



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

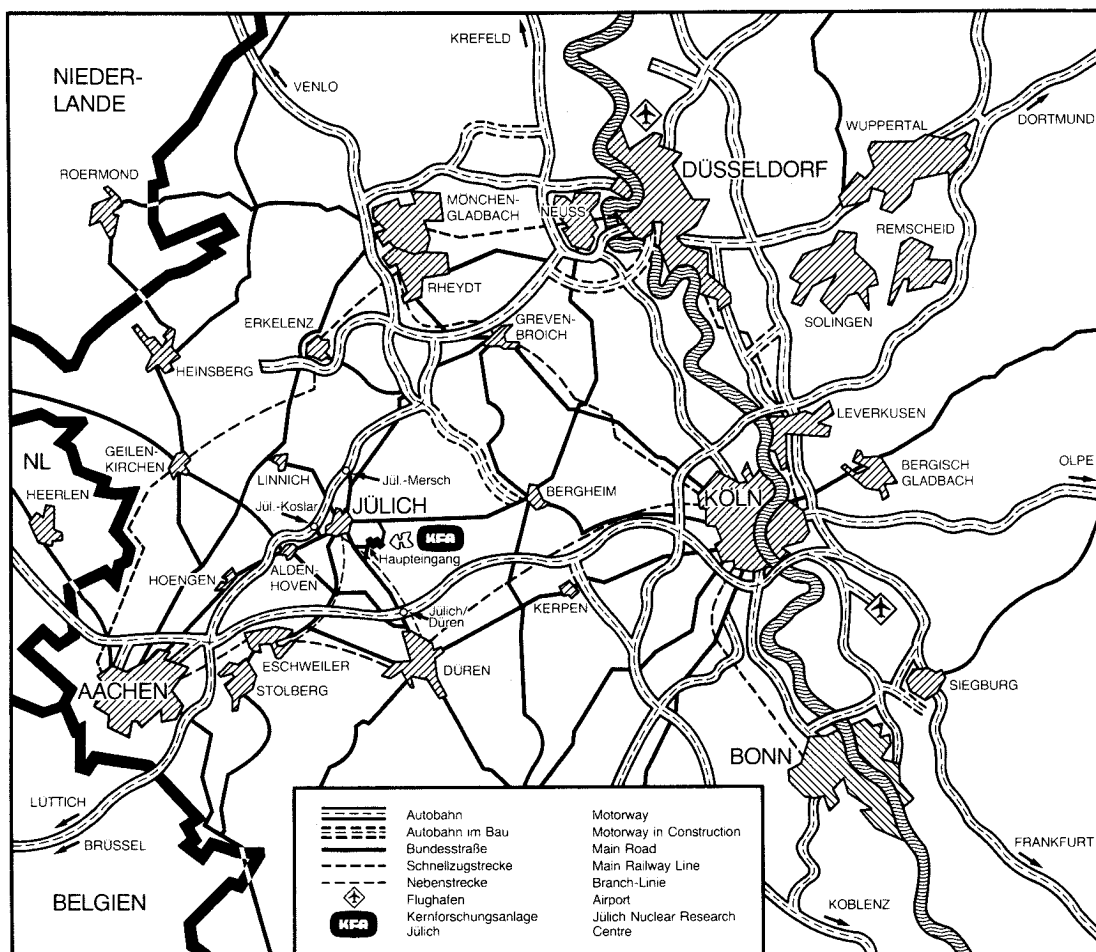
Institut für Chemie der belastenden Atmosphäre

**Zur Computersimulation
der troposphärischen Chemie**

von

Christian Holzapfel

**Jül - 2144
Juli 1987
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2144

Institut für Chemie der belastenden Atmosphäre Jül - 2144

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Zur Computersimulation der troposphärischen Chemie

von

Christian Holzapfel

ABSTRACT

This paper describes a one-dimensional time dependent photochemical model of the troposphere under consideration of vertical turbulent transport. By means of this model the influence of light intensity of summer and wintertime on the diurnal and seasonal variation of O_3 and HNO_3 is discussed. In order to evaluate the influence of the photo-chemical processes on the diurnal and seasonal variation of O_3 -concentration, the height of the boundary layer and the O_3 -influx from the stratosphere were assumed to be constant.

Below 2-3 km the model of the polluted troposphere O_3 shows strong diurnal variation in summertime with an increase at daytime due to the photochemistry of hydrocarbons and NO_x and a decrease at night. The concentration is strongly affected by NO-emission; in the case of higher NO-emission the O_3 -concentration is higher than in the case of lower NO-emission both at daytime and at night. Above 3 km O_3 shows almost no diurnal variation in the remote troposphere as well as in the polluted troposphere. Also in wintertime the diurnal variation of O_3 is less pronounced and the concentration is not affected by increased NO-emission.

The HO_2 -concentration at noon-time shows a maximum in the summer due to the photodissociation of O_3 to $O(^1D)$ which is the source of OH and HO_2 . In the winter the photodissociation of O_3 to $O(^1D)$ is less because of the higher zenith angle of the sun resulting in less UV-light. Therefore the O_3 -concentration is lower in summertime than in winter in the remote troposphere and in the upper levels of the polluted troposphere. The calculated O_3 -concentration shows a maximum in springtime above 3 km in the remote troposphere as well as in the polluted troposphere. Only below 3 km in the model of the polluted troposphere the O_3 -concentration is higher in summertime than in wintertime.

The calculated behaviour of O_3 in the polluted troposphere is compared with measured O_3 -concentrations at Schauinsland and at Hohenpeißenberg. The measured O_3 -concentration also shows a maximum in springtime above 8 km at Hohenpeißenberg. This maximum can be explained by the processes described above. Due to the low HO_2 -concentration in winter the O_3 -concentration is still increasing by the input from the stratosphere. In spring the HO_2 -concentration is high enough to compensate this input. At this time the O_3 -concentration starts to decrease. Below 8 km the O_3 -production due to NO_x and hydrocarbons dominates which leads to the summer-maximum in the O_3 -concentration.

HNO_3 shows diurnal variation with opposite behaviour in summer and winter. In summertime the HNO_3 -concentration is increasing during the day and decreasing at night. In wintertime the HNO_3 -concentration is decreasing during the day and increasing at night. The HNO_3 -balance is controlled by production from N_2O_5 with H_2O at night and from NO_2 with OH during the daytime, and by deposition and rainout. Therefore the HNO_3 -concentration strongly depends on water content and on precipitation in the troposphere.

1.0 EINLEITUNG

In vielen Fällen wird die Chemie der Troposphäre durch die stationären Werte der Konzentrationen nicht richtig beschrieben. Langsam sich einstellende Werte wie O_3 und HNO_3 erreichen während des Wechsels von Tag und Nacht nicht den stationären Zustand. Andere Konzentrationen, die sich schnell einstellen, erscheinen nur tagsüber (OH , O , NO) oder nur nachts (NO_3 , N_2O_5), so daß die Mittelwerte weder die Nachtchemie noch die Tageschemie richtig beschreiben.

In dieser Arbeit wird ein eindimensionales vertikales zeitabhängiges photochemisches Modell der unteren 12 km der Atmosphäre mit Berücksichtigung des vertikalen turbulenten Transportes verwendet, um die Verhältnisse in einem Zustand zu beschreiben, in dem die Anfangswerte nach 24 Stunden sich wieder einstellen, im sogenannten periodisch stationären Zustand. Die Tagesgänge und die Vertikalverteilung der Konzentrationen, und deren Abhängigkeit von den Lichtverhältnissen im Wechsel von Sommer und Winter werden diskutiert. Die errechneten Vertikalverteilungen der Konzentrationen (Profile) werden hinsichtlich ihrer Konsistenz mit der HNO_3 -Bilanz für die ganze Troposphäre, d.h. für die unteren 12 km der Atmosphäre überprüft.

Bei den Berechnungen wird einmal ausgegangen von den Daten nach J.A.Logan (J.A.Logan u.a., 1981) als Beispiel für eine schwach belastete Troposphäre, zum anderen von den Daten nach J.Fishman (J.Fishman, T.A.Carney, 1984) als Beispiel für eine mit NO_x und Kohlenwasserstoffen zusätzlich belastete Troposphäre. Als Beispiel für eine unbelastete Troposphäre wurde von den Daten nach J.Fishman mit dem Grenzfall verschwindenden NO_x -Einflusses ausgegangen.

Ähnliche Modelle sind bereits für andere Zwecke entwickelt worden (Ø.Hov, 1983, J.Fishman, P.J.Crutzen, 1977, J.A.Logan, 1981, J.Fishman,

T.A.Carney, 1984). Von W.L.Chameides u.a. wurde ein eindimensionales photochemisches Modell mit Berücksichtigung des vertikalen Transportes verwendet, um den Einfluß der Photochemie und des Transportes auf das Ozon-Profil zu untersuchen, (W.L.Chameides, D.H.Stedman, 1977). Von L.T.Gidel u.a. wurde auch ein zweidimensionales photochemisches Modell verwendet, um den Einfluß der anthropogenen Chlorkohlenwasserstoffemission auf den Ozonhaushalt der Troposphäre und Stratosphäre zu untersuchen, (L.T.Gidel, P.J.Crutzen, J.Fishman, 1983, P.J.Crutzen, L.T.Gidel, 1983). Das Auswaschen von HNO_3 wurde auch bereits in einem einfachen Boxmodell behandelt, ohne jedoch die Gesamtbilanz in der Troposphäre zu berücksichtigen, (R.W.Stewart, S.Hameed, G.Matloff, 1983).

Danksagung

Von Herrn Grosch (UBA) wurden mir die Ozondaten vom Schauinsland zur Verfügung gestellt. Die aufbereiteten Daten der Ozonmessungen vom Hohenpeißenberg wurden mir von Herrn Röth (Essen) zur Verfügung gestellt. Bei der Programmentwicklung war mir Fr. B.Ertelt eine große Hilfe.

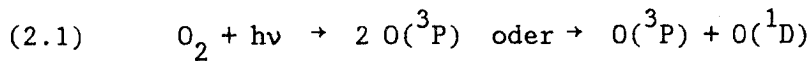
2.0 DIE CHEMIE DER EINZELNEN KOMPONENTEN DER TROPOSPHÄRE

Die Atmosphäre der Erde besteht vor allem aus Stickstoff N_2 und Sauerstoff O_2 . Diese spielen für Druck, Temperatur und Transportvorgänge die wesentliche Rolle. Stickstoff ist als inertes Trägergas anzusehen, während Sauerstoff zwar in einigen Reaktionen auftritt, jedoch wegen der vorhandenen großen Menge sich mengenmäßig auch nicht ändert. Ebenso betrachten wir CO_2 als inertes Spurengas ohne direkte chemische Wechselwirkung mit den weiteren Spurengasen.

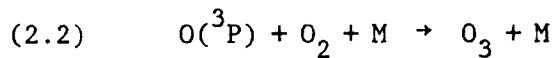
Die treibende Kraft für alle physikalischen und chemischen Prozesse, die in der Atmosphäre ablaufen, ist die Energieeinstrahlung von der Sonne. Die wesentlichen chemischen Prozesse lassen sich durch drei Stoffgruppen charakterisieren, zwischen denen es jedoch starke Interferenzen gibt. Als erste Stoffgruppe haben wir die reaktiven Sauerstoffformen, Ozon O_3 und atomarer Sauerstoff $O(^3P)$ und $O(^1D)$. Die zweite Stoffgruppe umfaßt die Verbindungen des Wasserstoffs und die dritte Stoffgruppe die Verbindungen des Stickstoffs.

Diese bilden gewissermaßen den Rahmen der ungestörten Atmosphäre. In diesem Rahmen spielt sich die Chemie all der Stoffe ab, die auf irgend eine Weise (natürlich oder anthropogen) zusätzlich in die Atmosphäre gelangen, wie SO_2 , NO_x , Kohlenwasserstoffe u.a. (H.Levi, 1972, P.J.Crutzen, 1974, M.J.McEvan u.a., 1975, J.Heicklen, 1976, J.W.Chamberlain, 1978, P.J.Crutzen, 1979, E.Meszaros, 1981, P.Fabian, 1984).

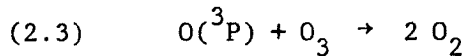
Beginnen wir mit der ersten Stoffgruppe. In der Stratosphäre wird der Ozonhaushalt am einfachsten beschrieben durch den Chapman-Zyklus (S.Chapman, 1930). Aus dem gesamten Sonnenspektrum wird bereits in der Stratosphäre der kurzwellige Anteil ($\lambda < 200$ nm) durch Photolyse von Sauerstoff herausgefiltert,



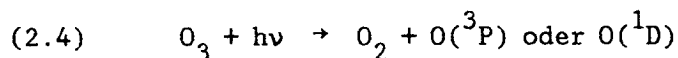
Die dabei entstehenden Sauerstoffatome reagieren mit O_2 -Molekülen und bilden Ozon,



unter Zuhilfenahme eines dritten Stoßpartners, der die überschüssige Energie wegtransportieren muß, damit O_3 nicht sofort wieder zerfällt. Die entstandenen $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome reagieren jedoch auch mit schon vorhandenen Ozonmolekülen unter O_2 -Molekülbildung,



Ozon selbst absorbiert Energie aus dem Sonnenspektrum vor allem unterhalb 300 nm (Hartley-Banden), dissoziiert,



und verhindert damit weitgehend ein Vordringen des Wellenlängenbereiches zwischen 200 nm und 300 nm zur Erdoberfläche. Oberhalb von 300 nm, in den Huggins-Banden bis etwa 350 nm und in den Chappuis-Banden bis etwa 800 nm photolysiert Ozon zwar auch, jedoch ist der Absorptionsquerschnitt hier wesentlich kleiner, so daß das Sonnenlicht bis zur Erdoberfläche vordringen kann.

Durch die O_3 -Bildung und durch den Abtransport der überschüssigen Anregungsenergie durch den dritten Stoßpartner (O_2 - oder N_2 -Moleküle) in Reaktion (2.2) entsteht letztlich Wärme, welche für die Erwärmung der Stratosphäre verantwortlich ist.

Aus der Bilanz zwischen O_3 -Erzeugung, (2.2), und O_3 -Vernichtung, (2.3) und (2.4), läßt sich die O_3 -Konzentration berechnen. Der daraus berechnete O_3 -Gehalt der Stratosphäre liegt jedoch höher als die gemessenen Werte, so

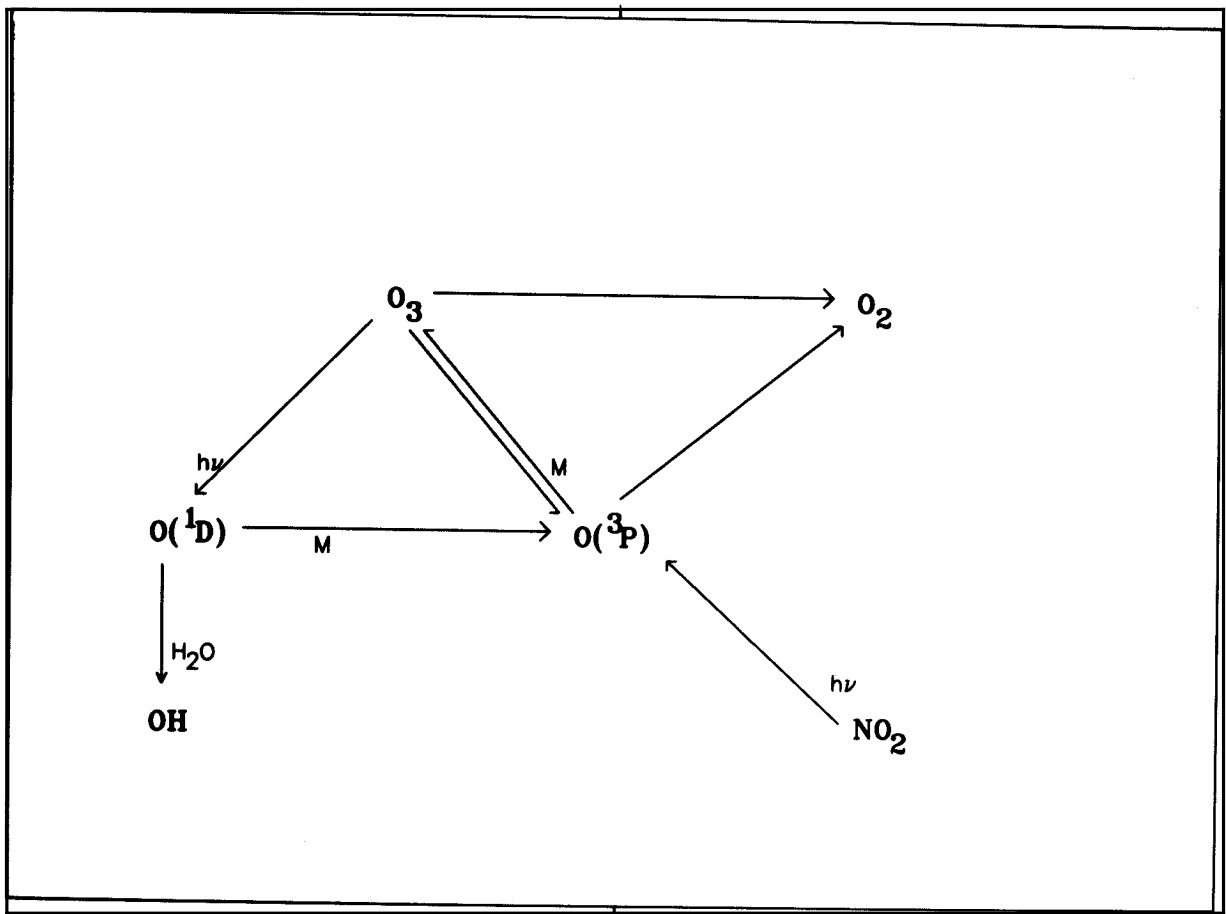
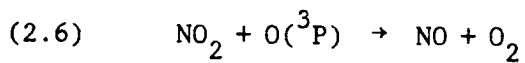
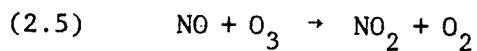
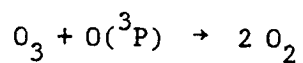


Abb.1. Reaktionsschema der Sauerstoffverbindungen

daß noch zusätzlich O_3 -Senken vorhanden sein müssen. In Frage kommen dafür katalytische Reaktionen mit NO-, OH- und Cl-Radikalen nach dem Muster (J.W.Chamberlain, 1978, Nat.Acad.Sc., 1979),

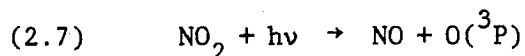


d.h. als Bilanz

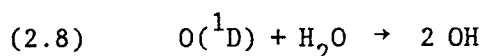


Die katalytischen Reaktionen sind also Parallelreaktionen zur Reaktion (2.3) und erhöhen somit die Effektivität des O_3 -Abbaus.

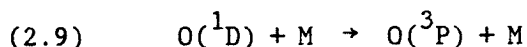
In der Troposphäre spielt die Photolyse von O_2 nur eine untergeordnete Rolle; dafür entsteht atomarer Sauerstoff aus der Photolyse von NO_2 ,



Die wesentliche Senke für O_3 in der Troposphäre ist durch die Photolyse (2.4) zu $O(^1D)$ und anschließende Reaktion von $O(^1D)$ mit Wasser gegeben,

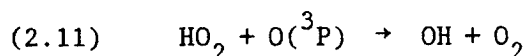
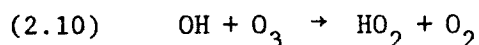


Neben der Bildung von OH-Radikalen geht der angeregte Sauerstoff $O(^1D)$ hauptsächlich über in den Grundzustand $O(^3P)$ mit Hilfe eines dritten Stoßpartners, der die überschüssige Energie aus der Energiedifferenz zwischen dem 1D -Niveau und dem 3P -Niveau des Sauerstoffatoms wegtransportiert,

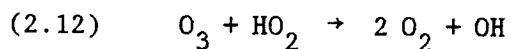


Damit haben wir das in Abb.1 dargestellte Reaktionsschema der ersten Stoffgruppe beschrieben.

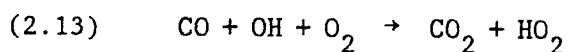
Wenden wir uns nun der zweiten Stoffgruppe zu, den Verbindungen mit Wasserstoff, (J.Heicklen, 1976, P.Warnecke, 1974). Die bereits erwähnte katalytische Reaktion mit OH, die eine zusätzliche Senke für O_3 in der Stratosphäre und zum Teil auch in der Troposphäre bedeutet, sowie die Bildung von OH nach Reaktion (2.8) stellen die Verbindung zur zweiten Stoffgruppe dar,



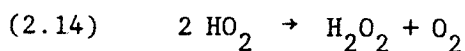
deren Bilanz $O_3 + O(^3P) \rightarrow 2 O_2$ wieder die Effektivität des O_3 -Abbaus erhöht. Dabei ist die Reaktion (2.8) auch die wesentliche Quelle der OH-Radikale in der Troposphäre zusammen mit der Reaktion



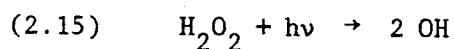
HO_2 wird aus OH und CO, welches aus natürlichen und anthropogenen Quellen stammt, gebildet,



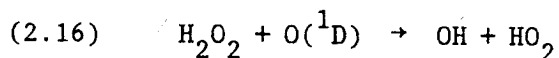
und bildet anschließend H_2O_2



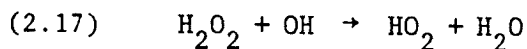
welches aus der Atmosphäre ausgewaschen wird, oder photolysiert,



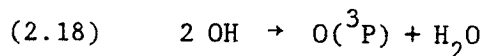
oder mit $O(^1D)$ reagiert,



oder mit OH reagiert,

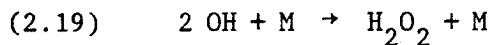


Zusammen mit Reaktion (2.8) stellt die weitere OH-Senke



ebenfalls eine Umwandlung von $O(^1D)$ zu $O(^3P)$ wie (2.9) dar.

Parallel dazu kann aus OH wieder H_2O_2 gebildet werden,



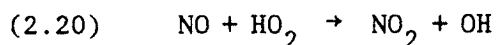
Damit haben wir das in Abb.2 dargestellte Reaktionsschema für die zweite Stoffgruppe beschrieben.

Damit haben wir bereits die beiden Stoffgruppen, die reaktiven Sauerstoffformen, die durch den Chapman-Zyklus beschrieben werden, und die Verbindungen mit Wasserstoff beschrieben, sowie einen Teil der dritten Stoffgruppe, die Stickstoffverbindungen, der in der Troposphäre durch Reaktion (2.7) die fehlende photolytische Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ ersetzt. Die beiden Reaktionen (2.2) und (2.4) erweisen sich als jene Reaktionen mit dem weitaus größten Umsatz.

Die dritte Stoffgruppe ist vor allem bestimmt durch die Quellen von NO, sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs, woraus durch Oxidation mit Ozon die verschiedenen Stickoxide entstehen und schließlich auch durch OH-Radikale HNO_3 entsteht, welches wieder aus der Atmosphäre ausgewaschen wird.

Diesen Stickstoffkreislauf wollen wir uns nun näher anschauen (D.H.Ehhalt, J.W.Drummond, 1981 und W.L.Chameides, D.D.Davis, 1982). Die Emission von NO erfolgt vor allem aus dem Erdboden aus natürlichen Quellen oder in den untersten Schichten der Troposphäre durch die Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff bei den hohen Temperaturen in Verbrennungsmaschinen, sowie in den mittleren Schichten der Troposphäre durch Gewitterentladungen (J.A.Logan, 1983, A.Böttger u.a., 1980).

NO wird zu NO_2 oxidiert durch die Reaktionen (2.5) und



Durch diese beiden Prozesse und durch die Bildung von NO nach Reaktion (2.6) sowie durch die Photolyse von NO_2 nach Reaktion (2.7) wird zwischen diesen beiden Stoffen, NO und NO_2 schnell ein Gleichgewicht hergestellt,

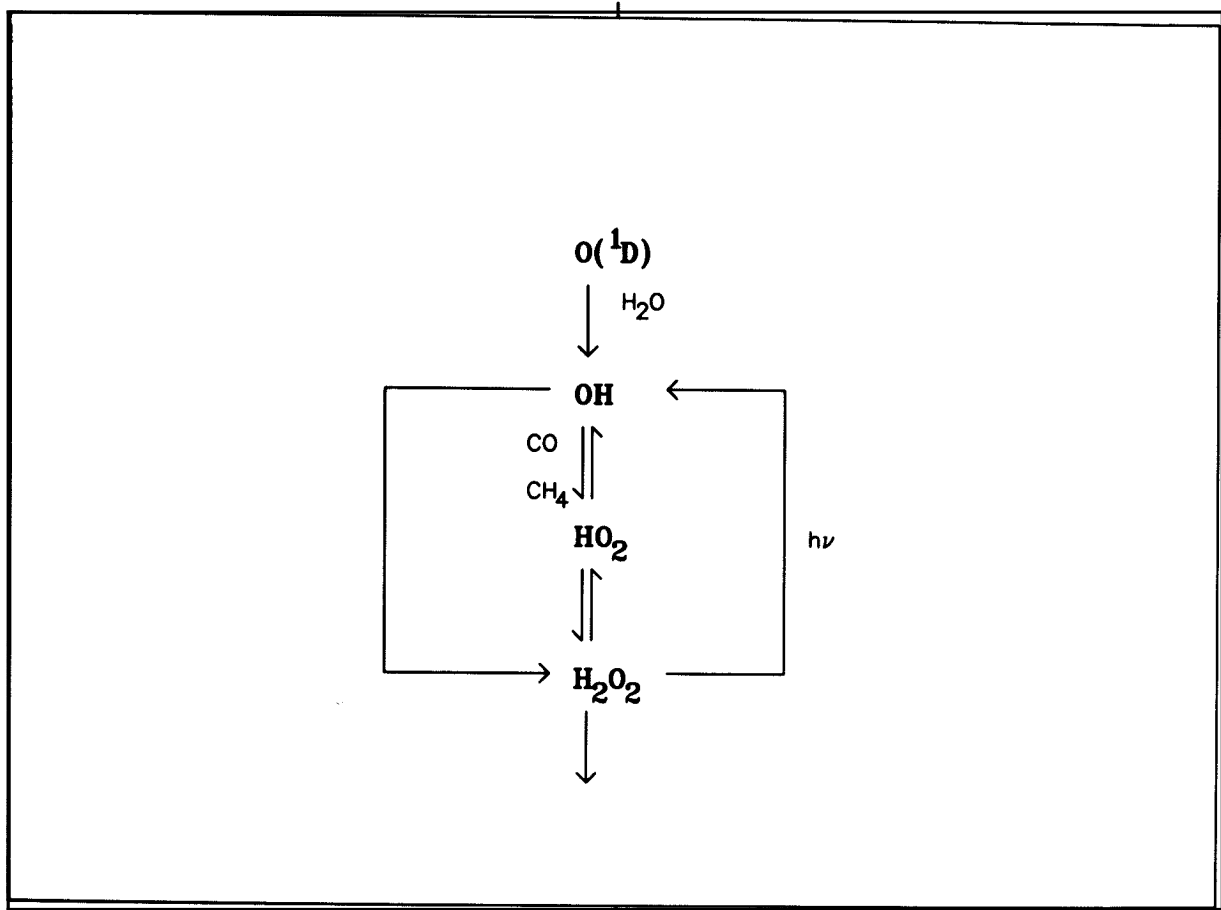
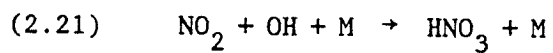


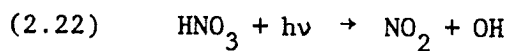
Abb.2. Reaktionsschema der Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen

so daß man die beiden üblicherweise zusammenfaßt und die Summe mit NO_x bezeichnet, $[NO_x] = [NO] + [NO_2]$.

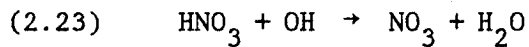
Durch OH-Radikale entsteht aus NO_2 schließlich HNO_3



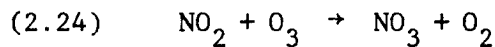
HNO_3 wird sowohl wieder photolysiert zu NO_2 und OH



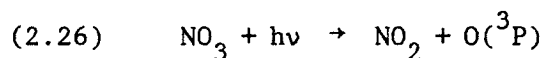
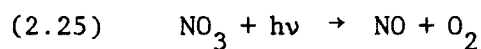
als auch mit OH wieder zersetzt zu NO_3 und Wasser,



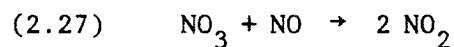
NO_3 entsteht vor allem durch weitere Oxidation von NO_2 mit Ozon,



Durch Photolyse von NO_3 entsteht sowohl NO als auch NO_2 und atomarer Sauerstoff $\text{O}(^3\text{P})$,

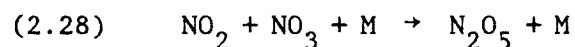


NO_3 reagiert ferner mit NO unter Bildung von NO_2 ,

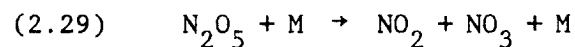


wobei diese Reaktion gegenüber den beiden anderen Oxidationsprozessen von NO , Reaktion (2.5) und (2.20) nur eine untergeordnete Rolle spielt.

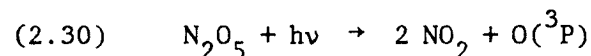
NO_2 und NO_3 reagieren auch miteinander,



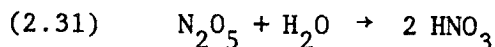
und bilden N_2O_5 , welches wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt, sowohl im Dunklen,



als auch teilweise durch Photolyse,



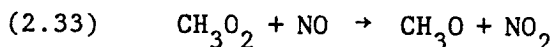
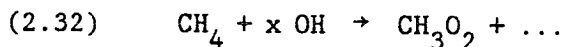
N_2O_5 ist das Anhydrid der Salpetersäure, so daß es mit Wasser reagiert,



Sowohl mit Wasserdampf als auch mit kondensiertem Wasser (Nebeltröpfchen u.a.) reagiert das Anhydrid. Dabei scheint die Reaktion mit flüssigem Wasser viel schneller zu sein als mit Wasserdampf (U.Platt u.a., 1981). HNO_3 schließlich wird entweder aus der Atmosphäre mit den Niederschlägen als Salpetersäure ausgewaschen oder trockendeponiert oder wieder photolysiert, (2.22), (B.G.Heikes u.a., 1983).

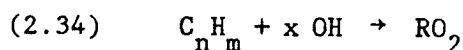
Damit haben wir die dritte Stoffgruppe wie in Abb.3 dargestellt beschrieben.

Eine weitere OH-Senke stellt die Reaktion von OH mit Methan dar, (J.A.Logan u.a., 1981). CH_4 ist ein natürliches Zerfallsprodukt, das im Boden entsteht und von dort an die Atmosphäre abgegeben wird. Es wird schrittweise abgebaut und letzten Endes über CH_3 , CH_3O_2 , CO u.a. zu CO_2 oxidiert. Dabei reagieren die Zwischenprodukte auch mit OH und NO. Die ganze Prozeßkette läßt sich vereinfacht zu zwei Reaktionen zusammenfassen,



Der Wert für x ist von der Annahme über den Abbau von CH_4 abhängig. (s. Kap.8).

Ähnliche Reaktionen laufen ab mit weiteren Kohlenwasserstoffen wie C_2H_6 (Äthan), C_4H_{10} (n-Butan), C_6H_{14} (Hexan), C_2H_4 (Äthylen) und C_3H_6 (Propylen). Gemeinsam für alle Reaktionen sind die zu (2.32) und (2.33) analogen Reaktionen,



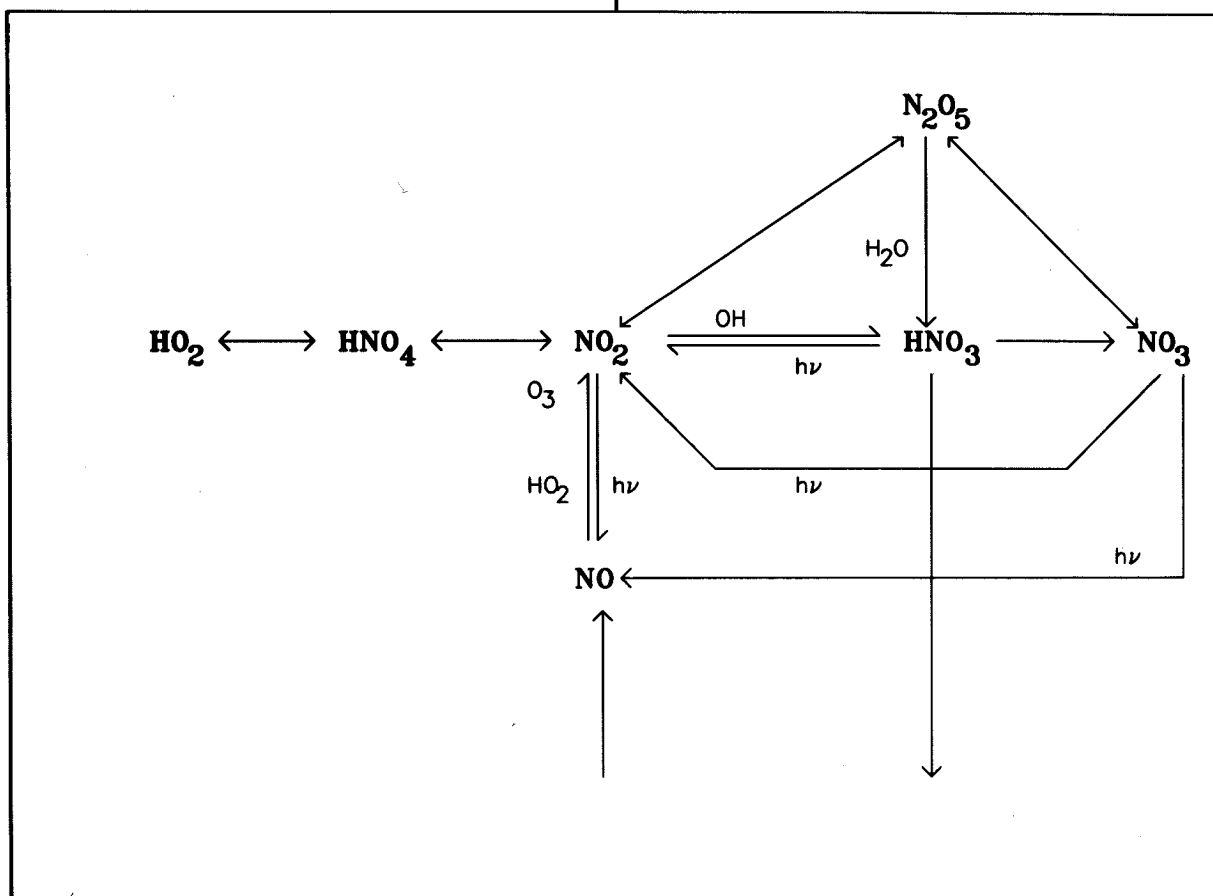
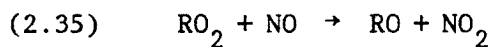
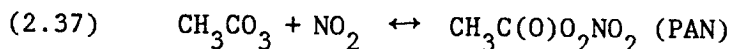
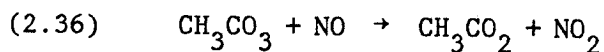


Abb.3. Reaktionsschema der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

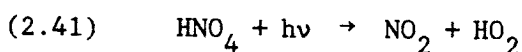
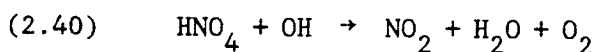
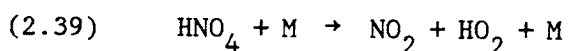
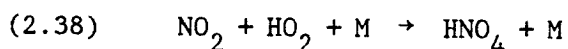


mit R als Kohlenwasserstoffrest, C_nH_{m-1} für die Alkane und $\text{C}_n\text{H}_m\text{OH}$ für die Olefine. RO reagiert weiter mit Sauerstoff und bildet ein Aldehyd, CH_2O (Formaldehyd) oder CH_3CHO (Methylaldehyd). Formaldehyd wird weiter abgebaut über Reaktionen mit OH und durch Photolyse zu CO und CO_2 . Die Olefine (Äthylen und Propylen) reagieren noch mit Ozon und bilden auf diesem Weg auch CH_2O oder CH_3CHO . Methylaldehyd reagiert weiter mit OH und Sauerstoff und bildet das Peroxy-Azetyl-Radikal CH_3CO_3 , welches sowohl mit NO unter NO_2 -Bildung als auch mit NO_2 unter Bildung von Peroxy-Azetyl-Nitrat (PAN) reagiert (M.J.McEvan u.a., 1975, P.J.Crutzen, 1979, J.S.Lewis, 1970, K.A.Brice u.a., 1984),



Damit haben wir die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe wie in Abb.4 dargestellt in vereinfachter Form beschrieben.

Außer der Reaktion zwischen NO_2 und OH zu HNO_3 , Reaktion (2.21), besteht noch eine starke Wechselwirkung zwischen dieser Stoffgruppe und der Stoffgruppe der H-Verbindungen durch die Bildung und den Zerfall von HNO_4



Insgesamt werden also in das System vom Boden her eingeführt NO , CO und CH_4 , die zu HNO_3 und CO_2 oxidiert werden. HNO_3 wird aus der Atmosphäre ausgewaschen und CO_2 geht in den Kohlenstoffkreislauf der Biosphäre ein, Photosynthese, Atmung und Zersetzung, aus der wieder CO in die Atmosphäre gelangt, (E.Rabinowitch, Govindjee, 1969). Zur Oxidation wird vor allem O_3 verbraucht, welches aus der Stratosphäre, wo es über den Chapman-Zyklus gebildet wird, in die Troposphäre gelangt. In diesem Zusammenhang taucht auch die Frage auf, inwieweit in der Troposphäre eine Nettoproduktion von Ozon auftritt. Laufende Ozonmessungen der letzten Jahre scheinen einen kontinuierlichen Anstieg der Ozon-Konzentration der Troposphäre zu zeigen, (U.Feister, W.Warmbt, 1984, J.A.Logan, 1985, W.Warmbt, 1979, W.Attmannspacher u.a., 1984, S.A.Penkett, 1984 und H.U.Dütsch, 1983). Wegen der toxischen Eigenschaften des Ozons sowie wegen seines 'Treibhauseffektes' (J.Fishman u.a., 1979) gewinnt die Frage nach der Ursache dieses Ozonanstiegs zunehmend an Bedeutung. Als Kandidaten dafür werden die

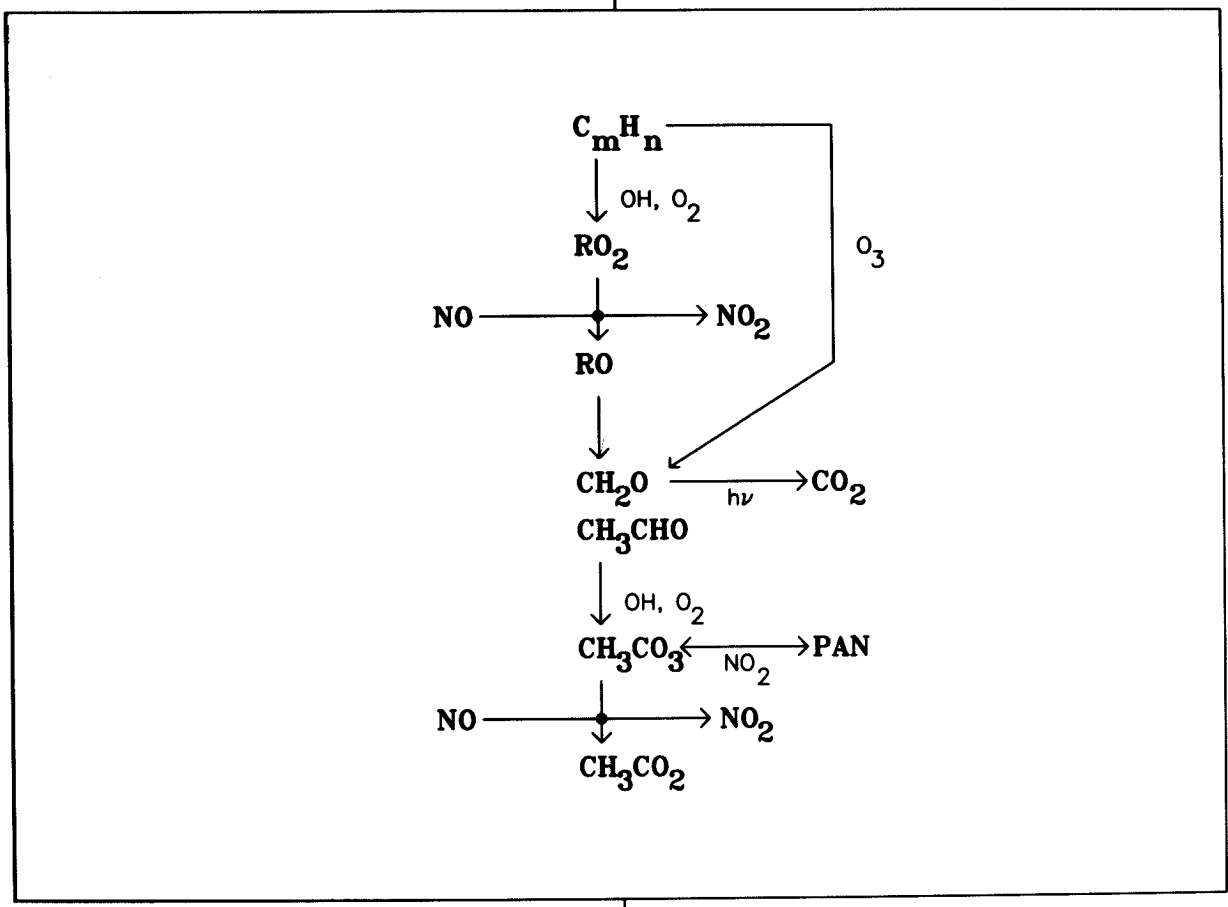


Abb.4. Reaktionsschema der Kohlenwasserstoffe

anthropogen bedingten erhöhten Emissionsraten von NO_x und Kohlenwasserstoffen angesehen (J.A.Logan, 1985, W.Warmbt, 1979, J.Fishman, P.J.Crutzen, 1978).

Der überwiegende Teil der Stickoxide, die aus dem Boden in die Atmosphäre freigesetzt werden und die aus der biologischen Fixierung des Stickstoffes der Atmosphäre stammen, wird als N_2O freigesetzt. N_2O ist nahezu inert in der Troposphäre, gelangt jedoch durch turbulente Austauschprozesse in die Stratosphäre, wo es durch Photolyse und Reaktion mit atomarem Sauerstoff zu NO , NO_2 und zu HNO_3 umgesetzt wird. In dieser Form gelangt der Stickstoff wieder durch die Tropopause zurück in die Troposphäre und

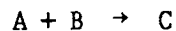
stellt so eine zusätzliche HNO_3 -Quelle für die Troposphäre dar (A.Böttger u.a., 1980).

3.0 KINETIK DER PROZESSE

Um nun die Relevanz der einzelnen Prozesse, die in der Atmosphäre ablaufen, beurteilen zu können, müssen wir die Konzentration der einzelnen Stoffe und die Umsätze der beteiligten Prozesse kennen. Dazu wollen wir uns allgemein die Kinetik der verschiedenen Prozesse, die in der Atmosphäre ablaufen, ansehen.

Außer Influx und Efflux, d.h. den Flüssen der in das System eingeführten Stoffe und der dem System entzogenen Stoffe, treten bimolekulare Reaktionen, Dreierstoßreaktionen, thermischer Zerfall und während des Tages Photolysereaktionen auf.

a. Für einen bimolekularen Prozess,



wird die Produktion des Stoffes C beschrieben durch die zeitliche Veränderung der Konzentration [C] des Stoffes,

$$(3.1) \quad P = d[C]/dt = k \cdot [A] \cdot [B]$$

mit dem Reaktionskoeffizienten k. Zweckmäßigerweise betrachtet man [C] als die Anzahl der Moleküle des Stoffes C pro Volumeneinheit.

Die Destruktion des Stoffes A oder B wird beschrieben durch die zeitliche Abnahme der Konzentration,

$$(3.2) \quad d[A]/dt = -k \cdot [A] \cdot [B] = -D \cdot [A]$$

wobei $k \cdot [B] = D$ als Destruktionskoeffizient zusammengefaßt wird.

Der Reaktionskoeffizient k ist bei bimolekularen Prozessen gegeben durch

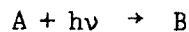
$$(3.3) \quad k = k_0 \cdot \exp\{-E/(RT)\}$$

mit dem Frequenzfaktor k_0 und der Aktivierungsenergie E . R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die charakteristische Lebensdauer τ des Stoffes A ist durch den Destruktionskoeffizienten D bestimmt. Für eine Reaktion 1. Ordnung ist

$$(3.4) \quad \tau = 1/D$$

b. Bei der Photolyse,



wird die Destruktion ebenso beschrieben durch die Destruktionsrate

$$(3.5) \quad d[A]/dt = - D_{ph} \cdot [A]$$

mit dem Photolysekoeffizienten D_{ph} .

Mit dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Intensität $I(\lambda)$ des Sonnenlichtes bei der Wellenlänge λ ist

$$(3.6) \quad D_{ph} = \int \alpha(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \beta \, d\lambda$$

β ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein angeregtes Molekül auch zerfällt und nicht seine Anregungsenergie wieder über andere Prozesse abgibt (Stöße zweiter Art oder Fluoreszenz).

Da die spektrale Zusammensetzung des Sonnenlichtes wegen der unterschiedlichen Atmosphärenschichten, die es durchdringen muß, von der Sonnenhöhe abhängt, ist auch D_{ph} von der Sonnenhöhe abhängig. Als gute Näherung gilt

$$(3.7) \quad D_{ph} = D_{ph0} \exp\{-\zeta \cdot (\sec \chi - 1)\}$$

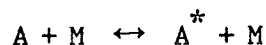
mit dem Zenitwinkel χ der Sonne, (J.Heicklen, 1976). Ohne Absorption würde bei Sonnenaufgang sofort die volle Photolyserate mit D_{ph0} einsetzen, denn für ein Volumenelement in der Atmosphäre ist es einerlei, aus welcher Richtung das Licht kommt. Wegen der Wellenlängenabhängigkeit setzt jedoch die Photolyse ab Sonnenaufgang für die verschiedenen Stoffe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ein, die mit steigender Sonnenhöhe auch unterschiedlich zunehmen. Um diesen Effekt zu beschreiben wird der Parameter ζ eingeführt. Je kleiner ζ ist, desto eher erreicht die Photolyserate D_{ph} ihr Maximum. Für $\zeta = 0.1$ ist $D_{ph} = 0.9 \cdot D_{ph0}$ bereits bei einer Sonnenhöhe von 30° (d.h. $\chi = 60^\circ$). Für $\zeta = 1.0$ ist dies der Fall erst bei einer Sonnenhöhe von 65° (d.h. $\chi = 25^\circ$), und für $\zeta = 10$ erst bei einer Sonnenhöhe von 82° (d.h. $\chi = 8^\circ$).

Die charakteristische Lebensdauer eines Stoffes, der im Licht photolysiert wird, ist wieder durch (3.5) gegeben mit D_{ph} .

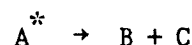
c. Bei dem thermischen Zerfall, oder der monomolekularen Reaktion,



erfolgt zunächst die Anregung des Stoffes A durch Stöße mit einem dritten Partner (oder mit einem Molekül des selben Stoffes A),



und anschließend der spontane Zerfall,



Ist der dritte Partner M ein beliebiges Molekül, d.h. vor allem N_2 oder O_2 , dann ist der Druck unter troposphärischen Bedingungen so hoch, daß der

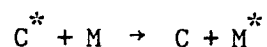
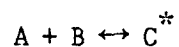
spontane Zerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, und wir erhalten für die Kinetik

$$(3.8) \quad d[B]/dt = k \cdot [A]$$

wobei k die Reaktionskoeffizienten aller drei Reaktionen enthält, d.h. wir haben auch hier eine Reaktion 1.Ordnung vorliegen (A.A.Frost u. R.G.Pearson, 1964).

d. Bei der Dreierstoßreaktion

ist ein dritter Stoßpartner M notwendig, um die Energie des Zwischenproduktes aufzunehmen,



Dabei ist M i.a. ein beliebiges Molekül, also in der Atmosphäre vor allem N_2 und O_2

Die Produktion wird beschrieben durch

$$(3.9) \quad P = d[C]/dt = S \cdot [A] \cdot [B]$$

mit dem Reaktionskoeffizienten (NASA, 1982)

$$(3.10) \quad S = 0.6^W \cdot u / (1 + v)$$

mit

$$u = k_1 \cdot (300/T)^n \cdot [M]$$

$$v = u/k_2 \cdot (300/T)^{-m}$$

$$w = [1 + (10 \log(v))^2]^{-1}$$

Für große Dichten, d.h. für großes $[M]$, geht $1/v$ gegen Null und

$$(3.11) \quad S \rightarrow k_2 \cdot (300/T)^m$$

Dieser Term beschreibt also die Reaktionsrate bei hohen Dichten, sie ist dann nur von der Temperatur abhängig.

Für kleine Dichten, d.h. wenn $[M]$ gegen Null geht, geht auch v gegen Null, und

$$(3.12) \quad S \rightarrow k_1 \cdot (300/T)^n \cdot [M]$$

d.h. dieser Term beschreibt die Reaktionsrate bei kleinen Dichten, sie ist von der Temperatur T abhängig und direkt proportional zur Gesamtdichte $[M]$.

Die Destruktionsrate z.B. des Stoffes A in der Dreierstoßreaktion ist analog zu den bimolekularen Reaktionen beschrieben durch

$$(3.13) \quad d[A]/dt = - S \cdot [A] \cdot [B] = - D \cdot [A]$$

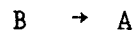
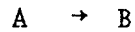
mit dem Destruktionskoeffizienten

$$(3.14) \quad D = S \cdot [B]$$

d. Gekoppelte Prozesse.

In den bisher betrachteten Prozessen haben wir nur einen variablen Stoff betrachtet. Bei der Berechnung der charakteristischen Lebensdauer nach (3.4) ist die Konzentration des zweiten Partners B im

Destruktionskoeffizienten (3.2) bzw. (3.14) konstant. Für ein System mit zwei gekoppelten Prozessen



mit den Reaktionskoeffizienten k_1 und k_2 lautet das zugehörige Differentialgleichungssystem

$$(3.15) \quad d[A]/dt = -k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot [B]$$

$$d[B]/dt = +k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

Im stationären Zustand stellt sich das Verhältnis der Konzentrationen der beiden beteiligten Stoffe A und B ein gemäß

$$(3.16) \quad [A]/[B] = k_2/k_1$$

Die charakteristische Einstellzeit ist gegeben durch

$$(3.17) \quad \tau = -1/\sigma$$

wobei σ die Lösung der charakteristischen Gleichung ist,

$$(3.18) \quad \text{Det}(a_{ij} - \delta_{ij} \sigma) = 0$$

mit der Matrix (a_{ij}) der Reaktionskoeffizienten, d.h. hier

$$a_{11} = -k_1$$

$$a_{12} = +k_2$$

$$a_{21} = +k_1$$

$$a_{22} = -k_2$$

und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und 0 sonst

In diesem einfachen Fall ist $\sigma = -(k_1 + k_2)$ und

$$(3.19) \quad \tau = 1/(k_1 + k_2)$$

Analog erhält man allgemein für ein System von n gekoppelten linearen Differentialgleichungen die charakteristischen Einstellzeiten aus der Lösung der charakteristischen Gleichung (3.18).

e. Berechnung der Sonnenhöhe.

Der Zenitwinkel χ , der in (3.7) verwendet wird, ergibt sich aus der Länge λ und Breite ϕ des Ortes, sowie aus dem Stundenwinkel t und der Deklination δ der Sonne aus dem sphärischen Dreieck zwischen Pol N, Ort P und Bildpunkt BP der Sonne (i.e. der Punkt auf der Erdoberfläche, wo die Sonne im Zenit steht, Abb.5),

$$(3.20) \quad \cos \chi = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cos(t)$$

Die Deklination δ der Sonne wird mit einer Näherungsformel berechnet. Die Sonne wandert auf der Ekliptik im Vierteljahr vom 21. Dezember bis zum 21. März vom Punkt S_0 bis zum Frühlingspunkt γ , i.e. der Schnittpunkt der Ekliptik mit dem Himmelsäquator (Abb.6). Die Ekliptik ist um den Winkel -23.44° gegenüber dem Äquator geneigt. An einem Tag mit dem Datum d , gerechnet vom 21. Dezember an, steht die Sonne im Punkt S mit der Deklination δ . Aus Abb.6 liest man dann die Beziehung ab

$$(3.21) \quad \operatorname{tg} \delta = \sin(\pi/2 - d) \cdot \operatorname{tg}(\delta_0) = \cos(d) \cdot \operatorname{tg}(\delta_0)$$

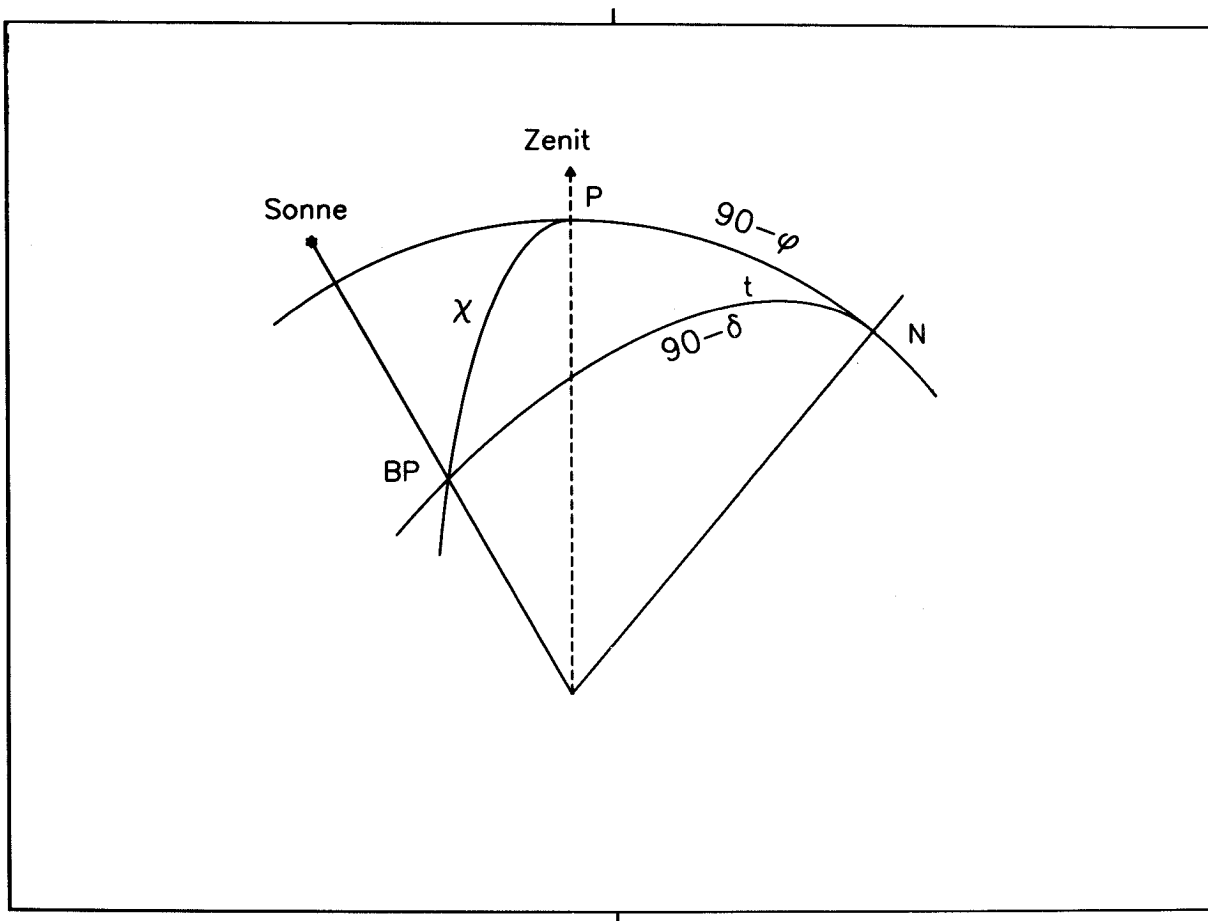


Abb.5. Sphärisches Dreieck auf der Erdoberfläche zur Berechnung des Zenitwinkels der Sonne.

Damit hat man eine mittlere Sonnenhöhe ohne die feineren Korrekturen, die in der Navigation verwendet werden, die jedoch für unsere Zwecke ausreichend genau ist. Der Winkel d ist dabei in Bogenmaß

$$d = 2\pi \cdot (\text{Tage vom 21. Dez.}) / 365.25$$

Diese Überlegungen beziehen sich auf die Verhältnisse auf der Erdoberfläche, wo bei Sonnenaufgang und Sonnenuntergang der Zenitwinkel $\chi = \pi/2$ ist. Befindet man sich jedoch in einer bestimmten Höhe oberhalb der Erdoberfläche (Normalnull), dann geht die Sonne früher auf und später unter. Es ist dann der Zenitwinkel in (3.7) zu ergänzen durch die

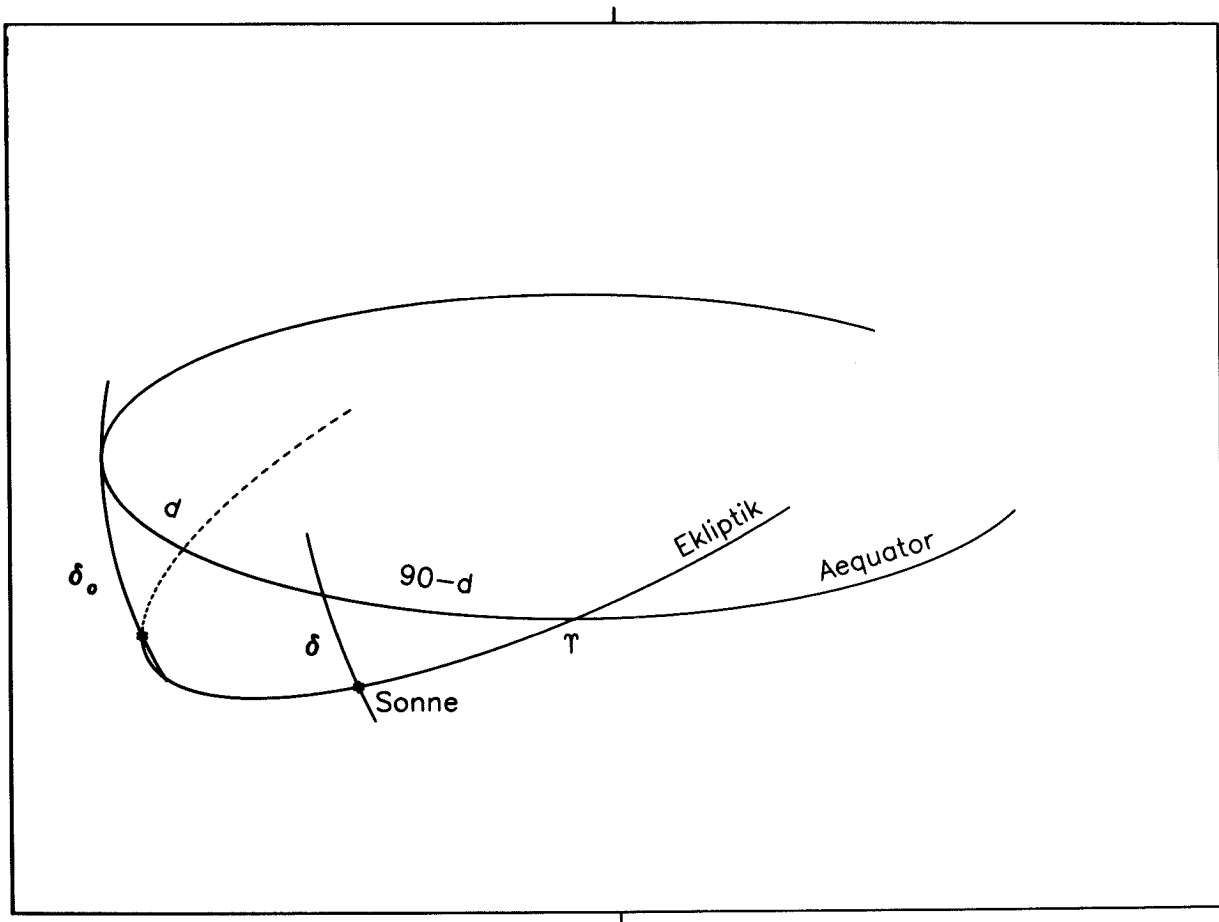


Abb.6. Darstellung der Sonnenbahn (Ekliptik) und des Himmelsäquators.

Kimmtiefe. Bei Sonnenaufgang in der Höhe H steht die Sonne unter dem Horizont um den Winkel α (Kimmtiefe, Abb.7), mit

$$(3.22) \quad \cos \alpha = R / (R + H)$$

mit dem Erdradius R .

Statt (3.7) lautet dann die höhenabhängige Photolyserate

$$(3.23) \quad D_{ph} = D_{ph0} \cdot \exp\{-\zeta \cdot (\sec(\chi - \alpha') - 1)\}$$

wobei α' so gewählt werden muß, daß $\alpha' = 0$ für $\chi = 0$ und $\alpha' = \alpha$ für $\chi = \pi/2 + \alpha$ damit $D_{ph}(\chi=0) = D_{ph0}$ und $D_{ph}(\chi=\pi/2+\alpha) = 0$ wird, z.B. durch die lineare Beziehung $\alpha' = \chi \cdot \alpha / (\pi/2 + \alpha)$

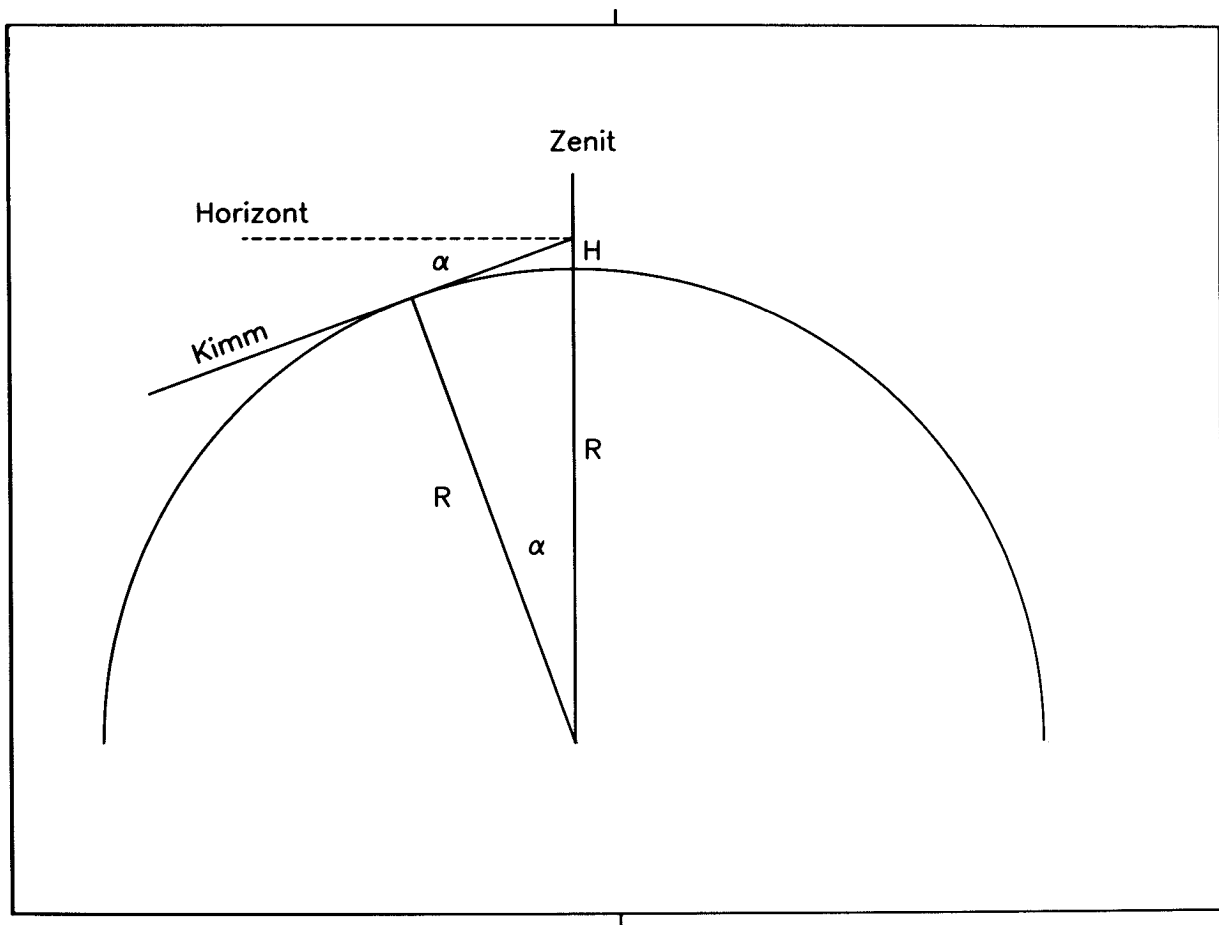


Abb.7. Darstellung der Kimmtiefe

4.0 DIE BILANZGLEICHUNG UND DEREN DISKRETISIERUNG

Wenn wir mehrere Stoffe haben, deren Konzentrationsänderungen durch Produktion und Destruktion beschrieben sind (Kap.3), so erhalten wir für die Konzentration der einzelnen Stoffe ein System von gekoppelten Differentialgleichungen 1.Ordnung der Form

$$(4.1) \quad d[X_i]/dt = \sum P_{jk} \cdot [X_j] \cdot [X_k] - \sum D_j \cdot [X_i]$$

Z.B. haben wir, wenn wir nur den einfachen Chapman-Zyklus betrachten

$$(4.2) \quad d[O_3]/dt = S_2 \cdot [O(^3P)] \cdot [O_2] - (k_3 \cdot [O(^3P)] + D_4) \cdot [O_3]$$

$$(4.3) \quad d[O(^3P)]/dt = 2 D_1 \cdot [O_2] + D_4 \cdot [O_3] - (S_2 \cdot [O_2] - k_3) \cdot [O(^3P)]$$

Die Indizes beziehen sich auf die Nummerierung der Reaktionen in Kap.2.

Da ein solches System nicht linear ist, besteht allgemein für mehrere Stoffe keine Hoffnung, dieses System analytisch lösen zu können. Man ist deshalb auf die numerische Lösung angewiesen, die sich mit dem Digitalcomputer nur nach einer Diskretisierung der Gleichungen erreichen läßt, d.h. nach dem Übergang von den Differentialgleichungen zu einem System von Differenzengleichungen, welches entsteht, wenn der differentielle Zeitschritt dt durch einen endlichen Zeitschritt Δt ersetzt wird.

Wir setzen dabei voraus, daß die Größen, die auf der rechten Seite der Differentialgleichungen vorkommen, während der Zeit Δt als konstant behandelt werden können, d.h. Δt muß entsprechend klein gewählt werden.

Allgemein läßt sich die chemische Bilanz darstellen in der Form

$$(4.4) \quad dC/dt = P - D \cdot C$$

als Bilanzgleichung zwischen Produktion und Destruktion. Diskretisierung dieser Differentialgleichung ergibt

$$(4.5) \quad \Delta C = (P - D \cdot C) \cdot \Delta t$$

mit $\Delta C = C(t+\Delta t) - C(t)$

Je nachdem, ob auf der rechten Seite in (4.5) für die Konzentration C die Größe $C(t)$ oder $C(t+\Delta t)$ gesetzt wird, unterscheiden wir die explizite Methode und die implizite Methode. Für die explizite Methode erhalten wir damit für die Konzentration $C(t+\Delta t)$ nach dem Zeitinkrement Δt

$$(4.6) \quad C(t+\Delta t) = P \cdot \Delta t + C(t) \cdot (1 - D \cdot \Delta t)$$

und für die implizite Methode

$$(4.7) \quad C(t+\Delta t) = (P \cdot \Delta t + C(t)) / (1 + D \cdot \Delta t)$$

Wenn die Konzentration während der Zeit Δt ansteigt, d.h. $P > D \cdot C$, dann liefert der explizite Ausdruck einen Wert für $C(t+\Delta t)$, der etwas zu groß ist, während der implizite Ausdruck (4.7) einen etwas zu kleinen Wert liefert, da ja C in (4.5) zu klein ist im ersten Fall und zu groß im zweiten Fall.

Umgekehrt liefert aus dem selben Grund für den Fall, daß die Konzentration während der Zeit Δt abnimmt, der explizite Ausdruck (4.6) einen zu kleinen Wert und der implizite Ausdruck (4.7) einen zu großen Wert. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß bei zu groß gewähltem Zeitinkrement Δt die Konzentration $C(t+\Delta t)$ bei der expliziten Methode (4.6) negativ werden kann, wenn der Destruktionsterm $D \cdot C$ größer ist als die Produktion P . Um diese Schwierigkeit zu umgehen, betrachten wir die Lösung der Differentialgleichung (4.4) mit konstant angenommenen Koeffizienten P und

D, (wie es auch für die beiden besprochenen Methoden angenommen worden ist)

$$(4.8) \quad C(t) = P/D + \text{const} \cdot \exp\{-D \cdot t\}$$

mit $\text{const} = C(0) - P/D$

d.h. $C(t) = P/D + [C(0) - P/D] \cdot \exp\{-D \cdot t\}$

Legt man nun den Nullpunkt bei t und den nächsten Punkt bei $t+\Delta t$, so erhält man die Konzentration nach dem Zeitinkrement Δt nach der sogenannten exponentiellen Methode,

$$(4.9) \quad C(t+\Delta t) = P/D + [C(t) - P/D] \cdot \exp\{-D \cdot \Delta t\}$$

Der Vergleich zwischen den drei Methoden zeigt, daß für

$$P > D \cdot C \quad \text{gilt} \quad \text{Explizit} > \text{Exponentiell} > \text{Implizit}$$

und für

$$P < D \cdot C \quad \text{gilt} \quad \text{Explizit} < \text{Exponentiell} < \text{Implizit},$$

d.h. die exponentielle Lösung liegt zwischen den beiden anderen Lösungen und dürfte somit auch der exakten Lösung näher kommen.

Bei der exponentiellen Methode tritt allerdings die Schwierigkeit auf, daß der Ausdruck für $D = 0$ nicht verwendbar ist. Hier müssen wir den Grenzübergang in der Weise vollziehen, daß wir erst die Exponentialfunktion durch die ersten Glieder der Reihenentwicklung ersetzen.

Wenn wir setzen

$$\exp\{-D \cdot \Delta t\} \approx 1 - D \cdot \Delta t$$

wird $C(t+\Delta t) = P/D + (C(t) - P/D) \cdot (1 - D \cdot \Delta t)$

$$= P \cdot \Delta t + C(t) \cdot (1 - D \cdot \Delta t)$$

d.h. die exponentielle Methode geht über in die explizite Methode.

Setzen wir jedoch

$$\exp\{-D \cdot \Delta t\} = 1/\exp\{D \cdot \Delta t\} \approx 1/(1 + D \cdot \Delta t)$$

dann wird

$$C(t+\Delta t) = P/D + (C(t) - P/D)/(1 + D \cdot \Delta t)$$

$$= (P \cdot \Delta t + C(t))/(1 + D \cdot \Delta t)$$

d.h. die exponentielle Methode geht über in die implizite Methode.

Für $D \rightarrow 0$ ist in beiden Fällen

$$(4.10) \quad C(t+\Delta t) = C(t) + P \cdot \Delta t$$

Bei schnellen Prozessen, d.h. Prozessen, bei denen sich der stationäre Zustand,

$$(4.11) \quad dC/dt = P - D \cdot C = 0$$

der beteiligten Stoffe innerhalb des Zeitinkrementes Δt einstellt, ist die charakteristische Zeit der Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt durch die Destruktion, (3.5) mit $D \gg 1 \text{ sek}^{-1}$ und somit auch $P \gg 1 \text{ sek}^{-1}$. Bei der Lösung der Differentialgleichung (4.5) werden daher bei den schnellen Prozessen zwei sehr große jedoch fast gleiche Terme verglichen, deren Differenz also klein dagegen ist. Dies führt bekanntlich zu numerischen Ungenauigkeiten. Um dies zu vermeiden, werden die Konzentrationen der

Stoffe, deren Gleichgewichtszustand innerhalb des Zeitschrittes Δt erreicht wird, direkt berechnet aus

$$(4.12) \quad C = P/D$$

Auf diese Weise werden die Konzentrationen der beiden Formen des atomaren Sauerstoffs $O(^3P)$ und $O(^1D)$ sowie die Konzentration des OH-Radikals berechnet mit

$$\tau \approx 10^{-9} \text{ sek für } O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$$

$$\tau \approx 10^{-5} \text{ sek für } O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$$

$$\tau \approx 1 \text{ sek für } CO + OH \rightarrow \text{Produkte, bei } \approx 0.15 \text{ ppm CO}$$

5.0 BERECHNUNG DES TRANSPORTTERMS

In einem System, in dem Teilchen einer Komponente sich mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ bewegen, lautet die Massenbilanz dieser Komponente

$$(5.1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = \Gamma$$

mit der Dichte ρ , Masse der Komponente pro Volumeneinheit, und mit der Massenerzeugungsrate Γ .

Ist m die Masse eines Teilchens und n die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, dann ist

$$\Gamma = m \cdot P - m \cdot n \cdot D$$

und

$$\rho = m \cdot n$$

Die Produktionsrate P ist also die Anzahl Teilchen, die pro Volumeneinheit und Zeiteinheit erzeugt werden, und die Destruktionsrate D ist die Anzahl Teilchen, die pro Volumeneinheit und Zeiteinheit vernichtet werden. n steht hier allgemein für $[C]$ des Stoffes C .

Daher erweitert sich die Bilanz (4.4) zu

$$(5.2) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = P - D \cdot n - \operatorname{div}(n \cdot \mathbf{v})$$

Der letzte Term ist der sogenannte Transportterm

$$(5.3) \quad T_T = -\operatorname{div}(n \cdot \mathbf{v}) = -\operatorname{div} \Phi$$

Die Massenbilanz lautet damit

$$(5.4) \quad \partial n / \partial t = P - D \cdot n + TT$$

Im mitbewegten System ist der Fluß Φ nur durch Diffusion auf Grund des Gradienten des Partialdruckes p und durch Sedimentation im Schwerfeld der Erde mit der Erdbeschleunigung g gegeben,

$$\begin{aligned} (5.5) \quad \Phi &= -D/(kT) \cdot [\text{grad}(p) + g\rho] \\ &= -D \cdot [g\rho/(kT) + 1/(kT) \cdot \text{grad}(nkT)] \\ &= -D \cdot [g\rho/(kT) + \text{grad}(n) + n/T \cdot \text{grad}(T)] \end{aligned}$$

Mit der Gleichgewichtsverteilung $n_e(z)$ und mit $\rho = m \cdot n$ ist

$$(5.6) \quad \Phi = -D \cdot n_e \cdot \{ \text{grad}(n)/n_e + n/(n_e^2) [gm n_e/(kT) + n_e/T \text{ grad}(T)] \}$$

Aus (5.5) folgt

$$(5.7) \quad \text{grad}(p_e) = -g \cdot \rho_e$$

da $\Phi = 0$ im Gleichgewicht ist, und mit

$$\text{grad}(n_e kT) = k \cdot [n_e \cdot \text{grad}(T) + T \cdot \text{grad}(n_e)]$$

ist

$$\text{grad}(n_e) = -g\rho_e/(kT) - n_e/T \cdot \text{grad}(T) \quad \text{mit} \quad \rho_e = m \cdot n_e$$

Daraus erhalten wir

$$\Phi = -D \cdot n_e \cdot \{ \text{grad}(n)/n_e - n/(n_e^2) \cdot \text{grad}(n_e) \}$$

oder

$$(5.8) \quad \Phi = - D \cdot n_e \cdot \text{grad}(n/n_e)$$

Die Gleichgewichtsverteilung $n_e(z)$ ist dabei bestimmt durch

$$(5.9) \quad \text{grad}(n_e) = - n_e \cdot \{gm/(kT) + \text{grad}(T)/T\}$$

d.h. in einer isothermen Atmosphäre ist

$$(5.10) \quad n_e(z) = n_e(0) \cdot \exp\{-gmz/(kT)\}$$

Näherungsweise wird die Gleichgewichtsverteilung n_e gleich der Dichteverteilung der Atmosphäre gesetzt, d.h.

$$n_e = [O_2] + [N_2] = N$$

In der Atmosphäre ist der vertikale Transport durch Konvektion und Turbulenz bestimmt. Der molekulare Transport, die Diffusion, spielt nur eine untergeordnete Rolle in der Atmosphäre oberhalb der laminaren Unterschicht, die nur bei sehr glatten Flächen (Eis. z.B.) auftritt (O.G.Sutton, 1953). Nach der Hypothese der Austauschkoefizienten läßt sich für den turbulenten Transport ein zum Diffusionsansatz analoger Ansatz machen (O.G.Sutton, 1953, S.L.Hess, 1959). Der Fluß wird proportional zum Gradienten der transportierten Größe gesetzt, derart daß in Gl.(5.5) statt des Diffusionskoeffizienten D der Austauschkoefizient K eingesetzt wird. Man spricht dann von turbulenter Diffusion. Für den Fluß erhalten wir damit schließlich

$$(5.11) \quad \Phi = - K \cdot N \cdot \text{grad}(n/N)$$

Zur Diskretisierung des Transportterms betrachten wir die Atmosphäre in Schichten der Dicke Δz eingeteilt (Abb.8).

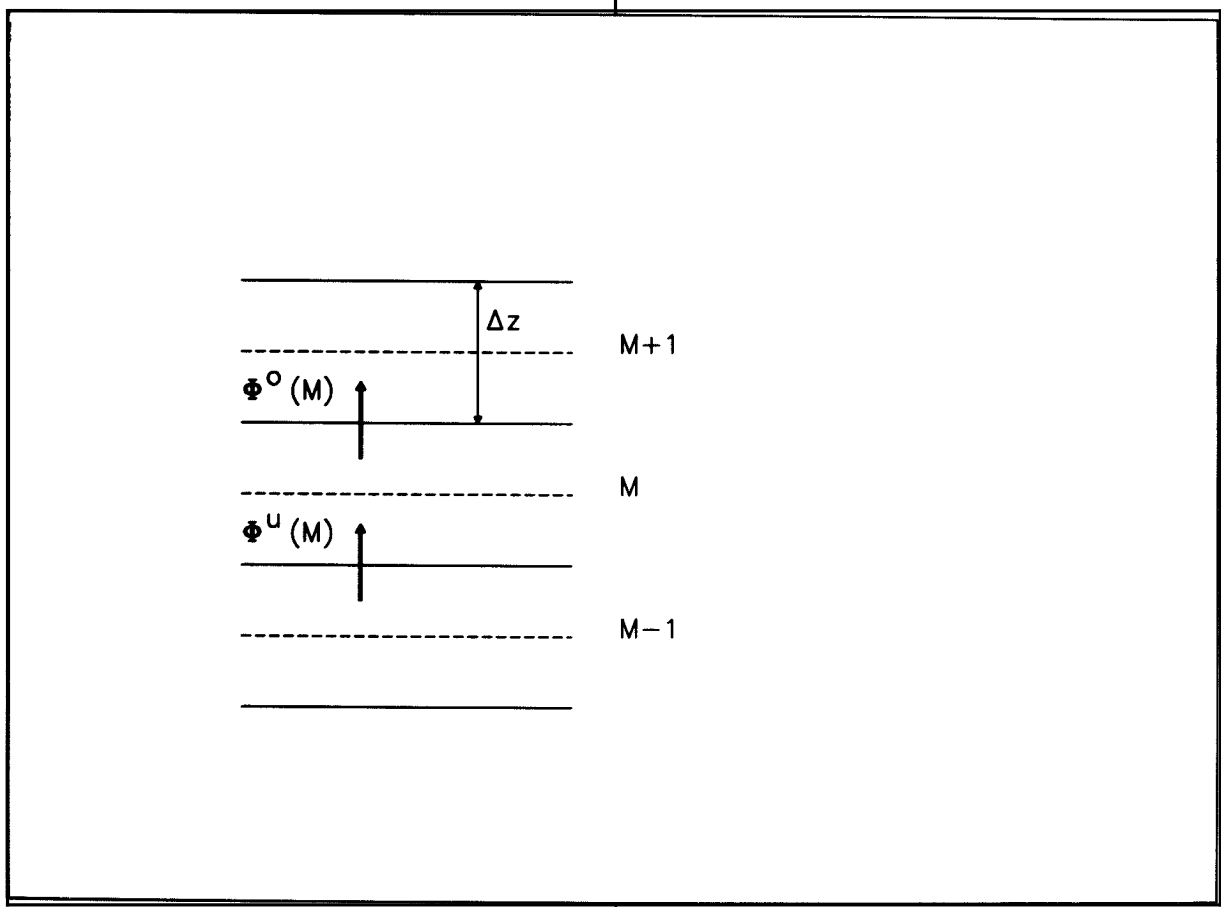


Abb.8. Zur Einteilung der Atmosphäre in Schichten.

Die Dichtewerte $n(M)$ in der Schicht M ist die Dichte in der Mittelebene dieser Schicht (gestrichelte Linie in Abb.8). Der Transportterm lautet dann eindimensional diskretisiert

$$(5.12) \quad TT = - (\Phi^O(M) - \Phi^U(M)) / \Delta z$$

mit den Flüssen $\Phi^O(M)$ und $\Phi^U(M)$ an der oberen bzw. unteren Begrenzung der Schicht M . Nach (5.11) sind diese Flüsse gegeben durch

$$\Phi^O(M) = - (KN)^O / \Delta z \cdot [n(M+1)/N(M+1) - n(M)/N(M)]$$

und

$$\Phi^u(M) = - (KN)^u / \Delta z \cdot [n(M)/N(M) - n(M-1)/N(M-1)]$$

mit den Mittelwerten für K N

$$(KN)^O = [K(M) \cdot N(M) + K(M+1) \cdot N(M+1)]/2$$

und

$$(KN)^u = [K(M) \cdot N(M) + K(M-1) \cdot N(M-1)]/2$$

Damit erhalten wir

$$(5.13) \quad \Phi^O = - 1/(2\Delta z) \cdot \{K(M) + K(M+1) \cdot N(M+1)/N(M)\} \\ \{n(M+1) \cdot N(M)/N(M+1) - n(M)\}$$

und

$$(5.14) \quad \Phi^u = - 1/(2\Delta z) \cdot \{K(M) + K(M-1) \cdot N(M-1)/N(M)\} \\ \{n(M) - n(M-1) \cdot N(M)/N(M-1)\}$$

Diese beiden Ausdrücke für Φ^O und Φ^u wurden zur Berechnung des Transportterms nach (5.12) verwendet.

Wie man sofort feststellt ist auch

$$(5.15) \quad \Phi^O(M) = \Phi^u(M+1) \quad \text{und} \quad \Phi^u(M) = \Phi^O(M-1)$$

welches notwendig ist, um künstliche Senken und Quellen zu vermeiden. An den Grenzflächen des Systems, Erdoberfläche und Tropopause, setzen wir

$$(5.16) \quad \Phi^u(0) = 0 \quad \text{und} \quad \Phi^o(M_{\max}) = 0$$

Die Diffusionsdauer, die mit den charakteristischen Lebensdauern zu vergleichen ist, ist

$$(5.17) \quad \tau_D = (\Delta z)^2 / (2K)$$

Das ist die Zeit, in der die Konzentration eines Stoffes in einer Schicht der Dicke Δz durch Diffusion nach oben und unten auf etwa den e-ten Teil der Anfangskonzentration abfällt. Gleichzeitig ist Δz nach der Einsteinschen Beziehung gleich der mittleren Verschiebung eines statistisch wandernden Teilchens nach der Zeit τ_D .

Teilen wir die Troposphäre ein in 1 km dicke Schichten, d.h. $\Delta z = 1 \text{ km} = 10^5 \text{ cm}$, dann ist mit $K = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sek}$ die Diffusionsdauer $\tau_D = 5 \cdot 10^4 \text{ sek}$, d.h. etwa 15 Stunden.

Haben wir zusätzlich einen Fluß Φ_{ext} in das System an einer der Grenzflächen, Erdoberfläche oder Tropopause, so ist dieser zu $\Phi^u(0)$ bzw. zu $\Phi^o(M_{\max})$ in (5.12) zu addieren, für einen Efflux mit negativem Vorzeichen. D.h. für die Grenzsicht $M=0$ oder $M=M_{\max}$ lautet der Transportterm mit dieser Ergänzung

$$(5.18) \quad TT = - (\Phi^o(M) - \Phi^u(M)) / \Delta z + A_{\text{ext}}$$

mit

$$(5.19) \quad A_{\text{ext}} = \Phi_{\text{ext}} / \Delta z$$

Die Diskretisierung bedeutet in diesem Fall, daß der zusätzliche Influx als zusätzliche, gemittelte Quelle in der Grenzsicht, der Efflux entsprechend als Senke, beschrieben wird.

Ein zusätzlicher Input durch A_{ext} kann auch als Seiten-Zufluß oder -Abfluß in die bzw. aus der betrachteten Säule gedeutet werden, d.h. als Einfluß der Advektion. Damit läßt sich also auch der Einfluß des horizontalen Transportes durch den Wind beschreiben.

6.0 DIE OZONBILANZ IM STATIONÄREN ZUSTAND.

Im stationären Zustand verschwinden die zeitlichen Ableitungen in den Bilanzgleichungen (4.1), d.h.

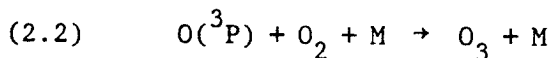
$$(6.1) \quad d[X_i]/dt = 0$$

für alle Konzentrationen von X_i .

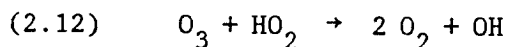
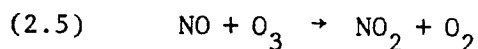
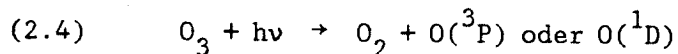
Obwohl dies nicht der Realität in der troposphärischen Chemie entspricht, wie später zu behandeln sein wird, lassen sich aus der Behandlung des stationären Zustandes einige Erkenntnisse gewinnen.

Wenn wir das Gesamtsystem dadurch vereinfachen, daß nur die wichtigsten Reaktionen berücksichtigt werden, d.h. die Reaktionen, deren Umsatz wesentlich zum Gesamtumsatz beitragen, und dadurch daß einige Konzentrationen vorgegeben werden, dann läßt sich das so vereinfachte System auch analytisch handhaben.

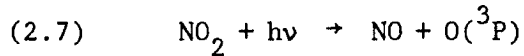
Um die Ozonbilanz zu behandeln betrachten wir die wesentlichen Reaktionen aus der ersten Stoffgruppe, die Produktion von Ozon durch



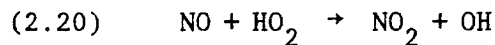
sowie die Destruktion von Ozon durch



und die direkte Speisung des $O(^3P)$ -Vorrates durch die Reaktionen (2.4) und

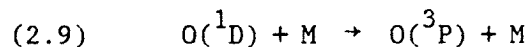


sowie die indirekte Speisung des $O(^3P)$ -Vorrates durch

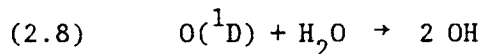


und anschließende Photolyse (2.7) von NO_2 .

Die $O(^1D)$ -Produktion in (2.4) tritt als Konkurrenz zur $O(^3P)$ -Produktion auf, wobei ein Teil des gebildeten $O(^1D)$ wieder zu $O(^3P)$ umgesetzt wird,



ein Teil jedoch durch die Reaktion mit H_2O ,



dem $O(^3P)$ -Vorrat verloren geht. Daher ist der Nettoverlust von O_3 bestimmt durch diesen Verlust von $O(^1D)$.

Dieses vereinfachte System wird von der zweiten Stoffgruppe (Kap.2) entkoppelt, indem die Konzentration von HO_2 vorgegeben und konstant gehalten wird.

Die Bilanzgleichung für Ozon lautet mit diesem System von Reaktionen

$$(6.2) \quad \begin{aligned} d[O_3]/dt = & S_2 \cdot [O(^3P)] \cdot [O_2] - D_4 \cdot [O_3] - k_5 \cdot [NO] \cdot [O_3] - \\ & k_{12} \cdot [HO_2] \cdot [O_3] \end{aligned}$$

und für die Summe der Sauerstoffatome, $O(^3P)$ und $O(^1D)$,

$$(6.3) \quad d([O(^3P)] + [O(^1D)])/dt = D_4 \cdot [O_3] + D_7 \cdot [NO_2] - S_2 \cdot [O_2] \cdot [O(^3P)] - k_8 \cdot [H_2O] \cdot [O(^1D)]$$

Die Indizes beziehen sich wieder auf die Nummerierung der Reaktionen in Kap.2.

Verfolgen wir nun, welche Reaktionen ablaufen, wenn wir das oben beschriebene System ohne Berücksichtigung der Reaktion (2.8) (z.B. in einer trockenen Atmosphäre mit $[H_2O] = 0$) bei einem beliebigen Anfangszustand sich selbst überlassen. Das System ist in Abb.9 dargestellt.

Die Ozon-Konzentration ändert sich gemäß (6.2). Die $O(^1D)$ - und $O(^3P)$ -Konzentrationen stellen sich sehr schnell ein (etwa 10^{-9} bzw. 10^{-5} sek.) auf die quasistationären Werte, für die

$$(6.4) \quad d([O(^3P)] + [O(^1D)])/dt = 0$$

ist, d.h. aus (6.3) folgt bei Vernachlässigung der Reaktion (2.8)

$$(6.5) \quad S_2 \cdot [O_2] \cdot [O(^3P)] - D_4 \cdot [O_3] = D_7 \cdot [NO_2]$$

Damit wird aus (6.2)

$$(6.6) \quad d[O_3]/dt = D_7 \cdot [NO_2] - k_5 \cdot [NO] \cdot [O_3] - k_{12} \cdot [HO_2] \cdot [O_3]$$

Ebenso stellt sich in wenigen Minuten für NO und NO_2 der quasistationäre Zustand ein. Für die Reaktionen (2.5), (2.7) und (2.20) erhält man für die NO- NO_2 -Bilanz

$$(6.7) \quad d[NO]/dt = D_7 \cdot [NO_2] - k_5 \cdot [NO] \cdot [O_3] - k_{20} \cdot [HO_2] \cdot [NO]$$

und

$$(6.8) \quad d[NO_2]/dt = k_5 \cdot [NO] \cdot [O_3] - D_7 \cdot [NO_2] + k_{20} \cdot [HO_2] \cdot [NO]$$

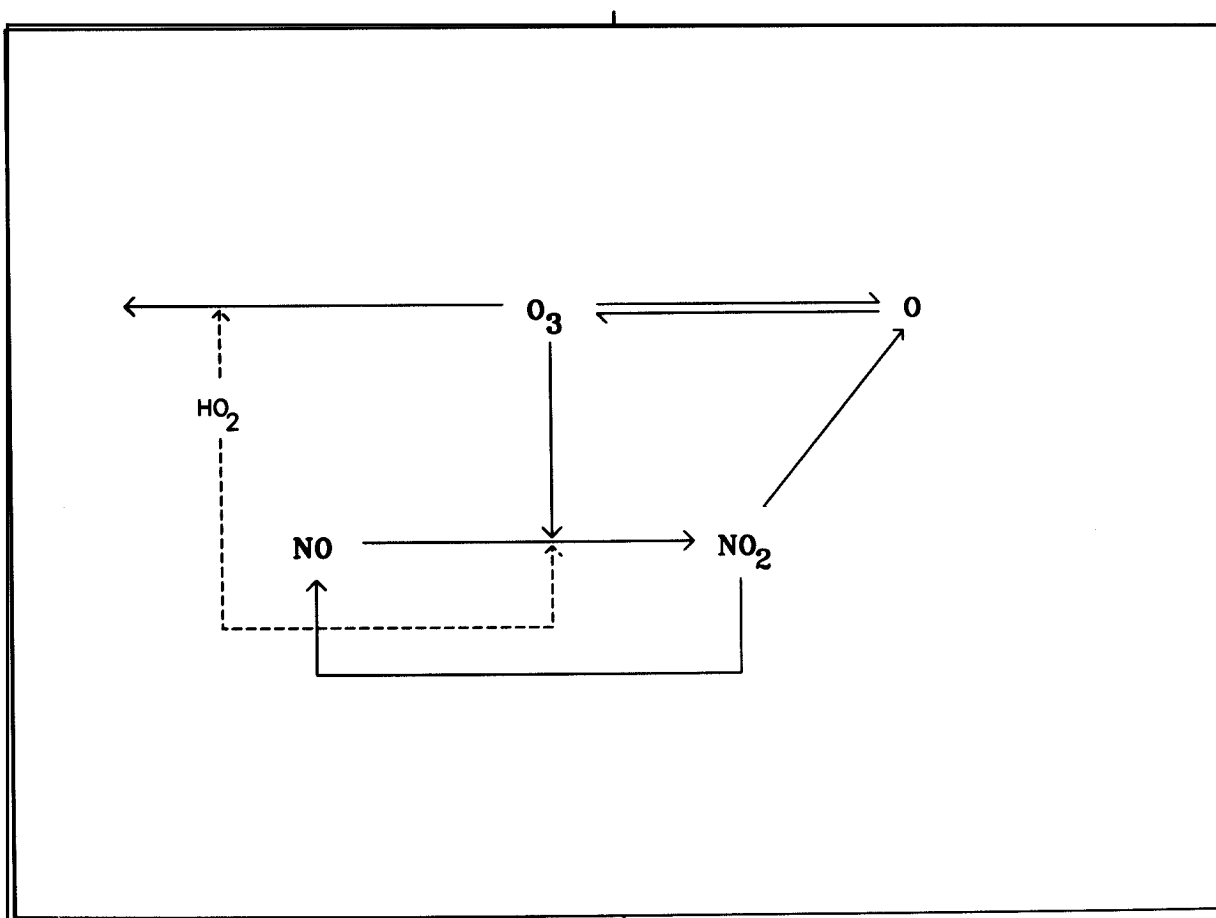


Abb.9. Vereinfachtes Schema der Ozon-Reaktionen

d.h. in diesem System von Reaktionen ist immer

$$(6.9) \quad d([NO] + [NO_2])/dt = [NO_x]/dt = 0$$

Für den quasistationären Zustand ist jedoch auch

$$(6.10) \quad d[NO]/dt = d[NO_2]/dt = 0$$

d.h. aus (6.7) oder (6.8) folgt

$$(6.11) \quad D_7 \cdot [NO_2] - k_5 \cdot [NO] \cdot [O_3] = k_{20} \cdot [HO_2] \cdot [NO]$$

Damit läßt sich der Parameter für den photochemischen Zustand definieren

$$(6.12) \quad p = D_7 [\text{NO}_2] / ([\text{NO}] (k_5 [\text{O}_3] + k_{20} [\text{HO}_2]))$$

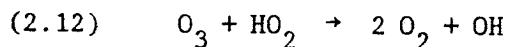
Das NO_2/NO -Verhältnis stellt sich in Abhängigkeit von der O_3 -Konzentration so ein, daß $p = 1$ ist, d.h. es stellt sich das sogenannte photochemische Gleichgewicht ein, der quasistationäre Zustand, in welchem (6.10) gilt.

Wenn dieser Zustand erreicht ist, wird weiter aus (6.2)

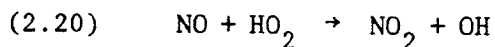
$$(6.13) \quad d[\text{O}_3]/dt = (k_{20} \cdot [\text{NO}] - k_{12} \cdot [\text{O}_3]) \cdot [\text{HO}_2]$$

D.h. die Änderung der Ozon-Konzentration ist von der HO_2 -Konzentration abhängig.

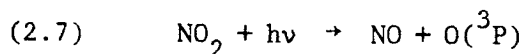
Die beiden Reaktionen



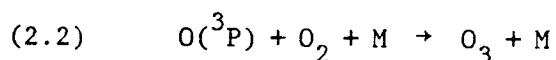
und



spielen also für die Ozonbilanz eine besondere Rolle. Die erste Reaktion (2.12) ist für Ozon unmittelbar eine Verlustreaktion, während die zweite Reaktion (2.20) über



und



zu einem Ozongewinn führt. Je nach dem Verhältnis der Konzentrationen von O_3 und NO überwiegt der Verlust oder der Gewinn an Ozon. Aus den Bilanzgleichungen für die Reaktionen (2.12) und (2.20) erhält man sofort die von der HO_2 -Konzentration unabhängige Beziehung

$$(6.14) \quad k_{20} \cdot [NO] = k_{12} \cdot [O_3]$$

für den Fall, daß Verlust = Gewinn ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich dieser Zustand einstellt, ist jedoch nach (6.13) von der HO_2 -Konzentration abhängig. Für die üblich angenommenen HO_2 -Konzentrationen von etwa $10^8 - 10^9$ Moleküle/cm³ (J.Fishman, T.A.Carney, 1984) ergibt sich näherungsweise die Einstellzeit gemäß Gleichung (3.4) zu $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ Sekunden, d.h. etwa eine Woche bis zu zwei Monaten. Ferner ist zu beachten, daß sich auch die NO-Konzentration während des Einstellvorganges zum stationären Zustand mit $b = 1$ gemäß (6.7) ändert.

Für $[HO_2] = 0$ stellt sich nur das photochemische Gleichgewicht ein, d.h. die Ozon-Konzentration ändert sich nicht, oder nur sehr wenig, weil meistens die Ozon-Konzentration sehr viel größer ist als die NO-Konzentration, so daß der Ozonabbau durch die Reaktion (2.5) bei der Einstellung des Zustandes mit $p = 1$ klein ist. Nur das NO_2/NO -Verhältnis stellt sich entsprechend ein, so daß $p = 1$ wird. Erst für $[HO_2] > 0$ ändert sich die Ozon-Konzentration. Für kleinere O_3 -Konzentration, d.h. wenn $[O_3] < k_{20}/k_{12} \cdot [NO]$ haben wir einen Nettogewinn an Ozon, und für $[O_3] > k_{20}/k_{12} \cdot [NO]$ haben wir einen Nettoverlust an Ozon. Daraus läßt sich also ein Bilanzparameter definieren

$$(6.15) \quad b = (k_{20} \cdot [NO]) / (k_{12} \cdot [O_3])$$

derart daß für $b > 1$ ein Ozongewinn und für $b < 1$ ein Ozonverlust vorliegt. Im stationären Zustand ist $b = 1$, d.h. es gilt die Beziehung (6.14). Die Beziehung $p = 1$, ist also eine notwendige jedoch keine hinreichende Bedin-

gung für den stationären Zustand. Der stationäre Zustand, in welchem sowohl $p = 1$ als auch $b = 1$ ist, kann nur erreicht werden, wenn HO_2 vorhanden ist.

Dies gilt jedoch nur solange der Umsatz der Ozonverlustreaktion (2.8) gegenüber dem Umsatz der Reaktion (2.9) vernachlässigbar ist. Betrachten wir nun den Fall, daß $[\text{H}_2\text{O}] > 0$ ist. Aus (6.2) und (6.3) erhalten wir durch Addition

$$(6.16) \quad d([\text{O}(^3\text{P})] + [\text{O}(^1\text{D})] + [\text{O}_3])/dt = D_7 \cdot [\text{NO}_2] - k_5 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - k_{12} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{O}_3] - k_8 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})]$$

oder, da sich das $\text{O}(^3\text{P})$ - $\text{O}(^1\text{D})$ -Gleichgewicht sehr schnell einstellt, ist auch mit (6.4)

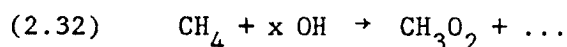
$$(6.17) \quad d[\text{O}_3]/dt = D_7 \cdot [\text{NO}_2] - k_5 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - k_{12} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{O}_3] - k_8 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})]$$

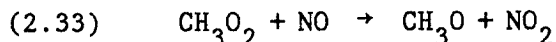
Für $p = 1$ und $b = 1$ ist daher in einer Atmosphäre mit Wasser

$$(6.18) \quad d[\text{O}_3]/dt = - k_8 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})]$$

Das bedeutet aber, daß die Reaktion (2.8) für Ozon eine echte Verlustreaktion ist, wie oben behauptet, die nur durch einen Transportterm, also durch Zufluß aus benachbarten Räumen, ausgeglichen werden kann.

Die Kohlenwasserstoffe beeinflussen direkt sowohl die Bilanz der Wasserstoffverbindungen als auch die der Stickstoffverbindungen durch die Reaktionen





Wegen dieses zusätzlichen Oxydationskanals von NO wird über die Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ in Reaktion (2.7) auch die O_3 -Bildung beeinflusst, (P.Bruckmann u.a., 1980, J.Fishman, S.Solomon, P.J.Crutzen, 1979, R.G.Derwent, Ø.Hov, 1980, U.Schurath, 1979 und 1980).

Um diesen Einfluß abzuschätzen wollen wir die O_3 -Konzentration im stationären Zustand berechnen bei Vernachlässigung der Reaktion (2.8) und unter der selben Prämisse wie oben. Mit Berücksichtigung der Reaktion (2.33) oder allgemeiner der Reaktion (2.35) erhalten wir für die NO-Bilanz

$$(6.19) \quad \frac{d[\text{NO}]}{dt} = D_7 \cdot [\text{NO}_2] - k_5 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - k_{20} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{HO}_2] - k_{35} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{RO}_2]$$

$$(6.20) \quad \frac{d[\text{NO}]}{dt} = - \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

woraus man für den photochemischen Parameter erhält

$$(6.21) \quad p = D_7 \cdot [\text{NO}_2] / ([\text{NO}] \cdot (k_5 \cdot [\text{O}_3] + k_{20} \cdot [\text{HO}_2] + k_{35} \cdot [\text{RO}_2]))$$

Dabei haben wir für CH_3O_2 allgemeiner RO_2 geschrieben (Reaktion 2.35), d.h. es werden auch die Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC) berücksichtigt. Der Unterschied zwischen den NMHC und Methan besteht einmal darin, daß beim Abbau von Methan kein PAN entsteht, während bei den meisten NMHC (außer Äthylen) CH_3CHO (Methylaldehyd) und daraus mit OH das Peroxy-Azetyl-Radikal CH_3CO_3 entsteht, woraus PAN gebildet wird (2.37), zum anderen darin, daß beim Abbau der NMHC die Reaktion (2.35) mehrmals auftritt, während beim Abbau von Methan nur einmal die Reaktion (2.33) auftritt.

Die Reaktion (2.33) bzw. (2.35) spielt für die Ozonbilanz die gleiche Rolle wie (2.20). Durch den Abbau von Methan und NMHC sowie CO entstehen

die oxydativen Gruppen RO_2 und HO_2 , die über die Reaktionen (2.20), (2.33) und (2.35) sowie über die Photolyse von NO_2 (2.7) zur $\text{O}(^3\text{P})$ -Bildung führt. Damit trägt der Abbau dieser Stoffe zur Ozon-Produktion in Reaktion (2.2) bei. Mit der Reaktion (2.35) erhält man im stationären Zustand die zu (6.13) analoge aber erweiterte Beziehung

$$(6.22) \quad d[\text{O}_3]/dt = (k_{20} \cdot [\text{NO}] - k_{12} \cdot [\text{O}_3]) \cdot [\text{HO}_2] + k_{35} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}]$$

so daß der Bilanzparameter b auch entsprechend zu erweitern ist,

$$(6.23) \quad b = (k_{20} \cdot [\text{HO}_2] + k_{35} \cdot [\text{RO}_2]) \cdot [\text{NO}] / (k_{12} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{HO}_2])$$

Hier ist b abhängig von sowohl $[\text{HO}_2]$ als auch $[\text{RO}_2]$.

Die Gleichungen $p = 1$ und $b = 1$ bilden ein Gleichungssystem, aus dem $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$ und $[\text{O}_3]$ bestimmt werden können mit der Nebenbedingung

$$(6.24) \quad [\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}_x] = \text{const.}$$

die aus (6.9) folgt. Man erhält daraus die quadratische Gleichung

$$(6.25) \quad [\text{NO}]^2 + A \cdot [\text{NO}] - B = 0$$

mit

$$(6.26) \quad A = k_{12} \cdot [\text{HO}_2] / k_5 \cdot (1 + \alpha)$$

$$(6.27) \quad B = k_{12} \cdot [\text{HO}_2] / k_5 \cdot [\text{NO}_x] \cdot \alpha$$

$$(6.28) \quad \alpha = D_7 / (k_{20} \cdot [\text{HO}_2] + k_{35} \cdot [\text{RO}_2])$$

Davon ist natürlich nur die positive Lösung relevant. Die Lösung lautet allgemein

$$(6.29) \quad [\text{NO}] = A/2 \cdot \{(1+\Delta)^{1/2} - 1\}$$

mit

$$\Delta = 4B/A^2 = 4 \alpha/\beta \cdot [\text{NO}_x]/(1 + \alpha)^2$$

und

$$\beta = k_{12}/k_5 \cdot [\text{HO}_2]$$

Für den Fall, daß $\Delta \ll 1$, d.h. entweder für sehr hohe RO_2 -Konzentrationen, so daß α sehr klein wird, oder für sehr kleine NO_x -Konzentrationen erhält man

$$[\text{NO}] \approx B/A = \alpha/(1 + \alpha) \cdot [\text{NO}_x]$$

Aus $b = 1$ in Gleichung (6.23) ist allgemein

$$[\text{O}_3] = D_7 \cdot [\text{NO}] / (\alpha k_{12} \cdot [\text{HO}_2])$$

so daß wir in diesem Fall erhalten

$$(6.30) \quad [\text{O}_3] \propto [\text{NO}_x]$$

d.h. für hohe RO_2 -Konzentrationen oder kleine NO_x -Konzentrationen ist die Ozon-Konzentration im stationären Fall proportional zur NO_x -Konzentration.

Für den Fall, daß $\Delta \gg 1$ wird

$$[\text{NO}] \approx B^{1/2}$$

und

$$[\text{NO}_2]/[\text{NO}] \approx ([\text{NO}_x]/(\alpha\beta))^{1/2} - 1$$

Aus $p = 1$ in Gleichung (6.21) erhält man wieder allgemein

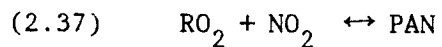
$$[\text{O}_3] = D_7/k_5 \cdot ([\text{NO}_2]/[\text{NO}] - 1/\alpha)$$

d.h.

$$(6.31) \quad [\text{O}_3] \propto [\text{NO}_x]^{1/2} + \text{const.}$$

d.h. für sehr große NO_x -Konzentrationen wird die stationäre Ozon-Konzentration proportional zur Wurzel aus der NO_x -Konzentration.

Berücksichtigen wir zusätzlich noch die Bildung von PAN,



so lautet die Bilanzgleichung für PAN

$$(6.32) \quad d[\text{PAN}]/dt = k_{37} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}_2] - r_{37} \cdot [\text{PAN}]$$

r_{37} ist der Reaktionskoeffizient für die Rückreaktion, Zerfall von PAN zu RO_2 und NO_2

Die Bilanzgleichung (6.19) bzw. (6.20) für NO_2 wird damit ergänzt durch die Terme

$$(6.33) \quad d[\text{NO}_2]/dt = \dots + r_{37} \cdot [\text{PAN}] - k_{37} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}_2]$$

Damit gilt statt (6.9)

$$(6.34) \quad d[\text{NO}_x]/dt = r_{37} \cdot [\text{PAN}] - k_{37} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}_2] = - d[\text{PAN}]/dt$$

d.h.

$$(6.35) \quad d([\text{NO}_x] + [\text{PAN}])/dt = 0$$

Wir haben es hier mit einem gekoppelten System von drei Differentialgleichungen zu tun, welches die Reaktionen (2.5), (2.7), (2.20), (2.35) und (3.37) beschreibt. Die drei Variablen sind die Konzentrationen von NO, NO₂ und PAN. Wegen der wesentlich längeren Einstellzeit der Konzentration von Ozon können wir die Ozon-Konzentration hier als konstant annehmen, d.h. wir haben es mit drei linearen Differentialgleichungen zu tun, die nach dem in Kap.3 skizzierten Verfahren zu behandeln sind.

Die gemeinsame Einstellzeit für den quasistationären Zustand, in dem $d[\text{PAN}]/dt = 0$, $d[\text{NO}]/dt = 0$ und $d[\text{NO}_2]/dt = 0$ sind, beträgt etwa $2 \cdot 10^2$ Sekunden, d.h. auch einige Minuten wie für den photochemischen Zustand mit $p = 1$. Entsprechend der Bilanzgleichung (6.33) muß der Parameter p für den photochemischen Zustand modifiziert werden. Man erhält einen Parameter p' , der auch von der PAN-Konzentration abhängig ist. Für $p' = 1$ haben wir den photochemischen Zustand mit Berücksichtigung der Reaktion (2.37) erreicht. Nun zeigt sich, daß der Term, der die PAN-Konzentration enthält, zahlenmäßig nicht ins Gewicht fällt, so daß mit guter Näherung p' und p gleich sind. Wenn der quasistationäre Zustand mit $d[\text{PAN}]/dt = 0$ erreicht ist, dann ist auch $p = 1$ erreicht. Die Gleichungen $p = 1$ und $b = 1$ können demnach wie oben verwendet werden, nur die Nebenbedingung (6.24) ist zu ersetzen durch

$$(6.36) \quad [\text{NO}_x] + [\text{PAN}] = \text{const.}$$

Das ergibt wieder eine quadratische Gleichung für [NO] wie (6.25) jedoch mit den modifizierten Koeffizienten

$$A = k_{12} \cdot [\text{HO}_2] / k_5 \cdot (\gamma + \alpha) / \gamma$$

$$B = k_{12} \cdot [\text{HO}_2] / k_5 \cdot ([\text{NO}_x] + [\text{PAN}]) \cdot \alpha / \gamma$$

und $\gamma = 1 + k_{37}/r_{37} \cdot [\text{RO}_2]$

Ebenso wird β modifiziert zu

$$\beta = k_{12}/k_5 \cdot [\text{HO}_2]/\gamma$$

so daß

$$A = \beta \cdot (\gamma + \alpha)$$

$$B = \alpha \cdot \beta \cdot ([\text{NO}_x] + [\text{PAN}])$$

und $\Delta = 4 \cdot \alpha / \beta \cdot ([\text{NO}_x] + [\text{PAN}]) / (\gamma + \alpha)^2$

Für [PAN] ergibt sich im stationären Zustand aus (6.32)

$$(6.37) \quad [\text{PAN}] = k_{37}/r_{37} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}_2]$$

Daraus und mit (6.35) läßt sich auch $[\text{NO}_2]$ berechnen, wenn $[\text{RO}_2]$ und $[\text{HO}_2]$ festgehalten werden. Mit $b = 1$ läßt sich schließlich $[\text{O}_3]$ berechnen.

Für $k_{37} = 0$ ist $\gamma = 1$, und die Koeffizienten gehen wieder in die Form (6.26) bzw. (6.27) über. Mit den Werten für k_{37} und r_{37} ist näherungsweise

$$\gamma = 1 + 10^{-8} \cdot [\text{RO}_2]$$

d.h. man kan mit $\gamma \approx 1$ rechnen solange $[\text{RO}_2] < 10^7$ Moleküle/cm³

Die hier betrachteten Prozesse zeigen ein Spektrum von einzelnen Relaxationszeiten, 10^{-9} sek. für $\text{O}(^1\text{D})$, 10^{-5} sek. für $\text{O}(^3\text{P})$, einige 10^2 sek. für $\text{NO-NO}_2\text{-PAN}$ und etwa 10^6 sek. schließlich für Ozon und für den stationären Zustand. Diese einzelnen Relaxationszeiten liegen so weit von einander entfernt, daß es gelingt, die einzelnen Prozesse voneinander zu trennen und die Parameter p und b für die Einzelprozesse zu definieren.

Auch wenn die RO_2 -Konzentration ansteigt, bleibt die Relaxationszeit für den p -Zustand ($p = 1$) bei etwa 10^2 sek. solange $[\text{RO}_2] < 10^9$ Moleküle/cm³. Erst für größere RO_2 -Konzentrationen wird diese Relaxationszeit kleiner. Sie kommt aber erst in die Nähe der $\text{O}(^3\text{P})$ -Relaxationszeit für unrealistisch hohe RO_2 -Konzentrationen. Ebenso bleibt die Relaxationszeit für den b -Zustand ($b = 1$) sehr viel größer als die Relaxationszeit für den p -Zustand bei den realistischen HO_2 -Konzentrationen von $10^8 - 10^9$ Molekülen/cm³. Nur die Einstellung des p -Zustandes und die Einstellung des PAN-Gleichgewichtes sind gekoppelt, wie oben erwähnt.

Dem hier betrachteten System wird durch die Reaktion (2.35) ständig RO_2 entzogen. Im stationären Zustand muß dieser Verlust durch einen Influx $F_{\text{in}}(\text{RO}_2)$ von RO_2 ergänzt werden, so daß die Bilanzgleichung für RO_2 dann lautet

$$(6.38) \quad \frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = r_{37} \cdot [\text{PAN}] + F_{\text{in}}(\text{RO}_2) - k_{37} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}_2] - k_{35} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}]$$

Im stationären Zustand ist dieser Influx daher bestimmt durch

$$(6.39) \quad F_{\text{in}}(\text{RO}_2) = k_{35} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{NO}]$$

also gerade gleich dem Verlust von RO_2 durch die Reaktion (2.35). Analoges gilt natürlich für HO_2 , weil auch $[\text{HO}_2]$ festgehalten wurde ohne Berücksichtigung der Reaktionen, die damit involviert sind. Dies ergibt das in Abb.10 dargestellte Bild der stationären Ozon-Konzentration in Abhängigkeit vom RO_2 -Influx und von der NO_x -Konzentration. Für die HO_2 -Konzentration wurde 10^6 Moleküle/cm³ angenommen, und als Temperatur wurde $T = 290^\circ\text{K}$ gewählt.

Entlang der Linien $\alpha = \text{const.}$ ist auch $[\text{RO}_2] = \text{const.}$ nach (6.28). Je höher der RO_2 -Input ist, desto höher muß auch die NO_x -Konzentration sein, um den stationären Zustand für RO_2 zu erreichen, (6.39). Für zu hohen RO_2 -Input bei niedriger NO_x -Konzentration reicht die NO -Konzentration nicht mehr

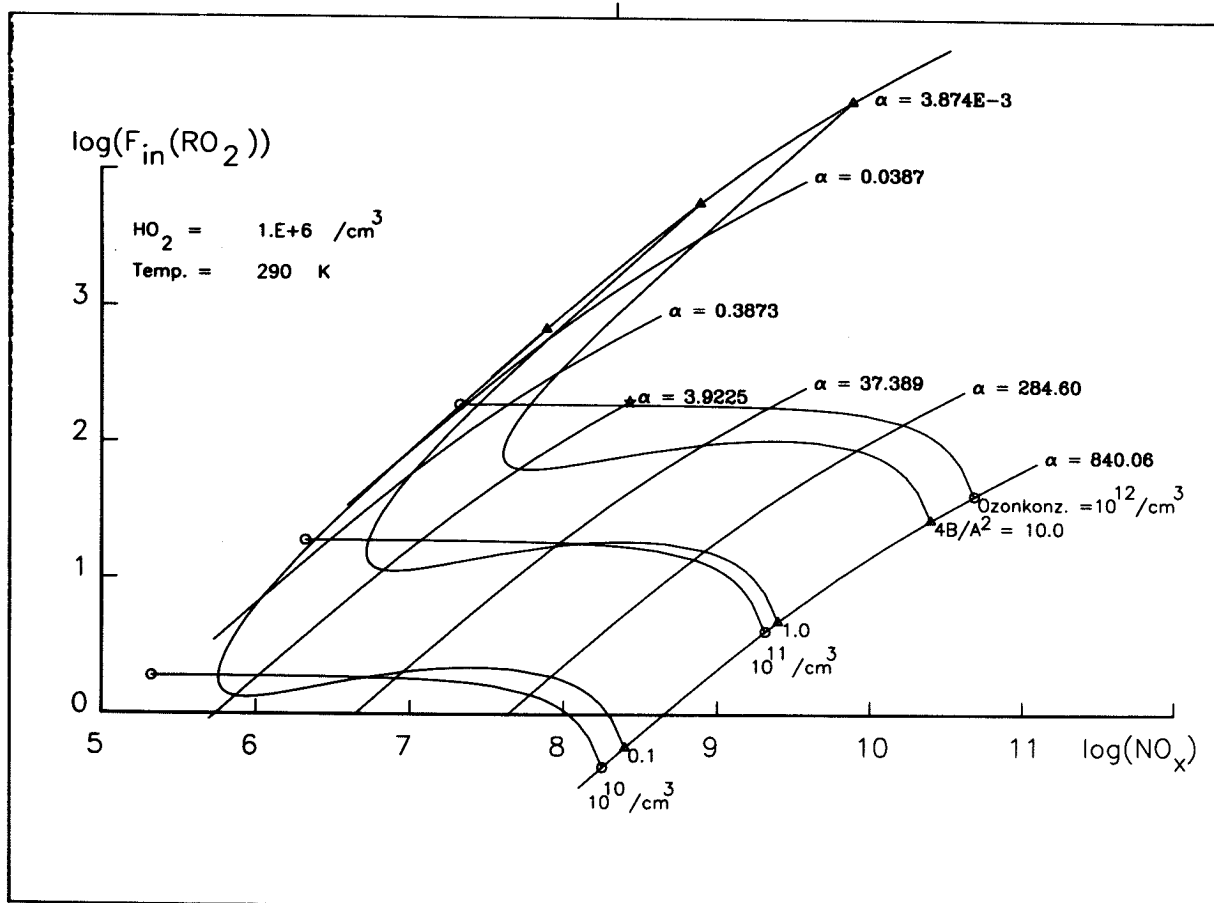


Abb.10. Abhängigkeit der stationären Ozon-Konzentration von der NO_x -Konzentration und vom RO_2 -Input.

aus, um den stationären Zustand zu erreichen. Das ist der Fall im linken oberen Feld oberhalb der Linie $\alpha \rightarrow 0$ in Abb.10. Auf den Linien $\alpha = \text{const.}$ ist links unten die NO_x -Konzentration klein und rechts oben groß, d.h. die Ozon-Konzentration ist links unten proportional zur NO_x -Konzentration und rechts oben proportional zur Wurzel aus der NO_x -Konzentration. Deshalb verlaufen die Linien für $[O_3] = \text{const.}$ (durch Kreise gekennzeichnet) immer mehr nach unten je größer die NO_x -Konzentration wird, d.h. je weiter man nach rechts in Abb.10 geht. Eingezeichnet sind die Grenzlinien für $\Delta = 0.1, 1$ und 10 , (durch Dreiecke gekennzeichnet), die markieren, wo die Ozon-Konzentration proportional zur NO_x -Konzentration ist (6.30), bzw. wo

die Ozon-Konzentration proportional zur Wurzel aus der NO_x -Konzentration ist (6.31).

Ebenfalls eingezeichnet ist die Linie für $\alpha = \gamma$, (durch Stern gekennzeichnet). Diese Linie trennt die Gebiete in Abb.10 mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Stickoxide. Allgemein ist

$$[\text{NO}]/([\text{NO}_x] + [\text{PAN}]) = 2 \cdot \alpha / (\Delta(\alpha + \gamma)) \cdot \{(1 + \Delta)^{1/2} - 1\}$$

Links-obenhalb dieser Linie, d.h. für hohe RO_2 -Konzentrationen ($\alpha \rightarrow 0$ und $\gamma \gg 1$) wird $[\text{NO}] \ll [\text{NO}_2]$ und $[\text{PAN}] \approx \gamma[\text{NO}_2] \gg [\text{NO}_2]$, d.h. die Stickoxide sind zum größten Teil im PAN gebunden. Mit steigender Kohlenwasserstoff-Konzentration steigt daher auch die O_3 -Konzentration bis zu einer gewissen Grenze der Kohlenwasserstoff-Konzentration. Für höhere Kohlenwasserstoff-Konzentrationen und damit niedrige NO_x -Konzentration wird der NO_x -Gehalt zum limitierenden Faktor.

Rechts-unterhalb von dieser Linie, d.h. für $\alpha \gg 1$ und $\gamma \approx 1$, also für kleine Kohlenwasserstoff-Konzentrationen ist $[\text{PAN}] \ll [\text{NO}]$ und $[\text{NO}_2]$. NO und NO_2 liegen in der selben Größenordnung vor, etwas abhängig von Δ .

Es ist $[\text{NO}]/[\text{NO}_x] = 0.976$ für $\Delta = 0.1$,

$[\text{NO}]/[\text{NO}_x] = 0.828$ für $\Delta = 1.0$,

$[\text{NO}]/[\text{NO}_x] = 0.464$ für $\Delta = 10.0$.

für die hier angenommene HO_2 -Konzentration von 10^6 Moleküle/cm³.

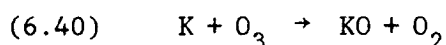
Auf dieser Linie selbst liegen alle drei Konzentrationen $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$ und $[\text{PAN}]$ in der gleichen Größenordnung, ebenfalls etwas abhängig von Δ .

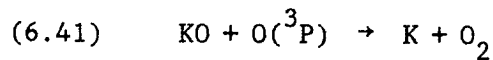
Es ist $[\text{NO}] : [\text{NO}_x] : [\text{PAN}] = 1.0 : 0.268 : 0.781$ für $\Delta = 0.1$,

$[\text{NO}] : [\text{NO}_x] : [\text{PAN}] = 1.0 : 0.362 : 1.053$ für $\Delta = 1.0$,

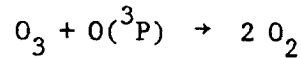
$[\text{NO}] : [\text{NO}_x] : [\text{PAN}] = 1.0 : 0.847 : 2.463$ für $\Delta = 10.0$.

Haben wir einen katalytischen Abbau von Ozon nach dem Muster





d.h. als Bilanz



so lauten die Bilanzgleichungen für K und KO

$$(6.42) \quad d[\text{K}]/dt = k_{41} \cdot [\text{KO}] \cdot [\text{O}(\text{}^3\text{P})] - k_{40} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{O}_3]$$

$$(6.43) \quad d[\text{KO}]/dt = k_{40} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{O}_3] - k_{41} \cdot [\text{KO}] \cdot [\text{O}(\text{}^3\text{P})]$$

d.h.

$$(6.44) \quad d([\text{K}] + [\text{KO}])/dt = 0$$

Im stationären Zustand ist

$$(6.45) \quad d[\text{K}]/dt = d[\text{KO}]/dt = 0$$

oder

$$(6.46) \quad k_{40} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{O}_3] = k_{41} \cdot [\text{KO}] \cdot [\text{O}(\text{}^3\text{P})]$$

Die Bilanzgleichung (6.2) und (6.3) werden ergänzt durch die Terme

$$(6.47) \quad d[\text{O}_3]/dt = \dots - k_{40} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{O}_3]$$

$$(6.48) \quad d([\text{O}(\text{}^3\text{P})] + [\text{O}(\text{}^1\text{D})])/dt = \dots - k_{41} \cdot [\text{KO}] \cdot [\text{O}(\text{}^3\text{P})]$$

Dadurch wird schließlich aus der Bilanzgleichung für Ozon statt (6.13)

$$(6.49) \quad d[\text{O}_3]/dt = k_{20} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{HO}_2] - (k_{12} \cdot [\text{HO}_2] + 2 k_{40} \cdot [\text{K}]) \cdot [\text{O}_3]$$

d.h. die Konzentration des Katalysators geht mit dem Faktor 2 ein in die Bilanz, weil durch beide Reaktionen (6.40) und (6.41) im Endeffekt Ozon abgebaut wird, einmal Ozon selbst in der ersten Reaktion, dann aber auch indirekt durch den Abbau des Ozonvorläufers $O(^3P)$.

Die Reaktion von Ozon mit NO ist also nicht in diesem Sinne ein katalytischer Abbau von Ozon in der Troposphäre, weil ja dabei auch atomarer Sauerstoff entsteht.

Die Reaktion (2.8) erscheint hier als Ozon-Verlustreaktion, weil das System durch die Vorgabe der HO_2 -Konzentration von der zweiten Stoffgruppe entkoppelt wurde. Tatsächlich führt aber die OH-Bildung auch zur HO_2 -Bildung über die Reaktion (2.13). Erst die OH-Bildung durch die Reaktion (2.8) ermöglicht den Abbau von Methan und NMHC sowie CO, woraus eine Ozon-Produktion resultiert. Die Ankopplung der zweiten Stoffgruppe an das System erfordert eine weitergehende Untersuchung über die Produktion von Ozon, die nicht mehr analytisch durchführbar ist. Ferner erkennt man, da die oben angenommenen Werte für die HO_2 -Konzentration im täglichen Wechsel der Sonneneinstrahlung nur mittags erreicht werden, daß die errechneten stationären Ozon-Konzentrationen wegen der langen Einstellzeit von Wochen bis Monaten in der Troposphäre nicht erreicht werden. Um zu realistischen Ozon-Werten zu gelangen ist es notwendig, sowohl den Tagesgang als auch die Transportphänomene mit zu berücksichtigen.

Aus (6.30) läßt sich eine sog. 'Grenzkonzentration' für NO_x ermitteln in dem Sinne, daß Ozon erzeugt wird, wenn die tatsächlich vorhandene Ozon-Konzentration unter dem stationären Wert liegt. Wenn die NO_x -Konzentration jedoch so klein ist, daß der aufgrund von Transportvorgängen vorhandene Wert der Ozon-Konzentration größer ist als der stationäre Wert gemäß (6.30), dann wird Ozon vernichtet. Diese 'Grenzkonzentration' von NO_x ist also von der tatsächlichen Ozon-Konzentration, wie auch von der HO_2 -Konzentration abhängig, (A.Volz, in Vorbereitung). Entscheidend sind der tatsächlich vorhandene Wert und der stationäre Wert der

Ozon-Konzentration. Erzeugung und Vernichtung von Ozon kommt zustande durch den Versuch des Systems, den stationären Zustand zu erreichen.

Die Grenze $b = 1$ zwischen Ozon-Abbau und Ozon-Produktion gilt streng nur in diesem vereinfachten System von Reaktionen ohne Transport und für $p = 1$. Bei Berücksichtigung der weiteren Reaktionen, in denen NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 u.s.w. auftreten, sowie des Transportes der einzelnen Stoffe wird i.allg. der photostationäre Zustand nicht erreicht. Das erreichte Fließgleichgewicht in einem Volumenelement mit Zufuhr und Abfluß wird i.allg. nicht durch $p = 1$ charakterisiert, weil ja z.B. NO und O_3 in das Volumenelement einfließen, dafür HNO_3 aus dem Volumenelement austritt. Daher gibt der Wert von b im realistischeren Fall mit Berücksichtigung der weiteren Reaktionen und des Transportes nur eine ungefähre Orientierung über die Ozon-Bilanz.

7.0 DER TAGESLAUF DER CHEMIE DER UNGESTÖRTEN TROPOSPHÄRE

Der Zweck der Simulation der Chemie der Troposphäre ist es, ein Modell zu erhalten, an Hand dessen der Einfluß und die Auswirkung von Stoffen untersucht werden können, die dem System aus externen Quellen zugeführt werden. Um die Störung beurteilen zu können, müssen wir von einem ungestörten System ausgehen.

Angesichts der Tatsache, daß die Atmosphäre wegen des Tagesganges der Lichtintensität nicht zur Ruhe kommt, d.h. daß sich weder chemisch noch physikalisch ein stationärer Zustand einstellt, verlieren die sonst viel gebrauchten "stationären Werte" für die Konzentrationen der Stoffe in der Atmosphäre weitgehend an Relevanz. Ein für unsere Zwecke brauchbares ungestörtes System muß also auch den Tagesgang berücksichtigen.

Ein ungestörter Tagesgang muß sich jedoch auch reproduzieren können, d.h. es muß sich mehrere Tage hindurch der selbe Tagesgang zeigen. Da der zeitliche Verlauf der Konzentrationen durch die Anfangswerte bestimmt ist, wenn die natürlichen Einflüsse nicht geändert werden, bedeutet das auch, daß das ungestörte System nach Ablauf einer Tagesperiode den Ausgangszustand wieder erreicht haben muß, d.h. alle Konzentrationswerte müssen um 24.00 Uhr die selben Werte wieder erreicht haben, die man als Anfangswerte um 00.00 Uhr eingegeben hat. Ein solches System nennen wir ein periodisch stationäres System (nicht zu verwechseln mit einem stationären System, in welchem alle zeitlichen Ableitungen $= 0$ sind. Das ist i.allg. nicht der Fall im periodisch stationären System).

Dies soll nicht etwa nur für eine bestimmte Höenschicht gelten, sondern unter Berücksichtigung des turbulenten vertikalen Austausches für alle betrachteten Höenschichten, also für die Troposphäre, die wir in 12 Schichten zu je 1 km Dicke einteilen, für alle diese Schichten gleichzeitig.

Das Ziel ist es also, zunächst neben der Ermittlung der Reaktionskoeffizienten für die in Kap.2 besprochenen Reaktionen auch die Anfangswerte für die Konzentration der Stoffe zu finden, die uns ein solches periodisch stationäres System liefern.

Die Reaktionskoeffizienten sind aus Einzelexperimenten von vielen Autoren ermittelt worden und in der Literatur beschrieben (D.L.Baulch u.a., 1982). Die Tabellen 1 und 2 zeigen die verwendeten Reaktionsparameter für die verschiedenen Reaktionen. Tabelle 3 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten für die unterste und für die oberste Schicht der Troposphäre (0 bzw. 12 km) mit den Temperaturen und Drücken aus Tabelle 4.

Um einen brauchbaren Satz von Anfangswerten zu erhalten, gehen wir zunächst - falls möglich - von den experimentellen Befunden oder von berechneten Literaturwerten aus. Für Stickstoff und Sauerstoff sowie für die Temperatur nehmen wir die Höhenprofile an, die eine Standardatmosphäre ohne Tagesgang zeigt. Die Temperatur zeigt experimentell nur in den untersten Schichten einen geringen Tagesgang, den wir jedoch als erste Näherung vernachlässigen (Hann-Süiring, 1939). Die Tabelle 4 zeigt die verwendeten Werte. Für Wasser nehmen wir ebenfalls ein Profil ohne Tagesgang an, derart, daß die relative Feuchte konstant = 70% ist, (in Tabelle 4 ist der Wassergehalt für 100% relative Feuchte angegeben).

$O(^3P)$, $O(^1D)$, OH, HO_2 , H sowie NO treten nur tagsüber auf, (J.A.Logan u.a., 1981). so daß wir als Anfangswerte für diese Stoffe nachts 0 annehmen können. Da HO_2 im wesentlichen nur tagsüber auftritt, ist zu vermuten, daß auch HNO_4 nur tagsüber auftritt wegen der Entstehung nach Reaktion (2.38), zumindest in den unteren Schichten der Troposphäre, wo die Zerfallsgeschwindigkeit in Reaktion (2.39) so groß ist, daß es nachts sofort zerfällt.

In den oberen Schichten der Troposphäre stellt sich für HNO_4 ein quasistationärer Zustand ein ohne Tagesgang, weil die Zerfallsgeschwindigkeit wegen der niedrigeren Temperatur sehr viel

kleiner ist. Wir können daher auch für HNO_4 als Anfangswert 0 annehmen und das Modell selbst den quasistationären Zustand in den oberen Schichten berechnen lassen.

NO_3 tritt nur nachts auf wegen der schnellen Photolyse tagsüber und der relativ langsamen Produktion aus den Reaktionen (2.24) und (2.29), (J.A.Logan u.a., 1981). Aus diesem Grunde tritt auch N_2O_5 nur nachts auf, zumindest in den unteren Schichten der Troposphäre, wo der Zerfall nach Reaktion (2.29) genügend schnell ist. In den oberen Schichten, wo der Zerfall langsamer ist, tritt N_2O_5 auch tagsüber auf. NO_2 tritt sowohl tags als auch nachts auf. Wegen der starken Wechselwirkung dieser Stoffe sind auch die Anfangswerte von NO_2 , NO_3 und N_2O_5 , die nachts anzunehmen sind, die, die am schwierigsten zu finden sind.

Für CO und CH_4 nehmen wir zunächst Profile mit konstanten Mischungsverhältnissen von etwa 150 ppb bzw. 1.7 ppm an in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (J.A.Logan u.a., 1981) mit der Annahme, daß der Influx vom Erdboden durch den Abbau in der Troposphäre bei einem solchen Profil ausgeglichen wird. Später läßt sich an Hand des Modells diese Annahme nachträglich verifizieren.

Logan gibt für HNO_3 ein mit der Höhe leicht ansteigendes Profil für das Mischungsverhältnis ohne Tagesgang an (J.A.Logan u.a., 1981), während Fishman und Carney einen mit der Höhe bis etwa 4 km Höhe zunächst fallenden, dann wieder ansteigenden Wert für das Mischungsverhältnis mit einem ausgesprochenen Tagesgang angibt (J.Fishman u. T.A.Carney, 1984). Die Produktion von HNO_3 in der Troposphäre erfolgt wie früher erwähnt (Kap.2) aus der Oxidation von NO_x mittels O_3 . In Zusammenhang damit müssen wir einen Efflux von HNO_3 annehmen, der das Auswaschen aus der Troposphäre simuliert. Gleichzeitig haben wir einen Influx von HNO_3 aus der Stratosphäre in die Troposphäre, (Kap.2, A.Böttger u.a., 1980). Diese Werte sind so aufeinander abzustimmen, daß das Profil dem experimentellen Befund entspricht. Den Efflux von HNO_3 beschreiben wir im Modell durch einen höhenabhängigen Koeffizienten $a(z)$, derart daß

$$(7.1) \quad d[\text{HNO}_3]_{\text{efflux}}/dt = a(z) \cdot [\text{HNO}_3]$$

Für HNO_4 und H_2O_2 nehmen wir in der selben Weise einen Efflux an, welches dem Auswaschen dieses Stoffes entspricht. In Abb.11 ist der in (7.1) verwendete Wert für $a(z)$ für HNO_3 , HNO_4 und H_2O_2 dargestellt.

Die Angaben über die NO - und NO_2 -Emissionen sind sehr ungenau; für die HNO_3 -Bilanz ist jedoch wegen des sich schnell einstellenden Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Stoffen nur die NO_x -Emission maßgebend. Hierfür nehmen wir ebenfalls einen Influx in der untersten Schicht an entsprechend dem Influx aus dem Erdboden, (J.Fishman u.a., 1984, J.Fishman u.a., 1977, J.A.Logan u.a., 1981). Mit der Annahme, daß der HNO_3 -Gehalt der Troposphäre bestimmt wird durch den Influx aus der Stratosphäre, durch den über die ganze Troposphäre verteilten Auswaschvorgang nach (7.1) sowohl für HNO_3 als auch für HNO_4 und durch den Influx von NO_x aus dem Boden muß die Bilanz lauten

$$(7.2) \quad \int a(z) \cdot ([\text{HNO}_3] + [\text{HNO}_4]) dz = \Phi_{\text{in}}(\text{NO}_x) + \Phi_{\text{in}}(\text{HNO}_3)$$

Bei einem eventuellen Tagesgang der Konzentrationen ist die Bilanz noch über 24 Stunden zu mitteln. Für den Influx von HNO_3 aus der Stratosphäre nehmen wir J.A.Logan u.a., 1981 einen Wert von $1.4 \cdot 10^8$ Molekülen pro cm^2 und sek an (J.A.Logan u.a., 1981). Zusätzlich zum Auswaschvorgang haben wir noch eine Depositionsgeschwindigkeit von 0.5 cm/sek für HNO_3 auf der Erdoberfläche (J.A.Logan u.a., 1981).

Für Ozon gibt Logan ebenfalls keinen nennenswerten Tagesgang an, (J.A.Logan u.a., 1981), während andere Autoren einen Tagesgang angeben, (F.C.Fehsenfeld u.a., 1983). Das O_3 -Profil wird bestimmt durch den Influx aus der Stratosphäre, durch die Deposition am Erdboden sowie durch Produktion und Destruktion in der Troposphäre, (J.Fishman u. P.J.Crutzen, 1977, J.Fishman u. W.Seiler, 1983). Für den Ozon-Influx aus der Stratosphäre nehmen wir den Wert $5.0 \cdot 10^{10}$ Moleküle pro cm^2 und sek (J.A.Logan u.a., 1981). Für die schwach belastete Troposphäre nehmen wir eine NO_x -Emission

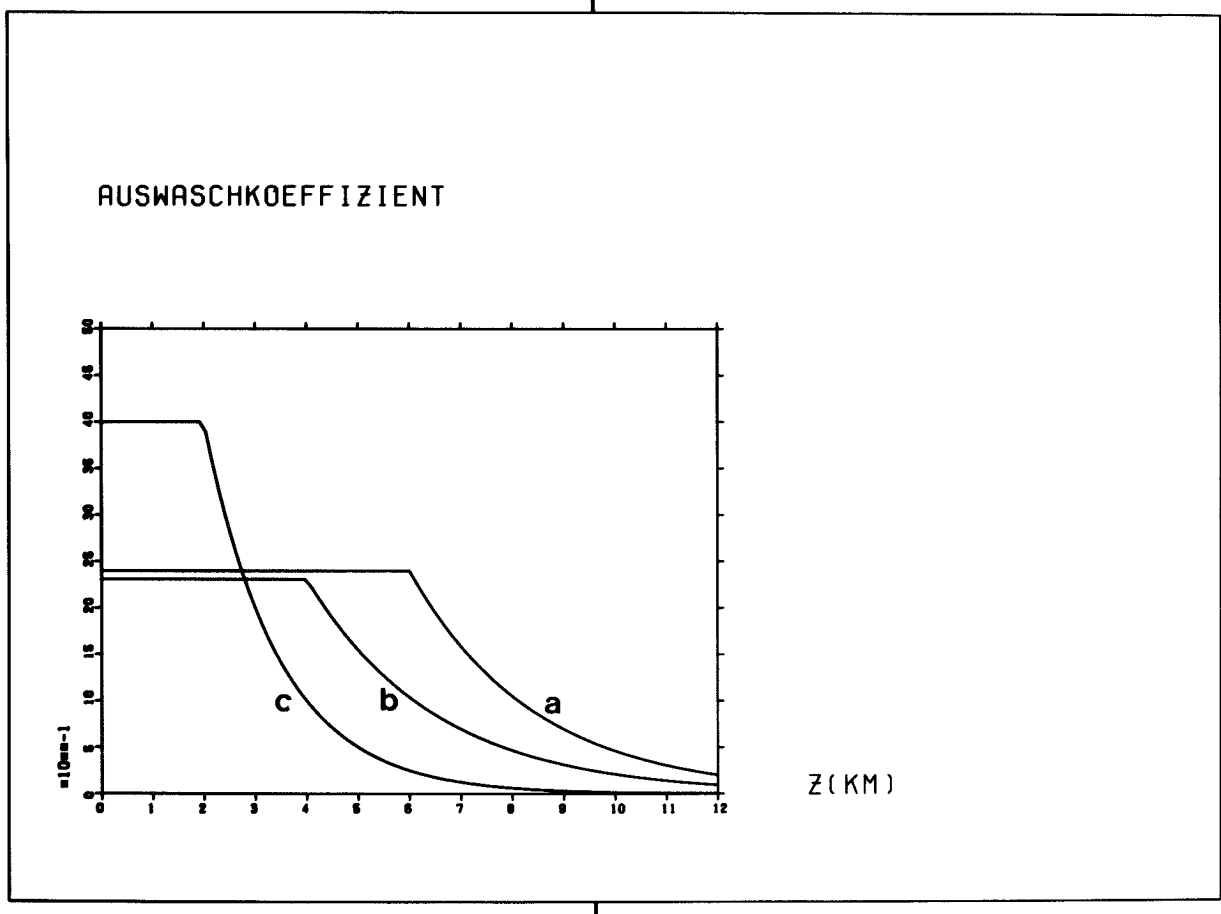


Abb.11. Auswaschkoeffizient in (7.1) für HNO_3 , HNO_4 und H_2O_2 ,
a: J.Fishman u. P.J.Crutzen, 1977, $(a(z) \cdot 10^6)$,
b: J.A.Logan u.a., 1981, $(a(z) \cdot 10^6)$ und
c: J.Fishman u. T.A.Carney, 1984, $(a(z) \cdot 10^5)$.

nach J.A.Logan u.a., 1981 von umgerechnet $2.7 \cdot 10^9$ Molekülen pro cm^2 und sek an und nehmen gleichzeitig an, daß diese nur aus NO besteht (J.A.Logan, 1983).

Die verwendeten Photolyseraten lassen sich wegen der Höhenabhängigkeit ebenfalls besser als Kurven angeben. Sie wurden mit Hilfe des Stratosphärenmodells von Röth berechnet (E.P.Röth, 1986) und mit einem höhenabhängigen Wert für den Parameter ζ in der Form (3.23) verwendet. In Abb.12a - 12d ist $D_{\text{ph0}} = D_{\text{ph0}}(z)$ dargestellt und in Tabelle 5 der Parame-

ter ζ für die verwendeten Photolysereaktionen. Die Werte in 0 km Höhe weichen nur wenig von den Werten ab, die B.G.Heikes u.a., 1983, angeben.

Für den Transportkoeffizienten wurde gesetzt $K = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ für 1 bis 10 km Höhe, $K = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ für 11 und 12 km Höhe und für den Erdboden wurde $K = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ gesetzt, (J.A.Logan u.a., 1981, F.Pasquill, 1962).

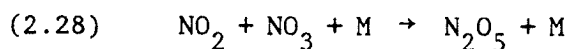
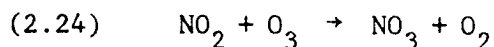
Die Anfangswerte für NO_2 , NO_3 und N_2O_5 stellen sich nach einigen Tagen in der Simulation von selber ein.

Damit erhält man mit den oben angegebenen Daten aus J.A.Logan u.a., 1981, das periodisch stationäre System, wie es in Abb.13 dargestellt ist. Die Berechnung wurde für äquinoktiale Bedingung (21.Sept.) auf 50.9° Breite (Jülich) durchgeführt.

Die Abb.13a - 13d zeigen zunächst die Tagesgänge der Konzentrationen am Erdboden für einige der wichtigsten Stoffe der drei Gruppen, wie sie in Kap.2 behandelt wurden. Analoge Kurven lassen sich auch für die anderen Höenschichten der Troposphäre angeben. Um die Tagesgänge in den verschiedenen Höenschichten auf einem Bild überblicken zu können, wurde eine dreidimensionale Darstellung gewählt, in der die eine Koordinate die Tageszeit, die zweite Koordinate die Höhe und die dritte Koordinate die Konzentration bedeutet. Die Abb.13e - 13p zeigen diese Darstellung der Tagesgänge für die verschiedenen Stoffe in der ganzen Troposphäre.

Aus den mitgerechneten Umsätzen, die sich aus den Konzentrationen und den Reaktionskoeffizienten ergeben, gewinnt man qualitativ folgendes Bild für den Tagesverlauf des chemischen Geschehens in der Troposphäre.

Vor Sonnenaufgang laufen die Reaktionen



PHOTOLYSE-KOEFFIZIENT

03→0(3P)
03→0(1D)
02→2 O

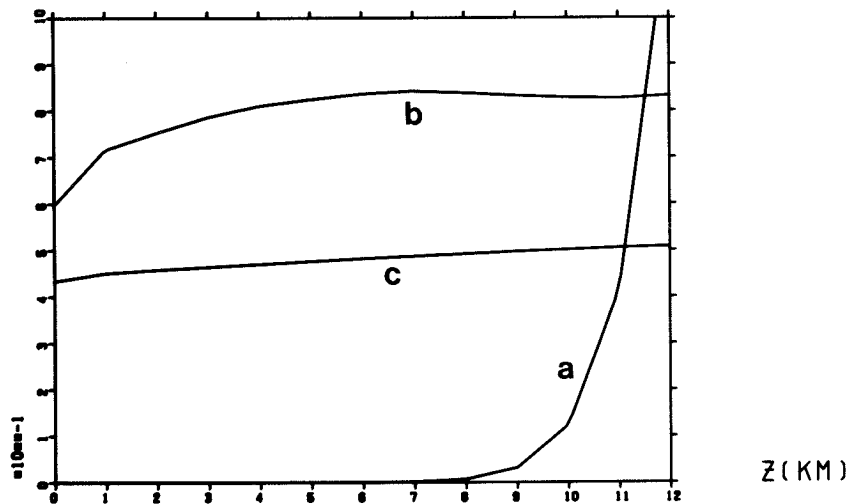


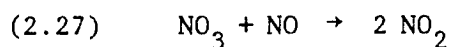
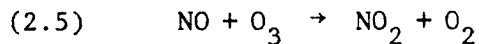
Abb.12a. Photolyseraten

a: $O_2 + h\nu \rightarrow 2 O(^3P)$, $(D_{ph0}(z) \cdot 10^{14})$,

b: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$, $(D_{ph0}(z) \cdot 2 \cdot 10^4)$ und

c: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$, $(D_{ph0}(z) \cdot 10^3)$.

Damit steigen die NO_3^- und $N_2O_5^-$ Konzentrationen an. Der Influx von NO wird sofort zu NO_2 umgesetzt über (die Lebensdauer von NO ist $\approx 1 - 2$ Minuten)



so daß NO nicht erscheint.

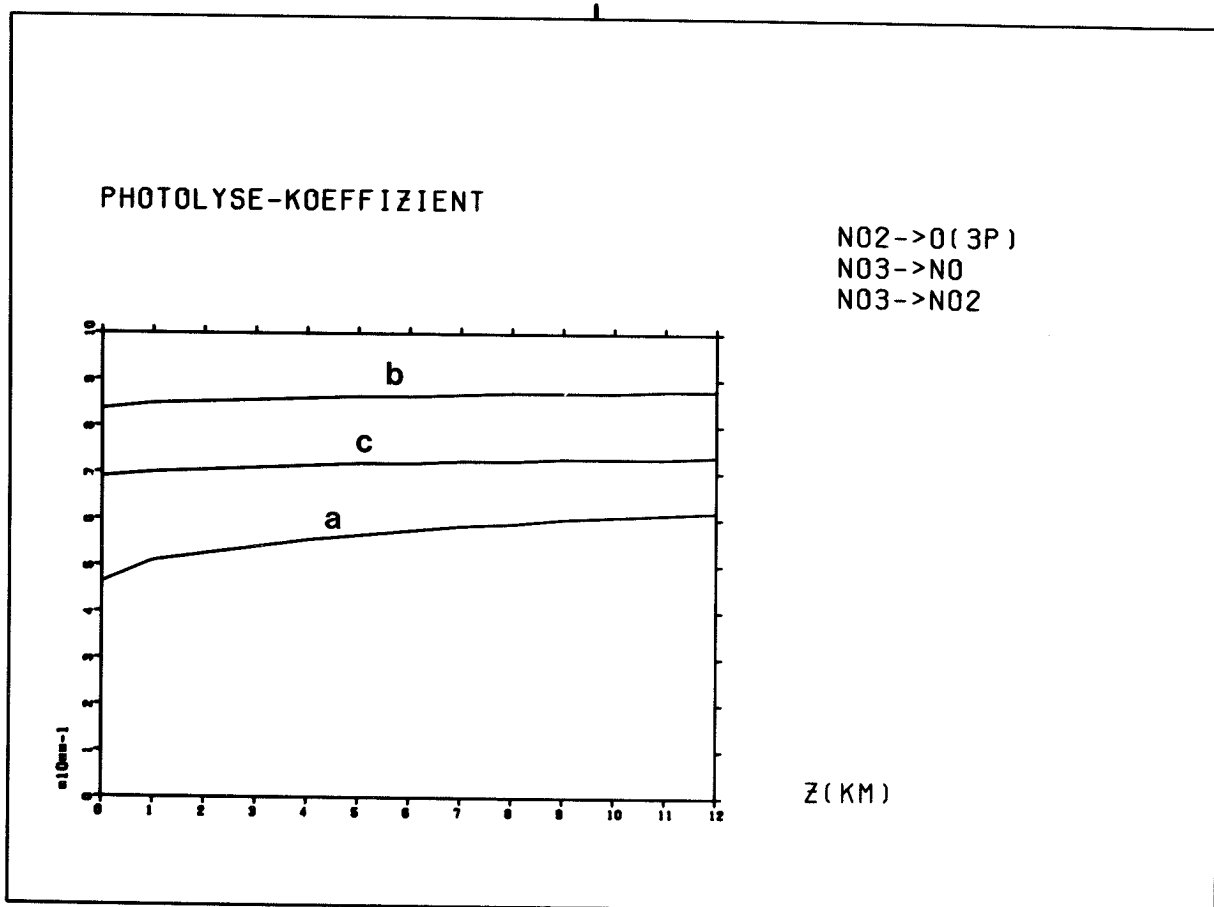


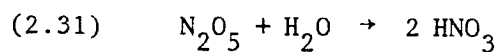
Abb.12b. Photolyseraten

a: $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$, $(D_{\text{ph0}}(z) \cdot 5 \cdot 10^1)$,

b: $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, $(D_{\text{ph0}}(z) \cdot 4 \cdot 10^1)$ und

c: $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$, $(D_{\text{ph0}}(z) \cdot 5 \cdot 10^0)$.

Aus N_2O_5 wird mit Wasser Salpetersäure,



die wieder ausgeschieden wird, d.h. die NO-Menge, die in das System nachts gelangt, sammelt sich in NO_3 , N_2O_5 und HNO_3 , von wo es teilweise wieder ausgeschieden wird, wie es in Abb.14 dargestellt ist.

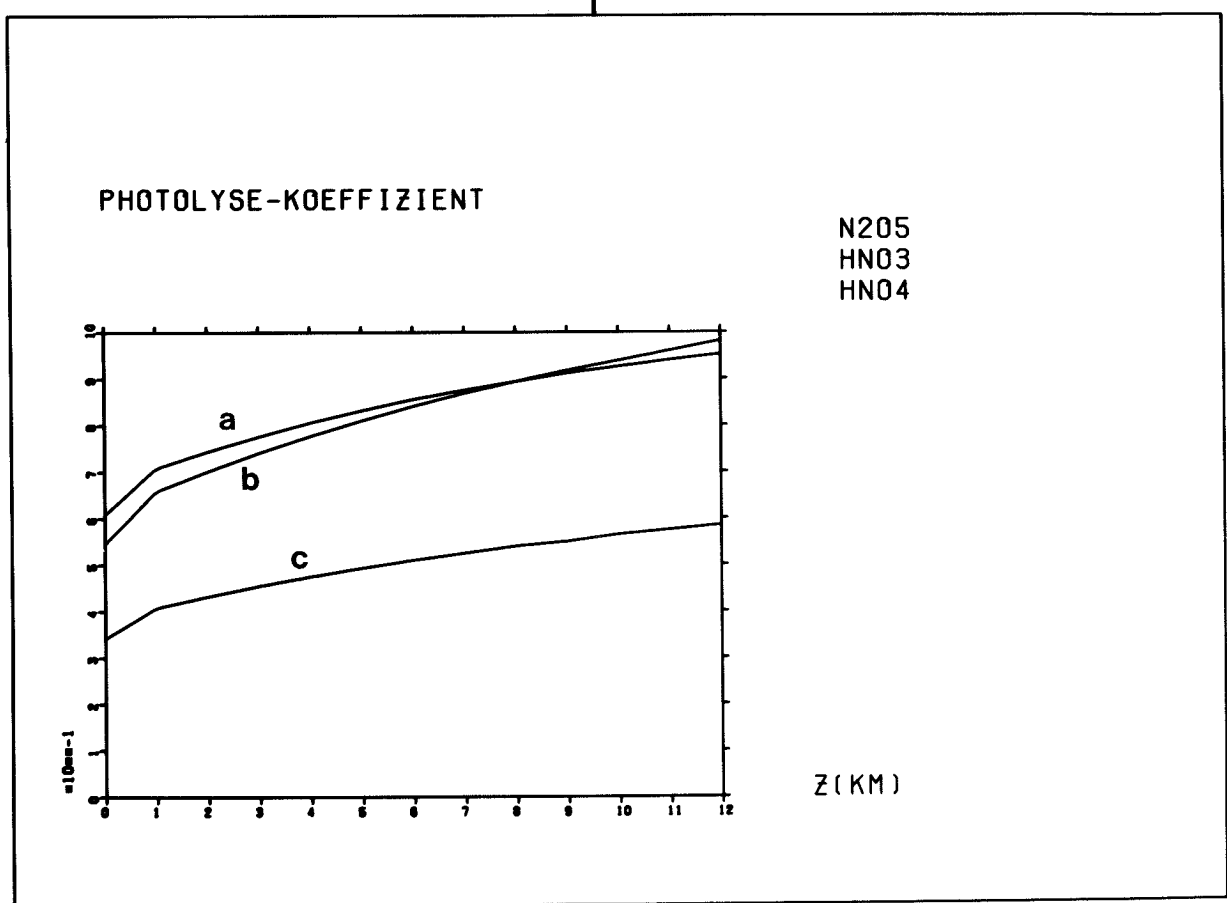
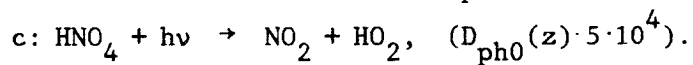
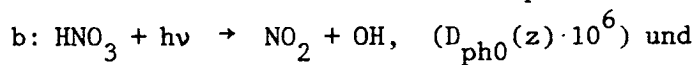
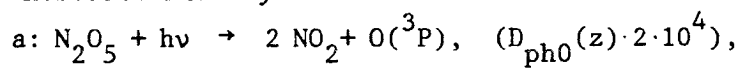
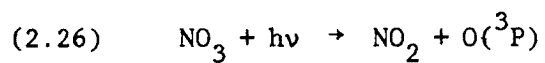


Abb.12c. Photolyseraten



Es wird dabei zwar O_3 verbraucht, jedoch ist die verbrauchte Menge gering gegenüber der vorhandenen Menge.

Bei Sonnenaufgang wird zuerst NO_3 photolysiert,



wobei NO_2 entsteht.

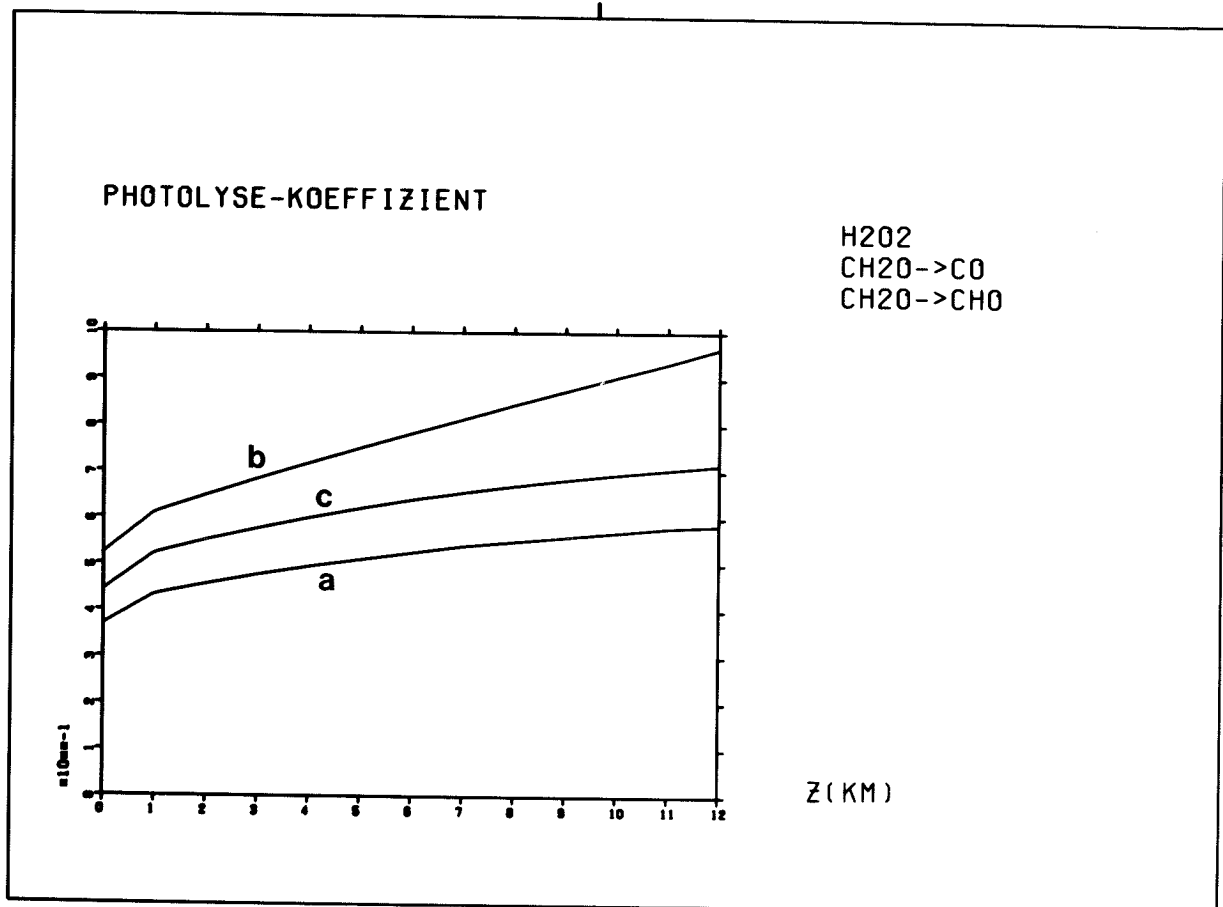
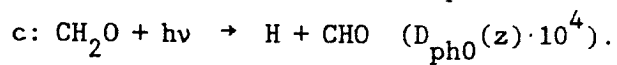
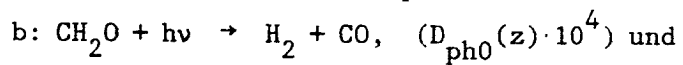
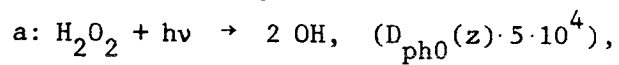
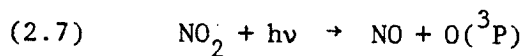


Abb.12d. Photolyseraten



Etwas später, mit zunehmendem Blauanteil im Sonnenspektrum wird auch NO_2 photolysiert,

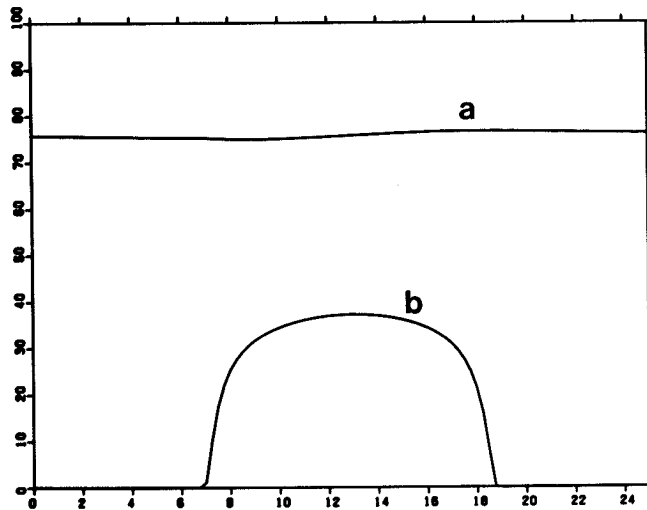


welches sich in der Spitze in der NO_2 -Konzentration morgens äußert (Abb.13b).

NO_3 wird auch direkt zu NO photolysiert,

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE

O₃
O(³P)



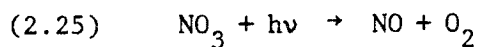
TAG (25 STUNDEN)

Abb.13a. Periodisch stationäres System der Troposphäre

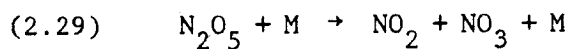
a...O₃, Moleküle/cm³ 10⁻¹⁰

b...O(³P), Moleküle/cm³ 10⁻²

Der Maßstab ist in allen Abbildungen, a - p, linear.



so daß sich NO direkt aus NO₂ und NO₃ und indirekt aus N₂O₅ über NO₂ und NO₃ aufbaut. NO₃ verschwindet dabei innerhalb von Minuten ebenso wie N₂O₅, welches auch innerhalb von Minuten zu NO₂ und NO₃ zerfällt,



Die Photolyse von N₂O₅ (2.30) spielt nur eine geringe Rolle.

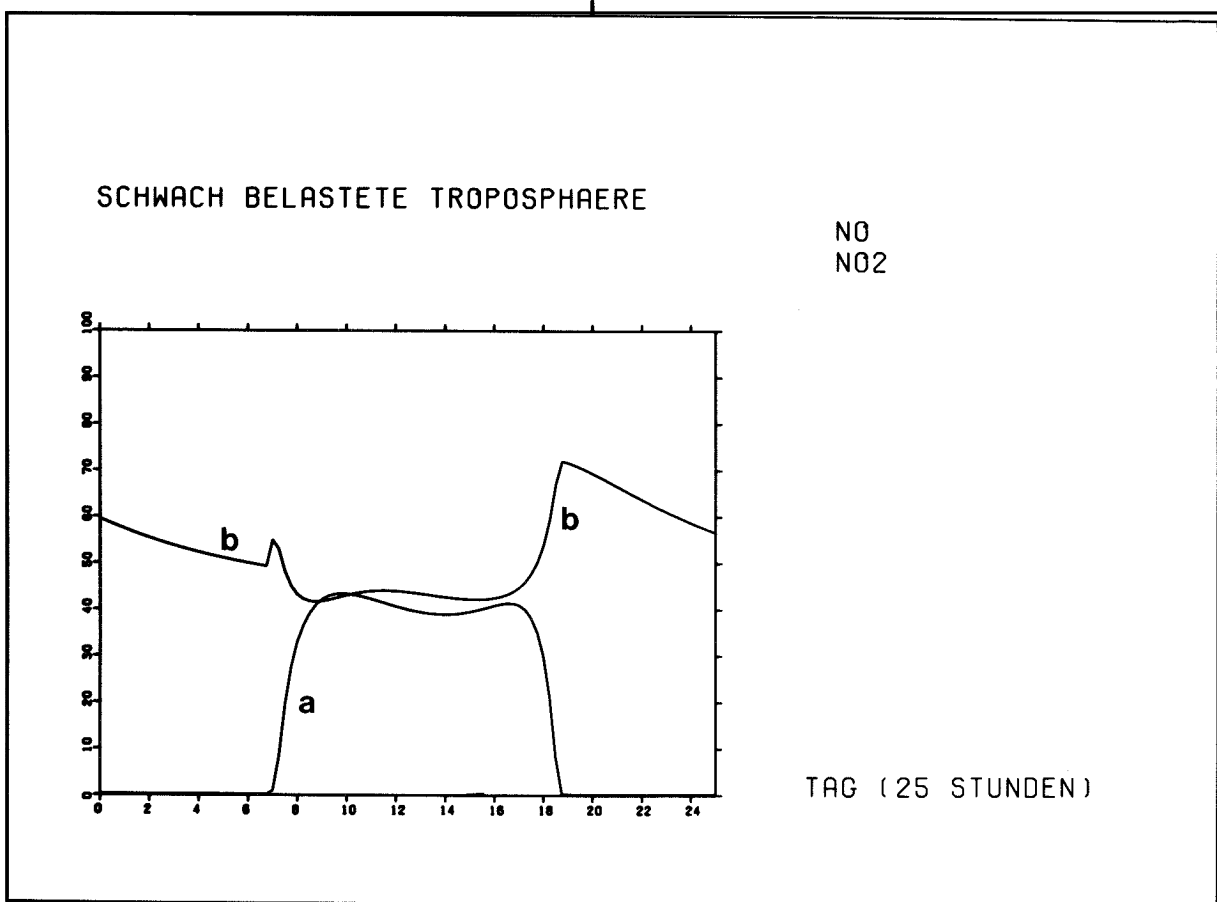


Abb.13b. Periodisch stationäres System der Troposphäre

a...NO, Moleküle/cm³ 10⁻⁷

b...NO₂, Moleküle/cm³ 10⁻⁷

Da direkt nach Sonnenaufgang noch kein OH vorhanden ist, wird noch kein HNO₃ produziert. Da N₂O₅ verschwunden ist, wird auch daraus kein HNO₃ produziert, d.h. in den ersten Stunden nach Sonnenaufgang reichern sich NO und NO₂ an aus dem NO-Influx, während HNO₃ über Dekomposition und Präzipitation abnimmt. Jedoch fällt die HNO₃-Abnahme auch nicht ins Gewicht wegen des Übergewichtes der vorhandenen Menge. Vor allem NO reichert sich an, weil die Umbildung von NO zu NO₂ nur durch O₃ erfolgt, da noch kein HO₂ vorhanden ist.

Mit der Photolyse von O₃ und NO₂ und NO₃

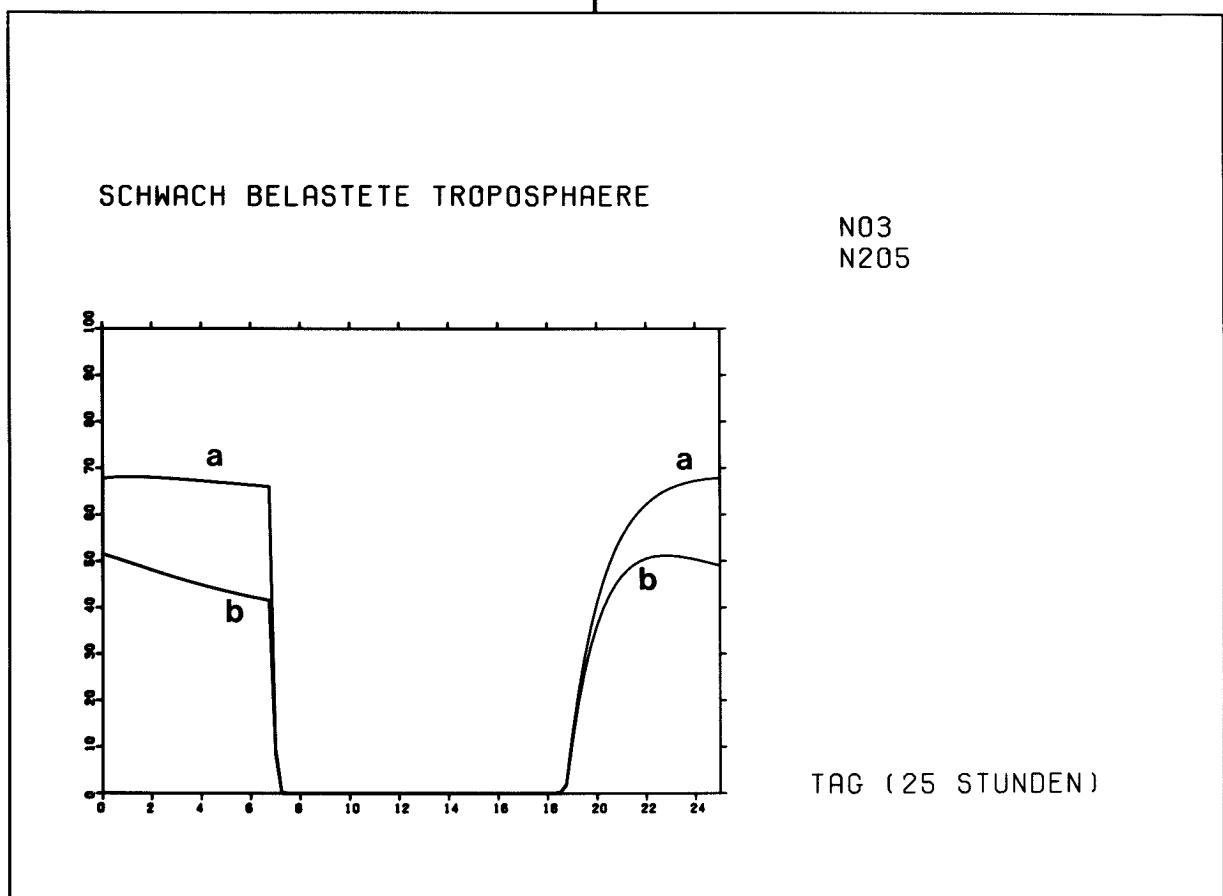
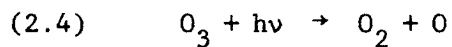


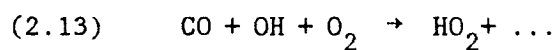
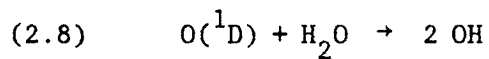
Abb.13c. Periodisch stationäres System der Troposphäre

a... NO_3 , Moleküle/ $\text{cm}^3 \cdot 10^{-6}$

b... N_2O_5 , Moleküle/ $\text{cm}^3 \cdot 10^{-4}$



erscheinen die atomaren Sauerstoffformen, und mit $\text{O}(^1\text{D})$ auch die OH-Radikale, wodurch auch HO_2 erscheint,



Damit steigt die HNO_3 -Produktion an,

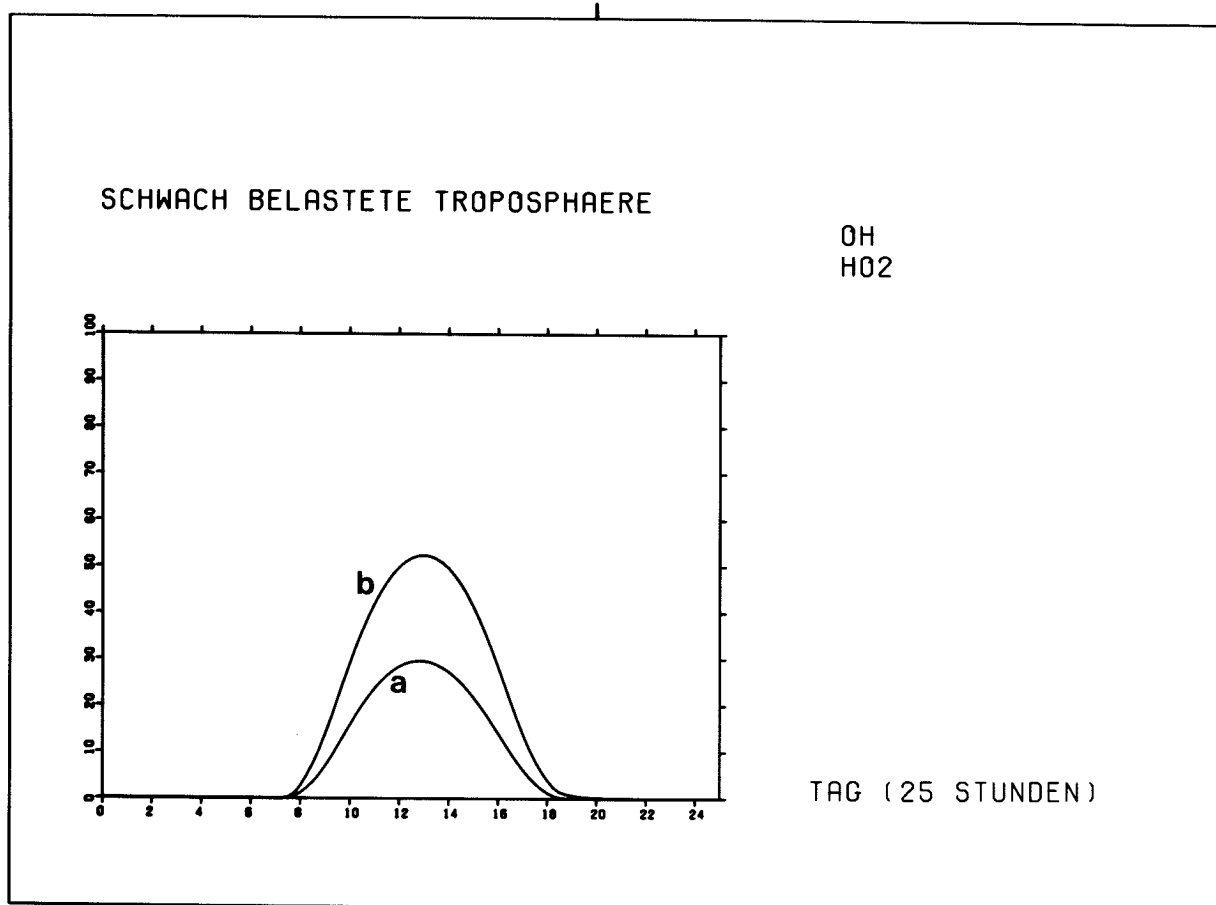
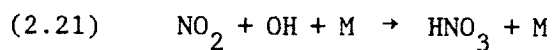


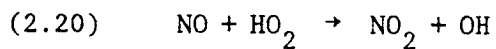
Abb.13d. Periodisch stationäres System der Troposphäre

a...OH, Moleküle/cm³ 10⁻⁵

b...HO₂, Moleküle/cm³ 10⁻⁷



und NO fällt etwas ab,



Mittags ist der Austausch zwischen NO und NO₂ der dominierende Prozess in dem System der Stickstoffverbindungen. In der Sauerstoffgruppe ist der Austausch zwischen O₃ und O(³P) der dominierende Prozess,

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE OZON

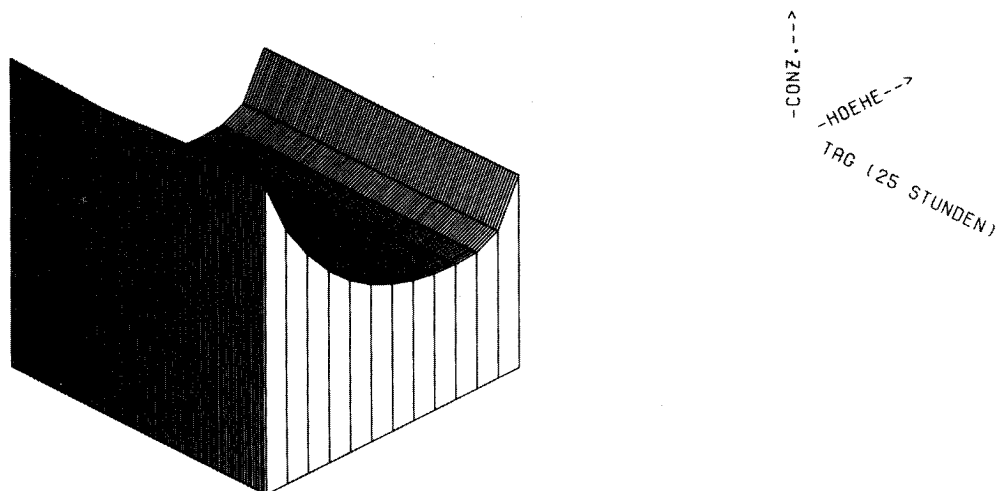
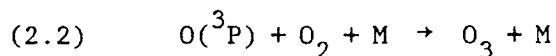
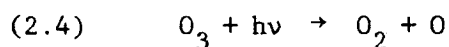


Abb.13e. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die O_3 -Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (linke obere Ecke im Bild) $7.58 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³



In den Stunden vor Sonnenuntergang wird die Photolyse von NO_2 und O_3 wieder schwächer, HO_2 nimmt daher ab, und NO_2 baut sich wieder auf auf Kosten von NO . Da auch OH abnimmt, wird die in das System eingeführte NO -Menge im NO_2 -Pool aufgebaut. Bei Sonnenuntergang ist daher die NO_2 -Konzentration höher als bei Sonnenaufgang. In NO_2 ist die Stickstoffmenge enthalten, die

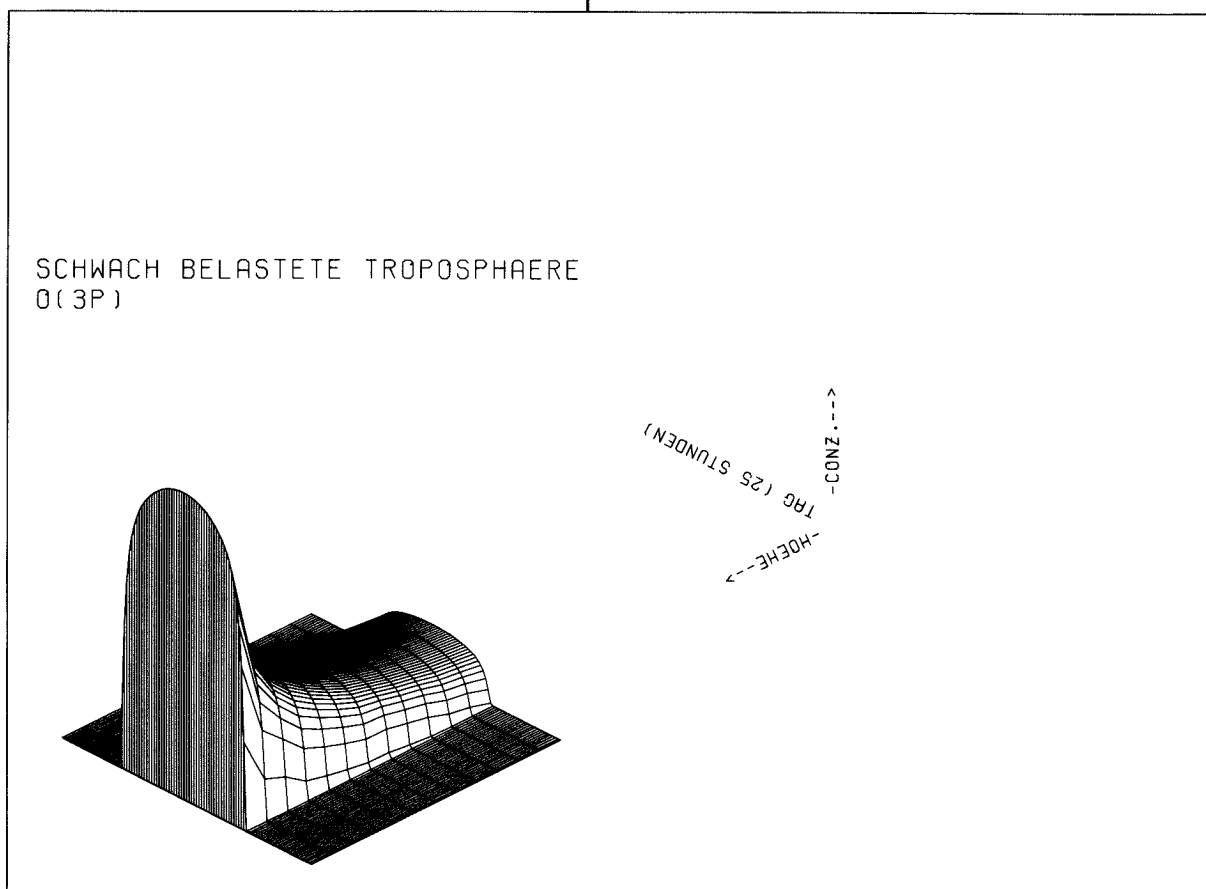


Abb.13f. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die O(³P)-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der Kurve) $2.2 \cdot 10^4$ Moleküle/cm³

als NO eingeführt wurde und die in den Stunden nach Sonnenaufgang und vor Sonnenuntergang nicht in HNO₃ überführt wurde.

Nach Sonnenuntergang werden NO₃ und N₂O₅ wieder aufgebaut. Da die Produktion von HNO₃ in den ersten Abendstunden nach Sonnenuntergang noch klein ist, weil die N₂O₅-Konzentration noch gering ist, nimmt in dieser Zeit HNO₃ durch Dekomposition wieder ab.

Im periodisch stationären System wird in der Nacht durch die Reaktion

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
O(¹D)

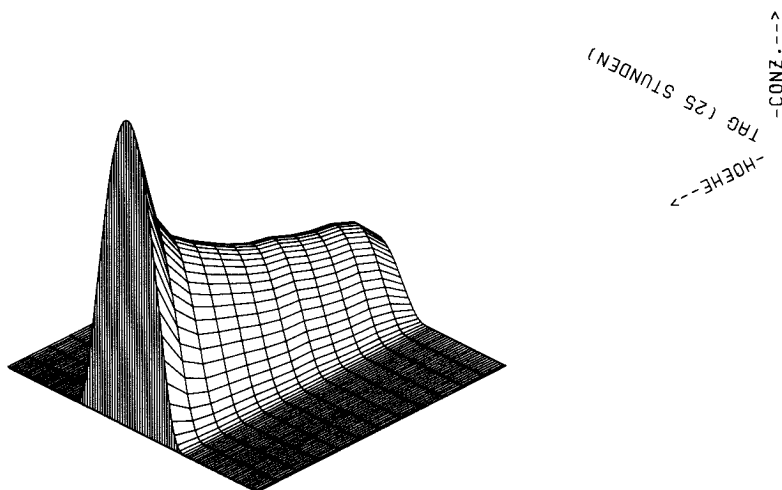
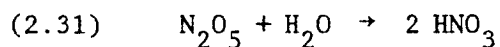


Abb.13g. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die O(¹D)-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der Kurve) $3.8 \cdot 10^{-2}$ Moleküle/cm³



die zusätzliche NO-Menge aus den Morgen- und Abendstunden aus dem System wieder entfernt.

Die Profile zeigen für NO, NO₂ und NO₃ einen starken Abfall mit der Höhe und für HNO₄ einen sehr starken Anstieg mit der Höhe.

Die HNO₃-Konzentration nimmt mit steigender Höhe zunächst ab wegen der Abnahme der NO-Konzentration. In den obersten Schichten nimmt die

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
NO

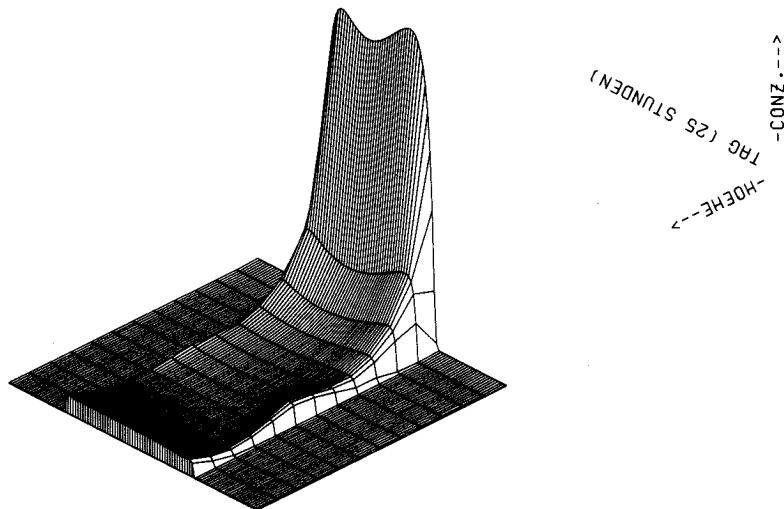


Abb.13h. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die NO-Konzentration beträgt mittags in 0 km Höhe (Mulde zwischen den beiden Maxima der Kurve) $4.2 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³

HNO₃-Konzentration wieder zu wegen des Zuflusses von HNO₃ aus der Stratosphäre.

Die OH-Konzentration nimmt mit der Höhe zunächst ab dann aber wieder zu, während die HO₂-Konzentrationen mit steigender Höhe zunächst zunimmt, dann aber schwach abnimmt. Die H₂O₂-Konzentration nimmt mit der Höhe zunächst zu dann aber wieder ab. Ebenso nehmen die O(¹D)-, O(³P)- und O₃-Konzentrationen mit der Höhe zu. Die Zunahme der Sauerstoffatom-Konzentration mit steigender Höhe ist auf die ansteigenden Photolyseraten

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
NO₂

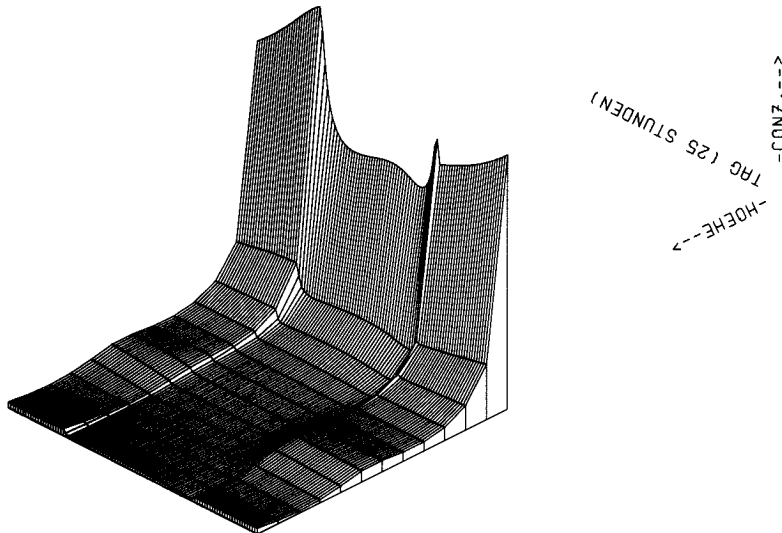
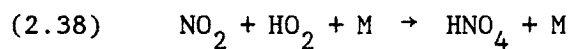


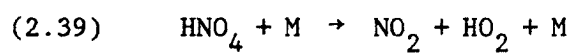
Abb.13i. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die NO₂-Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $1.2 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³

zurückzuführen. Damit nimmt auch die OH-Konzentration in den höheren Schichten zu.

Die HNO₄-Konzentration ist bestimmt durch die Erzeugung,



und durch die Vernichtung,



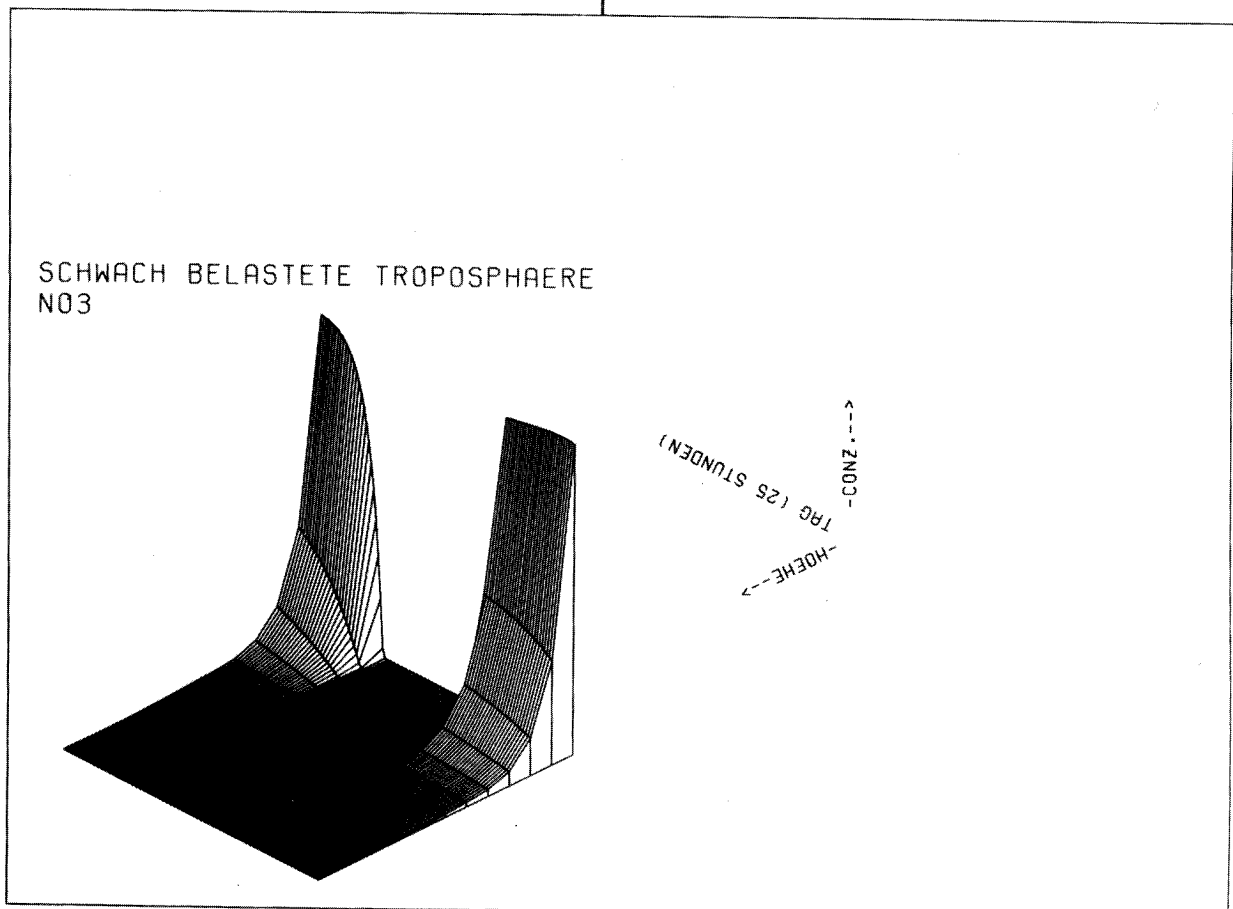
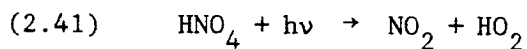
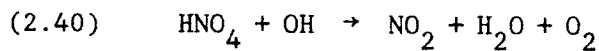


Abb.13j. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die NO₃-Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $1.36 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³



Unterhalb von etwa 7 km ist der Prozess (2.39) dominierend, welches dazu führt, daß HNO₄ nachts, wenn HO₂ verschwindet, d.h. wenn in Reaktion (2.38) nichts produziert wird, auch verschwindet. Die Lebensdauer von HNO₄ in Prozess (2.39) steigt stark an mit der Höhe, von einigen Sekunden in 0 km Höhe auf etwa 10⁵ Sekunden, d.h. mehr als 24 Stunden, in 8 km Höhe. Oberhalb von etwa 9 km ist der Prozess (2.40) dominierend. Deshalb zer-

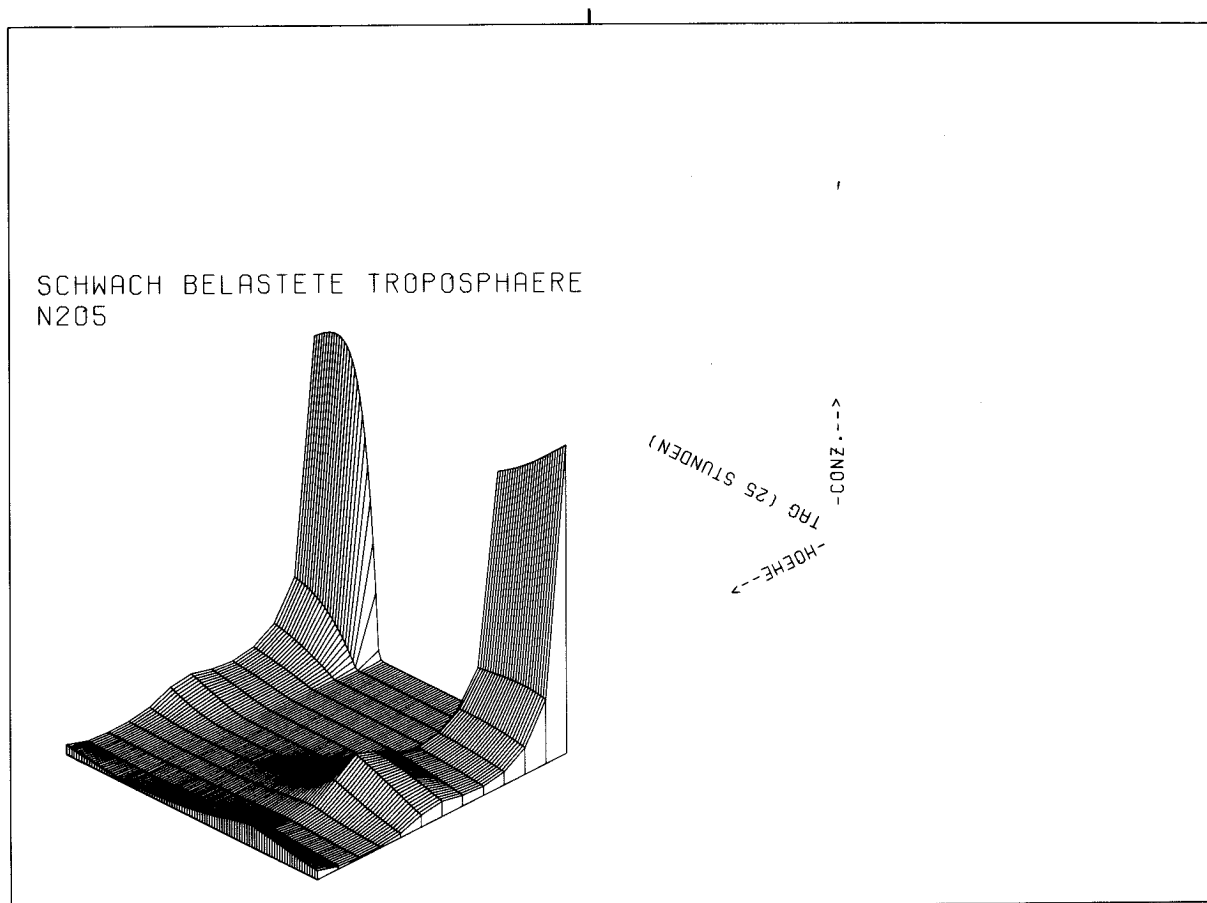
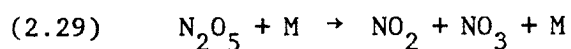


Abb.13k. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die N_2O_5 -Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $5.15 \cdot 10^6$ Moleküle/cm³

fällt HNO_4 nachts in den oberen Schichten der Troposphäre kaum, sondern sammelt sich dort an. Wäre NO_2 gleichverteilt in der ganzen Troposphäre, so würde sich mit steigender Höhe nach Reaktion (2.38) auch HNO_4 entsprechend auf Kosten von NO_2 bilden. Nachts erfolgt jedoch in den oberen Schichten keine Rückumwandlung von HNO_4 zu NO_2 , so daß von unten NO_2 nach oben diffundiert. Dadurch sammelt sich HNO_4 oben an (D.Kley u.a., 1981).

Für N_2O_5 tritt ein ähnlicher Effekt auf, weil der Prozeß



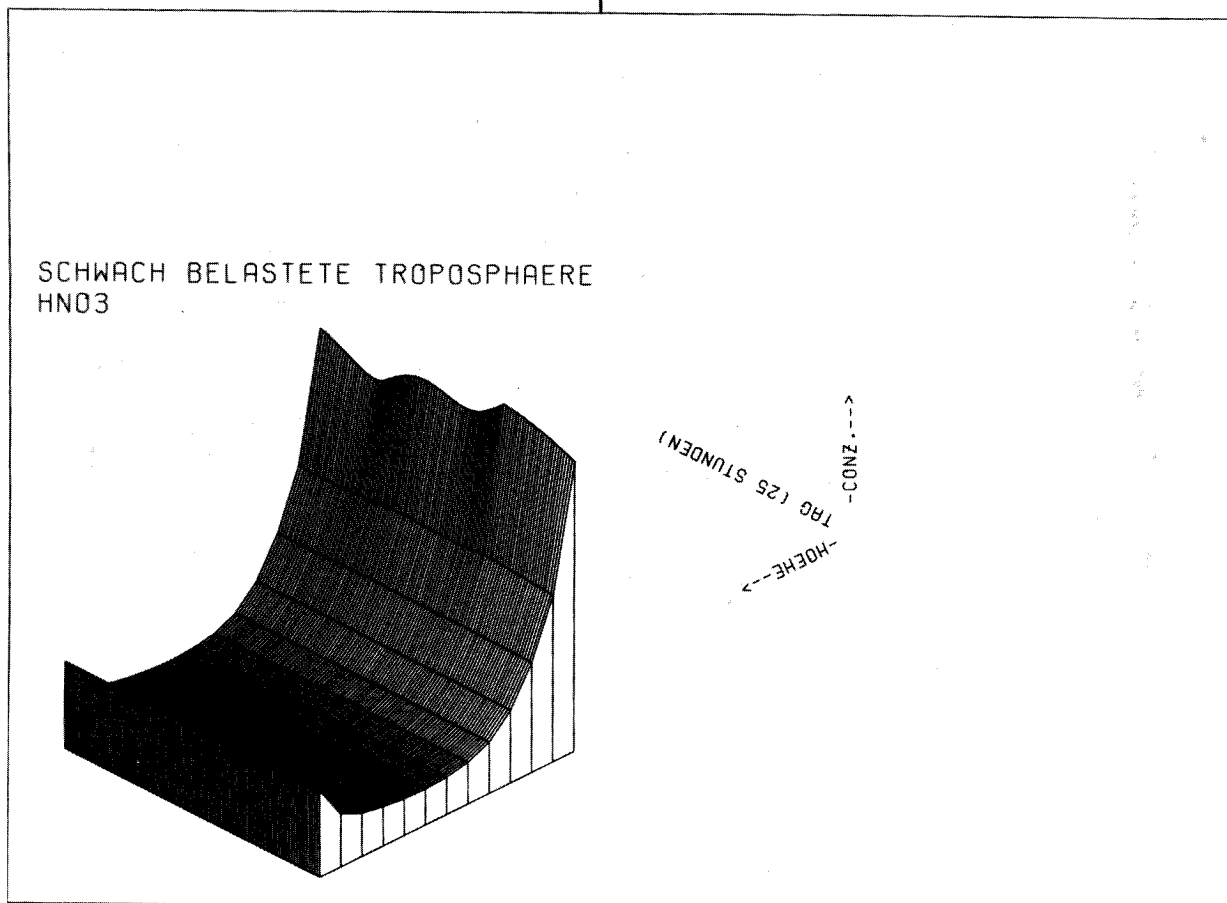
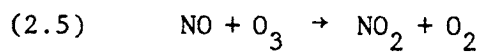


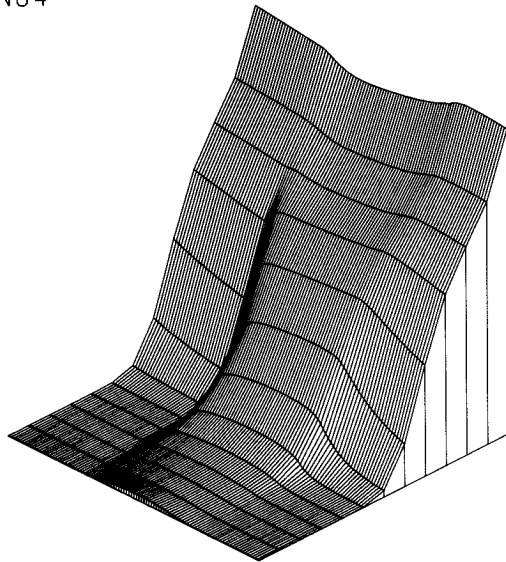
Abb.131. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die HNO₃-Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $2.55 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³

in den oberen Schichten der Troposphäre erheblich langsamer abläuft als in den unteren Schichten. Dadurch erscheint N₂O₅ in den oberen Schichten der Troposphäre auch tagsüber.

Nachts ist der Nettoverlust von O₃ im wesentlichen gegeben durch die Reaktion mit NO



SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
HNO₄



---> CONZ. --->
---> HOEHE --->
TAG (25 STUNDEN)

Abb.13m. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die HNO₄-Konzentration beträgt anfangs in 12 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $2.3 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³

und zwar lokal dort, wo NO der Atmosphäre zugeführt wird, weil diese Reaktion sehr viel schneller abläuft als der Transport. Tagsüber erfolgt, wie später dargelegt wird (Kap.10), der Ozonabbau im wesentlichen durch HO₂ in den oberen Schichten, während in den unteren Schichten Ozon durch NO produziert wird. Diese Nettoverlusten von O₃ sowie der Verlust durch Deposition am Erdboden wird kompensiert durch den Influx von O₃ aus der Stratosphäre. Da der Transport aus der Stratosphäre und zum Erdboden durch den O₃-Gradienten bestimmt wird, stellt sich im periodisch stationären System das O₃-Profil entsprechend ein.

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
OH

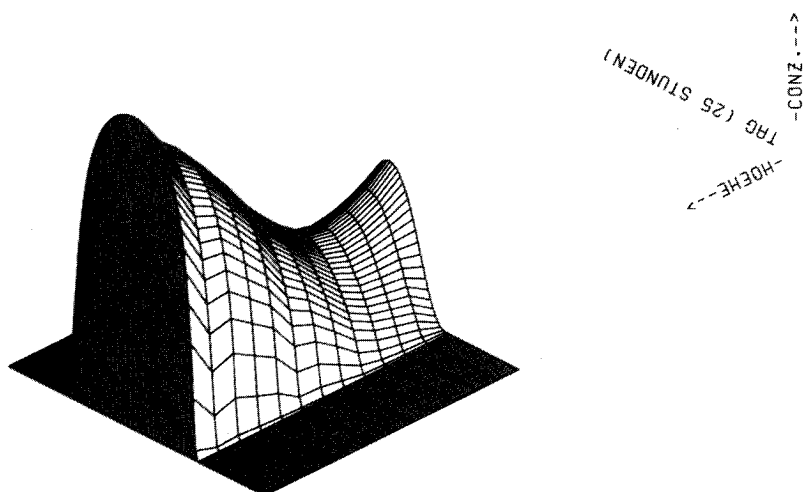


Abb.13n. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die OH-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der Kurve) $6.3 \cdot 10^6$ Moleküle/cm³

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHÄRE
H₂O₂

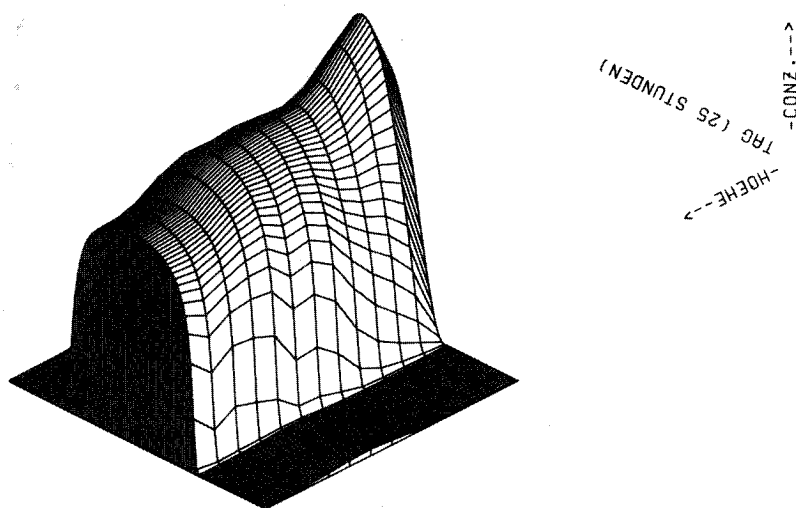
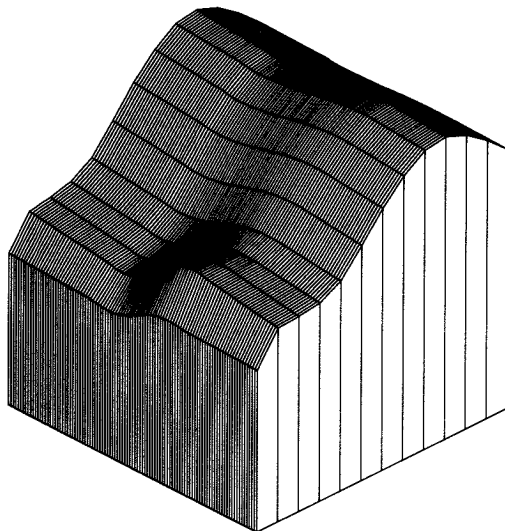


Abb.13o. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die HO₂-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der linken Kurve) $4.2 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³

SCHWACH BELASTETE TROPOSPHAERE
H₂O₂



-CONZ.--->
-HOEHE--->
TAG (25 STUNDEN)

Abb.13p. Periodisch stationäres System der Troposphäre. Die H₂O₂-Konzentration beträgt anfangs in 12 km Höhe (rechte obere Ecke im Bild) $6.67 \cdot 10^{10}$ Moleküle/cm³

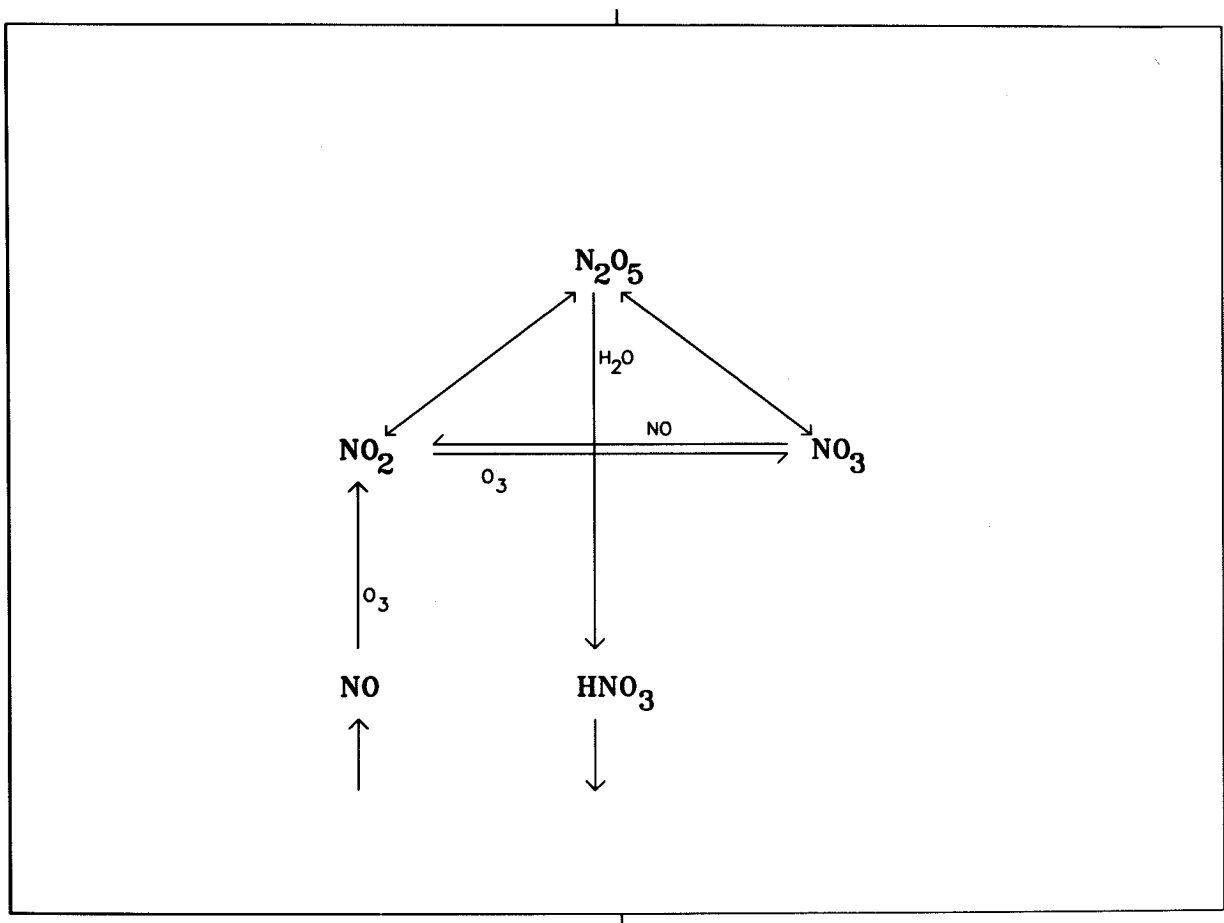


Abb.14. Nachtreaktionen der Stickoxide.

8.0 EINFLUß DER NO_x - UND CH-EMISSION

In Kap.6 wurde dargelegt, wie die Ozon-Konzentration im stationären Zustand von dem Verhältnis der Konzentrationen von NO_2 und NO abhängt, falls die Reaktion (2.8) und der Transport nicht berücksichtigt werden.

Die Verhältnisse, wie sie in Abb.10 dargestellt sind, scheinen den Beobachtungen, die aus Smogkammernessungen gewonnen werden, zu widersprechen. Werden sowohl die NO_x -Konzentration als auch die Kohlenwasserstoff-Konzentration erhöht, ergibt sich aus den Smogkammerversuchen ein komplexes Verhalten für die O_3 -Bildung. Für ein bestimmtes Wertepar erscheint ein Maximum in der O_3 -Konzentration. Analoges gilt für die PAN-Bildung (2.37). Für die Kohlenwasserstoffe außer Methan (NMHC) lassen sich für beide Photooxidantien, Ozon und PAN, aus Smogkammernessungen Isoplethen, Linien gleicher Konzentration im NO_x -NMHC-Diagramm, ermitteln (P.Bruckmann u.a., 1980, E.Hesstvedt u.a., 1976). Bei einer festen Kohlenwasserstoff-Konzentration steigt die Ozon-Konzentration mit steigender NO_x -Konzentration zunächst bis zu einem Maximum an. Mit weiter steigender NO_x -Konzentration fällt die Ozon-Konzentration jedoch wieder ab. Ebenso steigt bei einer festen NO_x -Anfangskonzentration die Ozon-Konzentration zunächst mit steigender Kohlenwasserstoff-Konzentration bis zu einem Maximum an. Mit weiter steigender Kohlenwasserstoff-Konzentration fällt die Ozon-Konzentration jedoch wieder ab.

Aus den Smogkammernessungen gewinnt man jedoch nicht die stationären Werte sondern die Werte, die sich nach einer bestimmten Zeit eingestellt haben, der scheinbare inhibitorische Effekt von NO_x ist in Wirklichkeit nur eine Verzögerung. Bei längerer Lichteinwirkung in der Smogkammer stellen sich die stationären Werte ein, wie in Kap.6 beschrieben. Der inhibitorische Effekt erscheint dadurch, daß die Ozon-Konzentration bei niedriger NO -Anfangskonzentration schneller ansteigen kann als bei höherer NO -Anfangskonzentration, obwohl der stationäre Endwert der Ozon-

Konzentration höher liegt bei der höheren NO-Anfangskonzentration (H.Niki u.a. in R.F.Gould, 1972, J.Seinfeld, 1975). Der inhibitorische Effekt bei höherer Kohlenwasserstoff-Konzentration wird durch die PAN-Bildung verursacht. Durch die Reaktion (2.37) wird dem System NO_x entzogen, wodurch die O_3 -Konzentration kleiner wird.

Für die Berechnung der Verhältnisse in der Troposphäre sind eher die Verhältnisse der nichtstationären Smogkammermessungen relevant, wenn man den Einfluß der Erhöhung des NO-Influx und des Kohlenwasserstoff-Influx auf die Ozonbildung untersuchen will. Es ergeben sich ähnliche Isoplethen für Ozon nach einigen Stunden bei Erhöhung dieser beiden Influxe in einer sonst unbelasteten Atmosphäre mit den Bedingungen nach Logan (Kap.7).

Bei Dauereinwirkung der erhöhten NO-, und Kohlenwasserstoff-Influxe entsteht daraus ein periodisch stationäres System der belasteten Atmosphäre. Für die Berechnung der Tagesgänge einer solchen belasteten Troposphäre (Abb.15) wurden die Daten von J.Fishman u. T.A.Carney, 1984 als Ausgangsdaten gewählt. Die NO_x -Emission wurde dort mit $2.0 \cdot 10^{10}$ Moleküle pro cm^2 und sek angegeben. Der Ozon-Input oben beträgt $6.6 \cdot 10^{10}$ Moleküle pro cm^2 und sek, der HNO_3 -Input oben $2.0 \cdot 10^8$ Moleküle pro cm^2 und sek, und der Transportkoeffizient $K = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$. Für HNO_3 und O_3 ist die Depositionsgeschwindigkeit am Erdboden 0.5 cm/sek. Als CH_4 -Profil wurde das selbe Profil wie in Kap.7 verwendet. Hinzu kommen die Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC), die in Kap.2 beschrieben wurden. Die bei Fishman und Carney (1984) abgeschätzten Mischungsverhältnisse von 0.25 ppb in den unteren Schichten der Troposphäre für Butan - die Hauptkomponente der NMHC - bedeuten einen Influx von etwa $2.0 \cdot 10^9$ Molekülen pro $\text{cm}^2 \text{ sek}$ vom Erdboden her. Das berechnete Mischungsverhältnis geht damit in den oberen Schichten der Troposphäre auf etwa 0.2 ppb zurück, ein Wert, der wesentlich höher ist als bei Fishman und Carney angegeben. Der Grund dafür liegt darin, daß in diesem Modell das Profil der NMHC vor allem durch den Transport bestimmt wird, während die Destruktion im Vergleich zur Gesamtmenge klein ist. Daher wird das Mischungsverhältnis sich in der ganzen Troposphäre wenig ändern (Abb.15e).

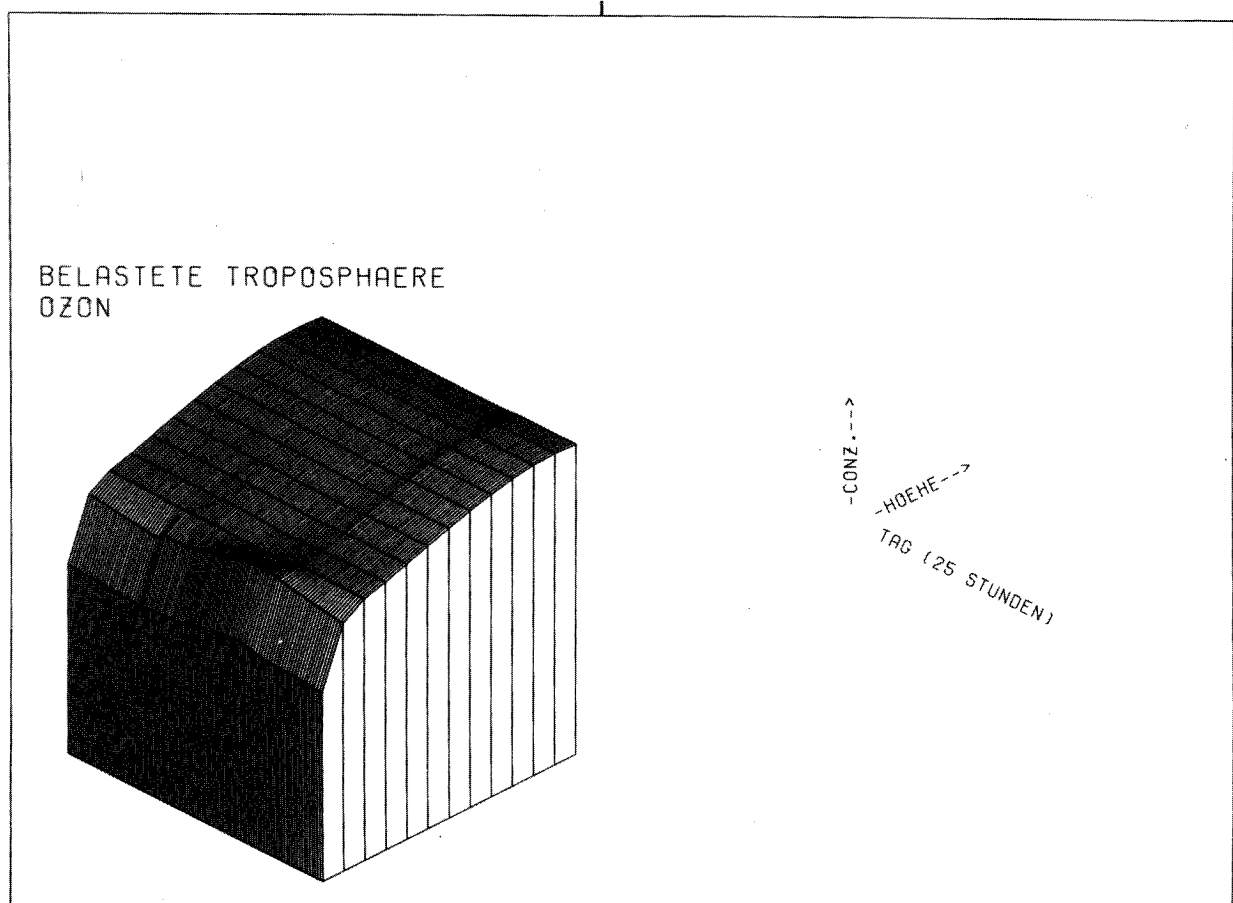
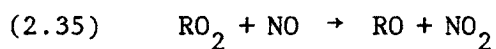


Abb.15a. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die O_3 -Konzentration beträgt anfangs in 12 km Höhe (mittlere obere
Ecke im Bild) $5.1 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³
Der Maßstab ist in allen Abbildungen, a - j, linear.

Wegen der Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von PAN bildet sich in etwa 1 bis 3 km Höhe ein Maximum der PAN-Konzentration aus (Abb.15f). In dieser Höhe liegt die Lebensdauer von PAN bei etwa einem Tag, so daß PAN als NO_2 - und damit auch indirekt als O_3 -Speicher über weite Strecken transportiert werden kann. Ebenso bildet sich für die RO_2 -Konzentration in etwa 6 - 8 km Höhe ein Maximum aus (Abb.15g), weil die NO -Konzentration mit der Höhe stark abnimmt, so daß der Umsatz der Reaktion



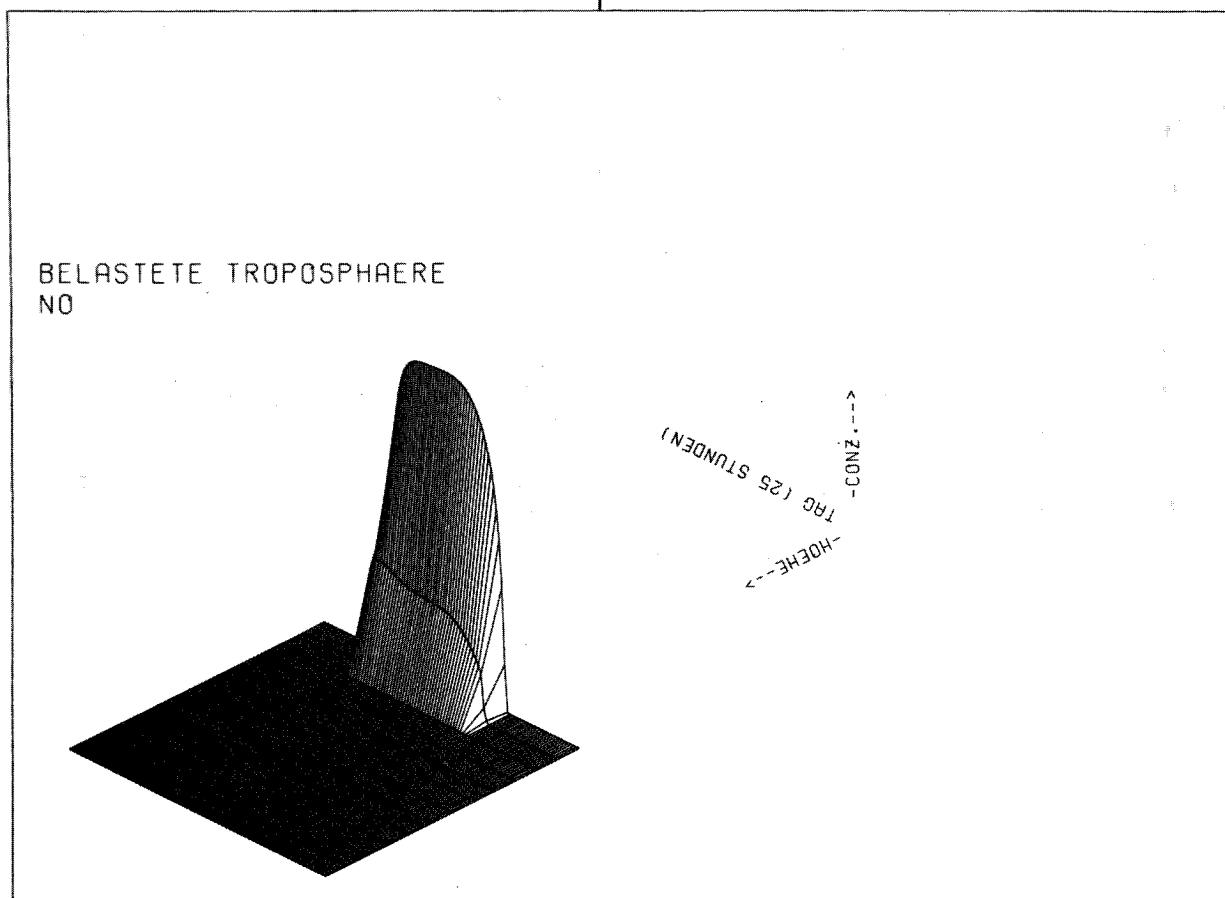


Abb.15b. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die NO-Konzentration beträgt mittags in 0 km Höhe (Maximum der Kurve)
 $8.0 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³

abnimmt. Für CH_3CO_3 erscheint aus demselben Grund ein Konzentrationsmaximum in 6 - 7 km Höhe (Abb.15h). Dies führt dazu, daß am Erdboden die Konzentration dieser drei Substanzen, PAN, RO_2 und CH_3CO_3 , während der Nacht durch Transport aus den oberen Schichten ansteigt. Während des Tages nimmt die Konzentration aller drei Substanzen wieder ab, RO_2 und CH_3CO_3 wegen der Reaktion (2.35) und PAN weil CH_3CO_3 abnimmt, während die O_3 -Konzentration im Laufe des Tages zunimmt. Die realen Verhältnisse sind wesentlich komplexer als diese vereinfachten Tagesgänge u.a. wegen des zusätzlichen horizontalen Transportes durch Advektion und wegen der ört-

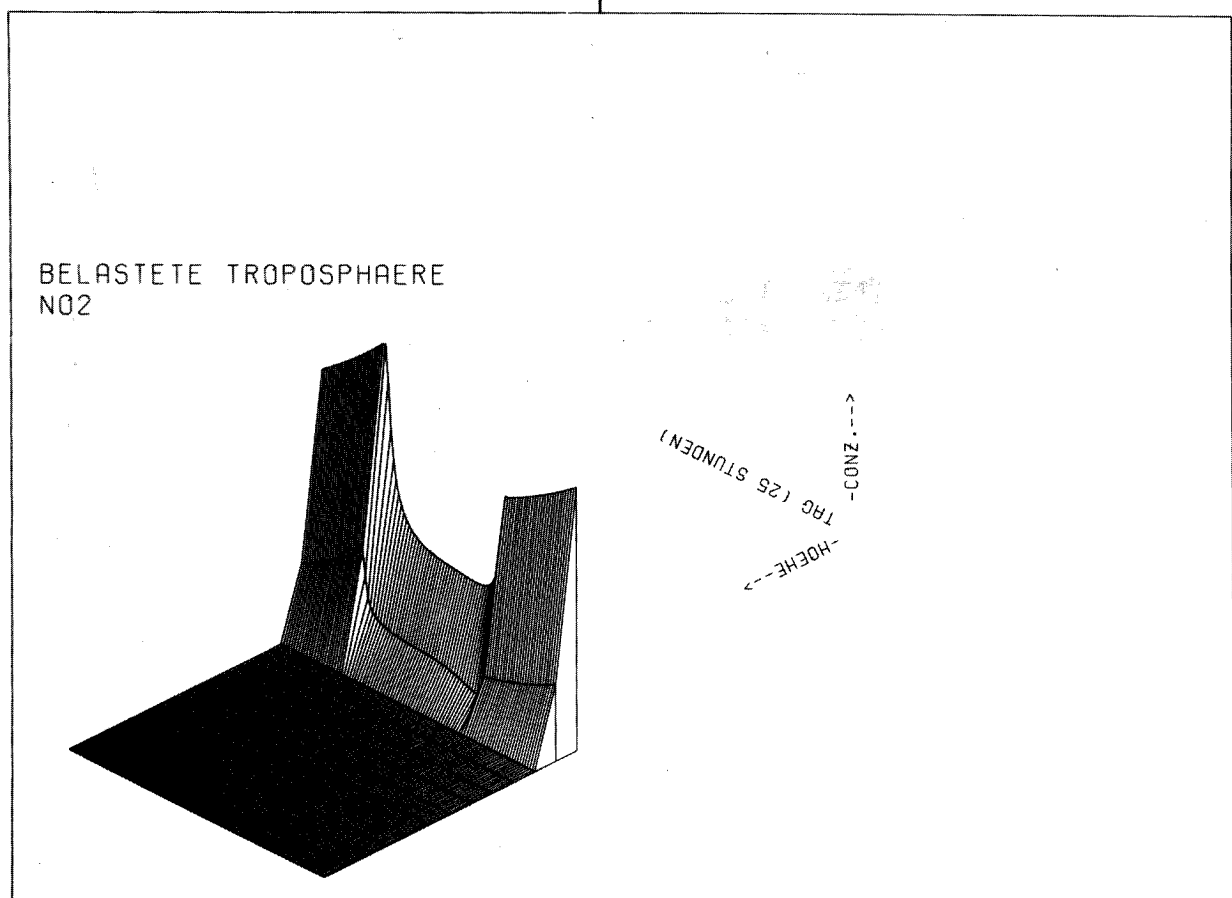
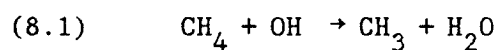


Abb.15c. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die NO₂-Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke
im Bild) $1.4 \cdot 10^{10}$ Moleküle/cm³

lichen und zeitlichen Variabilität der Kohlenwasserstoff- und NO_x-Quellen.

Der in Reaktion (2.32) verwendete Wert für x ergibt sich aus dem Vergleich der Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen, die an der OH-Destruktion beteiligt sind, mit dem ersten Schritt dieser Reaktionen,



Die weiter in Frage kommenden Reaktionen sind die Destruktionsreaktionen,

BELASTETE TROPOSPHAERE
HNO₃

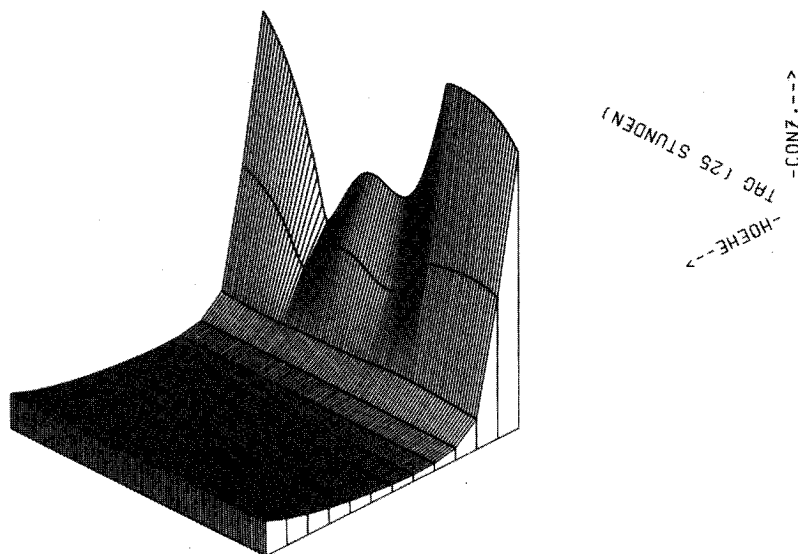
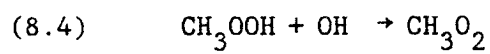
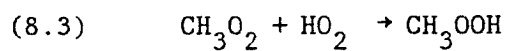
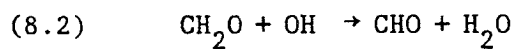
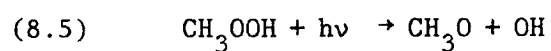


Abb.15d. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die HNO₃-Konzentration beträgt anfangs in 0 km Höhe (rechte obere Ecke
im Bild) $3.4 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³



sowie die Erzeugung von OH durch Photolyse von Methylhydroperoxid,



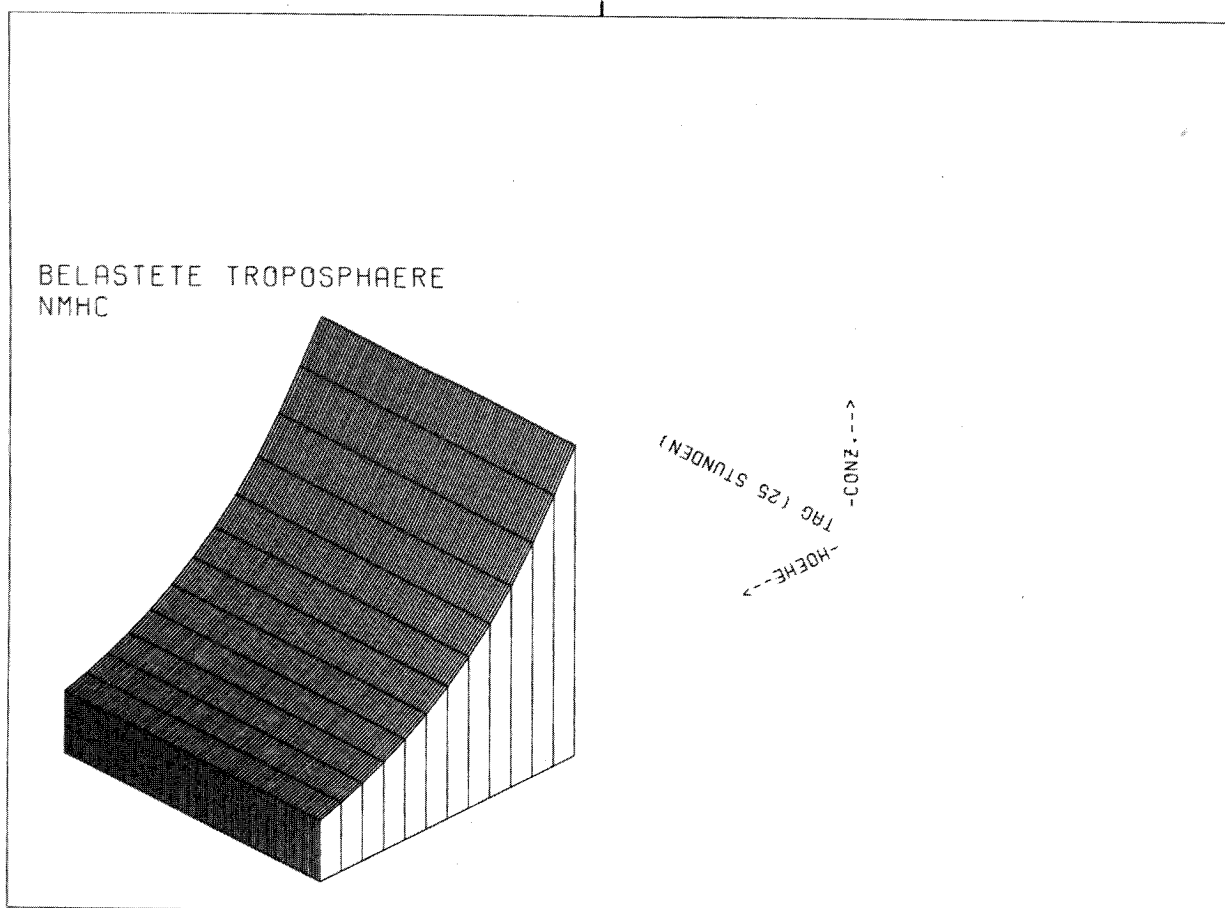


Abb.15e. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die NMHC-Konzentration anfangs beträgt in 0 km Höhe (rechte obere Ecke
im Bild) $8.1 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³

Die anderen Reaktionen, an denen OH beteiligt sind, interferieren nicht direkt mit den Kohlenwasserstoffen. Der dazugehörige Teil der Bilanzgleichung lautet daher (die Indizes der Koeffizienten beziehen sich auf die Nummerierung der Reaktionen in diesem Kapitel)

$$(8.6) \quad d[\text{CH}_4]/dt = - k_1 \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{OH}]$$

$$(8.7) \quad d[\text{OH}]/dt = - (k_1 \cdot [\text{CH}_4] + k_2 \cdot [\text{CH}_2\text{O}] + k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OOH}]) [\text{OH}] \\ + D_5 [\text{CH}_3\text{OOH}]$$

BELASTETE TROPOSPHAERE
PAN

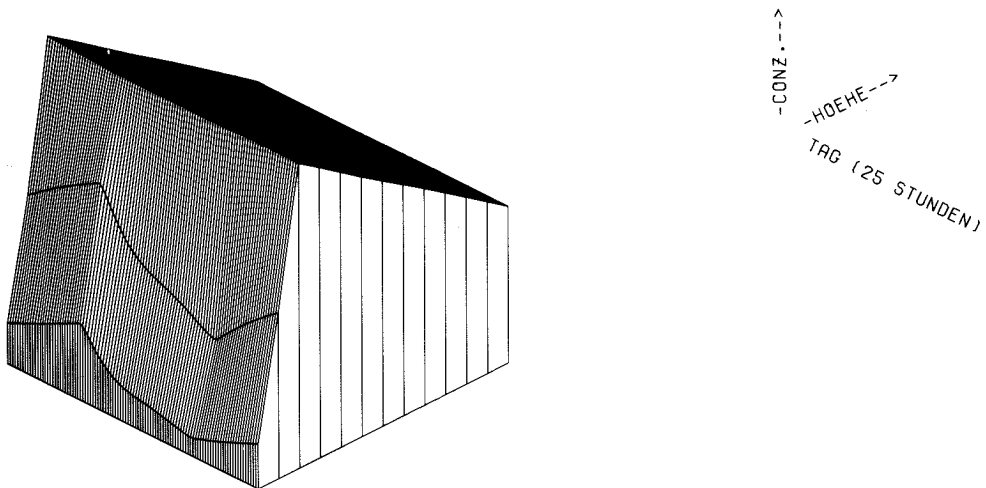


Abb.15f. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die PAN-Konzentration anfangs beträgt in 2 km Höhe (oberste Ecke im Bild) $6.5 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³

Der Parameter x ist nun definiert dadurch daß

$$(8.8) \quad d[\text{OH}]/dt = -x \cdot k_1 \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{OH}]$$

d.h.

$$(8.9) \quad d[\text{OH}]/dt = -x \cdot d[\text{CH}_4]/dt$$

d.h.

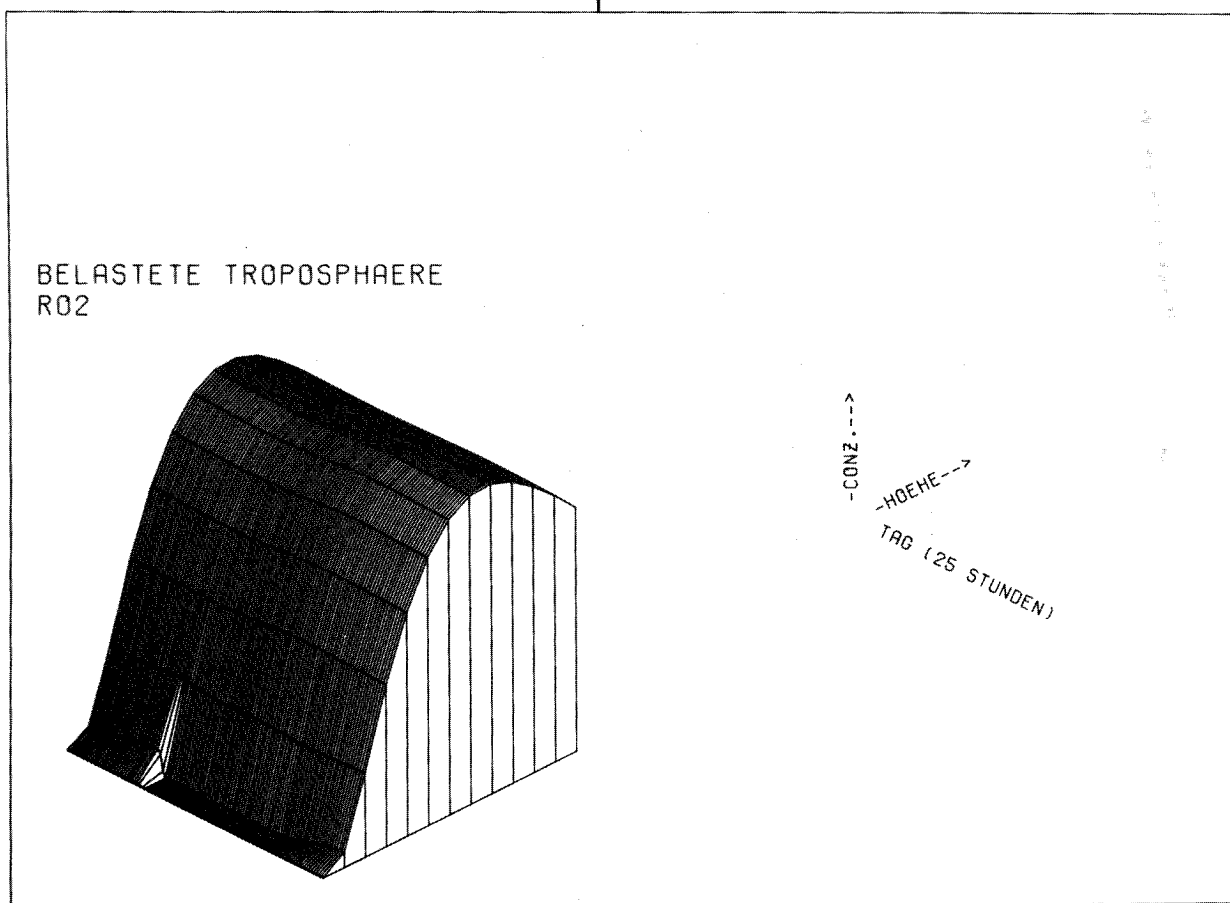
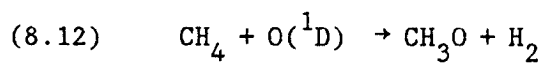
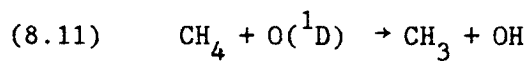


Abb.15g. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die RO₂-Konzentration beträgt in 12 km Höhe (rechte obere Ecke im
Bild) $2.2 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³

$$(8.10) \quad x = (k_1 \cdot [\text{CH}_4] + k_2 \cdot [\text{CH}_2\text{O}] + k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OOH}] - D_5 \cdot [\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{OH}]) / (k_1 \cdot [\text{CH}_4])$$

Streng genommen kämen noch die drei Reaktionen



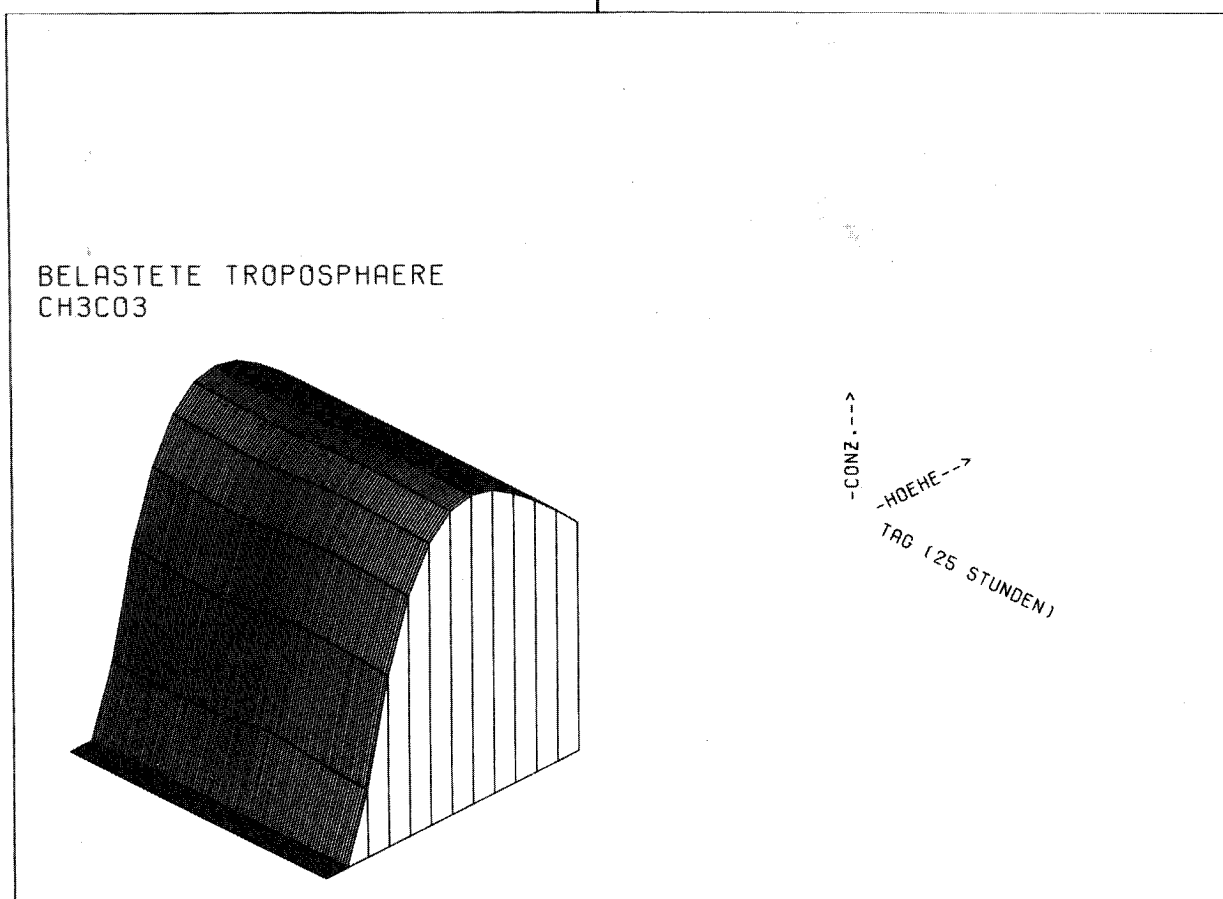
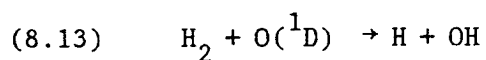


Abb.15h. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die CH₃CO₃-Konzentration beträgt in 12 km Höhe (rechte obere Ecke im
Bild) $9.9 \cdot 10^9$ Moleküle/cm³



die jedoch in der Troposphäre nur eine untergeordnete Rolle spielen,
hinzu. Die Umsätze dieser Reaktionen liegen um 3 bis 8 Größenordnungen
unter denen der anderen Reaktionen.

Ohne den Seitenzweig über CH₃OOH (Reaktion 8.3 und 8.4) und mit Einschluß
des Abbaus von OH durch CO (Reaktion 2.13) erhält man für den Parameter x
die Werte ≈ 4.6 in 0 km, ≈ 7.5 in 6 km und ≈ 14.0 in 12 km Höhe. Mit dem
Seitenzweig über CH₃OOH, jedoch ohne den Abbau durch CO, der dann geson-

BELASTETE TROPOSPHAERE OH

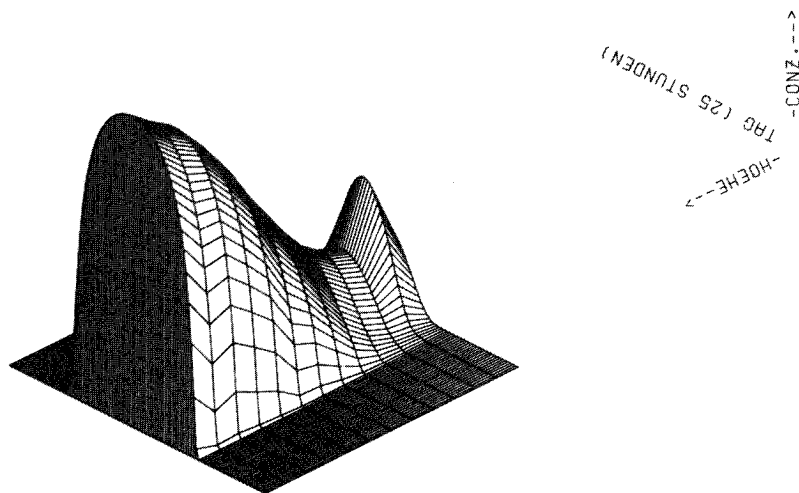


Abb.15i. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die OH-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der linken
Kurve) $6.8 \cdot 10^6$ Moleküle/cm³

dert berücksichtigt werden muß, erhält man für x die Werte nach (8.10) ≈ 1.4 in 0 km, ≈ 1.5 in 6 km und ≈ 2.9 in 12 km Höhe. Dabei sind im ersten Fall die x-Werte von OH unabhängig, im zweiten Fall schwach abhängig. Das Vorkommen von CH_3OOH in der Troposphäre ist noch fraglich (T.E.Graedel, 1978, H.Niki in E.D.Goldberg, 1982). Nach den angegebenen Reaktionskoeffizienten sollte es mit einer Konzentration von einigen ppb auftreten. Der Nachweis des Auftretens ist jedoch noch nicht gelungen. In jedem Fall muß die Kohlenwasserstoffchemie gut bekannt sein, um die x-Werte bestimmen zu können.

BELASTETE TROPOSPHAERE
HO₂

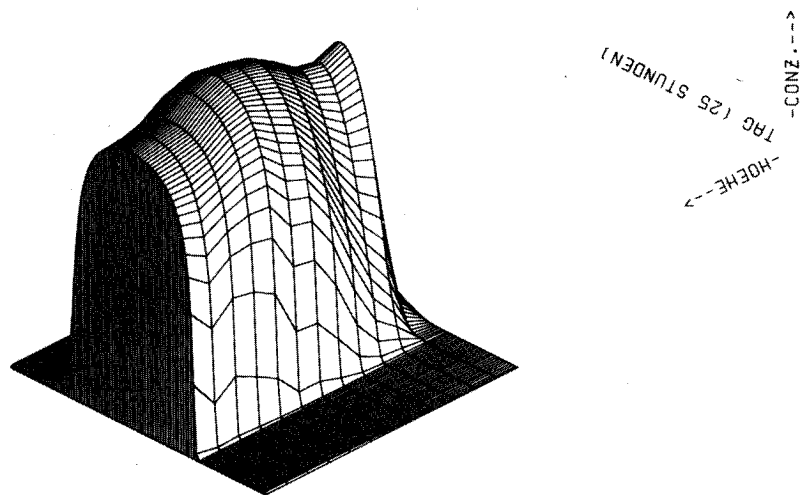


Abb.15j. Periodisch stationäres System der belasteten Troposphäre.
Die HO₂-Konzentration beträgt mittags in 12 km Höhe (Maximum der
linken Kurve) $4.7 \cdot 10^8$ Moleküle/cm³

9.0 EINFLUß DER JAHRESZEIT

Um den Einfluß der Lichtverhältnisse im periodisch stationären System zu untersuchen wurden folgende Systeme für den Sommer (21. Juli) und für den Winter (21. Dezember) berechnet:

- a. Das System mit den in Kap. 8 beschriebenen Bedingungen nach Fishman und Carney, 1984, als Beispiel für eine belastete Troposphäre.
- b. Das System mit den in Kap. 7 beschriebenen Bedingungen nach Logan, 1981, als Beispiel für eine schwach belastete Troposphäre.
- c. Das System mit den Bedingungen nach Fishman und Carney für den Grenzfall, $\text{NO}_x\text{-Influx} = 0$ als Beispiel für eine gänzlich unbelastete Troposphäre.

Der wesentliche Unterschied in der Länge der Tageszeit und im Sonnenstand äußert sich in der Konzentration der Sauerstoffatome und damit auch in der Konzentration der OH- und HO_2 -Radikale, die direkt von der Photolyserate abhängen. Dies wirkt sich auf die Tagesgänge von sowohl HNO_3 als auch O_3 aus.

In der belasteten Troposphäre zeigt der Tagesgang für HNO_3 im Sommer einen Anstieg während des Tages und ein Maximum nachmittags. Dies stimmt mit Meßdaten für die HNO_3 -Konzentration qualitativ überein (KBF52, in Vorbereitung). Im Winter zeigt der Tagesgang einen Abfall während des Tages beginnend schon lange vor Sonnenaufgang und ein Minimum kurz nach Sonnenuntergang; anschließend steigt die HNO_3 -Konzentration schnell wieder an auf ein Maximum um Mitternacht (Abb. 16).

In Kap. 7 wurde der Tagesgang von HNO_3 bereits besprochen. Für das Verständnis des Einflusses der Jahreszeit sollen nochmals die wesentlichen

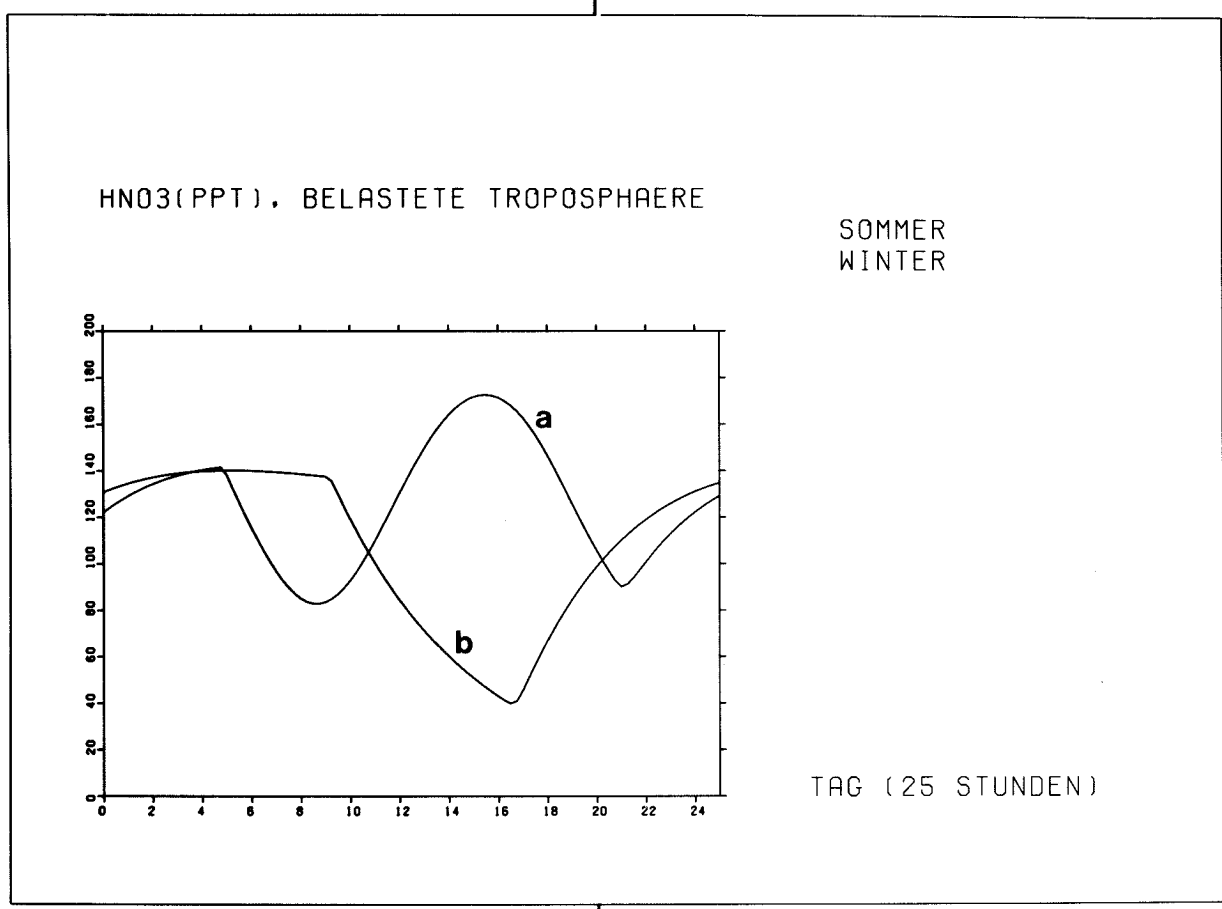
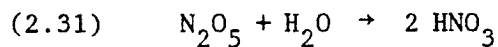
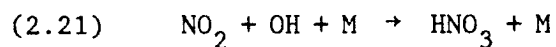


Abb.16. HNO₃-Tagesgang in der belasteten Troposphäre, (a...Sommer, b...Winter)

Quellen und Senken von HNO₃ unter diesem Aspekt besprochen werden. Nachts ist die wesentliche HNO₃-Quelle die Reaktion



und tagsüber haben wir als wesentliche HNO₃-Quelle die Reaktion



Die wesentliche Senke für HNO₃ ist die Entfernung durch Niederschläge und durch trockene Deposition, wie in Kap.7 dargestellt.

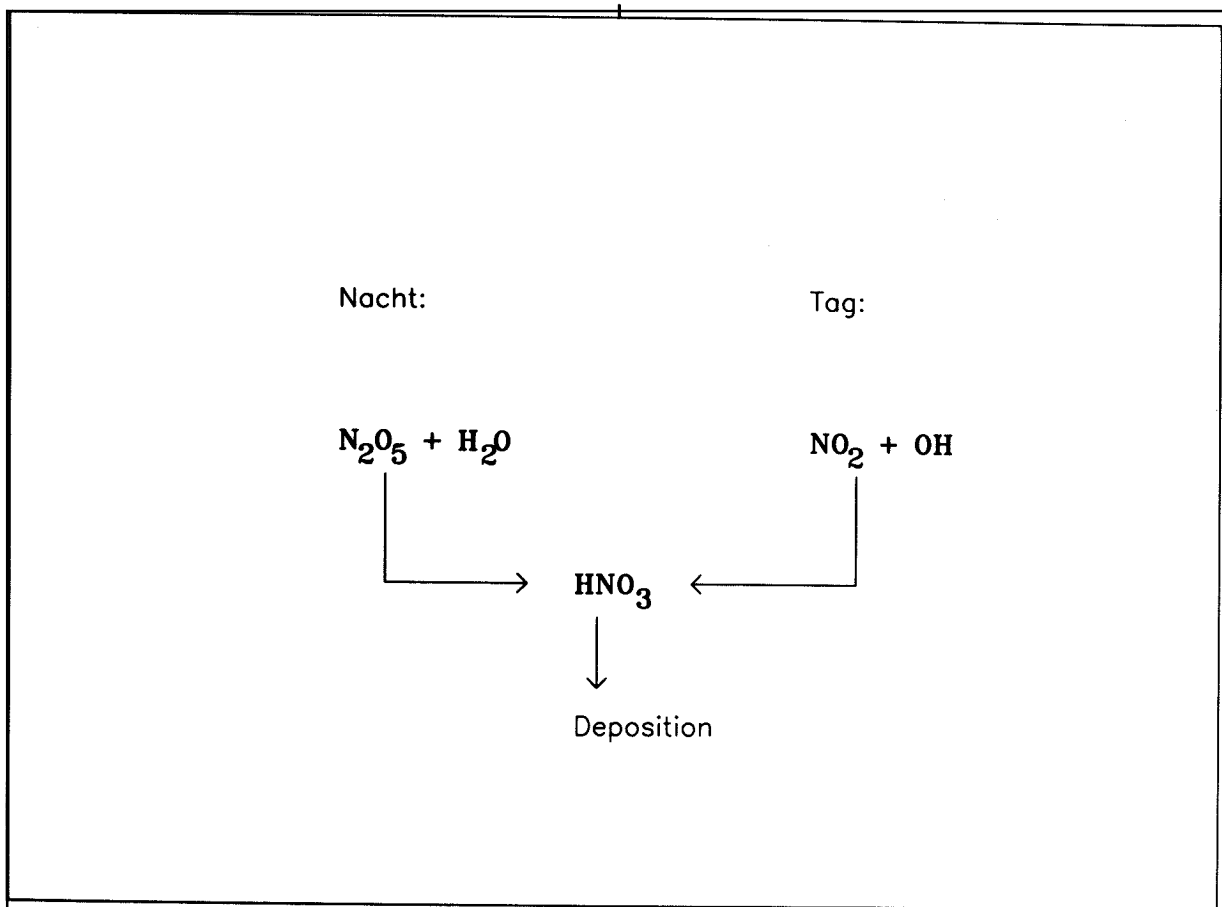


Abb.17. Schema der HNO_3 -Quellen und -Senke

Aus diesem Schema (Abb.17) erkennt man das Zustandekommen der unterschiedlichen Tagesgänge. Wenn im Sommer die OH -Konzentration am Tage so hoch liegt, daß die HNO_3 -Bildung nach (2.21) höher ist als die Deposition, dann steigt die HNO_3 -Konzentration. Dies ist vor allem der Fall in den Mittagsstunden, während in den Morgen- und Abendstunden, wo die OH -Konzentration gering ist, die HNO_3 -Konzentration durch die Deposition abnimmt. Im Winter liegt wegen der geringeren OH - und HO_2 -Konzentration die NO_2 -Konzentration und nachts die NO_3 -Konzentration höher als im Sommer. Aus dem selben Grunde sind die HNO_3 - und HNO_4 -Konzentrationen im Sommer höher als im Winter. Daher ist auch nachts die N_2O_5 -Konzentration im Winter höher, und daher steigt die HNO_3 -Konzentration nachts an. Im Sommer trägt nachts die HNO_3 -Bildung nach (2.31) wenig bei, und je nach dem Ver-

hältnis zur Deposition haben wir im Sommer nachts nur einen schwachen Anstieg oder gar ein Abfall der HNO_3 -Konzentration.

Diese Verhältnisse zeigen sich qualitativ sowohl in der gering belasteten als auch in der belasteten Troposphäre. Bei geringem NO-Input wird auch die N_2O_5 -Konzentration geringer, so daß bereits während der Nachtstunden im Winter die N_2O_5 -Konzentration so weit durch die HNO_3 -Bildung abgebaut hat, daß die Dekomposition in die selbe Größenordnung kommt oder sogar überwiegt, so daß die HNO_3 -Konzentration in den frühen Morgenstunden vor Sonnenaufgang sogar wieder abnehmen kann.

Einen analogen Einfluß hat die H_2O -Konzentration, die sich jedoch nicht nur nachts durch die Reaktion (2.31), sondern auch tagsüber durch die Bildung von OH auswirkt. Bei größerer Trockenheit würde die HNO_3 -Konzentration fallen. Jedoch wird die Deposition dann auch beeinflusst, welches hier nicht berücksichtigt wurde. Hier wurden die Tagesläufe mit einem konstanten NO-Influx und mit konstanter Deposition berechnet. Lokal und zeitlich können sich natürlich erhebliche Änderungen ergeben, wenn der NO-Influx sich ändert und wenn die tatsächliche Deposition, die stark mit dem Wettergeschehen gekoppelt ist, berücksichtigt wird.

Für Ozon ergeben sich in 0 km Höhe folgende Tagesgänge und Jahresgänge:

a. In der belasteten Troposphäre mit den Bedingungen nach Fishman und Carney zeigt O_3 im Sommer einen ausgesprochenen Tagesgang (Abb.18) mit einem Anstieg tagsüber und einem Abfall nachts, sowohl für den NO-Influx von $2 \cdot 10^{10}$ Moleküle pro cm^2 und sek als auch für einen niedrigeren NO-Influx von $2 \cdot 10^9$ Moleküle pro cm^2 und sek, der dem NO-Influx nach Logan größenordnungsmäßig entspricht. Die Ozon-Konzentration ist im Falle des hohen NO-Influx etwa 50% höher als im Falle des niedrigeren NO-Influx ($6.0 \cdot 10^{11}$ bzw. $2.9 \cdot 10^{11}$ Moleküle pro cm^3 oder 23 bzw. 11 ppb mittags um 13.00 Uhr in 0 km Höhe). Im Winter zeigt Ozon den gleichen Tagesgang, jedoch sehr viel schwächer (Abb.18). Die O_3 -Konzentration ist im Winter insgesamt niedriger und auch hier im Falle des hohen NO-Influx höher als im Falle

des niedrigeren NO-Influx ($2.6 \cdot 10^{11}$ bzw. $1.6 \cdot 10^{11}$ oder 10 bzw. 6 ppb mittags um 13.00 Uhr in 0 km Höhe).

b. In der schwach belasteten Troposphäre mit Logan-Bedingungen zeigt der Tagesgang für die Ozon-Konzentration den gleichen Trend wie für die belastete Troposphäre, wenn auch sehr abgeschwächt. Tagsüber steigt der Ozonpegel im Sommer schwach an und nachts fällt er wieder ab (Abb.19).

Im Winter ist dieser Tagesgang für Ozon weitgehend verschwunden. Im Winter ist die Ozon-Konzentration etwas höher ($7.6 \cdot 10^{11}$ pro cm^3 oder 30 ppb) als im Sommer ($6.8 \cdot 10^{11}$ pro cm^3 oder 27 ppb).

c. In der unbelasteten Troposphäre zeigt sich ebenfalls kaum ein Tagesgang, die Konzentration bleibt so gut wie konstant, und die O_3 -Konzentration liegt im Winter auch höher ($1.0 \cdot 10^{11}$ pro cm^3 oder 4 ppb) als im Sommer ($1.6 \cdot 10^{10}$ pro cm^3 oder 0.6 ppb).

Die genauere Analyse und Differenzierung nach Transport und Reaktionsbilanzen in den einzelnen Höenschichten zeigt, daß die von der Stratosphäre einfließende Ozonmenge von oben durch einen tageszeitunabhängigen Fluß nach unten transportiert wird. Dieses Ozon wird in der ganzen Troposphäre durch Reaktionen abgebaut. Dem überlagert sich eine Ozonproduktion am Tage in der untersten Schicht, welches zu einem tageszeitabhängigen Fluß von Ozon nach oben führt. Die Überlagerung dieser beiden Flüsse ergibt einen Ozonnettofluß, der im Sommer sowohl für Logan-Bedingungen als auch für Fishman-Carney-Bedingungen sowohl am Tage als auch in der Nacht von der Tropopause bis etwa 3 km Höhe nach unten gerichtet ist und von der untersten Schicht bis zur selben Höhe nach oben gerichtet ist. In dieser Höhe wird die von oben und von unten einfließende Ozonmenge durch Reaktionen abgebaut. Entsprechend des höhenabhängigen Transportes finden wir auch in dieser Höhe das Minimum des Mischungsverhältnisses von Ozon. Die Ozon-Konzentrationen sind hier in der untersten Schicht in der belasteten Troposphäre niedriger als in der unbelasteten Troposphäre weil hier in der belasteten Troposphäre für Ozon nach Fishman und Carney eine zusätzliche

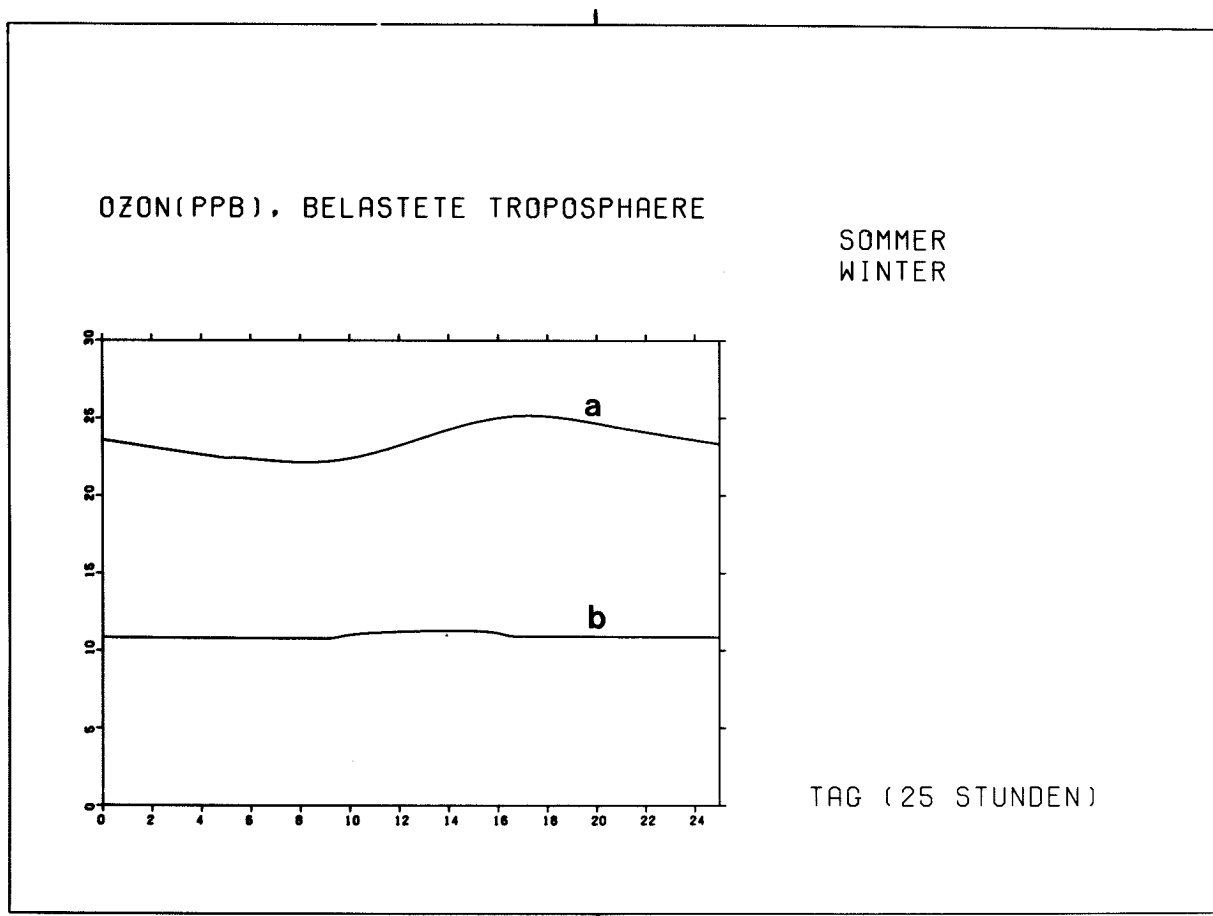


Abb.18. Ozon-Tagesgang in der belasteten Troposphäre, (a...Sommer, b...Winter)

Depositionsgeschwindigkeit von 0.5 cm/sek. berücksichtigt wurde, die bei den Bedingungen nach Logan fehlt.

In der unbelasteten Troposphäre wird die Ozon-Konzentration bestimmt durch den Abbau durch HO_2 (Reaktion 2.12), zum Teil durch OH (Reaktion 2.10) sowie durch den indirekten Verlust durch die Reaktion (2.8) von $\text{O}(^1\text{D})$ mit H_2O . Die Ursache für den Unterschied zwischen dem Sommerwert und dem Winterwert liegt in der unterschiedlichen Photolysefrequenz von Ozon zu $\text{O}(^1\text{D})$ (Reaktion 2.4). Der Parameter ζ in der Photolyse rate D_{ph} (Formel 3.7) beträgt für diese Reaktion 1.74 in 0 km Höhe und wird nur etwas kleiner mit steigender Höhe (1.49 in 12 km Höhe). Das bedeutet, daß die

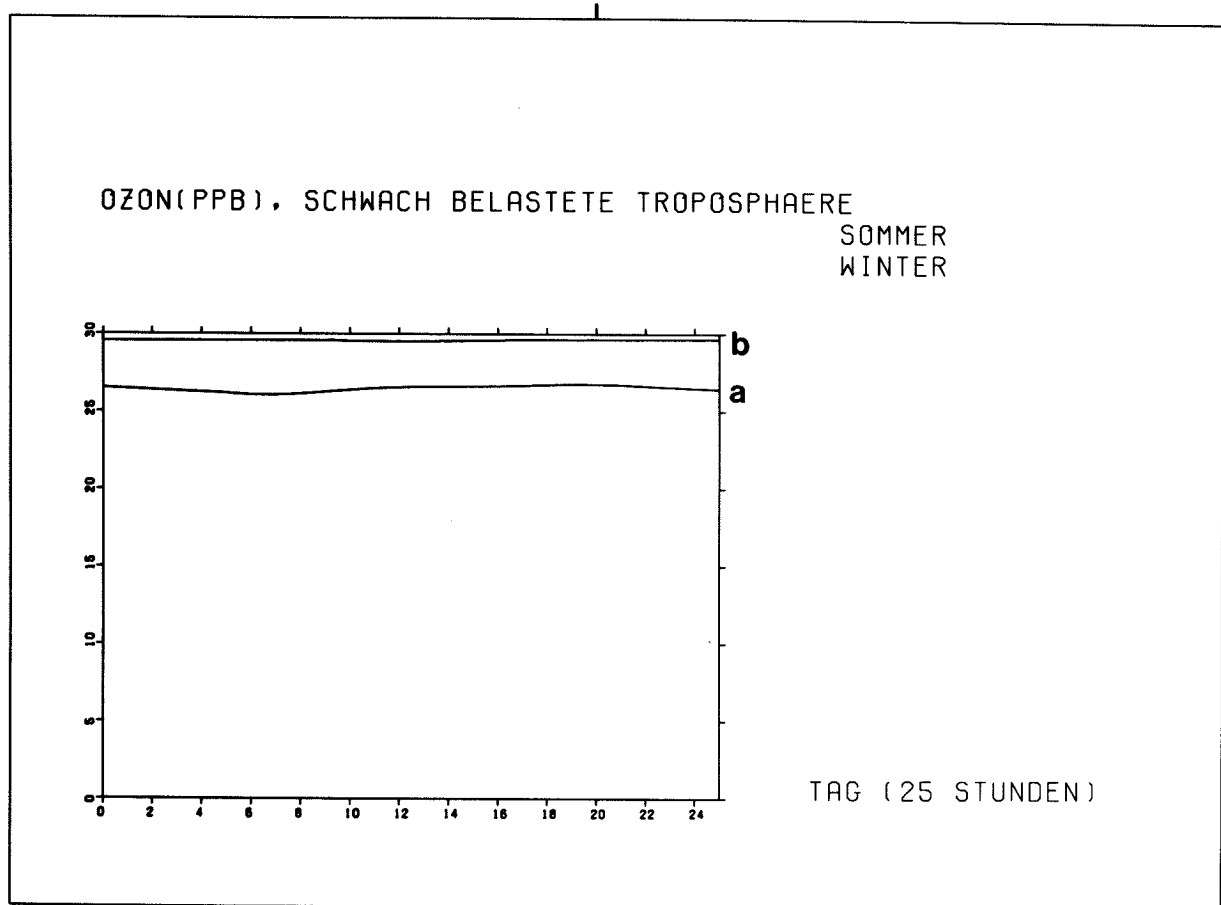


Abb.19. Ozon-Tagesgang in der schwach belasteten Troposphäre,
(a...Sommer, b...Winter)

Photolyserate in 0 km Höhe im Winter bei der maximalen Sonnenhöhe von etwa 16° nur $2.84 \cdot 10^{-7}$ beträgt, während sie im Sommer bei etwa 62° Sonnenhöhe $2.38 \cdot 10^{-5}$ erreicht, d.h. im Winter ist die Photolyserate von Ozon zu $O(^1D)$ fast zwei Zehnerpotenzen kleiner als im Sommer. Dies führt dazu, daß die HO_2 -Konzentration im Winter sehr viel niedriger liegt als im Sommer ($1.8 \cdot 10^7$ bzw. $1.4 \cdot 10^8$ pro cm^3 mittags) und daß die Ozonverlustraten der Reaktionen (2.12) und (2.8) im Sommer entsprechend höher sind. In den unteren Schichten, wo sich die HO_2 -Konzentrationen um fast eine Zehnerpotenz zwischen Sommer und Winter unterscheiden, unterscheiden sich auch die O_3 -Konzentrationen um fast eine Zehnerpotenz. In der obersten Schicht in 12 km Höhe, wo der Unterschied zwischen den HO_2 -Konzentrationen im Sommer

und Winter nur knapp einen Faktor 2 beträgt, ist auch der Unterschied der O_3 -Konzentrationen knapp ein Faktor 2. Weiterhin ist auch der Tagesgang zwar sehr gering, jedoch so, daß die Mittagswerte in allen Höhen niedriger liegen als die Nachtwerte entsprechend der HO_2 -Konzentrationen, deren Mittagswerte in allen Höhen höher liegen als die Nachtwerte.

Für die belastete Troposphäre ist in den unteren Schichten, bis etwa 2 - 3 km Höhe, der Winterwert der O_3 -Konzentration niedriger als der Sommerwert. Hier ist auch $b > 1$, d.h. die Ozonproduktion durch die hohe NO-Konzentration überwiegt. In den höheren Schichten, wo die NO-Konzentration geringer ist, ist auch $b < 1$, hier ist auch der Winterwert höher als der Sommerwert. Hier überwiegt der Ozonabbau durch die oben genannten Reaktionen. Für die Fishman-Carney-Bedingungen ergibt sich mittags (13.00 Uhr) im Sommer für den Ozonbilanzparameter (6.23) in der untersten Schicht $b = 36.3$ und für den photochemischen Parameter (6.21) $p = 0.995$. Die Netto-Ozon-Produktion beträgt $5.3 \cdot 10^6$ Moleküle/(cm³sek). Der Transportterm beträgt $1.5 \cdot 10^6$ Moleküle/(cm³sek). Für die Logan-Bedingungen ergibt sich hierfür $b = 3.06$ und $p = 0.995$. In diesem Falle beträgt die Netto-Ozon-Produktion $7.2 \cdot 10^5$ Moleküle/(cm³sek) und der Transportterm $-5.3 \cdot 10^5$ Moleküle/(cm³sek). D.h. in beiden Fällen ist der Transportterm nicht vernachlässigbar. Mit steigender Höhe wird in beiden Fällen b kleiner und geht auf Werte sehr viel kleiner als 1 zurück, während $p \approx 1$ bleibt. Im Winter haben wir ebenfalls eine Ozonproduktion in den untersten beiden Schichten am Tage. Der nächtliche Ozonabbau überwiegt jedoch dieser Tagesproduktion, so daß der Nettofluß von Ozon in allen Schichten nach unten gerichtet ist. Dabei ist zu beachten, daß die Werte von b bezüglich der Ozon-Bilanz nur näherungsweise Anhaltswerte sind. Es kommen durchaus b -Werte vor, die etwas kleiner als 1.0 sind, obwohl eine Ozon-Nettoproduktion vorliegt (s. Kap.6).

Der Vergleich zwischen Sommerwert und Winterwert der O_3 -Konzentrationen in den unteren Schichten zeigt also, daß im Falle der unbelasteten Troposphäre der Winterwert höher liegt als der Sommerwert, also den Verhältnissen der belasteten Troposphäre entgegengesetzt. Für die belastete

Troposphäre gilt oben dasselbe wie für die unbelastete Troposphäre: Die höhere Photolyserate von Ozon zu $O(^1D)$ führt zur kleineren Ozon-Konzentration im Sommer, oder anders ausgedrückt, hinsichtlich des Jahresganges entspricht die belastete Troposphäre in den höheren Schichten der unbelasteten Troposphäre. Jedoch ist die Ozon-Konzentration insgesamt höher in der belasteten Troposphäre, auch in den höheren Schichten.

Das hier betrachtete periodisch stationäre System bezieht sich nur auf die Tagesperiode. Zusätzlich zur Tagesperiode haben wir jedoch auch den Einfluß der Jahresperiode zu berücksichtigen. Da die Ozon-Konzentration sich im Laufe des Jahres ändert, also von Tag zu Tag sich auch ändert, entspricht dieses periodisch stationäre System genau genommen auch nicht der Realität. Es zeigt sich jedoch (Kap.10), daß in einem gerechneten vollständigen Jahresgang das periodisch stationäre System bezogen auf den Tagesrhythmus im Sommer nicht viel vom periodisch stationären System bezogen auf den Jahresrhythmus abweicht. Im Frühjahr und im Herbst sowie im Winter zeigen sich in den höheren Schichten die größten Abweichungen.

Die Einstellzeit für die stationäre Konzentration von Ozon ist bei den gängigen HO_2 -Konzentrationen sehr viel länger als ein Tag (Kap.6). In den unteren Schichten mit $b > 1$ hat das Ozon wegen des nächtlichen Abbaus zu wenig Zeit, um den stationären Wert zu erreichen. Der nach dem Verfahren in Kap.6 berechnete stationäre Wert für die Ozon-Konzentration in den unteren Schichten liegt daher entsprechend sehr viel höher als der nach dem Modell berechnete Wert mit Berücksichtigung des Tagesganges und des Transportes.

10.0 VERGLEICH MIT MEßDATEN DER OZON-KONZENTRATION

Als Test für die Aussagefähigkeit der Modellrechnungen werden Ozonmessungen herangezogen, die auf dem Schauinsland und auf dem Hohenpeißenberg durchgeführt wurden. Auf dem Schauinsland bei Freiburg sind seit 1982 Ozon-Konzentrationen fast lückenlos stündlich vom Umweltbundesamt (UBA) gemessen worden. Durch Zusammenfassung der Stundenwerte aus verschiedenen Zeiten läßt sich ein mittlerer Tagesgang ermitteln. Abb.20a zeigt diesen mittleren Tagesgang, die mittlere Ozon-Konzentration in Abhängigkeit von der Tageszeit. Man sieht einen Anstieg der Ozon-Konzentration am Tage und einen Abfall während der Nacht.

Differenziert man die Mittelung nach Jahreszeiten, so erkennt man, daß der Tagesgang sehr ausgeprägt im Sommer auftritt, während er im Winter verschwindet (Abb.20b).

Vergleichen wir das mit den Ergebnissen der Modellrechnung (Kap.9), so sehen wir daß sowohl der Tagesgang im Sommer als auch im Winter qualitativ richtig beschrieben wird durch dieses einfache 1-D-photochemische Modell.

Ebenso sehen wir, wenn wir die Werte vom Sommer und Winter aus dem Modell vergleichen mit dem auf dem Schauinsland gemessenen Jahresgang (Abb.21), daß auch diese Werte qualitativ richtig wiedergegeben werden, der Winterwert ist niedriger als der Sommerwert.

Am Hohenpeißenberg ist Vertikalverteilung der Ozon-Konzentration bis in die Stratosphäre hinauf gemessen worden (W.Attmannspacher u.a., 1984). Abb.22 zeigt den mittleren Jahresgang der Ozon-Konzentration in verschiedenen Höhen, gemittelt aus Messungen von Nov. 1966 bis Febr. 1985. Auch hier sieht man, daß der Winterwert unten kleiner ist als der Sommerwert.

Im Modell wurde der Ozon-Input aus der Stratosphäre konstant gehalten, d.h. der einzige Unterschied im Modell zwischen Sommer und Winter liegt in

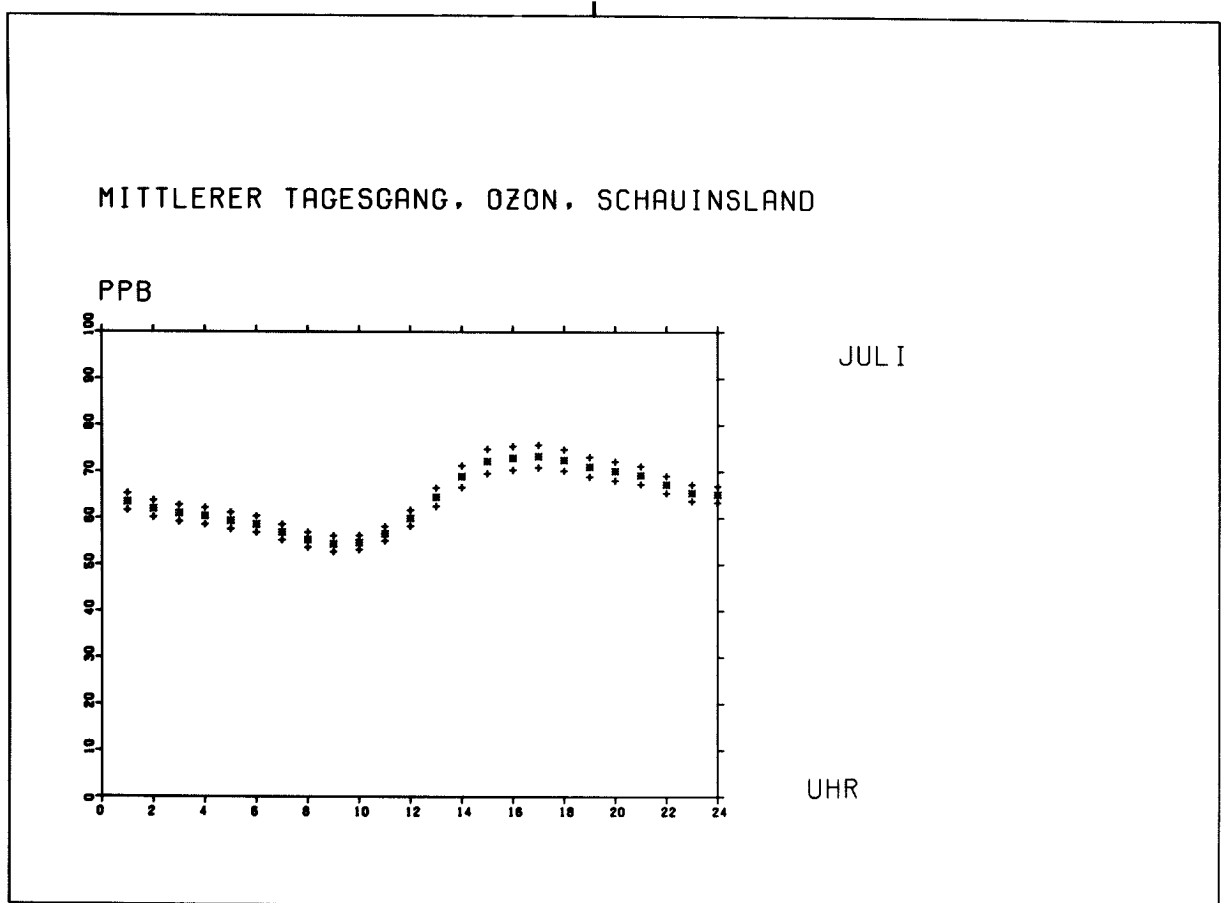


Abb.20a. Mittlerer Ozon-Tagesgang auf dem Schauinsland (Sommer)

der Tageslänge und im Sonnenstand, d.h. nur in den Lichtverhältnissen. Bei der Berechnung der periodisch stationären Tagesgänge wird im Modell nicht zwischen Herbst und Frühling unterschieden. Berechnet man jedoch einen Jahresgang, indem man von Tag zu Tag den Sonnenstand entsprechend ändert, dann erhält man auch einen Unterschied zwischen Frühling und Herbst (Abb.23). In den höheren Schichten erscheint das Maximum der Ozon-Konzentration im Frühjahr statt im Sommer und das Minimum im Herbst statt im Winter. Das entspricht dem experimentellen Befund am Hohenpeißenberg. Die Jahresgänge der Ozon-Konzentrationen in verschiedenen Höhen, über dem Hohenpeißenberg zeigen am Erdboden ein Maximum im Sommer und ein Minimum im Winter; in den höheren Schichten erscheint das Maximum im Frühjahr und das Minimum im Herbst. Auch andere Messungen zeigen ein Maximum des ge-

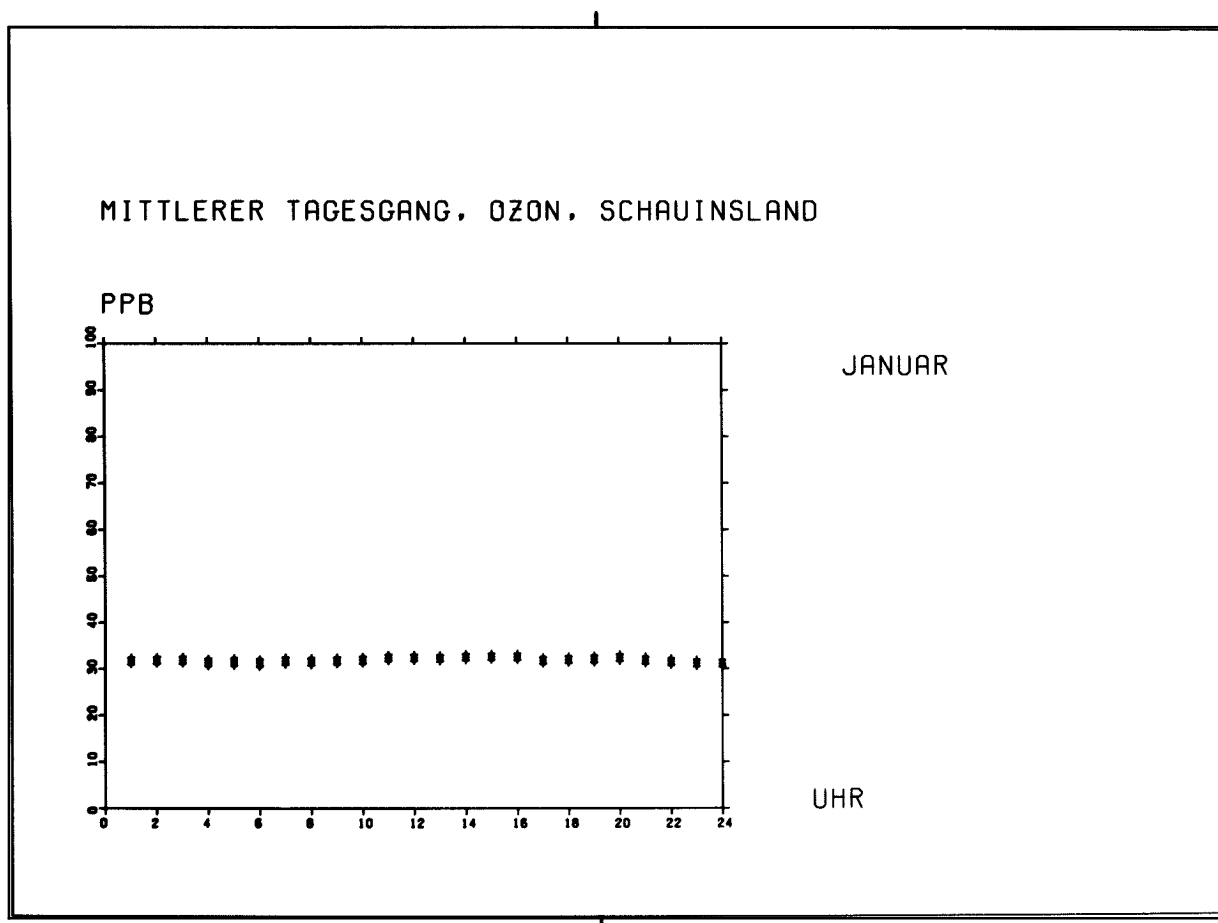


Abb.20b. Mittlerer Ozon-Tagesgang auf dem Schauinsland (Winter)

samen Ozongehaltes der Atmosphäre auf der nördlichen Halbkugel in den Frühjahrsmonaten (H.U.Dütsch, 1983).

Die Modellrechnungen zeigen, daß die Lebensdauer des Ozons in den oberen Schichten im Winter wegen der niedrigen HO_2 -Konzentration von einigen 10^5 Moleküle/ cm^3 ein bis zwei Monate beträgt. Gemittelt über 24 Stunden ist der Ozon-Abbau im Winter niedriger als der Zufluß durch Transport aus der Stratosphäre. Im Sommer überwiegt der Ozon-Abbau jedoch wegen der höheren HO_2 -Konzentration von einigen 10^8 Moleküle/ cm^3 den Zufluß. Die Lebensdauer des Ozons beträgt im Sommer in den oberen Schichten nur einige Wochen. Der gemessene Jahresgang der Ozon-Konzentration in den verschiedenen Höhen läßt sich demnach zumindest qualitativ modellmäßig schon mit

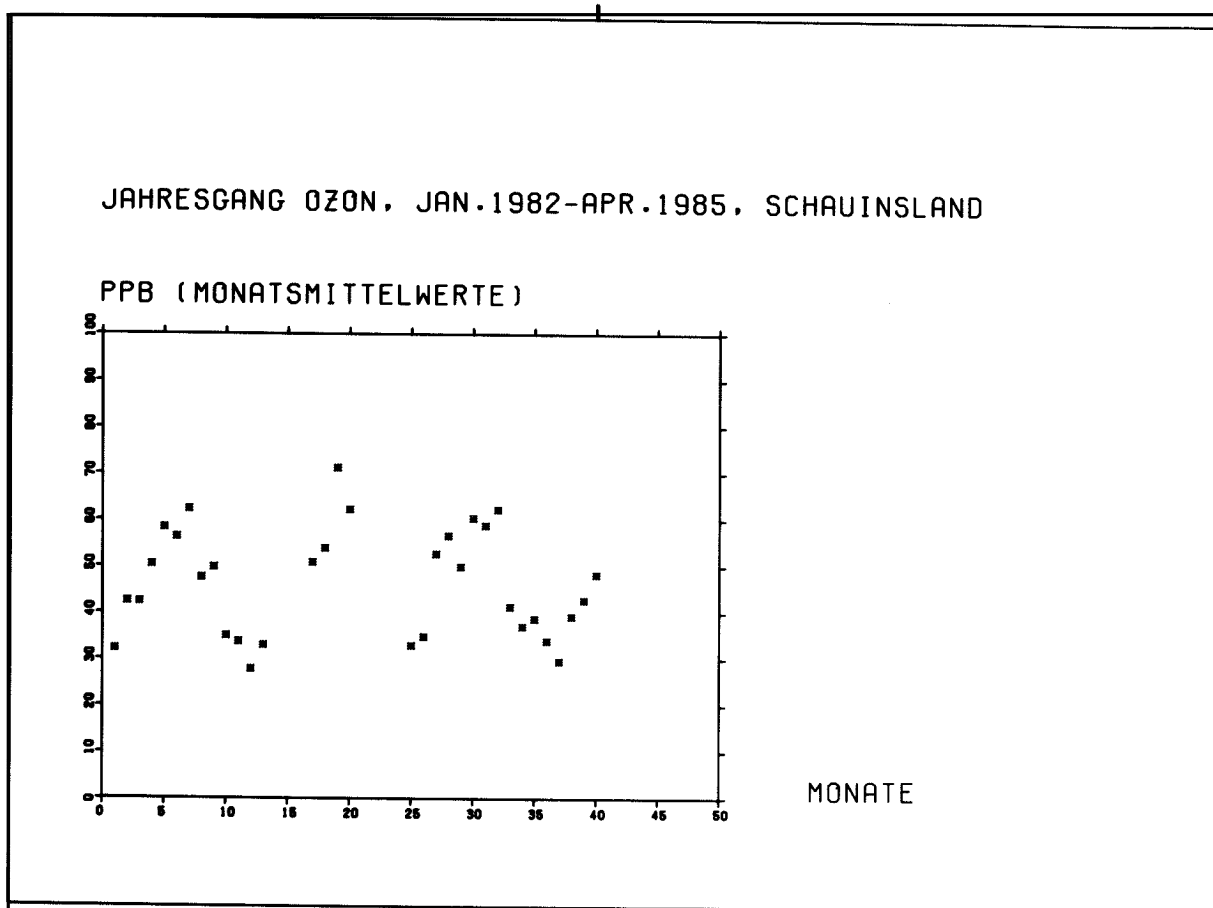


Abb.21. Ozon-Jahresgang auf dem Schauinsland

einem konstanten Ozon-Input aus der Stratosphäre erklären. Im Winter wird noch nicht so viel HO_2 erzeugt, daß der Ozon-Input aus der Stratosphäre abgebaut werden kann. Deshalb steigt die Ozon-Konzentration weiter so lange an, bis im Frühjahr die HO_2 -Konzentration ausreicht, um den Ozon-Input abzubauen.

Sowohl die Photochemie in den einzelnen Schichten als auch der vertikale Transport zwischen den Schichten beeinflussen das Ozon-Profil. Modellmäßig läßt sich auch die Tagesvariation zumindest qualitativ hierdurch erklären, auch ohne eine Tagesvariation des vertikalen Transportes. Ein solcher Tagesgang im vertikalen Transport, der sich durch einen tagesab-

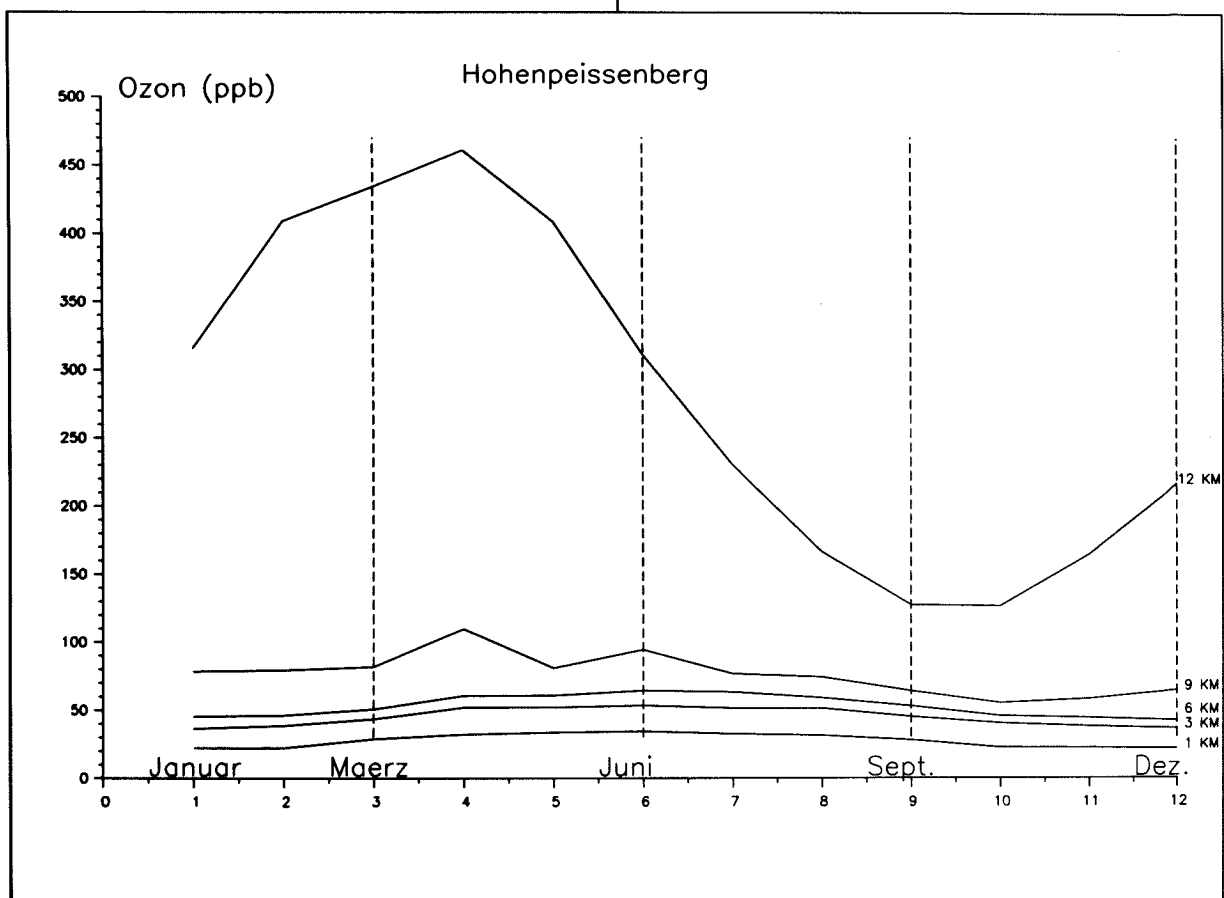


Abb.22. Mittlerer Ozon-Jahresgang auf dem Hohenpeißenberg

hängigen Transportkoeffizienten beschreiben läßt, wie bei Fishman u. Carney behandelt, verstärkt noch die hier beschriebenen Verhältnisse.

Die niedrigeren Modellwerte, verglichen mit den experimentellen Ergebnissen, und der steilere Anstieg der Ozon-Konzentration am Hohenpeißenberg lassen vermuten, daß der Ozon-Influx aus der Stratosphäre wesentlich höher ist als hier angenommen. Eine weitere Ozon-Quelle in der oberen Troposphäre wird diskutiert durch einen NO_x -Influx aus der Stratosphäre und durch anthropogene NO_x -Quellen in der oberen Troposphäre durch den Luftverkehr, vor allem auf der nördlichen Halbkugel (S.C.Liu u.a., 1980, D.Kley u.a., 1981). Eine Verzehnfachung des Ozon-Influsses im Modell er-

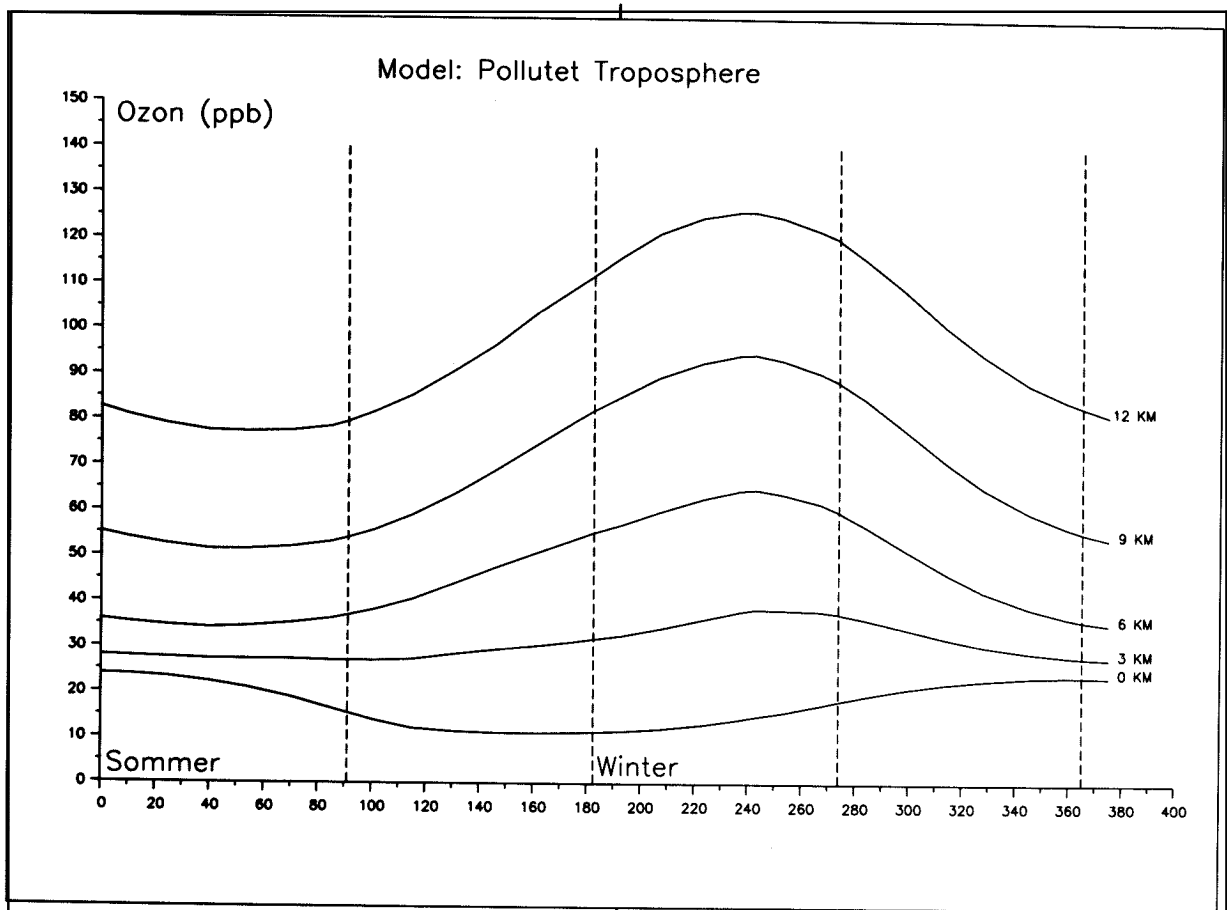


Abb.23. Ozon-Jahresgang der belasteten Troposphäre im Modell

gibt etwa eine Verfünffachung der Ozon-Konzentration in der obersten Schicht.

Abb.24 zeigt den berechneten Jahresgang der Ozon-Konzentration für die unbelasteten Troposphäre. Zwei Unterschiede zum Jahresgang der belasteten Troposphäre (Abb.23) treten deutlich hervor:

erstens ist die Ozon-Konzentration in allen Höhen in der unbelasteten Troposphäre niedriger als in der belasteten Troposphäre, zweitens erscheint das Maximum der Ozon-Konzentration in der unbelasteten Troposphäre auch in der untersten Schicht im Frühjahr und nicht im Winter wie in der belasteten Troposphäre.

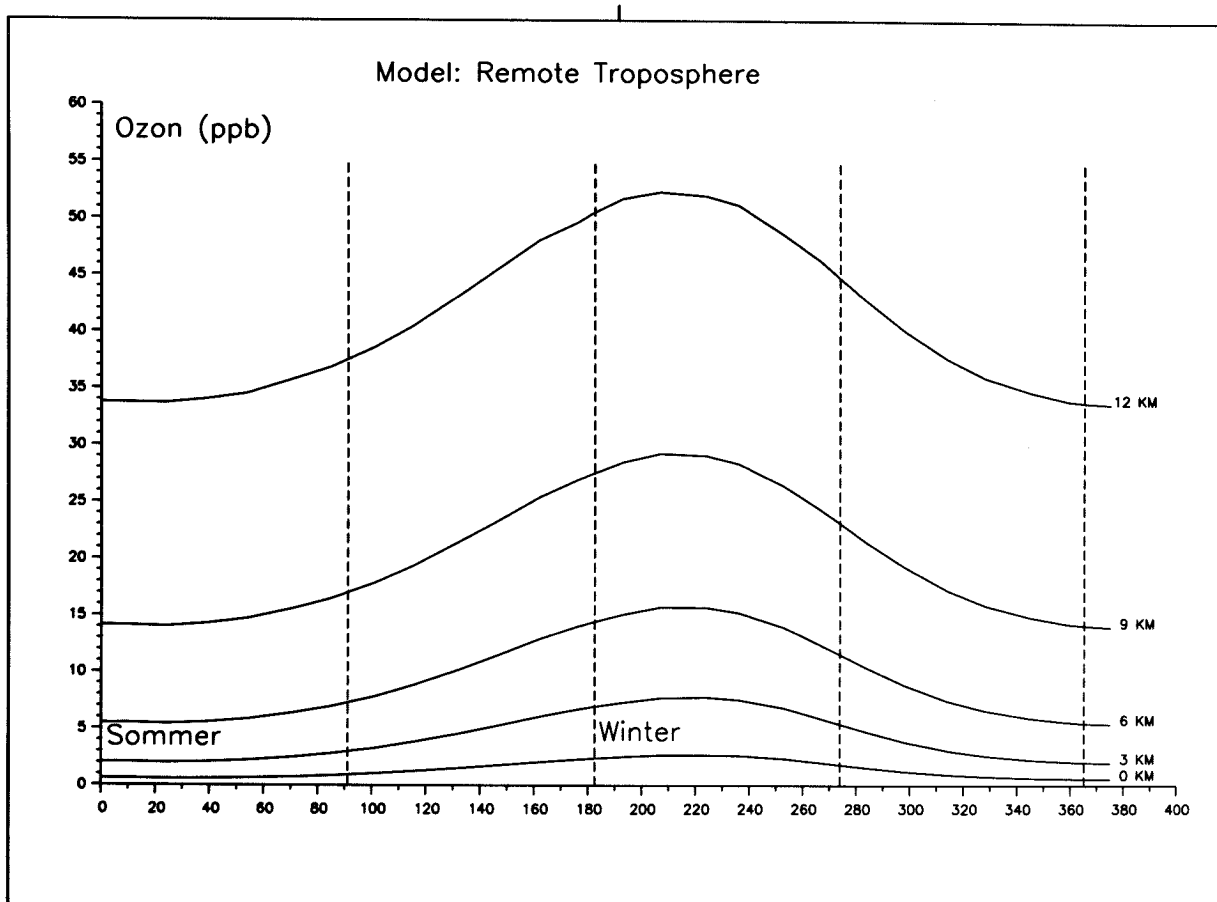


Abb.24. Ozon-Jahresgang der unbelasteten Troposphäre im Modell

Das läßt darauf schließen, daß der gemessene Jahresgang der Ozon-Konzentration in den bodennahen Schichten auf dem Hohenpeißenberg und auf dem Schauinsland mit dem Minimum im Winter und Maximum im Sommer auf die erhöhte NO_x - und Kohlenwasserstoff-Emission von unten in die Troposphäre zurückzuführen ist.

11.0 TABELLEN

Tabelle 1

zeigt die verwendeten Werte für den Frequenzfaktor k_0 in $\text{cm}^3 \text{sek}^{-1} \text{Moleküle}^{-1}$ sowie die Werte für E/R in $^\circ\text{K}$, außer bei der Reaktion $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$, wo k_0 in sek^{-1} angegeben ist.

Tabelle 2

zeigt die verwendeten Werte für k_1 und k_2 sowie die Exponenten n und m . k_1 ist in $\text{cm}^6 \text{sek}^{-1} \text{Moleküle}^{-2}$ und k_2 ist in $\text{cm}^3 \text{sek}^{-1} \text{Moleküle}^{-1}$ angegeben, außer bei der letzten Reaktion, in der nur N_2O_5 mit M reagiert; hier ist k_1 in $\text{cm}^3 \text{sek}^{-1} \text{Moleküle}^{-1}$ und k_2 in sek^{-1} angegeben.

Tabelle 3

zeigt die Werte der Reaktionskoeffizienten in $\text{cm}^3 \text{sek}^{-1} \text{Moleküle}^{-1}$ für die beiden Höhen 0 km und 12 km, wiederum außer bei den Reaktionen $\text{N}_2\text{O}_5 + M \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + M$ und $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$, wo die Werte in sek^{-1} angegeben sind.

Tabelle 4

zeigt die Werte der verwendeten Standardatmosphäre, wobei der Wassergehalt für 100% relative Feuchte angegeben ist.

Tabelle 5

zeigt die verwendeten Werte für ζ in (3.7) bzw. in (3.23).

Tabelle 1

Bimolekulare Reaktionen	k_0	E/R
$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	2218
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.2 \cdot 10^{-12}$	1430
$NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$	$9.3 \cdot 10^{-12}$	0
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	0
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$1.8 \cdot 10^{-11}$	-107
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3.2 \cdot 10^{-11}$	-67
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	940
$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	-200
$O_3 + HO_2 \rightarrow 2 O_2 + OH$	$1.4 \cdot 10^{-14}$	580
$CO + OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H$	$(1+p_{atm}) \cdot 1.35 \cdot 10^{-13}$	0
$2 HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$(3.4+2.5p_{atm}) \cdot 10^{-14}$	-1150
$H_2O_2 + O(^1D) \rightarrow OH + HO_2$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	0
$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	187
$2 OH \rightarrow O(^3P) + H_2O$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	242
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.7 \cdot 10^{-12}$	-240
$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$9.4 \cdot 10^{-15}$	-778
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	2450
$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$2.0 \cdot 10^{-11}$	0
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$	$1.0 \cdot 10^{-20}$	0
$HNO_4 + M \rightarrow NO_2 + HO_2 + M$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	9950
$HNO_4 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	-380

$\text{CH}_4 + x \text{ OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \dots$	$2.4 \cdot 10^{-12}$	1710
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	-180
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.86 \cdot 10^{-11}$	1236
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.20 \cdot 10^{-11}$	526
$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$7.00 \cdot 10^{-12}$	0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$3.00 \cdot 10^{-12}$	0
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.50 \cdot 10^{-11}$	0
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$	$3.00 \cdot 10^{-12}$	0
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$2.50 \cdot 10^{-12}$	0
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$1.40 \cdot 10^{-12}$	0
$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	$7.95 \cdot 10^{+14}$	12516

Tabelle 2

Dreierstoßreaktionen	k_1	n	k_2	m
$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \cdot 10^{-34}$	2.3	0	0
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$5.5 \cdot 10^{-32}$	1.4	0	0
$2 OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$6.9 \cdot 10^{-31}$	1	$1.0 \cdot 10^{-11}$	1
$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	$2.6 \cdot 10^{-30}$	2.9	$2.4 \cdot 10^{-11}$	1.3
$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$2.2 \cdot 10^{-30}$	2.8	$1.0 \cdot 10^{-12}$	0
$NO_2 + HO_2 + M \rightarrow HNO_4 + M$	$2.3 \cdot 10^{-31}$	4.6	$4.2 \cdot 10^{-12}$	0
$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$1.0 \cdot 10^{-19}$	-37	0.156	-49

Tabelle 3

Tabelle der Reaktionsgeschwindigkeiten in 0 km Höhe und in 12 km Höhe.

Reaktion	0 km	12 km
$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$7.15 \cdot 10^{-15}$	$6.27 \cdot 10^{-16}$
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.59 \cdot 10^{-14}$	$3.31 \cdot 10^{-15}$
$NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$	$9.30 \cdot 10^{-12}$	$9.30 \cdot 10^{-12}$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH$	$2.20 \cdot 10^{-10}$	$2.20 \cdot 10^{-10}$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.60 \cdot 10^{-11}$	$2.93 \cdot 10^{-11}$
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$4.03 \cdot 10^{-11}$	$4.34 \cdot 10^{-11}$
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$6.26 \cdot 10^{-14}$	$2.23 \cdot 10^{-14}$
$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$5.98 \cdot 10^{-11}$	$7.45 \cdot 10^{-11}$
$O_3 + HO_2 \rightarrow 2 O_2 + OH$	$1.89 \cdot 10^{-15}$	$1.00 \cdot 10^{-15}$
$CO + OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H$	$2.71 \cdot 10^{-13}$	$1.61 \cdot 10^{-13}$
$2 HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3.12 \cdot 10^{-12}$	$7.24 \cdot 10^{-12}$
$H_2O_2 + O(^1D) \rightarrow OH + HO_2$	$5.00 \cdot 10^{-10}$	$5.00 \cdot 10^{-10}$
$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.63 \cdot 10^{-12}$	$1.32 \cdot 10^{-12}$
$2 OH \rightarrow O(^3P) + H_2O$	$1.82 \cdot 10^{-12}$	$1.40 \cdot 10^{-12}$
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$8.46 \cdot 10^{-12}$	$1.10 \cdot 10^{-11}$
$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$1.37 \cdot 10^{-13}$	$3.23 \cdot 10^{-13}$
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$2.57 \cdot 10^{-17}$	$1.75 \cdot 10^{-18}$
$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$2.00 \cdot 10^{-11}$
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$	$1.00 \cdot 10^{-20}$	$1.00 \cdot 10^{-20}$
$HNO_4 + M \rightarrow NO_2 + HO_2 + M$	$6.53 \cdot 10^{-21}$	$1.19 \cdot 10^{-25}$
$HNO_4 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$	$4.82 \cdot 10^{-12}$	$7.31 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 4

Standardatmosphäre mit 100% Feuchte

Höhe (km)	T (°K)	N ₂ (cm ⁻³)	O ₂ (cm ⁻³)	H ₂ O _{sätt} (cm ⁻³)
0	290	2.00 · 10 ⁺¹⁹	5.32 · 10 ⁺¹⁸	4.89 · 10 ⁺¹⁷
1	283	1.78 · 10 ⁺¹⁹	4.84 · 10 ⁺¹⁸	3.15 · 10 ⁺¹⁷
2	276	1.58 · 10 ⁺¹⁹	4.39 · 10 ⁺¹⁸	1.99 · 10 ⁺¹⁷
3	269	1.41 · 10 ⁺¹⁹	3.75 · 10 ⁺¹⁸	1.23 · 10 ⁺¹⁷
4	262	1.25 · 10 ⁺¹⁹	3.34 · 10 ⁺¹⁸	7.35 · 10 ⁺¹⁶
5	255	1.12 · 10 ⁺¹⁹	2.98 · 10 ⁺¹⁸	4.28 · 10 ⁺¹⁶
6	248	9.98 · 10 ⁺¹⁸	2.65 · 10 ⁺¹⁸	2.41 · 10 ⁺¹⁶
7	241	8.91 · 10 ⁺¹⁸	2.37 · 10 ⁺¹⁸	1.32 · 10 ⁺¹⁶
8	234	7.96 · 10 ⁺¹⁸	2.12 · 10 ⁺¹⁸	6.93 · 10 ⁺¹⁵
9	227	7.12 · 10 ⁺¹⁸	1.89 · 10 ⁺¹⁸	3.50 · 10 ⁺¹⁵
10	220	6.37 · 10 ⁺¹⁸	1.70 · 10 ⁺¹⁸	1.69 · 10 ⁺¹⁵
11	220	5.71 · 10 ⁺¹⁸	1.52 · 10 ⁺¹⁸	7.76 · 10 ⁺¹⁴
12	220	5.12 · 10 ⁺¹⁸	1.36 · 10 ⁺¹⁸	3.38 · 10 ⁺¹⁴

$\text{CH}_4 + \text{x OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \dots$	$6.60 \cdot 10^{-15}$	$1.01 \cdot 10^{-15}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$7.81 \cdot 10^{-12}$	$9.52 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$2.62 \cdot 10^{-13}$	$6.75 \cdot 10^{-14}$
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.96 \cdot 10^{-12}$	$1.10 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$7.00 \cdot 10^{-12}$	$7.00 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$3.00 \cdot 10^{-12}$	$3.00 \cdot 10^{-12}$
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.50 \cdot 10^{-11}$	$1.50 \cdot 10^{-11}$
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$	$3.00 \cdot 10^{-12}$	$3.00 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$2.50 \cdot 10^{-12}$	$2.50 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$1.40 \cdot 10^{-12}$	$1.40 \cdot 10^{-12}$
$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-10}$
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1.64 \cdot 10^{-14}$	$7.94 \cdot 10^{-15}$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.46 \cdot 10^{-12}$	$5.51 \cdot 10^{-13}$
$2 \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$4.06 \cdot 10^{-12}$	$2.67 \cdot 10^{-12}$
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$1.22 \cdot 10^{-11}$	$1.16 \cdot 10^{-11}$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$8.71 \cdot 10^{-13}$	$8.34 \cdot 10^{-13}$
$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	$1.59 \cdot 10^{-12}$	$1.53 \cdot 10^{-12}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$3.58 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 5

Photolysereaktionen

 ζ

in 0 km Höhe

in 12 km Höhe

$O_2 + h\nu \rightarrow 2 O(^3P)$	29.5	9.0
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	1.74	1.5
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$	0.10	0.06
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	0.16	0
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH$	0.50	0.17
$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	1.00	0.65
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	0.05	0.01
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	0.07	0.008
$N_2O_5 + h\nu \rightarrow 2 NO_2 + O(^3P)$	0.5	0.2
$HNO_4 + h\nu \rightarrow NO_2 + HO_2$	0.8	0.6
$CH_2O + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	0.3	0.01
$CH_2O + h\nu \rightarrow H + CHO$	0.5	0.25

12.0 ZUSAMMENFASSUNG

Da die Strahlung der Sonne die Energiequelle für alle physikalischen und chemischen Prozesse der Atmosphäre ist, ist die Dynamik der Atmosphäre vor allem dem 24-stündigen Wechsel zwischen Tag und Nacht unterworfen. Diesem Wechsel überlagert ist der jahreszeitliche Wechsel zwischen Sommer und Winter. Unter dem Einfluß dieser Perioden verlaufen die chemischen Prozesse in der Atmosphäre ebenfalls periodisch. In dieses System werden vom Boden her NO , CO und CH_4 eingeführt, die zu HNO_3 und CO_2 oxidiert werden. HNO_3 wird aus der Atmosphäre ausgewaschen und CO_2 geht in den Kohlenstoffkreislauf der Biosphäre ein. Zur Oxidation wird vor allem O_3 verbraucht, welches aus der Stratosphäre, wo es über den Chapman-Zyklus gebildet wird, in die Troposphäre gelangt. Ebenfalls aus der Stratosphäre fließt HNO_3 von oben in das System.

In einem eindimensionalen vertikalen zeitabhängigen photochemischen Modell mit Berücksichtigung des vertikalen turbulenten Transportes wird der periodisch stationäre Zustand berechnet für eine unbelastete, eine schwach belastete und für eine belastete Troposphäre.

Die Ozon-Bilanz wird bestimmt durch den Fluß aus der Stratosphäre nach unten, durch den Abbau von Ozon in der Troposphäre und durch die Ozon-Produktion in der untersten Schicht am Tage, die zu einem zusätzlichen Fluß in den untersten Schichten nach oben führt. Der Abbau von Ozon erfolgt im wesentlichen durch Photolyse zu $\text{O}(^1\text{D})$ und anschließenden Abbau durch das dabei entstandene HO_2 sowie durch Deposition am Erdboden, während die Produktion durch die zusätzliche Photolyse von NO_2 in den untersten Schichten bestimmt wird.

Das führt in den untersten Schichten zu einem entsprechenden Tagesgang der Ozon-Konzentration mit einem Ozon-Anstieg am Tage und einem Ozon-Rückgang in der Nacht. Vor allem in der belasteten Troposphäre zeigt sich im Sommer

dieser Tagesgang, während er im Winter sowohl in der belasteten als auch in der unbelasteten Troposphäre schwächer ausgeprägt ist oder gar ganz verschwindet.

Auch der mittlere Jahresgang der Ozon-Konzentration wird hierdurch bestimmt. Die Photolyserate von O_3 zu $O(^1D)$ ist stark abhängig vom UV-Anteil des Sonnenlichtes. Deshalb ist die HO_2 -Konzentration im Sommer bei dem kleineren Zenitwinkel und dadurch kürzerem Weg des Lichtes durch die Atmosphäre höher als im Winter. Deshalb zeigt das Ozon-Profil in der unbelasteten Troposphäre sowie in den oberen Schichten der belasteten Troposphäre im Sommer einen niedrigeren Wert als im Winter. Nur in den untersten Schichten der belasteten Troposphäre, wo die Ozon-Produktion überwiegt, zeigt die Ozon-Konzentration im Sommer einen höheren Wert als im Winter.

Der Vergleich der Ergebnisse der Modellrechnungen mit Meßergebnissen für die Ozon-Konzentration vom Schauinsland und vom Hohenpeißenberg zeigt qualitative Übereinstimmung. Auf dem Schauinsland zeigt die Ozon-Konzentration im Sommer einen ausgesprochenen Tagesgang mit einem Anstieg der Konzentration im Laufe des Tages mit einem Maximum nachmittags und einem Abfall in der Nacht. Im Winter verschwindet dieser Tagesgang weitgehend. Der mittlere Jahresgang auf dem Schauinsland zeigt ein Maximum der Ozon-Konzentration im Sommer und ein Minimum im Winter. Auf dem Hohenpeißenberg zeigt der mittlere Jahresgang der Ozon-Konzentration in den untersten Schichten ebenfalls ein Maximum im Sommer und ein Minimum im Winter. In den höheren Schichten erscheint das Maximum der Ozon-Konzentration im Frühjahr und das Minimum im Herbst. Auch diese Asymmetrie läßt sich durch die oben beschriebene Prozesse erklären. Im Winter ist die HO_2 -Konzentration so niedrig, daß die Ozon-Konzentration durch den Zufluß aus der Stratosphäre weiter ansteigt. Erst im Frühjahr, wenn die HO_2 -Konzentration einen entsprechenden Wert erreicht hat, überwiegt der Abbau und die Ozon-Konzentration fällt wieder ab. Dabei wurde der Zufluß von Ozon aus der Stratosphäre im Modell konstant gehalten, d.h. die Asymmetrie des Jahresganges der Ozon-Konzentration läßt sich bereits al-

lein durch die Photochemie und durch den Transport in der Troposphäre erklären.

Die HNO_3 -Konzentration wird bestimmt durch die Quellen nachts, die Reaktion von N_2O_5 mit Wasser und am Tage, die Reaktion von NO_2 mit OH-Radikalen, sowie durch die Senken, das Auswaschen durch Niederschläge und durch trockene Deposition am Erdboden. Je nach Stärke der Quellen und Senken erhalten wir einen HNO_3 -Konzentrationsanstieg am Tage im Sommer, wenn die OH-Konzentration hoch ist, und einen HNO_3 -Konzentrationsrückgang in der Nacht. Dieser berechnete Tagesgang der HNO_3 -Konzentration stimmt ebenfalls qualitativ mit Messungen überein, die in Jülich gewonnen wurden. Im Winter kann der Tagesverlauf der HNO_3 -Konzentration umgekehrt sein, ein Abfall am Tage und ein Anstieg in der Nacht, wenn der Wassergehalt der Luft hoch ist, die Auswaschrates jedoch klein bleibt. Hierfür liegen noch keine Meßdaten vor.

13.0 LITERATUR

1. W.Attmannspacher, R.Hartmannsgruber, Meteorol. Rdsch. 37 (1984), p. 193 - 199
2. D.L.Baulch, R.A.Cox, P.J.Crutzen, R.F.Hampson Jr., J.A.Kerr, J.Troe, R.T.Watson, J.Phys.Chem.Ref.Data, 11 (1982), p.327-496
3. A.Böttger, D.H.Ehhalt, G.Gravenhorst, Jül-1558, KFA Jülich 1980
4. K.A.Brice, S.A.Penkett, D.H.F.Atkins, F.J.Sandalls, D.J.Bamber, A.F.Tuck, G.Vaughan, Atmospheric Environment 18 (1984) p. 2691 - 2702
5. P.Bruckmann, VDI-Bericht 500, Lindau 1983, p.21-33
6. P.Bruckmann, M.Buck, P.Eynck, Staub - Reinhalt. Luft 40 (1980), p. 412 - 417
7. P.Bruckmann, in B.Versino, H.Ott (ed.), Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Dordrecht 1982, p.336-348
8. J.G.Calvert, A.Lazrus, G.L.Kok, B.G.Heikes, J.G.Walega, J.Lind, C.A.Cantrell, Nature 317 (1985), p. 27 - 35
9. J.W.Chamberlain, Theory of Planetary Atmospheres, Academic Press 1978
10. W.L.Chameides, D.D.Davis, Chemical & Engineering News 4 (1982), p. 39 - 52
11. W.L.Chameides, D.H.Stedman, J. Geophys. Res. 82 (1977), p. 1787 - 1794
12. S.Chapman, Mem. Roy. Soc. 3 (1930), p.103-125
13. P.J.Crutzen, Tellus XXVI (1974), p.47 - 57
14. P.J.Crutzen, Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 7 (1979), p. 443 - 472
15. P.J.Crutzen, L.T.Gidel, J. Geophys. Res. 88 (1983), p. 6641 - 6661
16. R.G.Derwent, Ø.Hov, Environmental Science & Technology 14 (1980), p. 1360 - 1366
17. H.U.Dütsch, Planet. Space Sci. 31 (1983), p. 1053 - 1064
18. D.H.Ehhalt and J.W.Drummond, The Tropospheric Cycle of NO_x , KFA Jülich, ICH3, 1981
19. P.Fabian, Atmosphäre und Umwelt, Springer-Verlag 1984

20. F.C.Fehsenfeld, M.J.Bollinger, S.C.Liu, D.D.Parrish, M.McFarland, M.Trainer, D.Kley, P.C.Murphy, D.L.Albritton, J. Atmosph. Chem.1 (1983), p. 87 - 105
21. U.Feister, W.Warmbt, Proc. of Quadrennial Ozone Symp., Greece, Sept. 1984
22. J.Fishman and T.A.Carney, J. Atmosph. Chem. 1 (1984), p.351-376
23. J.Fishman and P.J.Crutzen, J. Geophys. Res. 82 (1977), p. 5897 - 5906
24. J.Fishman, P.J.Crutzen, Nature 274 (1978), p. 855 - 858
25. J.Fishman, V.Ramanathan, P.J.Crutzen, S.C.Liu, Nature 282 (1979), p. 818 - 820
26. J.Fishman and W.Seiler, J. Geophys. Res. 88 (1983), p. 3662 - 3670
27. J.Fishman, S.Solomon, P.J.Crutzen, Tellus 31 (1979), p. 432 - 446
28. A.A.Frost, R.G.Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964
29. L.T.Gidel, P.J.Crutzen, J.Fishman, J. Geophys. Res. 88 (1983), p. 6622 - 6640
30. E.D.Goldberg (ed.), Atmospheric Chemistry, Springer Verlag 1982
31. R.F.Gould (ed.), Photochemical Smog and Ozone Reactions, American Chemical Society, Washington, D.C. 1972
32. T.E.Graedel, Chemical Compounds in the Atmosphere, Academic Press 1978
33. Hann-Süring, Lehrbuch der Meteorologie, Leipzig 1939, 1951
34. J.Heicklen, Atmospheric Chemistry, Academic Press 1976
35. B.G.Heikes, A.M.Thompson, J. Geophys. Res. 88 (1983), p.10883-10895
36. S.L.Hess, Introduction to Theoretical Meteorology, Holt, Rinehart and Winston, New York 1959
37. E.Hesstvedt, Ø.Hov, I.S.A.Isaksen, Report No.16, April 1976, Institutt for Geofysik, Universitetet i Oslo
38. HMSO, Chlorofluorocarbons and their Effect on Stratospheric Ozone, Second Report of the Dept. of Env. Centr. Directorat on Environmental Pollution, Her Majesty's Statinery Office, London 1979
39. Ø.Hov, Atmospheric Environment 17 (1983), p. 535 - 549
40. Th.Janßen-Schmidt, E.P.Röth, G.Varhelyi, G.Gravenhorst, Jül-1722, KFA-Jülich 1981

41. D.Kley, J.W.Drummond, M.McFarland, S.C.Liu, J. Geophys. Res. 86 (1981), p. 3153 - 3161
42. KBF52, Jül-Report in Vorbereitung
43. H.Levy, Planet. Space Sci. 20 (1972), p. 919 - 935
44. J.S.Lewis, J. Atmosph. Sci. 27 (1970), p. 333 -
45. S.C.Liu, Geophys. Res. Let. 4 (1977), p. 325 - 328
46. S.C.Liu, D.Kley, M.McFarland, J.D.Mahlman, H.Levy II, J. Geophys. Res. 85 (1980), p. 7546 - 7552
47. J.A.Logan, J. Geophys. Res. 88 (1983), p. 10785 - 10807
48. J.A.Logan, J. Geophys. Res. 90 (1985), p. 10463 - 10482
49. J.A.Logan, M.J.Prather, S.C.Wofsy, and M.B.McElroy, J. Geophys. Res. 86 (1981), p. 7210-7254
50. M.J.McEvan, L.F.Phillips, Chemistry of the Atmosphere, Eduard Arnold, London 1975
51. E.Meszaros, Atmospheric Chemistry, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam, 1981
52. NAS, Stratospheric Ozone, Depletion by Halocarbons: Chemistry and Transport Panel on Atmospheric Chemistry, National Academy of Sciences, Washington D.C. 1979
53. NAS, Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone, Panel on Atmospheric Chemistry, National Academy of Sciences, Washington D.C. 1979
54. NASA, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 5, July 15, 1982
55. F.Pasquill, Atmospheric Diffusion, D.van Nostrand Comp., 1962
56. S.A.Penkett, Nature 311 (1984), p. 14 - 15
57. U.Platt, D.Perner, J.Schröder, C.Kessler, and A.Toennissen, J. Geophys. Res. 86 (1981), p. 11965 - 11970
58. E.Rabinowitch, Govindjee, Photosynthesis, John Wiley & Sons 1969
59. E.P.Röth, Jül-2098, KFA-Jülich, Nov. 1986
60. U.Schurath im Forschungsbericht 79 - 104 02 502/03/04, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, August 1979
61. U.Schurath, VDI-Kommission, Düsseldorf 1980
62. J.H.Seinfeld, Air Pollution, McGraw-Hill, Inc., 1975

63. R.W.Stewart, S.Hameed, G.Matloff, J. Geophys. Res. 88 (1983), p. 10697
- 10707
64. A.Volz, in Vorbereitung.
65. P.Warneck, Tellus XXVI (1974), p. 39 - 46

14.0 INHALTSVERZEICHNIS

1.0	Einleitung	1
2.0	Die Chemie der einzelnen Komponenten der Troposphäre	3
3.0	Kinetik der Prozesse	16
4.0	Die Bilanzgleichung und deren Diskretisierung	27
5.0	Berechnung des Transportterms	32
6.0	Die Ozonbilanz im stationären Zustand.	39
7.0	Der Tageslauf der Chemie der ungestörten Troposphäre	58
8.0	Einfluß der NO_x - und CH-Emission	85
9.0	Einfluß der Jahreszeit	97
10.0	Vergleich mit Meßdaten der Ozon-Konzentration	106
11.0	Tabellen	113
12.0	Zusammenfassung	114
13.0	Literatur	117

