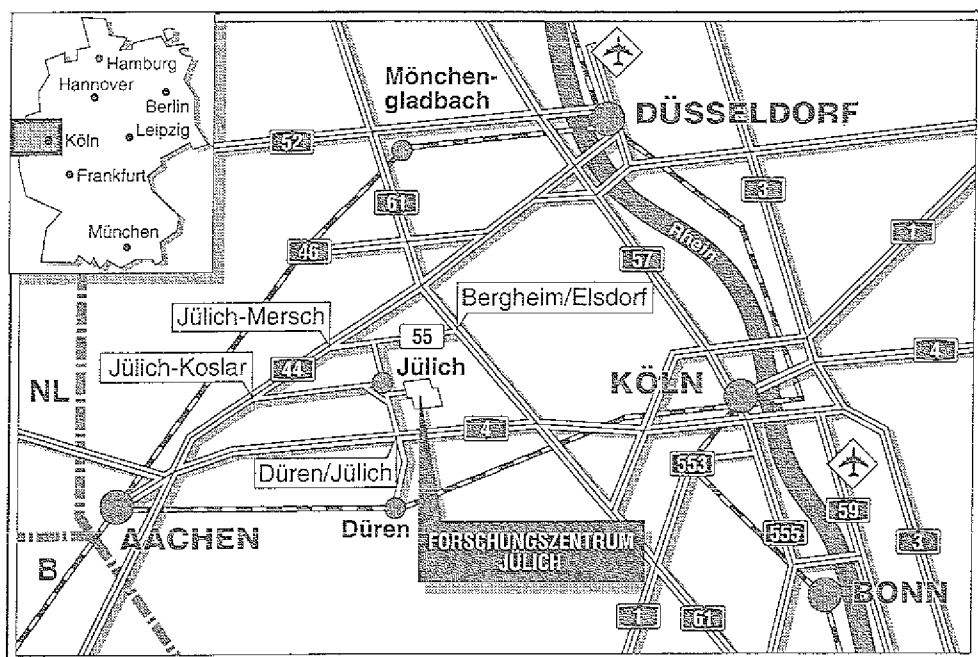


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Lokale und regionale Ozonproduktion:
Chemie und Transport**

herausgegeben von

H. Geiß A. Volz-Thomas



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2764

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-2764

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

100

100

100

100

Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport

herausgegeben von

H. Geiß A. Volz-Thomas

mit Beiträgen von F. Flocke, H. Geiß, S. Gilge, D. Klemp, D. Mihelcic,
H.W. Pätz, M. Schultz, H. Smit, Y. Su, A. Volz-Thomas

Abschlußbericht zum Vorhaben 07 EU 723 5
des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn
Dezember 1992

THESE DOCUMENTS SONT
DEPOSES A LA BIBLIOTHEQUE
NATIONALE DE FRANCE
LE 10/01/2001
PAR LE SERVICE
DE LA DOCUMENTATION
DE LA MAIRIE DE
PARIS

Danksagung

Das Vorhaben wurde durch eine Zuwendung des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter der Nummer 07 EU 723 5 gefördert. Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichts sind die Autoren.

Wir danken der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Bereich Projektträgerschaften, für die effiziente Abwicklung des Projektes.

Unser Dank gilt auch dem Kiepenheuer Institut für Sonnenphysik für die Überlassung des Gebäudes und dem Staatshochbauamt Freiburg für die Amtshilfe bei der Durchführung der Umbauarbeiten.

Wir danken den Mitarbeitern des Umweltbundesamtes, Meßstelle Schauinsland, und den Mitarbeitern des Bundesamtes für Strahlenschutz, Meßstelle Freiburg, für Ihre tatkräftige Unterstützung und allzeitige Hilfsbereitschaft, insbesondere auch für die bei der Durchführung von Meßkampagnen gewährte Gastfreundschaft.

Den Mitarbeitern des Deutschen Wetterdienstes in Freiburg danken wir für die Durchführung von Sondierungen während der Meßkampagnen.

Für die freundliche Überlassung von Daten aus ihren Meßnetzen danken wir dem Deutschen Wetterdienst, dem Umweltbundesamt, und dem Landesamt für Umweltschutz des Landes Baden-Württemberg.

Wir danken den Werkstätten des ICG und der Abteilung Anlagenplanung (AP) der KFA für ihre Mithilfe beim Aufbau und Betrieb der Meßstation.

Die Editoren danken den Kollegen T. Heil, S. Jansen, T. Kern, F. Kramp und W. Sträter für ihre tatkräftige Mithilfe bei der Anfertigung des Manuskripts.

Förderzeitraum : 1.1.1989 - 31.12.1991
Bundeszuwendung : 2.090.525,00 DM
Projektleiter : A. Volz-Thomas, D. Kley
Beteiligte Mitarbeiter :

U. Aschmutat*

F.J. Buers

C. Eubank

F. Flocke

H.J. Garthe*

H. Geiß

S. Gilge*

T. Heil

N. Houben

D. Klemp

F. Kramp

H. Loup*

D. Mihelcic

P. Müsgen

H.W. Pätz

G. Pilwat

M. Schultz

H. Smit

W. Sträter

Y. Su*

* Ganz oder teilweise aus Projektmitteln finanziert

Kurzdarstellung

Das durch den Bundesminister für Forschung und Technologie geförderte Vorhaben ist ein Beitrag zu dem EUROTRAC Subprojekt "Tropospheric Ozone Research" (TOR). Der Förderungszeitraum erstreckte sich vom 1.1.1989 bis zum 31.12.1991. Die Bundeszuwendung machte etwa ein Drittel der gesamten Aufwendungen in dem Vorhaben aus, der Rest wurde aus KFA Mitteln bestritten.

Folgende wichtige Arbeiten wurden in dem Vorhaben durchgeführt:

- Koordinierung von TOR
- Entwicklung und Technologietransfer von Meßgeräten (NO_x , J_{NO_3} , H_2O_2)
- Hilfestellung bei der Durchführung und Qualitätskontrolle von Stickoxidmessungen in TOR
- Aufbau der Meßstation Schauinsland und Durchführung kontinuierlicher Messungen von :
 - O_3 , H_2O_2 , organischen Peroxiden (Photooxidantien)
 - NO , NO_2 , NO_3 , C_2 - C_5 -Kohlenwasserstoffen, CO (O_3 -Vorläufer)
 - Organischen Nitraten (Indikatoren für Radikalchemie)
 - Meteorologischen Daten
 - Photolysefrequenz von NO_2
- Durchführung von Meßkampagnen zur Untersuchung der Radikalchemie
 - Messungen der RO_2 -Radikale zur Bestimmung der Ozonproduktionsrate
 - Messung von NO_3 - und RO_2 -Radikalen bei Nacht zur Aufklärung der Nachtchemie

Die Entwicklung von Konzepten zur Bewertung der Ozonbilanz, insbesondere bzgl. der katalytischen Effizienz der Stickoxide bei der Ozoneerzeugung, erfordert eine möglichst genaue Differenzierung von Luftmassen nach Herkunft, Belastung mit Spurenstoffen und Alter. Es ist also eine Klassifizierung der Messungen sowohl nach meteorologischen als auch nach luftchemischen Gesichtspunkten notwendig.

Auf Grund der besonderen geographischen Lage der TOR-Station Schauinsland unmittelbar am Rand des Oberrheingrabens wird die Meßstation durch unterschiedliche Luftmassen beeinflusst.

Zum einen bildet sich, bedingt durch die lokalen topographischen und die entsprechend sich einstellenden meteorologischen Verhältnisse, bei gradientschwachen Großwetterlagen im Sommer tagsüber eine bodennahe nordwestliche Strömung aus. Durch diese wird mit "frischen" Emissionen stark belastete Luft aus dem Großraum Freiburg herantransportiert. In dieser Luftmasse ist der Anteil kurzlebiger Ozonvorläufer besonders hoch. Damit können luftchemische Prozesse mit Spurenstoffen von einigen Stunden Lebensdauer besonders gut untersucht werden.

Abends und in der Nacht sowie am frühen Morgen liegt die Station oberhalb der Planetaren Grenzschicht (PBL) in einer südöstlichen Strömung. Die antransportierten Luftmassen enthalten insgesamt deutlich weniger kurzlebige Spurenstoffe als die Luft aus dem Nordwestsektor. Der Anteil längerlebiger photochemisch gebildeter Folgeprodukte ist jedoch höher.

Am geringsten belastet ist die Luft aus Südwesten, die im allgemeinen direkt vom Atlantik kommt. Sie überstreicht auf ihrem Weg zum Schauinsland nur Gebiete mit vergleichsweise niedrigen Emissionen. Dementsprechend ist der Gehalt an Stickoxiden um bis zum Faktor drei niedriger als im Nordwestsektor, bei den Kohlenwasserstoffen bis zum Faktor vier. Messungen in dieser Luftmasse erlauben damit vor allem Aussagen zum Beitrag von natürlichen Kohlenwasserstoffen zur Ozonbilanz am Schauinsland.

Der bzgl. Analytik und Vollständigkeit hochwertige Datensatz, der auch für Modellierungsarbeiten innerhalb und außerhalb von TOR von Bedeutung ist, wurde von uns nach unterschiedlichen Kriterien analysiert und interpretiert. Dabei wurden für die Aufklärung der Ozonbilanz folgende wichtige Ergebnisse erzielt:

1. Erste Versuche, die photochemische Produktionsrate von O_3 am Schauinsland aus dem photostationären Zustand von NO_x abzuschätzen, zeigen, daß eine gute Korrelation der (Brutto-)Produktionsrate mit der NO_x -Konzentration und der zur Verfügung stehenden UV-Strahlung besteht. Es ist allerdings anzumerken, daß aus dem photostationären Zustand in der Regel höhere Peroxiradikalkonzentrationen abgeleitet werden als die direkte Messung mittels Matrixisolation und ESR-Spektroskopie ergibt. Die Auswertung dieser Arbeiten, die im Rahmen von zwei Meßkampagnen am Schauinsland durchgeführt wurden, ist noch nicht abgeschlossen.
2. Es konnte gezeigt werden, daß aus den nachts durch Reaktion von O_3 mit NO_2 entstehenden NO_3 -Radikalen durch Reaktion mit Kohlenwasserstoffen Peroxiradikale gebildet werden. Diese Untersuchungen weisen eindeutig auf die Wichtigkeit biogener Kohlenwasserstoffe am Schauinsland hin.
3. Aus den Meßreihen von Ozon, NO_x und NO , wurde die katalytische Effizienz von NO_x bei der Ozonbildung, $K(NO_x)$, in belasteten Luftmassen des Rheintals abgeleitet. Für schönes Wetter im Sommer (Smogwetterlagen) werden danach pro emittiertem NO_x -Molekül maximal 8 Ozonmoleküle produziert.

4. Aus den Messungen von Alkylnitrat ($RONO_2$), konnten folgende Schlüsse gezogen werden :

- Die Konzentrationen von O_3 und $RONO_2$ sind positiv korreliert. Da Alkylnitrate und Ozon aus derselben Reaktion von RO_2 -Radikalen mit NO entstehen, beweist dieser Zusammenhang, daß die erhöhten Ozonwerte am Schauinsland durch photochemische Prozesse aus Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden entstehen. Aus der Steigung der Korrelationsgeraden läßt sich ableiten, daß in den Luftmassen aus dem Rheintal pro emittiertem Kohlenwasserstoff im Mittel etwa 4 Peroxiradikale und somit 4 Ozonmoleküle produziert werden.
- Extrapolation auf eine $RONO_2$ -Konzentration von Null liefert eine Ozonkonzentration von 18 ± 8 ppb. Dies ist die nicht photochemisch erzeugte Ozonkonzentration in der Troposphäre. Sie ist etwa zweimal so hoch wie die aus den am Observatoire de Montsouris um die Jahrhundertwende durchgeführten Ozonmessungen abgeleitete Hintergrundkonzentration (Volz und Kley, 1988). Die Ozonwerte in Montsouris waren höchstwahrscheinlich durch trockene Deposition beeinflusst und sind deshalb nicht repräsentativ für die gesamte Troposphäre (Volz-Thomas, 1992; Stähelin et al., 1992).

Trotz der umfangreichen Messungen sind einige Fragestellungen prinzipiell nicht mit Messungen nur an einer Stelle zu klären. Insbesondere läßt sich z.B. die Frage, welcher Anteil des lokal produzierten Ozons in die freie Troposphäre transportiert wird, z.Zt. nur durch Modellrechnungen klären. Hierzu wurde die Zusammenarbeit mit dem Projekt EURAD sowie dem IMK des Kfk Karlsruhe intensiviert.

Parallel zu den bodennahen Messungen am Schauinsland wurde ein Sondierungsprogramm zur Untersuchung der Vertikalverteilung von Ozon durchgeführt. Die zunächst bis Ende 1989 einmal und dann zweimal pro Woche in Jülich durchgeführten Meßflüge führten zu folgenden Ergebnissen :

- In der oberen Troposphäre stellt der Eintrag aus der Stratosphäre den wesentlichen Anteil an der Ozonkonzentration dar. Dies wird belegt durch die dort beobachtete Antikorrelation zwischen Ozon und Wasserdampf. Der Eintrag wird mutmaßlich durch wenige Einzelereignisse (Tropopausenfaltungen von wenigen Stunden Dauer) bestimmt. Dieser Prozeß ist im Frühjahr wegen der erhöhten Tiefdrucktätigkeit ausgeprägter als im Sommer, was zu einem Maximum der Ozonkonzentration im Frühjahr führt. Stark erhöhte Ozonkonzentrationen in Höhen unterhalb von 6 km wurden nicht festgestellt.
- Im unteren Höhenbereich (0-6 km) weist Ozon dagegen eine positive Korrelation mit dem Wasserdampf sowie ein ausgeprägtes Sommermaximum auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die erhöhten Ozonwerte im Sommer durch photochemische Produktion verursacht werden. Eine detailliertere Korrelationsanalyse der gleichzeitig gemessenen O_3/H_2O -Profile soll Auskunft darüber geben,

ob das Ozon in der freien Troposphäre im wesentlichen aus durch Vertikaltransport von in der planetarischen Grenzschicht gebildetem Ozon oder durch in-situ produziertem Ozon besteht.

Simulationsexperimente von Ozonsondierungen in der Klimakammer in Jülich haben gezeigt, daß die Ozonsonden vom Type ECC-5A in der Troposphäre eine Genauigkeit von besser als 3 Prozent haben und in der unteren/mittleren Stratosphäre systematisch etwa 4 bis 6 Prozent zu wenig anzeigen.

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung	1
2.0	Chemische Grundlagen der Ozonbilanz	5
3.0	Beschreibung der Station	19
3.1	Geographische Lage	19
3.2	Instrumentierung der Meßstation	21
3.2.1	Allgemeines	21
3.2.2	Datenaufzeichnung	25
3.2.3	Stickoxide	26
3.2.4	Kohlenwasserstoffe	33
3.2.5	Alkylnitrate	38
3.2.6	Ozon	43
3.2.7	Kohlenmonoxid	43
3.2.8	Peroxiacetylnitrat	44
3.2.9	H_2O_2 und wasserlösliche Peroxide	44
3.2.10	Photolysefrequenz J_{NO}	46
3.2.11	Meteorologie	49
4.0	Zusammenstellung der kontinuierlichen Messungen	51
4.1	Meteorologische Daten	51
4.2	Chemische Messungen	64
5.0	Interpretation der Messungen	93
5.1	Bestimmung der Ozonproduktionsrate	96
5.2	Korrelation zwischen NO_x und O_3	104
5.3	Korrelationen zwischen Ozon und Alkylnitraten	111
5.4	Nachtchemie auf dem Schauinsland	119
6.0	Regelmäßige Ozon-Sondierungen	133
6.1	Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Ozonsonden	133
6.2	Auswertung der vertikalen Ozonsondierungen	137
7.0	Literatur	141
Anhang A. Technische Entwicklungen im Zusammenhang mit dem TOR-Projekt		159
A.1	Neuere Entwicklungen bei der J_{NO} -Messung	160
A.2	Ein elektrochemisches Verfahren zur Bestimmung der Luftkonzentration wasserlöslicher Oxidantien	162
A.3	Ein chemischer Verstärker zur kontinuierlichen Messung der RO_2 -Radikalkonzentration in der Atmosphäre	165
A.4	Ozonsondierungen	167

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. VOC/ NO_x -Emissionen in Deutschland	5
Abb. 2. Stickstoffkreislauf	9
Abb. 3. Häufigkeitsverteilungen von O_3 und O_x	14
Abb. 4. Geographische Lage der Meßstation	19
Abb. 5. Direkte Umgebung der Meßstation	20
Abb. 6. Versorgung der Meßgeräte	23
Abb. 7. Datenerfassung	25
Abb. 8. Stickstoffmonoxid-Analysator	28
Abb. 9. Photolysekonverter	30
Abb. 10. Stickoxideichung	32
Abb. 11. GC-System	33
Abb. 12. Blockscheema des Meßaufbaus für Alkylnitratmessungen	38
Abb. 13. Schnittzeichnung des Probenanreicherungssystems	39
Abb. 14. Schnittzeichnung des Goldkonverters	42
Abb. 15. Photoelektrischer Detektor	47
Abb. 16. Aktinometer-Prinzipskizze	48
Abb. 17. Klimadaten Feldberg/Freiburg/Schauinsland	53
Abb. 18. Windverteilung am Feldberg/in Freiburg	55
Abb. 19. Windverteilung am Schauinsland	57
Abb. 20. Windgeschwindigkeitsklassen	58
Abb. 21. Sommer/Winter-Windverteilung Schauinsland	60
Abb. 22. Tagesgang Windrichtung und -geschwindigkeit	61
Abb. 23. Sommer/Winter-Windverteilung Feldberg	62
Abb. 24. Korrelation Windrichtung Schauinsland/Feldberg ($> 0,5$ m/s)	64
Abb. 25. Korrelation Windrichtung Schauinsland/Feldberg (> 3 m/s)	65
Abb. 26. Jahresgang von O_x , O_3 , NO_2	68
Abb. 27. Jahresgang von NO_x , NO_y , H_2O_2	69
Abb. 28. Tagesgänge im Nordwestsektor	72
Abb. 29. Tagesgänge im Südwestsektor	73
Abb. 30. Jahresgang von Ethan/Propan	81
Abb. 31. Jahresgang von i-Pentan/n-Pentan	82
Abb. 32. Jahresgang von i-Butan/n-Butan	83
Abb. 33. Jahresgang von Acetylen/Ethen	84
Abb. 34. Jahresgang von Propen/1-Buten	85
Abb. 35. Jahreszeitliche Variation von Alkylnitrat und O_x	91
Abb. 36. Korrelation zwischen O_x und Vorläufern	95
Abb. 37. Tagesgänge von O_3 , Stickoxiden, J_{NO_3} , O_3 -Produktion	98
Abb. 38. Ozonproduktionsrate als Funktion von NO_x	99
Abb. 39. Vergleich von gemessenem und berechnetem RO_2	103
Abb. 40. O_x - NO_2 -Relation im Sommer (1989/90)	106
Abb. 41. Tagesgänge von Spurenstoffen/Meteorologischen Daten am 23.8.1990	107

Abb. 42. Korrelation zwischen O_x und NO_2 am 23.8.1990	109
Abb. 43. Korrelation der C_3 - C_8 -Alkylnitrate mit der O_x -Konzentration	113
Abb. 44. Konzentrationsverläufe am 24./25.8.1990	120
Abb. 45. NO_3 -Lebensdauer	125
Abb. 46. Vergleich Messung/Rechnung NO_3 und RO_2	127
Abb. 47. Instrumentenvergleich für Ozonprofilmessungen (1)	134
Abb. 48. Instrumentenvergleich für Ozonprofilmessungen (2)	136
Abb. 49. Vertikalprofile von Ozon und Wasserdampf	137
Abb. 50. Jahresgang des Vertikalprofils von Ozon	139
Abb. 51. Schematischer Aufbau des H_2O_2 -Meßgrätes	163
Abb. 52. Fluoreszenz	164
Abb. 53. Radikalverstärker	166

Tabellenverzeichnis

Tab. 1. Lebensdauern VOC gegenüber OH und O_3	9
Tab. 2. Emittenten für Kohlenwasserstoffe	10
Tab. 3. Instrumentierung der Meßstation Schauinsland	24
Tab. 4. Windverteilung am Schauinsland	61
Tab. 5. Statistik von Ozon und Stickoxiden (1989 - 1990)	68
Tab. 6. Statistik von Ozon und Stickoxiden (1989, 1990, Sommer u. Winter) ..	69
Tab. 7. Statistik Kohlenwasserstoffe (1989 - 1991)	79
Tab. 8. Statistische Kenngrößen für VOC im Sommer	79
Tab. 9. Statistische Kenngrößen VOC Sommer/Winter	80
Tab. 10. Statistische Kenngrößen für VOC im Winter	80
Tab. 11. Summenkonzentrationen von Alkylnitrat	91
Tab. 12. Tagesvariation der Ozonproduktionsrate 23.-29.5.1989	103
Tab. 13. Tagesvariation der Ozonproduktionsrate 15.,22., und 23.8.1990	104
Tab. 14. Korrelation zwischen Alkylnitrat und O_x	114
Tab. 15. Konzentration von Kohlenwasserstoffen in belasteten Luftmassen	119
Tab. 16. Kohlenwasserstoffkonzentrationen während der Nacht	123
Tab. 17. Radikalkonzentrationen während der Nacht	124
Tab. 18. Effektive Lebensdauer von NO_3	125
Tab. 19. Verlustraten von NO_3 (1)	128
Tab. 20. Verlustraten von NO_3 (2)	128
Tab. 21. Reaktionskonstanten und Produktionsraten für KW bei Anwesenheit von NO_3	130

1.0 Einleitung

Die regionale und globale Änderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre hat Auswirkungen auf die Umwelt und das Klima. Aufgabe der Forschung in diesem Bereich ist es, den Einfluß der durch anthropogene Emissionen veränderten chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre auf Ökologie und Ökonomie abzuschätzen. Als erster Schritt dazu wird eine zuverlässige Vorhersage der räumlichen und zeitlichen Verteilungen atmosphärischer Schadstoffe benötigt, auch derer, die erst sekundär in der Atmosphäre entstehen, wie z.B. Ozon. Eine solche Vorhersage erfordert, daß man die wesentlichen chemischen Prozesse und atmosphärischen Transportvorgänge versteht, welche die Spurengasverteilungen beeinflussen. Eine phänomenologische Beschreibung des Systems ermöglicht nur eine Darstellung des Ist-Zustandes, allenfalls eine Trendanalyse, wenn genügend lange Zeitreihen vorliegen, aber keine längerfristige Voraussage.

Ozon ist ein sehr reaktives und damit toxisches Gas. Es beeinträchtigt schon in Konzentrationen von einigen 10 ppb das Pflanzenwachstum. Deswegen steht Ozon im Verdacht, an den neuartigen Waldschäden beteiligt zu sein. Bei Konzentrationen über 100 ppb, wie sie vor allem in Südwestdeutschland und im Alpenraum im Sommer auftreten, kann die Lungenfunktion von empfindlichen Menschen ungünstig beeinflusst werden. Nicht zuletzt trägt Ozon auch zum Treibhauseffekt bei.

Ozon hat zwei Quellen in der Atmosphäre. Das Hauptentstehungsgebiet ist die Stratosphäre. Dort befindet sich auch mit ca. 90 % die Hauptmenge des Ozons und schützt die Erdoberfläche vor der schädlichen UV-Strahlung. Allerdings gelangt nur ein Bruchteil des stratosphärischen Ozons bis in die Troposphäre. Hier in der bodennahen Luft wird Ozon als sekundärer Spurenstoff photochemisch gebildet. Die Gesamtbilanz des troposphärischen Ozons ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt. Der Versuch, die photochemische Ozonbilanz modellmäßig im Detail zu verstehen, scheiterte bisher daran, daß es nicht möglich ist, das Gesamtsystem in seiner chemischen und meteorologischen Komplexität vollständig in einem Modell zusammenzufassen. In der Vergangenheit wurden zunächst, vor allem auf Grund technischer Beschränkungen bezüglich Rechenzeit und Speicherplatz, chemische Modelle (Boxmodelle, 1-dimensionale Modelle) mit stark vereinfachter Meteorologie verwendet. Diese Modelle konnten weder eine in Raum und Zeit veränderliche Meteorologie noch unterschiedliche Emissionsszenarien berücksichtigen.

Seit kurzem ist man zwar in der Lage, auch komplexe meteorologische Prozesse detaillierter zu simulieren, kann dann aber nur noch eine gegenüber reinen Boxmodellen vereinfachte Chemie berücksichtigen, bei der insbesondere unterschiedliche Kohlenwasserstoffe zu Gruppen zusammengefaßt werden und die Radikalchemie nicht explizit beschrieben wird.

Gekoppelte Chemie- und Transportmodelle erlauben zur Zeit wegen der geringen räumlichen Auflösung eine Verifizierung von Modellergebnissen anhand von Messungen in der Regel nur für langlebige Spurengase wie z.B. Ozon selbst. Kleinräumige Prozesse wie lokale Berg-/Talwindssysteme oder der Einfluß konvektiver Wolken auf die vertikale Umverteilung von Spurenstoffen innerhalb der planetaren Grenzschicht und von dieser in die freie Troposphäre sind mit solchen Modellen nicht aufzulösen. Gerade solche Prozesse sind aber von Interesse, um die Bilanzen der meist kurzlebigen Ozonvorläufer und von ebenfalls kurzlebigen Zwischenprodukten wie Radikalen erfassen zu können.

Desweiteren fehlen weitgehend Informationen über Rand- und Anfangsbedingungen, die die Simulationsergebnisse wesentlich beeinflussen. Hierzu gehören, neben spezierten Emissionen und deren zeitlichem Verlauf, auch die räumliche Verteilung der Quellen sowie Messungen der horizontalen und vertikalen Verteilung der Konzentration der einzelnen chemischen Komponenten am Rand des Modellgebiets. Diese müssen weitgehend geschätzt werden. Fehler bei der Ermittlung dieser Größen können in Kombination mit Nichtlinearitäten im Modellsystem zu erheblichen Fehlern in den Simulationsergebnissen führen.

Es ist daher zur Zeit nur eingeschränkt möglich, ausschließlich auf der Basis von Simulationen mit den verfügbaren Modellen belastbare Informationen über den Status unserer Atmosphäre in Beziehung auf das Sommersmogproblem und seine Regulierung zu erhalten. Vielmehr ist es zunächst notwendig, die Prozesse in der Atmosphäre zu studieren, um dann mit experimentell abgesicherten Informationen eine Überprüfung der Modelle vorzunehmen, und ihren Gültigkeitsbereich festzulegen. Erst dann kann mit Hilfe der Modelle die Frage nach Reduktionsstrategien erfolgreich angegangen werden. Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit möglichen Strategien zur Verringerung des Sommersmogs ist die nach dem Ozonerzeugungspotential sowohl von Kohlenwasserstoffen (VOC) als auch von Stickoxiden (NO_x). Diese Frage wurde bisher überwiegend mit Hilfe von numerischen Modellen untersucht, deren Ergebnisse jedoch nur unzureichend durch Messungen in der Atmosphäre abgesichert sind (*Liu et al., 1987; Lin et al., 1988; Hov, 1989; Derwent und Jenkin, 1991*). In Anbetracht der Tatsache, daß die in den USA eingeführten gesetzlichen Maßnahmen zur Vermeidung des Sommersmogs,

die ebenfalls nahezu ausschließlich auf der Grundlage von Modellrechnungen eingeführt wurden, wie sich gezeigt hat, nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt haben (*Seinfeld et al., 1991*), ist mittlerweile klar, daß nur eine durch Messungen in der Atmosphäre abgesicherte Strategie überhaupt eine Aussicht auf Erfolg haben kann.

Die bisher vorliegenden atmosphärischen Messungen in der kontinentalen planetaren Grenzschicht Europas stammen zum überwiegenden Teil von den Stationen der staatlichen Luftüberwachungsstellen. Neben Ozon liegen mittlerweile auch Messungen von NO_x und CO vor. Allerdings befinden sich die Stationen meistens in Quellnähe und die eingesetzten Meßmethoden, insbesondere für NO_x , sind für Messungen in ländlichen Gebieten in der Regel zu unempfindlich und ungenau. Überdies ist es nicht möglich, durch Korrelationsanalysen zwischen Ozon einerseits und seinen chemischen Vorläufern, NO_x und VOC, andererseits quantitative Aussagen bezüglich der photochemischen Vorgänge bei der Ozonbildung zu erhalten. Dies läßt sich an einem vereinfachten Beispiel verdeutlichen. Angenommen, eine Meßstation liege windabwärts von einer Quellregion, z.B. einer Stadt und die Emissionen von NO_x und VOC führten bei Sonnenschein auf dem Weg von der Stadt zur Meßstation zu einer Produktion von Ozon (und anderen Photooxidantien). Gleichzeitig werden die Stickoxide und Kohlenwasserstoffe chemisch abgebaut (an einem Strahlungstag im Sommer liegt die Lebenszeit von NO_x in der Größenordnung von wenigen Stunden). Man wird dann auf dem Weg von der Quellregion zum Meßort eine Zunahme von Ozon und eine Abnahme von NO_x beobachten. An Tagen mit geringerer photochemischer Aktivität wird man dagegen tendenziell mehr NO_x und weniger Ozon finden. Dieses Bild wird durch unterschiedliche Hintergrundkonzentrationen von Ozon, bzw. durch unterschiedlich starke horizontale und vertikale Durchmischung weiter verändert, so daß ohne eine genaue Bilanzierung der chemischen und meteorologischen Prozesse auf dem Transportweg keine quantitativen Aussagen bzgl. der chemischen Prozesse möglich ist.

Im Rahmen des EUROTRAC Subprojektes Tropospheric Ozone Research (TOR) wird daher eine zweifache Strategie angestrebt:

- Untersuchung der an der Ozonbilanz beteiligten chemischen Prozesse direkt in der Atmosphäre
- Schaffung einer belastbaren Datenbasis für Modellrechnungen

Beides erfordert die gleichzeitige Messung einer ganzen Palette von chemischen und meteorologischen Komponenten. Für die Untersuchung der chemischen Prozesse ist darüberhinaus die Messung der an der Ozonproduktion direkt beteiligten Radikale wünschenswert.

In dem hier beschriebenen Vorhaben wurde eine Meßstation ausgerüstet, um den o.g. Fragestellungen nachzugehen. Über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren wurden kontinuierliche Messungen von Ozon und seinen chemischen Vorläufern (NO , NO_2 , NO_3 ¹, VOC, CO) sowie anderen Photooxidantien (H_2O_2 und organische Hydroperoxide, organische Nitrate), der Photolysefrequenz von NO_2 sowie meteorologischen Parametern (Wind, Temperatur, Feuchte, Aerosol, Strahlung) durchgeführt. Als Ort für die Station wurde der Schauinsland im Südschwarzwald (siehe auch Abb. 4) am Rande des Oberrheingrabens gewählt. Dort wird ein großer dynamischer Bereich an Vorläuferkonzentrationen überstrichen, wobei die geographische Lage zusammen mit der lokalen Topographie eine gute Separierung der unterschiedlich belasteten Luftmassen erlaubt. Neben den kontinuierlichen Messungen wurde in mehreren Meßkampagnen die Radikalchemie untersucht.

Naturgemäß lag in der ersten Phase des Vorhabens das Schwergewicht auf der Ausrüstung und dem Betrieb der Meßstation Schauinsland. Bisher lagen keinerlei Erfahrungen mit dem kontinuierlichen Betrieb einer mit Forschungsgeräten ausgerüsteten Station vor. Da es sich bei vielen der eingesetzten Meßverfahren um eigene Entwicklungen handelte, waren auch während der laufenden Messungen ständig Änderungen aufgrund der im Betrieb gemachten Erfahrungen notwendig. Daraus wiederum resultierte ein erheblicher Aufwand bezüglich der Analyse der Meßdaten und der Qualitätssicherung. Neue technologische Entwicklungen in Vorbereitung auf und im Laufe dieses Vorhabens wurden durch Lizenzvergabe an entsprechende Unternehmen in der BRD, Europa und Kanada weitergegeben um diese auch den übrigen wissenschaftlichen Gruppen in und außerhalb von TOR zugänglich zu machen. Von Beginn des Vorhabens an wurden Konzepte zur Interpretation der Daten entwickelt. Schwerpunkt ist neben der im Kapitel 4 dargestellten statistischen und klimatologischen Aufbereitung des Datensatzes für Modellrechnungen die Ableitung von Beziehungen, die aus den experimentellen Daten ohne die Hilfe von Modellsimulationen quantitative Aussagen über die an der Ozonbilanz beteiligten Prozesse erlauben.

¹ Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe von >I

2.0 Chemische Grundlagen der Ozonbilanz

Chemie der Kohlenwasserstoffe

Ozon (O_3) entsteht bei der photochemischen Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (VOC) in Gegenwart von Stickoxiden (NO_x). CO und VOC haben dabei den Charakter des Brennstoffs, während NO_x die Rolle eines Katalysators hat, ohne den es nicht zur Bildung von Ozon kommt. Zum besseren Verständnis der in den folgenden Kapiteln durchgeführten Datenanalyse und -interpretation wird zunächst die Chemie der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide im Zusammenhang mit der Ozonbilanz diskutiert.

Kohlenwasserstoffe und Stickoxide werden in bedeutender Menge in die Atmosphäre emittiert.

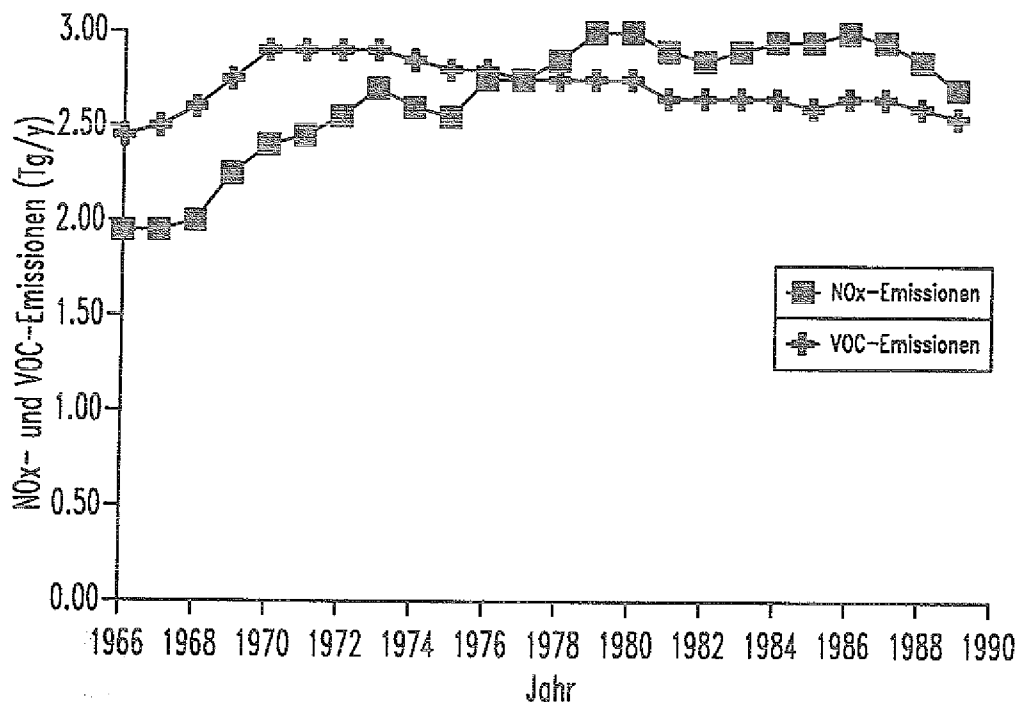


Abb. 1. VOC/ NO_x -Emissionen in Deutschland: VOC/ NO_x -Emissionen in Deutschland seit 1966 (nach: Umweltbundesamt, 1989)

Abb. 1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1966 und 1989. Danach steigen die NO_x -Emissionen in diesem Zeitraum zunächst bis 1986 um etwa den Faktor 1.5 an, um bis 1990 wieder um ca. 10 % zurückzugehen. Dagegen sind die VOC-Emissionen seit 1970 kontinuierlich um etwa 10 Prozent zurückgegangen. Während natürliche Quellen von NO_x in der BRD im Vergleich zu anthropogenen Emissionen keine Rolle spielen, sind die biogenen Emissionen von VOC in der Vergangenheit wahrscheinlich deutlich unterschätzt worden.

Die wichtigste Verbindung für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre ist das Hydroxyl-Radikal (OH). R2.1 zeigt schematisch die Reaktion von OH mit Alkanen. Die im ersten Schritt der Reaktion gebildeten Alkylradikale reagieren in der Atmosphäre unmittelbar mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Alkylperoxyradikalen (RO_2).



(R-H := Kohlenwasserstoff)

Im Falle der Olefine erfolgt anstelle der Abstraktion eines H-Atoms die Addition des OH -Radikals an die Doppelbindung. Es bilden sich dann hydroxisubstituierte Peroxidradikale.

Die Geschwindigkeit von (R2.1) ist für jeden Kohlenwasserstoff verschieden. Die daraus resultierende atmosphärische Lebenszeit der Kohlenwasserstoffe reicht von Jahren, im Falle von Methan (CH_4) bis zu Minuten für die sehr reaktiven Terpene. Die atmosphärischen Lebensdauern der von uns bisher meßtechnisch erfaßten Kohlenwasserstoffe liegen auf der Zeitskala von mehreren Wochen bis zu einigen Stunden (Tab. 1). Für die Alkane stellt die Reaktion mit OH den einzigen relevanten chemischen Abbauprozess dar. Im Falle der kürzerlebigen Alkene, insbesondere der biogenen Terpene, gewinnen die Abbaureaktionen mit O_3 und NO_3 -Radikalen zunehmend an Bedeutung, so daß die atmosphärischen Lebensdauern dieser Substanzen deutlich niedriger liegen können, als sich alleine aus der OH -Konzentration ergibt. In mittleren Breiten liegen die OH -Konzentrationen im Winter typischerweise um einen Faktor 10 unter denen des Sommers (Altshuller, 1991; Volz et al., 1981). Saisonale Schwankungen in der OH -Konzentration spielen also für den Abbau der Kohlenwasserstoffe eine ent-

scheidende Rolle und beeinflussen somit ihre räumliche und zeitliche Verteilung. Für die kurzlebigen Olefine muß auch der Tagesgang berücksichtigt werden.

Die Zusammensetzung anthropogener Kohlenwasserstoffquellen ist für die verschiedenen Substanzen zum Teil sehr unterschiedlich. In Tab. 2 sind die relativen Anteile der gemessenen Kohlenwasserstoffe aus den verschiedenen Quellen in städtischer Umgebung aufgelistet (Nelson et al., 1983). Während die C_4 - und C_5 -Alkane zu mehr als 75 % aus dem Kraftfahrzeugverkehr stammen, bilden Lecks auf Erdgasfeldern und industrielle Prozesse (z. B. Erdölraffinerien) mit über 80 % den Hauptbestandteil der Quellen für Ethan und Propan.

Die Alkene Ethen und 1-Buten werden praktisch ausschließlich durch den Kraftfahrzeugverkehr emittiert. Propen wird nahezu in gleicher Menge durch den Kraftfahrzeugverkehr und Industrieanlagen freigesetzt.

Substanz	Lebensdauer gegenüber OH Tage	Lebensdauer gegenüber O_3 Tage	Lebensdauer gegenüber NO_3 Tage
Ethan	43.2	-	-
Propan	10.1	-	-
Acetylen	12.9	-	-
I-Butan	4.9	-	-
N-Butan	4.6	-	-
I-Pentan	3.0	-	-
N-Pentan	2.9	-	-
Ethen	1.4	5.5	235
Propen	0.44	0.8	5.0
1-Buten	0.37	0.9	3.8
α -Pinen	0.22	0.12	0.0083
α -Terpinen	0.032	0.00011	0.00026

Tab. 1. Lebensdauern VOC gegenüber OH und O_3 : Resultierende atmosphärische Lebensdauern verschiedener Kohlenwasserstoffe (aus Atkinson, 1990) gegenüber den drei wichtigsten Oxidantien: $[OH] = 1 \cdot 10^6$ Moleküle cm^{-3} , Ozon (bei 50 ppb) und NO_3 (bei 10 ppt). Für Ozon und NO_3 wurde im Falle der Alkane wegen der sehr kleinen Produktionsraten auf eine Angabe der Lebensdauern verzichtet.

Während der Kraftfahrzeugverkehr, zumindest in der BRD, als Flächenquelle betrachtet werden kann und mit der Bevölkerungsdichte verknüpft ist, stellen Emissionen durch industrielle Prozesse und Leckagen bei der Erdgasgewinnung inhomogen verteilte

Punktquellen dar, so daß für ein Ballungsgebiet nicht automatisch eine Koemission von Ethan und Propan mit anderen Kohlenwasserstoffen gegeben sein muß.

Substanz	Automobilabgase	Kraftstoff- verdampfung	Leckagen bei Erdgasgewin- nung	Industrielle Prozesse
Ethan	18.2	-	82.2	-
Propan	1.2	7.9	26.6	64.4
Acetylen	100	-	-	-
I-Butan	11.4	62.3	4.3	22.0
N-Butan	14.6	68.6	4.0	12.8
I-Pentan	22.6	75.9	0.9	-
N-Pentan	26.6	67.9	1.7	-
Ethen	98.9	-	1.4	-
Propen	49.9	-	0.3	49.8
1-Buten	67.3	32.7	-	-

Tab. 2. Emittenten für Kohlenwasserstoffe: Prozentuale Beiträge verschiedener Quellen an den Gesamtkonzentrationen für die 10 gemessenen Kohlenwasserstoffe in städtischer Umgebung, hier für: Sidney, Australien (Nelson et al., 1983)

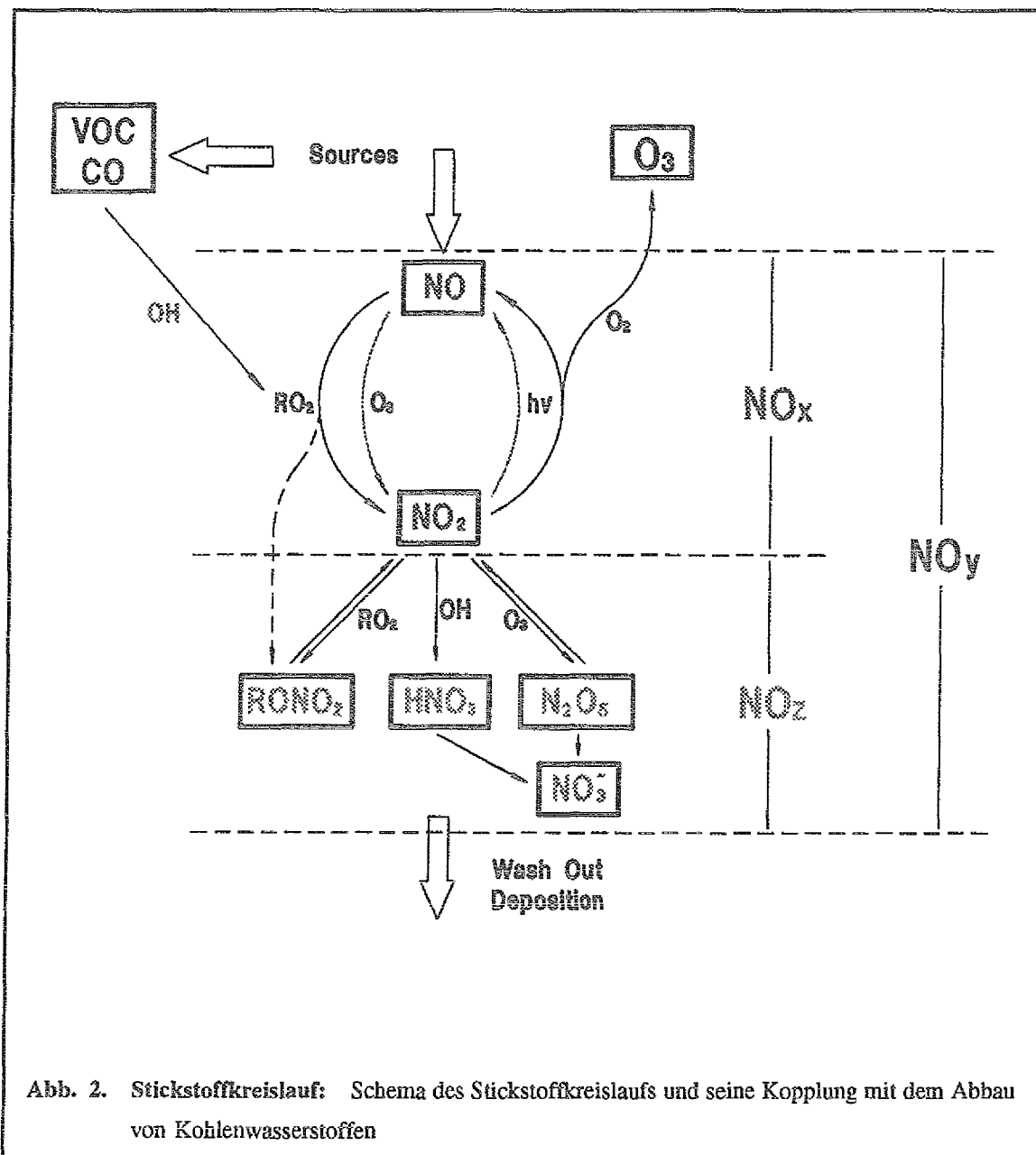
Die Variabilität der an einem Ort beobachteten Konzentration eines Kohlenwasserstoffs wird umso größer sein, je inhomogener die Verteilung der Quellen und je kürzer seine atmosphärische Verweilzeit ist.

Stickoxidkreislauf und Ozonbilanz

Abb. 2 zeigt schematisch den Kreislauf der Stickoxide und seine Kopplung mit dem Abbau der Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang mit der Ozonbilanz. Im oberen Teil der Figur sieht man, daß die Stickoxide bei der photochemischen Ozonproduktion die Rolle eines Katalysators spielen, ohne den die photochemische Produktion von O_3 nicht möglich ist.

Die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenmonoxid (CO) entstehenden Peroxiradikale (HO_2 , RO_2 ; Reaktionen 2.1, 2.6, 2.7 und 2.8). reagieren mit NO zu NO_2 (R2.2a).





(M = N₂ oder O₂)

Die Photolyse von NO₂ (R2.4) liefert dann die zur Produktion von Ozon (R2.5) notwendigen Sauerstoffatome, wobei das in R2.3 bzw. R2.2a verbrauchte NO zurückge-

liefert wird. Die Photolyse von NO_2 ist die einzige bekannte Quelle der für die Erzeugung von Ozon benötigten Sauerstoffatome in der Troposphäre.

In einem Nebenzweig führt die Reaktion von RO_2 mit NO zur Bildung von organischen Nitraten (R2.2b).



Die Alkylnitate konservieren sozusagen einen Teil der Peroxiradikale. Da das Verzweungsverhältnis zwischen den Reaktionen R2.2a (Ozonbildung) und R2.2b (Alkylnitratbildung) aus Laborversuchen bekannt ist, liefern die Alkylnitate quantitative Informationen über die von den verschiedenen Kohlenwasserstoffen erzeugte Ozonmenge.

Die Kohlenwasserstoffe werden zunächst zu Carbonylverbindungen (CARB = Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) oxidiert (R2.6).



(CARB = Carbonylverbindung)

Diese bilden einen wichtigen Zwischenspeicher. Ihr photochemischer Abbau liefert weitere Peroxiradikale und somit halten sie das photochemische Ozonierungspotential der Luftmasse aufrecht, insoweit es den "Brennstoff" betrifft. Dies ist in R2.7 am Beispiel des Formaldehyds gezeigt.



Die aus der photochemischen Oxidation eines Kohlenwasserstoffs entstehende Ozonmenge hängt entscheidend von der Verfügbarkeit von NO_x ab (*Chameides und Walker, 1973; Crutzen, 1973, 1979*). Ist die NO -Konzentration in der Atmosphäre groß genug, wie das in industrialisierten Regionen fast immer der Fall ist, ist die Ozonproduktionsrate durch die Oxidationsrate der Kohlenwasserstoffe limitiert. In diesem Fall bestimmt die Konzentration des OH -Radikals nicht nur die Oxidation der Kohlenwasserstoffe, sondern hat indirekt auch einen großen Einfluß auf die Ozonproduktion.

In Abwesenheit von NO rekombinieren die RO_2 - und HO_2 -Radikale unter Bildung von Peroxiden (R2.9+R2.10). Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das Wasserstoffperoxid (H_2O_2).



Die Peroxide können durch Photolyse wieder in Radikale gespalten werden und bilden dann nur einen Zwischenspeicher. Durch Reaktion der Peroxide mit OH , durch trockene Deposition und durch heterogene Prozesse werden die Radikale jedoch endgültig aus der Atmosphäre entfernt und produzieren kein Ozon. Außerdem reagieren Peroxiradikale auch mit O_3 selbst, so daß die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von NO_x einen Abbau von Ozon zur Folge hat (*Crutzen, 1979*). Unter solchen Bedingungen ist die Ozonproduktionsrate durch die Verfügbarkeit von NO limitiert. Die starke Vernetzung des photochemischen Systems wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß die primäre Quelle für OH -Radikale zum überwiegenden Teil die Photolyse von Ozon selbst ist (R2.11 und R2.12).



In belasteten Luftmassen ist die Reaktion von OH mit NO_2 (R2.14) der wichtigste Verlustprozess. Daher hängt die OH -Konzentration in nichtlinearer Weise von der NO_x - und VOC -Konzentration ab. (*Liu et al., 1987; Lin et al., 1988*).

Stickoxide sind allerdings nicht nur an der Bildung von O_3 sondern auch an seiner Zerstörung beteiligt („Nachtchemie auf dem Schauinsland“). Dabei muß man zwischen reversiblen Prozessen, die eine nur zeitweilige Umwandlung von O_3 verursachen, und irreversiblen Prozessen, die zu einer tatsächlichen Zerstörung von O_3 führen, unterscheiden. In vielen vorliegenden Untersuchungen wurde diese Unterscheidung nicht getroffen. Wie im Folgenden gezeigt wird, können die reversiblen Prozesse sowohl zu einer Fehlbewertung der Rolle von Stickoxiden in der Ozonbilanz führen als auch Aussagen bezüglich der Ozonbelastung einer Region, die auf Messungen in der Nähe von Emittenten beruhen, verfälschen. In den Niederlanden wurde deshalb ein einfaches Konzept entwickelt, das diesem Phänomen Rechnung trägt. Anstelle der

Ozonkonzentration wird die Konzentration von "Oxidants" (abgekürzt O_x) verwendet, wobei O_x einfach die Summe der Konzentrationen von O_3 und NO_2 ist (Guicherit, 1988).

Das Konzept von O_x zur Bewertung der photochemischen Ozonbilanz

Wie in Abb. 2 gezeigt, verläuft die Umwandlung von NO zu NO_2 nicht nur über Reaktionen mit Peroxiradikalen, sondern zu einem erheblichen Teil über die Reaktion mit O_3 selbst (R2.13). Dieser Zyklus läuft in der Regel wesentlich schneller ab, als der mit RO_2 Radikalen. Er führt jedoch nicht zu einem wirklichen Ozonverlust, da ja durch die NO_2 Photolyse (R2.4) gefolgt von R2.5 das Ozon (und auch das NO) wieder zurückgebildet wird. Es wird in diesem Zyklus allerdings auch kein Ozon produziert, sondern es stellt sich lediglich zwischen den Spurengasen NO , NO_2 und O_3 ein photochemischer Gleichgewichtszustand ein (Gl. 2.1). Diese Beziehung wurde bereits von Leighton, 1961 aufgestellt.



$$\frac{[NO_2]J_{NO_2}}{[NO][O_3]k_{13}} = 1 \quad [2.1]$$

$$[NO_2] + [NO] \equiv [NO_x] \quad [2.2]$$

Die Einstellzeit für dieses Gleichgewicht ist durch die Photolyserate von NO_2 (J_{NO_2}) bestimmt und beträgt an einem Sommertag um die Mittagszeit etwa 2 min. Wegen dieses sich rasch einstellenden Zustands ist es seit langem üblich NO und NO_2 zu der Summe NO_x zusammenzufassen.

Mit der Summe $[O_x] \equiv [NO_2] + [O_3]$ verhält es sich ähnlich. Betrachtet sei eine Luftmasse, die frei von NO_x ist und eine O_3 -Konzentration von $[O_3]_0$ enthält. Überstreicht nun diese Luftmasse eine Quellregion, z.B. eine Autobahn, so werden die NO -Emissionen der Automobile (Stickoxide werden zu >90% als NO emittiert) einen Teil des vorhandenen O_3 in NO_2 umwandeln. Das Verhältnis zwischen NO_2 und NO ist dann eine Funktion der UV-Strahlung (J_{NO_2}) und der O_3 -Konzentration (Gl. 2.1). Die Menge an produziertem NO_2 entspricht genau der Menge an verlorenem O_3 , d.h. aus Gründen der Massenerhaltung gilt für die numehr vorliegenden Konzentrationen (mit Index s gekennzeichnet):

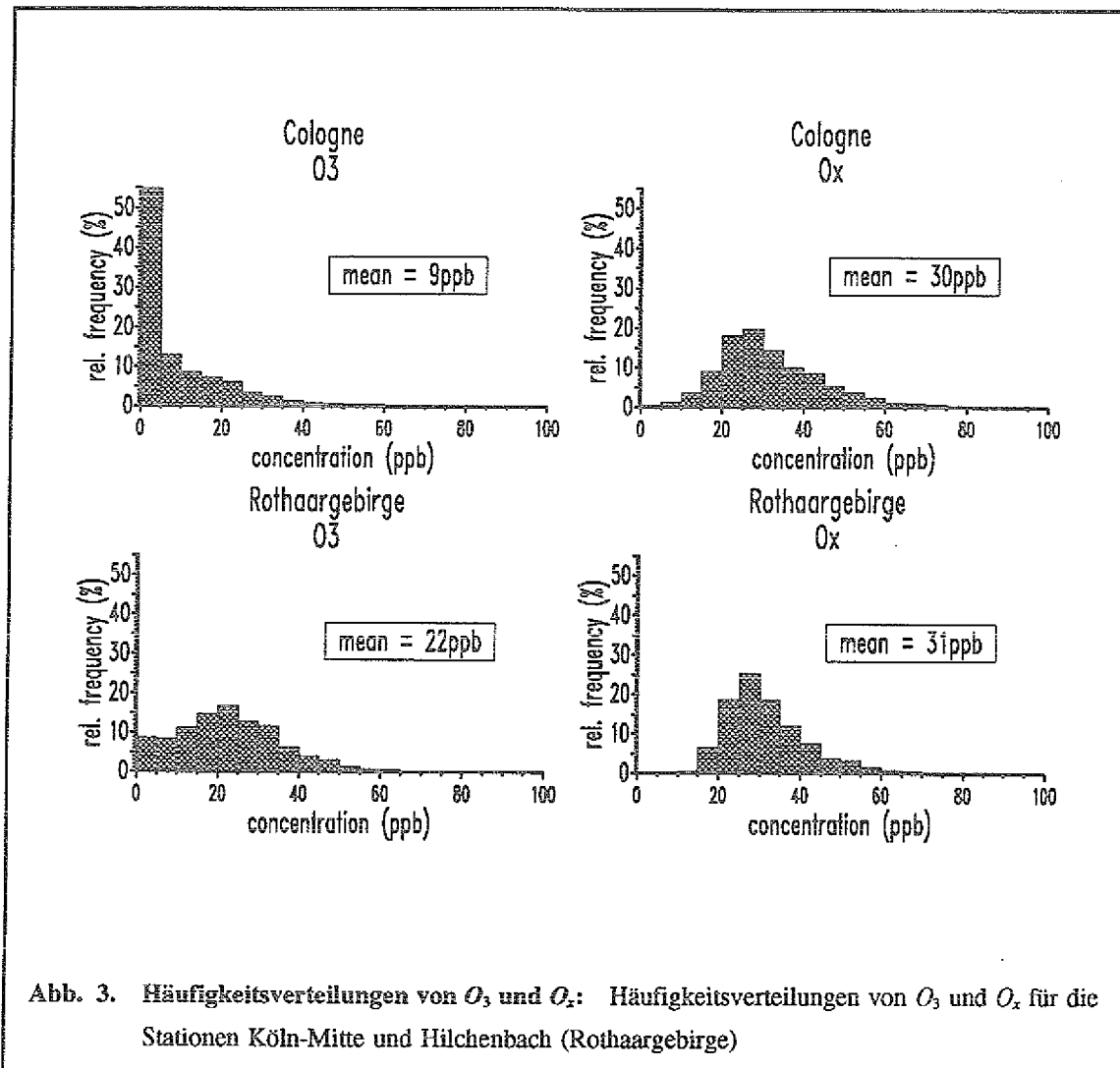
$$[O_3]_s + [NO_2]_s \equiv [O_3]_o \quad [2.3]$$

Man sieht, daß die Definition von O_x diesen Effekt kompensiert. Die Größe O_x gibt ein Maß für die ursprünglich in der Luftmasse vorhandene Ozonkonzentration, auch wenn die Meßstation unmittelbar durch starke NO_x -Emissionen beeinflusst ist.

Besonders auffällig ist die Umwandlung von O_3 nach NO_2 bei Nacht, wenn die NO_2 -Photolyse nicht stattfindet. In Ballungsgebieten sind die NO -Emissionen häufig groß genug, um alles ursprünglich vorhandene O_3 in NO_2 umzuwandeln, d.h. $[NO_2]_s = [O_3]_o$. Deshalb sind die gemessenen O_3 -Konzentrationen in und in der Nähe von Städten nachts oder während strahlungsarmer Tage oft gleich Null, was einen erheblichen Einfluß auf die gemessenen mittleren O_3 -Konzentrationen und die Häufigkeitsverteilungen hat. An sogenannten Reinluftstationen liegt dagegen die mittlere NO_x -Konzentration bei wenigen ppb und der NO_2 Anteil an O_x beträgt im Mittel nur einige Prozent.

Dies ist in Abb. 3 anhand der Häufigkeitsverteilungen von O_3 und O_x für die Meßstationen Köln Mitte und Hilchenbach (Rothaargebirge, ca. 100 km von Köln entfernt) des Landesamtes für Immissionsschutzes des Landes Nordrhein-Westfalen gezeigt. Im Ballungszentrum Köln beträgt die mittlere O_3 -Konzentration 9 ppb während die mittlere O_x -Konzentration bei 30 ppb liegt. An der Station Hilchenbach werden 22 ppb O_3 und 31 ppb O_x erreicht. Der Titrationseffekt beträgt im Mittel für Köln 21 ppb, für Hilchenbach 9 ppb., d.h. in Köln liegen mehr als 2/3 des ursprünglich herantransportierten $[O_3]_o$ in Form von NO_2 vor, in Hilchenbach immer noch knapp 1/3. Die Häufigkeitsverteilung von O_x in Köln ist also in ihrer Form vergleichbar mit der Häufigkeitsverteilung von Ozon in Reinluftgebieten.

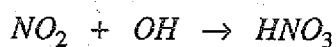
Abgesehen von seiner Bedeutung für die Bewertung der regionalen Ozonbelastung ist die Verwendung von O_x auch für die Bearbeitung chemischer Fragestellungen im Zusammenhang mit der photochemisch produzierten Ozonmenge von Bedeutung. Findet in einer belasteten Luftmasse durch Reaktion von RO_2 -Radikalen mit NO Ozonproduktion statt, so wird zunächst nur ein Teil des in Reaktion R2.13 und R2.2a gebildeten NO_2 auch tatsächlich in O_3 umgewandelt. Entsprechend Gleichung (Gl. 2.1) verteilt sich die photochemisch produzierte Menge je nach der vorliegenden NO_x - und O_3 -Konzentration zu unterschiedlichen Anteilen auf NO_2 und O_3 . Wie auch schon oben gezeigt, wird der Anteil von NO_2 am O_x bei hohen NO_x -Konzentrationen höher sein als bei niedrigen NO_x -Konzentrationen. Dies führt also zu einer potentiellen Unterschätzung der tatsächlichen Ozonproduktion in Gebieten mit hoher NO_x -Belastung und somit zu



einer Fehleinschätzung des Einflusses von NO_x auf die Ozonbilanz. Nur durch die Verwendung von O_x läßt sich die tatsächliche photochemische Produktion erfassen. Im Folgenden verwenden wir daher für alle Berechnungen die Größe O_x anstelle von O_3 , auch wenn aus Gründen der Einfachheit weiterhin der Terminus "Ozonproduktion" verwendet wird.

Einfluß der Stickoxide auf den Ozonabbau

Im unteren Teil von Abb. 2 sind die Abbauege der Stickoxide vereinfacht dargestellt. Am Tage wird NO_x (und damit auch O_x) durch Reaktion von NO_2 mit OH -Radikalen irreversibel in Salpetersäure (HNO_3) umgewandelt.



[R2.14]

Bei Nacht werden Stickoxide durch die Reaktion von NO_2 mit O_3 zum NO_3 umgewandelt (siehe auch „Nachtchemie auf dem Schauinsland“). NO_2 und NO_3 stehen dann mit N_2O_5 , dem Anhydrid der Salpetersäure im Gleichgewicht.



Die Inkorporation der Reaktionsprodukte NO_3 und N_2O_5 in Aerosole oder Wassertropfen führt zur Bildung von Nitrat (NO_3^-). Dieser Prozeß stellt somit einen irreversiblen Verlust nicht nur für NO_x sondern auch für Ozon selbst dar, weil ja nach R2.13 und R2.15 O_3 zur Bildung von NO_2 und NO_3 verbraucht wird (Volz *et al.*, 1989). Gleiches gilt für die Reaktion von NO_3 mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von HNO_3 .



Entsprechend obiger Definition ist der irreversible Verlust eines NO_2 -Moleküls gleichbedeutend mit dem Verlust eines O_x -Moleküls. Irreversible Verluste von NO_x führen somit zu einer potentiell bedeutenden Senke für Ozon und erniedrigen das Ozonzeugungspotential der Stickoxide in stark belasteten Gebieten. Für das Verhältnis der O_x - zu NO_x -Verluste in den verschiedenen Abbauwegen gilt : Die Reaktion von NO_2 mit OH -Radikalen zu Salpetersäure verbraucht 1 O_x -Molekül pro NO_x -Molekül. Durch irreversible Verluste von NO_3 werden 2 Moleküle O_x pro NO_x -Molekül zerstört. Verlaufen die Verluste über N_2O_5 , so werden pro abgebautem NO_x 1,5 Moleküle O_x verbraucht.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Effizienz von NO_x als Katalysator für die Ozonbildung davon abhängt, wie schnell der ozonbildende Kreislauf zwischen NO und NO_2 ist, d.h. wieviele RO_2 -Radikale aus der Oxidation von VOC und CO zur Verfügung stehen und wie schnell das "aktive" NO_x in für die Ozonbildung nicht mehr aktive Spezies (hier zu NO_2 zusammengefaßt) umgewandelt wird. Ganz entscheidend ist aber auch, welche Prozesse (Tag- oder Nachtchemie) hauptsächlich für den Abbau von NO_x verantwortlich sind. Die Wirkung von NO_x -Emissionen auf die Ozonbilanz hängt daher von der chemischen Zusammensetzung der Luftmasse, wie z.B. der Verfügbarkeit reaktiver VOC, und den Konzentrationen von O_3 und NO_x ab, aber auch von den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen, insbesondere dem UV-Strahlungsfluß. Es sollten sich also signifikante Unterschiede zwischen Sommer und Winter ergeben.

Die katalytische Effizienz von NO_x für die Ozonbildung wurde von *Liu et al., 1987* mit einem chemischen Box-Modell untersucht. In einem solchen Modell gilt im stationären Zustand definitionsgemäß, daß die Anzahl der zerstörten NO_x -Moleküle gerade gleich der Anzahl der in die Box emittierten sein muß. Das Ozoneerzeugungspotential K wurde von Liu definiert als das Verhältnis aus der pro Zeiteinheit erzeugten Ozonmenge zu der in der gleichen Zeiteinheit zerstörten NO_x -Menge (Gl. 2.4).

$$K = P_{O_3}/L_{NO_x} \quad [2.4]$$

In der realen Atmosphäre ist das System nicht mehr so einfach zu beschreiben. Die Atmosphäre befindet sich nicht in dem idealen, stationären Zustand, wie er in vielen Modellen angenommen wird. Vielmehr beobachtet man an einem Meßort das Integral über viele Einzelemissionen und die danach in der Luftmasse ablaufenden chemischen Prozesse. Überdies werden die chemischen Prozesse von meteorologischen überlagert, die stochastisch ablaufen. Die Zusammensetzung der Luftmasse ändert sich also ständig durch Transportprozesse, wie z.B. vertikale und horizontale Durchmischung. Dadurch wiederum ändern sich die Abläufe im chemischen System. Aus diesen Gründen läßt sich das Schicksal eines einzelnen NO -Moleküls nicht mehr vom Ort der Emission bis zu seinem endgültigen Verschwinden aus dem NO_x -Reservoir verfolgen. Außerdem ist es nicht möglich, jedes der in einer Luftmasse vorhandenen Ozonmoleküle eindeutig der Produktion aus bestimmten NO_x -Molekülen zuzuordnen, die ja zudem zu einem erheblichen Teil nicht mehr als NO_x , sondern in Form höher oxidierten Verbindungen, d. h. als NO_2 , vorliegen. Es muß daher ein anderer Weg gefunden werden, um die katalytische Effizienz der Stickoxide bei der Ozonproduktion in der Atmosphäre zu bestimmen. Und zwar muß aufgrund des oben Gesagten die Information aus dem am Meßort vorliegenden Ergebnis, d.h. aus integralen Größen, abgeleitet werden. Dies wird in „Korrelation zwischen NO_2 und O_3 “ mittels des sog. NO_2 -Konzeptes versucht.

Ein direkter Weg zum besseren Verständnis der Ozonbilanz führt über die Quantifizierung der einzelnen Prozesse. Betrachtet man die Bilanzgleichung :

$$\frac{\partial [O_3]}{\partial t} = P_{O_3} - L_{O_3} - \nabla(\phi_{O_3}) \quad [2.5]$$

so sieht man, daß die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration in einem Luftpaket sich zusammensetzt aus der chemischen Produktion P , den chemischen Verlusten L und der

Änderung des Flusses durch das Luftpaket. Letztere werden erzeugt durch die turbulente Durchmischung und - am Erdboden - durch trockene Deposition.

Die chemischen Verluste beinhalten Reaktionen von Ozon mit Olefinen und die oben erwähnten Verluste durch Reaktionen mit NO_2 bei Nacht, sowie die Photolyse unter nachfolgender Produktion von OH-Radikalen (R2.11 und R2.12). Der Produktionsterm ist in guter Näherung durch die Rate der Reaktion von Peroxiradikalen mit NO (R2.2a) gegeben.

$$P_{O_3} = [NO] \cdot \sum_i [RO_2]_i \cdot k_{2,i} \quad [2.6]$$

Die Ratenkoeffizienten für R2.2 und R2.3 wurden für HO_2 und eine Reihe von organischen Peroxiradikalen bestimmt und liegen bei etwa $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Aus der gleichzeitigen Messung der Konzentration von NO und Peroxiradikalen läßt sich also der Produktionsterm am Meßort bestimmen. Durch Korrelation mit den gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von NO_x und VOC sowie dem UV-Strahlungsfluß sollte sich die Frage nach dem Einfluß dieser Parameter auf die Ozonproduktion direkt beantworten lassen, ohne daß Annahmen über die Vorgeschichte des Luftpakets gemacht werden müssen.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von P_{O_3} ergibt sich aus dem photostationären Zustand von NO und NO_2 . Abb. 2) sieht man, daß nach Einstellung des Gleichgewichts die Photolyse von NO_2 durch die Oxidation von NO durch Ozon (R2.13) und durch RO_2 -Radikale (R2.2) aufgewogen werden muß (*Kelly et al., 1980, Volz et al., 1988, Parrish et al., 1986, Ridley, 1991*) Damit erweitert sich Gleichung 2.1 um den Ozonproduktionsterm zu Gleichung 2.7.

$$J_{NO_2}[NO_2] = [NO][O_3]k_{13} + [NO] \sum_i [RO_2]_i k_{2,i} \quad [2.7]$$

J_{NO_2} ist die Photolysefrequenz von NO_2 . Sie entspricht einem Ratenkoeffizienten erster Ordnung für R2.4. Anders als bei dem Koeffizienten zu R2.13, der im Labor bestimmt wurde und nur von der Temperatur abhängt, ist J_{NO_2} eine Funktion des UV-Strahlenflusses und muß in-situ bestimmt werden. Durch Einsetzen von Gl. (2.6) ergibt sich P_{O_3} dann auch als Differenz aus der NO_2 -Photolyserate abzüglich des Teils der Rückreaktion, der über Ozon selbst verläuft.

$$P_{O_3} = J_{NO_2} \cdot [NO_2] - k_{13} \cdot [NO] \cdot [O_3] \quad [2.8]$$

Somit läßt sich P_{O_3} prinzipiell auch durch gleichzeitige Messung der Konzentrationen von NO , NO_2 , O_3 und der Photolysefrequenz von NO_2 bestimmen (vergl. „Interpretation der Messungen“).

Der Meßturm liegt auf einem von West-Süd-West nach Ost-Nord-Ost verlaufenden Sattel ca. 400 m östlich des Schauinslandgipfels (Abb. 5). Die unmittelbare Umgebung ist nach Nordwesten zum Großen Tal und nach Südosten in Richtung Hofsggrund durch steil abfallendes Gelände gekennzeichnet.

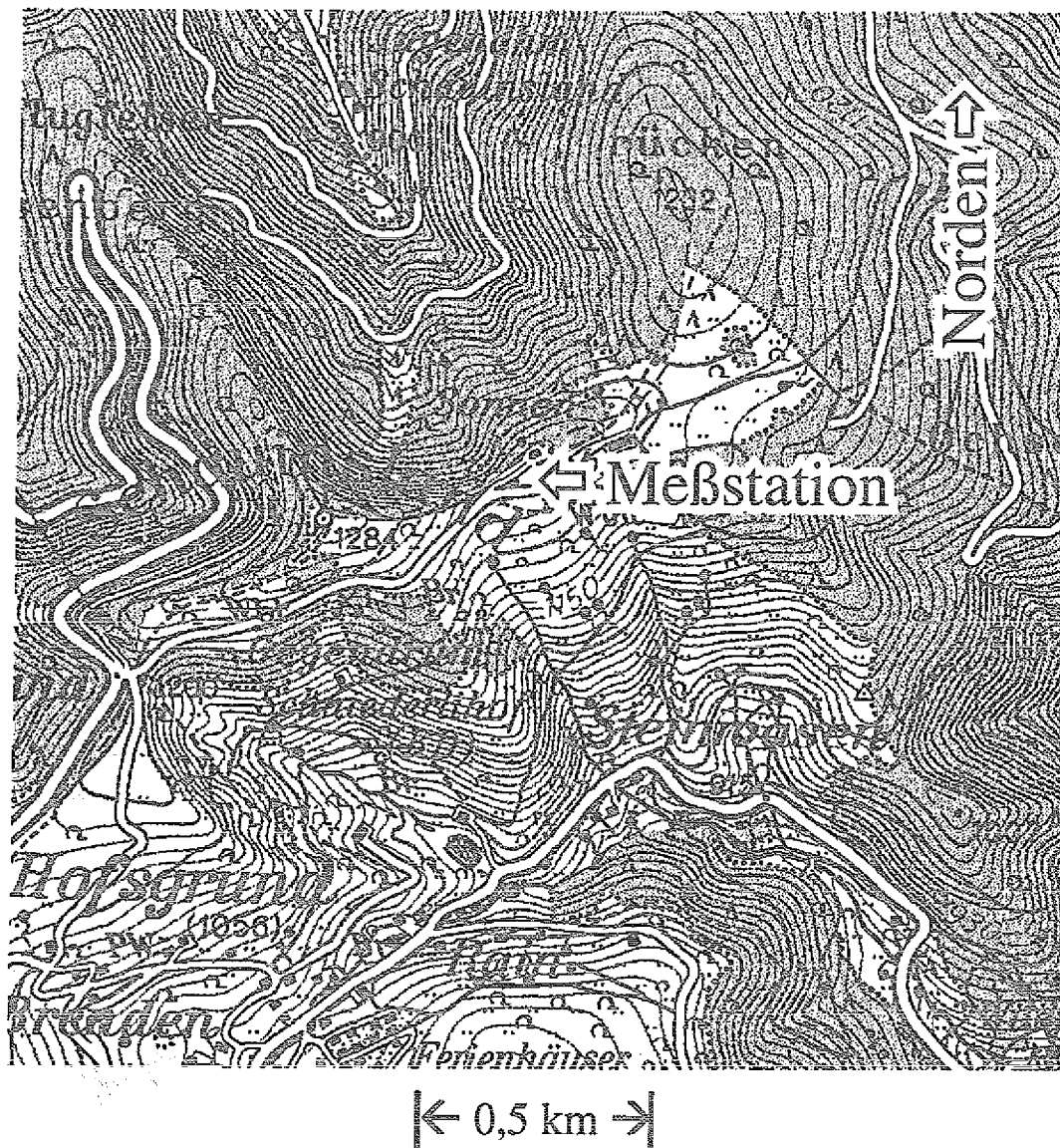


Abb. 5. Direkte Umgebung der Meßstation: Unmittelbare Umgebung der Meßstation auf dem Schauinsland

Die Hangneigung beträgt zum Teil mehr als 20 Grad. Der Talboden des sich unmittelbar vom Turm nach Nordwesten erstreckenden Großen Tals liegt etwa dreihundert Meter tiefer als der Turm. Es wird durch zwei schmale bis 1230 m hohe Bergrücken nach Westen bzw. nach Osten abgeschirmt, am Südostrand liegt der Gipfel des Schauinslands mit einer Höhe von 1284 m über NN, im Nordosten der Hundskopf mit einer Gipfelhöhe von 1232 m über NN. Die Breite des Tales beträgt in seinem oberen Teil etwa 1,5 km. Im Südosten fällt das Gelände ebenfalls um mehr als dreihundert Meter innerhalb von 1 km nach Steinwasen ab.

Nach Nordosten zum Hundskopf hin ist die Hangneigung deutlich geringer, die Höhendifferenz zum Turm beträgt hier in 2 km Entfernung etwa 100 m.

Während die im Nordwesten und Westen vorgelagerten Hügel eine Höhe von 900 m nicht überschreiten und das Gelände innerhalb von nur wenigen Kilometern um fast 1000 m bis zur Oberrheinebene (250 m über NN) abfällt, liegt im Südosten in einer Distanz von ca. 10 km das Feldbergmassiv (1483 m über NN), vom Schauinsland durch bis zu 400 m tiefer liegende Täler getrennt.

Die Berghänge und Täler im Westen und Nordwesten sind bewaldet vorwiegend mit Laubgehölzen. In den östlich bzw. südöstlich liegenden Tälern herrscht landwirtschaftlich genutztes Gebiet mit aufgelockertem Busch- und Baumbestand vor. Direkt am Turm führt eine befestigte nichtöffentliche Straße vorbei. Die nächsten öffentlichen Straßen befinden sich in etwa 1 1/2 km Entfernung westlich (Schauinslandstraße) und ca. 1 km südlich des Turms. Von der Schauinslandstraße wird der Meßturm durch den Schauinslandgipfel und durch aufgelockerten Waldbestand abgeschirmt. Die Schauinslandstraße verläuft weiter in südöstlicher Richtung und trifft in etwa 10 km Entfernung auf die Bundesstraße 317. Nördlich und nordöstlich des Turms befinden sich im Umkreis von 3 km keine öffentlichen Straßen.

3.2 Instrumentierung der Meßstation

3.2.1 Allgemeines

In Vorbereitung auf dieses Projekt wurde 1986 zwischen der KFA Jülich und dem Kiepenheuer-Institut für Sonnenforschung Freiburg ein Vertrag ausgehandelt, der dem ICG 2 die Nutzung eines Holzturms am Eingang des Geländes auf dem Schauinsland als Meßstation ermöglicht. Das Gebäude wurde instandgesetzt, komplett verschindelt und wärmeisoliert. Außerdem mußte die Elektro- und Wasserinstallation komplett er-

neuert werden. Zur Beheizung wurden Elektroradiatoren eingebaut. Das Erdgeschoß der Station dient als Lagerraum und Werkstatt. Im 1. Obergeschoß wurde ein Aufenthaltsraum mit vier Schlafplätzen installiert. Das 2. Obergeschoß wurde als Meßlabor eingerichtet.

Spurenstoff	Technik	zeitl. Aufl.	Meßgrenze	implementiert
O_3	UV-Absorption	1 min	2 ppb	Jan 89
NO	CL	1 min	20 ppt	"
NO_x	PC/CL	1 min	50 ppt	"
NO_y	AuC/CL	1 min	50 ppt	"
NO_2	LM3	1 min	50 ppt	Jan 89 - Dez 90
H_2O_2	ECF	1 min	50 ppt	Jan 89 - Jul 92
NMHC	GC/FID,PID	3 h	10-50 ppt	Jan 89
NMHC	GC/FID	0.5 h	50 ppt	Sep 92
CO	GC/HgO	10 min	5 ppb	Mai 89
$RONO_2$	GC/AuC/CL	3 h	2-5 ppt	Mai 89 - Mai 91
PAN	GC/LM3	6 min	50 ppt	Aug 90
NO_2	MIESR	30 min	5 ppt	Kampagnen
RO_2	MIESR	30 min	5 ppt	Kampagnen
J_{NO_3}	2 π -Photometer	1 min	0.1 ms^{-1}	Mai 89
CN	Partikelzähler	1 min		Jan 90
Meteorologie	Standard	1 min	-	Jan 89

Tab. 3. Instrumentierung der Meßstation Schauinsland: CL: Chemilumineszenz; PC: Photolytischer Konverter; AuC: Goldkonverter; LM3: Chemilum. mit Luminol; ECF: Enzym Katalysierte Fluoreszenz; GC: Gaschromatographie; MIESR: Matrix-Isolation und Elektronen-Spin-Resonanz; FID: Flammenionisationsdetektor; PID: Photoionisationsdetektor

Bis auf die Kalibriergase befinden sich alle Druckgase in einem Lager außerhalb des Meßturms. Im Gaslager befindet sich auch der Kompressor für die Klimaanlage.

Im Erdgeschoß wurde eine Druckluftversorgung mit katalytischer Gasreinigung (Pt-Kontakt mit nachgeschaltetem Molekularsieb) installiert. Diese versorgt die gaschromatographischen Detektoren mit Brennluft und wird als Nullgas bei der Eichung der Meßgeräte verwendet.

Zu Beginn des Projekts wurde zunächst die Instrumentierung der Meßstation vorgenommen. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die einzelnen Komponenten, die verwendeten Analysenmethoden, ihre Nachweisgrenze und Zeitauflösung sowie den Zeitpunkt der

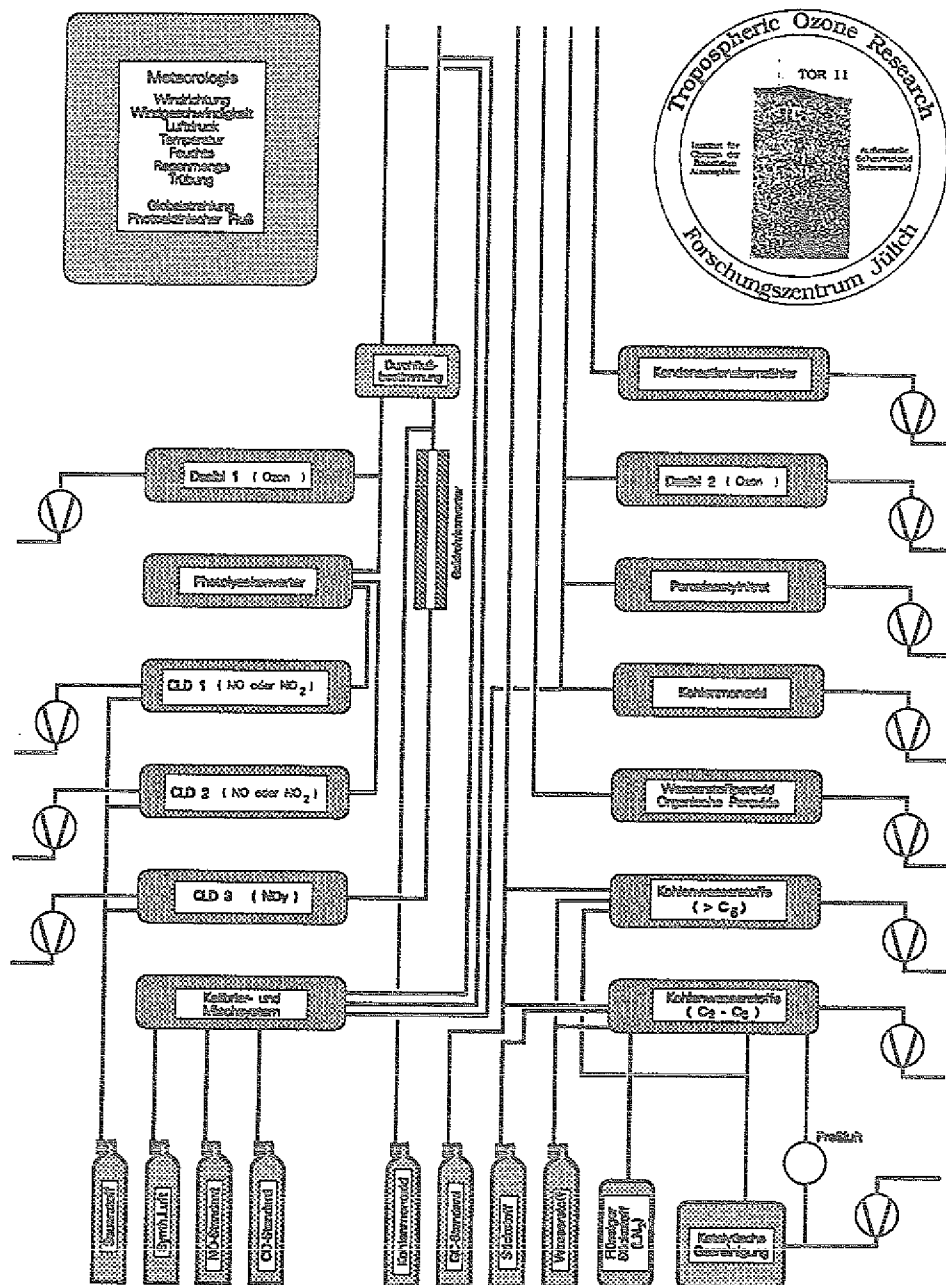


Abb. 6. Versorgung der Meßgeräte: Versorgung der TOR-Station auf dem Schauinsland mit Hilfsgasen und Kühlmitteln

Implementierung. Das Hauptgewicht wurde zunächst auf die im TOR-Unterprojekt unter Priorität 1 eingestuften Messungen gelegt (Kley et al., 1987).

Zur Aufnahme der Signalleitungen von den meteorologischen Meßgeräten und der Probengasleitungen dient ein Glasfaserrohr (Außendurchmesser 115 mm), das bis ins Meßlabor führt. Die Probennahmestelle für die Analysengeräte befindet sich 2 m oberhalb der Dachspitze unserer Meßstation und ca. 15 m über dem Erdboden. Wegen anfänglich schlechter Erfahrungen mit Störungen durch Blitzschlag, wurden die Konverter für NO_2 und NO_x im Inneren des Gebäudes angebracht. Daraus ergaben sich besondere und für die einzelnen Komponenten unterschiedliche Anforderungen an das Material und die Ausführung der Probennahmeleitungen. Zum Beispiel ist es notwendig, die Leitungen für die Messung von NO_x zu beheizen, damit auch gut wasserlösliche Komponenten wie die Salpetersäure (HNO_3) ungehindert passieren können. Gleiches gilt für die Messung von H_2O_2 und organischen Hydroperoxiden. Andererseits wird die Messung von NO_2 oder PAN durch zu hohe Temperaturen in der Ansaugleitung wegen des thermischen Zerfalls von PAN verfälscht. Aus diesen Gründen wurden in dem Glasfaserrohr individuelle Probennahmeleitungen verlegt, die außerdem den Vorteil bieten, daß die Kalibrierung an der Probennahmestelle durchgeführt werden kann, ohne daß dabei andere Messungen gestört werden. Insgesamt befinden sich in dem Fiberglasrohr 8 Probennahmeleitungen aus PFA® mit 4 mm Innendurchmesser, um die chemischen Analysengeräte mit Außenluft zu versorgen. An vier der Probennahmeleitungen wurden ca. 20 cm unterhalb der Einlaßöffnung Vorrichtungen zur Aufgabe von Kalibriergasen und Nullluft über separate Leitungen angebracht. Zwei dieser Leitungen sind beheizt (50°C). Eine der beheizten Probennahmeleitungen wird für die Messung von NO_x (CLD3 mit vorgeschaltetem Goldkonverter), die andere für H_2O_2 verwendet. Die dritte Ansaugleitung wird für die Messung von O_3 (Dasibi 1), NO und NO_2 (CLD 1 und 2 mit vorgeschaltetem Photolysekonverter) benutzt. Die zweite Ozonmessung sowie die Bestimmung von PAN und CO erfolgt über eine weitere, gemeinsame Ansaugleitung. Die Probennahme für die gaschromatographische Analyse erfolgt über ein Glasrohr mit 7 mm Innendurchmesser. Die übrigen freien Probenahmeleitungen wurden z.B. für die Messung von Alkylnitrat und Aerosolen verwendet bzw. stehen während Meßkampagnen für Gäste zur Verfügung.

Die Versorgung der einzelnen Geräte mit den benötigten Hilfsgasen und Kühlmitteln ist aus Abb. 6 erkennbar.

3.2.2 Datenaufzeichnung

Die Aufzeichnung der Daten der Meßstation erfolgt mit zwei IBM AT-Rechnern. Der eine Rechner wird für die Aufzeichnung der Gaschromatographiedaten (s. auch „Alkylnitrate“) verwendet, der andere Rechner steuert alle anderen Geräte und zeichnet deren Daten auf (Abb. 7).

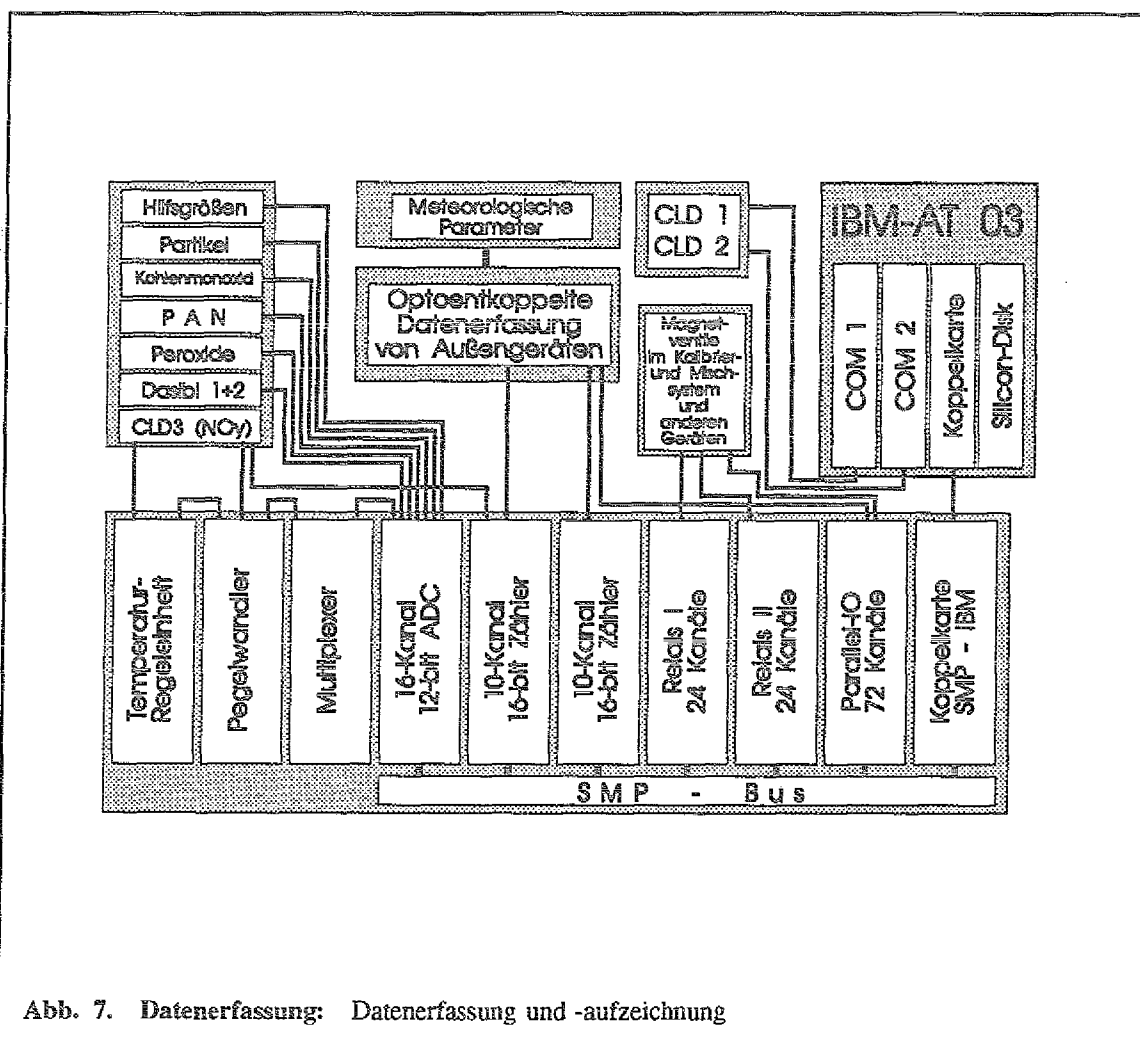


Abb. 7. Datenerfassung: Datenerfassung und -aufzeichnung

Die Aufbereitung der Signale erfolgt mit dem SMP-System der Firma Siemens AG in Verbindung mit eigenen Elektronikentwicklungen. In Abb. 7 erkennt man die wichtigsten Komponenten. Alle außen befindlichen Meßgeräte sind galvanisch von den Geräten im Labor getrennt, um bei einem Blitzeinschlag Schäden an der Elektronik zu vermeiden. Ein großer Teil der Signalverarbeitungselektronik wurde im Laufe des Projekts aufgrund spezifischer Erfahrungen entwickelt und erweitert. Zur Steuerung der Geräte und Datenerfassung wurde ein spezielles Programm entwickelt. Alle Meßwerte

werden im Sekundentakt erfaßt und anschließend zu Minutenmittelwerten zusammengefaßt. Das Programm ist an die speziellen Aufgaben der Meßstation angepaßt und wurde im Laufe des Projekts immer wieder erweitert. Neben den eigentlichen Meßwerten werden eine große Anzahl von Hilfsdaten (Drücke, Temperaturen, Gasflüsse etc.) der verschiedenen Analysegeräte erfaßt und für die Qualitätskontrolle abgespeichert.

3.2.3 Stickoxide

Zur Messung von Stickoxiden wurden anfangs eigene Geräteentwicklungen, die beide nach dem Chemilumineszenzprinzip arbeiten, eingesetzt.

Zum Nachweis von Stickstoffmonoxid (*NO*) wird allgemein die bei der Reaktion von *NO* mit Ozon auftretende Chemilumineszenz ausgenutzt.



*NO*₂' steht für ein elektronisch angeregtes *NO*₂-Molekül, M für desaktivierende Stoßpartner wie *N*₂, *O*₂ und *H*₂*O*. Die spontane Desaktivierung des *NO*₂' erfolgt unter Lichtemission im roten bis infraroten Spektralbereich. Die aus den Reaktionen (R3.2) und (R3.3) stammende Lichtintensität ist proportional zum Mischungsverhältnis von *NO*. Das Licht wird von der verspiegelten Oberfläche der Reaktionskammer auf die Photokathode eines Photomultipliers gelenkt und in elektrische Impulse umgewandelt. Diese Impulse werden während eines wählbaren Integrationsintervall aufaddiert.

Das so erhaltene Signal enthält neben der gewünschten Information über *NO* allerdings noch andere, unerwünschte Signale, wie den Dunkelstrom des Photomultipliers. Außerdem gehen neben *NO* auch andere, in der Luft enthaltene Verbindungen, wie z.B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe, chemilumineszente Reaktionen mit Ozon ein.

Die zu Beginn des Vorhabens auf dem Markt erhältlichen Chemilumineszenzgeräte hatten für Messungen unter Reinluftbedingungen nicht die notwendige Empfindlichkeit (Nachweisgrenze ca. 1ppb). Außerdem war bei diesen Geräten auch die Richtigkeit der

Messung nicht gewährleistet, da keine Vorrichtung zur korrekten Subtraktion der o.g. Interferenzen vorhanden war. Deshalb wurde von uns in Vorbereitung auf TOR, basierend auf den in Canada, den USA und an der KFA durchgeführten Entwicklungen hochempfindlicher und spezifischer Chemilumineszenzanalysatoren für Forschungszwecke (siehe *Drummond et al., 1985; Volz und Drummond, 1985*), ein Gerät für den Einsatz unter kontinentalen Reinluftbedingungen, das außerdem für Routinemessungen geeignet ist, konzipiert und entwickelt.

Das Gerät enthält eine vergoldete Reaktionskammer ($V=200$ ml), einen zweistufigen Peltierkühler für den Photomultiplier und einen hochreinen Ozongenerator aus Quarzglas (stille Entladung in reinem O_2). Störende Interferenzen werden durch Vorschalten eines Relaxationsvolumens und Differenzmessung ermittelt. Das Gerät erreicht eine Nachweisgrenze von ca. 20 ppt in einer Minute Integrationszeit, ist also fast 100 mal empfindlicher als damals erhältliche kommerzielle Geräte und etwa 10 mal unempfindlicher als die o.g. Forschungsgeräte.

Um auch den anderen an TOR beteiligten Gruppen einen einfachen Zugang zu hochwertigen Stickoxidmessungen zu ermöglichen wurde die Entwicklung in Form eines Know-How-Transfers an die Industrie (Tecan AG, Schweiz, mittlerweile Eco Physics AG) übergeben. Dadurch ist ein Gerät mit denselben Eigenschaften kommerziell erhältlich und wird an den meisten TOR-Stationen eingesetzt. In der Abb. 8 ist die Anordnung der einzelnen Komponenten im Gehäuse des CLD 770 AL ppt der Firma Eco Physics dargestellt.

NO_x -Messung

Zur Messung von $NO_x \equiv NO+NO_2$ werden in der Luftüberwachung Chemilumineszenzgeräte mit vorgeschaltetem Konverter benutzt. Zur Konversion von NO_2 zu NO kommen dabei in der Regel geheizte Metalloberflächen zum Einsatz. Besonders verbreitet ist Molybdän bei einer Temperatur von 300-400 ° C. Es ist allerdings bekannt (*Fehsenfeld et al., 1987*), daß diese Konverter neben NO_2 auch eine Reihe von anderen oxidierten Stickstoffverbindungen, wie PAN, zu NO konvertieren. Sie sind für die spezifische Messung von NO_x außerhalb von Städten ungeeignet.

Kley und McFarland, 1980 entwickelten ein Verfahren zur spezifischen Umwandlung von NO_2 in NO durch Bestrahlung mit UV-Licht im Spektralbereich von 320 bis 400 nm. Als Lichtquelle dient dabei eine 300 W-Xenonlampe. Aus dem sehr breitbandigem Spektrum der Xe-Lampe wird der benötigte Spektralbereich durch ein Kantenfilter und

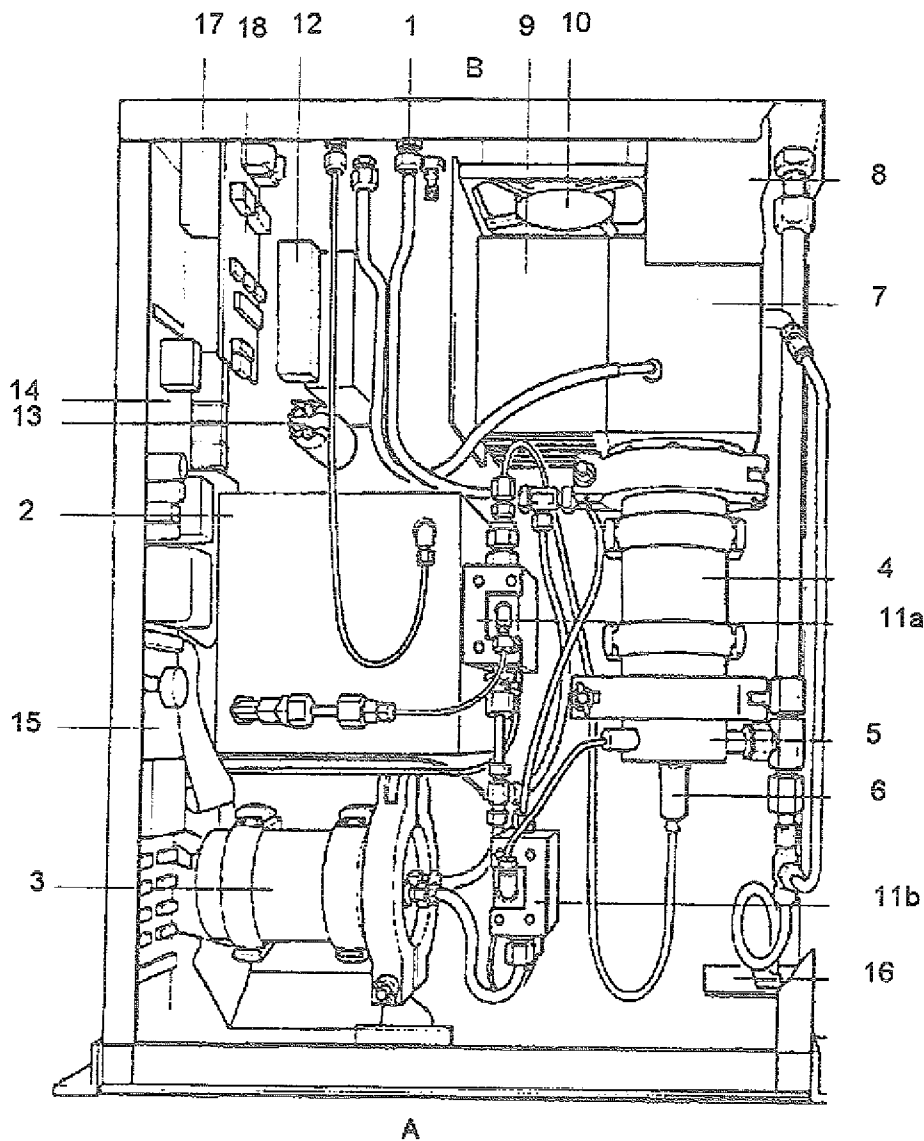


Abb. 8. Stickstoffmonoxid-Analysator: Anordnung der Einzelkomponenten im CLD 770 AL ppt (1 Probengaseingang; 2 Ozongenerator; 3 Vorkammer; 4 Reaktionskammer; 5 Probengaseinlaß; 6 Ozoneinlaß; 7 Photomultiplier-Einheit; 8-18 Elektronik und Versorgung)

einen Kaltlichtspiegel ausgeblendet und durch die Photolysezelle geleitet. Abb. 9 zeigt den Aufbau des mit unserem Know-How entwickelten Photolyse-Konverters der Fa. Eco Physics. Da das 300 W-Schaltnetzteil für die Xenonlampe große Wärmemengen ent-

wickelt, wurde es von uns ausgebaut und außerhalb des Photolysekonverters angeordnet. Auch die Führung des Meßgases innerhalb des Konverters wurde leicht verändert, um zwei CLD's wechselseitig an dem Konverter betreiben zu können. Dazu wurde das zweite CLD anstelle der Bypass-Pumpe angeschlossen.

Der Konversionsgrad des Konverters hängt neben der Intensität der UV-Lichtquelle auch in geringem Maße von der Ozonkonzentration im Meßgas ab (wegen Reaktion R2.13). Anstelle der genauen Auswertung der NO_x Messungen wird ein photochemisches Modell verwendet, das die Reaktionen im Photolysekonverter simuliert und aus den gemessenen NO Konzentrationen mit und ohne Konverter, sowie der O_3 -Konzentration die NO_x -Konzentration in der Analysenluft berechnet. Zur Ermittlung eines Konversionsgrads wird während der Kalibrierung die Photolysefrequenz von NO_2 im Konverter, d.h. die UV-Strahlungsflußdichte der Xe-Lampe, bestimmt. Außerdem müssen die Aufenthaltszeit der Analysenluft im Konverter, sowie Druck und Temperatur bekannt sein.

NO_y -Messung

Die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe von >1 (NO_y) stellt, wie in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ gezeigt, eine weitere wichtige Meßgröße dar. *Bollinger et al., 1983* und *Fahey et al., 1986* konnten zeigen, daß die Konversion dieser Verbindungen zu NO an einer 300 Grad heißen Goldoberfläche in Gegenwart von CO gelingt, während die handelsüblichen Mo-Konverter nicht alle zur NO_y -Familie gehörigen Spurengase konvertieren. Das NO wird wiederum mit einem CLD nachgewiesen. Der von uns verwendete NO_y -Konverter besteht aus einem Goldrohr von 4 mm Innendurchmesser und 40 cm Länge, das auf 300 °C thermostatisiert ist. Am Eingang wird reines Kohlenmonoxid (CO) mit einer Rate von etwa 0.5 ml/min zugegeben.

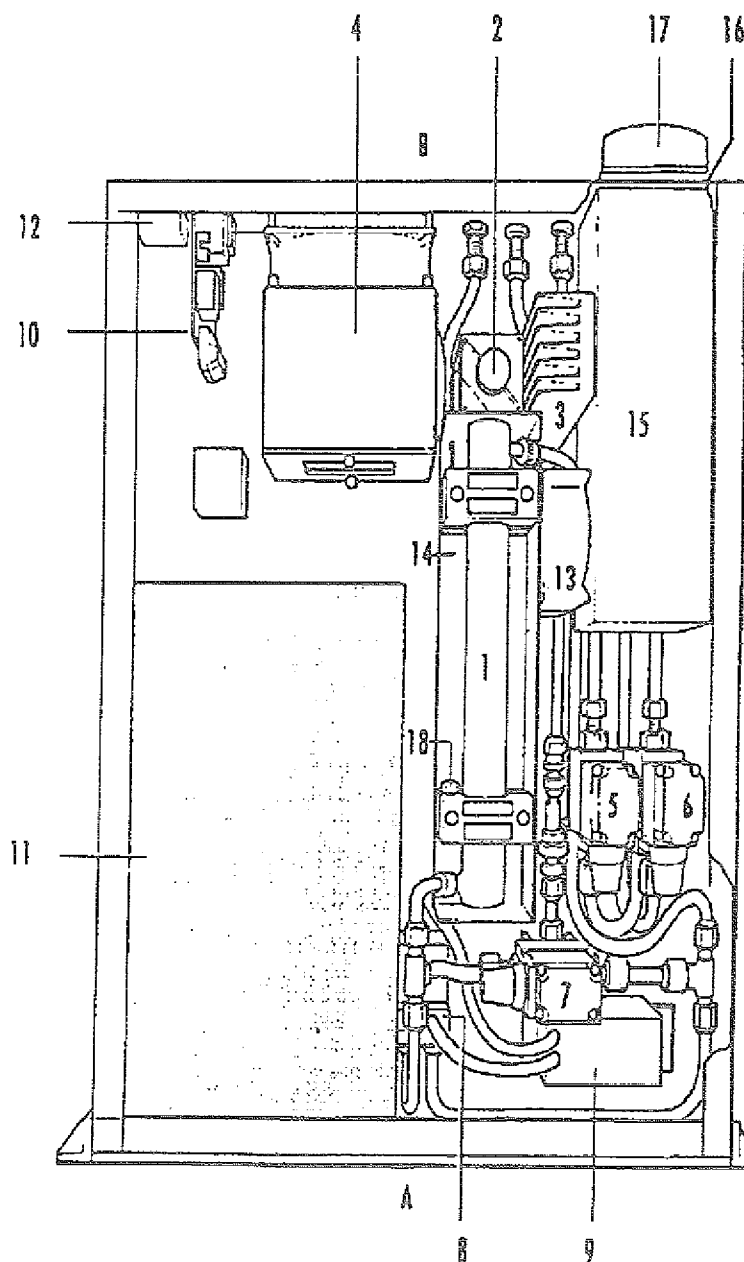


Abb. 9. Photolysekonverter: Photolysekonverter (1 Photolysekammer; 2 Spiegelhalter; 3 Kühlblock; 4 Xenon-Lampen-Gehäuse mit Ventilator; 5,6,7 Magnetventile; 9 Bypass-Pumpe; 11 300 W-Schaltnetzteil für Xe-Lampe (ausgebaut wegen Wärmeentwicklung); 13 Konverter-Ventilator)

Kalibrierung der Stickoxidanalysatoren

Zur Kalibrierung der Stickoxidanalysatoren wird eine Gasmischung bekannter Konzentration (10 ppm NO in N_2) mit einem bekannten Fluß von 10 ml/min in den Meßgasfluß gemischt.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Kalibrierung unter realistischen Bedingungen erfolgt, da die Konzentration der übrigen in der Luft enthaltenen Spurengase nicht verändert wird (der Meßgasfluß ist größer als 1 l/min). Die Empfindlichkeit der Analysengeräte ergibt sich aus der Differenz der Signale mit und ohne Kalibriergasbeimischung. Deshalb kann diese Art der Kalibrierung nur angewendet werden, wenn die Konzentrationen in der Außenluft nicht zu starken Schwankungen unterliegen. Dies ist auf dem Schaulinsland nachts praktisch immer der Fall. Um den Meßausfall so kurz wie möglich zu halten, strömt das Kalibriergas schon vor der eigentlichen Kalibrierung bis zur Zugabestelle am Eingang der Ansaugleitung und wird dort über ein T-Stück und ein (normal geöffnetes) Magnetventil abgepumpt. Zur Kalibrierung wird dieses Magnetventil geschlossen und das Kalibriergas strömt unmittelbar in die Ansaugleitung. Diese Art der Zugabe erlaubt auch eine Bestimmung der Aufenthaltszeit der Analysenluft in der Ansaugleitung und im Photolysekonverter, sowie die Bestimmung von Signalverzögerungen durch Oberflächenadsorption, z.B. im Falle von HNO_3 .

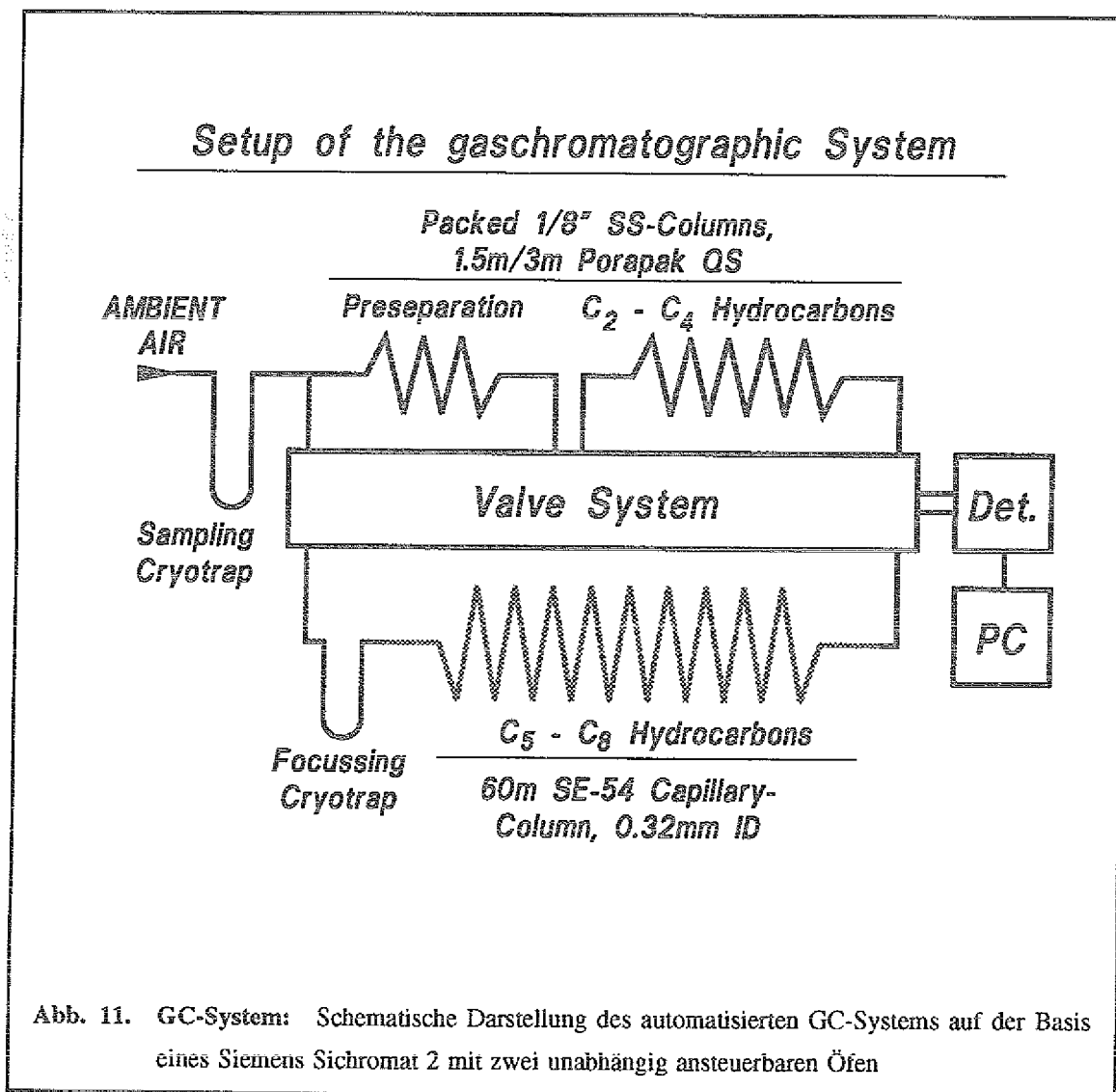
Kurz vor der eigentlichen Kalibrierung wird ein thermisches Massenfluß Meßgerät MKS in die Ansaugleitung geschaltet, um den für die Berechnung des resultierenden Mischungsverhältnisses benötigten Meßgasfluß in den Ansaugleitungen zu bestimmen. Diese täglich wiederkehrende Flußmessung bietet gleichzeitig die Möglichkeit, Unregelmäßigkeiten im Betrieb der Analysengeräte zu überwachen.

Um den Konversionsgrad der Konverter zu bestimmen, wird im Anschluß an die NO Kalibrierung durch Gasphasentitration mit O_3 ein Teil des NO in NO_2 umgewandelt. Das benötigte Ozon wird mit Hilfe einer Quecksilberniederdrucklampe aus O_2 erzeugt. Die Differenz aus dem eingesetzten NO und dem Rest- NO ist dann gleich dem NO_2 -Mischungsverhältnis im Eichgas.

Aus diesen Werten wird dann täglich die Empfindlichkeit der drei CLDs für NO sowie die Photolyse rate von NO_2 im Photolysekonverter und der Konversionsgrad des Goldkonverters für NO_2 bestimmt. Außerdem wird in regelmäßigen Abständen mit einem Permeationsrohr der Konversionsgrad des Goldkonverters für HNO_3 überprüft.

3.2.4 Kohlenwasserstoffe

Mit Ausnahme von Methan liegen die Mischungsverhältnisse organischer Spurengaskomponenten in mäßig verschmutzter Luft abseits von Ballungsgebieten im ppb- und ppt-Bereich. Für eine gaschromatographische Analyse ist daher eine Aufkonzentration der in der Meßluft enthaltenen organischen Komponenten erforderlich.



Sie erfolgt mittels kryogener Anreicherung. Da ein Großteil der zu messenden Komponenten nicht nur jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist, sondern hauptsächlich auf Grund anthropogener Einträge zusätzlich auch kurzzeitigen Variationen von oft mehr als einer Größenordnung unterliegt, wurde bei dem für die Meßstation Schauinsland entwickelten GC-System besonderer Wert auf automatisierten Betrieb mit einer relativ hohen Meßfrequenz (ca. 8 Zyklen/Tag) gelegt. Dazu wurde ein automatisiertes

GC-System auf der Basis eines kommerziell erhältlichen Gaschromatograph Siemens Sichromat 2 aufgebaut und geeignete Eichverfahren entwickelt. Das System basiert auf einer in der KFA durchgeführten Entwicklung (*Rudolph et al., 1986, Rudolph et al., 1990*).²

Kryogene Anreicherung der Meßluft

Bei dem auf dem Schauinsland installierten GC-System wird die Meßluft ständig mit Hilfe einer Membranpumpe durch eine aus Glas gefertigte Leitung angesaugt (unmittelbar neben dem Ansaugpunkt für die NO_x - und NO_y -Maschinen). Die Anreicherung der zu messenden organischen Spurenstoffe erfolgt auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten und mit Glasperlen gefüllten Metallschleife (Anreicherungsschleife, 1/8" Edelstahlrohr) bei Unterdruck, um Kondensation des atmosphärischen Sauerstoffs zu unterbinden. Das Verfahren gewährleistet, daß neben den chromatographisch zu trennenden Substanzen nur Spuren von Stickstoff und Sauerstoff ausgefroren werden. Dabei wird die aus der Ansaugleitung entnommene Meßluft reproduzierbar auf 2000 ml begrenzt, indem der Druckanstieg um 200 mbar in einem zuvor ausgepumpten Referenzvolumen (10 l) kontrolliert wird. Dieses Referenzvolumen ist der Anreicherungsschleife nachgeschaltet. Die Anreicherungszeit beträgt 40 Minuten bei einem Fluß von 50 ml/min. Ist der Druckanstieg von 200 mbar erreicht, wird die Anreicherungsschleife durch Ventile verschlossen und die ausgefrorenen Komponenten der Meßluft bei anhaltender Stickstoffkühlung bis zum Beginn des nächsten Meßzyklus aufbewahrt. Zu Beginn eines neuen Meßzyklus wird der Kontakt der Anreicherungsschleife mit flüssigem Stickstoff unterbrochen, indem der Stickstoffpegel unter die Eintauchtiefe der Anreicherungsschleife abgesenkt wird. Gleichzeitig wird die Anreicherungsschleife durch einen Heizstrom aufgewärmt.

Trennung der Substanzen

Die angereicherten Substanzen werden mit Hilfe des Trägergases (nachgereinigter Stickstoff 5.0; Säulenfluß 40 ml/min) aus der erwärmten Anreicherungsschleife transportiert und in das GC-System injiziert. Nach der Injektion werden die verschiedenen

² Diese im Rahmen des TOR-Projektes speziell für automatisierte Messungen entwickelte kryogene Anreicherungsmethode wurde inzwischen patentiert (vergl. auch „Alkylnitrate“)

Substanzen zunächst auf einer Vorsäule separiert (1/8" Edelstahlrohr, 1 m Länge, stationäre Phase Porapak QS 100/120 mesh), so daß nur die niedrig siedenden Komponenten (C_2 - C_4) auf eine nachgeschaltete gepackte Hauptsäule (3 m langes 1/8" Edelstahlrohr, Trägermaterial Porapak QS 100/120 mesh) gelangen und detektiert werden können. Durch geeignete Wahl von Temperatur- und Zeitprogramm ist auf diese Weise eine quantitative Speicherung der Kohlenwasserstoffe $\geq C_5$ gewährleistet. Da die pressluftbetriebenen Mehrwegeventile nur sehr kleine Totvolumina besitzen, führt die Trennung der Vorsäule von der Hauptsäule nur zu einer kurzzeitigen Störung der Basislinie, so daß die chromatographische Trennung der C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe auf der gepackten Säule fortgesetzt werden kann, während die höher siedenden Komponenten ($\geq C_5$) bei erhöhter Temperatur von der Vorsäule in eine Zwischenfokussierung rückgespült werden (Trärgas Helium, 7 ml/min). Rückspülzeiten und Temperatur sind dabei so gewählt, daß eine vollständige Desorption der Substanzen von der Vorsäule gesichert ist. Bei der Zwischenfokussierung handelt es sich um ein 1/16" Edelstahlrohr, welches, in gleicher Weise wie oben beschrieben, gekühlt und erwärmt werden kann.

Nach 80 Minuten Chromatographierzeit ist die Trennung auf der gepackten Säule beendet und die Detektoren werden auf die Kapillarsäule umgeschaltet. Die in der Zwischenfokussierung adsorbierten höheren Kohlenwasserstoffe werden durch Aufheizen des Edelstahlrohres auf die Kapillarsäule injiziert (Permabond SE54, 60 m Länge, ϕ 0,33 mm fused silica Kapillarsäule; Trärgas Helium, 4 ml/min). Die Differenz der Trärgasströme wird durch Zugabe von "make-up" Gas (34 ml/min) ausgeglichen, um die Detektoren im optimalen Arbeitsbereich zu betreiben.

Nach 170 Minuten ist der Meßzyklus beendet und eine weitere, zwischenzeitlich angereicherte Luftprobe kann gemessen werden.

Detektoren

Beim Nachweis der auf den Säulen separierten Substanzen finden drei Detektortypen Verwendung: FID (Flammen-Ionisations-Detektor), PID (Photo-Ionisations-Detektor) und ECD (Elektronen-Einfang-Detektor). Da der PID (im Gegensatz zu FID und ECD) eine zerstörungsfreie Analyse der Spurengase ermöglicht, ist er in Reihe mit dem FID geschaltet. Daher wird der Gasstrom unmittelbar vor dem Nachweissystem aufgeteilt zwischen FID und PID einerseits und dem ECD andererseits. Es zeigte sich, daß die Verwendung eines PID's im Dauerbetrieb Probleme bereitet (Schwankungen in der Langzeitstabilität), so daß ein relativ häufiger Austausch der Ionisationsquelle

(H₂-Lampe) erforderlich war. Er wurde daher nur in der Anfangsphase des Projekts eingesetzt.

Eichungen

Im Abstand von je 10 Meßzyklen wird dem GC an Stelle von Meßluft ein sekundärer Standard³ als Eichluft zugeführt. Dieser sekundäre Standard wurde in Laboruntersuchungen durch Vergleich mit bekannten Mischungsverhältnissen der einzelnen Substanzen kalibriert. Zur Zeit ist das Mischungsverhältnis von 10 Substanzen in diesem sekundären Standard bekannt (Ethen, Acetylen, Ethan, Propen, Propan, 1-Buten, i-Butan, n-Butan, i-Pentan, n-Pentan). Für eine Reihe weiterer Substanzen sind die Retentionszeiten auf der Kapillarsäule bestimmt worden. Der zeitliche Aufwand für eine Erweiterung des Eichstandards auf dem Schauinsland ist allerdings enorm hoch (verbunden mit einem nicht vertretbaren Verlust an Meßzeit), so daß parallel zu den kontinuierlichen Messungen ein zweites GC-System aufgebaut wurde, welches weitgehend identisch mit dem auf dem Schauinsland betriebenen GC-Gerät ist. Die Zuverlässigkeit des Eichstandards auf dem Schauinsland wird auf mehreren Wegen überprüft:

- Im Rahmen der Langzeitbeobachtungen unseres Eichstandards wurden routinemäßig die Eichluftmessungen auf relative Flächenänderungen der identifizierten Peaks überprüft.
- In unregelmäßigen Abständen wurde der Schauinsland-Standard mit dem primären Eichstandard des ICG 3 der KFA verglichen. Der bislang letzte Vergleich (Juni 1991) lieferte eine befriedigende Übereinstimmung. Die maximalen Abweichungen lagen bei etwa 10 %.⁴

³ Eine 50-l-Flasche wurde ausgepumpt, mit ca. 10 bar Pressluft gefüllt und mit synthetischer Luft auf ca. 100 bar aufgepumpt.

⁴ In naher Zukunft werden als weitere Referenz die GC-Eichstandards des zentralen TOR-GC-Eichlabors des IFU in Garmisch zur Verfügung stehen.

Datennahme und Auswertung

Die Analogsignale der drei angeschlossenen Detektoren werden mit einer Auflösung von 20 bit und einer Abtastrate von 0.5 Hertz digitalisiert und auf der Festplatte eines PC's abgespeichert. Die täglich anfallende Datenmenge liegt bei mehr als einem halben Megabyte.

Es hat sich gezeigt, das die kommerzielle Datennahme- und Auswerte-Software (PE Nelson Analytical, Model 2600) bei der Analyse extrem kleiner und daher relativ stark verrauschter Peaks überfordert ist, da das geringe Signal-Rausch-Verhältnis eine zuverlässige Integration der Luftpeaks verhindert. Es war daher zunächst nötig, einen erheblichen Anteil der Spektren von Hand auszuwerten, was in Anbetracht der täglich auflaufenden Datenmenge auf Dauer unakzeptabel war. Um die Software für die Datenauswertung nutzen zu können, hat es sich als notwendig erwiesen, die kommerzielle Software durch eigene Programme zu ergänzen. Die Chromatogramme werden dabei zusätzlichen mathematischen Prozeduren unterzogen (u. a. Spline-Interpolation und Tiefpaßfilterung durch Fourier-Transformation der Spektren). Im Falle extrem kleiner Peaks (d. h. bei Signal-Rausch-Verhältnissen ≤ 3) erwies sich die Integrations-Software als gänzlich ungeeignet, so daß für diesen Fall eine selbstentwickelte Auswertemethode (Anpassung einer Zielfunktion mit parabolischem Untergrund, Nachweisgrenze: 2 ppt (1- σ -Standardabweichung)) angewendet wird.

3.2.5 Alkylnitrate

Meßverfahren

Das verwendete Meßverfahren beruht ebenfalls auf gaschromatographischer Trennung der in einer kryogen angereicherten Luftprobe enthaltenen Alkylnitrate. Der Nachweis erfolgt durch katalytische Konversion zu Stickstoffmonoxid und anschließender Bestimmung des NO mit Chemilumineszenz. Das Verfahren ist somit spezifisch für organische oxidierte Stickstoffverbindungen und erlaubt die Bestimmung von Alkylnitrat mit C-Kettenlängen zwischen C_1 und C_8 (Flocke et al., 1988). Da die Station nur zeitweise besetzt war, mußte das Verfahren automatisiert werden. Abb. 12 zeigt ein Blockschema des Meßaufbaues.

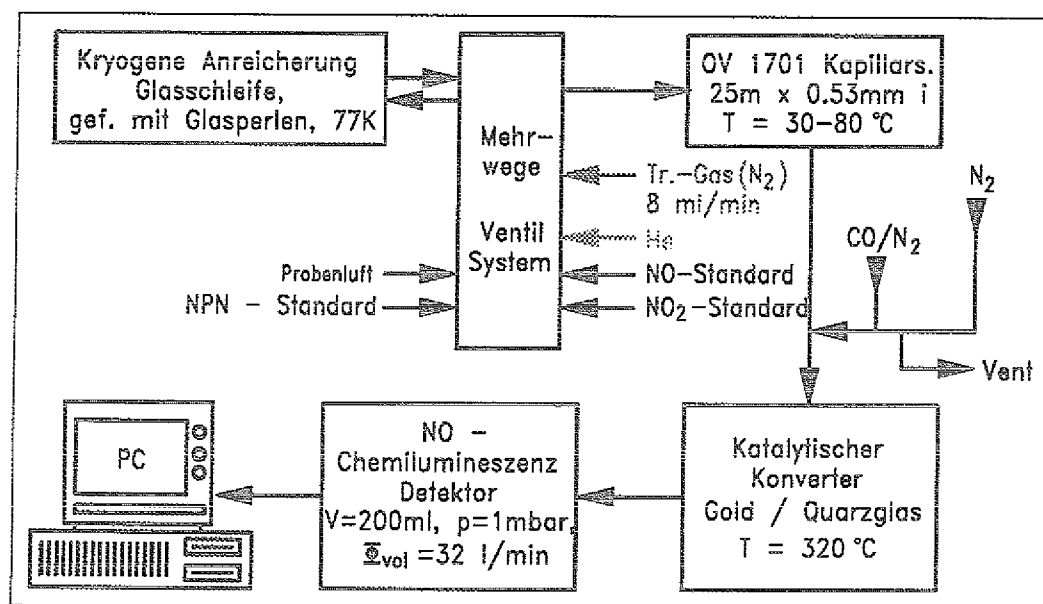


Abb. 12. Blockschema des Meßaufbaus für Alkylnitratmessungen: Blockschema des Meßaufbaus zur Alkylnitratbestimmung in der Atmosphäre

Probenanreicherung und -injektion

Verwendet wurde ein kryogenes Anreicherungssystem, wie es im Prinzip im vorigen Kapitel beschrieben ist. Abb. 13 zeigt den schematischen Aufbau. In einem 5 l Glasdewargefäß befindet sich ein ca. 250 mm langes, nach unten konisch in eine 10 mm messende Auslauföffnung zulaufendes Edelstahlrohr (Durchmesser 70 mm, Wandstärke 0,5 mm), das außen und innen mit Styropor isoliert ist.

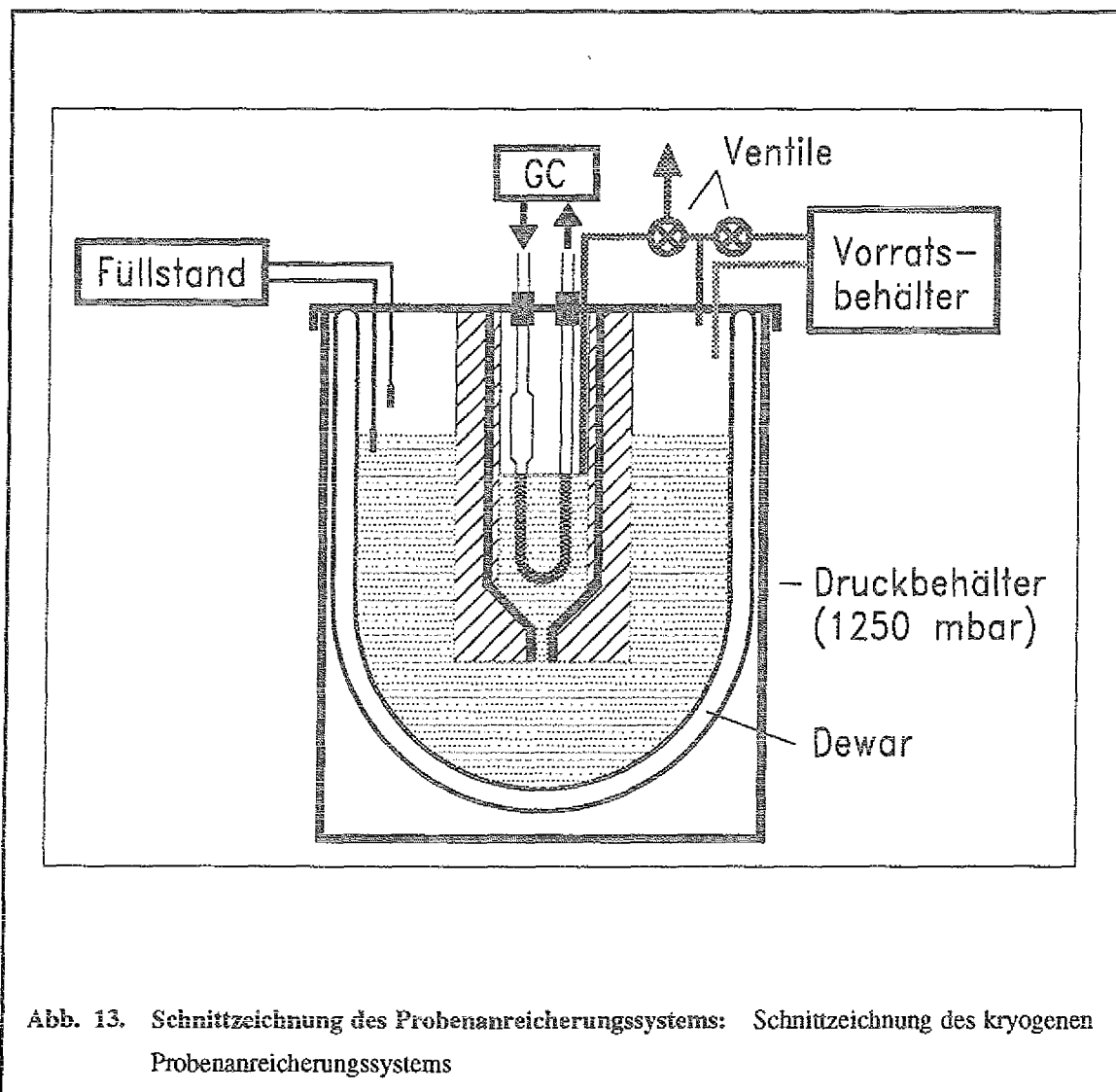


Abb. 13. Schnittzeichnung des Probenanreicherungssystems: Schnittzeichnung des kryogenen Probenanreicherungssystems

Die Glocke wird nach oben in einer 15 mm starken Platte aus glasfaserverstärktem Kunststoff gedichtet. Der Glasdewar ist in einem Überdruckbehälter fixiert, dessen Innendruck auf 1250 mbar gehalten wird und über einen Heber aus PTFE mit einer

Vorratskanne verbunden, die ebenfalls unter 1250 mbar steht. Auf diese Weise kann der Vorrat an flüssigem N_2 im Glasdewar durch einfaches Entlüften nachgefüllt werden, was einen geringeren Verbrauch an flüssigem Stickstoff im Vergleich zu einer Nachfüllung mit einem Kryoventil in der N_2 -Leitung bewirkt. Um Verluste durch die Wärmekapazität der Leitungen möglichst gering zu halten, werden ausschließlich isolierte PTFE-Rohre mit 6 mm Durchmesser verwendet. Um den Pegel des flüssigen N_2 im Innenrohr konstant zu halten, ist dieses mit einem nach unten offenen Entlüftungsröhr über ein Magnetventil mit dem Druckbehälter verbunden. Dieses Ventil ist während der Probennahme geöffnet, so daß im Innenrohr immer der gleiche Flüssig- N_2 -Pegel herrscht.

Zur Anreicherung von Luftproben wird Außenluft aus einer PFA-Ansaugleitung mit einem Fluß von 60 ml min^{-1} (STP) durch die im Inneren der Glocke befindliche Glasprobenschleife gesaugt. Der Fluß wird durch einen Massenflußregler (MKS Instruments), der zwischen Schleife und Vakuumpumpe montiert ist, kontrolliert. Um Kondensation von Luft in der Probenschleife zu vermeiden, wird der Druck in der Anreicherungsschleife durch eine laminare Drossel (Glaskapillare) einlaßseitig auf 400 mbar reduziert. Die Anreicherungsschleife weist einen Innendurchmesser von 2 mm auf. Der während der Anreicherungsphase in flüssigen Stickstoff eingetauchte Teil der Schleife ist mit Glasperlen (Durchmesser 0,4 mm) gefüllt. Auf der Einlaßseite befindet sich eine 40 mm lange Erweiterung des Schleifeninnendurchmessers auf 4 mm, wodurch ein Zufrieren der Probenschleife durch den in der Luftprobe enthaltenen Wasserdampf verhindert wird (unterhalb von 3 l STP). Während des Betriebes auf der Station Schauinsland wurde eine Probennahmezeit von 40 min gewählt, die einer angereicherten Luftmenge von 2400 ml (STP) entspricht.

Nach der Anreicherung wird die Probenschleife bei 77 K für 5 min evakuiert und anschließend 5 min mit nachgereinigtem Helium (Flußrate 10 ml min^{-1} STP) bei 150 mbar gespült. Auf diese Weise wird das mitangereicherte Ozon entfernt. Ozon greift die stationäre Phase der Trennsäule an und kann durch seine hohe Reaktivität bei höheren Temperaturen unerwünschte Reaktionen in der Probenschleife verursachen (*Flocke et al., 1991*). Danach wird die Probenschleife durch Schalten des 4-Wege-Ventils geschlossen.

Zur Injektion der gesammelten Luftprobe wird das Magnetventil zwischen Innenrohr und Druckbehälter geschlossen und die Schleife durch eine mit PTFE-Band an der äußeren Oberfläche fixierten Heizwicklung aus Constantandraht (Durchmesser 0,3 mm) aufgeheizt. Die Temperatur der Probenschleife wird über die Heizleistung (max. 75 W) mit einem externen PID-Regler (Pt100, Digitemp) reguliert. Durch die Wärmezufuhr wird

der Flüssigstickstoff innerhalb von 5 bis 10 s vollständig aus der Glocke verdrängt. Die benötigte Aufheizzeit bis zur Injektionstemperatur von 60-70 °C liegt bei etwa 2 min. Eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Schleife wird durch geeignete Variation der Wicklungsdichte des Heizdrahtes erreicht. Etwa 1,5 min nach Erreichen der Endtemperatur von 60-70 °C wird die Probe durch Schalten des 4-Wege-Ventils auf die Trennsäule injiziert. Die Injektionszeit beträgt 60 s. Nach der Injektion wird das in der Probenschleife verbliebene Wasser bei 70-90 °C und 150 mbar durch Spülen mit Helium für 20 min entfernt und die Schleife so für die folgende Anreicherung konditioniert.

Trennung der Substanzen

Es wurde ein kommerzieller Laborgaschromatograph vom Typ Sichromat 2 (Siemens) verwendet. Als Trennsäule wurde eine OV 1701 Weitrohrkapillarsäule (Innendurchmesser 0,53 mm) von 25 m Länge gewählt. Die Filmdicke der stationären Phase ist 2 µm. Der Trägergasfluß beträgt 8 ml min⁻¹ (STP). Die Trennung wird mit dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt: Die Injektion erfolgt bei 30 °C, nach 2 min beginnt eine lineare Erwärmung mit einer Rate von 2,4 °C min⁻¹ und einer nachfolgenden Isotherme bei 80 °C für 40 min. Anschließend wird die Ofentemperatur zur Rekonditionierung der Trennsäule mit einer Rate von 5 °C min⁻¹ bis auf 160 °C erhöht. Unter diesen Bedingungen können Alkylnitrate bis zu einer Kettenlänge von C₈ innerhalb von 70 min bei ausreichend guter Separation der einzelnen Isomeren analysiert werden.

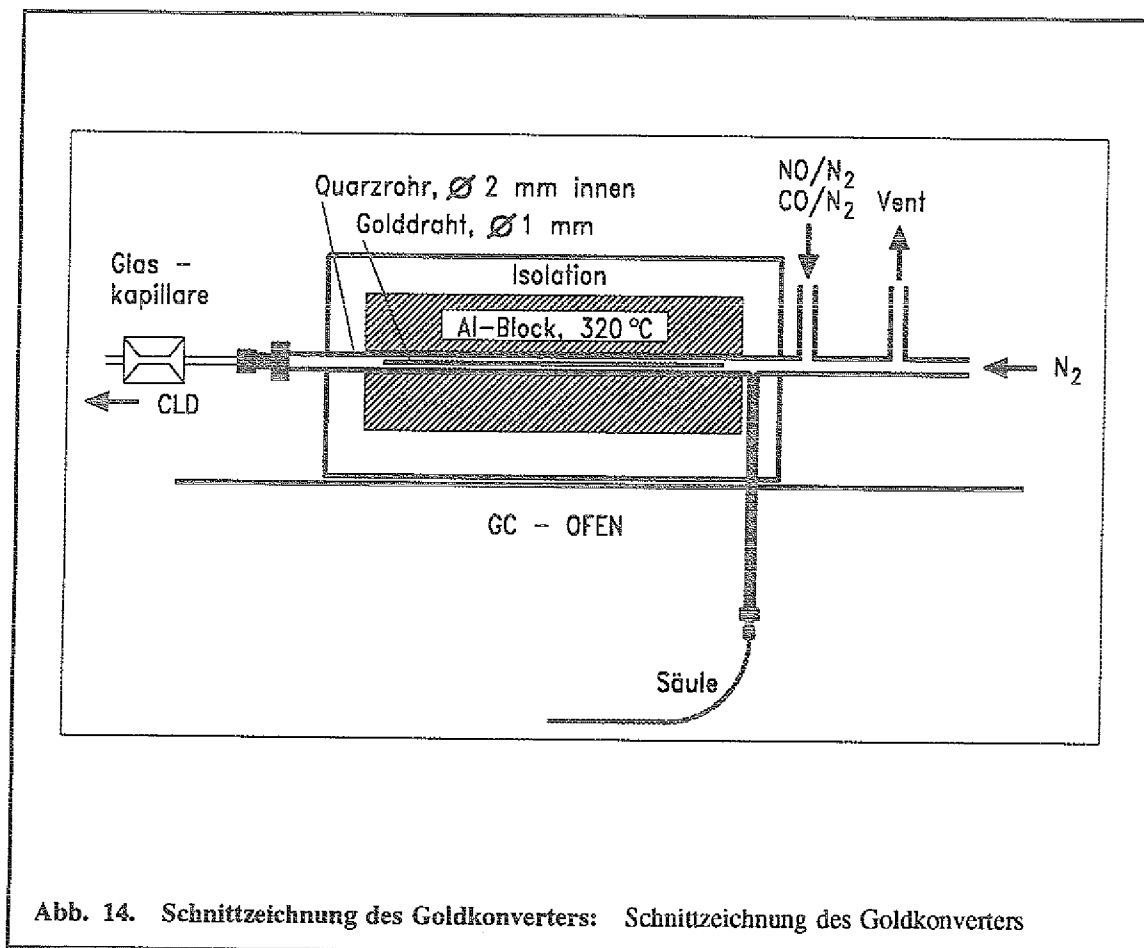
Die Auswahl der Trennsäule stützt sich auf Ergebnisse aus der Entwicklungsphase des Verfahrens. Die Dauer einer Analyse inklusive Probenvorbereitung beträgt 135 min. Die Abkühlzeit des Chromatographen beträgt maximal 30 min, so daß eine Analysenfrequenz von neun Proben pro Tag erreicht werden kann.

Nachweis

Die Alkylnitrate werden nach der Trennung zunächst quantitativ in Stickstoffmonoxid umgewandelt, das anschließend durch Chemilumineszenz (*Clough und Thrush, 1967, Kley und McFarland, 1980*) nachgewiesen wird (siehe „Stickoxide“).

Der herkömmliche Konverteraufbau für die Messung von NO_x in troposphärischer Luft besteht aus einem Goldrohr, welches an den Enden mit Edelstahlverschraubungen ge-

ichtet wird. Dieser Aufbau erwies sich für den Einsatz mit einem Gaschromatographen als nicht geeignet (Flocke et al., 1988), da die für die Detektion eines gaschromatographischen Peaks notwendige Ansprechzeit auf Grund von Memoryeffekten an den Edelstahloberflächen nicht erreicht wird. Es wurde daher ein speziell für den Einsatz mit einem Kapillar-Gaschromatographen geeigneter Konverter entwickelt.



Er besteht aus einem Quarzrohr von 2 mm Innendurchmesser mit eingezogenem Golddraht von 1 mm Durchmesser und 100 mm Länge. Das Quarzrohr wird auf einer Länge von 110 mm auf 320 °C thermostatisiert. Dieser Konverter zeigt unter Betriebsbedingungen ein nahezu rechteckiges Temperaturprofil und erlaubt die Verwendung von PFA-Verschraubungen an den kalten Quarzrohrenden.

Die Flußdifferenz zwischen Trägergas und der vom NO-Detektor angesaugten Gasmenge wird drucklos mit nachgereinigtem Stickstoff ergänzt, so daß Konverter und Detektor unabhängig vom mit steigender Säulentemperatur abnehmenden Trägergasfluß immer

unter denselben Bedingungen arbeiten. Die Ansprechzeit des Konverters liegt bei 5 Sekunden, was für die Messung mit einer Weitrohr-Kapillarsäule ausreichend schnell ist. Der nachgeschaltete *NO*-Detektor ist weitgehend identisch mit dem oben beschriebenen. Er wurde zur Erhöhung der Empfindlichkeit an die kleinen Gasflüsse des GC angepaßt und wird bei einem Druck von 1 mbar betrieben. Die Nachweisgrenze beträgt ca. 1 ppt bei einem Probenvolumen von 2 l (STP).

3.2.6 Ozon

Ozon wird kontinuierlich mittels eines Dasibi Modell 1008 AH UV-Photometers gemessen. Gewöhnlich werden zwei Geräte parallel betrieben. Sie werden zu verschiedenen Zeiten ausgetauscht, um eine Rekalibrierung durch das jeweils frisch gewartete Gerät zu erhalten. Die Instrumente werden mit Teflon-Filtern betrieben, die monatlich erneuert werden.

Neben der Rekalibrierung während der Wartung im Werk werden die Dasibi-Meßgeräte mit dem Ozonsonden-Kalibrierungssystem in der KFA abgeglichen, welches das Ballon-Meßgerät von *Proffit et al., 1983* enthält. Außerdem werden auf dem Schauinsland regelmäßige Vergleiche mit der nahegelegenen UBA-Station durchgeführt, deren Meßgerät nach VDI-Verfahren (z.B. Iodometrie, Titration) kalibriert wird. Im Oktober 1992 wurde ein Vergleich mit dem Ozon-Standard (Thermo Electron model 49PS) des IFU durchgeführt.

3.2.7 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid wird mit einem Trace-Analytics-Analysator (Model RGA 3) gemessen, der aus einem GC mit einem HgO-Detektor besteht (Umwandlung von HgO zu Hg durch CO gefolgt von einer AAS-Messung des Hg). Der GC wird vom Hauptrechner alle 10 Minuten gestartet.

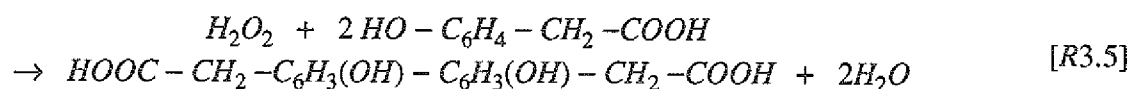
Das Instrument wird täglich durch Injektionen eines Sekundärstandards (komprimierte Luft in einem Spectra-Seal-Zylinder) kalibriert. Die CO-Konzentration in diesem Standard wurde durch Vergleich mit einem Primär-Standard des NIST (1ppm CO in Luft) bestimmt. Diese Vergleiche wurden mit einem Resonanz-Fluoreszenz-Meßgerät (*Volz und Kley, 1985*) durchgeführt, das eine wesentlich bessere Linearität und einen größeren dynamischen Bereich als der RGA-3 hat.

3.2.8 Peroxiacetylnitrat

Peroxiacetylnitrat wird mit einem automatischen GC-System (Scintrex Modell LPA 4) gemessen, das einen PAN- NO_2 -Konverter und einen Luminol- NO_2 -Detektor enthält. Das System wurde erstmals im Jahr 1990 auf der Station installiert. Aufgrund technischer Probleme mit diesem neuen Gerät konnten kontinuierliche Messungen jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden.

3.2.9 H_2O_2 und wasserlösliche Peroxide

Das Verfahren basiert auf der durch das Enzym Peroxidase katalysierten Reaktion von Wasserstoffperoxid mit p-Hydroxyphenylelessigsäure zu dem Dimeren 6,6'-Dihydroxy-3,3'-Diphenyldiessigsäure.



Das Produkt ist fluoreszenzfähig mit einer maximalen Extinktion bei 320 nm und einer maximalen Emission bei 400 nm. Die Peroxidkonzentration ist dem Fluoreszenzsignal direkt proportional.

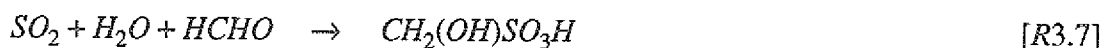
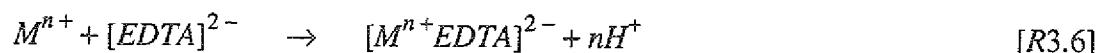
Da die Dimerisationsreaktion ebenfalls bei organischen Peroxiden abläuft, ist das Gerät als Zweikanalsystem aufgebaut. In einem Kanal wird durch Zusatz des Enzyms Katalase selektiv H_2O_2 zerstört, so daß die Differenz der beiden Kanäle das Wasserstoffperoxidsignal ergibt. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich bei *Lazrus et al. (1985)* und *Lazrus et al. (1986)*.

Der Ansaugort für die Messung befindet sich, wie bei allen anderen auf der Meßstation installierten Analyseverfahren auf der Spitze des Turms. Die Luft wird mit 3 l min^{-1} ($1,5 \text{ l min}^{-1}$ je Kanal) durch eine ca. 5 m lange, auf 30°C geheizte Teflonleitung mittels Membranpumpe (limitiert durch Blenden) angesaugt. Der Gasdurchsatz wird durch einen thermischen Massendurchflußmesser detektiert und kontinuierlich auf dem zentralen Rechner aufgezeichnet.

Im Analysesystem werden zunächst die zu untersuchenden Substanzen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit vom Rest der Luft abgetrennt, indem sie in einer Glasspirale im Gleichstrom mit hochreinem Wasser kontaktieren. Das Verhältnis der Stoffströme und die Länge der Glasspirale (Aufenthaltszeit) sind so dimensioniert, daß das H_2O_2 praktisch quantitativ in Lösung geht. Da die Wasserlöslichkeit der organischen Peroxide mit zu-

nehmender Kettenlänge des organischen Restes abnimmt, kann für sie natürlich nur eine Untergrenze der atmosphärischen Konzentration angegeben werden.

Durch Zugabe einer Konditionierungslösung, die neben Phthalat als Puffer (pH=6.0) auch EDTA und Formaldehyd enthält, werden Metallionen und atmosphärisches SO_2 komplexiert:



In einem Kanal wird zusätzlich noch Katalase zur selektiven Zerstörung des H_2O_2 zugegeben.

Anschließend wird das fluorimetrische Reagenz, bestehend aus p-Hydroxyphenyl-essigsäure und dem Enzym Peroxidase zugegeben, damit Reaktion R3.5 abläuft.

Bevor die abreagierte Lösung durch die Küvette des Fluorimeters gepumpt wird, erhöht man den pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf 10, da dann die Fluoreszenz mit maximaler Intensität auftritt.

Dem optischen Nachweissystem dient als Lichtquelle eine Cadmiumlampe mit Interferenzfilter bei 320 nm. Die Lampe wird für beide Kanäle gleichzeitig benutzt. Das Fluoreszenzsignal wird über Interferenzfilter bei 400 nm von Photomultipliern detektiert und über Elektrometer und Low-Pass-Filter auf dem zentralen Datenerfassungssystem aufgezeichnet.

Alle 24 Stunden wird der Nullpunkt registriert, indem die Analysenluft über einen Scrubber geleitet wird, der quantitativ die Peroxide zerstört. Einmal wöchentlich wird eine Flüssigeichung vorgenommen, bei der die Stripperlösungen gegen H_2O_2 -Lösungen bekannter Konzentrationen getauscht werden. Von Zeit zu Zeit wird die Ansaugleitung mit einer Eichgasquelle und einem elektrochemischen Nachweisverfahren („Ein elektrochemisches Verfahren zur Bestimmung der Luftkonzentration wasserlöslicher Oxidantien“) auf Verluste überprüft. Innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen von 5% wurden bisher keine Verluste durch die Ansaugleitung festgestellt. Die Nachweisgrenze, definiert als dreifache Standardabweichung des Nullpunktrauschens liegt bei 20 ppt. Die 90%-Zeit, bei der Nullpunktmessung mit anschließender Eichung aufgenommen, beträgt 2,9 Minuten. Die Genauigkeit der Messungen wird durch mehrmalige Wiederholung einer Eichung überprüft. Bei einer simulierten Gasphasenkonzentration

von 1,2 ppb und fünfmaliger Wiederholung der Eichung ergab sich eine Standardabweichung von 3,0%.

3.2.10 Photolysefrequenz J_{NO_2}

Die NO_2 -Photolysefrequenz J_{NO_2} wird zur Berechnung der Ozonproduktionsrate aus dem photostationären Zustand von NO_2 benötigt (Volz *et al.*, 1988) (s. Gl. 2.8). Sie setzt sich zusammen aus dem aktinischen Fluß $F(\lambda)$, der die Anzahl der am Ort x für die Photolysereaktion zur Verfügung stehenden Photonen beschreibt, dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und der Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ der Reaktion R2.4.

$$J_{NO_2} = \int F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda, \quad \lambda \leq 420nm \quad [3.1]$$

Während der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und die Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ in Labormessungen bestimmt werden können (Pitts *et al.*, 1964), ist die theoretische Berechnung des aktinischen Flusses $F(\lambda)$ in der geforderten Genauigkeit nicht möglich, da die direkte Sonneneinstrahlung und das gestreute Sonnenlicht sowohl vom Sonnenstand als auch der Albedo des Erdbodens abhängt. Außerdem beeinflussen Reflexion an oder Absorption in Wolken sowie Streuung an Aerosolen den aktinischen Fluß in starkem Maße (Madronich, 1987). Deshalb ist man zur Bestimmung der NO_2 -Photolyserate in der Atmosphäre auf Feldmessungen angewiesen. Diese werden bei uns mit photoelektrischen Detektoren durchgeführt.

Photoelektrische Messungen

Da die Variation der NO_2 -Photolyserate im wesentlichen durch die Änderungen des aus dem gesamten Raumwinkel einfallenden gestreuten Sonnenlichtes hervorgerufen werden, kann man durch photoelektrische Messung des aktinischen Flusses eine sehr gute Näherung von J_{NO_2} erhalten. Dazu ist eine Anpassung der spektralen Empfindlichkeit des Gerätes an die der Photolysereaktion durch geeignete Filter erforderlich. Ferner muß der Detektor aufgrund der zeitabhängigen Anisotropie des einfallenden Lichtes eine winkelunabhängige Empfindlichkeit aufweisen.

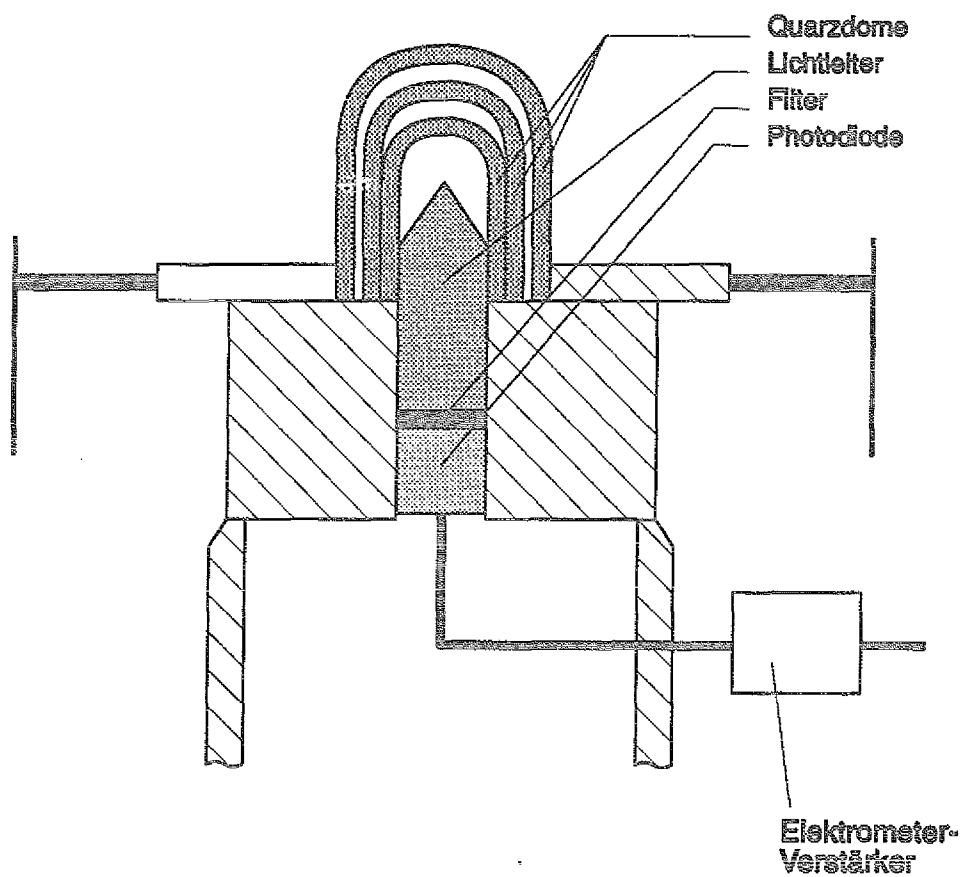
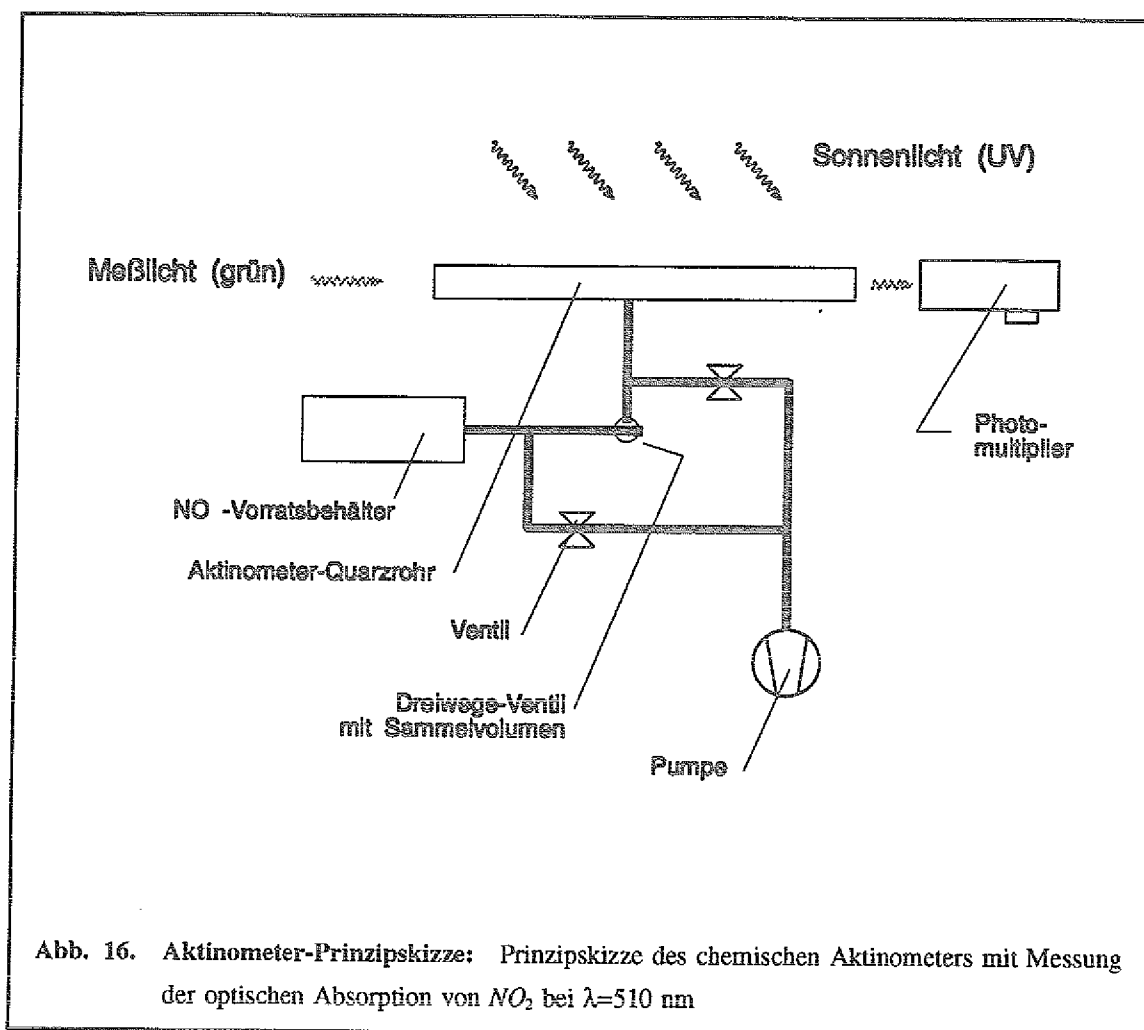


Abb. 15. Photoelektrischer Detektor: Aufbau des photoelektrischen Detektors zur J_{NO_2} -Messung nach Junkermann, wie er in Zusammenarbeit mit der Firma Meteo-Consult verbessert wurde

Basierend auf diesen Überlegungen wurde in der KFA ein Photometer für die Bestimmung der Photolyseraten von O_3 und NO_2 entwickelt (Junkermann *et al.*, 1989). Ein solches Gerät wurde seit Mai 1989 ununterbrochen auf dem Schauinsland betrieben. Es ist aus konstruktionstechnischen Gründen nur zur Messung der Strahlung aus einer Hemisphäre geeignet, durch Kombination zweier Geräte wird dann der gesamte Raum erfaßt. Die wesentlichen Vorteile des Gerätes liegen in der einfachen Handhabung und der hohen zeitlichen Auflösung. Als Nachteil ist anzuführen, daß es sich bei der Methode um eine Relativmessung handelt, die mit einer anderen Methode kalibriert werden muß.



Das Gerät wurde im Laufe des Projekts in Zusammenarbeit mit der Firma Meteo-Consult, Glashütten, weiterentwickelt und optimiert (Abb. 15) und wird seit 1991 dort in Lizenz produziert. Seit Anfang 1992 sind diese Geräte an vielen TOR-Stationen im Einsatz. Wir haben auch die Verpflichtung zur Eichung der im TOR-Projekt eingesetzten Photometer übernommen, die mit Hilfe der chemischen Aktinometrie in Jülich erfolgt.

Aktinometrie

Das Prinzip der Messung von J_{NO_2} mit einem Aktinometer besteht darin, daß NO_2 unter niedrigem Druck in ein Quarzrohr eingeschlossen wird und dann einen definierten Zeitraum dem Tageslicht ausgesetzt wird. Durch die Messung der NO_2 -Konzentration in dem Quarzrohr vor und nach der Belichtung (A) bzw. durch die Beobachtung des Drucks oder der optischen Absorption von NO_2 während der Belichtung (B) kann der durch die

Photolyse in NO umgesetzte Anteil des Gases bestimmt werden, woraus sich unmittelbar die Photolyserate ergibt.

Da die Aktinometrie relativ aufwendig ist und bei Feldmessungen nur schwerlich eingesetzt werden kann, wird sie nur zur Eichung der photoelektrischen Detektoren verwendet. Als Nachweis für NO_2 wurde sowohl die Elektronen-Spinresonanz (ESR) (Mihelcic *et al.*, 1985) als auch optische Absorptionsspektroskopie bei 510 nm (Abb. 16) eingesetzt. Die mit beiden Verfahren über einen Zeitraum von 5 Jahren gewonnenen Eichfaktoren für die Photometer stimmen innerhalb von 10% überein, ein direkter Vergleich der beiden aktinometrischen Verfahren steht noch aus.

3.2.11 Meteorologie

Folgende meteorologische Daten werden routinemäßig am Schauinsland erfaßt :

- Windrichtung, Windgeschwindigkeit (Thiess/Kombigerät bestehend aus einer Windfahne und einem Schalenkreuzanemometer, Auflösung : 1.5 Grad / 0.3 m/s)
- Temperatur/Feuchte (Thiess/Aspirationspsychrometer)
- Druck (modifiziertes MKS Baratron 122A, Meßbereich : 800-1000 mb)
- Globalstrahlung (Kipp+Zonen CM6 Pyranometer)
- Aerosole (Kondensationskernzähler, TSI mod. 3022, Nephelometer GSI mod. PVM-100)

Die Meßgeräte sind knapp oberhalb der Einlaßöffnungen für die chemischen Spurenstoffe in ca. 12m Höhe über Grund angebracht. Die zeitliche Auflösung der Messungen beträgt 1 min.

4.0 Zusammenstellung der kontinuierlichen Messungen

4.1 Meteorologische Daten

Windverteilung und chemische Messungen

Zur Interpretation der chemischen Feldmessungen sind die lokalen und regionalen Windverhältnisse von entscheidender Bedeutung. Die Kenntnis der lokal gemessenen Windverteilung gibt Hinweise darauf, woher aus der näheren Umgebung die gemessenen Spurenstoffe und deren Folgeprodukte kommen und wie lange sie vom Emissionsort bis zur Meßstelle unterwegs waren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die lokale Windverteilung wesentlich durch die topographischen Gegebenheiten in der Umgebung bestimmt wird (s.u.).

Um abschätzen zu können, welchen Beitrag entferntere Emittenten zur lokalen Spurenstoffkonzentration leisten, muß die durch topographische Einflüsse mehr oder weniger ungestörte Windverteilung in der freien Troposphäre bekannt sein. Um diese zu ermitteln, wurden die Messungen des Deutschen Wetterdienstes auf dem Feldberg im Schwarzwald herangezogen.

Aus Windgeschwindigkeitsmessungen lassen sich bei Kenntnis der Quellen für die Spurenstoffe die Transportzeiten vom Emittenten bis zum Meßort abschätzen.

Umgekehrt können aus der chemischen Zusammensetzung der Luft, der Kenntnis der Reaktionszeiten bei der Umsetzung der gemessenen Stoffe sowie der Windgeschwindigkeit Informationen über die Lebensdauern von Reaktionsprodukten in der Atmosphäre gewonnen werden. Damit lassen sich Quellen anthropogener Luftverschmutzungen ebenso identifizieren wie biogene Quellen.

Klimageographische Lage

Der Schauinsland liegt in der Westwindzone der gemäßigten Breiten in der Klimazone Cfb (nach Koeppen). Typisch für diese Zone sind regenreiche, mäßig warme Sommer und milde Winter. Zwar liegen keine langjährigen Klimameßreihen für den Schauinsland vor, jedoch dürfte die klimatische Situation auf Grund der Höhenlage ähnlich sein wie am benachbarten Feldberg.

Mitbestimmend für das lokale Klima ist neben der geographischen und der Höhenlage die topographische Situation unmittelbar am Rande des Oberrheingrabens.

Temperatur und Sonnenscheindauer

Für die Jahre 1989 und 1990 können klimatologische Beobachtungen an den Stationen des Deutschen Wetterdienstes in Freiburg und auf dem Feldberg herangezogen werden, um zu einer Aussage über die klimatologische Situation während dieses Zeitraums zu kommen. Die Messungen an diesen beiden Standorten (Abb. 17) belegen, daß die Jahre 1989 und 1990 gegenüber dem langjährigen Mittel erheblich zu warm waren. Insbesondere für die Monate Januar bis März, Mai und Dezember des Jahres 1989 sowie Januar, Februar und März des Jahres 1990 wurde ein erheblicher Wärmeüberschuß an beiden Stationen registriert. Die Wintermonate sind außerdem durch einen deutlichen Überschuß an Sonnenschein gekennzeichnet.

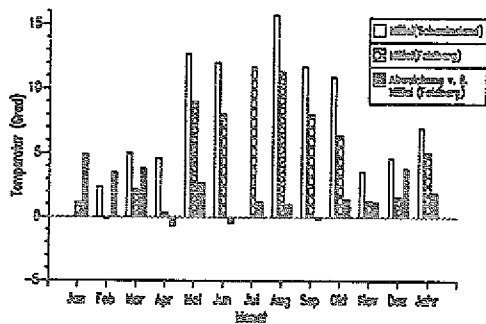
Diese klimatologischen Extremwerte in den Wintermonaten wurden durch ein stabiles Hochdruckgebiet über Mitteleuropa hervorgerufen, an dessen Nordflanke ungewöhnlich milde und wolkenarme Luft mit südwestlicher Strömung nach Mitteleuropa transportiert wurde.

Die Temperaturmittel am Schauinsland lagen im Vergleich zu den Werten auf dem Feldberg zwei bis vier Grad höher. Dieser Unterschied kann ohne weiteres mit der Höhendifferenz beider Stationen von ca. 240 m erklärt werden. Entsprechend der mittleren Temperaturabnahme von $0,8^{\circ}/100$ m wäre eine Temperaturdifferenz von 2,3 Grad zu erwarten, beobachtet wurde eine Differenz im Jahresmittelwert von 2,0 Grad für 1989 und von 2,8 Grad für 1990.

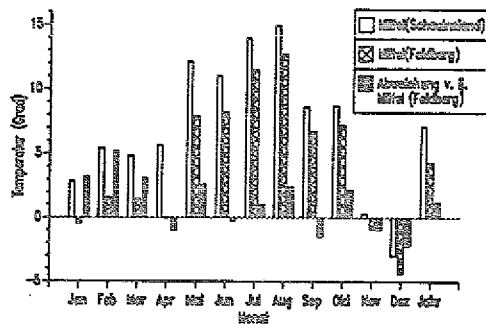
Windverhältnisse am Schauinsland und in der Umgebung

In Mitteleuropa herrschen in der freien Troposphäre Windrichtungen um Südwest vor. Daneben wird ein zweites Maximum der Windrichtungshäufigkeit für Winde aus östlichen bis südöstlichen Richtungen beobachtet. Diese Verteilung wird in Bodennähe durch verschiedene Parameter - abhängig von der Großwetterlage - modifiziert. So zeigt die Windrichtung innerhalb der planetarischen Grenzschicht (PBL) bei gradientschwacher Großwetterlage im Randbereich eines Hochdruckgebietes einen typischen Tagesgang. Während in der Nacht oberhalb der Bodeninversion die Richtung des geostrophischen Windes vorherrscht, erfolgt nach Sonnenaufgang eine Linksdrehung, so daß nach nächtlichem Ostwind sich tagsüber Nordost- bis Nordwind einstellt. Neben diesem großräumigen Tag-/Nacht-Effekt wird die Windrichtung zusätzlich durch die regionale und lokale Topographie beeinflusst. So ist z.B. seit längerem bekannt und

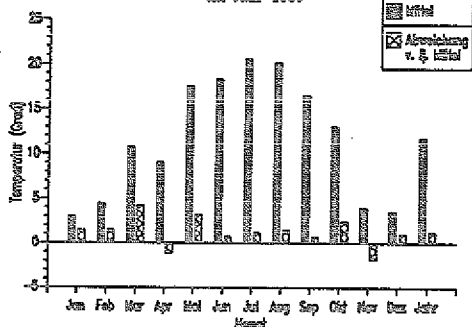
Monats- und Jahresmittel der Temperatur auf dem Feldberg im Schwarzwald und dem Schauinsland im Jahr 1989



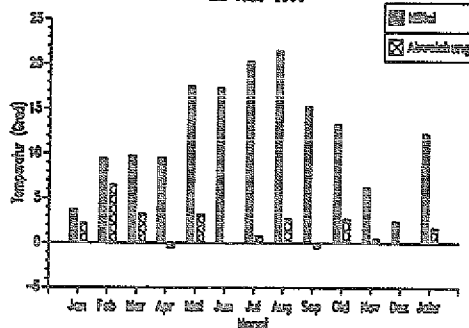
Monats- und Jahresmittelwert der Temperatur auf dem Feldberg im Schwarzwald und dem Schauinsland im Jahr 1990



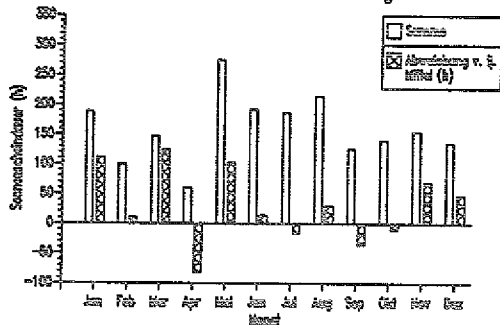
Monats- und Jahresmittel der Temperatur in Freiburg im Jahr 1989



Monats- und Jahresmittelwert der Temperatur in Freiburg im Jahr 1990



Monatssumme, Jahressumme und Abweichung vom langjährigen Mittel der Sonnenscheindauer auf dem Feldberg im Jahr 1989



Monatssumme, Jahressumme und Abweichung vom langjährigen Mittel der Sonnenscheindauer auf dem Feldberg im Jahr 1990

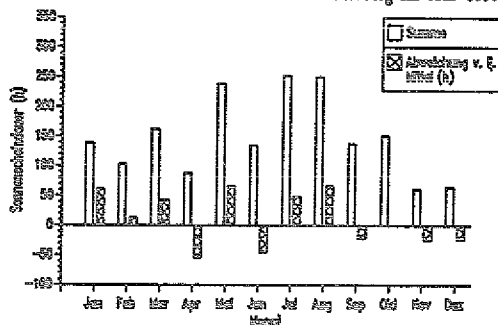


Abb. 17. Klimadaten Feldberg/Freiburg/Schauinsland: Monats- und Jahresmittelwerte sowie Abweichung vom langjährigen Mittelwert der Temperatur in Freiburg, auf dem Feldberg im Schwarzwald und dem Schauinsland sowie Sonnenscheindauer in Freiburg und auf dem Feldberg

durch Modellrechnungen bestätigt, daß im Bereich des Oberrheins durch das Rheintal eine Kanalisierung des Windes erzwungen wird (Wippermann, 1984). Bei großräumiger Anströmung aus nordwestlichen bis nordöstlichen Richtungen stellt sich hier generell

eine nördliche Strömung ein, was zu einem weiteren Maximum in der Windrichtungsverteilung im Norden führt. Durch die topographischen Gegebenheiten in der direkten Umgebung des Meßortes wird die Windrichtungsverteilung zusätzlich modifiziert. Neben einem Kanalisierungseffekt kann z.B. die Topographie in Kombination mit dem Bewuchs auf Grund der unterschiedlichen Erwärmung zu lokalen Windsystemen wie Berg- und Talwind führen, die die ursprüngliche Windverteilung völlig verändern.

Zur Bewertung und Interpretation der Ergebnisse der Windmessungen auf dem Schauinsland wurden deshalb zusätzlich die Windverteilungen auf dem Feldberg sowie in Freiburg herangezogen. Die Station Freiburg des Deutschen Wetterdienstes liegt in 269 m über NN am nordöstlichen Rand der Stadt Freiburg, in 12 km Entfernung nord-nord-westlich der Meßstation Schauinsland. Die Station des DWD auf dem Feldberg liegt in 1468 m Höhe über NN südöstlich des Schauinslands in ca. 13 km Entfernung.

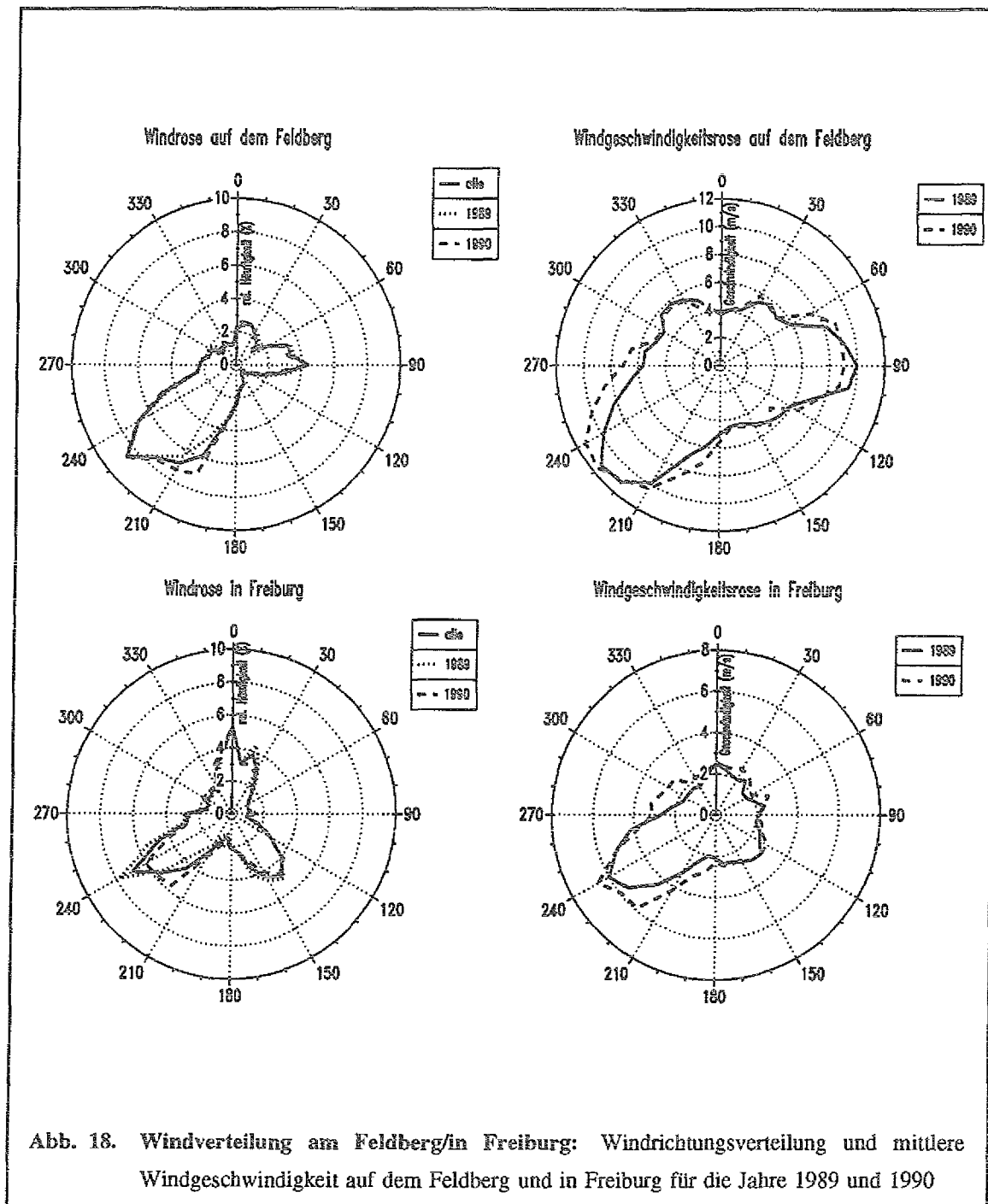
Windrichtungsverteilung und Windgeschwindigkeiten am Feldberg

Die Windrose für den Feldberg zeigt deutlich die Verteilung, wie sie für die freie Troposphäre erwartet wird (Abb. 18). Das Hauptmaximum liegt im Südwesten, wobei in 41.6 % der Fälle der Wind aus Richtungen zwischen 180 und 240 Grad kommt. Ein weiteres Maximum mit 19 % Häufigkeit liegt im Nordosten zwischen 60 und 120 Grad, ein Nebenmaximum zwischen 350 und 30 Grad. Obwohl der Rhein nur 20 km westlich des Feldbergs verläuft, ist ein kanalisierender Einfluß des Oberrheingrabens nicht zu erkennen.

Abb. 18 zeigt auch, daß sich die Windrosen der Jahre 1989 und 1990 nicht wesentlich unterscheiden. Im Jahr 1990 kommt der Wind etwas häufiger aus süd-süd-westlichen Richtungen als 1989. Dieses ist vor allem auf die bereits beschriebene Großwetterlage im Januar und Februar 1990 zurückzuführen.

Die Windgeschwindigkeitsrose auf dem Feldberg zeigt erwartungsgemäß eine ähnliche Struktur wie die Windrichtungsverteilung (Abb. 18). Die höchsten mittleren Windgeschwindigkeiten mit nahezu 12 m/s werden bei Südwestwind gemessen, aber auch im zweiten Windrichtungsmaximum im Osten liegt der Mittelwert bei 9 m/s. Am niedrigsten sind die Werte mit 4 m/s bei Wind aus nördlichen Richtungen.

Im Jahr 1989 lagen die Windgeschwindigkeiten im Sektor zwischen 240 und 270 Grad bis zu 20 % niedriger als im Jahr 1990.



Windrichtungsverteilung und Windgeschwindigkeiten in Freiburg

Deutlich anders als auf dem Feldberg stellt sich die Situation in Freiburg dar. Die Windverteilung in Freiburg (Abb. 18) zeigt zum einen das für Mitteleuropa typische Maximum in südwestlicher Richtung. Dagegen fehlt das auf dem Feldberg auftretende Maximum für ost-nordöstliche Richtungen nahezu völlig. Stattdessen tritt ein Nebenmaximum zwischen 330 und 30 Grad auf. Wie Wippermann, 1984 mit Hilfe von

Modellrechnungen gezeigt hat, ist dieses Maximum auf den oben beschriebenen Kanalisierungseffekt durch das Rheintal zurückzuführen.

Die große Häufigkeit von Südostwind kann durch nächtliche Kaltluftabflüsse von den Schwarzwaldhängen erklärt werden. Sie werden durch das südöstlich von Freiburg liegende Dreisamtal kanalisiert, wie *Groß, 1989* in einer Studie mit dem nicht-hydrostatischen Strömungsmodell FITNAH nachweisen konnte. Auch in der Windrose von Freiburg ist 1990 eine gegenüber 1989 stärkere Süd-Südwestkomponente zu erkennen.

Die Windgeschwindigkeitsrose für Freiburg (Abb. 18) zeigt nur ein ausgeprägtes Maximum der Windgeschwindigkeit bei Windrichtungen aus Südwest. Der höchste Wert erreicht 6.5 m/s für Richtungen aus 240 Grad. Im übrigen liegt die mittlere Geschwindigkeit für alle anderen Richtungen zwischen zwei und drei Metern pro Sekunde. Für 1989 liegen die Windgeschwindigkeiten generell etwas niedriger als für 1990.

Windrichtungsverteilung und Windgeschwindigkeiten auf dem Schauinsland

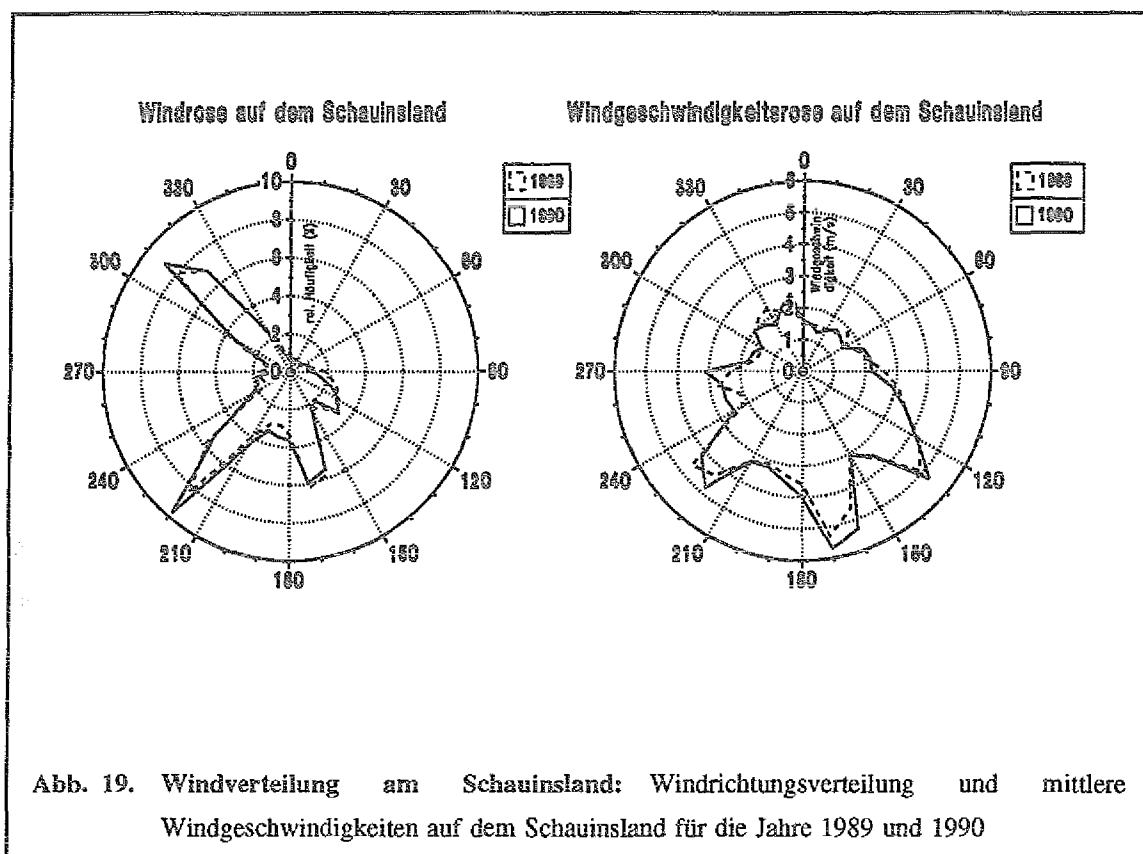
Die Windverteilung am Schauinsland weist neben einem sehr deutlich ausgeprägten Südwestmaximum (24.5 % Windrichtungshäufigkeit zwischen 200 und 240 Grad) ein zweites mit 23.8 % nahezu gleichgroßes Maximum im Nordwesten zwischen 290 und 330 Grad auf (Abb. 19). Zwei weniger ausgeprägte Nebenmaxima liegen im Südosten zwischen 90 und 130 und 150 und 180 Grad, mit Häufigkeiten von 12.4 % und 11.8 %.

Winde aus Norden und Nordosten treten dagegen kaum auf.

Auch auf dem Schauinsland ist 1990 gegenüber 1989 eine Zunahme der Häufigkeit im Südwestsektor zu beobachten. Allerdings zeigt sich keine Drehung nach Süden wie auf dem Feldberg und in Freiburg.

Die Windgeschwindigkeitsrose zeigt erhebliche Unterschiede in den mittleren Windgeschwindigkeiten für die verschiedenen Windrichtungen.

Die niedrigsten mittleren Windgeschwindigkeiten treten im Bereich des nordwestlichen Häufigkeitsmaximums auf. So liegt der Mittelwert für die Hauptwindrichtung 310 Grad nur bei 1.9 m/s, dagegen für die Nebenwindrichtung 220 Grad bei 3.4 m/s und für 160 Grad bei 3.6 m/s. Die höchsten Mittelwerte wurden für die Windrichtungen aus 130, 170 und 220 Grad gemessen, wobei deren Häufigkeit allerdings unter 2 % liegt (Abb. 19). Zwischen den Geschwindigkeitsrosen der Jahre 1989 und 1990 bestehen nur geringfü-



gige Unterschiede. Insbesondere für die Hauptwindrichtungen sind die Mittelwerte nahezu identisch. Schlüsselt man die Windrichtungsverteilung nach Windgeschwindigkeitsklassen auf, zeigt sich, daß sich die niedrigen Werte im Sektor zwischen 270 und 330 Grad aus einer großen Anzahl von Fällen mit Windgeschwindigkeiten von weniger als 3 m/s ergeben. Höhere Geschwindigkeiten als 3 m/s treten nach Abb. 20 in diesem Sektor nur in etwa 2.9 Prozent der Jahresstunden auf, was etwa 12 Prozent der Fälle mit Nordwestwind entspricht. Für alle anderen Windrichtungen, abgesehen vom schwach besetzten Sektor zwischen 0 und 90 Grad, liegen die mittleren Windgeschwindigkeiten dagegen über 3 m/s.

Jahres- und Tageszeitabhängigkeit des Windes auf dem Schauinsland

Die Windverhältnisse auf dem Schauinsland weisen in den Jahren 1989 und 1990 eine starke Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Tageszeit auf (Abb. 21 und Tab. 4). Die Struktur der Windrichtungsverteilung (Tab. 4) ist für Sommer und Winter bzw. für Tag und Nacht nahezu gleich. Allerdings weisen die Häufigkeitsmaxima deutliche Unterschiede auf. Im Sommer (Mai - August) herrschen häufig Nordwestwinde vor, wäh-

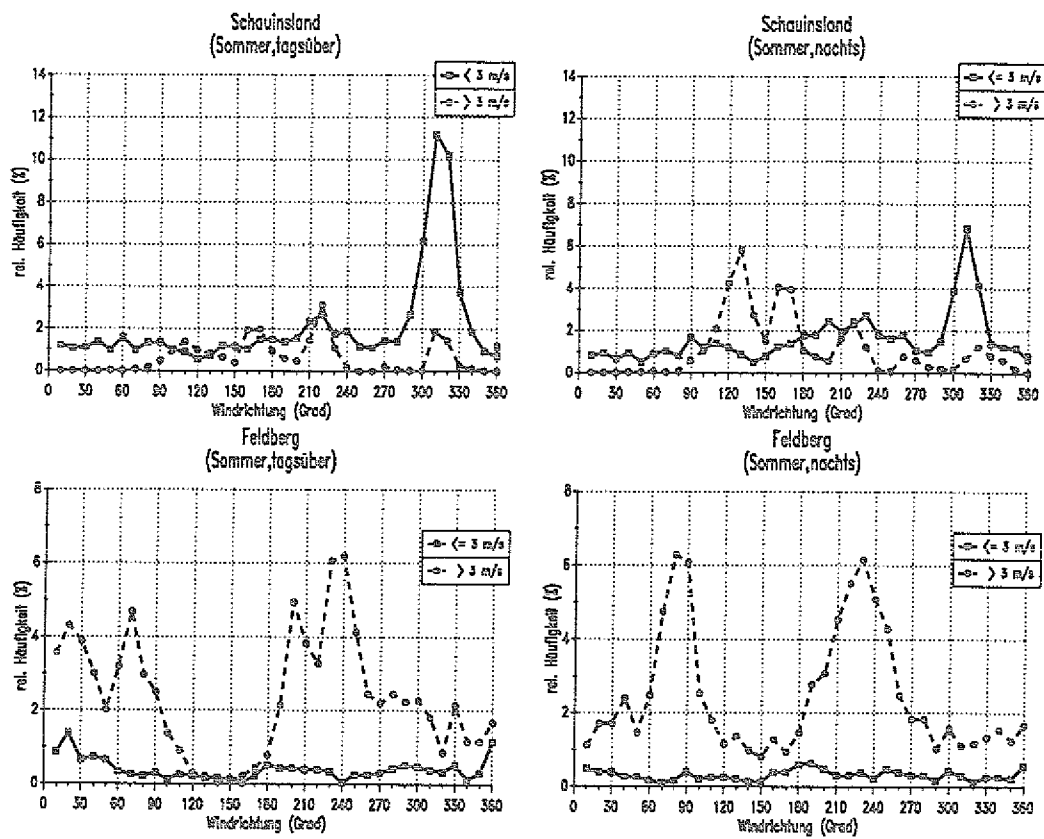


Abb. 20. Windgeschwindigkeitsklassen: Windrichtungsverteilung auf dem Schauinsland und dem Feldberg für verschiedene Windgeschwindigkeiten im Sommer tagsüber und nachts

rend dagegen im Winter (November - Februar) Süd-Südwest bzw. Süd-Südostwinde dominieren. Zudem ist das Südostmaximum im Winter viel deutlicher ausgeprägt als im Sommer. Die Unterschiede zwischen Tag und Nacht sind im Sommer sehr viel stärker ausgeprägt als im Winter. So herrscht im Sommer tagsüber nahezu die Hälfte der Zeit Nordwestwind (40.9 %), während der Wind nachts nahezu gleich häufig aus den Hauptwindrichtungen kommt. Auffällig ist dabei, daß sich im Sommer beim Übergang vom Tag zur Nacht die Häufigkeiten im Nordwestsektor und Ost-Südostsektor am stärksten ändern. So ist die Häufigkeit von Windrichtungen aus dem Sektor 1 nachts mehr als doppelt so groß wie am Tag, während der Wind nachts nur halb so oft aus Sektor 4 kommt wie am Tag.

sector	Sommer/ tags	Sommer/ nachts	Winter/ tags	Winter/ nachts	Ganzes Jahr/tags	Ganzes Jahr/nachts
1	9.2	20.2	9.5	11.7	9.4	15.6
2	10.5	15.8	22.8	20.8	17.2	18.5
3	16.6	17.3	29.3	32.2	23.6	25.4
4	40.9	23.9	21.0	15.4	29.9	19.2

Tab. 4. Windverteilung am Schauinsland: Windrichtungshäufigkeiten in den Hauptwindrichtungen zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten (Sommer : Mai - August, Winter : November - Februar). Meßzeitraum: Januar 1989 - Dezember 1990 (Sektoren: 1: 90-130 Grad, 2: 150-180 Grad, 3: 210-240 Grad, 4: 300-340 Grad)

Im Winter sind die Unterschiede zwischen Tag und Nacht nicht mehr signifikant.

Tag/Nacht-Verteilungen am Schauinsland und auf dem Feldberg

Als Beispiel für einen typischen Tagesgang des Windes auf dem Schauinsland sind in Abb. 22 die Windrichtung und die Windgeschwindigkeit für den Zeitraum vom 8.8.90 bis 10.8.90 im Vergleich mit den Messungen am Feldberg dargestellt.

Mit dem Durchzug eines Hochdruckgebietes von West nach Ost stellte sich am 8.8. und 9.8.1990 in der freien Troposphäre eine nordöstliche Strömung ein. Auf dem Schauinsland wehte der Wind in der Nacht vom 7. zum 8. August aus Richtungen um 110 bzw. 130 Grad. Auf dem Feldberg kam der Wind dagegen aus Richtungen von 70 (7./8.) bzw. 90 Grad (8./9.).

In der Nacht vom 9.8. zum 10.8. drehte der Wind sowohl auf dem Feldberg als auch auf dem Schauinsland auf südliche Richtungen um 180 Grad.

Bei Tagesanbruch drehte der Wind auf dem Schauinsland etwa drei Stunden nach Sonnenaufgang über Ost und Nord auf Nordwest auf Richtungen um 310 Grad. Auf dem Feldberg dagegen kam er tagsüber generell aus Richtungen zwischen 340 und 360 Grad. Der Wind schlief während der Drehung nahezu völlig ein, um dann tagsüber wieder auf Werte zwischen 1 und 2 m/s zuzunehmen.

Daß diese Situation auch am Feldberg typisch für einen gradientschwachen Sommertag ist, zeigt sich in den Häufigkeitsverteilungen (Abb. 23) der Windrichtung für Sommer/Winter bzw. Tag und Nacht.

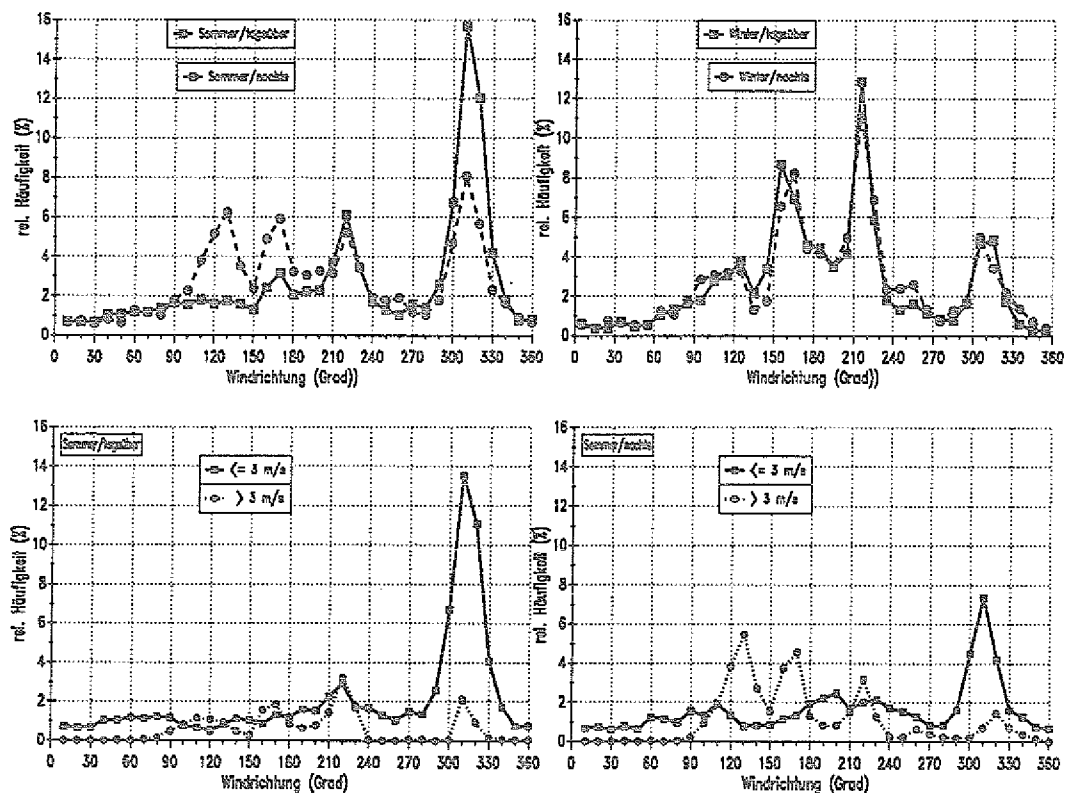


Abb. 21. Sommer/Winter-Windverteilung Schauinsland: Windrichtungsverteilung auf dem Schauinsland für verschiedene Jahres- und Tageszeiten

Während im Winter kaum Unterschiede zwischen Tag und Nacht auftreten, zudem nur zwei Häufigkeitsmaxima im Südwesten und Osten vorhanden sind, ist im Sommer am Tag ein weiteres Maximum bei 20 Grad zu beobachten.

Die Drehung ist darauf zurückzuführen, daß bei gradientschwachen Hochdruckwetterlagen der Wind in der Grenzschicht generell tagsüber eine Linksdrehung gegenüber der Richtung in der Nacht zeigt. Somit liegt auch der Feldberg im Sommer bei gradientschwachen Wetterlagen während einiger Tagesstunden noch innerhalb der Grenzschicht. Die großen Unterschiede in den Richtungen zwischen Feldberg und Schauinsland können nicht allein mit der Höhenabhängigkeit der Windrichtung (Ekman-Spirale) erklärt werden. Da sich nachts beide Stationen außerhalb der Grenzschicht befinden, sollten sie nahezu dieselbe Windrichtung aufweisen. Auf dem

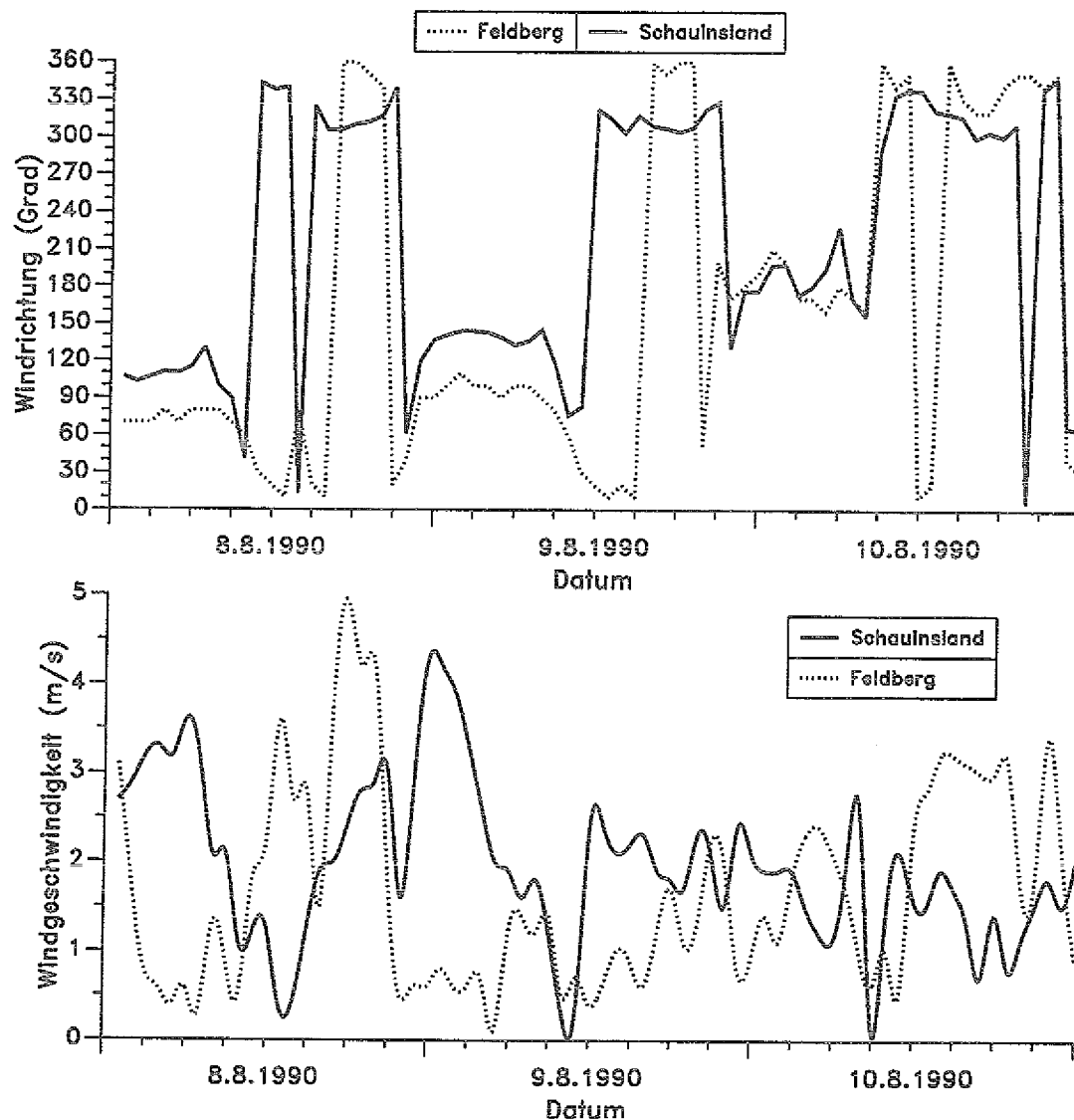


Abb. 22. Tagesgang Windrichtung und -geschwindigkeit: Typischer Tagesgang der Windrichtung auf dem Schauinsland und dem Feldberg während einer gradientschwachen Hochdrucklage

Schauinsland liegt das Maximum in östlicher Richtung jedoch nachts bei 130 Grad gegenüber 90 Grad auf dem Feldberg.

Dieser Unterschied läßt sich nur mit der lokalen Topographie in der direkten Umgebung der Schauinslandstation erklären. Nach Abb. 5 zeigt die Topographie im Bereich der Schauinslandstation eine ausgeprägte Nordwest-Südost-Orientierung. Das im Südosten

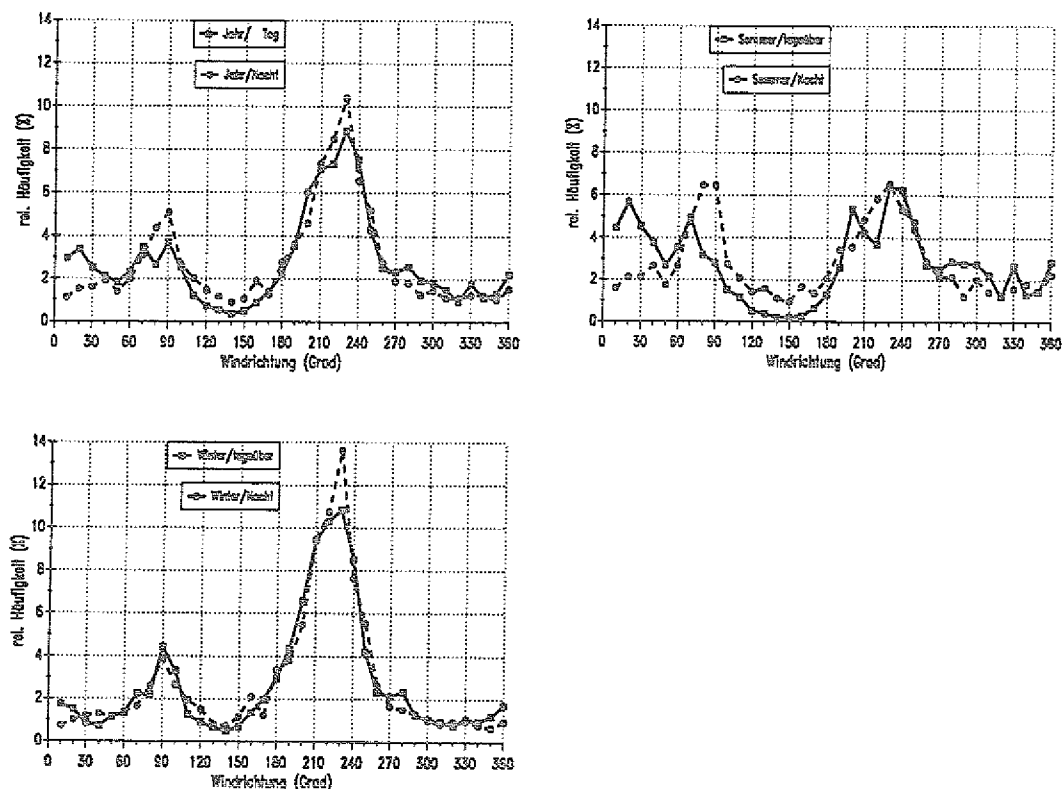


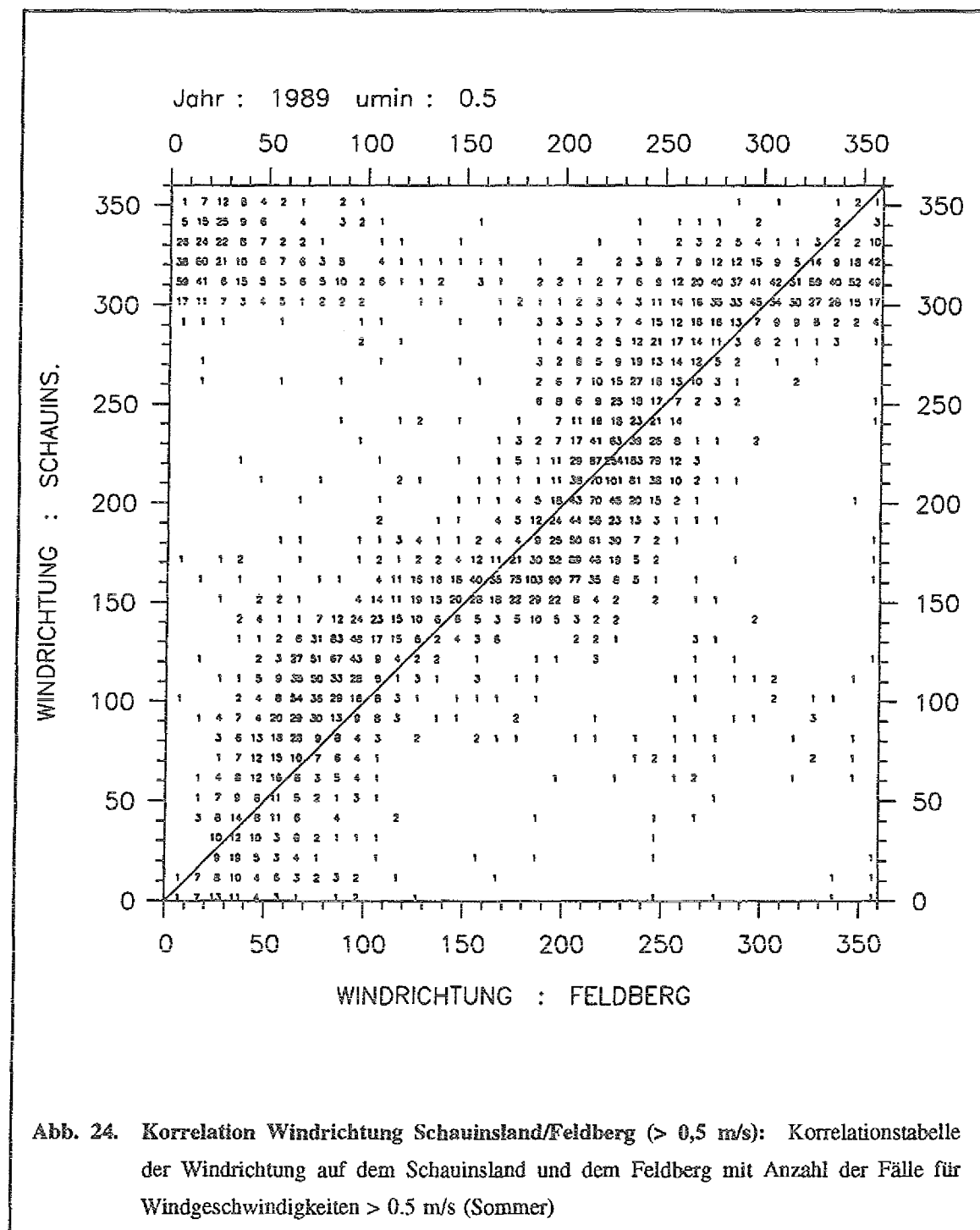
Abb. 23. Sommer/Winter-Windverteilung Feldberg: Windrichtungsverteilung auf dem Feldberg für verschiedene Jahres- und Tageszeiten

gelegene Tal lenkt schwache östliche Winde um und kanalisiert sie mit der Vorzugsrichtung 130 Grad.

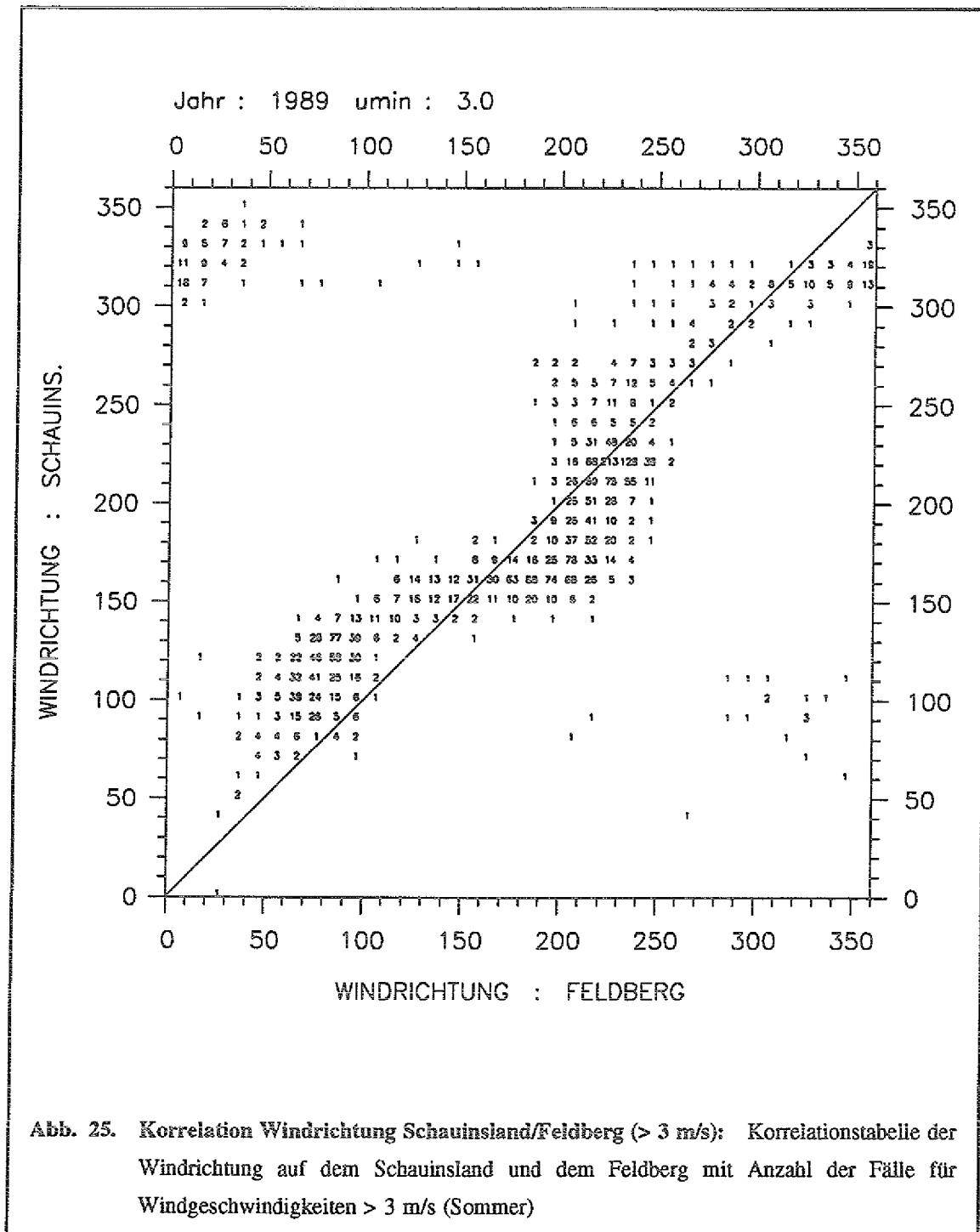
Bei Wind aus Nord-Nordöstlichen Richtungen auf dem Feldberg am Tage behindert zum einen der im Luv der Station liegende Hundskopf die Anströmung aus dieser Richtung, zum anderen bewirkt das im Nordwesten gelegene Große Tal eine zusätzliche Kanalisierung (Abb. 5). Die topographiebedingten Unterschiede lassen sich statistisch noch deutlicher mit Hilfe einer Korrelationstabelle der Windrichtungen am Feldberg und am Schauinsland herausarbeiten (Abb. 24). So treten bei Windrichtungen auf dem Feldberg zwischen 330 Grad und 30 Grad, also zwischen Nordwest und Nordost, auf dem Schauinsland fast ausschließlich Windrichtungen zwischen 300 und 340 Grad auf. Herrscht auf dem Feldberg dagegen Ostwind zwischen 50 und 100 Grad, kommt der

Wind auf dem Schauinsland ganz überwiegend aus Richtungen zwischen 100 und 150 Grad.

Die Unterschiede in der Windverteilung zwischen Schauinsland und Feldberg können nicht alleine auf die (mechanisch bedingten) Kanalisierungseffekte durch die Topographie zurückgeführt werden.



Betrachtet man nur Windgeschwindigkeiten größer als 3 m/s auf dem Schauinsland (Abb. 25), so ist die Zahl der Fälle mit Nordostwind am Feldberg und Nordwestwind am Schauinsland nur noch gering. Auch die Schwankungsbreite wird deutlich geringer.



Daraus läßt sich ableiten, daß die Tag/Nacht-Verteilung des Windes im Sommer wesentlich durch thermische Effekte in Kombination mit der lokalen Topographie erzeugt

wird. Durch die Aufheizung des westlichen Teils des Großen Tals am Morgen entsteht zunächst dort ein ost-westlich gerichteter Hangaufwind, der im Verlaufe des Vormittags durch die Kanalisation im Tal in einen Nordwind umschlägt und am südlichen Ende des Tals unterhalb der Schauinslandmeßstation durch die nordwest-südöstlich verlaufende Kappeler Wand eine Nordwestkomponente erhält.

Transport zwischen Freiburg und dem Schauinsland

Aufgrund der beschriebenen Situation ist bei gradientschwachen Wetterlagen mit starker Einstrahlung im Sommer nahezu immer ein Luftmassentransport von Freiburg zum Schauinsland zu erwarten. Dieser Transport erfolgt zunächst nach Osten in das Zartener Becken hinein und dann nach Süden durch das Große Tal zum Schauinsland.

Die Länge dieser Strecke beträgt etwa 12 km. Legt man für den gesamten Weg eine mittlere Transportgeschwindigkeit von 2 m/s zugrunde, wie sie sich aus der Windgeschwindigkeitsrose in Abb. 19 ergibt, errechnet sich die mittlere Transportdauer zwischen Freiburg und dem Schauinsland zu 1 3/4 Stunden. Da davon auszugehen ist, daß die Windrichtungsänderungen nicht überall in der Umgebung des Schauinsland gleichzeitig erfolgen und damit der Transport sicher nicht auf dem direkten Weg erfolgt, ist dieser Wert als untere Grenze anzusehen. Inwieweit turbulenter Vertikaltransport die Transportdauern beeinflusst, kann zur Zeit noch nicht abgeschätzt werden. Entsprechende Untersuchungen unter Einbeziehung von Tracerexperimenten sind für die zweite Phase des Vorhabens geplant.

4.2 Chemische Messungen

Ozon und Stickoxide

Aus den von Anfang 1989 bis Mitte 1991 kontinuierlich aufgezeichneten Minutenmittelwerten von O_3 , NO_x und NO_y wurden zunächst Mittelwerte über eine Stunde gebildet. Diese Datensätze wurden dann nach statistischen Gesichtspunkten analysiert. Zusätzlich wurden aus den Meßdaten die Größen $O_x \equiv O_3 + NO_2$ und $NO_z \equiv NO_y - NO_x$ berechnet. NO_z ist ein direktes Maß (wenn in erster Näherung Verluste durch Transport und Deposition vernachlässigt werden) für das ursprünglich emittierte aber bereits umgewandelte NO_x . Für eine chemische Bilanzierung erweist sich auch die Größe $O_x \equiv O_3 + NO_2$ als zweckmäßig, da aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen O_3 , NO_2 und NO ein von der jeweiligen NO -Konzentration abhängiger Anteil des O_3 als NO_2 vorliegt (siehe „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“).

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Messungen zwischen Januar 1989 und Dezember 1990 dargestellt. Neben den Mittelwerten und Medianen sind die zugehörigen zentralen 67- und 95-Perzentile aufgelistet.

Substanz	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	Schwankungsbereich 67% (ppb)	Schwankungsbereich 90% (ppb)
O_3	46.0	42.4	32.2 - 61.7	25 - 77.8
O_x	47.5	43.5	33.9 - 62.5	28.4 - 78.9
NO_x	2.2	1.2	0.5 - 3.2	0.3 - 7.4
NO_y	5.3	4.2	2.0 - 8.3	1.3 - 13.1
NO_z	3.3	2.5	1.1 - 5.5	0.7 - 8.7

Tab. 5. Statistik von Ozon und Stickoxiden (1989 - 1990): Ergebnisse der statistischen Auswertung von Ozon und Stickoxiden für den Zeitraum Januar 1989 - Dezember 1990. Die Ozonwerte vom 1.1.1989 bis 7.3.1989 wurden vom Umweltbundesamt übernommen.

Es ist zu erkennen, daß die Konzentrationen um mehr als eine Größenordnung variieren. Das Ausmaß der beobachteten Variationen wird zum einen durch jahreszeitliche zum anderen große tageszeitabhängige Schwankungen der auftretenden Konzentrationen verursacht. O_3 besitzt einen Mittelwert von 46 ppb, wobei 90 % der Messungen im

Bereich von 25 bis 78 ppb liegen. Die maximalen O_3 -Konzentrationen erreichten im Sommer Werte von bis zu 120 ppb, also dem Dreifachen des Mittelwertes.

Während Ozon Unterschiede von nur etwa 10 % zwischen Mittelwert und dem Median aufweist, liegt der Median für NO_x erheblich niedriger als der zugehörige Mittelwert (Mittelwert/Median = 1.83). Dies ist darauf zurückzuführen, daß NO_x die typische unsymmetrische Häufigkeitsverteilung kurzlebiger Spurengase besitzt (vergl. auch die Ergebnisse der statistischen Analysen für die kurzlebigen Kohlenwasserstoffe in Tab. 7 bis Tab. 10).

Die Konzentrationen kurzlebiger Substanzen werden durch Emissionen nahegelegener Quellen besonders stark beeinflusst. Infolge der rasch ablaufenden Abbauprozesse bilden sich für diese Substanzen nach kurzer Zeit recht niedrige "Hintergrundwerte" heraus, sofern Einträge naheliegender Quellen unterbleiben.

Substanz	Windsektor	1989	1990	Sommer 89	Sommer 90	Winter 89/90
O_3	Alle	51.6	41.4	63.7	54.0	37.2
	NW	54.6	44.6	65.0	58.9	36.5
	SW	44.7	36.6	51.9	41.7	35.6
	SO	52.4	41.8	68.0	56.4	37.7
O_x	Alle	53.3	43.4	66.6	55.2	38.5
	NW	57.3	48.1	69.2	60.9	39.1
	SW	46.4	37.8	52.3	42.6	36.5
	SO	54.1	43.4	69.6	57.3	39.3
NO_x	Alle	2.1	2.2	1.9	1.5	1.5
	NW	3.6	4.1	3.1	2.9	2.5
	SW	1.3	1.3	1.2	1.0	1.1
	SO	1.8	1.8	1.3	1.0	1.8
NO_y	Alle	5.1	5.5	5.8	6.4	2.8
	NW	7.4	8.8	7.9	9.7	3.9
	SW	3.6	3.2	3.3	3.4	2.3
	SO	4.7	4.8	5.2	5.5	3.0
NO_z	Alle	3.2	3.3	4.1	4.8	1.3
	NW	4.3	5.0	5.1	6.8	1.2
	SW	2.4	2.0	1.8	2.5	1.2
	SO	3.0	3.0	4.0	4.4	1.3

Tab. 6. Statistik von Ozon und Stickoxiden (1989, 1990, Sommer u. Winter): Mittelwert (ppb) von O_3 , O_x , NO_x , NO_y und NO_z für das gesamte Jahr 1989 und 1990, den Sommer 89, den Sommer 90 und den Winter 89/90, aufgegliedert nach drei Windsektoren Nordwest (NW, 300-320 Grad), Südwest (SW, 210-230 Grad), und Südost (SO, 90-180 Grad), jeweils für Windgeschwindigkeiten > 0.5 m/s. Die Ozonwerte vom 1.1.1989 bis 7.3.1989 wurden vom Umweltbundesamt übernommen.

Kommt es dagegen zu Einträgen lokaler Quellen, können die auftretenden Konzentrationsspitzen um bis zu eine Größenordnung über den häufigsten Werten liegen, so daß die von den Spitzenwerten dominierten Mittelwerte um bis zu einem Faktor zwei von den Medianen abweichen. Im Falle von Ozon hingegen ist eine in guter Näherung symmetrische Häufigkeitsverteilung zu beobachten, die sich auch in einer wesentlich kleineren Variationsbreite der auftretenden Konzentrationen widerspiegelt.

Die Windrichtungsverteilung des Schauinsland ist gekennzeichnet durch ausgeprägte Maxima im Südwesten, Nordwesten und im Südosten. Im Sommer dominieren Nordwestwinde, während im Winter der Wind häufiger aus dem Südwestsektor kommt (vergl. auch „Meteorologische Daten“). In Tab. 6 sind die Mittelwerte für NO_x , NO_y und O_3 für das ganze Jahr 1989 und 1990, den Sommer 1989, den Sommer 1990 und den Winter 1989/90, aufgegliedert nach den drei wichtigsten Windrichtungen Südwest, Nordwest und Südost aufgeführt. Für alle betrachteten Substanzen werden im Südwestsektor deutlich niedrigere Konzentrationsmittelwerte als im Mittel über die gesamte Windrose gefunden. Im Nordwestsektor hingegen liegen die Mittelwerte des Ozons und der Stickoxide erheblich darüber. Die im Südwestsektor beobachteten niedrigeren Konzentrationen werden in Luftmassen gemessen, die in der Regel aus dem Mittelatlantischen Raum stammen. Das südwestliche Frankreich ist gering industrialisiert und es herrscht landwirtschaftliche Nutzung vor. Dementsprechend niedrig sind die anthropogenen Emissionen. Die durch die Burgundische Pforte herantransportierten Luftmassen können damit als Hintergrundwerte für Zentraleuropa angesehen werden. Emissionen aus dem Großraum Basel werden bei Südwestwind durch das Hochrheintal nach Osten geführt und erreichen den Schauinsland nicht.

Im Nordwestsektor werden dagegen relativ stark verschmutzte Luftmassen von Freiburg und dem benachbarten Rheintal zum Meßort transportiert. Der hohe Anteil lokaler Quellen spiegelt sich wider in den hohen NO_x -Werten, die in diesem Windsektor beobachtet werden als auch in den hohen NO_x/NO_y -Verhältnissen, die auf das geringe "Alter" dieser Luftmassen hindeuten. Die Jahresmittelwerte von O_3 im Nordwestsektor sind um ca. 8 ppb höher als die im Südwestsektor gefundenen Werte. Die jährlichen Mittelwerte von NO_x und NO_y im Nordwestsektor sind durchschnittlich jeweils um einen Faktor 3.0 (NO_x) und 2.4 (NO_y) höher als die im Südwestsektor beobachteten Konzentrationen. Die Auswertungen zeigen ferner, daß sowohl im Nordwestsektor als auch im Südwestsektor die Konzentrationen von Ozon und Stickoxiden im Sommer höher als im Winter sind. Die mittlere Ozonkonzentration in Jahr 1990 zeigt gegenüber der des Jahres 1989 eine Abnahme von 10 ppb. Die mittlere NO_x -Konzentration nimmt dagegen leicht zu.

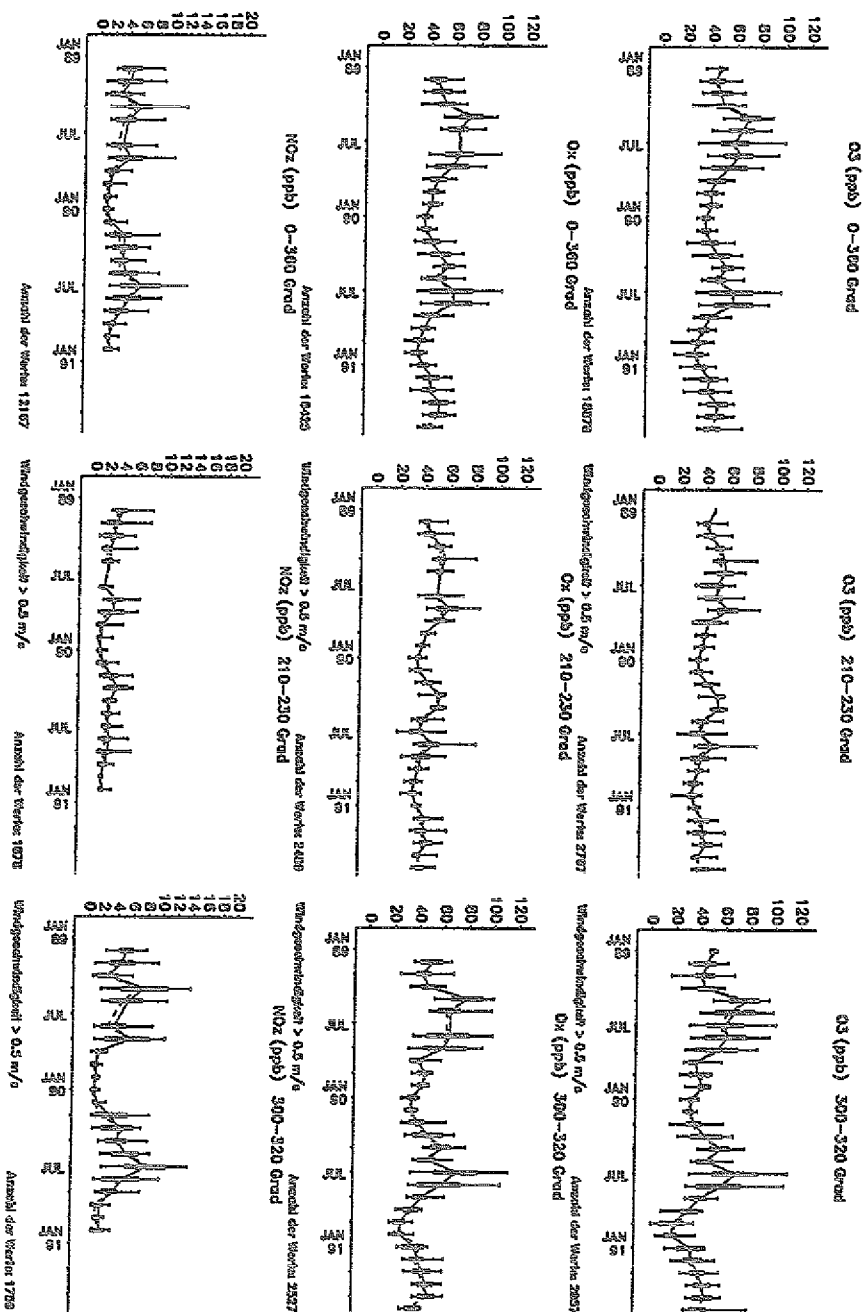


Abb. 26. Jahresgang von O_2 , O_3 , NO_2 : Jahresgang der O_3 -, O_2 - und NO_2 -Konzentration für die gesamte Windrose und für die Hauptwindrichtungen auf dem Schauinsland

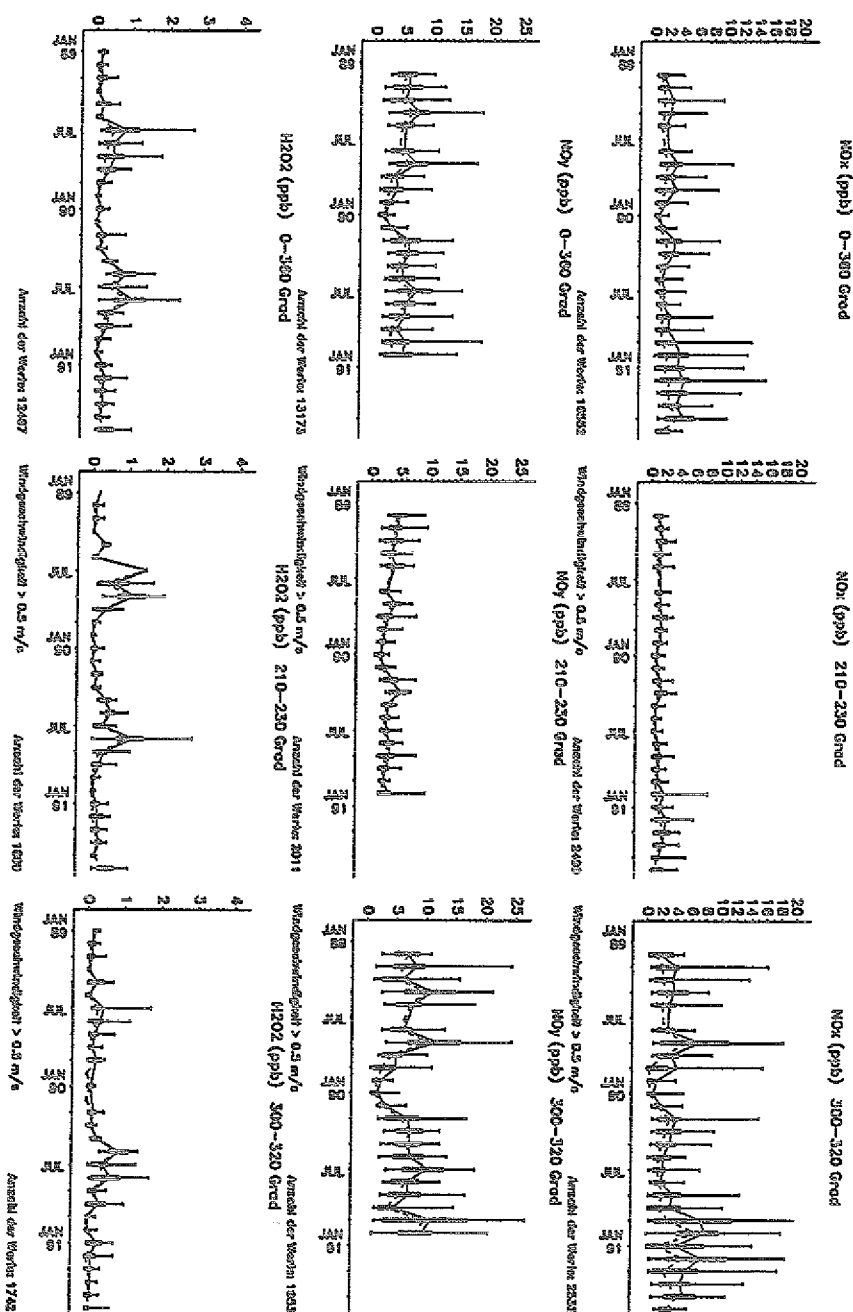


Abb. 27. Jahresgang von NO_x , NO_y , H_2O_2 : Jahresgang der NO_x , NO_y - und H_2O_2 -Konzentration für die gesamte Windrose und für die Hauptwindrichtungen auf dem Schauinsland

In Abb. 26 bis Abb. 27 sind die Monatsmittel von O_3 , O_x , NO_x , NO_y und NO_z aufgeschlüsselt nach den zwei Hauptwindrichtungen dargestellt. Neben dem Mittelwert (durchgezogene Linien) und dem Median sind die 25/75- und 5/95-Perzentile markiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl beim O_3 als auch bei den Stickoxiden die jahreszeitlichen Variationen und die Streuungen der Messungen innerhalb der Monatsintervalle hauptsächlich durch die erhöhte Variabilität der Konzentrationen im Nordwestsektor dominiert werden. Während die Konzentrationen im Nordwestsektor besonders stark streuen, werden bei Südwestwind nur verhältnismäßig geringe Variationen beobachtet.

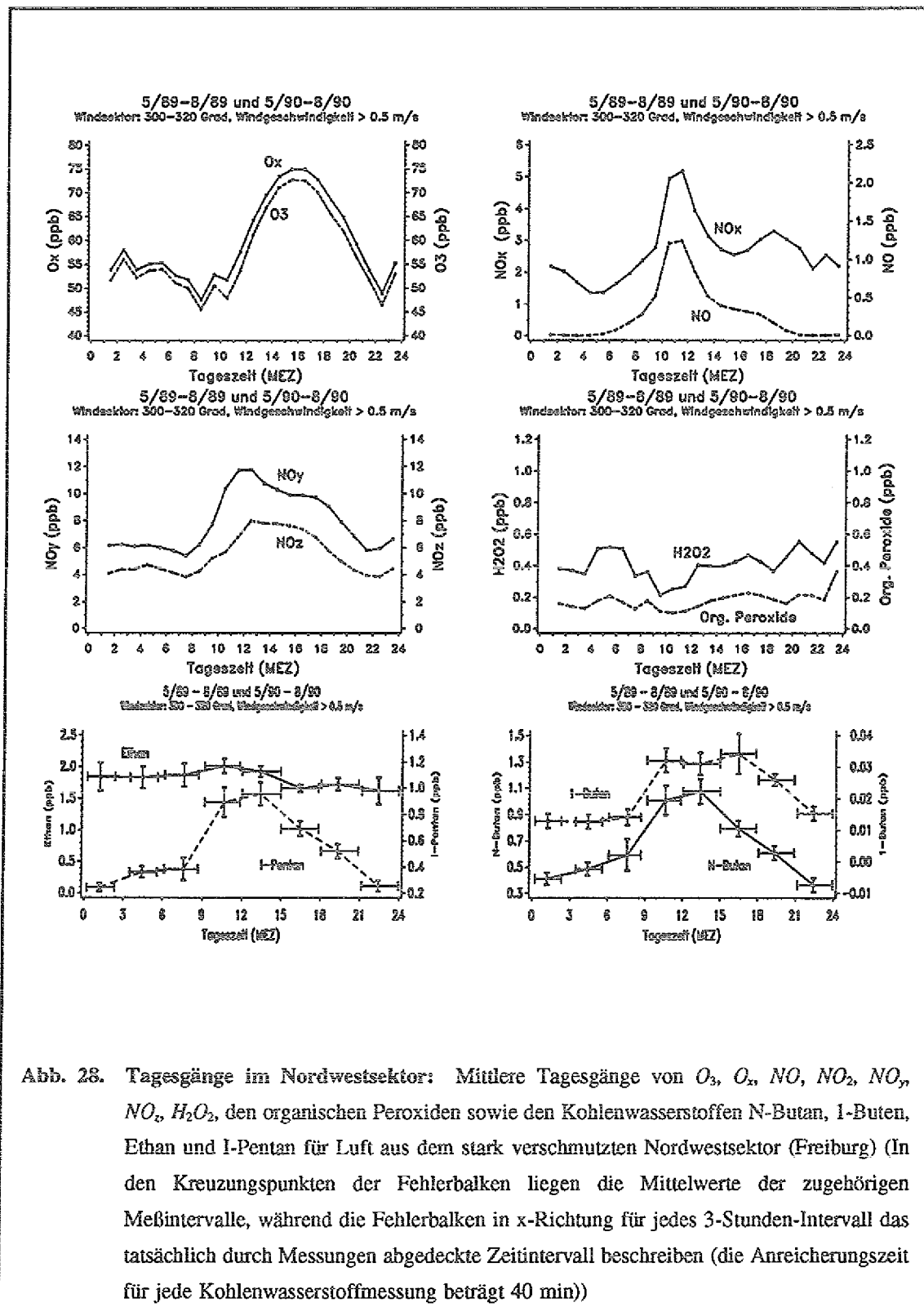
Die Monatsmittel des Ozons erreichen jeweils im Sommer maximale Werte. Der Zusammenhang zwischen Ozon und Strahlung ist besonders klar erkennbar im Mai 1989 : Dieser Monat war der sonnenreichste des Jahres, wobei die Anzahl der Stunden mit Sonne am Feldberg den langjährigen Mittelwert um mehr als 60 % übertraf (siehe Abb. 17 in „Meteorologische Daten“). Das zugehörige Monatsmittel des Ozons weist in diesem Monat den höchsten Wert innerhalb dieses Jahres auf. Zusätzlich variiert die Ozonkonzentration während der Sommermonate besonders stark: Die Grenzen des Variationsbereichs der 5- bzw. 95-Perzentile liegen bei 30 und 100 ppb.

Im Winter ist die mittlere Ozonkonzentration deutlich niedriger und es sind geringere Schwankungen zu beobachten. Die gemittelten Ozonkonzentrationen für den Sommer sind um ca. 25 ppb höher als für die Winterperioden. Im Falle des Nordwestsektors sind die Unterschiede in den mittleren Ozonkonzentrationen zwischen Sommer und Winter mit 40 ppb noch erheblich höher. Für den Südwestsektor sind die saisonalen Schwankungen deutlich schwächer ausgeprägt. Ein schwaches Winterminimum in der mittleren Ozonkonzentration ist allerdings auch im Südwestsektor beobachtbar.

Im Falle von NO_z zeigt sich ein ähnlicher jahreszeitlicher Verlauf wie beim Ozon. Während für NO_y keine eindeutige Jahreszeitabhängigkeit zu erkennen ist, wird beim NO_x sowohl in dem über alle Windrichtungen gemittelten Jahresgang als auch in den nach ausgewählten Windsektoren getrennten Darstellungen ein Maximum im Frühling beobachtet.

Abb. 28 und Abb. 29 zeigen die mittleren Tagesgänge von O_3 , O_x , NO_x , NO_y und NO_z für die Sommermonate Mai, Juni, Juli und August.

Die im Nordwestsektor beobachtbare starke Tageszeitabhängigkeit der Konzentrationsmittelwerte von Ozon und Stickoxiden mit steilen Anstiegen im Verlauf des späten Vormittags und niedrigen Werten während der Nachtstunden wird durch das Zusammenspiel von zeitlich veränderlichen Quellstärken und meteorologischen Phänomenen



verursacht. Während der Nachtstunden baut sich unterhalb des Schauinslands eine stabile Bodeninversion auf. Daher ist der Meßort während der Nachtstunden von den nahen Emissionsquellen im Rheintal abgeschildert. Nach Auflösung der Bodeninversion am

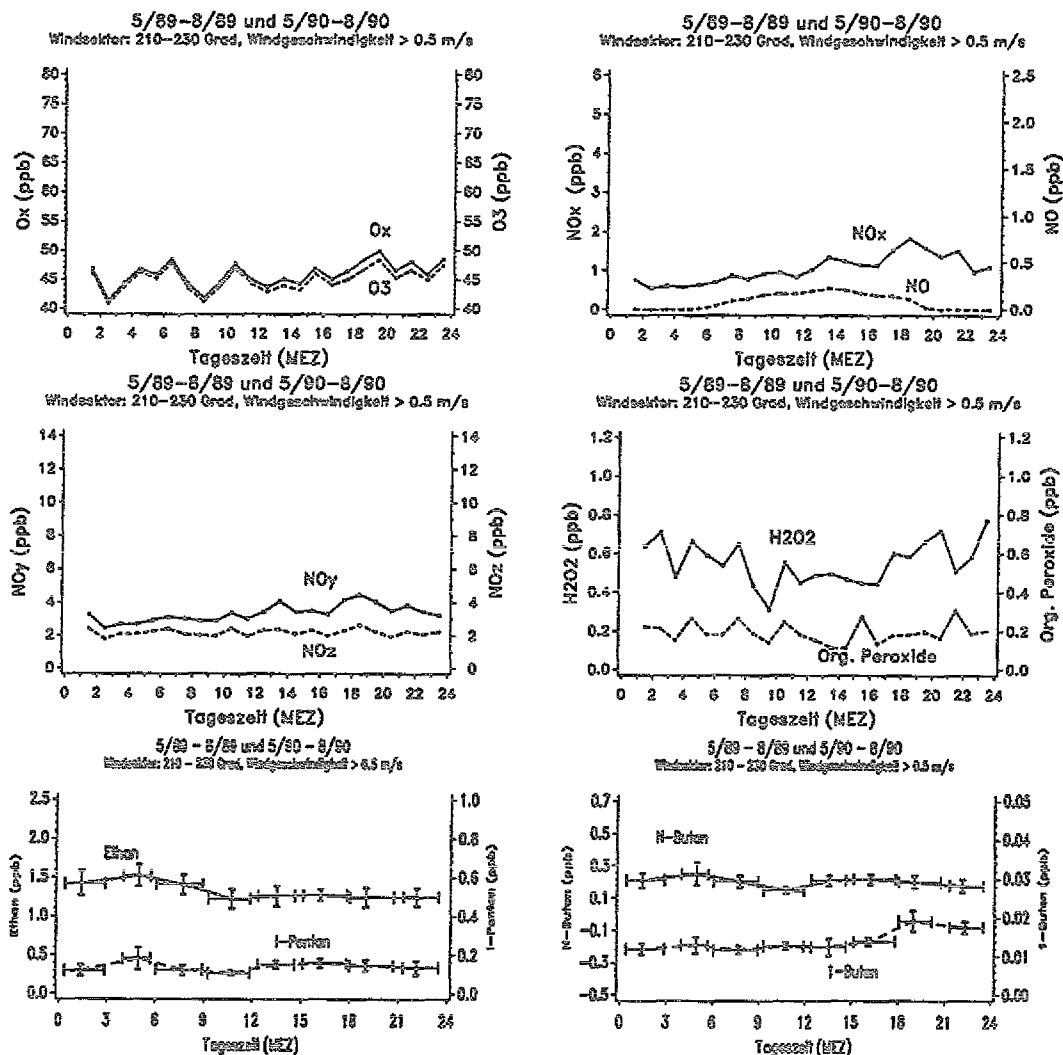


Abb. 29. Tagesgänge im Südwestsektor: Mittlere Tagesgänge von O_3 , O_x , NO , NO_2 , NO_y , NO_z , H_2O_2 , den organischen Peroxiden sowie den Kohlenwasserstoffen N-Butan, 1-Buten, Ethan und I-Pentan für Luft aus dem sauberen Südwestsektor (Burgundische Pforte) (In den Kreuzungspunkten der Fehlerbalken liegen die Mittelwerte der zugehörigen Meßintervalle, während die Fehlerbalken in x-Richtung für jedes 3-Stunden-Intervall das tatsächlich durch Messungen abgedeckte Zeitintervall beschreiben (die Anreicherungszeit für jede Kohlenwasserstoffmessung beträgt 40 min))

Vormittag werden, wie in „Meteorologische Daten“ beschrieben, durch die sich dann einstellende nordwestliche Strömung frische Emissionen aus Freiburg und dem benachbarten Rheintal zum Meßort transportiert. Dies läßt sich am mittleren Tagesgangs von

NO_x erkennen: Die morgendlichen Verkehrsspitzen spiegeln sich in entsprechenden Spitzenwerten des NO_x am späten Vormittag zwischen 10 und 12 Uhr wider. Der steile Anstieg des Vormittagsmaximums hat meteorologische Ursachen. Erst am späten Vormittag steigt die Obergrenze der planetaren Grenzschicht (PBL) über den Schauinslandgipfel, so daß die durch den morgendlichen Verkehr verursachten NO_x -Emissionen zunächst unterhalb der Station gehalten und teilweise aufkonzentriert werden.

Der Rückgang im O_3 , NO_y und NO_z zwischen 6 und 8 Uhr dürfte auf die Advektion von Luft aus dem nordwestlich gelegenen Großen Tal zurückzuführen sein, in dem während der Nacht innerhalb der dünnen bodennahen Inversionsschicht ein erheblicher Abbau von O_3 und NO_z durch trockene Deposition auftritt. Nach Sonnenaufgang löst sich die Bodeninversion auf und die abgereicherte Luft wird durch den Hangaufwind an die Meßstation herantransportiert.

Im Gegensatz dazu ist beim NO_x bereits ab 5 Uhr ein schwacher Anstieg zu beobachten. Modellrechnungen von *Logan et al. (1981)* zufolge läßt sich diese Zunahme auf die Photolyse der nächtlichen Reservoirsubstanzen NO_3 und N_2O_5 hin zum NO_x zurückführen. *Parrish et al. (1990)* berichten von einem ähnlichen NO_x -Anstieg in den frühen Morgenstunden für Niwot Ridge in Colorado.

Die Ozonkonzentration erreicht maximale Werte am Nachmittag. Im Mittel ergibt sich ein Anstieg der Ozonkonzentration von 55 ppb am Morgen auf 75 ppb am Nachmittag. Im mittleren Tagesgang zeigen NO_x und Ozon ein nahezu inverses Verhalten: Das Nachmittagsmaximum des Ozons fällt mit minimalen Werten des NO_x zusammen. Dies liegt daran, daß in einer Luftmasse, in der Ozon produziert wird, die Vorläufer gleichzeitig abgebaut werden. Vergleicht man dagegen den Tagesgang von Ozon mit dem von NO_z , so ergibt sich für diese beiden mittleren Tagesverläufe eine positive Korrelation, da es sich bei beiden Größen um sekundär gebildete Spezies handelt.

Im Südwestsektor sind die Konzentrationen von Ozon und Stickoxiden erheblich niedriger als im Nordwesten. Für keine der dargestellten Substanzen ist ein ausgeprägter Tagesgang zu beobachten, nur im Falle des kurzlebigen NO_x zeigt sich eine leichte Zunahme im Verlauf der Nachmittagstunden. Dies dürfte durch vertikale Mischung aus dem vorgelagerten Rheintal verursacht werden, wenn die PBL während der Nachmittagsstunden auf eine Höhe von mehr als 2 km ansteigt. Die Ozonkonzentrationen liegen im Sommer zwischen 40 und 50 ppb und sind somit vergleichbar mit jenen, die von uns über dem Atlantik gefundenen wurden (*Smit et al., 1990*). Dies macht deutlich, daß in diesem Windsektor zuvor verhältnismäßig geringe Einträge anthropogener Quellen

stattgefunden haben, so daß die in diesem Sektor gemessenen Konzentrationen als typisch für zentraleuropäische Hintergrundwerte betrachtet werden können. Dies bestätigt sich auch anhand der im Südwestsektor gemessenen NO_x -Konzentrationen. Die mittleren Werte über den gesamten Tag liegen bei ca. 2 ppb. Dies ist etwa einen Faktor 2 niedriger als die Werte bei Nacht im NW-Sektor, wenn die Station außerhalb der PBL in der freien Troposphäre liegt.

Wasserstoffperoxid

Atmosphärisches Wasserstoffperoxid ist in den letzten Jahren in zunehmenden Maße in das Interessenfeld der atmosphärischen Chemiker gerückt.

Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide werden in photochemischen Prozessen durch die Kombination zweier Hydroperoxi- bzw. Alkylperoxiradikale gebildet. Somit sind sie ein wichtiger Indikator für die HO_x -Chemie in der Atmosphäre. Durch Messung der Konzentrationen von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden sind unter geeigneten Bedingungen Rückschlüsse auf die HO_2 -Konzentration und auf das Verhältnis von HO_2 zu RO_2 an der Ozonproduktion möglich.

Wie bereits in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ erwähnt, stehen die Reaktionen R2.3 und R2.9 in direkter Konkurrenz, so daß in Abhängigkeit von der NO_x -Konzentration (und weiterer Parameter) entweder Ozon oder H_2O_2 produziert wird. Aufgrund seiner großen Wasserlöslichkeit ist es die Hauptkomponente, die in Wolkentropfen/Aerosolen das Schwefeldioxid zur Schwefelsäure oxidiert und damit zur Acidifizierung des Niederschlags beiträgt (Mohnen und Kadlecek, 1989)

Auf der Meßstation Schauinsland werden seit Januar 1989 kontinuierlich die Mischungsverhältnisse von H_2O_2 und den org. Peroxiden mit dem oben beschriebenen enzymatischen Verfahren bestimmt. Es zeigt sich eine große Variabilität in den Konzentrationen von der Nachweisgrenze (20 ppt) bis zu 4,0 ppb (für H_2O_2). Abb. 27 zeigt die Monatsmittel von H_2O_2 im Meßzeitraum. Die H_2O_2 -Konzentration hat ein Maximum im Sommer aufgrund erhöhter photochemischer Produktion, wie es auch an anderen TOR-Stationen in Europa (Lindskog, 1990, Penkett et al, 1990, Junkermann, 1990) sowie in den USA (White Face Mountain, (Mohnen und Kadlecek, 1989) White Top Mountain, (Olszyna et al., 1988), Mt. Mitchell, (Claiborn und Aneja, 1991)) beobachtet wird. Während die H_2O_2 -Konzentrationen an den höhergelegenen Bergstationen (alle ca. 1600-1700 m) im Mittel doppelt so hoch sind, liegen sie an den tiefergelegenen Stationen (Great Dun Fell, U.K.; Rörvik, Schweden) um einen Faktor 3 niedriger als am

Schauinsland. Eine positive Korrelation der H_2O_2 -Konzentration mit der Höhe wird auch von Modellrechnungen vorhergesagt und durch Flugzeugmessungen bestätigt (Heikes *et al.*, 1987).

Die höheren H_2O_2 -Konzentrationen in der freien Troposphäre prägen auch den am Schauinsland und anderen Bergstationen beobachteten Tagesgang mit höheren Konzentrationen in der Nacht, der durch Luft aus der freien Troposphäre verursacht wird. (Abb. 28 und Abb. 29).

Die an einer Stelle gemessenen Konzentrationen photochemisch aktiver Spurenstoffe hängen natürlich vom Eintrag der Vorläufer in die Luftmasse sowie von einer Reihe von meteorologischen und chemischen Parametern ab. Da es sich beim H_2O_2 wie beim Ozon um einen sekundären Spurenstoff handelt, ist eine Interpretation der Meßdaten nur sinnvoll, wenn die Meßwerte nach gut charakterisierten Luftmassen klassifiziert werden. In Abb. 28 und Abb. 29 sind die mittleren Tagesgänge von H_2O_2 aus den Hauptwindrichtungen (210-230 Grad und 300-320 Grad) für den Sommer 1990 aufgetragen. Deutlich zu sehen sind die höheren Konzentrationen für Luftmassen aus der Hintergrundwindrichtung, da bei "verschmutzten" Luftmassen infolge relativ hoher NO -Konzentrationen die H_2O_2 -Produktion signifikant unterdrückt wird (nach R2.3). Eine detaillierte Interpretation der Messungen wird in der zweiten Phase des Projektes durchgeführt.

Kontinuierliche Messungen leichter Kohlenwasserstoffe (C_2 - C_5)

Zwischen Januar 1989 und Juni 1991 wurden an der TOR-Station Schauinsland mehr als 4000 Luftproben gaschromatographisch analysiert. In Tab. 7 auf Seite 77 sind die Mittelwerte, Standardabweichungen und die aufgetretenen Variationsbereiche der 10 bisher ausgewerteten Kohlenwasserstoffe für den Meßzeitraum von Januar 1989 bis Juni 1991 aufgeführt. Zusätzlich sind die jeweiligen Nachweisgrenzen (bei automatischer Auswertung einer Luftprobe von 2 l) und der relative Anteil der Messungen, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, angegeben.

In Tab. 9 sind die Mittelwerte, Standardabweichungen und 50 %-Mediane für die 10 gemessenen Kohlenwasserstoffe, getrennt in Sommerwerte (Mai - August) und Winterwerte (November - Februar), aufgelistet. Aus dem Südwestsektor (210 - 230 Grad) werden über das ganze Jahr verhältnismäßig gering belastete Luftmassen durch die Burgundische Pforte aus vorwiegend landwirtschaftlich genutzten Gebieten Frankreichs an den Meßort herantransportiert. Die Kohlenwasserstoffkonzentrationen aus dem Süd-

westsektor geben daher Aufschluß über die Hintergrundwerte und ihre saisonale Schwankung. Der Nordwestsektor (300 - 320 Grad) ist dagegen charakterisiert durch anthropogene Einträge aus benachbarten Quellen (Freiburg und das anschließende nördliche Oberrheintal), die im Zusammenspiel mit den tageszeitlich variierenden meteorologischen Bedingungen (vergl. „Meteorologische Daten“) besonders während der Sommermonate zu starken Tagesvariationen der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in den aus diesem Sektor advehierten Luftmassen führt.

Diese Charakterisierungen werden sowohl durch die Stickoxidsmessungen als auch durch die der organischen Nitrats bestätigt. Die beiden Extremsituationen, kontinentale Hintergrundbedingungen und frische Einträge nahe gelegener anthropogener Quellen, sind daher aufgrund der am Schauinsland herrschenden orographischen Bedingungen (vergl. „Windverhältnisse am Schauinsland und in der Umgebung“) aus dem Gesamtdatensatz klar separierbar.

Substanz	Mittelwert ppb	Standardabw. ppb	5% - 95% ppb	NWG* ppb	rel. Anteil(%) unterhalb der NWG
Ethan	2.31	0.96	1.08 - 3.85	0.040	0.0
Propan	0.92	0.55	0.24 - 1.90	0.040	0.0
Acetylen	0.59	0.48	0.11 - 1.53	0.040	0.0
I-Butan	0.19	0.15	0.04 - 0.45	0.020	1.4
N-Butan	0.56	0.43	0.13 - 1.35	0.020	0.0
I-Pentan	0.34	0.32	0.05 - 0.97	0.020	1.7
N-Pentan	0.11	0.66	0.01 - 0.34	0.020	7.2
Ethen	0.48	0.60	0.015 - 1.62	0.030	6.8
Propen	0.1	0.11	0.01 - 0.27	0.020	8.0
1-Buten**	0.016	0.019	0.001 - 0.041	0.002	8.1
Anmerkung:					
* Kryogene Anreicherung von 2 l Luft und Unterdrückung des Rauschanteils in den Chromatogrammen mittels Fourierrglättung.					
** Zusätzliche Nachauswertung durch Anpassung einer geeigneten Zielfunktion (Gausskurve mit parabolischem Untergrund).					

Tab. 7. Statistik Kohlenwasserstoffe (1989 - 1991): Mittelwert, Standardabweichung, Variationsbereich, Nachweisgrenze (NWG) und relativer Anteil der Messungen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze für 10 Kohlenwasserstoffe (C₂-C₅). In diesen Fällen wurde ein statistischer Mittelwert angenommen, der der halben Nachweisgrenze entspricht (Meßzeitraum: Januar 1989 - Juni 1991)

Substanz	Tag ppb	(300-320°) Nacht ppb	Alle ppb	Tag ppb	(210-230°) Nacht ppb	Alle ppb
Ethan	1.83	1.77	1.82	1.31	1.39	1.33
Propan	0.76	0.55	0.72	0.27	0.30	0.28
Acetylen	0.64	0.35	0.59	0.20	0.21	0.20
I-Butan	0.27	0.15	0.25	0.067	0.064	0.066
N-Butan	0.89	0.42	0.79	0.21	0.20	0.21
I-Pentan	0.74	0.29	0.67	0.15	0.13	0.14
N-Pentan	0.22	0.09	0.19	0.033	0.032	0.033
Ethen	0.52	0.32	0.48	0.20	0.22	0.21
Propen	0.13	0.09	0.12	0.068	0.064	0.067
1-Buten	0.03	0.016	0.027	0.013	0.011	0.012

Tab. 8. Statistische Kenngrößen für VOC im Sommer: Sommerliche Mittelwerte von Kohlenwasserstoffen für die beiden Windsektoren Nordwest (300-320 Grad) und Südwest (210-230 Grad), aufgliedert nach Tag und Nacht

Substanz	Mittelwert ppb	Sommer Standard- ab. ppb	Median ppb	Mittelwert ppb	Winter Standard- ab. ppb	Median ppb
Ethan	1.58	0.51	1.53	2.57	0.94	2.44
Propan	0.49	0.31	0.41	1.46	0.54	1.05
Acetylen	0.40	0.26	0.33	0.66	0.55	0.48
I-Butan	0.15	0.14	0.12	0.20	0.13	0.17
N-Butan	0.48	0.39	0.38	0.59	0.39	0.49
I-Pentan	0.38	0.36	0.27	0.29	0.26	0.21
N-Pentan	0.11	0.12	0.07	0.10	0.12	0.06
Ethen	0.31	0.26	0.24	0.58	0.78	0.31
Propen	0.083	0.092	0.071	0.100	0.127	0.063
1-Buten	0.017	0.016	0.015	0.015	0.022	0.009

Tab. 9. Statistische Kenngrößen VOC Sommer/Winter: Mittelwerte, Standardabweichungen und Mediane von Kohlenwasserstoffen, getrennt nach Sommerwerten (Mai-August) und Winterwerten (November-Februar), Meßzeitraum: Januar 1989 - Juni 1991.

Substanz	Tag ppb	(300-320°) Nacht ppb	Alle ppb	Tag ppb	(210-230°) Nacht ppb	Alle ppb
Ethan	2.77	2.81	2.80	2.51	2.48	2.49
Propan	1.38	1.35	1.35	1.08	1.10	1.09
Acetylen	0.86	0.92	0.89	0.58	0.54	0.55
I-Butan	0.27	0.27	0.27	0.19	0.18	0.18
N-Butan	0.80	0.77	0.78	0.54	0.52	0.53
I-Pentan	0.43	0.43	0.43	0.24	0.22	0.23
N-Pentan	0.15	0.16	0.15	0.076	0.067	0.070
Ethen	0.92	1.06	1.00	0.49	0.40	0.44
Propen	0.17	0.17	0.17	0.085	0.070	0.076
1-Buten	0.023	0.025	0.024	0.011	0.010	0.011

Tab. 10. Statistische Kenngrößen für VOC im Winter: Winterliche Mittelwerte von Kohlenwasserstoffen für die beiden Windsektoren Nordwest (300-320 Grad) und Südwest (210-230 Grad), aufgegliedert nach Tag und Nacht

Da diese zwei Windsektoren am dichtesten mit Messungen belegt sind, sind für die beiden betrachteten Fälle weitere Differenzierungen möglich.⁵ In Tab. 8 und Tab. 10 werden für beide Windsektoren die mittleren Konzentrationen der gemessenen Kohlenwasserstoffe für Sommer und Winter, aufgegliedert in Tag- und Nachtwerte, aufgelistet. Aus dem Vergleich der drei Tabellen lassen sich einige allgemeine Aussagen über den jahres- und tageszeitlichen Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentrationen ableiten:

In allen Fällen sind die Mittelwerte der Kohlenwasserstoffe im Südwestsektor deutlich niedriger als die auf der Basis des gesamten Datensatzes kalkulierten Mittelwerte. Das umgekehrte Verhalten ist für den Nordwestsektor zu beobachten, wo zusätzlich im Sommer starke Unterschiede zwischen Tages- und Nachtwerten auftreten. Die sich hier widerspiegelnde tageszeitliche Variation mit hohen Werten am Tag und niedrigen Konzentrationen während der Nacht bestätigt die in „Meteorologische Daten“ ausgeführte meteorologische Charakterisierung des Meßortes. Während in der Nacht der Schauinsland über die planetare Grenzschicht hinausragt und der Antransport belasteter Luftmassen aus Nordwesten durch eine stabile Inversionsschichtung wirksam abge-

⁵ Im Gegensatz zum Südwestsektor und Nordwestsektor, für die über den gesamten Jahresverlauf eine hinreichende Belegung der tageszeitlichen Variationen mit Messungen gegeben ist (vergl. Abb. 19), tritt die dritte Hauptwindrichtung aus Südost für den photochemisch besonders interessanten Sommer vorwiegend während der Nachtstunden auf.

schirmt wird, steigt im Sommer am Tag die PBL auf eine Höhe von etwa 2 km. Durch die thermisch induzierten Hangaufwinde werden frische Emissionen aus Freiburg und dem nahegelegenen Rheintal an den Meßort transportiert.

Im Winter unterscheiden sich die saisonalen Mittelwerte im Nordwestsektor für Tag und Nacht nur unwesentlich und besitzen damit ein vergleichbares Verhalten wie die entsprechenden Mittelwerte im Südwestsektor. Die Ursachen sind allerdings völlig verschieden. Während die Winterwerte im Nordwesten sehr stark streuen (vergl. die entsprechenden Darstellungen der Monatsmittel, sowie ihrer 25/75- und 5/95- Perzentile, Abb. 30 bis Abb. 33) sind für den Südwestsektor sehr viel geringere Streuungen in den Monatsmitteln zu beobachten. Daraus folgt, daß für den Südwesten sowohl im Sommer wie im Winter alle hochfrequenten Schwankungen, d. h. auch die tageszeitabhängigen Variationen, sehr viel schwächer ausgeprägt sind als im Nordwestsektor. Die Ursache für die im Winter im Nordwesten beobachtete Angleichung von Tag- und Nachtwerten liegt vielmehr in der langen Mittelungsperiode (über einen Zeitraum von mehreren Monaten) begründet: Im Winter bricht die unterhalb des Schauinsland aufgebaute stabile Inversionsschichtung nur in unregelmäßigen Abständen auf (vorzugsweise in den späten Nachmittagsstunden zwischen 14 und ca. 18 Uhr), so daß in diesen Zeitintervallen stark belastete Luftmassen herantransportiert werden. Da diese Zeitintervalle recht gleichmäßig auf winterliche Tag- und Nachtstunden verteilt sind, beeinflussen diese Perioden hoher Kohlenwasserstoffkonzentrationen die Tagesmittelwerte und die nächtlichen Mittelwerte des Winters im Nordwestsektor in nahezu gleicher Weise.

Mit zunehmender atmosphärischer Lebensdauer (besonders im Falle von Ethan) nähern sich die mittleren Konzentrationen des Südwestsektors denen des Nordwestsektors immer weiter an. Dies ist durch den Umstand begründet, daß bei langlebigen Substanzen lokale Einträge nur noch kleine Änderungen für den sich jahreszeitlich einstellenden regionalen Gleichgewichtswert darstellen.

Da für die langlebigen Alkane die Reaktion mit *OH* den einzigen wesentlichen Abbauprozess bildet und ihre Lebensdauern auf der Zeitskala von bis zu mehreren Wochen liegt, wird der jahreszeitliche Verlauf der Konzentrationen dieser Substanzen durch die saisonalen Änderungen in den mittleren *OH*-Konzentrationen bestimmt. In Abhängigkeit von der Lebensdauer und den jeweiligen Anteilen verschiedener Quellen (vergl. Tab. 2) führt dies zu Unterschieden zwischen Sommer- und Wintermittelwerten, die bis zu einem Faktor drei betragen können (Propan, Südwestsektor).

Allerdings sind diesem jahreszeitlichen Trend im Konzentrationsverlauf selbst bei den langlebigsten Substanzen in erheblichem Ausmaß höherfrequente Schwankungen auf der

Zeitskala von Wochen überlagert, die ihre Ursache in den von Jahr zu Jahr unterschiedlichen großräumigen Wetterbedingungen haben. Besonders während des Winters werden für gleiche Zeiträume in verschiedenen Jahren beträchtliche Unterschiede in den mesoskaligen Windfeldern beobachtet (Abb. 30 bis Abb. 31), Dezember 1990 / Dezember 1991 und Februar 1990 / Februar 1991). Daher ist es angebracht, die zeitliche Auflösung der Jahresgänge zu erhöhen und den saisonalen Verlauf der C_2 - C_5 -Kohlenwasserstoffkonzentrationen in Form von Monatsmittelwerten, monatlicher Mediane sowie von 25/75- und 5/95-Perzentilen darzustellen.

Während im Südwestsektor die Monatsmittelwerte und Mediane aller gemessenen Kohlenwasserstoffe recht gut übereinstimmen, liegen die Abweichungen der Mittelwerte von den Medianen für den Nordwestsektor beträchtlich über dem Durchschnitt. Hierin spiegeln sich die im Nordwestsektor auftretenden sommerlichen und winterlichen Tagesvariationen wider, wobei letztere allerdings nur episodenhaft beobachtbar sind. Derartige Fälle sind wegen der vorangegangenen Aufkonzentrierung der Substanzen über einen längeren Zeitraum in der Regel mit besonders hohen Konzentrationsspitzen verbunden. Diese Effekte führen im Nordwestsektor zu stark unsymmetrischen Häufigkeitsverteilungen der Kohlenwasserstoffkonzentrationen, so daß besonders im Winter (vergl. Winter 1990/91) der Monatsmittelwert für einzelne Kohlenwasserstoffe um bis zu einem Faktor zwei über dem Median liegen kann.

Daneben können jahreszeitliche Variationen der großräumigen Wetterbedingungen auch die Hintergrundwerte aus dem Südwestsektor nachhaltig beeinflussen. Im Februar 1991 sind für die C_4 - und C_5 -Alkane und die längerlebigen Alkene deutlich erhöhte Monatsmittelwerte zu beobachten, während beim Monatsmittelwert des kurzlebigen 1-Butens (vergl. Abb. 34) kaum ein Anstieg erkennbar ist. Alle genannten Substanzen werden zumindest im Winter überwiegend durch den Kraftfahrzeugverkehr emittiert (vergl. Tab. 2). Lokale Einträge, die aus dem vorgelagerten Rheintal durch Vertikaltransport zum Meßort gelangen, sind als Ursache für den beobachteten Anstieg praktisch auszuschließen, da dies auch mit vergleichbar erhöhten 1-Buten-Werten verbunden sein müßte.

Ethan und Propan zeigen die deutlichsten jahreszeitlichen Variationen mit Maxima im späten Winter und Minima im Juli/August (vergl. Abb. 30). Im Prinzip sollten die Konzentrationen aller gemessenen Kohlenwasserstoffe ein inverses Verhalten zum Jahresgang der OH -Konzentration aufweisen. Für die kurzlebigeren Substanzen wird dieser erwartete Jahresgang allerdings modifiziert durch den Einfluß der inhomogenen Quellenverteilung. Für kurzlebige Spezies dominieren die Konzentrationsanstiege durch

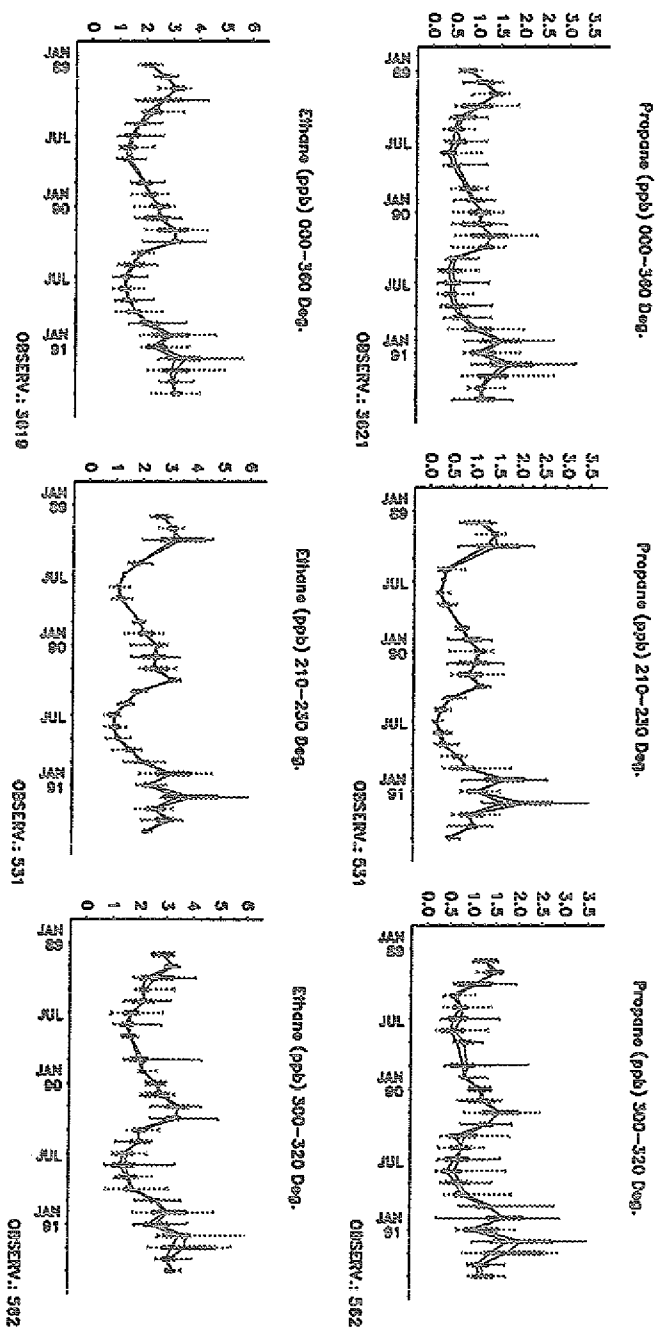


Abb. 30. Jahresgang von Ethan/Propan: Jahresgang der Ethan- und der Propankonzentration für die gesamte Windrose, den schwach belasteten Südwest- und den stark belasteten Nordwestsektor

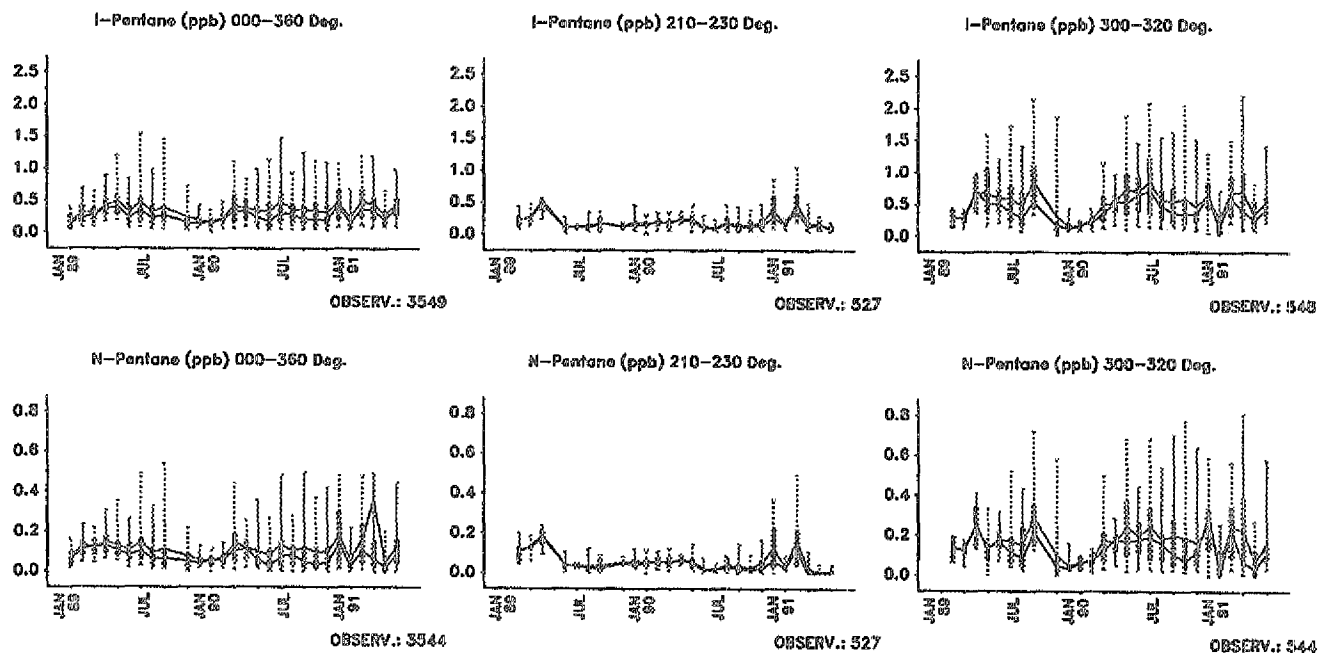


Abb. 31. Jahresgang von i-Pentan/n-Pentan: Jahresgang der i-Pentan- und der n-Pentankonzentration für die gesamte Windrose, den schwach belasteten Südwest- und den stark belasteten Nordwestsektor

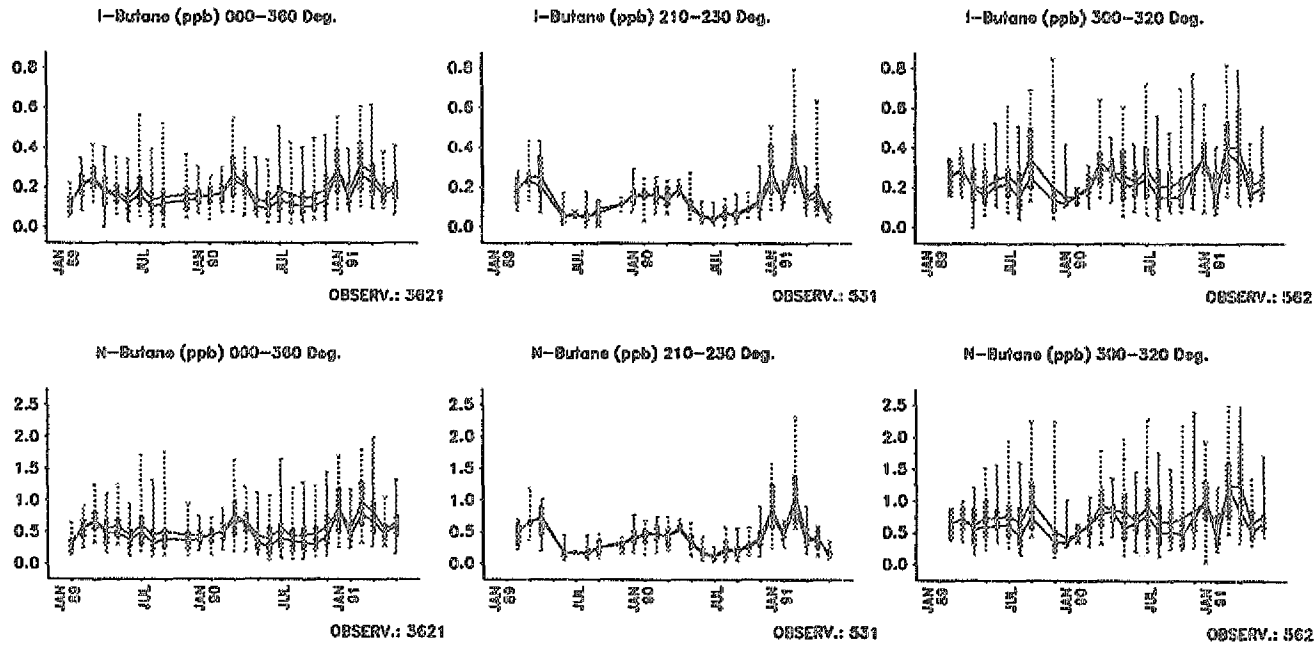


Abb. 32. Jahresgang von i-Butan/n-Butan: Jahresgang der i-Butan- und der n-Butankonzentration für die gesamte Windrose, den schwach belasteten Südwest- und den stark belasteten Nordwestsektor

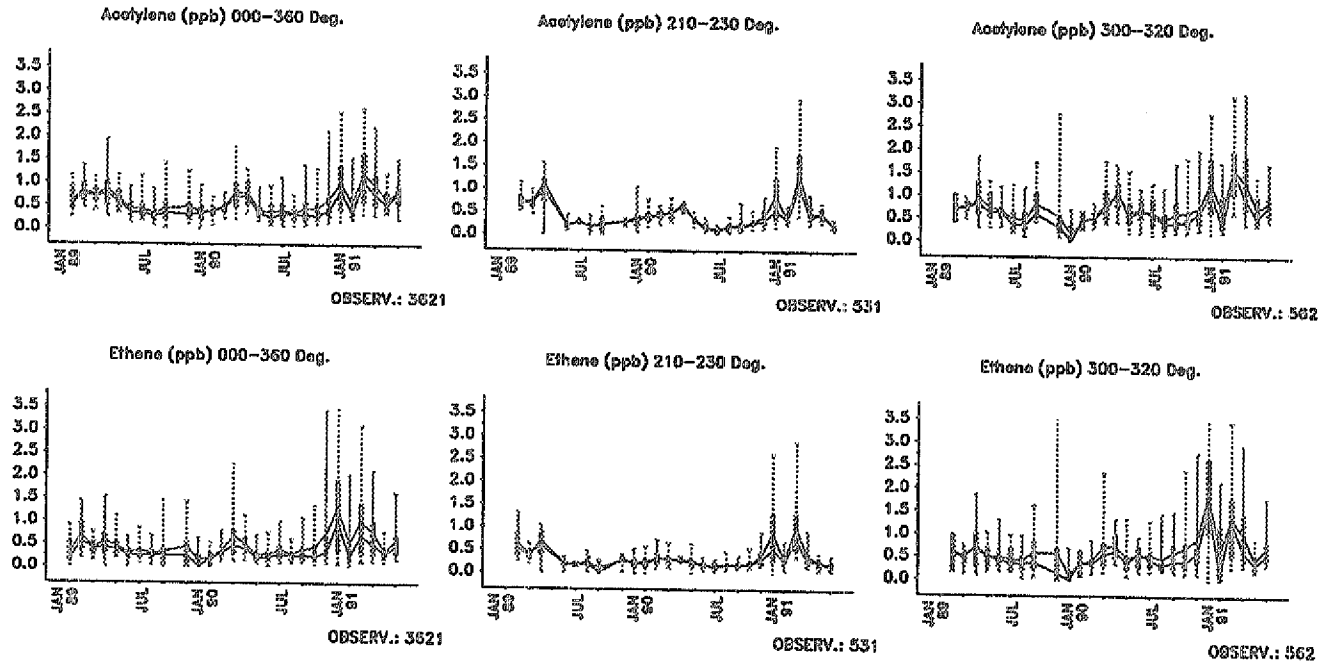


Abb. 33. Jahresgang von Acetylen/Ethen: Jahresgang der Acetylen- und der Ethenkonzentration für die gesamte Windrose, den schwach belasteten Südwest- und den stark belasteten Nordwestsektor

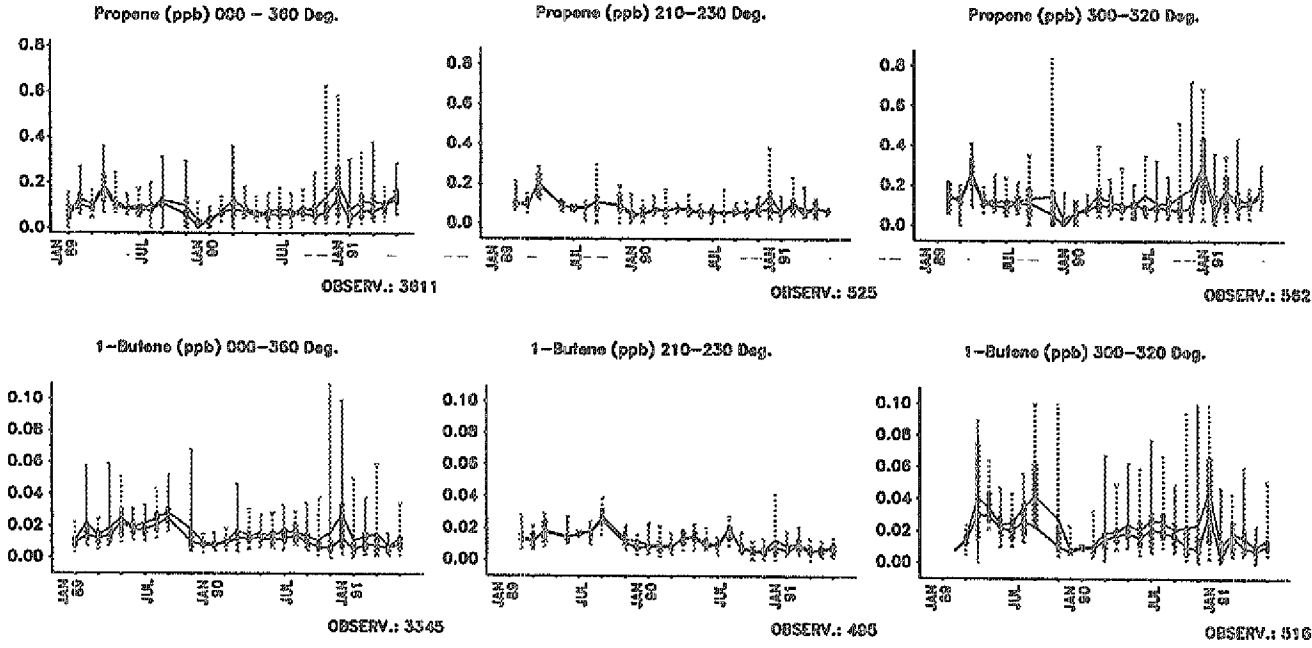


Abb. 34. Jahresgang von Propen/1-Buten: Jahresgang der Propen und der 1-Butenkonzentration für die gesamte Windrose, den schwach belasteten Südwest- und den stark belasteten Nordwestsektor

lokale Einträge gegenüber der sich jahreszeitlich einstellenden Hintergrundkonzentration. Daher ist im Fall der Pentane für den Südwestsektor tatsächlich ein schwach ausgeprägtes Sommerminimum zu beobachten (vergl. Abb. 31), während im Nordwestsektor, in Gegenwart starker lokaler Quellen, ein klar ausgeprägtes Sommermaximum auftritt. Die stärksten Unterschiede der Monatsmittelwerte zwischen Nordwest- und Südwestwindlagen im Sommer wird für die C_4 - und C_5 -Alkane beobachtet (vergl. Abb. 31 und Abb. 32). Aus der Literatur ist bekannt (*Mayrsohn and Crabtree, 1976, Nelson et al., 1983*), daß neben Automobilabgasen und Prozessen in der chemischen Industrie bei sommerlichen Temperaturen etwa 30 bis 50 % der C_4 - und C_5 -Alkane in industrialisierten Gebieten aus der Verdampfung von Vergaserkraftstoffen stammen.

Im Falle von Acetylen ist das Ausmaß der jahreszeitlichen Variation überraschend schwach ausgeprägt (siehe Abb. 33). Obwohl seine atmosphärische Verweilzeit noch deutlich über der von Propan liegt, sind die im Nordwestsektor zu erwartenden jahreszeitlichen Variationen nahezu vollständig überdeckt durch die starke Variabilität der Monatsmittelwerte. Wie bereits erläutert wurde, sind im Winter bei anhaltenden Inversionswetterlagen für den Nordwest- und den Südwestsektor durchaus vergleichbare Monatsmittelwerte zu beobachten, da sich oberhalb der PBL ein großräumig ausgebildeter Gleichgewichtswert der Acetylenkonzentration einstellt. Im Sommer allerdings liegen die Monatsmittelwerte der Acetylenkonzentration im Nordwesten bis zu einem Faktor drei höher als die des Südwestsektors, während die entsprechenden Propankonzentrationen nur sehr viel geringer variieren. Wie bereits erwähnt, wird Propan überwiegend bei der Verarbeitung von Erdölprodukten von der petrochemischen Industrie freigesetzt (*Nelson et al., 1983, Warneck, 1988*). Für Acetylen hingegen sind als einzige wesentliche Quelle nur die Automobilabgase bekannt (*Whitby und Altwicker, 1978, Mayrsohn und Crabtree, 1976*). Daher ist das im Sommer im Nordwestsektor erheblich unterschiedliche jahreszeitliche Verhalten beider Spezies auf die verschiedene Zusammensetzung ihrer Quellen zurückzuführen. Für Acetylen sind nicht zuletzt auch deshalb stärkere tageszeitliche Variationen zu erwarten, weil bei dieser Substanz Freiburg und das nahegelegene Rheintal eine starke Flächenquelle bilden, so daß der Einfluß von Flußdivergenzen beim Antransport belasteter Luftmassen deutlich geringer ausfallen sollte als im Falle von Propan, da in nordwestlicher Richtung in der näheren Umgebung des Meßortes keine stärkere Punktquelle für diesen Kohlenwasserstoff existiert.

In den jahreszeitlichen Variationen der Olefine ist ähnlich wie bei den C_4 - und C_5 -Alkanen ein uneinheitliches Verhalten für die beiden Windsektoren zu beobachten. Während im Südwesten im Falle von Ethen ein schwaches Sommerminimum auftritt,

sind die Monatsmittel des Propens nahezu unabhängig von der Jahreszeit. Dagegen ist in diesem Windsektor für das kurzlebige 1-Buten sowohl im Jahre 1989 als auch 1990 ein schwach ausgeprägtes Sommermaximum zu beobachten. Die geringe Streuung der 25/75-Perzentile und die nahezu völlige Übereinstimmung der Monatsmittelwerte mit den Medianen unterstreicht, daß hochfrequenter Schwankungen, z. B. tageszeitliche Variationen, während der gesamten Meßserie in diesem Sektor nur von sehr geringem Ausmaß sein können.

Im Nordwestsektor sind für die Olefine keine signifikanten jahreszeitlichen Variationen beobachtbar. Allerdings sind die Streuungen der Monatsmittelwerte unter Sommerbedingungen deutlich kleiner als im Winter. Da im Sommer die Streuung der Monatsmittelwerte hauptsächlich durch die tageszeitlichen Variationen verursacht wird, kann aus der geringeren Streubreite der Olefine im Vergleich zu den C_4 - und C_5 -Alkanen auf einen deutlich kleineren mittleren Tageshub der Olefinkonzentrationen geschlossen werden. Unter Winterbedingungen sind die Schwankungen der Monatsmittel der Olefine dominiert von langzeitigen Änderungen des Wettergeschehens (auf der Zeitskala von Wochen), die für die große Variabilität der Monatsmittelwerte verantwortlich zeichnen. Während z. B. im Januar und Februar 1990 durchgehend kontinentale Hintergrundwerte beobachtet werden (verursacht durch eine stabile Inversionsschichtung), sind die im März und November 1990 auftretenden stark erhöhten Monatsmittel eindeutig auf das episodenhafte Aufbrechen der abschirmenden Inversionsschicht unterhalb des Meßortes zurückzuführen (die Monatsmittel des Südwestsektors zeigen in diesen Fällen keine erhöhten Werte).

Für die Windsektoren Nordwest und Südwest wurden für den Zeitraum der Sommermonate Mai bis August aus dem Gesamtdatensatz mittlere Tagesgänge synthetisiert. Zu diesem Zweck wurden die nach Jahreszeit und Windrichtung vorsortierten Messungen in Abhängigkeit von der Tageszeit auf acht äquidistante Zeitintervalle von je drei Stunden Breite aufgeteilt. Die Auftragung der Mittelwerte aus den acht Zeitintervallen als Funktion der Tageszeit beschreibt den für diese Windrichtung und Jahreszeit typischen mittleren Tagesgang, wobei die zusätzlich angegebenen Standardabweichungen einen Anhaltspunkt für das Ausmaß der Variabilität im jeweiligen Zeitintervall geben. In Abb. 28 und Abb. 29 sind die mittleren Tagesgänge verschiedener Spurengase für die beiden Windsektoren Nordwest und Südwest im Sommer dargestellt. Wie schon anhand der Monatsmittelwerte erläutert wurde, zeigen sich im Südwestsektor in den mittleren Tagesgängen der vier dargestellten Kohlenwasserstoffe (Ethan, N-Butan, I-Pentan und 1-Buten) nur sehr geringe tageszeitliche Variationen mit

einem schwach angedeuteten Maximum im Verlauf des späten Nachmittags (vergl. auch das entsprechende Maximum des NO_x -Tagesgangs). Im Nordwestsektor hingegen sind (mit Ausnahme von Ethan) ausgeprägte tageszeitliche Variationen mit Hübchen von bis zu einem Faktor drei (I-Pentan, Nordwestsektor) zu beobachten.

Verteilung der Alkylnitrate am Schauinsland

Tab. 11 faßt die Messungen der Alkylnitrate für die Jahre 1990/1991 zusammen. Die aufsummierten Isomeren der C_3 -, C_4 - und C_5 -Alkylnitrate haben relative ähnliche Häufigkeitsverteilungen. Die Mittelwerte und Mediane steigen von C_3 nach C_5 leicht an und nehmen für die C_6 - und die Summe der Alkylnitrate $>C_6$ wieder stark ab. Gleiches gilt für die Variationsbereiche der Konzentrationen.

Der Anteil der Messungen, in denen keine C_6 -Nitrate nachgewiesen werden konnten, liegt bereits bei 2,5 %. In 7 % der Proben waren nicht mehr alle 8 der C_6 -Gruppe zugeordneten Signale nachweisbar. Für die Summe der C_5 -Alkylnitrate liegen diese Anteile bei 0,5 bzw. 2 %. Betrachtet man die Quotienten aus Mittelwert und Median als Maß für die Asymmetrie der Verteilungen der einzelnen C_n -Gruppen (s. Tab. 11), so ergeben sich für C_3 und C_4 praktisch gleiche Werte, während sie von C_4 nach C_6 größer werden.

$\sum_i [RO_2]_i$	Min	Med	Max	Mittel	Mittel/ Median
C_1	2,5	18,8	216,1	26,17	1,39
C_2	2,5	9,4	75,3	11,77	1,25
C_3	4,5	15,2	94,8	17,8	1,17
C_4	1,8	15,9	107,5	18,5	1,17
C_5	<2,2*	17,2	145,6	20,9	1,22
C_6	<2,0*	10,9	79,7	13,9	1,28
$>C_6$	<6,3*	8,2	79,4	11,1	1,35
Anmerkung: * 1/2 Nachweisgrenze					

Tab. 11. Summenkonzentrationen von Alkylnitraten: Summenkonzentrationen von Alkylnitraten für C-Kettenlängen von C_1 bis C_6 (alle Angaben in ppt). Quotienten aus Mittelwerten und Medianen

Diese zunehmende Rechtsschiefe der Verteilungen kann mit den größeren Bildungsraten und kürzeren Lebensdauern der Alkylnitrate mit höheren C-Kettenlängen erklärt werden.

Dies läßt episodisch höhere Konzentrationen bei Eintrag von frischen, hoch belasteten Luftmassen, und geringere Konzentrationen in photochemisch gealterten Luftmassen erwarten. Die Häufigkeitsverteilungen von Methyl- und Ethylnitrat unterscheiden sich erheblich von denen der höheren Nitratgruppen (s. auch Tab. 11). Der Mittelwert der Ethylnitratkonzentrationen ist zwar niedriger als der Mittelwert der Summe der C_3 Nitrate, jedoch fällt die hohe Variabilität der Meßwerte auf (Maximalkonzentrationen bis 100 ppt). Basierend auf der obigen Argumentation sollte sich für Ethylnitrat aufgrund der erheblich geringeren Bildungsrate aus $C_2H_5O_2$ und NO und der längeren Lebensdauer hier ein kleinerer Wert ergeben als für die C_3 -Alkylnitrate. Methylnitrat zeigt eine noch stärker ausgeprägt rechtsschiefe Verteilung mit Extremwerten von über 200 ppt. Die Reaktion $CH_3O_2 + NO$ ist als Quelle für Methylnitrat auszuschließen. Die sehr ähnliche Konzentrationsverteilung des Ethylnitrats kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß auch hier weitere Quellen eine Rolle spielen sollten, insbesondere da das Verzweungsverhältnis für die Bildung von Ethylnitrat aus (R2.2) sehr klein ist.

Jahreszeitliche Variation der Alkylnitratkonzentrationen am Schauinsland

Die jahreszeitlichen Variationen der Summe aller Alkylnitrate, der Summe der C_3 - bis C_8 -Alkylnitrate, von Methyl- und Ethylnitrat sowie der Konzentration von O_3 sind in Abb. 35 in Form von Monatsmittelwerten graphisch dargestellt.

Die Alkylnitrate zeigen einen ausgeprägten Jahresgang mit einem Maximum im Sommer. Konzentrationen über 500 ppt für die Summe aller Alkylnitrate traten nur in den Monaten Juni bis August 1990 auf. In diesen Monaten ist auch die Variabilität der Meßwerte am größten. Die niedrigsten Alkylnitratkonzentrationen weisen die Monate November 1990 bis Januar 1991 auf. Die Monatsmittelwerte lagen unter 100 ppt. Die 95-Perzentile im November und Januar lagen unterhalb von 250 ppt.

Auffällig ist das Maximum im Februar 1991. Der Monatsmittelwert für die Summe der C_1 - C_8 Alkylnitrate lag gegenüber Januar 1991 um mehr als einen Faktor 2 höher. Diese hohen Werte sind im wesentlichen auf die Periode zwischen dem 10. und 21. Februar 1991 zurückzuführen, während der neben außergewöhnlich hohen Alkylnitratkonzentrationen auch die höchsten seit 1989 am Schauinsland gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen sowie extrem hohe NO_y -Konzentrationen gemessen wurden. Dies ist auf eine untypische meteorologische Situation in diesem Zeitraum zurückzuführen. Bedingt durch einen Kaltlufttropfen über der Region und einer sich anschließenden sehr gradientschwachen Wetterlage wurde der Luftaustausch in diesem

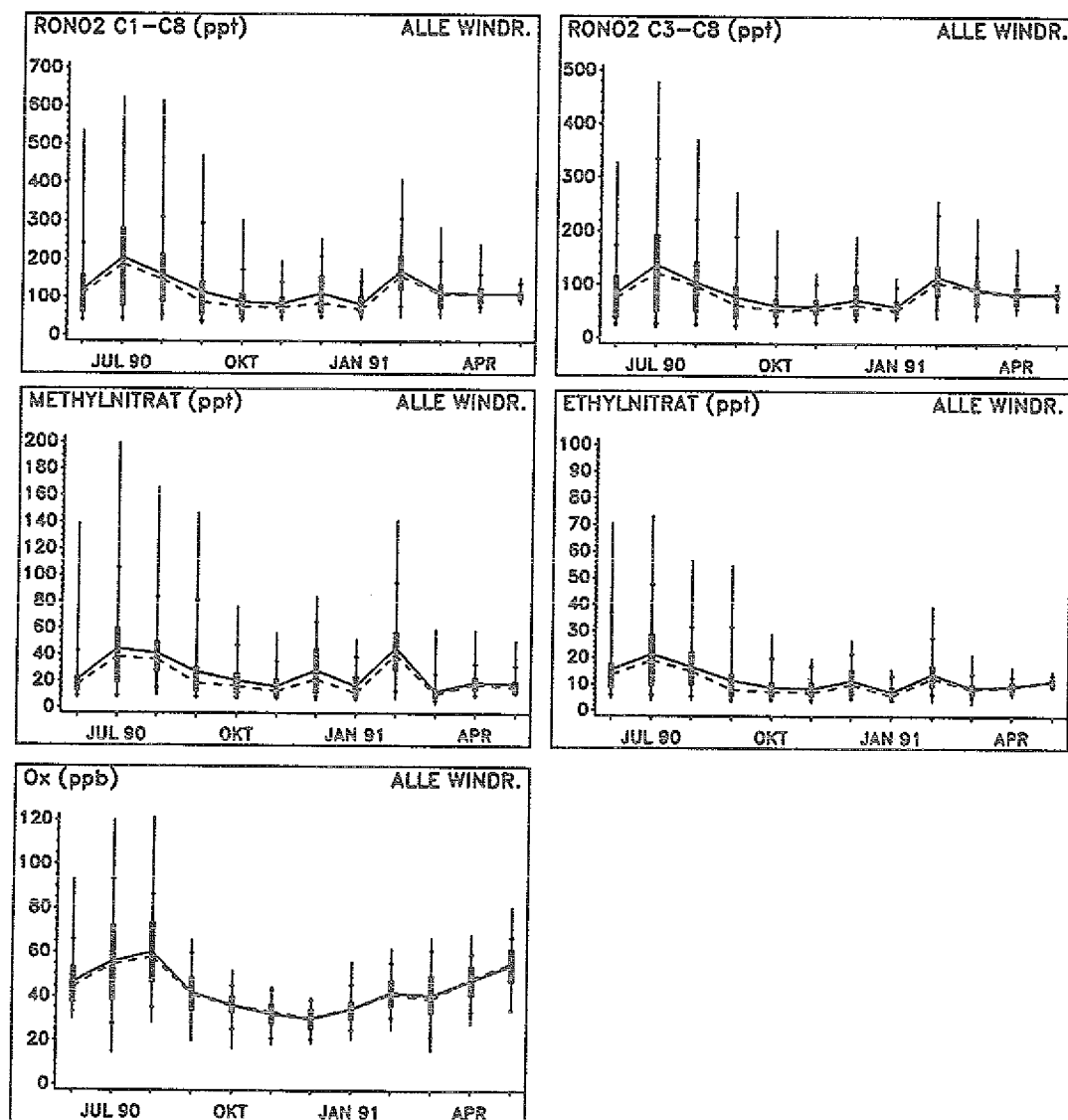


Abb. 35. Jahreszeitliche Variation von Alkylnitrat und O_3 : Jahreszeitliche Variation der Konzentrationen der Summen der Alkylnitrats von C_1 - C_8 und C_3 - C_8 , Methyl-, Ethylnitrat sowie O_3 am Schauinsland. Die breiten Balken stellen die 25 und 75-Perzentilen, die vertikalen Linien die Maxima und Minima der in jedem Monat gemessenen Konzentrationen dar. Die Markierungen an den Linien sind die 5- und 95-Perzentilen. Die durchgezogene Verbindungslinie stellt den Verlauf der Monatsmittelwerte, die gestrichelte Linie den Verlauf der Mediane dar.

Zeitraum stark behindert. Aus diesem Grund sind die Meßwerte im Februar 1991 nicht vergleichbar mit einer typischen Situation im Winter.

Die im Frühjahr 1991 gemessenen Alkylnitratkonzentrationen stiegen gegenüber den Wintermonaten wieder an. Die geringere Variabilität im April und Mai ist nicht ausgekräftigt, da beide Monate nicht repräsentativ mit Messungen belegt sind.

Ein Vergleich der jahreszeitlichen Variation der O_x -Konzentrationen mit denen der Alkylnitrate zeigt eine positive Korrelation. O_x zeigt ebenfalls ein ausgeprägtes Sommermaximum. Ebenfalls wird in den Monaten November bis Januar ein O_x -Minimum beobachtet.

5.0 Interpretation der Messungen

In „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ wurde gezeigt, daß zur photochemischen Produktion von Ozon dreierlei Dinge benötigt werden: Kohlenwasserstoffe (VOC), bzw. CO, als Lieferant für Peroxiradikale, NO_x als Katalysator, sowie UV-Strahlung für die Photolyse von NO_2 und für die Produktion der OH- Radikale, die den Abbau der Kohlenwasserstoffe initiieren. Es besteht nun die Frage, welche dieser notwendigen Komponenten den größten Einfluß auf die Ozonbildungsrate hat.

Betrachten wir noch einmal die Bilanzgleichung für Ozon in einem Luftpaket (Gl. 5.1):

$$\frac{\partial [O_x]}{\partial t} = P_{O_x} - L_{O_x} - \nabla(\phi_{O_x}) \quad [5.1]$$

Aufgrund der Argumentation in „Das Konzept von O_x zur Bewertung der photochemischen Ozonbilanz“ wird in der folgenden Diskussion immer O_x anstelle von Ozon verwendet. P_{O_x} bedeutet die lokale Produktionsrate in dem betrachteten Luftpaket zu einer bestimmten Zeit t und damit an einem bestimmten Ort s . In gleicher Weise beschreibt L_{O_x} die lokalen (chemischen) Verluste. Wie schon gezeigt, sind sowohl die Stickoxide als auch ein Teil der Kohlenwasserstoffe (Olefine) an den chemischen Ozonverlusten beteiligt. Außerdem bedeutet die Bildung von OH-Radikalen (R2.11 und R2.12) einen Verlust von Ozon, auch wenn als Netto-Effekt dadurch Ozon gewonnen wird. Der Transportterm $\nabla(\phi_{O_x})$ beschreibt die Ozon-Flüsse in und aus dem Luftpaket aufgrund von Mischungsvorgängen in der Atmosphäre. Ist die Ozonkonzentration in dem Luftpaket höher als die seiner Umgebung, so ist Mischung gleichbedeutend mit einem Verlust. Dieser Effekt wird am Tage bei schönem Wetter auftreten, wenn in der bodennahen Luftschicht photochemische Ozonproduktion stattfindet. Umgekehrt wird über Nacht die bodennahe Ozonkonzentration durch Deposition und chemische Verluste stärker abgebaut als in der Freien Troposphäre. Die am Morgen einsetzende Durchmischung bewirkt dann eine Ozonzunahme in den unteren Luftschichten. Bei Messungen am Erdboden spielt die trockene Deposition von Ozon als Verlustprozeß eine große Rolle. Sie bildet die untere Randbedingung für die Lösung der Differentialgleichung (5.1).

Die Hauptschwierigkeit bei der Interpretation von Meßdaten, die an einem Ort gewonnen wurden, besteht darin, daß nur der jeweilige Ist-Zustand bestimmt wird, während die Vorgeschichte des untersuchten Luftpaketes unbekannt ist. Korrelationen zwischen Ozon und den gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von NO_x und VOC, bzw. den

meteorologischen Parametern erlauben deshalb allenfalls qualitative Aussagen über die für die Ozonbilanz relevanten Prozesse.

Für den Zusammenhang zwischen Ozon und UV-Strahlung geht dies unmittelbar aus den Daten in Kap. 4 hervor. Auf der Zeitskala von Monaten bis zu einem Jahr ergibt sich die erwartete positive Korrelation (Sommermaximum, siehe auch *Volz et al., 1989*). Auf Skalen von mehreren Jahren ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang mehr festzustellen (*Vandersee et al., 1992*). Ganz besonders deutlich ist die zeitliche Verschiebung zwischen dem Auftreten der Maxima von Strahlung und Ozon im Tagesgang. Während der Strahlungsfluß symmetrisch um den Sonnenhöchststand verteilt ist, werden die maximalen Ozonwerte erst am späten Nachmittag erreicht (siehe auch Abb. 37). Dieser Befund ist keineswegs nur typisch für den Schauinsland, sondern wird praktisch an allen Meßstationen beobachtet.

Es ist ebenfalls bekannt, daß im Sommer eine wesentlich bessere Korrelation zwischen Ozon und Temperatur als zwischen dem Strahlungsfluß und Ozon besteht. Die plausibelste Erklärung dafür ist, daß sowohl die Temperatur als auch die Ozonkonzentration durch den Einfluß von Strahlung erhöht werden. Beide Größen sind das Ergebnis von Integralen über Bilanzgleichungen, in denen der Strahlungsfluß in den Produktionsterm eingeht. Wie in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ gezeigt wurde, ist dies im Falle von Ozon nur möglich, wenn genügend große Konzentrationen von NO_x und VOC vorhanden sind. Tritt ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Ozonkonzentration auf, ist dies also auch ein Indiz für die photochemische Herkunft der erhöhten Ozonwerte.

In Abb. 36 sind für die Sommermonate Mai bis August die Konzentrationen von O_3 gegen die gleichzeitig gemessenen Konzentrationen der chemischen Vorläufer, NO_x und VOC , aufgetragen. Von den Kohlenwasserstoffen wurden exemplarisch drei Beispiele mit stark unterschiedlicher Lebenszeit gewählt, nämlich Acetylen, i-Pentan und 1-Buten (vergl. Tab. 1)

Abb. 36 beweist die eingangs aufgestellte Behauptung. Die beiden kurzlebigen Vorläufer, NO_x und 1-Buten (atmosphärische Verweilzeit einige Stunden) zeigen eher eine Antikorrelation, die längerlebigen Kohlenwasserstoffe, i-Pentan und Acetylen dagegen keine, bzw. eine schwache positive Korrelation mit Ozon.

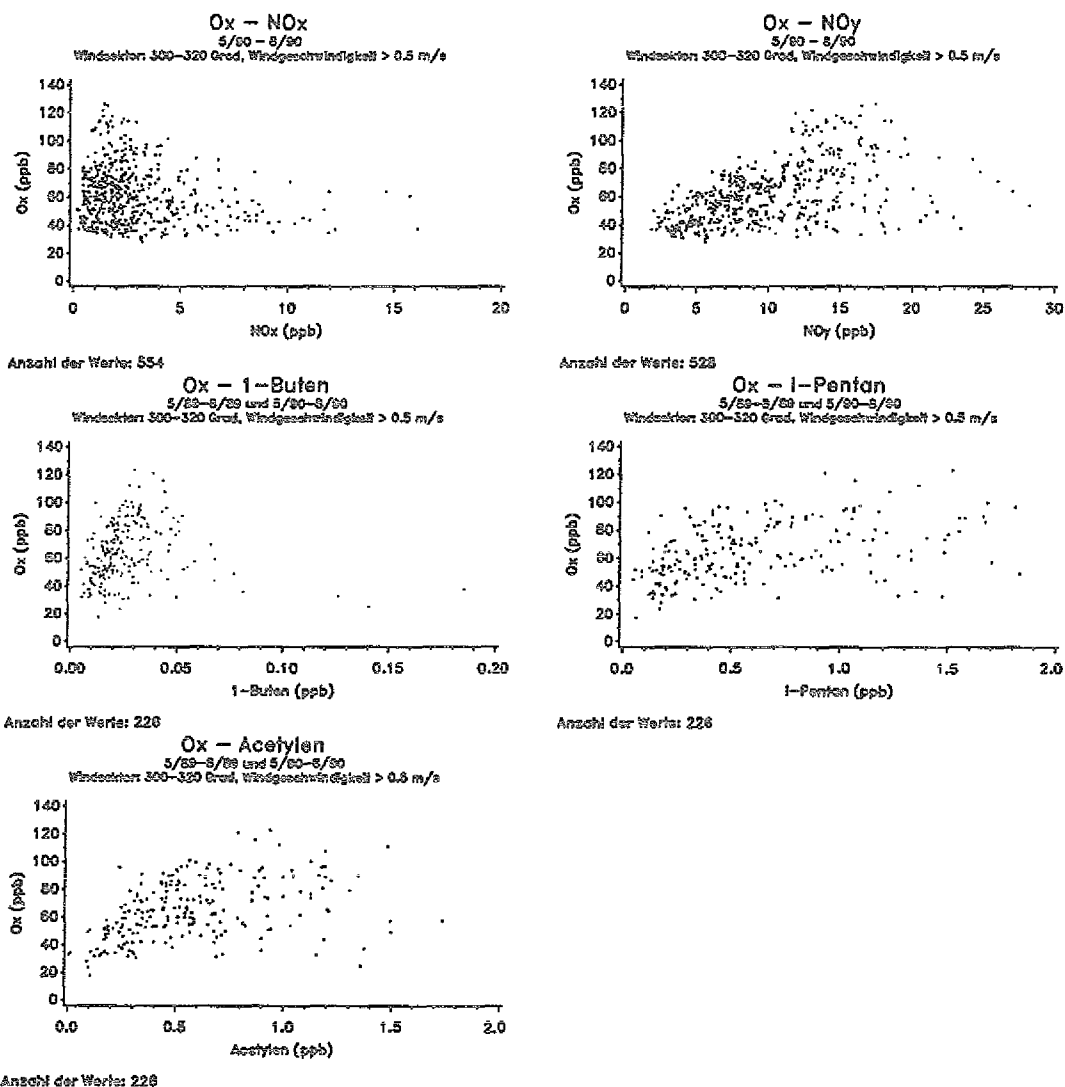


Abb. 36. Korrelation zwischen O_x und Vorläufern: Korrelation zwischen O_x und NO_x bzw. NO_y , sowie den Kohlenwasserstoffen Acetylen, i-Pentan und 1-Buten (vergl. Tab. 1)

Am deutlichsten ist die Korrelation von O_x mit NO_y .⁶ Anders als NO_x ist NO_y invariant gegenüber chemischen Umwandlungen in der Luftmasse zwischen Emissionsort und Meßort. Es ist somit ein Maß für das ursprünglich vorhandene NO_x .

⁶ (NO_y ist die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe >I, siehe „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“)

Wie in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ erläutert, lassen sich quantitative Zusammenhänge nur aus Korrelationen zwischen Ozon und den photochemischen Produkten der Vorläufer gewinnen, oder man muß die Ozonproduktionsrate am Meßort bestimmen und mit den gleichzeitig auftretenden Vorläuferkonzentrationen bzw. meteorologischen Parametern in Bezug setzen. Dies wird in den folgenden Kapiteln ausgeführt.

5.1 Bestimmung der Ozonproduktionsrate

Unter sonnigen Bedingungen ist R2.2 die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die Ozonproduktion, d.h. es gilt:

$$P_{O_3} = [NO] \cdot \sum_i [RO_2]_i \cdot k_{2i} \quad [5.2]$$

wobei die eckigen Klammern die Konzentrationen der Spezies bedeuten und k_2 der Ratenkoeffizient für die Reaktion mit NO ist. Der Index i bezeichnet die verschiedenen Peroxiradikale, die im Prinzip alle verschieden schnell mit NO reagieren. Allerdings ergaben bisherige kinetische Untersuchungen (*Atkinson und Lloyd, 1984*), daß HO_2 und die kleineren organischen Homologen etwa dieselbe Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ besitzen. Außerdem soll der Einfachheit halber die Bildung von organischen Nitraten, die als Nebenprodukt in R2.2b entstehen, vernachlässigt werden (zu diesem Thema siehe „Korrelationen zwischen Ozon und Alkylnitraten“). Unter diesen Voraussetzungen kann Gleichung (5.2) vereinfacht werden und es gilt näherungsweise (5.2a).

$$P_{O_3} \cong [NO] \cdot \bar{k}_2 \cdot \sum_i [RO_2]_i \quad [5.2a]$$

Der Produktionsterm P_{O_3} läßt sich nach Gleichung (5.2) durch gleichzeitige Messung von NO und RO_2 bestimmen. Allerdings ist die direkte Messung von RO_2 -Radikalen mit großem technischen Aufwand verbunden und eignet sich nicht für Routineuntersuchungen.

$$[NO_y] = [NO] + [NO_2] + [NO_3] + 2[N_2O_5] + [HNO_3] + [NO_3^-] + [PAN] + [RONO_2]$$

Ein meßtechnisch wesentlich einfacherer Weg zur Ermittlung der photochemischen Ozonproduktion läßt sich aus Überlegungen zum photostationären Zustand von NO und NO_2 ableiten (Kelly *et al.*, 1980, Volz *et al.*, 1988). Wie in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ gezeigt, gilt für die O_3 -Produktionsrate anstelle von (5.2) auch :

$$P_{O_3} = [NO_2] \cdot J_{NO_2} - [NO] \cdot [O_3] \cdot k_4 \quad [5.3]$$

Die rechte Seite von (5.3) enthält die Konzentrationen von O_3 , NO und NO_2 . J_{NO_2} bedeutet die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Photolyse von NO_2 . Sie wird allgemein als Photolysefrequenz bezeichnet und hängt von der solaren UV Intensität im Bereich von 320-420 nm ab. Anders als k_4 , das aus Laboruntersuchungen bekannt ist und nur noch von der Temperatur abhängt, muß J_{NO_2} in-situ bestimmt werden.

Abb. 37 zeigt die Konzentrationen von O_3 und $NO_x = NO + NO_2$ sowie J_{NO_2} und P_{O_3} für einen Zeitraum von 8 Tagen im August 1989. P_{O_3} wurde nach Gleichung (5.3) berechnet und zwar nur für Bedingungen von $J_{NO_2} \geq 10^{-3} s^{-1}$ (das sind etwa 10 % der maximalen Photolysefrequenz). Für kleinere Werte von J_{NO_2} ist die Annahme des stationären Zustands für NO/NO_2 nicht gegeben. Dies gilt insbesondere nachts, da dann der Strahlungsfluß $J_{NO_2} = 0$ ist.

Zunächst ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Ozonproduktionsrate und J_{NO_2} zu sehen. Außerdem wird ersichtlich, daß an Tagen mit hoher Strahlungsintensität P_{O_3} mit der NO_x Konzentration korreliert ist. Die höchsten Produktionsraten werden erreicht, wenn an klaren Tagen (großes J_{NO_2}) um die Mittagszeit hohe NO_x Werte vorherrschen (Abb. 37).

Dies ist auf dem Schauinsland häufig der Fall, da bei schönem Wetter durch das Aufwärmen der Berghänge stark verschmutzte Luft aus Freiburg zum Schauinsland gelangt. Als nächstes wurde unter Verwendung aller Daten des Jahres 1989 die Korrelation zwischen P_{O_3} und J_{NO_2} bzw. NO_x untersucht. Abb. 38 zeigt die berechnete Ozonproduktionsrate als Funktion der gemessenen NO_x -Konzentration. Die Analyse wurde mit ca. 1000 stündlichen Mittelwerten der einzelnen Meßgrößen durchgeführt und zwar nach verschiedenen Werten für J_{NO_2} getrennt.

In allen drei Klassen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen P_{O_3} und NO_x , wobei die Steigung der Ausgleichsgeraden mit steigendem J_{NO_2} zunimmt.

Eine zweidimensionale Ausgleichsrechnung für alle Werte aus 1989 zeigt, daß die Orte gleicher Ozonproduktion die Form von Hyperbeln haben, P_{O_3} hängt linear von J_{NO_2} und NO_x ab.

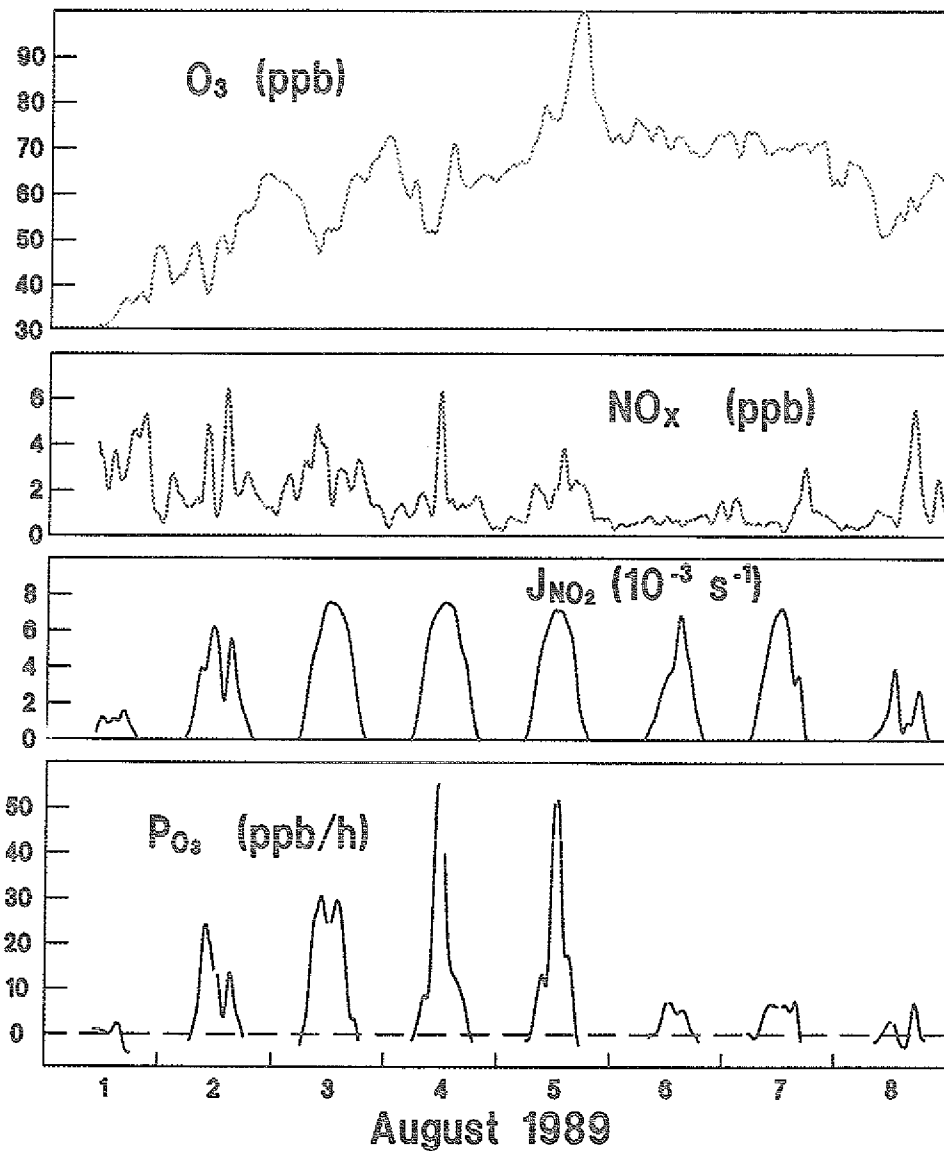


Abb. 37. Tagesgänge von O_3 , Stickoxiden, J_{NO_2} , O_3 -Produktion: Tagesgänge von Ozon, Stickoxiden, NO_2 -Photolysefrequenz und nach Gl. 4 berechneter Ozonproduktion auf dem Schauinsland während der ersten 8 Tage im August 1989.

Setzt man NO_x in ppb und J_{NO_2} in s^{-1} ein, so ergibt sich der quantitative Zusammenhang in Gleichung (5.4) :

$$P_{O_3} = 1200 \cdot J_{NO_2} \cdot [NO_x] \quad (\text{ppb} \cdot h^{-1}) \quad [5.4]$$

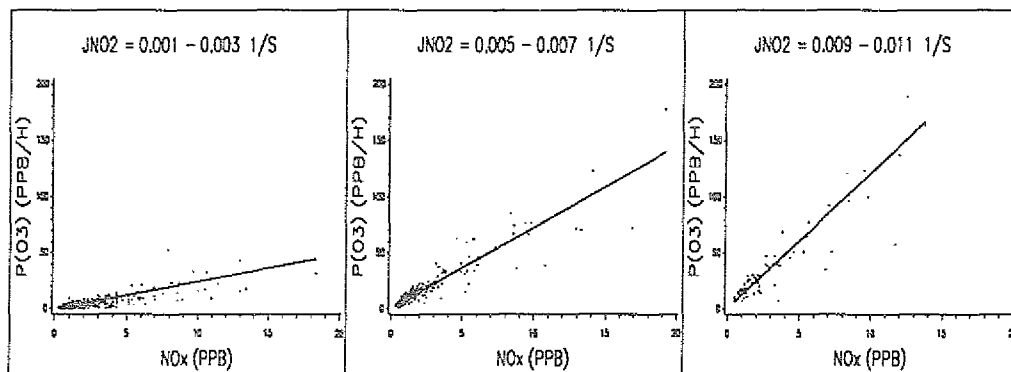


Abb. 38. Ozonproduktionsrate als Funktion von NO_x : Abhängigkeit der Ozonproduktionsrate auf dem Schauinsland von der NO_x Konzentration. Für die Berechnung von P_{O_3} wurden ca. 1000 stündliche Mittelwerte der Meßdaten aus 1989 verwendet. Sie wurden nach hohen, mittleren und niedrigen Photolyserate klassifiziert. Die Geraden wurden durch lineare Ausgleichsrechnung bestimmt.

Das bemerkenswerteste Ergebnis ist, daß die photochemische Produktionsrate auch für hohe NO_x Konzentrationen von bis zu 20 ppb noch mit steigendem NO_x wächst. Dabei werden in Einzelfällen Produktionsraten von bis zu $100 \text{ ppb} \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht. Tage mit hohen Produktionsraten schlagen sich, wie in Abb. 38 deutlich wird, auch in einem deutlichen Anstieg der Ozonkonzentration nieder. Allerdings ist der an Tagen mit hoher Ozonproduktion beobachtete Ozonanstieg wesentlich geringer als die ermittelte Produktionsrate, nämlich nur $5\text{--}10 \text{ ppb} \cdot \text{h}^{-1}$. Dafür können sowohl chemische Verluste als auch Transport, wie z.B. vertikale Durchmischung und Deposition, verantwortlich sein. Untersuchungen, die diese Frage quantitativ klären sollten (Vertikalsondierungen etc.) wurden während der zweiten Meßkampagne an der Station durchgeführt.

Eine wichtige Fragestellung ist daher die Überprüfung der Anwendbarkeit der Gleichung (5.1) durch Vergleich der berechneten Werte mit direkten Messungen der Peroxiradikale. Deshalb wurden im Rahmen des Vorhabens zwei Meßkampagnen am Schauinsland durchgeführt. Hauptziel dieser Kampagnen war es, die Ozonproduktionsrate durch die Messung der Konzentrationen von Peroxiradikalen und NO direkt zu bestimmen. Außerdem wurde die Bilanz von NO_3 - und RO_2 -Radikalen bei Nacht untersucht (siehe „Nachtchemie auf dem Schauinsland“).

Die Kampagnen fanden im Mai 1989 und im August 1990 statt. Die Peroxiradikale wurden mit Hilfe der an der KFA entwickelten Methode der kryogenen Anreicherung (Matrixisolation) gesammelt und anschließend im Labor mittels Elektronen Spin Resonanz Spektroskopie (ESR) analysiert (*Mihelcic et al., 1985*). Durch die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Analyse der ESR-Spektren (*Mihelcic et al., 1990*) ist es mittlerweile möglich, mit dieser Methode nicht nur die Summe aller Peroxiradikale zu quantifizieren sondern auch spezialisierte Informationen über die Konzentrationen einzelner Peroxiradikale zu erhalten. Im Einzelnen können die Spezies NO_2 , NO_3 , HO_2 , Peroxiacetyl, sowie die Summe der Alkylperoxiradikale nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt unterhalb von 5ppt. Für NO_3 ist die Methode wegen der kleineren Linienbreite um einen Faktor 2 empfindlicher (Nachweisgrenze 3 ppt).

Die MIESR-Proben wurden in einer Höhe von 15m über dem Boden gesammelt. Dazu wurde der Kryosammler mit einer drehbar gelagerten Plattform auf einem Teleskopmast montiert. Eine Windfahne sorgte dafür, daß die Ansaugöffnung für die Radikale stets in den Wind zeigte, um Kontaminationen durch den Sammler selbst zu verhindern. Insgesamt wurden während der zwei Kampagnen 54 Proben gesammelt und bzgl. ihrer Peroxiradikalkonzentration analysiert. Die Daten umfassen 7 Tagesgänge und eine Nacht. Die Interpretation dieses umfangreichen Datensatzes ist insbesondere zur Thematik der Ozonproduktion noch nicht abgeschlossen.

In Tab. 12 und Tab. 13 sind die während der beiden Kampagnen gemessenen Konzentrationen der Peroxiradikale aufgelistet. Außerdem sind die individuellen Konzentrationen von HO_2 sowie der Summe der Alkylperoxiradikale, $\sum_i [RO_2]_i$, die O_x -Konzentration und die nach Gleichung (5.4) berechnete Ozonproduktionsrate aufgeführt. Die maximalen Peroxiradikalkonzentrationen liegen bei etwa 100 ppt. Sie werden in der Regel um die Mittagszeit, bzw. am Nachmittag erreicht. Außerdem deutet sich eine Antikorrelation mit der NO -Konzentration an. Der Anteil der HO_2 -Radikale liegt meist zwischen 20 und 50 %. Dies ist deutlich weniger, als die in den meisten Modellen verwendeten chemischen Mechanismen vorhersagen. Bei hohen NO -Konzentrationen und niedrigen RO_2 -Konzentrationen liegt der HO_2 -Anteil allerdings manchmal auch über 50%.

Datum	Tageszeit MEZ	HO ₂ ppt	$\sum [RO_2]_i$ ppt	NO ppt	P _o , ppb/h
23.5.89	9:46-10:16	≤1	11±3	1.17±0.05	7.9±3
23.5.89	11:00-11:30	≤5	≤5	2.08±0.08	≤2
23.5.89	13:25-13:55	3±3	77±3	0.63±0.02	30±3
23.5.89	14:55-15:25	16±3	47±3	0.56±0.02	16±3
23.5.89	16:50-17:25	≤5	≤5	0.88±0.02	≤3
23.5.89	17:55-18:25	≤5	≤5	0.54±0.02	≤2
25.5.89	8:10-8:50	≤1	28±5	0.33±0.01	5.6±0.01
25.5.89	9:35-10:05	≤5	≤5	0.49±0.02	1.5±0.02
25.5.89	11:05-11:35	6±4	37±4	0.22±0.01	5.0±0.01
25.5.89	12:08-12:38	14±3	33±3	0.25±0.01	5.0±0.01
25.5.89	13:36-14:07	15±3	45±3	0.22±0.01	6.0±0.01
25.5.89	15:16-15:46	3±3	63±3	0.21±0.01	8.1±0.01
25.5.89	16:35-17:06	≤1	44±3	0.24±0.01	6.4±0.01
25.5.89	17:45-18:15	≤1	24±3	0.33±0.01	4.8±0.01
26.5.89	12:20-12:50	28±3	50±3	0.22±0.01	6.7±0.01
26.5.89	14:24-14:59	16±5	101±5	0.23±0.02	14.2±0.02
26.5.89	16:00-16:30	7±3	29±3	0.31±0.01	5.5±0.01
26.5.89	17:30-18:00	6±4	31±4	0.16±0.01	3.0±0.01
29.5.89	5:40-6:10	≤1	18±3	0.008±0.007	0.1±0.007
29.5.89	9:15-9:45	10±3	28±4	0.06±0.01	1±0.01
29.5.89	11:00-11:30	7±3	32±3	0.22±0.01	4.3±0.01
29.5.89	14:30-15:00	17±3	18±3	-	-
29.5.89	16:00-16:30	≤5	≤5	0.45±0.01	≤1.4
29.5.89	17:30-18:00	≤1	72±4	0.30±0.01	13.2±0.01
29.5.89	18:33-19:03	≤5	≤5	0.10±0.02	≤0.3

Tab. 12. Tagesvariation der Ozonproduktionsrate 23.-29.5.1989: Tagesvariation von $\sum [RO_2]_i$, HO₂, NO und Ozonproduktionsrate am 23., 25., 26. und 29.05.1989, gemessen auf der Meßstation Schauinsland.

Die nach Gleichung (5.2b) berechnete Ozonproduktionsrate erreicht Spitzenwerte von 30 ppb/h. In den meisten Fällen liegt die Ozonproduktionsrate jedoch auch um die Mittagszeit nur bei 10 ppb/h oder darunter.

Datum	Tageszeit MEZ	HO ₂ ppt	$\sum [RO_2]$ ppt	NO ppt	P _o , ppb/h
15.8.90	9:00-9:30	6±3	16±3	0.190±0.02	1.9±0.02
15.8.90	10:30-11:00	≤1	19±3	0.160±0.02	1.9±0.02
15.8.90	12:05-12:35	11±3	22±3	0.150±0.01	2.0±0.01
15.8.90	14:00-14:30	14±3	32±3	0.220±0.01	4.3±0.01
15.8.90	15:30-16:00	≤1	16±3	0.250±0.02	2.4±0.02
15.8.90	17:00-17:30	≤1	9±2	0.310±0.02	1.7±0.02
15.8.90	18:00-18:30	≤1	7±2	0.110±0.01	0.5±0.01
15.8.90	19:00-19:30	≤1	14±3	0.020±0.01	0.2±0.01
22.8.90	10:35-11:05	≤5	≤5	1.770±0.09	≤5
22.8.90	11:35-12:05	≤5	≤5	0.840±0.04	≤3
22.8.90	12:35-13:05	≤5	≤5	0.790±0.04	≤2
22.8.90	14:00-14:30	3±2	10±2	0.510±0.03	3.1±0.03
22.8.90	15:15-15:45	3±2	10±2	0.570±0.02	3.5±0.02
23.8.90	10:30-11:00	≤1	13±3	0.820±0.06	6.5±0.06
23.8.90	12:00-12:30	2±2	8±2	1.530±0.08	7.5±0.08
23.8.90	13:15-13:45	3±3	8±3	0.810±0.03	4.0±0.03
23.8.90	14:05-14:35	9±3	14±3	0.570±0.02	4.9±0.02
23.8.90	15:00-15:30	8±2	16±2	0.520±0.02	5.1±0.02
23.8.90	16:00-16:30	8±3	12±3	0.320±0.03	2.3±0.03
23.8.90	17:00-17:30	≤1	18±2	0.160±0.01	1.8±0.01
23.8.90	18:00-18:30	≤1	16±2	0.120±0.01	1.2±0.01

Tab. 13. Tagesvariation der Ozonproduktionsrate 15., 22., und 23.8.1990: Tagesvariation von $\sum [RO_2]$, HO₂, NO und Ozonproduktionsrate am 15., 22., und 23.08.1990, gemessen auf der Meßstation Schauinsland.

Abb. 39 zeigt exemplarisch den Vergleich der gemessenen Peroxiradikalkonzentration mit derjenigen, die sich durch Umstellen von Gleichung (5.3) ergibt :

$$\sum [RO_2]_i = \frac{P_{O_3}}{[NO]k_{4,i}} = k_{4,i}^{-1} \cdot \left(\frac{[NO_2]}{[NO]} \cdot J_{NO_2} - [O_3] \cdot k_3 \right) \quad [5.5]$$

Außerdem sind zum Vergleich die Konzentrationen von NO , NO_x und O_3 sowie die Photolyse rate von NO_2 dargestellt.

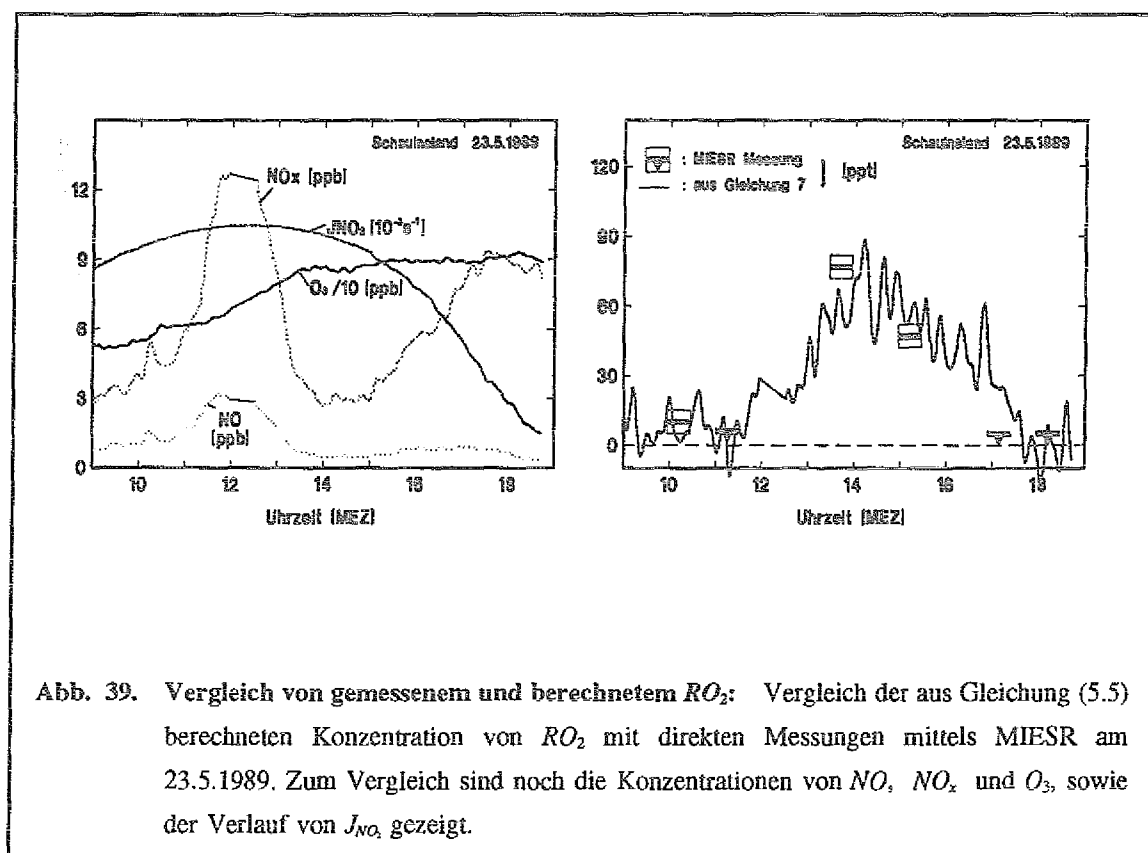


Abb. 39. Vergleich von gemessenem und berechnetem RO_2 : Vergleich der aus Gleichung (5.5) berechneten Konzentration von RO_2 mit direkten Messungen mittels MIESR am 23.5.1989. Zum Vergleich sind noch die Konzentrationen von NO , NO_x und O_3 , sowie der Verlauf von J_{NO_2} gezeigt.

Die Übereinstimmung zwischen der gemessenen und berechneten RO_2 -Konzentration ist an diesem Tag erstaunlich gut, insbesondere da die Konzentrationen über einen relativ großen Bereich variieren.

Ein Vergleich aller Daten weist darauf hin, daß die aus dem stationären Zustand von NO und NO_2 abgeleitete Peroxiradikalkonzentration um etwa einen Faktor 2-4 überschätzt wird. Die Gründe für diese Abweichung sind noch nicht geklärt. Insbesondere müssen die in die Berechnung aus Gleichungen (5.3 und 5.5) eingehenden Meßdaten bezüglich ihrer Genauigkeit noch besser abgesichert werden.

Es gibt allerdings auch ein grundsätzliches Problem bei dem Vergleich von Peroxiradikalkonzentrationen aus Gleichung (5.5) mit der MIESR Messung: Bei hohen NO_x -Konzentrationen ist die MIESR zu unempfindlich, und bei niedrigen NO_x -Konzentrationen ist die indirekte Bestimmung zu ungenau. Deswegen wurde mit der Entwicklung eines weiteren Verfahrens zur Messung von Peroxiradikalen begonnen. Es beruht auf dem Prinzip eines chemischen Verstärkers und ist in Anhang A.3 beschrieben.

Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die indirekte Bestimmung aus dem photostationären Gleichgewicht von NO_x zumindest relative Aussagen bezüglich der Abhängigkeit der Ozonbildungsrate von UV-Strahlungsfluß und Vorläuferkonzentrationen erlaubt.

5.2 Korrelation zwischen NO_2 und O_3

Im folgenden wurde anhand der in diesem Projekt gewonnenen Daten die Frage untersucht, wieviele Ozonmoleküle ein einmal emittiertes NO -Molekül produzieren kann, bevor es selbst aus dem System entfernt wird.

Betrachten wir ein Luftpaket, das sich von einer Quellregion zum Meßort bewegt. Die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen von NO_x , NO_2 und O_3 sind durch die Kontinuitätsgleichungen nach (Gl. 5.1) gegeben, wobei P_i die chemischen Produktionsterme und L_i die chemischen Verlustterme zusammenfaßt.

$$\frac{\partial[NO_x]}{\partial t} = P_{NO_x} - L_{NO_x} - \nabla(\phi_{NO_x}) \quad [5.1a]$$

$$\frac{\partial[NO_2]}{\partial t} = P_{NO_2} - L_{NO_2} - \nabla(\phi_{NO_2}) \quad [5.1b]$$

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial t} = P_{O_3} - L_{O_3} - \nabla(\phi_{O_3}) \quad [5.1c]$$

Der Term $\nabla(\phi)$ beschreibt die lokale Änderung der Konzentration durch turbulente Diffusion und am Boden durch trockene Deposition. Wie in Abb. 2 gezeigt, entsteht beim chemischen Abbau von NO_x definitionsgemäß NO_2 . Die Summe der in Abb. 2 unter der Bezeichnung NO_2 zusammengefaßten Spezies ist gerade ein Maß für das NO_x , das in die Luftmasse emittiert wurde, dort seinen Anteil an der Ozonbilanz geleistet hat und mittlerweile verbraucht wurde, d.h. es gilt :

$$P_{NO_2} = L_{NO_x} \quad [5.6]$$

Die katalytische Effizienz $\bar{K}$ von NO_x für die Ozonbildung ist als das Verhältnis der Produktion von O_3 (P_{O_3}) zum Verlust von NO_x (L_{NO_x}) definiert (Gl. 5.7, Liu et al., 1987) :

$$\bar{K} = \frac{P_{O_3}}{L_{NO_x}} \quad [5.7]$$

Nach Gl. (5.6) ist $\bar{K}$ auch gleich dem Verhältnis von P_{O_3} zu P_{NO_x} :

$$\bar{K} = \frac{P_{O_3}}{P_{NO_x}} \quad [5.8]$$

Befindet man sich in Quellnähe, so ist die Änderung der Konzentration im wesentlichen durch die Produktionsterme bestimmt. Vernachlässigt man deshalb zunächst die Verluste und den Transportterm, so gilt näherungsweise anstelle von Gl. (5.1) :

$$\Delta[O_x] = [O_x]_m - [O_x]_0 = P_{O_3} \Delta t \quad [5.9a]$$

$$\Delta[NO_x] = [NO_x]_m - [NO_x]_0 = P_{NO_x} \Delta t \quad [5.9b]$$

Durch Einsetzen in Gl. (5.7) erhält man schließlich die Beziehung (5.10) :

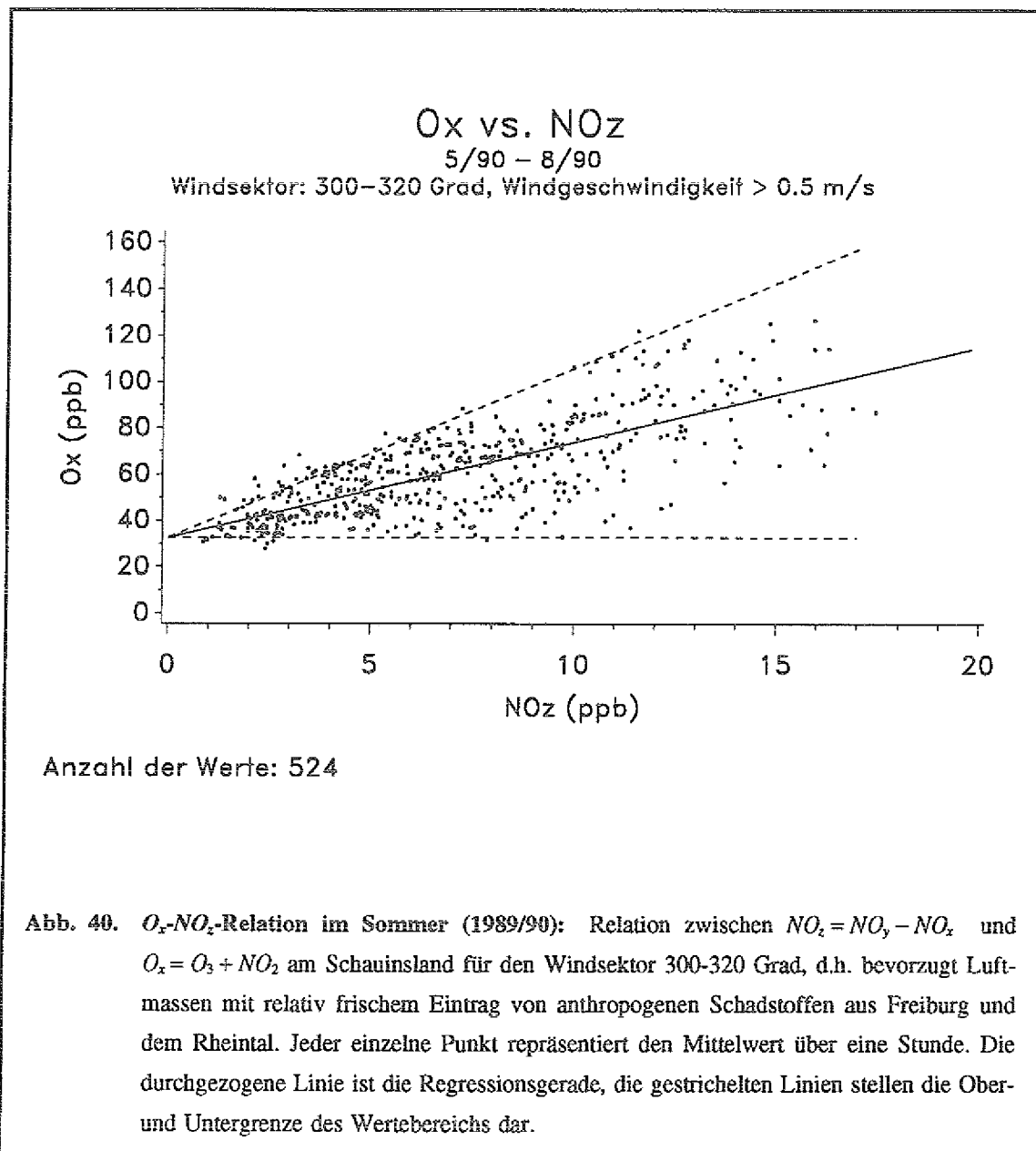
$$\bar{K} = \frac{[O_x]_m - [O_x]_0}{[NO_x]_m - [NO_x]_0} \quad [5.10]$$

Dabei benennen die Indizes m und 0 die jeweiligen Konzentrationen am Meßort, bzw. in der betrachteten Luftmasse vor Überstreichen der Quellregion. Für die O_x -Konzentration am Meßort erhält man dann die Beziehung (5.11) :

$$[O_x]_m = \bar{K}([NO_x]_m - [NO_x]_0) + [O_x]_0 \quad [5.11]$$

Aus der Auftragung der O_x -Konzentrationen gegen die aus den NO_y - und NO_x -Daten ermittelten NO_x -Werte erhält man $\bar{K}$ als Steigung der Regressionskurve.

In Abb. 40 sind die am Schauinsland gemessenen O_x Konzentrationen gegen die von NO_x aufgetragen und zwar für die Sommermonate Mai bis August. Aufgrund der oben gemachten Voraussetzungen wurden nur Daten aus dem NW-Sektor verwendet. Wie bereits gezeigt, sind diese Luftmassen durch relativ frische Emission geprägt, so daß die Vernachlässigung der nichtchemischen Verluste hier am ehesten gerechtfertigt ist. Außerdem tritt die Windrichtung NW bevorzugt an sonnigen Tagen auf, wenn die Produktionsterme für O_x und NO_x groß sind.



Die niedrigsten O_x Konzentrationen liegen bei etwa 30-40 ppb. Vergleichbare Ozonkonzentrationen wurden von uns auch über dem Atlantik gefunden (*Smit et al., 1989A*). Sie sind damit repräsentativ für den Ozonhintergrund in mittleren Breiten der Nordhemisphäre, d.h. für $[O_x]_0$.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden hat einen Wert von $\bar{K} = 4O_x/NO_z$.

Im Mittel werden also bei Advektion von Luftmassen aus dem Rheintal im Sommer für jedes abgebaute NO_x Molekül etwa vier Ozonmoleküle gebildet. Die gestrichelten Linien geben die maximale und minimale Grenze für die Steigung. Sie liegen bei 0 und 7.5.

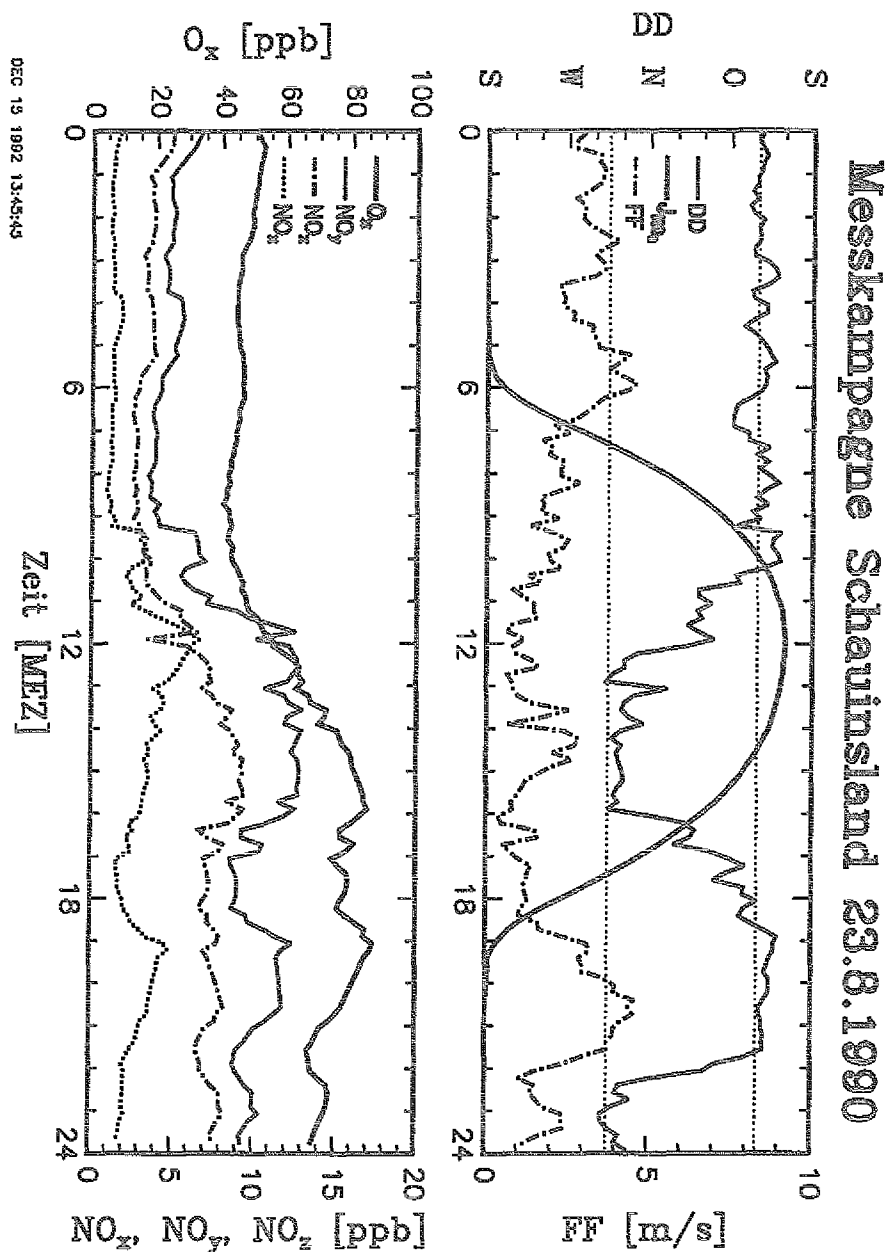


Abb. 41. Tagesgänge von Spurenstoffen/Meteorologischen Daten am 23.8.1990: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von NO_x , NO_y , NO_z und O_3 , sowie von Windrichtung und -geschwindigkeit und der Photolysefrequenz von NO_2 am 23.8.1990.

Der maximale Wert für $\bar{K}$ sollte nach den Ausführungen in Kap. 2 an Tagen mit maximaler Sonneneinstrahlung erreicht werden. Abb. 41 gibt den zeitlichen Verlauf der

Konzentrationen der Stickoxide, Kohlenwasserstoffe, Ozon, O_x und NO_x , sowie die Verläufe der meteorologischen Parameter am 23. August 1990 wieder. Man sieht das am Schauinsland für sommerliches Hochdruckwetter typische Bild.

Etwa um 8 Uhr morgens wird es schwachwindig und die Windrichtung dreht auf NW. Etwa 1 1/2 h später hat sich die nächtliche Bodeninversion im Tal nordwestlich der Meßstation so weit aufgelöst, daß die Obergrenze der PBL die Höhe der Meßstation erreicht, was sich durch einen raschen Anstieg von NO_x und NO_y bemerkbar macht. Durch die in „Meteorologische Daten“ beschriebene thermische Zirkulation wird für den Rest des Nachmittags relativ frisch verschmutzte Luft aus dem Freiburger Raum an die Station transportiert. Während die NO_y -Konzentration über den gesamten Nachmittag fast konstant ist, zeigt die Abnahme der NO_x -Konzentration und die Zunahme von Ozon die photochemische Aktivität in der Luftmasse. Abb. 42 zeigt für den Zeitraum von 7 - 21:30 h die Korrelation zwischen O_x und NO_x .

Die verschiedenen Symbole identifizieren verschiedene Zeitabschnitte. Die Unterteilung wurde anhand der Windrichtungsänderungen in Abb. 41 durchgeführt. Die mit x und • gekennzeichneten Daten repräsentieren die morgendlichen und abendlichen O_x - und NO_x -Konzentrationen bei Südostwind, die Sterne markieren den Zeitraum, in dem die thermische Zirkulation mit Nordwestwind voll ausgebildet war, und die Rauten und Quadrate entsprechen den Phasen während der Winddrehung. Läßt man zunächst die Windrichtungsänderungen außer betracht, so ergibt sich eine überproportionale Zunahme der O_x -Konzentration als Funktion der NO_x -Konzentration. Dies würde nach obigem Ansatz bedeuten, daß die katalytische Effizienz von NO_x für die Ozonerzeugung im Verlauf des Tages, bzw. als Funktion des Alters der Luftmasse von $\bar{K} = 3$ bis $\bar{K} = 8$ ansteigt. Allerdings läßt sich so der abendliche Rückgang der NO_x -Konzentrationen bei etwa gleichbleibenden O_x -Konzentrationen nicht erklären.

Eine andere Erklärung für die beobachtete Krümmung ist, daß die verschiedenen Symbole nicht nur den zeitlichen Ablauf beschreiben, sondern auch verschiedene Luftmassen charakterisieren. Die Phase zwischen 12 und 16 h ist durch konstanten Nordwestwind gekennzeichnet. Außerdem war in diesem Zeitraum die NO_y Konzentration konstant, d.h. die Planetare Grenzschicht kann als gut durchmischt angesehen werden. Die Steigung zwischen O_x und NO_x liegt in diesem Zeitraum bei $\bar{K} = 8$, was etwa der maximalen möglichen Steigung in Abb. 40 entspricht. Man könnte somit folgern, daß die katalytische Effizienz von NO_x für die Ozonbildung an Tagen mit maximaler Einstrahlung etwa doppelt so hoch ist, wie im Mittel über den gesamten Sommer. Verbindet

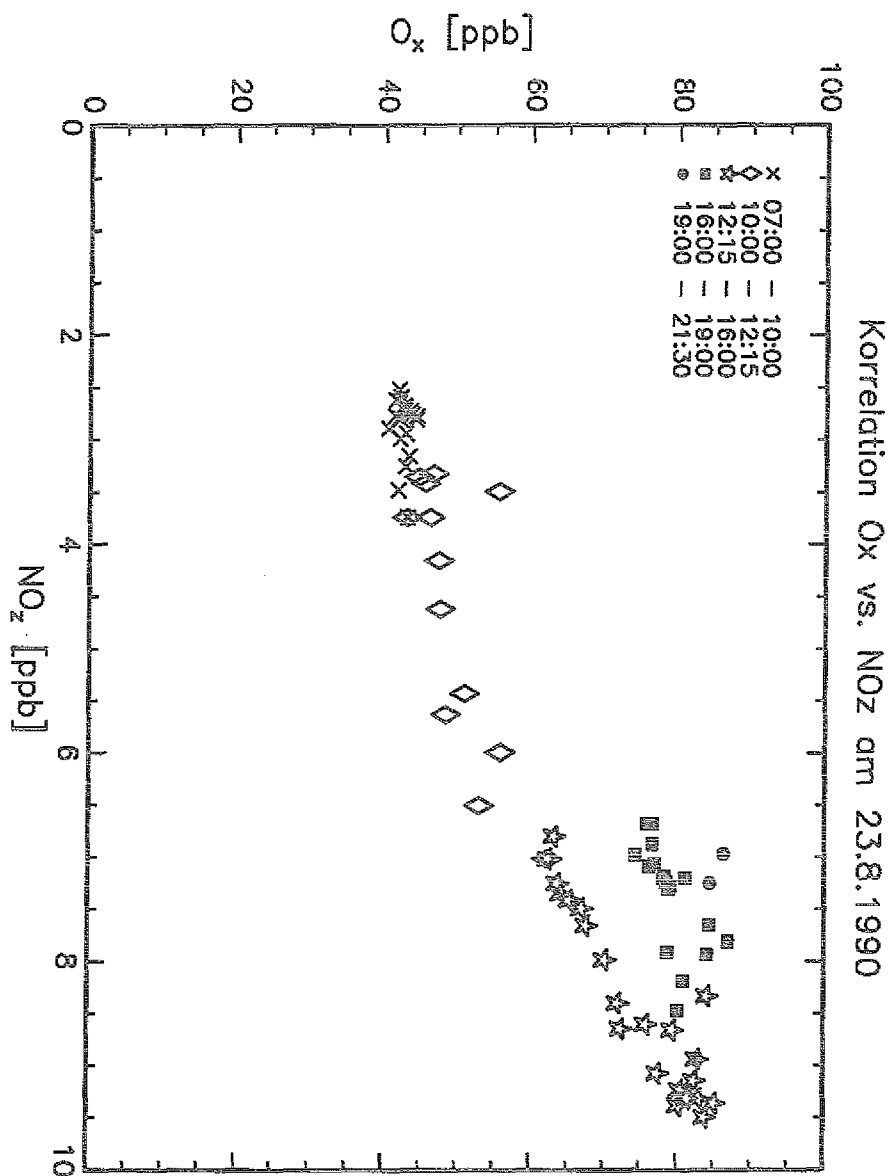


Abb. 42. Korrelation zwischen O_x und NO_z am 23.8.1990: Korrelation zwischen O_x und NO_z am 23.8.1990 zwischen 7 und 21:30 Uhr. Die Symbole markieren den zeitlichen Verlauf der Wertepaare.

man die morgendlichen und abendlichen Werte aus der Windrichtung Südost, so ergibt sich für $\bar{K}$ ebenfalls ein Wert von 8.

Die Übergangsphasen zwischen den beiden Windrichtungen könnten dann jeweils durch Mischung zwischen den beiden verschiedenen Luftmassen erklärt werden. Bei genauerem Betrachten von Abb. 41 ist allerdings zu erkennen, daß die NO_2 -Konzentration schon um 14:30 h, d.h. 1 1/2 Stunden vor Beginn der Winddrehung konstante Werte erreicht, während die Konzentration von O_3 noch weiter steigt. Auch der anschließende Rückgang der NO_2 Konzentration findet noch vor der eigentlichen Winddrehung statt. Dieser Befund legt nahe, daß der zeitliche Verlauf der O_3 - NO_2 -Wertepaare in Abb. 42 durch den mit steigenden Konzentrationen zunehmenden Einfluß von Verlustprozessen hervorgerufen wird, die in Gleichung (5.9) ja vernachlässigt wurden.

Nach den allgemein akzeptierten Vorstellungen besteht NO_2 am Tage in erster Linie aus HNO_3 und PAN. Der Abbau von HNO_3 erfolgt hauptsächlich durch trockene Deposition am Erdboden, bzw. durch Inkorporation in Aerosole und Umwandlung in Nitrat. Das aerosolgebundene Nitrat ist immer noch ein Bestandteil von NO_2 und wird ebenfalls durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt. (Bei Regen werden HNO_3 und Nitrat innerhalb von kurzer Zeit komplett ausgewaschen, was für den 23.8.90 jedoch keine Rolle spielt). Auch für Ozon ist in den bodennahen Luftschichten die trockene Deposition der wichtigste Verlustprozeß. Die Depositionsgeschwindigkeit für HNO_3 ist etwa viermal größer als die von Ozon (*Huebert und Robert, 1985, Galbally und Roy, 1980*) Deshalb wirkt sich der Einfluß von Verlusten auf die NO_2 -Konzentration stärker aus als auf die von O_3 . Erste Simulationen mit einem Boxmodell zeigten, daß sich der Verlauf der O_3 - NO_2 -Kurve in Abb. 42 unter der Annahme einer gegenüber O_3 zweimal schnelleren Verlustrate für NO_2 auch erklären läßt, wenn das Verhältnis der Produktionsraten von O_3 und NO_2 als konstant angenommen wird. Der Wert für $\bar{K}$ ist dann durch die Anfangssteigung gegeben und liegt bei etwa 3-4. Die maximale Steigung von $\bar{K} = 8$ in Abb. 42 ist somit die obere Grenze für die katalytische Effizienz von NO_2 am 23.8.1990. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß die hier verwendete Bestimmungsmethode die NO_2 Konzentration geringfügig unterschätzt, da aerosolgebundenes Nitrat nicht mit einer Effizienz von 100% zu NO konvertiert wird. Auch aus diesem Grunde ist das aus den O_3 - NO_2 -Daten abgeleitete $\bar{K}$ eine Obergrenze

Eine weitere Möglichkeit den zeitlichen Verlauf der O_3 - NO_2 -Werte zu erklären, ist die Bildung von PAN. Während die Umwandlung von NO_2 zu HNO_3 unter troposphärischen Bedingungen einen permanenten Verlust von NO_2 bedeutet, ist PAN nur ein temporärer Speicher für NO_2 , da es mit einer Zeitkonstanten von etwa einer Stunde in Peroxyacetylradikale und NO_2 zerfällt. Unter konstanten Randbedingungen stellt sich in

einer photochemisch aktiven Luftmasse innerhalb von einer Stunde für PAN ein photostationärer Zustand ein. Nach Erreichen dieses Zustands bedeutet die Produktion von PAN keinen NO_x Verlust mehr, da sie durch den PAN Zerfall aufgewogen wird. Die niedrige Steigung der O_x - NO_x Wertepaare zwischen 10 und 12 h könnte somit durch die Produktion von PAN verursacht sein. Nachdem sich der stationäre Zustand für PAN eingestellt hat, ist die Netto-Produktion von NO_x praktisch nur noch durch Produktion von HNO_3 verursacht, so daß sich dann eine größere Steigung zwischen O_x und NO_x ergibt. Der abendliche Rückgang der NO_x Konzentration ohne Änderung der Ozonkonzentration wäre somit ein Ergebnis des PAN Zerfalls. Unter der Annahme daß die Krümmung in Abb. 42 ausschließlich durch PAN verursacht wird, ist $\bar{K} = 8$ der richtige Wert der katalytischen Effizienz von NO_x für die Ozonbildung am 23.8.1990.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß unter den für die Umgebung des Schauinsland typischen Bedingungen bei sommerlichem Hochdruckwetter ein einmal emittiertes NO_x -Molekül im Laufe seiner atmosphärischen Lebenszeit höchstens 8 Ozonmoleküle erzeugt. Im Mittel über den Sommer ist die katalytische Effizienz wahrscheinlich um einen Faktor 2 niedriger, als an Tagen mit maximaler Einstrahlung.

5.3 Korrelationen zwischen Ozon und Alkylnitrat

Wie in „Chemische Grundlagen der Ozonbilanz“ gezeigt, entstehen bei der Reaktion von Peroxiradikalen mit NO neben NO_2 , das in der Folge Ozon bildet, auch organische Nitrate (R 2.2b). Das Verhältnis zwischen beiden Reaktionskanälen ist eine für das jeweilige RO_2 -Radikal spezifische Größe. Mit der Definition

$$\alpha_i = \frac{k_{2b}}{k_{2a} + k_{2b}}$$

geht Gl. (2.6) über in Gl. (5.12)

$$P_{O_x} = [NO] \cdot \sum_i [RO_2]_i \cdot k_{2i} \cdot (1 - \alpha_i) \quad [5.12]$$

Gleichzeitig gilt für die Produktionsrate der Alkylnitrate:

$$P_{RONO_2} = [NO] \cdot \sum_i [RO_2]_i \cdot k_{2i} \cdot \alpha_i \quad [5.13]$$

wobei α_i die jeweiligen Anteile der $RONO_2$ -Bildung für die einzelnen Peroxiradikale sind (Verzweigungsverhältnis).

In Abb. 43 sind die im Sommer am Tage bei Wind aus dem Nordwestsektor gemessenen Konzentrationen der C_3 - C_8 -Alkylnitrate gegen die gleichzeitig gemessene O_x -Konzentration aufgetragen.

Die Ergebnisse einer linearen Regressionsanalyse der Form :

$$[RONO_2] = \bar{\alpha}[O_x] - [O_x]_0 \quad [5.14]$$

sind in Tab. 14 aufgeführt. Alle Alkylnitrate zeigen eine gute Korrelation mit O_x . Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0.75 und 0.83. Für die Summe aus allen Alkylnitraten $\geq C_3$ ergibt sich eine Steigung von $\bar{\alpha} = 3,9 \cdot 10^{-3}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.82. Wegen ihrer Entstehung aus derselben Reaktion ist das gleichzeitige Auftreten von erhöhten Ozon- und Alkylnitratkonzentrationen ein eindeutiger Beweis für die photochemische Herkunft der erhöhten Ozonkonzentrationen am Schauinsland.

$\Sigma[RO_2]_i$	Steigung(10^3) $\pm 2\sigma$	$O_{x0} \pm 2\sigma$	Korr.-Koeff.
C_3	0,73 $\pm$ 0,18	14 $\pm$ 6	0,82
C_4	0,81 $\pm$ 0,20	18 $\pm$ 7	0,80
C_5	1,15 $\pm$ 0,30	22 $\pm$ 9	0,83
C_6	0,65 $\pm$ 0,20	16 $\pm$ 8	0,76
C_7	0,50 $\pm$ 0,15	18 $\pm$ 8	0,75
$\Sigma C_3 - C_8$	3,90 $\pm$ 1,0	18 $\pm$ 9	0,82

Tab. 14. Korrelation zwischen Alkylnitraten und O_x : Ergebnisse der Regressionsanalysen der Auftragungen der Konzentrationen der C_n -Alkylnitratgruppen gegen O_x . (Angaben für $[O_x]_0$ in ppb.)

Die Größe $[O_x]_0$ entspricht dem nicht-photochemisch produzierten Ozon (s.u.).

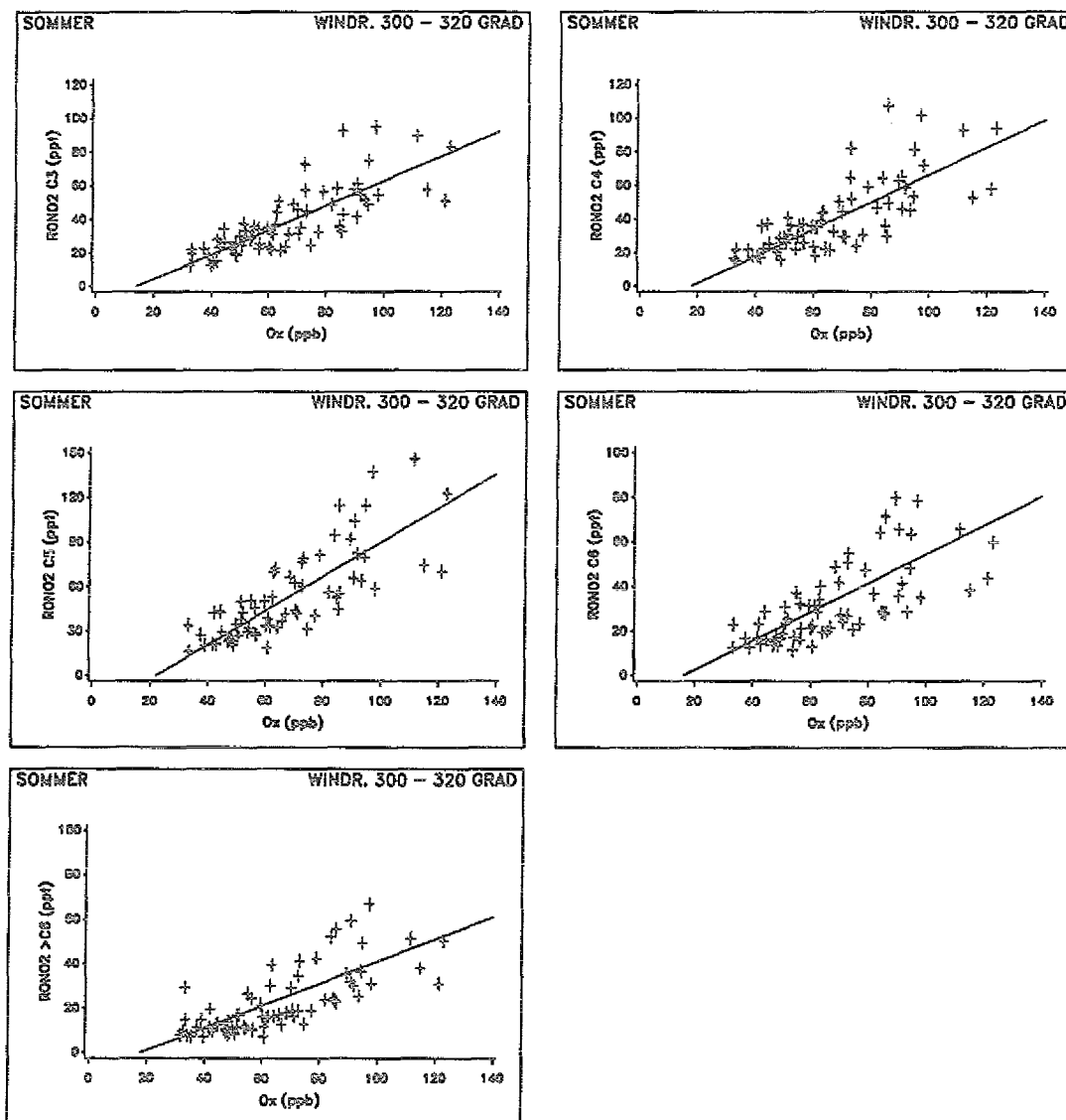


Abb. 43. Korrelation der C_3 - C_8 -Alkylnitrats mit der O_3 -Konzentration: Auftragung der Konzentrationen der C_3 - C_8 Alkylnitrats gegen die O_3 -Konzentration (Nordwestsektor, Sommer, Tag). Die eingezeichnete Gerade ist das Ergebnis einer linearen Regressionsanalyse (vgl. auch Tab. 14).

Entsprechend der im vorigen Kapitel gemachten Ausführungen sind in Quellnähe die Änderungen der Konzentrationen im Wesentlichen durch die Produktionsterme bestimmt. Für die Alkylnitrats gilt dies in höherem Maße als für NO_2 , da die Verlustprozesse (Photolyse und Reaktion mit OH) relativ langsam ablaufen. Somit sollte die Stei-

gung der Ausgleichsgeraden zwischen den Ozon- und Alkylnitratkonzentrationen das Verhältnis der entsprechenden Produktionsraten wiedergeben :

$$P_{RONO_2} = \bar{\alpha} \cdot P_{O_3} \quad [5.15]$$

Der Wert für $\bar{\alpha}$ läßt sich auch theoretisch vorhersagen, indem man die einzelnen, gemessenen Alkylnitratkonzentrationen mit den entsprechenden Verzweigungsverhältnissen α_i aus laborkinetischen Daten wichtet. Man erhält dann :

$$\frac{\sum_i \alpha_i \cdot k_{2,i} \cdot [RO_2]_i}{\sum_i (1 - \alpha_i) \cdot k_{2,i} \cdot [RO_2]_i} = 0.083 \quad [5.16]$$

Unter der Annahme, daß die C_3 - C_8 -Alkylperoxiradikale die einzige Quelle für Ozon darstellen, müßte der Wert für $\bar{\alpha}$ etwa 20 mal höher sein als die experimentell gefundene Steigung in Abb. 43. Man muß also folgern, daß die Ozonproduktion am Schauinsland überwiegend durch RO_2 -Radikale bestimmt ist, die durch die Messung der Alkylnitate nicht erfaßt werden. Hierfür in Frage kommende Peroxiradikale sind $C_2H_5O_2$, CH_3O_2 und HO_2 , sowie Peroxyacylradikale und substituierte Peroxiradikale, die aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Diese haben entweder den Wert $\alpha=0$, da sie in Reaktion (R2.2b) nicht zu Alkylnitraten verzweigen, wie HO_2 , CH_3O_2 und Peroxiacylradikale, oder aber sie führen zur Bildung von hydroxi- oder keto-substituierten Alkylnitraten, die meßtechnisch nicht erfaßt wurden. Gibt man diesen Peroxiradikalen den Index j , so erweitert sich Gleichung (5.12) zu :

$$P_{O_3} = [NO] \left(\sum_i [RO_2]_i \cdot k_{2i} \cdot (1 - \alpha_i) + \sum_j [RO_2]_j \cdot k_{2j} \cdot (1 - \alpha_j) \right) \quad [5.17]$$

Bildet man jetzt das Verhältnis P_{RONO_2}/P_{O_3} , so muß $\bar{\alpha}$ der Steigung in Abb. 43 auf Seite 113 entsprechen (Gl. 5.18).

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_i \alpha_i k_{2,i} \cdot [RO_2]_i}{\sum_i (1 - \alpha_i) \cdot k_{2,i} \cdot [RO_2]_i + \sum_j k_{2j} (1 - \alpha_j) [RO_2]_j} = 3,9 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \quad [5.18]$$

Durch Einsetzen von (5.16) erhält man schließlich mit Gl.(5.19) den Anteil der $C_3 - C_8$ Alkylperoxiradikale an der photochemischen Ozonproduktionsrate zu ca. 5 Prozent.

$$\frac{\sum_i (1 + \alpha_i) k_{2,i} \cdot [RO_2]_i}{\sum_i (1 - \alpha_i) \cdot k_{4,i} \cdot [RO_2]_i + \sum_j k_{2,j} (1 - \alpha_j) [RO_2]_j} = \frac{3,9 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}}{8,3 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}} = (4,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-2} \quad [5.19]$$

Über 95% des Ozons werden durch andere Peroxiradikale produziert. Aus diesem Befund leiten sich weitergehende Schlußfolgerungen für die sekundäre Produktion von Peroxiradikalen aus anthropogenen Kohlenwasserstoffen ab.

In Tab. 15 sind die von *Seila und Lonneman, 1988* aus Messungen in 39 amerikanischen Großstädten abgeleiteten Kohlenwasserstoffkonzentrationen aufgelistet. Da es in der folgenden Argumentation nur auf die relativen Anteile der einzelnen Komponenten ankommt, wurde auf Acetylen normiert. Unter der Voraussetzung, daß diese Kohlenwasserstoffzusammensetzung auch für die BRD gilt, ergibt sich in der letzten Spalte der relative Anteil der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen an der Primärproduktion von RO_2 -Radikalen. Der Anteil der Olefine ist etwa doppelt so hoch und der Anteil der Aromaten etwa gleich dem der Alkane.

Bezieht man diese Anteile nun auf die oben abgeleiteten 5 %, welche die Alkane an der Ozonproduktion haben, so lassen sich ca. 20 % der Ozonproduktion durch die beim Abbau von Kohlenwasserstoffen durch OH -Radikale primär entstehenden Peroxidradikale erklären.

Trotz seiner hohen Konzentration von 1.7 ppm (*Ehhalt et al., 1983*), ergibt sich aufgrund der sehr geringen Reaktivität von Methan gegenüber OH eine Produktionsrate von CH_3O_2 -Radikalen, die nur etwa 2 % zum Gesamtbudget beiträgt. Die aus der Ethankonzentration von 2 ppb berechnete primäre Produktionsrate von $C_2H_5O_2$ ist noch um einen Faktor 20 kleiner und damit vernachlässigbar.

Die mittlere Konzentration von CO am Schauinsland bei Nordwestwind liegt bei etwa 250 ppb. Aus dieser Konzentration und der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von CO mit OH ergibt sich eine HO_2 -Produktionsrate, die etwa 10 % der gesamten O_x -Produktion ausmacht.

Direkte Emissionen von Carbonylverbindungen sind nur für Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton von Bedeutung (*Gregori et al., 1989*). Aceton ist sehr langlebig (*Atkinson et al., 1984A, Calvert und Pitts, 1966*) und spielt auf der Zeitskala von Stunden keine Rolle. Direkte Emissionen von Formaldehyd und Acetaldehyd aus dem Kfz-Verkehr

wurden in einer Studie der Technischen Universität Wien (*Gregori et al., 1989*) im Tauerntunnel gemessen. Die Konzentrationen waren dort etwa vergleichbar mit denen von Toluol. Toluol trägt am Schauinsland aber nur zu 1 % zur O_3 -Produktion bei. Da die Reaktivitäten von Formaldehyd und Toluol vergleichbar sind (*Atkinson et al., 1992*) bedeutet dies, daß der Einfluß direkter Emissionen von HCHO für die photochemische Produktion von HO_2 am Schauinsland ebenfalls im Bereich von 1% liegt. Die gemessenen Acetaldehydkonzentrationen waren bei den Messungen im Tauerntunnel um mehr als einen Faktor 3 geringer (Reaktivität $\approx$ 2 mal höher als Formaldehyd) und sind damit ebenfalls vernachlässigbar. Die Produktion von RO_2 -Radikalen aus Carbonylverbindungen kann deshalb vollständig den Sekundärprodukten aus Kohlenwasserstoffen zugerechnet werden. Aus dem Primärschritt der Oxidation von anthropogenen Kohlenwasserstoffen, CO und Methan mit OH läßt sich also ein Drittel der gesamten O_x -Produktion erklären (Tab. 15). Der Rest muß aus dem weiteren photochemischen Abbau der bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe erzeugten organischen Peroxiradikale stammen. Dies bedeutet, daß aus einem Kohlenwasserstoffmolekül am Schauinsland im Mittel 4-5 Ozonmoleküle erzeugt werden.

Die mittlere C-Zahl der Kohlenwasserstoffmischung liegt etwa bei 4, d.h. pro C-Atom wird ungefähr ein Ozonmolekül produziert.

Modellrechnungen zufolge beträgt der Anteil von HO_2 an den Peroxiradikalen etwa 50% (*Trainer et al., 1987*). Unsere Messungen ergeben im Mittel eher einen Anteil von 30%, der aber mit wachsender NO_x -Konzentration zunimmt (siehe „Interpretation der Messungen“ auf Seite 93). Legt man diese Verhältnisse zugrunde, so müssen 60-80% der HO_2 -Radikale und etwa 50% der organischen Peroxiradikale durch Folgereaktionen der in Reaktion 1 gebildeten Radikale entstehen.

Hintergrundkonzentration von O_x

Wie weiter oben erläutert, stammen Ozon und Alkylnitrate aus derselben Reaktion, d.h. die Koexistenz von $RONO_2$ ist ein eindeutiger Beweis für die photochemische Herkunft des Ozons.

Wie aus Tab. 14 zu erkennen, liefert die Auftragung der Summe der Alkylnitrate von C_3 - C_8 gegen die Konzentration von O_x einen im Rahmen der Fehlergrenzen gleichen Wert für den Achsenabschnitt. Dieser Wert ist ein Maß für die Ozonkonzentration, die

nicht aus photochemischen Quellen stammt. Nach Tab. 14 liegt dieser Wert bei ca. 18 ppb.

Substanz	KW/C_2H_2	$k_{OH} \cdot 10^{12}$	$\sum k_i KW_i$	Anteil an der RO_2 -Primär-Produktion (%)	Anteil an der O_3 -Produktion (%)
Propan	1,2	1,15	1,4	0,7	-
n-Butan	1,6	2,54	4,1	2,0	-
i-Butan	0,6	2,34	1,4	0,7	-
n-Pentan	0,7	3,94	2,8	1,3	-
i-Pentan	1,4	3,90	5,5	2,6	-
Cyclopentan	0,07	5,16	0,4	0,2	-
ΣC_6	1,3	5,79	7,5	3,6	-
$\Sigma C_7 - C_{10}$	0,9	8,36	7,5	3,6	-
$\Sigma C_3 - C_{10}$	-	-	30,5	14,7	-
$\Sigma C_3 - C_{10}$	-	-	30,5	14,7	4,5
Methan	1700	0,007	11,9	5,7	1,8
Acetylen	1,0	0,90	0,9	0,4	0,1
Ethan	1,8	0,27	0,5	0,2	0,1
$\Sigma Olefine$	2,9	23,85	69,2	33,3	10,2
$\Sigma Aromaten$	2,2	12,35	27,2	13,1	4,0
ΣC_n			140,1	67,5	20,7
ΣC_n			140,1	67,5	20,7
CO	250	0,27	67,5	32,5	10,0
Summe			207,6	100,0	30,7

Tab. 15. Konzentration von Kohlenwasserstoffen in belasteten Luftmassen: 1. Spalte: Typische VOC-Konzentrationen in einer Großstadt nach Seila und Lonneman. (Auf Acetylen normiert) 2. Spalte: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit OH-Radikalen sowie deren Bereich für Gruppen von Kohlenwasserstoffen. 3. Spalte: Summen der Produktionsraten von Peroxiradikalen im Primärschritt

Über die Hintergrundkonzentration von Ozon in der Troposphäre der nördlichen Hemisphäre gibt es eine Reihe von Abschätzungen, die vor allem auf der Auswertung von Ozonmessungen aus dem vorigen Jahrhundert basieren. *Volz und Kley* leiteten 1988 aus einer Meßreihe am Observatoire Montsouris (bei Paris), die in den Jahren 1876 bis 1910 mittels Arsenometrie durchgeführt wurde, einen Wert für die Zeit vor der Industrialisierung von 10 ± 5 ppb ab.

Die globale Hintergrundkonzentration von Ozon in der Troposphäre wird durch Einträge stratosphärischer Luftmassen, die Photochemie des Methans und Kohlenmonoxids sowie durch chemische Verlustprozesse von Ozon und durch Deposition an der Erdoberfläche bestimmt (*Fishman et al., 1978, Fabian et al., 1970, Crutzen, 1988*). Der Einfluß des Methan- und Kohlenmonoxidabbaus durch OH-Radikale auf das Ozonbudget hängt dabei entscheidend von der Verfügbarkeit von NO_x ab. (*Crutzen, 1979, Liu et al., 1980*).

Der aus den Alkylnitratmessungen extrapolierte Wert liegt fast doppelt so hoch wie der aus den Messungen in Montsouris abgeleitete Hintergrundkonzentration für die Jahrhundertwende. Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob die heutige Hintergrundkonzentration von O_3 höher ist als vor 100 Jahren.

Ein stärkerer Eintrag von Ozon aus der Stratosphäre ist angesichts der dort abnehmenden Konzentration unwahrscheinlich, da es auch keine Hinweise auf eine Zunahme der für den Austausch verantwortlichen Prozesse gibt. Als mögliche Erklärung für eine höhere Hintergrundkonzentration von O_3 müßte also eine Nettoproduktion von Ozon, z.B. aus CH_4 und CO , ohne parallele Produktion von Alkylnitraten herangezogen werden. Hierzu sind aber ausreichende Mengen an NO_x notwendig (s.o.). Da über den Kontinenten anthropogen emittiertes NO_x immer mit der Koemission von Alkanen einhergeht und diese eine wesentlich längere photochemische Lebensdauer haben als NO_x (*Atkinson, 1990, Atkinson, 1992*), ist die photochemische Produktion von Ozon aus CO und CH_4 mit aus anthropogenen Quellen stammendem NO_x ohne gleichzeitige Produktion von Alkylnitraten sehr unwahrscheinlich.

Ein anderer Grund für die Diskrepanz könnte in der unterschiedlichen Höhe von Montsouris (30m a.s.l.) und Schauinsland (1200 m a.s.l.) liegen. Wie bereits geschildert wird Ozon in der Troposphäre durch Deposition am Erdboden zerstört. Diese Senke manifestiert sich an niedriggelegenen Meßorten viel stärker als an Bergstationen, da erstere bei Nacht unterhalb der Inversion liegen, während letztere dann Luftmassen sehen, die nicht durch Deposition beeinflußt sind. In einer neuen Arbeit von *Stähelin et al., 1992* wurden historische Ozonmessungen, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten zwischen der Jahrhundertwende und den Fünfzigerjahren gemacht

wurden, als Funktion der Höhe des Meßortes mit neueren Daten verglichen. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Varianz in den historischen Daten in erster Linie durch die Höhenabhängigkeit verursacht ist und daß die Ozonkonzentration in der Troposphäre vor den fünfziger Jahren, wenn überhaupt, dann nur sehr wenig zugenommen hat. Dagegen hat sich heute die Ozonkonzentration in allen Höhen ungefähr verdoppelt.

Die historischen Daten ergeben für die Höhe des Schauinsland eine Ozonkonzentration von ca. 20 ppb. Dies stimmt gut mit dem aus der Extrapolation der o.g. Korrelation zwischen O_3 und Alkylnitrat erhaltenen Wert für den nicht photochemisch produzierten Anteil des heutigen Ozons überein. Aus den Messungen der Alkylnitratkonzentrationen am Schauinsland läßt sich also schließen, daß die Ozonkonzentration in der Troposphäre heute erheblich durch photochemische Produktion aufgrund von NO_x - und Kohlenwasserstoffemissionen beeinflusst ist. Die hervorragende Korrelation zwischen Ozon und den (aus derselben Reaktion stammenden) Alkylnitrat liefert hierfür einen eindeutigen Beweis. Der Anteil nicht-photochemischer Quellen wie der Eintrag aus der Stratosphäre an der Ozonkonzentration am Schauinsland beträgt nur knapp 20 ppb, d.h. im Jahresdurchschnitt nur etwa ein Drittel.

5.4 Nachtchemie auf dem Schauinsland

Abb. 44 zeigt die Konzentrationen von CO , O_3 , NO_y , NO_2 , HO_2 , RO_2 , und Aerosolen, sowie der Temperatur, der relativen Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit während der Nacht vom 24. zum 25. August 1990.

Die Kohlenwasserstoffkonzentrationen (C_2 - C_5) sind in Tab. 16 aufgeführt. Der steile Abfall der Aerosol-, NO_y - und NO_2 -Konzentrationen gegen 19 Uhr läßt auf Bildung einer Inversion unterhalb der Station schließen, die die Zufuhr verschmutzter Luftmassen aus dem Rheingraben unterbindet. Der Wind kam während der Nacht konstant aus Südwest, mit einer von 2 auf 4 m/s langsam ansteigenden Geschwindigkeit, die Temperatur fiel von 20.7°C auf 18.5°C. Die relative Luftfeuchte stieg dabei von 48 auf 56%. Das Verhältnis zwischen NO_y und NO_x lag etwa bei 10:1, was auf photochemisch alte Luftmassen schließen läßt. Während der zweiten Nachthälfte, wurden Änderungen von CO , O_3 , NO_y , NO_2 , Temperatur und relativer Feuchte beobachtet (Abb. 44), was auf einen Luftmassenwechsel hindeutet.

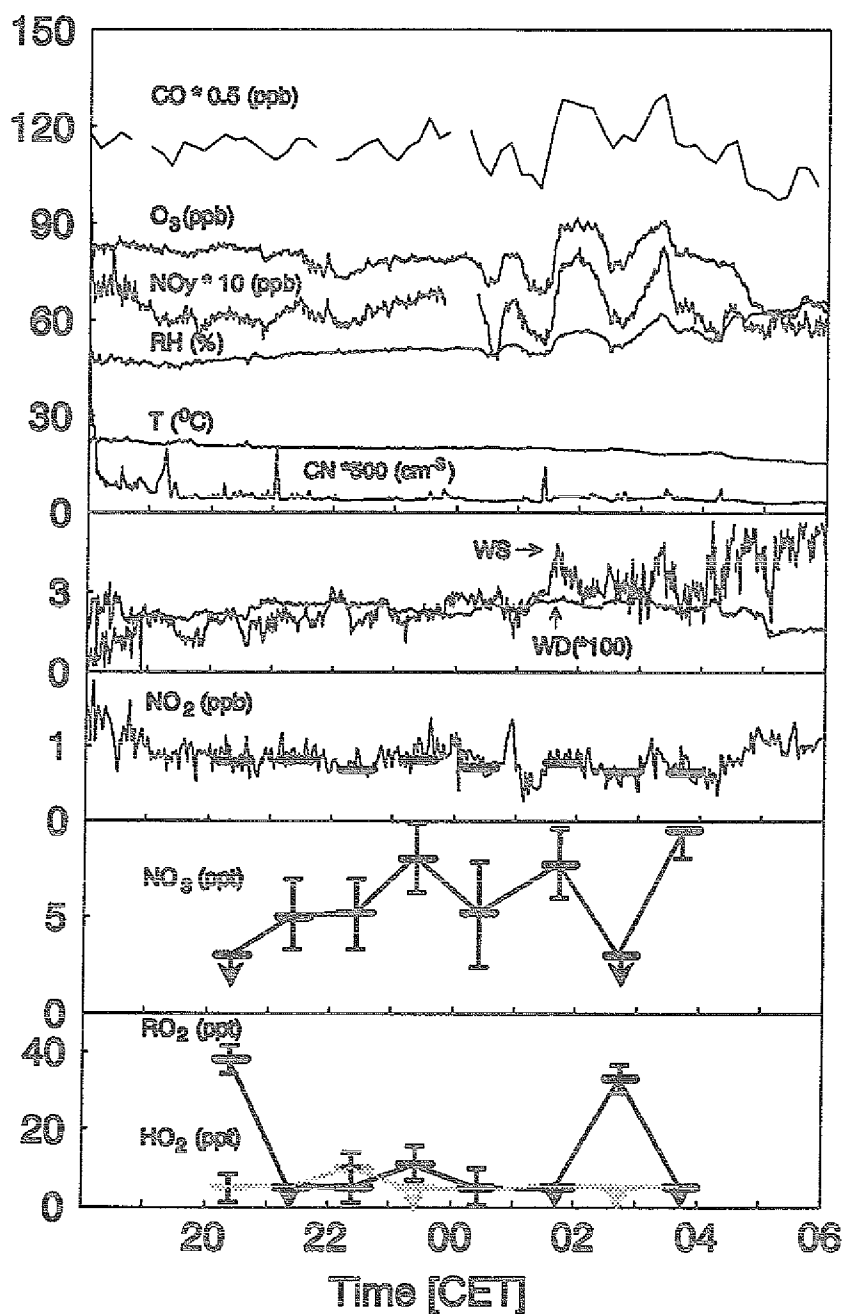


Abb. 44. Konzentrationsverläufe am 24./25.8.1990: Zeitliche Änderung der Konzentration von CO, O₃, NO_y, Aerosolen, NO₂, NO₃, HO₂, RO₂, und meteorologischen Daten (relative Feuchte, Temperatur, Windrichtung und Windgeschwindigkeit) am 24./25. 8. 1990 auf dem Schauinsland.

Datum	Uhrzeit MEZ	C_2H_2 ppb	C_2H_4 ppb	C_2H_6 ppb	C_3H_6 ppb	C_3H_8 ppb	$1 - C_4H_{10}$ ppb	iC_4H_{10} ppb	nC_4H_{10} ppb	iC_5H_{12} ppb	nC_5H_{12} ppb	CH_3CHO ppb
8-24	19:29	0.28	0.11	1.3	0.06	0.43	0.02	0.1	0.34	0.27	0.05	0.68
8-24	22:56	0.30	0.16	1.25	0.08	0.44	0.01	0.15	0.42	0.33	0.08	0.77
8-25	2:24	0.30	0.14	1.16	0.04	0.44	0.01	0.14	0.32	0.32	0.05	0.44
8-25	5:50	0.22	0.22	1.1	0.07	0.38	0.01	0.1	0.35	0.27	0.04	0.60

Tab. 16. Kohlenwasserstoffkonzentrationen während der Nacht: Kohlenwasserstoffkonzentrationen während der Nacht vom 24./25.8.1990

Die NO_3 -Konzentrationen waren relativ niedrig (<10 ppt), obwohl die relativ hohe Temperatur und die hohe Ozonkonzentration eine schnelle Produktion von NO_3 aus Reaktion (R2.15) begünstigten. Die NO_3 -Konzentration zeigt stärker ausgeprägte Änderungen als die langlebigeren Vorläufer von NO_3 , vor allem in der zweiten Nachthälfte. Die RO_2 -Konzentration variierte zwischen ≤ 5 ppt und 40 ppt, der überwiegende Anteil der RO_2 -Radikale lag in Form von Alkylperoxiradikalen vor. Es konnten jedoch auch erstmals signifikante nächtliche HO_2 -Konzentrationen nachgewiesen werden, der HO_2 -Anteil der Probe zwischen 22.30 Uhr und 23.00 Uhr betrug sogar 70 %. Die $CH_3C(O)O_2$ -Konzentration lag in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze.

Ein besonders wichtiger Befund ist die ausgeprägte Antikorrelation zwischen NO_3 - und RO_2 -Radikalen.

Die NO_3 -Konzentrationen am Tage sind sehr niedrig (unterhalb von einem ppt), da es in Gegenwart von Sonnenlicht schnell photolysiert und durch die schnelle Reaktion mit NO zerstört wird. In der Dunkelheit hingegen wurden NO_3 -Konzentrationen von einigen hundert ppt beobachtet (Platt *et al.*, 1980, 1981, 1982, 1984, 1989; Noxon *et al.*, 1978, 1980a, 1980b, 1983; Harris *et al.*, 1983; Brauers *et al.*, 1990; Barnes *et al.*, 1991).

Aus der NO_3 -Produktionsrate für Reaktion R2.15, d.h. aus den Konzentrationen von NO_2 und O_3 sowie der NO_3 -Konzentration kann man die effektive Lebensdauer der NO_3 -Radikale in der Atmosphäre bestimmen (Platt *et al.*, 1984):

$$\tau_{eff}^{-1} = \frac{[NO_2] \cdot [O_3] \cdot k_{15}}{[NO_3]} \quad [5.19]$$

Wie in Tab. 17 aufgeführt, lagen in der Nacht vom 24. auf den 25. August am Schauinsland die NO_3 -Lebensdauern im Bereich von 70 bis 300 s. Im nächsten Abschnitt sollen die einzelnen Beiträge für verschiedene Verlustprozesse abgeschätzt werden, die zum NO_3 -Budget beigetragen haben. Tab. 18 enthält eine Gegenüberstellung der Lebensdauern, die sich aus verschiedenen homogenen Reaktionen mit anorganischen Molekülen ergeben. Die Reaktionen der NO_3 -Radikale mit sich selbst unter Bildung von NO_2 und O_2 , sowie die Reaktion mit NO_2 unter Bildung von NO , NO_2 und O_2 sind wegen der kleinen Reaktionskonstanten im Rahmen der hier betrachteten Konzentrationen von geringer Bedeutung.

Datum	Uhrzeit MEZ	O_3 ppb	NO_2 ppb	NO_3 ppt	τ_{effNO_3} s	HO_2 ppt	$\sum_i [RO_2]_i$ ppt	Temperatur K	Rel. Feuchte %
8-24	20:10-20:40	83	0.80	≤ 3	≤ 70	5 ± 4	38 ± 5	294	48
8-24	21:10-21:40	80	0.82	5.0 ± 2	120	≤ 5	≤ 5	294	50
8-24	22:10-22:40	78	0.68	5.2 ± 2	160	10 ± 3	5 ± 3	293	50
8-24	23:10-23:40	80	0.82	8.0 ± 2	190	≤ 5	11 ± 4	293	51
8-25	0:10-0:40	75	0.71	5.2 ± 2	150	≤ 5	5 ± 4	294	50
8-25	1:30-2:00	90	0.78	7.7 ± 3	180	≤ 5	≤ 5	293	56
8-25	2:30-3:00	83	0.66	≤ 3	≤ 90	5 ± 3	33 ± 5	293	54
8-25	3:30-4:00	81	0.65	9.5 ± 2	300	≤ 5	≤ 5	292	56

Tab. 17. Radikalkonzentrationen während der Nacht: Konzentrationen der Radikale HO_2 , $\sum_i [RO_2]_i$ und NO_3 , sowie die Lebensdauer von NO_3

Stoff	Reaktionskonstante ($\text{cm}^3 \cdot \text{Molek.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Konzentration (cm^{-3})	$\tau(\text{NO}_3)$ (s)
NO	$2.8 \cdot 10^{-11}$	$2.23 \cdot 10^8$	160
NO ₂	$5.3 \cdot 10^{-16}$	$2.23 \cdot 10^{10}$	$8.0 \cdot 10^4$
NO ₃	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$2.23 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^7$
M	$1.0 \cdot 10^{-22}$	$2.23 \cdot 10^{19}$	450
H ₂ O	$< 2.0 \cdot 10^{-21}$	$5.00 \cdot 10^{17}$	1000

Tab. 18. Effektive Lebensdauer von NO₃: Effektive Lebensdauer von NO₃ für einige anorganische Reaktionen (Die Reaktionskonstanten sind gültig für 880 hPa und T=293K, Bedingungen, wie sie am 24./25. August 1989 auf dem Schauinsland beobachtet wurden)

Johnston et al., 1986 haben den unimolekularen Zerfall von NO₃ (R5.1)



zur Erklärung der niedrigen gemessenen NO₃-Konzentrationen bei Noxon et al., 1978,1980 herangezogen. Die aus atmosphärischen Messungen (Platt et al.,1984,1989) ermittelte NO₃-Lebensdauer von bis zu einer Stunde legt jedoch eine Obergrenze für die Geschwindigkeit dieser Reaktion fest, die ausschließt, daß der unimolekulare Zerfall von NO₃ am Schauinsland von Bedeutung ist.

Wegen der schnellen Reaktion



führen bereits NO-Konzentrationen im ppt-Bereich zu einem effektiven Verlust von NO₃-Radikalen. Für 20 ppt NO ergibt sich beispielsweise eine Lebensdauer von $\tau(\text{NO}_3) = 80$ s. Da die Nachweisgrenze unserer Chemolumineszenzdetektoren bei ca. 20 ppt liegt (vgl. „Beschreibung der Station“), kann dieser Prozeß letztlich nicht ausgeschlossen werden.

Die Gasphasenreaktion zwischen NO₃ und H₂O ist stark endotherm und daher als Senke zu vernachlässigen. Dagegen läuft die Reaktion (R5.3) exotherm ab.



Svedrup et al., 1987 haben mit $k_{R5.3} \leq 10^{-22} \text{cm}^3 \cdot \text{Molek.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ eine obere Grenze für die Reaktion R5.3 bestimmt, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den atmosphärischen Messungen zeigt (*Platt et al.*, 1984, 1989). Die resultierende Lebensdauer für NO_3 liegt bei 10000 s und spielt daher für das NO_3 -Budget auf dem Schauinsland keine Rolle.

Heterogene Verlustreaktionen von NO_3 und N_2O_5 an der Wasserhaut von Aerosolpartikeln können eine effiziente Senke für NO_3 Radikale darstellen. Die Verlustrate ist von vielen Faktoren abhängig, wie z.B. vom Aerosoldurchmesser und -oberfläche, den Massenakkommodationskoeffizienten, den Löslichkeiten von NO_3 und N_2O_5 und dem Vorhandensein von Substanzen in der Wasserschicht, die für eine irreversible Entfernung (durch chemische Umwandlung) der gelösten Spurengase sorgen. Der Massenakkommodationskoeffizient für NO_3 und N_2O_5 an einer Wasseroberfläche ist relativ groß ($\gamma(\text{NO}_3) > 2.5 \cdot 10^{-3}$ (*Thomas*, 1992); $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5) > 10^{-2}$ (*Mozurkewich and Calvert*, 1988, *Kirchner et al.*, 1990, *Van Doren et al.*, 1990)). Für die Löslichkeit von N_2O_5 an der Wasserhaut wird wegen der schnellen Hydrolyse allgemein der Wert unendlich angesetzt. Der Wert für die Henry-Konstante des NO_3 wurde experimentell bestimmt zu: $K_H(\text{NO}_3) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. (*Thomas*, 1992). Da die Einstellzeit des Gleichgewichts zwischen NO_3 und N_2O_5 nur eine Minute beträgt, würden heterogene Verluste der beiden Spezies gleichartige Auswirkungen auf das NO_3 -Budget haben. Ein wichtiger Befund von *Platt et al.*, (1984) war der Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchte und NO_3 -Lebensdauer (Abb. 45).

Die atmosphärische Lebensdauer von NO_3 zeigte einen scharfen Abfall bei Zunahme der relativen Luftfeuchte über 45 %. Dies wird auf die Zunahme der Effizienz der heterogenen Verlustreaktionen zurückgeführt. Es ist bekannt, daß Aerosolpartikel bei Überschreiten einer bestimmten Luftfeuchtigkeit rasch wachsen, wodurch die Reaktionswahrscheinlichkeit von NO_3 und N_2O_5 mit Aerosolteilchen stark erhöht wird. Die relative Feuchte, bei der dieses Wachstum einsetzt (Deliquescenz-Punkt), ist von den hygroscopischen Eigenschaften des jeweiligen Aerosols abhängig. Wir können nicht ausschließen, daß die von uns beobachteten kurzen Lebensdauern der NO_3 -Radikale in erster Linie durch heterogene Verluste von NO_3 und N_2O_5 an feuchten Aerosolen verursacht wurden, obwohl während dieser Nacht die Aerosolkonzentrationen auf dem Schauinsland relativ niedrig waren ($< 2500 \text{ pro cm}^3$, siehe Abb. 44), und die relative Feuchte ebenfalls ungewöhnlich niedrige Werte hatte. Es gibt allerdings Argumente, die gegen heterogene Reaktionen als die wichtigsten NO_3 -Verlustprozesse während dieser Nacht sprechen.

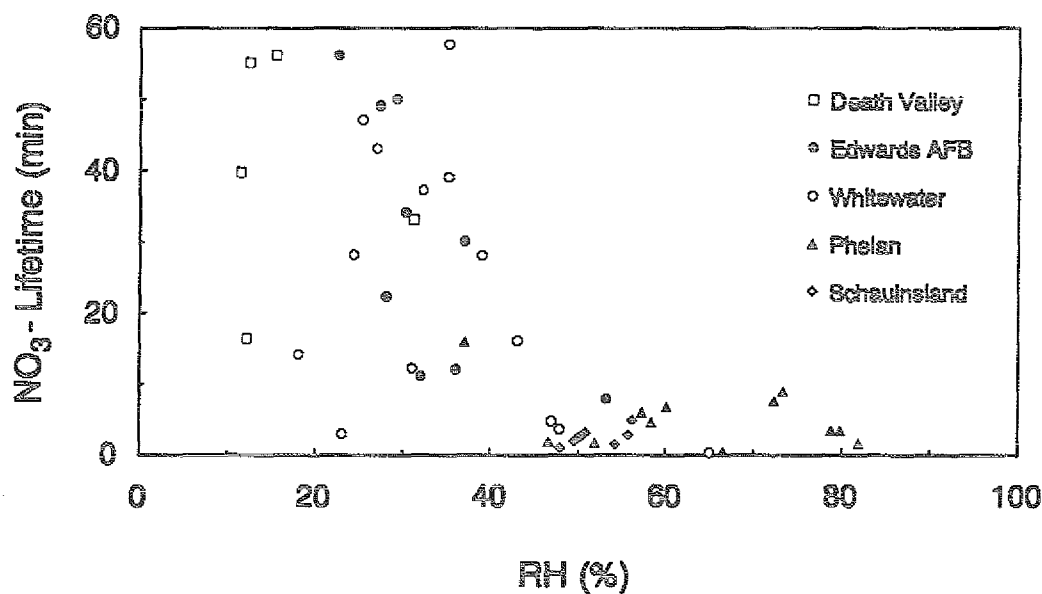


Abb. 45. NO_3 -Lebensdauer: NO_3 -Lebensdauer berechnet aus Gl. 5.19, in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte

Zum einen zeigt die NO_3 -Konzentration starke zeitliche Variationen, im Gegensatz zu dem im wesentlichen konstanten Verlauf der Aerosolkonzentration während dieser Nacht. Andererseits führte der kontinuierliche Anstieg der relativen Luftfeuchte im Verlauf der Nacht nicht zu einer Verkürzung der NO_3 -Lebensdauer. Im Gegenteil wurde bei der höchsten gemessenen Luftfeuchte von 56% (Tab. 17) die längste Lebensdauer der NO_3 -Radikale von 300 s gefunden. Aus dieser Probe ergibt sich daher eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante für heterogene Verluste mit einem Wert von $k_{\text{het}} < 3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

Das wichtigste Ergebnis unserer Messungen ist, daß in mehreren Proben eine ausgeprägte Antikorrelation zwischen Peroxiradikalen und NO_3 gefunden wurde. Dieser Befund weist auf die Wichtigkeit von Radikalreaktionen mit organischen Substanzen hin. Um zu prüfen, welchen Einfluß diese Reaktionen auf die nächtliche Radikalbilanz haben, wurden die gemessenen Daten mit Hilfe eines reaktionskinetischen Boxmodells simuliert. Das Reaktionsschema umfaßte homogene Reaktionen mit anorganischen und organischen Substanzen sowie heterogene Reaktionen. Als Anfangsbedingungen wurden

die gemessenen Konzentrationen von NO_2 , O_3 , H_2O_2 , CO und der C_2 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe verwendet. Die CH_4 -Konzentration wurde auf einen festen Wert von 1.7 ppm gesetzt, für die heterogene Verlustrate wurde bei allen Proben der aus der längsten NO_3 -Lebensdauer ermittelte Wert von $3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ eingesetzt.

Aus dem Vergleich von gemessenen und berechneten NO_3 - und RO_2 -Konzentrationen (Abb. 46) wird deutlich, daß Reaktionen mit den gemessenen anthropogenen Kohlenwasserstoffen nicht ausreichen, um die beobachteten RO_2 -Konzentrationen zu erklären. Die maximal gemessene RO_2 -Konzentration von 40 ppt in den Proben 1 und 7 wird durch die Modellrechnung sogar um mehr als eine Größenordnung unterschätzt. Die NO_3 -Konzentrationen werden dagegen durch das Modell deutlich überschätzt.

	CO	H_2O_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6
Mischungsverhältnis (ppb)	200	4	1700	0.16	0.08
k_{NO_3} ($cm^3 \cdot Molek.^{-1} \cdot s^{-1}$)	$4.0 \cdot 10^{-19}$	$< 2.0 \cdot 10^{-15}$	$< 1.0 \cdot 10^{-18}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$	$9.5 \cdot 10^{-15}$
$\tau(NO_3)^{-1}$ (s^{-1})	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

Tab. 19. Verlustraten von NO_3 (1): Verlustraten von NO_3 für organische und anorganische Verbindungen (Die Reaktionskonstanten sind gültig für 880 HPa und T=293K)

	$1 - C_2H_6$	nC_4H_{10}	nC_5H_{12}	Isoprene	CH_2O	CH_3CHO
Mixing ratio (ppb)	0.02	0.34	0.08	0.005	1	0.8
k_{NO_3} ($cm^3 \cdot Molek.^{-1} \cdot s^{-1}$)	$1.6 \cdot 10^{-14}$	$3.8 \cdot 10^{-17}$	$4.0 \cdot 10^{-17}$	$5.5 \cdot 10^{-13}$	$5.8 \cdot 10^{-16}$	$2.5 \cdot 10^{-15}$
$\tau(NO_3)^{-1}$ (s^{-1})	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$

Tab. 20. Verlustraten von NO_3 (2): Verlustraten von NO_3 für organische und anorganische Verbindungen (Die Reaktionskonstanten sind gültig für 880 HPa und T=293K, Bedingungen, wie sie am 24./25. August auf dem Schauinsland beobachtet wurden)

In Tab. 19 und in Tab. 20 sind die wichtigsten "Pseudo-Erster-Ordnung"-Reaktionsraten, die in der Modellsimulation benutzt wurden, für verschiedene anorga-

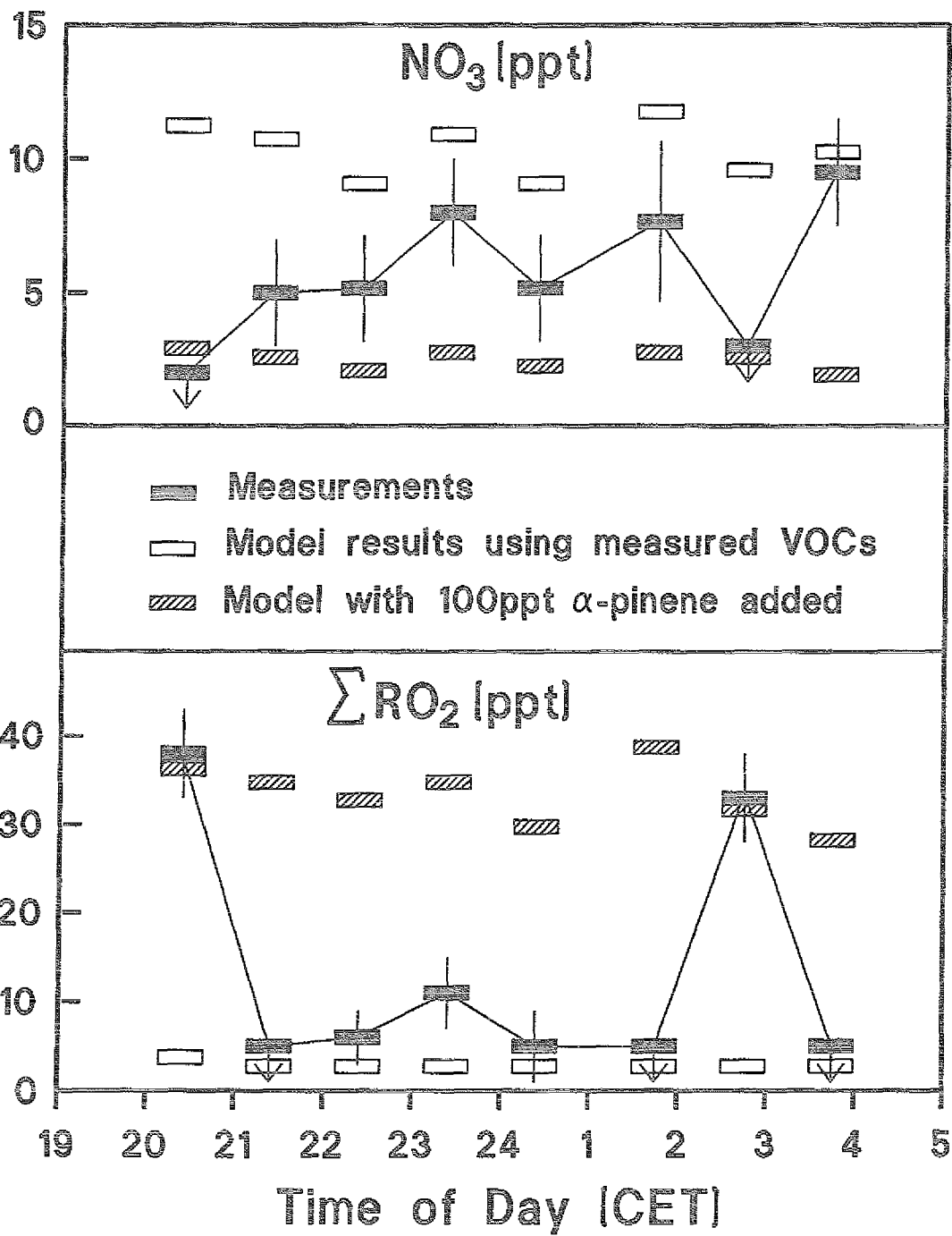


Abb. 46. Vergleich Messung/Rechnung NO₃ und RO₂: Vergleich der gemessenen und berechneten NO₃- und RO₂-Konzentrationen: a) aus den gemessenen Kohlenwasserstoffen, b) aus a) und 100 ppt α-Pinen.

nische und organische Reaktionen aufgeführt. Die wichtigste Senke für NO_3 -Radikale stellen mit über 90 % die heterogenen Verluste dar ($\tau(\text{het}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$). Eine weitere signifikante Senke für NO_3 ist die Reaktion mit H_2O_2 , da während dieser Nacht relativ hohe H_2O_2 -Konzentrationen von etwa 4ppb auftraten. Reaktionen von NO_3 mit anthropogenen Kohlenwasserstoffen sind als Verlustreaktionen unwesentlich für das NO_3 -Budget. Isopren, der einzige von uns gemessene Kohlenwasserstoff natürlichen Ursprungs, wies in dieser Nacht Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 5 ppt auf, was zu einer oberen Grenze der Verlustreaktionsrate von $6 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ führt.

Es ist bekannt, daß die Reaktionen von Monoterpenen mit NO_3 extrem schnell ablaufen (vergl. Tab. 21, Atkinson, 1991, Barnes et al., 1990). Die Mischungsverhältnisse der Monoterpene können über bewaldeten Gebieten Werte von bis zu einigen hundert ppt erreichen. Hauptbestandteile sind α - und β -Pinen, Camphen, d-Limonen, Δ^3 -Caren, α - und β -Terpinen (Arnts et al., 1982; Yaguchi et al., 1983; Isidorov et al., 1985; Roberts et al., 1985; Anastasi et al., 1991).

Stoff	Mischungs- verhältnis ppt	Reaktions- konstante (k_o) $\text{cm}^3 \cdot \text{Molek.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Produktions- rate $\text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Reaktions- konstante (k_{vo}) $\text{cm}^3 \cdot \text{Molek.}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Produktions- rate $\text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
C_2H_4	160	$1.5 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^2$
C_3H_6	80	$1.0 \cdot 10^{-17}$	$1.3 \cdot 10^4$	$9.4 \cdot 10^{-15}$	$3.7 \cdot 10^3$
$1 - \text{C}_4\text{H}_8$	20	$1.0 \cdot 10^{-17}$	$3.2 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$1.3 \cdot 10^3$
Isopren	5	$1.4 \cdot 10^{-17}$	$2.8 \cdot 10^3$	$5.5 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^4$
α -Pinen	100	$8.0 \cdot 10^{-17}$	$3.2 \cdot 10^5$	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$2.8 \cdot 10^6$
α -Terpinen	4	$8.8 \cdot 10^{-14}$	$1.4 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$3.8 \cdot 10^6$

Tab. 21. Reaktionskonstanten und Produktionsraten für KW bei Anwesenheit von NO_3 : Vergleich von Reaktionskonstanten und Produktionsraten einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffe bei einer Umgebungskonzentration von 80 ppb O_3 und 10 ppt NO_3 -Radikalen. (Die Reaktionskonstanten sind gültig für 880 hPa und $T=293\text{K}$, Bedingungen, wie sie am 24./25. August auf dem Schauinsland beobachtet wurden)

Auf dem Schauinsland wurden bisher nur einige wenige Messungen biogener Kohlenwasserstoffe im Rahmen einer Meßkampagne 1984 (Platt *et al.*, 1988) durchgeführt. Die dabei gefundenen maximalen Mischungsverhältnisse verschiedener Monoterpene lagen bei α -Pinen bei 80 ppt, bei Terpinen bei 52 ppt und bei Limonen bei 57 ppt. Um den Einfluss der Monoterpene auf die nächtliche Radikalbilanz abzuschätzen, wurde α -Pinen als typischer Vertreter der Monoterpene in das Reaktionsmodell einbezogen. Die Konzentration von α -Pinen wurden dann so lange variiert, bis das Modell die in den Proben 1 und 7 gemessenen RO_2 - und NO_3 -Konzentrationen reproduzierte. Zur Erklärung der Extremwerte müssen 100 ppt α -Pinen angenommen werden, für die anderen Proben reichen bereits 10-20 ppt α -Pinen.

In weiteren Modellrechnungen wurde α -Pinen durch α -Terpinen ersetzt, einem der reaktivsten natürlichen Kohlenwasserstoffe. In diesem Falle genügen bereits 4 ppt an α -Terpinen, um die höchsten RO_2 -Konzentrationen zu erklären. Die Ergebnisse dieser Simulationen machen deutlich, daß die kurzen Lebensdauern der NO_3 -Radikale und insbesondere die hohen Peroxiradikal-Konzentrationen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Anwesenheit von Monoterpenen mit Konzentrationen im Bereich von 1 bis 100 ppt verursacht werden. Derartige Konzentrationen sind durchaus vereinbar mit existierenden Messungen, insbesondere bei den während dieser Nacht herrschenden hohen Temperaturen.

Ein weiterer wichtiger Befund dieser Messungen ist das Auftreten von HO_2 -Radikalen während der Nacht. HO_2 -Radikale werden durch Folgereaktionen der RO_2 -Radikale (über Reaktionen von Alkoxiradikalen mit O_2) produziert. Die wichtigsten Reaktionspfade der HO_2 -Produktion werden durch Reaktionen der RO_2 -Radikale mit NO und NO_3 eingeleitet (R2.2a). Weniger wichtig sind Permutationsreaktionen zwischen RO_2 -Radikalen, da diese zu langsam sind, um nennenswerte Mengen an HO_2 zu produzieren.

Die Modellrechnungen zeigen, daß die NO_3 -Konzentrationen zu gering sind, um eine hinreichend schnelle HO_2 -Produktion zu gewährleisten. In weiteren Modellläufen wurde die NO -Konzentration variiert, um ihren Einfluß auf die Bilanz der NO_3 -, RO_2 - und HO_2 -Radikale abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde bei gleichbleibendem α -Pinen-Mischungsverhältnis von 100 ppt die NO -Konzentration zwischen 1 ppt und 10 ppt variiert.

Das wichtigste Ergebnis war, daß für eine Gleichgewichtskonzentration von 5 ppt ein Fluß von etwa $3 \cdot 10^6 \text{ Molek.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ an NO in die Luftmassenbox notwendig ist.

Die Verlustrate von NO_2 durch die Reaktion von NO_2 mit O_3 beträgt dagegen unter diesen Bedingungen nur $0.8 \cdot 10^6 \text{ Molek.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Daher muß eine zusätzliche Senke

für NO_2 existieren, die für die Verlustrate von $2.2 \cdot 10^6 \text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ verantwortlich ist. Der hier postulierte Verlustprozeß könnte entweder durch trockene Deposition oder durch Verdünnung auf dem Transportweg verursacht werden.

Für die Berechnung des zugehörigen Flusses muß die Höhe der nächtlichen Bodeninversion bekannt sein. Wetterballonaufstiege, die während der Kampagne durchgeführt wurden, liefern eine typische Höhe der Inversion über dem Grund von 150 m. Als untere Grenze für die Inversionsschicht wird eine Höhe von 15 m angenommen (die Höhe, in welcher unsere Messungen durchgeführt wurden). Die daraus berechnete Depositionsgeschwindigkeit bei einer NO_2 -Konzentration von 0.65 ppb ist $0.25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist im Einklang mit der in Feldexperimenten bestimmten Depositionsgeschwindigkeit von *Hanson und Lindberg 1991*. Für NO_3 und N_2O_5 wurde derselbe Wert verwendet, was zu einer effektiven Lebensdauer von NO_3 hinsichtlich der Deposition von 3000 s führt. Auch bei einer vierfach höheren Depositionsgeschwindigkeit von 1 cm s^{-1} , deren Annahme wegen der gegenüber NO_2 erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit von Oberflächenverlusten für NO_3 und N_2O_5 realistischer erscheint (siehe *Hanson und Lindberg, 1991* und die dort aufgeführten Zitate), bleibt der Einfluß der trockenen Deposition auf das NO_3 -Budget gering.

Der zum Ausgleich für die Verlustprozesse durch Ozon erforderliche NO -Fluß aus dem Boden und aus Pflanzen ergibt sich bei einer Säulenhöhe von 15 m zu $5 \cdot 10^9 \text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ein Wert, der durchaus im Bereich von gemessenen NO -Bodenemissionen liegt (*Slemr und Seiler, 1984; Anderson und Levin, 1987; Parish et al., 1987; Williams et al., 1987, 1988*).

Für eine erfolgreiche Simulation der Transportvorgänge fehlen wichtige Parameter wie z.B. Angaben über Temperatur- und Windprofil, so daß von uns nicht zwischen der Divergenz des NO_2 infolge vertikalen Austausches und Verlusten durch trockene Deposition unterschieden werden kann.

Die für die Simulation von 40 ppt RO_2 erforderliche α -Pinen-Konzentration von 0.6 ppb in Gegenwart von 5 ppt NO liegt sehr nahe bei gemessenen Terpenkonzentrationen, die nachts in Niwot Ridge (*Roberts et al., 1985*) gemessen wurden und stimmt ebenfalls recht gut mit während des Tages beobachteten Konzentrationen am Schauinsland (*Platt et al., 1988*) überein. Die zugehörigen Flüsse der Monoterpene in eine 15 m hohe Luftsäule hinein, die zur Kompensation der Verluste durch Reaktionen mit NO_3 und O_3 erforderlich sind, betragen $4 \cdot 10^9 \text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. *Anastasi et al., 1991*, haben gemittelte Werte der Monoterpenemissionen für Südingland von $2 \cdot 10^{11} \text{Molek.} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Bei einer Temperatur von $T=20^\circ\text{C}$ kann dieser Fluß durchaus noch höher liegen (*Lamb*

et al. 1985, 1987; Yokouchi *et al.*, 1983). Die aus Modellsimulationen zur Erklärung der beobachteten RO_2 - und HO_2 -Konzentrationen ermittelten NO - und Monoterpen-Konzentrationen stehen im Einklang mit bisher bekannten Daten entsprechender Emissionsraten dieser Substanzen über bewaldeten Gebieten.

6.0 Regelmäßige Ozon-Sondierungen

Das Ozonsondierungsprogramm wurde von Jülich aus durchgeführt. Um bei allen Wetterbedingungen einen ungehinderten Aufstieg der Ozonsonde gewährleisten zu können, wurde aus KFA-Mitteln ein Startplattform auf dem Dach des Institutsgebäudes errichtet. Nach Abschluß dieser Arbeiten wurde mit dem wöchentlichen Sondierungsprogramm in Juli 1989 begonnen. Anfangs wurde eine Sondierung pro Woche durchgeführt. Um eine bessere jahreszeitliche Auflösung zu erhalten, wurde ab Januar 1990 das Programm auf zwei Flüge pro Woche erweitert. Jeden Montag und Donnerstag um 12 Uhr UTC, zeitgleich mit den synoptischen Radiosondenaufstiegen der meteorologischen Dienste in Europa, wird eine Ozonsondierung durchgeführt. Die einzelnen Vertikalprofile von Ozon, relativer Feuchte, Druck und Temperatur aus dem Zeitraum 1989 bis zum 1991 wurden in drei Berichten zusammengefaßt. (*Smit et al., 1989-B, 1991, 1993*).

6.1 Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Ozonsonden

Vergleich der ECC- und Brewer-Mast-Ozonsonden

In Zusammenarbeit mit dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service d'Aeronomie, Paris, fand im September 1989 auf dem Gelände des Observatoire de Haute Provence eine Feldmeßkampagne zum Vergleich der im TOR verwendeten Ozonsonden vom Typ ECC bzw. Brewer-Mast statt. Außerdem wurden zwei Ozon-LIDAR's des CNRS eingesetzt, eines geeignet für Messungen in der Troposphäre das andere für Messungen in der Stratosphäre. Insgesamt wurden acht Simultanaufstiege von ECC und Brewer-Mast Ozonsonden durchgeführt, während gleichzeitig Vertikalprofile von Ozon mit den beiden LIDAR's gemessen und miteinander verglichen wurden. Die wichtigsten Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abb. 47 zusammengefaßt.

Die relative Abweichung der Vertikalprofile von Ozon gemessen mit Brewer-Mast und beiden LIDAR's, sind dabei verglichen mit und normiert auf die Ergebnisse der ECC-Sonde und als Mittelwert der acht einzelne Vertikalprofile dargestellt. Oberhalb 18 km besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den drei Meßverfahren. In der freien Troposphäre stimmen die ECC-Sonde und das troposphärische LIDAR gut überein. Die Brewer-Mast-Sonde zeigt dagegen eine mit der Höhe ansteigende Abweichung von bis zu 30 % in der Nähe der Tropopause in 12 km Höhe. Die große Abweichung gegenüber den LIDAR-Systemen zwischen 12 und 18 km ist auf eine Kombination des starken

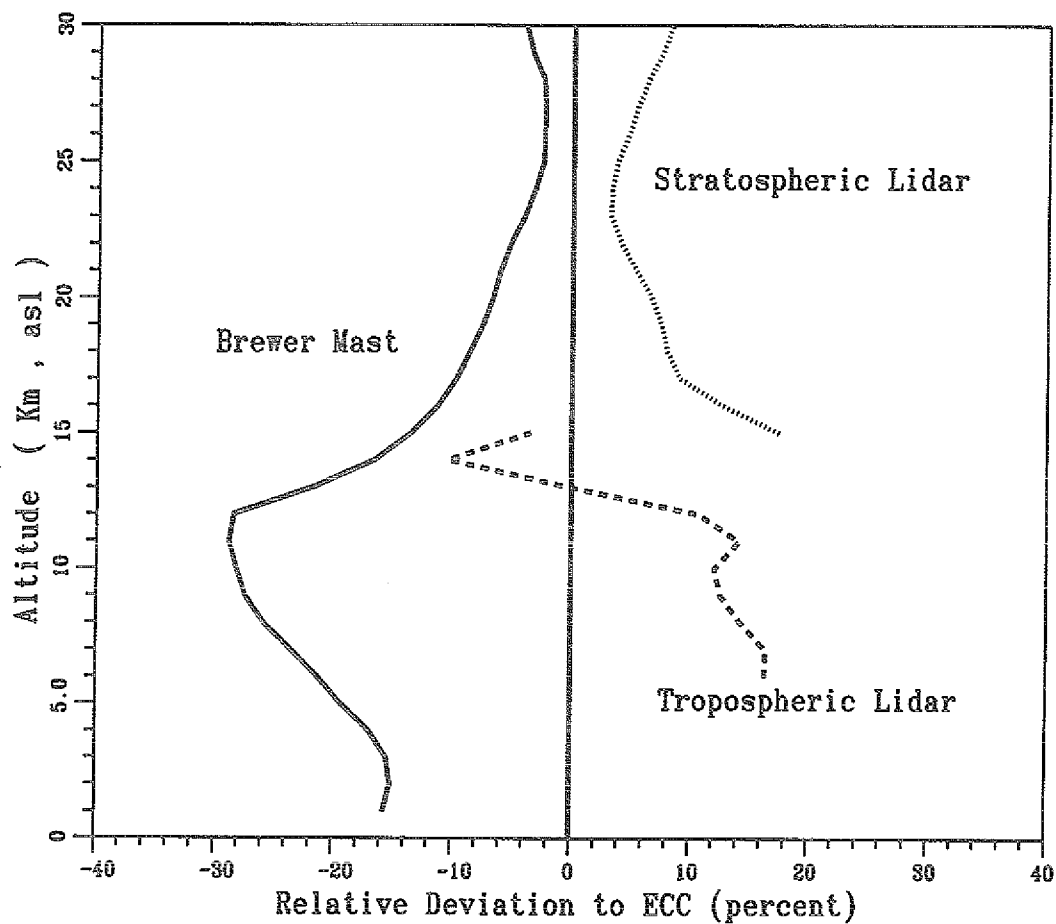


Abb. 47. Instrumentenvergleich für Ozonprofilmessungen (1): Instrumenteller Vergleich der Ergebnisse der beiden LIDAR-Systeme und der Brewer-Mast Sonde mit der ECC Sonde. Dargestellt ist die relative Abweichung (normiert auf ECC) während der Feldmeßkampagne in der Haute Provence im September 1989.

Vertikalgradienten von Ozon in der unteren Stratosphäre und die schlechtere Höhenauflösung (1 km) der LIDAR-Systeme im Vergleich zur ECC-Sonde (100 m) zurückzuführen. Die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Ozonsondentypen (ECC und Brewer-Mast), besonders die relativ große Abweichung der Sonden in der Troposphäre, werden im Jahr 1993 in unserer Umweltsimulationskammer in Jülich unter kontrollierten Bedingungen näher untersucht.

Vergleich der ECC-Sonden mit der UV-Spektroskopie

In der Vorbereitungsphase zu TOR wurde eine temperierbare Vakuumkammer installiert, um die in TOR verwendeten Ozonsonden (ECC und Brewer-Mast) miteinander vergleichen und kalibrieren zu können. Darüber hinaus sollen in Zukunft auch Sonden für H_2O und H_2O_2 in dieser Kammer untersucht werden. Nach der Installation wurde die Kammer so erweitert, daß neben Druck und Temperatur auch die Ozonkonzentration unter Bedingungen wie in der realen Atmosphäre simuliert werden kann. Um eine Ozonsondierung unter realen Flugbedingungen simulieren zu können, wurde ein computergesteuertes Datenerfassungssystem entwickelt. Als Referenzinstrument zur Messung von Ozon dient ein zweistrahliges UV-Photometer mit einer Zeitauflösung von 1-2 Sekunden und einer Genauigkeit von 1-2 %. Mitte 1991 wurde die Kammer in Betrieb genommen. Sie ist zur Zeit die einzige Simulationskammer, in der Ozonsondierungen unter realen Flugbedingungen untersucht werden können.

In zwei Simulationsexperimenten wurden jeweils 4 und 3 ECC-Sonden gleichzeitig "geflogen" und mit den Ergebnissen des UV-Photometers als Referenz verglichen. Die simulierten Profile von Druck, Temperatur und Ozon entsprachen der US-Standard Atmosphäre (1976) für 40° bis 50° nördlicher Breite. Die Ergebnisse beider Simulationsexperimente sind in Abb. 48 dargestellt.

Die einzelnen ECC-Ozonsonden zeigten dabei eine sehr gute Übereinstimmung, wobei die relativen Abweichungen zum Mittelwert immer kleiner als 3 % sind. In beiden Simulationsexperimenten zeigten die ECC-Sonden im allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit dem UV-Photometer. In der Troposphäre (0-10 km Höhe) messen die ECC-Sonden bis zu 3 % mehr Ozon als mit dem UV-Photometer festgestellt wird. In Höhe der Tropopause und in der unteren und mittleren Stratosphäre zeigen die ECC-Sonden etwa 4-6 % zu wenig an. Oberhalb einer Höhe von etwa 20 km werden die Abweichungen der Sonden jedoch wieder kleiner bis zu etwa 2 % bei 27 km. Dieses typische Verhalten wurde für jede einzelne getestete ECC-Sonde beobachtet. Es ist hervorzuheben, daß die beobachteten Abweichungen der ECC-Sonden vom UV-Photometer überwiegend im Rahmen der Meßgenauigkeit des UV-Photometers (1-2 %) liegen, insbesondere in der Troposphäre. Zusammenfassend zeigen beide Simulationsexperimente, daß die Genauigkeit der ECC-Sonden für troposphärische Messungen besser als etwa 3 % ist. In der Stratosphäre zeigen die ECC-Sonden höchstens 6 % zu niedrige Werte an. Aus Abb. 48 ist deutlich zu erkennen, daß eine Gesamtozonsäulenbestimmung aus den gemessenen Vertikalprofilen von Ozon zu einer

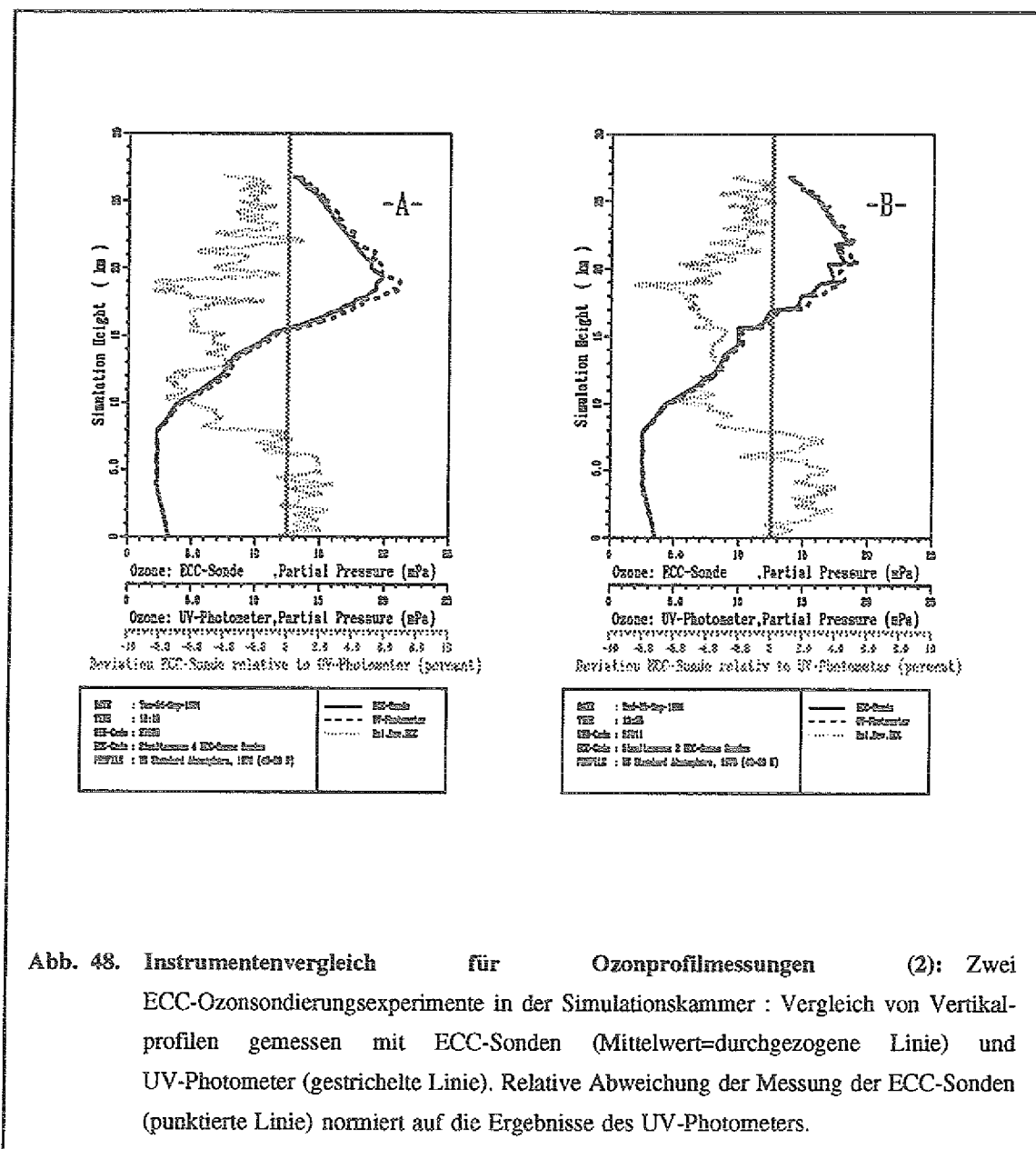


Abb. 48. Instrumentenvergleich für Ozonprofilmessungen (2): Zwei ECC-Ozonsondierungsexperimente in der Simulationskammer : Vergleich von Vertikalprofilen gemessen mit ECC-Sonden (Mittelwert=durchgezogene Linie) und UV-Photometer (gestrichelte Linie). Relative Abweichung der Messung der ECC-Sonden (punktuelle Linie) normiert auf die Ergebnisse des UV-Photometers.

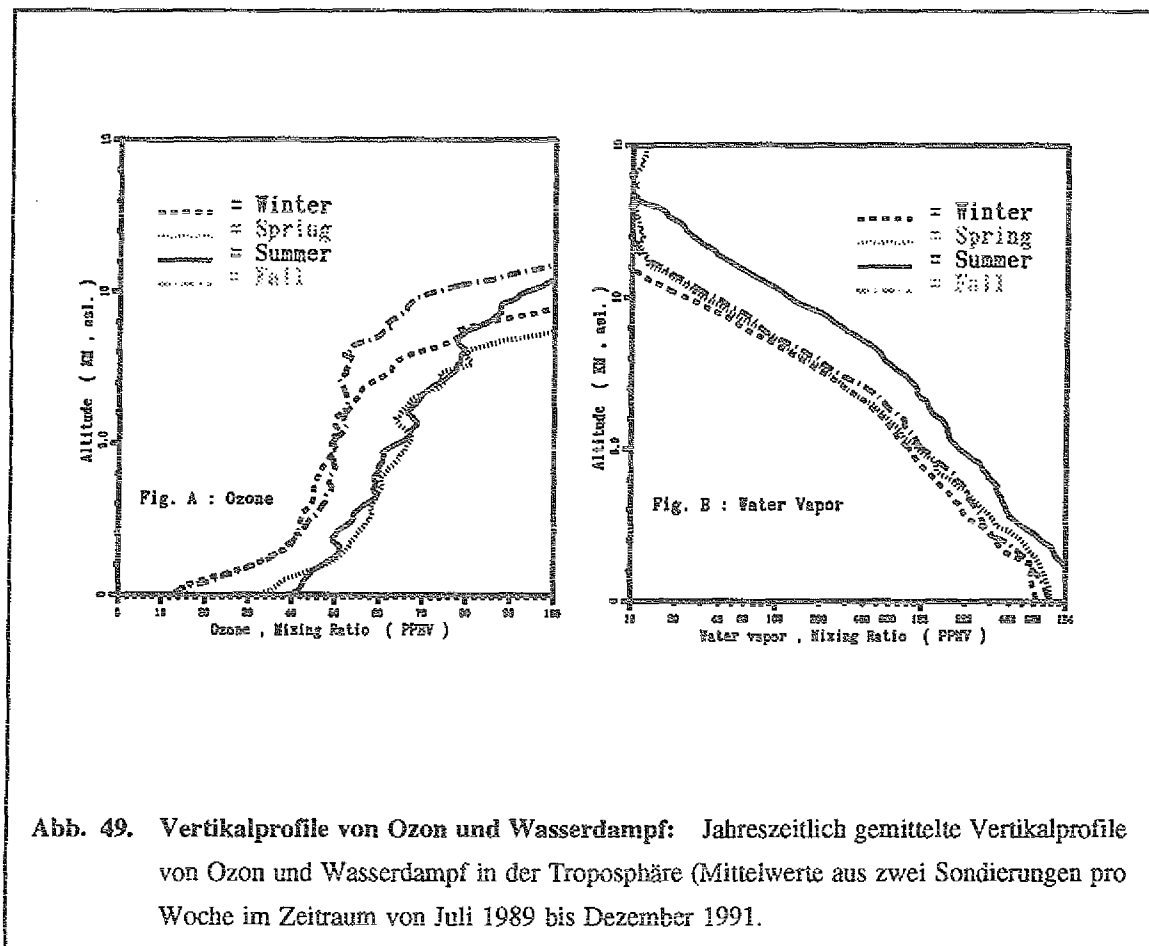
negativen Abweichung der ECC-Sonden verglichen mit dem Referenz-Photometer führen. Dafür ist fast ausschließlich der stratosphärische Anteil des Ozonprofils verantwortlich. Bei einer Gesamtozonsäulenkorrektur werden unabhängig von der Höhe alle Ozonwerte proportional zum Korrekturfaktor erhöht, d.h. auch der troposphärische Anteil. Nach den o.g. Untersuchungen führt diese Korrektur zu einer Überschätzung der troposphärischen Ozonkonzentration.

Zur Zeit werden ausführliche Untersuchungen an dem beobachteten Verhalten der ECC-Sonden durchgeführt im Hinblick auf das in der Literatur empfohlene und weltweit

verbreitete Korrekturverfahren von Pumpenfluß, Nullstrom des ECC-Sensors und Gesamtozonsäulenfaktor und dessen Einfluß auf troposphärische Ozonmessungen.

6.2 Auswertung der vertikalen Ozonsondierungen

Aus den Einzelprofilen, gemessen in Jülich im Zeitraum von Juli 1989 bis Dezember 1991, wurden Mittelwerte der Vertikalverteilung von Ozon und Wasserdampf für verschiedene Jahreszeiten gebildet.



Wie aus Abb. 49 ersichtlich, zeigt das Vertikalprofil von Ozon im Frühling und Sommer deutlich höhere Konzentrationen als im Herbst und im Winter. Die erhöhten Werte zeigen sich sowohl in der atmosphärischen Grenzschicht als auch in der freien Troposphäre bis zur Tropopause. Die Wasserdampfkonzentration ist dagegen nur im Sommer deutlich höher als im Herbst oder Winter, während im Frühling die ganze Troposphäre relativ trocken ist. Einerseits deuten die erhöhten Frühlingswerte von Ozon in Kombination mit den niedrigen Wasserdampferten, besonders in der mittleren und oberen

Troposphäre, auf einen verstärkten Transport aus der Stratosphäre in die Troposphäre hin. Andererseits lassen die hohen Sommerwerte von Ozon und Wasserdampf auf eine photochemische Produktion von Ozon im Sommer schließen. Diese Annahmen werden durch eine detaillierte Analyse der jahreszeitlichen Variationen von Ozon und Wasserdampf in fünf verschiedenen Höhenbereichen zwischen der atmosphärischen Grenzschicht und der unteren Stratosphäre bestätigt.

In Abb. 50 werden die jahreszeitliche Variation von Ozon (durchgezogene Linie) und Wasserdampf (punktierte Linie) als gleitende Mittelwerte aus Einzelflügen, durch vertikale Striche auf der oberen Abszisse angedeutet, über etwa einmonatige Intervalle dargestellt. Zusätzlich wurde in der gleichen Abbildung ein von *Danielsen and Mohnen*, 1977 aus Messungen und meteorologischen Annahmen abgeleiteter Ozonfluß aus der Stratosphäre in die Troposphäre als gestrichelte Linie dargestellt. Es fällt zunächst auf, daß das Ozon in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (9-15 km) ein Frühlingsmaximum im April aufweist, während die Ozonkonzentration im Bereich der unteren und mittleren Troposphäre (0-6 km) ein Maximum im Sommer zeigt. Das Frühlingsmaximum in der oberen Troposphäre ist in Phase mit von *Danielsen and Mohnen* bestimmten stratosphärischen Eintrag. Der stratosphärische Ursprung der erhöhten Ozonkonzentrationen in der oberen Troposphäre wird weiter bestätigt durch die starke negative Korrelation mit dem Wasserdampf. Hieraus kann geschlossen werden, daß der Fluß aus der Stratosphäre den dominanten Beitrag zur Ozonbilanz der oberen Troposphäre leistet. Dieser Austausch wird durch Einzelereignisse dominiert und ist kein kontinuierlicher Prozess, wie durch die klimatologische Kurve indiziert wird. Der stratosphärische Eintrag von hohen Ozon- und niedrigen Wasserdampfkonzentrationen findet hauptsächlich während Tropopausenfaltungen statt (großräumige Zyklagenese auf der zyklonischen Seite des polaren Jetstroms). *Browell et al.* (1987) haben experimentell gezeigt, daß während einer Tropopausenfaltung stratosphärische Luftmassen mit entsprechend hohen Ozonkonzentrationen innerhalb sehr kurzer Zeit bis auf Höhen um etwa 5-6 km herabtransportiert werden. Unsere Messungen belegen diesen Prozeß.

Man sieht, daß die in der oberen Troposphäre gemessenen Werte von Ozon und Wasserdampf sehr starken Fluktuationen unterworfen sind, die aber nur über den Höhenbereich von 6-12 km zeitlich positiv korreliert sind. Unterhalb von 6 km wird dieses Phänomen nicht mehr beobachtet. Damit beweisen diese Messungen, daß der Vertikaltransportprozess des stratosphärischen Eintrages von Ozon von Einzelereignissen dominiert wird und bis zu einer Höhe von etwa 6 km nur instantan (dh. nicht diffusiv) erfolgt.

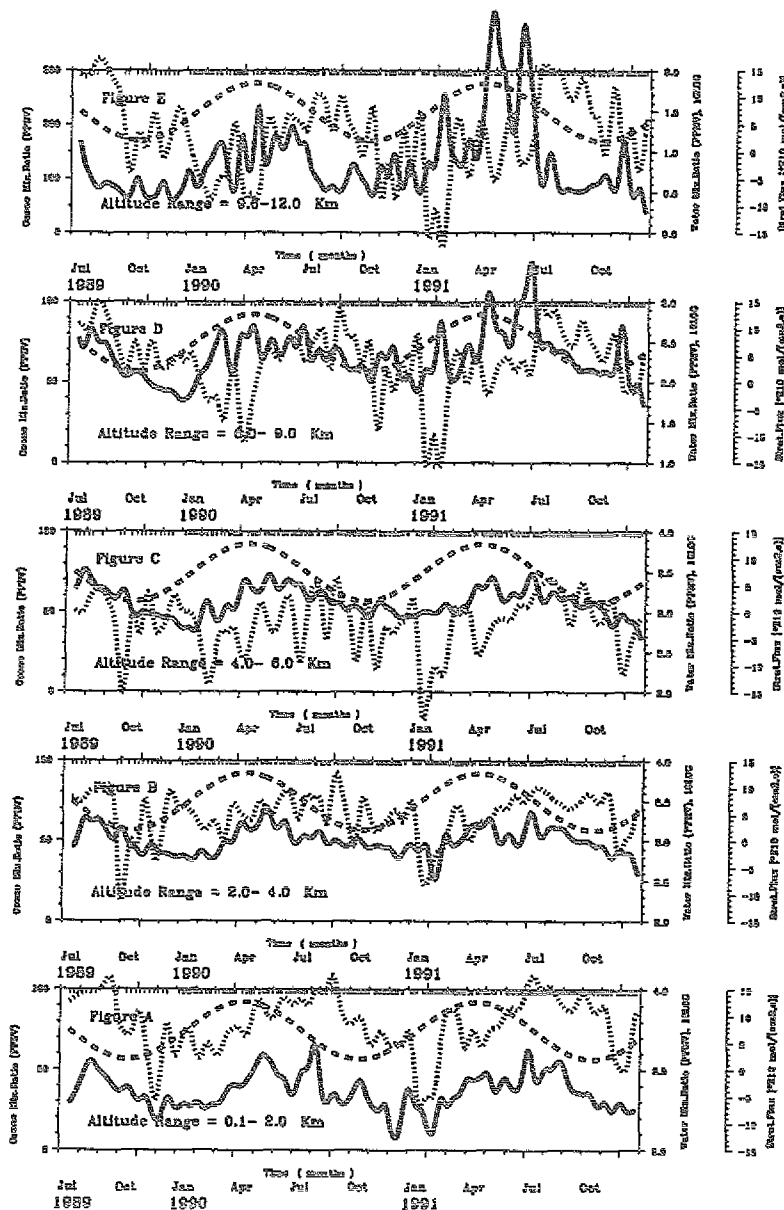


Abb. 50. Jahresgang des Vertikalprofils von Ozon: Jahreszeitlicher Verlauf im Mischungsverhältnis von Ozon (durchgezogene Linie) und Wasserdampf (punktierte Linie) in 5 verschiedenen Höhenbereichen in der Troposphäre (zwei wöchentliche Sondierungen). Dargestellt ist der gleitende Mittelwert über einmonatige Intervalle. Die gestrichelte Linie stellt den klimatologischen Mittelwert des vertikalen Ozonflusses aus der Stratosphäre dar (Danielsen et al., 1977).

Das Ozonmaximum in der unteren Troposphäre (0-6 km) tritt mit einer Phasenverschiebung von 1-2 Monaten gegenüber den oberen Schichten (6-12 km) auf. Im Gegensatz zu der Situation im Bereich 6-12 km tritt praktisch keine Amplitudenabnahme ein. Das spricht gegen einen diffusionsbedingten Prozeß als Erklärung für das Sommermaximum mit Transportrichtung aus der oberen in die untere Troposphäre. Weiter spricht dagegen, daß die troposphärischen Diffusionskoeffizienten nach *Liu et al. (1987)* in Höhen um 5 km ein Maximum aufweisen und eine Phasenverschiebung zwischen den Höhenbereichen 6-12 km einerseits und 2-6 km andererseits folglich nicht auftreten sollte. Außerdem findet sich eine zum Boden zunehmende positive Korrelation zwischen Ozon und Wasserdampf. Ozon und Wasserdampf zeigen dabei einen typischen Jahresgang mit einem Maximum im Sommer, der stark mit der photochemischen Produktion von Ozon korreliert ist. Sowohl die Phasenverschiebung als auch die positive Korrelation zwischen Ozon und Wasserdampf sind klare Hinweise darauf, daß das Sommermaximum von Ozon in der unteren und mittleren Troposphäre stark durch photochemische Produktion dominiert wird. Es ist jedoch noch nicht klar, ob das photochemische Ozon in der freien Troposphäre durch Ventilation aus der planetarischen Grenzschicht oder durch in-situ Produktion entsteht. Antworten auf diese Frage erwarten wir von einer detaillierteren Korrelationsanalyse von Ozon und Wasserdampf.

7.0 Literatur

Altshuller, A. P., 1991

Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere,
J. Atm. Chem. 12, 19 - 61

Anastasi, C., Hopkinson, L., and Simson, V.J., 1991,
Natural hydrocarbon emission in the United Kingdom,
Atm. Envir. 25, 1403-1408.

Anderson, I.C., and Levine, J.S., 1987,
Simultaneous field measurements of biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide, J. Geophys. Res., 92, 965-976.

Arnts, R.R., Petersen, W.B., Seila, R.L., and Gay, B.W.Jr., 1982,
Estimates of α -pinene emissions from a loblolly pine forest using an atmospheric diffusion model
Atmos. Env. 16, 2127-2137.

Aschmutat U., 1991

Bau und Erprobung eines chemischen Verstärkers zur Messung von Peroxiradikalen in der Atmosphäre
Diplomarbeit Bergische Universität
- GHS - Wuppertal.

Atkinson, R., and Lloyd, A.C., 1984A,
Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 315-444.

Atkinson, R., and Carter, W.P.L., 1984B,
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions,
Chem. Rev. 84, 437-470.

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F.Jr., Kerr, J.A., and Troe, J., 1992,
Evaluated kinetic and photochemical data
for atmospheric chemistry: Supplement IV.
Atmos. Env. 26A(7), pp. 1187-1230

Atkinson, R., 1990,
Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review.
Atmos. Env. 24, 1-41.

Atkinson, R., 1991,
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO_3 radical
with organic compounds
J. Phys. Chem., Ref. Data, 20, 449-507

Ian Barnes, Volker Bastian, Karl H. Becker, and Zhu Tong, 1990
Kinetics and Products of the Reactions of NO_3 with Monoalkenes, Dialkenes
and Monoterpenes
J. Phys. Chem., 94, 6, 2413-2419

Barnes, I., Bonsang, B., Brauers, T., Carlier, P., Cox, R.A.,
Dorn, H.-P., Jenkin, M.E., LeBras, G., and Platt, U., 1991,
Laboratory and field studies of oxidation processes occurring in
the atmospheric marine boundary layer (OCEANO-NOX CEC Project),
in Air pollution Series, edited by G. LeBras, European
Communities, Brussels.

Bollinger, M.J., Sievers, R.E., Fahey, D.W. und Fehsenfeld, F.C., 1983
Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid and n-propylnitrate
by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide
Anal.Chem., 55, 1980-1986

Brauers, T., Dorn, H.-P., and Platt, U., 1990,
Spectroscopic measurements of NO_2 , O_3 , SO_2 , IO and NO_3
in maritime air, in Physico-Chemical behaviour of Atmospheric pollutants,
Proceeding of the 5. European Symposium, Varesse, Italia, pp. 237-242,
edited by G. Restelli and G. Angeletti, Kluwer Academic, Dordrecht.

Browell, E.V., E.F. Danielsen, S. Ismail, G.L. Gregory and S.M. Beck, 1987
J. Geophys. Res., 92, 2112-2120.

Calvert, J.G., and Pitts, J.N., 1966,
J. Photochemistry, Wiley, New York, 545

Cantrell, C.A. and D.H. Stedman, 1982,
A possible technique for the measurement of atmospheric peroxy radicals,
Geophys. Res. Lett., Vol. 9, 846-849.

Chameides, W. L. and J. C. G. Walker, 1973,
A photochemical theory of tropospheric ozone,
J. Geophys. Res. 78, 8751-8760.

Claiborn C.S., V.P. Aneja, 1991,
J.G.R., Vol. 96, No. D10, 18771-18787.

Clough, P.N. and B.A. Thrush, 1967,
Mechanism of the chemiluminescent reaction between NO and O_3 ,
Trans. Faraday Soc. 63, 915-925.

Crutzen, P. J., 1973,
A discussion of the chemistry of some minor constituents in the
stratosphere and troposphere,
Pure Appl. Geophys. 106-108, 1385-1399.

Crutzen, P.J., 1979,
The role of *NO* and *NO*₂ in the
chemistry of the troposphere and stratosphere,
Ann.Rev.Earth.Pla.Sci.,1979,7,443-472

Crutzen, P.J., 1988,
Tropospheric Ozone,
Reidel, Dordrecht, Tropospheric Ozone: An overview.,3-32,

Danielsen, E.F., and V.A. Mohnen, 1977,
Project Dustorm Report: Ozone transport, in situ measurements
and meteorological analyses of tropopause folding,
J. Geophys. Res., 82, 5867-5877.

Derwent R.G. and Jenkin M.E., 1991
Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe
Atm. Env. 25A, 1661-1678

Drummond, J.F., A. Volz, and D.H. Ehhalt, 1985,
An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements,
J. Atmos. Chem., 287-306.

Ehhalt, D.H. and R.J. Zander and R.A. Lamontagne, 1983
On the Temporal Increase of Tropospheric *CH*₄,
J.Geophys.Res. 88, 8442-8446.

Fabian, P. and C.F. Junge, 1970,
Global rate of ozone destruction at the earth's surface,
Arch.Meteorol.Geophys.Bioklimatol. A19, 161-172.

Fahey, D.W., C.S. Eubank, G. Hübler, and F.C. Fehsenfeld, 1985,
Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of
total reactive odd-nitrogen *NO*_x in the atmosphere,
J. Atmos. Chem. 3, 435-468.

Fahey, D.W., G. Hübler, D.D. Parrish, E.J. Williams,
R.B. Norton, B.A. Ridley, H.B. Singh, S.C. Liu, S.C. Fehsenfeld, 1986
Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO , NO_2 ,
 HNO_3 , particulate nitrate, peroxyacetylnitrate (PAN), O_3 and total
reactive odd nitrogen (NO_y) at Niwot Ridge, Colorado.,
J.Geophys.Res. 91,9781-9793.

Fehsenfeld, F. C., R. R. Dickerson, G. Huebler, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker,
E. J. Williams, J. M. Roberts, J. G. Calvert, C. M. Curran, A. C. Delany,
C. S. Eubank, D. W. Fahey, A. Fried, B. W. Gandrud, A. O. Langford,
P. C. Murphy, R. B. Norton, K. E. Pickering, and B. A. Ridley, 1987,
A ground-based intercomparison of NO , NO_x , and NO_y
measurement techniques,
J. Geophys. Res. 92, 14710-14722.

Fishman, J. and P.J. Crutzen, 1978
The Origin of Ozone in the Troposphere.,
Nature 274,855 ff.

Flocke, F., Volz-Thomas, A., and Kley, D., 1988,
Kopplung eines Chemilumineszenzdetektors mit einem Gaschromatographen zur
selektiven Messung oxidierter Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre.
Berichte der KFA Jülich, Jül-2217.

Flocke, F., Volz-Thomas, A., and Kley, D., 1991,
Measurement of alkyl nitrates in rural and polluted air masses,
Atmos. Env. 25, 1951-1960.

Galbally, I. E. and C. R. Roy, 1980,
Destruction of ozone at the earth's surface,
Quart. J. Roy. Met. Soc. 106, 599-620.

Gilge S., A.Volz-Thomas und D.Kley, 1989
Eine elektrochemische Methode zur
Bestimmung der Luftkonzentration wasserlöslicher Oxidantien.
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr.2335.

Gregori, M. and Ch. Lanzerstorfer and H. Oberlinninger
and H. Puxbaum and P. Biebl and O. Gläser and J. Villinger, 1989
Tauern-tunnel-Luftschadstoffuntersuchung.,
TU Wien, Abt. für Umweltanalytik.

Groß, G., 1989,
Numerical Simulation of the Nocturnal Flow Systems in the Freiburg
Area for Different Topographies, 1989,
Beiträge zur Physik der Atmosphäre 62, 57-72.

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

Hanson, P. J., and S. E. Lindberg, 1991,
Dry deposition of reactive nitrogen compounds:
a review of leaf, canopy and non-foiliar measurements,
Atmos. Env. 25, 1615-1634.

Heikes B.G., L.K.Kok, J.G.Walega, A.L.Lazrus, 1987
J.G.R., Vol.92, No.D1, pp.915-931.

Hov, O., 1989,
Changes in tropospheric ozone: A simple model experiment,
in : Ozone in the Atmosphere, edited by R. D. Boijkov and P. Fabian,
A. Deepak Publishing, pp. 557-560.

Huebert, B. J., and C. H. Robert, 1985,
The dry deposition of nitric acid to grass,
J. Geophys. Res. 90, 2085-2090.

Isidorov, V.A., Zenkevich, I.G., and Ioffe B.V., 1985,
Volatile organic compounds in the atmosphere of forests,
Atmos. Env. 19, 1-8.

Jonston, H.S., Cantrell, C.A., and Calvert, J.G., 1986,
Unimolecular decomposition of NO_3 to form NO and O_2
and review of N_2O_5/NO_3 kinetics,
J. Geophys. Res., 91, 1159-5172.

Junkermann W., 1990,
in EUROTAC Annual Report 1990, Part 9: TOR;pp. 103-105;

Junkermann, W., U. Platt and A. Volz-Thomas, 1989,
A Photoelectric Detector for the Measurement of
Photolysis Frequencies of Ozone and other Atmospheric Molecules,
J.Atm.Chem. 8, 203-227.

Kelly, C.J. and D.H. Stedman and J.A. Ritter and R.B. Harvey, 1980,
Measurements of oxides of nitrogen and nitric acid in clean air.,
J.Geophys.Res. 85, 7417-7425.

Kirchner, W., Welter, F., Bongartz, A., Kames, J., Schweighofer,
S., and Schurath, U., 1990,
Trace gas exchange kinetics at the air/water surface,
J. Atmos.Chem. 10, 427-449.

Kley D., S.Gilge, J.Jeftic and A.Volz-Thomas, 1991,
Verfahren und Gerät zur Bestimmung der wasserlöslichen
Oxidantien in Luft.
Patentschrift Bundesrepublik Deutschland DE 3931193 C2.

Kley, D., and M. McFarland, 1980,
Chemiluminescence detector for *NO* and *NO*₂,
Atmos. Tech., 62-69.

Kley, D., I. S. A. Isaksen , and S. A. Penkett, 1987,
Joint european experiment to study tropospheric ozone and related species,
EUREKA environment project EUROTRAC,
subproject TOR (Tropospheric Ozone Research),
a proposal for research submitted to EUROTRAC .

Komhyr W.D., 1969,
Electrochemical concentration cells for gas analysis.
Ann.Geophys.,25, No.1, 203-210.

Lamb, B., Guenther, A., Gay, D., and Westberg, H., 1987,
A national inventory of biogenic hydrocarbons emissions,
Atmos. Env. 21, 1695-1705.

Lamb, B., Westberg, H., Allwine, G., and Quarles, T., 1985,
Biogenic emission from deciduous and coniferous trees in the
United States,
J. Geophys. Res., 90, 2380-2390.

Lazrus A.L., G.L.Kok, S.N.Gitlin and J.A.Lind, 1985,
Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation
Analyt.Chem., Vol57, No.4, 917-922.

Lazrus A.L., G.L.Kok, J.A.Lind, S.N.Gitlin, B.G.Heikes and R.E.Shetter, 1986,
Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Air
Analyt. Chem. Vol.58, No.3, 594-597.

Leighton, P.A., 1961,
Photochemistry of Air Pollution,
Academic Press, San Diego, Calif..

- Lin, X. and M. Trainer and S.C. Liu, 1988,
On the nonlinearity of the tropospheric ozone production.,
J.Geophys.Res. 93, 15879-15888
- Lindskog A., 1990,
in EUROTRAC Annual Report 1990, Part 9: TOR;pp. 135-140.
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams,
D. W. Fahey, G. Huebler, and P. C. Murphy, 1987,
Ozone production in the rural troposphere and the implications
for regional and global distributions,
J. Geophys. Res. 92, 4191-4207.
- Liu, S.C. and D. Kley and M. McFarland and
J.D. Mahlman and H. Levy, 1980,
On the origin of tropospheric ozone.,
J.Geophys.Res. 85, 7546-7552.
- Logan, J.A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy, 1981,
Tropospheric chemistry: A global perspective,
J. Geophys. Res., 86, 7210-7254.
- Madronich, S., and Calvert, J.G., 1990,
Permutation reaction of organic peroxy radicals in the troposphere,
J. Geophys. Res. 95, 5697-5715.
- Madronich, S., 1987,
Atmos. Environ., 21, 569-578.
- Madronich, S., 1987,
Photodissociation in the Atmosphere: I. Actinic Flux
and the Effects of Ground Reflections and Clouds,
J.Geophys.Res. 92, 9740-9752

Mayrsohn, H. and J. H. Crabtree, 1976,
Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons,
Atmos. Environ. 10 137 - 143.

Mihelcic, D., Müsgen, P., and Ehhalt, D.H., 1985,
An improved method of measuring tropospheric NO_2 and RO_2
by matrix isolation and electron spin resonance,
J. Atmos.Chem. 3, 341-361.

Mihelcic, D., Volz-Thomas, A., Pätz, H.W., Kley, D., Mihelcic, M., 1990,
Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples,
J. Atmos.Chem., 11, 271-297.

Mohnen V.A., J.A.Kadlecek, 1989,
Tellus 41B, 79-91.

Mozurkewich, M., and Calvert, J.G., 1988,
Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols,
J. Geophys. Res., 93, 15889-15896.

Nelson, P. F., Quigley, S. M. and M. Y. Smith, 1983,
Sources of atmospheric hydrocarbons in Sidney:
A quantitative determination using a source reconciliation technique,
Atmos. Environ. 17, 439 - 449.

Noxon, J.F., Norton, R.B., and Henderson, W.R., 1978,
Observation of atmospheric NO_3 , Geophys. Res. Lett , 5, 675-678.

Noxon, J.F., Norton, R.B., and Marovich, E., 1980,
 NO_3 in the troposphere,
Geophys. Res. Lett , 7, 125-128.

Noxon, J.F., 1983,
 NO_3 and NO_2 in the mid-Pacific troposphere,
J.Geophys. Res., 88, 11017-11021.

Olszyna K.J., J.F.Meagher, E.M.Bailey, 1988,
Atm.Env., Vol.22, No.8,pp. 1699-1706.

Parrish, D. D., C. H. Hahn, D. W. Fahey, E. J. Williams, M. J. Bollinger,
G. Hübler, M. P. Buhr, P. C. Murphy, M. Trainer, E. Y. Hsie, S. C. Liu,
and F. C. Fehsenfeld, 1990,
Systematic variations in the concentration of NO_x (NO plus NO_2) at
Niwot Ridge, Colorado,
J. Geophys. Res., 95, 1817-1836.

Parrish, D.D., M. Trainer, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, C.S. Eubank,
S.C. Liu, P.C. Murphy, D.L. Albritton and F.C. Fehsenfeld, 1986,
J. Geophys. Res. , 5361-5370.

Penkett S.A., et al., 1990,
in EUROTRAC Annual Report 1990, Part 9: TOR; pp. 155-162.

Pitts, J.N. et al., 1964
Effects of Wavelength and Temperature on Primary
Processes in the Photolysis of Nitrogen Dioxide ...,
J.Chem.Phys. 42, 3655-3662.

Platt U., Perner D., Winer A.M., Harris G.W., and Pitts J.N.Jr., 1980,
Detection of NO_3 in polluted atmosphere by differential optical absorption,
Geophys. Res. Lett., 7, 8-92.

Platt, U., Perner, D., Schröder, J., Kessler, C., and Toenissen A., 1981,
The diurnal variation of NO_3 ,
J. Geophys. Res., 86, 11965-11970.

Platt, U., Perner, D., and Kessler, C., 1982,
The importance of NO_3 for the atmospheric
 NO_x cycle from experimental observations,
in: Proc. of the 2nd Symp. Comp. of the nonurban
Troposphere, Williamsburg, May 82, pp. 25-28.

Platt, U., Perner, and Semke, S., 1989,
Observation of nitrate radical concentrations and lifetimes
in tropospheric air,
In: Ozone in the atmosphere, Proc. of the Quadrennial Ozone Symposium
1988 (eds. R.D. Bojkov and P. Fabian), Hampton: Deepak
Publishing, 512-515.

Platt, U., Rateike, M., Junkermann, W., Rudolph, J., and Ehhalt, D.H., 1988,
New tropospheric OH -measurements,
J. Geophys. Res., 93, 5159-5166.

Platt, U., Winer A.M., Biermann, H.W., Atkinson, R., and Pitts, J.N.Jr., 1984,
Measurement of nitrate radical concentration in continental air,
Environ. Sci. Technol., 18, 365-369.

Proffit, M. H., 1983,
Rev. Sci. Instrum. 54, 1719-1728.

Ridley, B.A., 1991
Recent measurements of oxidized nitrogen
compounds in the troposphere.,
Atmos. Environ. 25A (9), 1905-1991.

Roberts, J.M., Hahn, C.J., Fehsenfeld, F.C., Warnock, J.M.,
Albritton, D.L., and Sievers, R.E., 1985,
Monoterpene hydrocarbons in the night-time troposphere,
Environ. Sci. Technol., 19, 364-369.

Rudolph, J., Johnen, F.J., Khedim, A., and Pilwat, G., 1990,
The use of automated "on line" gaschromatography for the monitoring
of organic trace gases in the atmosphere at low levels,
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38, 143-155.

Rudolph, J., Johnen, F.J. und Khedim, A., 1986,
Problems connected with the analysis of
halocarbons and hydrocarbons in the non-urban atmosphere, Intern.
J. Environ. Anal. Chem. 27, 97 - 122.

Seila, R.L. and W.A. Lonneman, 1988,
Determination of ambient air hydrocarbons in 39 US cities.,
Präsentiert auf: 81st Annual Meeting APCA Dallas, Texas, 1988

Slemr, F., and Seiler, W., 1984,
Field measurements of NO and NO_2
emissions from fertilized and unfertilized soils,
J. Atmos.Chem., 2, 1-24.

Smit, H.G.J.,
Vertical ozone soundings in TOR
Technical Note, Feb. 1988

Smit, H.G.J., D. Kley, S. McKeen, A. Volz, and S. Gilge, 1989A,
The latitudinal and vertical distribution of tropospheric ozone over
the Atlantic Ocean in the southern and northern hemispheres,
in: R.D. Bojkov, P. Fabian (eds), Ozone in the Atmosphere, p.419-422, Deepak Publ..

Smit, H.G.J., W. Sträter, H. Loup, and D. Kley, 1989-B,
Ozone profiles at Jülich, FRG during 1988 and 1989.
Jül-Berichte Nr 2337, Forschungszentrum Jülich.

Smit, H.G.J., S. Gilge, and D. Kley, 1990,
The meridional distribution of ozone and water vapor over the
Atlantic Ocean between 30 S and 52 N in September/October 1988
in G. Restelli, G. Angeletti
(eds.), Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants,
CEC., Air Pollution Report 23, p.630-637, Kluwer Acad. Publ..

Smit, H.G.J., W. Sträter, H. Loup, and D. Kley, 1991,
Ozone profiles at Jülich and Schauinsland, FRG during 1990.
Jül-Berichte Nr 2568, Forschungszentrum Jülich.

Smit, H.G.J., W. Sträter, H. Loup, and D. Kley, 1993,
Ozone profiles at Jülich, FRG during 1991
Jül-Berichte in press, Forschungszentrum Jülich.

Stähelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas and W. Graber, 1992,
Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland),
to be submitted to Atmos. Env..

Steinfeld, J. H. et al., 1991, Rethinking the Ozone Problem in Urban
and Regional Air Pollution, national research council, National Academy
Press, Washington, D. C., ISBN 0-309-04631-9.

Svedrup, G.M., Spicer, C.W., and Ward, G., 1987,
Investigation of gas phase reaction of dinitrogen pentoxide with water vapor,
Int. J. Chem. Kin., 19, 191-205.

Thomas, K., 1992,
Ph.D. Thesis, Uni. Wuppertal.

Trainer, M., E. J. Williams, D. D. Parrish, M. P. Buhr, E. J. Allwine,
H. H. Westburg, F. C. Fehsenfeld, and S. C. Liu, 1987,
Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone,
Nature 329, 705-707.

Umweltbundesamt, 1989,
Daten zur Umwelt 1988/1989,
Erich Schmid Verlag, Berlin.

Van Doren, J.M., Watson, L.R., Davidovits, P., Worsnop, D.R.,
Zahniser, M.S., and Kolb, C.E., 1990,
Temperature dependence of the uptake coefficients of
 HNO_3 , HCl , and N_2O_5 by water droplets,
J. Phys. Chem. 94, 3265-3269.

Vandersee W., Wege K., und Weigl E., 1992,
Photochemische Ozonproduktion am Hohenpeißenberg
Der Zusammenhang zwischen Strahlung und Ozon
Meteorol. Zeitschrift, N.F. 1, 186-194.

Volz-Thomas, A., Kley, D., Pätz, H.W., Pilwat, G., Mihelcic, D.,
Flocke, F., Smit, H.G.J., 1990,
Local and regional ozone production: Chemistry and Transport
A contribution to the EUROTRAC subproject TOR,
EUROTRAC Annual Report 1989, Part 9, pp. 57-62.
International Scientific Secretariat Fraunhofer Institute IFU
Garmisch-Partenkirchen.

Volz-Thomas, A., Smit, H.G.J., Kley, D., Aschmutat, U., Buers,
H.J., Flocke, F., Garthe, H.J., Geiß, H., Gilge, S., Heil, T.,
Houben, N., Klemp, D., Lohp, H., Mihelcic, D., Müsgen, P., Pätz,
H.W., Pilwat, G., Sträter, W., Su, Y., 1991,
Local and regional ozone production:
Chemistry and Transport: A contribution to the
EUROTRAC subproject TOR, EUROTRAC Annual Report 1990, Part 9, pp.
83-94. International Scientific Secretariat Fraunhofer Institute IFU
Garmisch-Partenkirchen.

Volz-Thomas, A., 1992,
Trends in photo-oxidant concentrations,
to appear in Photo-Oxidants: Precursors and Products,
a contribution to subproject TOR, proceedings of EUROTRAC Symposium '92, Garmisch-
Partenkirchen, 23-27 March 1991, edited by P. Borrell, P. M. Borrell
and W. Seiler, SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands.

Volz, A., Geiß, H., McKeen, St., and Kley, D., 1989,
Correlation of ozone and solar radiation at Montsouris and Hohenpeißenberg:
Indications for photochemical influence
In: Ozone in the atmosphere,
Proc. of the Quadrennial Ozone Symposium 1988 (eds.
R.D. Bojkov and P. Fabian), Hampton: Deepak Publishing, 447-450.

Volz, A. and D. Kley, 1988,
Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements
made in the nineteenth century.,
Nature, 1988, 332, 240-242.

Volz, A. und J. W. Drummond, 1984,
Messung von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemilumineszenz mit O_3 ,
Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 355-358.

Volz, A., and D. Kley, 1985,
A resonance-fluorescence instrument
for the in-situ measurement of atmospheric carbon monoxide,
J. Atmos. Chem. 2, 345-357.

Volz, A., D. H. Ehhalt, and R. G. Derwent, 1981,
Seasonal and latitudinal variation of ^{14}CO
and the tropospheric concentration of OH radicals,
J. Geophys. Res. 86, 5163-5171.

Volz, A., D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat,
H. Geiß, D. Kley, 1988,
Tropospheric Ozone, Ozone production in the Black Forest: Direct measurements
of RO_2 , NO_x and other relevant parameters.,
1988, Isaksen, I.S.A., NATO/ASI Series, D. Reidel, 293-302.

Warneck, P., 1988,
Chemistry of the natural atmosphere,
International geophysics series, volume 41, Academic press, INC.

Whitby, R. A. and Altwicker, E. R., 1978,
Acetylene in the atmosphere: Sources, representative ambient
concentrations and ratios to other hydrocarbons,
Atmos. Environ. 12, 1289 - 1296.

Williams, E.J., Parrish, D.D., and Fehsenfeld, F.C., 1987,
Determination of nitrogen oxide emissions from soils: results
from a grassland site in Colorado, United States,
J. Geophys. Res. 92, 2173-2179.

Williams, E.J., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Fehsenfeld, F.C., and
Fall, R., 1988,
Measurements of soil NO_x emissions in central Pennsylvania,
J. Geophys. Res., 93, 9539-9546.

Wippermann, F., 1984,
Air flow over and in broad valleys: channeling and counter-current,
Beitr. Phys. Atmosph. 57(1), 92-105.

Yokouchi, Y., Okaniwa, M., Ambe, A., and Fuwa, K., 1983,
Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest,
Atmos. Env. 17, 743-750.

Anhang A. Technische Entwicklungen im Zusammenhang mit dem TOR-Projekt

Das Dokument ist eine Zusammenfassung der technischen Entwicklungen im Zusammenhang mit dem TOR-Projekt. Es enthält eine Liste von Themen, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden:

- 1. Einführung in das TOR-Projekt
- 2. Die Architektur von TOR
- 3. Die Implementierung von TOR
- 4. Die Nutzung von TOR
- 5. Die Entwicklung von TOR
- 6. Die Zukunft von TOR

A.1 Neuere Entwicklungen bei der J_{NO_2} -Messung

Notwendigkeit der J_{NO_2} -Messung

Die NO_2 -Photolyserate J_{NO_2} wird zur Berechnung der Ozonproduktionsrate aus dem photostationären Zustand von NO_2 , NO und O_3 benötigt (Volz et al., 1988) :

$$P_{O_3} = J_{NO_2} \cdot [NO_2] - k_2 \cdot [NO] \cdot [O_3]$$

Sie setzt sich zusammen aus dem aktinischen Fluß $F(\lambda)$, der die Anzahl der am Ort x für die Photolysereaktion zur Verfügung stehenden Photonen beschreibt, dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und der Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ der Reaktion $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$

$$J_{NO_2} = \int F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda, \quad \lambda \leq 420nm$$

Während der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und die Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ in Labormessungen bestimmt werden können (Pitts et al., 1964), ist die theoretische Berechnung des aktinischen Flusses $F(\lambda)$ in der geforderten Genauigkeit unmöglich, da die direkte Sonneneinstrahlung und das gestreute Sonnenlicht sowohl vom Sonnenstand als auch empfindlich von Änderungen der Gesamtozonsäulendichte oder der Albedo des Erdbodens abhängt. Außerdem beeinflussen Reflexion an oder Absorption in Wolken sowie Streuung an Aerosolen den aktinischen Fluß in starkem Maße. (Madronich, 1987). Deshalb ist man zur Bestimmung der NO_2 -Photolyserate in der Atmosphäre auf Feldmessungen angewiesen, die bei uns mit photoelektrischen Detektoren durchgeführt werden.

Photoelektrische Messungen

Da die Variation der NO_2 -Photolyserate im wesentlichen durch die Änderungen des aus dem gesamten Raumwinkel einfallenden gestreuten Sonnenlichtes hervorgerufen werden, kann man durch photoelektrische Messung des aktinischen Flusses eine sehr gute Näherung von J_{NO_2} erhalten. Dazu ist eine Anpassung der spektralen Empfindlichkeit des Gerätes an die Photolysereaktion erforderlich, die durch geeignete Filter erreicht werden

kann. Ferner muß der Detektor aufgrund der zeitabhängigen Anisotropie des einfallenden Lichtes eine winkelunabhängige Empfindlichkeit aufweisen.

Aus diesen Anforderungen ist von Junkermann, Platt und Volz in der KFA ein Photometer mit einer Photodiode und einem Elektrometer entwickelt worden. (Junkermann *et al.*, 1989). Ein solches Gerät wurde seit Mai 1989 ununterbrochen auf dem Schauinsland betrieben. Es ist aus konstruktionstechnischen Gründen nur zur Messung einer 2π -Hemisphäre geeignet, durch Kombination zweier Geräte wird dann der gesamte 4π -Raumwinkel erfaßt. Die wesentlichen Vorteile des Gerätes liegen in der einfachen Handhabung und der hohen zeitlichen Auflösung. Als Nachteil ist anzuführen, daß es sich bei der Methode um eine Relativmessung handelt, die mit einer anderen Methode kalibriert werden muß.

Das Junkermann-Gerät wurde im Rahmen des Technologietransfers in Zusammenarbeit mit der Firma Meteo-Consult, Glashütten, weiterentwickelt und optimiert (Abb. 15) und wird seit 1991 dort in Lizenz produziert. Seit Anfang 1992 sind diese Geräte an vielen TOR-Stationen im Einsatz, die alten Geräte werden weiterhin für Vergleichsmessungen in Jülich verwendet. Wir haben auch die Verpflichtung zur Eichung der im TOR-Projekt eingesetzten Photometer übernommen, die mit Hilfe der chemischen Aktinometrie in Jülich erfolgt.

Aktinometer-Messungen

Das Prinzip der Messung von J_{NO_2} mit einem Aktinometer besteht darin, daß NO_2 unter niedrigem Druck in ein Quarzrohr eingeschlossen wird und dann einen definierten Zeitraum dem Tageslicht ausgesetzt wird. Durch die Messung der NO_2 -Konzentration in dem Quarzrohr vor und nach der Belichtung (A) oder durch die Beobachtung des Drucks oder der optischen Absorption von NO_2 während der Belichtung (B) kann der durch die Photolyse in NO umgesetzte Anteil des Gases bestimmt werden, woraus sich unmittelbar die Photolyserate ergibt.

Da die Aktinometrie relativ aufwendig ist und bei Feldmessungen nur schwerlich eingesetzt werden kann, wird sie von uns in der Hauptsache zur Eichung der photoelektrischen Detektoren verwendet. Dabei wurde bisher sowohl Methode A verwendet, wobei die Analyse der Gaszusammensetzung mit Elektronen-Spinresonanz (ESR) (Mihelcic *et al.*, 1985) erfolgte, als auch Methode B unter Ausnutzung der optischen Absorption von NO_2 bei 550 nm (Abb. 16). Die mit beiden Verfahren gewon-

nenen Eichfaktoren für die Photometer stimmen bis auf 10% überein, ein direkter Vergleich der beiden Aktinometermessungen steht noch aus.

A.2 Ein elektrochemisches Verfahren zur Bestimmung der Luftkonzentration wasserlöslicher Oxidantien

Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide sind wichtige Spurenstoffe in der Atmosphäre, da sie aufgrund ihrer Bildung aus zwei Peroxiradikalen einen Indikator für die HO_x -Chemie in der Atmosphäre darstellen und aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und Oxidationskraft durch Konversion von atmosphärischem SO_2 zu Schwefelsäure maßgeblich zur Acidifizierung des Niederschlags beitragen.

Bisherige Meßverfahren zur Bestimmung von H_2O_2 in der Atmosphäre sind entweder aufgrund zu hoher Nachweisgrenzen, Unreproduzierbarkeiten oder auftretender Interferenzen nicht aussagekräftig oder aufgrund ihres hohen experimentellen Aufwandes nur bedingt einsetzbar. So sind z.B. H_2O_2 -Messungen in der freien Troposphäre z.Z. nur flugzeuggestützt durchführbar.

Ziel war es deshalb im ICG-2 ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man H_2O_2 in der Atmosphäre mit ausreichender Genauigkeit, Nachweisgrenze und zeitlicher Auflösung bestimmen kann. Das Gerät sollte kompakt, leicht und preiswert und möglichst als Ballonsonde einsetzbar sein. Dieses Ziel wurde in einem elektrochemischen Verfahren realisiert. Das Analysesystem besteht prinzipiell aus drei Abschnitten (Abb. 51): Zunächst wird die zu analysierende Luft (angesaugt mittels Kohleschieberpumpe) in einer Glasspirale (1) mit einer Sammellösung (4) (dosiert über eine peristaltische Pumpe) in Kontakt gebracht. Die Anordnung ist so dimensioniert, daß das H_2O_2 praktisch quantitativ in Lösung geht, interferierende Substanzen (z.B. Ozon) aber in der Gasphase verbleiben und so abgetrennt werden (2). Im Fall erhöhter SO_2 -Konzentrationen wird der Lösung (4) Formaldehyd beigesetzt, so daß SO_2 zur Hydroxymethylsulfonsäure komplexiert wird.

Im 2. Schritt wird das gesammelte H_2O_2 mit einer Iodidlösung (9) vermischt. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Diese Reaktion ist normalerweise kinetisch gehemmt, kann aber durch Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ so weit katalysiert werden, daß sie hinreichend schnell abläuft.

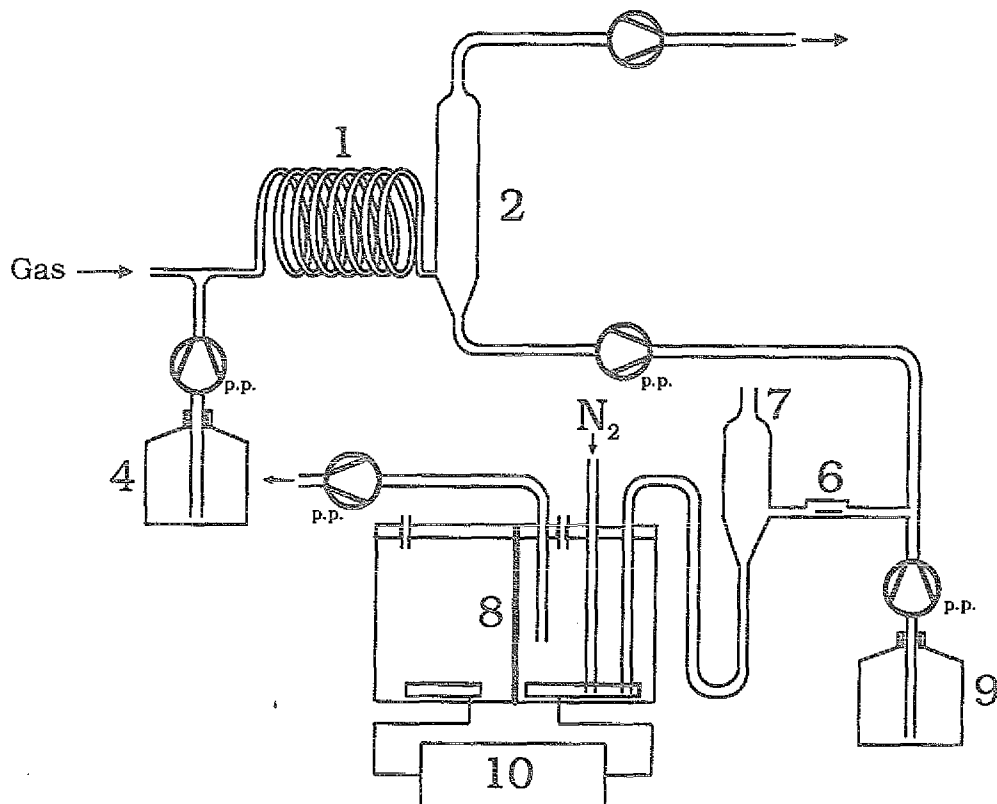
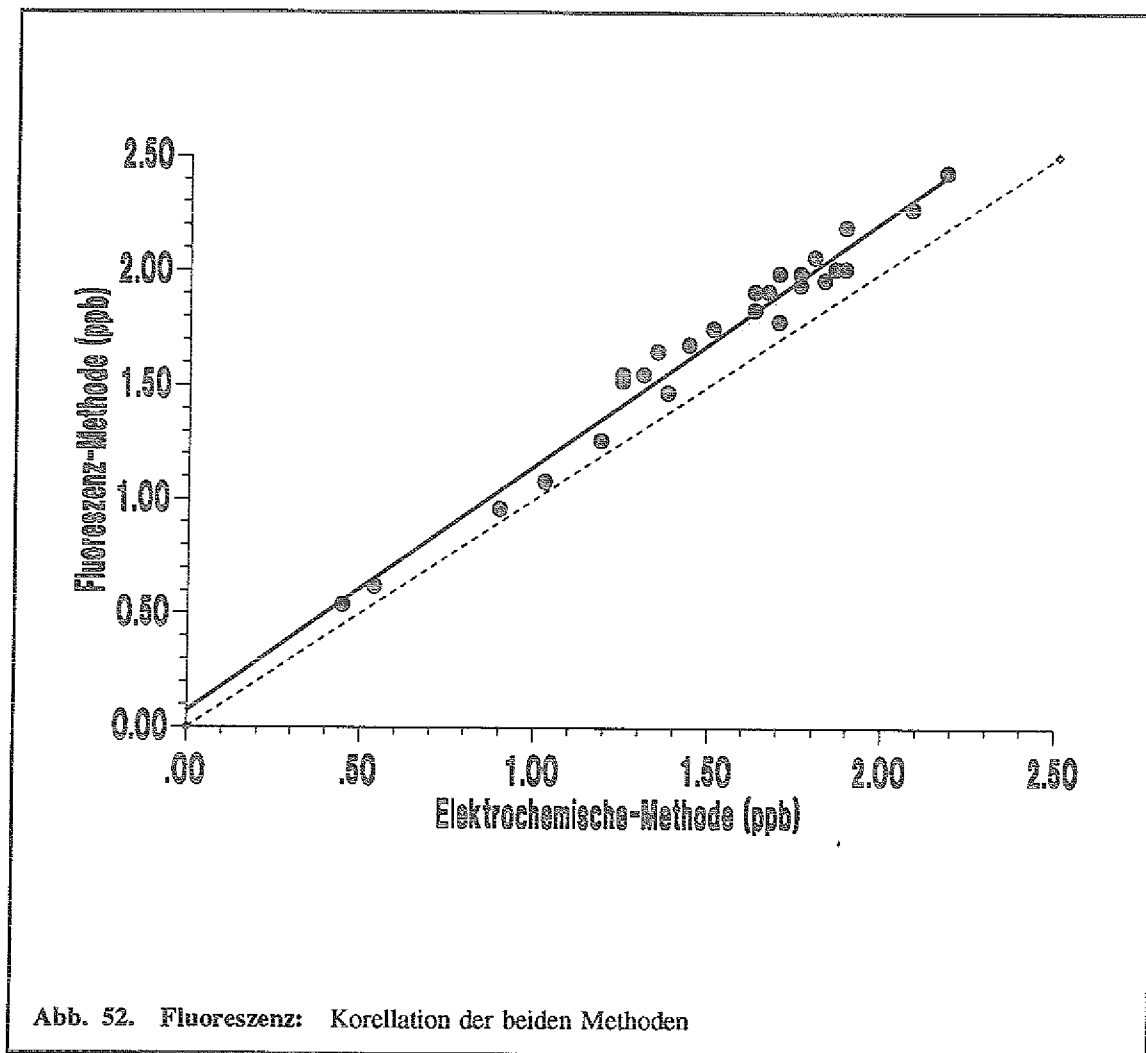


Abb. 51. Schematischer Aufbau des H_2O_2 -Meßgrätes: Schematischer Aufbau 1: Sammelspirale, 2: Gasabscheider, 4: Stripperiösung, 6: Mischzelle, 7: Gasabscheider, 8: ECC, 9: Konditionierungslösung, 10: Elektrometer und Datenerfassung

Der dritte Schritt, der Nachweis des entstandenen Iods, erfolgt mittels einer elektrochemischen Konzentrationskette (ECC)(8). Die Funktionsweise der ECC ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben (Komhyr, 1969; Gilge et al., 1989; Kley et al., 1991). Es entsteht ein meßbarer elektrischer Strom (10), der der Iod- und damit der H_2O_2 -Konzentration proportional ist.

Für den Einsatz als Ballonsonde wird der gemessene Strom zusammen mit den von einer Radiosonde aufgenommenen Werten für Druck, Temperatur und relativer Feuchte digitalisiert und zur Empfängerstation zur weiteren Datenverarbeitung gefunkt.

Bei dem hier vorgestellten Prinzip handelt es sich um ein Absolutmeßverfahren, d.h. es ist lediglich eine Bestimmung des Gasdurchsatzes und der Effizienz des Meßsystems



erforderlich, aber keine Eichung. Das Gerät wurde im Labor getestet und auf der Meßstation Schauinsland mit einem etablierten Verfahren (enzymkatalysierte Oxidation von p-Hydroxyphenylelessigsäure mit nachfolgender Fluoreszenz; „ H_2O_2 und wasserlösliche Peroxide“) verglichen. Die beiden Instrumente zeigten eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 52) unter verschiedenen Bedingungen und für Peroxid-Mischungsverhältnisse zwischen 0,4 und 2,5 ppb.

Das Verfahren und das Gerät zur Bestimmung wasserlöslicher Oxidantien in Luft ist in Deutschland und USA patentiert und in weiteren Ländern als Patent angemeldet. Zur Zeit laufen Lizenzverhandlungen mit einer kanadischen Firma über die kommerzielle Nutzung des Patents.

A.3 Ein chemischer Verstärker zur kontinuierlichen Messung der RO_2 -Radikalkonzentration in der Atmosphäre

Zum Verständnis und zur Quantifizierung der Ozonproduktion in der Atmosphäre ist die Kenntnis der Peroxiradikalkonzentration von essentieller Bedeutung. Da die MIESR wegen des hohen experimentellen und zeitlichen Aufwandes nur bei Intensivkampagnen eingesetzt werden kann und die auf dem photostationären Gleichgewicht beruhende indirekte Methode zur Bestimmung der Ozonproduktion bei geringer Strahlungsintensität nicht anwendbar ist, wurde eine weitere Meßmethode für Peroxiradikale auf der Basis eines chemischen Verstärkers entwickelt, um so zu einer breiteren Datenbasis zu kommen.

Der chemische Verstärker (*Cantrell et al., 1982; Aschmutat, 1991*) beruht auf der Konversion von HO_2 nach OH mittels NO und die Rückbildung des HO_2 mittels CO in einem Strömungsrohr :



Organische Peroxiradikale mit α -ständigem H-Atom werden nach ihrer Reaktion mit NO durch Sauerstoff in HO_2 umgewandelt und ebenfalls detektiert.

Jeder Umlauf dieses Radikalzyklus' bildet ein NO_2 -Molekül. Bei genügend großem Verstärkungsfaktor (Anzahl der Umläufe) entsteht ein meßbares NO_2 -Signal, das mit einem Chemolumineszenzdetektor (LMA-3; Scintrex) erfaßt wird.

Allerdings muß wegen der NO_2 -Hintergrundkonzentration, die das Meßsignal um ein Vielfaches übersteigen kann, eine Modulation, d.h. ein periodisches Ein- und Ausschalten der Verstärkung erfolgen. Die Differenz des NO_2 -Signals ist dann der RO_x -Radikalkonzentration proportional.

Diese Modulation wird durch ein Umschalten von CO auf N_2 am Eintritt des Strömungsrohres realisiert. Diese Methode bietet gegenüber dem einfachen Ausschalten von CO den Vorteil, daß die Strömungsverhältnisse innerhalb des Strömungsrohres aufrechterhalten werden.

Nebenreaktionen, die zur Erhöhung der NO_2 -Konzentration führen, müssen ebenfalls ausgeschaltet oder minimiert werden. Hier ist insbesondere der thermische Zerfall von Peroxiacetylnitrat und Peroxosalpetersäure zu nennen:

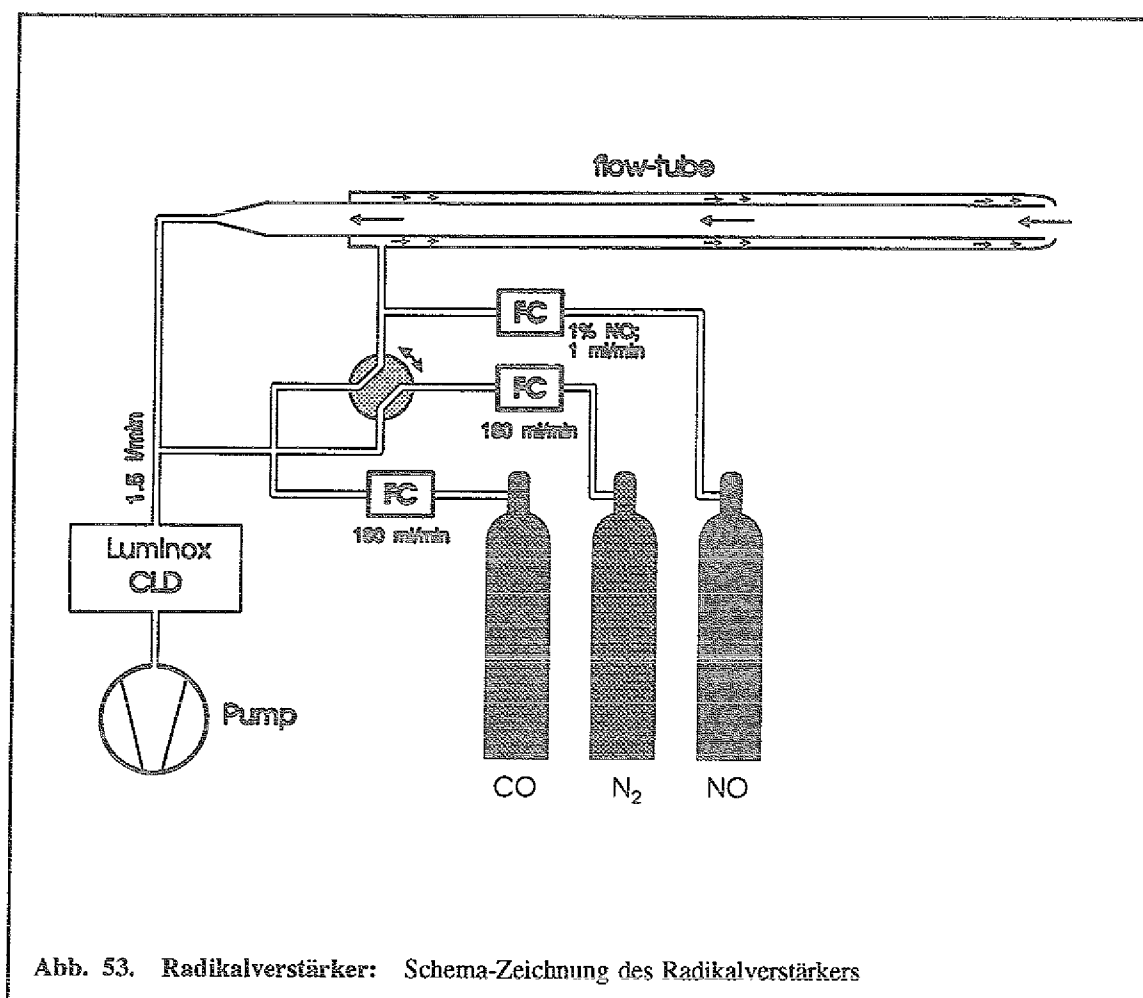
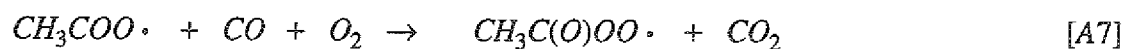
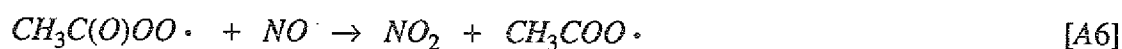
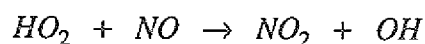


Abb. 53. Radikalverstärker: Schema-Zeichnung des Radikalverstärkers



Durch geeignete Wahl der Aufenthaltszeit im Strömungsrohr laufen diese Zerfälle erst hinter dem Strömungsrohr ab, außerdem reagieren die HO_x -Radikale im Null-Modus hinreichend schnell mit NO nach:



so daß am Ende des Rohres keine HO_x -Radikale mehr vorliegen.

Durch Modulation der CO-Zugabe vor und hinter dem Strömungsrohr werden diese Reaktionen dem Untergrundsignal zugeschlagen und stören somit bei der Analyse nicht mehr. Die beiden Modulationen: CO vor und hinter dem Strömungsrohr sowie Austausch gegen N_2 werden durch ein pneumatisches 4-Wege-Ventil realisiert.

Zur Berechnung der RO_x -Radikalkonzentration aus dem NO_2 -Signal muß natürlich der Verstärkungsfaktor bekannt sein. Deshalb wurde ein System zur reproduzierbaren Erzeugung von HO_2 -Radikalen zur Charakterisierung des chemischen Verstärkers entwickelt. Das Prinzip beruht auf der gleichzeitigen Erzeugung von HO_2 -Radikalen und O_3 aus der Photolyse von H_2O bzw. O_2 bei 185 nm. Bei richtiger Wahl der Versuchssparameter ist die erzeugte HO_2 -Konzentration proportional der einfach zu bestimmenden O_3 -Konzentration. Die Absoluteichung kann durch Vergleich mit der ESR Spektroskopie vorgenommen werden.

Der Radikalverstärker wurde bereits mehrmals erfolgreich im Labor getestet. Es ergab sich neben hoher Empfindlichkeit eine gute Reproduzierbarkeit und Linearität im Bereich der atmosphärischen Konzentrationen der Peroxiradikale.

Der chemische Verstärker soll im Jahr 1992 auf der Meßstation Schauinsland zunächst im Rahmen von Meßkampagnen zum Einsatz kommen.

A.4 Ozonsondierungen

Instrumenteller Aufbau

Der instrumentelle Aufbau und das Konzept des von uns verwendeten Ozonsondierungssystems ist ausführlich in (Smit *et al.*, 1989-B) beschrieben worden. Unter Sondierung versteht man ein ballongetragenes Experiment, bestehend aus einem 600 Gramm schweren mit Wasserstoff oder Helium gefülltem Latex-Ballon (TA600-Type, Totex, Japan), einem Fallschirm und einer Ozonsonde. Die Ozonsonde ist eine Kombination von Ozonsensor und Radiowettersonde (RS80-Type, Vaisala, Finnland) zur gleichzeitigen Messung der Ozonkonzentration und meteorologischer Parameter (Druck, Temperatur und relative Feuchte). Zur digitalen Datenübertragung sind beide Sonden über ein spezielles Interface miteinander gekoppelt. Der Ozonsensor vom Type ECC (ECC= Electrochemical Concentration Cell, Science Pump Corporation, USA) basiert auf einem elektrochemischen Verfahren mittels Jodometrie (Komhyr (1969)). Das Interface dient dazu, alle gemessenen Signale zu digitalisieren, in einen

hexadezimalen Code umzuwandeln, anschließend als Zweitonsignal auf den Sender der Radiowettersonde (403 MHz) zu modulieren und zur Bodenstation zu übertragen. In der Bodenstation werden die Zweitonsignale über eine konventionelle FM-Empfangsanlage und ein Modem demoduliert und zur Weiterverarbeitung in einem Personal Computer gespeichert.

Alle 7 Sekunden wird ein kompletter Satz der gemessenen Parameter zur Bodenstation übertragen. Bei einem Lastgewicht von etwa 1000 Gramm und einem freien Auftrieb von etwa 1200 Gramm wird eine Aufstiegsgeschwindigkeit von etwa 5 m/s erreicht. Der Platzpunkt liegt in etwa 28 km Höhe. Die effektive Höhenauflösung der gemessenen Vertikalprofile beträgt dabei etwa 100 m.

Interface zur digitalen Übertragung von Ozonsondierungsdaten

Im Rahmen des Ozonsondierungsprogramms wurde von der Firma TMAX, Boulder, Colorado (USA) im Auftrag der KFA-Jülich ein spezielles elektronisches Interface zur digitalen Kopplung und Übertragung der Meßdaten von Ozonsensor und Radiowettersonde entwickelt. Das Mikrocomputer gesteuerte Interface konvertiert alle gemessenen Analogsignale der Ozonsonde (Ozonkonzentration, Temperatur des Ozonsensors, Druck, Temperatur und relative Feuchte) in ein digital kodierte Datenpaket, das dann als Zweitonsignal auf dem FM-Sender der Radiosonde moduliert und zur Bodenstation übertragen wird. Im Gegensatz zu konventionellen Ozonsondierungen gestattet dieses Interface die gleichzeitige Messung und Übertragung von Ozon und Wasserdampf. Damit wird es möglich, mittels Korrelationsanalyse zwischen Ozon und Wasserdampf den Einfluß von Transport und Chemie auf die troposphärische Ozonbilanz zu bestimmen. Durch die zusätzliche Temperaturmessung des Ozonsensors ist die Bestimmung der Ozonkonzentration genauer als bei den konventionellen Sondierungstechniken. Weiter hat die digitale Funkübertragung den Vorteil, daß sie viel weniger empfindlich gegenüber atmosphärischen Störungen ist.

Im Vorlauf zu TOR wurde dieses Interface während zweier Sondierungskampagnen an Bord des Forschungsschiffes "Polarstern" während einer Meßfahrt auf dem Atlantischen Ozean von uns erfolgreich eingesetzt (*Smit et al., 1989-A and 1990*). Das von uns entwickelte Konzept (beschrieben in *Smit et al., 1988*), ist von mehreren Ozonsondierungsstationen, z.B. dem Centre National de la Recherche Scientifique in Paris und der University of Wales übernommen worden. Es dient ferner als Basis des von Vaisala GmbH (Finnland) entwickelte Ozonsondierungssystem.



1. The first part of the document is a title page. It contains the title of the document, the author's name, and the date of the document. The title is "The History of the United States of America". The author is "John Adams". The date is "1776".

2. The second part of the document is a preface. It contains the author's introduction to the document. The author states that the document is a history of the United States of America, and that it is written for the purpose of informing the public of the events that have shaped the nation.

3. The third part of the document is the main body of the text. It contains the author's account of the events that have shaped the United States of America. The author begins with the founding of the nation, and then proceeds to describe the various events that have occurred since that time. The author includes a detailed account of the American Revolution, and the subsequent years of the nation's history.

4. The fourth part of the document is a conclusion. It contains the author's final thoughts on the history of the United States of America. The author states that the nation has been shaped by the events that have occurred, and that it is the duty of the citizen to understand the history of the nation in order to better serve it.

Jüli-2764

Mai 1993

ISSN 0944-2952