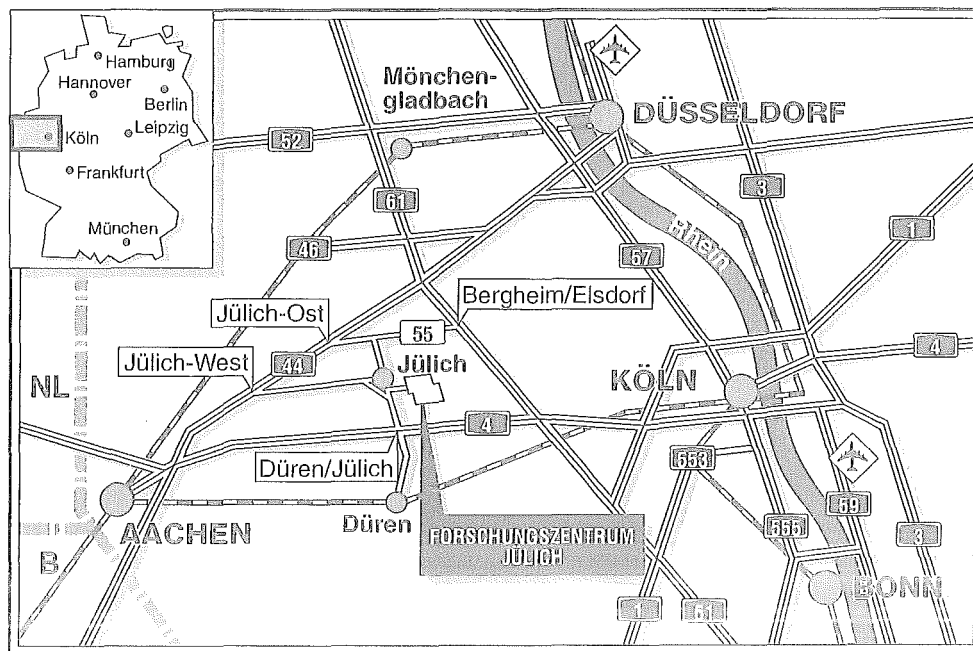




Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre

***Zur Ozonbilanz in der Troposphäre:
Flugzeuggestützte Messungen
von Ozon, CO und NO_y***

C. Gerbig D. Kley A. Volz-Thomas D.S. McKenna



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3425

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3425

D468 (Diss. BUGH Wuppertal)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

***Zur Ozonbilanz in der Troposphäre:
Flugzeuggestützte Messungen
von Ozon, CO und NO_y***

C. Gerbig D. Kley A. Volz-Thomas D.S. McKenna*

*Dissertation

The balance of Ozone in the Troposphere: airborne measurements of Ozone, CO and NO_y

Abstract

Results obtained from 14 flights made within the European research project OCTA (*McKenna et al.*, 1995) on board the British Research aircraft Hercules C-130 are presented and discussed. Participants within the project were besides other groups the Meteorological Research Flight (MRF) of the United Kingdom Meteorological Office (UKMO) and the ICG-2 of Forschungszentrum Jülich (FZJ, former KFA). During 4 intensives during summer 1993 and during winter/spring 1994 a suite of several chemical species, aerosol concentrations, photolysis rates and meteorological parameters were measured in the troposphere over the north Atlantic.

Within this work the mixing ratios of CO, NO and NO_y as well as the photolysis frequency of NO₂ were measured. A new instrument for the measurement of atmospheric CO was deployed for the first time. The measurements show that the instrument combines a high time resolution (2 s) with a high accuracy (5 ppb in 30 s, 3 σ), which makes it suitable for airborne measurements. The measurements during August 1993 took place in parallel to the NARE-measurements (North Atlantic Regional Experiment) near the east coast of the United States. An intercomparison of the measurements of NO and NO_y showed agreement within the experimental errors. The inlet losses for HNO₃ found in several tests during the flights were confirmed by the intercomparison.

In general, no region over the north Atlantic can be regarded as truly remote from continental emissions. During the summer intensive several airmasses with enhanced mixing ratios of CO and nitrogen oxides were found, which indicates long range transport of pollutants from Europe or from the US.

North of the polar front the measurements made during winter and spring 1994 showed higher mixing ratios of CO and NO_y as compared to the measurements made south of the polar front at the same time. This confirms the effectiveness of the polar front as a barrier for transport of chemical constituents. North of the polar front, stratospheric influenced airmasses were observed in the upper free troposphere, showing a clear anticorrelation between ozone and CO as well as between ozone and water vapour. In these airmasses a correlation between NO_y and ozone with a slope of $8 - 9 \cdot 10^{-3}$ (ppb NO_y/ppb O₃) was found, which confirms former results obtained by *Lerner et al.* (1994).

The measured concentrations of O₃ are compared to their equilibrium values, as calculated with a photochemical box model from the measured concentrations of H₂O, CO, NO_y or NO, as well as T, p and jNO₂. Due to the low concentrations of non methane hydrocarbons, the chemistry scheme was simplified by including only methane and CO as ozone precursors.

A cluster analysis of the continuously measured parameters was made to reduce the 2571 minute averages to 48 statistically significant groups. The cluster means of the parameters were used as constrain for the model calculations. The calculations were made in two ways: constraining the model by the measured NO_y and using NO as diagnostic variable and vice-versa.

Using NO_y as parameter, the difference between the calculated steady state and the measured concentrations of ozone (i.e. the potential ozone) is rather small and in most cases, the potential ozone is strongly negative, especially for the summer measurements west of north

Africa and Portugal. There, the differences are around -35 ppb, whereas a potential production of more than 20 ppb is calculated for the free troposphere above 4 km. Using NO as parameter, a lower potential ozone was calculated for the free troposphere, while in the marine boundary layer for cases with slightly enhanced NO a higher potential ozone was calculated, which indicates, that the steady state within the NO_y compounds was not yet established due to the nearby sources of NO_x (the transport time from the nearby coasts is 1-2 days).

The characteristic time for ozone to reach the photochemical equilibrium was found to be in the range from 6 days for the marine PBL to 30 days in the upper free troposphere during summer. For the measurements north of the polar front, timescales up to 500 days were calculated. The local net chemical tendency of ozone was calculated by dividing the differences between modelled equilibrium and measured ozone by the characteristic time. In general, values between -6 ppb/day and +1.5 ppb/day were calculated. In cases with enhanced NO the tendency reached values of 6 ppb/day.

To test the formulation of the radical chemistry used in the model, the calculated concentrations of H₂O₂ were compared to the measured values. Deviations between the modelled and the measured concentrations are caused by the missing deposition of H₂O₂ to the ocean surface in the model. However, in cases of enhanced NO-concentrations, which suppress the formation of peroxides, H₂O₂ was probably not in equilibrium at the time of the measurement. In absence of continental influence, in the free troposphere over the middle Atlantic, a good agreement between modelled and measured H₂O₂ was found.

The effect of long range transport on the potential ozone was examined. The measured concentrations of CO were used as tracer for continental influence. For the marine boundary layer near the Iberian peninsula, a clear correlation between CO and ozone (slope 0.2 ppb O₃/ppb CO) indicates photochemical production of ozone prior to the measurement. NO_y and CO were also correlated with a slope decreasing with the calculated transport time of the air mass over the Atlantic. This shows the effectiveness of deposition of NO_y to the ocean surface, which leads to the potential for depletion of ozone in this area. For several continentally influenced air masses in the free troposphere, a correlation between the measured concentrations of ozone and CO was found with a slope of 1 ppbO₃/ppbCO. The larger slope compared to the PBL might indicate the more effective production of ozone due to the longer lifetime of NO_x. The calculated potential ozone in the free troposphere depends strongly on the distribution of water vapour, while the dependence on the concentrations of NO_y or CO was found to be less pronounced.

The comparison of the characteristic chemical timescales for ozone with an estimation of the residence time for an air mass in the upper free troposphere indicates, that the chemistry is too slow to produce much ozone in this region: not more than about 5 ppb are produced before the air mass leaves the upper free troposphere due to its subsidence.

Inhaltsverzeichnis

I EINLEITUNG	1
II THEORETISCHER HINTERGRUND	3
II.1 Photochemie im NO_x-freien Grenzfall	3
II.1.1 Bedeutung der Radikale	3
II.1.2 Abbau von Methan und dessen Auswirkung auf die Radikalbilanz	5
II.1.3 Ozondestruktion	7
II.2 Photochemie in Gegenwart von NO	10
II.2.1 Ozonproduktion	11
II.2.2 Abbau der Stickoxide	13
III AUFBAU ZUR MESSUNG VON CO, NO, NO_y UND JNO₂	15
III.1 Messung von CO	17
III.1.1 Meßprinzip	17
III.1.2 Feldinstrument	18
III.1.2.1 Kalibrierungen	19
III.1.2.2 Spezifikationen und Fehler	20
III.2 Messungen von NO und NO_y	21
III.2.1 Prinzip	21
III.2.2 Feldinstrument	23
III.2.3 Kalibrierungen	25
III.2.3.1 Kalibrierungen mit NO	25
III.2.3.2 Kalibrierungen mit NO ₂	26
III.2.3.3 Kalibrierung der Permeationsquelle für HNO ₃	26
III.2.3.4 Bestimmung der Nachweiseffizienz für HNO ₃	27
III.2.3.5 Verluste für HNO ₃ in der Ansaugleitung	28
III.2.3.6 Messungen des NO _y -Untergrundsignals	30
III.2.4 Filterung der Daten	34
III.2.5 Fehlerbetrachtung	34
III.2.6 Vergleich der Messungen mit Messungen vom NOAA	36
III.3 Messungen der Photolyserate von NO₂	38

IV ERGEBNISSE	39
IV.1 Flüge A267-A273 im August 1993	41
IV.1.1 Synoptische Situation	41
IV.1.2 Messungen über dem westlichen Atlantik	45
IV.1.3 Messungen über dem mittleren Atlantik	53
IV.1.4 Messungen über dem südöstlichen Atlantik	57
IV.2 Flüge A305-A326 im Frühjahr 1994	69
IV.2.1 Synoptische Situationen und Messungen nördlich/südlich der Polarfront	69
IV.3 Statistische Zusammenfassung der Messungen	92
V MODELLRECHNUNGEN UND DISKUSSION	97
V.1 Modellbeschreibung	98
V.2 Statistische Einteilung der Daten durch eine Clusteranalyse	102
V.3 Ergebnisse der Modellrechnungen	108
V.3.1 Chemische Bilanz von O ₃ : Zeitskalen und Abweichungen vom Gleichgewicht	111
V.3.2 Vergleich des modellierten NO _x mit den Messungen	118
V.3.3 Vergleich des modellierten Peroxids mit den Messungen	121
V.4 Gründe für die Abweichungen vom Ozongleichgewicht	125
V.4.1 Stratosphärischer Einfluß	126
V.4.2 Kontinentaler Einfluß	127
VI ZUSAMMENFASSUNG	135
VII ANHANG	139
VIII LITERATUR	141
IX ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	149

I Einleitung

Troposphärisches Ozon tritt hauptsächlich aufgrund seiner Toxizität in Verbindung mit erhöhten Konzentrationen während sogenannter Sommersmog-Perioden zunehmend ins öffentliche Bewußtsein. Aber auch in den abgelegenen Regionen über den Ozeanen, die mehr als 2/3 der Erdoberfläche bedecken, spielt troposphärisches Ozon eine bedeutende Rolle, obwohl sich nur etwa 10% des atmosphärischen Ozons in der Troposphäre befindet. Durch seine Absorptionsbanden im atmosphärischen Fenster bei 9.6 μm wirkt Ozon sehr effektiv als Treibhausgas, darüber hinaus wird durch die Photolyse von Ozon in Gegenwart von Wasserdampf das OH Radikal gebildet, das von grundlegender Bedeutung für den Abbau vieler Spurengase wie z.B. Methan und anderer Kohlenwasserstoffe ist. Seit Beginn der Industrialisierung hat sich die Ozonkonzentration in der Troposphäre über der nördlichen Hemisphäre mehr als verdoppelt (*Volz and Kley, 1988, Staehelin et al., 1994*).

Verschiedene Prozesse wirken in der Troposphäre als Quelle für Ozon: Der Austausch von Luftmassen mit der Stratosphäre (*Danielsen and Mohnen, 1977, Ebel et al., 1991*), die photochemische in-situ-Produktion aus sogenannten Ozonvorläufersubstanzen wie NO_x , Kohlenwasserstoffe und CO, (*Haagen-Smit, 1952*), aber auch weiträumiger Transport von Ozon, das zuvor (z.B. über den Kontinenten) photochemisch gebildet wurde (*Parrish et al., 1993*). Die Vorläufer der photochemischen Ozonproduktion stammen zu einem großen Anteil aus anthropogenen Emissionen über den Kontinenten und aus Flugzeugemissionen, aber auch aus biogenen Emissionen von Kohlenwasserstoffen und NO. Obwohl die einzelnen Prozesse weitgehend verstanden sind, besteht doch Uneinigkeit darüber, welchen Anteil sie im einzelnen an der Bilanz von troposphärischem Ozon haben.

Entscheidend für die photochemische Produktion durch die Oxidation von Methan und CO über den Regionen fern von Kontinenten ist die Präsenz von Stickoxiden. Von einer globalen Klimatologie der Stickoxide ist die Forschung jedoch noch weit entfernt (*Emmons et al., 1996, Carroll and Thompson, 1997*). In der Region über dem Nordatlantik werden die Spurengase nach ihrer Emission über den Kontinenten in die nahezu quellfreie marine Region transportiert. Die in diesem Fall gegebene räumliche Trennung der Quellregion von der Region, in der die Spurengase abgebaut werden, bietet eine ideale Möglichkeit zur Untersuchung der chemischen Prozesse sowie der Transportprozesse. Aufgrund der Nichtlinearitäten in der Photochemie spielt das Zusammenwirken von Photochemie und Transportprozessen wie Verdünnung eine Rolle.

In diesem Kontext entstand das EU-Projekt OCTA (Oxidising Capacity of the Tropospheric Atmosphere), dessen Ziel unter anderem die Untersuchung der Auswirkung weiträumigen Transports auf die Troposphäre war. Im Rahmen von OCTA wurden in Zusammenarbeit des ICG-2 mit der Atmospheric Chemistry Group des britischen Meteorological Office und der University of East Anglia (GB) Messungen von Spurengasen über dem Atlantik an Bord des

britischen Forschungsflugzeuges, einer Hercules C-130 durchgeführt. Während verschiedener Intensivmeßkampagnen im Sommer 1993 und im Winter/Frühjahr 1994 wurden im Rahmen dieser Arbeit die Konzentrationen von CO, NO und NO_y sowie die Photolyserate von NO₂ gemessen.

Neben einem Beitrag zur globalen Verteilung von Stickoxiden und Kohlenmonoxid stehen im Zentrum dieser Arbeit Aussagen über den Zustand der Atmosphäre im Hinblick auf das chemische Gleichgewicht von Ozon am Ort und zur Zeit der Messungen. Die Gleichgewichtskonzentration von Ozon wird als Funktion der gemessenen Konzentrationen aufgefaßt, die sich über einen weiten Bereich atmosphärenchemischer Zustände erstrecken. Abweichungen vom photochemischen Gleichgewicht werden in diesem Sinne als potentiell Ozon interpretiert, d.h. als ein Potential zur Ozonbildung oder zur Ozondestruktion. Die Auswirkung weiträumigen Transports kontinentaler und stratosphärischer Luftmassen auf das potentielle Ozon werden untersucht.

II Theoretischer Hintergrund

Die Erdatmosphäre liegt zu etwa 2/3 über Ozeanen. Dort herrschen im Hinblick auf die atmosphärische Chemie andere Bedingungen als über den Kontinenten: Emissionsgebiete von Ozonvorläufersubstanzen, wie Kohlenwasserstoffe und Stickoxide, liegen in der Regel über den Kontinenten und somit in großer Entfernung. Im Verlauf des Transports der Luftmassen werden diese Spurengase durch photochemische Reaktionen und durch Depositionsprozesse abgebaut, so daß nur langlebige und somit nicht sehr reaktive Kohlenwasserstoffe in relevanten Mengen übrig bleiben. Für manche Alkene ist in solchen Gebieten die Emission aus den Ozeanen die dominante Quelle (*Plass et al., 1992*). Auch die Stickoxide werden weitgehend abgebaut, so daß die Photochemie in manchen Gebieten nahezu stickoxidfrei ist (z.B. *Kley et al., 1981*). In den folgenden Unterkapiteln sollen die wichtigsten Reaktionsabläufe für die Chemie in den entfernten Regionen skizziert werden, und zwar in der marinen atmosphärischen Grenzschicht, in der unbelasteten freien Troposphäre, und in kontinental beeinflussten Luftmassen.

II.1 Photochemie im NO_x-freien Grenzfall

II.1.1 Bedeutung der Radikale

Eine Schlüsselspezies in der Troposphäre ist das Hydroxylradikal (OH). Dieses Radikal reagiert mit einer Vielzahl von Spezies, die Wasserstoff enthalten (hauptsächlich Kohlenwasserstoffe), unter Abstraktion eines H-Atoms. Dabei wird Wasser und ein Kohlenwasserstoffrest gebildet, im Fall von Alkanen ein Alkylrest. Hat diese Reaktion mit OH einmal stattgefunden, wird der entstandene Rest in anschließenden Prozessen schneller als der Kohlenwasserstoff selbst oxidiert. Dabei entstehen letztendlich wasserlösliche Substanzen wie z.B. Hydroperoxide, die dann ausregnen, oder die Oxidation führt in mehreren Schritten zu CO₂. Das Hydroxylradikal führt auch zum Abbau von Stickoxiden unter Bildung von HNO₃, das sehr wasserlöslich ist ($k_H = 2.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, *Schwartz and White, 1981*) und ausregnet oder deponiert wird. Die Photochemie in „unbelasteten“ Luftmassen, also Luftmassen, in denen die Stickoxide und Kohlenwasserstoffe weitgehend abgebaut sind, soll im folgenden beschrieben werden.

In solchen Luftmassen wird das OH-Radikal hauptsächlich durch die Photolyse von Ozon (R II.1) und die anschließende Reaktion¹ von angeregten Sauerstoffatomen mit Wasserdampf (R II.2) gebildet (*Levy, 1971*). Ein großer Teil der Sauerstoffatome werden jedoch durch Löschprozesse in den Grundzustand überführt (R II.3), wobei als Stoßpartner sowohl

¹ Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Photolyseraten sind im Anhang tabellarisch aufgeführt.

Sauerstoff als auch Stickstoff in Frage kommt. Anschließend reagieren die Sauerstoffatome zurück zu Ozon (R II.4), so daß dieser Pfad nicht zur Bildung eines Hydroxylradikals führt.



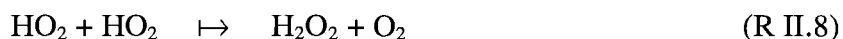
In zunehmender Höhe nimmt das Mischungsverhältnis des Wasserdampfes stark ab und die Ausbeute an OH-Radikalen aus der Ozonphotolyse geht zurück. Nur zu einem geringen Teil wird dieser Prozeß durch die Zunahme der Photolyserate von Ozon kompensiert, da diese erst in der Stratosphäre durch die Abnahme der Ozonsäule stark zunimmt. Weitere Quellen für das Hydroxylradikal sind die Reaktion R II.5 von Ozon mit dem Hydroperoxiradikal:



Da das Peroxiradikal hauptsächlich aus OH durch die Reaktion R II.6 mit CO und der anschließenden Reaktion R II.7 gebildet wird, faßt man wegen des schnellen Austausches zwischen OH und HO₂ diese zu der Klasse HO_x zusammen:

$$[\text{HO}_x] = [\text{OH}] + [\text{HO}_2] \quad (\text{II.1})$$

Senken für HO_x sind die Radikal-Radikal-Reaktionen (R II.8 und R II.12). Das bei Reaktion R II.8 entstandene Hydroperoxid kann entweder durch Photolyse nach Reaktion R II.9 wieder zwei OH-Radikale bilden, was dann keinen Einfluß auf die HO_x-Bilanz hat, oder es kommt durch Reaktion R II.10 mit OH zur Rückbildung eines HO₂-Moleküls, was den Verlust von 2 HO_x-Radikalen bedeutet, oder H₂O₂ wird durch heterogene Verluste wie Deposition aus der Atmosphäre entfernt (R II.11), was ebenso den Verlust von 2 HO_x bedeutet. Auch durch Reaktion R II.12 gehen zwei Radikale verloren.





Die Zusammenfassung zu HO_x ist dann sinnvoll, wenn der Austausch von HO_2 mit OH über Reaktionen von HO_2 mit Ozon bzw. von OH mit CO schneller ist als die Erzeugung oder Zerstörung eines HO_x -Moleküls. Etwa 70% der OH -Radikale reagieren in der Troposphäre mit CO , somit ist der Verlust von HO_x über Verluste von OH klein. Bei niedrigen NO -Konzentrationen reagieren jedoch mehr HO_2 -Radikale mit HO_2 selbst als mit Ozon, d.h. dort gehen mehr HO_x -Radikale über die Radikal-Radikal-Reaktion verloren als von HO_2 in OH umgewandelt werden (*Logan et al., 1981*). In der freien Troposphäre macht die Photolyse von H_2O_2 nach R. II.9 jedoch einen signifikanten Anteil an der Quelle von OH aus (z.B. ergaben Modellrechnungen für Mauna Loa, Hawaii, einen Anteil von 15%, *Ridley et al., 1992*). In diesem Fall läßt sich das H_2O_2 mit dem HO_x in einer weiteren Klasse, dem H_xO_y nach Gleichung 2.2 zusammenfassen.

$$[\text{H}_x\text{O}_y] = [\text{OH}] + [\text{HO}_2] + 2 [\text{H}_2\text{O}_2] (+[\text{H}]) \quad (\text{II.2})$$

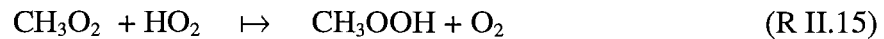
Der Wasserstoff braucht hier nicht berücksichtigt werden, er reagiert nach Reaktion R II.7 praktisch instantan mit Sauerstoff zu HO_2 , so daß sich nur sehr geringe Konzentrationen aufbauen.

Verluste für H_xO_y können durch die nasse oder trockene Deposition von H_2O_2 entstehen, aber auch durch die Reaktion von H_2O_2 mit OH nach R II.10. Mit zunehmender Höhe wächst die Bedeutung der Photolyse des H_2O_2 gegenüber den übrigen Verlustprozessen für H_2O_2 , da mit der Höhe die Photolyserate leicht zunimmt, während die OH -Konzentration nach Modellrechnungen eher abnimmt (*Logan et al., 1981*) und Depositionsprozesse immer unwahrscheinlicher werden.

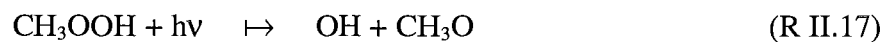
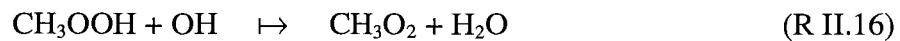
II.1.2 Abbau von Methan und dessen Auswirkung auf die Radikalbilanz

Methan kommt aufgrund seiner weit verteilten Quellen (hauptsächlich Emissionen aus Tierhaltung, Reisfeldern und Sümpfen) und seiner langen Lebensdauer gegenüber der Reaktion mit OH im Vergleich zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen in hohen Mischungsverhältnissen von etwa 1.67 ppm vor (*Khalil and Rasmussen, 1983*). Daher hat Methan in der Chemie über den Ozeanen, wo andere Kohlenwasserstoffe schon weitgehend abgebaut wurden, eine zentrale Bedeutung. Ob durch den Abbau von Methan, der mit der Reaktion R II.13 eingeleitet wird, insgesamt mehr neue Radikale entstehen oder eher Radikale abgebaut werden, wird in diesem Abschnitt behandelt. Die Beschreibung der Abbaupfade sind weitgehend an die Darlegungen in

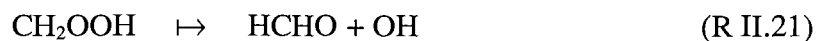
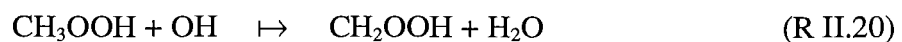
Finlayson-Pits Pits (1986) angelehnt. In Abwesenheit von NO geschieht der Abbau der Folgeprodukte nach den Reaktionen R II.14 und R II.15.



Das entstandene Methylhydroperoxid reagiert dem Hydroperoxid entsprechend entweder mit OH zum Methylperoxiradikal zurück (R II.16) oder es wird durch Photolyse OH und ein Methoxiradikal gebildet (R II.17), das durch Reaktion mit Sauerstoff Formaldehyd bildet (R II.18), oder es geht durch heterogene Deposition (R II.19) verloren.



Bei der Reaktion des Methylhydroperoxids mit OH wird jedoch auch Formaldehyd nach Reaktion R II.20 gefolgt von R II.21 entstehen (*Vaghjiani and Ravishankara, 1989*):



Formaldehyd wird also auf zwei verschiedenen Wegen aus Methylhydroperoxid gebildet, bei denen eine unterschiedliche Anzahl an Radikalen erzeugt werden: nach R II.17 und R II.18 durch Photolyse unter Bildung zweier HO_x -Moleküle, nach R II.20 und R II.21 durch Reaktion mit OH, wobei das verbrauchte OH wieder gebildet wird.

Die Radikalbilanz beim Abbau von Methan bis zum Formaldehyd ist wie folgt:

Beim Abbau von Methan zum Methylhydroperoxid werden zwei Radikale verbraucht. Durch die Photolyse des Methylhydroperoxids wird ein HO_x -Radikal gebildet. In einem Teil der Reaktionen von OH mit Methylhydroperoxyd wird ein Methylperoxiradikal zurückgebildet (R II.16), das dann wieder nach R II.15 mit HO_2 reagiert. Dieser Pfad ist ein katalytischer

Zyklus, bei dessen Durchlaufen jeweils zwei HO_x-Radikale abgebaut werden. Der restliche Teil der Reaktionen von OH mit Methylhydroperoxyd (R II.20 gefolgt von R II.21) sind neutral gegenüber HO_x. Addiert man die verbrauchten bzw. gebildeten HO₂-Radikale auf, so zeigt sich, daß bei der Oxidation von CH₄ zu HCHO im Mittel 4 HO_x-Radikale verbraucht werden (*Crutzen, 1986*).

Im weiteren Verlauf wird das Formaldehyd zu Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff (R II.22) oder zu einem Formylradikal und einem Wasserstoffatom (R II.23) photolysiert. Das Wasserstoffatom reagiert instantan mit Sauerstoff zu einem HO₂-Radikal (R II.7), auch aus der Reaktion des Formylradikals entsteht neben CO ein HO₂-Radikal. Ein weiterer Abbauweg des Formaldehyds, bei dem ein Formylradikal entsteht, ist die Reaktion mit OH (R II.25), darüber hinaus kann Formaldehyd sowohl naß als auch trocken deponiert werden (R II.26).



Die Oxidation des Formaldehyds ist im Fall der Photolyse nach R II.23 gefolgt von R II.24 von einer Produktion zweier Radikale begleitet, die anderen Abbauwege sind neutral gegenüber HO_x. Dadurch wird der Radikalverlust beim Abbau des Methans zu Formaldehyd nur zum geringen Teil kompensiert. Das am Ende des oben dargestellten Methanabbaus gebildete Kohlenmonoxid wird wiederum durch OH zu CO₂ oxidiert (R II.7), diese Reaktion ist jedoch gegenüber der HO_x-Bilanz neutral, da für ein OH ein HO₂-Molekül entsteht (s.o.). Insgesamt werden beim Abbau eines Methan-Moleküls unter NO_x-armen Bedingungen etwa 3.5 HO_x - Radikale verbraucht (*Crutzen, 1986*).

II.1.3 Ozondestruktion

Die Photolyse des Ozons in Anwesenheit von Wasserdampf (R II.1-4), die die Hauptquelle für HO_x-Radikale ist, stellt eine der wichtigen Senken für Ozon dar (*Liu et al., 1980*), so z.B. über dem Pazifik (*Liu et al., 1992*). In der planetaren Grenzschicht (im folgenden PBL genannt, für Planetary Boundary Layer), besonders in der tropischen marinen PBL mit hohem Wasserdampfgehalt ist die Photolyse von Ozon der dominierende Abbauprozess. Auch die nachfolgende HO_x-Chemie führt im stickoxidfreien Fall zum Abbau von Ozon, was deutlich wird, wenn man die Reaktionen R II.5 bis R II.7 zusammenfaßt:



Diese Reaktionen stellen einen Zyklus dar, bei denen die Radikale recycelt werden, und bei dessen Durchlauf jeweils ein CO- und ein Ozon-Molekül abgebaut wird. Bei niedriger absoluter Feuchte (also mit zunehmender Höhe) ist die Reaktion von Ozon mit HO₂ wahrscheinlicher als die Photolyse, die nur in Gegenwart von Wasserdampf eine Senke für Ozon darstellt.

Die Reaktion von Ozon mit OH führt auch zur Destruktion von Ozon (R II.28). Dieser Pfad hat jedoch nur einen geringeren Anteil an der gesamten Ozonsenke. Für Mauna Loa z.B. wurde von *Ridley et al. (1992)* ein Anteil von 10% berechnet, auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Boxmodellrechnungen (siehe auch Kapitel V) zeigen einen Anteil der Photolyse am Gesamtverlust von Ozon von ≤10%.



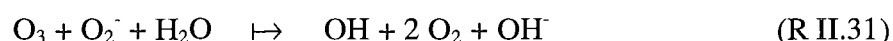
Ein weiterer Prozeß, durch den Ozon in der Troposphäre abgebaut wird, ist die trockene Deposition. Dabei beträgt der Fluß zur Oberfläche

$$\Phi_i = v_d [C_i] \quad (\text{II.3})$$

C_i ist die Konzentration in einer bestimmten Referenzhöhe (üblicherweise 1 m) über der Oberfläche, v_d ist die Depositionsgeschwindigkeit, sie beträgt für Ozon etwa 0.4-0.6 cm s⁻¹ über Land (Wiesen und Wälder), hingegen liegt sie über einer Wasseroberfläche nur bei etwa 0.04 cm/s⁻¹ (*Galbally and Roy, 1980*). Damit ist die trockene Deposition in marinen Luftmassen von weitaus geringerer Bedeutung als über den Kontinenten. Betrachtet man nur eine gut durchmischte PBL (bei labiler Schichtung), so erhält man bei einer Höhe der Durchmischungsschicht von 1-2 km und einer Depositionsgeschwindigkeit von 0.04 cm/s⁻¹ eine Lebensdauer von etwa 30 bis 60 Tagen gegenüber der Deposition. Photochemische Senken wie die Photolyse in Gegenwart von Wasserdampf sind in der Regel größer. Eine Rechnung mit Hilfe eines Boxmodells, wie im Kapitel 5 beschrieben wird, ergibt für die PBL bei einem Wassergehalt von 1.1% eine Lebensdauer von nur 6 Tagen für den Ozonabbau über Photolyse

(gerechnet für 35° Nord im Sommer). Das ist nahezu eine Größenordnung schneller als die Deposition an der Wasseroberfläche.

In Wolken kann es zu einer Verstärkung des Ozonabbaus durch heterogene Prozesse kommen (*Lelieveld und Crutzen, 1990*): in Tropfen gelöstes HO₂ dissoziiert, das entstandene O₂-Ion reagiert mit Ozon (Reaktionen R II.29-31). Dadurch wird die Ozonkonzentration in der flüssigen Phase stark erniedrigt und eine Aufnahme von weiterem Ozon aus der Gasphase begünstigt. Auch gelöstes Formaldehyd führt zur Bildung von HO₂, was den Ozonabbau in der flüssigen Phase zusätzlich verstärkt.



Die Bedeutung dieser Prozesse in Wolken für das Ozon in der gesamten Troposphäre über den Ozeanen ist schwer abzuschätzen, da das Auftreten von Wolken sporadisch (häufig in Verbindung mit konvektiven Prozessen) geschieht, und es eine Vielzahl von Wolkentypen gibt, in denen sich die Luftmassen jeweils unterschiedlich lang aufhalten, bevor die Wolken entweder verdampfen oder ausregnen. 3D-Simulationen ergeben unter Einbeziehung der heterogenen Chemie nur eine Abnahme des Mischungsverhältnisses des Ozons von etwa 10% im unteren Teil der Troposphäre (*Dentener et al., 1993*).

II.2 Photochemie in Gegenwart von NO

In der Nähe der Emissionsquellen reicht wegen der Kürze der Transportwege oft die Transportzeit nicht dazu aus, daß die Stickoxide durch photochemischen Abbau aus der Atmosphäre entfernt werden. In Luftmassen kontinentalen Ursprungs findet man daher häufig erhöhte Konzentrationen von NO_x , so daß die Chemie nicht mehr als NO_x -frei behandelt werden kann. Gleichzeitige Messungen von NO_x und NO_y (das ist die Summe aus NO_x und den daraus durch Oxidationsprozesse entstehenden Stickoxiden: HONO , NO_3 , NO_3^- , HNO_3 , HO_2NO_2 , $2\cdot\text{N}_2\text{O}_5$ sowie organische Nitrates) zeigen deutlich, daß bei Messungen in Bodennähe weitaus höhere Stickoxidkonzentrationen gefunden werden als bei luftgestützten Messungen (siehe Abbildung II.1). Auf die im folgenden beschriebene Ozonproduktion hat das entscheidenden Einfluß.

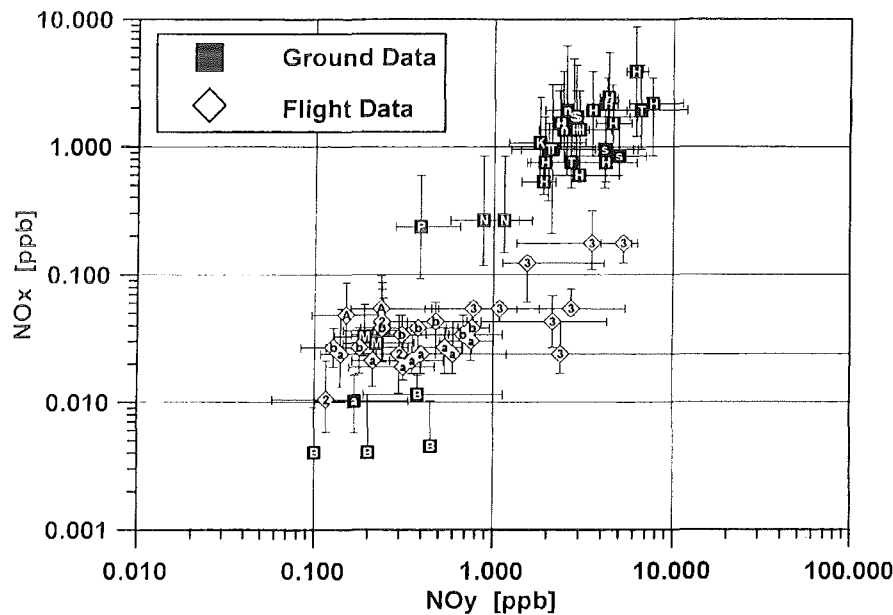


Abbildung II.1: Messungen von NO_x und NO_y in der PBL und in der freien Troposphäre (aus Prather et al., 1994, Daten von Carroll and Thompson, 1994). Die Nummern und Buchstaben in den Symbolen beziehen sich wie folgt auf einzelne Meßkampagnen: a=ABLE3a, A=AASE; b=ABLE3b; B=Barrow, Alaska; H=Harvard Forest; K=Kinterbush, Alabama; M=MLOPEX; n=NACNEMS; N=Niwot Ridge, Colorado; P=Point Arena, California; s=SOS/SONIA, S=Scotia, Pennsylvania; T=TOR; 2=CITE2; 3=CITE3.

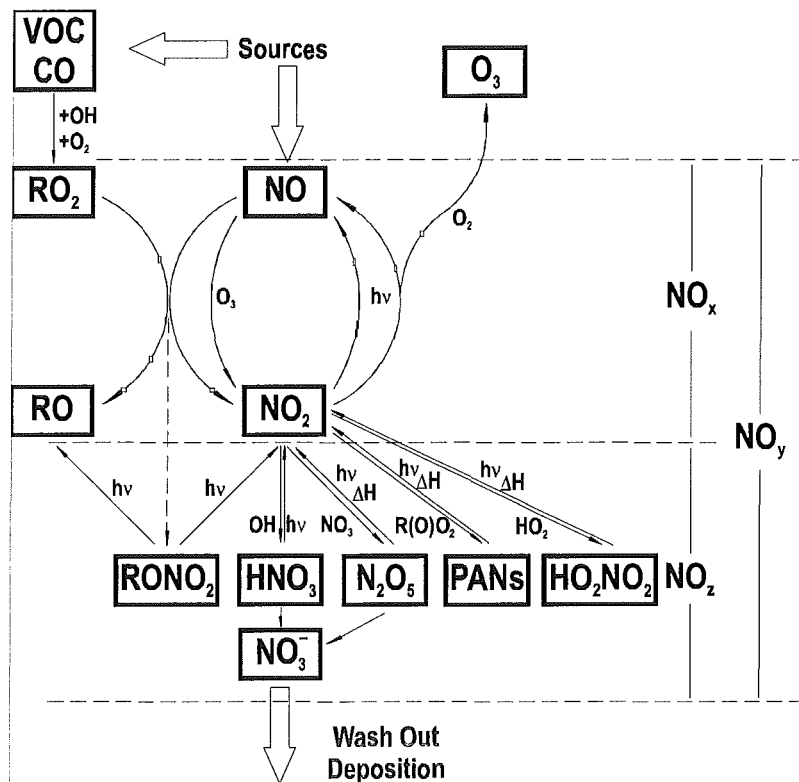


Abbildung II.2: Schematische Darstellung der photochemische Ozonproduktion in Gegenwart von Emissionen von Kohlenwasserstoffen (VOC) und Stickoxiden (modifiziert nach Volz *et al.*, 1995).

II.2.1 Ozonproduktion

Aufgrund der höheren Stickoxidkonzentrationen können Reaktionen zwischen Radikalen bzw. Ozon und den Stickoxiden nicht mehr vernachlässigt werden. Ozon steht mit den Stickoxiden NO und NO₂ nach den Gleichungen R II.32 bis R II.34 in einem Gleichgewicht.



Meßwerte der Photolysefrequenz von NO₂ liegen für wolkenlosen Himmel bei Zenithwinkeln von 33°-35° zwischen 0.008 s⁻¹ und 0.013 s⁻¹, über Wolken wurden um einen Faktor 2 höhere Werte gemessen (Volz-Thomas *et al.*, 1996). Die Photolyse von NO₂ geschieht also innerhalb von Minuten. Wegen des schnellen Austausches zwischen Ozon und NO₂ faßt man sie auch zu der Substanzklasse O_x = NO₂ + O₃ zusammen (Guicherit, 1988). Auch die Stickoxide NO und NO₂ werden aufgrund des schnellen Umwandlung durch R II.32 und R II.34 zu NO_x zusammengefaßt. Die Umwandlung von NO zu NO₂ ist nicht nur durch die Reaktion von NO

mit Ozon möglich, bei der die Konzentration von O_x unverändert bleibt, sondern auch durch Reaktionen von NO mit HO_2 oder mit organischen Peroxiradikalen.



Dabei steht R für den organischen Rest, der durch den OH-induzierten Abbau der Kohlenwasserstoffe entsteht, wie z.B. bei Methan das CH_3 . Dieser Rest bildet instantan durch Reaktion mit Sauerstoff das entsprechende Peroxiradikal RO_2 . Durch die Reaktionen R II.35 und R II.36 wird NO_2 gebildet. Im Gegensatz zu R II.34 wird dabei kein Ozon verbraucht, d.h. es wird O_x erzeugt. NO_x tritt hier als Katalysator auf, da es nicht verbraucht wird. Dieser Sachverhalt wird an Abbildung II.2 deutlich: durch den Abbau von (anthropogen oder biogen) emittierten Kohlenwasserstoffen werden Radikale gebildet, die über den NO_x -Kreislauf in Gegenwart von Strahlung Ozon bilden. Somit dienen die Kohlenwasserstoffe als Brennstoff für die Ozonproduktion.

Eine einfache Abschätzung der NO-Konzentration, die zur Nettoproduktion von Ozon notwendig ist, läßt sich unter der Annahme, daß die Reaktion zwischen Ozon und HO_2 die dominierende Senke ist, machen (*Crutzen, 1979*): die Produktion von Ozon überwiegt seine Destruktion, wenn das Verhältnis der NO-Konzentration zur Ozonkonzentration des Verhältnis der Reaktionskonstanten von R II.5 und R II.37 übersteigt:

$$\frac{[NO]}{[O_3]} \geq \frac{k_{HO_2}^{O_3}}{k_{HO_2}^{NO}} \quad (II.4)$$

Bei einer Ozonkonzentration von 30 ppb ergibt sich mit den Reaktionskonstanten aus *Atkinson (1992)* ein Schwellwert von etwa 6 ppt für NO in Bodennähe. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten sinkt diese Schwelle, oberhalb der mehr Ozon produziert als zerstört wird, auf weniger als die Hälfte in einer Höhe von 10 km, in der Temperaturen von etwa -50 °C herrschen. Die Reaktion von Ozon mit HO_2 stellt jedoch nur einen von mehreren Verlustprozessen für Ozon dar (z.B. in der PBL überwiegt die Photolyse in Gegenwart von Wasserdampf, s.o.). Modellrechnungen für bodennahe Luftmassen im Sommer (*Liu and Trainer, 1988*) ergaben eine Nettoproduktion von Ozon erst bei NO_x -Konzentrationen oberhalb von 80 ppt, wobei die entsprechende NO-Konzentration etwa 30 ppt betrug.

Die Anwesenheit von NO wirkt sich auch positiv auf die Radikalbilanz aus: Die Reaktion von NO mit HO_2 (R II.35) konkurriert mit der Hauptsenke für HO_x , der Reaktion von HO_2 mit sich selbst (R II.8). Da durch Reaktion R II.35 OH gebildet wird, werden Radikale recycelt, bevor sie abreagieren. Ähnliches gilt auch für RO_2 : dort konkurriert die Reaktion R II.36 mit der Reaktion von HO_2 mit RO_2 . Die in R II.36 entstandenen Alkoxiradikale führen über die

Bildung von Carbonylen und deren Photolyse zur Entstehung weiterer Radikale (siehe z.B. der Abbau von HCHO, R II.22 ff). In der unteren Troposphäre schätzt man in Gegenwart von NO eine Nettoverstärkung von 0.5 HO_x-Radikale pro oxidiertem Methan-Molekül (*Crutzen, 1986*). Bei einer weiteren Erhöhung der Stickoxidkonzentration ändert sich die Auswirkung auf die Radikalbilanz, dann werden zunehmend Radikale über die Reaktion von OH mit NO₂ abgebaut (siehe nächstes Unterkapitel).

II.2.2 Abbau der Stickoxide

Die Verweilzeit der Stickoxide in der Atmosphäre ist wegen ihrer Rolle als Katalysator bei der photochemischen Ozonproduktion von wesentlicher Bedeutung. Nach der Oxidation sind die Stickoxide sowohl trockener als auch nasser Deposition ausgesetzt. Je schneller sie aus dem System entfernt werden, desto geringer ist die Zahl der über die Reaktionen R II.32-R II.36 erzeugten Ozonmoleküle, denn bei geringen NO_x-Konzentrationen findet, wie oben beschrieben, keine Produktion von Ozon statt.

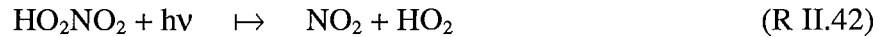
In der schematischen Darstellung der Reaktionswege der Stickoxide in Abbildung II.2 ist NO_y in zwei Substanzklassen unterteilt: in NO_x als den photochemisch aktiven Anteil, und in NO_z als die Oxidationsprodukte von NO_x. Der Abbau von NO_x geschieht zum einen durch die Reaktion von OH mit NO₂ (R II.37), wobei Salpetersäure gebildet wird, zum anderen reagiert NO₂ mit NO₃, das aus der Reaktion R II.38 von NO₂ mit Ozon entsteht, zu Distickstoffpentoxid (R II.39).



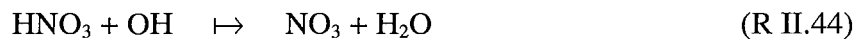
Im Verlauf der Zeit nach der Emission wird somit zunehmend NO_x in NO_z umgewandelt. Sowohl HNO₃ als auch N₂O₅ sind wasserlöslich und daher nasser Deposition ausgesetzt, was zum sauren Niederschlags beiträgt. HNO₃ wird zudem sehr effektiv an der Erdoberfläche deponiert.

Es sind jedoch nicht alle Spezies innerhalb der Klasse NO_z Depositionsprozessen ausgesetzt. So können z.B. Alkylnitratre durch Photolyse wieder dem NO_x-Kreislauf zugeführt werden. Ein wichtiger Prozeß ist die Speicherung von NO_x bei niedrigen Temperaturen in Form von PAN (Peroxiacetylnitrat) und in Form der Peroxosalpetersäure. PAN wird bei der Oxidation von Ethan in Gegenwart von NO₂ gebildet. Peroxosalpetersäure wird durch die Reaktion zwischen HO₂ und NO₂ (R II.40) gebildet. In arktischen Gebieten fanden *Bottenheim et al. (1993)* Luftmassen, in denen bis zu 60% des NO_y als PAN vorhanden war. HO₂NO₂ kann ebenso wie PAN und N₂O₅ thermisch zerfallen (R II.41) oder photolysieren (R II.42). Somit dienen

sowohl PAN als auch HO_2NO_2 als Speichersubstanz für NO_x und für RO_2 -Radikale, bzw. im Falle der Peroxosalpetersäure für HO_2 (*Singh et al., 1992*).



NO_x kann aus NO_z auch durch Photolyse von HNO_3 zurückgebildet werden (R II.43), ebenso wird durch die Reaktion von HNO_3 mit OH (R II.44) ein Nitratradikal gebildet werden, das dann bei Tage schnell zu NO_x photolysiert (R II.45 und R II.46). Das Gleichgewicht zwischen NO_x und HNO_3 liegt jedoch stark auf der Seite von HNO_3 (*Liu et al., 1992*).



Die Bedeutung dieser Prozesse, bei denen NO_x aus NO_z recycled wird, liegt darin, daß diese Speichersubstanzen, insbesondere PAN, wegen ihrer längeren Lebensdauer über weite Entfernungen transportiert werden und dadurch in den sogenannten Reinluftgebieten, z.B. über den Ozeanen, zu erhöhten NO_x -Konzentration beitragen können. Das führt nach dem vorangegangenen Abschnitt zur Ozonproduktion bei der Oxidation von Methan und CO, zumindest wird die Destruktion von Ozon verlangsamt.

III Aufbau zur Messung von CO, NO, NO_y und jNO₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an Bord des Forschungsflugzeuges des britischen Meteorological Office (United Kingdom meteorological Office, kurz UKMO) die Mischungsverhältnisse von CO, NO und NO_y sowie der Photolyserate von NO₂ in der Troposphäre über dem nördlichen Atlantik gemessen. Die Messungen wurden im Rahmen des EG-Projektes OCTA (Oxidising Capacity of the Tropospheric Atmosphere, *McKenna et al., 1995*) in Zusammenarbeit mit dem Meteorological Research Flight (MRF) des UKMO durchgeführt.

Das Flugzeug, eine Hercules C-130, hat eine maximale Flughöhe von 10000 m, die minimale Höhe über dem Ozean beträgt 15 m. Die Fluggeschwindigkeit ist 150 m/s für Transitflüge und 100 m/s für Meßphasen. Die Steiggeschwindigkeit beträgt 300 m/min, unter 1500 m beträgt sie 150 m/min. Spezielle Ansaugrohre für Spurengasmessungen (Innendurchmesser etwa 8 cm), sind in einem Abstand von ca. 30 cm von der Außenhaut des Flugzeugs angebracht, so daß die Meßluft nicht mit der Außenhaut des Flugzeugs in Berührung kommt und so die Messungen beeinflussen kann. Innerhalb dieser Rohre befinden sich 3/8" Edelstahlrohre, in denen sich die Ansaugleitung für die Messung von NO, NO_y und CO befindet. Eine detailliertere Beschreibung der Ansaugleitung wird im Zusammenhang mit der Beschreibung der verwendeten Meßinstrumente in den folgenden Unterkapiteln gegeben.

Während des Projektes wurden an Bord der Hercules eine Reihe anderer chemischer und meteorologischer Größen gemessen. Tabelle III.1 gibt eine Übersicht über die gemessenen Parameter, die Verfahren sowie deren Zeitauflösung und Genauigkeit. Eine genauere Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken wird in den folgenden Unterkapiteln gegeben. Die Summe aus H₂O₂ und den wasserlöslichen organischen Hydroperoxiden (im folgenden unter Peroxide zusammengefaßt) wurde vom der University of East Anglia (UEA) gemessen (*Penkett et al., 1996*), die übrigen Messungen wurden vom UKMO durchgeführt (*McKenna et al., 1995*).

Tabelle III.1: Messungen an Bord der Hercules C-130 während OCTA. Die Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

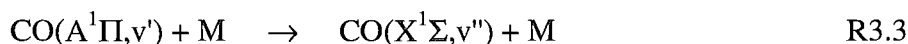
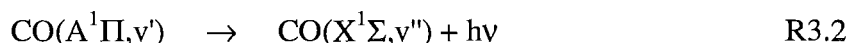
Meßgrößen	Zeitauf- lösung	Meßge- nauigkeit	Nachweis- grenzen	Meßprinzip	Labor	PI
CO	2 s	7 ppb	7 ppb	CO Resonanzfluoreszenz	FZJ	A. Volz-Thomas
NO	1 s	10 ppt bei 1 Min. Integration	10 ppt bei 1 Min. Integration	Ozon-Chemilumineszenz	FZJ	A. Volz-Thomas
NO _y	1 s	> 115 ppt bei 1 Min. Integration	115 ppt bei 1 Min. Integration	katalytische Reduktion zu NO und anschließende NO-Messung	FZJ	A. Volz-Thomas
jNO ₂	1 s	7.5-15 %	< 10 ⁻⁵	photometrisch [Volz-Thomas et al. 1996]	FZJ	A. Volz-Thomas
Peroxide (bis 7.5 km)	60 sec	0.1 ppb	0.1 ppb	Fluoreszenz, (Lazrus, 1985)	UEA	S. A. Penkett
Ozon	10 s	10 %	5 ppb	Ethen-Chemilumineszenz, Bendix Modell 8002 Ozone analyser	MRF	D. S. McKenna
Temperatur	32 Hz	0.3 K	-80 °C +40 °C	Platin-Widerstandsmessung, Rosemount 102BL	MRF	D. S. McKenna
Taupunkt	1-30 s	(0.25 -1) K	-60 °C +50 °C	General Eastern 1011B Frost Point Hygrometer	MRF	D. S. McKenna
H ₂ O	0.1 s	1 K	-80 °C	Lyman Alpha Fluoreszenz- bzw. Absorptions-hygrometer	MRF	D. S. McKenna
Druck	< 1 s	3 hPa	< 100 hPa	Kapazitätsmessung, Rosemount 1201F	MRF	D. S. McKenna
Windgeschwindigkeit	32 Hz	vert.: 0.1 hor.: 0.5 [m/s]	0-100 m/s	INS, OMEGA, GPS und Loran	MRF	D. S. McKenna
Sea surface temperature	4 Hz	0.6 K	-20 °C +30 °C	bolometrisch (8 µm - 14 µm), Barnes PRT4 (modifiziert)	MRF	D. S. McKenna
Kohlenwasserstoffe (< C ₆), CO	1-3 min	Kohlenwasserstoff-spezifisch		FID (Flammenionisationsdetektor), ECD (Electron Capture Detector)	MRF	D. S. McKenna
Flüssigwassergehalt	64 Hz	10 %	0-3 g/m ³	Johnson-Williams LWH	MRF	D. S. McKenna
Totaler Wassergehalt	64 Hz	0.15 g/kg	0-20 g/m ³	Lyman-alpha absorption hygrometer	MRF	D. S. McKenna
Wolkentropfen-spektrum 0.5 -45 µm (FSSP)	16 Hz	> 10 %	2 µm	Forward scattering laser spectrometer, FSSP PMS Inc.	MRF	D. S. McKenna
Aerosolspektrum (PCASP)	16 Hz	> 10 %	0.1 µm	Forward scattering laser spectrometer, PCASP PMS Inc.	MRF	D. S. McKenna

III.1 Messung von CO

Die Messung von atmosphärischem Kohlenmonoxid CO basiert auf dem Prinzip der Resonanzfluoreszenz im VUV (*Volz und Kley, 1985*). Der Einbau des Gerätes und der Betrieb während der Meßflüge ist in *Gerbige et al. (1996)* sowie in *Gerbige (1993)* beschrieben. Im folgenden wird daher nur kurz auf das Meßprinzip, die Installation und die Messung selbst eingegangen.

III.1.1 Meßprinzip

Das Prinzip der CO-Messung ist die Resonanzfluoreszenz im 4. positiven System von CO nach folgendem Schema:



Nach der Anregung (R3.1) gelangen die CO-Moleküle entweder durch Fluoreszenz (R3.2) oder durch Löschung durch Stöße zweiter Art (R3.3) in den Grundzustand, wobei als Stoßpartner hauptsächlich O₂ oder N₂ in Frage kommt.

Eine Prinzipskizze der Meßanordnung ist in Abbildung III.1 dargestellt. Zur Anregung der atmosphärischen CO-Moleküle wird das Licht einer Gasentladungslampe verwendet, in der in einer Mischung von 0.25% CO₂ in Argon durch Radiofrequenzentladung die 4. positive CO-Banden emittiert werden. Das emittierte Licht wird durch ein optisches Filter

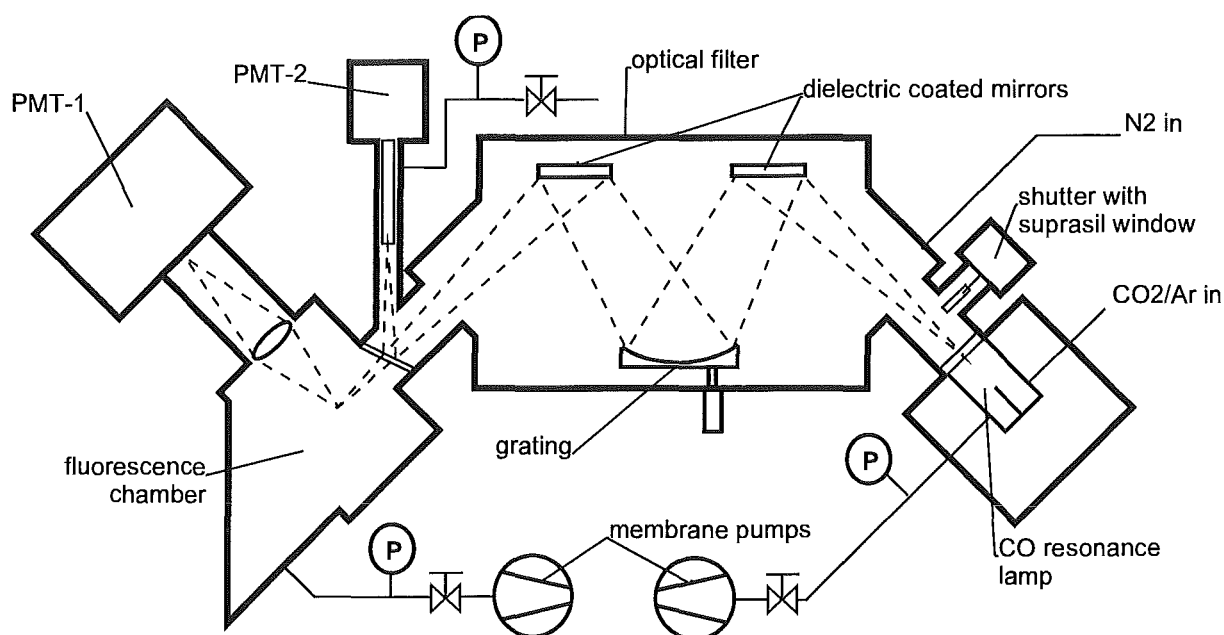


Abbildung III.1: Prinzipskizze der Resonanzfluoreszenzmessung von CO (*nach Gerbig et al., 1996*)

(Monochromator mit 2 Interferenzspiegeln) in die Fluoreszenzkammer abgebildet. Die Fluoreszenzstrahlung wird senkrecht zur Richtung des Anregungslichtes detektiert. Für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung gilt:

$$\Phi_f = A \cdot \frac{\sigma_{\text{CO}} \Phi_a [\text{CO}(X^1\Sigma)]}{1 + k_q [\text{M}] \cdot \tau} \quad \text{Gl.III.1}$$

Dabei sind A eine Proportionalitätskonstante, die geometrische Faktoren berücksichtigt, σ_{CO} der Absorptionsquerschnitt von CO, Φ_a der Photonenfluß der anregenden Strahlung, $[\text{CO}(X^1\Sigma)]$ die Konzentration von CO im Grundzustand (bei den verwendeten Photonenflüssen ist nur ein vernachlässigbarer Anteil in angeregten Zuständen), k_q der Ratenkoeffizient für die Löschreaktion (R 3.3), $[\text{M}]$ ist die Teilchendichte der Stoßpartner, und τ ist die Strahlungslebensdauer des angeregten Zustands.

Die Fluoreszenzstrahlung ist dann ein Maß für das Mischungsverhältnis von CO in der Fluoreszenzkammer, wenn Kammerdruck und Intensität des Anregungslichtes konstantgehalten wird. Das vom Photomultiplier detektierte Signal besteht jedoch nicht nur aus der Fluoreszenz von CO (R2), sondern - neben dessen Dunkelstrom - auch zu einem nicht zu vernachlässigendem Teil aus einem Untergrundsignal. Letzteres ist zum geringen Teil auf elastisches von den Wänden oder anderen Gasmolekülen gestreutes Licht zurückzuführen, zum großen Teil wird es aber durch Kontinuum-Resonanz-Ramanstreuung von molekularem Sauerstoff verursacht (*c.f. Herzberg, 1974*). Dieses inelastisch gestreute Licht läßt sich wegen der ähnlichen spektralen Verteilung nicht von dem Fluoreszenzlicht von CO unterscheiden.

Die Photolyse von Wasserdampf zu angeregtem OH ($\lambda < 137 \text{ nm}$) und dessen Emission erzeugt ein Signal, das sich ebenfalls nicht von dem Fluoreszenzsignal von CO unterscheiden läßt (*Kley and Stone, 1978*) (im Gegensatz zu dem in Kley et al. beschriebenen Prototyp wurde hier ein geändertes optisches Filter verwendet, so daß auch Licht mit $\lambda < 137 \text{ nm}$ in die Fluoreszenzkammer gelangen konnte). Darüber hinaus führt die Absorption von H_2O im Spektralbereich des Fluoreszenzlichtes zu einer Reduktion der Empfindlichkeit. Eine atmosphärische Wasserdampfkonzentration von 2% (entsprechend 100% relative Feuchte bei ca. 20°C) verursacht ein Signal, welches einem Mischungsverhältnis von 600 ppb CO in Luft entspricht. Daher wurde der Wasserdampf mit Hilfe eines Trockenmittels (Sicapent, Fa. Merck, eine Mischung von P_2O_5 mit einem Feuchtigkeitsindikator) entfernt. Dieses Trockenmittel absorbiert CO nicht und reduziert den Wasserdampfpartialdruck soweit, daß die Interferenz einem äquivalenten CO-Signal von $< 1 \text{ ppb}$ entspricht.

III.1.2 Feldinstrument

In Abbildung III.2 ist die Gasversorgung des Instruments dargestellt. Das Probengas wurde mit einem 15 m langen PFA-Schlauch (Innendurchmesser 1/8") aus dem Einlaßsystem des Stickoxidmeßgerätes entnommen, in welchem ein geregelter Druck von $200 \pm 1 \text{ mbar}$ vorherrschte. Die mit Trockenmittel gefüllte Glasküvette zur Entfernung von Wasserdampf

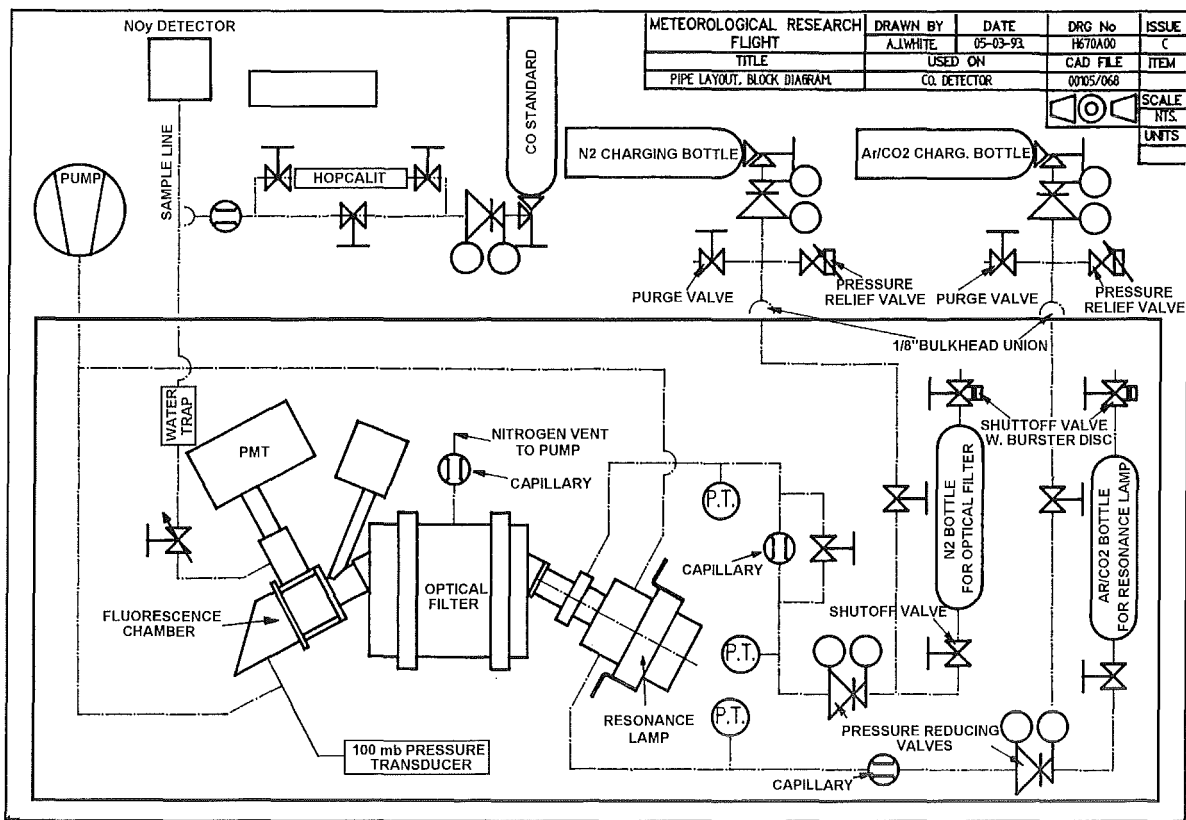


Abbildung III.2: Blockdiagramm der Gasleitungen (nach Gerbig et al., 1996).

wurde in die Einlaßleitung integriert. Der Druck in der Fluoreszenzkammer wurde mit einem Nadelventil zwischen Trockenpatrone und Fluoreszenzkammer eingestellt.

III.1.2.1 Kalibrierungen

Zur Kalibrierung des Instrumentes im Flug wurde ein sekundärer CO-Standard mitgeführt, dessen Konzentration vor jedem Flug mit einem primären Standard (NIST, CO-Konzentration 1 ppm) bestimmt wurde. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte durch Zugabe von Eichgas im Überschuß am Anfang der Ansaugleitung. Über manuelle Ventile konnte ein mit Hopkalit (eine Mischung verschiedener Oxide, Fa. Dräger) gefülltes Stahlrohr in die Kalibrierleitung geschaltet werden, wodurch eine Messung des Untergrundsignals in CO-freier Luft ermöglicht wird. Neuere Messungen bei Testflügen im Juni 1996 zeigten, daß die Messung von mit Hopkalit gereinigter synthetische Luft das gleiche Signal ergibt wie die Messung von mit Hopkalit gereinigter Außenluft, wobei die Abweichungen unter 2 ppb lagen.

Die Kalibrierungen wurden wie die Bestimmung des Untergrundsignals etwa einmal in der Stunde durchgeführt. Die Dauer einer Kalibrierung betrug ca. 3 Minuten. Ein Beispiel einer Kalibrierung während des Fluges A325 ist in Abbildung III.3 dargestellt. Das Rauschen des CO-Signals ist auf die Poissonstatistik der Zählrate zurückzuführen, es wird durch Mittelung über längere Zeitintervalle mit $1/\sqrt{t}$ reduziert. Die Kalibrierungsfaktoren während einzelnen Flüge schwankten um etwa 5%, das Untergrundsignal änderte sich um umgerechnet 10 ppb.

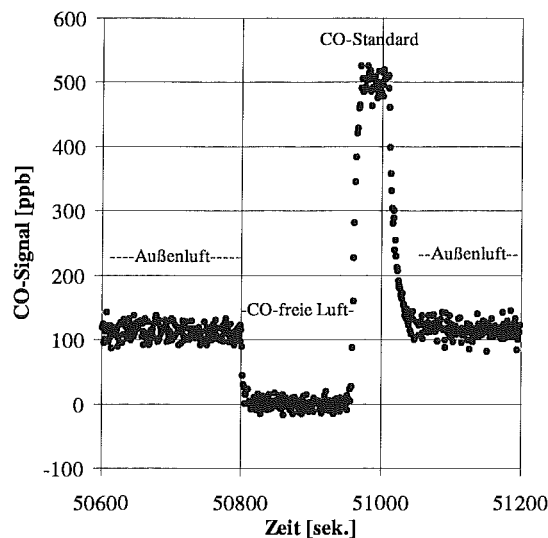


Abbildung III.3: Beispiel einer Kalibrierung während des Fluges.

Da die Änderungen in der Regel nur langsam, also über mehrere Kalibrierzyklen hinweg erfolgten, konnten zur Umrechnung der Rohdaten das Untergrundsignal und die Empfindlichkeit zwischen den Kalibrierungen durch lineare Interpolation zwischen den einzelnen Kalibrierungen mit ausreichender Genauigkeit vorhergesagt werden.

III.1.2.2 Spezifikationen und Fehler

In Laborversuchen wurde lineares Verhalten im Bereich von 50 ppb bis 5 ppm gefunden, der tatsächliche dynamische Bereich reicht wahrscheinlich bis zu Konzentrationen im Prozentbereich, erst dort spielen theoretisch Löschprozesse von angeregten CO-Molekülen mit CO selbst eine Rolle. Während der Messungen von August 1993 bis April 1994 wies das Gerät eine Empfindlichkeit von etwa 6 cps/ppb auf. Das Untergrundsignal betrug ca. 1500 cps, was einer CO-Konzentration von 250 ppb entspricht. Daraus ergibt sich eine Nachweisgrenze ($S/N=1$) von 4.5 ppb für eine Integrationszeit von 2 Sekunden.

Der Fehler der Messungen setzt sich aus den verschiedenen in Tabelle III.2 aufgelisteten

Tabelle III.2: Fehler der CO Messung

Fehlerquellen	Integrationszeit 2 s	Integrationszeit 60 s
Zählratenstatistik bei 100 ppb	5.4 ppb	1.0 ppb
Drift des Kalibrierungsfaktors	2 %	2 %
Drift des Untergrundsignals	2 ppb	2 ppb
CO-Mischungsverhältnis im sek. Standard	2 %	2 %
Gesamtfehler (quadratische Summe)	6.4 ppb	3.6 ppb

Einzelfehlern zusammen. Da die Zählraten poissonverteilt sind, entspricht der Fehler aus der Zählratenstatistik der Quadratwurzel aus der Zählrate selbst. Die Hälfte der Änderung des Kalibrierungsfaktors bzw. des Untergrundsignals zwischen den Kalibrierungen wurde als der Fehler angenommen, der aus der Abweichung der linearen Interpolation von der tatsächlichen Drift entsteht. Der Fehler des Mischungsverhältnisses im Sekundärstandard resultiert aus der Genauigkeit des Primärstandards (1%) und dem Fehler bei der Vergleichsmessung der beiden Standards (ca. 1.5%). Da das Untergrundsignal selbst etwa dem Meßsignal von 250 ppb CO entspricht, ist der Fehler aus der Zählratenstatistik bei höheren Konzentrationen als der in Tabelle III.2 angegebenen Konzentration von 100 ppb nur unwesentlich höher, er beträgt z.B. bei 400 ppb CO 7.4 ppb anstelle von 5.4 ppb für 100 ppb CO.

Von der Atmospheric Chemistry Group des UKMO wurde Kohlenmonoxid durch gaschromatographische Analyse (Trace Analytical, RGA-3) an Außenluftproben gemessen, die während der Flüge gesammelt wurden. Daher bot sich die Möglichkeit eines Vergleiches der Methoden. Diese Vergleichsmessung ist detailliert in *Gerbis et al. (1996)* beschrieben. Obwohl im Mittel eine gute Korrelation zwischen den beiden Techniken gefunden wurde, gibt es jedoch eine starke Streuung der Einzelmessungen, außerdem liegt die GC-Messung um 12 ppb unter der in situ Messung mit Resonanzfluoreszenz. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den Änderungen der CO-Konzentration innerhalb der Flaschenproben zwischen Befüllung und Analyse. So wurden z.B. von *Novelli et al. (1992)*, Änderungsraten von CO in Edelstahlflaschen zwischen -2.1 ppb/Tag und +7.4 ppb/Tag gefunden. Bei einer mittleren Zeit zwischen Probennahme und Messung von 10 Wochen können so beträchtliche Änderungen in der CO-Konzentration nicht ausgeschlossen werden.

III.2 Messungen von NO und NO_y

Die zur Messung von NO und NO_y verwendeten Instrumente sind im ICG-2 schon für Messungen in den Jahren 1990 und 1991 entwickelt und anderweitig beschrieben worden (*Lerner et al., 1994*). Für die hier beschriebenen Messungen wurden jedoch einige Veränderungen durchgeführt. Insbesondere erlaubte die Verwendung einer geänderten Ansaugleitung eine bessere Charakterisierung der Apparatur. Neben einer groben Beschreibung des Meßprinzips und der Erläuterung der Feldinstrumente werden im folgenden die Ergebnisse der Kalibrierungen beschrieben.

III.2.1 Prinzip

Die Messung von NO beruht auf der Reaktion von NO mit Ozon, wobei angeregte NO₂-Moleküle entstehen. Diese angeregten Moleküle werden größtenteils durch Stoß mit O₂ und N₂ gelöscht, ein Teil geht jedoch unter Emission von Licht im Wellenlängenbereich von 800-3000 nm in den Grundzustand über (*Clough and Trush, 1967, Ridley et al., 1974, Bollinger, 1982, Drummond et al., 1985*). In einem Reaktionsvolumen wird dazu dem Probengasstrom Ozon beigemischt. Die Intensität der emittierten Strahlung wird mit einem Photomultiplier

detektiert. Bei konstantem Volumenfluß durch die Reaktionszelle ist das Photomultipliersignal proportional zur NO-Konzentration im Probengas.

Durch die Reaktion von O_3 mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen jedoch schwingungsangeregte OH-Radikale, deren Emission zum Teil im gleichen Spektralbereich liegt wie die der NO_2 -Moleküle und die so ein Interferenzsignal erzeugen. Das Interferenzsignal wird durch folgendes Verfahren reduziert: Die Reaktion von O_3 mit NO ist rund 1000 mal schneller als die von O_3 mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Indem das Probengas vor Eintritt in die Reaktionszelle durch eine Vorkammer (das sogenannte Nullvolumen) geleitet und dort mit Ozon vermischt wird, reagiert schon vor Eintritt in die Reaktionszelle der größte Anteil des NO mit Ozon zu NO_2 (das in den Grundzustand relaxiert), während nur ein geringer Anteil der Kohlenwasserstoffe mit Ozon reagiert hat. In der Reaktionszelle dominiert dann der Beitrag der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zum Signal. In diesem Betriebsmodus, dem Nullmode, wird das Interferenzsignal bestimmt. Wird das Ozon erst in dem Reaktionsvolumen zum Probengas beigemischt (im folgenden Meßmode genannt), so wird sowohl das Interferenzsignal als auch das durch NO verursachte Signal gemessen. Bildet man die Differenz zwischen diesem im Meßmode gemessenen Signal und dem im Nullmode gemessenen Signal, so bleibt der durch NO verursachte Anteil des Signals übrig. Bei konstantem Volumenfluß in der Reaktionskammer ist dieser Anteil proportional zum Mischungsverhältnis von NO im Probengas. Da das Nullmodesignal sich innerhalb weniger Minuten signifikant ändern kann, wird es jede Minute für 15 Sekunden gemessen.

Eine Verfälschung des Meßsignals entsteht durch folgende Prozesse: 1) Der Anteil der Kohlenwasserstoffe, der im Nullmode schon abreagiert ist, trägt zu einer Erhöhung der Differenz von Meß- und Nullmodezählrate bei. 2) Eine schlechtere Durchmischung des Probengases mit Ozon im Meßmode im Vergleich zu der Durchmischung im Nullmode verursacht ein erniedrigtes Meßsignal. Die Gesamtwirkung dieser beiden Effekte wird auch als Artefakt-NO bezeichnet. Dieses Artefakt-NO kann durch Messung in NO-freier Luft bestimmt werden, d.h. bevorzugt in der Nacht, wenn alles NO mit Ozon zu NO_2 reagiert ist und keine Rückbildung über die Photolyse von NO_2 möglich ist.

Die Messung von NO_y erfolgt über die Konversion der einzelnen Substanzen zu NO und dem anschließenden Nachweis von NO über Chemilumineszenz. Die Reduktion von NO_y geschieht an einer beheizten Goldoberfläche in Gegenwart eines Überschusses von CO (Bollinger, 1983, Fahey et al., 1985).

III.2.2 Feldinstrument

Der für die Messungen verwendete Aufbau ist in Abbildung III.4 schematisch dargestellt. Das Probengas gelangt über den (seit 1994) auf 30°C beheizten Einlaßschlauch aus PFA-Teflon und durch eine Edelstahldüse (eine in Teflon gefaßte und durchbohrte Stahlfolie) in einen druckstabilisierten Verteiler, aus dem durch weitere Düsen die Meßluft mit je einer Membranpumpe (Fa. Vacubrand, Typ MZ4) durch die Detektoren gesaugt wird. Eine weitere Pumpe in Verbindung mit einem rechnergesteuertem Nadelventil hält den Druck im Verteiler unabhängig vom Außendruck konstant. Das Goldrohr zur Konversion der NO_y -Spezies befindet sich in diesem druckgeregelten Bereich. Die Beimischung von 0.1% Kohlenmonoxid erfolgt über eine Kapillare, die zusammen mit der Goldoberfläche auf 300°C beheizt und thermostatisiert ist (Fahey et al., 1985). Der Fluß durch die beiden NO-Detektoren wird durch

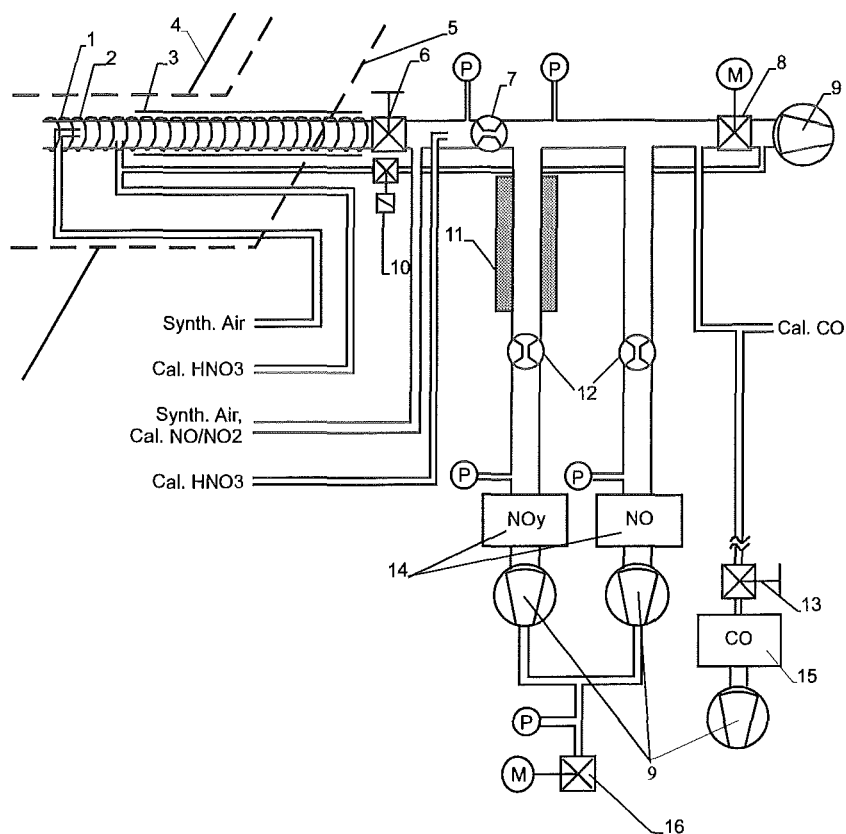


Abbildung III.4: Gasflußdiagramm der zur CO -, NO - und NO_y -Messung verwendeten Instrumente. Die einzelnen Komponenten sind wie folgt: (1) Einlaßschlauch aus 6 mm PFA, (2) Heizdraht, (3) 3/8" Stahlrohr, (4) Flugzeugwand, (5) 2" Stahlrohr, (6) Absperrventil, (7) Edelstahldüse zur Massenflußregelung, (8) motorgetriebenes Nadelventil zur Druckregelung, (9) Membranpumpen, (10) Magnetventil für HNO_3 Kalibrierung (normal geöffnet), (11) Goldrohr als Konverter für NO_y , (12) Edelstahldüse zur Massenflußregelung in den Reaktionskammern, (13) Nadelventil zur Druckeinstellung, (14) NO -Detektoren, (15) CO -Detektor, (16) Nadelventil zur Regelung des Druckes in den Detektoren.

zwei Düsen auf jeweils 1 l/min eingestellt. Mit Hilfe eines rechnergesteuerten Nadelventils an den Pumpenausgängen wird die Saugleistung der Pumpen so geregelt, daß sich der Druck in den Reaktionsvolumina nicht ändert.

Über verschiedene Zuleitungen zu dem Einlaßschlauch können Eichgase an verschiedenen Stellen in das System eingeleitet werden. Ein Zugang etwa 3 cm hinter dem Anfang der Ansaugleitung erlaubt den Betrieb der Meßapparatur mit synthetischer Luft, dabei wird die synthetische Luft im Überschuß zugegeben. Durch eine weitere Verbindung etwa 5 cm hinter dem Anfang der Ansaugleitung kann HNO_3 -Eichgas zugegeben werden. Im Meßbetrieb wird das Eichgas über eine Pumpe abgesaugt, so daß die Zuleitung ständig gespült ist und somit sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und den Wänden der Zuleitung einstellt. Dadurch werden lange Anstiegszeiten bei Kalibrierungen mit HNO_3 vermieden. Das HNO_3 -Eichgas kann auch unmittelbar vor der Einlaßdüse zugegeben werden. Die wahlweise Zugabe von HNO_3 -Eichgas entweder am Anfang der Ansaugleitung oder vor der Einlaßdüse erlaubt die Quantifizierung von Verlusten von HNO_3 in der Ansaugleitung. Die Zugabe von NO- bzw. NO_2 -Eichgas erfolgt vor der Einlaßdüse. Dort kann auch wahlweise synthetische Luft zugegeben werden, so daß bei geschlossenem Absperrventil der Betrieb der Anlage ohne Kontamination z.B. durch stark verschmutzte Luft auf dem Flugplatz möglich ist.

Die Meßapparatur erlaubt nicht die Zugabe von H_2O zu dem Probengasstrom, so daß die Messungen nicht bei konstanter Feuchte durchgeführt wurden. Der Wasserdampfgehalt hat insofern einen Einfluß auf die Empfindlichkeit, daß das Löschen von angeregtem NO_2 durch H_2O Laborversuchen entsprechend zu einem Rückgang der Empfindlichkeit um 4,5% bei einer Feuchte von 1% führt. Während der Messflüge wurden jedoch selten solch hohe Feuchten gemessen, mit Ausnahme von Messungen unterhalb etwa 1 km im Sommer (ca. 5% des Datensatzes). Diese wurden entsprechend der im Labor bestimmten Abhängigkeit und den gemessenen Wasserdampfmischungsverhältnissen korrigiert.

Das Goldrohr zeigt nach einer gewissen Betriebsdauer eine Verminderung der Konversionseffizienz für NO_2 bzw. HNO_3 durch Verunreinigungen an der Oberfläche des Rohres. Deshalb wurde nach jedem zweiten Meßflug eine Reinigung des Goldkonverters nach folgender Prozedur durchgeführt: Zunächst wurde das Goldrohr für ca. 60 Minuten in ein Ultraschallbad in einer Reinigungslösung (hochreines Wasser mit Edisonit, Fa. Merz) bei 50°C gereinigt, dann wurde es mit hochreinem Wasser ausgewaschen und anschließend für 12 Stunden bei 400°C mit ozonhaltiger Luft gespült. Für einen Teil der Messungen im April 1994 wurde die Reinigung im Ultraschallbad durch eine Spülung des Rohres mit 10 prozentiger Salzsäure mit nachfolgender Spülung durch destilliertes Wasser ersetzt, wodurch unter anderem Eisenverbindungen auf der Oberfläche gelöst werden (*F. Rohrer, 1994, persönliche Mitteilung*). Durch beide Verfahren konnte die Konversionseffizienz wiederhergestellt werden.

Gegenüber *Lerner et al. (1994)* wurden folgende Veränderungen an den Detektoren vorgenommen:

- Der Abstand zwischen dem lumineszierenden Volumen und dem Photomultiplier wurde reduziert. Dadurch ist der Raumwinkelanteil der Emission, die direkt in den Photomultiplier fällt, vergrößert worden. Dies führt zu einer höheren Lichtausbeute.
- Der Ozonfluß wurde erhöht, gleichzeitig wurde das Nullvolumen verkleinert. Durch den höheren Ozonfluß konnte die Reaktion zwischen NO und O₃ in der Reaktionskammer besser vor dem Photomultiplier lokalisiert werden. Darüber hinaus wurden nach Empfindlichkeit selektierte Photomultiplier eingesetzt.
- Da zu erwarten war, daß die Konzentration von NO in den Meßregionen weitaus geringer als die von NO_y ist, wurde die Pumpenleistung im Verhältnis 2:1 zwischen dem NO- und dem NO_y-Kanal verteilt.

Durch diese Veränderungen ergab sich insgesamt eine Erhöhung der Empfindlichkeit um einen Faktor 2-3 für NO bzw. 1.5 für NO_y.

III.2.3 Kalibrierungen

III.2.3.1 Kalibrierungen mit NO

Für die Kalibrierung der Instrumente wurde verschiedene sekundäre Standards mit ca. 10 ppm NO mitgeführt, die regelmäßig mit einem primären Standard (Fa. BOC, NO-Konzentration 10 ppm) verglichen wurden. Abweichungen bei diesen Vergleichen betrugen weniger als 2%. Die Bestimmung des Kalibrierungsfaktors der Detektoren geschah vor, während und nach den Meßflügen. Dazu wurden entweder zur Außenluft oder zur synthetischen Luft (je nach Verschmutzungsgrad der Außenluft) 10 Nml/min des sekundären Standards beigemischt. Der Eichgasfluß wurde durch eine thermostatisierte und zuvor geeichte Kapillare über die Regelung des Vordruckes eingestellt. Der Fluß der Außenluft (oder der synthetischen Luft) wird durch die Edelstahldüse und den Druck in der Ansaugleitung bestimmt.

Bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von NO mit Ozon und die Temperaturabhängigkeit der Massenflüsse durch die Düsen hängt die Empfindlichkeit der Detektoren von ihrer Temperatur ab. Die Schwankungen der Temperatur in den Detektoren konnte wegen der Schwankungen der Kabinentemperatur bis zu 15 °C betragen. Deshalb wurden die ermittelten Kalibrierungsfaktoren temperaturkorrigiert. Die mehrmaligen Eichungen der Detektoren mit NO während der Flüge zeigten, daß die temperaturkorrigierten Kalibrierungsfaktoren innerhalb eines Fluges um weniger als 5% voneinander abweichen. Zwischen den Kalibrierungen unter Verwendung von Außenluft und denen unter Verwendung von synthetischer Luft konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden (<2%).

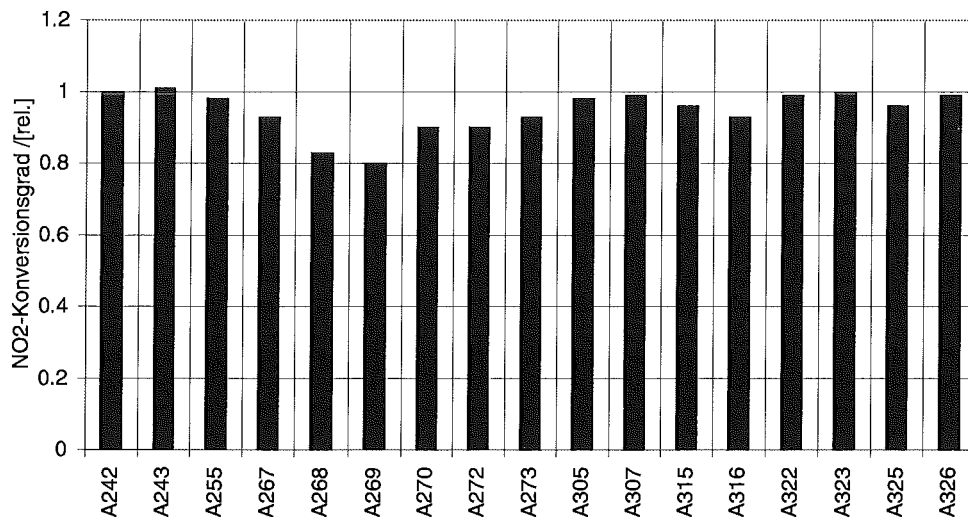


Abbildung III.5: Konversionsgrad des Goldrohrs für NO₂ während der einzelnen Flüge.

Das Artefakt-NO, also der oben beschriebene Anteil des NO-Signals, der nicht durch NO, sondern durch Unterschiede des Interferenzsignals im Meßmode und im Nullmode verursacht wird, wurde in einer Messung bei völliger Dunkelheit über eine Dauer von 90 Minuten bestimmt. Durch das Wegfallen der Photolyse von NO₂ in der Nacht gibt es (in ausreichender Entfernung von direkten Emissionen) keine Wege zur Bildung von NO. Das Artefakt-NO wurde bei dieser Messung zu -3 ± 7 ppt bestimmt. Da während der Meßkampagnen nur während dieses einen Fluges bei Dunkelheit geflogen wurde und diese Artefaktbestimmung mit einer Unsicherheit von 7 ppt behaftet ist, wurde das ermittelte Artefakt-NO nicht von den NO-Signalen abgezogen. Messungen in NO-freier synthetischer Luft vor den einzelnen Flügen ergaben für das Artefakt-NO Werte zwischen -2 ppt und 5 ppt.

III.2.3.2 Kalibrierungen mit NO₂

NO₂ wird quantitativ aus dem NO-Standard durch Gasphasentitration mit Ozon erzeugt. Dabei wurde etwa die Hälfte des NO zu NO₂ titriert. Eichungen mit NO₂ wurden mindestens einmal pro Flug durchgeführt. Die Konversionsrate für NO₂ betrug während der Messungen in der Regel über 90% (siehe Abbildung III.5). Eine Ausnahme bilden die Flüge A268 und A269: Nach mehreren Schäden an den Membranpumpen kam es zu einer Kontamination des Goldrohrs mit verschmutzter Luft und dadurch bedingt zu einem Rückgang der Konversionsrate auf 83% bzw. 80%.

III.2.3.3 Kalibrierung der Permeationsquelle für HNO₃

Für die Kalibrierung mit HNO₃ wurde eine thermostatisierte Permeationsquelle verwendet, die von 5 Nml/min synthetischer Luft durchströmt wird. Diese Permeationsquelle wurde ständig beheizt und durchströmt, um eine möglichst konstante Permeationsrate zu erreichen.

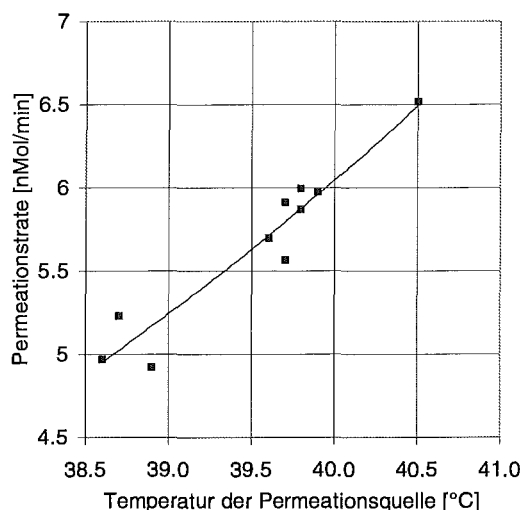


Abbildung III.6: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Permeationsrate der HNO_3 -Eichgasquelle mit exponentieller Ausgleichskurve ($\text{Pr}=0.02 \cdot e^{0.143 \cdot T}$, $r^2=0.91$).

Für die Kampagnen im Jahr 1993 wurden keine Kalibrierung mit HNO_3 durchgeführt, da die Stromversorgung der Permeationsquelle im Flugzeug über Nacht nicht möglich war und somit keine stabile Permeationsrate erreicht werden konnte.

Zur Bestimmung der Permeationsrate der Quelle wurde der Eichgasfluß für eine bestimmte Zeit durch zwei in Reihe geschaltete Probenfläschchen mit je ca. 1 ml H_2O eingeleitet. Diese Proben wurden unmittelbar im Anschluß an die Meßkampagnen (spätestens 4 Wochen nach Probennahme) ionenchromatographisch auf ihren Nitratgehalt untersucht.

In den Proben, in die der Eichgasfluß zuerst eingeleitet worden war, lagen die Nitratkonzentrationen im Bereich von 10 bis 50 $\mu\text{g/ml}$. In den jeweils zweiten Probenfläschchen ergaben die Messungen Nitratkonzentrationen, die unterhalb der Nachweisgrenze von 0.02 $\mu\text{g/ml}$ lagen. Das bedeutet, daß das gesamte HNO_3 in der ersten Flasche in Lösung gegangen ist. Aus der Zeitdauer der Probennahme, der Nitratkonzentration und der Menge an H_2O , in die das Eichgas eingeleitet wurde, wurde die Permeationsrate der Eichgasquelle ermittelt. In Abbildung III.6 ist die Permeationsrate gegen die Temperatur der Permeationsquelle aufgetragen. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist deutlich zu erkennen. Die Abweichung der Permeationsrate von einer exponentiellen Ausgleichskurve beträgt im Mittel 3%, das entspricht den Unsicherheiten in der Nitratbestimmung.

III.2.3.4 Bestimmung der Nachweiseffizienz für HNO_3

Zur Bestimmung der Nachweiseffizienz des NO_y -Meßgerätes für HNO_3 wurde der HNO_3 -Eichgasfluß zum Probengasfluß gemischt, wodurch sich HNO_3 -Konzentrationen zwischen 10 und 30 ppb ergaben. Die Nachweiseffizienz beinhaltet sowohl die Konversionsrate im Goldrohr als auch eventuelle Verlustprozesse in der Ansaugleitung. Zur Bestimmung der

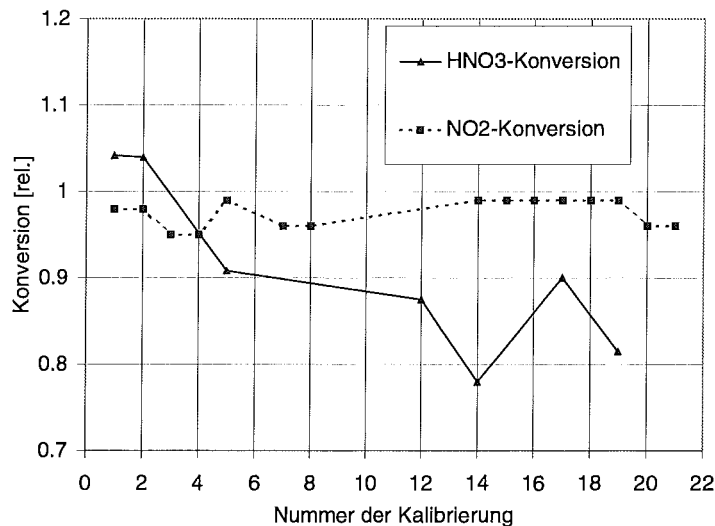


Abbildung III.7: Während verschiedener Flüge gemessene Konversionsraten des Goldrohrs für NO₂ und HNO₃.

Konversionsrate des Goldrohrs für HNO₃ wurde das Eichgas unmittelbar vor der ersten Düse zugegeben, dabei konnte zwischen Außenluft und synthetischer Luft als Probegas gewählt werden.

Abbildung III.7 zeigt die Konversionseffizienz des Goldrohrs für NO₂ und HNO₃ während der Messungen von 1994. Diese Bestimmung der Konversion erfolgte teilweise ausschließlich in synthetischer Luft (Kalibrierung Nr. 1-4), der überwiegende Anteil der Messungen wurde sowohl in synthetischer Luft als auch in Außenluft durchgeführt. Es zeigten sich jedoch keine signifikante Abweichung im Konversionsgrad zwischen den verschiedenen Verdünnungsgasen (<5%).

Die Konversionsraten für NO₂ lagen für diese Messungen durchweg zwischen 95% und 100%, die Konversionseffizienz für HNO₃ lag in der Regel zwischen 80% und 100%. Für die Kalibrierungen mit den Nummern 1 bis 5, die im Januar stattfanden, wurden teilweise Konversionseffizienzen von über 100% gefunden, während die Konversion von NO₂ keine Besonderheiten zeigt. Ein Grund für die abweichende Messung der Konversionseffizienz im Januar könnte in der starken Änderungen der Temperatur im Flugzeug liegen: vor den Flügen betrug die Temperatur 5-10°C und während der Flüge ca. 20°C. Dort änderte sich trotz der Temperaturregelung die Temperatur der Permeationsquelle, was dazu geführt haben könnte, daß die Permeationsrate nicht gleich der der aktuellen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtspermeationsrate war.

III.2.3.5 Verluste für HNO₃ in der Ansaugleitung

Zur quantitativen Messung von HNO₃ in Außenluft muß das HNO₃ nicht nur im Goldrohr zu NO konvertiert werden, sondern es muß auch möglichst verlustfrei durch die Ansaugleitung zum Goldrohr gelangen. Zur Ermittlung von Verlusten in der Ansaugleitung wurde folgende

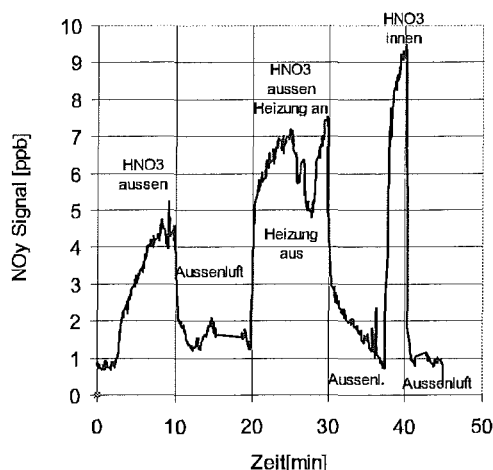


Abbildung III.8: Beispiel einer Kalibrierung des NO_y -Kanals mit HNO_3 während des Fluges A304 bei einer Flughöhe von 0.7 km.

Prozedur durchgeführt (als Beispiel ist in Abbildung III.8 ein während einer solchen Prozedur gemessenes NO_y -Signal gegen die Zeit dargestellt): das HNO_3 -Eichgas wurde zunächst am Anfang der Ansaugleitung zugegeben, wobei die Heizung der Ansaugleitung ausgeschaltet wurde (in Abbildung III.8 mit "HNO₃ außen" gekennzeichnet). Zwischen den einzelnen Schritten der Prozedur wurde gewartet, bis daß das Signal stabil war. Nach der anschließenden Außenluftmessung (im Diagramm "Außenluft") wurde die Heizung eingeschaltet und Eichgas wieder wie zuvor zugegeben ("HNO₃ außen Heizung an"), das dabei gemessene Signal lag 50% über dem ohne Heizung gemessenen Signal. Während dieser Messung wurde die Heizung für eine gewisse Zeit ausgeschaltet, was zu einer Abnahme im Signal um 40% führte (bei Minute 27 in Abbildung III.8). Nach Wiedereinschalten der Heizung nahm das Signal etwa wieder um 40% zu. Anschließend wurde nach einer weiteren Messung von Außenluft das HNO_3 -Eichgas unmittelbar vor der Düse zugegeben, das dabei gemessenen Signal lag wiederum um 35% höher als das bei eingeschalteter Heizung und bei Zugabe der HNO_3 von außen gemessene Signal. Auch die Anstiegszeit, nach der 63% der vollen Signalthöhe erreicht wird, ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur: sie fällt von 2 Minuten ohne Heizung auf 20 Sekunden bei beheizter Ansaugleitung.

In einer Vielzahl solcher Tests in unterschiedlichen Höhen wurden variable Verlustraten gefunden. Abbildung III.9 zeigt die Verlustraten als Funktion der Höhe. Das Signal, welches gemessen wird, wenn das Eichgas am Ende der Ansaugleitung beigemischt wird, entspricht bis auf die Konversionsrate des Goldrohrs für HNO_3 dem zugegebenen Mischungsverhältnis von HNO_3 . Da die Konversionsrate des Goldrohrs für HNO_3 keine Abhängigkeit von der Flughöhe zeigte, wird sie für diese Darstellung auf 100% gesetzt. Deutlich erkennbar erhöht sich die Nachweiseffizienz in allen Höhenbereichen bei eingeschalteter Heizung. Die stärksten Verluste treten in der atmosphärischen Grenzschicht auf, die Verluste werden dort auch durch das Beheizen der Ansaugleitung nur halbiert. Oberhalb 2.5 km werden die

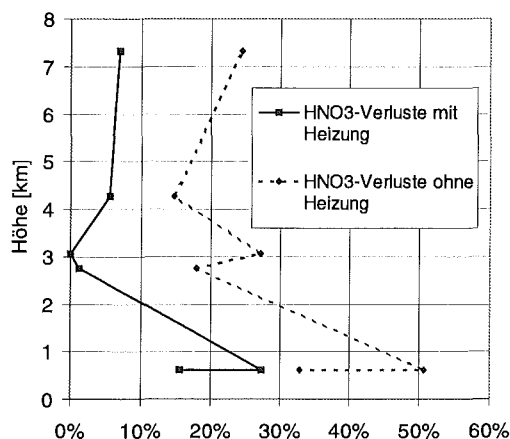


Abbildung III.9: Während verschiedener Flüge gemessene Verluste des NO_y -Kanals für HNO_3 . Dargestellt ist der nicht gemessene Anteil der HNO_3 -Eichgaskonzentration bei unbeheizter (punktierter Linie) und beheizter Ansaugleitung (durchgezogene Linie).

Verluste durch den Einsatz der Heizung auf ein vertretbares Maß von deutlich unter 10% reduziert.

Messungen mit unbeheizter Ansaugleitung, jedoch unter Verwendung von synthetischer Luft als Probengas, die an den Anfang der Ansaugleitung im Überschuß zugegeben wurde, zeigten keine Verluste von HNO_3 in der Leitung. Das unterschiedliche Verhalten der Leitungsverluste von HNO_3 in Außenluft und in synthetische Luft deutet auf eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Luft hin. Messungen des HNO_3 -Eichgases während des Eintritts in Wolken zeigt ein Einknicken des Signals um bis zu 70 % (A. Lerner, persönliche Mitteilung). Eine direkte Korrelation der Verlustrate mit der Feuchte im Probengas wurde jedoch nicht gefunden.

Eine quantitative Aussage über die Abhängigkeit der HNO_3 -Verluste in der Ansaugleitung von der Temperatur, der Flughöhe und dem Wasserdampfgehalt und eventuell anderen Parametern kann aufgrund der geringen Anzahl von Messungen nicht gegeben werden. Deshalb werden die gemessene Verlustraten für HNO_3 in der Ansaugleitung nicht zur Korrektur verwendet, sie gehen nur in die Abschätzung des Fehlers der Messung ein.

III.2.3.6 Messungen des NO_y -Untergrundsignals

Zusätzlich zu den Kalibrierungen der Meßapparatur mit NO , NO_2 und HNO_3 wurde synthetische Luft zur Bestimmung des Untergrundsignals benutzt. Dazu wurde die synthetische Luft wiederum wahlweise am Anfang bzw. am Ende der Ansaugleitung im Überschuß zugegeben. Diese Messungen sind in Abbildung III.10 zusammen mit der für den

jeweiligen Flug niedrigsten Konzentration von NO_y in Außenluft dargestellt. Es ist von entscheidender Bedeutung für die Messungen, ob dieses Untergrundsignal von den Meßsignalen abgezogen werden muß oder nicht. Im Hinblick darauf lassen sich die in Abbildung III.10 dargestellten Messungen grob in drei Klassen einteilen:

a) Frühjahr '93 (A242-A255) und Frühjahr '94 (Flüge A315-A326):

Dort wurden Untergrundsignale im Bereich vom 50 ppt bis 190 ppt NO_y gemessen. Die minimalen Konzentrationen in Außenluft lagen meistens oberhalb dieser Werte, zumindest waren sie nicht signifikant kleiner als diese Werte. Da nicht auszuschließen ist, daß geringe Mengen von NO_y in der synthetische Luft vorhanden waren oder auch von den Wänden der Kalibrierleitungen stammen (siehe dazu die Messungen im August 1993), wurden die gemessenen Untergrundsignale nicht von den Außenluftmessungen abgezogen.

b) August 1993 (Flüge A267-A273):

Es wurden Signale von bis über 1 ppb NO_y in synthetischer Luft gemessen, die am Anfang der Ansaugleitung zugegeben wurde. Das Signal, welches bei Zugabe der synthetischen Luft am Ende der Ansaugleitung gemessen wurde, war um mehr als ein Faktor zwei niedriger. Es existieren jedoch nur zwei solcher Messungen für den Zeitraum. In 6 von 7

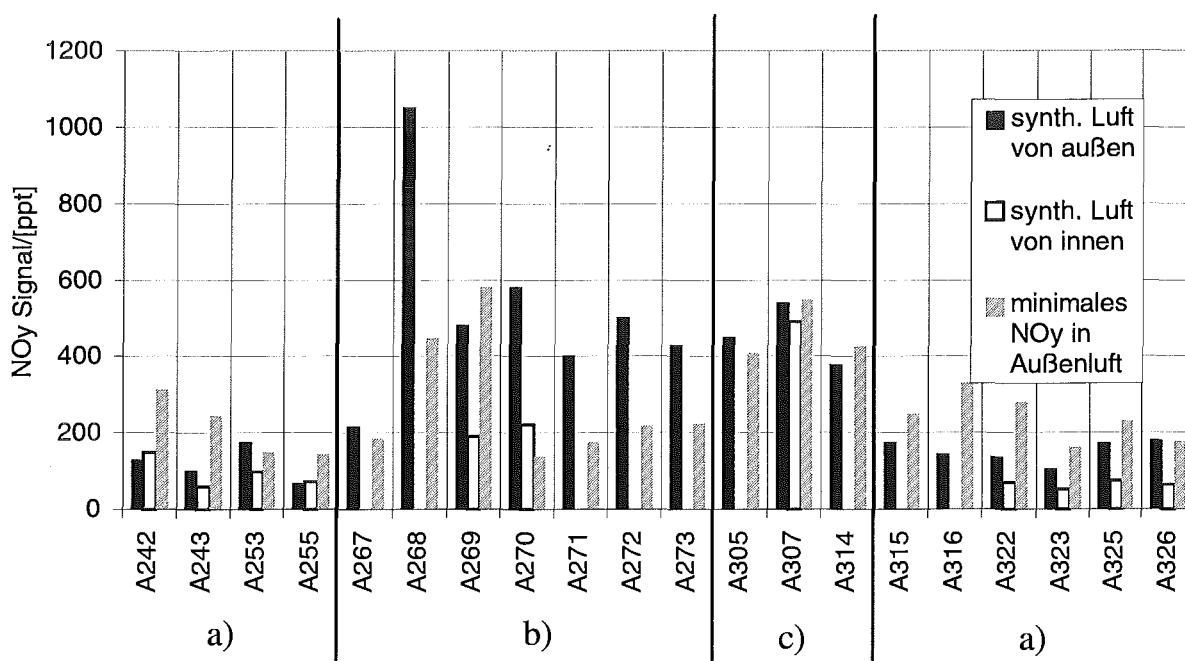


Abbildung III.10: Messungen des Untergrundsignals des NO_y -Kanals während der gesamten Messflüge. Aufgetragen sind das bei Zugabe der synthetischen Luft am Anfang (von außen) bzw. am Ende (von innen) der Ansaugleitung gemessene Signal sowie das minimale Signal der Außenluftmessung.

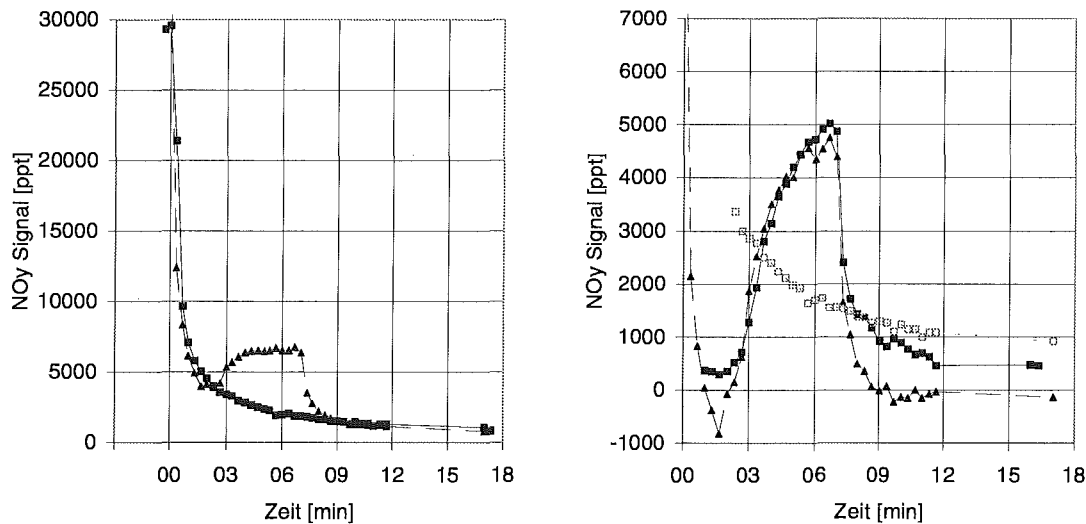


Abbildung III.11: Linke Seite: Signal nach der Messung von 30 ppb HNO_3 (Quadrate), gleichzeitige Messung von 5 ppb HNO_3 während des Abklingphase (Dreiecke). Rechte Seite: Differenz der beiden links gezeigten Signale (Dreiecke), Signal nach Messung von 30 ppb HNO_3 (offene Quadrate), sowie Signal einer Messung von 5 ppb HNO_3 ohne erhöhtes Untergrundsignal (Quadrate).

Fällen lag die minimale Konzentration von NO_y in Außenluft deutlich unter der in den synthetischer Luft gemessenen Signalen. Das weist auf eine Kontamination der Zuleitung für die synthetische Luft zum Anfang der Ansaugleitung hin. In der Tat befand sich diese Leitung mit einer Länge von ca. 4 m Länge etwa zur Hälfte außerhalb der Kabine. Da sie nur selten benutzt und somit nur selten durchströmt wurde, bestand bei verschmutzter Luft z.B. auf dem Flugplatz die Gefahr der Kontamination. Für die Ansaugleitung besteht diese Gefahr nicht, da sie ständig und mit hohem Fluß (3-8 NL/min) durchströmt wird. Deshalb wurden die gemessenen Untergrundsignale nicht von den Außenluftmessungen abgezogen. Für die nachfolgenden Kampagnen wurde die Zuleitung für die synthetische Luft erneuert. Für die vorausgehenden Kampagnen (Bereich a) bestand die Gefahr der Kontamination aus dem Grund nicht, da sich zu der Zeit das Flugzeug auf dem Basisflugplatz in Farnborough (GB) befand, wo es abgelegen von starken Luftverschmutzungen stand. Darüber hinaus wurde die Ansaugleitung von den Kampagnen mit Ausnahme von der im August 1993 erneuert.

c) Januar 1994 (Flüge A305 und A307) und März 1994 (Flug A314):

Es wurden hohe Signale bei den Messungen synthetischer Luft gemessen, die von Außenluftmessungen nicht unterschritten wurden. Während dieser Kampagnen wurden wiederholt mehrstündige Tests des Goldrohrs mit HNO_3 -Eichgas durchgeführt. Das führte zu einem kontinuierlichen Anstieg des Untergrundsignals über mehrere Tage hinweg. Nach

den Kampagnen wurden im Labor Untersuchungen darüber angestellt, ob dieses Untergrundsignal von den gemessenen Werten abgezogen werden muß bzw. darf.

Diese Laboruntersuchungen zur Klasse c werden im folgenden kurz erläutert. Zur Erzeugung eines erhöhten Untergrundsignals wurde der NO_y -Kanal über mehrere Stunden einer Konzentration von etwa 30 ppb HNO_3 ausgesetzt. Nach Abschalten der HNO_3 -Zufuhr nahm das Signal hyperbelförmig ab bzw. der Kehrwert des Signals nahm linear mit der Zeit ab, wie in Abbildung III.12 zu erkennen ist.

Anschließend wurde der NO_y -Konverter erneut mit 30 ppb HNO_3 durchströmt. Etwa 3 Minuten nach Beenden der HNO_3 -Zufuhr wurde der Konverter für 4 Minuten mit einer schwächeren HNO_3 -Quelle verbunden, die Probengas mit 5 ppb HNO_3 erzeugte (siehe Abbildung III.11). Zieht man nun von dem gemessenen Signal das von der Messung mit 30 ppb HNO_3 herrührenden Untergrundsignal ab und vergleicht das erhaltene Signal mit dem Signal einer normalen Messung von 5 ppb HNO_3 (ohne Untergrundsignal), so findet man eine Übereinstimmung. Das bedeutet, daß zumindest das im Labor simulierte erhöhte Untergrundsignal von einer Messung abgezogen werden muß.

Für die Flüge A305 bis A314, während derer intensive Tests mit HNO_3 -Eichgas durchgeführt wurden, wurde daher das gefundene Untergrundsignal von den Außenluftmessungen abgezogen. Es wurde aber nicht das volle Untergrundsignal abgezogen, sondern nur das um 150 ppt verminderte Signal. Dieser Anteil von 150 ppt wurde auch von den zu Klasse a) gehörenden Messungen nicht abgezogen, da nicht auszuschließen ist, daß geringe Mengen von NO_y in der synthetische Luft vorhanden waren oder von den Wänden der Kalibrierleitungen

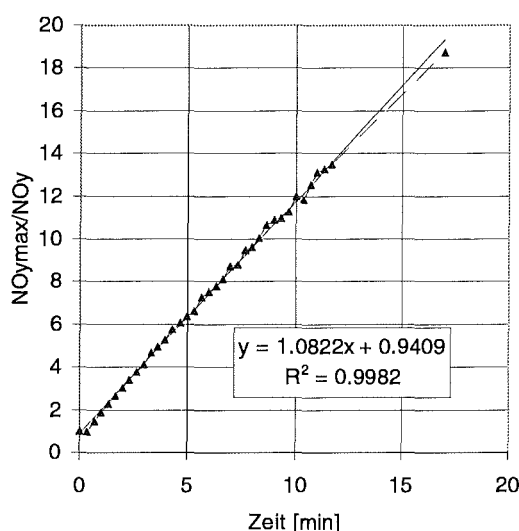


Abbildung III.12: Abklingendes NO_y -Signal nach einer mehrstündigen Messung von 30 ppb HNO_3 . Die lineare Abhängigkeit des Kehrwertes des Signals gegen die Zeit zeigt, daß es sich um eine Zeitfunktion ähnlich einer Hyperbel handelt.

stammen (siehe oben unter a)).

III.2.4 Filterung der Daten

Während einiger Flüge im Sommer 1993 traten bei der Messung von NO, NO_y sowie von CO vorübergehend elektronische Störungen auf, die zu hohen Signalspitzen in den aufgezeichneten Signalen führten. Die Ursache der elektronischen Störungen ist unbekannt. Deshalb wurde zur Trennung der von Störungen überlagerten Daten von ungestörten Daten ein geeignetes Filter entwickelt. Da die Messungen eine Zeitauflösung von etwa 2 Sekunden hatten, erwartet man im normalen Meßbetrieb keinen so starken Änderung des Signals, wie sie durch die Störungen verursacht wurde. Da die Zählraten der ungestörten Messungen poissonverteilt sind ($\Delta Z = \sqrt{Z}$), wurde folgendes Filter verwendet:

$$\frac{(Z_m - Z_{m,3\text{sec}})^2}{Z_m} > 20 \quad \text{Gl. III.2}$$

Dabei ist Z_m die Zählrate zur aktuellen Sekunde, und Z_{3m} der Mittelwert der Zählraten der vorigen, der Aktuellen und der nächsten Sekunde. Die Ungleichung Gl. III.2 ist dann erfüllt, wenn die Zählrate um mehr als das 4.5-fache der von der Poissonverteilung der Zählrate erwarteten Standardabweichung abweicht. Solche Daten wurden nicht weiter verwendet. Für die betroffenen Meßflüge bewirkt dieses Filter eine Reduktion der Datenmenge um ca. 1% für CO und um ca. 2% für NO_y und NO.

III.2.5 Fehlerbetrachtung

Der Fehler der Stickoxidmessungen setzt sich aus einer Reihe von Einzelfehlern zusammen, die durch die Zählratenstatistik und durch Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung entstehen. Die Fehler der NO-Messung sind in Tabelle III.3 aufgelistet. Der Gesamtfehler beträgt 12 ppt oder 9%, je nachdem, welcher Wert der höhere ist.

In Tabelle III.4 sind die Fehler der NO_y-Messung aufgelistet. Der Gesamtfehler setzt sich zusammen wie der Fehler der NO-Messung, zusätzlich kommen jedoch die Unsicherheit über das NO_y-Untergrundsignals sowie die Leitungsverluste für HNO₃ hinzu. Die Auswirkungen der Leitungsverluste auf den Fehler der Messung hängt vom Verhältnis von HNO₃ zu NO_y ab. Dieses kann zwischen 0 für frische Emissionen bis zu nahe 1 für chemisch gealterte Luftmassen betragen. Die gemessenen Mischungsverhältnisse von NO_y sind wegen der Leitungsverluste von HNO₃ zumindest in der atmosphärischen Grenzschicht als untere Grenze für das tatsächliche Mischungsverhältnis anzusehen.

Tabelle III.3: Fehler der NO Messung

Fehlerquellen	NO < 1 ppb	1 ppb < NO < 20 ppb
Zählratenstatistik (für 1 min Integrationszeit)	8 ppt	20 ppt
Bestimmung der Kalibrierungsflüsse	5 %	5 %
Drift des Kalibrierungsfaktors	5 %	5 %
NO-Mischungsverhältnis im sek. Standard	3 %	3 %
Gesamtfehler (quadratische Summe)	10 ppt	8 %

Tabelle III.4: Fehler der NO_y-Messung. Der Einfluß der HNO₃-Leistungsverluste auf den Meßfehler hängt vom Anteil des HNO₃ im NO_y ab.

Fehlerquellen	NO _y < 500 ppt	0.5 ppb < NO _y < 2 ppb	2 ppb < NO _y < 20 ppb
Zählratenstatistik (für 1 min Integrationszeit)	10 ppt	12 ppt	26 ppt
Bestimmung der Kalibrierungsflüsse	5 %	5 %	5 %
Drift des Kalibrierungsfaktors	5 %	5 %	5 %
NO-Mischungsverhältnis im sek. Standard	3 %	3 %	3 %
Unsicherheit des NO _y -Untergrundsignals	100 ppt	100 ppt	100 ppt
quadratische Summe	< 110 ppt	< 185 ppt	< 10 %
Unvollständige Konversion	(+0..10) %	(+0..10) %	(+0..10) %
Leistungsverluste für HNO ₃ unterhalb 2.5 km	(+0..50) %	(+0..50) %	(+0..50) %
dito. mit beheizter Ansaugleitung	(+0..27) %	(+0..27) %	(+0..27) %
Leistungsverluste für HNO ₃ oberhalb 2.5 km	(+0..27) %	(+0..27) %	(+0..27) %
dito. mit beheizter Ansaugleitung	(+0..8) %	(+0..8) %	(+0..8) %
Gesamtfehler (einfache Summe) unter 2.5 km	-110 ppt..+370 ppt	-0.2 ppb..+1.2 ppb	-10 %..+70 %
Gesamtfehler mit beheizter Ansaugleitung	-110 ppt..+255 ppt	-0.2 ppb..+0.75 ppb	-10 %..+47 %
Gesamtfehler (einfache Summe) über 2.5 km	-110 ppt..+255 ppt	-0.2 ppb..+0.75 ppb	-10 %..+47 %
Gesamtfehler mit beheizter Ansaugleitung	-110 ppt..+160 ppt	-0.2 ppb..+0.37 ppb	-10 %..+28 %

Zu diesen Meßfehlern kommt noch ein weiterer hinzu: In den letzten Jahren haben gleichzeitige Messungen von NO_y und einer Reihe von Einzelsubstanzen von NO_y (NO_x , HNO_3 , PAN, NO_3^-) gezeigt, daß die gefundenen NO_y -Werte teilweise deutlich über der Summe der einzelnen Spezies liegen (*Atlas et al.*, 1992, *Crosley et al.*, 1996). Dieser sogenannte „Shortfall“ beträgt bis zu 25% der NO_y -Konzentration, dabei wird davon ausgegangen, daß zumindest nicht die gesamte Differenz durch nicht gemessene NO_y -Spezies, wie z.B. organische Nitrate erklärt werden kann. Jüngere Messungen zeigten sogar signifikant höhere Werte für diesen „Shortfall“ von teilweise bis zu 90% der NO_y -Konzentration (*Crosley*, 1996). Ein Teil dieses Shortfalls kann durch die Konversion von solchen Spezies zu NO entstehen, die nicht zur Substanzklasse von NO_y gezählt werden, wie z.B. HCN oder NH_3 . Die Konversion dieser Substanzen verursacht jedoch nach *Fahey et al.* (1985) keine signifikante Beeinträchtigung der Messung. Da der hier verwendeten Konverter in Anlehnung an *Fahey et al.* (1985) entwickelt wurde und unter den die dort vorgeschlagenen Betriebsbedingungen betrieben wurde, wird für die hier vorgestellten Messungen keine Konversion von HCN oder NH_3 erwartet. Für Acetonitril (CH_3CN) wurde in einem Laborexperiment eine Konversion zu NO von unter 0.3 % gefunden. Dabei wurde ein Teil des Probengases (synthetische Luft) über in Wasser gelöstes Acetonitril geleitet, wodurch sich im Probengas ein Mischungsverhältnis von etwa 3 ppm CH_3CN bei einem Wasserdampfmischungsverhältnis von 100 ppm einstellte. Bei Mischungsverhältnissen von 10-60 ppt Acetonitril in der Troposphäre (*Arjis et al.*, 1987) ist keine Beeinträchtigung der NO_y -Messung zu erwarten.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß dieser „Shortfall“ durch andere, nicht im Labor überprüften Spezies resultiert, die nicht zur Substanzklasse von NO_y gezählt werden können. Das würde zu einer Überschätzung der Mischungsverhältnisse von NO_y führen. Insofern kann zumindest nicht ausgeschlossen werden, daß die hier gezeigten Meßwerte über der Summe der einzelnen Spezies liegen.

III.2.6 Vergleich der Messungen mit Messungen vom NOAA

Als die Hercules während der Sommermeßkampagne 1993 einige Tage in St. Johns, Neufundland, stationiert war, ergab sich die Möglichkeit, Vergleichsmessungen mit der King Air des NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) durchzuführen (*Hübler et al.*, 1994). Der Vergleichsflug (A269) fand über dem Nordatlantik in der Nähe von Nova Scotia (Kanada) zwischen 0 km und 3 km Höhe statt. Der Abstand der beiden Flugzeuge betrug etwa 200 m während einer Zeitspanne von einer Stunde. Es wurden 5 horizontale Abschnitte in unterschiedlichen Höhen geflogen, dazwischen stiegen beide Flugzeuge mit 150 m/min. Vor den Flügen wurden die primären NO-Standards verglichen, wobei sich eine Übereinstimmung innerhalb von 3% ergab. Ein Vergleich der CO-Standards ergab eine Übereinstimmung von besser als 0.5%.

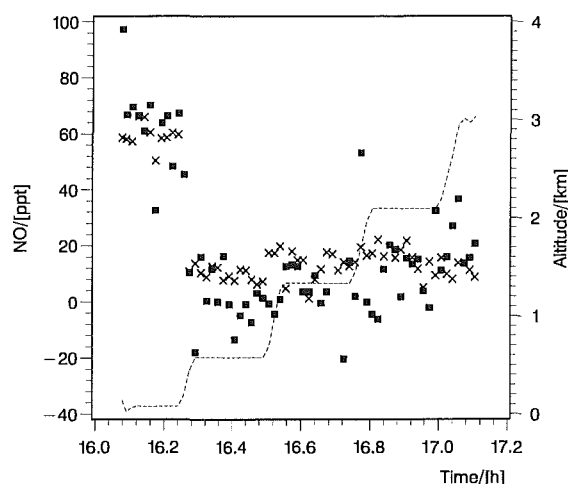


Abbildung III.13: Zeitreihe des NO-Mischungsverhältnisses. Quadrate: FZJ-Messung, Kreuze: NOAA-Messung. Die gestrichelte Linie ist die Flughöhe.

Aufgrund außergewöhnlicher Umstände (hohe Kabinentemperatur) war keines der CO-Meßgeräte betriebsbereit bzw. produzierte Daten mit zu geringer Qualität. Eine Beeinträchtigung der Datenqualität für NO und NO_y entstand durch die überdurchschnittlich hohen Temperaturen an Bord beider Flugzeuge, das führte zu einem überdurchschnittlich hohen Rauschen der Signale (verursacht durch hohe Nullmode-Zählraten). Eine weitere Beeinträchtigung bestand in einer Kontamination des Goldrohres, was von einem zuvor aufgetretenen Schaden einer Membranpumpe herrührt. Daher betrug die Konversionsrate für NO₂ während des Vergleichsfluges nur 80% (siehe Abbildung III.6).

Die Ergebnisse sind in Abbildung III.13 für NO und in Abbildung III.14 für NO_y dargestellt. Unterhalb 500 m messen beide Geräte übereinstimmend ein NO-Mischungsverhältnis von 60 ppt. Oberhalb von 500 m zeigt das NOAA Instrument eine Konzentration von 10 ppt an, während das Signal des FZJ-Gerätes leicht unterhalb der Nachweisgrenze von 10 ppt liegt. Die höhere Streuung in den FZJ-Daten ist auf die schlechtere Empfindlichkeit des Gerätes zurückzuführen. Der Fehler der FZJ-Daten liegt bei etwa 10 ppt.

Im Falle von NO_y (Abbildung 3.14) liegen die FZJ-Messungen immer unter denen von NOAA. Im rechten Bild von Abbildung III.14 sind die Ergebnisse in einem Korrelationsdiagramm gegeneinander aufgetragen. Eine lineare Regression ergibt folgende Gleichung:

$$[\text{NO}_y]_{\text{FZJ}} = (0.73 \pm 0.03) [\text{NO}_y]_{\text{NOAA}} - (84 \pm 44) \text{ ppt} \quad \text{Gl. III.3}$$

Die Steigung von 0.73 ist mit den Verlusten von HNO₃ in der Ansaugleitung zu erklären, die in feuchter Luft in der PBL bei unbeheizter Ansaugleitung (wie es bei diesem Flug der Fall war) bis zu 50% betragen können (siehe auch die Fehlerbetrachtung im Abschnitt zuvor).

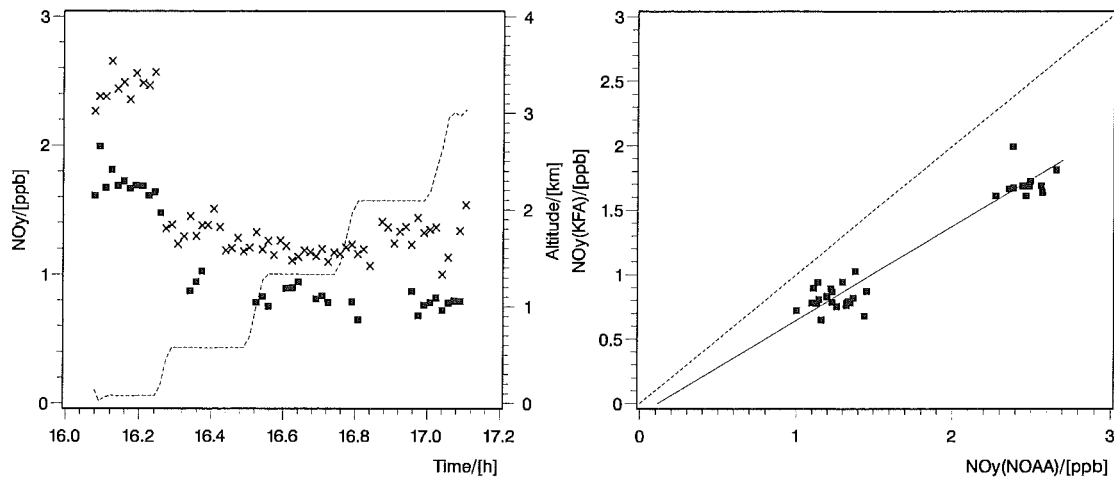


Abbildung III.14: Links: Zeitreihe des NO_y -Mischungsverhältnisses. Symbole wie in Abbildung III.13. Rechts: Auftragung der NO_y -Messungen gegeneinander. Die punktierte Linie ist die Diagonale, die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade (reduced major axis).

Bodenmessungen von HNO_3 zur Zeit des Vergleichsflugs zeigten, daß HNO_3 einen Anteil von 80% am NO_y hatte.

Der y-Achsenabschnitt von -84 ppt ist zwar der Regressionsrechnung nach signifikant, liegt jedoch unterhalb der Fehler der FZJ-Messung, der durch die Unsicherheit über die Höhe des Untergrundsignals entsteht. Eine andere Behandlung des gemessenen Untergrundsignals für diesen Flug würde verglichen mit dem y-Achsenabschnitt von -84 ppt zu weit stärkeren Abweichungen führen: das Untergrundsignal (das aus den unter III.2.3.6 erwähnten Gründen nicht von den Außenluftmessungen abgezogen wurde) betrug 480 ppt bzw. 200 ppt, je nachdem ob am Anfang oder am Ende der Ansaugleitung beigemischt wurde. Insofern bestätigt die Vergleichsmessung die Behandlung der gemessenen Untergrundsignale.

III.3 Messungen der Photolyserate von NO_2

Zur Messung der Photolyserate von NO_2 wurden die in *Volz-Thomas et al., 1996* beschriebenen Photometer verwendet. Die Meßköpfe besitzen jeweils eine 2π -Charakteristik. Eines dieser Photometer ist nach oben gerichtet auf dem Flugzeug zwischen den Flügeln installiert, ein weiteres befindet sich nach unten gerichtet unter dem Flugzeugrumpf. Auf diese Weise ist der gesamte Raumwinkel von 4π abgedeckt, ohne daß Abschattungen durch Teile des Flugzeugs eine Rolle spielen. Darüber hinaus läßt sich zwischen nach unten gerichteter und nach oben gerichteter Strahlung unterscheiden. Die Photometer sind bezüglich ihrer spektralen Empfindlichkeit an das Photolysespektrum von jNO_2 angepaßt. Die Detektoren wurden zwischen den Intensivkampagnen mehrmals gegen ein Aktinometer verglichen. Die Absolutgenauigkeit der bestimmten Photolyserate ist besser als 8%.

IV Ergebnisse

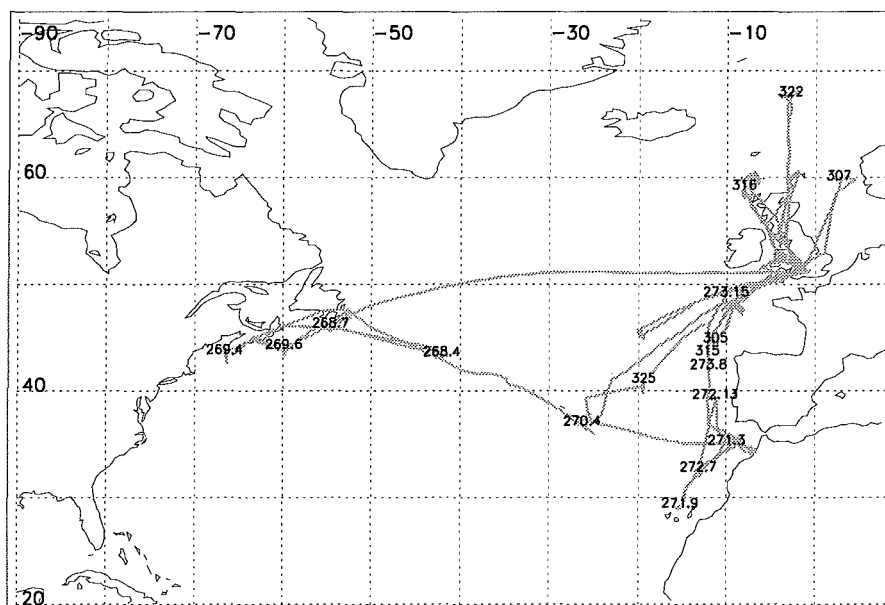


Abbildung IV.1: Geographische Lage der Flüge

In den folgenden Abschnitten werden die bei 14 Meßflügen in 4 Kampagnen gesammelten Meßdaten vorgestellt. Dazu wird zunächst jeweils ein Überblick über die synoptische Situation für die einzelnen Kampagnen gegeben. Dann werden die Messungen anhand von Vertikalprofilen dargestellt. Von einer Darstellung der während der Horizontalflüge wird hier deshalb (bis auf eine Ausnahme) abgesehen, weil diese Flugabschnitte in der Regel vom Flughafen in England erst zu den Zielregionen führen, in denen die Profile in definierten und ausgesuchten meteorologischen Situationen geflogen wurden. In der späteren Analyse in Kapitel V werden diese Daten jedoch mitberücksichtigt. Ebenfalls wurde davon abgesehen, die Daten ausschließlich in einer statistischen Übersicht zu präsentieren, da das nicht der den unterschiedlichen atmosphärenchemischen Bedingungen in den verschiedenen Regionen gerecht würde. Am Ende dieses Kapitels werden jedoch nach Regionen sortierte gemittelte Höhenprofile gezeigt, die einen Überblick über den Datensatz erlauben.

um Teil werden Trajektorienberechnungen hinzugezogen, die freundlicherweise von der Chemistry-Group des UKMO zur Verfügung gestellt wurden. Diese Trajektorien wurden aus archivierten Daten des local area Modells (LAM) des UKMO mit einer horizontalen Auflösung von 0.442° gerechnet. Die Vertikale Auflösung des Windfeldes beträgt etwa 50 mbar für die horizontalen Komponenten, und etwa 200 mbar für die vertikalen Komponenten. Die Zeitauflösung des lokalen Modells beträgt 3 Stunden. Außerhalb des Gebietes, in dem mit dem LAM-Modell gerechnet werden konnte, wurden die Analysen mit einem globalen Modell durchgeführt. Die horizontale Auflösung dieses Modells beträgt $1.875^\circ \times 1.5^\circ$, die zeitliche Auflösung der Analysen ist 6 Stunden.

Nach der Beschreibung der Meteorologie werden die gemessenen Konzentrationsprofile vorgestellt. Es werden Profile von CO, O₃, NO_y, NO, NO_x, Peroxiden, Temperatur, Taupunkt,

Tabelle IV.1: Übersicht über die Meßflüge

Flug	Datum	Meßort
Sommer 1993		
A267	24.8.93	Transit von Farnborough (UK) nach Halifax (Kanada)
A268	25.8.93	Flug von Halifax in Richtung Azoren, dann nach St. Johns (Neufundland)
A269	26.8.93	Flug von St. Johns in Richtung westlich von Halifax, dort Profil, dann Profil über Sable Islands
A270	28.8.93	Transit von St. Johns nach Rabat (Marokko), Profil in der Nähe der Azoren
A271	30.8.93	Lokaler Flug von Rabat zu den Kanarischen Inseln und zurück
A272	31.8.93	Lokaler Flug Richtung Süden, auf halbem Weg zu den Kanarischen Inseln Profil, dann Richtung Norden, Profil vor der portugiesischen Küste
A273	1.9.93	Flug von Rabat nach Lyneham (GB), Profile vor der spanischen Küste und südwestlich von England
Januar 1994		
A305	12.1.94	nordwestlich von Spanien, Profil südlich der Polarfront
A307	17.1.94	westlich von Südnorwegen, Profil nördlich der Polarfront
März 1994		
A315	2.3.94	nordwestlich von Spanien, Profil südlich der Polarfront
A316	3.3.94	nordwestlich von Schottland, Profil nördlich der Polarfront
April 1994		
A322	19.4.94	nordöstlich von Island, Profil nördlich der Polarfront
A325	25.4.94	Flug von Farnborough (UK) nach Santa Maria (Azoren), Profil nordöstlich der Azoren, südlich der Polarfront
A326	26.4.94	Rückflug von Santa Maria

$j\text{NO}_2$, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, totaler Wassergehalt, CO, PCASP (Aerosolkonzentration), FSSP (Wassertropfenkonzentration), Potentielle Temperatur, equipotentielle Temperatur und Flüssigwassergehalt dargestellt. Die Konzentration von NO_x wird aus dem photostationären Gleichgewicht zwischen NO, NO_2 und O_3 nach R II.32-34 nach folgender Formel berechnet:

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}] + k_{\text{RII.34}} [\text{NO}] [\text{O}_3] / j\text{NO}_2 \quad (\text{IV.1})$$

Die potentielle Temperatur Θ wurde als Indikator der Stabilität der Schichtungen berechnet. Die equipotentielle Temperatur Θ_e bleibt im Gegensatz zur potentiellen Temperatur nicht nur bei trockenadiabatischen, sondern auch bei feuchtadiabatischen Prozessen erhalten, da sie die Energie des Wasserdampfgehaltes mitberücksichtigt. Sie ist deshalb auch bei konvektiven Prozessen eine Erhaltungsgröße.

Eine Übersicht über die Flugrouten gibt die Karte in Abbildung IV.1. Während eines Fluges wurden ein oder zwei Stufenprofile in dem Höhenbereich zwischen 15 m und 6-10 km geflogen. Während diesen Profilen wurde bei den Flugabschnitten konstanter Höhe Flaschenproben für spätere GC-Analyse im Labor gesammelt. Die Nummern in Abbildung IV.1 bezeichnen diese Stufenprofile und sind an den jeweiligen Meßort gesetzt. In Tabelle IV.1 ist eine Übersicht über die einzelnen Kampagnen gegeben.

Im August 1993 wurden Profile auf beiden Seiten des nördlichen Atlantiks geflogen. An der Ostküste der USA fanden die Messungen parallel zu Messungen im Rahmen von NARE (North Atlantic Regional Experiment) unter amerikanischer Beteiligung statt, wodurch sich eine Möglichkeit zu der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Vergleichsmessung ergab. Während der Flüge im Frühjahr 1994 wurden Profile in Luftmassen geflogen, die sich jeweils

entweder nördlich oder südlich der Polarfront befanden. Unter der Polarfront versteht man die Grenze zwischen kalten, polaren Luftmassen und warmer, subtropischer Luftmassen, die sich im zonalen Jahresmittel bei etwa 40°N befindet (*c.f. Fortak, 1971*). An dieser Grenze kommt es zur Entwicklung von Zyklonen mit Frontensystemen, die (auf der Nordhalbkugel) sich von West nach Ost bewegen.

IV.1 Flüge A267-A273 im August 1993

IV.1.1 Synoptische Situation

Vom 24-26.8.93 führten verschiedene Tiefdruckgebiete über der kanadischen Ostküste beziehungsweise südlich von Grönland zu einer Strömung kontinentaler Luftmassen in westliche Richtung zu den Meßorten der Flüge A267-A269 (siehe Abbildung IV.1). Am 26.8. kommt es zur Ausbildung eines Trogas südlich von Grönland, der bis 28.8. wirksam ist. Dadurch kommt es an der Ostflanke des Trogas zum Transport steigender warmer Luft nach Norden, gleichzeitig strömt an der Westflanke kalte Luft nach Süden und sinkt dabei ab. Ein kräftiges Hoch, das sich am 24.8. noch über dem östlichen Atlantik befindet, bewegt sich in östliche Richtung und ist am 31.8. über Großbritannien. Am 28.8. befindet sich dieses Hochdruckgebiet zwischen den Azoren und Großbritannien. Unter dem gleichzeitigen Einfluß des Trogas über dem Atlantik südlich von Grönland und diesem Hochdruckgebiet kommt es am Messort während des Fluges A270 am 28.8.93 zu einer sehr schwachen Strömung. Unter dem Einfluß des Hochdruckgebietes kommt es an der Südflanke des Hochs während der Flüge A271 bis A273 zu einem Transport kontinentaler Luftmassen zu den Meßorten vor der nordafrikanischen sowie vor der westeuropäischen Küste.

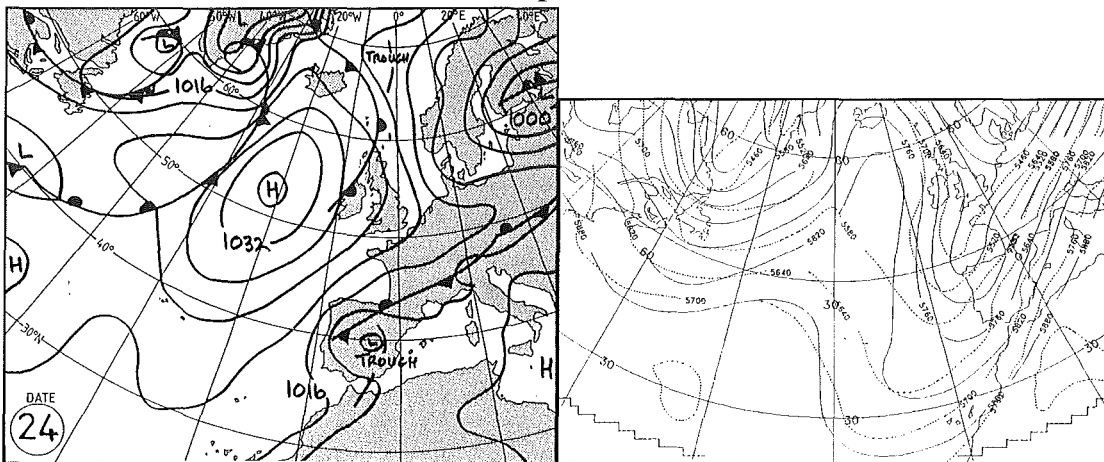


Abbildung IV.1: Bodenwetterkarten und 500 mbar-Karten mit geopotentieller Höhe und "Thickness"¹ (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschichten) für den 24.8.93 (Flug A267).

¹Für den meteorologischen Begriff "Thickness" existiert keine deutsche Übersetzung. Man versteht darunter die Differenz der geopotentiellen Höhe des 500 mbar Niveaus von der des 1000 mbar Niveaus.

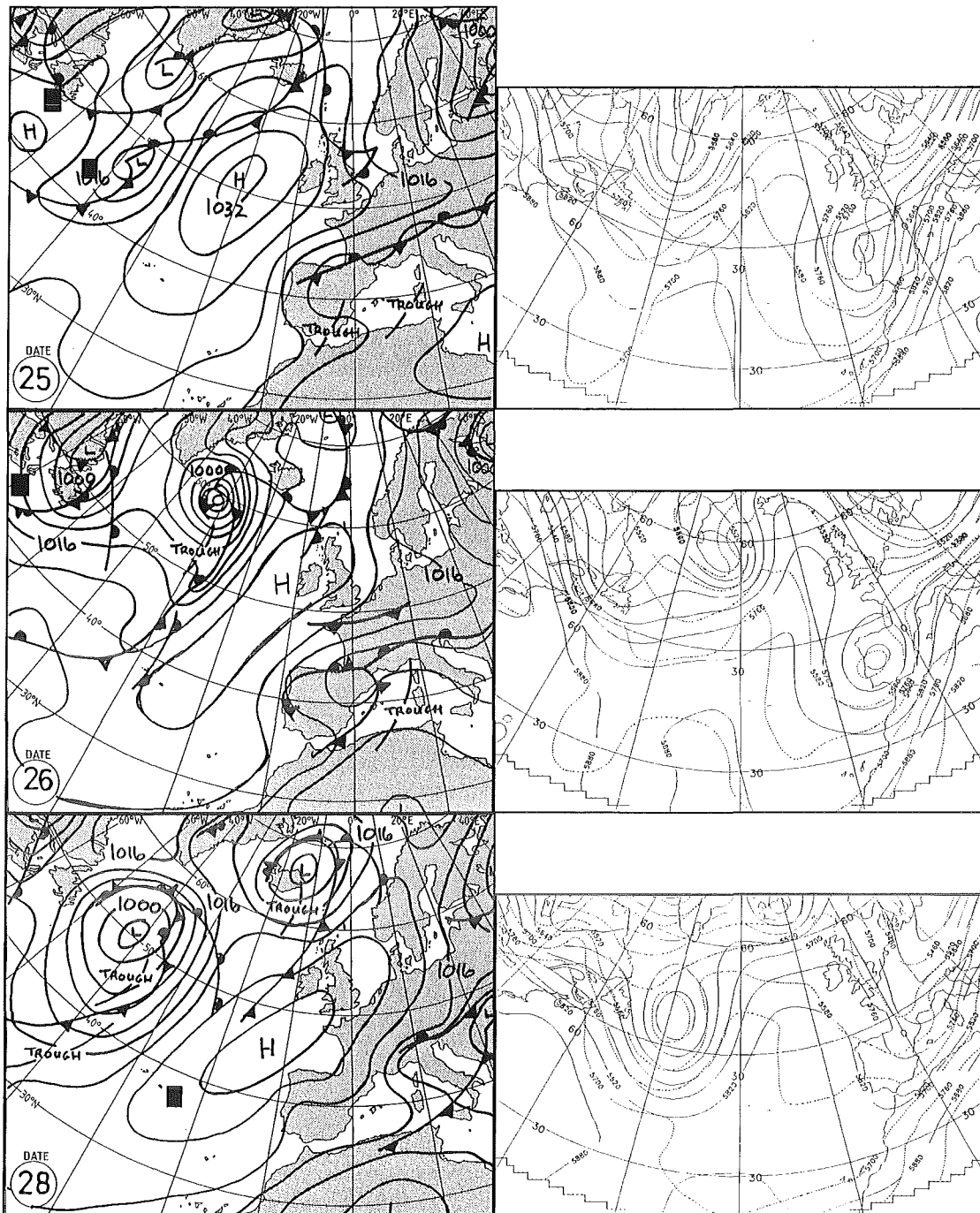


Abbildung IV.2: Wie Abbildung IV.1, jedoch für den Zeitraum 25.8.93 bis 28.8.93 (Flüge A267 bis A270). Das Datum steht in der linken unteren Bildecke. Die Quadrate in den Bodenwetterkarten symbolisieren die Orte, an denen die Höhenprofile geflogen wurden.

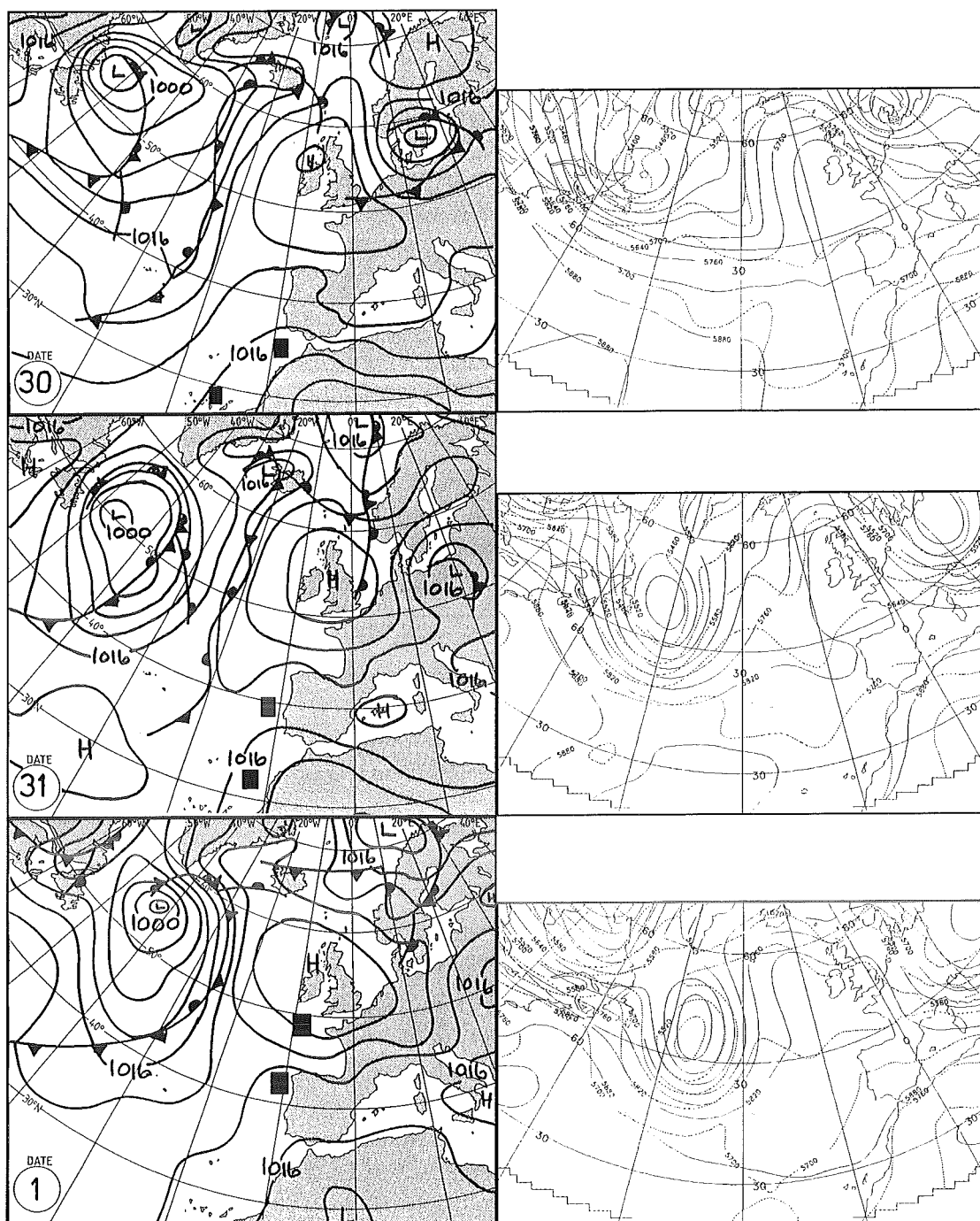


Abbildung IV.3: wie Abbildung IV.1, jedoch für den Zeitraum 30.8.93 bis 1.9.93 (Flüge A271 bis A273). Das Datum steht in der linken unteren Bildecke. Die Quadrate in den Bodenwetterkarten symbolisieren die Orte, an denen die Höhenprofile geflogen wurden.

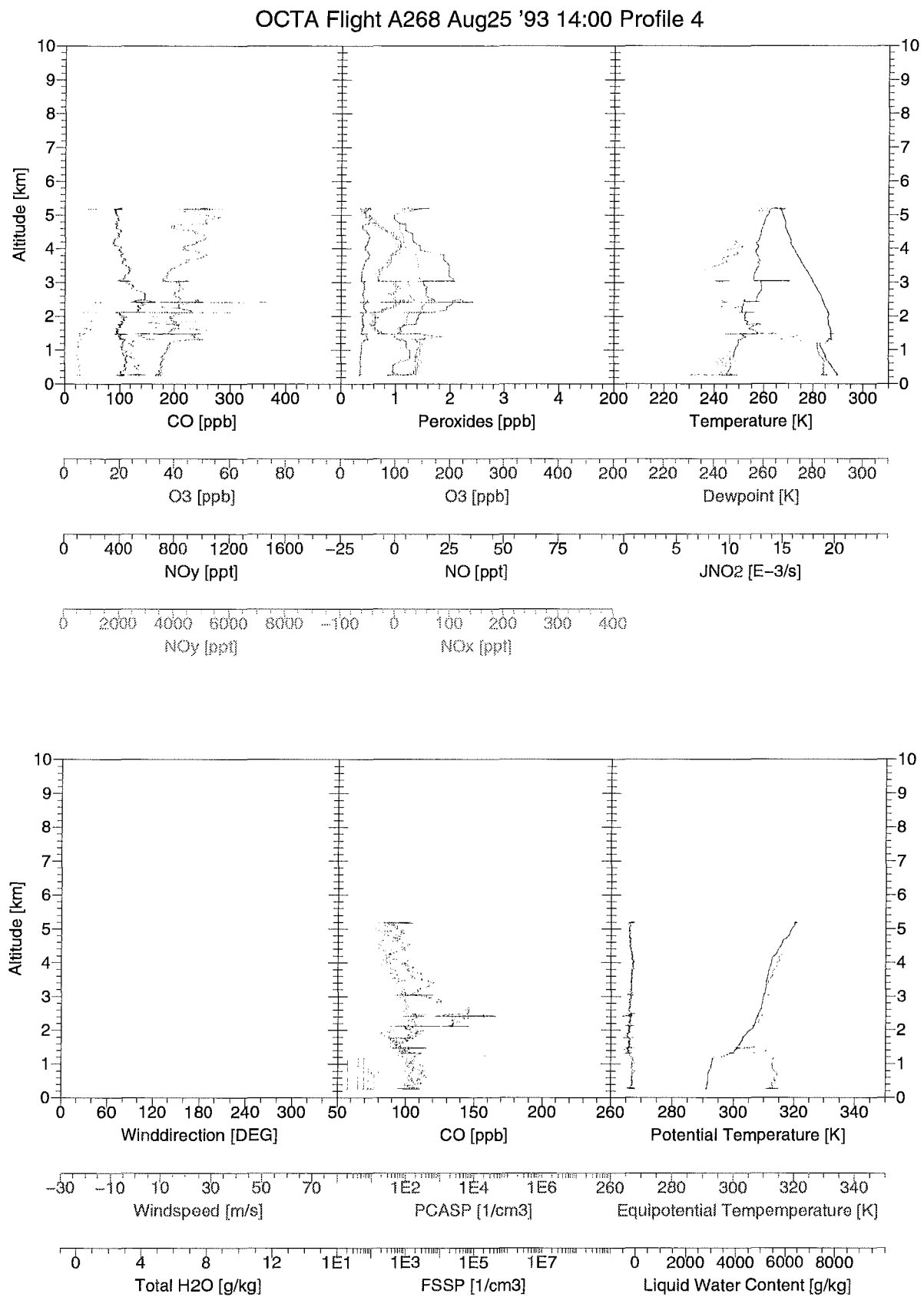


Abbildung IV.4: Meßdaten für Flug A268, Profil 4. Für CO und NO_y wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

IV.1.2 Messungen über dem westlichen Atlantik

A268, 25.8.93: Flug von Halifax in Richtung Azoren, dann nach St. Johns (Neufundland).

a) Profil 4, 44N,40W, zw. Neufundland und Azoren (Abbildung IV.4)

Das Profil zeigt feuchte und kältere Luft in einer Schicht zwischen der Wasseroberfläche und der starken Inversion bei 1 km Höhe, die verglichen mit der darüberliegenden Luftmasse deutlich geringere Konzentrationen von Ozon und NO_y aufweist. Oberhalb einer zweiten, schwächeren Inversion in einer Höhe von 2.1 km tritt ein erneuter Luftmassenwechsel ein, dort werden bei ähnlichen Ozonwerten deutlich höhere CO-Konzentrationen und leicht höhere NO_y -Konzentrationen gemessen, auch die Aerosolkonzentration ist dort höher. Bei der Messung von NO_y kam es während des Aufwärtsprofils zu instrumentellen Problemen, jedoch wurde die gleiche Luftmasse beim vorangegangenen Abwärtsprofil durchflogen, wo die Erhöhung in der NO_y -Konzentration deutlicher zu erkennen war. Diese Luftmasse wurde mit der westlichen Strömung zum Meßort transportiert und hat ihren Ursprung wahrscheinlich vom nordamerikanischen Festland. Der niedrige Taupunkt läßt auf einen konvektiven Prozeß schließen. Eine generelle Zunahme des Ozons oberhalb der zweiten Inversion mit der Höhe ist von kleinskaligen Strukturen überlagert. Diese Strukturen sind nicht eindeutig mit denen in der CO-Konzentration korreliert. Zwischen CO und der Aerosolkonzentration (PCASP) zeigt sich eine Korrelation.

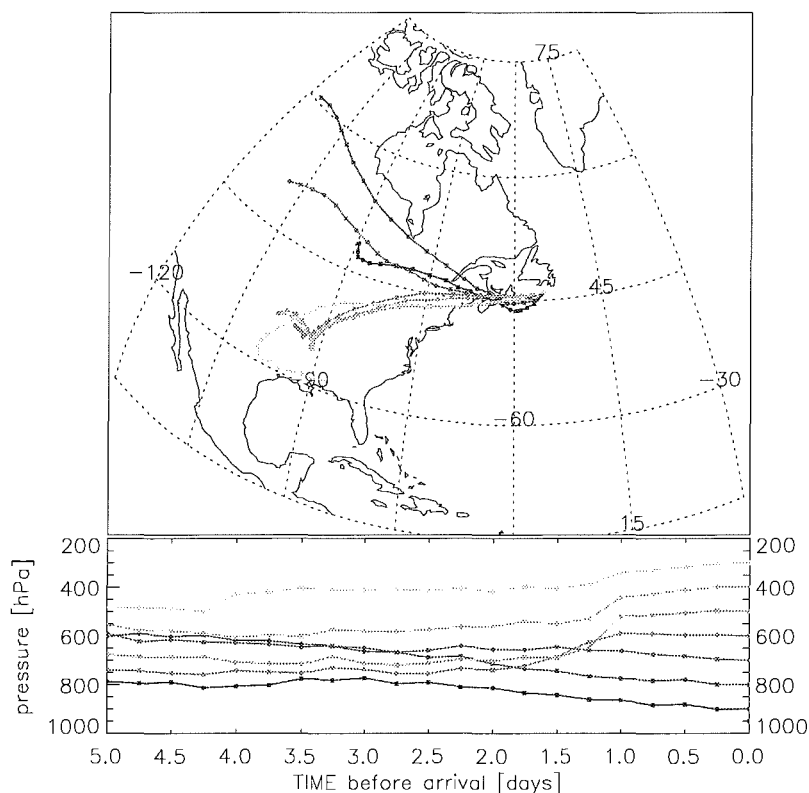


Abbildung IV.5: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A268, Profil 7 gemessenen Luftmassen.

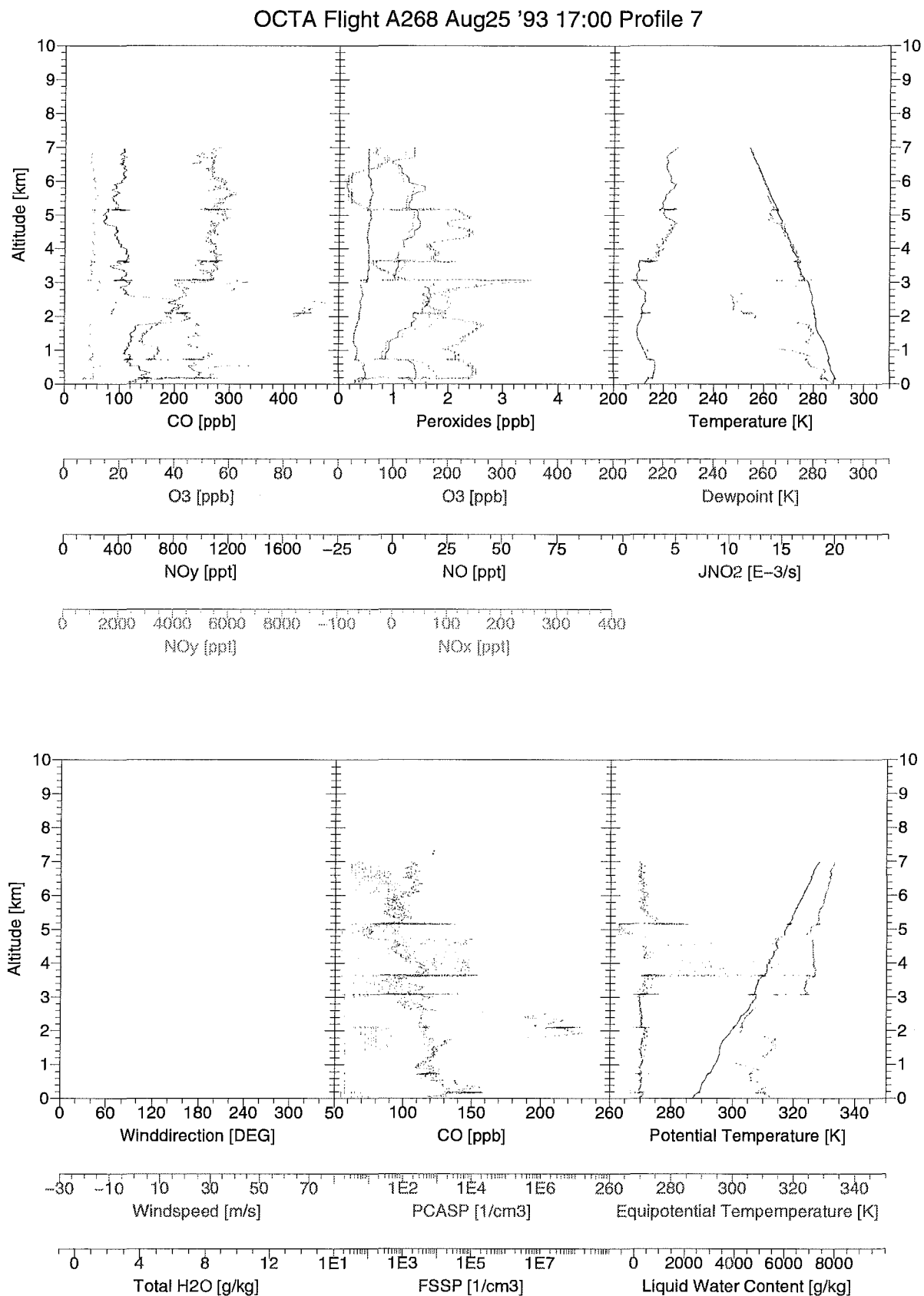


Abbildung IV.6: Meßdaten für Flug A268, Profil 7. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

b) Profil 7: 46N, 55W, südlich von Neufundland (Abbildung IV.6)

Unterhalb der Inversion in 200 m Höhe befindet sich eine isotherm geschichtete Luftmasse, in der sehr niedrige NO_y -Werte bei gleichzeitig niedrigen CO- und Peroxidkonzentrationen gemessen wurden. Über der Inversion befindet sich eine Luftschicht mit erhöhten Konzentrationen von CO, NO_y und Ozon (150 ppb, 1100 ppt bzw. 50 ppb). In einer Schicht zwischen 1.8 und 2.6 km befindet sich eine sehr trockene Luftmasse mit gleichzeitig erhöhtem CO (220 ppb) und NO_y (1800 ppt), die Ozonwerte von 40 ppb unterscheiden sich nicht sehr von denen der benachbarten Schichten. Der Frostpunkt beträgt 250 K, was bei dem Temperaturprofil einer Höhe von 8 km entspricht. In dieser Höhe muß sich die Luft vorübergehend befunden haben, um diese geringe Feuchte zu erhalten. Die erhöhten CO-Konzentrationen lassen auch hier auf einen konvektiven Prozeß schließen, durch den belastete kontinentale Luft vertikal transportiert wurde. Die geringe Erhöhung der Ozonkonzentration im Vergleich zu den benachbarten Schichten ist eventuell auf kaltes und feuchtes Wetter während des Transports der Luftmasse zurückzuführen, so daß keine ausgeprägte photochemische Produktion stattgefunden hat (*Merrill and Moody, 1996*). Über dieser trockenen Schicht folgt eine feuchte Schicht mit Ozonwerten von 60 ppb und stark variierenden Peroxidkonzentrationen zwischen 0.7 ppb und 2.5 ppb.

Die zu diesem Profil gerechneten Rückwärtstrajektorien in Abbildung IV.5 zeigen, daß die Luftmassen in sämtlichen Höhenbereichen vom amerikanischen Festland stammt. Das schlägt sich in den erhöhten Konzentrationen von NO_y und CO in einigen Schichten nieder. Die Trajekturen, die in der freien Troposphäre enden, steigen 1-1.5 Tage vor Ankunft am Meßort an, was auf Konvektion über dem Kontinent hindeuten könnte.

Tabelle IV.2: Beziehung zwischen Druckniveau der Trajektorien und ihrer Höhe über NN

Druck [hPa]	Höhe [km]
200	11.8
300	9.2
400	7.2
500	5.6
600	4.2
700	3.0
800	1.9
900	1.0
950	0.5

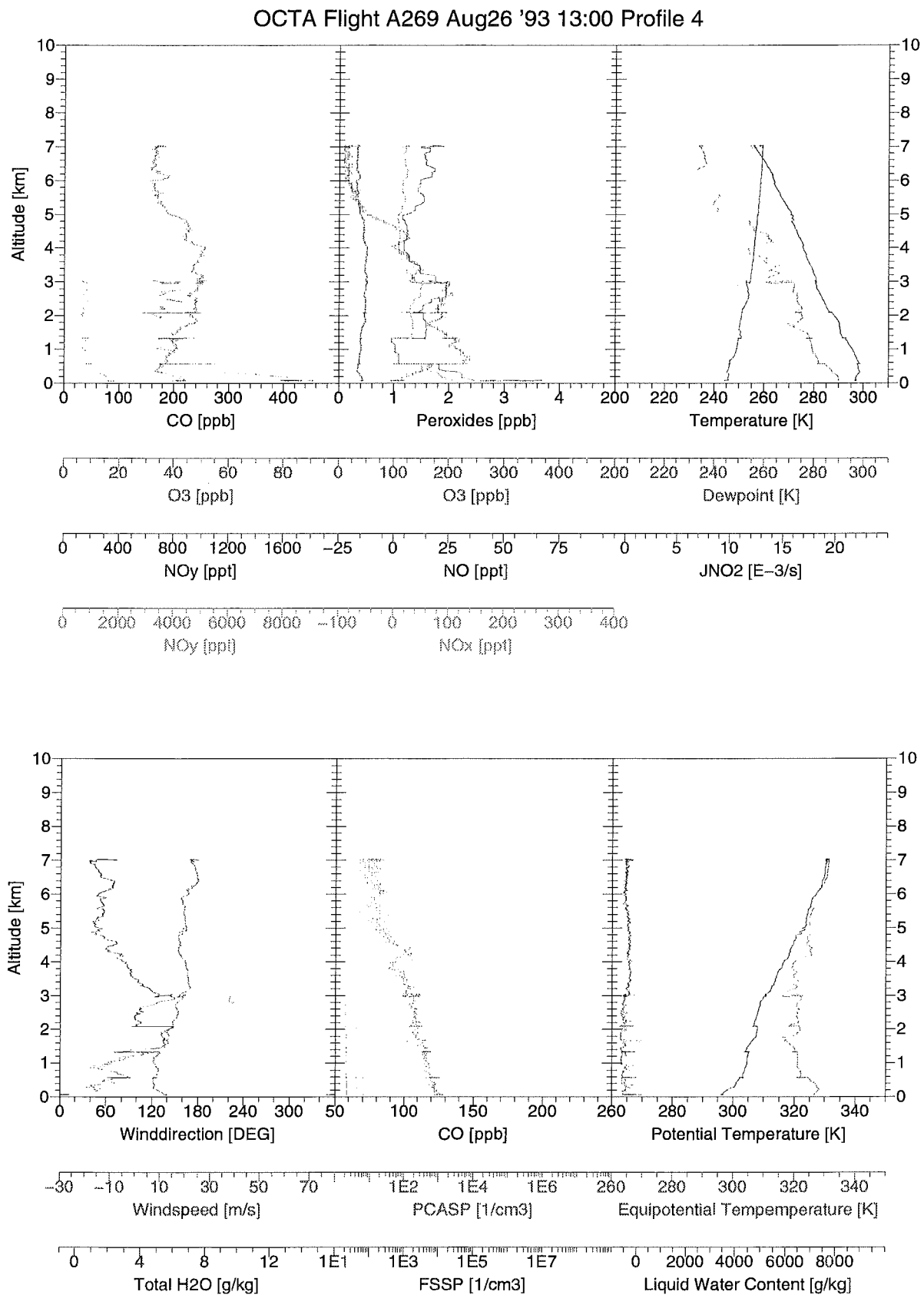


Abbildung IV.7: Meßdaten für Flug A269, Profil 4. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

A269, 26.8.93: Flug von St. Johns nach westlich von Halifax, dort Profil, dann Profil über Sable Islands.

a) Profil 4, 44N,67W, südwestlich von Nova Scotia (Abbildung IV.7)

Unter einer Inversion in 300m Höhe wurden erhöhte NO_y - und NO-Werte von 1.7 ppb bzw. 50 ppt bei gleichzeitig leicht erhöhtem Ozon gefunden, verglichen mit der darüberliegenden Schicht. Über einer schwachen Inversion bei 2 km konstantes Ozon (50 ppb) bis in einer Höhe von ca. 4.5 km, darüber nimmt Ozon bis auf 35 ppb bei niedriger Feuchte ab. Für CO liegen für diesen Flug keine Daten vor.

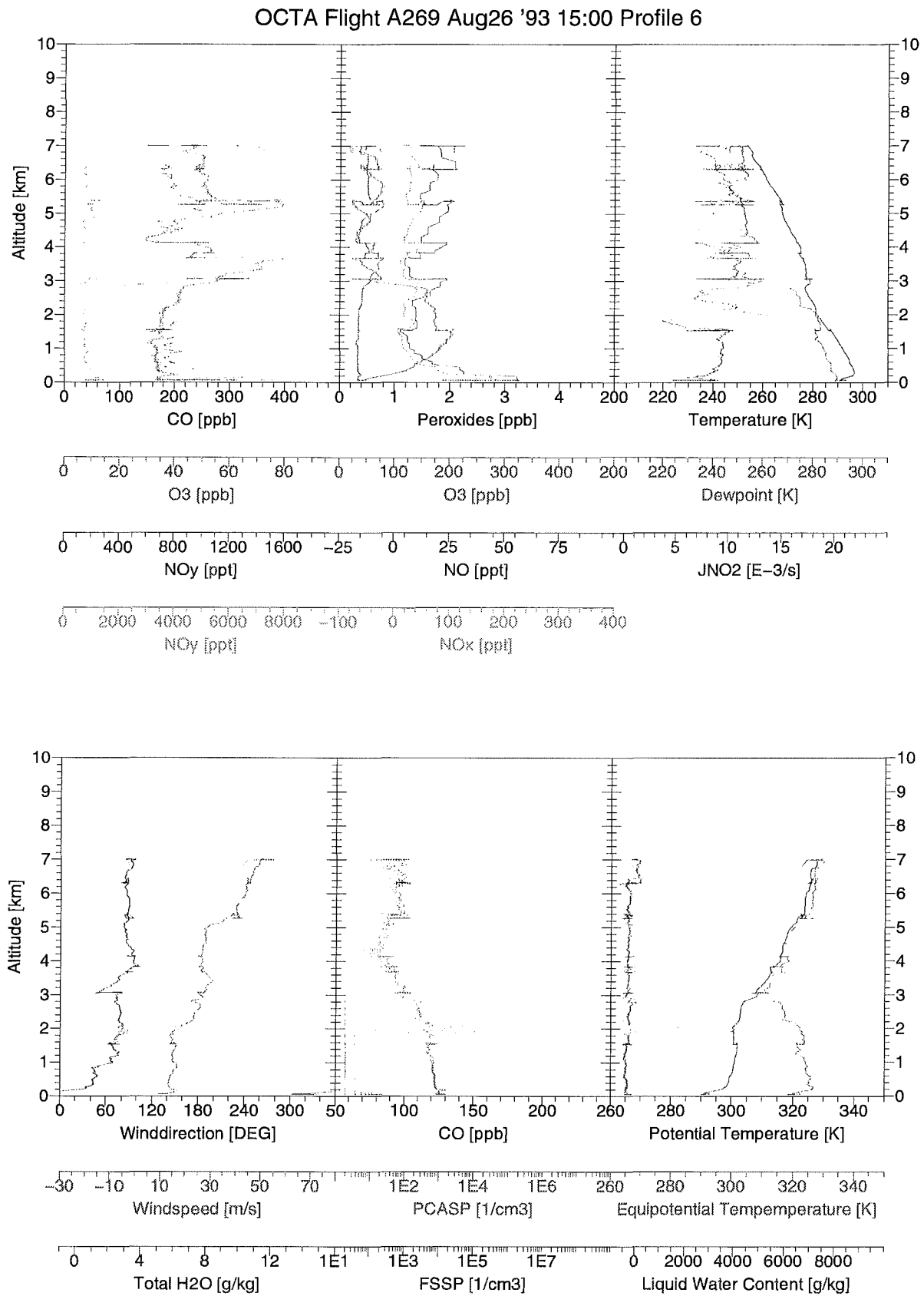


Abbildung IV.8: Meßdaten für Flug A269, Profil 6. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

b) Profil 6, 45N,60W, südöstlich von Nova Scotia (Abbildung IV.8)

In einer Inversionsschicht mit feuchter Luft unterhalb von 200 m sind Werte für Ozon, NO_y und NO verglichen mit denen der darüberliegenden Schicht leicht erhöht. Über der Inversion bis zu einer Höhe von 3 km, wo eine weitere leichte Inversion liegt, ist ein leichter Anstieg von Ozon festzustellen. Über der zweiten Inversion sowie über einer dritten Inversion in einer Höhe von etwa 5 km sind jeweils ca. 500 m dicke Schichten mit trockenerer Luft und deutlich erhöhtem Ozon (80 ppb). Obwohl die NO_y -Messung während dieses Profils durch Störungen beeinträchtigt war, läßt sich im NO_y zumindest ein Anstieg erkennen, zumindest in der Schicht in 5.5 km Höhe ist der Anstieg des NO_y mit dem des Ozons korreliert. Die CO -Messung konnte für diesen Flug nur qualitativ ausgewertet werden, eine genaue Kalibrierung ist wegen einer erhöhten Drift des Untergrundsignals nicht möglich. Es ließen sich jedoch keine gleichzeitig erhöhten CO -Konzentrationen für die trockenen Schichten feststellen, allerdings auch keine Abnahme der CO -Konzentration. Eine Aussage über die Herkunft dieser Schichten aufgrund eines erhöhten CO -Gehaltes ist daher nicht möglich.

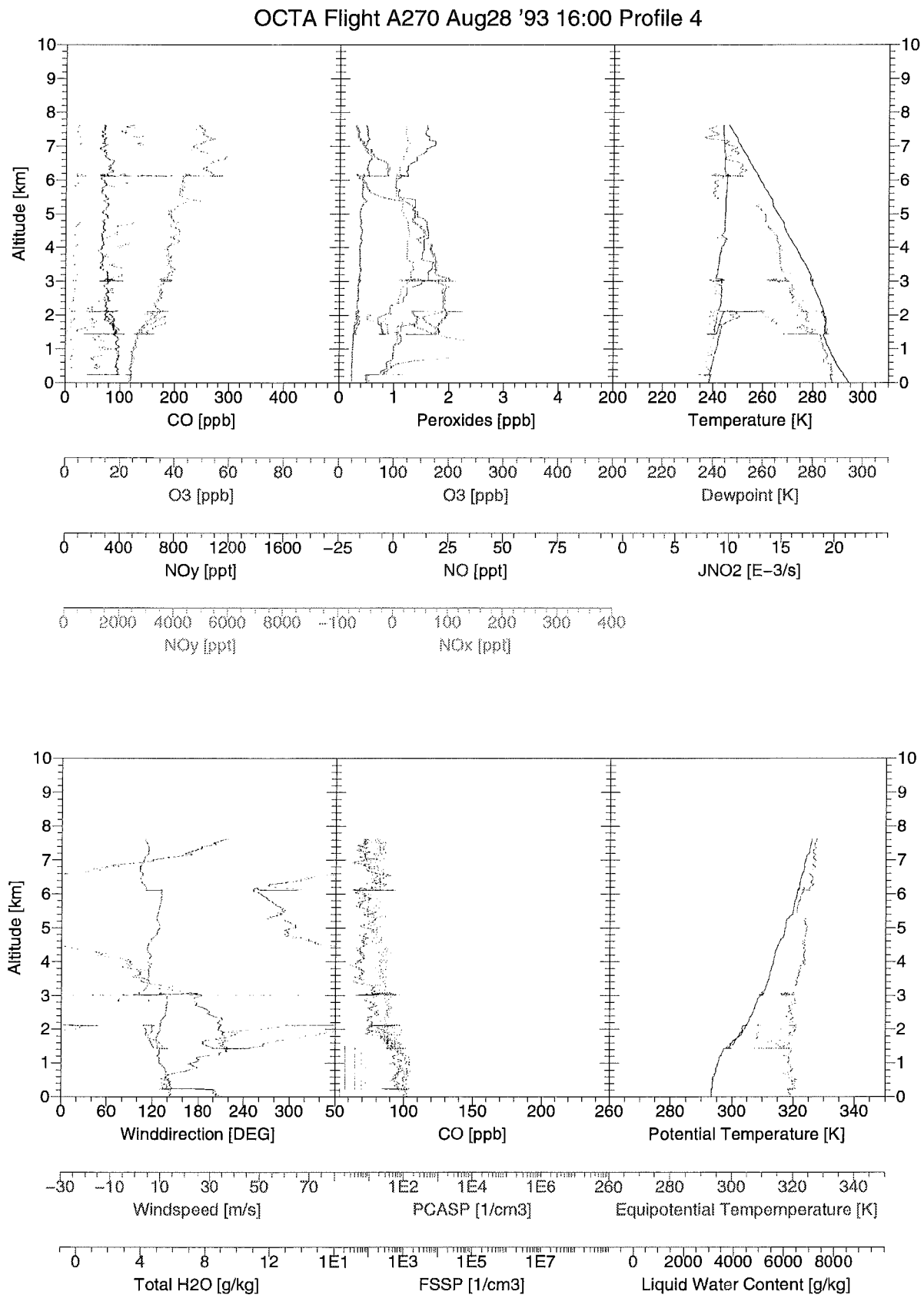


Abbildung IV.9: Meßdaten für Flug A270, Profil 4. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

IV.1.3 Messungen über dem mittleren Atlantik

A270, 28.8.93: Transit von St. Johns nach Rabat (Marokko), Profil in der Nähe der Azoren.

a) Profil 4, 35N,25W, westlich der Azoren (Abbildung IV.9)

In der Ozonkonzentration wurde ein gleichförmiger Gradient von der planetaren Grenzschicht bis zum oberen Ende des Profils beobachtet, ebenso verhält sich das NO_y . Im CO gibt es konstante Werte von ca. 95 ppb für die unteren 1.5 km, oberhalb der Inversion sinkt die Konzentration auf 70-80 ppb. Eine Ausnahme von dem gleichförmigen Verlauf der Konzentrationen gibt es in einer Schicht zwischen 6.2 und 6.9 km, dort sind die Konzentrationen von Ozon und CO-Werte leicht erhöht, was sich auch in der Konzentration von NO_y abzeichnet. Gleichzeitig ist die Luft etwas feuchter.

Die Rückwärtstrajektorien (Abbildung IV.10) zeigen bis 4 Tage vor Ankunft am Meßort keinen Kontakt mit Kontinenten. Trajektorienberechnungen von Wild *et al.*, (1996) lassen aber für die Luftmassen in der oberen freien Troposphäre einen Ursprung über den östlichen USA erkennen, der etwa 5 Tage zurückliegt.

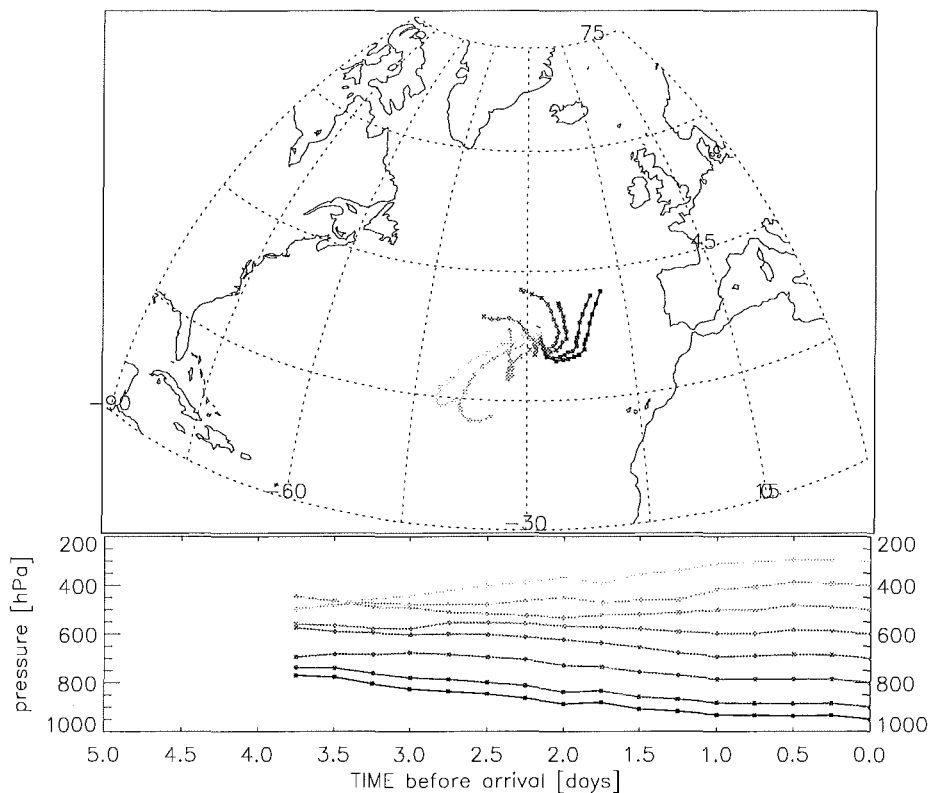


Abbildung IV.10: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A270, Profil 4 gemessenen Luftmassen.

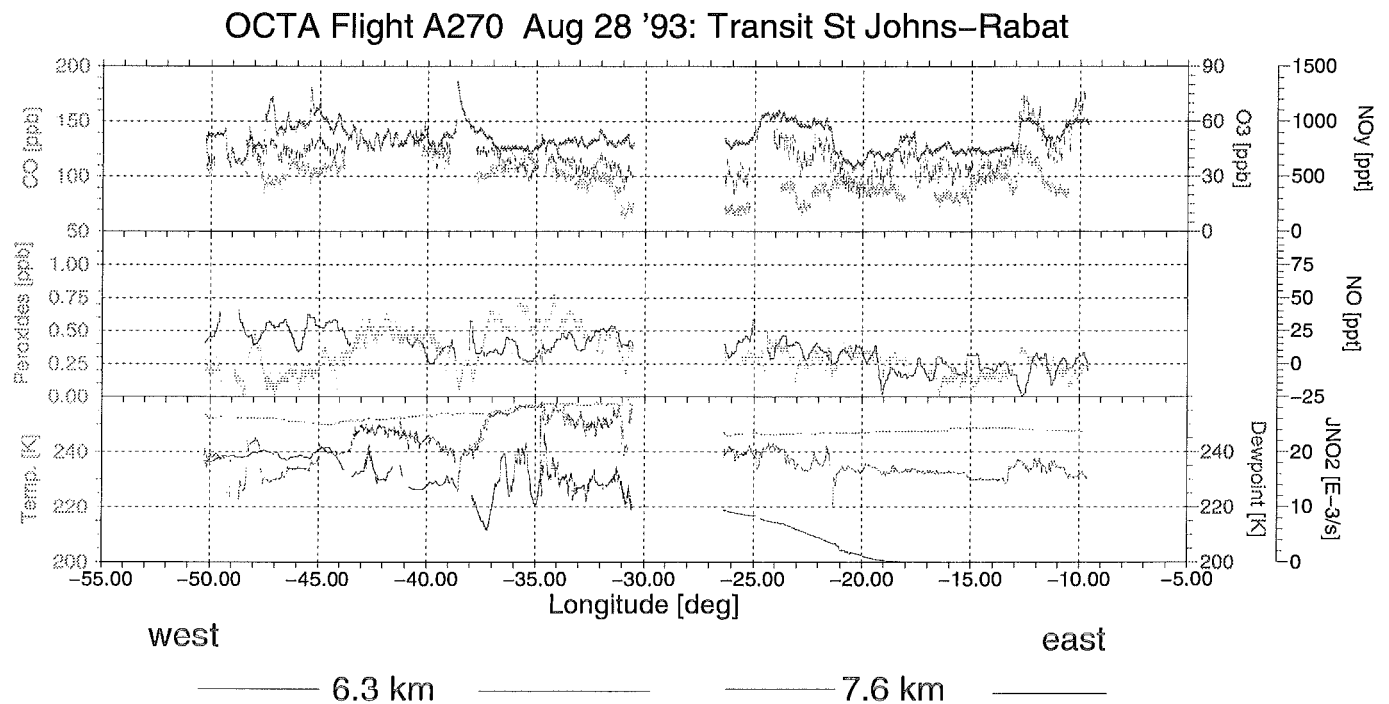


Abbildung IV.11: Meßdaten für Flug A270, Transit von Neufundland nach Marokko. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 3 Minuten. Die Meßdaten sind gegen den Längengrad aufgetragen.

b) Transit von Neufundland nach Marokko (Abbildung IV.11)

Das NO_y -Mischungsverhältnis variiert bei konstanter Höhe um mehr als ein Faktor zwei, die Werte liegen zwischen 400 ppt über den Azoren (vor und nach der Datenlücke in Abbildung IV.11, während der das Profil geflogen wurde) und über 1000 ppt am Ende des Fluges. Das Ozonmischungsverhältnis ist deutlich mit dem von NO_y korreliert. Östlich von 35° westlicher Länge findet man auch erhöhte CO-Konzentrationen in Luftmassen mit erhöhtem Ozon und NO_y . Die CO-Werte liegen zwischen 70 ppb über den Azoren und 125 ppb in den Luftmassen mit hohen NO_y -Werten. Die deutlichen Konzentrationsunterschiede beim Wechsel von sauberer zu belasteter Luft zwischen 20° und 25° West und zwischen 10° und 12° West zeigt, daß auch in der freien Troposphäre in weiter Entfernung vom Kontinent die Emissionen nicht homogen durchmischt sind. Das Peroxidmischungsverhältnis zeigt eine ausgeprägte Korrelation mit dem Taupunkt.

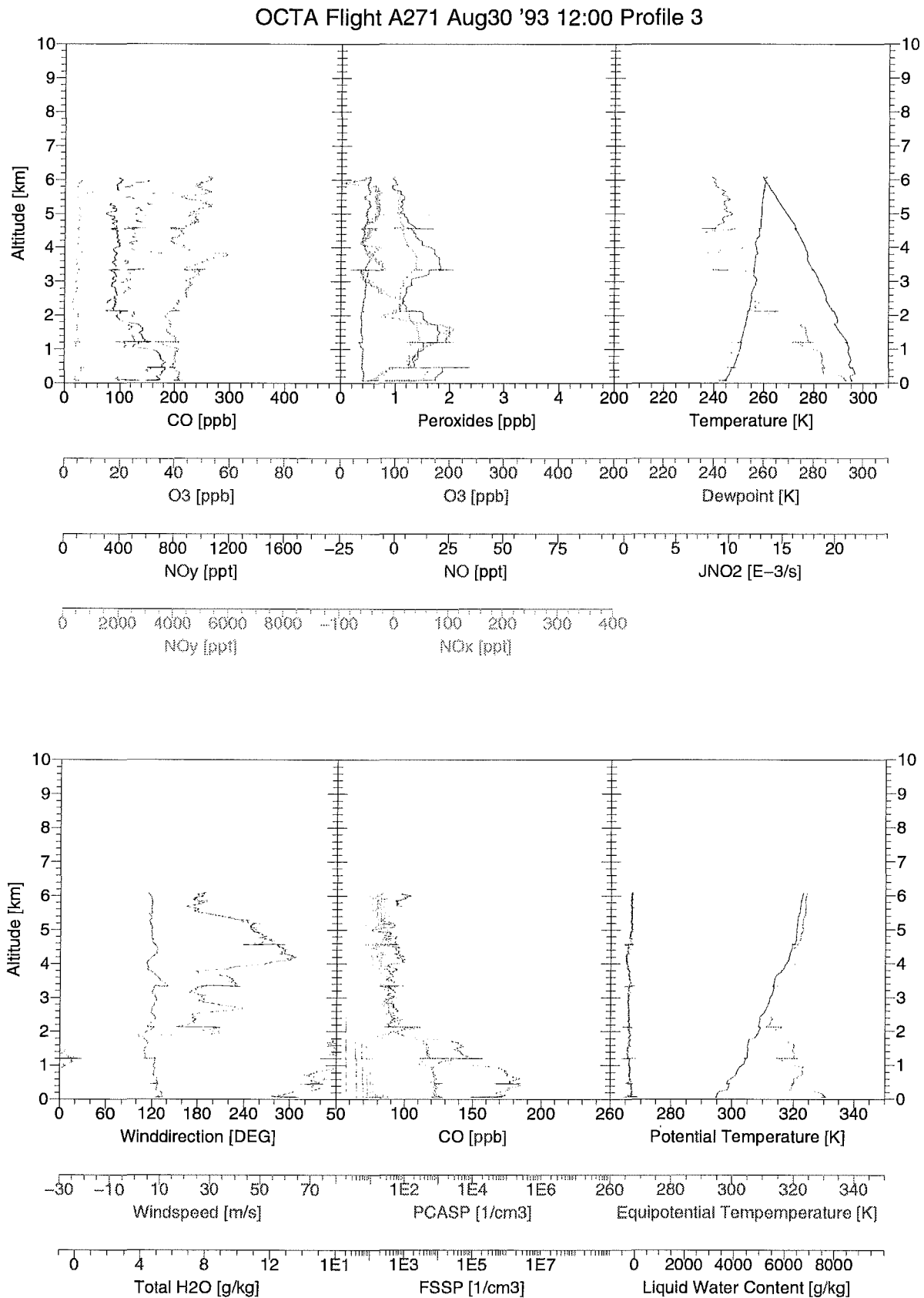


Abbildung IV.12: Meßdaten für Flug A271, Profil 3. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

IV.1.4 Messungen über dem südöstlichen Atlantik

A271, 30.8.93: Lokaler Flug von Rabat zu den Kanarischen Inseln und zurück.

a) Profil 3, 35N,10W, westlich von Rabat (Abbildung IV.12)

Unterhalb der Inversion bei 1.8 km wurden deutlich erhöhte Konzentrationen an CO und Aerosolen gemessen, dort ist auch die Konzentration von NO_y mit 500-700 ppt leicht erhöht gegenüber der darüberliegenden Luftmasse mit 400-500 ppt NO_y . Es wurden hohe Peroxidkonzentrationen um 2 ppb gefunden, was darauf schließen läßt, daß in der Luftmasse schon seit einiger Zeit nur geringe Mengen an NO_x entsprechend der gemessenen NO-Konzentration von unter 20 ppt vorgeherrscht haben. In der freien Troposphäre gibt es verschiedene Luftschichten, in denen Ozon und NO_y gleichzeitig erhöht sind (z.B. bei 3.8 km und 5.7 km), die CO-Konzentration zeigt dabei jedoch keine eindeutiges Verhalten.

An den Rückwärtstrajektorien (Abbildung IV.13) erkennt man für die unteren Luftschichten bis etwa 2 km Höhe einen kontinentalen Ursprung, der etwa 2 Tage zurückliegt. Die Trajektorien, die oberhalb von 3 km am Meßort enden, haben dagegen keinen Kontakt mit dem Kontinent gehabt. Dieses Muster spiegelt das gemessene CO-Profil wider.

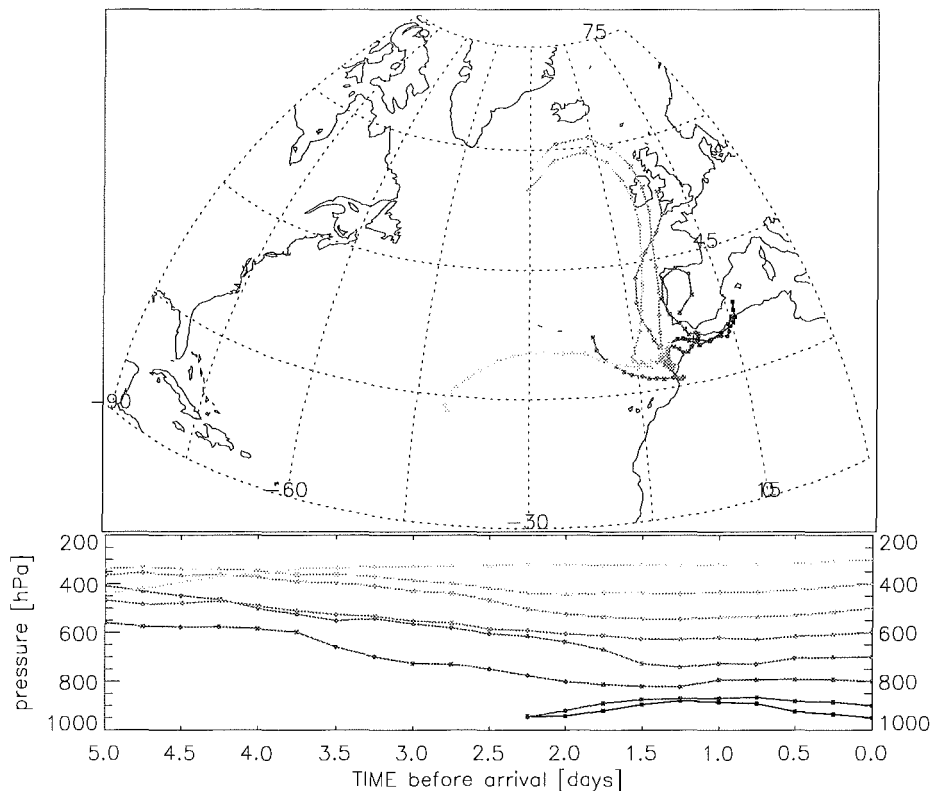


Abbildung IV.13: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A271, Profil 3 gemessenen Luftmassen.

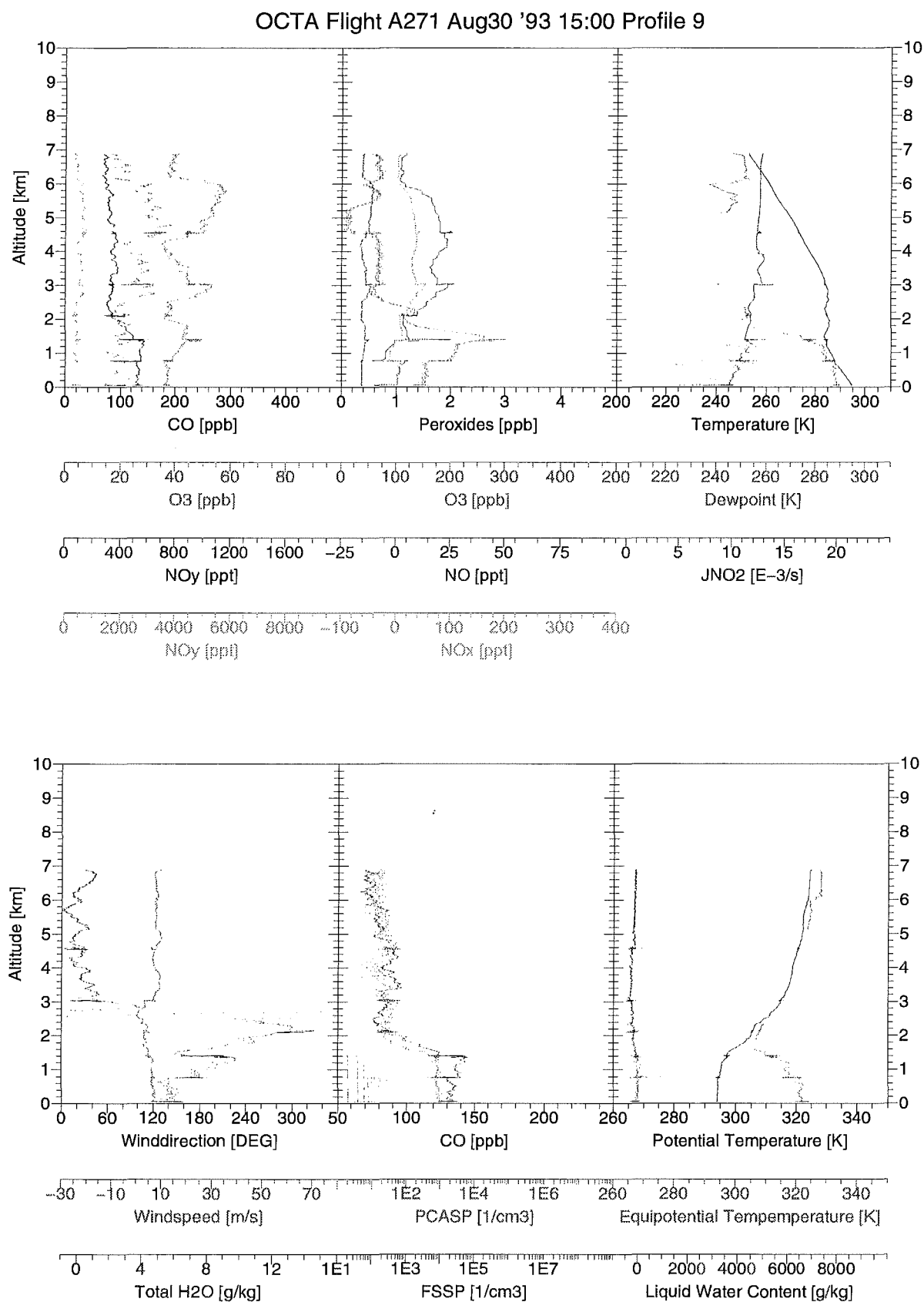


Abbildung IV.14: Meßdaten für Flug A271, Profil 9. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

b) Profil 9, 29N,15W, bei Teneriffa (Abbildung IV.14)

Wie bei dem vorangegangenen Profil befindet sich auch hier unterhalb einer Inversion (bei 1.6 km) eine Luftmasse mit erhöhten Konzentrationen von CO (130-140 ppb) und Aerosolen (ca. 1000 cm^{-3}). Die Peroxidkonzentration steigt mit zunehmender Höhe von 1.5 auf 3 ppb an. Im Gegensatz zu dem weiter nördlich gelegenen Profil A271 P.3 ist hier die Konzentration von NO_y eher niedriger verglichen mit dem oberen Teil des Profils. Oberhalb von 2 km nimmt die CO-Konzentration auf ca. 80 ppb ab und variiert nur sehr schwach, während sich in mehreren Schichten korrelierte Erhöhungen von Ozon und NO_y abzeichnen. Der Gradient in der CO-Konzentration zwischen 1.5 km und 2 km Höhe ist deutlich schwächer ausgeprägt als in den weiter nördlich gemessenen Daten (Abbildung IV.12).

Anhand der Rückwärtstrajektorien (Abbildung IV.15) läßt sich feststellen, daß die Luftmassen unter der Inversion die europäische Westküste schon einige Tage zuvor überquert haben. Die fortgeschrittenere Durchmischung, die sich in dem weniger ausgeprägten Gradienten der CO-Konzentration über der PBL widerspiegelt, ist eventuell auf die im Vergleich zu Profil A271 P3 längere Transportzeit seit der Emission zurückzuführen.

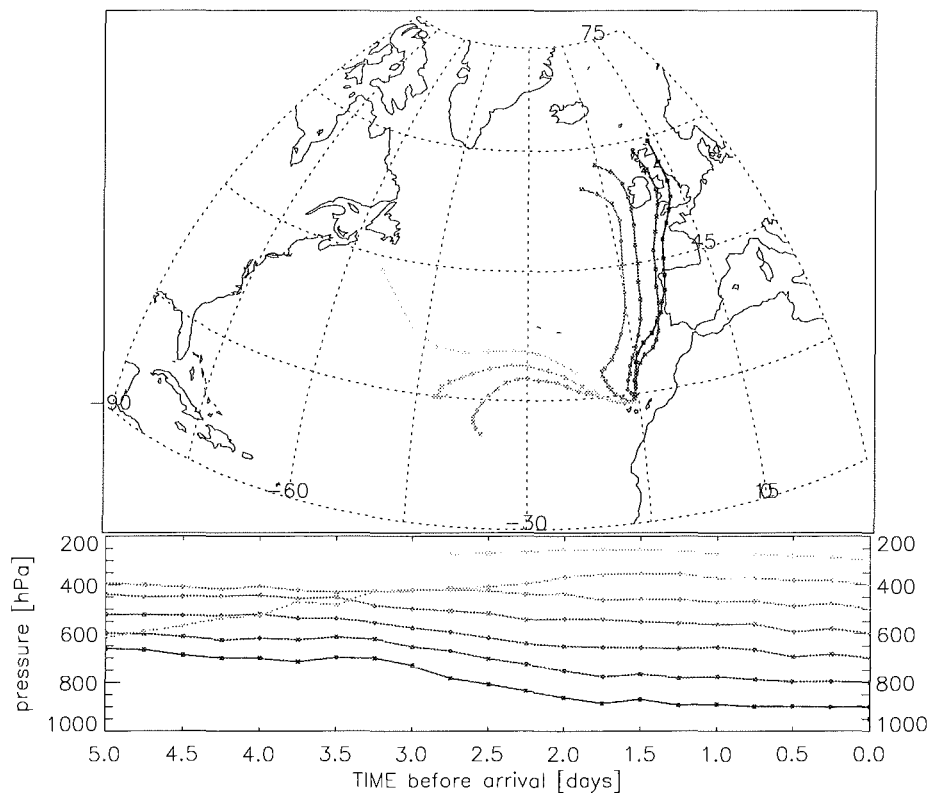


Abbildung IV.15: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A271, Profil 9 gemessenen Luftmassen.

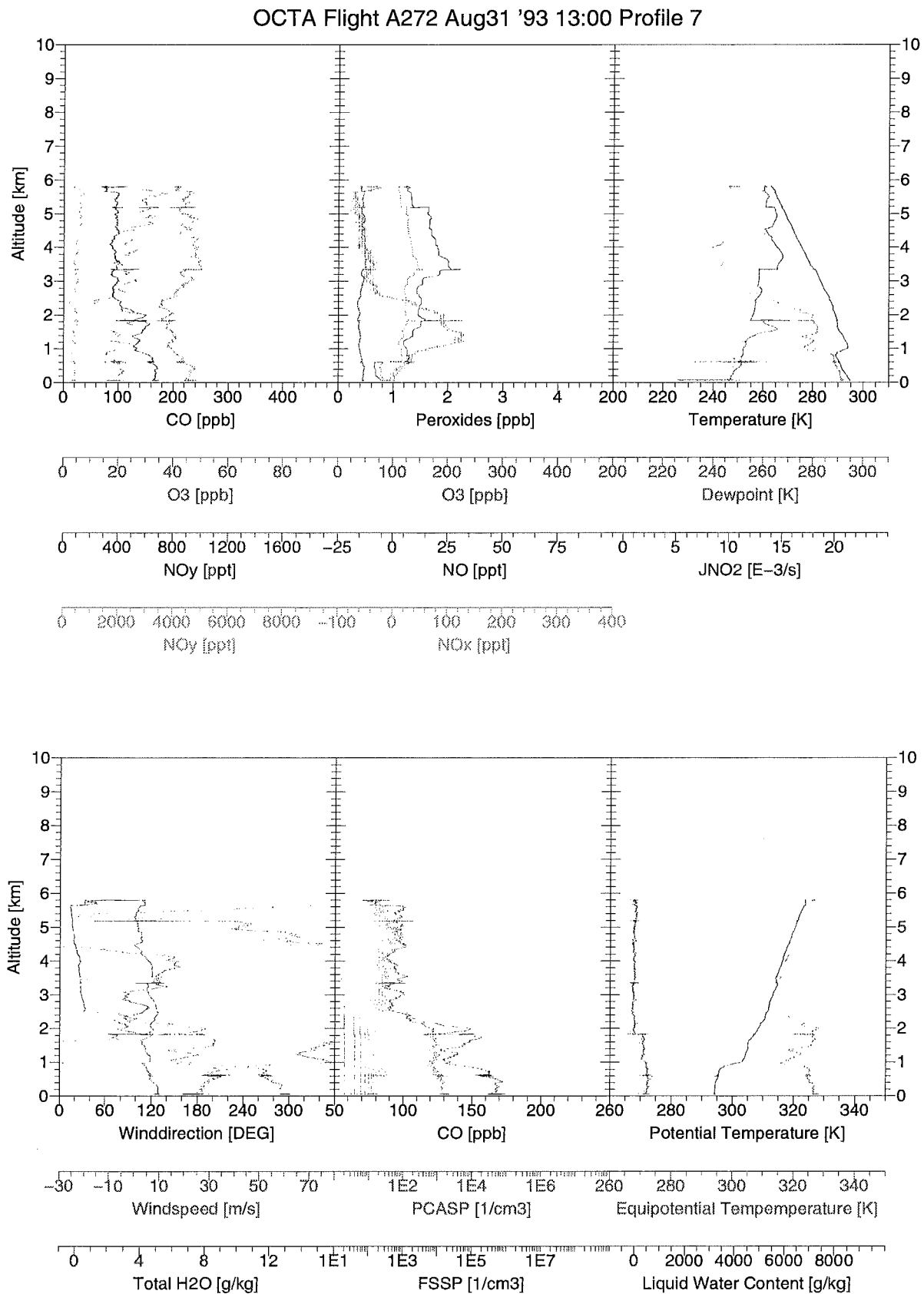


Abbildung IV.16: Meßdaten für Flug A272, Profil 7. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

A272, 31.8.93: Lokaler Flug Richtung Süden, auf halbem Weg zu den Kanarischen Inseln Profil, dann Richtung Norden, Profil vor der portugiesischen Küste.

a) Profil 7, 33N,13W, südwestlich von Rabat (Abbildung IV.16)

Unterhalb der starken Inversion bei 1 km Höhe befindet sich eine feuchte Luftmasse mit erhöhtem CO und leicht erhöhtem Ozon bei niedrigen Werten von NO_y und Peroxiden. Darüber befindet sich eine trockenere Luftmasse mit etwas niedrigeren Konzentrationen von CO und Ozon, jedoch höheren Peroxidkonzentrationen. Die obere Hälfte des Profils zeigt niedrige Peroxid- und CO-Konzentrationen bei leicht mit der Höhe ansteigendem NO_y . Am oberen Ende des Profils in 5.7 km Höhe ist ein gleichzeitiger Abfall von CO, NO_y und Ozon bei einer Zunahme der Peroxide festzustellen.

Der Verlauf der Rückwärtstrajektorien (Abbildung IV.17) deutet darauf hin, daß auch bei diesem Profil die Luftmasse unterhalb von 2 km kontinental beeinflusst waren, der Startpunkt der Trajektorien 4 Tage zuvor liegt über Marokko.

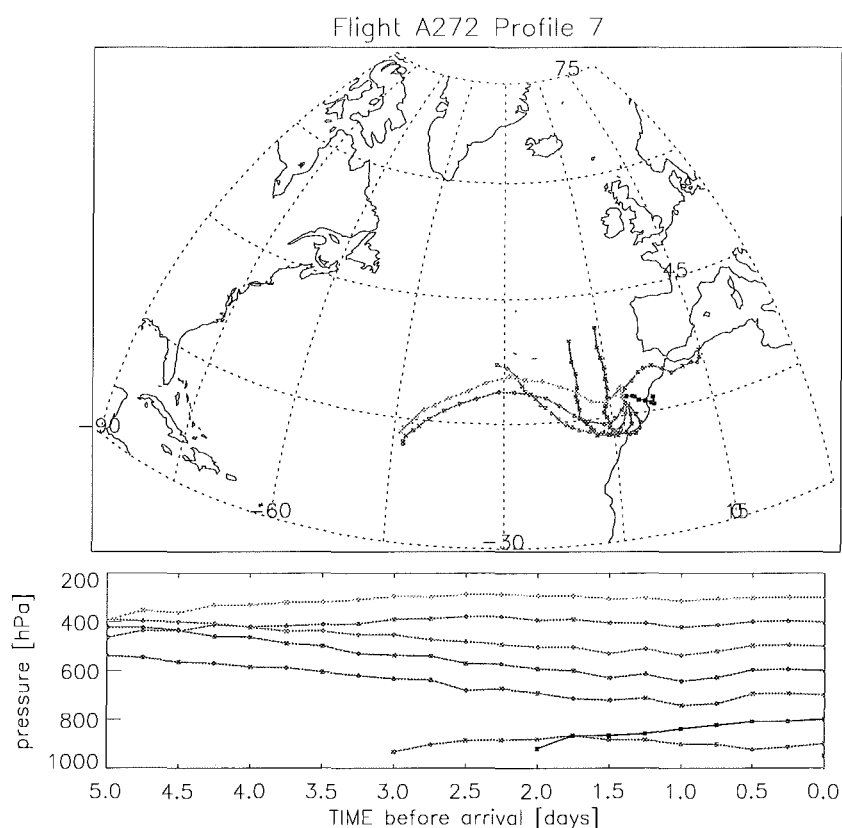


Abbildung IV.17: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A272, Profil 7 gemessenen Luftmassen.

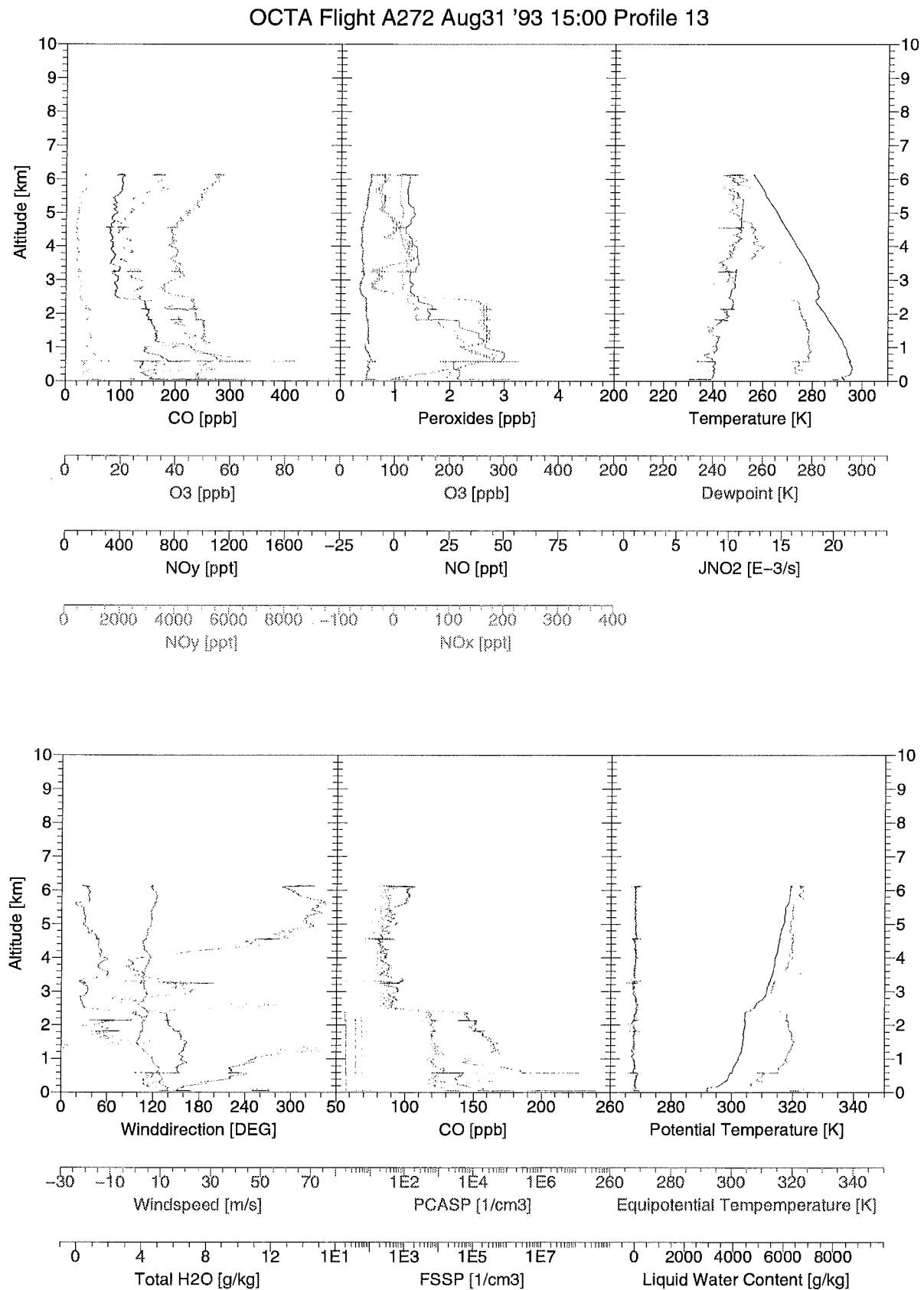


Abbildung IV.18: Meßdaten für Flug A272, Profil 13. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

b) Profil 13, 39N,11W, westlich von Lissabon (Portugal) (Abbildung IV.18)

Hier existiert eine starke Inversion in der Höhe von 150 m und eine schwächere Inversion in 2.3 km Höhe. Unter beiden Inversionen sind verschiedene Luftschichten mit erhöhten Mischungsverhältnissen von CO, NO_y und Ozon; gleichzeitig beobachtet man höhere Aerosolkonzentrationen. Auch die NO-Konzentration ist mit 50 ppt erhöht. Oberhalb der Wasseroberfläche nimmt das Peroxidmischungsverhältnis stetig von 1 bis auf über 3 ppb zu. Die starke Variation der CO und NO_y Konzentrationen bei konstanter Flughöhe deutet auf die räumliche Inhomogenität in der Nähe von Emissionsquellen hin wie z. B. der Gegend um Lissabon. Über der Inversion ist ein starker Abfall der Spurengaskonzentrationen zu erkennen, die CO-Konzentration z. B. fällt innerhalb von 50 m Höhenunterschied von 150 auf ca. 90 ppb ab. Oberhalb von 5 km nehmen die Konzentrationen von CO, NO_y und Ozon deutlich zu. Einen leichten Anstieg kann man auch in dem Konzentrationsverlauf der Aerosole (PCASP) sehen.

Die Trajektorien in Abbildung IV.19 für die unteren 3 km, in denen die erhöhten CO- und NO_y-Konzentrationen gemessen wurden, weisen auf kontinentale Luftmassen hin, die von der iberischen Halbinsel stammen. Gemäß den Trajektorienberechnungen haben die Luftmassen oberhalb von 5 km, in denen die gleichzeitige Erhöhung von CO, NO_y und Ozon festgestellt wurde, ihren Ursprung über Nordamerika.

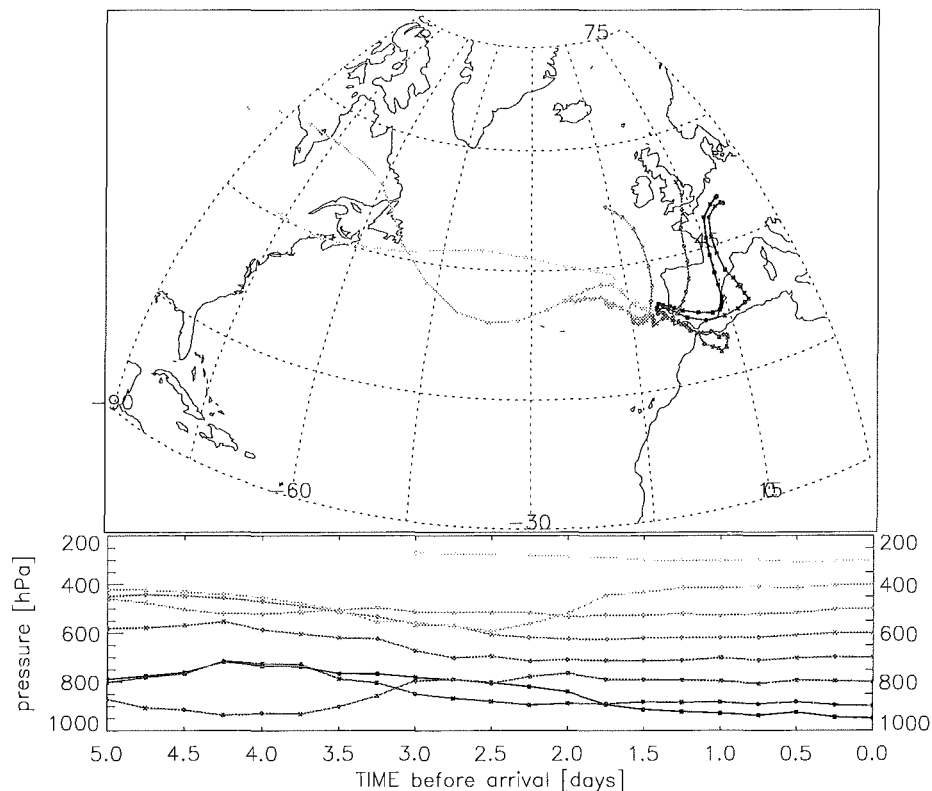


Abbildung IV.19: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A272, Profil 13 gemessenen Luftmassen.

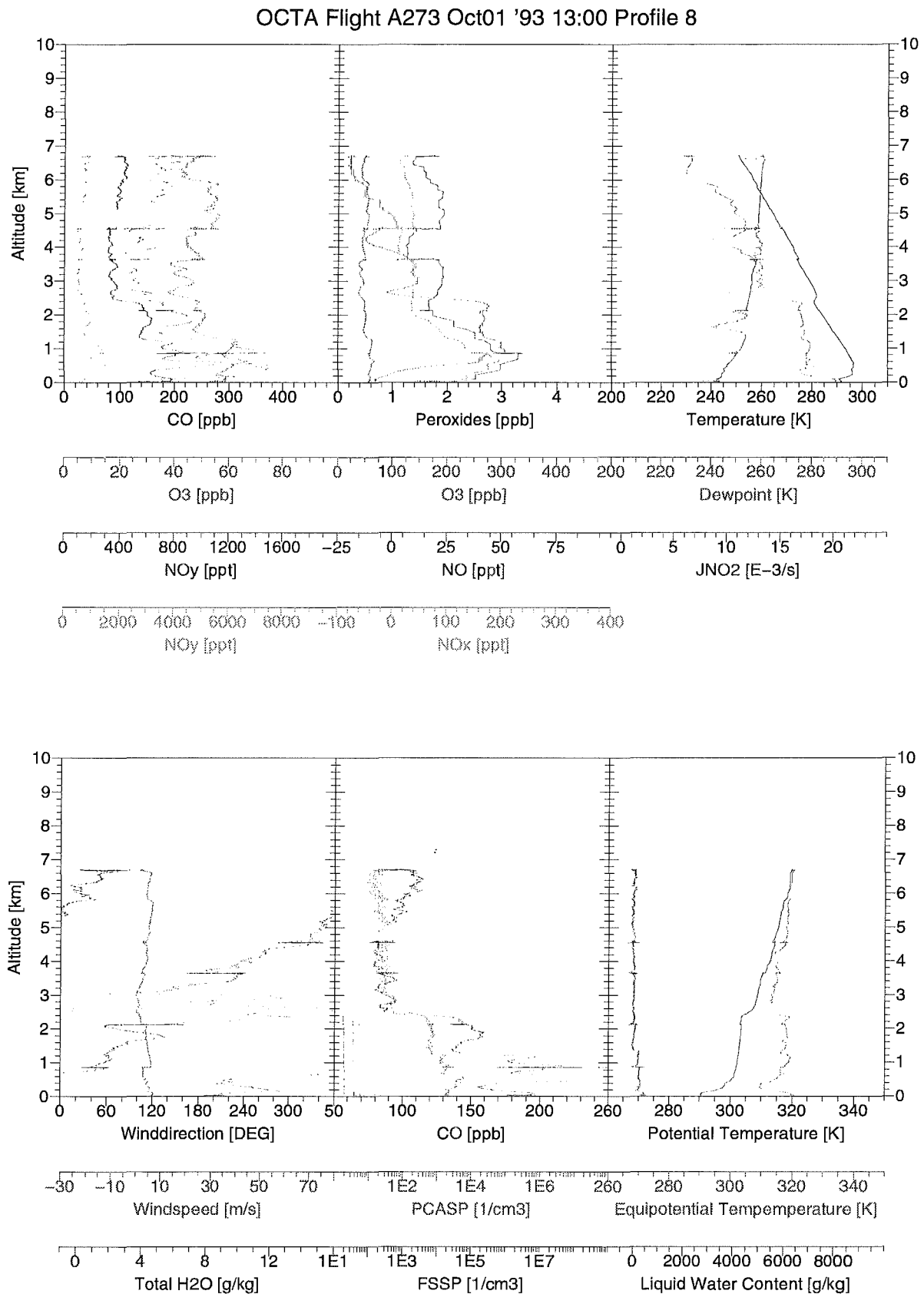


Abbildung IV.20: Meßdaten für Flug A273, Profil 8. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

A273, 01.9.93: Flug von Rabat nach Lyneham (GB), Profile vor der spanischen Küste und südwestlich von England

a) Profil 8, 42N,12W, westlich von Portugal (Abbildung IV.20)

Wie bei dem weiter südlich gemessenen Profil (A272 Profil 13) findet man auch hier eine starke Inversion in niedriger Höhe von 150 m und darüber eine schwächere Inversion bei 2.4 km, auch hier sind die Konzentrationen von CO, NO_y, NO und Ozon in der Luftmasse unter der oberen Inversion erhöht gegenüber den Werten, die in der freien Troposphäre gefunden wurden.

Auch die Trajektorienberechnungen (Abbildung IV.21) gleichen im wesentlichen denen für das vorangegangene Profil, unterhalb von 3 km stammt die Luft vom europäischen Kontinent, während die Luftmassen am oberen Ende des Profils vom amerikanischen Kontinent stammen.

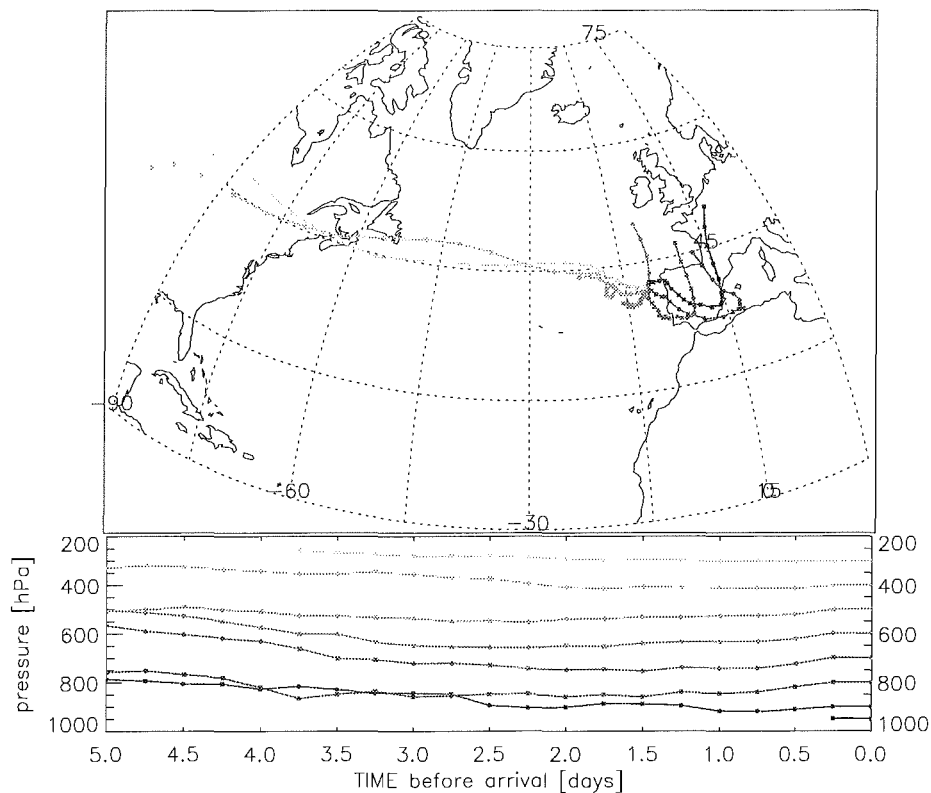


Abbildung IV.21: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A273, Profil 8 gemessenen Luftmassen.

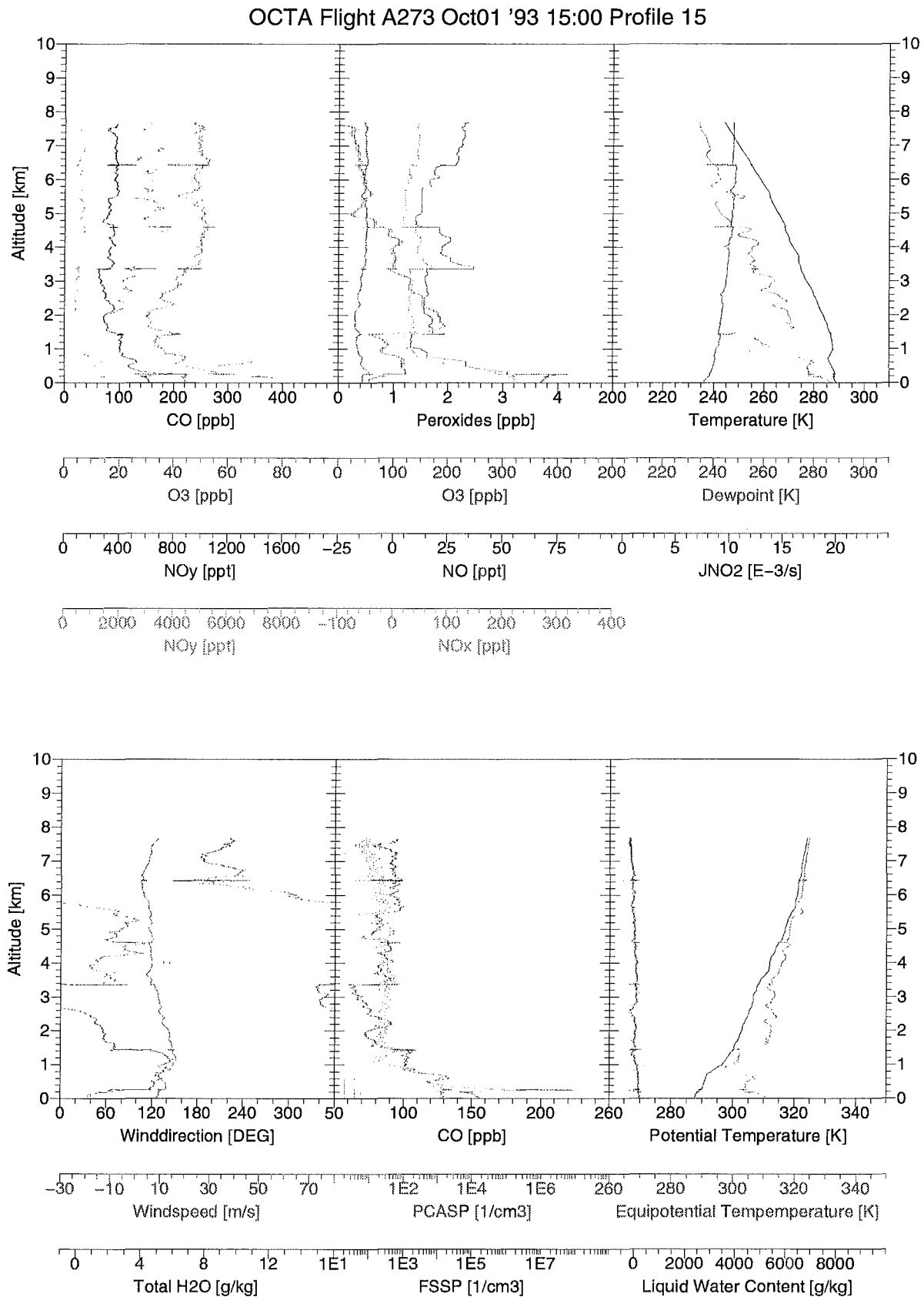


Abbildung IV.22: Meßdaten für Flug A273, Profil 15. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

b) Profil 15, 48N,10W, westlich von der Bretagne (Abbildung IV.22)

Im Gegensatz zu den Profilen A272 Profil 13 und A273 Profil 8 gibt es bei diesem Profil nur eine Inversion in einer Höhe von 1800 m, unterhalb derer erhöhte NO_y , NO, CO und Ozonwerte zu finden sind. Auch ist in dieser Luftschicht bei ähnlichen CO-Werten (200 ppb) die Konzentration von NO_y höher (etwa 3 ppb) verglichen mit den weiter südlich gemessenen Profilen mit NO_y -Werten um 1 bis 1.5 ppb; gleichzeitig wurden nur halb so hohe Werte für die Peroxidmischungsverhältnisse gemessen. Oberhalb der Inversion lassen sich kleinskalige Korrelationen zwischen diesen Spezies erkennen.

Obwohl die Trajektorienberechnungen in Abbildung IV.23 zeigen, daß die Luftmassen direkt über Westeuropa, also Irland, Großbritannien und Westfrankreich transportiert worden sind, zeigen nur die unteren Schichten einen deutlichen kontinentalen Einfluß in den Konzentrationen von CO und den Stickoxiden.

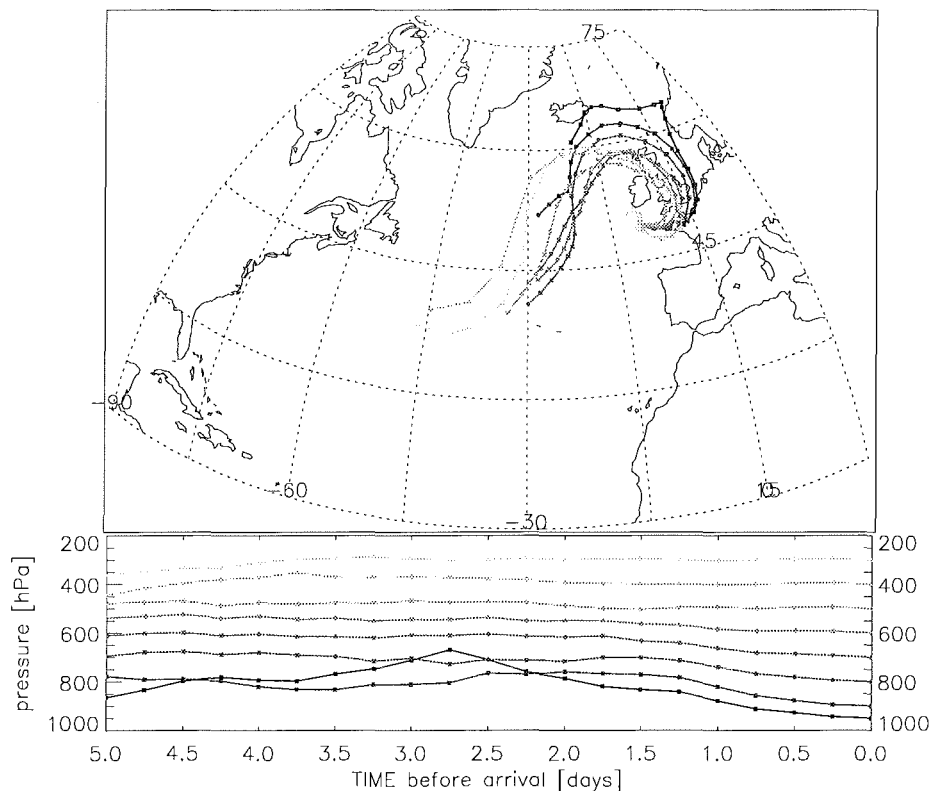


Abbildung IV.23: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A273, Profil 15 gemessenen Luftmassen.

IV.2 Flüge A305-A326 im Frühjahr 1994

IV.2.1 Synoptische Situationen und Messungen nördlich/südlich der Polarfront

A305, 12.1.94: Flug nach nordwestlich von Spanien, Profil südlich der Polarfront.

Ein Tiefdruckwirbel befindet sich südwestlich von Island. Am Rande dieses Wirbels verlagerte sich eine tags zuvor noch nordwestlich der Azoren gelegene Welle sehr rasch ostnordostwärts, was am Messort zu einer Strömung aus Südwest führt. Eine Front verläuft von Mittelengland aus in südwestliche Richtung, auf deren Südseite wurde das Stufenprofil in subtropischer Luftmasse geflogen.

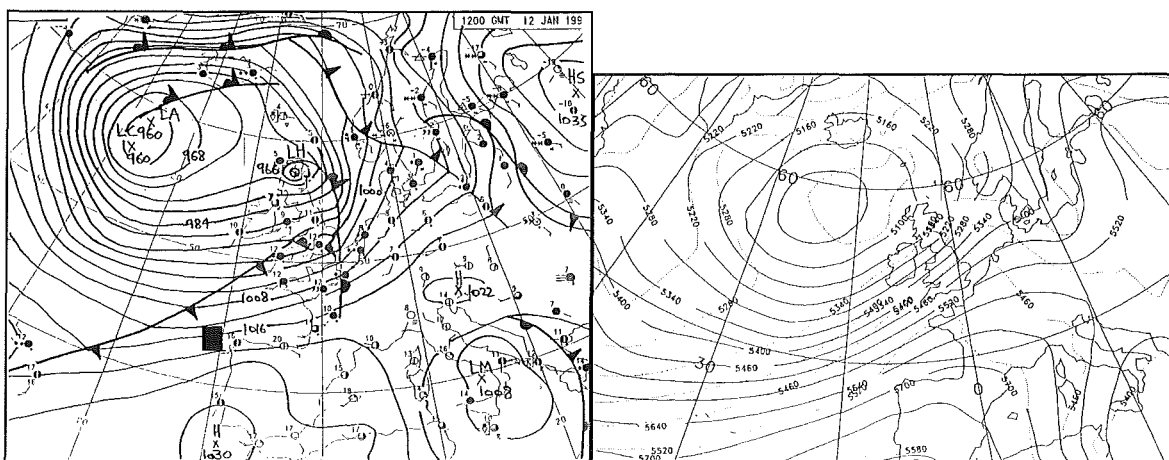


Abbildung IV.24: Bodenwetterkarten und 500 mbar-Karten mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschichten) für den 12.1.94 während des Fluges A305. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

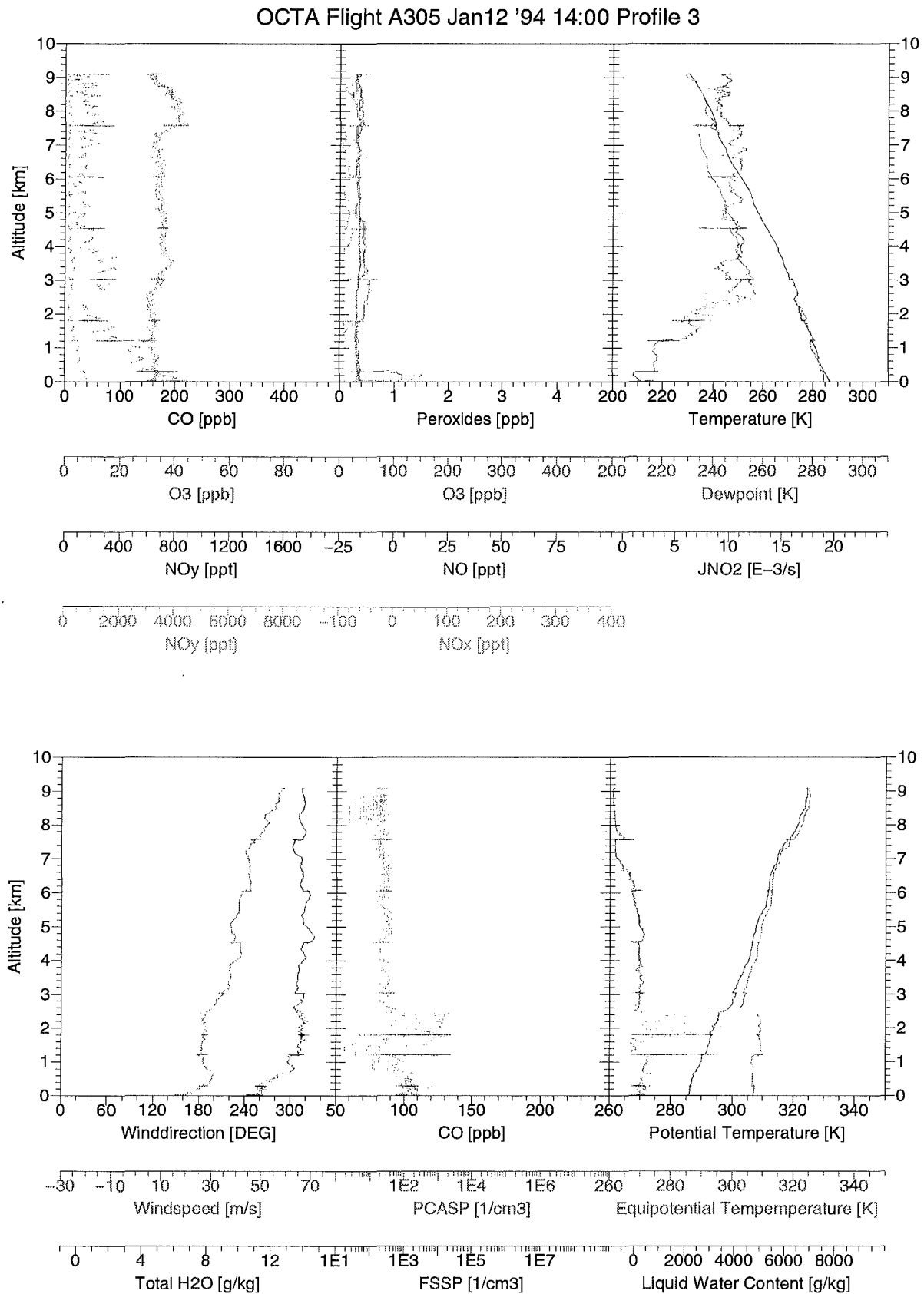


Abbildung IV.25: Meßdaten für Flug A305 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Abbildung IV.25 zeigt unter einer Inversion bei 2.6 km feuchte Luft mit einem gleichförmigem Ozonprofil, während die NO_y -Konzentration mit steigender Höhe abnimmt. Ein erhöhter Flüssigwassergehalt deutet auf Niederschlag zwischen 1 und 2.6 km hin. In der freien Troposphäre sind die NO_y -Werte auf einem niedrigen Niveau von etwa 200 ppt, die Ozonkonzentration ist etwas höher als unter der Inversion. In einer Luftschicht um 8 km wurden leicht höhere Werte für Ozon und NO_y gefunden. Daten für CO und NO liegen aufgrund instrumenteller Probleme für diesen Flug nicht vor.

Die Trajektorienberechnungen Abbildung IV.26 schließen kontinentalen Einfluß während der letzten drei Tage vor der Messung aus.

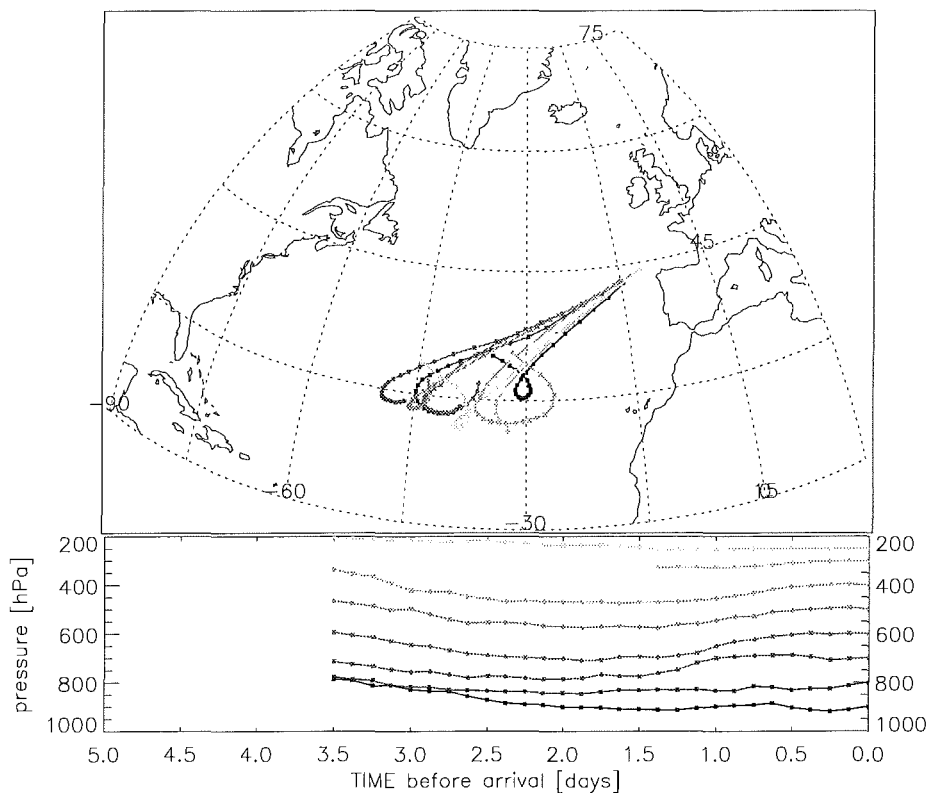


Abbildung IV.26: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A305 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

A307, 17.1.94: Flug nach westlich von Südnorwegen, Profil nördlich der Polarfront.

Unter dem Einfluß des Hochdruckgebietes über dem Ostatlantik und dem Tiefdruckgebiet westlich von Island kommt es zu einer Strömung aus nordwestlicher Richtung. Mehrere Frontensysteme überqueren nordwestlichen Teil von Europa. Die Messungen wurden vor der Warmfront in einer polaren Luftmasse durchgeführt.

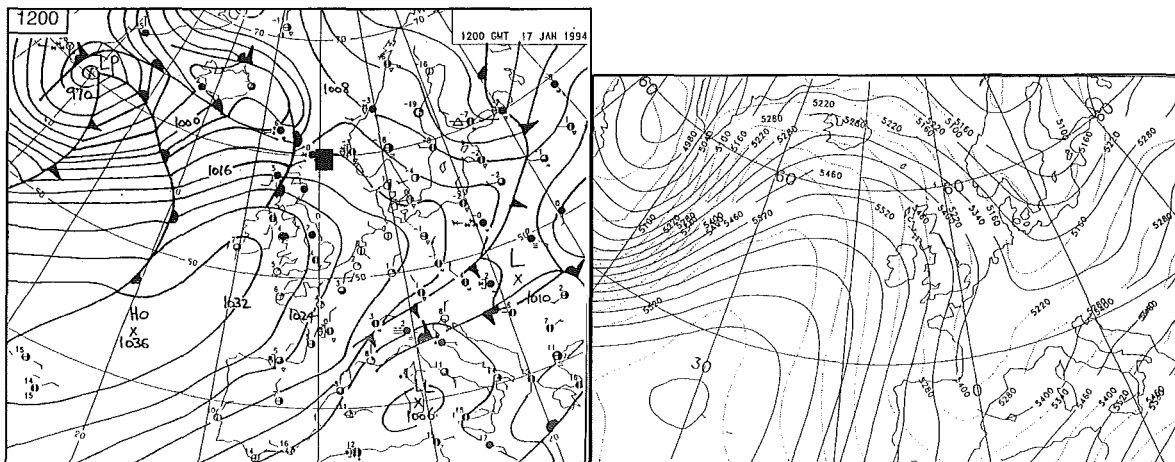


Abbildung IV.27: Bodenwetterkarte und 500 mbar-Karte mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschicht) für den 17.1.94 während des Fluges A307. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

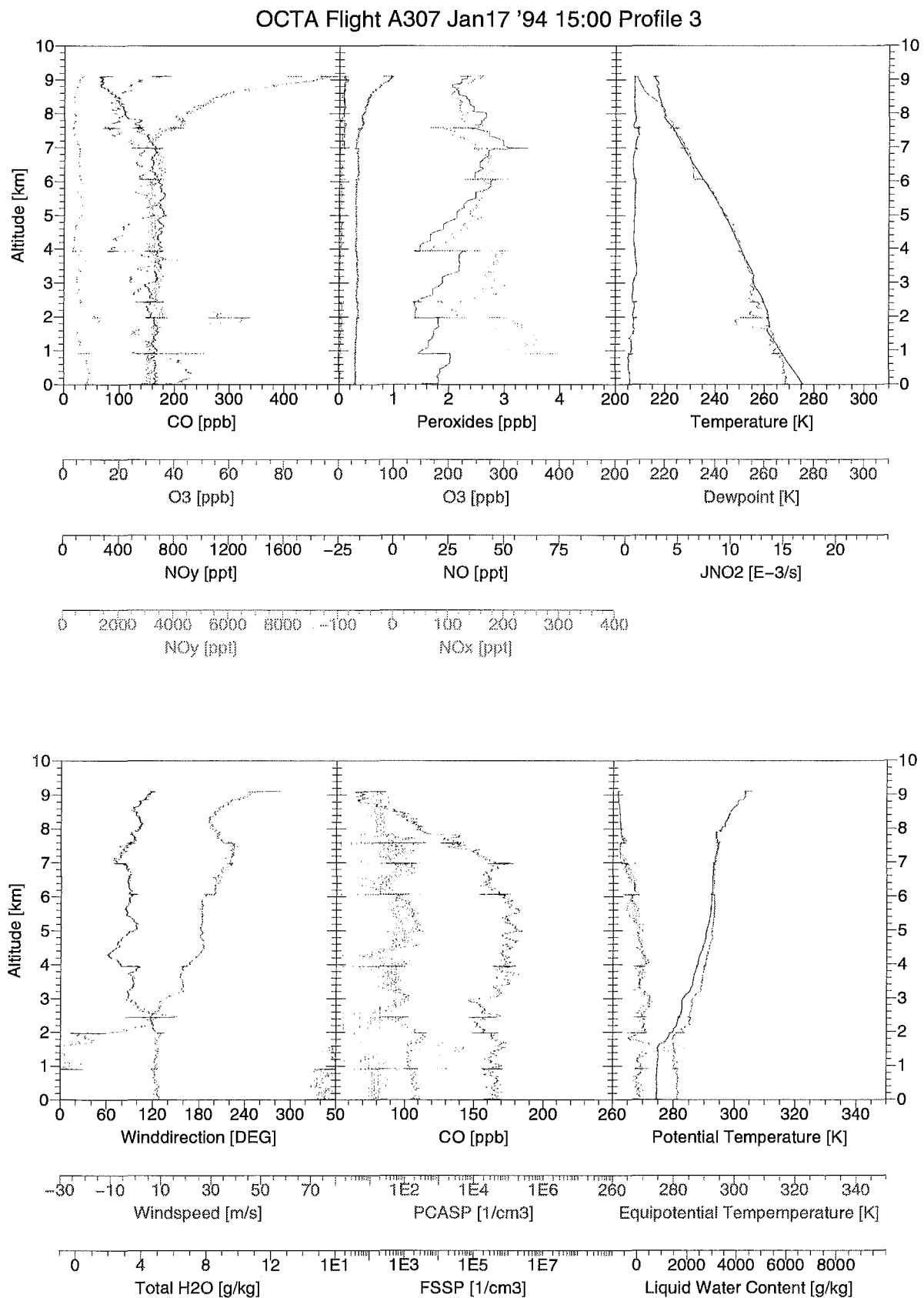


Abbildung IV.28: Meßdaten für Flug A307 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Unter der Inversion im Profil (Abbildung IV.28) in einer Höhe von 1.6 km wurden annähernd konstante Mischungsverhältnisse für CO und Ozon gefunden, während die Konzentration von NO_y mit der Höhe abnimmt. Der erhöhte Flüssigwasseranteil bei 1.5 km läßt auf Niederschlag schließen. Über der Inversion befindet sich eine trockenere Luftschicht mit nahezu doppelt so hohen Konzentrationen von NO_y , die übrigen Konzentrationen bleiben jedoch fast unverändert. Oberhalb von etwa 6 km beginnt die Ozonkonzentration anzusteigen, während die CO-Konzentration sinkt, dieses Verhalten deutet auf stratosphärische beeinflusste Luftmassen hin, verursacht durch eine niedrige Tropopausenhöhe im Winter. Ab 8.5 km Höhe beginnt auch die NO_y -Konzentration zu steigen. Das Profil der NO-Konzentration zeigt Werte um 20 ppt unterhalb 5 km, darüber steigt die Konzentration an bis auf 60 ppt in 7 km Höhe.

Die Rückwärtstrajektorien (Abbildung IV.29) zeigen etwa ab einem Tag vor der Messung einen starken Höhenzunahme für sämtliche Niveaus. Für einen Anstieg der Luftmassen spricht auch der hohe Wasserdampfgehalt in dem Profil.

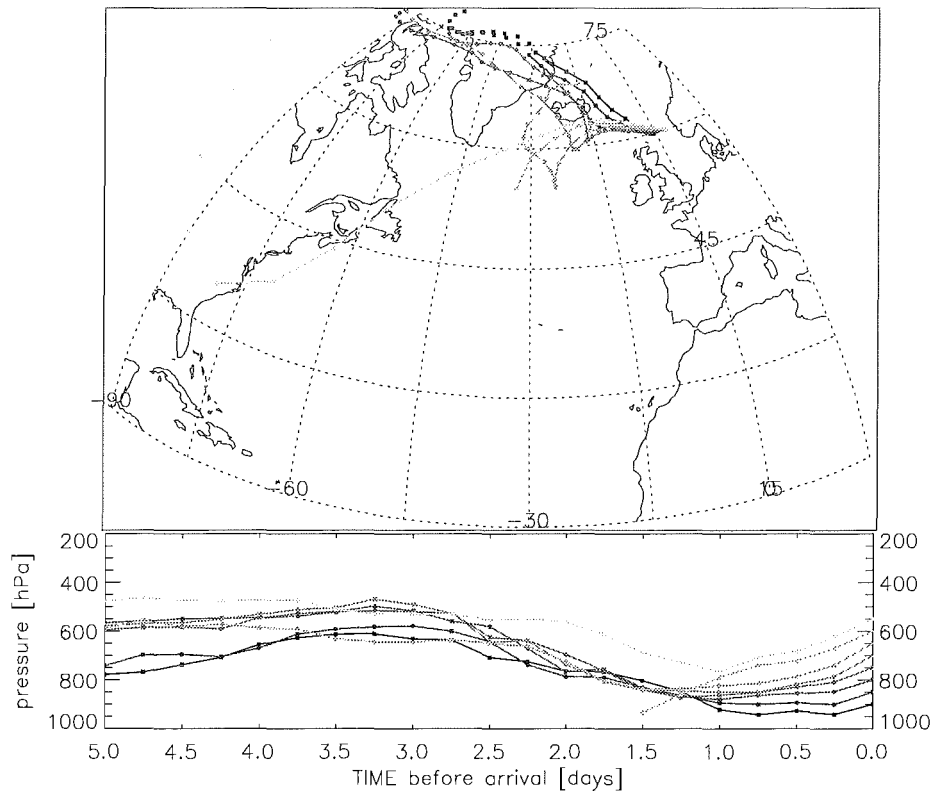


Abbildung IV.29: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A307 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

A315, 2.3.94: Flug nach nordwestlich von Spanien, Profil südlich der Polarfront.

Ein Tiefdruckgebiet südlich von Grönland bewegt sich mit seinem Frontensystem schnell ostwärts, was zu einer starken Strömung aus westlicher Richtung führt. Die Messungen wurden südlich der Front, die am Tag der Messung von der Westküste Norwegens über Südengland bis westlich von Frankreich verläuft, in warmer subtropischer Luft durchgeführt.

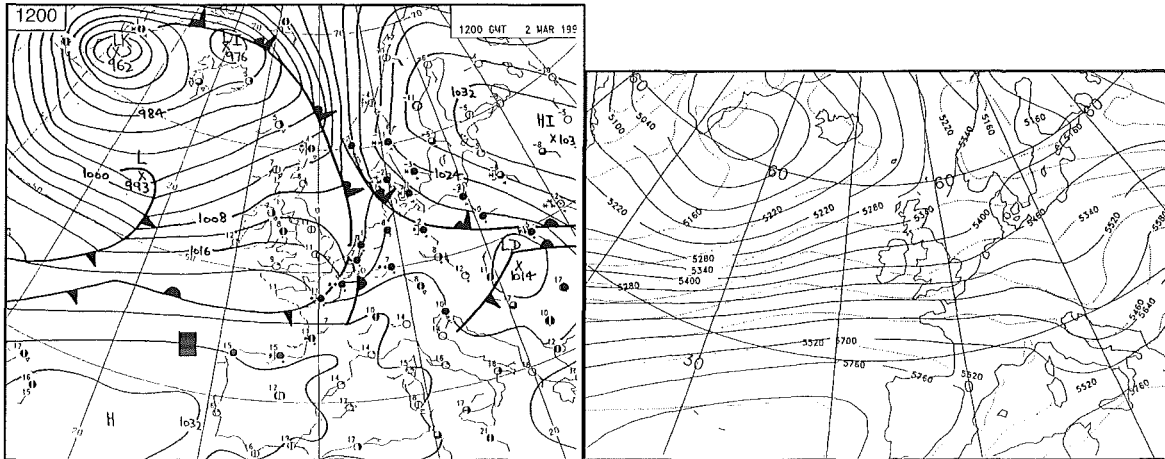


Abbildung IV.30: Bodenwetterkarte und 500 mbar-Karte mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschicht) für den 2.3.94 während des Fluges A315. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

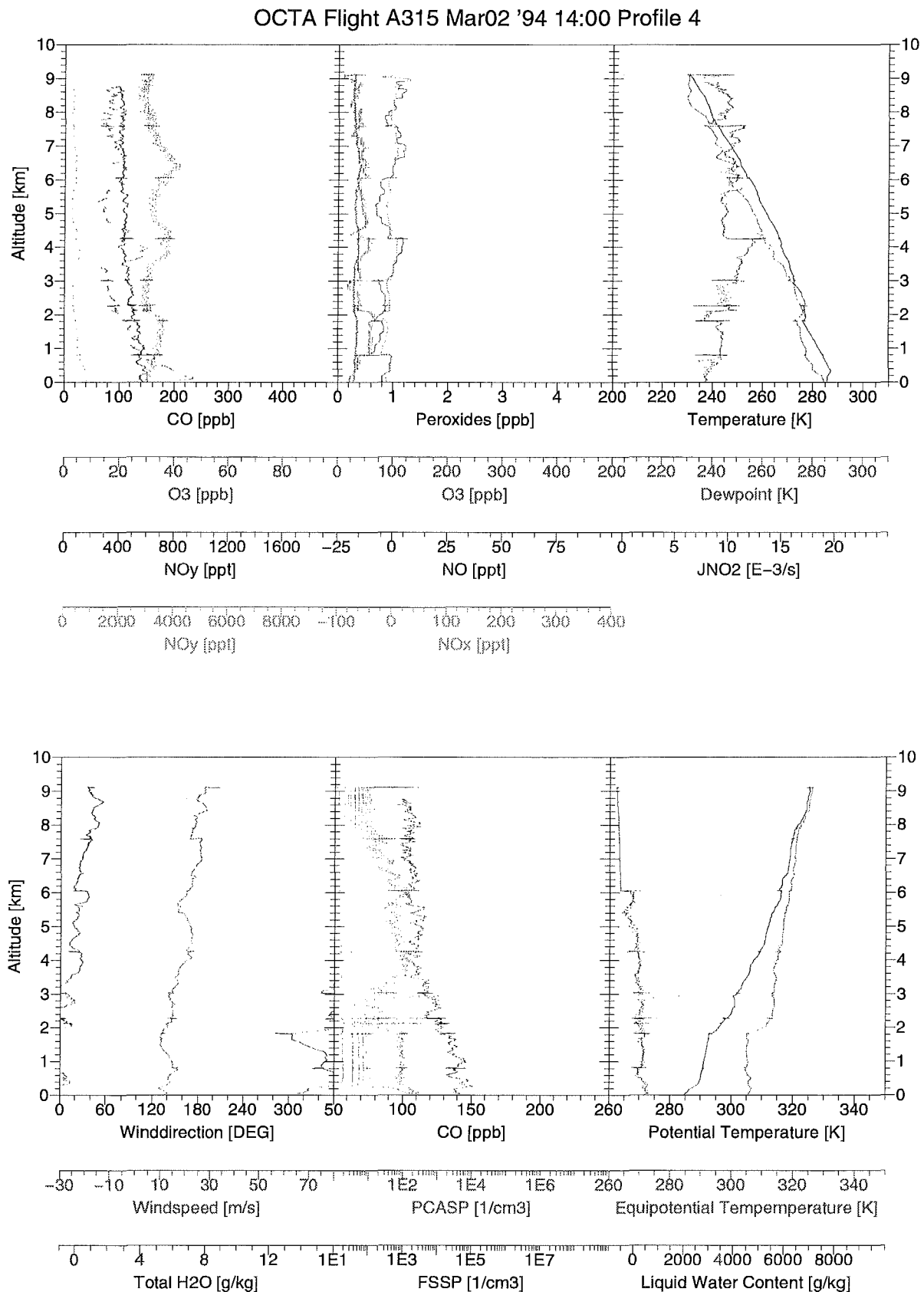


Abbildung IV.31: Meßdaten für Flug A315 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Das Profil in Abbildung IV.31 zeigt unterhalb der Inversion bei 1.9 km Höhe annähernd konstante Konzentrationen von CO und Ozon, während die NO_y -Konzentration mit der Höhe abnimmt. In der freien Troposphäre über der Inversion wechseln sich Luftschichten erhöhter Ozon- und NO_y -Konzentration mit solchen niedrigerer Ozon- und NO_y -Konzentration ab, die CO-Mischungsverhältnisse lassen dabei keine Struktur erkennen. Teilweise ist in der freien Troposphäre auch die NO-Konzentration mit der NO_y -Konzentration korreliert, jedoch sind die NO-Werte insgesamt auf einem sehr niedrigen Niveau von unter 10 ppt, dort wurden auch niedrigere CO Mischungsverhältnisse von ca. 110 ppb gefunden. Die Peroxidkonzentrationen sind mit den im Winter südlich der Polarfront während Flug A305 gemessenen vergleichbar.

Die Trajektorienberechnungen in Abbildung IV.32 zeigen während der letzten drei Tage vor der Messung keinen kontinentalen Ursprung der Luftmassen. Die in der freien Troposphäre endenden Trajektorien beginnen aber in geringer Entfernung von der Küste südöstlich von Florida, so daß kontinentaler Einfluß nicht auszuschließen ist.

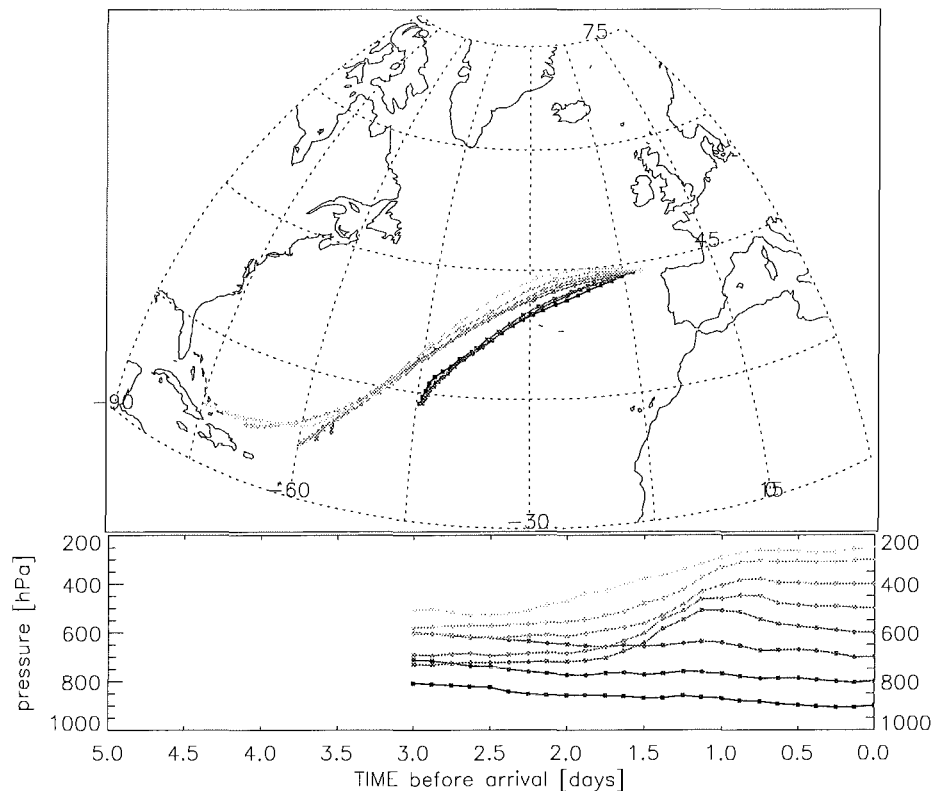


Abbildung IV.32: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A315 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

A316, 3.3.94: Flug nordwestlich von Schottland, Profil nördlich der Polarfront.

Das Tiefdruckgebiet südlich von Grönland bewegt sich weiterhin mit einem Frontensystem ostwärts. Im Vergleich zum Vortag hat sich die Position der Front nur wenig geändert. Das Höhenprofil wurde auf der Kaltluftseite der Front geflogen.

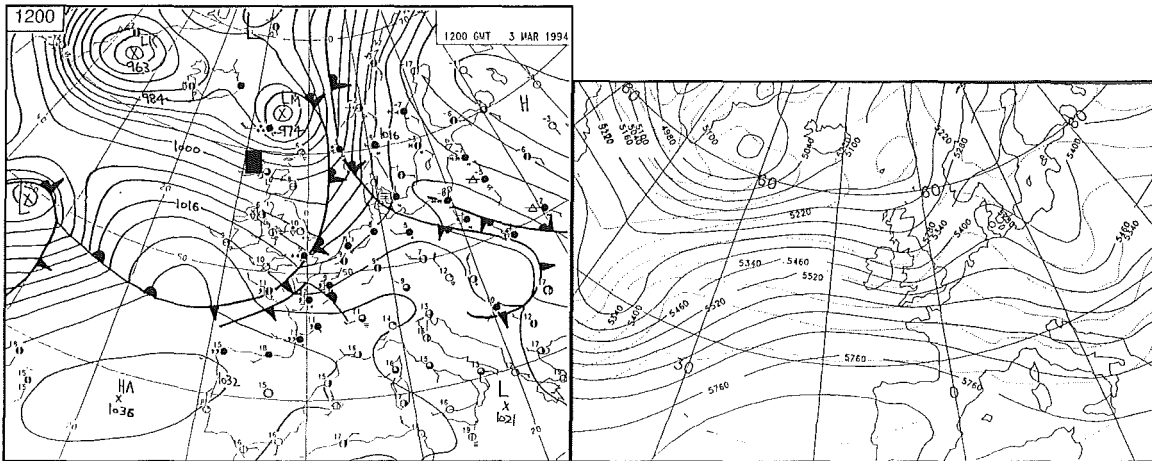


Abbildung IV.33: Bodenwetterkarte und 500 mbar-Karte mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschicht) für den 3.3.94 während des Fluges A316. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

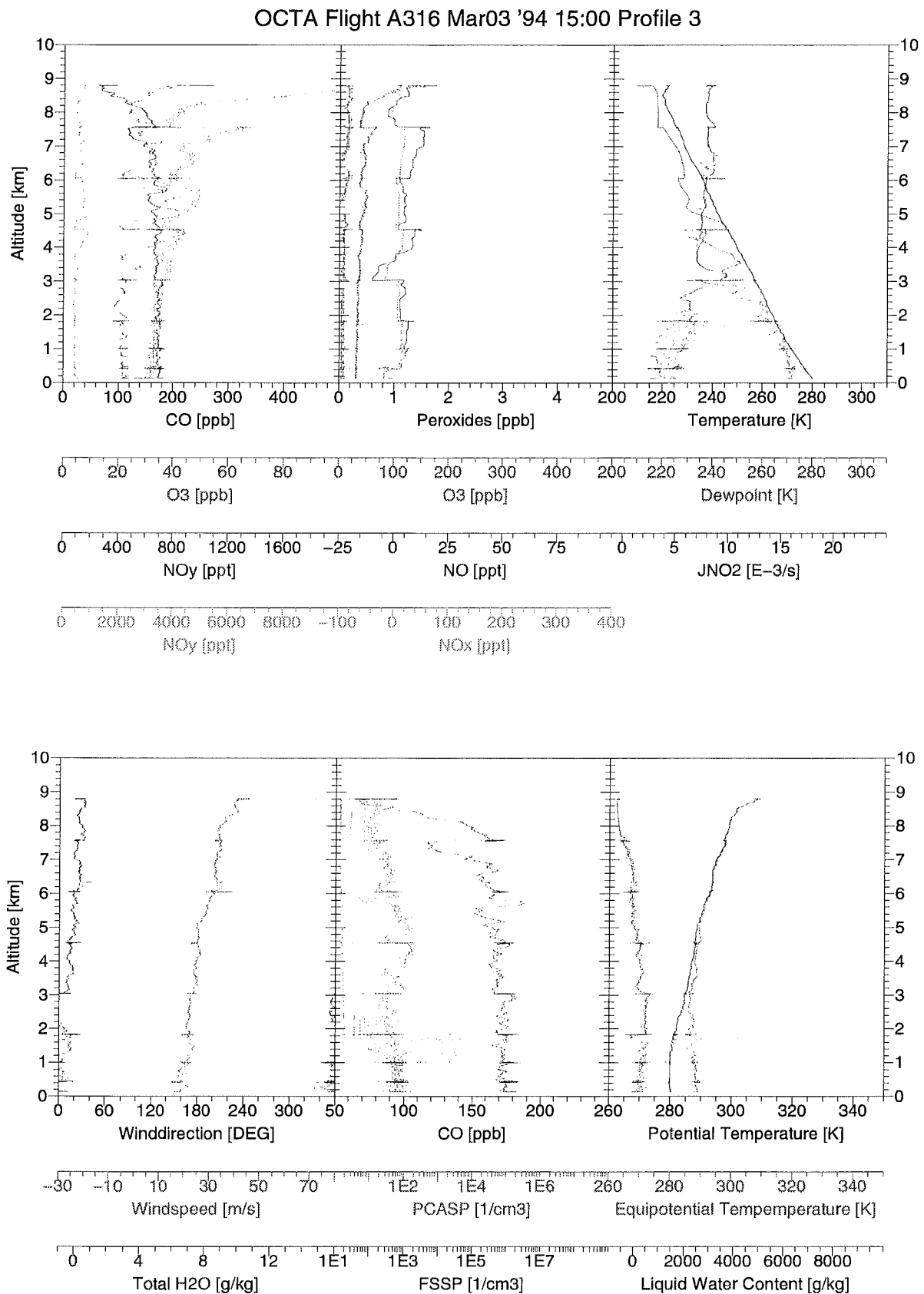


Abbildung IV.34: Meßdaten für Flug A316 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Unterhalb von 3 km im Profil in Abbildung IV.34 sind in einer feuchten Luftmasse die Konzentrationen von NO_y , CO und Ozon sehr homogen verteilt. Oberhalb von 3 km ist das Profil geprägt von einer deutlichen Antikorrelation der Konzentrationen von CO und Ozon, sowie von einer Korrelation zwischen Ozon und NO_y . Gleichzeitig ist Ozon mit dem Wasserdampfgehalt antikorreliert. Dieses Verhalten deutet auf stratosphärisch beeinflusste Luftmassen hin. Am oberen Ende des Profils ist eine Temperaturinversion zu erkennen, begleitet von dem gemeinsamen Anstieg von NO_y und Ozon und einer Abnahme von CO. Wie in Flug A307 wurden auch hier fast verschwindende Peroxidkonzentrationen gemessen. Abgesehen von dem stratosphärischen Einfluß ist die CO-Konzentration in diesem Profil mit etwa 170 ppb deutlich höher als die südlich der Polarfront gemessene Konzentration von 100-150 ppb.

Die Luftmassen kommen gemäß den Trajektorienberechnungen in Abbildung IV.35 aus Gebieten westlich von Grönland. Ausgeprägte Vertikalbewegungen der Luftmassen sind in keinem Niveau zu erkennen.

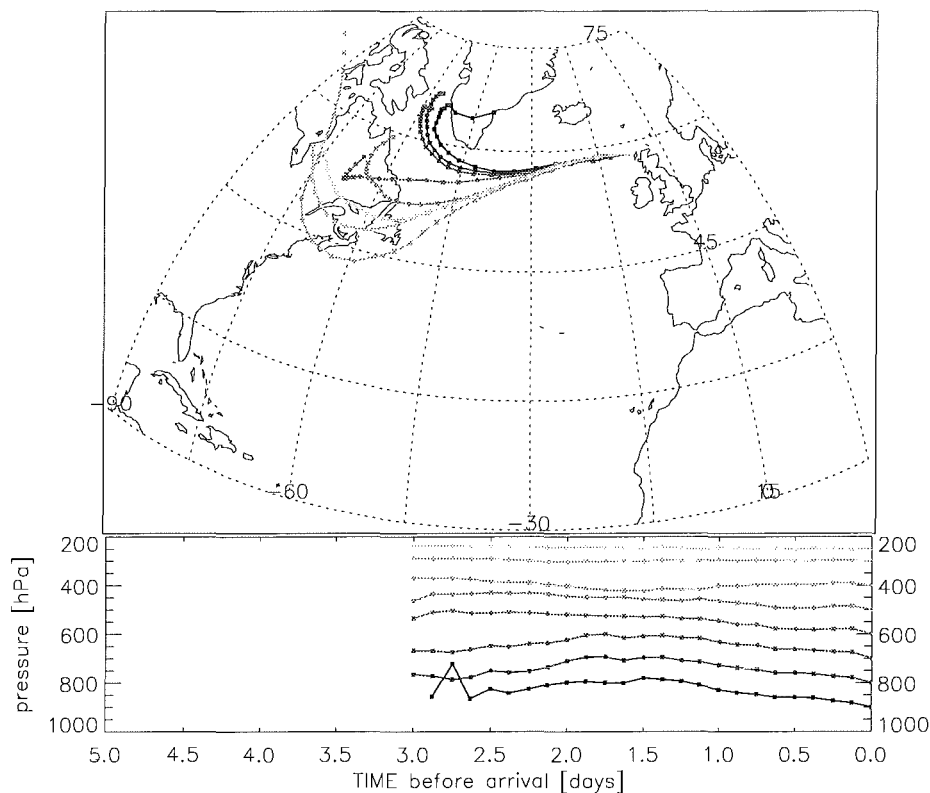


Abbildung IV.35: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A316 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

A322, 19.4.94: Flug nach nordöstlich von Island. Profil nördlich der Polarfront.

Über Schottland befindet sich ein Tiefdruckgebiet, während ein Hochdruckgebiet südwestlich von Grönland liegt. Da das Hochdruckgebiet nördlich vom Tiefdruckgebiet liegt, kommt es zu einer Blockierung der West-Ost-Strömung. Die Messungen wurden weit nördlich von der schwach ausgebildeten Front in polarer Luft durchgeführt.

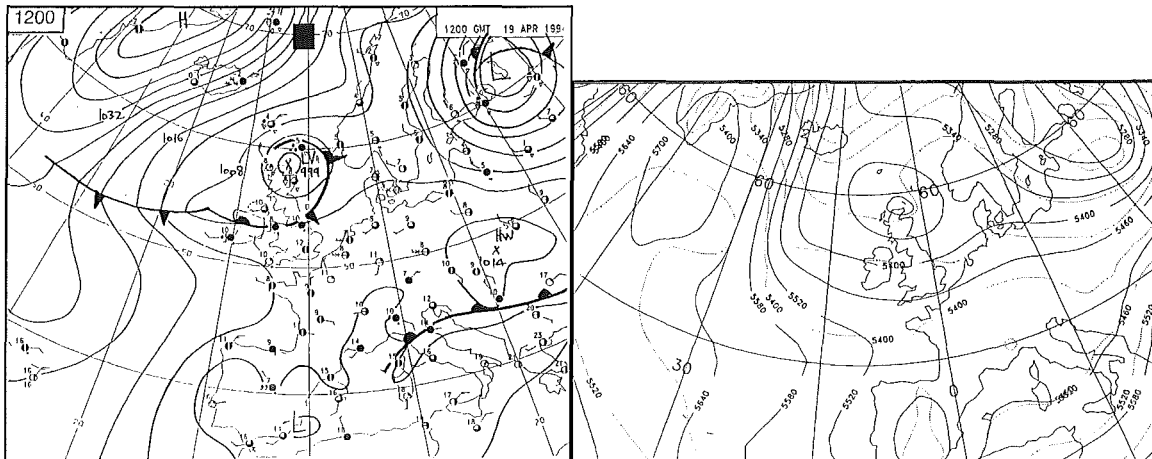


Abbildung IV.36: Bodenwetterkarte und 500 mbar-Karte mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschicht) für den 19.4.94 während des Fluges A322. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

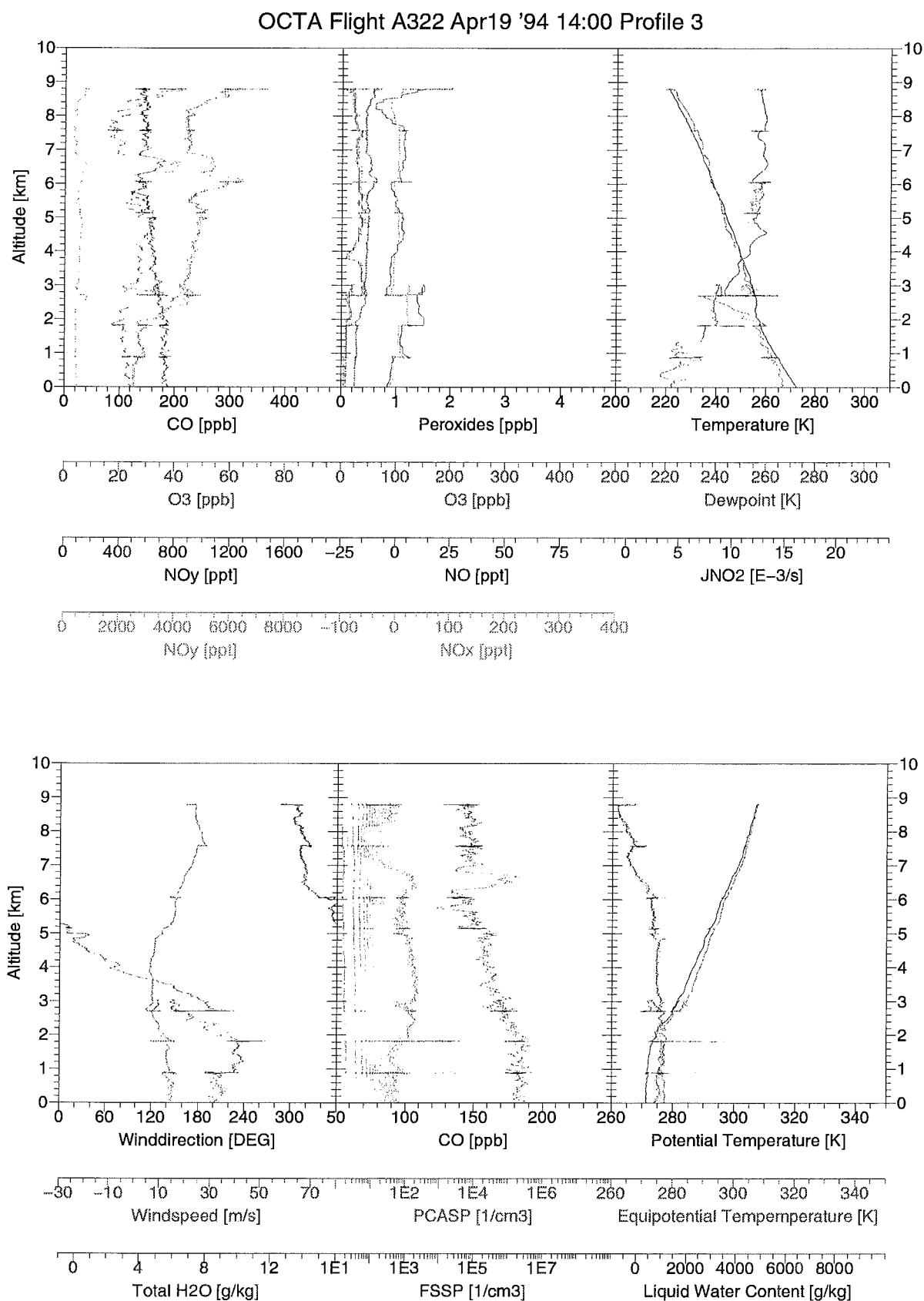


Abbildung IV.37: Meßdaten für Flug A322 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Die Messungen in Abbildung IV.37 zeigen feuchte Luft unterhalb der Inversion bei 2.4 km Höhe, in der NO_y , Ozon und CO homogen verteilt sind. Darüber befindet sich eine Luftschicht mit trockenerer Luft, in der sowohl NO_y als auch Ozon gegenüber der feuchten Luft erhöht sind. Oberhalb von 2.7 km steigen Ozon und NO_y mit zunehmender Höhe an. In 6.5 km Höhe wurde eine gleichzeitige Erhöhung der Konzentrationen von CO, Ozon und NO_y gemessen. Der Anstieg von NO_y und Ozon oberhalb von 8 km ist nicht von einem Anstieg der CO-Konzentration begleitet, jedoch ist im Verlauf der CO-Konzentration auch nicht ein abnehmender Gradient zu erkennen, wie er in den Messungen nördlich der Polarfront im Januar und im März (A307 und A316) zu sehen ist.

Die Trajektorienberechnungen (Abbildung IV.38) deuten für den oberen und den unteren Teil des Profils auf Transport von Luftmassen aus Alaska hin, für die mittlere freie Troposphäre (4-7 km) stammt die Luft aus mittleren Breiten über dem Atlantik.

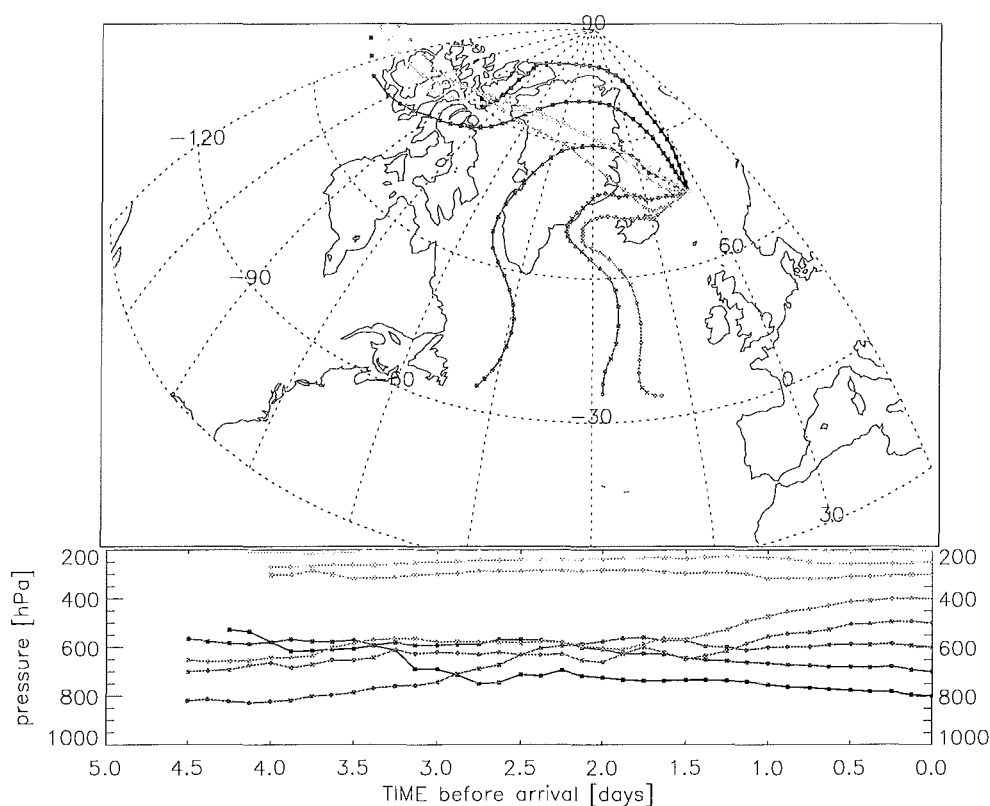


Abbildung IV.38: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A322 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

A325, 25.4.94: Flug nach Santa Maria (Azoren), Profil nordöstlich der Azoren, südlich der Polarfront

Ähnlich zur Situation am 19.4. kommt es hier durch das Hoch westlich von Grönland verbunden mit den Tiefdruckgebieten nordwestlich von Irland und südlich von Grönland zur einer Blockierung der West-Ost-Strömung. Das Stufenprofil wurde südöstlich der Kaltfront und südwestlich der Warmfront in warmer subtropischer Luft geflogen.

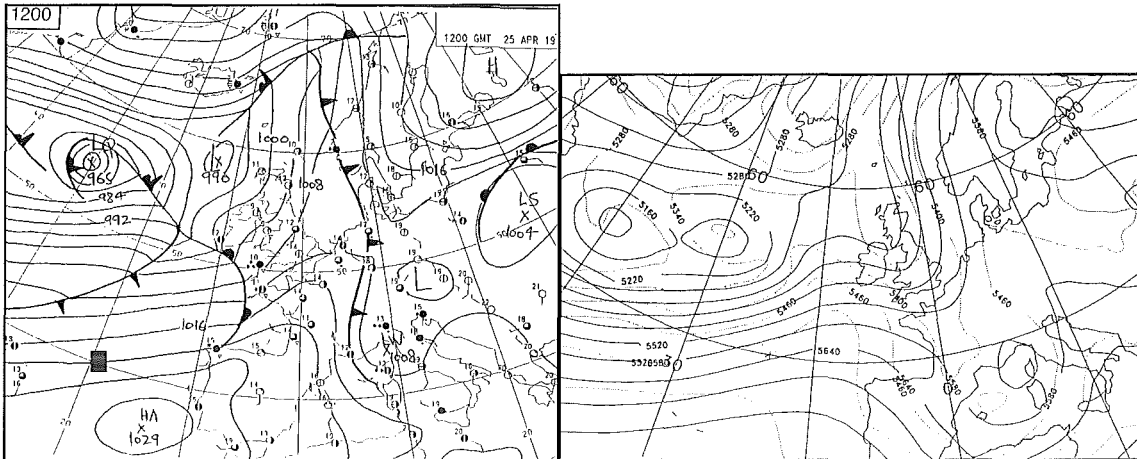


Abbildung IV.39: Bodenwetterkarte und 500 mbar-Karte mit geopotentieller Höhe und "Thickness" (als Maß für die mittlere Temperatur der Luftschicht) für den 25.4.94 während des Fluges A325. Das Quadrat in der Bodenwetterkarte symbolisiert den Ort, an dem das Höhenprofile geflogen wurde.

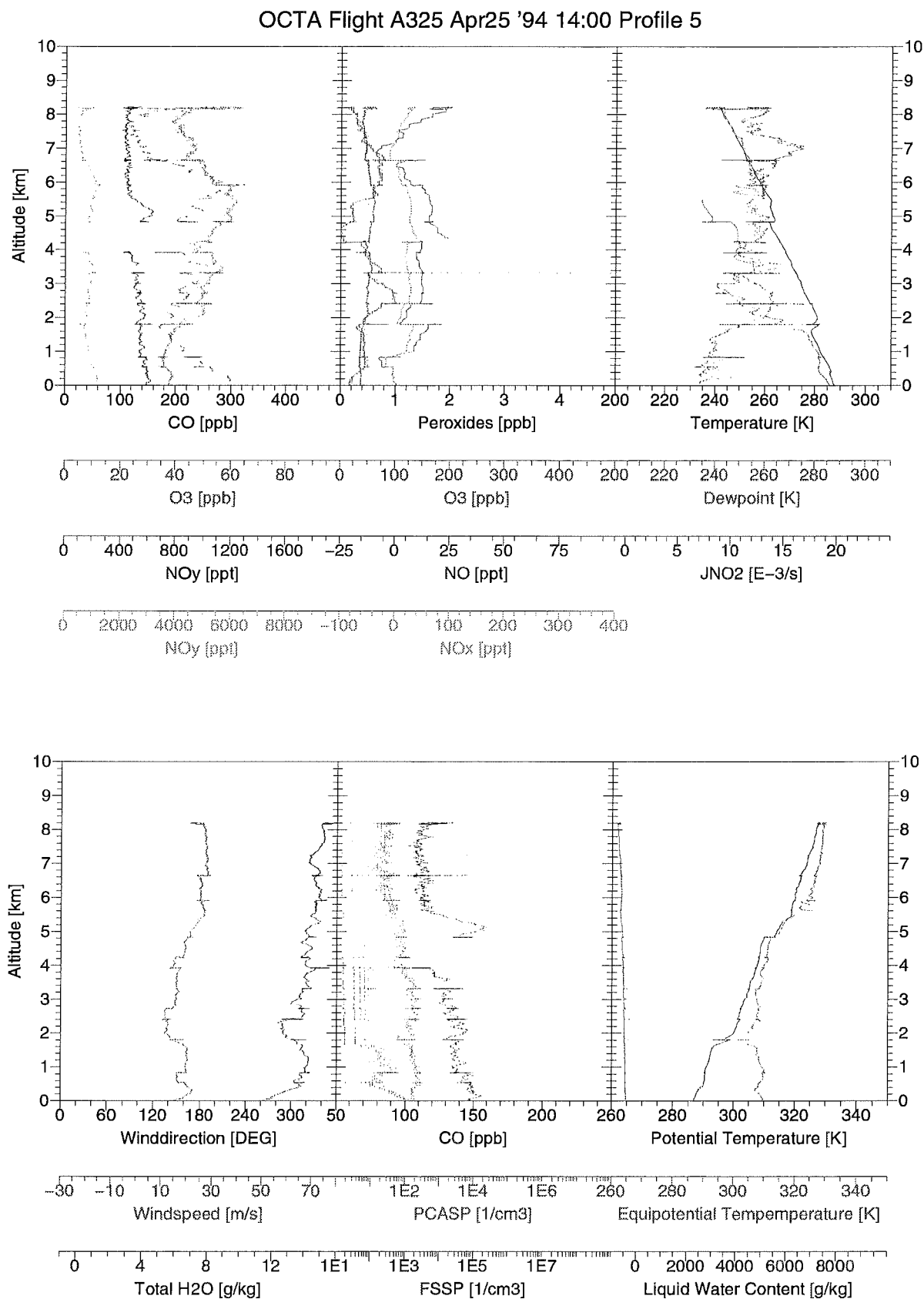


Abbildung IV.40: Meßdaten für Flug A325 während des Stufenprofils. Für CO und NOy wurde ein gleitender Mittelwert über 16 Sekunden berechnet, für NO einer über 5 Minuten.

Abbildung IV.40 zeigt unter der Inversion bei 1.8 km eine Abnahme der NO_y -Konzentration mit der Höhe, wie es auch in der vorangegangenen Messungen südlich der Polarfront der Fall war. CO und Ozon variieren dort nur schwach. In der trockenen Luftschicht zwischen der Inversion bei 1.8 km und einer schwachen Inversion bei 5.5 km sind die Konzentrationen von Ozon und NO_y korreliert, teilweise ist auch die Konzentration von CO mit denen von NO_y und Ozon schwach korreliert, z. B. der Rückgang in den Konzentrationen bei 3.5 bis 4 km Höhe. In 5.1 km Höhe wurde ein Maximum in der CO-Konzentration von 160 ppb in einer sehr trockenen Schicht gemessen. Offenbar zeigen die anderen Substanzen nicht diese Struktur, abgesehen von dem schwachen lokalen Maximum in der NO_y -Konzentration. In der Luftmasse von 5.5 km bis etwa 6.5 km ändert sich das Verhältnis von NO_y und Ozon zu höheren Werten hin, die CO-Konzentration ändert sich dabei nicht. Am oberen Ende des Profils ist ein deutlicher gemeinsamer Anstieg in den Konzentrationen von CO, NO_y , NO und Ozon zu erkennen, was auf kontinentalen Einfluß schließen läßt. Insgesamt ist die CO-Konzentration mit 120-160 ppb niedriger als in dem Profil nördlich der Polarfront mit 150-190 ppb (Abbildung IV.37).

Den in Abbildung IV.41 dargestellten Trajektorienberechnungen zufolge handelt es sich bei den über 3 km Höhe gemessenen Luftmassen um solche mit Ursprung über Nordamerika, wobei die mit einer Endhöhe zwischen 3 und 6 km leicht absinken. Die Luftmassen in der planetaren Grenzschicht scheinen bis 4 Tage vor der Messung nicht kontinental beeinflusst worden zu sein.

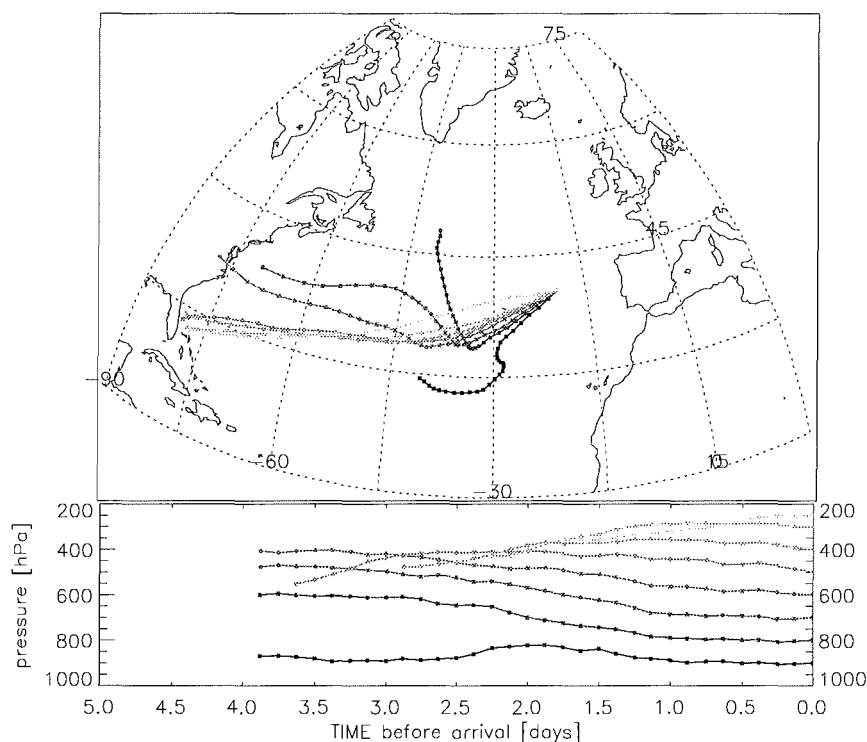


Abbildung IV.41: Rückwärtstrajektorien für die im Flug A325 während des Stufenprofils gemessenen Luftmassen.

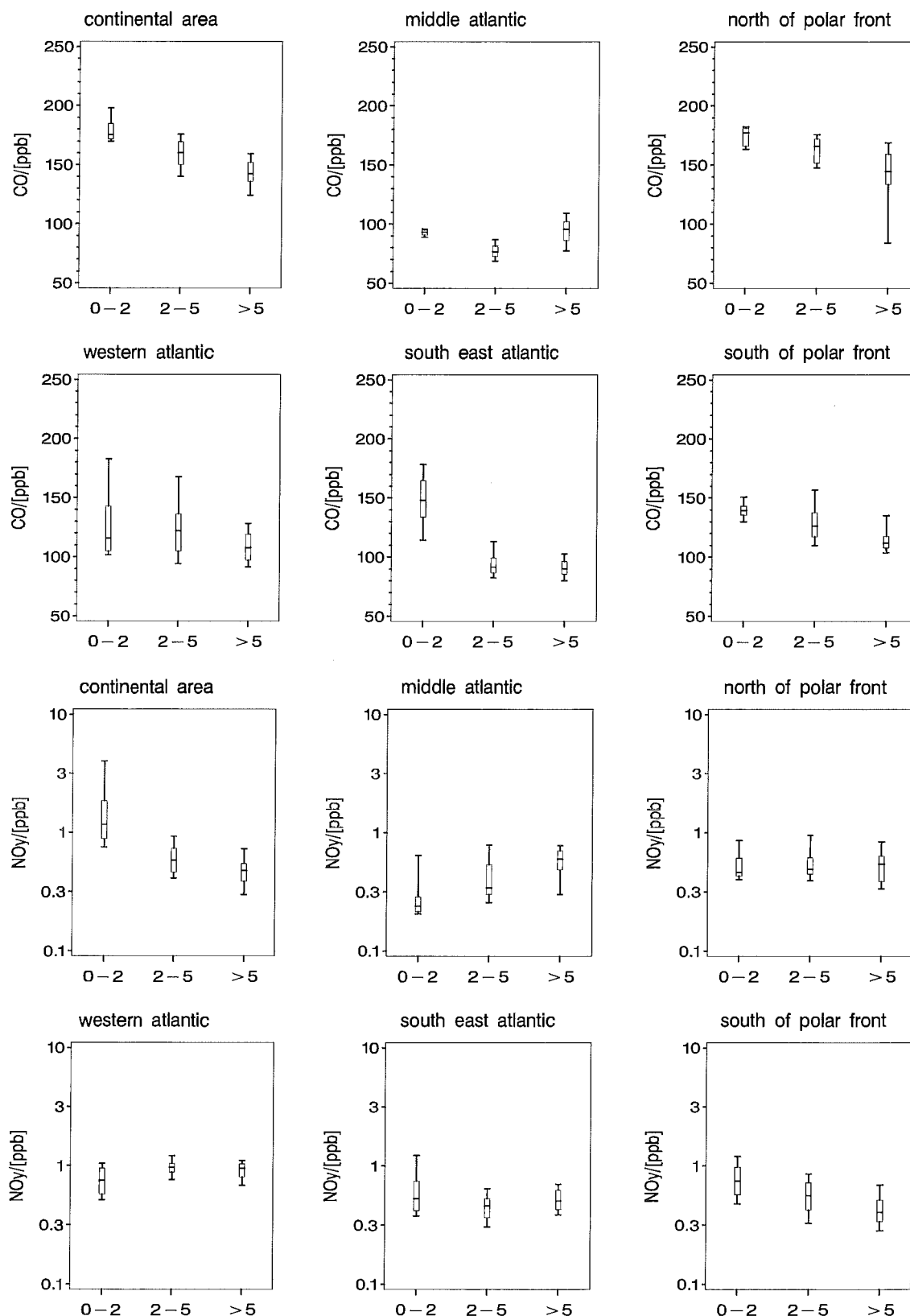


Abbildung IV.42: Mischungsverhältnisse von CO (obere 2 Reihen) und NO_y (untere 2 Reihen) für unterschiedliche Regionen und Höhenklassen (Höhenangaben in km). Waagerechte Striche symbolisieren die 5 bzw. 95 Perzentile, die zentralen 50% sind durch die Box dargestellt, der Strich innerhalb der Box kennzeichnet den Median.

IV.3 Statistische Zusammenfassung der Messungen

Die Meßorte wurden zur besseren Übersicht über den Datensatz in verschiedene Regionen nach Tabelle VI.3 eingeteilt (zur Einteilung der Regionen siehe auch Abbildung V.2 im nächsten Kapitel). In den Abbildungen IV.42-44, in denen die Konzentrationsverteilungen für unterschiedliche Höhenbereiche dargestellt sind, erkennt man deutlich den Kontrast zwischen der Region über dem Kontinent sowie der Region nördlich der Polarfront mit deutlich höheren Konzentrationen an CO , NO_y und NO_x und den übrigen Regionen, wo niedrigere Vorläuferkonzentrationen gemessen wurden. In der Region über dem westlichen Atlantik zeigt sich eine große Streubreite des CO -Mischungsverhältnisses, diese Variabilität wurde für NO_y nicht gefunden. Das könnte darauf hindeuten, daß die Luftmassen teilweise kontinental, teilweise aber auch stratosphärisch beeinflusst waren, denn NO_y hat im Gegensatz zu CO Quellen nicht nur in der kontinentalen PBL, sondern auch in der Stratosphäre, wo CO abgebaut wird (daß CO dort abgebaut wird, erkennt man auch an den niedrigen CO -Konzentrationen nördlich der Polarfront oberhalb von 5 km).

In der Region über dem mittleren Atlantik wurden in der Klasse über 5 km Höhe verglichen mit dem darunterliegenden Höhenbereich erhöhte Konzentrationen an CO und NO_y gefunden. Ebenfalls erhöht ist die Ozonkonzentration und die Feuchte. Das deutet auf kontinentalen Einfluß in dieser Region hin, der durch Konvektion über den Kontinenten zustande kommen könnte.

In der PBL und in der mittleren freien Troposphäre (Höhenbereiche 0-2 km bzw. 2-5 km) über der Mitte des Atlantiks, also in der größten Entfernung von den Kontinenten, wurden die niedrigsten Mischungsverhältnisse für CO , NO_y und NO_x gemessen.

Tabelle V.1: Einteilung der Messungen in einzelne Regionen

Region	Erstreckung	Flüge
kontinental	49°-56° Nord, 0-8° West	alle außer A268-A272
westlicher Atlantik	42°-50° Nord, 40°-67° West	A268-A270
mittlerer Atlantik	30°-52° Nord, 15°-40° West	A267, A270
südöstlicher Atlantik	28°-49° Nord, 5-15° West	A270-A273
nördlich der Polarfront	56°-68° Nord, 5°Ost - 8°West	A307, A316, A322
südlich der Polarfront	37°-49° Süd, 7°-26° West	A315, A325, A326

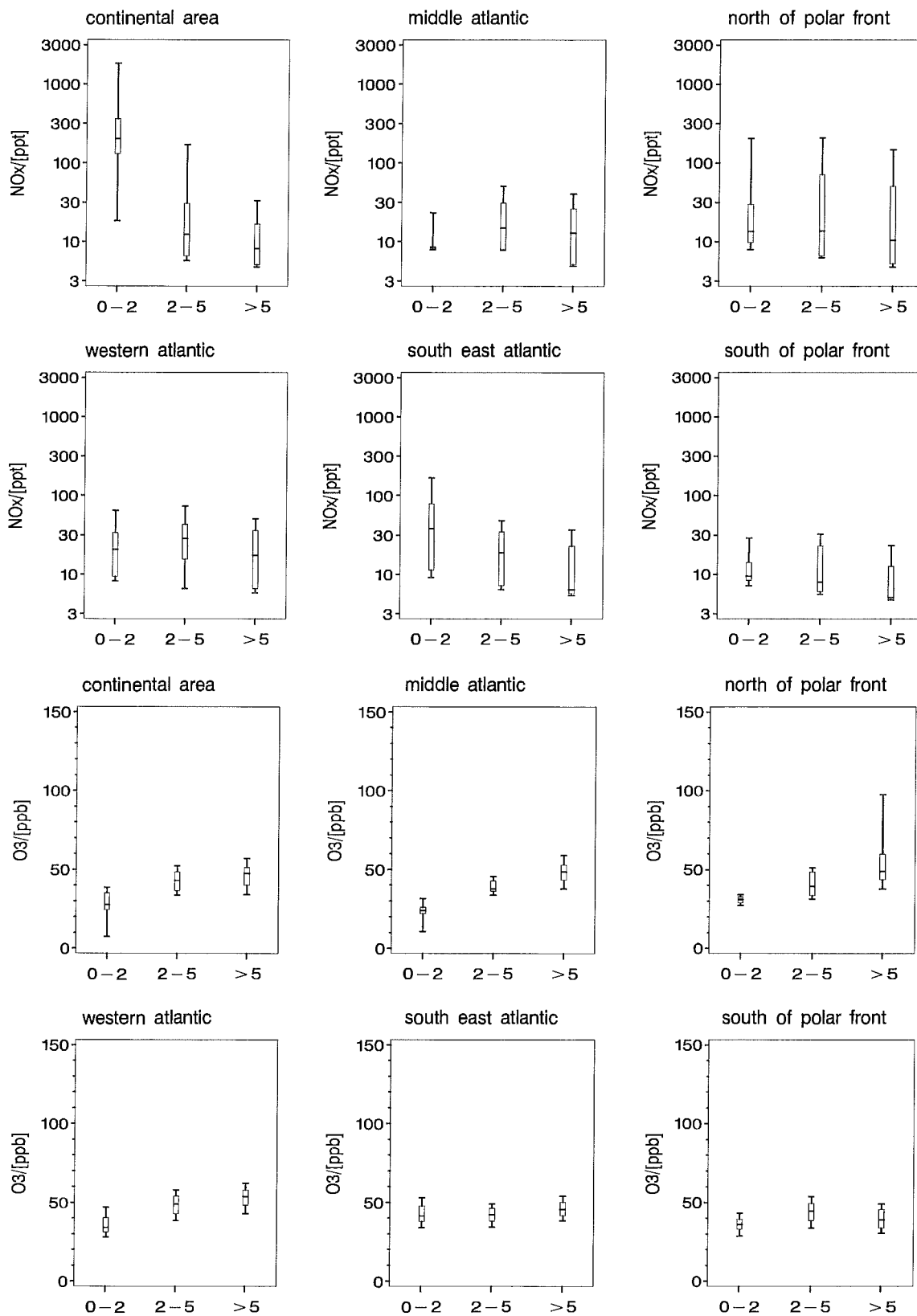


Abbildung IV.43: Mischungsverhältnisse von NO_x (obere 2 Reihen) und Ozon (untere 2 Reihen) für unterschiedliche Regionen und Höhenklassen (Höhenangaben in km). Symbole wie Abbildung IV.42.

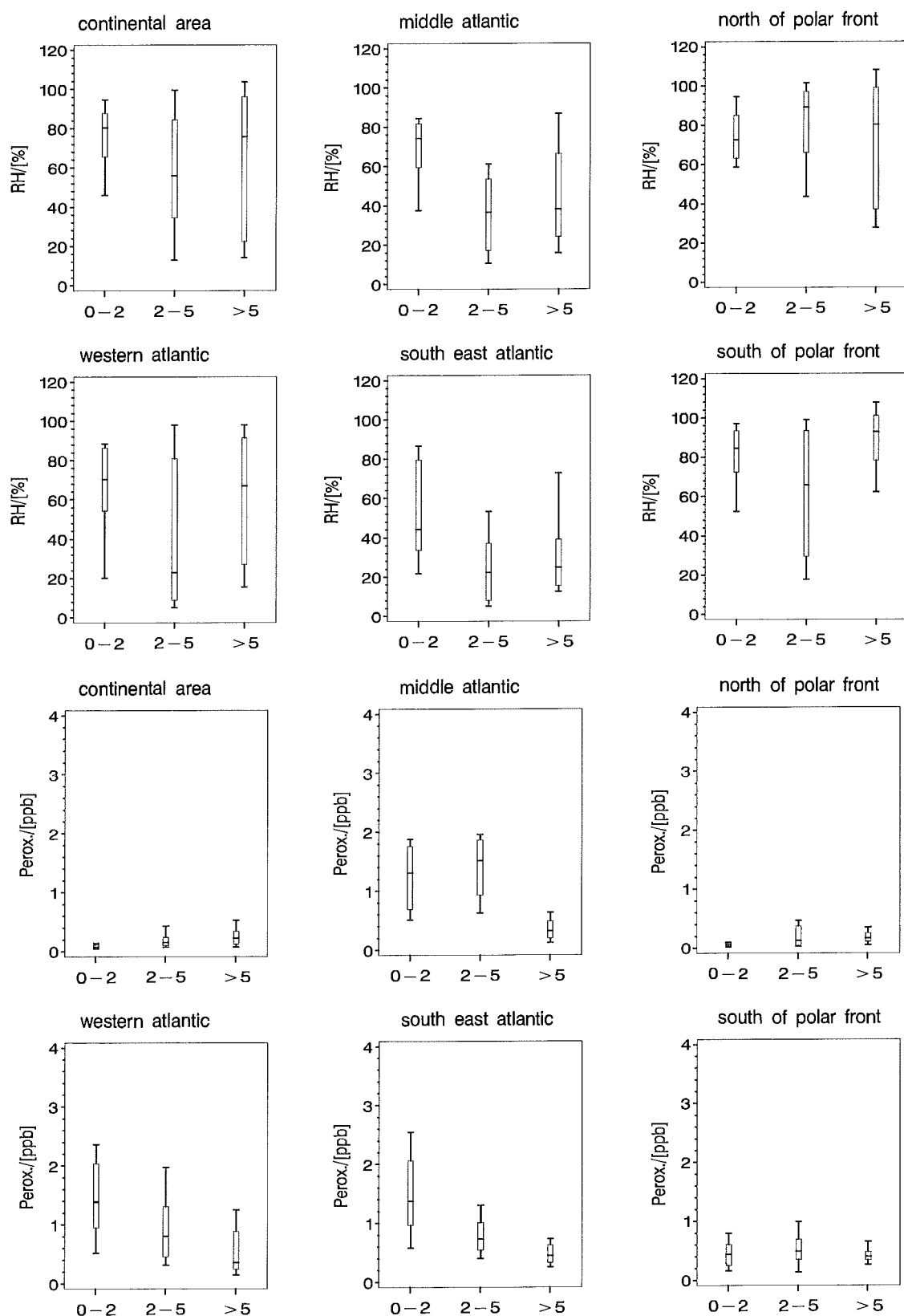


Abbildung IV.44: Mischungsverhältnisse der Peroxide (obere 2 Reihen) und die relative Feuchte (untere 2 Reihen) für unterschiedliche Regionen und Höhenklassen (Höhenangaben in km). Symbole wie Abbildung IV.42.

V Modellrechnungen und Diskussion

Während der Meßflüge wurden während 2572 Minuten (von insgesamt etwa 6000 Flugminuten) die Mischungsverhältnisse von CO, NO, NO_y und H₂O sowie die Photolyserate jNO₂, die Temperatur T und der Druck P gleichzeitig bestimmt. Die Zeitspanne von einer Minute entspricht in etwa der geschätzten Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Zeitverzögerung bei der Peroxidmessung und stellt somit eine sinnvolle Untergrenze für die Zeitauflösung des im folgenden betrachteten Datensatzes dar. Die Daten überstreichen einen großen Bereich atmosphärenchemischer Bedingungen. Es soll mit Hilfe dieser Messungen versucht werden, Aussagen über die chemische Bilanz von Ozon in der Troposphäre zu treffen. Eine Möglichkeit liegt darin, photochemische Modellrechnungen mit den gemessenen Größen zu verbinden.

Grundsätzlich ist es nicht möglich, deterministische Aussagen über das Zustandekommen einzelner Zustände der Atmosphäre zu machen: Über Rückwärtstrajektorien kann man zwar eine Ort-Zeit-Beziehung für die Luftmassen herstellen, aber die Wahrscheinlichkeit ist gering, daß sich dieselbe Luftmasse zuvor an einem Ort befand, an dem zur richtigen Zeit ebenfalls ein kompletter Datensatz gemessen wurde. Außerdem liegt in der Durchmischung von verschiedenen Luftmassen ein Problem, das mit Hilfe von Boxtrajektorienmodellen nicht richtig berücksichtigt werden kann. Aufgrund von Mischungsprozessen hat sich der Zustand zum Zeitpunkt und am Ort der Messung aus mehreren zeitlich zurückliegenden Zuständen an verschiedenen Orten entwickelt. Über Boxtrajektorienmodelle erzeugt man aus den gemessenen 2500 Zuständen nur neue (2500) mögliche Zustände der Atmosphäre, die aber entsprechend von den gemessenen Zuständen abhängen. Deshalb wird in dieser Arbeit der Zustand der Atmosphäre zum Zeitpunkt und am Ort der Messung analysiert.

Die Konzentration von Ozon im chemischen Gleichgewicht wird als Funktion der gemessenen Konzentrationen von CO, NO_y (oder NO), H₂O, der meteorologischen Größen T, P, und der Strahlung angesehen. Generell läßt sich ein solcher Ansatz für die chemische Gleichgewichtskonzentration von Ozon wie folgt schreiben:

$$O_3 = O_3(CO, NO_y, NO, T, P, H_2O, hv) \quad (V.1)$$

In diesem Ansatz werden die gemessenen Konzentrationen CO, NO_y (bzw. NO) und H₂O konstant gehalten, sie treten also im Gegensatz zu Ozon nicht als Variable in dem Differentialgleichungssystem auf, sondern als Parameter.

Ein einfacher Ansatz ist die Formulierung eines analytischen Zusammenhangs der Gleichgewichtskonzentration von den gemessenen Parametern. Die Parameter, die in Gleichung V.1 eingehen, sind jedoch zeitabhängig. Insbesondere die Strahlung ändert sich in Abhängigkeit von der Tageszeit. Die zeitabhängigen Parameter müßten für eine analytische Formulierung durch Mittelwerte ersetzt werden. Die Verwendung von Mittelwerten zur

Berechnung des Gleichgewichtes von Ozon führt jedoch zu Abweichungen in der Größe von 15% (*K. Thomas, persönliche Mitteilung*) verglichen mit Berechnungen unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit. Die Ursache für diese Abweichungen liegt in dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Ozon und Strahlung, der sich durch die Abhängigkeit des NO/NO_2 -Verhältnisses von Ozon ergibt. Das Modell sollte daher die Zeitabhängigkeit der Photolyseraten explizit enthalten. Das kann von einem analytischen Modell nicht geleistet werden, sondern erfordert eine numerische Simulation der Prozesse. Aus diesem Grunde wird hier für die Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonzentration von Ozon ein Boxmodell verwendet, in dem die Zeitabhängigkeit der Parameter berücksichtigt wird.

V.1 Modellbeschreibung

In dieser Arbeit wurde eine vereinfachte Version des photochemischen Boxmodells von Derwent (*Derwent, 1995, Derwent et al., 1996*) verwendet. Die hauptsächliche Vereinfachung liegt darin, daß keine Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMKW) berücksichtigt werden. Daher ist die Anzahl der Reaktionen um ein Vielfaches gegenüber dem Originalmodell reduziert, es enthält 24 chemische Variablen und 66 homogene Gasphasenreaktionen. Durchmischung der Luftmasse mit anderen Luftmassen wird bei diesen Berechnungen unberücksichtigt.

Die Bedeutung der NMKW für die Bilanz von Ozon kann anhand der Reaktivitäten bezüglich der Reaktion mit OH abgeschätzt werden, denn der notwendige Schritt, durch den in Anwesenheit der NMKW Ozon produziert wird, ist die Bildung der Peroxiradikale nach Reaktion der NMKW mit OH (siehe auch Kapitel II.2). Unter Reaktivität wird hier das Produkt aus Konzentration des NMKWs und der Reaktionskonstanten für die Reaktion mit

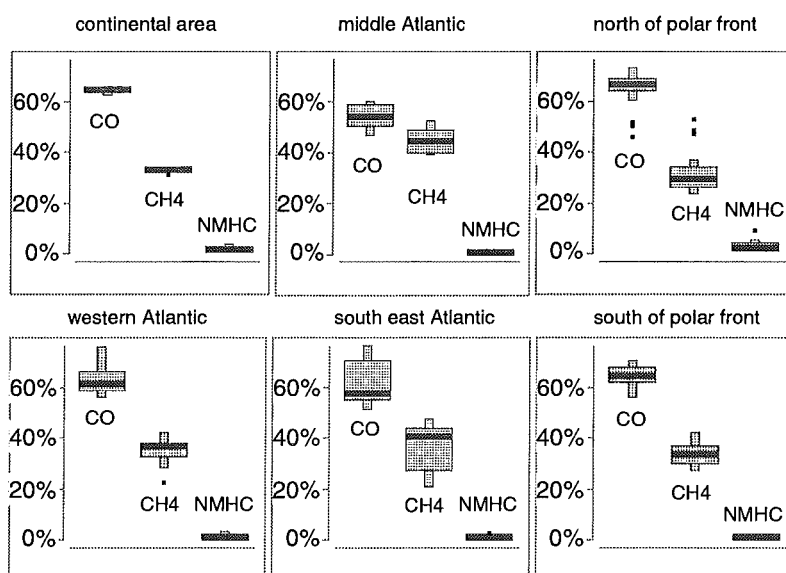


Abbildung V.1: Vergleich der Anteile der Reaktivitäten von CO , CH_4 und der NMKWs (Ethan, Propan und Butan) bezüglich OH an der Gesamtreaktivität für die unterschiedlichen Regionen.

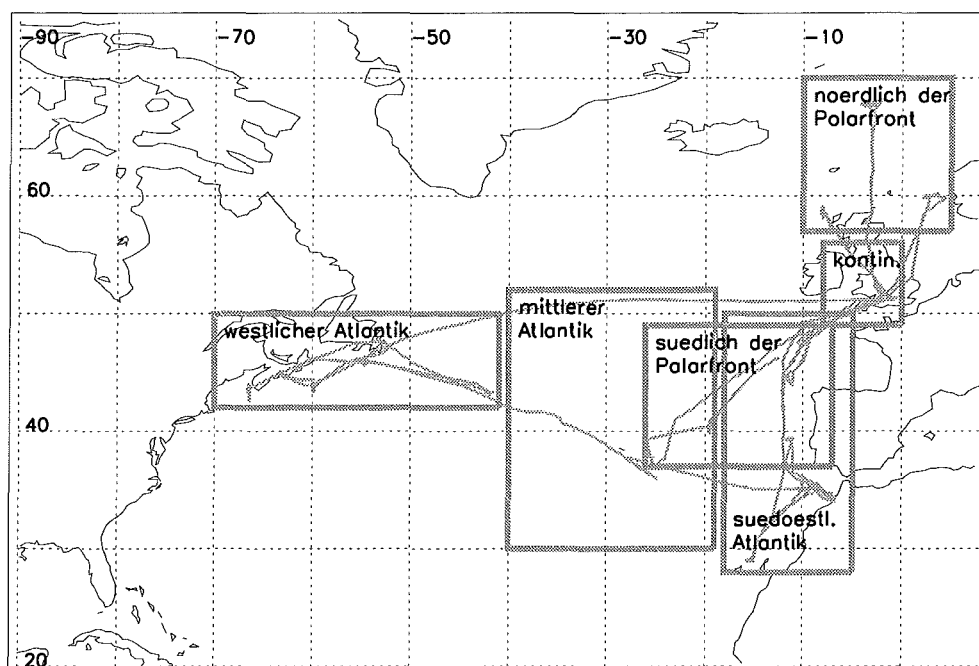


Abbildung V.2: Einteilung der Meßorte in die einzelnen Regionen.

OH verstanden. Zur Abschätzung der Reaktivität der NMKW wurden die gaschromatographischen Messungen der langlebigen Alkane Ethan, Propan und iso- sowie n-Butan in den Proben verwendet. Als Mischungsverhältnis von Methan wurde 1.7 ppm angenommen (Sanhueza *et al.*, 1995). Die kurzlebigen Kohlenwasserstoffe tragen aufgrund ihrer geringen Konzentrationen an den Meßorten nur vernachlässigbar zur Reaktivität bei. Die Messungen in Abbildung V.1 zeigen, daß der Anteil der NMKW maximal nur 10% beträgt. Der Hauptanteil der Reaktivität entfällt auf CO mit 60 bis 70% und auf das Methan mit 20 bis 40% an der Gesamtreaktivität. Die Reaktivitäten in Abbildung V.1 sind nach den in Abbildung V.2 dargestellten Regionen sortiert. Schließt man die Regionen nördlich der Polarfront aus, wo die Photochemie sehr langsam abläuft (siehe dazu auch Kapitel V.3), so sinkt der Anteil der NMKW an der Reaktivität auf <4%. Das bedeutet, daß der Beitrag der Nichtmethankohlenwasserstoffe zur Ozonproduktion in den betrachteten Luftmassen vernachlässigt werden kann.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Behandlung der Stickoxide, die durch ihre Funktion als Katalysator wesentlich an der Ozonproduktion beteiligt sind. Es wurde sowohl NO bzw. NO_x (berechnet aus NO, Ozon, und jNO_2) als auch NO_y gemessen. Diese beiden Größen sind chemisch nicht unabhängig voneinander. Bei gegebenem NO_y stellt sich (nach einer gewissen Zeit) eine Gleichgewichtskonzentration von NO_x ein und umgekehrt. Daher wurden die Modellrechnungen in unterschiedliche Fälle eingeteilt:

Fall a: NO_y geht als Parameter ein, NO wird als diagnostische Variable verwendet. Zu Beginn der Simulation wird bei festgehaltenem Ozon die Partitionierung von NO_y in die einzelnen Spezies berechnet, dann wird die Simulation von Ozon mit konstantem NO_y durchgeführt.

Fall b: NO geht als Parameter ein, NO_y wird als diagnostische Variable behandelt. Dabei wird zunächst aus dem gemessenen NO die Summe derjenigen NO_y-Verbindungen berechnet, die schnell ineinander umgewandelt werden ($\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{HNO}_2 + 2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$), anschließend wird diese Summe während der Simulation konstantgehalten.

Während der ersten Phase der Modellrechnung, in der jeweils die Partitionierung von NO_y ins Gleichgewicht gerechnet wird, wird Ozon und H₂O₂ entsprechend der Meßwerte konstantgehalten. In der zweiten Phase ändern sie sich entsprechend der im Modell formulierten Chemie.

Im Fall a) liegt ein Problem in dem sogenannten "shortfall" von NO_y: Die Messung von NO_y mit Hilfe der Reduktion zu NO und anschließendem Nachweis über Chemolumineszenz kann über der Summe der gleichzeitig gemessenen Einzelkomponenten liegen (siehe auch Kapitel III.2). Desweiteren führen Verluste von HNO₃ in der Ansaugleitung (hauptsächlich in der PBL, siehe Kap. III.2.3) zu einer Unterschätzung von NO_y. Bei Fall b) besteht ein Nachteil darin, daß die Konzentrationen von NO oft unterhalb der Nachweisgrenze des Meßgerätes war. Daher wurden für die Simulationen mit NO zwei verschiedene Fälle betrachtet:

Im ersten **Fall (b)** werden alle Werte unterhalb der (1σ) Nachweisgrenze von 10 ppt auf eine Konzentration von 5 ppt, d.h. die halbe Nachweisgrenze gesetzt, im zweiten **Fall (c)** wurden alle Werte unterhalb der (2σ) Nachweisgrenze von 20 ppt auf 20 ppt gesetzt. Fall b) ist statistisch gesehen die richtigere Abschätzung, Fall c) stellt für die niedrigen NO-Konzentrationen eine Obergrenze dar.

Die Berechnung der Photolyseraten basiert auf der Kombination der Messung von jNO₂ und einer Simulation der Photolyseraten mit Hilfe eines multidirektionalen Strahlungsmodells (*E. P. Röth, 1997*). Strahlungsmodelle gelten in der Regel nur für wolkenlosen Himmel, sie berücksichtigen keine Effekte, die durch Wolken entstehen. Wolken können zu einer Erhöhung der Photolyseraten führen, indem sie die Albedo der Erdoberfläche erhöhen, sie können aber durch Abschattung auch zu einer Erniedrigung der Photolyseraten führen. Mit Hilfe des Strahlungsmodells wurden die benötigten Photolyseraten zwischen 0 und 10 km für unterschiedliche Breitengrade (30 N, 45 N und 60 N) für jede der vier betrachteten Kampagnen berechnet. Die Ozonsäule wurde jeweils an Sondierungen von Stationen angepaßt, die in der Nähe der entsprechenden Breitengrade liegen.

In Abbildung V.3 sind die gemessenen Photolyseraten von NO₂ gegen die für entsprechende Bedingungen mit dem Strahlungsmodell für wolkenlosen Himmel berechneten Werte aufgetragen. Im Mittel beträgt die Abweichung 12%. Einige Meßwerte liegen unter der Simulation, was auf Abschattung durch Wolken zurückzuführen ist. Bei Höhen oberhalb 5 km aber liegen viele Messungen deutlich über den Rechnungen für wolkenlosen Himmel, diese Erhöhung ist auf Reflexion an tieferliegenden Wolken zurückzuführen (Wolken haben eine Albedo von 80% gegenüber ~5% für den Erdboden).

Zur Berechnung der Photolyseraten für jeden Zeitpunkt der photochemischen Simulation wurde eine empirische Formel an die Ergebnisse des Strahlungstransportmodells angepaßt (E. P. Röth, *private Mitteilung*):

$$j_i = a_i \cdot \exp[b_i \cdot (1 - \sec(c_i \chi))] \quad (\text{V.2})$$

Dabei ist j_i die Photolysefrequenz der Reaktion i und χ der Zenithwinkel. Die Parameter a_i , b_i und c_i wurden durch nichtlineare Regression aus den Ergebnissen des multidirektionalen Strahlungsmodells (E. P. Röth, 1997) ermittelt. Zur Anpassung an die tatsächlich gemessenen Photolyseraten wurde der Parameter a_i so angepaßt, daß die berechnete Photolyserate von NO_2 der Messung entspricht. Das entspricht dem Szenario, daß der Bewölkungsgrad sich während der Simulationszeit nicht ändert und daß dadurch sämtliche Photolysefrequenzen im gleichen Maße wie die von NO_2 beeinflußt werden. Um zu verhindern, daß bei kleinen Meßwerten für $j\text{NO}_2$ durch die Anpassung von a_i zu große Fehler entstehen, wurden nur Messungen verwendet, bei denen $j\text{NO}_2$ mehr als 20% des Mittagswertes erreicht hat.

Die Simulation wurde abgebrochen, wenn sämtliche Spezies ein Gleichgewicht in dem Sinne erreicht haben, daß ihr Tagesgang sich nicht mehr ändert:

$$C_t - C_{t-24} \leq 0.01 \cdot (C_t - C_0) \quad (\text{V.3})$$

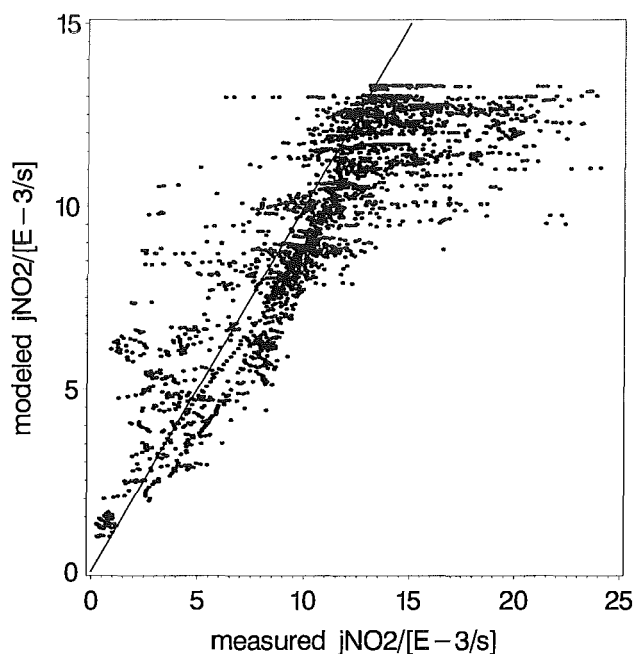


Abbildung V.3: Vergleich der gemessenen Photolyseraten für NO_2 mit den mit dem Strahlungsmodell für wolkenlosen Himmel berechneten. Die durchgezogene Linie ist die Diagonale.

Der Unterschied der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen zu dem von *Carroll et al.*, (1990), *Jacob et al.* (1992) sowie *Lerner et al.* (1994) verfolgten Ansatz liegt darin, daß hier die Chemie bis zum Gleichgewichtszustand simuliert wurde. Das ermöglicht auch die Bestimmung der charakteristischen Zeiten, innerhalb der die einzelnen Spezies diesen Gleichgewichtszustand erreichen.

V.2 Statistische Einteilung der Daten durch eine Clusteranalyse

Generell besteht die Möglichkeit, für jede 2500 Meßwerte eine Simulation durchzuführen, so daß man für jede Beobachtung die gewünschte Gleichgewichtskonzentration für Ozon hätte. Viele der 2572 Einzelmessungen lassen sich aber statistisch gesehen innerhalb der Meßfehler nicht voneinander unterscheiden. Daher ist eine Einteilung der Daten in statistisch signifikant verschiedene Gruppen sinnvoll, um die Rechenzeit für die Simulationen auf ein notwendiges Maß zu reduzieren. Eine Möglichkeit der Einteilung bestünde darin, daß man für willkürlich vorgegebene Werte der 6 Parameter, also die für die Ozonproduktion wichtigen chemischen Konzentrationen von CO, NO oder NO_y sowie die Parameter T, P, H₂O und die Photolyserate von NO₂, sämtliche Kombinationen als Parametersatz für die Simulationen verwendet. Wählt man z.B. 4 verschiedene Werte für jeden der 6 Parameter, so erhält man 4096 verschiedene Kombinationen. Berücksichtigt man, daß aufgrund von Korrelationen zwischen manchen Parametern im Datensatz (z.B. T und P) nur 5 Parameter statistisch unabhängig sind (siehe weiter unten), so benötigt man immer noch eine Anzahl von 1024 Simulationen. Außer der hohen Anzahl liegt ein weiterer Nachteil in der schlechten Auflösung des Wertebereichs der einzelnen Parameter. Eine bessere Methode zur Einteilung der Zustände ist eine Clusteranalyse (c. f. *Davis, J. C., 1973*). Sie erlaubt es, den Datensatz in objektiver Weise so in Gruppen einzuteilen, daß die relevanten Zustände entsprechend der "Besetzungsdichte" der Parameter bevorzugt werden, gleichzeitig aber die Anzahl der Simulationen statistisch sinnvoll gewählt werden kann.

Durch die Clusteranalyse wird ein Datensatz hierarchisch in Gruppen mit ähnlichen Beobachtungen aufgeteilt, die im folgenden Cluster genannt werden. Beginnend mit einem einzigen Cluster, der alle Beobachtungen enthält, wird der Datensatz sukzessive so lange geteilt, bis daß sich in jedem einzelnen Cluster nur noch eine einzelne Beobachtung befindet (Abbildung V.4). An einer bestimmten Stufe wird die Analyse gestoppt. Mittelwerte der Parameter (Konzentrationen und meteorologische Meßgrößen) innerhalb der Cluster werden dann in den Modellrechnungen verwendet. Stellvertretend für die Modellrechnung zu jeder einzelnen Messung wird die Modellrechnung also für die Mittelwerte dieser Parameter in jedem Cluster gerechnet.

Es gibt verschiedene Methoden der Clusteranalyse, deren Unterschied in der mathematischen Formulierung des Abstandes zweier Cluster liegt. Der Abstand ist das Maß für die Ähnlichkeit der Cluster, also das Kriterium, anhand dessen entschieden wird, ob ein Cluster in zwei einzelne Cluster geteilt wird. Ein Cluster wird nur dann geteilt, wenn der Abstand der neu entstandenen Cluster maximal ist unter allen Möglichkeiten, irgendeinen der Cluster in zwei neue Cluster aufzuteilen. In einem Vergleich von 9 verschiedenen Methoden hierarchischer Clusteranalysen (Average linkage, Centroid Method, Median Method, McQuitty's Similarity Analysis, Complete Linkage, Ward's Minimum Variance Method, Wong's hybrid method, Twostage Density Linkage und Single Linkage) (*siehe SAS/STAT Users guide, 1989*) zeigte die Average Linkage Methode (*Sokal and Michener, 1958*) die geringste Varianz der Variablen innerhalb der einzelnen Cluster. Bei dieser Methode ist der Abstand zweier Cluster der

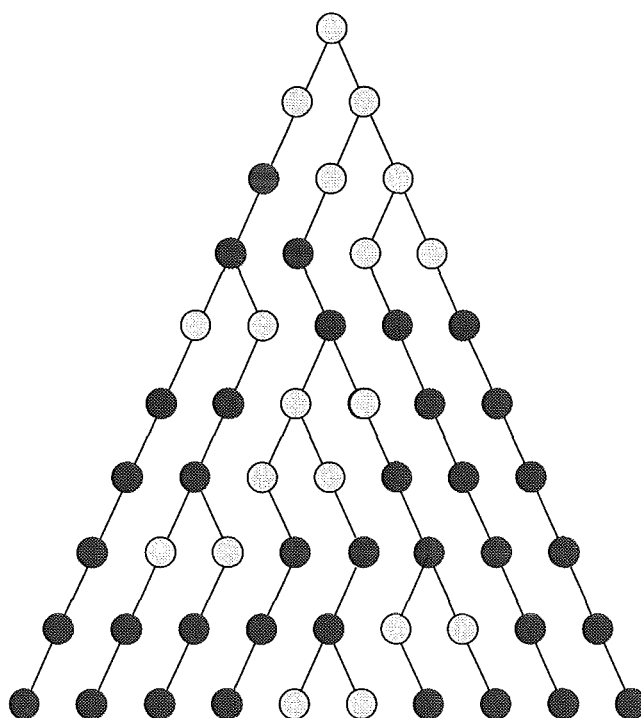


Abbildung V.4: Schematische Darstellung zur hierarchischen Clusteranalyse. Die Cluster sind symbolisch durch Kreise dargestellt.

Tabelle V.2: Empirische Orthogonalfunktionen des Datensatzes und die durch sie erklärte Varianz

	EOF1	EOF2	EOF3	EOF4	EOF5	EOF6
P	0.57	0.04	-0.14	-0.01	0.41	0.69
T	0.51	0.36	0.08	-0.12	0.39	-0.66
log(H₂O)	0.47	0.36	0.05	0.20	-0.77	0.07
log(CO)	0.26	-0.55	-0.22	0.72	0.04	-0.24
log(NO_y)	0.22	-0.43	0.87	-0.12	-0.04	0.04
Integral jNO₂	-0.29	0.50	0.41	0.64	0.26	0.15
erklärte Varianz	0.47	0.27	0.13	0.08	0.04	0.01
erklärte Varianz (kumulativ)	0.47	0.74	0.87	0.95	0.99	1.00

gemittelte euklidische Abstand aller möglichen Paare von Datenpunkte, wobei je ein Datenpunkt aus jedem Cluster stammt, das entspricht dem Abstand der "Schwerpunkte" der beiden Cluster. Das führt dazu, daß mit dieser Methode bevorzugt Cluster mit gleicher Varianz gebildet werden (*Sokal und Michener, 1958*). Eine geringe Varianz der Parameter innerhalb der Gruppen ist für diese Anwendung erforderlich, denn sie ermöglicht, daß die Modellrechnungen mit den Clustermittelwerten als Werte für die Modellparameter repräsentativ für jede einzelne Messung innerhalb der Gruppen ist.

Da es sich bei den hier betrachteten Parametern z.T. um Meßgrößen handelt, die durch meteorologische und chemische Prozesse miteinander verknüpft sind, sind die Daten statistisch nicht voneinander unabhängig. Ein prägnantes Beispiel ist die Korrelation zwischen Temperatur und Druck, die aus der gemeinsamen Abnahme mit zunehmender Höhe resultiert. Durch solche Korrelationen wird die Clusteranalyse verfälscht, der Raum, der durch die Parameter aufgespannt wird, ist quasi verzerrt. Um dem entgegenzuwirken, werden anstelle der Parameter die empirischen Orthogonalfunktionen (EOF, bzw. englisch "Principal Components") verwendet (*c. f. Davis, J. C., 1973*).

Dazu werden zunächst die empirischen Orthogonalfunktionen berechnet, das entspricht einer Hauptachsentransformation auf neue orthogonale Variablen. In Tabelle V.2 sind die Koeffizienten der EOF bezüglich der ursprünglichen Variablen aufgelistet. Als Ausgangsgrößen werden die z-normierten Parameter (z-normiert bedeutet, mit einer Standardabweichung von 1 und einem Mittelwert von 0) verwendet, um eine gleiche Gewichtung der Variablen zu erhalten. Da die Mischungsverhältnisse von NO_y und CO sowie der Wasserdampf lognormal-verteilt sind, wurden die Logarithmen dieser Größen verwendet. Anstelle der gemessenen Photolyserate von NO₂, die von der Tageszeit abhängt, wurde zu jeder Meßminute der dazugehörige Tagesgang bestimmt und das Integral von jNO₂ über den Tag als charakteristische Strahlungsgröße in der Analyse verwendet. In der in Tabelle V.2 gezeigten Analyse wurde NO bzw. NO_x nicht als Parameter berücksichtigt, sondern

ausschließlich die gemessenen Konzentration von NO_y . Dementsprechend werden diese Analysen für die Modellrechnung im Fall a verwendet, für Fall b wird NO_x anstelle von NO_y in der Analyse berücksichtigt.

Die Koeffizienten der ersten EOF zeigen einige grundsätzliche statistische Beziehungen zwischen den Variablen. Die erste EOF ist dominiert von der Korrelation zwischen Druck (bzw. Höhe), Temperatur und auch der Feuchte, was daraus zu erkennen ist, daß die Koeffizienten relativ groß sind und das gleiche Vorzeichen haben. Durch die erste EOF wird nahezu die Hälfte der Varianz des Datensatzes erklärt. Die zweite EOF, der 24% der Varianz beinhaltet, spiegelt eine Antikorrelation von CO und der Strahlung sowie eine Korrelation zwischen CO und NO_y wieder, was hauptsächlich dadurch verursacht wird, daß nördlich der Polarfront hohes CO und höheres NO_y bei niedriger Strahlung gemessen wurde, während im Sommer bzw. südlich der Polarfront niedrigeres CO bei höheren Strahlungswerten gefunden wurde (siehe Kapitel IV.2). Die dritte EOF hat eine starke Ähnlichkeit mit NO_y , mit einer schwachen Korrelation zwischen NO_y und der Strahlung. Ein großer Anteil der Varianz des Datensatzes (87%) wird durch diese ersten drei EOF erklärt, die letzten drei EOF erklären 8, 4 und 1%. Die sechs Eingangsparameter können also statistisch nahezu vollständig durch vier bis fünf EOF repräsentiert werden, eventuell sogar durch vier.

Zur Ermittlung der Anzahl der Cluster, in die der Datensatz eingeteilt wird, gibt es statistische Kriterien (siehe auch Abbildung V.5): Die durch die Klassifizierung erklärte Varianz (r^2), das Verhältnis von Varianz zwischen den Clustern zur Varianz innerhalb der Cluster (Pseudo-F), und das Verhältnis von der Summe der Fehlerquadrate innerhalb der zwei getrennten Cluster zu der Summe der Fehlerquadrate innerhalb des noch nicht geteilten Clusters (Pseudo- t^2). Das letztere bezieht sich im Gegensatz zu den zuvor genannten Kriterien nur auf den Cluster, der dem aktuellen Schritt geteilt werden soll. Zu jedem Schritt der Clusteranalyse, also zu jeder möglichen Anzahl von Clustern werden diese statistischen Größen berechnet.

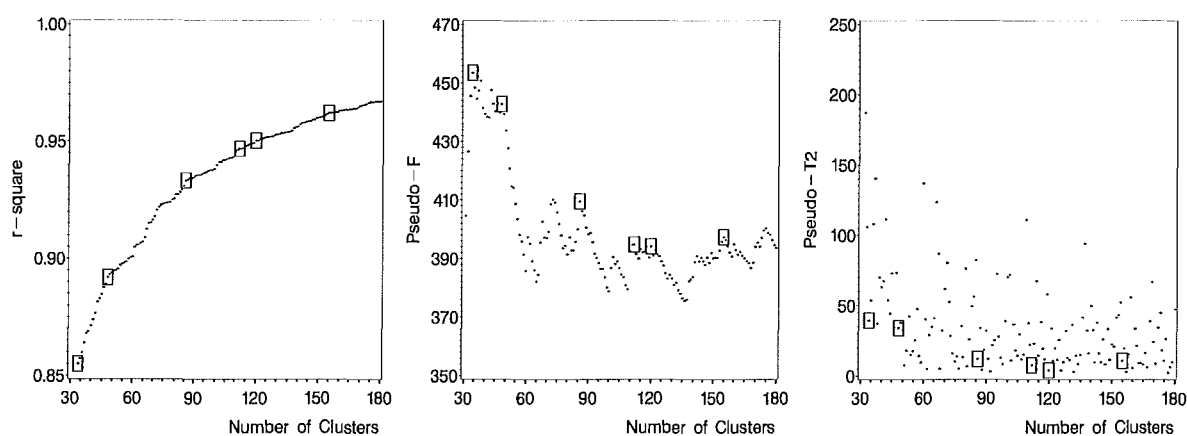


Abbildung V.5: Statistische Parameter zur Bestimmung der Anzahl der Cluster: r^2 , Pseudo- t^2 und Pseudo-F. Die offenen Rechtecke markieren statistisch bevorzugte Clusteranzahlen.

Letztendlich ist die gewählte Anzahl der Cluster ein Kompromiß: Eine hohe Anzahl Cluster führt zu einer geringen Varianz innerhalb der einzelnen Gruppen, jedoch steigt damit die Anzahl der notwendigen Simulationsrechnungen. Eine statistisch vorzuziehende Anzahl der Cluster N_w ist dann gegeben, wenn r^2 beim Übergang von N_w-1 zu N_w sprunghaft ansteigt, Pseudo- t^2 dabei stark abfällt und Pseudo-F ein lokales Maximum bei N_w zeigt (Milligan und Cooper, 1985). Wie aus Abbildung V.5 hervorgeht, sind unter anderen die Einteilungen in 34, 48 oder 86 Cluster (in der Abbildung durch offene Quadrate markiert) gegenüber den dazwischenliegenden Einteilungen statistisch bevorzugt.

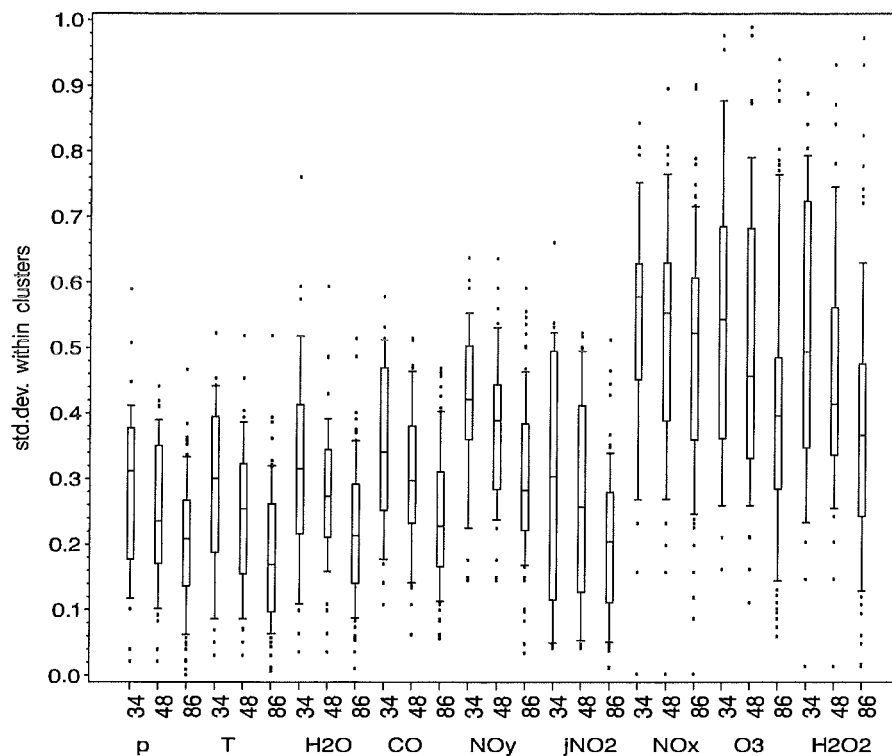


Abbildung V.6: Standardabweichung der Parameter innerhalb der Cluster für 34, 48 und 86 Cluster. Die waagerechten Striche symbolisieren die 5 bzw. 95 Perzentile, die zentralen 50% sind durch die Box dargestellt, der Strich innerhalb der Box kennzeichnet den Median.

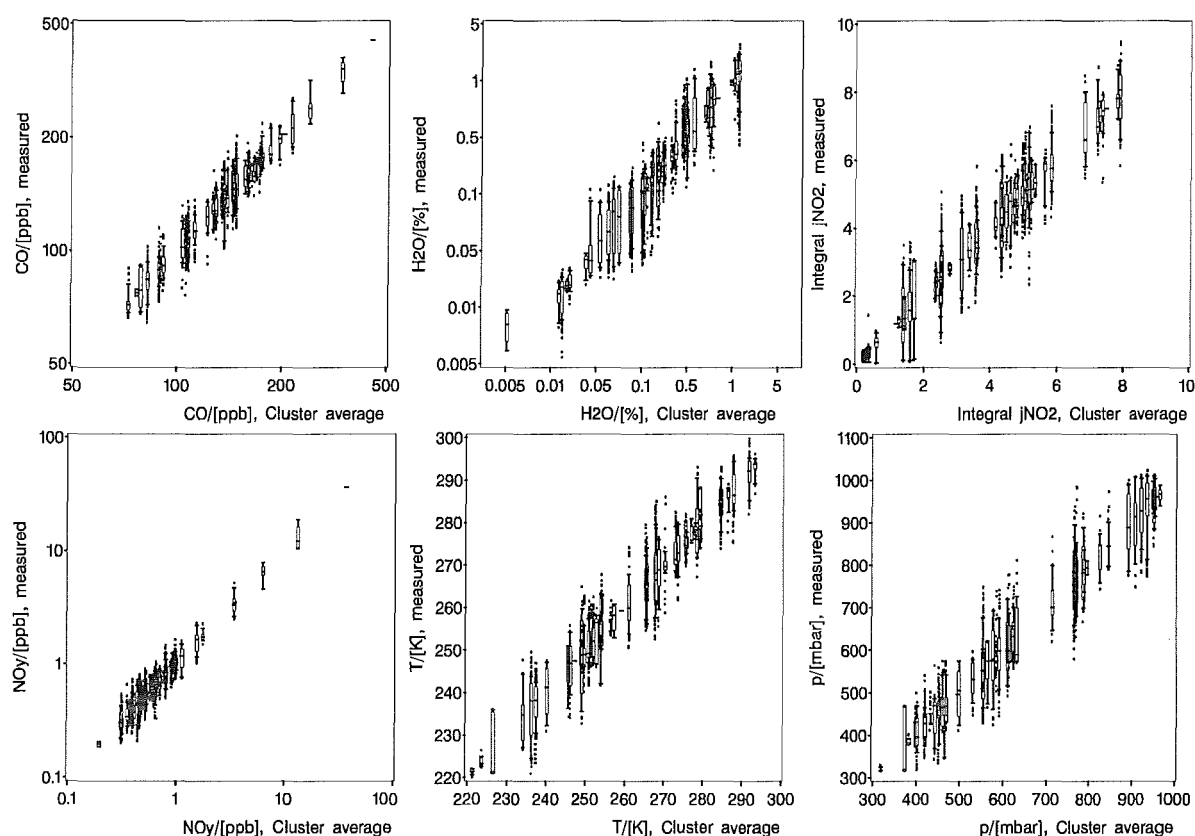


Abbildung V.7: Verteilung der Meßgrößen innerhalb der Cluster. Die Symbole entsprechen denen von Abbildung V.6.

In Abbildung V.6 sind die Standardabweichungen der z-normierten Parameter innerhalb der Cluster für verschiedene Einteilungen dargestellt. Generell erkennt man eine deutliche Abnahme der Standardabweichungen, wenn die Anzahl der Cluster von 34 auf 48 oder 86 erhöht wird. Die hohe Standardabweichung für NO_x, O₃ und H₂O₂ resultiert daraus, daß sie hier nicht als Parameter in die Clusteranalyse eingingen. Ozon und H₂O₂ werden deshalb nicht in der Clusteranalyse berücksichtigt, weil ihre mit dem Modell zu berechnende Gleichgewichtskonzentrationen nicht von der Anfangskonzentration abhängen. Die Berücksichtigung der Konzentrationen in der Clusteranalyse würde die Zahl der Parameter von 5 auf 7 erhöhen, wodurch sich insgesamt für die Parameter eine höhere Standardabweichung innerhalb der Cluster ergeben würde. Abbildung V.7 zeigt die Verteilung der für die Clusteranalyse verwendeten Meßgrößen in jedem der 48 Cluster. Die Darstellung belegt, daß die Einzelwerte durch die Clustermittelwerte recht genau repräsentiert werden.

V.3 Ergebnisse der Modellrechnungen

Nach der Einteilung des Datensatzes in einzelne Cluster ähnlicher Beobachtungen wird nun mit den Mittelwerten eines jeden Clusters eine Modellrechnung durchgeführt. Abbildung V.8 zeigt als Beispiel die zeitliche Entwicklung von Ozon und NO_x nach Start der Simulation für einen Cluster von Messungen in der freien Troposphäre im Sommer. Hier wurde das gemessene NO_y als Parameter verwendet, das entspricht dem Modellfall a). Im ersten Teil der Simulation wird bei konstantgehaltenem O_3 die Partitionierung von NO_y und somit auch NO_x ins Gleichgewicht gerechnet, im zweiten Teil ändert sich Ozon entsprechend der im Modell formulierten Photochemie. Im betrachteten Fall liegt der Gleichgewichtswert von NO_x über dem Clustermittel des Meßwertes von NO_x . Ebenso liegt das Gleichgewicht von Ozon über dem Clustermittelwert des gemessenen Ozons.

Die charakteristische Zeit, innerhalb der Ozon bzw. NO_x das Gleichgewicht erreicht, wurde bestimmt, indem die Zeit ermittelt wurde, nach der die Änderung der Konzentration vom Startwert zum Gleichgewichtswert zu 63% vollzogen war (siehe Abbildung V.8). Das entspricht unter der Annahme eines 1.Ordnung Zeitgesetzes der Definition der charakteristischen Zeit. Diese charakteristische Zeit unterscheidet sich grundlegend von der sogenannten Lebensdauer der Spezies. Die Lebensdauer ist das Verhältnis von Konzentration einer Spezies zu seiner Verlustrate (die im stationären Gleichgewicht der Produktionsrate entspricht). Der Unterschied zwischen der charakteristischen Zeit und der Lebensdauer liegt zum einen in einem Unterschied in der Definition: für die Änderungen der Konzentration einer Spezies sind die Nettoproduktionsraten verantwortlich, nicht die Bruttoverlustrate oder die Bruttoproduktionsrate. Zum anderen führen Nichtlinearitäten des Systems zu Abweichungen

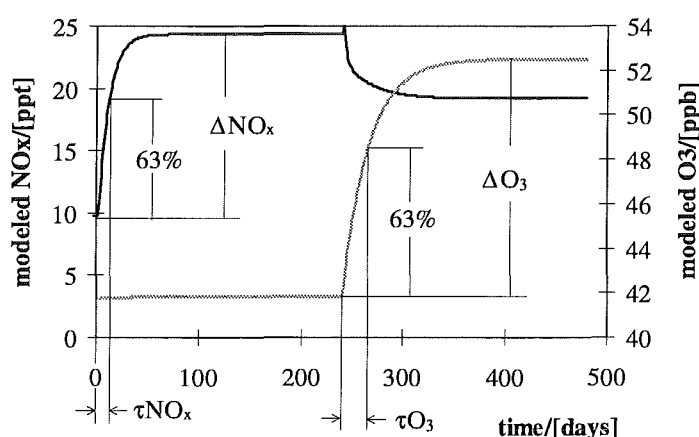


Abbildung V.8: Zur Ermittlung der charakteristischen Zeiten für Ozon und NO_x aus den Ergebnissen der Modellrechnungen: Beispiel einer Modellrechnung unter Verwendung des gemessenen NO_y als Parameter (Fall a)) für einen Cluster, der Messungen in der oberen freien Troposphäre im Sommer repräsentiert.

der charakteristischen Zeit von der Lebensdauer (*Prather et al., 1994*).

Bevor mit Hilfe der Simulationen Aussagen über das photochemische Gleichgewicht und die charakteristischen Zeiten von Ozon, gemacht werden können, muß untersucht werden, auf welche Anzahl von Clustern der Datensatz reduziert werden kann, ohne daß signifikante Einbußen in der Genauigkeit der Ergebnisse entstehen. Dazu wurden für den Modellfall (a, gemessenes NO_y als Parameter) Modellrechnungen für unterschiedliche Anzahlen von Clustern durchgeführt. In Abbildung V.9 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist jeweils das für 86 Cluster gerechnete Gleichgewichtsmischungsverhältnis von Ozon gegen das für 34 bzw. 48 Cluster gerechnete aufgetragen.

Einige Cluster werden beim Übergang von 34 zu 86 Cluster in zwei oder mehrere Cluster aufgeteilt. Dadurch erhöht sich die Auflösung und der Datensatz wird durch die Clustermittelwerte besser repräsentiert. Man erkennt in Abbildung V.9 deutlich, daß die für 34 Cluster gerechnete Gleichgewichtskonzentration von der für 86 Cluster gerechneten abweicht. In einem Fall treten sogar Abweichungen von 30 ppb auf. Im Mittel beträgt die Abweichung jedoch weniger als 10 ppb. Eine lineare Regression zwischen den beiden Größen ergibt einen Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.91$, d.h. 91% der Varianz der mit der höheren Auflösung (für 86 Cluster) gerechneten Gleichgewichtskonzentrationen werden durch die mit geringerer

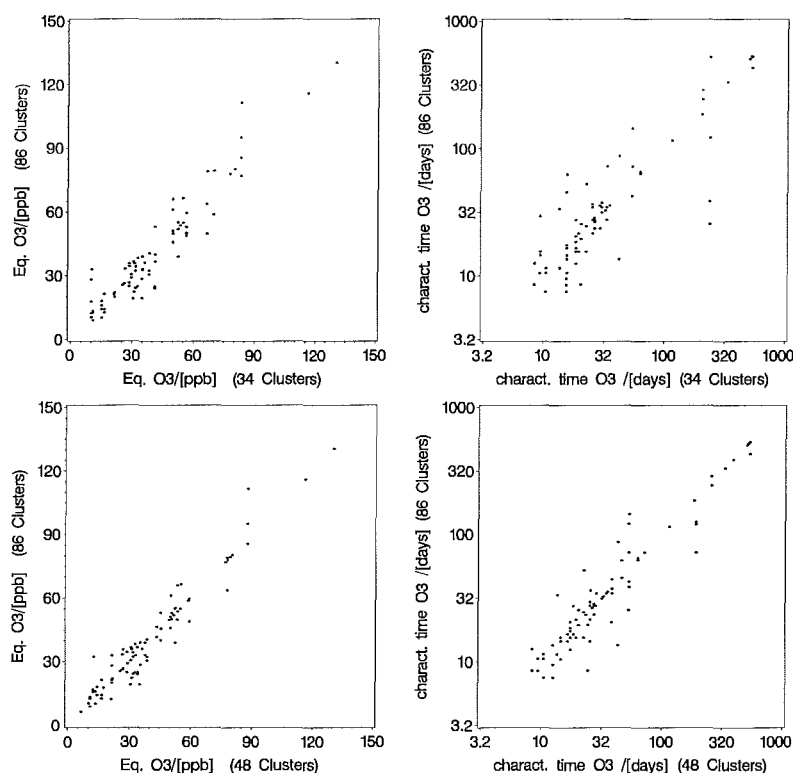


Abbildung V.9: Links: Für 86 Cluster gerechnete Gleichgewichtskonzentration für Ozon aufgetragen gegen die für 34 Cluster berechnete (oben) bzw. gegen die für 48 Cluster gerechnete. Rechts: wie linke Seite, jedoch für die charakteristische Zeit von Änderungen des Ozons.

Auflösung (für 34 Cluster) gerechneten erklärt. Erhöht man die Anzahl der Cluster von 34 auf 48 (Abbildung V.9, unten links), so steigt der Korrelationskoeffizient von $r^2=0.91$ auf $r^2=0.95$, und die Fälle mit hohen Abweichungen im Gleichgewichtsozon treten weniger häufig auf.

Die charakteristischen Zeiten für die unterschiedlichen Clusteranzahlen zeigen eine nicht so gute Übereinstimmung wie die Konzentrationen. Die mittlere Abweichung der für 86 Cluster ermittelten charakteristischen Zeit von der für 34 Cluster ermittelten Zeit (Abbildung V.9, oben rechts) liegt bei 32%. Für einige Cluster ergibt sich eine Bandbreite in der charakteristischen Zeit von bis zu einer Größenordnung. Beim Vergleich der Rechnung für 48 Cluster mit der für 86 Cluster betragen die mittleren Abweichungen nur noch 20% (Abbildung V.9, unten rechts), der Korrelationskoeffizient für die Regression steigt von $r^2=0.85$ (Abbildung V.9, oben rechts) auf $r^2=0.92$ (Abbildung V.9, unten rechts). Aufgrund der besseren Übereinstimmung der Modellergebnisse für 48 Cluster mit denen für 86 Cluster wurden die restlichen Modellrechnungen für eine Anzahl von 48 Clustern durchgeführt.

Würde man nun die für 48 Cluster durchgeführte Modellrechnung statt mit der für 86 Cluster gerechneten mit einer für jede der 2572 Minutenmittelwerte durchgeführten Modellrechnung vergleichen, so würden sich wieder etwas größere Abweichungen als die in Abbildung V.9 erkennbaren ergeben. Der Grund dafür liegt darin, daß auch die 86 Clustermittelwerte nicht exakt den Meßwerten entspricht, wie sich an den in Abbildung V.10 dargestellten Standardabweichungen der Meßwerte innerhalb der Cluster nachvollziehen läßt. Diese Standardabweichungen sind jedoch kleiner als die Standardabweichungen der Clustermittelwerte für 86 Cluster innerhalb der 48 Cluster, die zu den Abweichungen der Gleichgewichtskonzentrationen von Ozon in Abbildung V.9 führen. Daher ist anzunehmen, daß

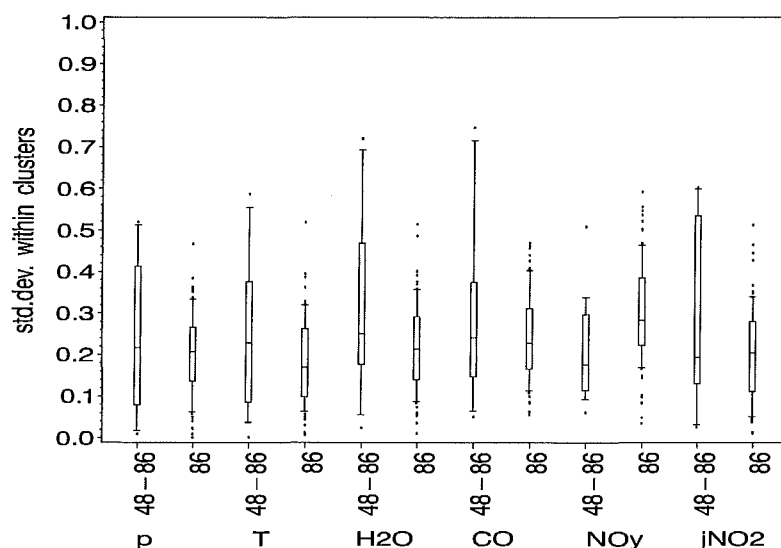


Abbildung V.10: Standardabweichung der Clustermittelwerte der 86 Cluster innerhalb der 48 Cluster (gekennzeichnet durch 48-86) und Standardabweichungen der Minutenmittelwerte innerhalb der 86 Cluster (gekennzeichnet durch 86). Die Symbole entsprechen denen von Abbildung V.6.

die Abweichung des für die Clustermittelwerte gerechneten Gleichgewichtsozons von dem für jeden Meßwert gerechneten zumindest vergleichbar zu den in Abbildung V.9 gezeigten Abweichungen ist.

V.3.1 Chemische Bilanz von O_3 : Zeitskalen und Abweichungen vom Gleichgewicht

Abbildung V.11 zeigt die Differenz zwischen dem mit dem Modell berechneten Gleichgewichtswert für Ozon und dem gemessenen Ozon. Diese Differenz kann als potentiell Ozon interpretiert werden, d.h. als das Ozon, welches gebildet würde, wenn sich die Konzentrationen der gemessenen Spezies, die als Parameter in die Modellrechnungen eingingen, während der Bildung (oder dem Abbau) des Ozons nicht ändern würden. In diesem Sinne stellt positives potentiell Ozon ein Potential zur Ozonproduktion dar, sowie negatives potentiell Ozon ein Potential zur Ozondestruktion darstellt.

Die linke Spalte von Abbildung V.11 zeigt die Ergebnisse der Modellrechnungen bei denen NO_y konstant gehalten wurde und den gemessenen Werten entspricht. Die Einteilung der Messungen in die sechs Regionen kann Tabelle V.1 entnommen werden. Die Streubreite des potentiellen Ozons in den Höhenprofilen resultiert hauptsächlich aus der Streubreite der Ozonprofile innerhalb der einzelnen Regionen. Das potentielle Ozon zeigt einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Höhe. In der PBL findet man ein Potential zur Destruktion mit Werten zwischen 0 ppb und 40 ppb (ausgenommen der Messungen über dem Kontinent). Speziell in den feuchten Luftmassen in der PBL über dem südöstlichen Atlantik erkennt man ein ausgeprägtes Potential zur Destruktion. Über dem mittleren Atlantik ist dieses Potential mit 10 ppb bis 15 ppb deutlich geringer. Das hohe Potential für Ozonproduktion von bis zu 60 ppb in der kontinentalen PBL stellt eine Ausnahme dar. Diese Werte wurden für verschmutzte Luft mit NO_y Mischungsverhältnissen von 30-40 ppb berechnet. In der oberen freien Troposphäre, d.h. oberhalb einer Höhe von etwa 5 km, wechselt das potentielle Ozon in den meisten Regionen das Vorzeichen. Dort findet man ein Potential zur Ozonproduktion von im Mittel 10-20 ppb. Das potentielle Ozon erreicht jedoch auch Werte von über 50 ppb in Luftmassen über dem westlichen Atlantik und in stratosphärisch beeinflussten Luftmassen nördlich der Polarfront.

Die Ergebnisse für Fall a) (NO_y als Parameter) müssen im Bereich der PBL als untere Grenze für das potentielle Ozon angesehen werden. Die NO_y -Messungen sind dort aufgrund der Leitungsverluste von HNO_3 Untergrenzen für das tatsächliche Mischungsverhältnis von NO_y . Zudem ist die NO -Konzentration im Modell im Gleichgewicht mit NO_y und somit eher eine untere Grenze für die atmosphärische Konzentration.

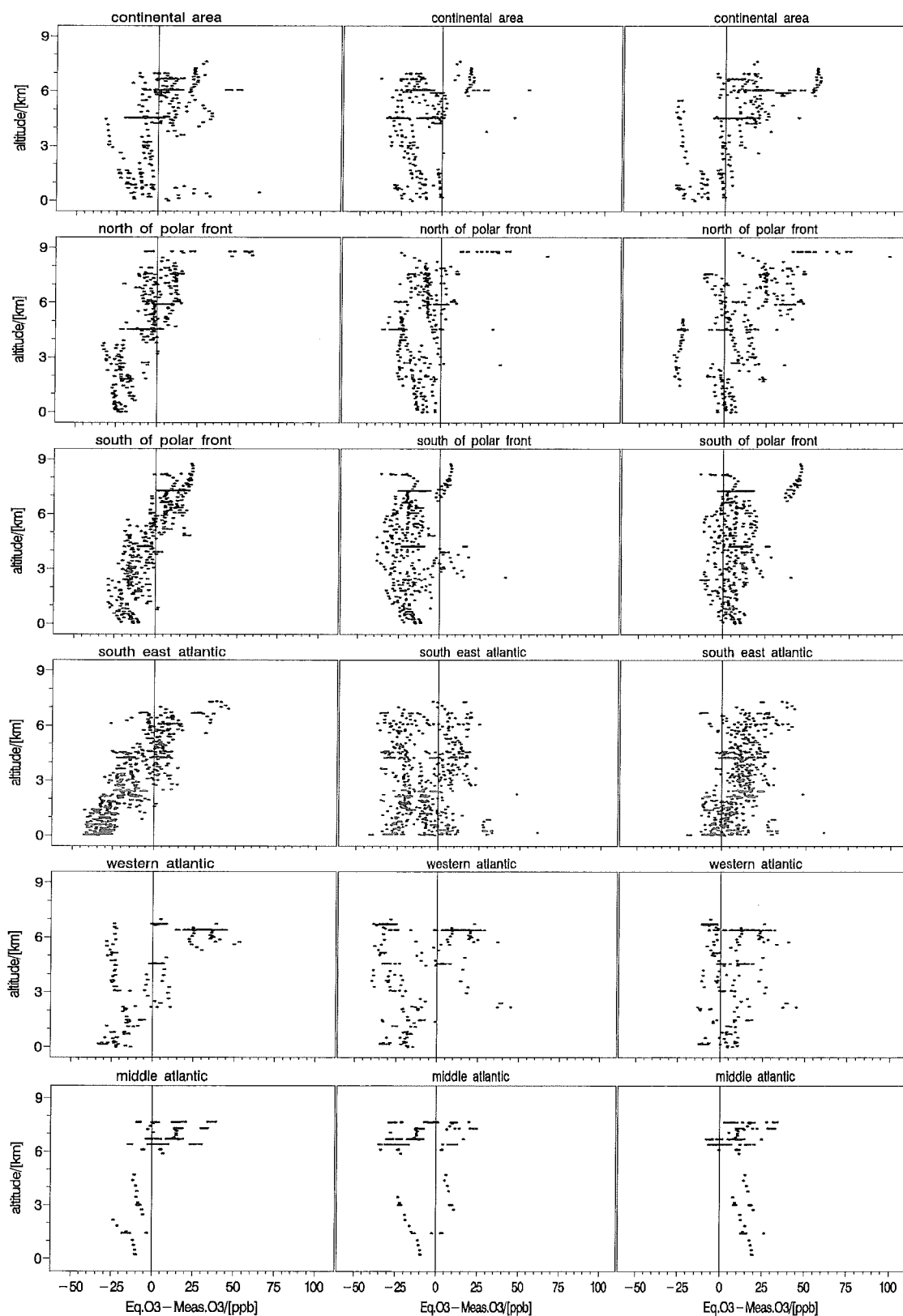


Abbildung V.11: Differenz zwischen Gleichgewichtswert und dem Meßwert für Ozon für die verschiedenen Regionen, dargestellt als Vertikalprofile. Links: Modellfall a (gemessenes NO_y als Parameter), Mitte: Modellfall b und Rechts: Modellfall c (jeweils gemessenes NO als Parameter).

Die mittlere und rechte Spalte von Abbildung V.11 zeigen die Ergebnisse der Modellrechnungen, in denen die gemessene NO-Konzentration als Parameter in die Rechnung einging. Bei sehr kleinen NO-Konzentrationen ist die Ozonproduktion direkt proportional zur NO-Konzentration. Diese hat damit entscheidenden Einfluß auf das potentielle Ozon. Deshalb wurde für die Messungen, bei denen NO unterhalb der Nachweisgrenze lag, in die zwei Fälle b und c unterschieden. Fall b (Werte unter der 1- σ Nachweisgrenze von 10 ppt auf 5 ppt gesetzt) ist statistisch gesehen die realistischere Annahme für die NO-Konzentration und somit für das potentielle Ozon. Fall c (Werte unter der 2- σ Nachweisgrenze von 20 ppt auf 20 ppt gesetzt) stellt eine konservative Obergrenze für die niedrigen NO-Konzentrationen dar, was zur Berechnung des maximalen potentiellen Ozons führt.

Für den realistischen Fall b (mittlere Spalte in Abbildung V.11) gleichen die Ergebnisse generell den für Fall a gerechneten (mit NO_y als Parameter, linke Spalte in Abbildung V.11), in beiden Fällen überwiegt die Destruktion von Ozon. Das für Fall b berechnete potentielle Ozon liegt im Bereich von -40 ppb bis 60 ppb. Der Anstieg des potentiellen Ozons mit zunehmender Höhe, wie er für Fall a) berechnet wurde, ist für die Modellrechnungen im Fall b) nicht zu erkennen. Ein Grund dafür liegt in einer erhöhten Produktion von Ozon in einigen Luftmassen in der PBL. Insbesondere in der PBL vor der Iberischen Halbinsel führen leicht erhöhte NO-Konzentrationen zu einer Nettoproduktion von Ozon. Die stärkere Streuung des potentiellen Ozons für Fall b resultiert aus der stärkeren Streuung der gemessenen NO-Konzentrationen verglichen mit den Gleichgewichtskonzentrationen (siehe Abbildung V.14).

Im Unterschied zu Fall a wird für die Luftmassen in der kontinentalen PBL für Fall b kein Potential zur Ozonproduktion berechnet. Das ist darauf zurückzuführen, daß für Fall b und c bei den hohen gemessenen NO-Konzentrationen von bis zu 15 ppb auch entsprechend hohes NO_2 berechnet wird, was zu starken Verlusten für HO_x -Radikale führt. Die Ozonbildungsrate reichen daher bei den niedrigen Radikalkonzentrationen nicht aus, die Verlustreaktionen von Ozon in der PBL zu kompensieren. Abweichungen im potentiellen Ozon zwischen Fall a) und Fall b) ergeben sich auch für die freie Troposphäre oberhalb von 6 km Höhe. Unter Verwendung von NO als Parameter werden dort etwa um 20 ppb niedrigere Werte berechnet als unter Verwendung von NO_y , da die gemessenen NO-Konzentrationen im Mittel unter den aus NO_y berechneten Gleichgewichtskonzentrationen liegen (siehe Abbildung V.14 und die Diskussion im nächsten Unterkapitel)).

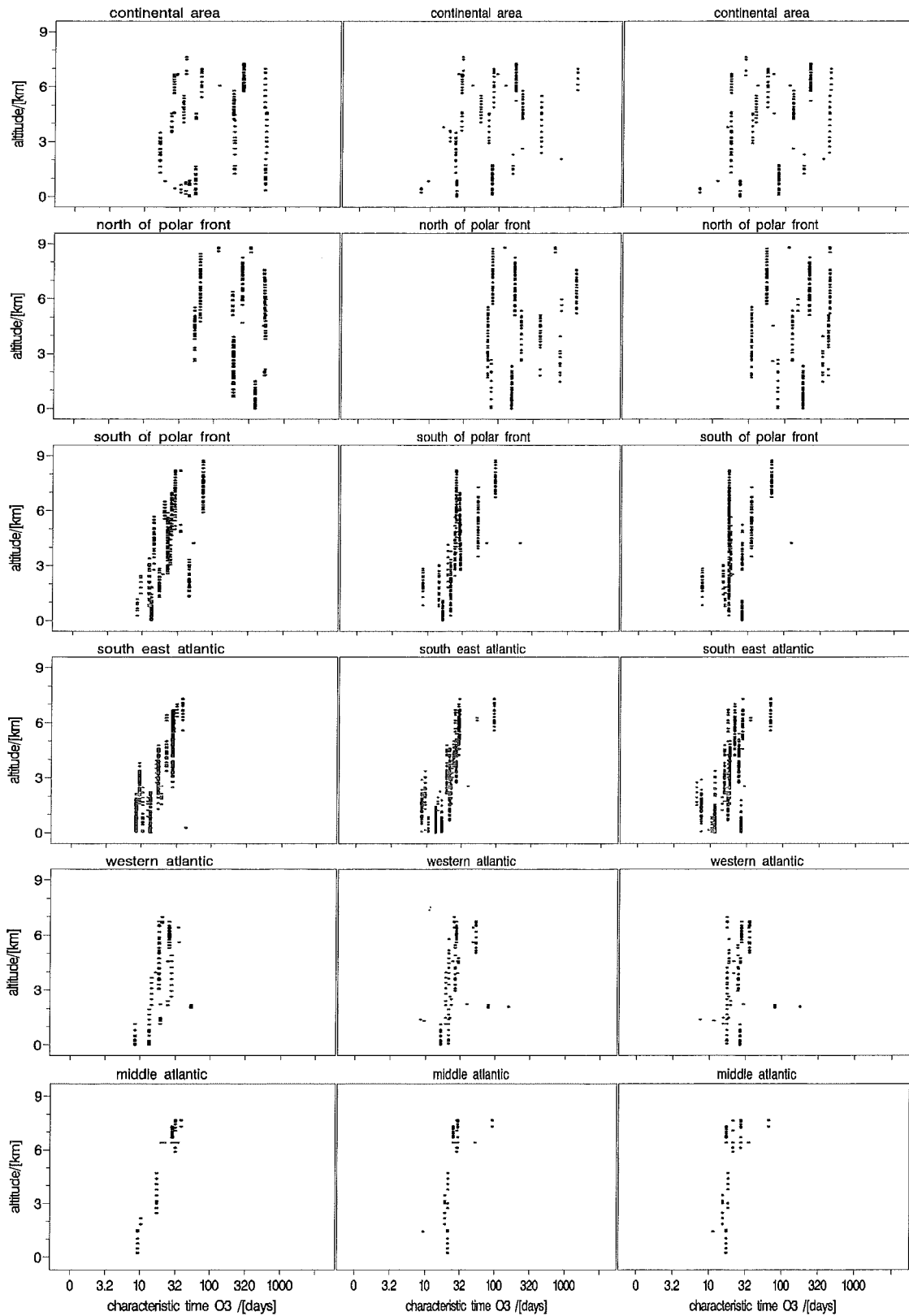


Abbildung V.12: Charakteristische Zeit für das Erreichen des Gleichgewichts für Ozon, dargestellt als Vertikalprofile. Links: Modellfall a (gemessenes NO_y als Parameter), Mitte: Modellfall b und Rechts: Modellfall c (jeweils gemessenes NO als Parameter).

Das für den Modellfall c berechnete potentielle Ozon erstreckt sich von -30 ppb bis +60 ppb für die PBL und von 0 ppb bis 100 ppb für die freie Troposphäre und liegt somit deutlich über dem für Fall b und a. Der markante Unterschied des potentiellen Ozons von 25 ppb zwischen Fall b und c zeigt, wie empfindlich in den untersuchten Regionen das Ozongleichgewicht von der NO Konzentration abhängt (die mittlere Änderung der NO-Konzentration beim Übergang von Fall b zu Fall c beträgt nur etwa 10 ppt).

Abbildung V.12 zeigt in der gleichen Anordnung wie Abbildung V.11 die charakteristische Zeit für das Erreichen des Gleichgewichtes für Ozon. Die charakteristische Zeit wurde entsprechend der Darstellung in Abbildung V.8 bestimmt. Die unterschiedlichen Parameter, die in die Modellrechnungen für die Fälle a), b) und c) verwendet wurden, zeigen keinen signifikanten Einfluß auf die Zeitskalen. Für die Messungen nördlich der Polarfront sowie für die kontinentalen Messungen im Winter und im Frühjahr wurden sehr lange Zeiten von bis zu 500 Tagen berechnet. Für die Messungen während der Sommerkampagne (untere drei Reihen in Abbildung V.12) und südlich der Polarfront nimmt die charakteristische Zeit mit der Höhe zu, sie sind in der oberen freien Troposphäre etwa um einen Faktor drei länger als in der PBL. Die kürzesten Zeiten betragen 6 Tage in der PBL und 20 Tage in der freien Troposphäre.

Die lokale chemische Tendenz für Ozon wurde berechnet, indem die Differenz zwischen modellierter Gleichgewichtskonzentration und der gemessenen Konzentration (dargestellt in Abbildung V.11) durch die entsprechenden charakteristischen Zeiten für das Erreichen des Gleichgewichtes dividiert wurde. Die lokale chemische Tendenz entspricht der täglichen Änderung des Ozons zu Beginn der Phase der Modellsimulation, während der Ozon nicht mehr konstantgehalten wird (siehe auch Abbildung V.8). Sie ist vergleichbar mit der über den Tag gemittelten Nettoproduktionsrate für Ozon. Die lokalen Tendenzen sind in Abbildung V.13 dargestellt. Für die Modellfälle a) und b) (linke und mittlere Spalte) sind sie insgesamt eher negativ, während sich für Fall c) (rechte Spalte) leicht positive Werte ergeben. Für die meisten Messungen ergibt sich ein Bereich der lokalen chemischen Tendenz des Ozons von -5 ppb bis +1.5 ppb pro Tag. Die Unterschiede im potentiellen Ozon in der PBL über dem südöstlichen Atlantik für Fall a) und Fall b), die für Luftmassen kontinentalen Ursprungs mit erhöhten NO_x -Konzentrationen gefunden wurden, spiegeln sich auch in den lokalen Tendenzen wider. In diesen Luftmassen wird unter Fall b) eine Nettoproduktion von 3 ppb/Tag und mehr berechnet, während unter Fall a) die Nettoproduktionsrate negative Werte von maximal -0.5 ppb/Tag annimmt. Durch die deutlich langsamere Photochemie nördlich der Polarfront, die mit längeren charakteristischen Zeiten verbunden ist, ergeben sich trotz hoher Werte im potentiellen Ozon nur geringe lokale Tendenzen von unter 0.5 ppb pro Tag.

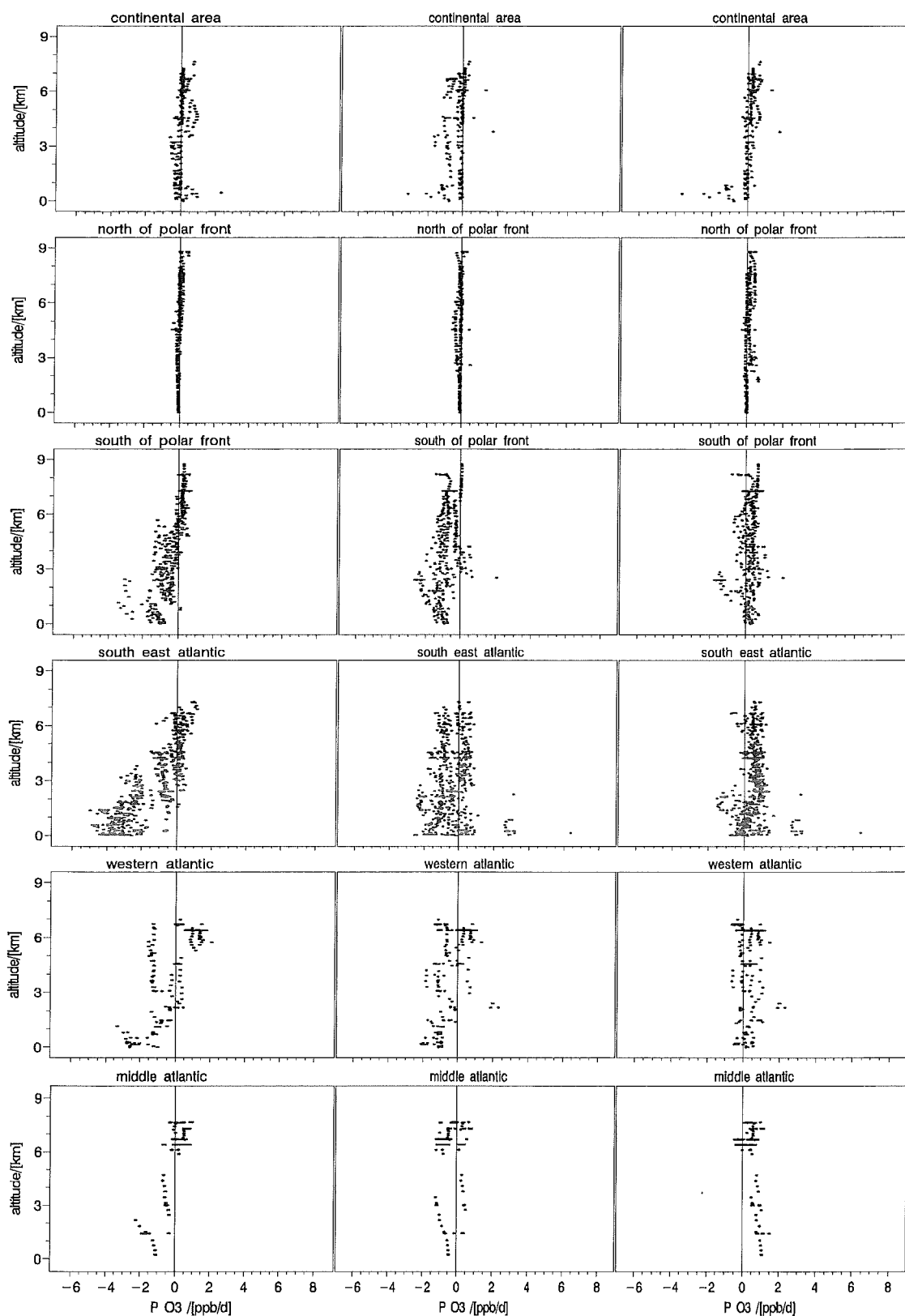


Abbildung V.13: Lokale chemische Tendenz von Ozon, dargestellt als Vertikalprofile. Links: Modell bei konstantem NO_y als Parameter, Fall a). Links: Modellfall a (gemessenes NO_y als Parameter), Mitte: Modellfall b und Rechts: Modellfall c (jeweils gemessenes NO als Parameter).

Vergleiche mit Modellrechnungen anderer Autoren können für solche Fälle angestellt werden, bei denen die atmosphärenchemischen Bedingungen vergleichbar sind. Für die berechneten Nettoozonproduktionsraten über dem westlichen Atlantik bietet sich ein Vergleich mit den Modellrechnungen von *Flatoy et al. (1996)* an. Für die Periode vom 18.-30. August 1993 wurden von *Flatoy et al. (1996)* 3D-Modellrechnungen mit Hilfe eines gekoppelten Chemie- und Transportmodells durchgeführt. Mittagswerte für die Nettoozonproduktionsrate am 28.8.93 (zum Zeitpunkt der Messungen) nehmen von 2 ppb/h (entsprechend etwa 16 ppb/Tag als Tagesmittelwert) an der Küste des Nordamerikanischen Kontinents bis auf unter 0 ppb/h in einer Entfernung von etwa 1500 km von der Küste ab. Der letztgenannte Wert liegt im Bereich der in dieser Arbeit berechneten Nettoproduktionsraten in der PBL über dem westlichen Atlantik in ähnlicher Entfernung von der Küste zwischen 4 ppb/Tag und 1 ppb/Tag.

Carroll et al. (1990) kamen für Messungen während CITE 2 (Chemical Instrumentation Test and Evaluation program), die im Sommer 1986 über dem östlichen Pazifik und über dem amerikanischen Kontinent durchgeführt wurden, zu ähnlichen Ergebnissen. *Carroll et al. (1990)* berechneten die momentane Nettoozonproduktionsrate mit einem Boxmodel aus den gemessenen Konzentrationen von NO, O₃, CO sowie Temperatur, Feuchte und jNO₂. Dort betrugen die Nettoproduktionsraten z.B. -6 ppb/Tag (Momentanwert) bzw. etwa -2 ppb/Tag (Tagesmittelwert) für tropisch beeinflusste Luftmassen in der freien Troposphäre mit ca. 10 ppt NO, 90 ppb CO und 64 ppb O₃ bei 85% Feuchte. Die Meßwerte entsprechen ungefähr den Messungen südlich der Polarfront, wo eine Nettoozonproduktion von -1 ppb/Tag berechnet wurde. Für kontinental beeinflusste Luftmassen in der freien Troposphäre (30 ppt NO, 125 ppb CO, 54 ppb O₃, 80% Feuchte) berechneten *Carroll et al. (1990)* eine Nettoozonproduktion von 1 ppb/Tag (Tagesmittel), die Konzentrationen und entsprechen in etwa den im Rahmen dieser Arbeit in der oberen freien Troposphäre über dem westlichen und mittleren Atlantik gemessenen, für die Produktionsraten von -2 bis 2 ppb/Tag berechnet wurden. In der PBL fanden *Carroll et al.* Produktionsraten zwischen -3 ppb/Tag (tropischer Einfluß, NO unter 1 ppt, 30 ppb O₃, 65 ppb CO, 80% Feuchte) und +6 ppb/Tag (kontinentaler Einfluß, 70 ppt NO, 42 ppb O₃, 125 ppb CO, 30% Feuchte).

In ähnlichen Modellrechnungen für flugzeuggestützte Messungen über der nordamerikanischen Arktis und Subarktis zwischen 1 und 6 km fanden *Jacob et al. (1992)* Nettoproduktionsraten für Ozon im Bereich von -0.7 ppb/Tag bis +0.5 ppb/Tag, dabei lagen die Meßwerte für NO, O₃ und CO bei 9 ppt bzw. 60 ppb und 100 ppb. Diese Werte liegen etwas oberhalb der in Abbildung V.13 für die Messungen nördlich der Polarfront berechneten chemischen Tendenzen, obwohl von *Jacob et al. (1992)* niedrigere NO-Konzentrationen gemessen wurden. Die Abweichung ist auf die unterschiedliche Jahreszeit und somit unterschiedliche Strahlungsintensität zurückzuführen, denn die von *Jacob et al. (1992)* vorgestellten Messungen fanden während der Sommermonate statt, während die hier vorgestellten Messungen nördlich der Polarfront im Winter bzw. Frühjahr durchgeführt wurden.

Lerner et al. (1994) fanden 1990 und 1991 im Sommer in der Nähe der britischen Inseln Werte im Bereich von etwa -2 ppb/Tag bis über +2 ppb/Tag für Luftmassen in der freien Troposphäre (6-10 km). Zumindest die obere Grenze liegt deutlich über den in Abbildung V.13 gezeigten lokalen Tendenzen. Es besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den von *Lerner et al. (1994)* und den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen. Zum einen fanden die von *Lerner et al. (1994)* beschriebenen Messungen gehäuft in stratosphärisch beeinflussten Luftmassen statt. Die Mischung von stratosphärischen Luftmassen mit Luftmassen aus der freien Troposphäre führt zu erhöhten Produktionsraten (siehe auch weiter unten die Diskussion, Unterkapitel V.4). Zum anderen gibt es in dem Datensatz einige Ereignisse, in denen durch konvektive Prozesse verschmutzte Luftmassen mit bis zu 4 ppb NO_x von der kontinentalen PBL in die obere freie Troposphäre (6 km Höhe) transportiert wurden.

V.3.2 Vergleich des modellierten NO_x mit den Messungen

Durch die Einteilung der Simulation in die Fälle a) (NO_y als Parameter) und b) (NO_x als Parameter) ergibt sich die Möglichkeit, die jeweils nicht konstantgehaltene Größe als diagnostische Variable zu verwenden. Wird NO_y im Verlauf der Simulation konstant gehalten, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen NO_x und NO_y ein (siehe Abbildung V.8). Unterschiede zwischen gemessenen NO_x -Konzentrationen (bzw. dem aus den gleichzeitigen Messungen von NO , jNO_2 und Ozon und den mit dem Modell bestimmten Radikalkonzentrationen von HO_2 und CH_3O_2 berechneten NO_x) und dem aus NO_y berechnetem Gleichgewichtswert von NO_x führen zu Unterschieden im Gleichgewichtswert von Ozon für die Modellfälle a) und b). Daher wird anhand eines Vergleiches überprüft, in welchen Fällen und aus welchen Gründen solche Unterschiede auftreten.

Abbildung V.14 zeigt einen Vergleich der aus NO_y gerechneten Mischungsverhältnisse mit den Clustermittelwerten der gemessenen Mischungsverhältnisse von NO_x . Nördlich der Polarfront liegen die Gleichgewichtskonzentrationen (maximal 20 ppt) deutlich unter den gemessenen Werten, die im Bereich von 10 ppt bis 400 ppt liegen. Das gleiche gilt für die Messungen in der PBL über dem Kontinent und über dem südöstlichen Atlantik. In der oberen freien Troposphäre südlich der Polarfront und während der Sommerkampagne (untere drei Graphen in Abbildung V.14) ergibt sich eine leichte Überschätzung der NO_x -Konzentration, die Gleichgewichtskonzentration liegt dort etwa bei 35 ppt, während der Schwerpunkt der Meßwerte bei 10 ppt liegt. Für die mittlere freie Troposphäre in allen Regionen (abgesehen von Messungen nördlich der Polarfront) liegen die Gleichgewichtswerte innerhalb der Streuung der Meßwerte.

Grundsätzlich können Unterschiede zwischen dem gemessenen NO_x und dem aus NO_y gerechneten Gleichgewichtswerte dadurch entstehen, daß das Gleichgewicht von NO_x mit NO_y zum Zeitpunkt der Messungen nicht erreicht war. Eine andere Möglichkeit ist, daß das Modell das Gleichgewicht nicht richtig beschreibt. Eine ungefähre Aussage darüber, ob das Gleichgewicht zum Zeitpunkt der Messung erreicht sein sollte, läßt sich durch den Vergleich der charakteristischen Zeiten von NO_x mit abgeschätzten Transportzeiten seit der letzten Emission in die Luftmassen machen. Abbildung V.15 zeigt die charakteristischen Zeiten, in denen NO_x im Modellfall a) das Gleichgewicht erreicht (zur Bestimmung der charakteristischen Zeiten siehe Abbildung V.8).

In der PBL über dem Kontinent beträgt die charakteristische Zeit mehr als 3 Tage, was in vielen Fällen länger ist als die Transportzeiten von den Emissionsgebieten bis zum Meßort. Nördlich der Polarfront liegen die charakteristischen Zeiten für NO_x bei etwa 30 Tagen in der freien Troposphäre und bei etwa 5 Tagen in der PBL. Die entsprechenden Trajektorienberechnungen (Abbildungen IV.29, 35 und 38) deuten darauf hin, daß sich die Luftmassen zumindest zum großen Teil einige Tage zuvor über Kontinenten befunden haben. Ein wahrscheinlicher Grund für die im Vergleich zu den Gleichgewichtskonzentrationen hohen Meßwerte von NO_x über dem Kontinent sowie nördlich der Polarfront (Abbildung V.14) ist somit, daß wegen der langsamen Photochemie das Gleichgewicht während der Messung noch nicht erreicht war. Die charakteristischen Zeiten von über 10 Tagen für zwei Cluster in der

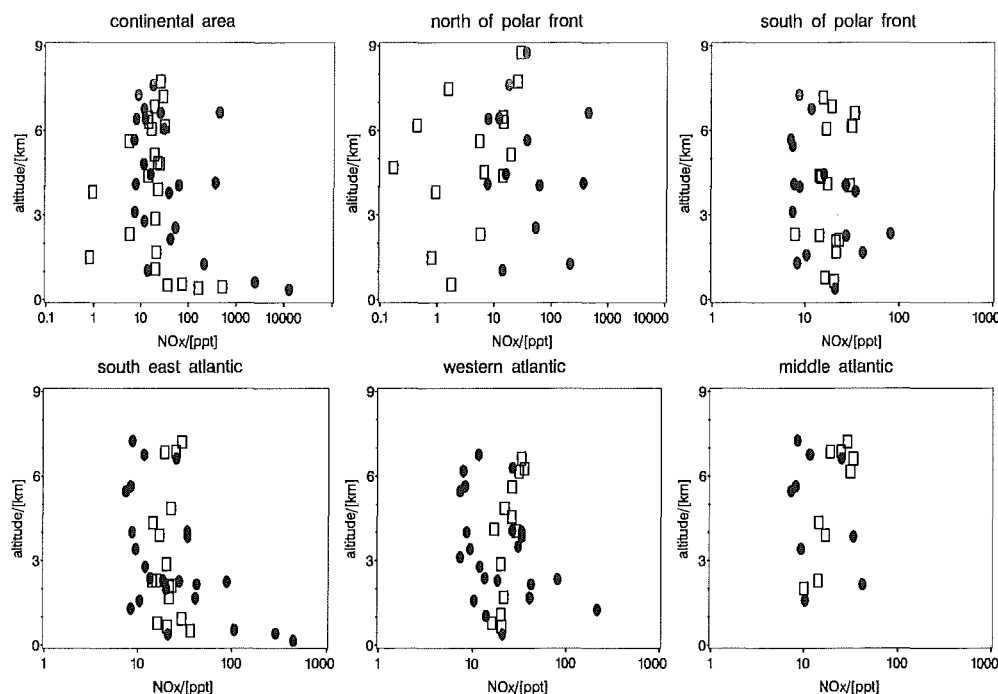


Abbildung V.14: Vergleich der Clustermittelwerte der gemessenen Mischungsverhältnisse von NO_x (Punkte) mit der aus NO_y berechneten Gleichgewichtskonzentration (offene Rechtecke). Bei den Graphen für die kontinentale Region und für die Region nördlich der Polarfront (links und Mitte oben) ist die x-Achse anders skaliert.

kontinentalen PBL sind allerdings nicht realistisch, da während der Simulation das Ozon unter 20 ppb lag und festgehalten wurde, dadurch wurden weniger OH-Radikale gebildet, die die Senke von NO_x ausmachen. Diese beiden Cluster repräsentieren aber nur 4 einzelne Meßwerte, in den übrigen Gruppen wurden weit niedrigere Nettoozonproduktionsraten bei höheren Ozonkonzentrationen berechnet, so daß dort nur geringe Änderungen der Radikalkonzentrationen aufgrund der Änderungen im Ozon auftreten. Deshalb hat das Konstanthalten von Ozon im Modell dort nur geringe Auswirkungen auf die charakteristische Zeit von NO_x .

Für die Abweichungen in der oberen freien Troposphäre im Sommer und südlich der Polarfront liegt eine mögliche Ursache für die im Vergleich zu den Messungen leicht höheren Gleichgewichtskonzentrationen von NO_x darin, daß das Gleichgewicht von NO_x noch nicht erreicht wurde, nachdem die Luftmassen aus darunterliegenden Schichten antransportiert wurde. In der unteren und mittleren freien Troposphäre zeigen die Messungen und auch die Modellrechnungen in der Regel niedrigere Konzentrationen von NO_x . Die charakteristischen Zeiten, innerhalb derer NO_x das Gleichgewicht erreicht, sind in der mittleren freien Troposphäre mit etwa 5 Tagen deutlich kürzer als in der oberen freien Troposphäre mit 10-50 Tagen.

Im Fall der Messungen in der PBL vor der iberischen Halbinsel im Sommer beträgt die Transportzeit von der naheliegenden Küste 1-2 Tage. Die charakteristische Zeit für das Erreichen des Gleichgewichtes liegt bei ca. 3 Tage, so daß auch hier das chemische

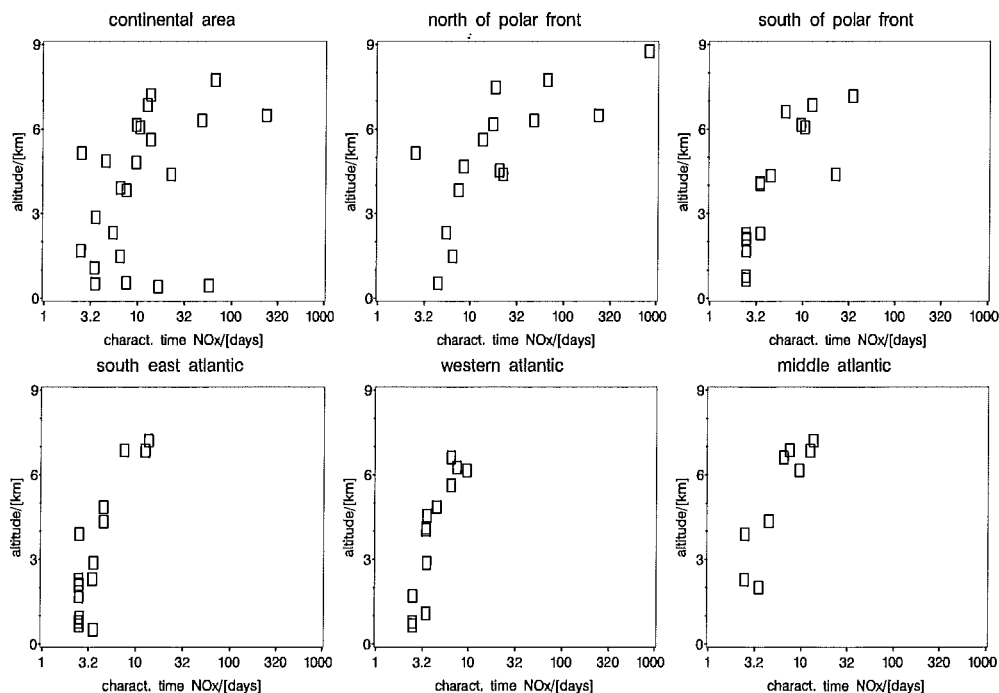
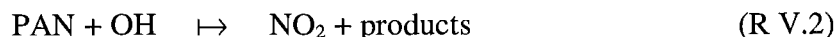


Abbildung V.15: Charakteristische Zeit für das Erreichen des Gleichgewichts für NO_x , dargestellt als Vertikalprofile.

Gleichgewicht innerhalb der NO_y-Spezies noch nicht erreicht sein sollte.

Ein Fehler in der Beschreibung des Gleichgewichtes durch das Modell könnte darin liegen, daß die Partitionierung des NO_y durch das Modell nicht richtig wiedergegeben ist und daß dadurch auch ein falsches NO_x berechnet wird. So ist Peroxyacetylnitrat (PAN) in dem verwendeten chemischen Modell nicht berücksichtigt, es wurde nur die Methan- und CO-Chemie beschrieben. Der Austausch zwischen PAN und NO₂ geschieht nach folgenden Reaktionen:



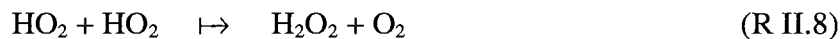
In der oberen freien Troposphäre spielt der thermische Zerfall nach R V.3 keine Rolle, ebenso die Reaktion mit OH (R V.3). Im Gleichgewicht gilt daher für die Konzentration von NO₂:

$$[\text{NO}_2] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}_2] = [\text{NO}_2]^2 = \frac{j_{\text{PAN}} \cdot [\text{PAN}]}{k_{\text{V.4}}} \quad (\text{V.4})$$

Bei einer Konzentration von 100 ppt PAN in 7 km Höhe (*Singh et al., 1990*) beträgt die Konzentration von NO₂ nur 0.03 ppt, außerdem hat PAN gegenüber der Photolyse eine Lebensdauer von etwa 13 Tagen (*Roeth, 1997*). Eine ähnliche Rechnung für das Gleichgewicht zwischen HNO₃ und NO₂ liefert bei 100 ppt HNO₃ immerhin 2 ppt NO₂. Dadurch, daß PAN in der Modellrechnung nicht berücksichtigt wird, steigt bei gleichem NO_y (dem gemessenen) der Anteil von HNO₃. Deshalb wird durch das Vernachlässigen von PAN das NO_x für die obere freie Troposphäre im Modell eher über- als unterschätzt. Generell liefert PAN immer dann einen Beitrag zum NO_x, wenn sich z.B. durch Absinkbewegungen die Temperatur in dem Luftpaket ändert, jedoch nur so lange, bis daß das gesamte PAN zerfallen ist (*c.f. Schultz et al., 1996*). In den hier diskutierten Simulationen unter konstanten Bedingungen für die Luftpakete ist der Beitrag durch PAN gering.

V.3.3 Vergleich des modellierten Peroxids mit den Messungen

Durch den Vergleich von modellierten mit gemessenen Konzentrationen von H₂O₂ ergibt sich eine Möglichkeit, die im Modell formulierte Radikalchemie zu überprüfen (*Liu et al., 1992, Jacob et al., 1996*). Die Quelle von H₂O₂ ist die Reaktion zweier Hydroperoxiradikale (siehe auch Kapitel II.1.1).



Sie variiert quadratisch mit der Konzentration von HO_2 . Im unteren Teil der Troposphäre stellt diese Reaktion die Hauptsenke für HO_x dar. Dort ist die Quelle der HO_x -Radikale gleichzeitig die Senke von Ozon, nämlich die Photolyse von Ozon in Gegenwart von Wasserdampf. Daher spiegelt die H_2O_2 -Konzentration die Rate des Ozonabbaus wieder (*Penkett et al, 1996*).

In Abbildung V.16 sind die gemessenen Mischungsverhältnisse der Peroxide zusammen mit den für Modellfall b (NO_x als Parameter) berechneten Gleichgewichtskonzentrationen dargestellt. Zusätzlich zum NO_x wurde bei dieser Modellrechnung auch Ozon festgehalten. Da anstelle von H_2O_2 nur die Summe von Wasserstoffperoxid und den organischen Peroxiden gemessen wurde, wird entsprechend mit der Summe der Gleichgewichtskonzentrationen von H_2O_2 und CH_3OOH verglichen. Methylhydroperoxid hat im Modell einen Anteil von 25% an der Summe der Peroxide. In der freien Troposphäre findet man eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Gleichgewichtskonzentration und der gemessenen Konzentration der Peroxide, über dem mittleren Atlantik ist in der freien Troposphäre kein Unterschied zwischen Modell und Messung festzustellen. In der PBL liegt die gemessene Konzentration in vielen Fällen deutlich unterhalb der Gleichgewichtskonzentration der Peroxide. Am deutlichsten ist das für die Luftmassen in der PBL vor der iberischen Halbinsel

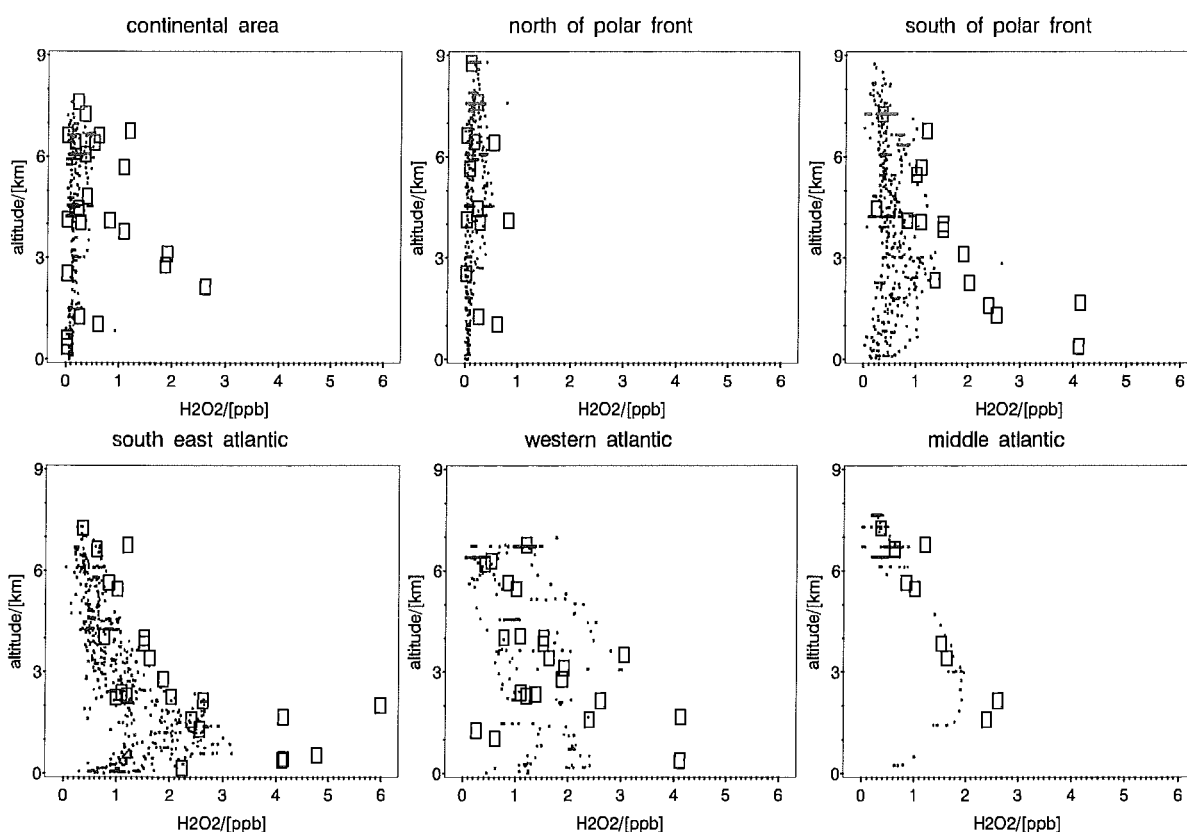


Abbildung V.16: Vergleich der gemessenen Mischungsverhältnisse von H_2O_2 (Punkte) mit der berechneten Gleichgewichtskonzentration (offene Rechtecke).

und in der PBL südlich der Polarfront der Fall, dort sind die Gleichgewichtskonzentrationen bis zu einem Faktor 5 höher als die gemessenen Konzentrationen. Für die PBL über dem mittleren Atlantik gibt es nur zwei berechnete Gleichgewichtskonzentration, da die dort gemessenen homogenen Mischungsverhältnisse dazu führten, daß die Messungen von der Clusteranalyse zu zwei Clustern zusammengefaßt wurden. Dort sind die Abweichungen geringer als z.B. vor der iberischen Halbinsel. Für die Messungen nördlich der Polarfront ist aufgrund der langsamen Photochemie nicht zu erwarten, daß das H_2O_2 während der Messungen im Gleichgewicht war, das gleiche gilt für Messungen im Januar und März über dem Kontinent.

Für die Abweichungen in der PBL gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten:

- 1) Im Modell fehlt eine Senke, so daß das Modell zu hohe Peroxidkonzentrationen berechnet.
- 2) Die Produktionsrate wird im Modell überschätzt, z.B. falls NO_x stark abgenommen hat vor der Messung und H_2O_2 noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Fall 2 kann zumindest für Messungen über dem mittleren Atlantik ausgeschlossen werden, dort werden neben niedrigen NO_x -Mischungsverhältnissen auch niedrige Konzentrationen von CO und NO_y gemessen wurde (s. Abbildung IV.9), was den Einfluß von Emissionen bis einige Tage vor der Messung unwahrscheinlich macht. Auch die Rückwärtstrajektorien (s. Abbildung

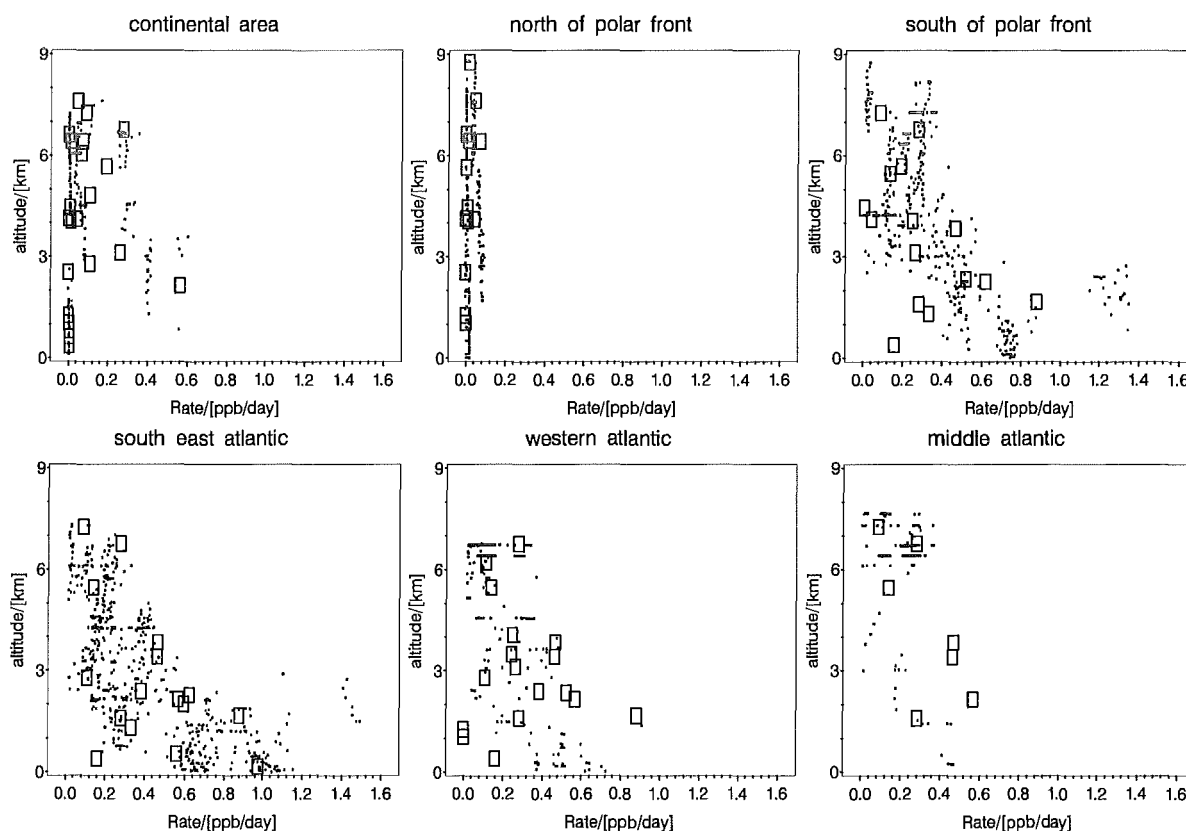


Abbildung V.17: Photochemische Verlustraten (offene Rechtecke) sowie die benötigte zusätzliche Verlustrate, um den Gleichgewichtswert der Messung anzupassen (Punkte).

IV.10) deuten auf lokalen Ursprung der Luftmassen für die letzten 4 Tage vor der Messung hin. Dort kann die Abweichung der Peroxidkonzentration von der Gleichgewichtskonzentration nur durch eine im Modell fehlende Senke erklärt werden. Eine im Modell nicht berücksichtigte Senke ist die trockene Deposition von H_2O_2 an der Meeresoberfläche. Zur Abschätzung der im Modell fehlenden Senke wurde analog der Berechnung der Nettoproduktionsrate von Ozon eine Nettoproduktionsrate der Peroxide als Quotient aus Abweichung der Gleichgewichtskonzentration von der gemessenen Konzentration und der charakteristischen Zeit der Peroxide berechnet. Diese Nettoproduktionsrate entspricht der Senke, die im Modell benötigt wird, um die Peroxidkonzentration im Modell mit den Meßwerten in Übereinstimmung zu bringen. Die so berechnete fehlende Senke ist aus Vergleichsgründen zusammen mit den im Verlustraten (brutto), die im Modell berücksichtigt sind, in Abbildung V.17 für die unterschiedlichen Regionen dargestellt. Für die Messungen in der PBL über dem mittleren Atlantik beträgt die fehlende Senke etwa 0.4 ppb/Tag. Nimmt man eine Höhe der Durchmischungsschicht von 1 bis 2 km an, unterhalb der die Atmosphäre neutral geschichtet ist (s. Abbildung IV.9), so kann man unter Berücksichtigung der Konzentration von 1-2 ppb H_2O_2 in dieser Höhe die Depositionsgeschwindigkeit abschätzen (c.f. *Finlayson-Pitts and Pitts, 1986*):

$$v_d = \frac{\Phi}{C} = \frac{L \cdot H}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \approx 0.5 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (\text{V.5})$$

Dabei ist Φ der Fluß, C die Konzentration, L die im Modell fehlende Senke Produktionsrate und L die Verlustrate.

Ayers et al. (1992) schätzen die Depositionsrate über dem Meer aus dem Tagesgang der H_2O_2 -Konzentration auf der Meßstation Cape Grim (Tasmanien) ab. In sehr alten Luftmassen, die sich zuvor einige Zeit über der Südsee befunden haben, beobachteten sie eine nächtliche Abnahme der Peroxidkonzentration von 0.54 ppb/10h. In der Abwesenheit von photochemischen Quellen und Senken in der Nacht schließen *Ayers et al. (1992)* daraus auf eine Depositionsrate von 1.1 ppb/Tag. Bei einer Höhe der Durchmischungsschicht von 1 km berechnen sie eine Depositionsgeschwindigkeit von 1 cm/s. Die Abschätzung liegt einen Faktor zwei über der hier gefundenen Depositionsgeschwindigkeit. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, das die dort gemachte Annahme über die Höhe der Durchmischungsschicht (1 km während der Nacht) nicht wie hier durch Messungen eines Temperaturprofils gestützt wird. Eine Halbierung der Durchmischungsschichthöhe entspricht einer Verdopplung der abgeschätzten Depositionsrate.

Für die Abweichung der Gleichgewichtskonzentration von der gemessenen Konzentration in der PBL vor der Iberischen Halbinsel und südlich der Polarfront können andere Möglichkeiten als Ursache neben der im Modell nicht berücksichtigten Deposition von H_2O_2 an der Wasseroberfläche nicht ausgeschlossen werden. Die im Modell fehlende Senke beträgt dort bis zu 1.4 ppb/Tag. In vielen Fällen ist dort in geringer Höhe über dem Meer eine stabil

geschichtete Luftschicht, die den Transport von H_2O_2 zur Wasseroberfläche limitiert. Daher würde man eher eine geringere Depositionsrate erwarten. Ein möglicher Grund für die dort gefundenen Abweichungen der Peroxidkonzentrationen vom Gleichgewicht ist die Überschätzung der Produktionsrate durch eine Unterschätzung der NO-Konzentration für die Zeit, in der das gemessene H_2O_2 gebildet wurde. In der PBL vor der iberischen Halbinsel wurden zum Teil erhöhte NO-Konzentrationen von über 75 ppt gemessen. Die Modellrechnungen zeigen dort eine Abnahme von NO (bzw. NO_x) mit einer charakteristischen Zeit von 3 Tagen (Abbildung V.15). Das bedeutet, daß sich das H_2O_2 zum Zeitpunkt der Messung nicht im Gleichgewicht befand. Weitere mögliche Senken, die im Modell nicht berücksichtigt sind, sind nasse Deposition und Deposition von H_2O_2 an Aerosolen. Nasse Deposition sollte für diese Messungen eine untergeordnete Rolle spielen, da sie unter wolkenlosen Bedingungen gemacht wurden. Zeitlich zurückliegende Niederschlagsereignisse können jedoch auch dort nicht ausgeschlossen werden. Die Deposition an Aerosolen in der PBL vor der Iberischen Halbinsel kann als Grund für die dort gefundenen Abweichungen der Peroxide vom Modellwert nicht ausgeschlossen werden, dort wurden erhöhte Aerosolkonzentrationen von etwa 10^4 cm^{-3} gemessen (siehe auch die Vertikalprofile zu den Flügen A271-A273 in Kap. IV).

Insgesamt zeigt die abgesehen von den Messungen in der PBL weitgehende Übereinstimmung der berechneten Konzentrationen der Peroxide mit den gemessenen, daß die im Modell formulierte Radikalchemie den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt. Um sicherzustellen, daß die nicht berücksichtigte Senke der Peroxide in der PBL keinen Einfluß auf die berechnete Gleichgewichtskonzentration und der charakteristischen Zeiten von Ozon hat, wurden die Modellrechnungen auch bei konstantem H_2O_2 durchgeführt. Praktisch wurde eine Senke in der Stärke der in Abbildung V.17 eingeführt, so daß das berechnete Peroxid mit dem gemessenen übereinstimmt. Dabei zeigte sich wie zu erwarten keine signifikante Änderung der Konzentration von Ozon und der Zeitskalen.

V.4 Gründe für die Abweichungen vom Ozongleichgewicht

Wie im vorangegangenen Unterkapitel (Abschnitt V.3.1) deutlich wurde, weisen die Messungen von Ozon zum Teil erhebliche Abweichungen von den mit dem Modell berechneten Gleichgewicht auf. Im folgenden wird die Frage diskutiert, inwiefern sich einerseits stratosphärischer Einfluß und andererseits kontinentaler Einfluß auf diese Abweichungen auswirkt.

Informationen darüber, ob eine Luftmasse kontinental oder stratosphärisch beeinflusst ist, erhält man neben einer Trajektorienanalyse auch aus der gemessenen Konzentration des Kohlenmonoxids. Ein großer Teil des Kohlenmonoxids in der Troposphäre wird zusammen mit den anderen Vorläufersubstanzen anthropogen emittiert, insbesondere durch Kraftfahrzeuge (Seiler, 1974, Logan *et al.*, 1981). Kohlenmonoxid ist aber weder nasser noch trockener Deposition ausgesetzt. Die atmosphärische Verweilzeit von etwa einem Monat im Sommer (Volz *et al.*, 1981) ist zudem nicht so lang, daß eine Gleichverteilung in der Troposphäre entsteht (wie z.B. bei Methan), sie ist andererseits nicht so kurz, daß die Konzentrationen innerhalb atmosphärischen Durchmischungszeiten völlig abgebaut wird. Daher eignet sich CO als Indikator bzw. Tracer für den Transport belasteter Luftmassen in sauberere Regionen (Fishman and Seiler, 1983). Zusammen mit Wasserdampf und Ozon kann Kohlenmonoxid als Indikator für den Eintrag stratosphärischer Luftmassen in die Troposphäre dienen (Hipskind *et al.*, 1987).

V.4.1 Stratosphärischer Einfluß

Während der Flüge A307 im Januar und A316 im März 1994 wurden nördlich der Polarfront stratosphärisch beeinflusste Luftmassen durchflogen (Bethan *et al.*, 1997). Das läßt sich sowohl aus den Höhenprofilen von O_3 , NO_y , CO sowie Feuchte und potentieller Temperatur in Abbildung IV.28 bzw. Abbildung IV.34 als auch an den Korrelationen in Abbildung V.18 erkennen. Ozon und CO sind deutlich antikorreliert, wie aus Tabelle V.3 hervorgeht. Für die Korrelation zwischen NO_y und Ozon stimmt die Steigung innerhalb von 20% mit der von Lerner *et al.* (1994) gefundenen Steigung von $7.5 \cdot 10^{-3}$ (ppb NO_y /ppb O_3) überein.

In diesen Luftmassen wurden Abweichungen der Ozonkonzentration von der Gleichgewichtskonzentration von 10 ppb-50 ppb gefunden (s. Abbildung V.11). Ein Grund für

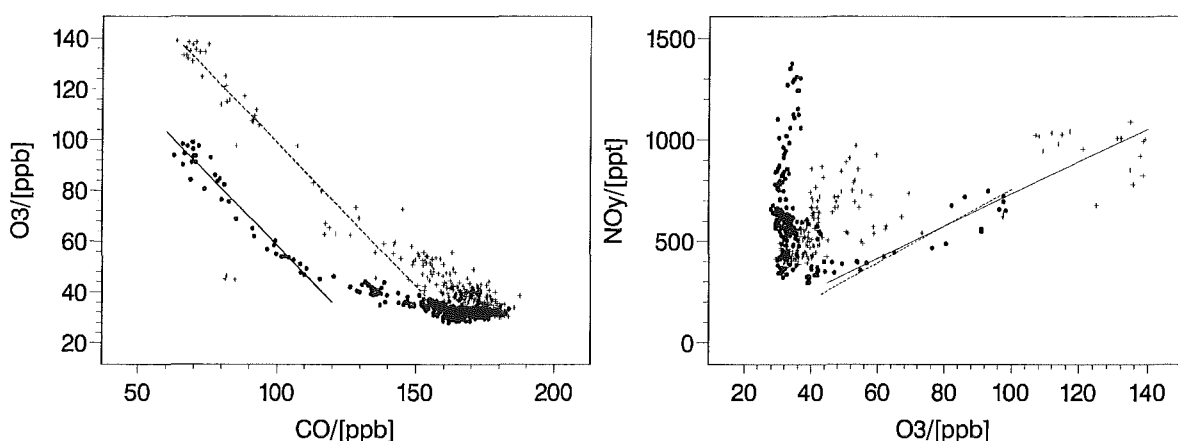


Abbildung V.18: Korrelation von Ozon mit CO (links) bzw. mit NO_y (rechts) für die Messungen während der Flüge A316 (Kreuze) und A307 (Punkte). Die Korrelationsgeraden für die Messungen oberhalb von 8 km Höhe sind für Flug A316 gestrichelt und für A307 als durchgezogene Linie dargestellt.

Tabelle V.3: Korrelationen oberhalb von 8 km für die Flüge A307 und A316

Flug	$\Delta\text{O}_3/\Delta\text{CO}$ (ppb/ppb)	Achsenabschnitt	r^2	$\Delta\text{NO}_y/\Delta\text{O}_3$ (ppb/ppb)	Achsenabschnitt	r^2
A307	-1.12	170	0.91	$7.99 \cdot 10^{-3}$	-66	0.91
A316	-1.13	212	0.94	$9.04 \cdot 10^{-3}$	-149	0.70

dieses potentielle Ozon liegt neben den in trockener Luft geringen Destruktionsraten von Ozon in der Nichtlinearität der Beziehung zwischen Ozon und NO_y im Gleichgewicht (*Lerner et al., 1994*). Die Nichtlinearität entsteht durch die Abhängigkeit des NO/NO_2 -Verhältnisses und des NO/NO_y -Verhältnisses von der Ozonkonzentration. Deshalb führt die Verdünnung der ozonreichen stratosphärischen Luftmasse mit ozonärmerer Luft zur photochemischen Ozonproduktion. Die lokale chemische Tendenz erreicht nach den Modellrechnungen für diese Luftmassen aufgrund der mit dem niedrigen Wasserdampfgehalt verbundenen langen charakteristische Zeitskalen nur Werte von 0.5 ppb/Tag (Abbildung V.13), so daß es vor der weiteren Durchmischung mit anderen Luftmassen nicht zur Einstellung des Gleichgewichtes für Ozon kommt.

V.4.2 Kontinentaler Einfluß

In kontinental beeinflussten Luftmassen mit erhöhten Vorläuferkonzentrationen findet zunächst eine Nettoproduktion von Ozon statt. Die Frage ist, wie lange diese Produktion beobachtet wird, d.h. bis wie weit entfernt von den Quellen das Ozon noch unterhalb des aus den Vorläuferkonzentrationen berechneten Gleichgewichtswertes liegt.

kontinentale PBL

Die über dem Kontinent bzw. über den britischen Inseln durchflogenen Luftmassen zeichneten sich durch stark erhöhte Konzentrationen an Ozonvorläufersubstanzen wie Stickoxide und CO aus, wie aus Abbildung V.19 hervorgeht. CO und NO_x werden im Verhältnis 1/0.18 (USA, *Chin et al., 1994*) bzw. 1/0.32 (Deutschland, *Umweltbundesamt 1994*) emittiert. Die dem Emissionsverhältnis entsprechenden Geraden sind in der Grafik ebenfalls eingezeichnet, wobei für CO eine Hintergrundmischungsverhältnis von 180 ppb angenommen wurde (*Kahlil and Rasmussen, 1992*). Die Mischung der frischen Emission mit der Hintergrundluft führt zu der Mischungsgerade (gestrichelt bzw. punktiert in Abbildung V.19). Unmittelbar nach der Emission wird das NO_x zu HNO_3 umgewandelt. Da HNO_3 im Gegensatz zu CO durch Depositionsprozesse (z.B. durch Niederschlag infolge von Konvektion) aus der Atmosphäre entfernt wird, liegen die Meßwerte für NO_y unterhalb der Mischungsgeraden zwischen Emission und Hintergrundluft (siehe auch Pfeile in Abbildung V.19). Abweichungen von der Geraden werden auch dadurch verursacht, daß das Emissionsverhältnis von NO und CO räumlich nicht homogen ist.

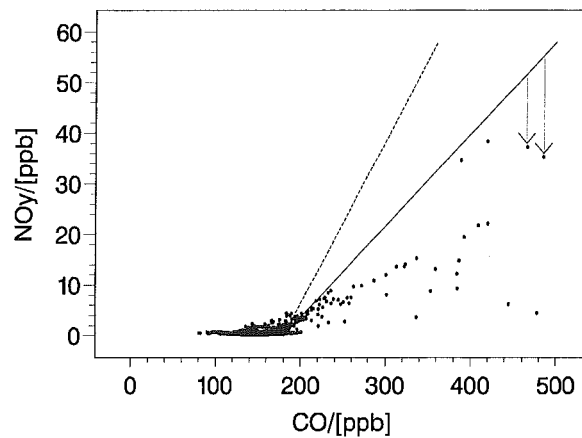


Abbildung V.19: Auftragung von NO_y gegen CO aus Messungen über den Britischen Inseln. Die gestrichelte Linie entspricht dem Emissionsverhältnis von NO_x/CO von 0.32 für Deutschland (*Umweltbundesamt 1994*), die durchgezogene dem für den Amerikanischen Kontinent von 0.18 (*Chin et al., 1994*)

In der planetaren Grenzschicht wurden in diesen stark belasteten Luftmassen Abweichungen des Ozons vom Gleichgewichtswert von bis zu 60 ppb gefunden (siehe Abbildung V.11, links oben, Modellrechnungen zu Fall a). Einerseits führen die hohen NO-Konzentrationen zu hohen Produktionsraten. Andererseits liegen die gemessenen Ozonkonzentrationen aufgrund der Titration von Ozon durch die Reaktion mit NO zu NO_2 mit etwa 20 ppb auf einem niedrigen Ausgangsniveau. Auch das führt zu einer Erhöhung im potentiellen Ozon.

marine PBL

In der PBL über dem südöstlichen Atlantik wurden Luftmassen durchflogen, die ihren Ursprung über dem europäischen Kontinent haben. Aus den Höhenprofilen (Abbildungen IV.12, 14, 16, 18, 20 und 22) geht hervor, daß dort die CO-Konzentrationen in der PBL deutlich erhöht waren gegenüber den in der freien Troposphäre gemessenen Werten. Abbildung V.20 gibt einen Überblick der Korrelationen von Ozon mit CO und mit NO_y und von NO_y mit CO für diese Messungen. In den Korrelationsdiagrammen zwischen Ozon und CO (links) sowie zwischen NO_y und CO (Mitte) erkennt man deutlich getrennte Gruppen für die Messungen in der PBL mit CO-Mischungsverhältnissen oberhalb von 110 ppb und den Messungen in der freien Troposphäre mit niedrigeren CO-Konzentrationen. Es sind jeweils Korrelationsgeraden für die PBL ($\text{CO} > 110$ ppb) und für die freie Troposphäre ($\text{CO} < 110$ ppb) berechnet und die mit einem nicht allzu kleinen Korrelationskoeffizient ($r^2 > 0.39$) zusammen mit der Steigung m in Abbildung V.20 eingezeichnet. Die Korrelationen zwischen Ozon und CO in der PBL zeigt, das dort Ozon photochemisch produziert wurde in Gegenwart von Vorläufersubstanzen, mit denen CO koemittiert wurde. Die Steigungen für die nördlich von 39° Nord gesammelten Daten (obere drei Bildreihen in Abbildung V.20) liegen im Bereich von 0.16 und 0.27 ppb $\text{O}_3/\text{ppb CO}$, was vergleichbar ist mit Langzeitmessungen an der Kanadischen Küste (*Parrish et al., 1993*).

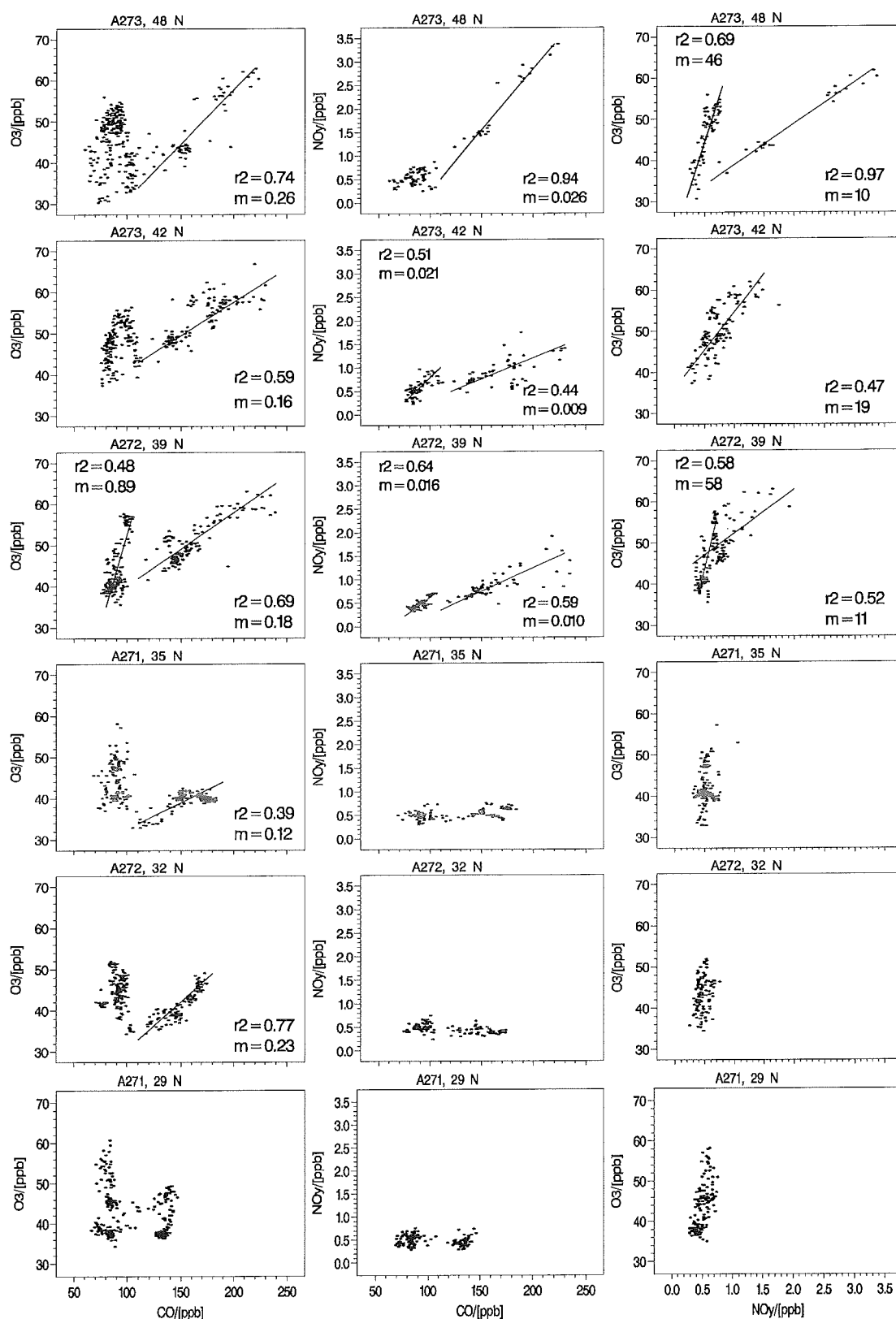


Abbildung V.20: Korrelation von Ozon mit CO (links), von NO_y mit CO (Mitte) und von Ozon mit NO_y (rechts) für die Messungen in der Region südöstlicher Atlantik. Die Diagramme sind nach Breitengraden sortiert (Nord: oben, Süd: unten).

Tabelle V.4: Transportzeiten für die Luftmassen in PBL über dem südöstlichen Atlantik

Profil	Transportzeit seit Überschreiten der Küste [Tage]	Höhenbereich der Trajektorien [km]
A273, 48 N	0.5	0.3
A273, 42 N	1	0.1-0.9
A272, 39 N	1	0.1-0.6
A271, 35 N	1	0.1-1.2
A272, 32 N	1.5	0.1-1.8
A271, 29 N	2	0.1-1.4

Bei den drei nördlich gelegenen Profilen wurde in der PBL auch erhöhtes NO_y gefunden. Verglichen mit dem Emissionsverhältnis von 0.18 bzw. 0.32 (ppb NO_y /ppb CO) (*Chin et al., 1994, Umweltbundesamt, 1994*) ist die über dem südöstlichen Atlantik gefundene Steigung in den NO_y -CO-Diagrammen mit maximal 0.026 (ppb NO_y /ppb CO) etwa eine Größenordnung kleiner. Mit Durchmischung der Luftmassen mit "Hintergrundluft" kann die geringe Steigung nicht erklärt werden, denn Mischung zwischen Luftmasse mit frischen Emissionen und alten Luftmassen erfolgt entlang der Emissionsgeraden in Abbildung V.19 mit der entsprechenden Steigung. Der stärkere Abbau von NO_y ist nur durch Deposition (naß oder trocken) zu erklären, denn die einzige Senke der chemisch konservativen Größe NO_y ist Deposition. Die Steigung in den NO_y -CO-Diagrammen nimmt deutlich von Norden nach Süden ab (in Abbildung V.20 von oben nach unten). Die in Tabelle V.4 aufgelisteten Transportzeiten der Luftmassen seit dem Verlassen des Kontinents nimmt von 0.5 Tagen bei 48°N auf 2 Tage bei 29°N zu. Diese Transportzeiten stellen eine untere Grenze für die Zeit seit dem letzten Eintrag von Emissionen in die Luftmassen dar. Unter der Annahme, daß sich das Emissionsverhältnis von NO zu CO räumlich nicht stark ändert, so zeigt die Abnahme des NO_y -CO-Verhältnisses mit der Transportzeit, daß NO_y in der marinen PBL innerhalb einer kurzen Zeit von wenigen Tagen durch Deposition aus der Atmosphäre entfernt wird.

Während des Transportes der Luftmassen vom Kontinent über den Ozean zu abgelegenen Gebieten nimmt NO als Folge des Abbaus von NO_y ab, da es in geringerem Maße über die Reaktion von HNO_3 mit OH oder durch Photolyse von HNO_3 recycled wird. Dementsprechend folgt auch die Ozonkonzentration dem abnehmenden NO_y , wegen der charakteristischen Zeit von Ozon (und auch der von NO_x) jedoch zeitlich verzögert. In großer Entfernung vom Kontinent über dem Atlantik nahe den Azoren ist NO_y weitgehend abgebaut, dort wurden noch etwa 200 ppt gemessen. Ozon liegt dort nur noch etwa 10 ppb über dem Gleichgewichtswert, wie er aus NO_y und aus NO übereinstimmend berechnet wird (Modellfall a und b, Abbildung V.11 links und Mitte unten).

In der Nähe der Küste ist die Lage anders: Dort sind die NO-Konzentrationen teilweise noch so hoch, daß Ozon produziert wird. Verwendet man dort das gemessene NO als Parameter, so stellen sich für erhöhte NO-Werte unrealistisch hohe Werte für NO_y ein, denn das Modell versucht, das NO_y im Gleichgewicht mit dem gemessenen NO zu halten (NO_x/NO_y liegt dort im Modell zwischen 0.02 und 0.05). Das unter diesen Bedingungen berechnete Ozon, das zum Teil über den gemessenen Konzentrationen liegt, kann demnach auch nicht als eine realistische Abschätzung einer Gleichgewichtskonzentration angesehen werden. Mit NO als Parameter lassen sich nur die Tendenzen von Ozon zum Zeitpunkt der Messung berechnen.

Unter Verwendung von NO_y als Parameter in Fall a, wo NO ins Gleichgewicht mit NO_y gerechnet wird, ergeben sich entsprechend niedrige Werte für NO. Wie zuvor unter Abschnitt V.3.3 diskutiert, liegen diese Werte zum Teil deutlich unter den gemessenen Werten. Das liegt einerseits daran, daß die Transportzeit seit Emission nicht ausreichte, daß sich das Gleichgewicht zwischen HNO₃ und NO_x einstellt. Andererseits führt das Entfernen von NO_y aus der Atmosphäre durch Deposition zu einer ständigen Störung des Gleichgewichtes zwischen NO_x und NO_y, so daß NO_x zwangsläufig über dem aus dem momentanen NO_y berechneten Gleichgewichtswert liegt. Das so (für Fall a) berechnete Ozon stellt insofern eine sinnvollere Abschätzung für die Gleichgewichtskonzentration in der marinen PBL dar, als daß es an der Spezies orientiert ist, die photochemisch eine längere charakteristische Zeit hat (NO_y hat keine chemische Senken). Die Gleichgewichtskonzentration ist aber deshalb zweifelhaft, weil sich für Modellfall a die Bedingungen ständig ändern, denn das NO_y wird in der marinen PBL schnell abgebaut.

untere freie Troposphäre

Ein Beispiel für eine kontinental beeinflusste Luftmasse in der mittleren freien Troposphäre ist die Messung in einer Luftschicht in 2.5 km Höhe südlich von Neufundland (Flug A268, Profil 7, Abbildung IV.5). Die erhöhten Konzentrationen an CO (220 ppb) und NO_y (1800 ppt) deuten auf kontinentalen Ursprung hin, auch die Trajektorien bestätigen das. Der Taupunkt beträgt nur etwa -25°C bei einer Temperatur von 10°C. Das deutet auf Konvektion hin mit einer anschließenden Absinkbewegung der Luftmasse. Das Verhältnis von NO_y zu CO beträgt dort etwa 1.8 ppb/220 ppb bzw. 0.8 ppb/120 ppb, wenn man die Mischungsverhältnisse der benachbarten Luftmassen berücksichtigt (1 ppb NO_y und 100 ppb CO). Auch hier ist das Verhältnis mit etwa 0.007 weit niedriger als das Emissionsverhältnis von 0.18. Ob hier NO_y (bzw. der wasserlösliche Anteil) durch die mit der Konvektion verbundenen Niederschläge ausgewaschen wurde oder ob die Deposition schon vor dem Vertikaltransport in der PBL stattfand, kann nicht entschieden werden. Die NO_x-Konzentration liegt mit 50 ppt deutlich über dem aus NO_y gerechneten Gleichgewicht von 20 ppt. Aufgrund der geringen Feuchte führen die erhöhten NO_x-Konzentrationen zu der für diese Region relativ hohen Nettoozonproduktionsrate von 2 ppb/Tag (Modellfall b). Die berechnete charakteristische Zeit von NO_x beträgt jedoch nur 3 Tage, während die für Ozon wegen der geringen Feuchte bei

über 50 Tagen liegt. Dementsprechend muß zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von Ozon NO_y als Parameter verwendet werden. Die berechnete Gleichgewichtskonzentration unterscheidet sich nicht von der gemessenen Konzentration, so daß hier trotz relativ hohen Vorläuferkonzentrationen kein Potential zur Ozonproduktion existiert. Der Grund dafür liegt in den schlechten Wetterbedingungen: Die gemessene Photolysefrequenz für NO_2 liegt dort 50% unter der für wolkenlosen Himmel mit dem Strahlungstransportmodell gerechneten Photolysefrequenz.

obere freie Troposphäre

In der oberen freien Troposphäre wurde in einigen Fällen Messungen in kontinental beeinflussten Luftmassen gemacht. So wurden zum Beispiel in 6-8 km Höhe über dem mittleren Atlantik (während des Transits von Neufundland nach Marokko, Abbildung IV.11) sowie über dem südöstlichen Atlantik (Flug A272, Profil 13, Abbildung IV.18) erhöhte Konzentrationen von CO (bis zu 120 ppb) und NO_y (800 ppt, gegenüber 500 ppt in der Nähe der Azoren) gefunden. Trajektorienberechnungen zufolge wurden diese Luftmassen innerhalb von 10 Tagen von der amerikanischen Ostküste bis zum Messort transportiert (*Wild et al., 1996*). Die Auftragung von Ozon gegen CO in Abbildung V.20 (linke Spalte, drittes Diagramm von oben) zeigt, daß dort Ozon und CO nicht nur in der PBL, sondern auch in der freien Troposphäre korreliert sind. Das zeigt, daß dort eine photochemische Produktion von Ozon stattgefunden hat. Die Steigung von $0.89 \text{ ppbO}_3/\text{ppbCO}$ ist verglichen mit der in der PBL gefundenen Steigung von etwa $0.2 \text{ ppbO}_3/\text{ppbCO}$ deutlich größer. Das könnte ein Hinweis auf eine effektivere Ozonproduktion in dieser Höhe sein. Dort werden aufgrund der längeren Lebensdauer von NO_x (etwa 15 Tage im Modell) mehr Ozonmoleküle für jedes emittierte NO_x und somit für jedes koemittierte CO gebildet.

Die relative Feuchte in diesen Luftmassen variiert zwischen 30% für trockene bis 60% und mehr für feuchtere Luftmassen. Für die trockeneren Luftmassen wurde für Modellfall a ein potentiell Ozon von 30 ppb berechnet, während für die feuchteren Luftmassen keine Abweichung der Ozonkonzentration vom Gleichgewicht festgestellt wurde. Ob in dieser Höhe Ozon produziert wird, hängt somit entscheidend von der Verteilung des Wasserdampfes ab.

Nach den Modellrechnungen dauert es jedoch 20-30 Tage, bis das chemische Gleichgewicht von Ozon in der oberen freien Troposphäre erreicht wird. Diese Dauer muß mit der mittleren Verweilzeit für Luftmassen in diesem Höhenbereich verglichen werden. Die Verweilzeit läßt sich aus der Absinkbewegung der Luft infolge der Abkühlung durch Abstrahlung abschätzen. Durch die Abstrahlung verlieren die Luftmassen im Mittel etwa 0.5°K bis 1°K pro Tag (*Dopplack, 1972*). Das entspricht bei einem Temperaturgradienten von $8^\circ/\text{km}$ einer Absinkgeschwindigkeit von etwa 0.5 km/Tag (beim Absinken wärmt sich die Luft adiabatisch auf). Im Mittel dauert es also etwa 10 Tage, bis eine Luftmasse aus der Höhe von 7 km in eine Höhe von 2 km absinkt. In dieser Höhe herrschen völlig andere Bedingungen, dort zeigen die Modellrechnungen kürzere charakteristische Zeiten für das Erreichen des chemischen

Gleichgewichtes von Ozon, außerdem ist dort die Tendenz von Ozon negativ. Nimmt man die Zeit von 10 Tagen als Abschätzung der Verweilzeit in der oberen freien Troposphäre, so werden mit der vom Modell berechneten Nettoozonproduktion von 0.5 ppb/Tag in diesen Luftmassen nicht mehr als 5 ppb produziert.

Neben dem Wasserdampf ist aber auch die Intensität der Strahlung eine wichtige Einflußgröße. Da die Photolyseraten an die gemessenen Photolyserate für NO_2 angepaßt werden, sind sämtliche Photolyseraten im Modell abhängig vom Bewölkungsgrad zum Zeitpunkt der Messung. Bei unterschiedlicher Strahlung, aber gleichen sonstigen Bedingungen werden deutlich verschiedene charakteristische Zeiten berechnet. So wurde z.B. für 5 km Höhe südlich der Polarfront bei einem Tagesmittelwert von 0.0043 s^{-1} für jNO_2 eine charakteristische Zeit von 22 Tagen für Ozon berechnet (Modellfall a), während bei gleichen übrigen Bedingungen, aber 70% höherer Strahlung (0.007 s^{-1} jNO_2 -Tagesmittelwert) eine charakteristische Zeit von 14 Tagen ermittelt wurde. Die Gleichgewichtskonzentration von Ozon unterschied sich bei diesen Modellrechnungen nicht.

Der Unterschied zwischen den mit dem Strahlungstransportmodell für wolkenlosen Himmel gerechneten Photolyseraten für NO_2 und den gemessenen (siehe Abbildung V.3) beträgt im Mittel 12%, in einigen Fällen weichen die Werte jedoch auch 200% und mehr voneinander ab. Das angeführte Beispiel zeigt, daß durch solche Unterschiede in den Strahlungswerten signifikante Unterschiede in den charakteristischen Zeiten und somit in den chemischen Tendenzen entstehen. Das legt es nahe, die in einem photochemischen Modell verwendeten Photolyseraten an gemessene Photolyseraten anzupassen.

VI Zusammenfassung

Es werden Ergebnisse von 14 Meßflügen diskutiert, die im Sommer 1993 sowie im Winter/Frühjahr 1994 im Rahmen des EU-Projektes OCTA (*McKenna et al., 1995*) mit dem britischen Forschungsflugzeug Hercules C-130 durchgeführt wurden. An dem Projekt waren unter anderen das Meteorological Research Flight (MRF) des UKMO (United Kingdom meteorological Office) und die University of East Anglia (UEA, GB) sowie das ICG-2 des Forschungszentrums Jülich (FZJ) beteiligt. Während mehrerer Intensivkampagnen wurden in nahezu 200 Flugstunden (inklusive Testflügen) in der Troposphäre über dem nördlichen Atlantik eine Reihe von chemischen Spezies sowie Aerosole, Photolyseraten und meteorologische Parameter gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Mischungsverhältnisse von CO, NO und NO_y sowie der Photolyserate von NO₂ durchgeführt. Dabei wurde erstmalig ein neues Meßgerät für CO eingesetzt. Die Messungen zeigen, daß das Meßgerät eine hohe Zeitauflösung (2 s) mit einer hohen Genauigkeit (5 ppb in 30 s, 3 σ) verbindet und somit für fluggestützte Messungen bestens geeignet ist (*Gerbige et al., 1996*). Die Messungen im August und September 1993 fanden parallel zu Messungen an der Ostküste von Nordamerika statt, die im Rahmen von NARE (North Atlantic Regional Experiment, *Fehsenfeld et al., 1996*) unter amerikanischer Beteiligung durchgeführt wurden. Ein Vergleich der fluggestützten Messungen beider Gruppen im Rahmen eines Vergleichsfluges ergaben innerhalb der Meßfehler übereinstimmende Ergebnisse für NO und NO_y. Die während verschiedener Tests während der Flüge gefundenen Ansaugleitungsverluste für HNO₃ wurden durch die Vergleichsmessung bestätigt.

Die Messungen zeigen, daß streng genommen keine Region über dem nördlichen Atlantik als unbeeinflußt von kontinentalen Emissionen bezeichnet werden kann. Während der Kampagne im Sommer 1993 wurden häufig Luftmassen durchflogen, deren erhöhte Konzentration an CO und Stickoxiden auf weiträumigen Transport von Emissionen entweder von europäischen oder vom amerikanischen Kontinent hindeuten.

Nördlich der Polarfront wurden während der Messungen im Winter und Frühjahr 1994 im Vergleich zu den Messungen südlich der Polarfront deutlich höhere CO-Konzentrationen gefunden. Das bestätigt die Auffassung, daß die Polarfront eine effektive Barriere für den Transport chemischer Spezies darstellt. Die Messungen nördlich der Polarfront im Januar und im März 1994 zeigen in der oberen Troposphäre stratosphärischen Einfluß mit einer deutlichen Antikorrelation zwischen Ozon und CO sowie zwischen Ozon und der Wasserdampfkonzentration. In diesen Luftmassen wurde eine Korrelation zwischen NO_y und Ozon mit einer Steigung von $8 - 9 \cdot 10^{-3}$ (ppb NO_y/ppb O₃) gefunden, was frühere Messungen von *Lerner et al. (1994)* bestätigt.

Die gemessenen Ozonkonzentrationen wurden mit den Gleichgewichtskonzentrationen verglichen, die mit einem Boxmodell zur Simulation der Photochemie aus den gemessenen Konzentrationen von H_2O , CO , NO_y oder NO sowie der Temperatur, dem Druck und $j\text{NO}_2$ berechnet wurden. Da nur geringe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen gefunden wurden, wurde ausschließlich Methan- und CO-Chemie berücksichtigt.

Eine Clusteranalyse der kontinuierlich gemessenen Parameter wurde durchgeführt, um den Datensatz von 2571 Minutenmittelwerten auf 48 statistisch signifikante Gruppen zu reduzieren. Die Modellrechnungen wurden auf zwei Arten durchgeführt, einmal wurde NO_y als Parameter und NO als diagnostische Variable verwendet, oder es wurde die aus dem gemessenen NO berechnete Summe $\text{NO}_x + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{HNO}_2 + 2\cdot\text{N}_2\text{O}_5$ als Parameter verwendet und NO_y wurde als diagnostische Variable aufgefaßt.

Unter Verwendung von NO_y als Parameter ist die Differenz zwischen dem berechneten chemischen Gleichgewicht von Ozon und der gemessenen Ozonkonzentration (also das potentielle Ozon) eher klein und in den meisten Fällen negativ, speziell für die Messungen im Sommer westlich von Nordafrika und der Iberischen Halbinsel. Dort betragen die Differenzen etwa -35 ppb, während für die freie Troposphäre oberhalb von 4 km ein Potential zu Produktion von mehr als 20 ppb Ozon berechnet wurde. Unter Verwendung von NO als Parameter wurde für die freie Troposphäre niedrigeres potentielles Ozon berechnet, wogegen in der marinen PBL für Fälle mit leicht erhöhten NO -Konzentrationen höheres potentielles Ozon gefunden wurde, verglichen mit den Modellergebnissen mit NO_y als Parameter. Letzteres zeigt, daß das photochemische Gleichgewicht zwischen der unterschiedlichen NO_y -Verbindungen aufgrund der geringen Entfernung der Quellen für NO_x (die Transportzeit von der Küste bis zum Meßort betrug 1-2 Tage).

Die Zeit, in der die modellierte Ozonkonzentration das Gleichgewicht erreicht, reicht von 6 Tagen in der marinen PBL im Sommer bis zu 30 Tagen in der freien Troposphäre im Sommer und bis zu 500 Tagen im Winter nördlich der Polarfront. Nettoozonproduktionsraten (als Tagesmittel) wurden berechnet, indem die Differenz von der chemischen Gleichgewichtskonzentration und der gemessenen Ozonkonzentration durch die charakteristische Zeit dividiert wurde. Im Allgemeinen lagen die Produktionsraten etwa zwischen -6 ppb/Tag und +1.5 ppb/Tag, in den Fällen mit erhöhter NO -Konzentration wurden bis zu 6 ppb/Tag berechnet.

Zur Überprüfung der in dem Modell formulierten Radikalchemie wurden die berechneten Konzentrationen von H_2O_2 mit den gemessenen verglichen. Abweichungen entstanden durch die nicht im Modell berücksichtigte Deposition von H_2O_2 an der Meeresoberfläche, teilweise aber auch dadurch, daß das H_2O_2 zum Zeitpunkt der Messung nicht im Gleichgewicht war, weil das die H_2O_2 -Produktion unterdrückende NO noch nicht abgebaut war. In Abwesenheit von kontinentalen Einflüssen wurde in der freien Troposphäre über dem mittleren Atlantik eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Wert H_2O_2 gefunden.

Der Einfluß von weiträumigem Transport von Luftmassen auf das potentielle Ozon wurde untersucht. Als Tracer für kontinentalen Einfluß wurden die gemessenen CO-Mischungsverhältnisse verwendet. In der marinen PBL vor der iberischen Halbinsel wurden eine deutliche Korrelation von Ozon mit CO gefunden (Steigung etwa 0.2), was ein Hinweis darauf ist, daß dort photochemisch Ozon gebildet wurde. NO_y und CO waren ebenfalls korreliert; die Steigung nahm dabei mit der Transportzeit der Luftmassen über dem Atlantik ab. Das zeigt die Effektivität der Deposition von NO_y in der marinen PBL, was auch dazu beiträgt, das in dieser Region ein Potential zum Ozonabbau existiert.

In verschiedenen kontinental beeinflussten Luftmassen in der freien Troposphäre wurde eine Korrelation zwischen CO und Ozon gefunden, die Steigung beträgt etwa 1 ppb O_3 /ppb CO. Die verglichen mit der PBL höhere Steigung könnte auf eine effektivere Ozonproduktion aufgrund der längeren Lebensdauer von NO_x in der freien Troposphäre hindeuten. Ob dort aber ein Potential zu Ozonbildung berechnet wird, hängt in entscheidendem Maße von der Wasserdampfverteilung ab, während die Abhängigkeit von den Konzentrationen von CO und NO_y weniger ausgeprägt ist.

Der Vergleich der charakteristischen Zeit, in der Ozon das chemische Gleichgewicht erreicht, mit einer Abschätzung der Aufenthaltszeit in der oberen freien Troposphäre aus der Absinkbewegung durch Abstrahlung läßt darauf schließen, daß die Chemie in dieser Region zu langsam ist, um zu einer deutlichen Erhöhung der Ozonkonzentration beizutragen: Nicht mehr als etwa 5 ppb werden im Mittel produziert, bevor die Luftmasse durch Absinken die obere freie Troposphäre wieder verläßt.

VII Anhang

Reaktionsgeschwindigkeiten der in Kapitel II dieser erwähnten Reaktionen. Referenzen: 1: *Atkinson et al, 1997*; 2: *Röth, 1997* (Strahlungstransportmodell für 45°N, Sommer, 0 km Höhe und 30° Zenit gerechnet); 3: *Atkinson et al, 1992*; 4: *Vaghjani and Ravishankara, 1989*; 5: *Schwartz, S. E, 1984*; 6: *Perrin, D. D, 1982*; 7: *Sehested et al., 1983*;

Nr.	Reaktion	k/cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	Ref.
R II.2	O(¹ D) + H ₂ O → 2 HO	2.2 x 10 ⁻¹⁰ 200-350	1
R II.3	O(¹ D) + O ₂ → O(³ P) + O ₂	3.2 x 10 ⁻¹¹ exp(67/T)	1
R II.4	O + O ₂ + M → O ₃ + M	6.0 x 10 ⁻³⁴ (T/300) ^{-2.8} [O ₂] 5.6 x 10 ⁻³⁴ (T/300) ^{-2.8} [N ₂]	1
R II.5	HO ₂ + O ₃ → HO + 2 O ₂	1.4 x 10 ⁻¹⁴ exp(-600/T)	1
R II.6	HO + CO → H + CO ₂	1.3 x 10 ⁻¹³ (1+(0.6 P/bar)(300/T) ^{1.0}	1
R II.7	H + O ₂ + M → HO ₂ + M	5.4 x 10 ⁻³² (T/300) ^{-1.8} [N ₂]	1
R II.8	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	2.2 x 10 ⁻¹³ exp(600/T)	1
	HO ₂ + HO ₂ + M → H ₂ O ₂ + O ₂ + M	1.9 x 10 ⁻³³ [N ₂] exp(980/T) 4.5 x 10 ⁻³² [O ₂]	1
R II.9	H ₂ O ₂ + hν → 2 HO	8 x 10 ⁻⁶	2
R II.10	HO + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂	2.9 x 10 ⁻¹² exp(-160/T)	1
R II.12	HO + HO ₂ → H ₂ O + O ₂	4.8 x 10 ⁻¹¹ exp(250/T)	1
R II.13	HO + CH ₄ → H ₂ O + CH ₃	2.3 x 10 ⁻¹² exp(-1765/T)	1
R II.14	CH ₃ + O ₂ + M → CH ₃ O ₂ + M	1.0 x 10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-3.3} [N ₂] (k ₀) 1.8 x 10 ⁻¹² (T/300) ^{1.1} (k _∞)	1
R II.15	HO ₂ + CH ₃ O ₂ → O ₂ + CH ₃ O ₂ H	3.8 x 10 ⁻¹³ exp(780/T)	1
R II.16	CH ₃ O ₂ H + OH → CH ₃ O ₂ + H ₂ O	1.9 x 10 ⁻¹² exp(190/T)	3
R II.17	CH ₃ O ₂ H + hν → CH ₃ O + OH	5 x 10 ⁻⁶	2
R II.18	CH ₃ O + O ₂ → HCHO + HO ₂	7.2 x 10 ⁻¹⁴ exp(-1080/T)	1
R II.20	CH ₃ O ₂ H + OH → CH ₂ O ₂ H + H ₂ O	1 x 10 ⁻¹² exp(190/T)	3
R II.21	CH ₂ O ₂ H → HCHO + OH	5 x 10 ⁻⁴	4
R II.22	HCHO + hν → CO + H ₂	3.9 x 10 ⁻⁵	2
R II.23	HCHO + hν → HCO + H	3.1 x 10 ⁻⁵	2
R II.24	HCO + O ₂ → CO + HO ₂	5.5 x 10 ⁻¹²	3
R II.25	HO + HCHO → H ₂ O + HCO	8.6 x 10 ⁻¹² exp(20/T)	1
R II.28	HO + O ₃ → HO ₂ + O ₂	1.9 x 10 ⁻¹² exp(-1000/T)	1
R II.29	HO ₂ → HO ₂ (aq)	2.0 x 10 ³ mol l ⁻¹ atm ⁻¹ (K _H 298)	5
R II.30	HO ₂ (aq) → H+ O ₂ ⁻	3.5 x 10 ⁻⁵ mol l ⁻¹ l ⁻¹ (K 298)	6
R II.31	O ₃ + O ₂ ⁻ + H ₂ O → H+ O ₂ ⁻	1.5 x 10 ⁹ mol l ⁻¹ s ⁻¹ (K 298)	7
R II.32	NO ₂ + hν → NO + O	8.5 x 10 ⁻³	2
R II.33	O + O ₂ + M → O ₃ + M	6.0 x 10 ⁻³⁴ (T/300) ^{-2.8} [O ₂] (k ₀)	

		$5.6 \times 10^{-34}(T/300)^{-2.8}[\text{N}_2] \text{ (} k_{\infty} \text{)}$	1
R II.34	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-12}\exp(-1370/T)$	1
R II.35	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	$3.7 \times 10^{-12}\exp(240/T)$	1
R II.37	$\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HONO}_2 + \text{M}$	$2.6 \times 10^{-30}(T/300)^{-2.9}[\text{N}_2] \text{ (} k_{\text{o}} \text{)}$	
		$6.7 \times 10^{-11}(T/300)^{-0.6} \text{ (} k_{\infty} \text{)}$	1
		$F_c = 0.43$	
R II.38	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-13}\exp(-2450/T)$	1
R II.39	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$2.7 \times 10^{-30}(T/300)^{-3.4}[\text{N}_2] \text{ (} k_{\text{o}} \text{)}$	
		$2.0 \times 10^{-12}(T/300)^{0.2} \text{ (} k_{\infty} \text{)}$	
		$F_c = [\exp(-T/250) + \exp(-1050/T)]$	1
R II.40	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$1.8 \times 10^{-31}(T/300)^{-3.2}[\text{N}_2] \text{ (} k_{\text{o}} \text{)}$	
		$4.7 \times 10^{-12} \text{ (} k_{\infty} \text{)} \quad 200\text{-}300$	
		$F_c = 0.6$	1
R II.41	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$5 \times 10^{-6}\exp(-10000/T)[\text{N}_2] \text{ (} k_{\text{o}}/\text{s}^{-1} \text{)}$	
		$2.6 \times 10^{15}\exp(-10900/T) \text{ (} k_{\infty}/\text{s}^{-1} \text{)}$	
		$F_c = 0.6$	
R II.42	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	3.2×10^{-6}	2
R II.43	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	5×10^{-7}	2
R II.44	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.5 \times 10^{-12}\exp(360/T)$	2
R II.45	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.7×10^{-2}	2
R II.46	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	2.4×10^{-1}	2

VIII Literatur

- Arijs, E., D. Nevejans, and J. Ingels, Stratospheric positive Ion composition measurements and Acetonitril Detection: A consistent Picture?, *Intern. Journ. of Mass Spectrom. and Ion Processes*, 81, 15-31, 1987.
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions., *Chem. Rev.*, 86, 69-201, 1986.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry - Supplement IV, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21 (6), 1125ff., 1992.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, F.R.J. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, in press, 1997.
- Atlas, E.L., B.A. Ridley, G. Hübler, J.G. Walega, M.A. Carroll, D.D. Montzka, B.J. Huebert, R.B. Norton, F.E. Grahek, and S. Schauffler, Partitioning and Budget of NO_y Species During the Mauna Loa Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D10), 10449-10462, 1992.
- Ayers, G.P., S.A. Penkett, R.W. Gillett, B. Bandy, I.E. Galbally, C.P. Meyer, C.M. Elsworth, S.T. Bentley, and B.W. Forgan, Evidence for Photochemical Control of Ozone Concentrations in Unpolluted Marine Air, *Nature*, 360, 446-449, 1992.
- Bethan, S., G. Vaughan, M.J. Molyneux, and C. Gerbig, Identification of stratospheric air using ozonesonde data, *Tellus*, submitted, 1997.
- Bollinger, M.J., Chemiluminescent measurements of the Oxides of Nitrogen in the clean Troposphere and atmospheric chemistry implications, *PhD Thesis, University of Colorado*, 1982.
- Bollinger, M.J., R.E. Sievers, D.W. Fahey, and F.C. Fehsenfeld, Conversion of Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and n-Propyl Nitrate to Nitric Oxide by Gold-Catalyzed Reduction with Carbon Monoxide, *Analytical Chemistry*, 55, 1980-1986, 1983.
- Bottenheim, J., L.A. Barrie, and E. Atlas, The Partitioning of Nitrogen Oxides in the Lower Arctic Troposphere During Spring 1988, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17, 15-27, 1993.
- Carroll, M.A., D.R. Hastie, B.A. Ridley, M.O. Rodgers, A.L. Torres, D.D. Davis, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.I. Schiff, D.R. Karecki, G.W. Harris, G.I. Mackay, W.L. Gregory, E.P. Condon, M. Trainer, G. Hübler, D.D. Montzka, S. Madronich, D.L. Albritton, H.B. Singh, S.M. Beck, M.C. Shipham, and A.S. Bachmeier, Aircraft Measurements of NO_x over the Eastern Pacific and Continental United States and Implications for Ozone Production, *Journal of Geophysical Research*, 95 (D7), 10205-10233, 1990.

- Carroll, M.A., and A.M. Thompson, NO_x in the non-urban troposphere, in *Current Problems and Progress in Atmospheric Chemistry*, edited by I. Barker, World Pub. Company, 1995.
- Chin, M., D.J. Jacob, J.W. Munger, D.D. Parrish, and B.G. Doddridge, Relationship of ozone and carbon monoxide over North America, *J. Geophys. Res.*, **99**, 14565-14573, 1994.
- Clough, P.N., and B.A. Trush, Mechanism of the chemiluminescent reaction between NO and O_3 , *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 915-925, 1967.
- Crosley, D.R., NO_y Blue Ribbon Panel, *J. Geophys. Res.*, **101**, 2049-2052, 1996.
- Crutzen, P.J., The Role of NO and NO_2 in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **7**, 443-472, 1979.
- Crutzen, P.J., The role of the tropics in atmospheric chemistry, in *Geophysiology of Amazonia*, edited by R.E. Dickerson, pp. 107-130, Wiley, New York, 1986.
- Danielsen, E.F., and V.A. Mohnen, Project Duststorm Report: Ozone Transport, in Situ Measurements, and Meteorological Analyses of Tropopause Folding, *Journal of Geophysical Research*, **82** (37), 5867-5877, 1977.
- Davis, J.C., *Statistics and Data Analysis in Geology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- Dentener, F.J., J. Lelieveld, and P.J. Crutzen, Heterogeneous reactions in clouds: Consequences for the global budget of O_3 , in *EUROTRAC Symposium*, Varese, Italy, 18-22 Oct., 1993.
- Derwent, R.G., Trajectory model studies of photochemical ozone formation in the United Kingdom and North West Europe, *Meteorological Office, Bracknell*, 1995.
- Derwent, R.G., M.E. Jenkins, and S.M. Saunders, Photochemical Ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, **30** (2), 181-199, 1996.
- Dopplack, T.G., Radiative heating for the global atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, **29**, 1278-1294, 1972.
- Drummond, J.W., A. Volz, and D.H. Ehhalt, An Optimized Chemiluminescence Detector for Tropospheric NO Measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2**, 287-306, 1985.
- Ebel, A., H. Hass, H.J. Jakobs, M. Laube, M. Memmesheimer, and A. Oberreuter, Simulation of Ozone Intrusion caused by a Tropopause Fold and Cut-off Low, *Atmospheric Environment*, **25A** (10), 2131-2144, 1991.

Emmons, L.K., M.A. Carroll, D.A. Hauglustaine, G.P. Brasseur, C. Atherton, J. Penner, S. Sillman, H. Levy, F. Rohrer, W.M.F. Wauben, P.F.J.v. Velthoven, Y. Wang, D. Jacob, P. Bakwin, R. Dickerson, B. Doddridge, C. Gerbig, R. Honrath, G. Hübler, D. Jaffe, Y. Kondo, J.W. Munger, A. Torres, and A. Volz-Thomas, Climatologies of NO_x and NO_y : A Comparison of Data and Models, *Atmospheric Environment* (AERONOX special issue), submitted, 1997.

Fahey, D.W., C.S. Eubank, G. Hübler, and F.C. Fehsenfeld, Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of Total Reactive Odd-Nitrogen NO_y in the Atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 3, 435-468, 1985.

Fehsenfeld, F.C., M. Trainer, D. Parrish, A. Volz-Thomas, and S.A. Penkett, North Atlantic Regional Experiment 1993 summer intensive: Foreword, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D22), 28869-28875, 1996.

Finlayson-Pitts, B.J., and J. Pitts, J.N., *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, Wiley, New York, 1986.

Fishman, J., and W. Seiler, Correlative Nature of Ozone and Carbon Monoxide in the Troposphere: Implications for the Tropospheric Ozone Budget, *Journal of Geophysical Research*, 88 (C6), 3662-3670, 1983.

Flato, F., O. Hov, C. Gerbig, and S.J. Oltmans, Model Studies of the Meteorology and Chemical Composition of the Troposphere over the North Atlantic During August 18-30, 1993, *Journal of Geophysical Research*, 101, 29317-29334, 1996.

Fortak, H., *Meteorologie*, Carl Habel Verlagsbuchhandlung, Berlin und Darmstadt, 1971.

Galbally, I.E., and C.R. Roy, Destruction of Ozone at the Earth's Surface, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 106, 599-620, 1980.

Gerbig, C., Aufbau und Test eines CO-Resonanzfluoreszenzdetektors zur flugzeuggestützten Messung von atmosphärischem Kohlenmonoxid, *Diplomarbeit, BUGH Wuppertal*, 1993.

Gerbig, C., D. Kley, A. Volz-Thomas, J. Kent, K. Dewey, and D.S. McKenna, Fast-response resonance fluorescence CO measurements aboard the C-130: Instrument characterisation and measurements made during NARE '93, *Journal of Geophysical Research*, 101, 29229-29238, 1996.

Guicherit, R., Ozone on an urban and regional scale - with special reference to the situation in the Netherlands, in *Tropospheric Ozone*, edited by I.S.A. Isaksen, pp. 49-62, Reidel, Dordrecht, 1988.

Haagen-Smit, A.J., Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (6), 1342-1346, 1952.

Herzberg, G., Spectra of diatomic molecules, in *Molecular Spectra and molecular structure*, van Nostrand, New York, 1974.

- Hipskind, R.S., G.L. Gregory, G.W. Sachse, G.F. Hill, and E.F. Danielsen, Correlations between Ozone and Carbon Monoxide in the lower Stratosphere, Folded Tropopause, and maritime Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 2121-2130, 1987.
- Hübler, G., M. Buhr, J. Holloway, D. Parrish, M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, P. Daum, L. Kleinman, S. Springston, L. Newmann, C. Gerbig, A. Volz-Thomas, R. Leaitch, G. Isaac, C. Banic, K. Busness, and C. Berkowitz, Intercomparison Activities During the NARE Summer 1993 Intensive, *Eos Transactions, American Geophysical Union*, 75 (Supplement), Poster No. A11B-22, 1994.
- Jacob, D.J., S.C. Wofsy, P.S. Bakwin, S.-M. Fan, R.C. Harriss, R.W. Talbot, J. Bradshaw, S. Sandholm, H.B. Singh, G.L. Gregory, E.V. Browell, G.W. Sachse, D.R. Blake, and D.R. Fitzjarrald, Summertime Photochemistry at High Northern Latitudes, *Journal of Geophysical Research*, 97, 16421-16431, 1992.
- Jacob, D.J., B.G. Heikes, S.-M. Fan, J.A. Logan, D.L. Mauzerall, J.D. Bradshaw, H.B. Singh, G.L. Gregory, R.W. Talbot, D.R. Blake, and G.W. Sachse, The origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: a photochemical analysis of aircraft observations over the south atlantic basin, *Journal of Geophysical Research*, 101, 24235-24250, 1996.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Sources, Sinks and Seasonal Cycle of atmospheric Methane, *Journal of Geophysical Research*, 88, 5131, 1983.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, The global cycle of carbon monoxide: Trends and mass balance, *Chemosphere*, 20, 227-242, 1992.
- Kley, D., and E.J. Stone, Measurement of water vapour in the stratosphere by photodissociation with Ly α (1216 Å) light, *Rev. Sci. Instrum.*, 49 (6), 691-697, 1978.
- Kley, D., J.W. Drummond, M. McFarland, and S.C. Liu, Tropospheric Profiles of NO_x, *Journal of Geophysical Research*, 86 (C4), 3153-3161, 1981.
- Lazrus, A.L., G.L. Kok, S.N. Gitlin, J.A. Lind, and S.E. McLaren, Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation, *Analytical Chemistry*, 57, 917-922, 1985.
- Lelievre, J., and P.J. Crutzen, Influences of Cloud Photochemical Processes on Tropospheric Ozone, *Nature*, 343, 227-233, 1990.
- Lerner, A., D. Kley, A. Volz-Thomas, and D.S. McKenna, Ozon-Stickoxid-Korrelationen in der Troposphäre, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3008, Forschungszentrum Jülich, 1994.
- Levy, H., Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173, 141, 1971.

- Liu, S.C., D. Kley, M. McFarland, J.D. Mahlman, and H. Levy, On the Origin of Tropospheric Ozone, *Journal of Geophysical Research*, 85 (C12), 7546-7552, 1980.
- Liu, S.C., and M. Trainer, Responses of the Tropospheric Ozone and Odd Hydrogen Radicals to Column Ozone Change, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 6, 221-233, 1988.
- Liu, S.C., M. Trainer, M.A. Carroll, G. Hübler, D.D. Montzka, R.B. Norton, B.A. Ridley, J.G. Walega, L.E. Atlas, B.G. Heikes, B.J. Huebert, and W. Warren, A Study of the Photochemistry and Ozone Budget During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D10), 10463-10471, 1992.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy, Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, *Journal of Geophysical Research*, 86 (C8), 7210-7254, 1981.
- McKenna, D.S., A. Volz-Thomas, S.A. Penkett, G. Vaughan, H. Fischer, and F. Stordal, Oxidising Capacity of the Tropospheric Atmosphere: Final Report to the European Commission on contract EVSV-CT91-0042, , EU, 1995
- Merrill, J.T., and J.L. Moodey, Synoptic meteorology and transport during the North Atlantic Regional Experiment (NARE) intensive: Overview, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D22), 28903-28921, 1996.
- Milligan, G.W., and M.C. Cooper, An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set, *psychometrika*, 50 (2), 159-179, 1985.
- Novelli, P.C., L.P. Steele, and P.P. Tans, Mixing Ratios of Carbon Monoxide in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 20731-20750, 1992.
- Parrish, D.D., J.S. Holloway, M. Trainer, P.C. Murphy, G.L. Forbes, and F.C. Fehsenfeld, Export of North American Pollution to the North Atlantic Ocean, *Science*, 259, 1436-1439, 1993.
- Penkett, S.A., B.J. Bandy, C.E. Reeves, D.S. McKenna, and P. Hignatt, Measurements of peroxides in the atmosphere and their relevance to the understanding of global tropospheric chemistry, *Faraday Discuss.*, 100, 155-174, 1996.
- Perrin, D.D., *Ionization Constants of Organic Acids and Bases in Aqueous solution*, Pergamon, New York, 1982.
- Plass, C., R. Koppmann, and J. Rudolph, Light Hydrocarbons in the Surface Water of the Mid-Atlantic, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 235-251, 1992.
- Prather, M.J., Lifetime and eigenstates in atmospheric chemistry, *Geophysical Research Letters*, 21 (9), 801-804, 1994.
- Prather, M., R.G. Derwent, D.H. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou, Chapter 2: Other trace gases and atmospheric chemistry, Radiative Forcing of Climate Change 1994, , IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, 1995

Ridley, B.A., and L.C. Howlett, An instrument for NO measurements in the stratosphere, *Rev. Sci. Instr.*, 45, 742, 1974.

Ridley, B.A., S. Madronich, R.B. Chatfield, J.G. Walega, R.E. Shetter, M.A. Carroll, and D.D. Montzka, Measurements and Model Simulations of the Photostationary State During the Mauna Loa Photochemistry Experiment: Implications for Radical Concentrations and Ozone production and Loss Rates, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D11), 10361-10374, 1992.

Röth, E.P., A Multidirectional Model for Photonflux Determinations and Simulations of Actinic Flux Observations, *Manuscript in preparation*, 1997.

Sanhueza, E., P.J. Fraser, and R.J. Zander, Source Gases: Trends and Budgets, in *Scientific Assessment of Ozone Depletion*, edited by D.L. Albritton, R.T. Watson, and P.J. Aucamp, WMO, 1995.

SAS-Institute, SAS/STAT® User's Guide, SAS Campus Drive, Cary, North Carolina 27513, 1989.

Schultz, M., D. Mihelcic, A. Volz-Thomas, and R. Schmitt, Die Bedeutung von Stickoxiden für die Ozonbilanz in Reinluftgebieten - Untersuchung der Photochemie in Reinluft anhand von Spurengasmessungen auf Teneriffa, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3170, Forschungszentrum Jülich, 1996

Schwartz, S.E., and W.H. White, Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, *Adv. Environ. Sci. Eng.*, 4, 1-45, 1981.

Schwartz, S.E., Gas- and Aqueous-Phase Chemistry of HO₂ in Liquid Water Clouds, *Journal of Geophysical Research*, 89, 11589-11598, 1984.

Sehested, K., J. Holcman, and E.J. Hart, *J. phys Chem.*, 87, 1951-1954, 1983.

Seiler, W., The Cycle of atmospheric CO, *Tellus*, 24, 116-135, 1974.

Singh, H.B., E. Condon, J. Vedder, D. O'Hara, B.A. Ridley, B.W. Gandrud, J.D. Shetter, L.J. Salas, B. Hubert, G. Hübler, M.A. Carroll, D.L. Albritton, D.D. Davis, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, M.O. Rodgers, S.M. Beck, G.L. Gregory, and P.J. LeBel, Peroxyacetyl Nitrate Measurements During CITE 2: Atmospheric Distribution and Precursor Relationships, *Journal of Geophysical Research*, 95 (D7), 10,163-10,178, 1990.

Singh, H.B., D. Herlth, D. O'Hara, K. Zahnle, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, R. Talbot, P.J. Crutzen, and M. Kanakidou, Relationship of Peroxyacetyl Nitrate to Active and Total Odd Nitrogen at Northern High Latitudes: Influence of Reservoir Species on NO_x and O₃, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D15), 16523-16530, 1992.

Sokal, R.R., and C.D. Michener, A Statistical Method for Evaluating Systematic Relationships, *University of Kansas Science Bulletin*, 38, 1409-1438, 1958.

Staehelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas, and W. Graber, Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland), *Atmospheric Environment Part A - General Topics*, 28 (1), 75-87, 1994.

Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt 1992/1993*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994.

Vaghjiani, G.L., and A.R. Ravishankara, Kinetics and Mechanism of OH Reaction with CH_3OOH , *J. Phys. Chem.*, 93, 1948-1959, 1989.

Volz, A., D.H. Ehhalt, and R.G. Derwent, Seasonal and Latitudinal Variation of ^{14}CO and the Tropospheric Concentration of OH Radicals, *Journal of Geophysical Research*, 86 (C6), 5163-5171, 1981.

Volz, A., and D. Kley, A Resonance Fluorescence Instrument for the In-Situ Measurement of Atmospheric Carbon Monoxide, *J. Atmos. Chem.*, 2, 345-357, 1985.

Volz, A., and D. Kley, Evaluation of the Montsouris Series of Ozone Measurements Made in the Nineteenth Century, *Nature*, 332 (6161), 240-242, 1988.

Volz-Thomas, A., B.A. Ridley, M.O. Andreae, W.L. Chameides, R.G. Derwent, I.E. Galbally, J. Lelieveld, S.A. Penkett, M.O. Rodgers, M. Trainer, G. Vaughan, and X.J. Zhou, Tropospheric Ozone, in *Scientific Assessment of Ozone Depletion*, edited by D.L. Albritton, R.T. Watson, and P.J. Aucamp, WMO, 1995.

Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.-W. Pätz, M. Schultz, D.S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich, and E.P. Röth, Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO_2 , *Journal of Geophysical Research*, 101 (D13), 18613-18628, 1996.

Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988.

Wild, O., K.S. Law, D.S. McKenna, B.J. Bandy, S.A. Penkett, and J.A. Pyle, Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic Region During August 1993, *Journal of Geophysical Research*, 101, 29269-29288, 1996.

IX Abkürzungsverzeichnis

AASE	Airborne Arctic Stratospheric Expedition
ABLE	Arctic Boundary Layer Expedition
CITE	Chemical Instrumentation Test and Evaluation
FSSP	foreward scattering laser spectrometer
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GC	Gaschromatograph
ICG-2	Institut für Chemie der Belasteten Atmosphäre
KFA	chemals Kürzel für das Forschungszentrum Jülich
LAM	local area Model
MLOPEX	Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment
MRF	meteorological research flight, Teil des UKMO
NACNEMS	North American Cooperative Network of Enhanced Measurement Sites
NARE	North Atlantic Regional Experiment
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PAN	Peroxiacetylnitrat
PBL	Planetary Boundary Layer
PCASP	passive cavity aerosole spectrometer
PI	Principal Investigator (verantwortlicher Wissenschaftler)
RF	Resonanzfluoreszenz
TOR	Tropospheric Ozon Research
UKMO	United Kingdom meteorological Office
VOC	Volatile Organic Carbon
VUV	Vakuum Ultraviolett

Danksagung

Die Autoren danken den Mitarbeitern des MRF des britischen MetOffice für die Unterstützung bei der Durchführung der Meßkampagnen sowie für ihre Gastfreundschaft.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt danke wir für die technische Unterstützung beim Aufbau der Meßgeräte.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3425
Juli 1997
ISSN 0944-2952