

[Matisová und Skrabáková 1995] Matisová, E. und S. Skrabáková (1995). *Carbon Sorbents and Their Utilization for the Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental Samples*. J.Chrom., A 707:145–179.

[Matisova et al. 1998] Matisova, E., J. Sedlakova, M. Slezackova und T. Welsch (1998). *Solid-phase microextraction of volatile polar compounds in water*. J.HRC & CC, 22(2):109–115.

[McCaffrey et al. 1994] McCaffrey, C. A., J. MacLachlan und B. I. Brookes (1994). *Adsorbent Tube Evaluation for the Preconcentration of Volatile Organic Compounds in Air for Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Analyst, 119:897–902.

[McConnell und Fenical 1977a] McConnell, O. J. und W. Fenical (1977a). *Halogen Chemistry of the Red Alga Asparagopsis*. Phytochemistry, 16:367–374.

[McConnell und Fenical 1977b] McConnell, O. J. und W. Fenical (1977b). *Halogenated Metabolites - Including Favorsky Rearrangement Products - from the Red Seaweed Bonnemaisonia Nootkana*. Tetrahedron Letters, 48:4159–4162.

[McConnell und Fenical 1977c] McConnell, O. J. und W. Fenical (1977c). *Polyhalogenated 1-Octene-3-ones, Antibacterial Metabolites from the Red Seaweed Bonnemaisonia Asparagoides*. Tetrahedron Letters, 22:1851–1854.

[McConnell und Fenical 1979] McConnell, O. J. und W. Fenical (1979). *Marine Algae in Pharmaceutical Science, Hrsg: Hoppe, A. H., Levring, T., and Tanaka, Y.*, Kap. Antimicrobial agents from marine red algae of the family Bonnemaisoniaceae, S. 403–427. Walter de Gruyter, Berlin.

[McConnell und Fenical 1980] McConnell, O. J. und W. Fenical (1980). *Halogen Chemistry of the Red Alga Bonnemaisonia*. Phytochemistry, 19:233–247.

[McCulloch 1992] McCulloch, A. (1992). *Global production and emissions of bromochlorodifluoromethane and bromotrifluoromethane (halons 1211 and 1301)*. Atmos.Env., 26A(7):1325–1329.

[McCulloch et al. 1999] McCulloch, A., M. L. Aucott, T. E. Graedel, G. Kleiman, P. M. Midgley und Y. F. Li (1999). *Industrial emissions of trichlororethene, tetrachlorethene, and dichloromethane: Reactive Chlorine Emissions Inventory*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8417–8427.

[McCulloch und Midgley 1996] McCulloch, A. und P. M. Midgley (1996). *The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachlororethene, and dichloromethane over the period 1988-1992*. Atmos.Env., 30:601–608.

[McElroy et al. 1999] McElroy, C. T., C. A. McLinden und J. C. McConnell (1999). *Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise*. Nature, 397:338–340.

[McNally et al. 1990] McNally, K. J., J. T. G. Hamilton und D. B. Harper (1990). *The Methylation of Benzoic and Normal-Butyric Acids by Chloromethane in Phellinus-Pomaceus*. J.Gen.Microbiol., 136:1509–1515.

[McNally und Harper 1991] McNally, K. J. und D. B. Harper (1991). *Methylation of Phenol by Chloromethane in the Fungus Phellinus-Pomaceus*. J.Gen.Microbiol., 137:1029–1032.

[Mead und Segal 1972] Mead, R. J. und W. Segal (1972). *Fluoracetic Acid Biosynthesis: a Proposed Mechanism*. Aus.J.Biol.Sci., 25:327–333.

[Mehrtens 1994] Mehrtens, G. (1994). *Haloperoxidase activities in Arctic macroalgae*. Polar Biol., 14:351–354.

[Mehrtens und Laturnus 1997] Mehrtens, G. und F. Laturnus (1997). *Localization and Temperature Dependence of Haloperoxidase Activity Detected in the Arctic Brown Macroalga Laminaria saccharina*. Pol.Res., 16(1):19–25.

[Midgley 1989] Midgley, P. M. (1989). *The Production and Release to the Atmosphere of 1,1,1-Trichloroethane (Methyl Chloroform)*. Atmos.Env., 23(12):2663–2665.

[Midgley und McCulloch 1995] Midgley, P. M. und A. McCulloch (1995). *The Production and Global Distribution of Emissions to the Atmosphere of 1,1,1-Trichloroethane (methyl chloroform)*. Atmos.Env., 29:1601–1608.

[Miller et al. 1998] Miller, B. R., J. Huang, R. F. Weiss, R. G. Prinn und P. J. Fraser (1998). *Atmospheric trend and lifetime of chlorodifluoromethane (HCFC- 22) and the global tropospheric OH concentration*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D11):13237–13248.

[Minero et al. 1997] Minero, C., V. Maurino, P. Calza und E. Pelizzetti (1997). *Photocatalytic Formation of Tetrachloromethane from Chloroform and Chloride Ions*. New Journal of Chemistry, 21(6-7):841–842.

[Miyake und Tsunogai 1963] Miyake, Y. und S. Tsunogai (1963). *Evaporation of Iodine from the Ocean*. J.Geophys.Res., 68:3989–3994.

[Molina und Rowland 1974] Molina, M. J. und F. S. Rowland (1974). *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone*. Nature, 249:810–812.

[Montzka et al. 1996] Montzka, S. A., Butler, Myers, Thompson, Swanson, Clarke, Lock und Elkins (1996). *Decline in the Tropospheric Abundance of Halogen From Halocarbons: Implications for Stratospheric Ozone Depletion*. Science, 272:1318–1322.

[Moore 1977] Moore, R. E. (1977). *Volatile Compounds from Marine Algae*. Acc.Chem.Res., 10:40–47.

[Moore 1978] Moore, R. E. (1978). *Marine Natural Products Chemical and Biological Perspectives, Hrsg: Scheuer, P. J.*, Kap. 2.2 Halogenated Compounds from the Bonnemaisoniaceae, S. 59–73. Academic Press, New York.

[Moore 2001] Moore, R. M. (2001). *Trichloroethylene and Perchlororethylene in Atlantic waters*. J.Geophys.Res.Oc., 106:27135.

[Moore 2002] Moore, R. M. (2002). *Origins of CH2Cl2, C2HCl3 & C2Cl4 in the ocean*. Report at Natural Organohalogens, 2nd International Conference, Heidelberg 2001.

[Moore et al. 1995a] Moore, R. M., C. E. Geen und V. K. Tait (1995a). *Determination of Henry's Law Constants For a Suite of Naturally Occurring Halogenated Methanes in Seawater*. Chemosphere, 30(6):1183–1191.

[Moore und Groszko 1999] Moore, R. M. und W. Groszko (1999). *Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere*. J.Geophys.Res., 104:11163–11171.

[Moore et al. 1996a] Moore, R. M., W. Groszko und S. J. Niven (1996a). *Ocean-Atmosphere Exchange of Methyl Chloride: Results from NW Atlantic and Pacific Ocean studies*. J.Geophys.Res.Oc., 101(C 12):28529–28538.

[Moore und Tokarczyk 1992] Moore, R. M. und R. Tokarczyk (1992). *Chloroiodomethane in North Atlantic Waters: a Potentially Significant Source of Atmospheric Iodine*. Geophys.Res.Lett., 19:1779–1782.

[Moore und Tokarczyk 1993] Moore, R. M. und R. Tokarczyk (1993). *Volatile Biogenic Halocarbons in the Northwest Atlantic*. Glob.Biogeochem.Cyc., 7(1):195–210.

[Moore et al. 1995b] Moore, R. M., R. Tokarczyk, V. K. Tait, M. Poulin und C. E. Geen (1995b). *Naturally-Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Marine Phytoplankton as a Natural Source of Volatile Organohalogens, S. 283–294. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

[Moore und Webb 1996] Moore, R. M. und M. Webb (1996). *The Relationship Between Methyl Bromide and Chlorophyll Alpha in High Latitude Ocean Waters*. Geophys.Res.Lett., 23(21):2951–2954.

[Moore et al. 1996b] Moore, R. M., M. Webb und R. Tokarczyk (1996b). *Bromoperoxidase and Iodoperoxidase Enzymes and Production of Halogenated Methanes in Marine Diatom Cultures*. J.Geophys.Res.Oc., 101(C9):20899–20908.

[Moore und Zafiriou 1994] Moore, R. M. und O. C. Zafiriou (1994). *Photochemical production of methyl iodide in seawater*. J.Geophys.Res.Atm., 99(D8):16415–16420.

[Moyers und Duce 1972] Moyers, J. L. und R. A. Duce (1972). *Gaseous and particulate bromine in the marine atmosphere*. J.Geophys.Res., 77:5330–5338.

[Mtolera et al. 1996] Mtolera, M. S. P., J. Collén, M. Pedersén, A. Ekdahl, K. Abrahamsson und A. K. Semesi (1996). *Stress-Induced Production of Volatile Halogenated Organic Compounds in Eucheuma Denticulatum (Rhodophyta) Caused By Elevated pH and High Light Intensities*. Eu.J.Phyc., 31:89–95.

[Muramatsu und Yoshida 1995] Muramatsu, U. und S. Yoshida (1995). *Volatilization of methyl iodide from the soil-plant system*. Atmos.Env., 29:21–25.

[Murphy et al. 2001] Murphy, C. D., D. O'Hagan und C. Schaffrath (2001). *Identification of a PLP-dependent threonine transaldolase: a novel enzyme involved in 4-fluorothreonine biosynthesis in Streptomyces cattleya*. Angew.Chem.Int.Ed., 40:4479–4481.

[Murphy et al. 2003] Murphy, C. D., C. Schaffrath und D. O'Hagan (2003). *Fluorinated natural products: the biosynthesis of fluoroacetate and 4-fluorothreonine in Streptomyces cattleya*. Chemosphere, 52(2):455–462.

[Muthuramu et al. 1993] Muthuramu, K., P. B. Shepson und J. M. O'Brien (1993). *Preparation, analysis and atmospheric production of multifunctional organic nitrates*. Env.Sci.Technol., 27:1117–1124.

[Naumann 1993] Naumann, K. (1993). *Chlorchemie der Natur*. CiuZ, 27(1):33–41.

[Neidleman und Geigert 1986] Neidleman, S. L. und J. Geigert (1986). *Biohalogenation - Principles, Basic Roles and Application*. Ellis Horwood Series in Organic Chemistry, Market House, England.

[Nemecek-Marshall 1995] Nemecek-Marshall, M. (1995). *Marine Vibrio species produce the volatile organic compound acetone*. Appl.Environ.Microbiol., 61:44–47.

[Nielsen et al. 1991] Nielsen, O. J., H. Sidebottom, M. Donlon und J. Treacy (1991). *An absolute and relative-rate study of the gas-phase reaction of OH radicals and Cl atoms with n-alkyl nitrates*. Chem.Phys.Lett., 178:163–170.

[Nightingale et al. 2000] Nightingale, P. D., P. S. Liss und P. Schlosser (2000). *Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom*. Geophys.Res.Lett., 27(14):2117.

[Nightingale et al. 1995] Nightingale, P. D., G. Malin und P. S. Liss (1995). *Production of chloroform and other low molecular weight halocarbons by some species of macroalgae*. Limnol.Oceanogr., 40(4):680–689.

[Nordmeyer et al. 1997] Nordmeyer, T., W. Wang, M. L. Ragains, C. W. Spicer, R. A. Plastridge und B. L. Finlayson-Pitts (1997). *Unique products of the reaction of isoprene with atomic chlorine: Potential markers of chlorine atom chemistry*. Geophys.Res.Lett., 24:1615–1618.

[O'Brien et al. 1995] O'Brien, J. M., P. B. Shepson, K. Muthuramu, C. Hao, H. Niki und D. R. Hastie (1995). *Measurements of alkyl and multifunctional organic nitrates at a rural site in Ontario*. J.Geophys.Res.Atm., 100:22795–22804.

[O'Brien et al. 1997] O'Brien, J. M., P. B. Shepson, Q. Wu, T. Biesenthal, J. W. Bottenheim, H. A. Wiebe, K. G. Anlauf und P. Brickell (1997). *Production and distribution of organic nitrates and their relationsship to carbonyl compounds in an urban environment*. Atmos.Env., 31(2059).

[O'Hagan und Harper 1999] O'Hagan, D. und D. B. Harper (1999). *Fluorine-containing natural products*. Journal of Fluorine Chemistry, 100:127–133.

[O'Hagan et al. 1999] O'Hagan, D., R. J. Robins, M. Wilson und C. W. Wong (1999). *Fluorinated tropane alkaloids generated by directed biosynthesis in transformed root cultures of Datura stramonium*. J.Chem.Soc.Perkin Trans.2, 1(15):2117–2120.

[O'Hagan et al. 2002] O'Hagan, D., C. Schaffrath, S. L. Cobb, J. T. G. Hamilton und C. Murphy (2002). *Biosynthesis of an organofluorine molecule – A fluorinase*

enzyme has been discovered that catalyses carbon-fluorine bond formation. Nature, 416(6878):279.

[Oliver 1983] Oliver, B. G. (1983). *Dihaloacetonitriles in Drinking Water: Algae and Fulvic Acid as Precursors*. Env.Sci.Technol., 17:80–83.

[Oram und Penkett 1994] Oram, D. E. und S. A. Penkett (1994). *Observations in eastern England of elevated methyl iodide concentrations in air of Atlantic origin*. Atmos.Env., 28:1159–1174.

[Orlando et al. 1992] Orlando, J. J., G. S. Tyndall und J. G. Calvert (1992). *Thermal decomposition pathways for peroxiacetyl nitrate (PAN): Implications for atmospheric methyl nitrate levels*. Atmos.Env., A26:3111–3118.

[Patra et al. 1997] Patra, P. K., S. Lal, B. H. Subbaraya, C. H. Jackman und P. Rajaratnam (1997). *Observed vertical profile of sulphur hexafluoride (SF6) and its atmospheric applications*. J.Geophys.Res.Atm., 102(D7):8855–8859.

[Pedersén et al. 1996] Pedersén, M., J. Collén, K. Abrahamsson und A. Ekdahl (1996). *Production of Halocarbons From Seaweeds: An Oxidative Stress Reaction?*. Scientia Marina, 60(1):257–263.

[Penkett et al. 1979] Penkett, S. A., K. A. Brice, R. G. Derwent und A. E. J. Eggleton (1979). *Measurement of CCl3F and CCl4 at Harwell over the Period January 1975 - November 1977*. Atmos.Env., 13:1011–1019.

[Penkett et al. 1985] Penkett, S. A., B. M. R. Jones, M. J. Rycroft und D. A. Simmons (1985). *An interhemispheric comparison of the concentrations of bromine compounds in the atmosphere*. Nature, 318:550–553.

[Platt und Janssen 1995] Platt, U. und C. Janssen (1995). *Observations on the role of the free radicals NO3, ClO, BrO and IO in the troposphere*. Faraday Discuss., 101:175–198.

[Prather 1985] Prather, M. (1985). *Continental Sources of Halocarbons and Nitrous Oxide*. Nature, 317:221–225.

[Prather und Watson 1990] Prather, M. und Watson (1990). *Stratospheric Ozone Depletion an Future Levels of Atmospheric Chlorine and Bromine*. Nature, 344:729–734.

[Premazzi et al. 1997] Premazzi, G., C. Cardoso, O. Conio, F. Palumbo, G. Ziglio, A. Borgioli, O. Griffini und L. Meucci (1997). *Exposure to the European Population to Trihalomethanes (THMs) in Drinking Water - Volume 2*. Environment and Quality of Life Series. Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg.

[Prinn et al. 1987] Prinn, R. G., D. M. Cunnold, R. A. Rasmussen, P. G. Simmonds, F. N. Alyea, A. J. Crawford, P. Fraser und R. Rosen (1987). *Atmospheric Trends in Methylchloroform and the Global Average for the Hydroxyl Radical*. Science, 238:945–950.

[Prinn et al. 1983] Prinn, R. G., R. A. Rasmussen, P. G. Simmonds, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, B. C. Lane, C. A. Cardelino und A. J. Crawford (1983). *The atmospheric Lifetime Experiment 5: results for CH3CCl3 based on three years of data*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 88(C13):8415–8426.

[Prinn et al. 1995] Prinn, R. G., R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. B. Fraser, D. E. Hartley und P. G. Simmonds (1995). *Atmospheric Trends and Lifetime of Trichloroethane and Global Hydroxyl Radical Concentrations*. Science, 269:187–192.

[Pszenny 1993] Pszenny, A. A. P. (1993). *Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air*. Geophys.Res.Lett., 20:699–702.

[Quack 1994] Quack, B. (1994). *Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der marinen Atmosphäre: Bestand, Herklunft und Massenbilanzen über Nord- und Ostsee*. Dissertation, Insitute of Marine Sciences, University of Kiel.

[Quack und Suess 1999] Quack, B. und E. Suess (1999). *Volatile halogenated hydrocarbons over the western Pacific between 43° and 4° N*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D1):1663–1678.

[Quack und Wallace 2003] Quack, B. und D. W. R. Wallace (2003). *Bromoform in the tropical Atlantic*. Geophysical Research Abstracts, 5:09950.

[Rahn et al. 1976] Rahn, K. A., R. D. Borys und R. A. Duce (1976). *Tropospheric halogen gases: Inorganic and organic components*. Science, 192:549–550.

[Ramacher et al. 1999] Ramacher, B., J. Rudolph und R. Koppmann (1999). *Hydrocarbon measurements during tropospheric ozone depletion events: Evidence for halogen atom chemistry*. J.Geophys.Res.Atm., 104(C3):3633–3653.

[Rappe 1965] Rappe, C. (1965). *Favorsky Rearrangements X The Structure and Configuration of the Products*. Ark.Kem., 24:315–320.

[Rasmussen und Khalil 1982] Rasmussen, R. A. und M. A. K. Khalil (1982). *Latitudinal Distributions of Trace Gases In and Above the Boundary Layer*. Chemosphere, 11(3):227–235.

[Rasmussen und Khalil 1984] Rasmussen, R. A. und M. A. K. Khalil (1984). *Gaseous Bromine in the Arctic and Arctic Haze*. Geophys.Res.Lett., 11(5):433–436.

[Rasmussen et al. 1981] Rasmussen, R. A., M. A. K. Khalil und R. Dalluge (1981). *Atmospheric trace gases in Antarctica*. Science, 211:285–287.

[Rasmussen et al. 1982] Rasmussen, R. A., M. A. K. Khalil, R. Guanawardena und S. D. Hoyt (1982). *Atmospheric methyl iodide*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 87(C4):3086–3090.

[Rasmussen et al. 1980] Rasmussen, R. A., L. E. Rasmussen, M. A. K. Khalil und R. W. Dalluge (1980). *Concentration Distribution of Methyl Chloride in the Atmosphere*. J.Geophys.Res.Oc.Atm., 85(C12):7350–7356.

[Ravishankara et al. 1981] Ravishankara, A. R., F. L. Eisele, N. M. Kreutter und P. H. Wine (1981). *Kinetics of the reaction of CH3O2 with NO*. J.Chem.Phys., 74(2267):2274.

[Ravishankara et al. 1993] Ravishankara, A. R., S. Solomon und A. A. Turnipseed (1993). *Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species*. Science, 259:194–199.

[Redeker et al. 2000] Redeker, K. R., N. Y. Wang, J. Low, A. McMillan, S. C. Tyler und R. Cicerone (2000). *Emissions of methyl halides form CA rice field*. Science, 290:966–968.

[Reeves und Penkett 1993] Reeves, C. E. und S. A. Penkett (1993). *An estimate of the anthropogenic contribution to atmospheric methyl bromide*. Geophys.Res.Lett., 20:1563–1566.

[Reifenhäuser und Heumann 1992a] Reifenhäuser, W. und K. G. Heumann (1992a). *Bromo- and Bromochloromethanes in the Antarctic Atmosphere and the South Polar Sea*. Chemosphere, 24(9):1293–1300.

[Reifenhäuser und Heumann 1992b] Reifenhäuser, W. und K. G. Heumann (1992b). *Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the South Polar Sea*. Atmos.Env., 26A(16):2905–2912.

[Reimann et al. 1996] Reimann, S., K. Grob und H. Frank (1996). *Chloroacetic Acids in Rainwater*. Env.Sci.Technol., 30:2340–2344.

[Reinhardt und Ward 1995] Reinhardt, T. E. und D. E. Ward (1995). *Factors Affecting Methyl Chloride Emissions From Forest Biomass Combustion*. Env.Sci.Technol., 29(3):825–832.

[Rhew et al. 2000] Rhew, R. C., B. R. Miller und R. F. Weiss (2000). *Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes*. Nature, 403:292–295.

[Ricklefs 1996] Ricklefs, R. E. (1996). *The economy of nature*. W. H. Freeman and Company, New York.

[Roberts 1990] Roberts, J. M. (1990). *The atmospheric chemistry of organic nitrates*. Atmos.Env., 24:243–287.

[Rogers et al. 1992] Rogers, H. R., B. Crathorne und C. D. Watts (1992). *Sources and fate of organic contaminants in the mersey estuary - volatile organohalogen compounds*. Mar.Poll.Bull., 24:82–91.

[Rook 1974] Rook, J. J. (1974). *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. J.Wat.Treat.Exam., 23(2):234–243.

[Rose et al. 1977] Rose, A. F., J. A. Pettus und J. J. Sims (1977). *Marine Natural Products XIII Isolation and Synthesis of Some Halogenated Ketones from the Red Seaweed Delisea Fimbriata*. Tetrahedron Letters, 22:1847–1850.

[Rowland et al. 1994] Rowland, F. S., C. Wang und D. Blake (1994). *Reduction the Rates of Growth of Global Atmospheric Concentrations for CCl3F (CFC-11) and CF2Cl2 (CFC-12) during 1988-1993*. In: *Proc. Int. Symp. on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases*, S. 38–51.

[Rudolph et al. 1986] Rudolph, J., F. J. Johnen und A. Khedim (1986). *Problems connected with the analysis of halocarbons and hydrocarbons in the non-urban atmosphere*. Int.J.Env.Anal.Chem., 27:97–122.

[Rudolph et al. 1995] Rudolph, J., A. Khedim, R. Koppmann und B. Bonsang (1995). *Field Study of the Emission of Methyl Chlorid and Other Halocarbons From Biomass Burning in Western Africa*. J.Atmos.Chem., 22(1-2):67–80.

[Saemundsdottir und Matrai 1998] Saemundsdottir, S. und P. A. Matrai (1998). *Biological production of methyl bromide by cultures of marine phytoplankton*. Limnol.Oceanogr., 43:81–87.

[Sander und Crutzen 1996] Sander, R. und P. J. Crutzen (1996). *Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea*. J.Geophys.Res.Atm., 101:9121–9138.

[Sander et al. 1999] Sander, R., Y. Rudich, R. von Glasow und P. J. Crutzen (1999). *The role of $BrNO_3$ in marine tropospheric chemistry: A model study*. Geophys.Res.Lett., 26(18):2857–2860.

[Sander et al. 1997] Sander, R., R. Vogt, G. W. Harris und P. J. Crutzen (1997). *Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the Arctic troposphere during spring*. Tellus, 49B:522–537.

[Sarioglu 1995] Sarioglu, H. (1995). *Spurenanalyse leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen und Alkylnitrate in der Luft*. Diplomarbeit, University of Ulm.

[Sauer 1980] Sauer, T. C. jr. (1980). *Volatile liquid hydrocarbons in water of the Gulf of Mexico and Caribbean Sea*. Limnol.Oceanogr., 25:338–351.

[Scarratt und Moore 1996] Scarratt, M. G. und R. M. Moore (1996). *Production of Methyl Chloride and Methyl Bromide in Laboratory Cultures of Marine Phytoplankton*. Mar.Chem., 54(3-4):263–272.

[Scarratt und Moore 1998] Scarratt, M. G. und R. M. Moore (1998). *Production of methyl bromide and methyl chloride in laboratory cultures of marine phytoplankton II*. Mar.Chem., 59(3-4):311–320.

[Scarratt und Moore 1999] Scarratt, M. G. und R. M. Moore (1999). *Production of chlorinated hydrocarbons by the red microalga, Porphyridium purpureum*. Limnol.Oceanogr., 44:703–707.

[Schaffrath et al. 2001] Schaffrath, C., C. D. Murphy, J. T. G. Hamilton und D. O'Hagan (2001). *Biosynthesis of fluoroacetate and 4-fluorothreonine in Streptomyces cattleya. Incorporation of oxygen-18 from [2-H-2,2-O-18]-glycerol and the role of serine metabolites in fluoroacetaldehyde biosynthesis*. J.Chem.Soc.Perkin Trans.2, 1(23):3100–3105.

[Schall und Heumann 1993] Schall, C. und K. G. Heumann (1993). *GC Determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples*. Fresenius J.Anal.Chem., 346:717–722.

[Schall et al. 1997] Schall, C., K. G. Heumann und G. O. Kirst (1997). *Biogenic Volatile Organoiodine and Organobromine Hydrocarbons in the Atlantic Ocean from 42° N to 72° S*. Fresenius J.Anal.Chem., 359:298–305.

[Schall et al. 1994] Schall, C., F. Laturnus und K. G. Heumann (1994). *Biogenic Volatile Organoiodine and Organobromine Compounds Released From Polar Macroalgae*. Chemosphere, 28(7):1315–1324.

[Schauffler und Atlas 1989] Schauffler, S. M. und E. L. Atlas (1989). *Alkyl nitrate measurements at Niwot Ridge, Colorado*. EOS Trans.AGU, 70:1019.

[Schauffler et al. 1999] Schauffler, S. M., E. L. Atlas, D. R. Blake, F. Flocke, R. A. Lueb, J. M. LeeTaylor, V. Stroud und W. Travnicek (1999). *Distributions of brominated organic compounds in the troposphere and lower stratosphere*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D17):21513–21535.

[Schilling 2001] Schilling, H. (2001). *Enzymkatalysierte Halogenierungen und Analyse der Reaktionsprodukte durch Headspace-SPME-GC*. Diplomarbeit, University of Ulm.

[Schneider et al. 1998] Schneider, M., O. Luxenhofer, A. Deissler und K. Ballschmiter (1998). *C1-C15 Alkyl Nitrates, Benzyl Nitrate, and Bifunctional Nitrates: Measurements in California and South Atlantic Air and Global Comparison Using C2Cl4 and CHBr3 as Marker Molecules*. Env.Sci.Technol., 32:3055–3062.

[Scholl und Matthiopoulos 1896] Scholl, R. und G. Matthiopoulos (1896). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 29:1550–1558.

[Schulz und Hermann 1998] Schulz, S. und H. Hermann (1998). *Generation of Halogenated Organic Compounds in Municipal Waste Water*. Water Sci.Technol., 37(1):303–309.

[Schwarzenbach et al. 1993] Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend und D. M. Imboden (1993). *Environmental Organic Chemistry*. Wiley.

[Scully et al. 1988] Scully, F. E., G. D. Howell, R. Kravitz, J. T. Jewell, V. Hahn und M. Speed (1988). *Proteins in Natural Waters and Their Relation to the Formation of Chlorinated Organics During Water Disinfection*. Env.Sci.Technol., 22:537.

[Seinfeld und Pandis 1998] Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York.

[Senum et al. 1986] Senum, G. I., R. Fajer und J. S. Gaffney (1986). *Fourier transform infrared spectroscopic study of the thermal stability of peroyacetyl nitrate*. J.Phys.Chem., 90:152–156.

[Shallcross et al. 1997] Shallcross, D. E., P. Biggs, C. E. Canosa-Mas, K. C. Clemitshaw, M. G. Harrison, M. R. Lopez Alanon, J. A. Pyle, A. Vipond und R. P. Wayne (1997). *Rate constants for the reaction between OH and CH3ONO2 and C2H5ONO2 over a range of pressure and temperature*. J.Chem.Soc.Farad.Trans., 93(16):2807–2811.

[Shepson et al. 1985] Shepson, P. B., E. O. Edney, T. E. Kleindienst, J. H. Pittmann und G. R. Namie (1985). *The production of organic nitrates from hydroxyl and radical reaction with propylene*. Env.Sci.Technol., 19:849–854.

[Shorter et al. 1995] Shorter, J. H., C. E. Kolb, P. M. Crill, R. A. Kerwin, R. W. Talbot, M. E. Hines und R. C. Harriss (1995). *Rapid Degradation of Atmospheric Methyl Bromide in Soils*. Nature, 377:717–719.

[Sidebottom und Franklin 1996] Sidebottom, H. und J. Franklin (1996). *The Atmospheric Fate and Impact of Hydrochlorofluorocarbons and Chlorinated Solvents*. Pure & Applied Chemistry, 68(9):1757–1769.

[Silk et al. 1997] Silk, P. J., G. C. Lonergan, T. L. Arsenault und C. D. Boyle (1997). *Evidence of Natural Organochlorine Formation in Peat Bogs*. Chemosphere, 12:2865–2880.

[Simmonds et al. 1993] Simmonds, P. G., D. M. Cunnold, G. J. Dollard, T. J. Davies, A. McCulloch und R. G. Derwent (1993). *Evidence of the phase-out of CFC use in Europe over the period 1987-1990*. Atmos.Env., 27A:1397–1407.

[Simmonds et al. 1998a] Simmonds, P. G., D. M. Cunnold, R. F. Weiss, R. G. Prinn, P. J. Fraser, A. McCulloch, F. N. Alyea und S. ODoherty (1998a). *Global trends and emission estimates of CCl4 from in situ background observations from July 1978 to June 1996*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D13):16017–16027.

[Simmonds et al. 1996] Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. McCulloch, S. O'Doherty und A. Gaudry (1996). *Long-Term Trends in Concentrations of Halocarbons and Radiatively Active Trace Gases in Atlantic and European Air Masses Monitored at Mace Head, Ireland From 1987-1994*. Atmos.Env., 30(23):4041–4063.

[Simmonds et al. 1998b] Simmonds, P. G., S. ODoherty, J. Huang, R. Prinn, R. G. Derwent, D. Ryall, G. Nickless und D. Cunnold (1998b). *Calculated trends and the atmospheric abundance of 1,1,1,2- tetrafluoroethane, 1,1-dichloro-1-fluoroethane, and 1-chloro-1,1- difluoroethane using automated in-situ gas chromatography mass spectrometry measurements recorded at Mace Head, Ireland, from October 1994 to March 1997*. J.Geophys.Res.Atm., 103(D13):16029–16037.

[Singh 1976] Singh, H. B. (1976). *Phosgen in ambient air*. Nature, 264:428–429.

[Singh 1977] Singh, H. B. (1977). *Atmospheric Halocarbons: Evidence in favour of reduced averaged hydroxyl concentration in the troposphere*. Geophys.Res.Lett., 4:101–104.

[Singh 1987] Singh, H. B. (1987). *Reactive nitrogen in the troposphere*. Env.Sci.Technol., 21:320–327.

[Singh et al. 2001] Singh, H. B., Y. Chen, A. C. Staudt, D. J. Jacob, D. R. Blake, D. G. Heikes und J. Snow (2001). *Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds*. Nature, 410:1078–1081.

[Singh et al. 2000] Singh, H. B., Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. M. Yantosca, D. J. Jacob, F. Arnold, K. Wohlfrom, E. Atlas, F. Flocke, D. Blake, N. J. Blake, D. G. Heikes, J. Snow, R. W. Talbot, G. Gregory, G. W.

Sachse, S. Vay und Y. Kondo (2000). *Distribution and fate of select oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic.* J.Geophys.Res.Atm., 105:3795–3805.

[Singh et al. 1976] Singh, H. B., D. P. Fowler und T. O. Peyton (1976). *Atmospheric Carbon Tetrachloride: Another Man-Made Pollutant.* Science, 192:1231–1234.

[Singh et al. 1996] Singh, H. B., G. L. Gregory, B. E. Anderson, E. Browell, G. W. Sachse, D. D. Davis, J. H. Crawford, J. D. Bradshaw, R. W. Talbot, D. R. Blake, D. C. Thornton, R. Newell und J. T. Merrill (1996). *Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment.* J.Geophys.Res.Atm., 101:1907–1917.

[Singh und Kanakidou 1993] Singh, H. B. und M. Kanakidou (1993). *An investigation of the atmospheric sources and sinks of methyl bromide.* Geophys.Res.Lett., 20:133–136.

[Singh et al. 1994] Singh, H. B., D. O'Hara, D. Hereth, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou und P. J. Crutzen (1994). *Acetone in the atmosphere: distribution, sources, and sinks.* J.Geophys.Res.Atm., 99:1805–1819.

[Singh et al. 1977a] Singh, H. B., J. Salas und L. A. Cavanagh (1977a). *Distribution, Sources and Sinks of Atmospheric Halogenated Compounds.* J.Air Poll.Contr.Ass., 27:332–336.

[Singh et al. 1985] Singh, H. B., J. Salas, B. A. Ridley, J. D. Shetter, N. M. Donahue, F. C. Fehsenfeld, D. W. Fahey, D. D. Parrish, E. J. Williams, S. C. Liu, G. Hubler und P. C. Murphy (1985). *Relationsship between peroxacetylnitrate and nitrogen oxides in the clean troposphere.* Nature, 318:347–349.

[Singh et al. 1977b] Singh, H. B., J. Salas, H. Shigeishi und A. J. Crawford (1977b). *Urban-nonurban relationships of halocarbons, SF6, N2O and other atmospheric trace constituents.* Atmos.Env., 11:819–828.

[Singh et al. 1979] Singh, H. B., J. Salas, H. Shigeishi und E. Scribner (1979). *Atmospheric Halocarbons, Hydrocarbons, Sulfur Hexafluoride: Global Distributions, Sources and Sinks.* Science, 203:899–903.

[Singh et al. 1983a] Singh, H. B., J. Salas und R. E. Stiles (1983a). *Methyl halides in and over the eastern Pacific.* J.Geophys.Res.Oc.Atm., 88(C6):3684–3690.

[Singh et al. 1983b] Singh, H. B., J. Salas und R. E. Stiles (1983b). *Selected man made halogenated chemicals in the air and oceanic environment.* J.Geophys.Res.Oc.Atm., 88(C6):3675–3683.

[Smethie et al. 1985] Smethie, W. M., T. T. Takahashi, D. W. Chipman und J. R. Ledwell (1985). *Gas exchange and CO2 flux in the tropical Atlantic Ocean determined from 222Rn and pCO2 measurements.* J.Geophys.Res., 90:7005–7022.

[Solomon et al. 1994] Solomon, S., R. R. Garcia und A. R. Ravishankara (1994). *On the role of iodine in ozone depletion.* J.Geophys.Res.Atm., 99(D10):20491–20499.

[Spicer et al. 1998] Spicer, C. W., E. G. Chapman, B. L. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast und C. M. Berkowitz (1998). *Unexpected high concentrations of molecular chlorine in coastal air*. Nature, 394:353–356.

[Stickel et al. 1992] Stickel, R. E., M. Nicovitch, S. Wang, Z. Zhao und P. H. Wine (1992). *Kinetic and mechanistic study of the reaction of atomic chlorine with dimethyl sulfide*. J.Phys.Chem., 96:9875–9883.

[Sturges und Barrie 1988] Sturges, W. T. und L. A. Barrie (1988). *Chlorine, Bromine and Iodine in Arctic Aerosols*. Atmos.Env., 22(6):1179–1194.

[Sturges und Cota 1995] Sturges, W. T. und G. F. Cota (1995). *Naturally Produced Organohalogens, Hrsg: Grimvall, A. and de Leer, E. W. B.*, Kap. Biogenic Emission of Organobromine Compounds to the Arctic Ocean and Atmosphere, S. 385–396. Kluwer Academic Press, Dordrecht.

[Sturges et al. 1992] Sturges, W. T., G. F. Cota und P. T. Buckley (1992). *Bromoform emission from Arctic ice algae*. Nature, 358:660–662.

[Sturges und Elkins 1993] Sturges, W. T. und J. W. Elkins (1993). *Use of adsorbents to collect selected halocarbons and hydrohalocarbons of environmental interest from large air volumes*. J.Chrom., 642:123–134.

[Sturges et al. 1993a] Sturges, W. T., R. C. Schnell, S. Landsberger, S. J. Oltmans, J. M. Harris und S. Li (1993a). *Chemical and Meteorological Influences on Surface Ozone Destruction at Barrow, Alaska, during Spring 1989*. Atmos.Env., 21(17):2851–2863.

[Sturges et al. 1993b] Sturges, W. T., C. W. Sullivan, R. C. Schnell, L. E. Heidt und W. H. Pollock (1993b). *Bromoalkane Production by Antarctic Ice Algae*. Tellus B, 45:120–126.

[Sturrock et al. 1995] Sturrock, G. A., P. G. Simmonds und G. Nickless (1995). *Investigation of the use of oxygen doping of the electron- capturedetection for determination of atmospheric halocarbons*. J.Chrom., A707:255–265.

[Sundström et al. 1996] Sundström, J., J. Collén, K. Abrahamsson und M. Pedersén (1996). *Halocarbon Production and In Vivo Brominating Activity of Euchema Denticulatum*. Phytochemistry, 42(6):1527–1530.

[Swanson et al. 2002] Swanson, A. L., N. J. Blake, J. E. Dibb, M. R. Albert, D. R. Blake und F. S. Rowland (2002). *Photochemically induced production of CH3Br, CH3I, C2H5I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland*. Atmos.Env., 36(15-16):2683–2693.

[Symonds et al. 1988] Symonds, R. B., W. I. Rose und M. H. Reed (1988). *Contribution of Cl- and F-Bearing Gases to the Atmosphere By Volcanoes*. Nature, 334:415–418.

[Tait 1995] Tait, V. K. (1995). *An Investigation of the Oceanic Source of Methyl Chloride*. Dissertation, Dalhousie University, Halifax, Canada.

[Tait et al. 1994] Tait, V. K., R. M. Moore und R. Tokarczyk (1994). *Measurements of Methyl Chloride in the North-West Atlantic*. J.Geophys.Res.Oc., 99(C4):7821–7833.

[Talukdar et al. 1997a] Talukdar, R. K., S. C. Herndon, J. B. Burkholder, J. M. Roberts und A. R. Ravishankara (1997a). *The atmospheric fate of alkyl nitrates 1, Rate constants for the reaction with isotopically labeled hydroxyl radicals*. J.Chem.Soc.Farad.Trans., 93(16):2787–2796.

[Talukdar et al. 1997b] Talukdar, R. K., S. C. Herndon, J. B. Burkholder, J. M. Roberts und A. R. Ravishankara (1997b). *The atmospheric fate of alkyl nitrates 2, Adsorption cross sections and photodissociation quantum yields*. J.Chem.Soc.Farad.Trans., 93(16):2797–2805.

[Tanzer und Heumann 1992] Tanzer, D. und K. G. Heumann (1992). *Gas Chromatographic Trace-Level Determination of Volatile Organic Sulfides and Selenides and of Methyl Iodide in Atlantic Surface Water*. Int.J.Env.Anal.Chem., 48:17–31.

[Tokarczyk und Moore 1994] Tokarczyk, R. und R. M. Moore (1994). *Production of Volatile Organohalogens By Phytoplankton Cultures*. Geophys.Res.Lett., 21(4):285–288.

[Trehy und Bieber 1981] Trehy, M. L. und T. I. Bieber (1981). *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, Hrsg: Keith, L. H.*, Kap. Detection, Identification and Quantitative Analysis of Dihaloacetonitriles in Chlorinated Natural Waters, S. 941–975. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

[Trehy et al. 1986] Trehy, M. L., R. A. Yost und C. J. Miles (1986). *Chlorination Byproducts of Amino Acids in Natural Waters*. Env.Sci.Technol., 20:1117–1122.

[Treves et al. 2001] Treves, K., L. Shragina und Y. Rudich (2001). *Measurement of octanol-air partition coefficients using solid-phase microextraction (SPME) - application to hydroxy alkyl nitrates*. Atmos.Env., 35:5843–5854.

[Turco et al. 1980] Turco, R. P., R. C. Whitten, O. B. Toon, J. B. Pollack und P. Hamill (1980). *Stratospheric aerosols and climate*. Nature, 283:283–286.

[Turner et al. 1975] Turner, E. M., M. Wright, T. Ward, D. J. Osborne und R. J. Self (1975). *Production of Ethylene and Other Volatiles and Changes in Cellulase and Laccase Activities During the Life Cycle of the Cultivated Mushroom, Agaricus bisporus*. J.Gen.Microbiol., 91:167–176.

[Turner et al. 1989] Turner, S. M., G. Malin und P. S. Liss (1989). *Biogenic Sulfur in the Environment, Hrsg: Saltzman, E. S. and Cooper, W. J.*, Kap. 12 Dimethyl sulphide and DMSP in Europe coastal and shelf waters. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. ACS, Washington D.C.

[Urhahn 1997] Urhahn, T. (1997). *Chemie der Biosynthese polyhalogenierter Methane*. Diplomarbeit, University of Ulm.

[Urhahn und Ballschmiter 1998] Urhahn, T. und K. Ballschmiter (1998). *Chemistry of the Biosynthesis of Halogenated Methanes: C1-Organohalogens as Pre-Industrial Chemical Stressors in the Environment?*. Chemosphere, 37(6):1017–1032.

[Ventura et al. 1993] Ventura, K., M. Dostál und J. Churácek (1993). *Retention Characteristics of Some Volatile Compounds on Tenax GR*. J.Chrom., 642:379–382.

[Villalta et al. 1995] Villalta, P. W., G. Huey und C. J. Howard (1995). *A temperature-dependent kinetics study of the CH3O2 + NO reaction using chemical ionization mass spectrometry*. J.Phys.Chem., 99:12829–12834.

[Vogt et al. 1996] Vogt, R., P. J. Crutzen und R. Sander (1996). *A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer*. Nature, 383:327–330.

[Waggoner et al. 2000] Waggoner, M., H. D. Ohr, C. Adams, J. J. Sims und D. Gonzalez (2000). *Methyl iodide: an alternative to methyl bromide for insectary fumigation*. J.Appl.Entomol., 124:113–117.

[Walega et al. 1992] Walega, J., B. Ridley, S. Madronich, F. E. Grahek, R. D. Shetter, T. D. Sauvain, C. J. Hahn, J. T. Merrill, B. A. Bodhaine und E. Robinson (1992). *Observations of Peroxyacetyl Nitrate, Peroxypropionyl Nitrate, Methyl Nitrate and Ozone During Mauna Loa Photochemistry Experiment*. J.Geophys.Res.Atm., 97(D10):10311–10330.

[Wallace et al. 1994] Wallace, D. W. R., P. Beining und A. Putzka (1994). *Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19° S*. J.Geophys.Res., 99:7803–7819.

[Wallace und Lazier 1988] Wallace, D. W. R. und J. R. N. Lazier (1988). *Anthropogenic Chlorofluoromethanes in newly Formed Labrador Sea Water*. Nature, 332:61–63.

[Wallace und Moore 1985] Wallace, D. W. R. und R. M. Moore (1985). *Vertical Profiles of CCl3F (F-11) and CCl2F2 (F-12) in the Central Arctic Ocean Basin*. J.Geophys.Res.Oc., 90(C1):1155–1166.

[Walter 1992] Walter, B. (1992). *Untersuchungen zur biogenen Bildung von halogenierten C1/C2- Kohlenwasserstoffen und Methyl-Phenyl-Ethern (Anisolen)*. Dissertation, University of Ulm.

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

[Walter und Ballschmiter 1991b] Walter, B. und K. Ballschmiter (1991b). *Elucidation of the Biochemical Formation of C1/C2-(Bromo/Chloro)- Hydrocarbons*. Fresenius J.Anal.Chem., 341:564–566.

[Walter und Ballschmiter 1992] Walter, B. und K. Ballschmiter (1992). *Formation of C1/C2-Bromo-/Chloro-Hydrocarbons by Haloperoxidase Reactions*. Fresenius J.Anal.Chem., 342:827–833.

[Wang et al. 1995] Wang, C. J. L., D. R. Blake und F. S. Rowland (1995). *Seasonal Variations in the Atmospheric Distribution in Remote Surface Locations of a Reactive Chlorine Compound, Tetrachloroethylene*. Geophys.Res.Lett., 22:1097–1100.

[Wania 1998] Wania, F. (1998). *Sea-Air Exchange: Processes and Modelling, Hrsg: Pacyna, J. M., Brogman, D., and Lipiatou, E.*, Kap. Modelling Sea-Air Exchange of Persistent Organic Pollutants: Focus on Temperature and Other Seasonal Parameters, S. 161–190. Marine Science and Technology Programme. European Commission, Luxemburg.

[Wania et al. 1998] Wania, F., J. E. Haugen, Y. D. Lei und D. Mackay (1998). *Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds*. Env.Sci.Technol., 32(8):1013–1021.

[Wania und Mackay 1995] Wania, F. und D. Mackay (1995). *A global distribution model for persistent organic chemicals*. Sci.Tot.Env., 160/161:211–232.

[Wanninkhof 1992] Wanninkhof, R. (1992). *Relationship of wind speed and gas exchange over the ocean*. J.Geophys.Res.Atm., 97:7373–7382.

[Watling und Harper 1998] Watling, R. und D. B. Harper (1998). *Chloromethane production by wood-rotting fungi and an estimate of the global flux to the atmosphere*. Mycol.Res., 102:769–787.

[Weiss 1996] Weiss, A. (1996). *Sources of Airborne CCl4 - Critical Remarks*. Env.Sci.Poll.Res., 3(2):112–114.

[Werner et al. 1999] Werner, G., J. Kastler, R. Looser und K. Ballschmiter (1999). *Organic Nitrates of Isoprene as Atmospheric Trace Compounds*. Angew.Chem.Int.Ed., 38(11):1634–1637.

[Wever et al. 1991] Wever, R., M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani und M. Van Tol (1991). *Brominating Activity of the Seaweed Ascophyllum Nodosum: Impact on the Biosphere*. Env.Sci.Technol., 25:446–449.

[Wever et al. 1993] Wever, R., M. G. M. Tromp, J. W. P. M. van Schijndel, E. Vollenbroek, R. L. Olsen und E. Fogelqvist (1993). *The Biogeochemistry of Global Change: Radiative Trace Gases, Hrsg: Oremland, R. S.*, Kap. Bromoperoxidases: Their Role in the Formation of HOBr and Bromoform by Seaweeds, S. 811–824. Chapman & Hall, New York.

[Weygand und Schmied-Kowarzik 1949] Weygand, F. und V. Schmied-Kowarzik (1949). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 82:335.

[White 1982] White, R. H. (1982). *Analysis of Dimethyl Sulfonium Compounds in Marine Algae*. J.Mar.Res., 40:529–536.

[Whitman 1923] Whitman, W. G. (1923). *The two-film theory of gas absorption*. Chem.Metal.Eng., 29:146–150.

[Wiedmann et al. 1994] Wiedmann, T. O., B. Güthner, T. Class und K. Ballschmiter (1994). *Global Distribution of Tetrachloroethene in the Troposphere: Measurements and Modeling*. Env.Sci.Technol., 28(13):2321–2329.

[Wilson et al. 1988] Wilson, S. R., P. J. Crutzen, G. Schuster, D. W. T. Griffith und G. Helas (1988). *Phosgene measurements in the upper troposphere and lower stratosphere*. Nature, 334:689–691.

[Wingenter et al. 1996] Wingenter, O. W., M. K. Kubo, N. J. Blake, T. W. Smith, D. R. Blake und F. S. Rowland (1996). *Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights*. J.Geophys.Res.Atm., 101:4331–4340.

[Wingenter et al. 1998] Wingenter, O. W., C. J. L. Wang, D. R. Blake und F. S. Rowland (1998). *Seasonal variation of tropospheric methyl bromide concentrations: constraints on anthropogenic input*. Geophys.Res.Lett., 25:2797–2800.

[Wirtz 1991] Wirtz, K. (1991). *Kinetische Untersuchung von Bildung und Reaktionen organischer Nitrate bei der Oxidation von reaktiven Kohlenwasserstoffen durch OH in Gegenwart von NO*. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal.

[WMO 1994] WMO (1994). *Scientifc Assessment of Ozone Depletion - Executive Summary*. WMO World Meteorological Organisation, Geneva.

[WMO 1998] WMO (1998). *Scientifc Assessment of Ozone Depletion - Executive Summary*. WMO World Meteorological Organisation, Geneva.

[Wofsy et al. 1975] Wofsy, S. C., M. B. McElroy und Y. L. Yung (1975). *The chemistry of atmospheric bromine*. Geophys.Res.Lett., 2(6):215–218.

[Wormer 1995] Wormer, H. (1995). *Modellierung globaler Schadstoffflüsse*. Diplomarbeit, University of Ulm.

[Xie und Moore 1997] Xie, H. und R. M. Moore (1997). *Carbon Disulfide Measurement in Marine Waters Using Oxygen Doped Electron Capture Detection With Purge-Trap Preconcentration*. Anal.Chem., 69(9):1753–1755.

[Xie und Moore 1999] Xie, H. und R. M. Moore (1999). *Carbon disulphide in the North Atlantic and Pacific Oceans*. J.Geophys.Res., 104:5393–5402.

[Xie et al. 1998] Xie, H., R. M. Moore und W. L. Miller (1998). *Photochemical production of carbon disulphide in seawater*. J.Geophys.Res.Oc., 103(C3):5635–5644.

[Xie et al. 1999] Xie, H., M. G. Scarratt und R. M. Moore (1999). *Carbon disulphide production from marine phytoplankton cultures*. Atmos.Env., 33:3445–3453.

[Yamamoto et al. 2001] Yamamoto, H., Y. Yokouchi, A. Otsuki und H. Itoh (2001). *Depth profiles of volatile halogenated hydrocarbons in seawater in the Bay of Bengal*. Chemosphere, 45(3):371–377.

[Yokouchi et al. 1996] Yokouchi, Y., L. A. Barrie, D. Toom und H. Akimoto (1996). *The Seasonal Variation of Selected Natural and Anthropogenic Halocarbons in the Arctic Troposphere*. Atmos.Env., 30(10/11):1723–1727.

[Yokouchi et al. 2002] Yokouchi, Y., M. Ikeda, Y. Inuzuka und T. Yukawa (2002). *Strong emission of methyl chloride from tropical plants*. Nature, 416:163–165.

[Yokouchi et al. 1999] Yokouchi, Y., H.-J. Li und T. Machida (1999). *Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform*. J.Geophys.Res.Atm., 104(D7):8067–8076.

[Yokouchi et al. 1997] Yokouchi, Y., H. Mukai, H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh und Y. Nojiri (1997). *Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific)*. J.Geophys.Res.Atm., 102:8805–8809.

[Yokouchi et al. 2000] Yokouchi, Y., Y. Nojiri, L. A. Barrie, D. Toom-Sauntry, T. Machida, Y. Inuzuka, H. Akimoto, H.-J. Li, Y. Fujinuma und S. Aoki (2000). *A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land*. Nature, 403:295–298.

[Yung et al. 1980] Yung, Y. L., J. P. Pinto, R. T. Watson und S. P. Sander (1980). *Atmospheric Bromide and Ozone Perturbations in the Lower Stratosphere*. J.Atmos.Sci., 37:339–353.

[Yvon und Butler 1996] Yvon, S. A. und J. H. Butler (1996). *An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric ch3br*. Geophys.Res.Lett., 23:53–56.

[YvonLewis und Butler 1997] YvonLewis, S. A. und J. H. Butler (1997). *The potential effect of oceanic biological degradation on the lifetime of atmospheric CH3Br*. Geophys.Res.Lett., 24(10):1227–1230.

[Zafiriou 1974] Zafiriou, O. C. (1974). *Photochemistry of halogens in the marine atmosphere*. J.Geophys.Res., 79(18):2730–2732.

[Zafiriou 1975] Zafiriou, O. C. (1975). *Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols*. J.Mar.Res., 33:75–81.

[Zhou und Mopper 1997] Zhou, X. und K. Mopper (1997). *Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange*. Mar.Chem., 56:201–213.

[Zoccolillo und Rellori 1994] Zoccolillo, L. und M. Rellori (1994). *Halocarbons in Antarctic Surface Waters*. Int.J.Env.Anal.Chem., 55:27–32.

Summary

A comprehensive overview over the current state of the research for ECD-active compounds in the marine environment is given, including a review on possible formation mechanisms of halogenated compounds by marine algae, terrestrial fungi, and other organisms.
A method was developed for sampling and analysis of volatile halogenated hydrocarbons in air and seawater. The method was optimised to cover a maximum of compounds and to be as versatile and as easy to apply as possible. The method was successfully applied on air and water samples from the Atlantic Ocean, and in the investigation of emissions of algae in the laboratory.
Trihalomethanes such as chloroform and bromoform, halogenated nitriles, halogenated acetones, and monohaloalkanes were found in the emission patterns of algae from California. First evidence is given for a possible formation of alkyl nitrates in marine plants.
Numerous ECD-active compounds were found in air and seawater samples from three missions with the research vessel *PFS Polarstern* between Cape Town and Bremerhaven. This is the first investigation that covers all halogenated compounds and alkyl nitrates in the C1- and C2-range that have been identified yet in marine air.

Beside the confirmation of already published results, the following compounds are reported for the first time as trace compounds in the air of the Atlantic Ocean: CFC-112, HCFC-21, HCFC-123, HCFC-141, Dibromodifluoromethane, Halon-1112, 2-Chloropropane, 1-Chloropropane, 2-Chlorobutane, 1,2-Dichloropropane, cis-1,2-Dichloroethene, 2,2-M1C3-Nitrate, 2-Bromopropane, 2-Bromo-2-methylpropane, 2-Bromobutane, 1-Bromobutane, 1-Bromo-2,2-dimethylpropane, 1-Bromo-1-chloroethane, Bromotrichloromethane, Iodoethane, 1-Iodopropane, 2-Iodopropane, 1-Iodobutane, 2-Iodobutane,

1-Iodo-2-methylpropane, cis-1,2-Dibromoethene, Cyanogen Chloride, Cyanogen Bromide, Chloroacetonitrile, Dichloroacetonitrile, Bromoacetonitrile, Chloroacetaldehyde, Chloroacetone, 1,1-Dichloroacetone, and Bromoacetone.
The following compounds were measured for the first time in seawater of the Atlantic Ocean: Chlorotrifluoromethane, 1,2-Dichlorofluoroethane, HCFC-21, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b, Halon-1301, Dibromodifluormethane, Halon-1211, 1,1,1-Trichloroethane, Trichlorethene, Tetrachlorethene, 1C3-Nitrate, 2C3-Nitrate, and Iodoethane.

A homologous series in air was proven to exist not only for alkyl nitrates, but also for chloro-, bromo- and iodoalkanes. The patterns found in air and water lead to the conclusion that there is a possible link between the homologous series of monohalogenated compounds and alkyl nitrates.
Furthermore, it was shown that halogenated aldehydes, nitriles and acetones are ubiquitous in the lower marine troposphere. It is still unclear if these compounds result from photochemical reactions of anthropogenic precursors, or if they are products from biohalogenation processes in marine organisms.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ballschmiter für eine herausfordernde und interessante Aufgabenstellung und die Ausstattung mit Material und Geräten. Besonders danke ich meinem Doktorvater für die Freiheit, meine Aufgabenstellung mit eigener Kraft und eigenen Ideen umsetzen zu können und dafür, daß er jahrelang mit endloser Geduld auf das vorliegende Ergebnis wartete.

Herrn Dr. Reuter danke ich für viele fruchtbare theoretische Dispute, die sich nicht allein auf naturwissenschaftliche Inhalte beschränkten.

Herrn Dr. Buchert gebührt mein Dank für Rat und Hilfestellung in zahlreichen technischen Fragen, besonders wenn es darum ging, den einen oder anderen Oldtimer der Analysetechnik wieder zum Laufen zu bringen.

Herrn Dipl. Chem. Heikko Schilling danke ich für die Unterstützung bei der Synthese halogenierter Acetone im Rahmen seiner Projektarbeit.

Crew, Fahrtleiter und Kapitän des PFS Polarstern und dem Alfred Wegener Institut danke ich für die Unterstützung auf drei Probenahmemissionen im Atlantik.

Dr. Ralf Looser danke ich für die Probenahme auf der Fahrt ANT XVI/1. Dipl. Chem. Rudolph Hackenberg danke ich für die Probenahme auf der Fahrt ANT XVII/1.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie – ganz besonders meiner Frau – dafür, daß sie es in endlosen Abenden und Wochenenden ertragen haben, den Papa und Ehemann mit der Dissertation zu teilen.

Curriculum vitae

1969	geboren am 21.6. in Bremen
1976 - 1990	Schulbesuch an diversen Schulen, zuletzt Domgymnasium Verden/Aller sowie Hohenstaufengymnasium Göppingen
1990 - 1991	Grundwehrdienst bei der Marine
1991 - 1997	Studium der Chemie an der Universität Ulm, Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes dabei 1995 Arbeit als Research Fellow am National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA
1997	Diplom in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie bei Prof. Dr. Ballschmiter
1997 - 2003	Dissertation in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie bei Prof. Dr. Ballschmiter
1997 - 1998	Mitarbeiter bei der Akademie für Technikfolgenabschätzung Baden-Württemberg, Stuttgart, zum Thema Computerberechnung der Ausbreitung von Chemikalien in der Umwelt
1998 - 1999	Wissenschaftlicher Assistent an der Universität Ulm
1999 - 2000	Promotionsstipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
2001 - 2003	Entwickler für Chipkartenbetriebssysteme bei Giesecke&Devrient, München