

C. Plass-Dülmer<sup>1</sup> und M. Leuchner<sup>2</sup>

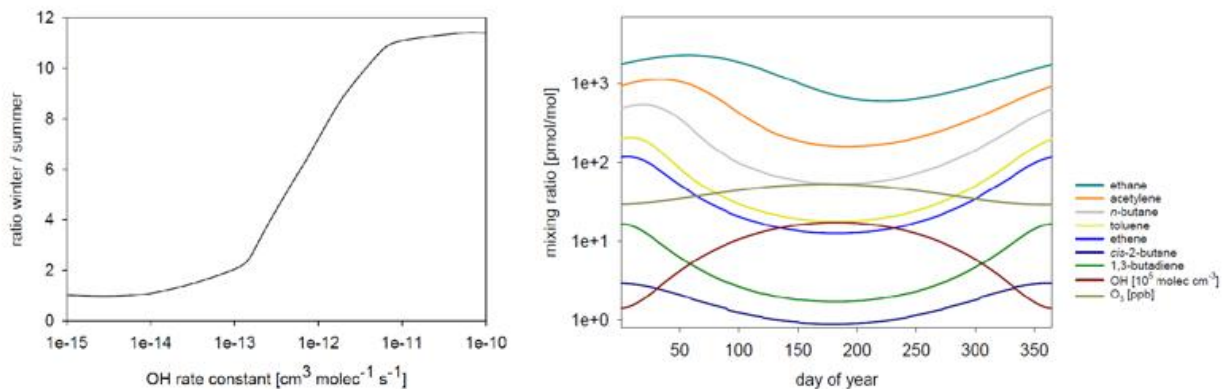
<sup>1</sup>Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg

<sup>2</sup>Ökologikologie, Technische Universität München

## Quelleinflüsse auf die Jahrgänge von Kohlenwasserstoffen am Hohenpeißenberg

Eine der zentralen Fragen bei langfristigen Spurengasbeobachtungen wie den nicht-Methan Kohlenwasserstoffen (non-methane hydrocarbons, NMHC) ist das Verständnis der Jahrgänge in Hinblick auf Quellen und Senken. Dies wird normalerweise mit Chemie-Transport Modellen (CTMs) untersucht, allerdings fällt es häufig aufgrund der komplexen Modelle und insbesondere der Unsicherheiten in den Annahmen schwer, die Einflüsse von Chemie, Transport und Emissionen zu trennen. Deshalb wird hier ein einfaches, konzeptionelles Boxmodell angewendet, das durch den Vergleich mit Beobachtungen eine Identifizierung der treibenden Einflüsse ermöglicht. Mit "Positive Matrix Factorization" (PMF) werden sechs NMHC Quell-Faktoren identifiziert und in einem zweiten Schritt wird aus den Abweichungen zwischen dem einfachen Boxmodell und den Beobachtungen der Jahrgang der entsprechenden Quellen angepasst.

Ein Datensatz von 24 C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub> NMHC aus sieben Jahren vom Observatorium Hohenpeißenberg wurde mit dieser Methode analysiert (Leuchner et al., 2015). Anthropogene Kohlenwasserstoffe zeigen einen ausgeprägten Jahrgang mit Maxima im Winter und Minima im Sommer (GAW Brief 27). Weil der NMHC Jahrgang hauptsächlich durch den Jahrgang des chemischen Abbaus mit OH-Radikalen und Ozon (O<sub>3</sub>) bestimmt ist (GAW Briefe 13, 38), nehmen wir zunächst vereinfachend konstante Emissionen in dem Boxmodell an. Abb. 1 (links) zeigt die modellierten



**Abb. 1:** Berechnungen im Boxmodell von NMHC Winter/Sommer Verhältnissen (95/-5-Perzentil) (links) als Funktion der OH-Reaktionsraten-Konstanten, und die Jahrgänge ausgewählter NMHC (rechts). In diesem einfachen Boxmodell wurde eine konstante Quelle von  $5 \times 10^3$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  willkürlich für jeden NMHC angenommen (bestimmt das jeweiligen Mischungsverhältnis) und der NMHC-Abbau wird vom Jahrgang des gemessenen OH und O<sub>3</sub> getrieben.

Winter/Sommer-Verhältnisse als ausgeprägte Funktion der NMHC-Reaktivität mit OH-Radikalen: von praktisch keinem Jahrgang (Verhältnis = 1, Winter=Sommer) für sehr kleine Reaktionsraten steigen die Winter/Sommer-Verhältnisse mit zunehmender Reaktivität, z.B. von 3.7 für Ethan (2 Monate Lebensdauer,  $2.1 \cdot 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) zu 11 für Heptan (1 Tag L.D.,  $6.9 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Abb. 1 (rechts) zeigt die im Boxmodell berechneten Jahrgänge einiger NMHC sowie die gemessenen von OH Radikalen und Ozon (logarithmisch). Auch wenn das Bild schon einen guten Eindruck der saisonalen Veränderungen gibt, weichen doch etliche gemessene NMHC mit anderen Winter/Sommer Verhältnissen davon ab, eine Folge der jahreszeitlich variablen Quellen.

Verschiedene Quellen haben charakteristische NMHC-Muster, vergleichbar mit Fingerabdrücken. Entsprechend können die gemessenen NMHC-Muster als Überlagerung verschiedener Quellen angesehen werden. Abb. 2 zeigt solche NMHC-Quell-Fingerabdrücke für Hohenpeißenberg, die mittels PMF bestimmt wurden. Mit dieser Technik werden die angepassten NMHC-Quellprofile so lange optimiert, bis die gemessenen NMHC-Muster als Linearkombinationen dieser Quellprofile (Faktoren) dargestellt werden können (Leuchner et al., 2015). Dabei gilt, dass je mehr Faktoren man verwendet, desto besser lassen sich die Muster darstellen, allerdings auf Kosten einer

schlechteren Interpretierbarkeit der Faktoren. Deshalb wird generell ein Kompromiss gemacht. In diesem Fall ergaben sechs Faktoren stabile und plausible Ergebnisse.

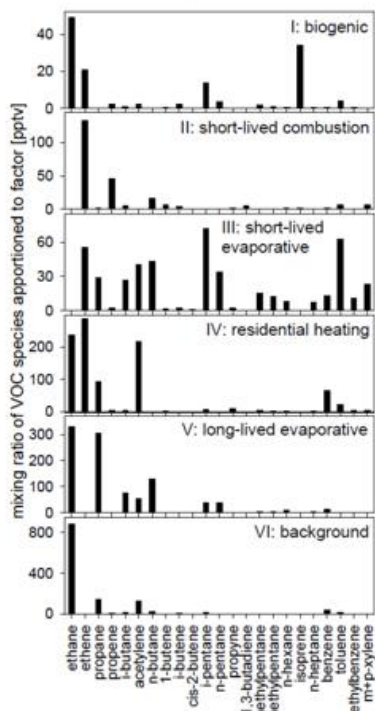


Fig. 2: NMHC Mischungsverhältnisse der PMF Faktoren

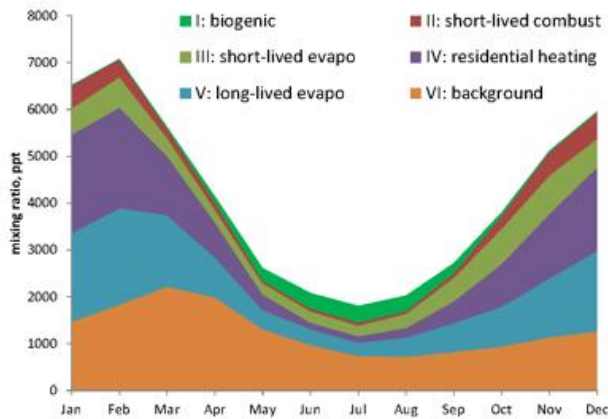


Fig. 3: Jahresgang der Beiträge (Monatsmittel) der 6 Faktoren (kumulativ)

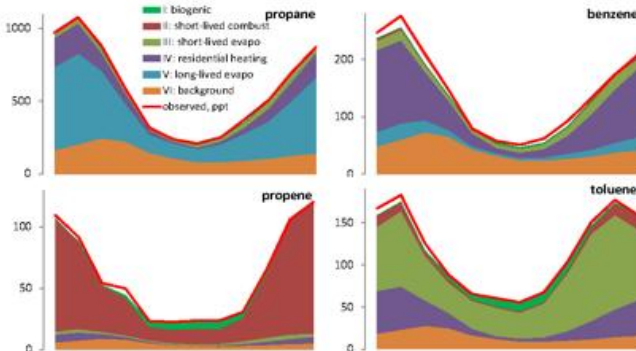


Fig. 4: Jahresgang der mittleren Faktor-/Quellbeiträge für vier ausgewählte NMHC

Faktor I (Abb. 2): einziger Faktor mit Isopren (emittiert von Laubbäumen), deshalb "biogenic". II: enthält kurzlebige Alkene und Aromaten, die bei Verbrennung fossiler Brennstoffe frei werden (short-lived combustion). III: zeigt eine Mischung aus Ethen, kurzlebigen Alkanen und Aromaten charakteristisch für unvollständige Verbrennung und Verdampfung "short-lived evaporative". IV: enthält viel Ethan, Ethen, Acetylen und Benzol charakteristisch für Holzverbrennung und Hausbrand "residential heating". V: besteht v.a. aus Alkanen und Substanzen, die in Brenngasen und bei Verdunstungen frei gesetzt werden "gas leakage and long-lived evaporative". VI: "background" ist der Hintergrundfaktor für stark gealterte Luft und enthält nur langlebige NMHC.

Diese 6 Faktoren unterschieden sich durch verschiedene Reaktivitäten und Quelltypen. Generell gilt für entlegene Stationen, dass die Emissionsmuster sich durch chemische Einflüsse entlang des Transportweges stark ändern, so dass kurzlebige NMHC zunehmend abgebaut werden. Entsprechend findet die PMF "ungealterte" Quellmuster (short-lived) und "gealterte" (long-lived). Überlagerungen lassen sich dann als verschiedene Alterungen interpretieren.

Die Jahresgänge der Faktoren (Abb. 3) wurden mit den Ergebnissen des Boxmodells verglichen (Leuchner et al., 2015). Zwei der Faktoren, "II: short-lived combustion" und "V: gas leakage and long-lived evaporative", hatten Winter/Sommer-Verhältnisse von 9 und 7 genau wie im Boxmodell. Beide stammen v.a. aus Verkehrsemissionen und Gasleckagen, die beide keine Jahresgänge erwarten lassen.

Anders verhält es sich beim Faktor III: „short-lived evaporative“, der 3-fach höhere Sommeremissionen konsistent mit temperaturabhängigen Verdampfungen zeigt. Der Hausbrand-Faktor IV zeigt im Winter doppelt so hohe Quellen, wieder wie erwartet. Mit der vorgestellten Methode lassen sich die NMHC-Jahresgänge den Faktoren bzw. Quellkategorien zuordnen. Abb. 4 zeigt beispielhaft für Propan den dominanten Beitrag aus Gas-Lecks (V), Benzol aus Hausbrand (v.a. Holzverbrennung, IV), Propen aus lokalen Verbrennungen (II), und Toluol aus Lösemittelfreisetzungen (V).

In Zukunft sollen solche NMHC Datensätze von europäischen Stationen auf regionale Unterschiede und langfristige Änderungen untersucht werden und ein besseres Verständnis der europäischen Emissionsentwicklung erreicht werden.