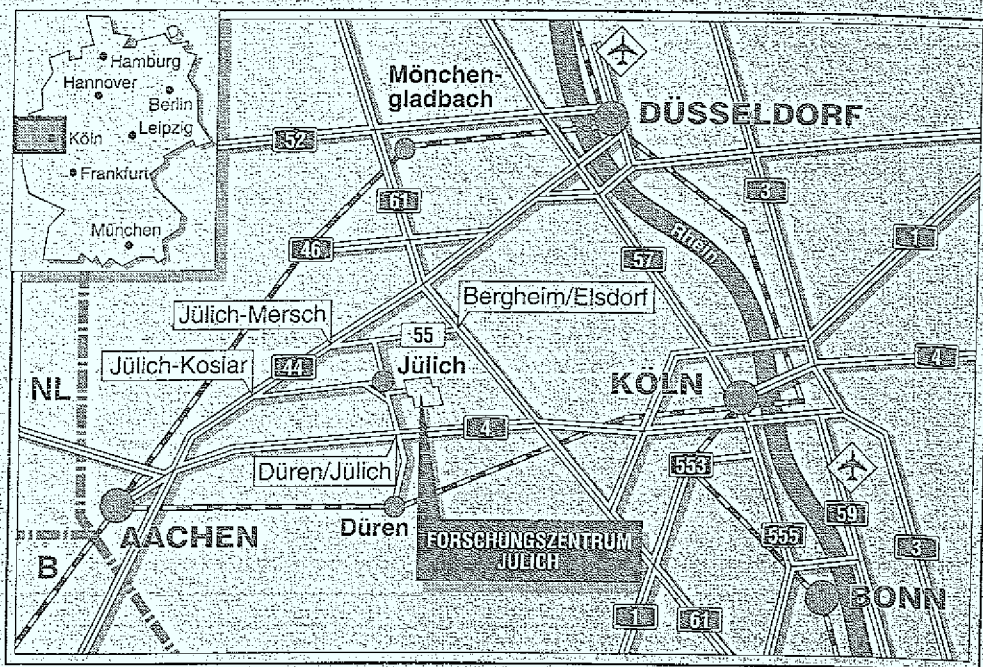


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

Ozon-Stickoxid-Korrelationen in der Troposphäre

A. Lerner · D. Kley · A. Volz-Thomas · D.S. McKenna



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3008

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2

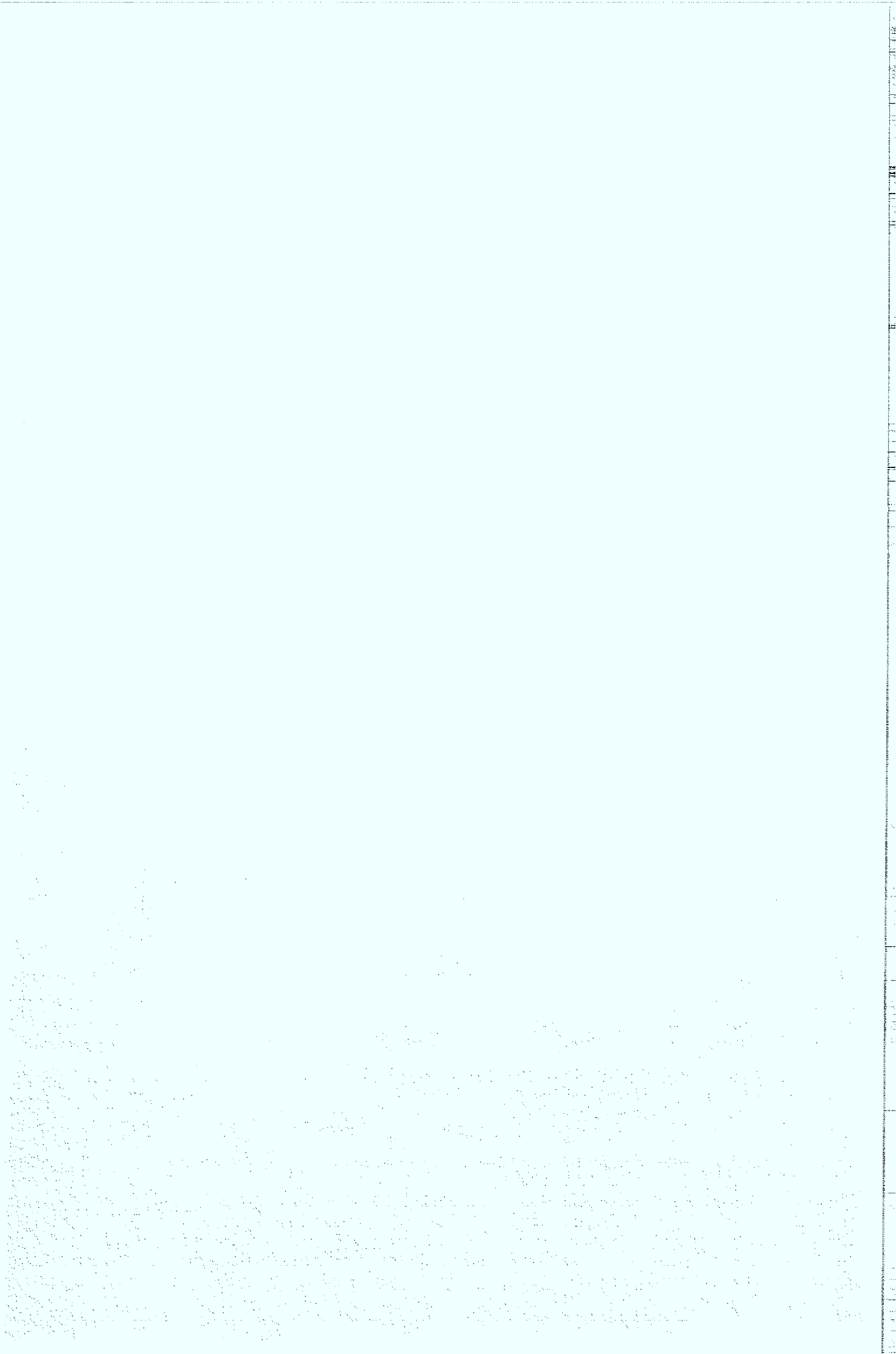
Chemie der Belasteten Atmosphäre Jüli-3008

D16 (Diss. Universität Heidelberg)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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



Ozon-Stickoxid-Korrelationen in der Troposphäre

A. Lerner¹ D. Kley A. Volz-Thomas D.S. McKenna*

¹Dissertation

*Meteorological Office Research Flight

Abstract

During 13 flights aboard the UK Met. Office Research Aircraft Hercules (C130) around the British Isles in the summers of 1990 and 1991 trace gases in the altitude range 0-10 km were measured in a collaboration between the ICG-2 of KFA-Jülich and the MRF-Atmospheric Chemistry Group of the UK Met. Office. The measurements include O_3 , NO_y , NO , H_2O and hydrocarbons ($<C_6$). In addition, JNO_2 was determined by a novel photoelectric detector described here. This allowed an estimate of NO_x from the simultaneous measurements of NO and O_3 using the photostationary state assumption.

The prevailing meteorological conditions resulted in the southward transport of polar air masses to midlatitudes. In these air masses maximum O_3 and NO_y mixing ratios of 345 ppb and 2600 ppt, respectively, were measured 2 km above the meteorologically defined tropopause (typically 8 km). During different flights the stratospheric NO_y/O_3 ratio was found to be constant at $(7.6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ (fig.7.2 p.96). This ratio also was found as the slope of a linear correlation between NO_y and O_3 observed over the whole range of O_3 mixing ratios between 40 and 345 ppb (fig.7.1 p.94). As it is shown this result has to be explained by mixing between tropospheric air, relatively poor in ozone and NO_y , and stratospheric air, containing a constant NO_y/O_3 -ratio. Thus a significant stratospheric contribution to NO_y and ozone in the free troposphere can be identified, although the stratospheric source of NO_y is relatively small.

The correlation between O_3 and NO_y for $O_3 < 100$ ppb is similar to that found from other experiments as GTE-CITE-2, MLOPEX and AASE (fig.7.4 p.105). Conversely, measured NO_y/O_3 ratios of $(3-4.5) \cdot 10^{-3}$ in the lower stratosphere of midlatitudes (Murphy et al., 1993) are significantly lower than our observed value of $(7.6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ in polar air masses. This result is unlikely to be due to the influence of tropospheric air since we observed slightly smaller NO_y/O_3 -ratios below the tropopause than above. There are two possible explanations: (1) Photochemical ozone reduction, (2) enhanced influence of aircraft emissions. However, the negative NO_y -correlation with long lived tracers, such as CF_2Cl_2 (F12) indicates the absence of extra sources of NO_y .

Model calculations initialized with the NO_x -data yielded an average ozone production of $5.6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ between 3 and 10 km. In order to quantify the influence of NO_x for each model run a second model run was made with identical initialization except for NO_x which was set to zero. The difference between the resulting netto ozone production of both runs provides a quantification of the photochemical NO_x contribution. The average NO_x contribution between 3 and 10 km was $24.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ neglecting possible effects from non-methan-hydrocarbons.

Measurements in the PBL showed a nonlinear correlation between O_3 and NO_y in photochemically aged airmasses (fig.9.1 p.141) which was due to photochemical ozone production. The observed curvature indicates a nonlinearity of the ozone-ozone precursor-relationship which is in line with results from current photochemical models. As a consequence of the nonlinearity a general reduction of precursor emissions changing neither the spatial and temporal distribution nor the relative contributions from different precursor species probably would cause only a minor change of peak ozone concentrations during smog episodes.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Stickoxide und photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre.....	7
2.1 Die NO_y -Komponenten	7
2.2 Die Stickoxidbilanz und bisherige Messungen	10
2.3 Photochemische Ozonproduktion	12
2.4 Photochemische Ozondestruktion	14
2.5 Die Ozon- NO_y -Beziehung im photochemischen Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und Ozonabbau.....	15
2.6 Die Ozonbilanz der Troposphäre	17
3. Ozon und NO_y in der unteren Stratosphäre	19
4. Die Flugzeugmessungen	25
4.1 Aufbau der Instrumente zur Messung von NO und NO_y	27
Die NO -Detektoren	27
Der Goldkonverter	29
4.2 Die Nachweiseffizienz für HNO_3	34
4.2.1 Die HNO_3 -Eichgasquelle; Bestimmung der HNO_3 - Konversionsrate	34
4.2.2 Die HNO_3 -Verluste in der Ansaugleitung	37
4.2.3 Die Ansprech- und Abklingzeiten für HNO_3	38
4.2.4 Das NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft	39
4.3 Bestimmung von NO_x und NO_z , Meßfehler	42
4.4 Bestimmung der Photolysefrequenz von JNO_2	46
4.4.1 Das Meßprinzip.....	46
4.4.2 Der Detektoraufbau	48
4.4.3 Kalibrierung der Photometer	52
4.4.4 Fehlerbetrachtung	56
Restanisotropie der Empfindlichkeit.....	56
Abweichungen der spektralen Empfindlichkeit	60
Temperaturabhängigkeit der Photodiode.....	61
4.4.5 Bestimmung des Korrekturfaktors f_c für die Kalibrierungsfaktoren.....	63
5. Ergebnisse	65
5.1 Besonderheiten der synoptischen Situation während der Meßflüge.....	65
5.2 Beschreibung und Diskussion der mittleren Vertikalprofile	66
5.2.1 Temperatur und Wasserdampf.....	66
5.2.2 Ozon.....	66
5.2.3 Stickoxidverbindungen.....	67
5.2.4 $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse.....	68
5.2.5 $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse.....	69
5.3 Schneller Vertikaltransport durch Konvektion	74
6. Die photochemische Ozonbilanz in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre während der Meßflüge	79
6.1 Die Modellrechnungen	79
6.2 Vertikalprofile der Nettoozonproduktionsraten.....	82
6.3 Vertikalprofile der photochemischen Teilchenflüsse	89

7. Ozon-NO _y -Korrelationen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre	93
7.1 Die Mischungstheorie	98
7.2 Die Alternativhypothese zur Mischungstheorie: Photochemisches Gleichgewicht	100
7.3 Wasserdampf-Ozon-Antikorrelation	103
7.4 Vergleich der Ozon-NO _y -Korrelation mit anderen Messungen	104
7.5 Identifikation nichtstratosphärischer NO _y -Beiträge zu Einzelmessungen.....	107
8. Ozon-NO _y -Korrelationen in der Planetaren Grenzschicht	109
8.1 Smogepisoden in britischen und kontinentalen Luftmassen.....	109
8.2 Die Modellrechnungen zur Nichtlinearität der Ozon- Ozonvorläuferbeziehung.....	129
8.3 Konsequenzen der Nichtlinearität	134
9. Zusammenfassung.....	141
10. Dokumentation.....	145
Flug A007 am 22.5.1990.....	148
Flug A008 am 23.5.1990.....	155
Flug A009 am 24.5.1990.....	162
Flug A096 am 21.6.1991.....	169
Flug A098 am 26.6.1991.....	176
Flug A099 am 28.6.1991.....	183
Flug A100 am 2.7.1991	190
Flug A101 am 3.7.1991	197
Flug A102 am 4.7.1991	204
Flug A103 am 5.7.1991	211
Flug A104 am 8.7.1991	218
Flug A105 am 10.7.1991.....	225
Flug A106 am 11.7.1991.....	232
11. Literaturverzeichnis	239
12. Danksagung.....	253

1. Einleitung

In den letzten zwei bis drei Jahrzehnten konnte in verschiedenen kontinuierlichen Meßreihen die Zunahme der troposphärischen Ozonkonzentrationen über der gesamten nördlichen Hemisphäre nachgewiesen werden (Stachelin et al. (1992), Wege & Vandersee (1991), Stachelin & Schmid (1991), Vandersee et al. (1993)). Die mittlere Ozonzunahme in der freien Troposphäre betrug über dem Hohenpeißenberg in der Zeit von 1967-1990 mehr als 2 % pro Jahr (Vandersee et al. 1993). Ähnliche Werte wurden auch für den White Face Mountain (43° N, 1600 m) in den USA dokumentiert (Kley et al., 1992). Der Ozonanstieg ist wegen der Absorptionsbande des Ozonmoleküls bei 9.6 µm erheblich am Treibhauseffekt beteiligt (Lacis et al. 1990, Wang et al. 1993). Ozon spielt ebenfalls eine Schlüsselrolle in der OH-Produktion, das wiederum hauptverantwortlich für den natürlichen Abbau anderer Treibhausgase ist.

In den mitteleuropäischen Ballungsgebieten mit hohen Stickoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen werden heute im Sommer Spitzenwerte von über 100 ppb Ozon gemessen, bekannt als Sommersmog. Der empfohlene Grenzwert der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft (1992) liegt bei 60 ppb. In amerikanischen Städten wurden in den 70-er Jahren bis zu 400 ppb gefunden. Ozon ist stark toxisch und stellt eine ernstzunehmende Belastung der menschlichen Atmungsorgane dar, insbesondere, weil es wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit weit in die Lungenperipherie eindringt. Es steht ebenfalls im Verdacht in den heute vorliegenden Konzentrationen schädigend auf die Vegetation zu wirken und somit zum Waldsterben beizutragen (Kley et al. (1989 und 1990)). Ein quantitatives Verständnis der Ozonbilanz der Troposphäre ist deshalb von Bedeutung für Handlungsstrategien sowohl zur Verringerung der Ozonbelastung während Smogperioden als auch zur Umkehrung der globalen Trends.

Die lange einzig bekannte natürliche Ozonquelle der Troposphäre ist der Eintrag stratosphärischen Ozons durch Austauschprozesse zwischen Stratosphäre und Troposphäre. Die Ozonkonzentrationen der Stratosphäre, die mindestens 90 % der gesamten Ozonsäule der Atmosphäre enthält, haben sich jedoch während der letzten zwei Dekaden vor allem im Bereich der unteren Stratosphäre über der nördlichen Halbkugel leicht verringert (Vandersee et al., 1993, Herman et al., 1993). Ebenfalls besteht bisher kein Hinweis darauf, daß sich die Austauschraten zwischen Stratosphäre und Troposphäre entsprechend dem troposphärischen Ozonanstieg verändert haben. Als weitere troposphärische Ozonquelle konnten in den 70-er Jahren photochemische Prozesse der Ozonbildung durch das Zusammenwirken von reaktiven Stickoxiden einerseits und Kohlenmonoxid bzw. Kohlenwasserstoffen andererseits identifiziert werden (Fishman (1978), Chameides and Walker (1973), Stewart (1977)).

Diese Ozonvorläufer stammen zu einem erheblichen Teil aus anthropogenen Quellen. Die vorhandenen Emissionsdaten sind zu unsicher und das Zusammenwirken der Vielzahl chemischer, photolytischer und dynamischer Prozesse ist zu komplex, um auf Basis der vorhandenen Daten zuverlässig von numerischen Modellen beschrieben werden zu können.

Deshalb werden Feldmessungen der für die Ozonbilanz relevanten Spurengase und Photolysefrequenzen benötigt, um eine genauere Quantifizierung der verschiedenen Flüsse und Konzentrationen in der Ozonbilanz zu erhalten. Insbesondere liegen nur wenige Daten über die Konzentrationen und Vertikalverteilungen der Stickoxide in der freien Troposphäre vor, da diese nur durch aufwendige Flugzeugmessungen oder Ballonaufstiege gewonnen werden können (s. bspw. Kley et al. (1981), Dickerson (1984, 1985), Kondo et al. (1987), Drummond et al. (1988), Chameides et al. (1989), Carroll et al. (1990), Ridley (1991), Hübler et al. (1992), Sandholm et al. (1992)). Gleichzeitig gelten gerade die Stickoxide als ein limitierender Faktor der photochemischen Ozonproduktion bzw. Destruktion in der freien Troposphäre (s. bspw. Warneck, 1988). Die Beiträge der verschiedenen Quellen und Senken der Stickoxide in der freien Troposphäre sind deshalb in den letzten 25 Jahren Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion (s. bspw. Penner et al. (1991), Logan (1983), Levy & Moxim (1988), Ehhalt et al. (1992), Fehsenfeld & Liu (1992)). Insbesondere wurde von vielen Autoren versucht, die Flugzeugemissionen und deren Einfluß auf die Ozonkonzentrationen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre abzuschätzen (s. bspw.: Hidalgo and Crutzen (1977), Liu et al. (1980), Isaksen (1980), Derwent (1982), Crutzen and Bruehl (1990), Wuebbles and Kinnison (1990), Johnson and Henshaw (1991) und Beck et al. (1992)). Darüber hinaus gibt es erste Ansätze, die Rolle konvektiver Prozesse, die zu einem schnellen Transport (Staubsaugereffekt) von Stickoxiden und reaktiven Kohlenwasserstoffen aus der stark verschmutzten PBL¹ in die obere Troposphäre hinein führen, zu quantifizieren (Chatfield et al., 1984, Ehhalt et al., 1992). Diesen anthropogenen Quellen stehen die natürlichen Stickoxidquellen aus der N₂O-Oxidation in der Stratosphäre, der NO₂-Bildung durch die elektrischen Entladungen in Blitzen und den natürlichen Bodenemissionen gegenüber.

Um sowohl die bezüglich der Stickoxide noch dünne Datenbasis weiter zu ergänzen, als auch, um Transport -und photochemische Produktionsprozesse zu studieren, wurden im Mai 1990 sowie im Juni/Juli 1991 in Zusammenarbeit zwischen dem ICG-2 der KFA-Jülich und der Atmospheric Chemistry Group des britischen Meteorological Office an Bord des britischen Forschungsflugzeuges, Lockheed C-130 Hercules, während ca. 60 Flugstunden umfangreiche Spurengasmessungen in der Troposphäre zwischen 0.03 und 10 km Höhe vorgenommen. Startort für die Meßflüge war ein Militärflughafen in Farnborough Hampshire südwestlich von London. Die Flüge fanden ausschließlich in der Nähe der britischen Inseln in maximaler Entfernung von ca. 500 km zur englischen Küste statt. Aufgrund der spezifischen meteorologischen Situation während der Sommermeßflüge 1991 konnten mehrfach polare Luftmassen der unteren Stratosphäre durchfliegen werden. Diese wurden in einer Tropopausenfaltung sowie in Kaltlufttropfen ('cut off lows') und Kaltluftzungen in mittlere Breiten transportiert. Wegen der niedrigen Tropopause in polaren Luftmassen konnten trotz

¹Mit PBL (Planetary Boundary Layer) bezeichnet man nach Shell (1988) den Teil der Troposphäre, der direkt durch die Gegenwart der Erdoberfläche beeinflusst ist und auf durch diese bedingte Kräfte (z.B. durch Reibung, Wärmetransport, Verdampfendes Wasser etc.) in Zeitskalen kleiner als eine Stunde reagiert.

der maximalen Flughöhe von 10 km mehrfach stratosphärische Luftmassen mit Ozonmischungsverhältnissen bis zu 330 ppb durchflogen werden. Während vier weiterer Flüge wurden Smogepisoden in der PBL untersucht. Die maximalen Ozonmischungsverhältnisse betrugen hierbei 130 ppb.

Zur Interpretation der Smogepisoden als auch der Messungen in der freien Troposphäre² und unteren Stratosphäre wurde auf Modellrechnungen mit einem einfachen Boxmodell zurückgegriffen. Für die PBL wurde das Euroradm (Stockwell & Kley 1994) verwendet, das eine Weiterentwicklung des Radm2-Modells (Stockwell et al. 1990) darstellt. Die derzeitige Version des Euroradm enthält die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit OH und Ozon, die Bildung und Reaktionen von Nitraten und organischen Peroxiden. Für die freie Troposphäre wurde auf einem PC ein Programm zur numerischen Lösung von gekoppelten Differentialgleichungen verwendet ("Facsimile"). Dieses wurde bezüglich der Methan -und Kohlenmonoxidchemie mit denselben Reaktionsmechanismen wie das Euroradm initialisiert. Andere Nichtmethankohlenwasserstoffe wurden meistens von der Betrachtung ausgeschlossen.

²Als freie Troposphäre bezeichnet man den Teil der Troposphäre oberhalb der PBL.

the fact that the $\mathcal{H}^1$ -norm of the function f is finite, we can conclude that f is a function of bounded variation. This is a well-known result in the theory of functions of bounded variation (see, for example, [1, Chapter 1]).

Now, let us consider the function f defined by $f(x) = \sin(x)$ for $x \in [0, 2\pi]$. We can see that f is a function of bounded variation on $[0, 2\pi]$, since it is a continuous function on a compact interval. Moreover, we can see that f is not a function of bounded variation on $[0, \infty)$, since it is not bounded on this interval. This is a well-known result in the theory of functions of bounded variation (see, for example, [1, Chapter 1]).

2. Stickoxide und photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre

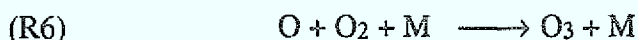
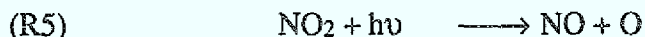
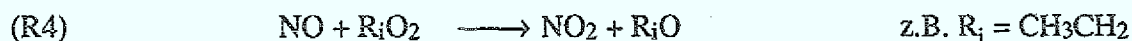
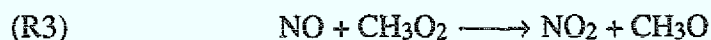
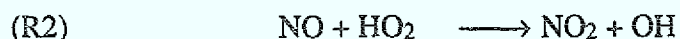
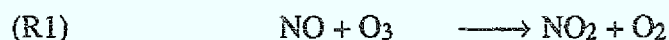
2.1 Die NO_y-Komponenten

Fig.2.1 gibt einen Überblick über die Definitionen oxidierter Stickoxidverbindungen sowie ihrer wichtigsten bekannten Reaktionszyklen. NO_y, die Summe aller oxidierter Stickstoffverbindungen (NO, NO₂, HONO, NO₃, NO₃⁻, HNO₃, HO₂NO₂, 2 N₂O₅, PAN (=RC(O)OONO₂), andere organische Nitrate, ...) mit einer Oxidationszahl > 1, ist eine chemisch konservative Größe, so daß die Aufenthaltszeit in der Troposphäre durch Depositionsprozesse limitiert ist. Hierzu gehört neben der Trockendeposition an der Erdoberfläche auch die hocheffektive Naßdeposition durch Ausregnen der wasserlöslichen Komponenten, insbesondere der Salpetersäure. Die mittlere Aufenthaltszeit von NO_y reicht von wenigen Tagen in der PBL bis zu mehreren Wochen in der oberen Troposphäre und Monaten in der unteren Stratosphäre.

Die fast ausschließlich als NO emittierten Stickoxide befinden sich aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstanten tagsüber bereits nach 1-2 Minuten im photostationären Gleichgewicht zwischen NO und NO₂, das durch die sich vergleichsweise nur langsam ändernden Konzentrationen von Ozon, HO₂, CH₃O₂ und anderer organischer Peroxiradikale (RO₂), sowie der NO₂-Photolysefrequenz, JNO₂, bestimmt ist³. Im photostationären Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ gilt:

$$(2.1) \quad [\text{NO}] \cdot \left\{ k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{HO}_2] + k_3[\text{CH}_3\text{O}_2] + \sum_i k_{R_i}[\text{R}_i\text{O}_2] \right\} = \text{JNO}_2 \cdot [\text{NO}_2]$$

mit den Reaktionen:



Berücksichtigt man nur die Reaktionen R1, R5 und R6, läßt sich aus den Differentialgleichungen für die Konzentrationsänderungen der photostationäre Zustand von Leighton (1961) herleiten:

³Es sei wegen der später folgenden Diskussion für das Gleichgewicht zwischen NO_y und Ozon bereits hier betont, daß es sich nur um einen photostationären Zustand zwischen NO und NO₂ handelt, während sich das Gesamtsystem durchaus nicht im Gleichgewicht befinden muß.

$$(2.2a) \quad [NO_2] = \frac{k_1 \cdot [NO] \cdot [O_3]}{JNO_2}$$

$$(2.2b) \quad [NO] = \frac{JNO_2}{k_1 \cdot [O_3] + JNO_2} \cdot [NO_x]$$

Dieser wurde verwendet, um aus den vorhandenen Messungen von (NO), (Ozon) und JNO₂ eine Abschätzung von (NO₂) und damit von (NO_x) = (NO) + (NO₂) durchzuführen (siehe Kap.4.3). Die Klammern bezeichnen die Teilchenmischungsverhältnisse der in den Klammern stehenden Spezies bezüglich der Gesamtteilchenzahl⁴. Bleibt die betrachtete Luft ungestört (s.u.), stellt sich über die in Fig.2.1 gezeigten Reaktionswege auch zwischen allen anderen NO_y-Komponenten ein photochemisches Gleichgewicht ein. Ist dieses nach ca. 2-4 Tagen erreicht, hat (NO_x) nur noch einen geringen Anteil an (NO_y). Alle anderen NO_y-Komponenten, die nicht mehr zu NO_x gehören, werden gemäß Fig.2.1 als NO_z bezeichnet. Das NO_z-Mischungsverhältnis ist demnach als (NO_z) := (NO_y) - (NO_x) definiert. Da die Umwandlung von NO_x nach NO_z relativ langsam verläuft, wird das (NO_x)/(NO_y)-Verhältnis oft als ein Hinweis auf das chemische Alter verschmutzter Luftmassen betrachtet. Da die verschiedenen NO_z-Komponenten meist stärker deponieren und wasserlöslicher sind, kann Trocken und Naßdeposition das Gleichgewicht wieder erheblich zugunsten von NO_x zerstören. Derselbe Effekt entsteht auch durch Neueintrag von NO_x-Emissionen. Die Abschätzung von (NO_x) aus der Messung von (NO) mit Hilfe von Gl.2.2b sowie die Messung von (NO_y) erlauben es, (NO_z) und (NO_x)/(NO_y) näherungsweise zu bestimmen (siehe Kap.4.3).

NO₂ ist gemäß dem Boxmodell für die freie Troposphäre im Gleichgewicht mit HNO₃, die im Modell mehr als 95 % des NO_z bildet und bei einem Gleichgewichtsverhältnis von 0.05-0.10 zwischen NO_x und NO_y auch mehr als 85 % Anteil an NO_y hat. Das Gleichgewicht zwischen NO_x und HNO₃ wird primär durch die Reaktionen R7-R9 hergestellt:



Im Gleichgewicht zwischen R7-R9 gilt:

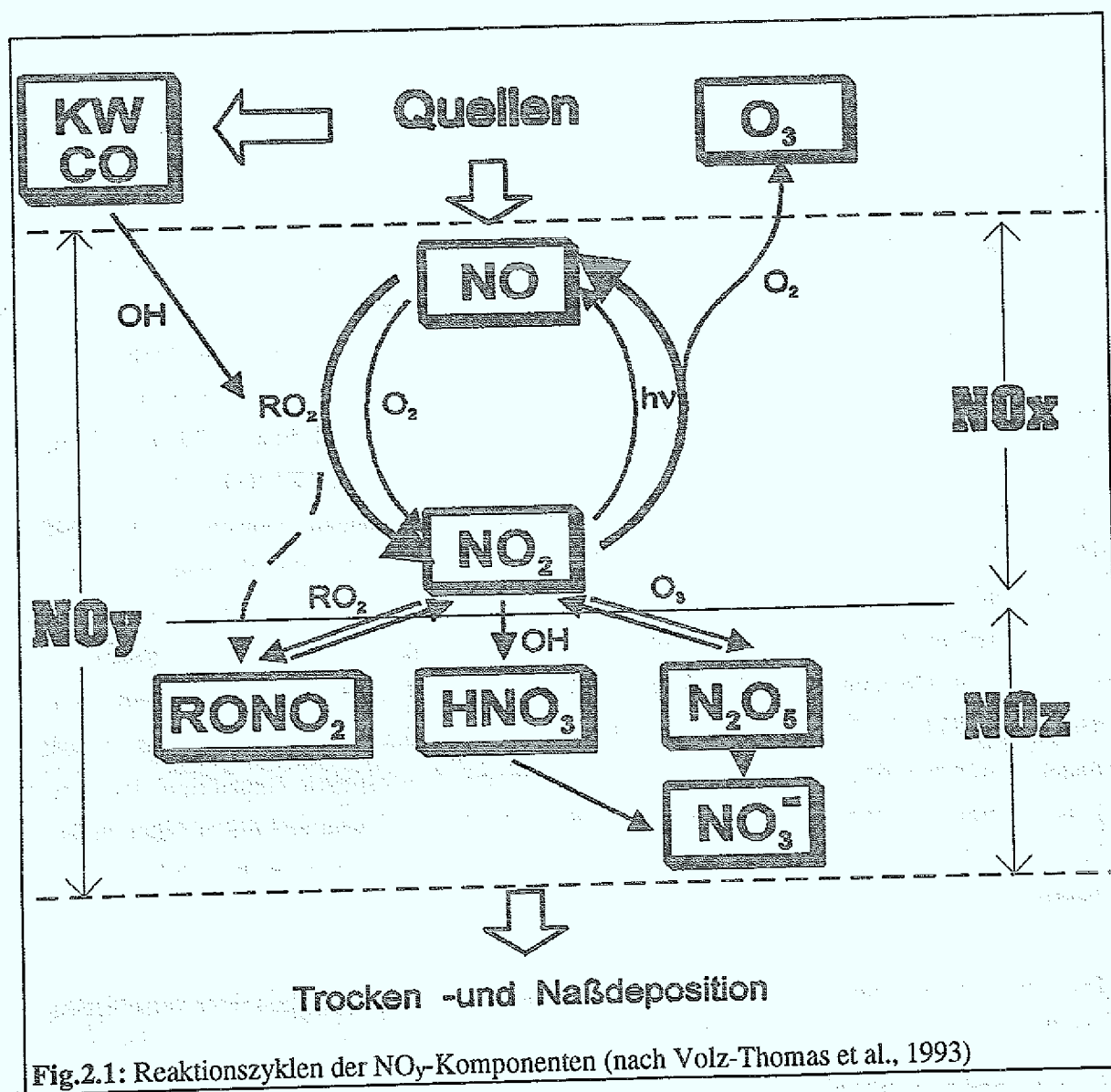
⁴Übliche Einheiten sind ppm (parts per million: 10⁻⁶), ppb (parts per billion: 10⁻⁹) und ppt (parts per trillion: 10⁻¹²)

$$(2.3a) \quad [\text{HNO}_3]_{\text{eq}} = \frac{k_7 \cdot [\text{OH}]}{J\text{HNO}_3 + k_{9a} \cdot [\text{OH}]} \cdot [\text{NO}_2]_{\text{eq}}$$

Ist HNO_3 der Hauptbestandteil von NO_y und gilt näherungsweise das einfache photostationäre Gleichgewicht (Gl.2.2), läßt sich für die Beziehung zwischen NO und NO_y schreiben:

$$(2.3b) \quad [\text{NO}]_{\text{eq}} \approx \frac{J\text{NO}_2 \cdot [\text{NO}_2]_{\text{eq}}}{k_1 \cdot [\text{O}_3]} \approx \left(\frac{J\text{HNO}_3 + k_{9a} \cdot [\text{OH}]}{k_1 \cdot k_7 \cdot [\text{OH}]} \right) \cdot J\text{NO}_2 \cdot \frac{[\text{NO}_y]}{[\text{O}_3]}$$

Die Gl.2.3b zeigt, daß das Ozon via (R1) auch das $(\text{NO})/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis beeinflusst. Dies ist von Bedeutung für die Diskussion der photochemischen Ozonbilanz (Kap.2.3-2.5).



2.2 Die Stickoxidbilanz und bisherige Messungen

Die Tab.2.1 gibt einen Überblick über die globalen, mittleren jährlichen Beiträge der verschiedenen Stickoxidquellen -und Senken. Obwohl die sich in der PBL befindenden Quellen alle anderen Quellen weit übertreffen, ist ihre Bedeutung für die mittlere und obere Troposphäre schwierig einzuschätzen, da Deposition, insbesondere durch das Ausregnen der wasserlöslichen NO_y -Komponenten, eine wesentliche Senke auf dem Transportweg in größere Höhen darstellt. Wegen der inhomogenen geographischen Verteilung der Quellen und der kurzen Lebenszeit von NO_x variieren die zeitlichen und räumlichen Verteilungen von (NO_x) und (NO_y) um mehrere Größenordnungen. Die höchsten Konzentrationen werden in unmittelbarer Nähe zu den Hauptemissionsgebieten gemessen. Die Bodenmessungen von NO_x in den ländlichen Gebieten der industrialisierten Länder zeigen mittlere Mischungsverhältnisse zwischen 0.5 und 20 ppb und (NO_x)/(NO_y)-Verhältnisse zwischen 0.2 und 0.6 (siehe bspw. die Übersichtsartikel von Altshuler (1986) und Fehsenfeld (1988)). Die niedrigsten Konzentrationen dagegen liegen im großen räumlichen bzw. zeitlichem Abstand zu den Hauptemissionsgebieten: Während der GTE/CITE-1-Meßflüge (Global Tropospheric Experiment/Chemical Instrumentation Test and Evaluation) im Frühjahr 1984 über dem Nordpazifik (ca. 35°N) wurden von Chameides et al. (1984) in 2-6.4 km Höhe mittlere NO -Mischungsverhältnisse von 4-14 ppt gemessen. Auf dem Berg Mauna Loa (3400 m) auf Hawaii in einer Entfernung von 3800 km zum amerikanischen Kontinent wurden im Rahmen des MLOPEX-Projekts (Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment) im Mai/Juni 1988 umfangreiche Messungen der NO_y -Komponenten vorgenommen (s. bspw. Hübler et al., 1992; Ridley 1991). Die mittleren NO -Mischungsverhältnisse betrugen $(5.3 \pm 6.7) \text{ ppt}^5$. Für NO_2 und NO_y lagen die Mischungsverhältnisse bei $(33 \pm 19) \text{ ppt}$ bzw. $(272 \pm 128) \text{ ppt}$. Ähnliche Mittelwerte wurden auch im Rahmen des GTE/CITE-2-Projekts im August/September 1986 über dem nordöstlichen Pazifik gefunden (Carroll et al. (1990), Hübler et al. (1992)). Drummond et al. (1988) fanden im Juni 1984 typischerweise Werte um 20 ppt NO in der freien Troposphäre über dem atlantischen Ozean und einen Anstieg auf mehrere 100 ppt in der oberen Troposphäre (8-12 km) nahe dem europäischen Kontinent. Die mittleren (NO_x)/(NO_y)-Verhältnisse betrugen für die MLOPEX-Daten 0.14 und für die Daten aus GTE/CITE-2 oberhalb von 4.4 km 0.08. Signifikant höhere Verhältnisse wurden dagegen während der AASE-Meßflüge (Airborne Arctic Stratospheric Expedition) im Winter in der oberen Troposphäre gemessen. Die mittleren Verhältnisse während dieser Flüge lagen in 10-12 km Höhe und nördlich von 59°N bei 0.25 sowie um ca. 40°N bei 0.37 (Carroll et al., 1990).

Die Zusammensetzung der mittleren NO_y -Mischungsverhältnisse bezüglich ihrer verschiedenen Quellen und Senken wurde von Ehhalt et al. (1992) für die mittleren Breiten (40 - 50°N) als

⁵Die rechte Zahl in der Klammer gibt die 1σ -Streuung an.

Funktion der Höhe und des Längengrades modelliert. Nahe den Britischen Inseln zeigt das Modell für den Höhenbereich zwischen vier und zehn km im Sommer einen dominierenden Einfluß der Bodenquellen und Flugzeugemissionen bei mittleren Mischungsverhältnissen von 0.4 ppb NO_y.

natürliche Quellen	10 ¹² gN/a	10 ⁷ Moleküle/(cm ² s)
natürliche Bodenemissionen ⁶	1-20	27-540
Blitze (überwiegend aus 20 ⁰ S-20 ⁰ N) ⁷	1.5-10	40-270
Stratosphäre ⁸ (ohne den Beitrag der Flugzeugemissionen in der Stratosphäre)	0.22-0.73	6.2-19.8
Summe	2.7-31	73-830

anthropogene Quellen ⁹	10 ¹² gN/a	10 ⁷ Moleküle/(cm ² s)
Fossile Treibstoffverbrennung ¹⁰	8-28	217-760
Biomassenverbrennung ¹¹	4-40	108-1084
Flugzeugemissionen ¹²	3	81
Summe	15-71	406-1925
Summe natürliche + anthropogene Quellen	18-102	479-2755

Senken ¹³	10 ¹² gN/a	10 ⁷ molek/(cm ² s)
Ausregnen	12-42	325-1137
Trockendeposition	12-22	325-595

Tabelle 2.1: Globale Stickoxidbilanz der Troposphäre. Die Angaben in der linken Spalte sind in Einheiten 10¹² Stickstoffatome pro Jahr. Die Angaben in der rechten Spalte sind Jahresmittelwerte für die gesamte Erdoberfläche.

⁶ Die Zahlenangaben geben die Grenzen der Abschätzungen von Ehhalt & Drummond (1982), Logan (1983), Stedman & Shetter (1983), Crutzen (1983) an.

⁷ Die Zahlenangaben geben die Grenzen der Abschätzungen von Ehhalt & Drummond (1982), Logan (1983), Stedman & Shetter (1983), Crutzen (1983) an. Franzblau & Popp (1989) schätzen eine Größenordnung höher: 100 TgN/a.

⁸ nach Murphy and Fahey (1994). Der Eintrag aus der Stratosphäre liegt überwiegend als HNO₃ vor.

⁹ überwiegend als NO emittiert.

¹⁰ Die Zahlenangaben geben die Grenzen der Abschätzungen von Ehhalt & Drummond (1982), Logan (1983), Stedman & Shetter (1983), Crutzen (1983) an.

¹¹ Die Zahlenangaben geben die Grenzen der Abschätzungen von Ehhalt & Drummond (1982), Logan (1983), Stedman & Shetter (1983), Crutzen (1983) an.

¹² nach Mohnen et al. (1993). Ein Teil der Flugzeugemissionen wird je nach aktueller Tropopausenhöhe in die untere Stratosphäre injiziert. Der Anteil wird im WMO-report (1990) mit 22-48 % im Jahresmittel abgeschätzt.

¹³ nach Logan (1983)

2.3 Photochemische Ozonproduktion

Die Reaktionen R1-R6 des photostationären Gleichgewichts zwischen NO und NO₂ (Kap.2.1) enthalten bereits die bekannten Reaktionen, die zu einer photochemischen Ozonproduktion PO₃ führen. Aus den chemischen Flußgleichungen folgt:

$$(2.4a) \quad \frac{d[O_3]}{dt}(R1-R6) = JNO_2 \cdot [NO_2] - k_1 \cdot [NO] \cdot [O_3] \stackrel{\text{wegen 2.1}}{=} \\ \left\{ k_2[HO_2] + k_3[CH_3O_2] + \sum_i k_{Ri}[R_iO_2] \right\} \cdot [NO] := PO_3$$

Gl.2.4a zeigt, daß nur die NO-Oxidation via HO₂, CH₃O₂ oder RO₂ zu einer Nettoozonproduktion führt, während die NO-Oxidation mit Ozon aufgrund der anschließenden NO₂-Photodissoziation im photostationären Gleichgewicht bezüglich der Nettoozonproduktion neutral ist. Die Gl.2.4a wird deshalb auch als Definitionsgleichung von PO₃ verwendet. Die Peroxiradikale stammen primär aus der Oxidation von CO, Methan und Nichtmethankohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen und anschließenden Folgereaktionen. In der freien Troposphäre ist die CO-Oxidation die dominierende Quelle von HO₂:



Der chemische Vorläufer von OH ist das Ozon selbst: Durch Ozonphotodissoziation werden unter anderem O(¹D)-Atome gebildet, die mit Wasserdampf zu OH reagieren.



Zwar wird in der Reaktion R11b zunächst ein Ozonmolekül zerstört, doch werden durch diese Initialreaktion vielfältige Kettenreaktionen in Gang gesetzt, in der OH und HO₂ mehrfach ineinander umgewandelt werden, so daß für jedes via R11 zerstörte O₃-Molekül mehr als ein O₃-Molekül via R2 gebildet werden kann, wenn ausreichend NO und CO vorhanden ist.

Ist der einfache photostationäre Zustand (Gl.2.2) näherungsweise erfüllt, folgt für die Ozonproduktion:

$$(2.4b) \quad PO_3 \approx \left(k_2[HO_2] + k_3[CH_3O_2] + \sum_i k_{Ri}[R_iO_2] \right) \cdot \frac{JNO_2}{k_1 \cdot [O_3] + JNO_2} \cdot [NO_x]$$

In der freien Troposphäre ist der Beitrag der bekannten R_iO₂ klein gegenüber dem Beitrag von HO₂. Gilt zusätzlich noch [HNO₃] ≈ [NO_y] folgt mit Gl.2.3b:

$$(2.4c) \quad PO_3 \approx (k_2[HO_2] + k_3[CH_3O_2]) \cdot \left(\frac{JHNO_3 + k_{9a} \cdot [OH]}{k_1 \cdot k_7 \cdot [OH]} \right) \cdot JNO_2 \cdot \frac{[NO_y]}{[O_3]}$$

Beide Gleichungen (2.4b und 2.4c) zeigen die lineare Abhängigkeit der Produktionsrate von JNO_2 . Darüberhinaus demonstrieren sie, daß die Ozonkonzentration über das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 invers auf die Produktionsrate zurückkoppelt, indem sie die zur Verfügung stehende NO-Konzentration beeinflusst. Ein troposphärischer Ozonanstieg bzw. Ozonabfall führt demnach nicht nur zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Abbauraten von Ozon (vergl. Kap.2.4), sondern wirkt gleichzeitig seiner Ursache entgegen, indem er über das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 das den Peroxiradikalen zur Verfügung stehende NO erniedrigt bzw. erhöht. Dieser Effekt könnte den bisherigen troposphärischen Ozonanstieg gedämpft haben, was allerdings gleichzeitig bedeuten würde, daß eine Reduzierung der jetzigen Ozonkonzentration in der Troposphäre eine "überproportionale" Reduzierung der Ozonvorläufer erfordern würde.

Die Rückkopplung wird teilweise dadurch wieder aufgehoben, daß $[HO_2]$ wiederum positiv von $[O_3]$ abhängt. Eine genaue Quantifizierung der Abhängigkeit der Produktionsrate von $[O_3]$ bedarf deshalb einer detaillierteren Betrachtung unter Einbeziehung der Bestimmungsgleichungen für HO_2 und CH_3O_2 .

In Luftmassen aus den Ballungsgebieten mit hohen Konzentrationen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen findet bei ausreichender Sonneneinstrahlung und Lufttemperatur eine schnelle Ozonproduktion mit typischen Raten von 1-10 ppb pro Stunde statt, die über mehrere Tage hinweg in austauscharmen Wetterlagen zu den Ozonspitzenwerten des Sommersmogs akkumulieren kann. NO_x wird, wenn weitere Einträge ausbleiben, im Verlauf der Ozonproduktion in NO_z umgewandelt und steht so für die weitere Ozonbildung via (R2-R4) nicht mehr zur Verfügung. Lin et al. (1988) definieren das Verhältnis der Nettoozonproduktionsrate zur NO_x -Abbaurate als Ozonproduktionseffizienz und zeigen anhand von Modellrechnungen, daß diese eine Funktion der NO_x und verschiedenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen sind. Für typische Außenluftkonzentrationen ist die Produktionseffizienz positiv mit den Kohlenwasserstoffkonzentrationen und negativ mit den NO_x -Konzentrationen korreliert. Dies führt u. a. zu einer Nichtlinearität in der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung. Die Ursachen hierfür werden in Kap.8 diskutiert.

2.4 Photochemische Ozondestruktion

Liegen nur noch relativ niedrige NO_x -Konzentrationen vor, weil bspw. das Gleichgewicht zwischen NO_x und NO_2 erreicht wurde oder Mischung mit sauberer Luft stattgefunden hat, können die Ozonbildungsreaktionen in Konkurrenz mit den Ozonabbaureaktionen geraten. In sauberer Luft erfolgt der Ozonabbau zu einem wesentlichen Teil durch die oben erwähnte Ozonphotodissoziation (R11a) und der anschließenden Reaktion der $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome mit Wasserdampf (R11b). Bei der Ozonphotodissoziation entsteht überwiegend atomarer Sauerstoff im Grundzustand, der durch Reaktion mit molekularem Sauerstoff das zerstörte Ozonmolekül regeneriert. Auch die $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome gehen überwiegend durch Löschten wieder in den Grundzustand und regenerieren durch Reaktion mit O_2 das Ozon. Insbesondere in der wasserdampfarmeren oberen Troposphäre sind deshalb auch andere Reaktionen wichtige photochemische Senken für Ozon. Hierzu gehören gemäß Logan (1983):



Bezeichnet man mit b den Anteil der $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome, der nicht zu Ozon zurückreagiert, sondern mit Wasserdampf OH-Radikale bildet, läßt sich die photochemische Ozondestruktion VO_3 gemäß Gl.2.5 definieren:

$$(2.5) \quad \text{VO}_3 := \{k_{12} \cdot [\text{HO}_2] + k_{13} \cdot [\text{OH}] + b \cdot J(^1\text{D})\} \cdot [\text{O}_3]$$

2.5 Die Ozon-NO_y-Beziehung im photochemischen Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und Ozonabbau

Für die Interpretation der Messungen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre wird in Kap.7 anhand von Modellrechnungen die Beziehung zwischen NO_y und Ozon diskutiert unter der Bedingung, daß sich sowohl die NO_y-Komponenten miteinander im Gleichgewicht befinden als auch photochemischer Ozonabbau und Ozonbildung sich gegenseitig kompensieren. Wegen Gl.2.4c und Gl.2.5 läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned}
 (2.6) \quad & PO_3 = VO_3 \\
 & \Leftrightarrow \\
 & (k_2 \cdot [HO_2] + k_3 \cdot [CH_3O_2]) \cdot \left(\frac{JHNO_3 + k_{9a} \cdot [OH]}{k_1 \cdot k_7 \cdot [OH]} \right) \cdot JNO_2 \cdot \frac{[NO_y]_{eq}}{[O_3]_{eq}} = \\
 & \{k_{12} \cdot [HO_2] + k_{13} \cdot [OH] + b \cdot J(^1D)\} \cdot [O_3]_{eq} \\
 & \Rightarrow \\
 & [O_3]_{eq} \approx F([HO_2], [OH], [CH_3O_2], J(^1D), JHNO_3) \cdot \sqrt{JNO_2} \cdot \sqrt{[NO_y]_{eq}}
 \end{aligned}$$

Um die korrekte Beziehung zwischen $[O_3]_{eq}$ und $[NO_y]_{eq}$ zu erhalten, muß auch die Abhängigkeit der HO₂, OH und CH₃O₂-Konzentrationen von NO_y und Ozon berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit der HO₂-Konzentration von NO und damit auch von NO_y ist gemäß Logan (1983) für (NO) < 200 ppt klein. Da Ozon die Quelle von OH und HO₂ in der freien Troposphäre (Logan, 1983) bildet, ist der Einfluß von Ozon auf [OH] und [HO₂] positiv. Eine Änderung der OH und HO₂-Konzentrationen wirkt jedoch sowohl auf PO₃ als auch auf VO₃. Die Modellrechnungen (Kap.7, Tabelle 7.2) zeigen, daß der verbleibende Nettoeffekt klein ist und für die dort betrachteten Fälle näherungsweise gilt:

$$(2.7) \quad (NO_y)_{eq} \approx \text{konst.} \cdot (O_3)_{eq}^2$$

Aus Gl.2.7 folgt bspw., daß Luft im photochemischen Gleichgewicht durch Verdünnung in einen Zustand mit Nettoozonproduktion überführt wird. (Bei konstantem (NO_y)/(O₃)-Verhältnis wird die rechte Seite von Gl.2.7 mehr erniedrigt als die linke Seite). Dieser Effekt spielt eine Rolle bei der Vermischung zwischen stratosphärischer und troposphärischer Luft im Bereich der Tropopause (vergl. Kap.7.2).

Gl.2.7 dokumentiert eine Nichtlinearität in der Beziehung zwischen NO_y und Ozon im photochemischen Gleichgewicht, die letztlich dadurch entsteht, daß die Ozonkonzentration das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO und NO_x und damit das der Ozonbildung zur Verfügung stehende NO beeinflusst. Diese Rückkopplung ist möglicherweise von prinzipieller Bedeutung für die photochemische Ozonbilanz der freien Troposphäre, auch wenn kein

photochemisches Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und Ozonabbau vorliegt (vergl. Kap.2.3).

1.2.1.1

1.2.1.2

1.2.1.3

1.2.1.4

1.2.1.5

1.2.1.6

1.2.1.7

1.2.1.8

1.2.1.9

1.2.1.10

1.2.1.11

1.2.1.12

1.2.1.13

1.2.1.14

1.2.1.15

1.2.1.16

1.2.1.17

1.2.1.18

1.2.1.19

1.2.1.20

1.2.1.21

1.2.1.22

1.2.1.23

1.2.1.24

1.2.1.25

1.2.1.26

1.2.1.27

1.2.1.28

1.2.1.29

1.2.1.30

1.2.1.31

1.2.1.32

1.2.1.33

1.2.1.34

1.2.1.35

1.2.1.36

1.2.1.37

1.2.1.38

1.2.1.39

1.2.1.40

2.6 Die Ozonbilanz der Troposphäre

Typische Netto-Ozonproduktions -oder Abbauraten in sauberer Luft der freien Troposphäre liegen in der Größenordnung von ± 1 ppb/d (siehe bspw. Carroll 1990 oder Fig.6.4). Die reinen Produktions bzw.-Destruktionsraten gemäß den Definitionsgleichungen 2.4a und 2.5 liegen in sauberer Luft in der Größenordnung von 0-5 ppb/d, (vergl. Kap.6 Figuren 6.3 und 6.5). Da auch im Gleichgewicht zwischen den NO_y -Komponenten immer noch ein geringer Teil des NO_y als NO_x vorliegt, ist diese Ozonbildung im Vergleich zu Smogepisoden zwar langsam, aber zeitlich nur durch die Aufenthaltszeit von NO_x und damit indirekt durch die Aufenthaltsdauer von NO_y in der freien Troposphäre begrenzt. Vergleichsweise langsame Ozonproduktion oder Ozonabbau nach Erreichen des Gleichgewichts zwischen NO_x und NO_y müssen deshalb ebenfalls als Beitrag für die Gesamtozonbilanz der Troposphäre betrachtet werden. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über bisherige Abschätzungen der einzelnen Beiträge zur Ozonbilanz der Troposphäre. Man erkennt, daß die photochemischen Ozonflüsse, angeblich den durchschnittlichen Eintrag aus der Stratosphäre übertreffen. Auch nach neueren Modellrechnungen von Fehsenfeld & Liu (1992) beträgt der photochemische Produktionsterm der Troposphäre das vierfache des globalen Eintrags aus der Stratosphäre.

Über den globalen Beitrag des photochemisch produzierten Ozons in den Luftmassen der PBL, die mit erheblichen NO_x - und Kohlenwasserstoffkonzentrationen belastet sind, liegen noch keine Abschätzungen vor. Die Abschätzung der Produktion in der PBL über den USA zeigt, daß der Beitrag über den industrialisierten Ländern erheblich wenn nicht dominierend sein kann. Der Eintrag troposphärischen Ozons in die Stratosphäre ist wegen der großen Vertikalgradienten der Ozonkonzentrationen an der Tropopause gegenüber dem Eintrag aus der Stratosphäre gering.

Die Quellen und Senken befinden sich im Jahresmittel annähernd miteinander in einem stationären Gleichgewicht, wenn man den langsamen jährlichen Ozonanstieg vernachlässigt. Von wichtiger Bedeutung ist die Unterscheidung zwischen anthropogenen und natürlichen Beiträgen zur Ozonbilanz. Der Beitrag aus der photochemischen Ozonproduktion ist gemäß Gl.2.4 linear von dem zur Verfügung stehenden NO abhängig, das zu einem großen Teil aus anthropogenen Quellen stammt. Die photochemische Ozondestruktion ist dagegen weitgehend unabhängig von NO bzw. NO_y und primär durch die Ozonkonzentrationen selbst bestimmt (Gl.2.5). Die Aufspaltung der Nettoozonproduktion in Destruktions und Produktionsterme ermöglicht deshalb eine spezifischere Betrachtung der Rolle der Stickoxide auf die Ozonbilanz. Sie zeigt bspw. daß NO_x auch dann Einfluß auf die photochemische Ozonbilanz hat, wenn netto ein Ozonabbau vorliegt ($\text{PO}_3 - \text{VO}_3 < 0$), indem dieser gegenüber einer " NO_x -freien" Atmosphäre mit $\text{PO}_3 = 0$ verlangsamt wird.

Quellen und Senken des troposphärischen Ozons	10^{11} kg O ₃ /a	10^{10} Moleküle/(cm ² s)
globaler O ₃ -Fluß aus der Stratosphäre in die freie Troposphäre ¹⁴ : = $\phi(\text{O}_3)_{\text{ST-FT}}$	4.5 4.8	3.5 3.7
O ₃ -Fluß nur in der nördlichen Hemisphäre aus der Stratosphäre in die freie Troposphäre ¹⁵	1.1 4.95	1.7 7.8 (nur auf der Nordhemisphäre)
globale photochemische Jahresozonproduktion in der Troposphäre ¹⁶ : = PO_3^{FT}	38 5-19	30 4-15
globale photochemische Jahresozondestruktion in der Troposphäre ¹⁷ : = PO_3^{FT}	28 24	22 19
photochemische Jahresozonproduktion in der freien Troposphäre bei 50° N ¹⁸	-	8-28 (nur bei 50° N)
photochemische Jahresozondestruktion in der freien Troposphäre bei 50° N ¹⁹	-	14 (nur bei 50° N)
photochemische Sommernettoozonproduktion in der PBL über den USA ²⁰	0.13	ca. 25 (nur über den USA)
Deposition an der Erdoberfläche ²¹	11	8.5

Tabelle 2.2: Abschätzungen globaler und regionaler Beiträge zur Ozonbilanz. Die linke Spalte gibt den absoluten Beitrag in kg pro Jahr an, die rechte Spalte den Jahresmittelwert über der jeweils betrachteten Fläche. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind die Angaben auf die gesamte Erdoberfläche bezogen. Die Angaben zu den globalen photochemischen Termen in der Troposphäre beruhen auf Modellrechnungen von Liu et al. (1980) und Logan (1983) ohne Berücksichtigung belasteter Luftmassen in der PBL.

¹⁴ obere Angabe von Fahey & Murphy (1994), untere Angabe von Gidel & Shapiro (WMO, 1986)

¹⁵ obere Angabe von Follows (1991), untere Angabe von Volker & Mohnen (1977)

¹⁶ obere Angabe von Logan (1983), untere von Liu et al. (1980)

¹⁷ obere Angabe von Logan (1983), untere von Liu et al. (1980)

¹⁸ Liu et al. (1980)

¹⁹ Liu et al. (1980)

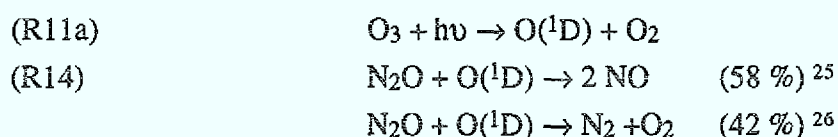
²⁰ Liu et al. (1987)

²¹ Galbally & Roy (1980)

3. Ozon und NO_y in der unteren Stratosphäre

Simultane Messungen von NO_y und Ozon wurden bereits im Rahmen verschiedener anderer Flugzeugexperimente in der unteren Stratosphäre durchgeführt. Hierzu gehören insbesondere STEP (Stratosphere-Troposphere Exchange Project, AAOE (Airborne Antarctic Ozone Experiment) und AASE (Airborne Arctic Stratospheric Expedition), deren Ergebnisse bezüglich Korrelationen zwischen NO_y und Ozon von Murphy et al. (1993) zusammengefaßt wurden. Trotz der erheblichen Variabilität der Ozon und NO_y-Mischungsverhältnisse als Funktion der Höhe und des Breitengrades wurde während dieser Flüge ein annähernd konstantes (NO_y)/(O₃)-Verhältnis in der unteren Stratosphäre bis ca. 20 km Höhe gefunden. Ausnahmen bildeten die Luftmassen innerhalb des nord- und südpolaren Polarwirbels²², sowie ein Breitengürtel von circa 15° S bis 15° N in den Tropen. Die Vertikalprofile des (NO_y)/(O₃)-Verhältnisses zeigten für die mittleren Breiten einen Anstieg von etwa 3·10⁻³ in 18-20 km Höhe auf (4-5)·10⁻³ in niedrigeren Höhen nahe der Tropopause bei circa 12 km. Gleichzeitig wurde eine lineare Antikorrelation sowohl zwischen (NO_y) und (N₂O) als auch zwischen (O₃) und (N₂O) gefunden²³. Die Betrachtung der jeweiligen Quellen und Senken der beteiligten Gase ergibt Hinweise auf mögliche Ursachen für das weitgehend konstante (NO_y)/(O₃)-Verhältnis und die Antikorrelationen mit (N₂O).

Das NO_y der Stratosphäre stammt nach bisheriger Auffassung überwiegend²⁴ aus der N₂O-Oxidation mit O(¹D)-Atomen, die wiederum aus der Ozonphotodissoziation (R11a, Kap.2) mit einem Maximum bei 305 nm stammen:



Aus den so entstehenden NO-Molekülen werden auch die anderen NO_y-Spezies gebildet. Die NO-Produktion hat ihr Maximum in 35-40 km Höhe über den Tropen. Das NO_y wird entsprechend der stratosphärischen Zirkulation²⁷ polwärts transportiert und gelangt

²²Als Polarwirbel wird das starke,quasizonale stratosphärische Windsystem der mittleren Breiten bezeichnet, das sich im Winter als Folge der Breitenabhängigkeit der Erwärmung des stratosphärischen Ozons ausbildet (Schoeberl et al., 1992)

²³siehe hierzu Fahey (1990)

²⁴Weitere Quellen bilden der Eintrag von troposphärischen NO_y durch Austauschprozesse zwischen Troposphäre und Stratosphäre, insbesondere über die Hadleyzirkulation (WMO -Report (1986), Holton (1972), und Kotamarthi (1994)), Flugzeugemissionen (Tab.2.2) und die Reaktion $2 N + O_2 \rightarrow 2 NO$, wobei der atomare Stickstoff aus der Dissoziation von N₂ durch kosmische Strahlung stammt (Nicolet, 1975).

²⁵Jet Propulsion Laboratory (1987)

²⁶Jet Propulsion Laboratory (1987)

²⁷siehe bspw. WMO -Report (1986), Brasseur and Solomon (1984)

anschließend durch episodenhafte Intrusionsprozesse in die Troposphäre der mittleren Breiten, wo es durch Trocken und Naßdeposition entfernt wird. Oberhalb von 40 km Höhe befindet sich eine weitere Senke durch Reaktion des NO mit atomarem Stickstoff (Ko et al. (1985), Fahey et al. (1990)). Die mittlere photochemische Lebenszeit von NO_y in der unteren Stratosphäre wird von Brasseur & Solomon (1984) mit > 1 Jahr angegeben. Die Zusammensetzung besteht gemäß Modellrechnungen von Brasseur et al. (1983) in 20 km Höhe im wesentlichen aus HNO₃ (ca. 65 %) und NO_x (ca. 25 %).

Das N₂O entweicht durch unvollständige mikrobielle Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsprozesse dem Erdboden und erreicht praktisch ungehindert die Stratosphäre, wo es oberhalb von 25 km durch Photolyse wieder zerstört wird. Eine kleinere Senke bildet die erwähnte Reaktion (R14) mit O(¹D)-Atomen. Die Lebenszeit von N₂O in der Stratosphäre liegt zwischen 90 und 160 Jahren²⁸.

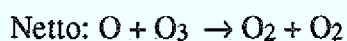
Das Ozon der Stratosphäre entsteht durch die Sauerstoffphotodissoziation primär zwischen 200 und 220 nm innerhalb des Herzbergkontinuums (Brasseur & Solomon 1984) und anschließender Rekombination der O-Atome mit molekularem Sauerstoff zu Ozon.



Die Ozonproduktion durch Sauerstoffphotodissoziation hat ihr Maximum in 25 bis 40 km Höhe über den Tropen. Dort befindet sie sich annähernd im Gleichgewicht mit der photochemischen Ozondestruktion durch die Reaktion R17 (Chapman-Cyclus)



sowie durch katalytische Prozesse unter Beteiligung von OH, HO₂, H, Cl oder NO, die i.f. mit X bezeichnet werden:



Unterhalb von 30 km ist der Anteil der O-Atome an O_x (=O+O₃) kleiner 10⁻⁴ (Brasseur&Solomon, 1984). Die photochemische Lebenszeit von O_x ist unterhalb 20 km länger als ein Jahr (Brasseur&Solomon, 1984). Wie das NO_y wird auch stratosphärisches Ozon in die

²⁸siehe hierzu Murphy and Fahey (1994), die ihre Rechnungen im wesentlichen auf Modellrechnungen und eine Auswertung der SAMS -Satellitendaten von Ko et al. (1991) stützen.

Troposphäre der mittleren Breiten transportiert. Die Aufenthaltszeiten gegenüber vertikalem und horizontalem Transport liegen unterhalb von 20 km Höhe in der Größenordnung von Monaten (Brasseur&Solomon, 1984) und sind demnach kürzer als die Zeitkonstanten der Photochemie für Ozon und NO_y . Vernachlässigt man die photochemische Ozon und NO_y -Bilanz außerhalb der Hauptquell -und Senkregionen, so sind die Ozon und NO_y -Mischungsverhältnisse nur durch die gemeinsamen Transport und Mischungsprozesse bestimmt. Advektiver Transport läßt ein sich einmal gebildetes $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis unverändert. Turbulente und diffusive Mischung zwischen Luftmassen unterschiedlichen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses ändern prinzipiell das Verhältnis. Aufgrund der gemeinsamen Produktions -und Abbauregionen von Ozon und NO_y und den vergleichsweise vernachlässigbaren Konzentrationen in der Nähe der Tropopause führt Mischung zwischen diesen beiden Regionen näherungsweise nur zu einer Verdünnung der jeweiligen Konzentrationen und läßt das Verhältnis dadurch unbeeinflußt.

Für N_2O gilt eine ähnliche Argumentation mit dem Unterschied, daß für N_2O die Quell -und Senkregionen vertauscht sind, wodurch es zu einer Antikorrelation zwischen (N_2O) und (O_3) bzw. (NO_y) kommt. Letzteres wird deutlich, wenn man beispielhaft die Mischung zwischen einem stratosphärischem und einem troposphärischem Luftpaket (Indizes s und t) mit N_2O -Mischungsverhältnissen von $(\text{N}_2\text{O})_s$ und $(\text{N}_2\text{O})_t$ bzw. Ozonmischungsverhältnissen von $(\text{O}_3)_s$ und $(\text{O}_3)_t$ betrachtet. Durch Mischung entsteht ein neues Luftpaket mit unterschiedlichen Anteilen a_s und a_t aus den ursprünglichen Luftpaketen. Für die neuen N_2O und O_3 -Mischungsverhältnisse gilt:

$$(3.1) \quad (\text{N}_2\text{O}) = a_s \cdot (\text{N}_2\text{O})_s + a_t \cdot (\text{N}_2\text{O})_t$$

$$(3.2) \quad (\text{O}_3) = a_s \cdot (\text{O}_3)_s + a_t \cdot (\text{O}_3)_t \quad \text{mit: } a_s + a_t = 1$$

Durch Umformen der drei Gleichungen erhält man eine lineare Beziehung zwischen O_3 und N_2O :

$$(3.3) \quad (\text{O}_3) = \frac{(\text{O}_3)_s - (\text{O}_3)_t}{(\text{N}_2\text{O})_s - (\text{N}_2\text{O})_t} \cdot (\text{N}_2\text{O}) + \frac{(\text{N}_2\text{O})_s \cdot (\text{O}_3)_t - (\text{N}_2\text{O})_t \cdot (\text{O}_3)_s}{(\text{N}_2\text{O})_s - (\text{N}_2\text{O})_t}$$

Gilt $(\text{O}_3)_s > (\text{O}_3)_t$ und $(\text{N}_2\text{O})_s < (\text{N}_2\text{O})_t$ wird die Steigung gemäß Gl.3.3 negativ. Ersetzt man (N_2O) durch NO_y und setzt $(\text{NO}_y)_t \approx 0$ sowie $(\text{O}_3)_t \approx 0$ erhält man gemäß Gl.3.4 das oben erwähnte konstante $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis:

$$(3.4) \quad \frac{(\text{O}_3)}{(\text{NO}_y)} = \frac{(\text{O}_3)_s}{(\text{NO}_y)_s}$$

Photochemische Ozonproduktion -oder Destruktion können grundsätzlich zu Änderungen des $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses in der Stratosphäre führen. Ebenfalls führt sogenannte Denitrifikation²⁹ in den polaren Stratosphären, bei der sich NO_y -Spezies an Aerosolteilchen anlagern bzw. Aerosole bilden, die anschließend durch Gravitationskräfte an Höhe verlieren und in geringerer Höhe wieder verdampfen können, zu vertikalen Umverteilungen von NO_y und ggf. zu einer Entfernung aus der Stratosphäre (siehe Murphy and Fahey, 1994). Solche Effekte gelten auch als Mitverursacher für die erwähnten Abweichungen in den Polregionen und den Tropen von der Korrelation der mittleren Breiten (Murphy et al., 1993). Desweiteren können Flugzeugemissionen sowie Einmischung troposphärischer Luft prinzipiell das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in der unteren Stratosphäre beeinflussen.

Das Verhältnis zwischen den mittleren Teilchenflüssen von Ozon und NO_y aus der Stratosphäre in die freie Troposphäre sollte mit dem mittleren $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in der unteren Stratosphäre übereinstimmen. Die mittleren jährlichen Teilchenflüsse können auch unabhängig voneinander abgeschätzt werden:

Der NO_y -Fluß ergibt sich indirekt aus der N_2O -Abbaurate. Aufgrund der linearen Antikorrelation zwischen NO_y und N_2O stehen die Beträge des nach oben gerichteten mittleren N_2O -Flusses und des nach unten gerichteten mittleren NO_y -Flusses in einem festen Verhältnis zueinander, das durch die Steigung der Antikorrelation gegeben ist³⁰. Der mittlere nach oben gerichtete N_2O -Fluß muß mit der jährlichen Abbaurate von N_2O identisch sein, damit sich im Jahresmittel ein annähernd stationäres Gleichgewicht einstellen kann. Unter Verwendung einer mittleren Lebensdauer für N_2O von 110 Jahren (Ko et al. 1991), was einem Fluß von 14 TgN/a entspricht³¹, sowie einer Steigung von -0.065 (Fahey, 1990) erhalten Murphy und Fahey (1994) einen mittleren NO_y -Fluß von 0.45 TgN/a bzw. $12.2 \cdot 10^7$ Moleküle/(cm²s) in die Troposphäre. Der Unsicherheitsbereich aufgrund der Ungenauigkeit in der Bestimmung der N_2O -Lebensdauer und der Denitrifikation in den Polargebieten liegt bei $(6.2-19.8) \cdot 10^7$ Moleküle/(cm²s).

Danielson und Mohnen (1977) geben den mittleren jährlichen stratosphärischen Ozoneintrag auf die nördliche Halbkugel mit $7.8 \cdot 10^{10}$ /(cm²s) an. Im WMO-Report (1986) wird der globale Ozoneintrag mit Hilfe von Zirkulationsmodellen zu $(3.8-6.6) \cdot 10^{10}$ Moleküle/(cm²s) abgeschätzt, wobei ein Verhältnis zwischen den Flüssen auf der Nord und Südhemisphäre von etwa 2:1 angenommen wird. Jüngere Abschätzungen von Austin und Follows (1991), die auf einer statistischen Analyse von 21 Jahren kontinuierlicher Ozonsondierungen über Payerne (47° N, 7° O) beruhen, ergeben einen ca. 4 mal kleineren Fluß von $1.7 \cdot 10^{10}$ Moleküle/(cm²s) auf der Nordhalbkugel. Der Unterschied entsteht aus den von Austin und Follows deutlich niedriger angenommenen mittleren Ozonmischungsverhältnissen der in die Troposphäre eingemischten stratosphärischen Luft. Murphy & Fahey (1994) benutzen analog zu NO_y die

²⁹siehe Fahey et al. (1990a,b), Hübler et al. (1990), Kondo et al. (1992), Kawa et al. (1992)

³⁰Eine einfache mathematische Herleitung dieser Behauptung wird von Murphy und Fahey (1994) gegeben

³¹Die Abkürzung TgN/a steht für 10^{12} g N-Atome pro Jahr.

Ozon-N₂O-Antikorrelation zur Abschätzung des globalen Ozonflusses in die Troposphäre und erhalten $3.5 \cdot 10^{10}$ Moleküle/(cm²s) mit einem Unsicherheitsbereich von $(1.5-6.8) \cdot 10^{10}$ Moleküle/(cm²s). Die oben genannten Abschätzungen der Einzelflüsse ergeben einen Erwartungswert für das mittlere (NO_y)/(O₃)-Verhältnis von $3.5 \cdot 10^{-3}$ mit einem Unsicherheitsbereich von $(0.9-11) \cdot 10^{-3}$. Hierbei sind die Flugzeugemissionen, die gemäß Tab.2.2 einen signifikanten Beitrag zum NO_y der unteren Stratosphäre leisten, noch unberücksichtigt.

4. Die Flugzeugmessungen

Der in den Sommern 1990 und 1991 an Bord der C-130 aufgenommene Datensatz umfaßt neben den üblichen meteorologischen Parametern die Messung der Spurengase Ozon, NO, NO_y, Wasserdampf und H₂O₂ bis 7.5 km Höhe. Mit einem Photometerpaar wurde sekundlich die Photolysefrequenz von NO₂ bestimmt. Aus der gleichzeitigen Messung von Ozon, NO, JNO₂ des Drucks und der Temperatur wurde über den einfachen photostationären Zustand (Gl.2.2b) das Mischungsverhältnis von NO_x abgeschätzt. Desweiteren wurden ca. 50 Luftproben in Flaschen (1.6 l) aus VA-Stahl abgefüllt. Diese Luftproben wurden für eine gaschromatographische Bestimmung der Mischungsverhältnisse verschiedener Nichtmethankohlenwasserstoffe und CO verwendet. Die Mischungsverhältnisse in den Flaschen sind näherungsweise das Mittel aus der Zeitspanne von 1-3 Minuten, die zur Befüllung der Flaschen benötigt werden. Mit einem Bolometer wurde die Oberflächentemperatur (1s) gemessen, wodurch sich bspw. Wolken unterhalb des Flugzeuges identifizieren lassen. Während der Flüge wurden Videokassetten mit einer nach vorne gerichteten Kamera auf dem Dach der Hercules aufgenommen, die ebenfalls zur Dokumentation des Bewölkungszustandes herangezogen werden können. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten meteorologischen und photochemischen Messungen in den Sommerflügen 1990/91. Die Ozonmessungen müssen nach Auskunft des Meteorological Office unterhalb von 3 km möglicherweise noch um etwa 15 % nach unten korrigiert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Grundausrüstung der Hercules befindet sich bei Nicholls et al. (1990).

Die zur Messung von NO, NO_y und JNO₂ benutzten Instrumente wurden am ICG-2 der KFA-Jülich entwickelt. Der während der Flüge im Mai 1990 benutzte Aufbau ist detailliert von Lerner (1991) beschrieben. Gegenüber der "90-er Version" wurden weitere Verbesserungen der Geräte vorgenommen und umfangreiche Tests zur Bestimmung der Nachweiseffizienz für HNO₃ durchgeführt, die in Kap.4.1-4.3 dokumentiert werden. Die seit 1991 benutzten JNO₂-Photodetektoren sind dagegen eine Neuentwicklung und ihr Aufbau, Tests und Korrekturverfahren wird in Kap.4.4 ausführlich dargestellt. Die H₂O₂ Messungen wurden von der University of East Anglia durchgeführt. Alle anderen Messungen unterstehen der Verantwortung des Meteorological Office.

Meßgrößen	Zeitauf- lösung	Meßge- nauigkeit	Nachweis- -grenzen	Meßprinzip
Temperatur	keine Angaben	± 0.3 K	-80 °C +40 °C	Platin-Widerstandsmessung, Rosemount 102BL
Taupunkt	keine Angaben	(0.25 -1) K	-60 °C +50 °C	General Eastern 1011B Frost Point Hygrometer
Druck	≤ 1 s	3 hPa	< 100 hPa	Kapazitätsmessung, Rosemount 1201F
Wind- komponenten	keine Angaben	vert.: 0.1 hor.: 0.5 [m/s]	0-100 m/s	INS, OMEGA, GPS und Loran
NO	1 min	≥ 15 ppt (siehe Tab.4.3)	20 ppt	Ozon-Chemilumineszens Drummond et al. (1985) (siehe Kap.4.1)
NO _y	1 min	≥ 115 ppt (siehe Tab.4.4)	115 ppt	katalytische Reduktion Bollinger (1983) zu NO und anschließende NO-Messung (siehe Kap.4.1)
Ozon	10 s	10 %	5 ppb	Ethen-Chemilumineszenz, Bendix Modell 8002 Ozone analyser
JNO ₂ (1990)	1 s	25 %	< 10 ⁻⁵	photometrisch (s. Kap.4.4)
JNO ₂ (1991)	1 s	7.5-15 % ³²	< 10 ⁻⁵	
Oberflächen- temperatur	keine Angaben	0.6 K	-20 °C +30 °C	bolometrisch (8 µm - 14 µm), Barnes PRT4 (modifiziert)
H ₂ O ₂ (bis 7.5 km)	1 min	keine Angaben	keine Angaben	Fluoreszenz, Lazrus (1985)
Kohlenwasserstoffe (< C ₆), CO	1-3 min	Kohlenwasserstoff- spezifisch		FID (Electron Capture Detector), ECD (Flammenionisationsdetektor)
Flüssigwassergehalt	keine Angaben	10 %	0-3 g/m ³	Johnson-Williams LWH
Totaler Wassergehalt	keine Angaben	0.15 g/kg	0-20 g/m ³	Lyman-alpha absorption hygrometer
Wolkentropfenspek- trum 0.5 -45 µm	keine Angaben	> 10 %	keine Angaben	Forward scattering laser spectrometer, FSSP PMS Inc.

Tabelle 4.1: Auflistung der meteorologischen und photochemischen Messungen während der Flüge im Mai 1990 und Juni/Juli 1991.

³²abhängig vom Bewölkungszustand und Zenitwinkel (vergl. Kap.4.4)

4.1 Aufbau der Instrumente zur Messung von NO und NO_y

Der Gesamtaufbau (Fig.4.1) besteht aus zwei identischen parallel betriebenen NO-Chemilumineszenzdetektoren, die nach dem bei Drummond et al. (1985) beschriebenen Meßprinzip arbeiten. Vor einem der beiden NO-Detektoren, im sogenannten NO_y-Kanal, befindet sich ein Konverter (s.u.), der die verschiedenen NO_y-Spezies zu NO konvertiert. Die Tabelle 4.1 am Ende des Kapitels gibt eine Übersicht über die im folgenden beschriebenen Kenngrößen.

Die Meßluft wird von jeweils einer Membranpumpe ('MZ4' der FA.Vacuubrand) durch die Detektoren gesaugt. Bei einem Druck von 30 hPa in den Reaktionskammern der Detektoren erreichen die Pumpen eine Saugleistung von 2 m³/h. Um einen stabilen Gasfluß durch die Detektoren unabhängig vom Außendruck zu gewährleisten, wird die angesaugte Außenluft über eine Einlaßdüse zunächst in einen druckstabilisierten Verteiler geführt (Fig.4.1, Kennziffer 11), von wo aus sie über zwei weitere Düsen (Fig.4.1, Kennziffer 15) in die Detektoren geleitet wird. Zur Einstellung des konstanten Drucks von 200 hPa pumpt eine weitere Membranpumpe je nach Flughöhe mit Hilfe eines computergesteuerten Nadelventils überschüssigen Einlaßfluß (1-8 nl/min) aus dem Verteiler. Die Außenluft wird durch eine 80 cm lange Ansaugleitung ($\varnothing_A = 1/4$ Zoll) aus Teflon (PFA), die sich in einem Führungsrohr durch die Flugzeughaut befindet, dem Verteiler zugeführt.

Desweiteren gibt es eine Vorrichtung zur in-situ-Kalibrierung beider Detektoren mit NO-Kalibriergas, sowie zur in-situ-Bestimmung der Konversionsrate des Goldkonverters für NO₂. Hierzu wird das NO aus einer Eichgasflasche mit 10 ppm NO in N₂ über eine temperaturstabilisierte, geeichte Edelstahlkapillare der Meßluft unmittelbar vor der Einlaßdüse beigemischt (10 nml/min in 3 bis 10 nl/min je nach Flughöhe). NO₂ wird durch Titration des NO-Eichgases durch Beimischung von Ozon hergestellt³³.

Die NO-Detektoren

Das Prinzip der NO-Detektoren beruht im wesentlichen auf der Oxidation der vorhandenen NO-Moleküle mit Ozon (2-3 % O₃ in O₂) zu angeregtem NO₂, das unter Photonenabstrahlung im Infrarotbereich wieder in den Grundzustand übergeht. Die beiden NO-Detektoren werden von einem gemeinsamen Ozongenerator mit Ozon versorgt³⁴. Die emittierten Photonen werden von einem Photomultiplier durch das Fenster eines vergoldeten Glasvolumens detektiert, das von der mit Ozon angereicherten Luft gemäß Fig.4.2 durchströmt wird. Die Vergoldung dient dazu, einen möglichst großen Teil der Photonen, die nicht direkt auf die Kathode des Photomultipliers abgestrahlt werden, durch Vielfachreflexionen an den Goldoberflächen noch nachträglich auf die Kathode zu lenken. Da auch die Reflektivität von Gold kleiner als 100 %

³³ Der genaue Aufbau der Kalibriereinheit ist bei Lerner (1991) beschrieben

³⁴ Der genaue Aufbau des Ozongenerators ist bei Lerner (1991) beschrieben

ist, geht hierbei ein Teil der Photonen und damit potentielle Nachweisempfindlichkeit des Gerätes verloren.

Die genaue Analyse der Reaktionsgleichungen (Drummond et al., 1985) zeigt, daß der Anteil des PMT-Signals, der aus der Photonenemission der angeregten NO_2 -Moleküle resultiert, dem NO -Mischungsverhältnis der die Reaktionskammer durchströmenden Luft proportional ist. Ein weiterer Beitrag zum PMT-Signal entsteht durch Interferenzspezies, die ebenfalls zu einer Chemilumineszenz im Infrarotbereich führen, sowie durch den Dunkelstrom des PMT. Diese Beiträge werden nahezu vollständig mit Hilfe eines sogenannten Nullvolumens quantifiziert, das im Minutentakt, dem sogenannten Nullmode, wahlweise für 15 oder 30 Sekunden vor die kontinuierlich durchströmte Reaktionskammer geschaltet wird (Fig.4.3). Aufgrund der für NO im Gegensatz zu den meisten Interferenzspezies wesentlich höheren Reaktionskonstante für die Reaktion mit Ozon wird im Nullmode ein definierter Anteil des NO (meist 93 %) vor Erreichen der Reaktionszelle bereits zu NO_2 titriert, während die Interferenzspezies auch im Nullmode praktisch vollständig die Reaktionszelle erreichen und zu einem nahezu identischen Signalbeitrag wie im Messmode führen. Letzteres gilt auch für den Dunkelstrom des PMT. Im Gegensatz dazu beträgt der Signalbeitrag des NO im Nullmode nur noch 7 % des NO -Signalbeitrags im Messmode. Die Signaldifferenz zwischen Null -und Messmode ist demnach näherungsweise nur noch dem NO -Mischungsverhältnis proportional. Die Abweichung von einer perfekten Proportionalität entsteht durch den Beitrag zur Signaldifferenz zwischen Null - und Messmode, der durch den Anteil der Interferenzspezies entsteht, die trotz der kleineren Reaktionskonstante bereits im Nullmode abreagieren. Dieser Beitrag wird als Artefakt- NO bezeichnet und muß durch Messungen in NO -freier Außenluft bestimmt werden, wie man sie bspw. aufgrund des photostationären Gleichgewichts (Gl.2.2b) nachts (mit $\text{JNO}_2 \approx 0$) in sauberen Luftmassen vorfindet.

Fig.4.4 zeigt beispielhaft die Zählraten im Mess -und Nullmode von je 30 s vor und nach dem Einschalten einer NO -Kalibrierung während einer Außenluftmessung im Flug A104. Vor dem Einschalten zur Zeit $t = 0.7$ min nach 22.00 Uhr sieht man das Hintergrundsignal von ca. 150 ips (Zählratenimpulse pro Sekunde), das wegen der geringen NO -Mischungsverhältnisse in der Außenluft im Null -und Messmode nahezu gleich ist. Während der Kalibrierung steigt auch das Nullmodesignal entsprechend des hinter dem Nullvolumen noch vorhandenem NO gegenüber dem Signal in " NO -freier" Luft etwas an. Die Zählraten je 2 s unmittelbar nach dem Umschalten zwischen Null und-Messmode bleiben wegen elektronischer Störungen durch die Magnetventile und der Ansprechzeit von 1-2 s bei der Berechnung der Minutenmittelwerte unberücksichtigt.

Im Gegensatz zum ursprünglichen Verfahren von Drummond et al. (1985) wird seit 1991 ein ca. 15 mal kleineres Nullvolumen (15 ml) als die Reaktionszelle verwendet. Die Ozonkonzentration wurde entsprechend erhöht, um wegen der reduzierten Aufenthaltszeit im Nullvolumen weiterhin eine 93 %-ige Titration zu erreichen. Durch die auch im Messmode erhöhte Ozonkonzentration wird die Produktion von elektronisch angeregtem NO_2

beschleunigt, so daß ein größerer Teil der Photonenemissionen direkt vor dem Fenster zum Photomultiplier stattfindet, wodurch die Photonenausbeute und damit die Empfindlichkeit erhöht werden konnte³⁵. Der mittlere Fehler aus der Zählratenstatistik des NO-Detektors, der für die NO-Messung verwendet wurde, betrug während der Sommerflüge 1991 für NO-Mischungsverhältnisse < 50 ppt und einer Integrationszeit von 1 min 10-20 ppt (1 σ). Die Nachweisgrenze betrug für dieselbe Integrationszeit 20 ppt (2 σ). Das durch Interferenzspezies bedingte Artefakt-NO wurde während des Fluges A104 am 8.7.1991, der teilweise nachts stattfand, zu < 1 ppt bestimmt.

Der Goldkonverter

Vor einem der beiden Detektoren befindet sich ein Goldkonverter entsprechend dem bei Fahey et al. (1985) und Bollinger (1983) beschriebenen Aufbau, der die verschiedenen NO_y-Spezies zu NO konvertiert. Hierbei wird der Luft über eine auf 298 °C geheizte Edelstahlkapillare reines CO beigemischt und das Gemisch ($\mu_{CO} \approx 0.1$ %) durch ein auf 298 °C beheiztes Goldrohr ($\varnothing_i = 4$ mm, $l = 350$ mm) geführt. Das Goldrohr dient als Katalysator für die CO-Oxidation, bei der die NO_y-Spezies zu NO reduziert werden. Die genauen Reaktionswege sind nicht bekannt³⁶. Wie Labortests zeigten, werden durch die Beheizung der CO-Kapillare Interferenzspezies in der CO-Flasche (vermutlich Carbonylverbindungen) von mehreren ppm Artefakt-NO vollständig thermisch zerstört. Die Konversionsrate für NO₂ und HNO₃ wurde in synthetischer Luft zu > 93 % bestimmt (vergl. Kap.4.2). Die Konversionsrate kann, vermutlich durch Verunreinigungen des Goldkonverters oder Veränderungen der Goldoberfläche, bis auf nahezu Null sinken. In Labortests mit schlecht konvertierenden Goldrohren wurden Konversionsraten für NO₂ bzw. HNO₃ zwischen 10 und 100 % gefunden, wobei die Konversionraten für NO₂ ausnahmslos mit denen für HNO₃ übereinstimmten.

Die Genauigkeit des NO-Detektors im NO_y-Kanal betrug für (NO_y) < 500 ppt und einminütiger Integrationszeit 30 ppt (1 σ). Das Artefakt-NO und die Nachweisgrenze für NO wurden wegen dem erheblich höheren Einfluß der anderen Fehlerquellen (siehe Kap.4.2) nicht genauer als zu < 30 ppt bestimmt.

³⁵Die Linearität der Empfindlichkeit wird, wie eine entsprechende Anpassung der Gleichungen von Drummond et al. (1985) zeigt, durch diese Änderung nicht beeinflusst. Dies wurde ebenfalls in einem Labortest mit dynamischen Eichgasmischungen zwischen 30 und 30000 ppt NO bestätigt.

³⁶Für NO₂ und HNO₃ lauten sie vermutlich: NO₂+CO→NO+CO₂ bzw. HNO₃+CO→NO+OH+CO₂ (Bollinger et al., 1983)

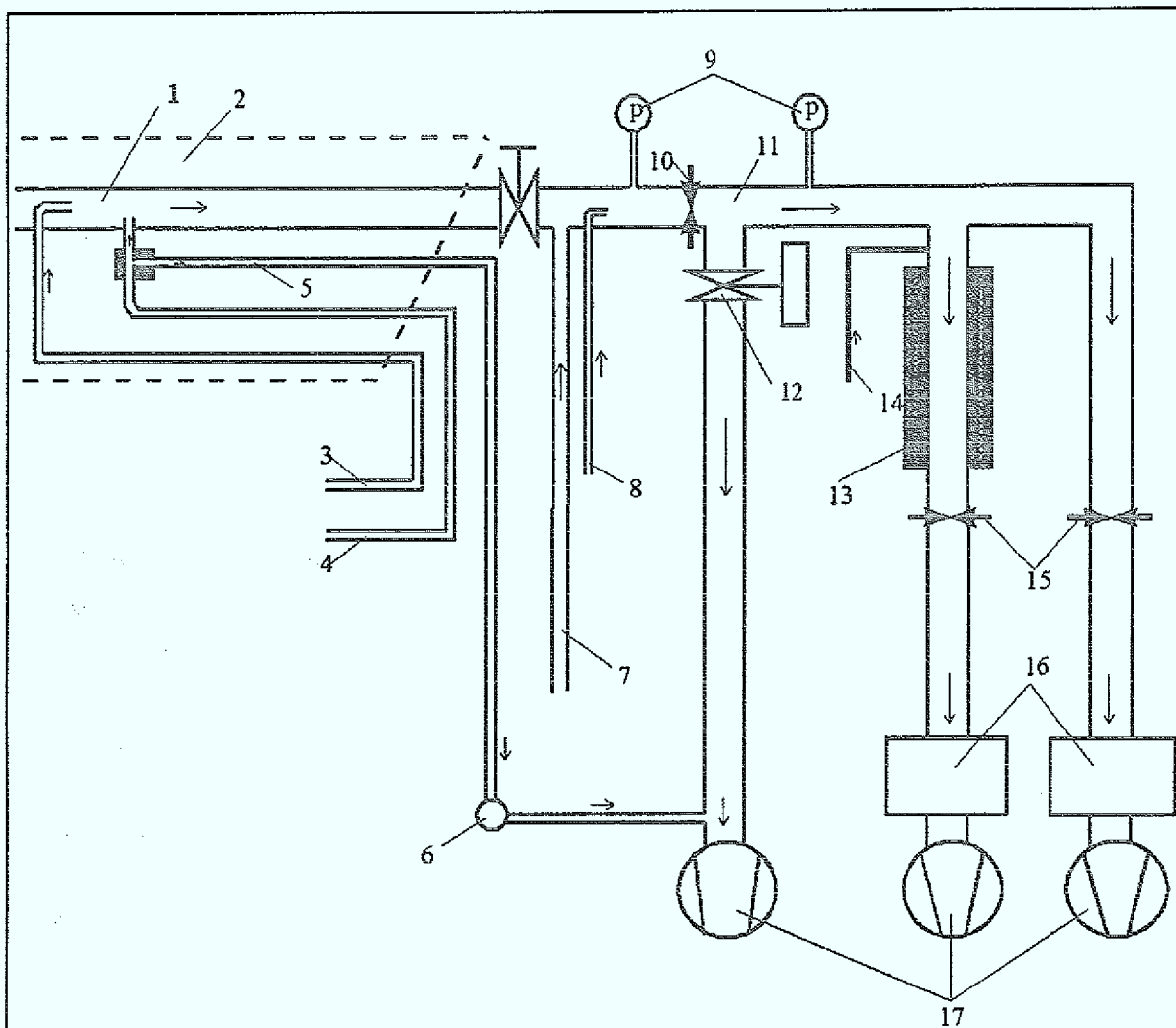


Fig.4.1: Gasflußdiagramm der Instrumente zur NO -und NO_x-Messung. Die Zahlen markieren folgende Einzelteile: (1) Ansaugleitung aus Teflon (PFA), (2) Einlaßrohr durch die Flugzeugwand, (3) Zuleitung für synthetische Luft , (4) Zuleitung für HNO₃-Eichgas in das äußere Ende der Ansaugleitung, (5) Abpumpleitung für HNO₃-Eichgas, (6) magnetisches Verschußventil (im Meßbetrieb auf, für HNO₃-Eichung geschlossen), (7) Zuleitung für synthetische Luft in das innere Ende der Ansaugleitung, (8) Zuleitung für HNO₃-Eichgas in dass innere Ende der Ansaugleitung, (9) Druckaufnehmer (Firma Sensym), (10) kritische Eingangsdüse, (11) Verteiler, (12) Nadelventil mit computergesteuerten Schrittmotor, (13) Goldkonverter, (14) Zuleitung für CO-Beimischung in den Goldkonverter,(15) kritische Durchgangsdüsen zu den NO-Detektoren, (16) NO-Detektoren, (17) Pumpen.

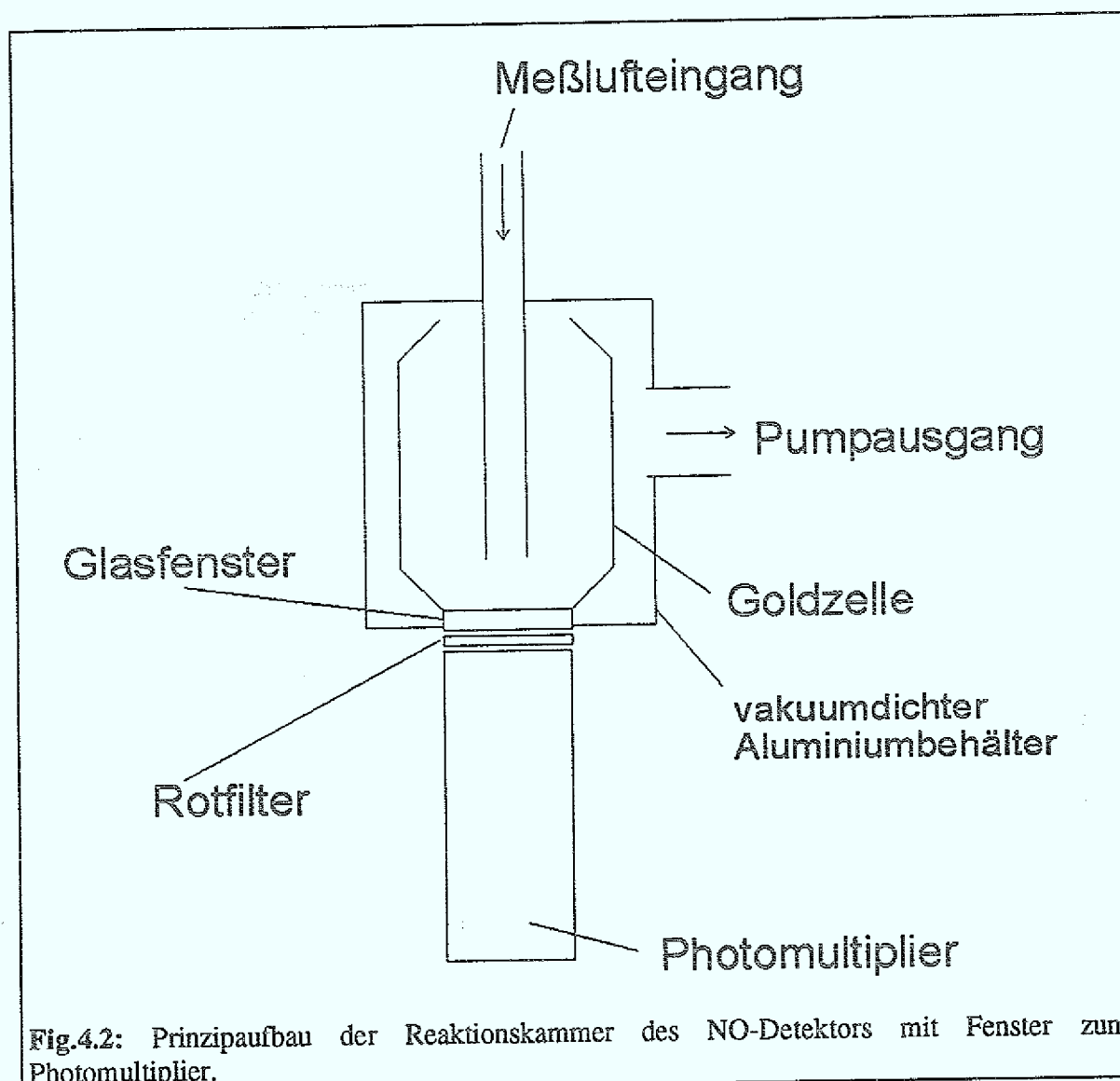
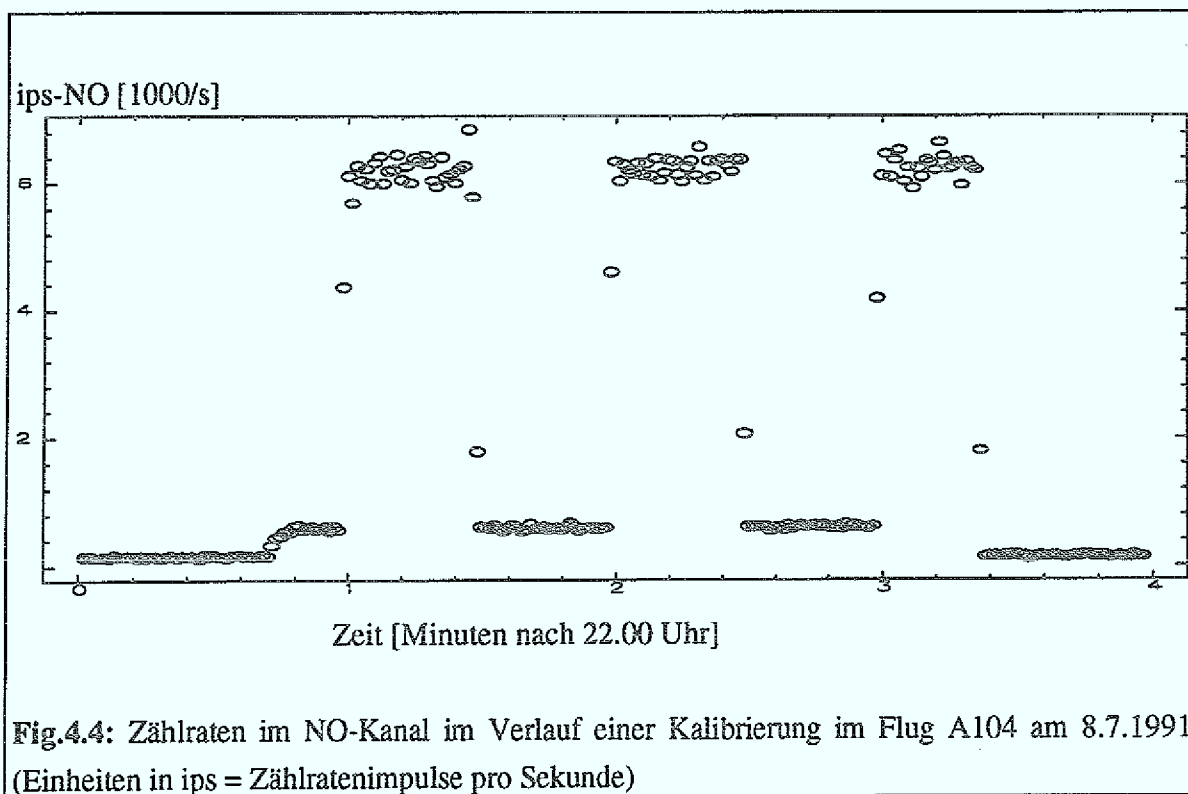
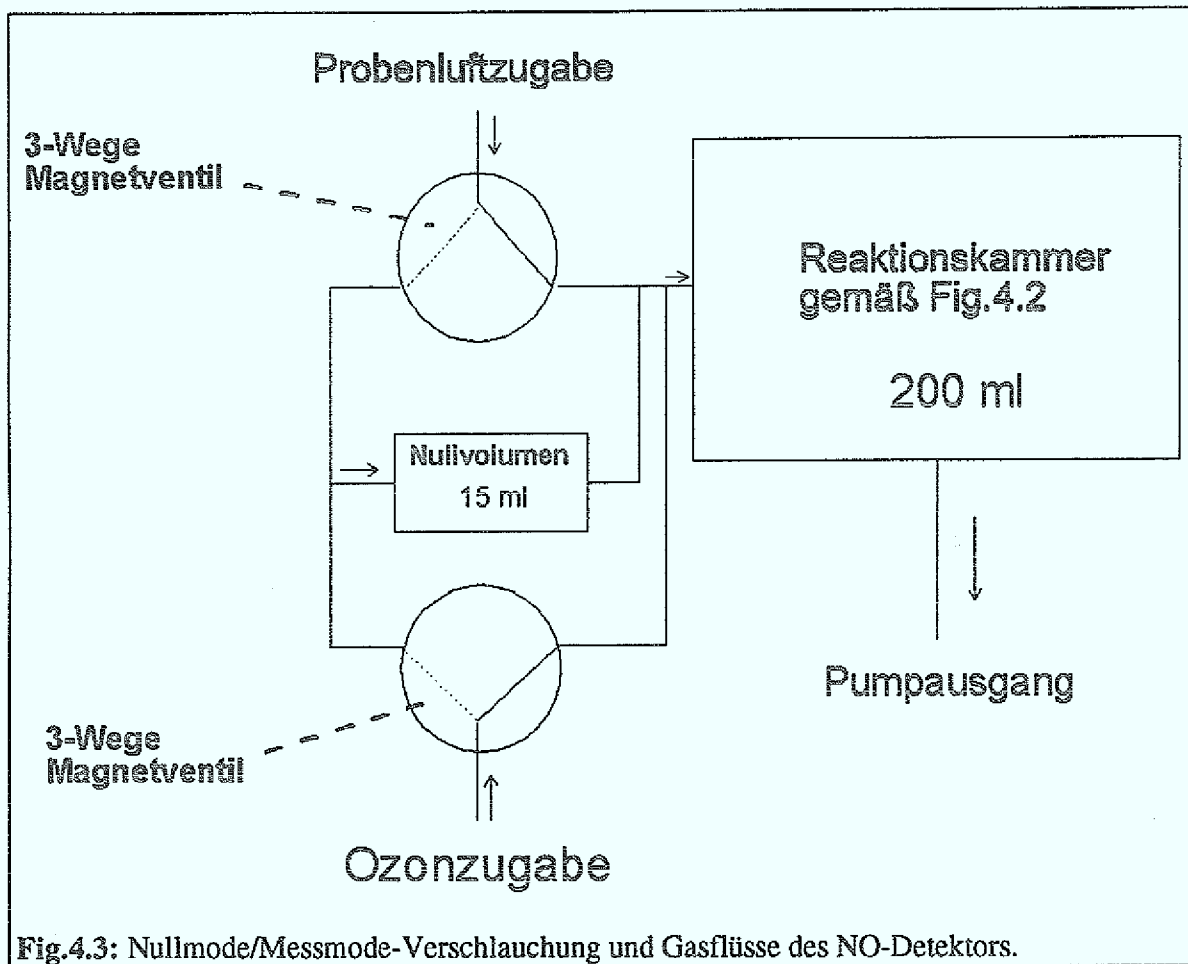


Fig.4.2: Prinzipaufbau der Reaktionskammer des NO-Detektors mit Fenster zum Photomultiplier.



Kenngröße	Wert
Volumen der Goldzelle in der Reaktionskammer	200 ml
Volumen des Nullvolumens	15 ml
Gasfluß durch die Reaktionskammern (inkl. Ozonbeimischung)	je 1-1.1 nl/min
Druck in den Reaktionskammern	30-35 hPa
Dunkelstromsignal des PMT	25-50 ips
Hintergrundsignal durch Interferenzspezies	100-400 ips
Empfindlichkeit (1991)	400 ips/ppb
Nachweisgrenze bei 1 Minute Integrationszeit (1991)	20 ppt (2 σ)
Eingangsfluß in den Verteiler	2.5-10 nl/min
Fluß aus dem Verteiler in den NO-Detektor	1 nl/min
Fluß aus dem Verteiler in den Goldkonverter und NO-Detektor im NO _y -Kanal	1 nl/min
Ozonmischungsverhältnis des O ₃ /O ₂ -Gemischs aus dem Ozonisorator	2-4 %
Gasfluß des O ₃ /O ₂ -Gemischs in die Detektoren	cirka 20-100 nml
Temperatur des Goldkonverters	298 °C
CO-Fluß in den Goldkonverter	1-2 nml/min
CO-Mischungsverhältnis im Goldkonverter	(0.1-0.2) %
NO-Mischungsverhältnis in der Eichgasflasche	10 ppm
NO-Mischungsverhältnis während der NO-Kalibrierungen	5-30 ppb

Tabelle 4.2: Auflistung von Kenngrößen der Meßinstrumente für NO und NO_y. Die Meßfehler sind detailliert in den Tabellen 4.2 und 4.3 aufgelistet.

4.2 Die Nachweiseffizienz für HNO_3

Gasförmige Salpetersäure gilt aufgrund ihrer hohen Löslichkeit³⁷ als die am schwierigsten nachzuweisende NO_y -Komponente, während sie gleichzeitig einen großen Anteil an NO_y in photochemisch alten Luftmassen hat (siehe bspw. Atlas et al. (1992), Bottenheim et al. (1993), Fahey et al. (1986)). Zur Bestimmung der Nachweiseffizienz müssen die verschiedenen Effekte, die potentiell zu einer Verminderung der Nachweiseffizienz führen, identifiziert und untersucht werden. Es lassen sich drei Effekte bzw. Parameter unterscheiden, die die Nachweiseffizienz beeinflussen:

- Die Konversionsrate des Goldkonverters von HNO_3 zu NO .
- Verluste von HNO_3 an den Wandoberflächen der Zuleitung durch chemische Reaktionen mit der Leitungswand selbst oder durch heterogene Verlustprozesse auf den Wandoberflächen unter Beteiligung weiterer Spezies.
- Ansprech und Abklingzeiten durch Wandeffekte im Goldrohr sowie in der dem Goldkonverter vorgeschalteten Einlaßverschlauchung.

4.2.1 Die HNO_3 -Eichgasquelle; Bestimmung der HNO_3 -Konversionsrate

Für in-situ-Untersuchungen der HNO_3 -Nachweiseffizienz wurden zwei HNO_3 -Permeationsquellen verwendet, die wahlweise mit beiden Enden der Ansaugleitung verbunden werden können (vergl. Fig.4.1). Sie bestehen jeweils aus einem permanent durchströmten Teflonschlauch ($\varnothing_A=1/16$ Zoll, PFA), der durch einen geschlossenen, temperaturstabilisierten Glasbehälter mit Nitriersäure (65 % H_2SO_4 und 35 % HNO_3) geführt ist (Fig.4.5). Der Fluß von ca. 5 nml/min durch den Permeationsschlauch wird von einer Glaskapillare mit einem Vordruck von 6 bar begrenzt, um den Fluß unabhängig vom aktuellen Druck hinter der Glaskapillare zu halten. Bei einer der beiden Permeationsquellen wurde die Kapillare hinter den Permeationsschlauch gelegt, um zusätzlich einen konstanten Druck im Permeationsschlauch unabhängig vom aktuellen Außendruck in der Ansaugleitung zu ermöglichen. In anschließenden Labortests zeigten die Produktionsraten beider Permeationsquellen allerdings keinerlei Abhängigkeit vom Druck in der Ansaugleitung. Um die Konstanz der extrem temperaturabhängigen Quellen zu gewährleisten, werden die Permeationsrohre seit Mai 1993 auch zwischen den Flügen und über Nacht auf konstant 40 °C geheizt.

Die Eichung der Permeationsquellen erfolgte wahlweise pH-metrisch oder durch Nitratmessungen. Hierzu wird das Ende mit dem ausströmenden HNO_3 -Eichgas des 1/16 "-Schlauchs für 1-2 Stunden in eine Wassersäule von ca. 2 ml Wasser geschoben, die sich in einem verschließbaren Glasröhrchen befindet. Aufgrund der hohen Löslichkeit wird die HNO_3

³⁷ Der Henrykoeffizient beträgt nach Schwartz and White (1981) $2.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l-atm.

aus dem Eichgas entfernt und bleibt als H_3O^+ bzw. NO_3^- -Ionen im Wasser zurück. Dies führt zu einer Änderung der H_3O^+ und NO_3^- -Ionenkonzentrationen in der wäßrigen Lösung. Durch Messen der Nitratkonzentrationen vor und nach dem Lösungsvorgang kann gemäß Gl.4.1 auf die Produktionsrate geschlossen werden.

$$(4.1) \quad \text{PHNO}_3 = \frac{[\text{NO}_3^-](t_e) \cdot V_e - [\text{NO}_3^-](t_s) \cdot V_s}{(t_e - t_s)}$$

t_s := Startzeitpunkt des Lösungsvorgangs

t_e := Endzeitpunkt des Lösungsvorgangs

V_s := Wasservolumen zur Zeit t_s

V_e := Wasservolumen zur Zeit t_e

Die Nitratmessungen wurden mittels Ionenchromatographie am Institut für Chemische Analysen (ZCH) der KFA-Jülich durchgeführt. Sie ergaben, daß sich in dem verwendeten Wasser aus einer Milli-Q-Anlage (Firma Millipore) keine nachweisbaren Nitrate³⁸ mehr befanden, so daß näherungsweise gilt: $[\text{NO}_3^-](t=0) = 0$. Bei einer Genauigkeit der Nitratmessung von $\pm 3 \%$ folgt für den Fehler der so bestimmten Produktionsrate:

$$(4.2) \quad \frac{\Delta \text{PHNO}_3}{\text{PHNO}_3} = \frac{\Delta [\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]} = 3\%$$

Die Änderung der H_3O^+ -Ionenkonzentration kann durch eine pH-Messung bestimmt werden. Bei Verwendung der pH-metrischen Methode muß berücksichtigt werden, daß nicht nur die H^+ -Ionen der eingeleiteten HNO_3 -Moleküle zur Verfügung stehen, sondern gleichzeitig ein Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und dem gelösten CO_2 der Umgebungsluft vorliegt, das bereits vor dem Einleiten des Eichgases zu einer H_3O^+ -Konzentration von etwa $10^{-5.6}$ mol/l führt. Eine Erhöhung der H_3O^+ -Konzentration in der Probe führt zu einer Verschiebung des Kohlensäuregleichgewichts zu CO_2 und puffert darüber indirekt den H_3O^+ -Anstieg. Um diesen Effekt auf $< 1 \%$ zu minimieren, wurden die für die pH-metrische Methode vorgesehenen Wasserproben vor dem Lösungsvorgang mit konzentrierter Salpetersäure auf pH 4.00 angesäuert. Unter diesen Bedingungen folgt:

$$(4.3) \quad \text{PHNO}_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](t_e) \cdot V_e - [\text{H}_3\text{O}^+](t_s) \cdot V_s}{(t_e - t_s)} = \frac{10^{-\text{pH}(t_e)} \cdot V_e - 10^{-4.00} \cdot V_s}{(t_e - t_s)}$$

³⁸ Die Nachweisgrenze lag bei 10^{-6} g (NO_3)/g (H_2O).

Die Vollständigkeit des Lösungsvorganges wurde überprüft, indem man den aus der Wasserprobe austretenden Gasfluß in eine weitere Wasserprobe leitete. In dieser konnte keine pH-Änderung mehr nachgewiesen werden. Die Genauigkeit der pH-Messung beträgt unabhängig vom pH-Wert ± 0.02 . Für den Fehler in der Bestimmung von PHNO_3 folgt:

$$\begin{aligned}
 (4.4a) \quad \frac{\Delta \text{PHNO}_3}{\text{PHNO}_3} &= \frac{1}{\text{PHNO}_3} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial \text{PHNO}_3}{\partial \text{pH}(t_e)} \cdot \Delta \text{pH} \right)^2 + \left(\frac{\partial \text{PHNO}_3}{\partial \text{pH}(t_s)} \cdot \Delta \text{pH} \right)^2} = \\
 &= \frac{1}{\text{PHNO}_3} \cdot \sqrt{\left(\ln(10) \cdot \frac{10^{-\text{pH}(t_e)} \cdot V_e}{(t_e - t_s)} \right)^2 \cdot \Delta \text{pH}^2 + \left(\ln(10) \cdot \frac{10^{-4.00} \cdot V_s}{(t_e - t_s)} \right)^2 \cdot \Delta \text{pH}^2}
 \end{aligned}$$

Wegen $\Delta \text{pH} = 0.02$ und $[\text{H}^+](t_e) \gg [\text{H}^+](t_s) = 10^{-4}$ läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned}
 (4.4b) \quad \frac{\Delta \text{PHNO}_3}{\text{PHNO}_3} &\approx \sqrt{\frac{\left(\ln(10) \cdot \frac{10^{-\text{pH}(t_e)} \cdot V_e}{(t_e - t_s)} \right)^2 \cdot \Delta \text{pH}^2}{\left(\frac{10^{-\text{pH}(t_e)} \cdot V_e}{(t_e - t_s)} \right)^2}} \Rightarrow \\
 \frac{\Delta \text{PHNO}_3}{\text{PHNO}_3} &\approx \ln(10) \cdot \Delta \text{pH} = \ln(10) \cdot 0.02 \approx 5\%
 \end{aligned}$$

Die so bestimmten Produktionsraten der beiden Permeationsrohre betrugen $4.9 \cdot 10^{-9}$ und $7.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/min}$. Dies führte zu einem NO_y -Signal von ca. 4-20 ppb je nach Eingangsfluß. Zur Bestimmung der Konversionsrate wird das HNO_3 -Eichgas unmittelbar vor die Eingangsdüse dem Eingangsfluß beigemischt. Bezeichnet man den Teilchenfluß durch die Düse mit F , gilt für das entstehende HNO_3 -Mischungsverhältnis: $(\text{HNO}_3) = \text{PHNO}_3/F$. Das Verhältnis des gemessenen (NO_y) -Signals³⁹ zu (HNO_3) entspricht dann der Konversionsrate des Goldkonverters. Strenggenommen handelt es sich nur um eine untere Grenze, da noch Verluste an der Düse auftreten könnten. Labortests zeigten, daß solche Verluste in trockener synthetischer Luft nicht signifikant sind.

³⁹ abzüglich des NO_y -Signals vor der Beimischung von HNO_3

4.2.2 Die HNO_3 -Verluste in der Ansaugleitung

Seit März 1993 können sowohl das HNO_3 -Eichgas, als auch die synthetische Luft wahlweise in das vordere Ende der Ansaugleitung oder direkt vor die Einlaßdüse zugegeben werden (Fig.4.1). Dies erlaubt durch Vergleichsmessungen die Bestimmung von Leitungsverlusten in der Ansaugleitung, die Messung der Anstiegs -und Abklingzeiten sowie des aktuellen NO_y -Hintergrundsignals in synthetischer Luft:

Labortests zur Bestimmung der HNO_3 -Leitungsverluste, bei denen trockene synthetische Luft und eine 1m lange Ansaugleitung benutzt wurden, ergaben keine signifikanten Verluste. Bei Befeuchtung der synthetischen Luft auf annähernd 100 % relative Feuchte mit Hilfe einer Waschflasche wurden unter Laborbedingungen 15 % Verluste gefunden. Im Gegensatz hierzu wurden bei Flugtests im März 1993 unterhalb von 2.5 km Verluste von 30-40 % in Luftmassen mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Ursache für die Abweichung zwischen den Laborergebnissen und den Messungen unter Flugbedingungen wurde noch nicht untersucht. Möglicherweise könnte es sich um einen Temperatureffekt handeln. Dies ließe sich prinzipiell durch Labortests mit einer gekühlten Ansaugleitung überprüfen. Ebenso könnten Aerosole, die nur in Außenluft vorkommen, eine Rolle spielen. Ein Test im Mai 1993 in 0.3 km Höhe in trockenerer Luft zeigte Verluste < 15 %. In Wolken wurden bis zu 65 % Verluste gefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse wird seit Januar 1994 eine geheizte Ansaugleitung verwendet. Weitere flugzeuggestützte Experimente von C. Gerbig (private Mitteilung) im Januar, März und April 1994 ergaben bei ausgeschalteter Heizung zwischen 27 % und 46 % Verluste unterhalb von 2.5 km und 10 bis 28 % Verluste oberhalb von 2.5 km. Bei eingeschalteter Heizung lagen die Verluste unterhalb von 2.5 km zwischen 13 und 30 % und oberhalb von 2.5 km bei ≤ 7 % (C. Gerbig, private Mitteilung).

Da der genaue Anteil von (HNO_3) an (NO_y) für den vorliegenden Datensatz nicht gemessen wurde, und die die Verluste bestimmenden Parameter noch nicht bekannt sind, wurde auf eine Korrektur der NO_y -Daten bezüglich potentieller HNO_3 -Verluste verzichtet. Für die Fehlerrechnung (Tab.4.4) wurden die HNO_3 -Leitungsverluste mit den Mittelwerten der verschiedenen Verlustmessungen abgeschätzt. Diese betrugen 33 % unterhalb von 2.5 km und 18 % oberhalb von 2.5 km Flughöhe.

4.2.3 Die Ansprech -und Abklingzeiten für HNO_3

Die Ansprech -und Abklingzeit der gesamten Einlaßverschlauchung inklusive des Goldkonverters beträgt höhenunabhängig 1-2 min für 90 % des maximalen HNO_3 -Eichgassignals. Fig.4.6 zeigt das NO_y -Signal in relativen Einheiten während eines Flugtests im März 1993, bei dem um 14:01:50 Uhr das HNO_3 -Eichgas in das vordere Ende der Ansaugleitung geleitet wurde und um 14:06:30 Uhr das Eichgas wieder vor Eintritt in die Ansaugleitung abgepumpt wurde. Labortests mit synthetischer Luft, bei denen die HNO_3 unmittelbar in das Goldrohr geleitet wurde, zeigten Ansprechzeiten von 20 s für 90 % des Signals.

Die Ansprech -und Abklingzeiten führen zu einem "Gedächtniseffekt", der bei abrupten Wechseln von stark verschmutzten zu reinen Luftmassen, bspw. beim Verlassen der PBL, zu einer Überschätzung von (NO_y) in den saubereren Luftmassen führen kann. Ebenso können Verunreinigungen der Verschlauchung sowie des Goldkonverters selbst zu einem zusätzlichen NO_y -Signal führen. Aus diesem Grund wird seit März 1993 nach Verlassen stark belasteter Luftmassen in-situ das sogenannte NO_y -Hintergrundsignal bestimmt, indem " NO_y -arme" synthetische Luft in das vordere Ende der Ansaugleitung geleitet wird. Um den NO_y -Hintergrund nicht zu überschätzen, muß das NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft bekannt sein und noch von dem in der synthetischen Luft gemessenen NO_y -Signal abgezogen werden, um das korrekte NO_y -Hintergrundmischungsverhältnis zu erhalten (siehe Kap.4.2.4).

Während der Flüge 1990/91 konnte die synthetische Luft nur vor die Einlaßdüse zugegeben werden, da die benötigten Zuleitungen noch nicht gelegt waren. Der so bestimmte Hintergrund schwankte zwischen 50 und 250 ppt⁴⁰ und wurde individuell von den Rohdaten abgezogen. Ähnliche Werte wurden auch im März und Mai 1993 unter Einschluß der Ansaugleitung gefunden. Der Fehler aus der Unsicherheit der Kenntnis des aktuellen Hintergrunds wird für die 90/91-er Daten mit ± 100 ppt abgeschätzt. In Einzelfällen, wie bspw. im oben erwähnten Fall beim Verlassen hochgradig verschmutzter Luft, kann der Fehler deutlich höher liegen. Dies muß in Fallstudien einzelner Flugabschnitte berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit mehr statistisch angelegte Analyse ist die Annahme eines mittleren Fehlers von 100 ppt aus der Hintergrundbestimmung jedoch gerechtfertigt, da abrupte Änderungen der NO_y -Mischungsverhältnisse nur selten vorkamen.

⁴⁰Hierbei ist das NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft bereits abgezogen.

4.2.4 Das NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft

Zur Bestimmung des NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft wurden in Labortests zwei baugleiche Goldkonverter gemäß dem Verschlauchungsdiagramm in Fig.4.7 wahlweise in Reihe vor einen gemeinsamen NO-Detektor oder parallel vor zwei verschiedenen NO-Detektoren mit der synthetischen Luft betrieben, die auch während der Flüge verwendet wurde⁴¹. Bei Parallelbetrieb wird sowohl das NO_y -Mischungsverhältnis der synthetischen Luft, als auch der NO_y -Hintergrund, der durch Abdampfen von NO_y -Molekülen von den Wänden des jeweiligen Goldconverters entsteht, von den NO-Detektoren gemessen. In der Reihenschaltung wird dagegen das NO_y der synthetischen Luft nur einmal zu NO konvertiert und als solches gemessen, während die Beiträge beider Konverter weiterhin von einem Detektor als NO gemessen werden. Die Differenz zwischen der Summe der NO-Signale der beiden NO-Detektoren in Parallelbetrieb und dem NO-Signal in der Reihenschaltung sollte deshalb mit dem NO_y -Mischungsverhältnis in der synthetischen Luft identisch sein⁴². Die so bestimmten NO_y -Mischungsverhältnisse in der synthetischen Luft schwankten in fünf verschiedenen Flaschen zwischen 30 und 70 ppt.

Langzeitmessungen von mehreren Tagen mit einem einzelnen Goldkonverter ergaben in Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis als Endwert, der nicht mehr unterschritten wurde, 50 ppt. Dieser Wert wurde als mittleres NO_y -Mischungsverhältnis der synthetischen Luft für die Hintergrundbestimmungen während der Flüge zugrunde gelegt. Bei einem versuchsweisen Einzeltest mit reinem Stickstoff (Reinheitsgrad 99.999 %), der wegen dem fehlenden Sauerstoffanteil (Reinheitsgrad 99.995 %) etwas sauberer als die synthetische Luft ist, wurde ein Endwert von 25 ppt gefunden.

Variationen des CO-Flusses ergaben keine Änderungen der gemessenen NO_y -Mischungsverhältnisse. Ein signifikanter Beitrag zum NO_y -Signal aus Interferenz -oder NO_y -Spezies in der CO-Flasche wurde deshalb ausgeschlossen.

⁴¹ca. 80 % N_2 (Reinheitsgrad 99.999 %) und 20 % O_2 (Reinheitsgrad 99.995 %) der Firma Messer Griessheim.

⁴²Tatsächlich ist es nur eine untere Grenze, da in der Reihenschaltung abdampfendes NO_y aus dem ersten Konverter, das noch nicht im ersten Konverter zu NO konvertiert wurde, im Gegensatz zur Parallelschaltung im zweiten Konverter zusätzlich zu NO konvertiert worden sein könnte. Hierdurch würde das NO-Signal der Reihenschaltung erhöht und die Differenz zwischen den beiden Schaltungen erniedrigt.

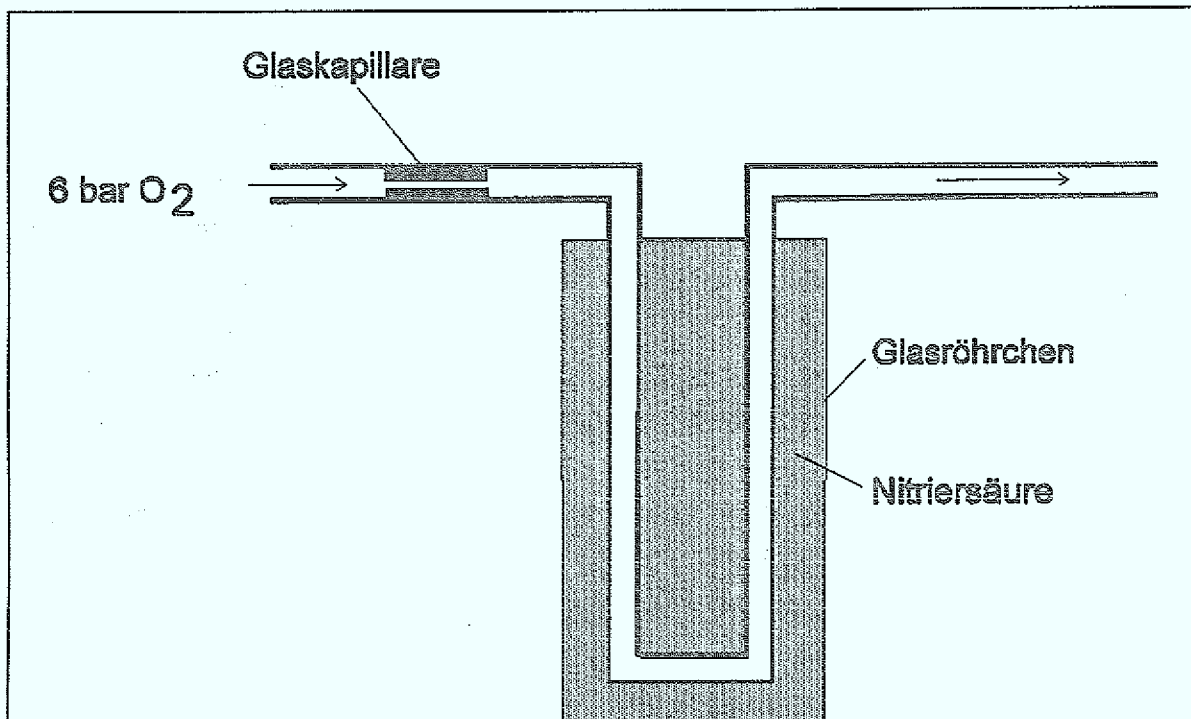


Fig.4.5: Aufbau der Permeationsquelle. Die Nitriersäure besteht zu 65 % aus H₂SO₄ und zu 35 % aus HNO₃. Das Glasröhrchen hat ein Volumen von ca. 5 ml.

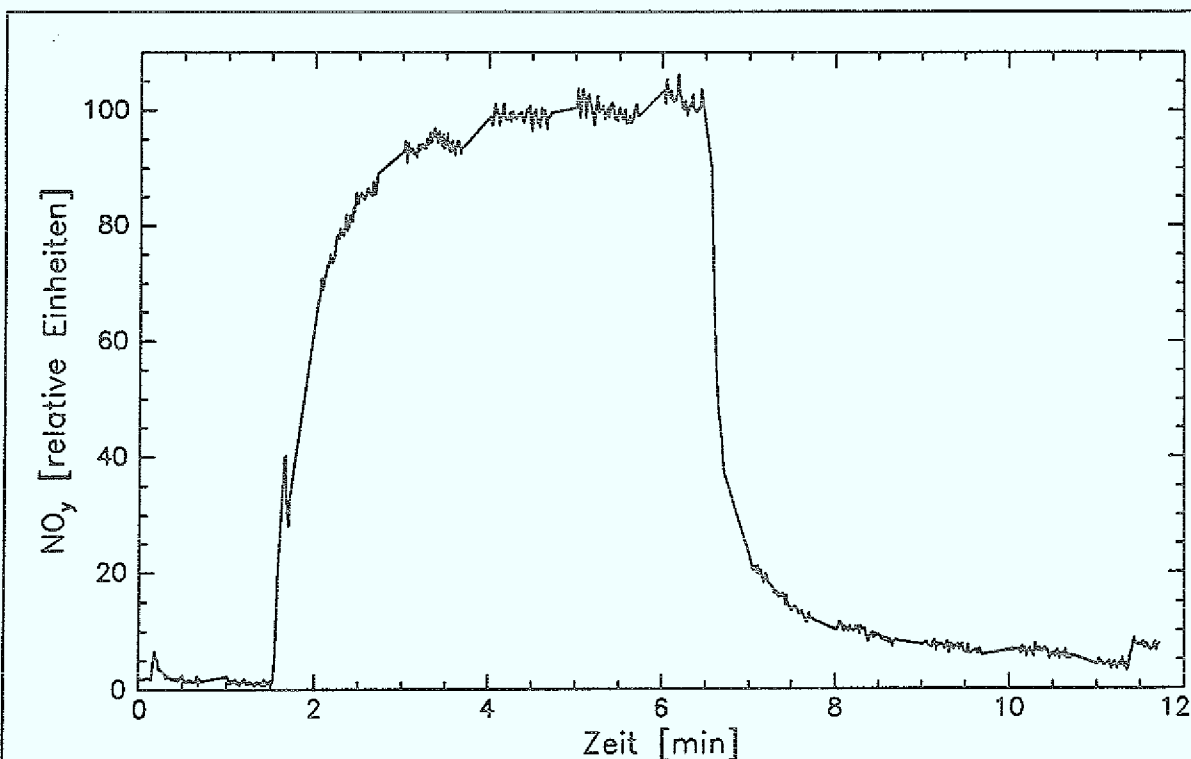
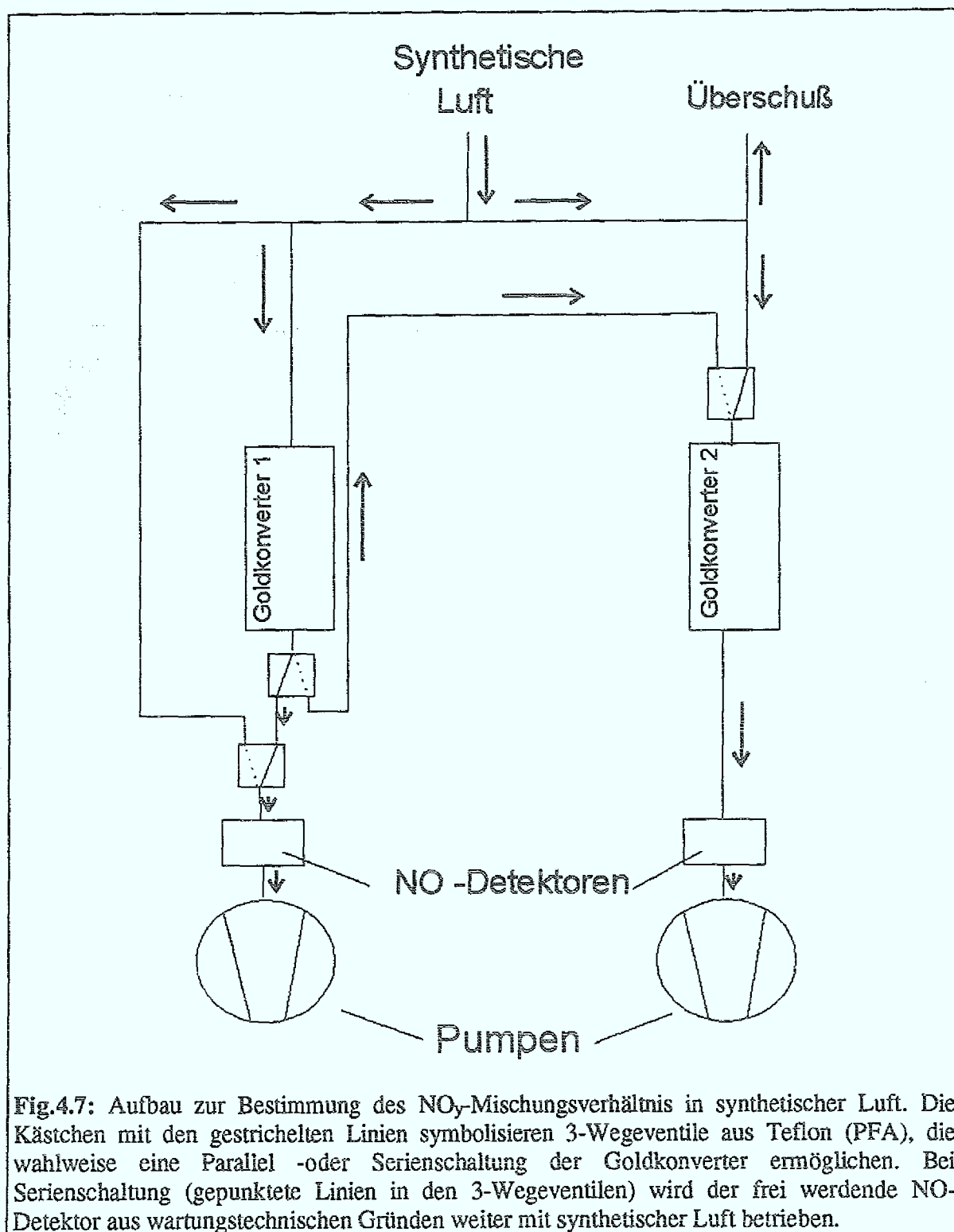


Fig.4.6: Ansprech -und Abklingzeit für HNO₃ während eines Testflugs im März 1993. Dargestellt sind die Zählratenimpulse pro Sekunde im Verlauf einer HNO₃-Eichung mit Zugabe der HNO₃ in das äußere Ende der Ansaugleitung. Die Zählraten im Nullmode sind nicht dargestellt.



4.3 Bestimmung von NO_x und NO_z , Meßfehler

Die gleichzeitige Messung von Temperatur, Druck, NO , JNO_2 und Ozon wurde benutzt, um mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und des einfachen photostationären Zustandes nach Gl.2.2 die NO_2 bzw. NO_x -Mischungsverhältnisse abzuschätzen. Dies wiederum erlaubt mit Hilfe der NO_y -Messung eine Abschätzung von $(\text{NO}_z) := (\text{NO}_y) - (\text{NO}_x)$ sowie von $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$. Die nach Gl.2.4 bestimmten NO_2 - und NO_x -Mischungsverhältnisse sind untere Grenzwerte, da in Gl.2.4 die Reaktionen R2 und R4 vernachlässigt werden. Der hierdurch entstehende Fehler kann mit Hilfe der verwendeten Boxmodelle abgeschätzt werden. Für die maximale Abweichung ergibt sich aus den in Kap.6 und 8 beschriebenen Modellrechnungen für NO_x 15 % und für NO_2 25 %. Die Tabellen 4.3-4.8 fassen die Fehlerquellen der Messungen von (NO) , (NO_y) und der Bestimmung von (NO_x) , (NO_z) , $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ und $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ zusammen. Der Fehler der JNO_2 -Messung, die in die Herleitung von (NO_x) eingeht, beträgt für die 90-er Daten 25 % und für die 91-er Daten 7.5-15 % (Kap.4.4). Während der ersten drei Flüge (A096, A098 und A099) im Sommer 1991 konnten die Photometer aus genehmigungsrechtlichen Gründen noch nicht eingesetzt werden. Für diese Daten wird JNO_2 mit den mittleren JNO_2 -Werten (Kap.6.1, Fig.6.1) während der anderen Flüge im Sommer 1991 abgeschätzt. Als Fehler dieser Abschätzung wird die Streuung der Messungen von etwa ± 30 % angenommen (Fig.6.1). Sowohl der Fehler der Ozonmessung als auch der JNO_2 -Messung gehen nur zu ca. 50 % in den Fehler von (NO_x) ein, weil für die meisten Messungen $(\text{NO}_2)/(\text{NO}_x) \leq 0.5$ gilt.

Fehlerquellen	(NO) < 50 ppt	(NO) < 200 ppt	(NO) > 200 ppt
Zählratenstatistik (für 1 min Integrationszeit)	15 ppt	30 ppt	≤ 15 %
Bestimmung der Kalibrierungsflüsse	6 %	6 %	6 %
Bestimmung des NO-Mischungsverhältnis in der NO-Eichgasflasche	5 %	5 %	5 %
quadratische Summe	16 ppt	34 ppt	17 %

Tabelle 4.3: Meßfehler der primären Meßgröße (NO)

Fehlerquellen	(NO _y) < 500 ppt	(NO _y) = 0.5 bis 2 ppb	(NO _y) > 2 ppb
Zählratenstatistik (für 1 min Integrationszeit)	20 ppt	≤ 6 %	< 2.5 %
NO _y -Hintergrundschwankung	100 ppt	100 ppt	< 5 %
Bestimmung der Kalibrierungsflüsse	6 %	6 %	6 %
Bestimmung des NO-Mischungsverhältnis in der NO-Eichgasflasche	5 %	5 %	5 %
unvollständige Konversion zu NO	(- 7.. 0) %	(- 7.. 0) %	(- 7.. 0) %
quadratische Summe	115 ppt	< (13 bis 23 %) ¹	< 13 %
18 % Leitungsverluste für HNO ₃ oberhalb 2.5 km	(0..+22) %	(0..+22) %	(0..+22) %
33 % Leitungsverluste für HNO ₃ unterhalb 2.5 km	(0..+49) %	(0..+49) %	(0..+49) %
einfache Summe oberhalb 2.5 km	(-115..+225) ppt	(-23..+45) %	(-12..+35) %
einfache Summe unterhalb 2.5 km	(-115..+360) ppt	(-23..+72) %	(-12..+62) %

¹ abhängig von (NO_y)Tabelle 4.4: Meßfehler der primären Meßgröße (NO_y). Der Einfluß der HNO₃-Leitungsverluste hängt vom HNO₃-Anteil an NO_y ab.

Fehlerquellen	(NO _x) < 100 ppt	(NO _x) < 400 ppt	(NO _x) > 400 ppt
Zählratenstatistik (für 1 min Integrationszeit)	30 ppt	60 ppt	≤ 15 %
Bestimmung der Kalibrierungsflüsse	6 %	6 %	6 %
Bestimmung des NO-Mischungsverhältnis in der NO-Eichgasflasche	5 %	5 %	5 %
Abweichung vom PSS ¹	(0..+15) %	(0..+15) %	(0..+15) %
Ozonmessung	5 %	5 %	5 %
JNO ₂ -Messung (1991)	8 %	8 %	8 %
JNO ₂ -Messung (1990)	13 %	13 %	13 %
JNO ₂ -Abbschätzung für die Flüge A096, A098 und A099	15 %	15 %	15 %
quadratische Summe	38 ppt	≤ 110 ppt	≤ 27 %

¹ PSS: Einfacher photostationärer Zustand gemäß Gl.2.2b.

Tabelle 4.5: Fehler der abgeleiteten Größe (NO_x). Wegen (NO₂)/(NO_x) ≈ 0.5 geht der Fehler der JNO₂ -und Ozonmessung nur zur Hälfte ein.

	(NO ₂)/(NO _y) > 0.5		
Fehlerquellen	(NO _y) < 500 ppt (NO _x) < 250 ppt	(NO _y) > 500 ppt	(NO _y) > 2 ppb
Bestimmung von NO _x	83 ppt	≤ 14 %	≤ 14 %
Bestimmung von NO _y	(-115..+360) ppt	(-23..+72) %	(-12..+58) %
quadratische Summe	(-142..+370) ppt	(-27..+73) %	(-18..+59) %

Tabelle 4.6: Fehler der abgeleiteten Größe (NO_z) = (NO_y) - (NO_x). Der relative Fehler von NO_x geht für (NO_x)/(NO_y) < 0.5 nur zur Hälfte in den Fehler von (NO_z) ein.

Fehlerquellen	(NO _y) > 300 ppt (NO _x) < 100 ppt (NO _x)/(NO _y) < 0.5	(NO _y) > 500 ppt (NO _x) < 400 ppt (NO _x)/(NO _y) < 0.5	(NO _y) > 500 ppt (NO _x) < 100 ppt (NO _x)/(NO _y) < 0.2
(NO _x)-Bestimmung	0.13	0.22	0.08
(NO _y)-Messung oberhalb 2.5 km	-0.38..+0.19	-0.23.. +0.12	-0.09.. +0.05
(NO _y)-Messung unterhalb 2.5 km	-0.60..+0.19	-0.36.. +0.12	-0.14..+0.05
quadratische Summe oberhalb 2.5 km	-0.40..+0.23	≤ 0.32	≤ 0.12
quadratische Summe unterhalb 2.5 km	-0.61..+0.23	≤ 0.42	≤ 0.16

Tabelle 4.7: Fehler der abgeleiteten Größe (NO_x)/(NO_y). Es wird ausschließlich der absolute Fehler von (NO_x)/(NO_y) angegeben.

Fehlerquellen	(NO _y) > 300 ppt	(NO _y) > 0.5 ppb	(NO _y) > 2 ppb
Fehler der Ozonmessung	10 %	10 %	10 %
Fehler der NO _y -Messung oberhalb 2.5 km	(-38..+75) %	(-23..+45) %	(-12..+35) %
quadratische Summe oberhalb 2.5 km	(-39..+76) %	(-24..+46) %	(-16..+36) %

Tabelle 4.8: Fehler der abgeleiteten Größe (NO_y)/(O₃).

4.4 Bestimmung der Photolysefrequenz von JNO_2

4.4.1 Das Meßprinzip

Die Photolysefrequenz J für ein Molekül i der Konzentration $[i]$, das nach einer Photonenabsorption dissoziiert, ist als

$$(4.5) \quad J_i := - \frac{d[i]/dt}{[i]}$$

definiert. J_i kann allgemein ausgedrückt werden als:

$$(4.6) \quad J_i = \int_{\lambda} \int_{\Omega} q(\lambda) \sigma_i(\lambda) L(\lambda, \varphi, \vartheta) d\Omega d\lambda = \int_{\lambda} q(\lambda) \sigma_i(\lambda) F(\lambda) d\lambda$$

mit: $\sigma(\lambda)$: Absorptionsquerschnitt des Moleküls i

$q(\lambda)$: Quantenausbeute (Wahrscheinlichkeit für eine Dissoziation nach einer Photonenabsorption)

$L(\lambda, \varphi, \vartheta)$: spektrale Lichtintensität an einem gegebenen Raumpunkt aus einer durch φ und ϑ definierten Einfallsrichtung (spectral radiance)

Die integrale Lichtintensität über alle Raumwinkel Ω wird aktinischer Fluß F genannt (Madronich 1987):

$$(4.7) \quad F(\lambda) := \int_{\Omega} L(\lambda, \varphi, \vartheta) d\Omega$$

Junkermann et al. (1989) zeigten, daß die Photolysefrequenz eines Moleküls aus einer photoelektrischen Messung des aktinischen Flusses bestimmt werden kann, vorausgesetzt, der Detektor hat die richtige spektrale und räumliche Empfindlichkeitscharakteristik. Mit der spektralen Empfindlichkeit des Detektors $s_d(\lambda, \varphi, \vartheta)$, die eine Funktion der Wellenlänge und des Einfallswinkels ist, kann für das Detektorsignal U geschrieben werden:

$$(4.8) \quad U = \int_{\lambda} \int_{\Omega} s_d(\lambda, \varphi, \vartheta) \cdot L(\lambda, \varphi, \vartheta) d\Omega d\lambda$$

Da der genaue Verlauf von $L(\lambda, \varphi, \vartheta)$ im allgemeinen nicht bekannt ist, soll unabhängig vom jeweiligen $L(\lambda, \varphi, \vartheta)$ gelten:

$$(4.9) \quad J_i = c \cdot U \quad \text{mit } c := \text{konstant}$$

Der Vergleich zwischen den Integralen in Gl.4.6 und 4.8 führt zu den zwei Bedingungen, denen ein idealer Detektor genügen muß, um Gl.4.9 zu erfüllen:

Erstens eine isotrope Empfangscharakteristik:

$$(4.10) \quad s_d(\varphi, \vartheta) = \text{konstant}$$

Zweitens eine spektrale Empfindlichkeit, die dem Photolysespektrum von NO_2 gleicht:

$$(4.11) \quad s_d(\lambda) = c \cdot \sigma(\lambda) \cdot q(\lambda) \quad c := \text{konstant}$$

Der Kalibrierungsfaktor c muß durch Vergleich mit einer direkten JNO_2 -Messung, bspw. mit einem chemischen Aktinometer, ermittelt werden. Sind (4.10) und (4.11) streng erfüllt, so ist c unabhängig von der Sonnenposition, der Wolkenstruktur und anderen Parametern die $L(\lambda, \varphi, \vartheta)$ beeinflussen. Flache Radiometer erfüllen die Bedingung (4.10) nicht. Sie haben einen cosinusförmigen Verlauf der Empfindlichkeit als Funktion des Einfallswinkels und messen die sogenannte Irradiance (E), die als der integrale Fluß über alle Einfallswinkel durch eine flache Oberfläche definiert ist:

$$(4.12) \quad E(\lambda) := \int_{\Omega} \cos(\vartheta) \cdot L(\lambda, \varphi, \vartheta) d\Omega$$

4.4.2 Der Detektoraufbau

Ein photoelektrischer Detektor mit isotroper Empfangscharakteristik zur Messung von Photolysefrequenzen wurde bereits von Junkermann et al. (1989) beschrieben. Bei dem Photometerdesign dieser Autoren wurde erfolgreich Quarzsand verwendet, um das einfallende Licht isotrop umzuverteilen. Dieser befand sich unter einem Dom aus Quarzglas und wurde mit coaxialen Röhren, ebenfalls aus Quarzglas, in Positionierung gehalten. Die Röhren dienten gleichzeitig dazu, das Licht auf die sich am anderen Ende befindende Empfangsoptik umzulenken. Diese Lösung schien jedoch wegen einer möglichen Umverteilung des Quarzsandes durch Flugzeugerschütterungen und der damit verbundenen Änderung der Streueigenschaften nicht ideal für flugzeuggestützte Messungen. Aus diesem Grund wurde ein anderer Photometeraufbau entwickelt. In ersten Versuchen im ICG-2 an der KFA-Jülich wurden Lichtleiter verwendet, die auf den Ecken und Flächenmitten eines Isokaeders angeordnet waren (Wellerdick, 1989). Dies führte jedoch wegen der geringen Öffnungswinkel der Lichtleiter zu erheblichen Anisotropien für direktes Licht. Die anschließende Ergänzung, bei der gesandstrahlte Streuplättchen aus Quarzglas über den Lichtleitern angebracht wurden, stellte zwar eine Verbesserung dar, blieb aber wegen der verbleibenden Unsicherheit von $\pm 15\%$ weiterhin unbefriedigend (Lerner 1991). Deshalb wurde in Anlehnung an ein Photometerdesign der Firma Meteo Consult Frankfurt (private Mitteilung Rainer Schmitt) eine neue Konstruktion für flugzeuggestützte Messungen entwickelt, das seit 1991 kontinuierlich für Meßflüge an Bord der Hercules eingesetzt wird.

Um Abschattungen durch Flugzeugteile zu vermeiden, wurden zwei einzelne Photometer verwendet, wovon eines nach oben gerichtet auf dem Dach des Flugzeuges und eines nach unten gerichtet am Flugzeugboden montiert war. Jedes Photometer deckt einen Raumwinkel von 2π sr ab, während seine Empfindlichkeit für die gegenüberliegende Hemisphäre näherungsweise Null ist. Wie in Fig.4.8 gezeigt, besteht der Streukopf der Photometer aus drei Domen aus gesandstrahltem Quarzglas. Im innersten Dom dient ein ebenfalls aus gesandstrahltem Quarzglas bestehender Zylinder mit kegelförmiger Spitze als Lichtleiter, der die Strahlung durch einen Satz optischer Filter auf eine Photodiode (Hamamatsu R840) lenkt. Ein konzentrischer schwarzer Aluminiumring um das Photometer schirmt Licht aus der gegenüberliegenden Hemisphäre ab.

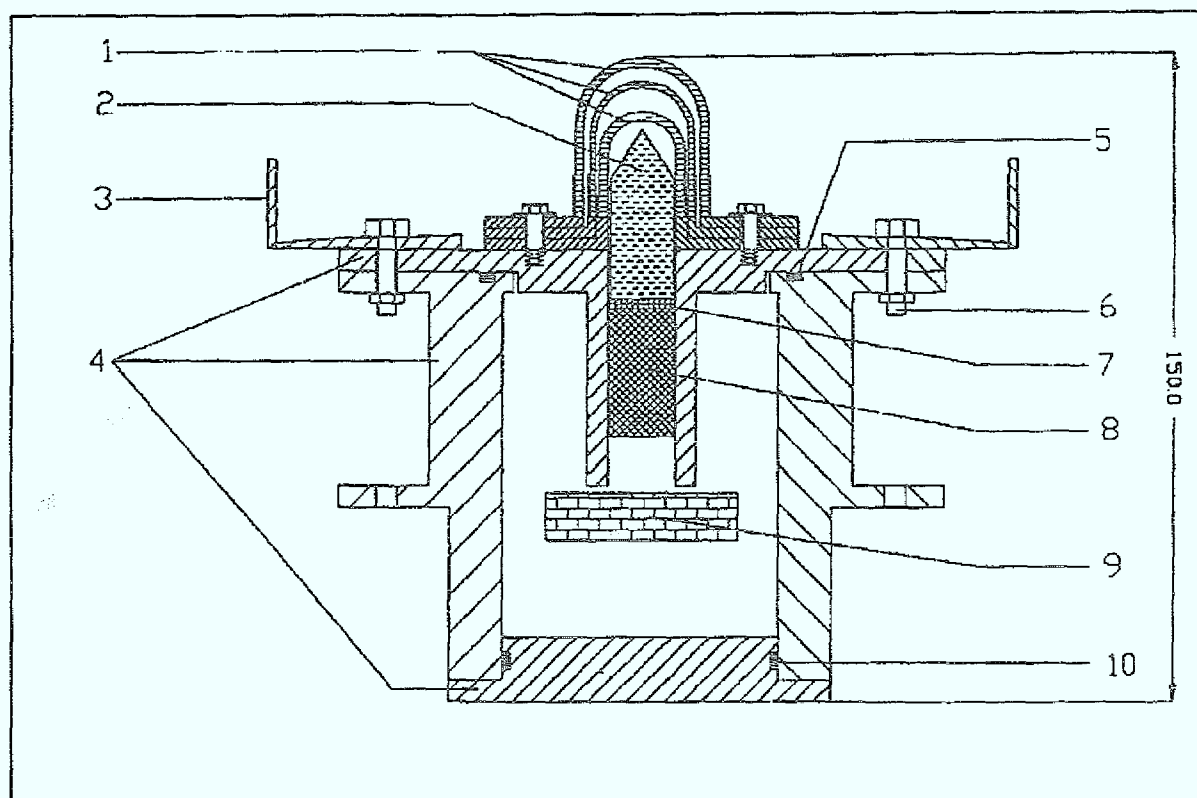


Fig.4.8: Längsschnitt durch ein Photometer. Die Zahlenangaben bezeichnen die folgenden Bauteile: (1) Dome aus gesandstrahltem Quarzglas, (2) Lichtleiter aus gesandstrahltem Quarzglas, (3) Lichtblende aus geschwärztem Aluminium, (4) Aluminiumgehäuse, (5) Dichtungsring, (6) Schraube, (7) Farbglassfilter (seit 1992: 2 mm UG3 und 1mm UG5), (8) Photodiode (Hamamatsu R840), (9) elektronischer Verstärker des Ausgangssignals der Photodiode, (10) Dichtungsring.

Zur Optimierung der Streueigenschaften wurden die Photometer vor dem Zusammenbau unter eine schwenkbare Xenonlampe gestellt, die als Quelle für paralleles Licht der Wellenlängen 270-1300 nm dient. Das Licht kann aus Zenitwinkeln von $\pm 120^\circ$ (Kochs, 1988) eingestrahlt werden. Eine Änderung des Azimutwinkels wird durch Drehen der Photometer um ihre vertikale Achse erreicht. Dieser Aufbau erlaubte eine ständige Überprüfung der Winkelabhängigkeit der Empfindlichkeit. Die Position der drei Dome und des Lichtleiters wurden vor dem endgültigen Zusammenbau solange variiert, bis die größtmögliche Isotropie der Empfindlichkeit über die gesamte Hemisphäre erreicht war. Anschließend wurde die Höhe des Aluminiumringes für den künstlichen Horizont optimiert.

Das Ergebnis für den Gesamtdetektor, der aus der Kombination der zwei einzelnen Photometer besteht, ist in Fig.4.9 dargestellt. Die Figur zeigt die Empfindlichkeit der einzelnen Photometer für paralleles Licht als Funktion des Einfallswinkels zur vertikalen Detektorachse. Zu den Einfallswinkeln der Kurve für das untere Photometer ist eine positive Konstante von 180° addiert, um das Arrangement des kompletten Detektors unter Flugbedingungen zu veranschaulichen. Beide Photometer zeigen isotrope Empfindlichkeit mit Maximalabweichungen von $\pm 5\%$ für das obere und $\pm 7\%$ für das untere Photometer mit

Ausnahme des Raumwinkelbereichs von $\pm 15^\circ$ um den Horizont. Die Empfindlichkeit des oberen Photometers beginnt ab 75° abzufallen, erreicht etwa 50 % am Horizont und verschwindet erst vollständig 15° unter dem Horizont. Das Analoge gilt für das untere Photometer. Mit entsprechend größerem Durchmesser der Lichtblende hätte man ein perfekteres Verhalten gemäß einem stufenförmigem Übergang am Horizont erreicht. Dies konnte jedoch aus Platzgründen an Bord der Hercules nicht realisiert werden. Das unerwünschte Verhalten der Photometer am Horizont ist zwar für eine individuelle Bestimmung der Beiträge aus den einzelnen Hemisphären zum aktinischen Fluß von Bedeutung, beeinträchtigt jedoch nicht die Messung von JNO_2 , da sich die Abweichungen der Photometer von einer isotropen Empfindlichkeit gegenseitig innerhalb von $\pm 10\%$ kompensieren. Dies wird in Fig.4.9 durch die Summe der Winkelabhängigkeiten beider Photometer dargestellt.

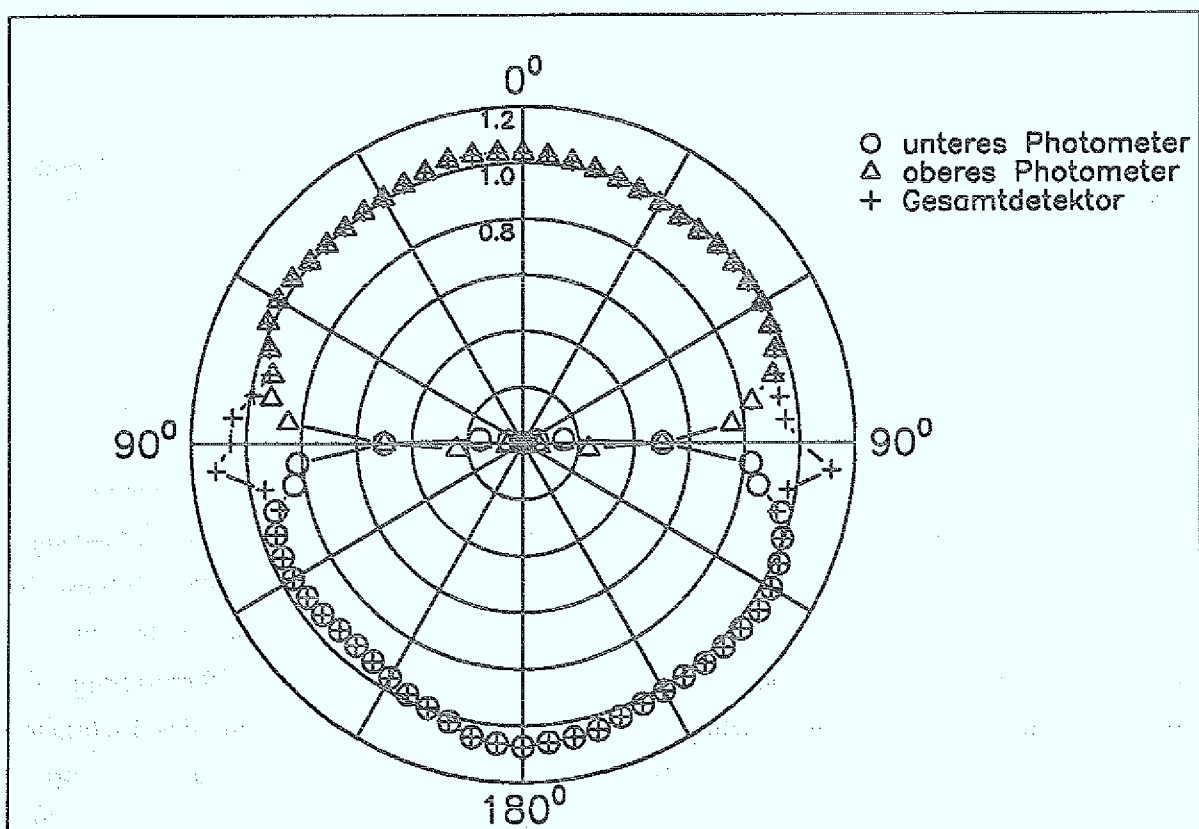
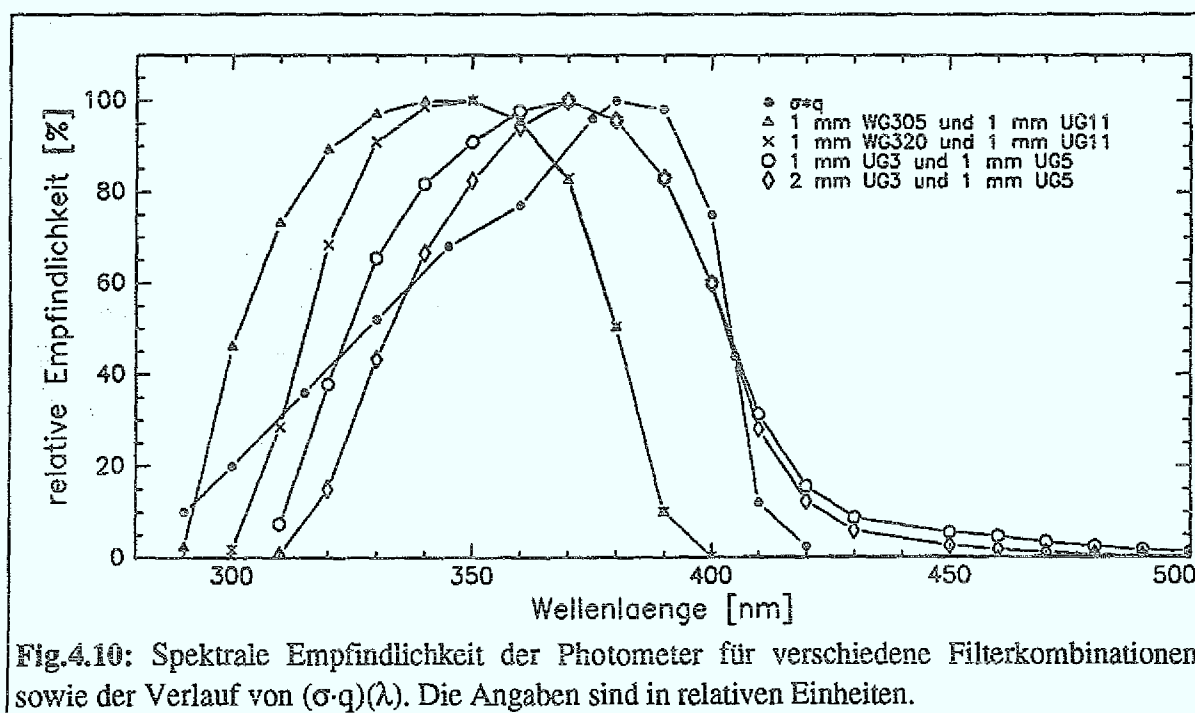


Fig.4.9: Polardiagramm der Winkelabhängigkeit der Photometerempfindlichkeit (Dreiecke: oberes Photometer, Kreise: unteres Photometer). Zu den Einfallswinkeln der Kurve für das untere Photometer wurde eine positive Konstante von 180° addiert, um das Arrangement des kompletten Detektors unter Flugbedingungen zu veranschaulichen. Der Empfindlichkeitsverlauf des Gesamtdetektors (Kreuze) ist durch die Summe der Winkelabhängigkeiten der einzelnen Photometer gegeben.

Der Spektralverlauf der Photometerempfindlichkeit ist durch den Spektralverlauf der Empfindlichkeit der Photodiode und den Spektralverlauf der Transmission durch die Farbglasfilterkombination determiniert. Während der ersten Flugserien im Sommer 1990 und 1991 wurde die Filterkombination (1 mm WG305 und 1 mm UG11 der Firma Schott) benutzt, die zu einem ähnlichem Spektralverlauf wie bei den weitverbreiteten Eppley Radiometern führt. In Fig.4.10 ist der relative Verlauf der Photometerempfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Ergänzend sind die Spektralverläufe bei Verwendung anderer denkbarer Filterkombinationen eingezeichnet sowie die Wellenlängenabhängigkeit von JNO_2 selbst, die durch $(\sigma \cdot q)(\lambda)$ gegeben ist. Für die in Fig.4.10 gezeigten Filterkombinationen wurden die Tabellen der Firma Schott verwendet, die ausnahmslos mit einem Einstrahlphotometer (DU-50 Spectro Photometer der Firma Beckmann) reproduziert werden konnten. Das Maximum des resultierenden Spektralverlaufs für die 1990 und 1991 verwendete Filterkombination WG305/UG11 ist gegenüber $(\sigma \cdot q)(\lambda)$ zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben⁴³. Dies führt zu Korrekturen der JNO_2 -Messungen, die in Kap.4.4.3 beschrieben werden.



⁴³Als Referenz für $(\sigma \cdot q)(\lambda)$ siehe DeMore et al (1985), Davidson et al. (1988) und Gardner et al. (1987)

4.4.3 Kalibrierung der Photometer

Zur Kalibrierung wurden die Photometer auf dem Institutsdach des ICG-2, beide nach oben gerichtet, neben einem chemischen Aktinometer installiert. Eine Beschreibung des aktinometrischen Meßprinzips wird bspw. von Madronich (1987) gegeben. Eine detaillierte Beschreibung des zur Kalibrierung verwendeten Aktinometers ist am ICG-2 in Bearbeitung (Schultz et al., 1994). Aufgrund seiner optischen Geometrie mißt das Aktinometer nur den Anteil von JNO_2 , der durch den nach unten gerichteten aktinischen Fluß $F_{\downarrow}$ entsteht. Dieser wird i.f. mit $\text{JNO}_2\downarrow$ bezeichnet. Die Genauigkeit der Aktinometermessung beträgt inklusive der durch die optische Geometrie verursachten Fehler 5 % (A. Volz-Thomas, persönliche Mitteilung).

Während der Kalibrierung befanden sich die nach oben gerichteten Photometer zur Vermeidung unerwünschter Reflektionen auf schwarzem Untergrund. Der aktinische Fluß der unteren Hemisphäre ist während der Kalibrierung für das Photometersignal vernachlässigbar, da der umgebende Wald einen Horizont in einer Höhe von $1-2^\circ$ bildet und die Restempfindlichkeit für die gegenüberliegende Hemisphäre, gemäß Fig.4.9 sehr klein ist. Das Photometersignal ist demnach wie die aktinometrische Messung nur durch den nach unten gerichteten aktinischen Fluß bestimmt. Die Photometersignale wurden mit der gleichzeitigen Aktinometermessung von $\text{JNO}_2\downarrow$ verglichen, um ihre individuellen Kalibrierungsfaktoren, i.f. als c_o und c_u bezeichnet, zu erhalten.

Eine Korrektur ergibt sich aus dem Abfall der Empfindlichkeit für Zenitwinkel zwischen 75° und 90° . Im Flug ist dieser Abfall durch das gegenüberliegende Photometer kompensiert (siehe Fig.4.9) und die durchschnittliche Empfindlichkeit des kompletten Detektors ist mit der eines einzelnen Photometers für Zenitwinkel $< 75^\circ$ identisch. Deshalb müssen die individuell errechneten Kalibrierungsfaktoren c_o für den oberen und c_u für den unteren Sensor gemäß Gl.4.13 korrigiert werden, so daß JNO_2 aus den zugehörigen Photometersignalen U_o und U_u gemäß Gl.4.14 bestimmt werden kann.

$$(4.13) \quad \begin{aligned} c_u &= f_c \cdot (\text{JNO}_2\downarrow / U_u) \\ c_o &= f_c \cdot (\text{JNO}_2\downarrow / U_o) \text{ mit } f_c = 0.96 \text{ (siehe Kap.4.4.4)} \end{aligned}$$

$$(4.14) \quad \text{JNO}_2 = (c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o)$$

Wegen der Annahmen in der Herleitung von f_c , (s. Kap.4.4.4) führt die Korrektur zu einer zusätzlichen Unsicherheit des Kalibrierungsfaktors von $\pm 1 \%$. Weitere Unsicherheiten im Kalibrierungsfaktor ergeben sich aus der verbleibenden Anisotropie der Empfindlichkeit des Detektors. Für eine Einzelmessung bei gegebener Sonnenposition, kann ein Fehler von 3 % entstehen. Da der Kalibrierungsfaktor jedoch aus einer Reihe von Vergleichsmessungen für

unterschiedliche Sonnenpositionen entsteht, ist der verbleibende Fehler $< \pm 1 \%$. Der gesamte Fehler der Kalibrierung beträgt 5% und ist fast ausschließlich durch die Aktinometermessung von JNO_2 bedingt. Für eine photoelektrische Messung in der Atmosphäre müssen allerdings weitere Fehlerquellen berücksichtigt werden, die i.f. diskutiert werden. Die Korrekturen der Rohsignale und die geschätzten verbleibenden Fehler der photoelektrischen JNO_2 -Messung sind in Tabellen 4.9-4.11 zusammengefasst.

Sowohl der Absorptionskoeffizient von NO_2 als auch die Quantenausbeute der Photodissoziation sind leicht temperaturabhängig. Dies führt bei gegebenem aktinischen Fluß zu einer Temperaturabhängigkeit von JNO_2 (Calvert, 1987; Dickerson, 1982; Shetter, 1988). Da die Photometer den aktinischen Fluß messen, wird zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ein temperaturabhängiger Kalibrierungsfaktor verwendet. Die Temperaturabhängigkeit wurde von Dickerson (1982) experimentell untersucht. Aus seinen Ergebnissen läßt sich Gl.4.15 herleiten:

$$(4.15) \quad c(T) = c(273 \text{ K}) \cdot \exp\left(-\frac{(58 \pm 6)\text{K}}{T}\right) \quad T := \text{Temperatur in Kelvin}$$

Während der Flugzeugmessungen schwankten die Temperaturen zwischen -40°C und $+25^\circ\text{C}$, während die Kalibrierung selbst bei Temperaturen um die 20°C ausgeführt wurden. Die korrespondierenden Temperaturkorrekturen variieren demnach zwischen $+0.4 \%$ und -5% , mit einer Restunsicherheit $< 0.5 \%$. Für die Herleitung von JNO_2 aus den Photometersignalen U_o und U_u läßt sich schreiben:

$$(4.16) \quad \text{JNO}_2 = [c_u(293 \text{ K}) \cdot U_u + c_o(293 \text{ K}) \cdot U_o] \cdot \exp\left(\frac{58\text{K}}{293\text{K}} - \frac{58\text{K}}{T}\right)$$

Da sich die spektrale Zusammensetzung des aktinischen Flusses mit dem Sonnenstand und der Höhe signifikant ändert, wurde ein Strahlungsmodell von Madronich (1983) benutzt, um die Abweichungen zu berechnen, die sich für verschiedene Zenitwinkel der Sonne θ_s und Flughöhen bei klarem Himmel ergeben. Die Ergebnisse sind in Fig.4.11 dargestellt. Sie zeigen die von dem Modell gemäß Gl.4.6 und 4.8 berechneten Abweichungen (d_{fi}):

$$(4.17) \quad d_{fi} := \frac{\text{JNO}_2}{c_u(T) \cdot U_{u+} + c_o(T) \cdot U_o}$$

Unter den Bedingungen der Kalibrierung, nämlich 0 km Höhe und $\theta_s = 59^\circ$ ist d_{fi} per Definition gleich 1. Für $\theta_s \leq 75^\circ$ reichen die Abweichungen gemäß Fig.4.11 von -10 bis $+8 \%$. Wegen der relativ großen Abweichungen wurde nach anderen möglichen Filterkombinationen

gesucht (Fig.4.12 bis Fig.4.14). Das beste Verhalten über alle Zenitwinkel und Höhen von 0 bis 10 km ist durch die Kombination 2 mm UG3 mit 1 mm UG5 gegeben. Diese Filterkombination ist seit Dezember 1992 installiert. Die Abweichungen liegen für $\theta_s \leq 75^\circ$ zwischen -3 und +3 %. Die Ergebnisse aus Fig.4.11 und 4.14 wurden benutzt, um die Rohdaten abhängig von der Höhe und solarem Zenitwinkel gemäß Gl.4.18 zu korrigieren:

$$(4.18) \quad \begin{aligned} JNO_2 &= d_{\text{fi}} \cdot [c_u(T) \cdot U_u + c_o(T) \cdot U_o] \xrightarrow{\text{wegen Gl.4.16}} \\ JNO_2 &= d_{\text{fi}} \cdot [c_u(293 \text{ K}) \cdot U_u + c_o(293 \text{ K}) \cdot U_o] \cdot \exp\left(\frac{58 \text{ K}}{293 \text{ K}} - \frac{58 \text{ K}}{T}\right) \end{aligned}$$

Bewölkungseffekte können einen erheblichen Einfluß auf die spektrale Komposition des aktinischen Flusses haben. Wird bspw. die Sonne durch eine Wolke verdeckt, ist der aktinische Fluß nur noch durch das Streulicht bestimmt, das gegenüber dem direkten Licht zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Erste Modellläufe ergaben für diesen Fall zusätzliche Abweichungen von -10 bis -15 % für die "91-iger" Filterkombination aus 1 mm WG305 und 1 mm UG11 und +3 bis +5 % für die Kombination aus 2 mm UG3 und 1 mm UG5.

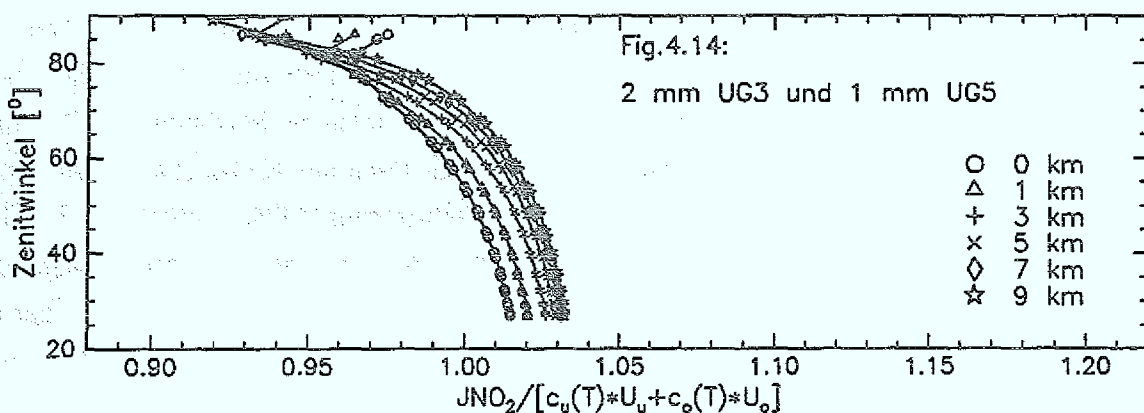
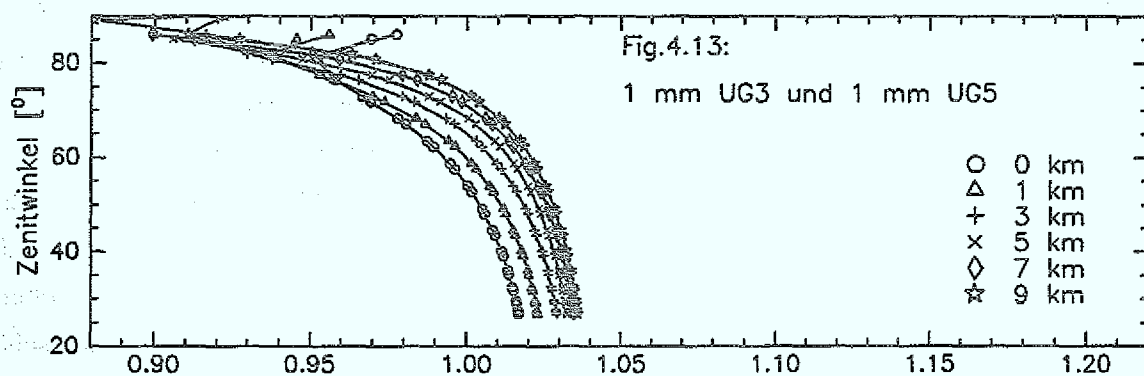
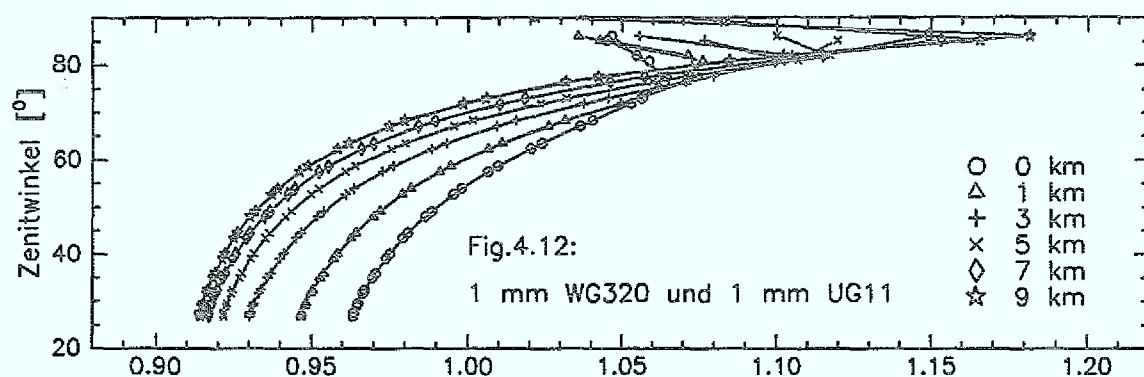
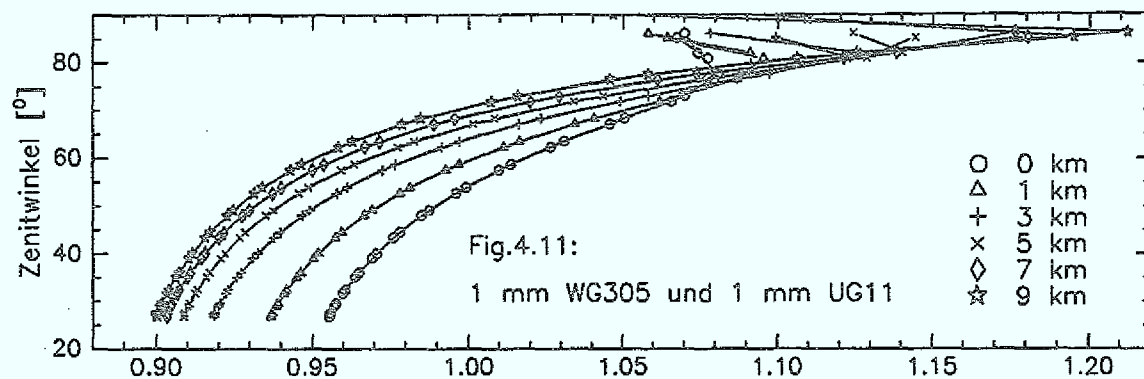


Fig. 4.11-4.14: Abweichungen bzw. Korrekturfaktoren $d_{ff} := JNO_2/[c_u(T) \cdot U_u + c_o(T) \cdot U_o]$ für verschiedene Filterkombinationen in verschiedenen Höhen als Funktion des Zenitwinkels.

4.4.4 Fehlerbetrachtung

Restanisotropie der Empfindlichkeit

Die verbleibende Restanisotropie der Empfindlichkeit gemäß Fig.4.9 führt aufgrund der sich ändernden Sonnenposition zu einer weiteren Meßungenauigkeit von J. Der Anteil des direkten Sonnenlichts zum gesamten aktinischen Fluß variiert von 0 % in einer optisch dichten Wolke bis zu 65 % unter klarem Himmel in 10 km Höhe. Die Restanisotropie des oberen Photometers von ± 5 % führt demnach zu einem maximalen Fehler in der JNO₂-Messung von ± 3 % bei klarem Himmel und Zenitwinkeln der Sonne $< 75^\circ$ bezogen auf die vertikale Photometerachse. Ist die Sonnenposition in der Nähe des Detektorhorizonts, kann der maximale Fehler ± 6 % werden. Für große Datensätze mit verschiedenen Sonnenpositionen relativ zur Detektorachse wird der Fehler aus der Restanisotropie mit den Standardabweichungen von ± 2 % bzw. ± 3 % abgeschätzt.

Um die Winkelabhängigkeit der Empfindlichkeit unter Flugbedingungen zu testen, wurde am 5. Juli 1991 unter nahezu wolkenlosem Himmel ein Vollkreis geflogen. In der betreffenden Zeit hatte die Sonne einen Zenitwinkel von 37° und die Flughöhe betrug 2 km. Das Flugzeug war beim Kreisflug mit 30° gegen die Horizontale geneigt, so daß der Winkel zwischen der Sonne und der Detektorachse während des Kreisfluges zwischen 7° und 67° variierte. Fig.4.15 zeigt die einzelnen Photometerbeiträge $c_u \cdot U_u$ und $c_o \cdot U_o$, sowie das Gesamtsignal ($c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o$) als Funktion der Zeit. Zur Zeit 13.88 h, dem Zeitpunkt, an dem sich das Flugzeug neigte und den Vollkreis begann, zeigte das obere Photometer einen Signalabfall, während im unteren Photometer ein entsprechender Anstieg zu beobachten war. Der Grund hierfür ist, daß bei einer Neigung von 30° , das obere Photometer fast 20 % des Streulichts aus der oberen Hemisphäre "verliert" und stattdessen 20 % des Streulichts aus der unteren Hemisphäre detektiert. Das umgekehrte gilt für das untere Photometer. Während des Vollkreises, rotiert die Detektorachse um den Zenitwinkel mit einem Winkel von 30° und beide Signale zeigen eine antikorrelierte sinusartige Variation mit einer Periode von 360° . Dies zeigt, daß das Streulicht nicht isotrop über die Hemisphären verteilt ist, sondern ein relatives Maximum aus Richtung der Sonne hat. Dies wurde auch bei Messungen auf dem Dach des ICG-2 (Packmore, 1989) gefunden und kann durch die Eigenschaften der Rayleighstreuung erklärt werden, die Maxima in Vorwärts und Rückwärtsrichtung hat, wobei die Rückwärtsstreuung durch den nahen Boden (2 km) stark unterdrückt ist, da die charakteristische Streulänge bei 350 nm 12.6 km beträgt (Penndorf 1955). Miestreuung an Aerosolpartikeln bevorzugt ebenfalls die Vorwärtsrichtung.

Während das Signal des unteren Photometers, das nur von Streulicht bestrahlt wird, sehr gleichförmig variiert, zeigt das obere Photometer, das auch dem direkten Licht ausgesetzt ist, eine überlagerte Struktur. Am auffälligsten sind nach unten gerichtete kurzzeitige Peaks, die höchstwahrscheinlich durch Schatten des Flugzeugruders entstehen. Sie dauern nur eine

Sekunde und bleiben i.f. unberücksichtigt, da sie durch einfache statistische Tests herausgefiltert werden können. Die anderen Variationen im Signal des oberen Photometers kommen durch die Restanisotropie zustande, die nur für das obere Photometer wegen des direkten Sonnenlichts relevant wird. Fig.4.15 zeigt, daß sich die beiden Kurven weitgehend gegenseitig kompensieren und die verbleibende Varianz des Gesamtsignals kleiner ist als ± 1 %.

Um die Laborergebnisse für die Restanisotropie des Gesamtdetektors am Horizont ebenfalls unter Flugbedingungen zu testen, wurden vier weitere Vollkreise kurz vor Sonnenuntergang ($\theta_{\text{Sonne}} = 77^\circ$) geflogen. Die Flughöhe betrug 5 km, und ein paar Wolken waren neben dem Flugzeug sichtbar. Fig.4.16 zeigt analog zu Fig.4.15 die Einzelbeiträge $c_u \cdot U_u$ und $c_o \cdot U_o$ der beiden Photometer sowie das Gesamtsignal ($c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o$) als Funktion der Zeit. Die Variation der Einzelbeiträge ist wesentlich größer als in Fig.4.15, weil der Winkel zwischen Sonne und Detektorachse diesmal von 47° bis 107° reichte, so daß das untere Photometer zeitweise direktes Sonnenlicht detektierte, was zu einer Verdopplung des Signals führte. Wieder waren kurzzeitige Abschattungen zweimal pro Vollkreis zu beobachten. Das Gesamtsignal sank langsam während der Zeit zwischen dem ersten und letzten Vollkreis aufgrund der sinkenden Sonnenhöhe. Der Beitrag des direkten Lichts zu ($c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o$) und damit zu JNO₂ kann aus der Variation der Einzelsignale abgeschätzt werden. Bei einem Winkel zwischen Sonne und Detektorachse von 107° ist das Signal des unteren Photometers um näherungsweise 1.2 s^{-1} gegenüber dem "üblichen" Verlauf gemäß Fig.4.15 aus der Anisotropie der Streulichtverteilung erhöht. Dies entspricht 30% von ($c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o$). Gemäß Fig.4.9 detektiert das untere Photometer bei diesem Winkel das direkte Licht der Sonne nur mit 75 % seiner maximalen Empfindlichkeit. Hieraus ergibt sich ein Beitrag des direkten Lichts von circa 40 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Rechnungen des verwendeten Strahlungsmodells. Gemäß Fig.4.9 sollte bei einem Anteil von 40 % direkten Lichts die maximale Abweichung der Empfindlichkeit von der Isotropie ± 4 % betragen. Tatsächlich variierte ($c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o$) bzw. die JNO₂-Messung während der vier Kreise mit 3-5 %, läßt man die Schatteneffekte unberücksichtigt. Dies ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Laborergebnissen, insbesondere, da ein Teil der Variationen durch Reflektionen an den Flügeln bedingt sein könnte. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Detektorarrangement, wie es an Bord der C-130 geflogen wird, eine isotrope Winkelabhängigkeit innerhalb von ± 1 % für Zenitwinkel kleiner als 75° und ± 4 % für Zenitwinkel größer als 75° zeigte.

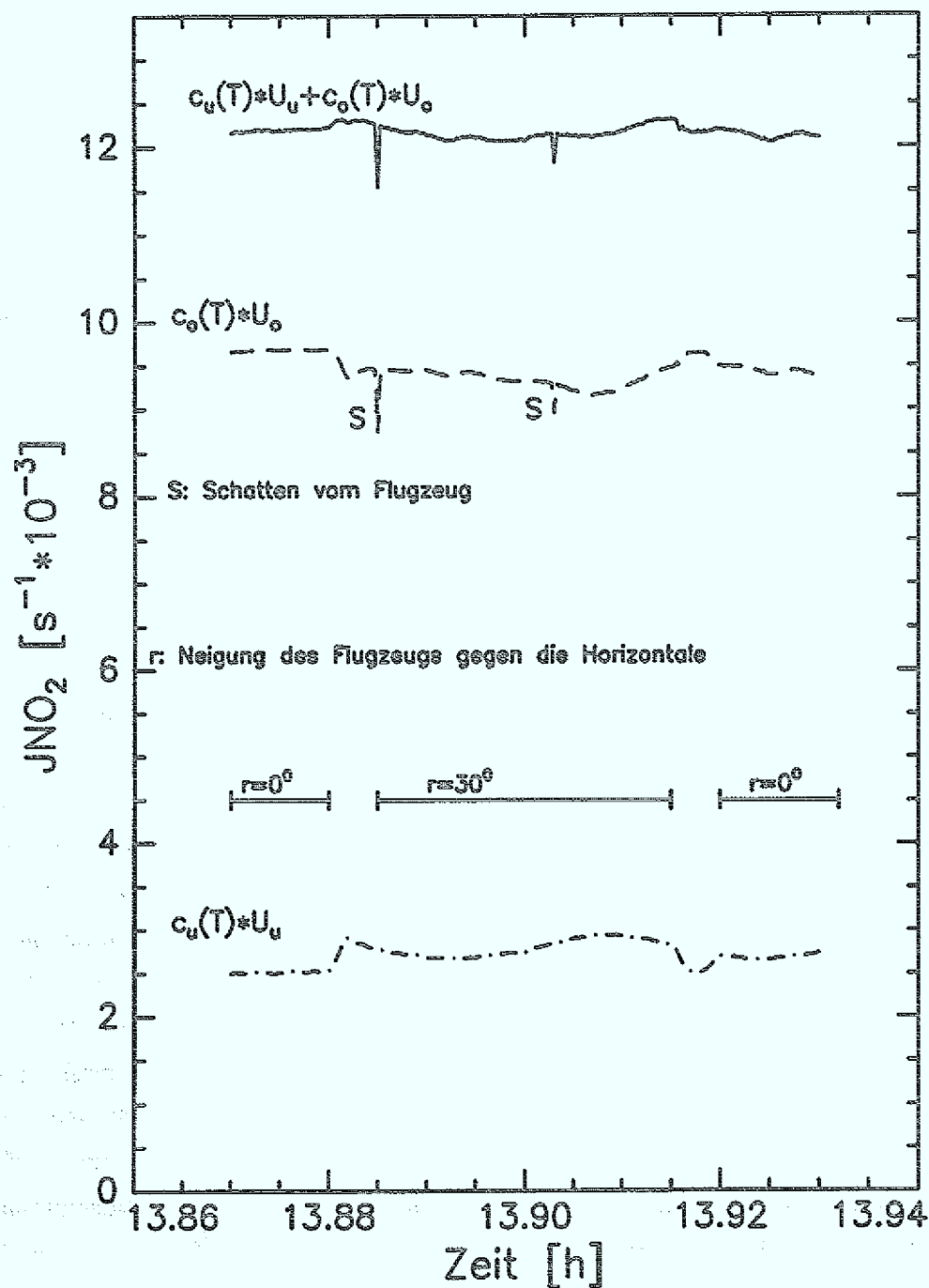


Fig.4.15: Photometersignale während des Kreisfluges am 5. Juli 1991 mittags bei fast klarem Himmel und einer Flughöhe von 5 km. Zum Zeitpunkt 13.88 h beginnt das Flugzeug sich gegen die Horizontale zu neigen ($r = 30^\circ$), wodurch es zu einer abrupten, entgegengesetzten Änderung der beiden Photometersignale kommt.

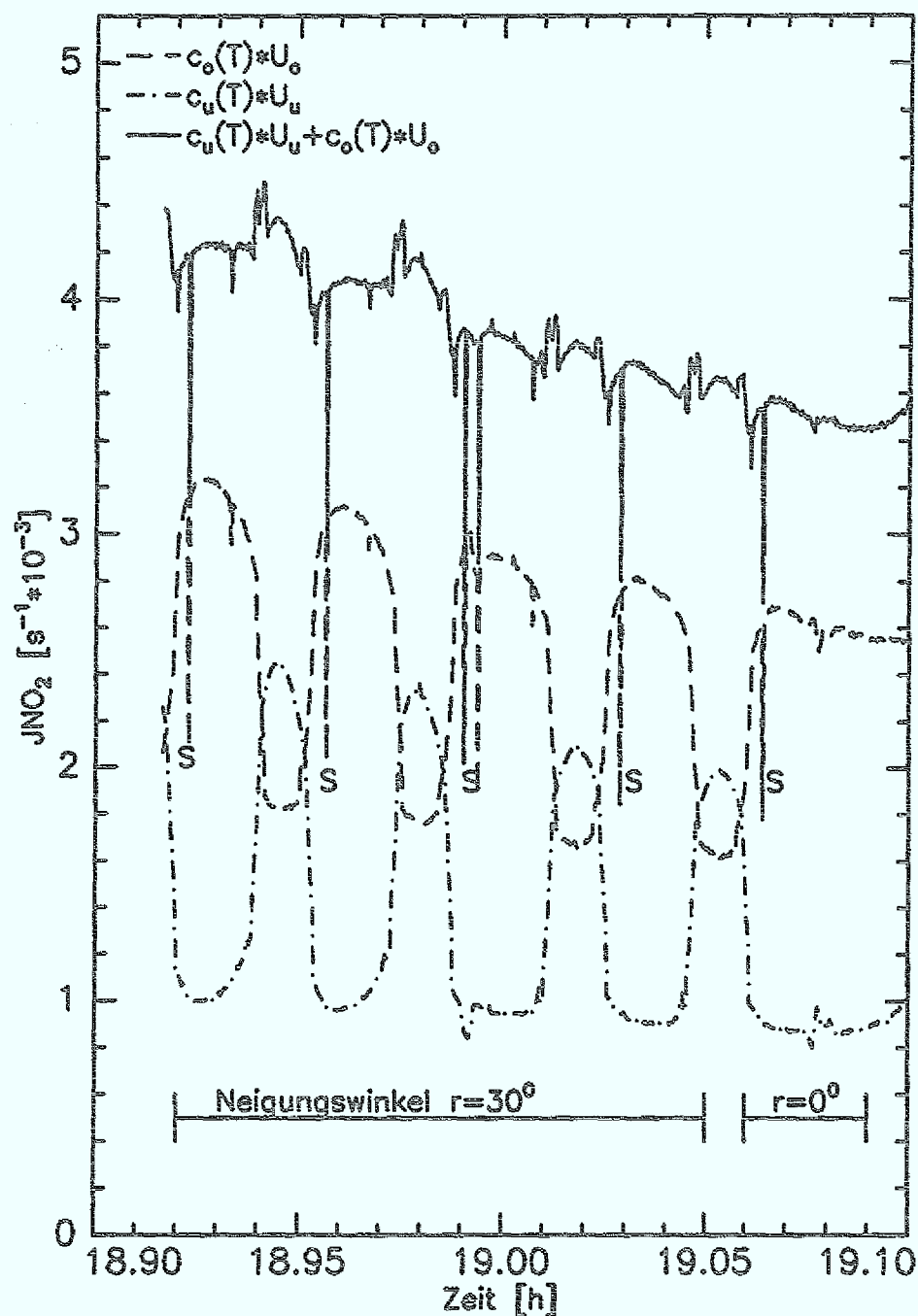


Fig.4.16: Photometersignale und Gesamtsignal während vier Kreisflüge am 8. Juli 1991 abends. Wegen des niedrigen Sonnenstands detektiert das untere Photometer zeitweise das direkte Sonnenlicht. Dies führt zu einer wesentlich größeren Variation der Einzelsignale als in Fig.4.15.

Abweichungen der spektralen Empfindlichkeit

Wie oben beschrieben, wird das NO_2 -Photolysespektrum von den Photometern nicht vollständig reproduziert, was zu signifikanten Abweichungen zwischen JNO_2 und $(c_u \cdot U_u + c_o \cdot U_o)$ führt, wenn sich die spektrale Zusammensetzung des aktinischen Flusses gegenüber Zusammensetzung während der Kalibrierung ändert. Dies ist gemäß den Modellrechnungen in Fig.4.11- Fig.4.14 in anderen Höhen und bei anderen Zenitwinkeln der Sonne als während der Kalibrierung zu erwarten. Die Genauigkeit der aus den Figuren 4.11 und 4.14 abgeleiteten Korrekturterme ist durch die Genauigkeit der mit dem Modell berechneten spektralen Zusammensetzung des aktinischen Flusses als Funktion der Höhe und des Zenitwinkels der Sonne bestimmt. Um den Fehler der Korrekturfaktoren abzuschätzen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem verschiedene Filterkombinationen in den Photometern benutzt wurden, und zwar die Kombination (1 mm WG305, 1 mm UG11) und die Kombination (1 mm UG3, 1 mm UG5). Diese Auswahl sollte gemäß Fig.4.11-4.14 zu den größten Schwankungen in den Signalverhältnissen im Laufe eines Tages führen. Fig.4.17 zeigt das Signalverhältnis zwischen den Photometern als Funktion des Zenitwinkels der Sonne, das man erhält, wenn man beide Photometer bei klarem Himmel auf dem Dach des ICG-2 die obere Hemisphäre detektieren läßt.

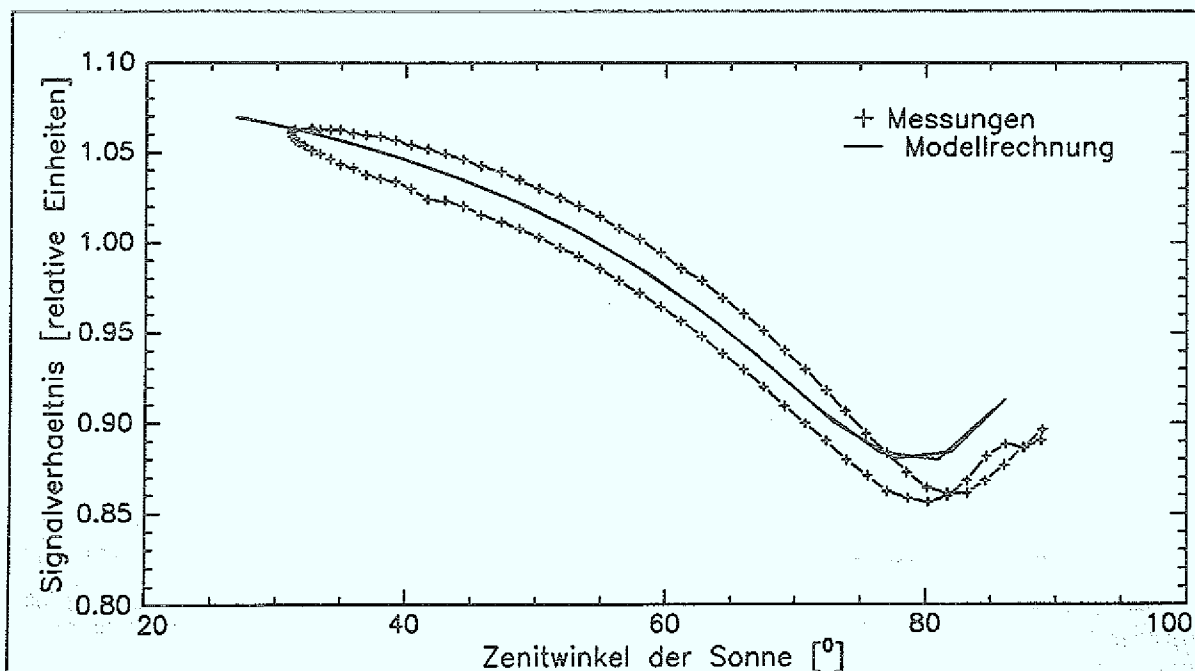


Fig.4.17: Signalverhältnisse (Kreuze) zwischen zwei nach oben gerichteten Photometern mit verschiedenen Filterkombinationen als Funktion des Zenithwinkels der Sonne für klaren Himmel. Die verwendeten Filterkombinationen sind: (1 mm WG305, 1 mm UG11) und (1 mm UG3, 1 mm UG5).

Der Unterschied von 1-3 % im gemessenen Verhältnis für denselben Zenitwinkel ist durch den unterschiedlichen Azimutwinkel vor -bzw. nachmittags bedingt und dokumentiert die Restanisotropie der Photometer. Die Korrekturfaktoren in Fig.4.11 und 4.14 wurden benutzt, um das zu erwartende Signalverhältnis zwischen den Photometern zu berechnen. Die gemessene Variation ist in weitgehender Übereinstimmung mit der Modellrechnung (durchgezogene Kurve in Fig.4.17). Das Modell reproduziert 85 % der gemessenen Variation. Schätzt man den Fehler der relativ kleinen Korrekturterme mit den fehlenden 15 % ab, ergibt sich für die Bestimmung von JNO_2 eine Restunsicherheit von 1.5 %.

Temperaturabhängigkeit der Photodiode

Eine weitere Fehlerquelle neben der Temperaturabhängigkeit von JNO_2 ergibt sich aus einer potentiellen Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit der Photodiode. Diese ist laut Firmenangaben für das vorliegende Temperaturintervall von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ kleiner als 5 %. Möglicherweise kann dieser Fehler durch eine einmalige Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der verwendeten Photodiode und einer in-situ Messung der aktuellen Temperatur der Photodiode in Zukunft vermieden werden.

Fehlerquellen	$\theta < 75^\circ$		$\theta < 90^\circ$	
	Korrektur	verbleibender Fehler	Korrektur	verbleibender Fehler
Anisotropie	--	2 %	--	3 %
spektrale Empfindlichkeit in 1991 (WG305/UG11)	(-10..+8) %	1.5 % ≤ 15 %	(-10..+21) %	3 % ≤ 15 %
spektrale Empfindlichkeit seit 1992 (UG3/UG3/UG5)	(-3..+3) %	0.5 % ≤ 5 %	(-8..+3) %	1.5 % ≤ 5 %
Temperaturabhängigkeit von JNO ₂	(-5..+0.4) %	0.5 %	-5..+0.4 %	0.5 %
Temperaturabhängigkeit der Photodiode	im Prinzip möglich	ohne Korrektur: (0..+5) %	im Prinzip möglich	ohne Korrektur: (0..+5) %
absolute Kalibrierung mit dem Aktinometer	--	5 %	--	5 %
elektronische Drift	--	1 %	--	1 %
quadratische Summe für Flüge 1991 mit Filtern WG305/UG11	--	7.5 % ≤ 15 %		8 % ≤ 16 %
quadratische Summe für Flüge seit 1992 mit Filtern UG3/UG3/UG5	--	7.5 % ≤ 9 %		8 % 9 %

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der notwendigen Korrekturen und verbleibenden Fehler der JNO₂-Messung. Bei zwei Fehlerangaben bezieht sich die obere Zahl ausschließlich auf Messungen bei klarem Himmel. Die untere Zahl ist eine vorläufige Abschätzung für den verbleibenden Fehler durch die unperfekte spektrale Empfangscharakteristik, der sich durch zusätzliche Bewölkungseffekte ergibt.

4.4.5 Bestimmung des Korrekturfaktors f_c für die Kalibrierungsfaktoren

Die individuellen Kalibrierungsfaktoren c_u und c_o für den oberen und unteren Sensor müssen so bestimmt werden, daß ihre Signale U_u und U_o in der Endkonfiguration im Flug mit JNO_2 über Gl.4.18 verknüpft sind.

$$(4.18) \quad JNO_2 = d_{fi} \cdot [c_u(T) \cdot U_u + c_o(T) \cdot U_o]$$

Im Flug ist der Empfindlichkeitsabfall für $75^\circ < \vartheta < 90^\circ$ durch den gegenüberliegenden Sensor kompensiert und vice versa (Fig.4.9). Deshalb entspricht die durchschnittliche Empfindlichkeit des kompletten Detektorarrangements der der einzelnen Photometer für Zenitwinkel $< 75^\circ$. Während der Kalibrierung waren beide Photometer nach oben gerichtet, so daß keine Kompensation stattfand. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit für eine Korrektur der Kalibrierung mit Hilfe eines Korrekturfaktors f_c (Kap.4.4.2). Dieser ist durch das Verhältnis zwischen dem Signal U des realen Photometers und dem Signal U' eines idealen Photometers mit wirklich isotroper Empfangscharakteristik über die gesamte Hemisphäre gegeben. Betrachtet man nur die Abhängigkeit der Empfindlichkeit s vom Zenitwinkel kann das Photometersignal U während der Kalibrierung gemäß Gl.4.19 geschrieben werden:

$$(4.19) \quad U = 2\pi \int_0^{90} s(\vartheta) \sin(\vartheta) L(\vartheta) d\vartheta$$

Der Beitrag des aufwärtsgerichteten aktinischen Flusses zum Photometersignal ist gemäß Kap.4.4.3 vernachlässigbar. Für das Signal des idealen Photometers mit der Empfindlichkeit s' und den Korrekturfaktor f_c gilt:

$$(4.20) \quad U' = s' \cdot 2\pi \int_0^{90} L(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta = s' \cdot F_{\downarrow}$$

$$(4.21) \quad f_c = \frac{U}{U'} = \frac{2\pi \int_0^{90} s(\vartheta) L(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta}{s' F_{\downarrow}}$$

Das Strahlungsfeld L kann in drei Komponenten eingeteilt werden, nämlich direkte Einstrahlung von der Sonne ($L_d = F_d / \Delta\Omega_{\text{Sonne}}$), diffuse Strahlung (L_s) für $\vartheta < 75^\circ$, für die $s(\vartheta) = s' = \text{konst.}$ gilt, und diffuse Strahlung für $\vartheta > 75^\circ$, für die $s(\vartheta)$ von s' auf $1/2 s'$ am Horizont abfällt. Der Zenitwinkel der Sonne war während der Kalibrierungen $< 75^\circ$. Demnach wurde F_d immer mit der vollen Empfindlichkeit gemessen und für Gl.4.21 kann demnach geschrieben werden:

$$(4.22) \quad f_c = \frac{s' F_d + s' \cdot 2\pi \int_0^{75} L_s(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta + 2\pi \int_{75}^{90} s(\vartheta) L_s(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta}{s' F \downarrow}$$

Der relative Beitrag der direkten Strahlung zu $F \downarrow$ wurde bei einem Zenitwinkel von 45° durch kurzzeitiges Abschatten der Sonne zu 44 % bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem für diese Bedingungen von dem Modell berechneten Wert von 41 %. Für den Zenitwinkel von 55° während der Kalibrierungen bei klarem Himmel berechnet das Modell:

$$(4.23) \quad \frac{F_d}{F \downarrow} = 0.38 \quad \text{und} \quad \frac{F \downarrow_s}{F \downarrow} = 0.62$$

mit: F_d := Beitrag des direkten Lichts zu F
 $F \downarrow_s$:= Beitrag des diffusen Lichts aus der oberen
Hemisphäre zu F

Zur Berechnung der beiden Integralterme in Gl.4.22 benötigt man Informationen über die Winkelverteilung von L_s . Diese wurde auf dem Dach des ICG-2 von Packmore (1989) u.a. für klaren Himmel bestimmt. Demnach ist L_s bei klarem Himmel zwischen 75 und 90° weitgehend konstant und nur geringfügig (< 20 %) vom Durchschnittswert über alle Raumwinkel der Hemisphäre verschieden. Folglich läßt sich für den ersten Integralterm in Gl.4.22 folgende Näherung bilden:

$$(4.24) \quad s' \cdot 2\pi \int_0^{75} L_s(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \approx s' \cdot F \downarrow_s \cdot \int_0^{75} \sin(\vartheta) d\vartheta$$

Da weiterhin die Photometerempfindlichkeit etwa linear zwischen 75° und 90° von s' auf $0.5 s'$ abfällt und für ($75^\circ < \vartheta < 90^\circ$) $d(\sin \vartheta)/d\vartheta \approx 0$ gilt, läßt sich für den zweiten Integralterm schreiben:

$$(4.25) \quad 2\pi \int_{75}^{90} s(\vartheta) L_s(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \approx 0.75 \cdot s' \cdot F \downarrow_s \cdot \int_{75}^{90} \sin(\vartheta) d\vartheta$$

Mit den Näherungen (4.24) und (4.25) wird aus Gl.4.21 endgültig:

$$(4.26) \quad f_c = \frac{s' \cdot F_d + s' \cdot F \downarrow_s \cdot \int_0^{75} \sin(\vartheta) d\vartheta + 0.75 \cdot s' \cdot F \downarrow_s \cdot \int_{75}^{90} \sin(\vartheta) d\vartheta}{s' F \downarrow} = \frac{F_d + F \downarrow_s \cdot (0.741 + 0.75 \cdot 0.259)}{F \downarrow} = \frac{0.38 \cdot F \downarrow + 0.62 \cdot F \downarrow \cdot 0.935}{F \downarrow} = 0.960$$

5. Ergebnisse

5.1 Besonderheiten der synoptischen Situation während der Meßflüge

Die synoptische Situation im Bereich der britischen Inseln war vom 21. Juni bis zum 3. Juli 1991 durch häufigen Transport polarer Kaltluft bis in mittlere Breiten gekennzeichnet. Diese Prozesse gelten als charakteristisch für den episodentartigen Eintrag stratosphärischer Luft in die freie Troposphäre der mittleren Breiten⁴⁴, weswegen die Kaltluft mit Hilfe des Wettervorhersagemodells des britischen Meteorological Office für die Flugzeugmessungen gezielt aufgesucht wurde. Wegen der für polare Luft typischerweise niedrigen Tropopause, die zeitweise bei 7.5 km lag, konnten trotz einer maximalen Flughöhe der Hercules von 10 km während der fünf Flüge, die in diesem Zeitraum stattfanden, stratosphärische Luftmassen durchfliegen werden. Hierzu gehört u.a. der Flug A098 am 26.6.1991, bei dem eine Tropopausenfaltung im Bereich des polaren Strahlstroms mehrfach durchkreuzt wurde⁴⁵. In den Flügen A100 und A101 am 2. und 3. Juli 1991 wurde ein deutlich ausgeprägter Kaltlufttropfen (cut off low) westlich von Südengland durchfliegen. Hierbei wurden die höchsten Ozonmischungsverhältnisse von maximal 345 ppb gemessen. Am 21.6.91 (Flug A096) und am 28.6.91 (Flug A099) wurden ebenfalls Luftmassen einer Kaltluftzunge oberhalb der Tropopause durchkreuzt. Am 8.7.1991 (Flug A104) und ein Jahr zuvor am 23.5.1990 (Flug A008) konnten in polarer Luft hohe Ozonmischungsverhältnissen bis zu 130 ppb in der freien Troposphäre gemessen werden, die stratosphärischen Einfluß vermuten lassen. Die Flüge am 4. und 5. Juli (A102 und A103) sowie am 10. und 11. Juli (A105 und A106) fanden überwiegend unterhalb von 2 km Höhe bei sommerlichem Wetter innerhalb der PBL statt. In diesen Flügen wurde gezielt photochemische Ozonbildung in belasteten Luftmassen beobachtet.

Von den insgesamt 13 Flügen sind demnach fünf bis sieben Flüge durch stratosphärischen Einfluß auf die durchflogenen Luftmassen gekennzeichnet, während 4 weitere Flüge vorwiegend in der PBL stattfanden. Der Datensatz darf aus diesen Gründen bezüglich der Synoptik keinesfalls als repräsentativ für die mittleren Breiten in den Sommermonaten angesehen werden. Er ist vielmehr oberhalb der PBL durch das Einströmen polarer Luft in mittlere Breiten dominiert. Statistische Analysen von Price & Vaughan (1992) zeigen, daß die beobachteten 'cut-off-low-Systeme' (Kaltlufttropfen) gehäuft über Europa und den Sommermonaten auftreten. Ihre Häufigkeit über einem festen Punkt auf der nördlichen Halbkugel liegt etwa bei 5-10 % (G. Vaughan, private Mitteilung).

⁴⁴Zur genauen Darstellung stratosphärischer Intrusionen sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen. Eine ausführliche Literaturübersicht sowie eine Darstellung der Sachverhalte wird im WMO -Report (1986) gegeben

⁴⁵Eine spezifische Analyse dieser Messungen im Bereich der Tropopausenfaltung ist von McKenna & Lerner (1992) gegeben worden.

5.2 Beschreibung und Diskussion der mittleren Vertikalprofile

Um einen Überblick über die Variabilität und charakteristische Besonderheiten der gemessenen Spurengasverteilungen zu erhalten, wurden die Messungen aus allen Flügen zu einem einzigen Datensatz zusammengefaßt. Die folgenden Figuren 5.1 bis 5.8 zeigen die mittleren Vertikalprofile der Temperatur, der potentiellen Temperatur, der Mischungsverhältnisse von H_2O , Ozon, NO , NO_y sowie die abgeleiteten Größen (NO_x) , $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ und $(\text{NO}_y)(\text{O}_3)$ aus den Messungen aller Flüge. Hierzu wurden die Höhen in 1 km-Abschnitte eingeteilt und für jedes Höhenintervall der Median, der Mittelwert sowie die 15 -und 85 %-Perzentile der in dem Höhenintervall liegenden Daten berechnet⁴⁶. Die berechneten statistischen Größen wurden gegen den Mittelwert des jeweiligen Höhenintervalls aufgetragen, so daß die Symbole nicht zwangsläufig auf den ganzzahligen km-Abschnitten der Ordinate liegen müssen. Die drei Zahlenspalten neben den Abbildungen geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Datenpunkte im betreffenden Höhenintervall an. Die unterste Zahl rechts ist die Gesamtanzahl aller Daten aus den Messungen 1990/91 der in der Figur dargestellten Meßgröße. Die wichtigsten charakteristischen Merkmale dieser Profile sollen i.f. erläutert werden.

5.2.1 Temperatur und Wasserdampf

Die mittleren Profile der Temperatur und Potentiellen Temperatur (Fig.5.1) entsprechen weitgehend dem typischen Verlauf in der Troposphäre (s. bspw. Roedel, 1992). Das Wasserdampfprofil (Fig.5.2) spiegelt unter anderem dessen typische Quellen und Senken wieder: Verdampfendes Wasser auf der Erdoberfläche, sowie Ausregnen aufgrund des mit der Höhe absinkenden Sättigungsdampfdrucks, wodurch sich ein negativer Gradient mit der Höhe ausbildet (Georgii & Chameides (1985), vergl. auch Kap.7.3).

5.2.2 Ozon

Das Ozonvertikalprofil aus den Flugzeugmessungen (Fig.5.3) wird durch das mittlere Sommerprofil des Jahres 1991 (Kreuzchen), das durch 25 Aufstiege von Ozonsonden vom Dach des ICG-2 gewonnen wurde, ergänzt (Smit et al. 1992). Die gestrichelten Linien symbolisieren die 15 und 85 %-Perzentile. Zwischen zwei und acht km besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Sondenprofilen und den Flugzeugmessungen, während in der PBL und der oberen Troposphäre höhere Ozonmischungsverhältnisse überwiegen. Die Abweichung oberhalb von acht km entsteht dadurch, daß während der Flüge gezielt stratosphärische Luftmassen aufgesucht wurden (Kap.5.1), so daß diese einen wesentlich größeren Einfluß auf den relativ kleineren Datensatz aus den Flugzeugmessungen haben als auf

⁴⁶Die Höhenintervalle lauten im einzelnen 0-0.5 km, 0.5-1.5 km, 1.5-2.5 km, 2.5-3.5 km u.s.w.

die Sondenstatistik. Die Unterschiede in der PBL sind vermutlich auf lokale Einflüsse zurückzuführen.

5.2.3 Stickoxidverbindungen

Die Vertikalprofile von NO_y , NO und NO_x (Figuren 5.4-5.6) zeigen für die Mediane oberhalb von 1.5 km einen auffallend parallelen Verlauf zum Ozonprofil. Unterhalb von 1.5 km wurden im Gegensatz zum Ozonvertikalprofil Mischungsverhältnisse gemessen, die im Mittel eine Größenordnung über denen der freien Troposphäre liegen. Hieraus ergibt sich insgesamt ein C-förmiges Profil für die Stickoxide. Die hohen Mischungsverhältnisse im unteren Teil des "C" sind durch die hohen Emissionsquellen der PBL verursacht (vergl. Tabelle 2.1). Der Bauch des "C" könnte durch einen überwiegenden Einfluß der NO_y -Senke durch Ausregnen der wasserlöslichen Komponenten in Verbindung mit der zunehmenden räumlichen bzw. zeitlichen Entfernung zu den hohen Emissionsquellen in der PBL entstanden sein⁴⁷. Hier fallen die Mediane von (NO), (NO_x) und (NO_y) in den typischen Variationsbereich anderer Messungen in sauberen Luftmassen (vergl. Kap.2.2). Die Mittelwerte von (NO_y) in vier und fünf km liegen ebenfalls nahe dem Wert von 400 ppt, der sich aus den Modellrechnungen von Ehhalt et al. (1992) für das mittlere Sommerprofil zwischen vier und zehn km Höhe für $(0-5)^\circ \text{O}$ und $(45 \pm 5)^\circ \text{N}$ nahe den Meßorten dieser Daten ergibt. Der obere Teil des "C-Profiles" spiegelt im vorliegenden Datenatz primär den Einfluß stratosphärischer Luft wieder (s. Kap.7).

Das Maximum der gemessenen Mischungsverhältnisse lag bei 33 ppb NO_y und 14 ppb NO und wurde zu Beginn des Fluges A099 am 28.6.91 in 90 m Höhe nördlich von London um 9.58 Uhr gefunden. Vereinzelte Spitzenwerte dieser Art beeinflussen nur die Mittelwerte, wodurch es in einigen Höhenintervallen zu der großen Rechtsverschiebung der Mittelwerte gegenüber den Medianen kommt. Hohe Stickoxidkonzentrationen sind oft auf eine räumlich oder zeitlich nahe gelegene Quelle zurückzuführen und im Falle von anthropogenen Quellen mit einem hohen $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis verbunden (vergl. Kap.2.1). In photochemisch gealterter Luft mit niedrigerem $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß hohe Konzentrationen durch Mischung mit sauberer Luft bereits wieder verdünnt wurden. Betrachtet man bspw. nur Daten, die die Bedingung $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ erfüllen, rücken die Mittelwerte von (NO), (NO_x) und (NO_y) wieder näher an die Mediane heran. Die unter diesem Kriterium berechneten Mediane und Mittelwerte werden durch die offenen Kreis- bzw. Dreieckssymbole in den Figuren 5.5-5.7 dargestellt. Die Anzahl der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Daten wurde durch diese Auswahl um lediglich 10 % reduziert. Eine Analyse der Einzelflüge zeigt, daß oberhalb von 1.5 km mehr als die Hälfte der aussortierten Daten mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) > 0.5$ aus dem Flug A099 stammen. In diesem Flug wurde wahrscheinlich schneller Vertikaltransport

⁴⁷ Denkbar wäre auch, daß er durch Wechsel zu Luftmassen aus emissionsärmeren Gebieten zustande gekommen ist. Dies muß im Einzelfall untersucht werden.

durch Konvektion aus der PBL in die freie Troposphäre beobachtet, die gleichzeitig zur Bildung von Cumuluswolken führte. Eine genauere Beschreibung dieses Fluges wird in Kap.5.3 gegeben.

5.2.4 $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse

Die 85 %-Perzentilbalken des Vertikalprofils (Fig.5.7) zeigen bereits, daß mehr als 85 % der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Werte kleiner als 0.5 sind. Die Mediane liegen zwischen 0.05 und 0.13 und fallen in den Bereich bisheriger Messungen in sauberer Luft (vergl. Kap.2.2). Die Mittelwerte in 6-10 km Höhe sind signifikant kleiner als die erwähnten Wintermessungen der AASE-Meßflüge, die $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse von 0.25 und 0.37 in 10-12 km Höhe nördlich von 59° N bzw. bei circa 40° N ergaben (Kap.2.2).

Auch für die Daten in der PBL überwiegen niedrige $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse. Dies liegt daran, daß die Flüge überwiegend über der Nordsee und dem Atlantik stattfanden, in ausreichendem Abstand zu den Emissionszentren auf den britischen Inseln, sowie dem amerikanischen und europäischen Kontinent, so daß genügend NO_x in NO_z umgewandelt werden konnten. Die strichpunktierte Linie gibt das $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Gleichgewichtsverhältnis als Funktion der Höhe an, das mit dem Boxmodell für die freie Troposphäre ermittelt wurde. Hierzu wurde das Boxmodell für jedes Höhenintervall mit den Medianen der Mischungsverhältnisse von NO_y , Ozon und H_2O initialisiert und solange integriert, bis für gleiche Tageszeiten ein konstantes $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis erreicht war.⁴⁸ Das NO_y wurde zum Startzeitpunkt vollständig als NO_x initialisiert, um die maximale Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts zu bestimmen. In den betrachteten Höhen benötigte das Boxmodell zwei bis vier Tage um 90 % der NO_x -Startkonzentrationen in NO_z umzuwandeln also ein $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis von 0.1 zu erreichen. Die einfach gestrichelte Linie ist das $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis, das man erhält, wenn man statt der vom Modell berechneten NO_x -Mischungsverhältnisse das vom Modell berechnete NO -Mischungsverhältnis verwendet und hieraus über den einfachen photostationären Zustand (Gl.2.2b) (NO_x) bzw. $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ ausrechnet. Dies erlaubt einen direkteren Vergleich mit den Daten, da diese nach demselben Verfahren gewonnen wurden (vergl. Kap.4.3). Der Unterschied zwischen der gestrichelten und strichpunktierten Linie repräsentiert demnach den Fehler der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Bestimmung, der aus der Vernachlässigung der Peroxiradikale für das photostationäre Gleichgewicht entsteht. Oberhalb von 5.5 km unterscheiden sich die Messungen nicht signifikant von der Modellrechnung für das Gleichgewicht. Unterhalb von 5.5 km erhöht sich die Variabilität bis auf das dreifache und es treten zunehmend signifikante Abweichungen vom Gleichgewicht auf. Eine naheliegende Erklärung hierfür könnte sein, daß es in den unteren Höhenintervallen häufiger zu Störungen

⁴⁸Da das Verhältnis auch eine Funktion von (O_3) ist wurde (O_3) für diese Modellläufe konstant gehalten. Weitere Einzelheiten des Boxmodells sind in Kap.6 beschrieben.

des $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisses durch die Bodenquellen in der PBL kommt und das NO_y in größeren Höhen zu einem größeren Teil aus Quellen stammte, für die bereits ein Gleichgewicht zwischen NO_x und NO_y vorlag, bspw. aus der unteren Stratosphäre. Darüberhinaus nimmt die mittlere Häufigkeit für das Auftreten von Regen, wodurch das $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis gemäß Kap.2.1 erhöht wird, nach Georgi & Chameides (1985) mit der Höhe ab. Für vier und acht km geben die Autoren eine mittlere Zeitspanne zwischen zwei Ausregnungsprozessen von 3 bzw. 7 Tagen an. Diese Zeiträume sind von derselben Größenordnung wie die Zeiten, die photochemisch zum Erreichen des Gleichgewichts benötigt werden.

5.2.5 $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse

Ein bemerkenswertes Vertikalprofil ist das des $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses (Fig.5.8). Oberhalb von 1.5 km liegen alle Mediane zwischen $5.5 \cdot 10^{-3}$ und $8.4 \cdot 10^{-3}$. Der Vergleich mit den Vertikalprofilen von NO_y und Ozon selbst zeigt dagegen eine größere Variabilität der jeweiligen Mischungsverhältnisse. Dieses Verhalten entspricht einer linearen Korrelation zwischen NO_y und Ozon, die in Kap.7 diskutiert wird. Innerhalb der PBL ergeben sich, entsprechend dem unterschiedlichen Verlauf der Einzelprofile von Ozon und NO_y wesentlich höhere $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse. Auch hier konnten Korrelationen zwischen Ozon und NO_y nachgewiesen werden, die in Kap. 8 behandelt werden.

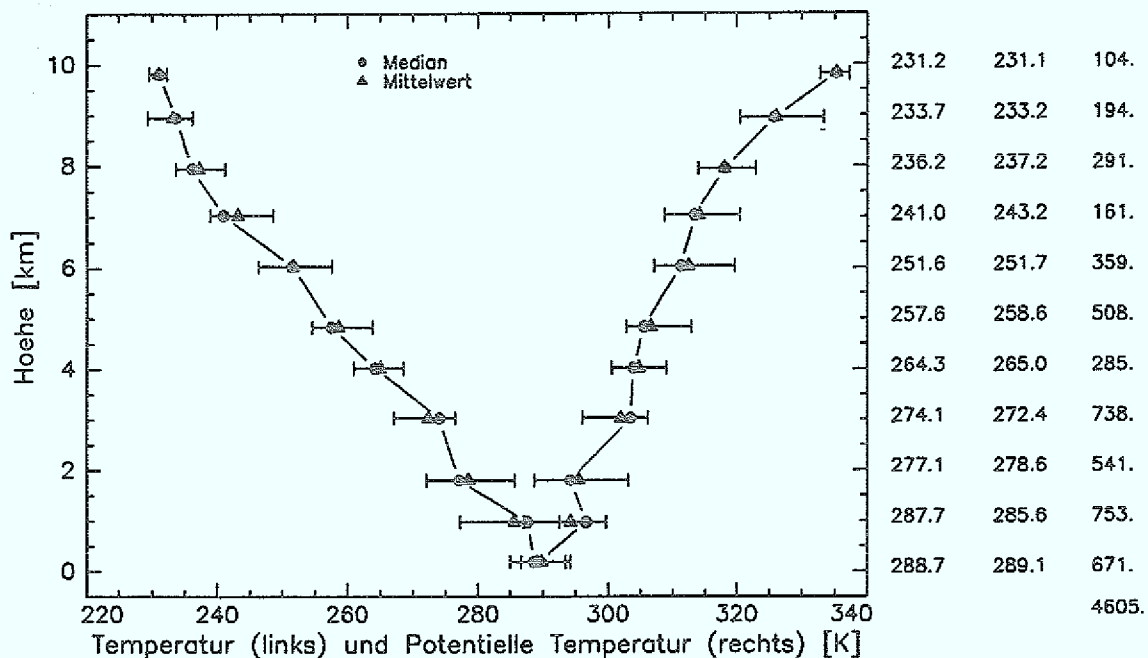


Fig. 5.1: Vertikalprofile der Temperatur und Potentiellen Temperatur. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an.

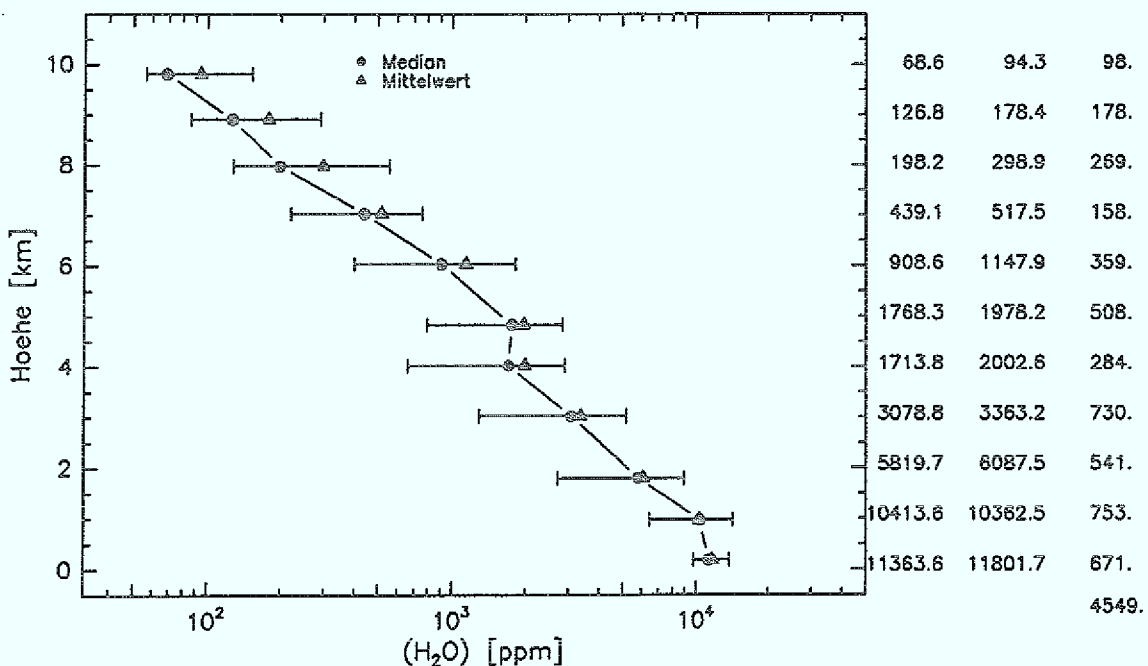


Fig. 5.2: Vertikalprofile der Wasserdampf-mischungsverhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an.

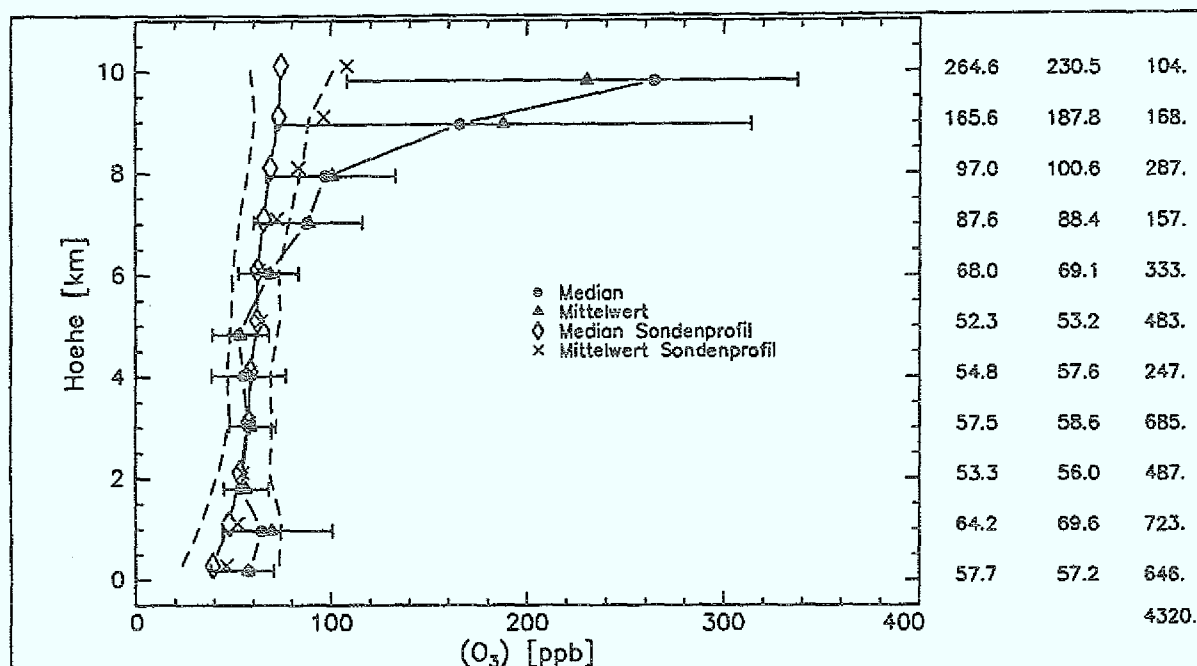


Fig.5.3: Vertikalprofile der Ozonmischungsverhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Ergänzend sind die Mediane (Rauten) und Mittelwerte (Kreuze) der Ozonsondenaufstiege von Smit et al. (1992) im Sommer 1991 eingezeichnet. Die gestrichelten Linien markieren die zugehörigen 15 -und 85 %-Perzentile.

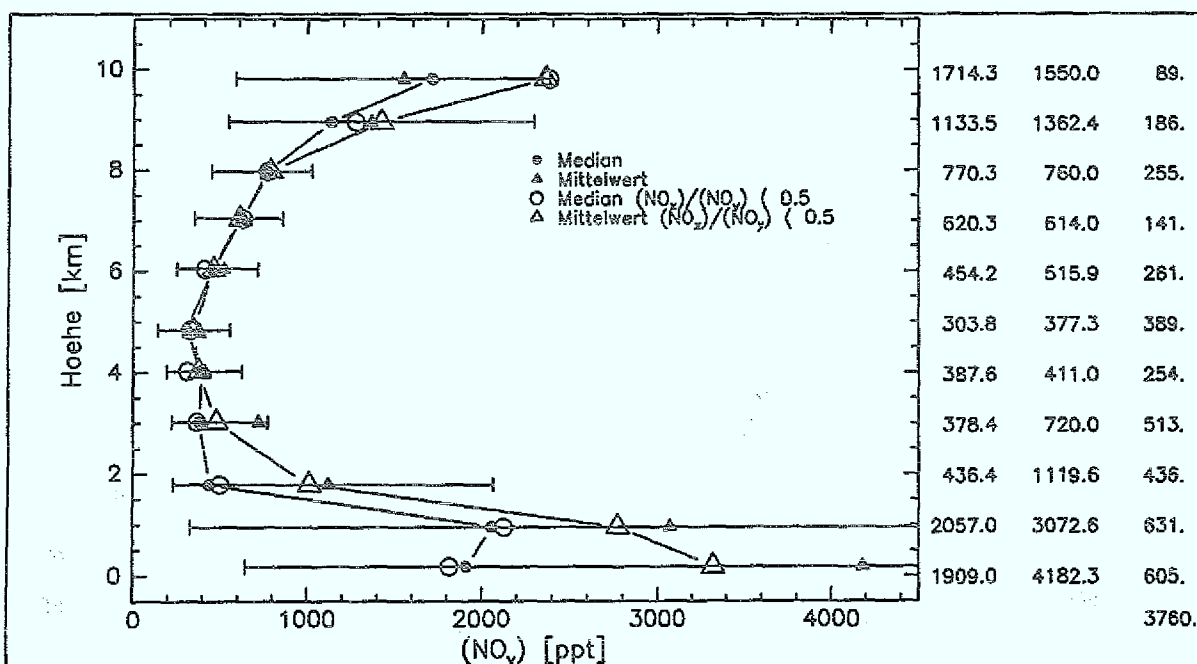


Fig.5.4: Vertikalprofile der NO_y -Mischungsverhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Die offenen Kreise und Dreiecke stellen die Mediane und Mittelwerte unter der Bedingung $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ dar.

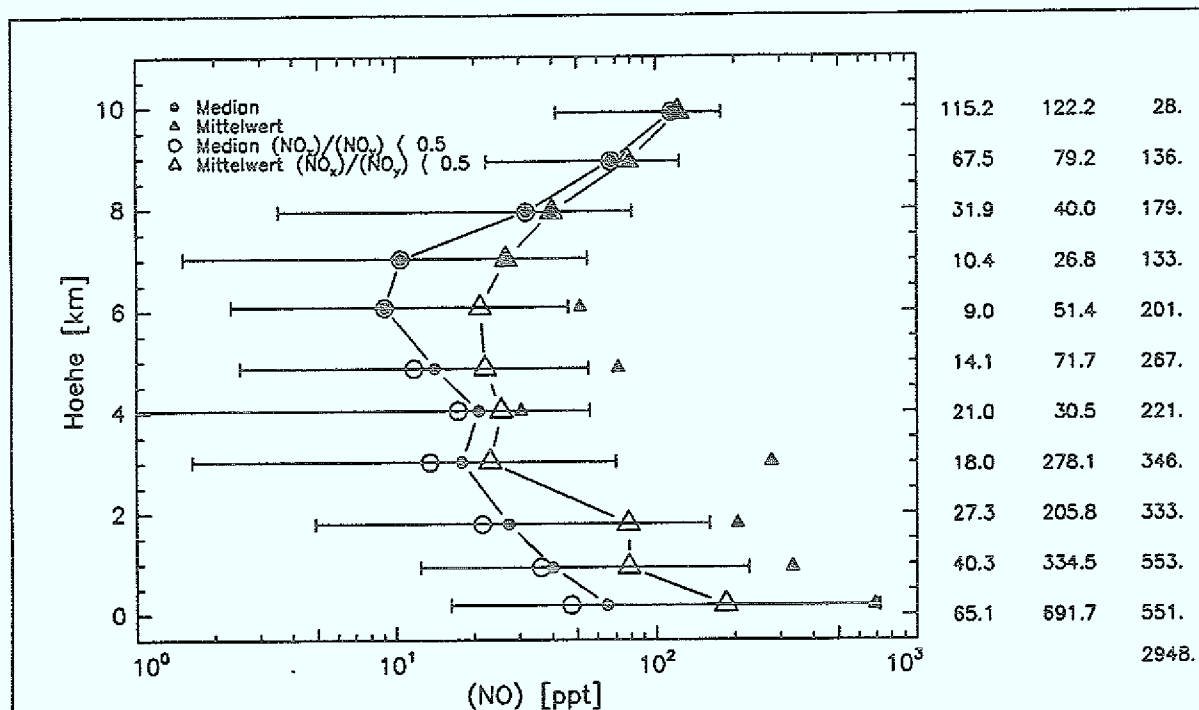


Fig. 5.5: Vertikalprofile der NO-Mischungsverhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 - und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Die offenen Kreise und Dreiecke stellen die Mediane und Mittelwerte unter der Bedingung $(NO_x)/(NO_y) < 0.5$ dar.

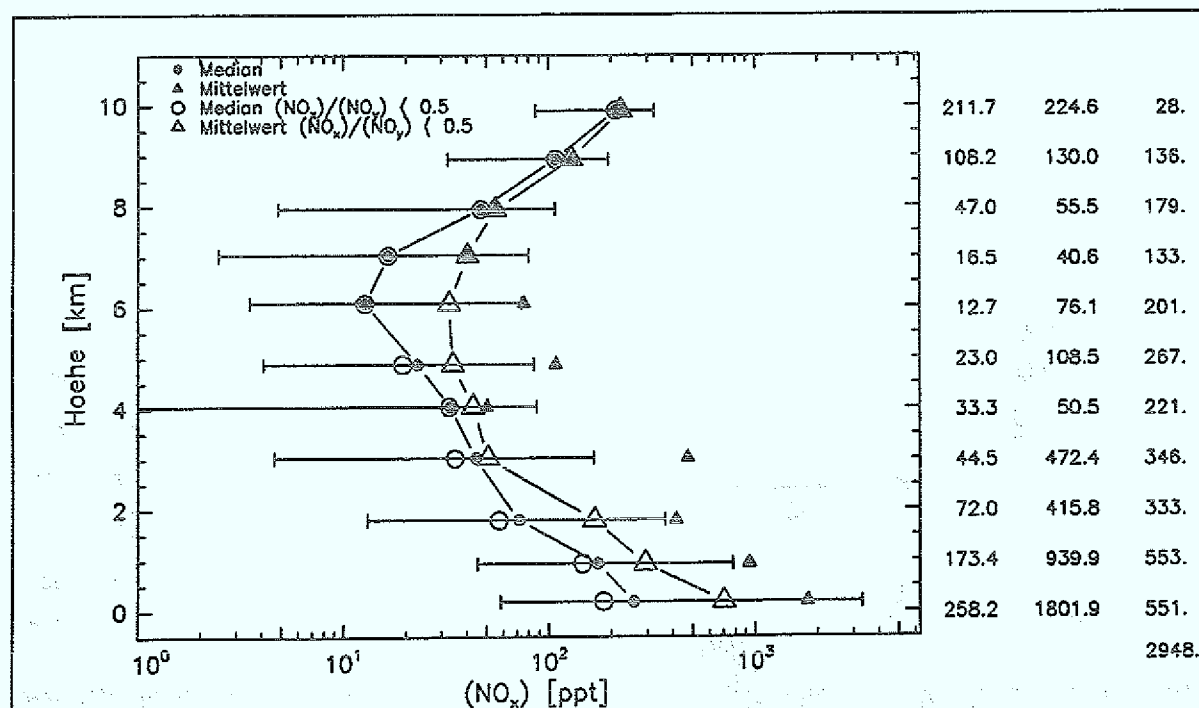


Fig. 5.6: Vertikalprofile der NO_x-Mischungsverhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 - und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Die offenen Kreise und Dreiecke stellen die Mediane und Mittelwerte unter der Bedingung $(NO_x)/(NO_y) < 0.5$ dar.

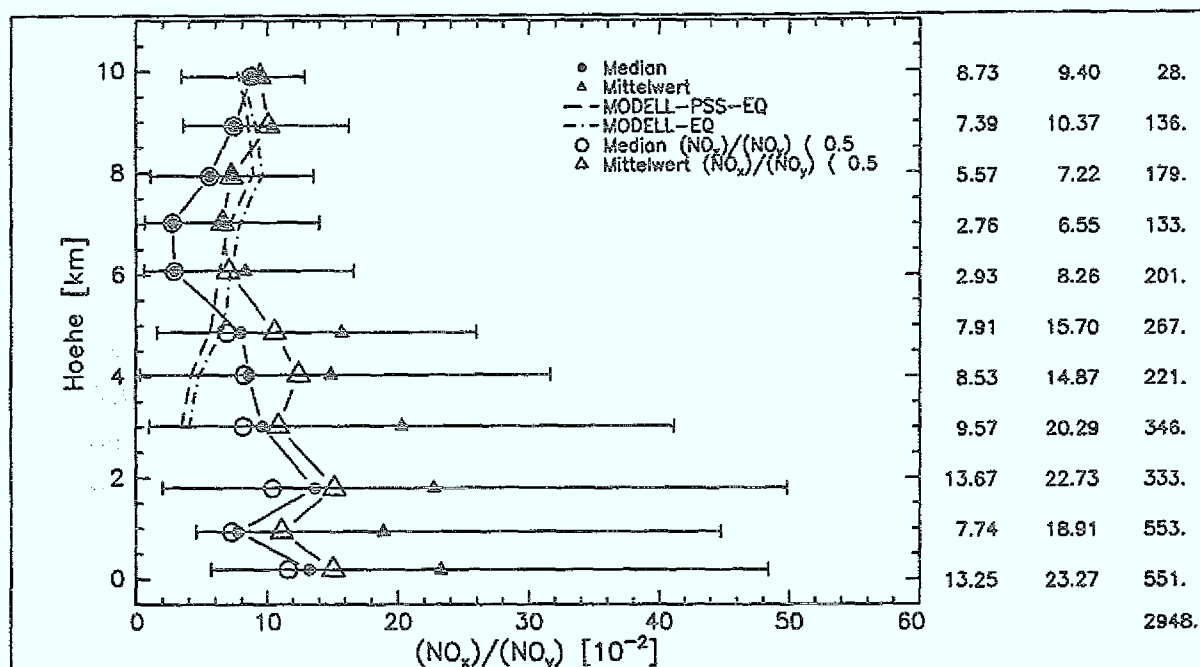


Fig. 5.7: Vertikalprofile der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Zur Erklärung der Zahlenspalten neben der Abbildung siehe Fig. 5.6. Die offenen Kreise und Dreiecke stellen die Mediane und Mittelwerte unter der Bedingung $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ dar. Die strichpunktierte Linie gibt das Gleichgewichtsverhältnis zwischen allen NO_y -Komponenten an, die gestrichelte Linie das Gleichgewichtsverhältnis ohne Berücksichtigung von HO_2 und CH_3O_2 .

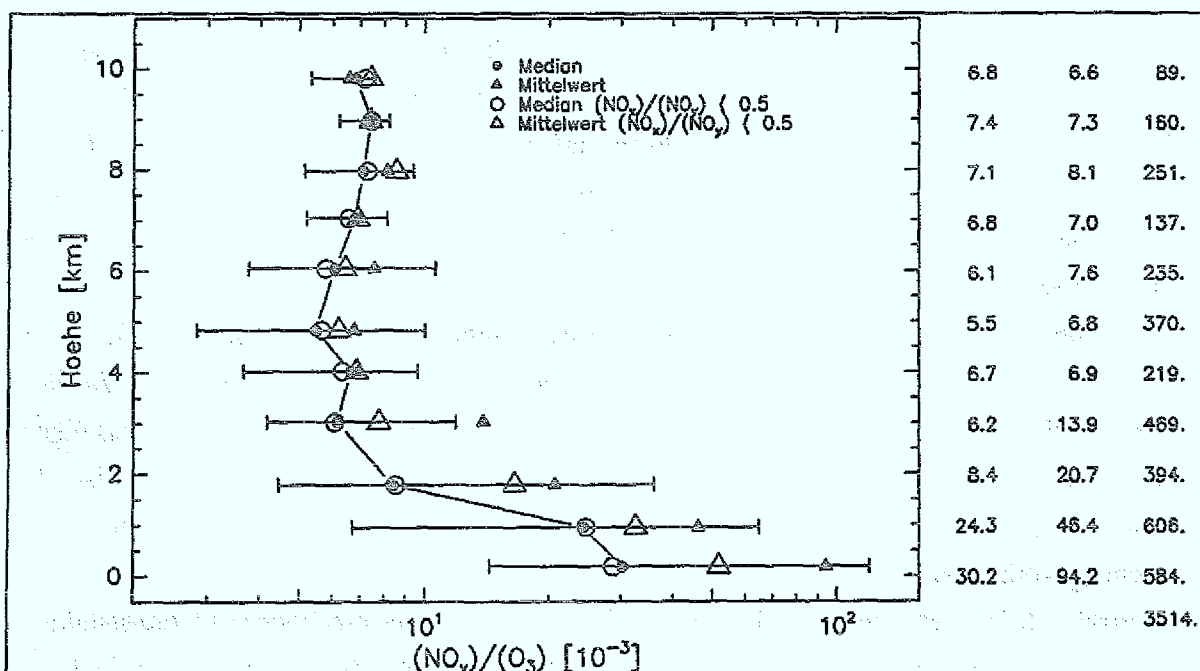


Fig. 5.8: Vertikalprofile der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse. Es werden die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Die offenen Kreise und Dreiecke stellen die Mediane und Mittelwerte unter der Bedingung $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ dar.

5.3 Schneller Vertikaltransport durch Konvektion

Die Figuren 5.9 und 5.10 dokumentieren die Vertikalprofile von (NO_x) und (NO_y) während des Fluges A099 am 28.6.1991 nördlich von London. Zum Vergleich sind die Mediane, Mittelwerte sowie die 15 -und 85 %-Perzentile aus den Daten aller Flüge eingezeichnet. In Neunzig Meter Höhe wurden die oben erwähnten maximalen Stickoxidmischungsverhältnisse von 33 ppb NO_y gefunden. Im Gegensatz zum mittleren Vertikalprofil zeigen sich jedoch auch bis in sechs km Höhe Spitzen in den Mischungsverhältnissen der Stickoxide. Diese liegen für NO_x etwa zwei Größenordnungen und für NO_y etwa eine Größenordnung über den Medianen des mittleren Profils. Der Vergleich zwischen den Figuren zeigt, daß in den Spitzen praktisch das gesamte NO_y als NO_x vorlag⁴⁹. Zusätzlich ergab die Auswertung der Videoaufnahmen, daß die (NO_x) -und (NO_y)-Spitzen oberhalb von 1 km mit dem Eintritt in Cumulus Wolken korreliert waren. Dies zeigt sich auch am Korrelationsverhalten mit der relativen Feuchte. Oberhalb von 1 km besteht eine Korrelation zwischen (NO_x) und der relativen Feuchte, unterhalb von 1 km besteht sie nicht (Fig.5.11). Dieses Ergebnis könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Stickoxide in konvektiven Zellen, die gleichzeitig zur Wolkenbildung geführt haben, nach oben transportiert wurden. Solche Prozesse laufen bspw. in Gewitterwolken in Zeiträumen von Stunden ab, wodurch sich das hohe (NO_x)/(NO_y)-Verhältnis erklären ließe. Grundsätzlich können auch Blitze als Ursache für die erhöhten Stickoxidmischungsverhältnisse nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wurde in drei km Höhe innerhalb der Wolken auch eine Flasche zur Kohlenwasserstoffbestimmung gefüllt. Die anschließenden Labormessungen ergaben erhöhte Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse gegenüber den typischen Hintergrundwerten in der sauberen Troposphäre, bspw. 931 ppt Acetylen gegenüber 50 bis 200 ppt außerhalb der Wolken. Da Acetylen ausschließlich aus dem KFZ-Verkehr stammt (Whitby & Altwicker, 1978) und mit NO_x koemittiert wird, können zumindest für diese Einzelmessung Blitze als alleinige Erklärung für die erhöhten Stickoxidmischungsverhältnisse ausgeschlossen werden.

Das Ozonprofil dieses Fluges (Fig.5.12) zeigt teilweise sehr niedrige Mischungsverhältnisse im unteren Höhenbereich bis zu 20 ppb. Diese sind auf Titration des Ozons mit NO zu NO_2 zurückzuführen. In acht km Höhe beginnen die Ozonmischungsverhältnisse stark anzusteigen. Das Temperaturprofil (siehe Dokumentation) zeigt, daß in dieser Höhe die Tropopause lag. Oberhalb der Tropopause wurden weder Wolken noch Spitzen in den NO_x -Mischungsverhältnissen beobachtet.

Die großen Stickoxids mengen bis in 6 km Höhe sollten zu einer erheblichen Ozonproduktion führen. Die Luft war jedoch photochemisch noch zu jung, um genügend Ozon zu produzieren, so daß eine positive Ozon- NO_y -Korrelation nachzuweisen gewesen wäre. Eine Abschätzung der resultierenden Ozonproduktionsraten wird im Rahmen von Kap.6 gegeben.

⁴⁹siehe auch das Vertikalprofil von (NO_x)/(NO_y) in der Dokumentation (Fig.10.9_A099)

Ähnliche Beobachtungen in Cumulonimbuswolken wurden von Dickerson et al. (1987) und Pickering et al. (1988) beschrieben. In der Nähe von Oklahoma City wurden bei circa 35° N im Amboß einer Gewitterwolke in 11 km Höhe bis zu 6 ppb NO_x gefunden (Dickerson et al., 1987). Die Autoren konnten ebenfalls erhöhte Konzentrationen kurzlebiger Kohlenwasserstoffe in der Wolke nachweisen.

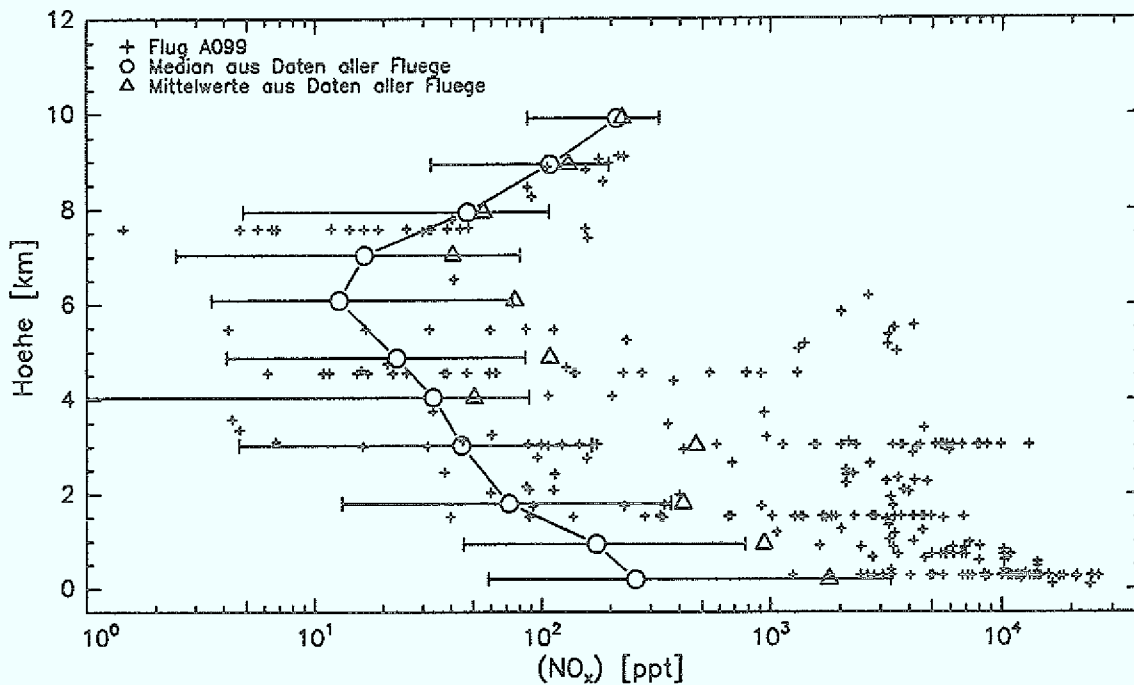


Fig.5.9: Vertikalprofile der NO_x -Minutenmittelwerte des Fluges A099. Zum Vergleich sind die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) von (NO_x) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt.

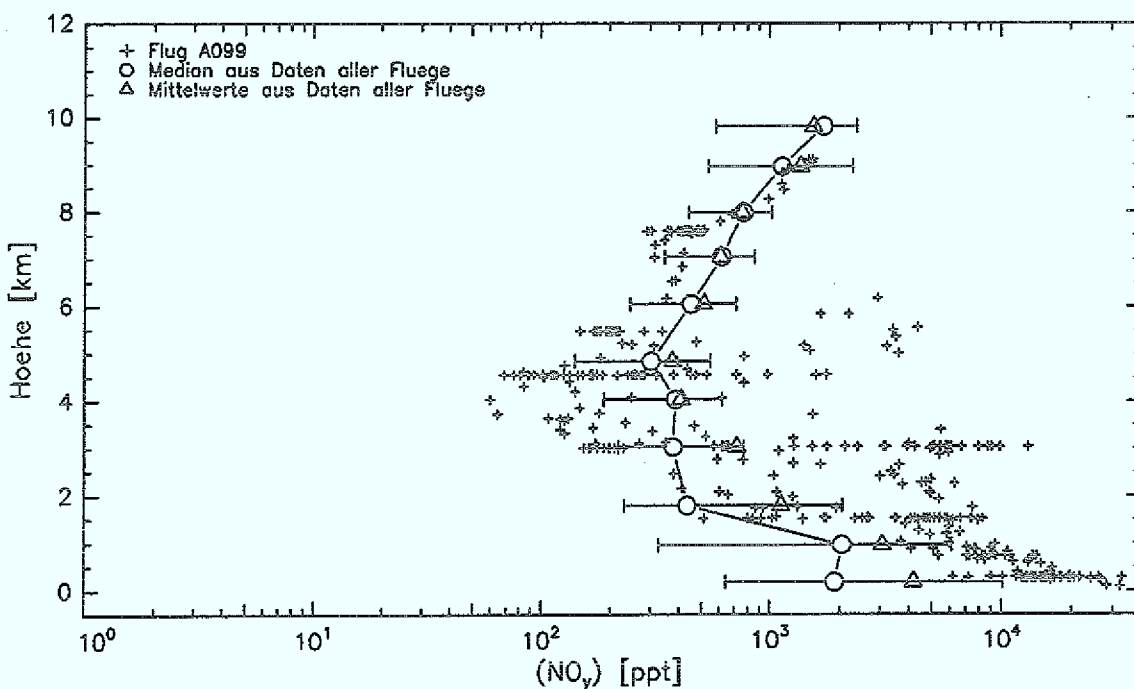
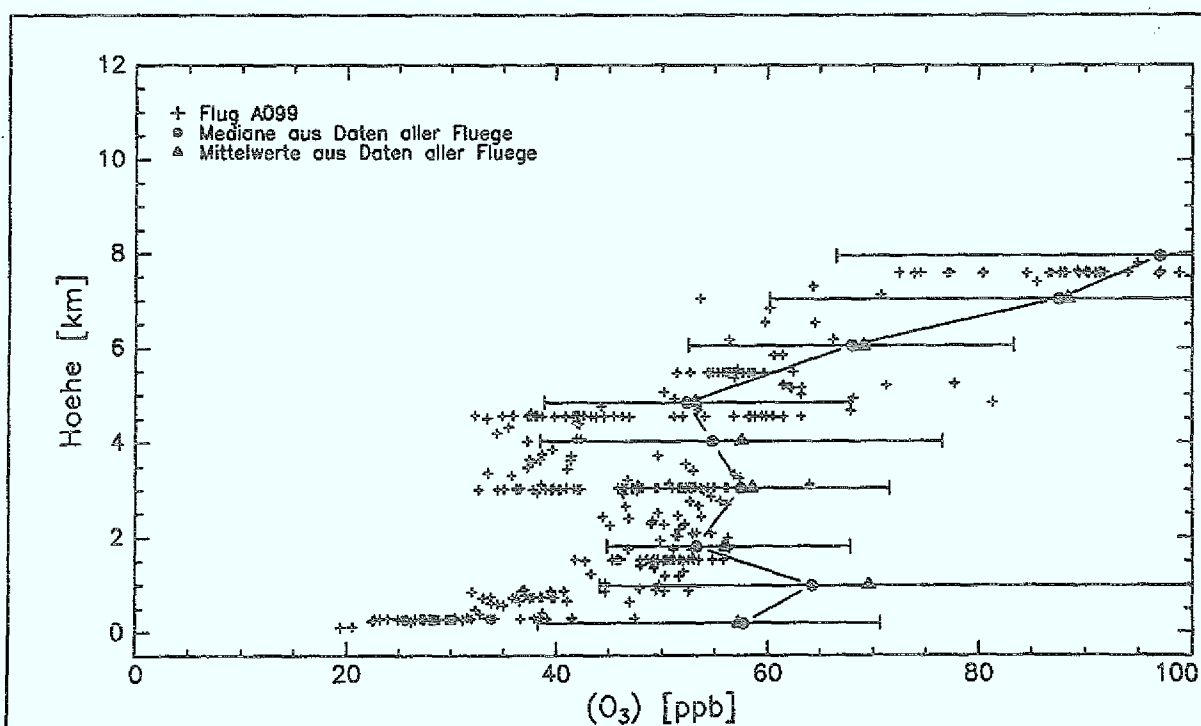
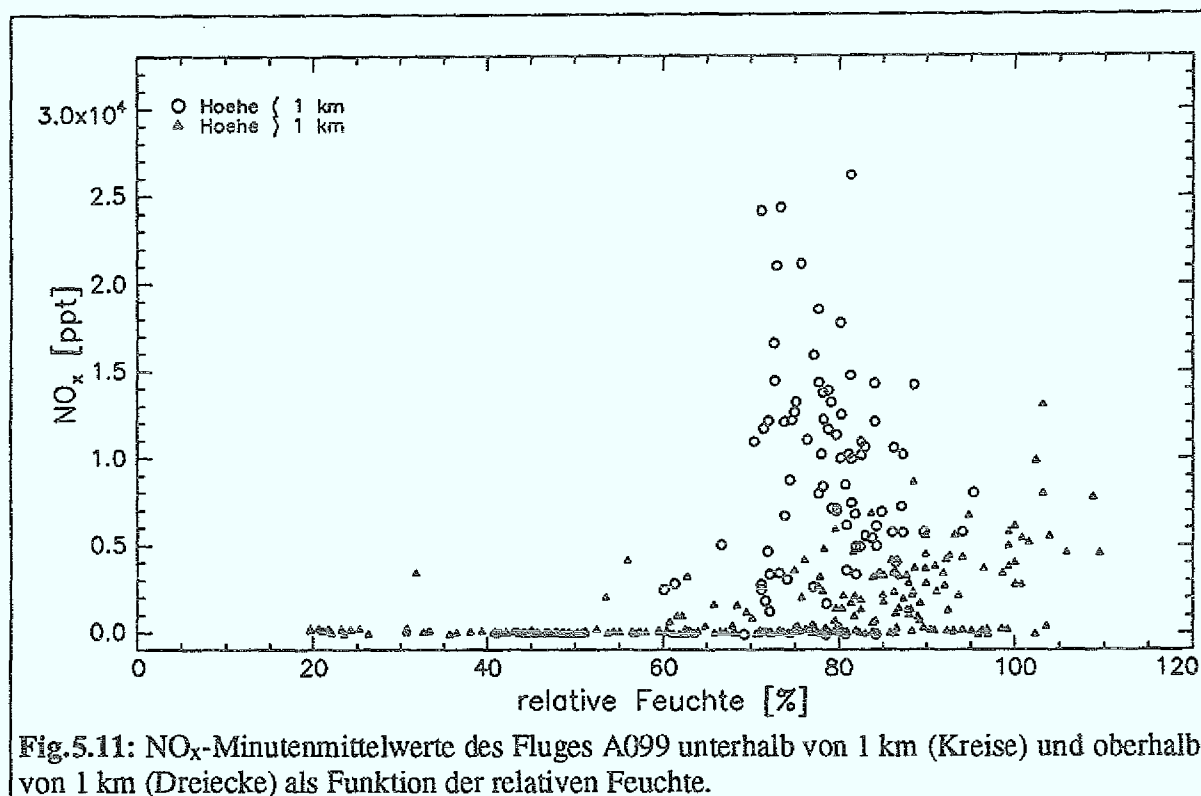


Fig.5.10: Vertikalprofile der NO_y -Minutenmittelwerte des Fluges A099. Zum Vergleich sind die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) von (NO_y) der Minutenmittelwerte aller Flüge in 1 km-Höhenintervallen dargestellt.



1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt, \quad (1)$$

where x is a real number. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis.

2. In the second part of the paper, we consider the problem of the construction of the function $f(x)$ for the case when x is a complex number.

3. The third part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ for the case when x is a real number and $f(x)$ is defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt, \quad (2)$$

where x is a real number. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis.

4. In the fourth part of the paper, we consider the problem of the construction of the function $f(x)$ for the case when x is a complex number.

5. The fifth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ for the case when x is a real number and $f(x)$ is defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt, \quad (3)$$

where x is a real number. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis.

6. In the sixth part of the paper, we consider the problem of the construction of the function $f(x)$ for the case when x is a complex number.

7. The seventh part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ for the case when x is a real number and $f(x)$ is defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt, \quad (4)$$

where x is a real number. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis.

8. In the eighth part of the paper, we consider the problem of the construction of the function $f(x)$ for the case when x is a complex number.

9. The ninth part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ for the case when x is a real number and $f(x)$ is defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt, \quad (5)$$

where x is a real number. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the whole real axis.

10. In the tenth part of the paper, we consider the problem of the construction of the function $f(x)$ for the case when x is a complex number.

6. Die photochemische Ozonbilanz in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre während der Meßflüge

6.1 Die Modellrechnungen

Die bisherigen Abschätzungen der photochemischen Terme in der Ozonbilanz (Tabelle 2.2) beruhten auf wenigen Einzelmessungen oder Modellrechnungen zur Vertikalverteilung der Stickoxide. Aus diesem Grund wurden die Nettoozonproduktionsraten für den vorliegenden Datensatz für jede der 1547 Flugminuten, in denen gleichzeitige Messungen von (NO_x), (NO_y), (O_3), (H_2O), Druck und Temperatur in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre stattfanden, mit dem Boxmodell für die freie Troposphäre berechnet. Die PBL wurde von dieser Betrachtung ausgeschlossen, da keine ausreichenden Kohlenwasserstoffmessungen vorlagen. Als untere Grenze für die freie Troposphäre wurde flugspezifisch die Höhe des nach Shell (1988) hierfür typischen Anstiegs des vertikalen Temperaturgradienten gewählt, falls dieser vorhanden war⁵⁰. Andernfalls wurde die Unterkante der freien Troposphäre auf die nach Shell (1988) maximale Höhe der PBL von 3 km festgesetzt. Das Modell wurde mit den gemessenen Werten der oben genannten Größen initialisiert und über zwei Tage integriert. Dies erlaubte die Bestimmung von Tagesmittelwerten. Gemäß Kap.5.3.4 sind die gemessenen (NO_x)/(NO_y)-Verhältnisse teilweise signifikant von den vom Modell berechneten photochemischen Gleichgewichtsverhältnissen verschieden. Um auszuschließen, daß das Modell die falschen NO_x -Mischungsverhältnisse verwendet, weil sich im Laufe der Integration im Modell das (NO_x)/(NO_y)-Gleichgewichtsverhältnis einstellt, wurde für diese Modellläufe (NO_x) durch eine zusätzlich eingeführte NO_x -Produktions -und Destruktionsraten exakt konstant gehalten.

Kohlenmonoxid wurde gemäß den Messungen von Seiler (1972, 1974) und Hipskind et al. (1984) unterhalb von 6 km mit 120 ppb abgeschätzt. Oberhalb von 6 km wurde ein linearer Abfall mit der Höhe auf 50 ppb in 10 km angenommen, um dem hohen Anteil an stratosphärischer Luft Rechnung zu tragen. Methan wurde höhenunabhängig zu 1.7 ppm gewählt. Als Vertikalprofil für H_2O_2 wurde das mittlere Sommerprofil von Logan (1981) für 50° N verwendet.

Zur Berechnung der Photolysefrequenzen wurde im Prinzip das Strahlungsmodell von Madronich (1987) für klaren und aerosolfreien Himmel bei 50° N verwendet. Um den Effekten durch Bewölkung und Aerosole Rechnung zu tragen, wurden die im Sommer 1991 gemessenen Photolysefrequenzen von NO_2 als Funktion der Höhe und des Zenitwinkels mit den entsprechenden Modellrechnungen für klaren Himmel verglichen. Fig.6.1 zeigt das Ergebnis der Modellrechnung als Funktion der Höhe für Zenitwinkel von 29° und 37°. Die Symbole repräsentieren analog zu den Vertikalprofilen die gemessenen JNO_2 -Daten für Zenitwinkel von 25 bis 35°. Ebenfalls sind die zugehörigen Mediane, Mittelwerte sowie die 15

⁵⁰Ein klares Beispiel ist durch den Flug A105 gegeben (siehe Fig.8.5c in Kap.8).

-und 85 %-Perzentile eingetragen. Die Verhältnisse der JNO₂-Mittelwerte zu den JNO₂-Werten der Modellrechnung für klaren Himmel sind in Fig.6.2 dargestellt. Die von dem Strahlungsmodell als Funktion der Tageszeit berechneten Photolysefrequenzen wurden mit diesem Verhältnis multipliziert und anschließend als Photolysefrequenzen des Boxmodells verwendet, um einen "mittleren Bewölkungszustand" zu simulieren.⁵¹

⁵¹Ein detaillierte Analyse der JNO₂-Messungen für klaren Himmel wird bei Lerner et al. (1994) gegeben.

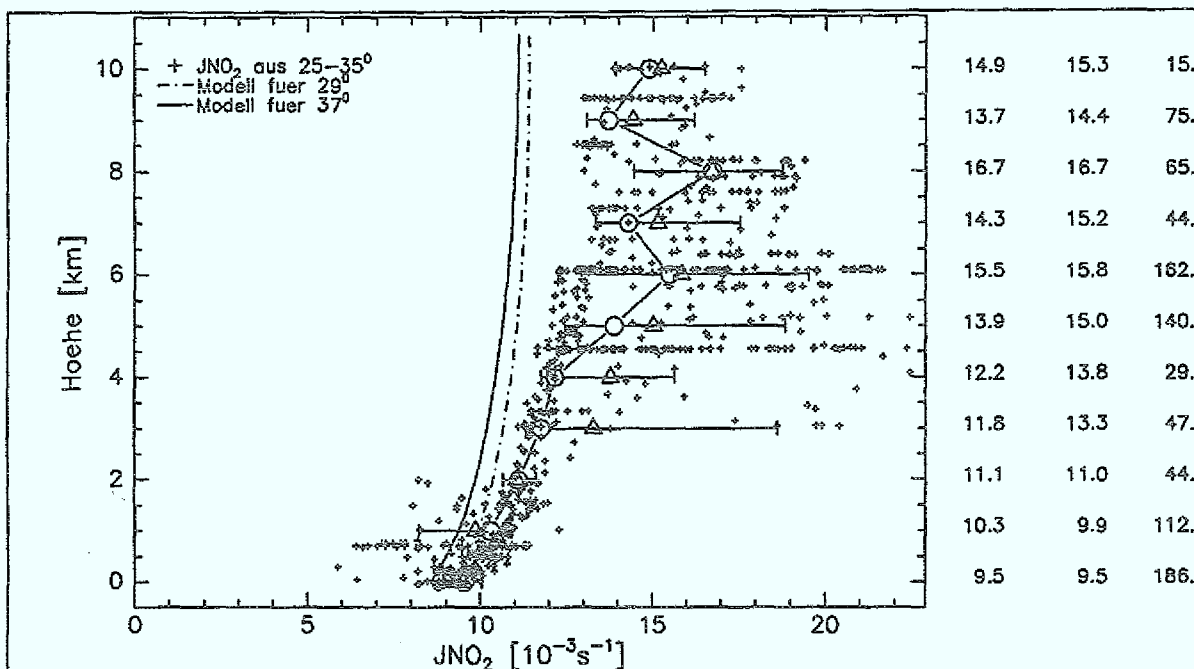


Fig.6.1: Vertikalprofile von JNO_2 . Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte aus den Flügen im Juli 1991 für Zenitwinkel der Sonne $\theta_s < 35^\circ$ in 1 km-Höhenintervallen. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Daten im betreffenden Höhenintervall an. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer Modellrechnung für klaren Himmel für $\theta_s = 29^\circ$ und $\theta_s = 37^\circ$.

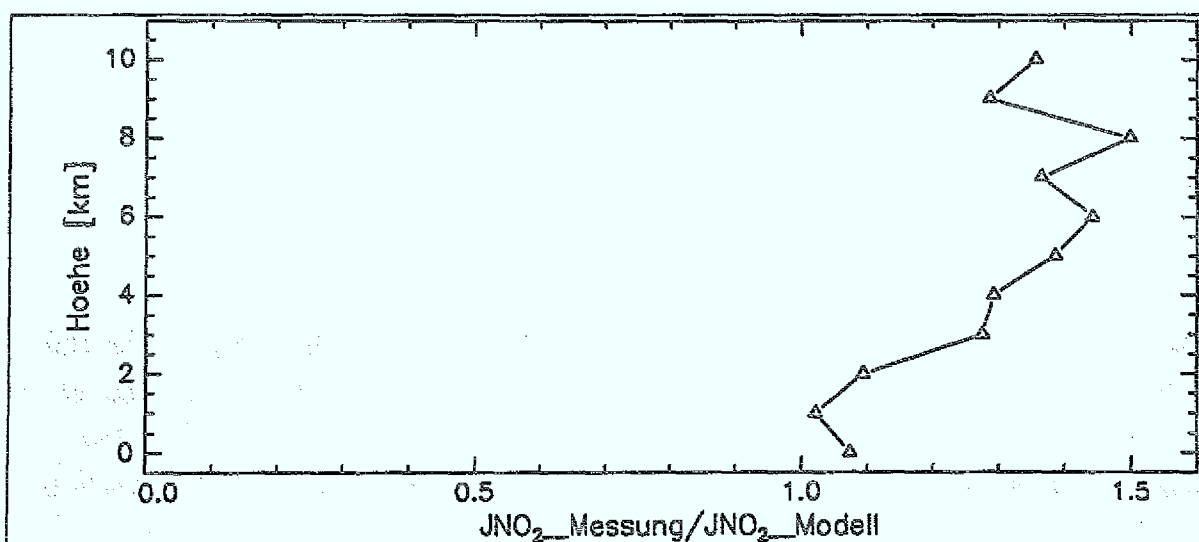
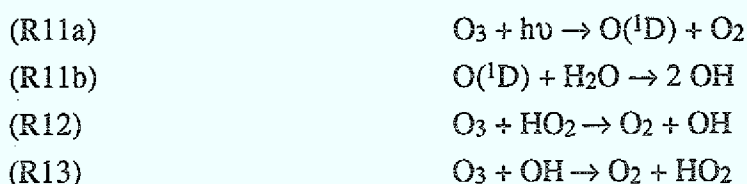


Fig.6.2: Vertikalprofil der Verhältnisse der gemessenen JNO_2 -Mittelwerte zu den JNO_2 -Werten aus der Modellrechnung für klaren Himmel in den verschiedenen Höhenintervallen.

6.2 Vertikalprofile der Nettoozonproduktionsraten

Um den Einfluß von NO_x auf die Photochemie in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre genauer zu quantifizieren, wurden außer den Modellrechnungen zur Bestimmung der Nettoozonproduktionsrate, i.f. als NPO_3 bezeichnet, für das gesamte Datenensemble die Modellrechnungen mit $(\text{NO}_x)=0$ und $(\text{NO}_y)=0$ wiederholt. Die sich hieraus ergebenden Nettoabbauraten oder negative Nettoozonproduktion wird i.f. $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$ genannt⁵². Die Differenz zwischen der jeweiligen Nettoozonproduktion aus der ersten Modellrechnung, NPO_3 , und $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$ stellt das eigentliche Maß der Einflußnahme von NO_x auf die photochemische Ozonbilanz dar und wird mit DNPO_3 abgekürzt. Die Größen $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$ und DNPO_3 sind näherungsweise mit den in Kap.2 definierten PO_3 und VO_3 identisch (Gl.2.4a und 2.5). Um den Einfluß von NO_x zu quantifizieren, ist die hier gewählte Begriffsdefinition jedoch aus zwei Gründen vorteilhafter. Erstens ist sie unabhängig davon, welche Reaktionen zur Definition von PO_3 und VO_3 verwendet werden und zweitens ist DNPO_3 eine präzisere Definition als PO_3 für den Einfluß von NO_x auf die Nettoozonproduktionsrate, da auch VO_3 noch eine geringe Restabhängigkeit von NO_x hat.

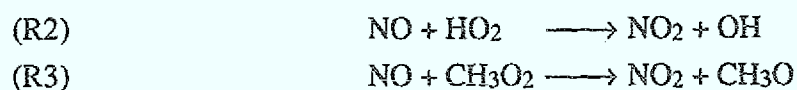
Die folgenden Figuren 6.3-6.5 zeigen die Vertikalprofile der Tagesmittelwerte (24 h) von $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$, NPO_3 sowie DNPO_3 in ppb/Tag. Dargestellt sind die Mediane, Mittelwerte sowie die 15 -und 85 %-Perzentilbalken in den 1 km-Höhenintervallen. Da ohne NO_x keine Nettoozonbildung möglich ist, ist das Profil von $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$ in Fig.6.3 ausschließlich durch die Ozon abbauenden Reaktionen beeinflusst. Hierzu gehören gemäß Kap.2.4 im wesentlichen die Reaktionen:



Da die Ozonphotolysefrequenz zwischen ein und zehn km vergleichsweise wenig von der Höhe abhängt, führt die exponentielle Abnahme von (H_2O) mit der Höhe sowohl zu einer Verringerung des Ozonabbaus via R11 als auch der OH -und HO_2 -Mischungsverhältnisse, die wiederum für den Ozonabbau via (R12) und (R13) verantwortlich sind. Oberhalb von acht km steigen die mittleren Ozonmischungsverhältnisse gemäß Fig.5.3 erheblich an, so daß der Ozonabbau via R11-R13 wieder verstärkt wird, was zu dem erneuten Abfall von $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0)$ oberhalb von acht km führt. Das etwas abweichende Verhalten im Höhenintervall (0.5-1.5 km) entsteht durch die geringe Datenanzahl von 2 Punkten, die außergewöhnlich trockene Luft unmittelbar über der PBL im Flug A104 repräsentieren.

⁵²Der Buchstabe N steht hier für Netto

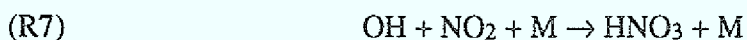
Die Fig.6.4 zeigt den eigentlichen Verlauf der Nettoozonproduktionsrate mit der Höhe. Diese schwankt mit etwa ± 2 ppb/d um die Mittelwerte, die oberhalb von 1.5 km ein leichtes Übergewicht in Richtung positiver Nettoozonproduktion zeigen. Der Verlauf zwischen 4.5 und 10 km ähnelt dem Profil von (NO_x), dessen mittleres Vertikalprofil in der freien Troposphäre in Fig.6.5b abgebildet ist. NO_x beeinflusst über die Ozon bildenden Reaktionen R2 und R3 die Nettoozonproduktionsrate:



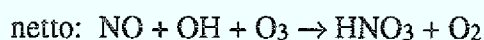
Auffällig ist, daß im unteren Teil der Profile NPO_3 gegenüber (NO_x) nach links verschoben ist. Dies entsteht durch den zunehmenden Einfluß der Ozondestruktion auf die Nettoozonproduktion in niedrigeren Höhen. Die Verschiebung verschwindet, wenn man DNPO_3 betrachtet (Fig.6.5), da DNPO_3 gemäß Definition nur den Einfluß von NO_x widerspiegelt.

Berücksichtigt man die logarithmische Auftragung in Fig.6.5b, erkennt man, daß auch der relative Verlauf des Vertikalprofils von DNPO_3 nicht mit dem von NO_x identisch ist. Insbesondere bestehen zwischen den Mittelwerten und den Medianen von NPO_3 und DNPO_3 (Fig.6.4 und 6.5) viel kleinere relative Unterschiede als in dem Vertikalprofil von (NO_x) (Fig.6.5b). Der große Unterschied zwischen Medianen und Mittelwerten im Vertikalprofil der Stickoxide war primär durch die einzelnen hohen Mischungsverhältnisse des Fluges A099 durch Cumulusbewölkung bedingt (Kap.5.3). Diese wurden ebenfalls zur Initialisierung des Boxmodells benutzt. Sie sind also in den Figuren 6.3-6.5 enthalten, ohne zu derselben Mittelwertsverschiebung zu führen. Eine Erklärung hierfür bietet Fig.6.6. Sie zeigt DNPO_3 aller Modellläufe im 3 km-Höhenintervall als Funktion von (NO_x). Man erkennt, daß nur für (NO_x) < 200 ppt eine lineare Abhängigkeit besteht. Oberhalb von 200 ppt beginnt die Kurve abzuflachen und bei etwa 1 ppb NO_x ist das maximal mögliche DNPO_3 erreicht. Zusätzliches NO_x führt dann sogar zu einer Abnahme von DNPO_3 . Einen Einblick in die Ursachen für diese Abhängigkeit erhält man durch Fig.6.7, in der das maximale Tagesmischungsverhältnis von HO_2 als Funktion von (NO_x) aufgetragen ist. Dieses zeigt den bereits von Logan (1981) berechneten Abfall beim Überschreiten eines gewissen Schwellenwerts von (NO) und damit von (NO_x)⁵³. Durch die Abnahme von (HO_2) wird in der Ozon bildenden Reaktion (R2) ein Anstieg von (NO) zunehmend durch die gleichzeitige Abnahme von HO_2 kompensiert. Die Abnahme von (HO_2) mit zunehmenden (NO_x) entsteht dadurch, daß die Reaktion (R2) für wachsendes (NO_x) das ($\text{OH}/(\text{HO}_2)$) -Verhältnis vergrößert (Logan, 1981). Durch die gleichzeitige Zunahme von (OH) und (NO_2) wird der OH -Abbau via (R7)

⁵³ Die Schwankungsbreite von (HO_2) für (NO_x) < 200 ppt in Fig.6.5 entsteht durch die Variabilität von (H_2O) und (O_3).



verstärkt. Dies führt indirekt auch zu der Abnahme von HO_2 , das in der freien Troposphäre fast ausschließlich aus der CO -und Methanoxidation mit OH stammt. Die Zunahme des OH-Abbaus via (R7) ist ebenfalls mitverantwortlich für die Umkehrung des Trends von DNPO_3 oberhalb von 1 ppb NO_x in Fig.6.6. Durch zunehmendes NO_x wird nämlich über die Reaktionen (R1) und (R7) der Ozonabbau erhöht⁵⁴:



Eine realistische Abschätzung der Produktionsraten muß allerdings berücksichtigen, daß in den Wolken auch erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe aus der PBL vorhanden sein könnten, die als zusätzliche HO_2 -Quelle dienen würden. Aus diesem Grund wurden für die Daten dieses Fluges dieselben Modellrechnungen mit einer zusätzlichen Initialisierung mit Nichtmethankohlenwasserstoffen durchgeführt. Für die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffkomponenten wurde nach dem im Kap.8 beschriebenen Verfahren die Vermessung der Londoner Abluffahne von Blake et al. (1993) verwendet. Da auch im Flug A099 überwiegend außerhalb der Wolken geflogen wurde, dürfen die Kohlenwasserstoffe nicht pauschal hinzugefügt werden, um eine Überschätzung der resultierenden Produktionsraten zu vermeiden. Deshalb wurde aus dem jeweiligen $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis die ungefähre Größe von $(\text{OH}) \cdot t$ bestimmt.

$$(6.1) \quad (\text{OH}) \cdot t \approx \frac{2}{k_7} \cdot \ln \frac{(\text{NO}_x)}{(\text{NO}_y)}$$

Hierbei ist mit t der Zeitraum zwischen der Emission des NO_y als NO_x und dem Meßzeitpunkt bezeichnet und mit OH das mittlere OH-Mischungsverhältnis in diesem Zeitraum. Die Gleichung ergibt sich aus den Näherungen, daß erstens die Umwandlung von NO_x in NO_2 ausschließlich über die Reaktion R7 abgelaufen sein würde, und zweitens ein ungefähres $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_2)$ -Verhältnis von 2 vorlag. Entsprechend den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Kohlenwasserstoffe mit OH kann anschließend unter Verwendung von $(\text{OH}) \cdot t$ das jeweilige Verhältnis des Kohlenwasserstoffs zu seiner Ausgangskonzentration bestimmt werden, wenn man annimmt, daß der Abbau der Kohlenwasserstoffe ausschließlich durch die Reaktion mit OH geschah und Effekte durch die zeitliche Variabilität von (OH) klein waren. Die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Ozon als auch mögliche Mischungseffekte wurden

⁵⁴Für hohe NO_x -Mischungsverhältnisse spielt auch der Ozonabbau über die NO_x -Nachtchemie eine zunehmende Rolle.

für diese grobe Abschätzung vernachlässigt. Die so bestimmten Kohlenwasserstoffmischungsverhältnisse wurden aus analogen Gründen wie für NO_x während des Integrationszeitraumes konstant gehalten.

In Fig.6.8 sind die resultierenden Produktionsraten als Funktion von (NO_x) eingetragen. Die Umkehrung des Verlaufs für hohes (NO_x) ist zwar in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen vollkommen aufgehoben, doch zeigt sich immer noch ein Abflachen der Kurve, das ebenfalls wieder durch die Abnahme von (HO_2) bedingt ist (siehe Kreuze in Fig.6.7). Der potentielle Einfluß einer solchen Berechnung der Produktionsraten in den Modellläufen zum Flug A099 auf die mittleren Profile von NPO_3 und DNPO_3 ist in Fig.6.4 und 6.5 durch die Rautensymbole markiert. Man erkennt, daß auch bei Berücksichtigung von Kohlenwasserstoffen der relative Abstand der Mittelwerte (Rauten) zu den Medianen von DNPO_3 (Kreise) bspw. im 3 km-Intervall kleiner ist als der entsprechende Abstand in demselben Höhenintervall für NO_x .

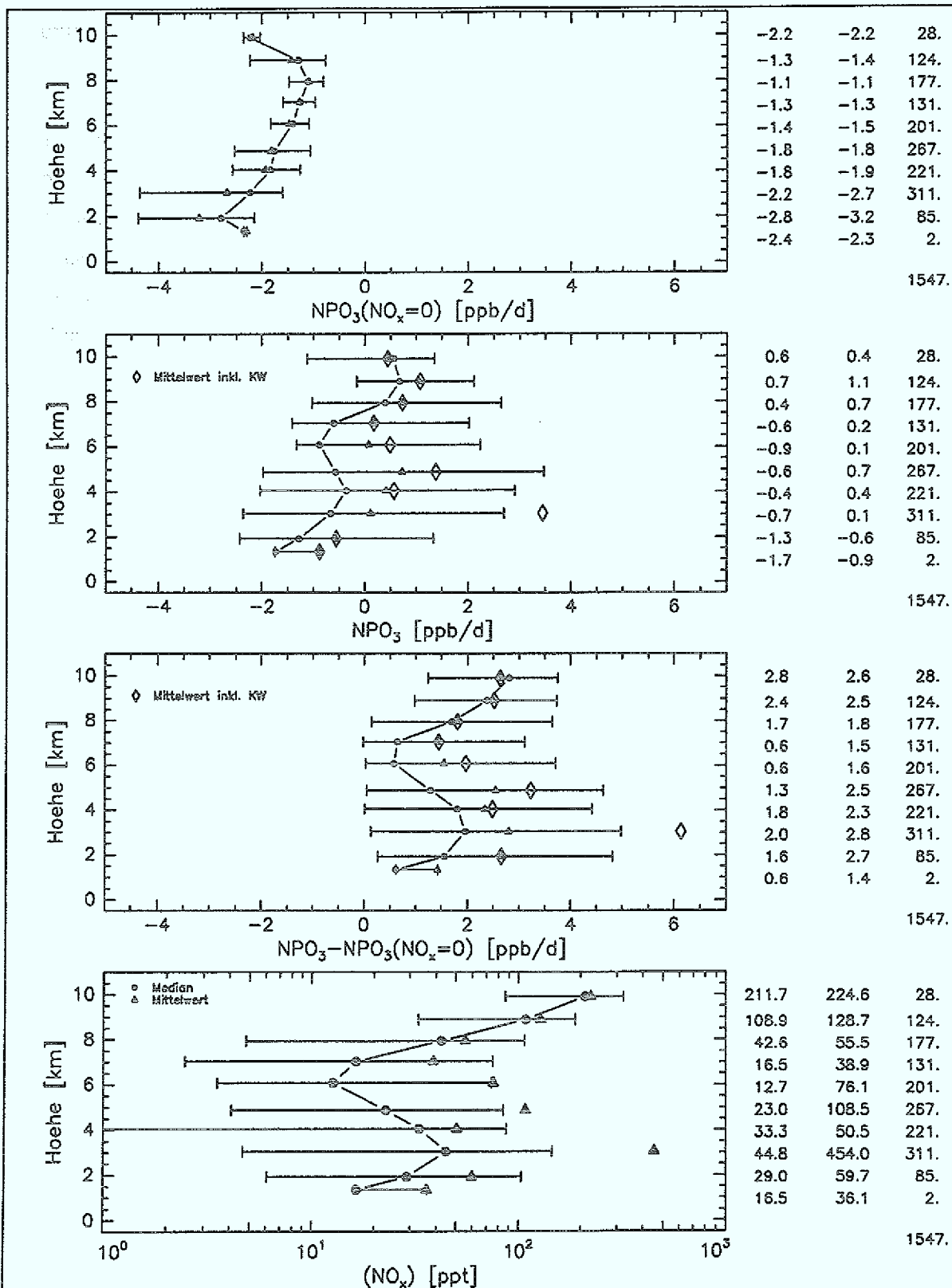


Fig.6.3-6.5,6.5b: von oben nach unten: Vertikalprofile der Tagesmittelwerte von $NPO_3(NO_x=0)$, NPO_3 , $DNPO_3$ sowie von (NO_x) oberhalb der PBL. Es werden die Mediane (Vollkreise), Mittelwerte (volle Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Intervallen dargestellt. Die Rauten repräsentieren die sich ergebenden Mittelwerte, wenn die Modellläufe zum Flug A099 zusätzlich mit Nichtmethankohlenwasserstoffen initialisiert werden. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Modellläufe im betreffenden Höhenintervall an.

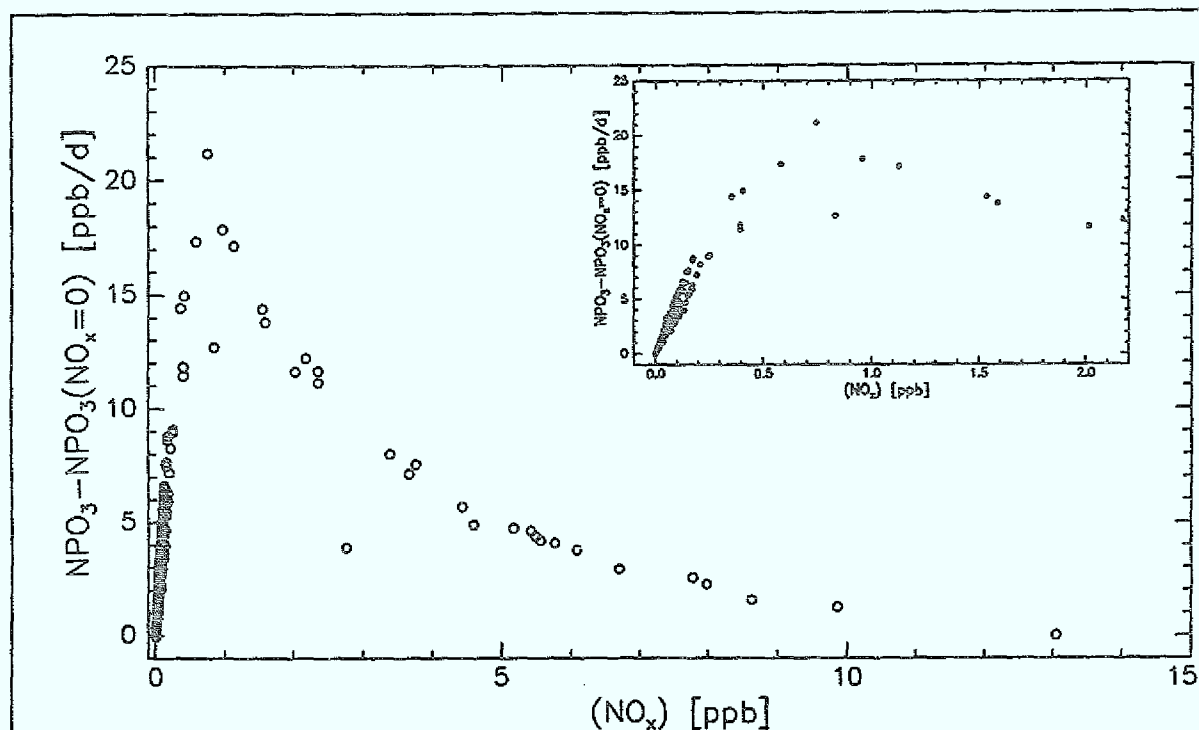


Fig.6.6: Differenz der Tagesmittelwerte der Nettoozonproduktionsraten der Modellläufe zu den Daten in den 3 km-Höhenintervallen aller Flüge als Funktion des jeweiligen (NO_x) ohne Berücksichtigung von Nichtmethankohlenwasserstoffen.

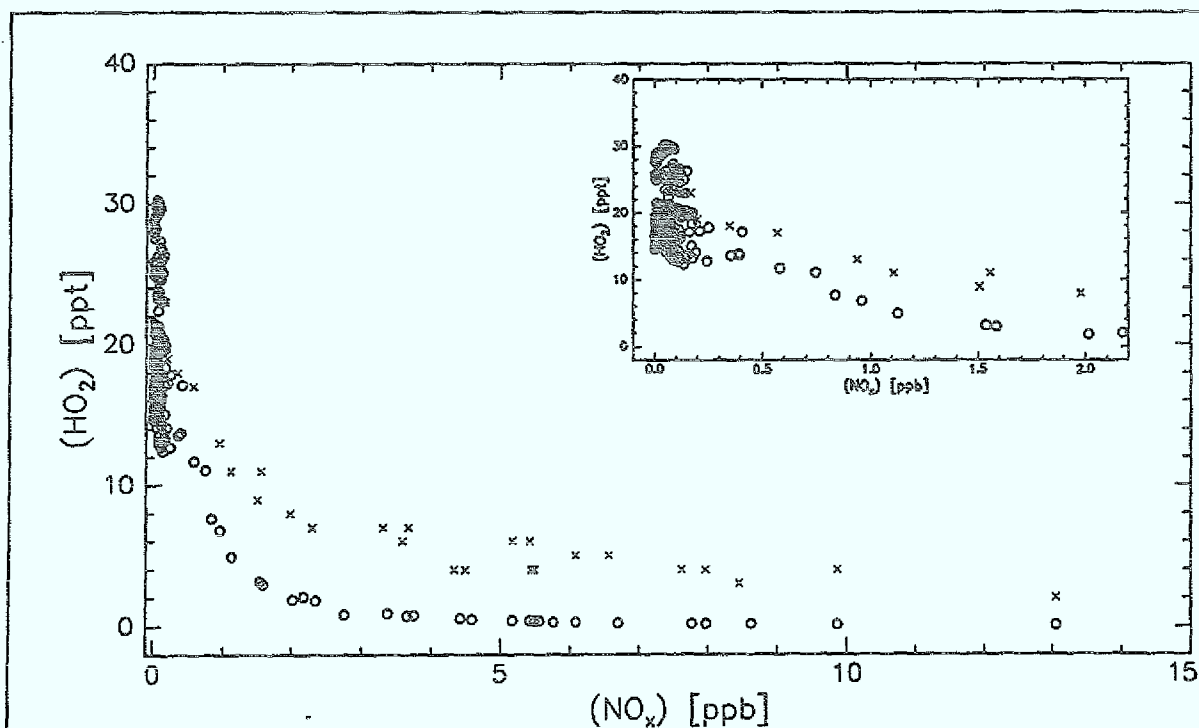


Fig.6.7: HO_2 -Mischungsverhältnisse (Kreise) um 12.00 h in den Modellläufen zu den Daten in den 3 km-Höhenintervallen aller Flüge als Funktion von (NO_x) . Die Kreuze sind das Ergebnis der Modellläufe zum Flug A099, wenn dieser zusätzlich mit Nichtmethankohlenwasserstoffen initialisiert wird.

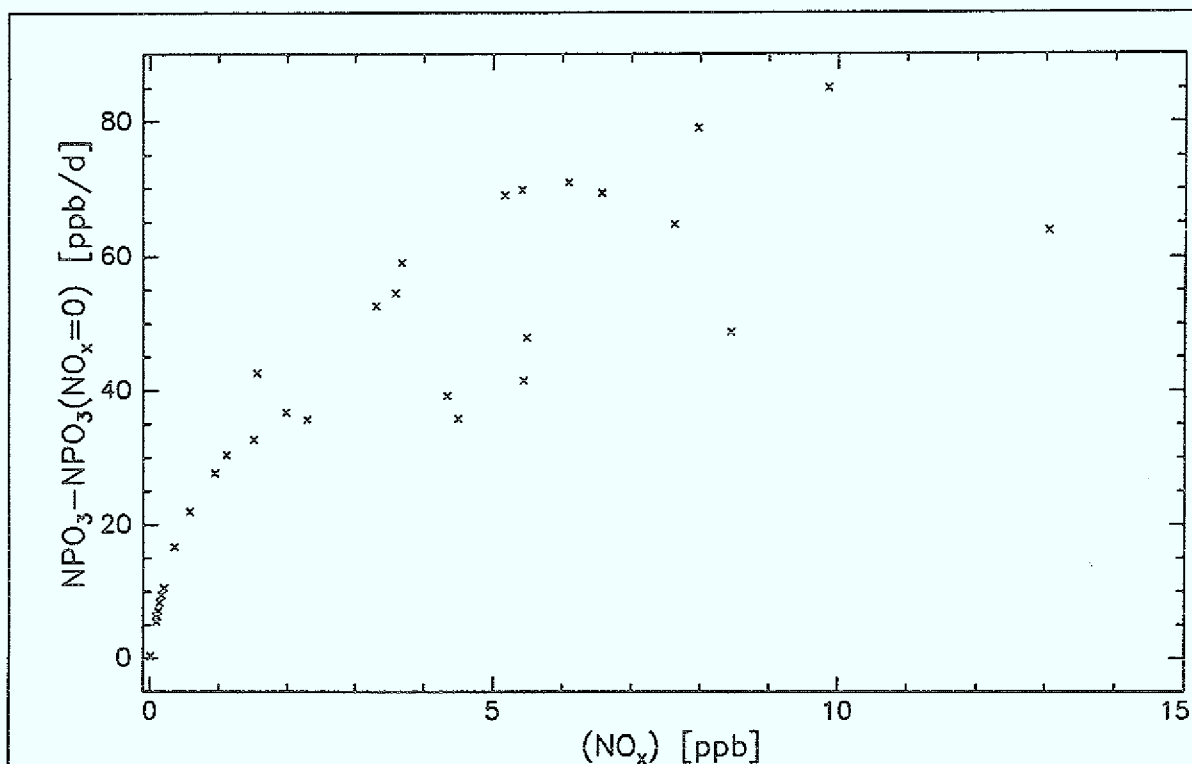


Fig.6.8: Differenz der Tagesmittelwerte der Nettoozonproduktionsraten mit und ohne NO_x (DNPO₃) der Modellläufe zu den Daten im 3 km-Höhenintervall des Fluges A099 als Funktion von (NO_x) bei Initialisierung mit Nichtmethankohlenwasserstoffen.

6.3 Vertikalprofile der photochemischen Teilchenflüsse

Um einen Vergleich mit den mittleren Teilchenflüssen in der globalen Ozonbilanz zu ermöglichen (Tab.2.2) sind in Fig.6.9-6.11 ergänzend die über einen Kilometer gemittelten Nettoproduktionsraten in 10^{10} Ozonmolekülen pro (cm^2s) aufgetragen. Man definiert:

$$\begin{aligned}
 \text{FNPO}_3(z) &:= \text{NPO}_3(z) \cdot N(z) \cdot 10^5 \text{ cm} \\
 \text{FNPO}_3(\text{NO}_x = 0, z) &:= \text{NPO}_3(\text{NO}_x = 0, z) \cdot N(z) \cdot 10^5 \text{ cm} \\
 \text{FDNPO}_3(z) &:= \text{DNPO}_3(z) \cdot N(z) \cdot 10^5 \text{ cm}
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

mit: $N(z)$:= mittlere Anzahl der Luftmoleküle pro cm^3 in der Höhe ($z \pm 0.5$) km
 $\text{NPO}_3(z)$, $\text{NPO}_3(\text{NO}_x=0, z)$ und DNPO_3 in ppb/d

Da die Untergrenze der freien Troposphäre von Flug zu Flug schwankte, dürfen die Beiträge aus den drei untersten Intervallen bis 3.0 km für die Bestimmung des mittleren photochemischen Teilchenflusses in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre nicht voll berücksichtigt werden. Legt man die obere Grenze für die Unterkante der freien Troposphäre gemäß Shell (1988) auf 3 km, läßt sich eine untere Grenze für die photochemischen Flüsse bestimmen, indem man die Beiträge aus den Höhen bis 2.5 km vernachlässigt und das (2.5-3.5) km-Intervall nur zur Hälfte berücksichtigt. Als untere Grenze für den mittleren photochemischen Teilchenfluß aus der Nettoozonproduktionsrate während der Sommerflüge 1990/91 ergibt sich dann $+5.2 \cdot 10^{10}$ Teilchen/ (cm^2s) (unterste Zahl unter den Mittelwertsangaben in Fig.6.10). Die entsprechenden Summen von $\text{FNPO}_3(\text{NO}_x=0)$ (Fig.6.9) und FDNPO_3 (Fig.6.11) liegen bei $-19.1 \cdot 10^{10}$ und $24.4 \cdot 10^{10}$ Teilchen/ (cm^2s) . Demnach betrug der photochemische Beitrag des NO_x ohne Berücksichtigung potentieller Einflüsse von Nichtmethankohlenwasserstoffen während der Meßflüge etwa das drei bis vierfache des durchschnittlichen Jahreseintrags aus der Stratosphäre von $7.8 \cdot 10^{10}$ Teilchen/ (cm^2s) auf der nördlichen Halbkugel (Danielson & Mohnen (1977)). Da die den Teilchenflüssen von FDNPO_3 zugrunde liegenden NO_x -Messungen jedoch nicht für Jahresmittelwerte auf der Nordhalbkugel repräsentativ sein müssen, darf von diesem Vergleich nicht unmittelbar auf das Verhältnis zwischen dem photochemischen NO_x -Beitrag und dem stratosphärischen Beitrag im Jahresmittel geschlossen werden.

Bei einer Initialisierung der Modellläufe zum Flug A099 mit Nichtmethankohlenwasserstoffen wird der Gesamtfluß von FNPO_3 durch den Unterschied der Mittelwerte zwischen drei und sechs km auf $11.0 \cdot 10^{10}$ Teilchen/ (cm^2s) verdoppelt. Dies demonstriert das große Einflußpotential konvektiver Prozesse auf die Ozonbilanz.

Die Verwendung von Teilchenflüssen aus 1 km-Abschnitten gibt einen Eindruck der relativen Beiträge aus den verschiedenen Höhen, der bei der Darstellung in Einheiten ppb/d durch die Druck -und Temperaturgradienten etwas verfälscht wird. (Durch diesen Effekt ist bspw. der

Kurvenverlauf in Fig.6.11 gegenüber Fig.6.5 nach rechts verschoben). Fig.6.11 zeigt, daß die größten NO_x -Beiträge zu den photochemischen Teilchenflüssen während der Meßflüge aus Höhen unterhalb von 5.5 km stammten. Auch an dieser Stelle ist zu beachten, daß sowohl der C-förmige Verlauf der NO_x -Vertikalprofile als auch die absolute Größe der Mischungsverhältnisse nicht repräsentativ für die Nordhalbkugel oder auch nur für mittlere Breiten sein müssen. In größerer Entfernung zum Kontinent wurde bspw. während der Meßflüge im Rahmen von GTE-CITE-2 ein Abfall der NO_y -Mischungsverhältnisse unterhalb von 3 km beobachtet.

Das NO_y und damit wahrscheinlich auch das NO_x zwischen 7.5 und 10 km Höhe stammte gemäß Kap.7 überwiegend aus der unteren Stratosphäre. Würde man gemäß der Diskussion in Kap.7.5 den Fall annehmen, daß die Stickoxide dort wiederum zu 60 % aus Flugzeugemissionen stammten, dann würde der Beitrag der Flugzeugemissionen wegen der ungefähren Proportionalität zwischen DNPO_3 und NO_x mindestens $4.6 \cdot 10^{10}$ Teilchen/(cm^2s) betragen haben⁵⁵. Dies wären bereits 20 % des gesamten NO_x -Beitrags oberhalb der PBL gewesen.

⁵⁵Zur Proportionalität zwischen NO_x und DNPO_3 siehe das kleine Bild in Fig.6.6 für niedrige NO_x -Mischungsverhältnisse.

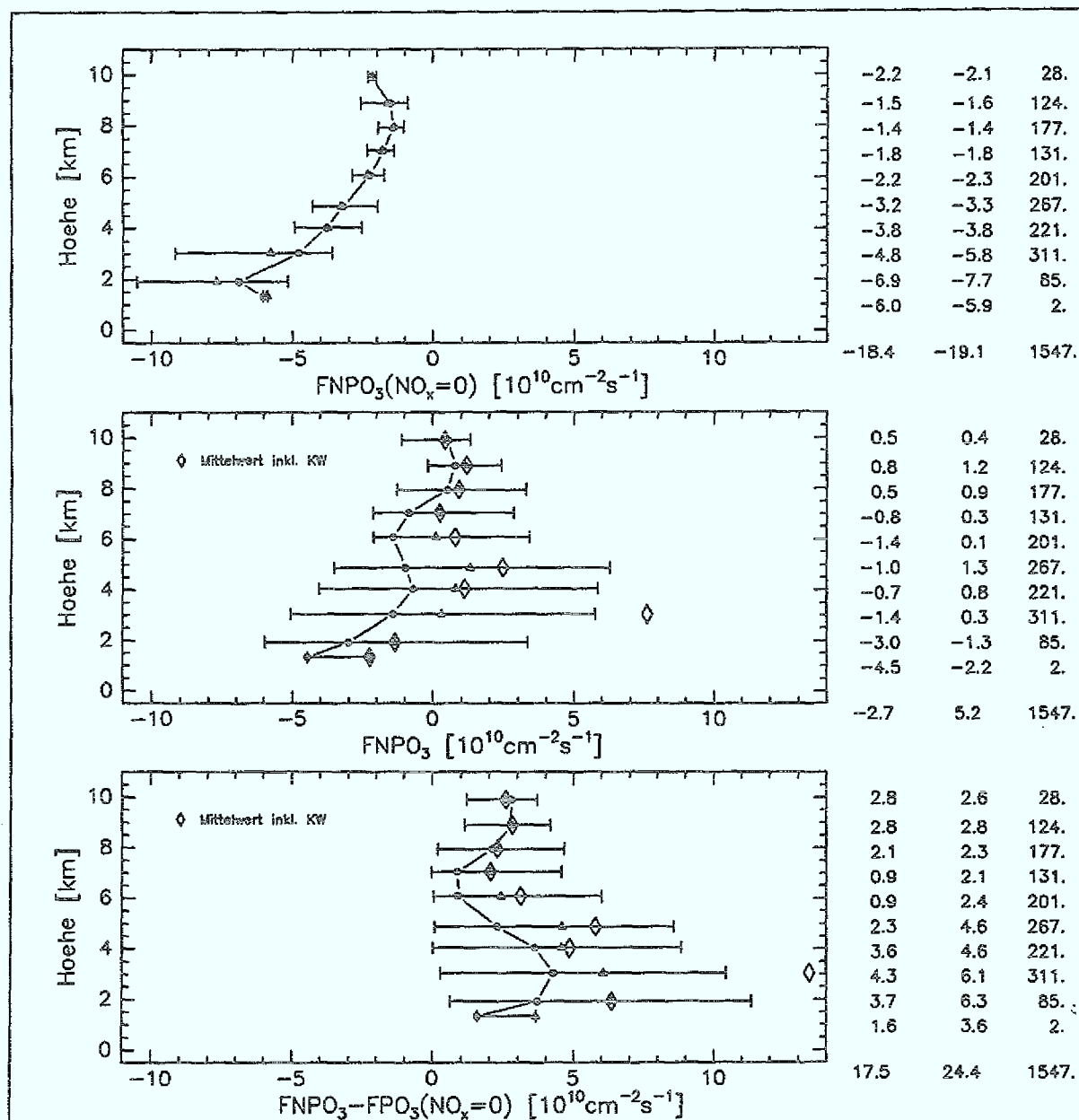


Fig.6.9-6.11: von oben nach unten: Vertikalprofile der Tagesmittelwerte von $\text{FNPO}_3(\text{NO}_x=0)$, FNPO_3 , FDNPO_3 oberhalb der PBL. Es werden die Mediane (Vollkreise), Mittelwerte (volle Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Intervallen dargestellt. Die Rauten repräsentieren die Mittelwerte, wenn die Modellläufe zum Flug A099 zusätzlich mit Nichtmethankohlenwasserstoffen initialisiert werden. Die Zahlenspalten neben der Abbildung geben von links nach rechts den Median, Mittelwert und die Anzahl der Modellläufe im betreffenden Höhenintervall an.

7. Ozon-NO_y-Korrelationen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre

Aufgrund des auffälligen Unterschieds der mittleren (NO_y)/(O₃)-Verhältnisse oberhalb und unterhalb von 2.5 km (Fig.5.8) wurde eine separate Analyse der NO_y-Ozon-Relationen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre durchgeführt⁵⁶. Hierzu wurde in Analogie zu den Vertikalprofilen die Ozonachse oberhalb von 20 ppb in äquidistante Einzelintervalle von 30 ppb unterteilt, in denen die Mediane, Mittelwerte sowie die 15 -und 85 %-Perzentile der NO_y-Mischungsverhältnisse bestimmt wurden. Fig.7.1 zeigt die Darstellung dieser statistischen Größen des Ensembles der [(O₃),(NO_y)]-Wertepaare (Minutenmittelwerte) in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre aller Flüge 1990/91.

Wie bei den Vertikalprofilen liegen auch in Fig.7.1 die Mittelwerte und Mediane teilweise weit voneinander entfernt (siehe das 20-50 ppb Intervall, das insbesondere die Daten des Fluges A099 enthält) und rücken unter dem Kriterium (NO_x)/(NO_y) < 0.5 wieder näher zusammen. Die eingezeichnete Linie sowie die Geradengleichungen in Fig.7.1 repräsentieren die Ausgleichsgerade durch die Mittelwerte der Daten mit (NO_x)/(NO_y) < 0.5. Die Steigung beträgt 130 ppb Ozon pro ppb NO_y. Die Steigung der umgekehrten Auftragung von (NO_y) gegen (O₃) beträgt 7.6·10⁻³. Der Regressionskoeffizient von 0.997 bestätigt die deutlich sichtbare lineare Korrelation.

Die Ozonmischungsverhältnisse oberhalb von 110 ppb stammen fast ausschließlich aus Luftmassen oberhalb der Tropopause. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Ozon -und Temperaturvertikalprofile der betreffenden Einzelflüge (A096-A101, A008, A104). Dementsprechend stammen die Datenpunkte unterhalb von 110 ppb Ozon überwiegend aus der freien Troposphäre.

⁵⁶Zur Bestimmung der unteren Grenze der freien Troposphäre siehe Kap.6.1.

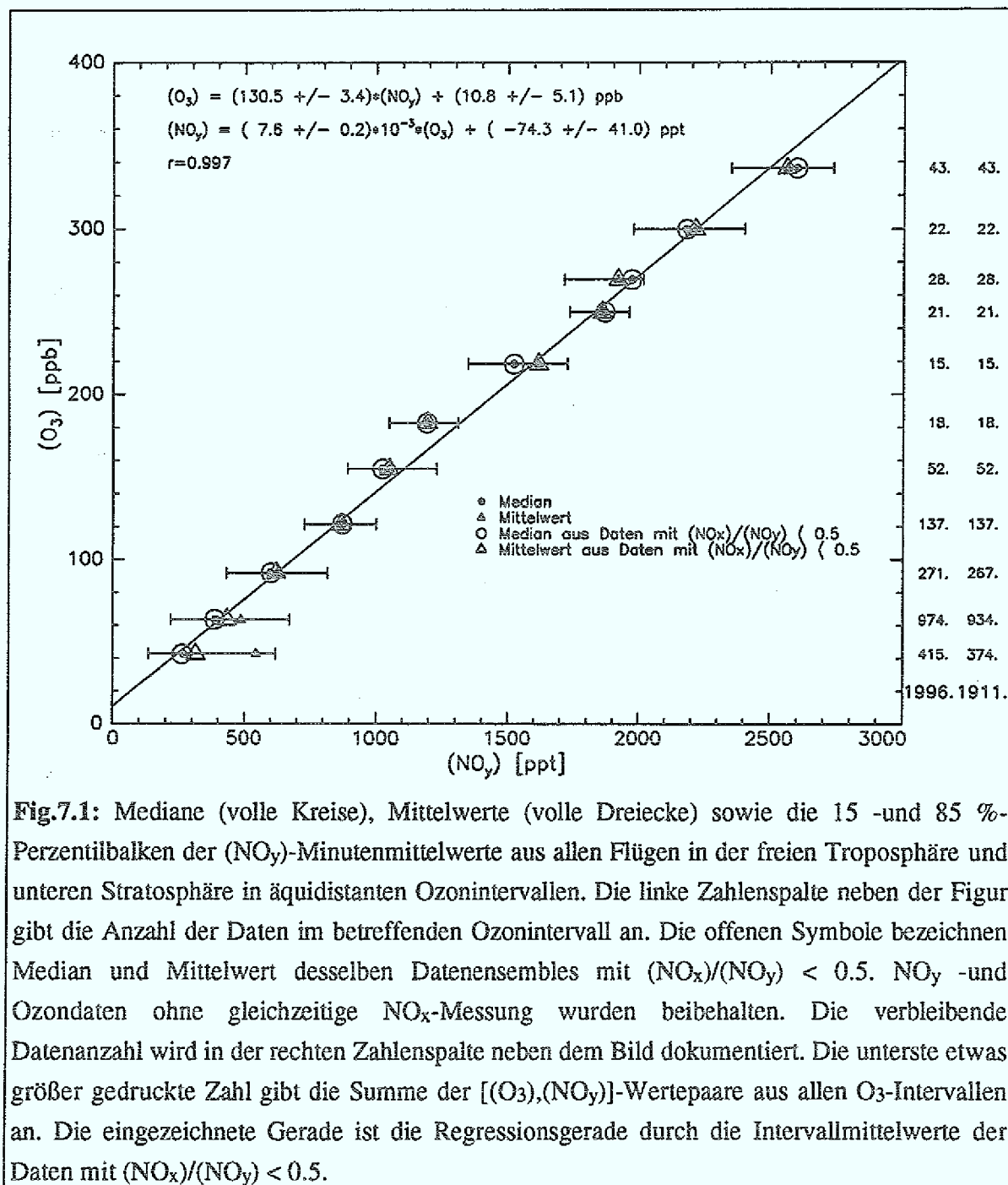


Fig.7.1: Mediane (volle Kreise), Mittelwerte (volle Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentilbalken der (NO_y) -Minutenmittelwerte aus allen Flügen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre in äquidistanten Ozonintervallen. Die linke Zahlenspalte neben der Figur gibt die Anzahl der Daten im betreffenden Ozonintervall an. Die offenen Symbole bezeichnen Median und Mittelwert desselben Datenensembles mit $(NO_x)/(NO_y) < 0.5$. NO_y -und Ozondaten ohne gleichzeitige NO_x -Messung wurden beibehalten. Die verbleibende Datenanzahl wird in der rechten Zahlenspalte neben dem Bild dokumentiert. Die unterste etwas größer gedruckte Zahl gibt die Summe der $[(O_3), (NO_y)]$ -Wertepaare aus allen O_3 -Intervallen an. Die eingezeichnete Gerade ist die Regressionsgerade durch die Intervallmittelwerte der Daten mit $(NO_x)/(NO_y) < 0.5$.

In Fig.7.2 sind ergänzend die Mediane, Mittelwerte sowie 15 -und 85 %-Perzentile von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ für dasselbe Datenensemble gegen (O_3) aufgetragen. Die Perzentilbalken beziehen sich jetzt auf den Datensatz mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$. Die durchgezogenen Linien zeigen die allein aus dem experimentellen Fehler zu erwartende Streuung (1σ) um die sich aus der Geradengleichung in Fig.7.1 ergebenden Werte von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$. Überwiegend systematische Fehler blieben für die Bestimmung der aus den Fehlern zu erwartenden Streuung unberücksichtigt, da sie lediglich das gesamte Datenensemble verschieben würden⁵⁷. Die Verbreiterung des Abstandes zwischen den Linien nach unten hin ist auf den zunehmenden Einfluß der Ungenauigkeit in der Hintergrundbestimmung des Goldkonverters bei abnehmenden NO_y -Mischungsverhältnissen zurückzuführen. Bei einer reinen nur durch Meßfehler bedingten Gaussverteilung müßten etwa 70 % der Daten innerhalb dieser Linien liegen. Aufgrund der Symmetrie der Gaussverteilung würden dann die 15 -und 85 %-Perzentile mit den Linien zusammenfallen. Die Fig.7.2 zeigt demnach, daß insbesondere in den unteren Ozonintervallen eine größere als die aus einer Gaussverteilung zu erwartende Anzahl von Daten außerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit um die Ausgleichsgerade streut. Dies bedeutet eine reale Variabilität von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$, die in der freien Troposphäre größer war als in der unteren Stratosphäre. Der Mittelwert von $7.6 \cdot 10^{-3}$ im obersten Ozonintervall von 320-350 ppb ist mit der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Intervallmittelwerte in Fig.7.1 identisch. Eine genauere Übersicht über die Verteilung der $[(\text{O}_3), (\text{NO}_y)]$ -Wertepaare wird in Tabelle 7.1 gegeben.

	Ozoninter- valle 20-80 ppb	Ozoninter- valle 80-200 ppb	Ozoninter- valle 200-350 ppb	alle Ozoninter- valle
Relativer Anteil der Daten mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ innerhalb des 1σ und 2σ -Bereichs	34 % (1σ) 73 % (2σ)	51 % (1σ) 79 % (2σ)	73 % (1σ) 95 % (2σ)	42 % (1σ) 77 % (2σ)
Relativer Anteil aller Daten innerhalb des 1σ und 2σ -Bereichs	33 % (1σ) 69 % (2σ)	45 % (1σ) 75 % (2σ)	61 % (1σ) 87 % (2σ)	39 % (1σ) 72 % (2σ)

Tabelle 7.1: Verteilungen der $[(\text{O}_3), (\text{NO}_y)]$ -Wertepaare um die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1

⁵⁷Eine nicht auszuschließende Variabilität der HNO_3 -Leistungsverluste wurde mit der Streuung der Verlustmessungen aus den Experimenten 1993/94 oberhalb von 2.5 km mit $\pm 8\%$ abgeschätzt (C.Gerbig, private Mitteilung).

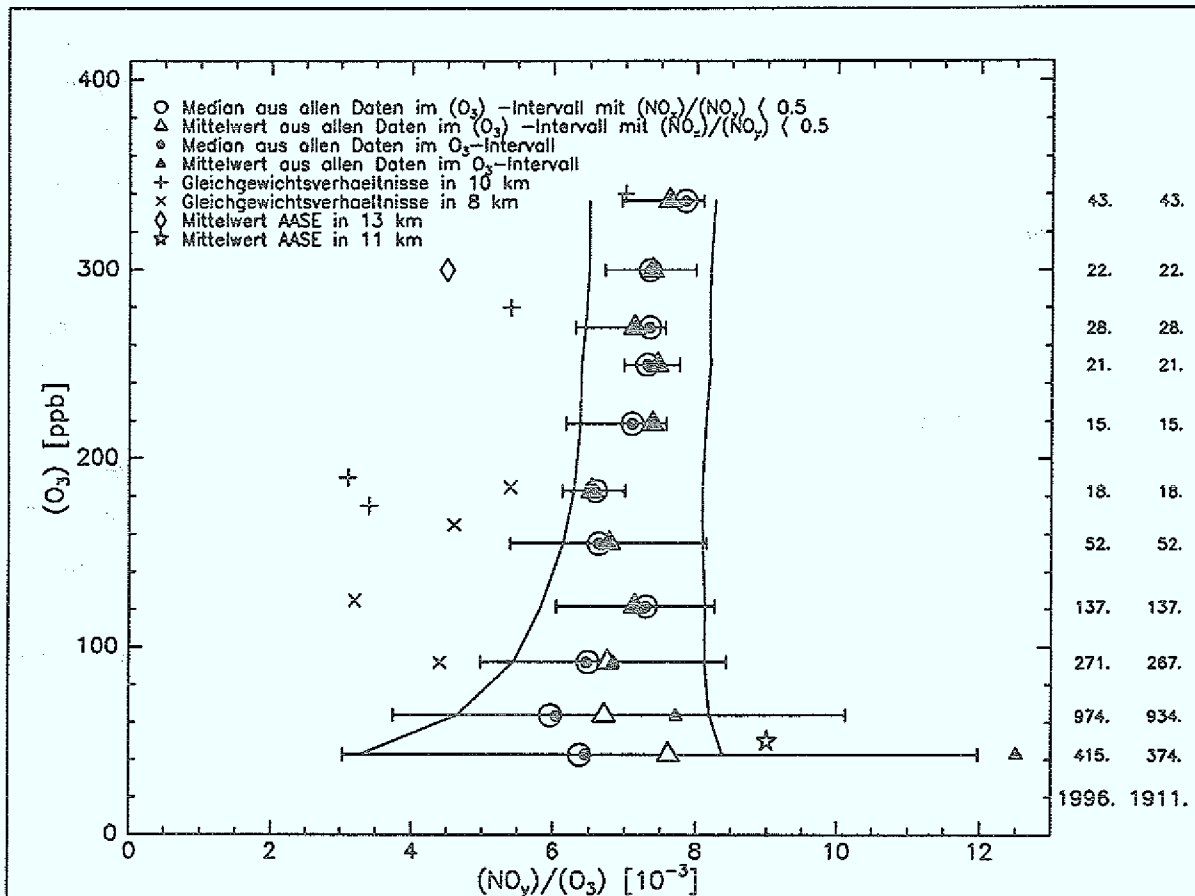


Fig.7.2: Mediane (volle Kreise), Mittelwerte (volle Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentilbalken der $(NO_y)/(O_3)$ -Minutenmittelwerte aus allen Flügen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre in äquidistanten Ozonintervallen. Die durchgezogenen Linien zeigen die allein aus dem experimentellen Fehler zu erwartende Streuung (1σ) um die sich aus der Geradengleichung in Fig.7.1 ergebenden Werte von $(NO_y)/(O_3)$. Die linke Zahlenspalte neben der Figur gibt die Anzahl der Daten im betreffenden Ozonintervall an. Die offenen Symbole bezeichnen Median und Mittelwert desselben Datenensembles mit $(NO_x)/(NO_y) > 0.5$. Daten ohne gleichzeitige NO_x -Messung wurden beibehalten. Die verbleibende Datenanzahl wird in der rechten Zahlenspalte neben dem Bild dokumentiert. Die unterste etwas größer gedruckte Zahl gibt die Summe der $[(O_3), (NO_y)]$ -Wertepaare aus allen O_3 -Intervallen an. Die Kreuz -und X-Symbole stellen $(NO_y)/(O_3)$ -Verhältnisse im photochemischen Gleichgewicht gemäß Tab.7.1 in 10 und 8 km Höhe dar (siehe Kap.7.2). Die Rauten -und Sternsymbole geben die mittleren $(NO_y)/(O_3)$ -Verhältnisse während der AASE-Flüge in circa 13 und 10 km Höhe an (siehe Kap.7.4).

Die Angaben in der Tabelle bestätigen die anhand von Fig.7.2 getroffenen Aussagen. Bei einer reinen Gaussverteilung müßten 68 % der Daten innerhalb des 1σ -Bereichs und 95 % der Daten innerhalb des 2σ -Bereichs liegen. Dies ist für die oberen Ozonintervalle zwischen 200 und 350 ppb der Fall, während in den untersten Intervallen < 80 ppb nur 73 % der Daten in den 2σ -Bereich fallen. Die beiden letzten Zeilen der Tabelle wiederholen die Analyse für das gesamte Datenensemble. Auch für das gesamte Datenensemble ergeben sich nur geringfügig häufigere signifikante Abweichungen von der Geraden. Zusammenfassend läßt sich feststellen:

- 1.) Die während der Sommerflüge 1991 gemessenen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse liegen für $(\text{O}_3) > 300$ ppb konstant bei $7.6 \cdot 10^{-3}$ mit einem Fehler von $(-1..+2.4) \cdot 10^{-3}$.
- 2.) 72 % der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare aus allen Flügen 1990/91 in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre streuen innerhalb der experimentellen Fehler (2σ) um eine Gerade, deren Steigung mit dem $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis von $7.6 \cdot 10^{-3}$ oberhalb von 300 ppb Ozon identisch ist.

7.1 Die Mischungstheorie

Eine naheliegende Erklärung für dieses Ergebnis ist, daß die Gerade Mischung zwischen stratosphärischer Luft, die hohe NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse mit einem konstanten $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis von $7.6 \cdot 10^{-3}$ enthält, und troposphärischer Luft mit vergleichsweise geringen NO_y - und Ozonmischungsverhältnissen widerspiegelt. Je höher die jeweiligen NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse sind, um so höher ist der Anteil von NO_y - und Ozonmolekülen aus der Stratosphäre. Umgekehrt nimmt der Anteil von troposphärischem NO_y und Ozon im unteren Teil der Geraden zu. Der positive Achsenabschnitt würde demnach bedeuten, daß in der an der Mischung beteiligten troposphärischen Luft im Mittel ein etwas niedrigeres $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis als in der Stratosphäre vorlag. In den unteren Ozonintervallen wurden ebenfalls zunehmend signifikante Abweichungen von der Korrelationsgeraden beobachtet. Dies bedeutet, daß die Beziehung zwischen den NO_y - und Ozonmischungsverhältnissen in der freien Troposphäre während der Meßflüge variabler als in der Stratosphäre war. Dies ist auch zu erwarten, da die Beziehung zwischen (NO_y) und (O_3) in der freien Troposphäre durch das komplexe Zusammenwirken verschiedener Prozesse bestimmt ist. Zu den Prozessen, die ein gegebenes $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis erhöhen gehören:

- Mischung mit Luft, in der ein höheres $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis vorliegt, bspw. mit Luft aus der PBL mit hohen Stickoxidkonzentrationen
- Netto stattfindender photochemischer Ozonabbau
- Stickoxidproduktion in Blitzen
- NO-Emissionen durch Flugzeuge

Zu den Prozessen, die $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ erniedrigen gehören:

- Ausregnen der wasserlöslichen Komponenten von NO_y (HNO_3 , NO_3^- ...), da Ozon kaum wasserlöslich ist⁵⁸
- Netto stattfindende photochemische Ozonproduktion
- Mischung mit Luft, in der ein niedrigeres $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis vorliegt

Auch unterhalb von 110 ppb Ozon, also überwiegend in der freien Troposphäre, streut jedoch ein Großteil der Daten (Fig.7.1, Tab.7.1) um die Korrelationsgerade, obwohl die aufgelisteten Prozesse weitgehend unabhängig voneinander stattfinden, so daß eine exakte Kompensation unwahrscheinlich ist. Die beobachtete Korrelation kann deshalb nicht durch das Zusammenwirken dieser Prozesse erklärt werden. Zwar ist die photochemische Ozonproduktion ebenfalls mit NO_y als einem chemischen Ozonvorläufer korreliert, doch ergeben sich hieraus andere Steigungen bzw. $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse (siehe Kap.7.2). Es muß

⁵⁸Der Henrykoeffizient von Ozon beträgt $1.3 \cdot 10^{-2}$ (Briner & Perrottet, 1939)

deshalb die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Zusammensetzung der in der freien Troposphäre gemessenen NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse zu einem signifikanten Teil stratosphärischen Ursprungs waren und die oben aufgeführten Prozesse gegenüber der Einmischung stratosphärischer Luft so klein bzw. so selten waren, daß sie die Ausbildung einer signifikanten Korrelation nicht stören konnten. Tatsächlich kann sich wegen der höheren Variabilität des $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses in der freien Troposphäre die Korrelation nur dann ausbilden, wenn die NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse der an der Mischung beteiligten troposphärischen Luftmassen überwiegend kleiner oder von vergleichbarer Größe sind wie die Mischungsverhältnisse in der an der Mischung beteiligten stratosphärischen Luft. Dieses Ergebnis ist auf dem Hintergrund der verschiedenen Quellstärken von NO_y und Ozon gemäß den Tabellen 2.1 und 2.2 in Kap.2 sowie Kap.6 zu betrachten. So war der photochemische Teilchenfluß aus der Nettoozonproduktion oberhalb der PBL während der Meßflüge von ähnlicher Größe wie der durchschnittliche Jahreseintrag aus der Stratosphäre. Die Korrelation könnte deshalb auf einen erhöhten Einfluß aus der Stratosphäre in der Zeit während der Meßflüge deuten (vergl. Kap.7.2). Gemäß Tabelle 2.1 hat die stratosphärische NO_y -Quelle im Durchschnitt den geringsten Anteil an der Summe aller Quellen. Offensichtlich kann es jedoch in polarer Luft der freien Troposphäre zu einer erheblichen Verschiebung der relativen Beiträge aus den verschiedenen Quellen kommen. Dies könnte zum einen wieder auf einen zeitweise erhöhten Eintrag aus der Stratosphäre deuten und zum anderen darauf, daß das NO_y aus den viel größeren Quellen in der PBL im Gegensatz zum stratosphärischen NO_y durch Trocken- und Naßdeposition wieder weitgehend entfernt wurde, bevor die Mischung stattfand.

7.2 Die Alternativhypothese zur Mischungstheorie:

Photochemisches Gleichgewicht

Eine mögliche Alternativerklärung für die beobachtete Korrelationsgerade wäre, daß die gesamte Gerade einen sich gegenüber Transport schnell einstellenden photochemischen Gleichgewichtszustand zwischen Ozon und NO_y widerspiegeln würde. In diesem Falle wäre Mischung mit stratosphärischem Ozon und NO_y ununterscheidbar von Mischung mit Luftmassen, die sich photochemisch im Gleichgewicht befänden. Die "Photochemische Hypothese" hätte den Vorteil, daß sie auch nichtstratosphärische NO_y -Quellen zulassen würde, ohne die Wahrscheinlichkeit für eine Abweichung von der Geraden zu erhöhen. Sie würde außerdem eine Alternativerklärung für das konstante $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in der unteren Stratosphäre bieten (vergl. Kap.3). Eine saisonale Abhängigkeit aufgrund unterschiedlicher Strahlungsflüsse könnte womöglich die Abweichung zu den Wintermessungen der AASE-Meßflüge erklären (vergl. Kap.3 und Kap.7.3).

Die Hypothese eines photochemischen Gleichgewichts zwischen NO_y und Ozon kann nicht allein durch Verweis auf die positive Nettoozonproduktion (Kap.6) widerlegt werden, da nicht von vornherein auszuschließen ist, daß diese bereits nach geringfügiger Ozonproduktion in ein Gleichgewicht läuft. Zur Überprüfung der Gleichgewichtshypothese wurde deshalb das Boxmodell für verschiedene NO_y -Mischungsverhältnisse, diesmal ohne (NO_x) konstant zu halten, solange integriert, bis kein weiterer Ozonanstieg oder Abfall mehr auftrat. Dies wurde für die typischen Wasserdampfmischungsverhältnisse, Temperaturen und Drucke in acht und zehn km durchgeführt. Die Tabelle 7.2 faßt die Ergebnisse der Modellrechnungen, die die Hypothese nicht bestätigen, zusammen. Die Modellrechnungen zeigen bis auf eine Ausnahme signifikant von den Messungen abweichende $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse im Gleichgewicht, die zusätzlich deutlich mehr mit (NO_y) bzw. (O_3) variieren als die Messungen. Die gewählten NO_y -Startmischungsverhältnisse entsprechen den Medianen und den 15 -bzw. 85 %-Perzentilen in der gewählten Höhe (s. Fig.5.4). Die Ozonstartmischungsverhältnisse wurden entsprechend der Geradengleichung in Fig.7.1 gewählt.

Die Gleichgewichtsverhältnisse von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ sind zum Vergleich als Kreuz -und X-Symbole in Fig.7.2 eingezeichnet. Außer dem Wert für 2.4 ppb NO_y bzw. 340 ppb Ozon liegen die Gleichgewichtsverhältnisse signifikant unter den gemessenen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnissen. Die Abweichung kann nicht durch mögliche HNO_3 -Leitungsverluste erklärt werden, da diese das gemessene $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis erniedrigen würden. Die photochemische Gleichgewichtshypothese ist demnach als alleinige Erklärung für die Korrelation mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Photochemie unvereinbar.

Die Ozonstartmischungsverhältnisse sind durchweg geringer als die Gleichgewichtsmischungsverhältnisse. In den betrachteten Luftmassen fand folglich zum Zeitpunkt der Messungen eine Nettoozonproduktion statt (vergl. Kap.6). Diese hatte die

Höhe [km]	(H ₂ O) [ppm]	(NO _y) [ppb]	$\left(\frac{(\text{NO}_y)}{(\text{O}_3)}\right)_{eq}$ [10 ⁻³]	(O ₃)(t ₀) [ppb]	(O ₃) _{eq} [ppb]	1.2· (O ₃)(t ₀) [ppb]	t(1.2·(O ₃)(t ₀)) [d]	t(0.95· (O ₃) _{eq}) [d]
10	55	2.4	7.0	324	340	389	--	28
10	55	1.5	5.4	206	280	247	69	>84
10	55	0.6	3.1	89	190	107	14	>125
10	155	0.6	3.4	89	175	107	12	>97
8	198	1.0	5.4	141	185	169	36	83
8	198	0.77	4.6	111	165	133	25	109
8	198	0.4	3.2	63	125	76	13	>210
8	1000	0.4	4.4	63	92	76	16	104

Tabelle 7.2: Gleichgewichtszustände zwischen (NO_y) und (O₃) für verschiedene NO_y-Mischungsverhältnisse. Mit $\left(\frac{(\text{NO}_y)}{(\text{O}_3)}\right)_{eq}$ und (O₃)_{eq} wird das (NO_y)/(O₃)-Verhältnis bzw. das

Ozonmischungsverhältnis im Gleichgewicht bezeichnet. (O₃)(t₀) ist das Ozonmischungsverhältnis zum Startzeitpunkt des Modells und t(1.2·(O₃)(t₀)) sowie t(0.95·(O₃)(t₀)) bezeichnen die Integrationszeiten bis zum Erreichen von 1.2·(O₃)(t₀) bzw. 0.95·(O₃)(t₀). Die fett gedruckten Angaben von $\left(\frac{(\text{NO}_y)}{(\text{O}_3)}\right)_{eq}$ sind zum Vergleich auch in Fig.7.2 als

Plus -und X-Symbole eingezeichnet.

Tendenz, die bestehende Korrelationscharakteristik zwischen (NO_y) und (O₃) zu zerstören und in Richtung des photochemischen Gleichgewichts also niedrigeren (NO_y)/(O₃)-Verhältnissen zu verschieben. Aus diesem Grund sind in Tab.7.2 ergänzend die Zeiten t(O₃=1.2·O₃(t₀)) angegeben, die benötigt werden, um das Ozonstartmischungsverhältnis photochemisch um 20 % zu erhöhen. Eine solche Änderung wäre gegenüber den meisten Messungen von (NO_y)/(O₃) signifikant (vergl. Tabelle 4.6 oder den relativen Abstand zwischen den durchgezogenen Linien in Fig.7.2). Die kürzesten Zeiten von circa zwei Wochen zum Erreichen von 1.2·(O₃) wurden für die niedrigeren NO_y -und Ozonstartmischungsverhältnisse gefunden. Die Ausbildung der gemessenen Korrelation konnte demnach nicht wesentlich länger als einige Wochen zurückgelegen haben, vorausgesetzt, daß die berechneten Zeiten t(O₃=1.2·(O₃)(t₀)) auch in nördlicheren Breiten, aus denen ein Teil der Luftmassen stammte, trotz der dort niedrigeren Photolysefrequenzen näherungsweise noch richtig sind. Da die Flüge, in denen schwerpunktmäßig Messungen in der freien Troposphäre stattfanden, auf einen Zeitraum von circa 10 Tagen beschränkt waren und außerdem wechselnde Luftmassen durchflogen wurden,

ist eine Überprüfung dieser Aussage mit Hilfe des Datensatzes nicht möglich. Würde das stratosphärische Ozon während des gesamten Jahres und auf der gesamten Nordhalbkugel mit einem Fluß von $\phi_{St} = 7.8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ kontinuierlich von der unteren Stratosphäre bis zum Erdboden strömen, ließe sich die durchschnittliche Aufenthaltsdauer τ_d eines Ozonmoleküls in einem Höhenintervall bspw. zwischen 7.5 und 9.5 km gemäß Gl.7.1 abschätzen:

$$(7.1) \quad \tau_d(\Delta z) = [\text{O}_3] / \phi_{St} \Delta z \approx (125 \text{ ppb} \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}) / (7.8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \cdot 2 \cdot 10^5 \text{cm} \approx 40 \text{ d}$$

Dies ist länger als die berechneten Zeiten $t(1.2 \cdot (\text{O}_3)(t_0))$. Zum selben Ergebnis kommt man, wenn man die photochemischen und stratosphärischen Teilchenflüsse miteinander vergleicht. Gemäß Fig.6.9 betrug der mittlere photochemische Nettoozonfluß zwischen 7.5 und 9.5 km, $2.4 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dies sind etwa 25 % des angenommenen stratosphärischen Flusses von $7.8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Das $(\text{NO}_y), (\text{O}_3)$ -Verhältnis wäre beim Durchfluß durch das Höhenintervall um 25 % erniedrigt worden. Die obigen Überlegungen sprechen dafür, daß während oder frühestens ein bis zwei Wochen vor den Messungen ein größerer Fluß als $7.8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ aus der Stratosphäre in die später durchflogenen Luftmassen vorlag. Dies wäre auch der Tatsache entsprechend, daß der Eintrag stratosphärischer Luft in die Troposphäre in episodenhaften Prozessen mit kurzzeitig stark erhöhten Flüssen erfolgt, die tatsächlich typischerweise während der im Sommer 1991 angetroffenen synoptischen Situationen auftreten (s. Kap.5.1 sowie Kap.10).

Die Zeit bis zum Erreichen von $0.95 \cdot (\text{O}_3)_{eq}$ liegt in der Größenordnung von mehreren Monaten. Die Integrationszeit bis 100 % von $(\text{O}_3)_{eq}$ ist wegen dem asymptotischen Verlauf von $(\text{O}_3)(t)$ noch wesentlich länger.

Der Vergleich der Gleichgewichtsmischungsverhältnisse für 340 ppb und 190 ppb Ozon in 10 km Höhe zeigt, daß für etwa einen Faktor zwei kleinere Ozonmischungsverhältnisse nur ein viertel der vorher benötigten NO_y -Mischungsverhältnisse gebraucht wird, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Diese Nichtlinearität wurde bereits in Kap.2 auf den Rückkopplungseffekt der Ozonmischungsverhältnisse auf das $(\text{NO})/(\text{NO}_x)$ bzw. (NO/NO_y) -Verhältnis zurückgeführt.

7.3 Wasserdampf-Ozon-Antikorrelation

Die Annahme von Mischungsprozessen zwischen troposphärischer und stratosphärischer Luft ist konsistent mit dem in Fig.7.3 gezeigtem Korrelationsverhalten zwischen Wasserdampf und Ozon. Der vollständigen Darstellung wegen wurde für den Wasserdampf eine logarithmische Skala gewählt. Da der Wasserdampf aus der Troposphäre stammt, führt Mischung mit ozonreicher und wasserdampfärmer stratosphärischer Luft zu einer Antikorrelation. Diese hat gemäß Fig.7.3 bereits in logarithmischer Skala einen gekrümmten Verlauf und zeigt eine größere Streuung als die (O_3) - (NO_y) -Korrelation. Der nichtlineare Verlauf deutet darauf, daß die Antikorrelation nicht nur Verdünnung mit trockener stratosphärischer Luft widerspiegelt, die ähnlich der (N_2O) - (O_3) -Antikorrelation (Kap.3) zu einem linearen Verlauf führen würde. Da die höheren Ozonwerte und entsprechend niedrigeren Wasserdampfmischungsverhältnisse tendenziell in größeren Höhen (vergl. Fig.5.2 und 5.3) liegen, spiegelt die Krümmung auch die Wasserdampfverluste durch Kondensation entlang des mittleren troposphärischen Temperaturprofils mit der Höhe wieder.

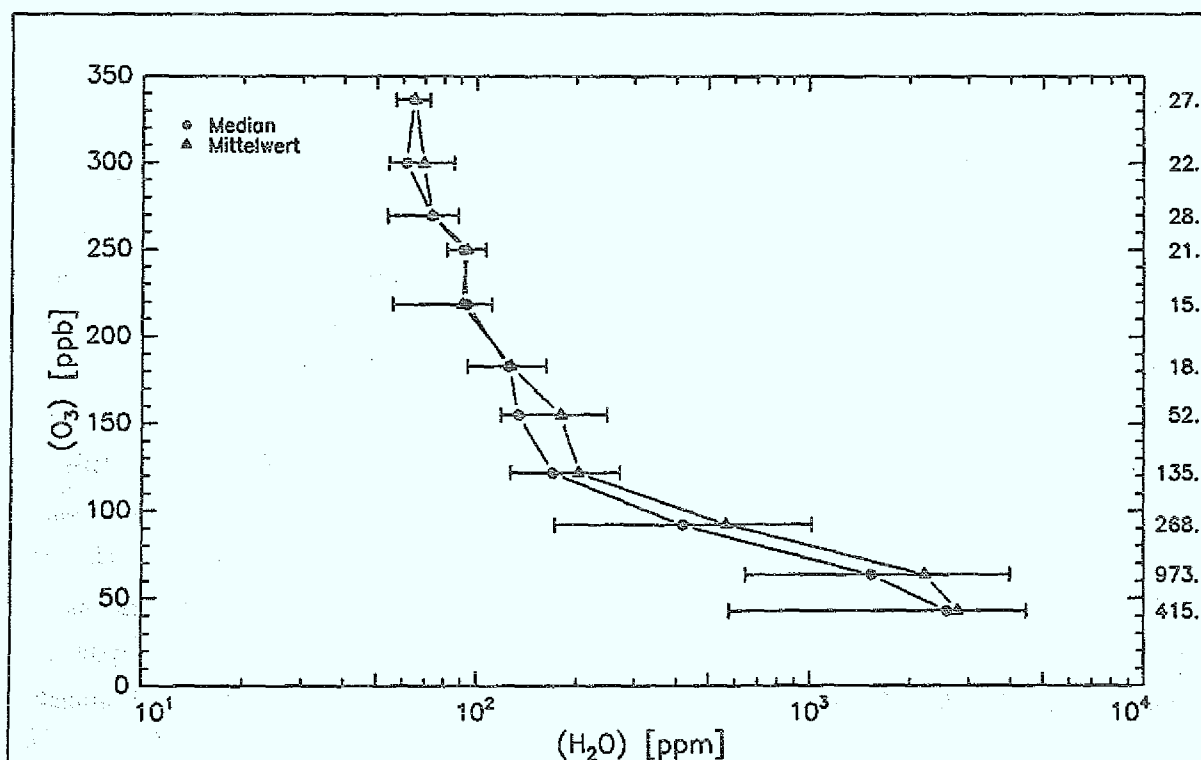


Fig.7.3: Mediane (Kreise), Mittelwerte (Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentilbalken der (H_2O) -Minutenmittelwerte aus allen Flügen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre in äquidistanten Ozonintervallen. Die Zahlenspalte neben der Figur gibt die Anzahl der Daten im betreffenden Ozonintervall an.

7.4 Vergleich der Ozon-NO_y-Korrelation mit anderen Messungen

Die von Murphy et al. (1993) zusammengefassten (NO_y)/(O₃)-Messungen in der unteren Stratosphäre (Kap.3) wurden im Gegensatz zu den vorliegenden Messungen im Winter und überwiegend in größeren Höhen durchgeführt. Die während der AASE-Meßflüge (s. Kap.3) in der unteren Stratosphäre der Nordhemisphäre außerhalb des Polarwirbels⁵⁹ gemessenen (NO_y)/(O₃)-Verhältnisse lagen in 15-18 km Höhe bei $3 \cdot 10^{-3}$ und stiegen mit abnehmender Höhe bis auf $(6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ an der Tropopause in circa 12 km Höhe an. Für 300 ppb Ozon in circa 13 km Höhe betrug das Verhältnis $4.5 \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert ist auch als Rautensymbol in Fig.7.2 eingezeichnet und signifikant von dem auf der Hercules mit einem Fehler von $(-1..+2.4) \cdot 10^{-3}$ gemessenen Wert von $7.6 \cdot 10^{-3}$ verschieden. (Die Abweichung kann nicht durch HNO₃-Leitungsverluste erklärt werden, da diese den gemessenen Wert für (NO_y)/(O₃) erniedrigen). Einen Kilometer unterhalb der Tropopause zeigte das (NO_y)/(O₃)-Verhältnis der AASE-Daten eine sprunghafte Zunahme der Variabilität auf circa $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ um einen Mittelwert von $9 \cdot 10^{-3}$ (Sternsymbol in Fig.7.2).

Während der GTE/CITE-2-Flugzeugmessungen im August/September 1986 wurden simultane NO_y -und Ozonmessungen bis in 6.1 km Höhe über den USA und dem nordöstlichen Pazifik durchgeführt (Hübler et al., 1992). Die Ozonmischungsverhältnisse oberhalb von 4.4 km schwankten zwischen 20 und 80 ppb. In allen Flügen wurden Ozon-NO_y-Korrelationen gefunden, die allerdings nicht immer einheitlich waren. In vier von fünf Flügen in maritimen Luftmassen zeigte sich eine übereinstimmende Charakteristik. Hübler et al. (1992) zeigen für die Daten aus diesen Flügen eine ähnliche Auftragung wie in Fig.7.1 mit einer Einteilung in NO_y-Intervalle anstelle von Ozonintervallen. Da die Autoren keine Ausgleichsgerade angeben, wurden die Intervallmittelwerte aus der Abbildung bestimmt und hieraus die Ausgleichsgerade berechnet. Sie ist mit der Geradengleichung in Fig.7.1 nahezu identisch. Auch die Messungen im Rahmen von MLOPEX im Mai/Juni 1988 in 3.4 km Höhe auf Hawaii (ebenfalls pazifischer Ozean 20° N), die Ozonmessungen zwischen 20 und 60 ppb umfassen, zeigen eine positive Korrelation. Fig.7.4 zeigt analog zu Fig.7.1 die Mittelwerte der an Bord der Hercules gewonnenen [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare mit (NO_x)/(NO_y) < 0.5 in 10 ppb-Intervallen bis 100 ppb Ozon. Ebenfalls eingezeichnet ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1. Der unterste weit neben der Geraden liegende Mittelwert kommt durch den in diesem Ozonintervall dominierenden Einfluß der Daten aus dem Flug A009 zustande, der ein abweichendes Verhalten bezüglich der NO_y-O₃-Korrelation zeigte. Zum Vergleich sind auch die Mittelwerte und Ausgleichsgeraden aus den oben genannten Messungen sowie für die Messungen aus den AASE-Flügen unterhalb von 100 ppb Ozon. eingezeichnet. Auch die AASE -und MLOPEX-Daten liegen insbesondere unterhalb von 400 ppt sehr nahe an der Ausgleichsgeraden der

⁵⁹Innerhalb des Polarwirbels wurden erhebliche Denitrifikationen in der unteren Stratosphäre beobachtet mit einer entsprechend hohen Variabilität von NO_y/O₃ (siehe bspw. Kondo et al., 1992), so daß diese Daten für einen Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen ungeeignet sind. (Zur Definition des polaren Vortex siehe Fußnote in Kap.3).

Herculesdaten. Hübler et al. (1992) kommen analog zur Mischungstheorie (Kap.7.1) zu dem Schluß, daß das NO_y und Ozon der freien Troposphäre während der MLOPEX-Messungen zu einem großen Teil aus der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre stammte und Prozesse, die das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis ändern, entweder klein oder in Balance gewesen sein müssen.

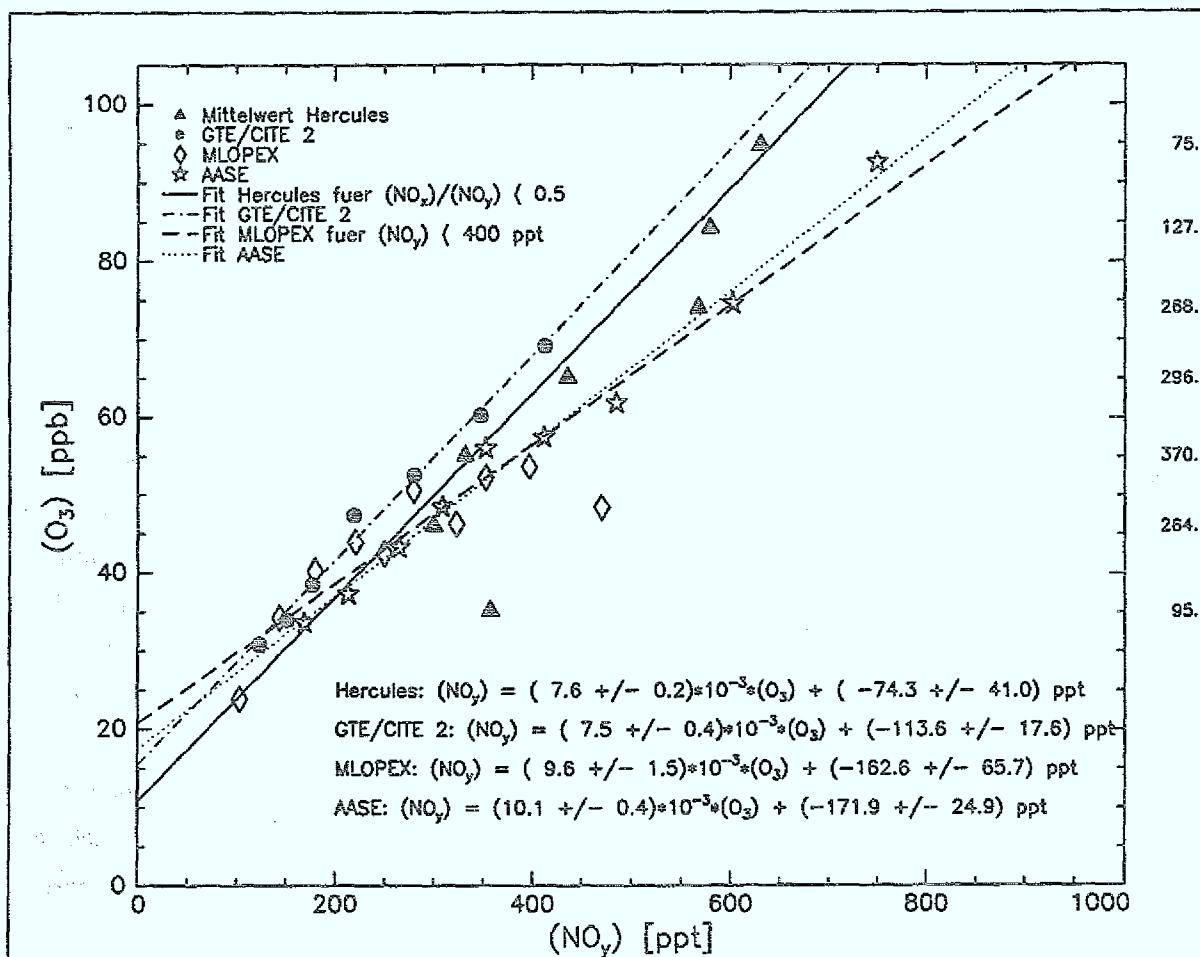


Fig.7.4: Mittelwerte (volle Dreiecke) der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ in 10 ppb-Intervallen bis 100 ppb Ozon. Die Zahlenspalte neben der Figur gibt die Anzahl der Daten im betreffenden Ozonintervall an. Daten ohne gleichzeitige NO_x -Messung wurden beibehalten. Ebenfalls dargestellt sind die Mittelwerte aus den Messungen der GTE/CITE-2, MLOPEX -und AASE-Experimente gemäß den Abbildungen von Hübler et al. (1992). Die Legende in der Figur oben links gibt die jeweils verwendeten Symbole an.

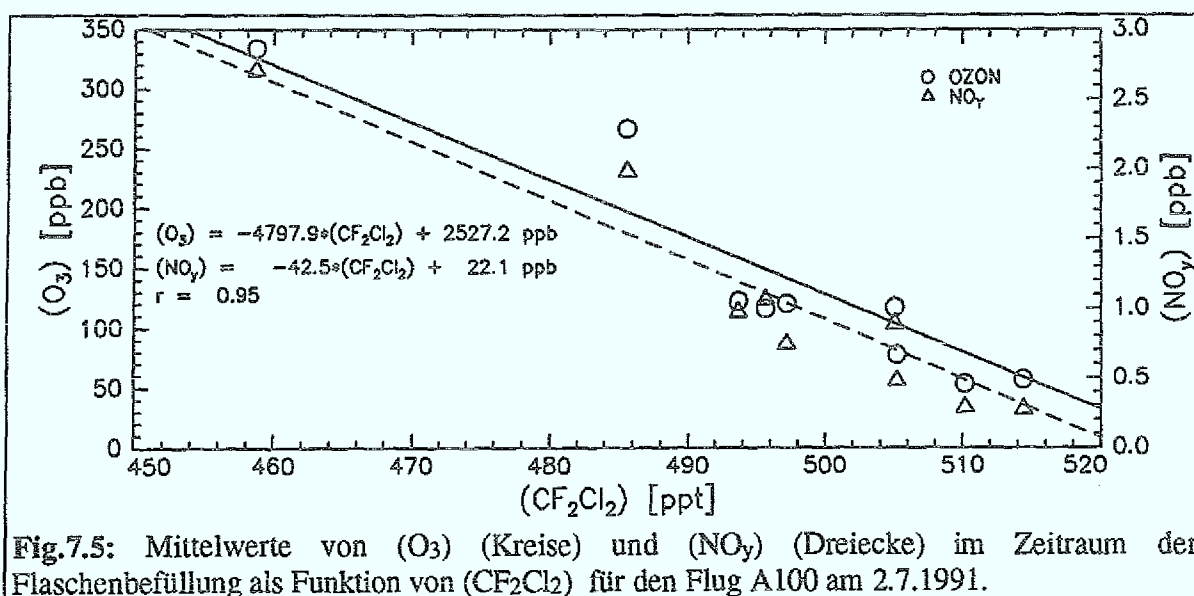
Für den Unterschied zwischen den Hercules -und den AASE-Messungen oberhalb der Tropopause (s.o.) sind verschiedene Erklärungshypothesen denkbar:

1. Einmischung NO_y -reicher troposphärischer Luft in die untere Stratosphäre könnte das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis der Messungen an Bord der Hercules gegenüber den AASE-Messungen angehoben haben. Eine solche Einmischung sollte entsprechend einem abnehmenden Anteil troposphärischer Luft einen zunehmenden Einfluß mit abnehmenden Ozonmischungsverhältnissen haben. Die Messungen zeigen jedoch gemäß dem positiven Achsenabschnitt in Fig.7.1 den umgekehrten Trend.
2. Vertikale Umverteilungen des NO_y durch heterogene Prozesse, die zu lokalen Erhöhungen der NO_y -Mischungsverhältnisse geführt haben könnten (vergl. Kap.3), sind wegen der Konstanz der gemessenen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse äußerst unwahrscheinlich.
3. Das gefundene $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis ist mehr als die AASE-Daten durch NO-Quellen aus dem Flugverkehr in der unteren Stratosphäre angehoben, da die Flugzeugemissionen schwermäßig zwischen acht und zwölf km stattfinden (Kavanaugh 1988). Diese Höhen liegen für polare Luft überwiegend oberhalb der Tropopause, für die AASE-Daten außerhalb des Polarwirbels jedoch fast ausschließlich in der Troposphäre. Diese Erklärung wäre in Einklang mit bisherigen Abschätzungen, wonach der NO-Eintrag aus Flugzeugen in die untere Stratosphäre von vergleichbarer Größenordnung wie der natürliche Teilchenfluß aus der N_2O -Oxidation ist (vergl. Tab.2.1) und würde auch zu der Beobachtung während der AASE-Flüge passen, daß das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in circa 11 km (1 km unter der mittleren Tropopause) noch weiter anstieg.
Sollte sich allerdings ein praktisch konstantes $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis als charakteristisch für polare Luft in der unteren Stratosphäre herausstellen⁶⁰, müßte geklärt werden, wie bei einem signifikanten Flugzeugbeitrag mit Injektionen in verschiedene Höhen mit variablen Ozon -und NO_y -Mischungsverhältnissen (s. Fig.5.3) eine so geringe Variabilität von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ entstehen kann.
4. Das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in polaren Luftmassen der unteren Stratosphäre ist durch photochemischen Ozonabbau für $(\text{O}_3) > 340$ ppb angehoben. Diese Erklärung wäre qualitativ in Übereinstimmung mit entsprechenden Modellrechnungen von Solomon et al. (1985), die bei Murthy et al. (1993) abgebildet werden. Die zitierten Modellrechnungen zeigen im Winter in circa 18 km Höhe beim Übergang von mittleren in nördlichere Breiten zwischen 45 und 70° N einen Anstieg von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ von $3 \cdot 10^{-3}$ auf $4 \cdot 10^{-3}$.

⁶⁰Dies deutet sich aus weiteren Messungen an Bord der Hercules in der unteren Stratosphäre im März und Mai 1993 an.

Die Klärung der Frage, ob bzw. in welchem Maße das höhere $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis auf zusätzliches NO_y oder photochemischen Ozonabbau zurückzuführen sind, bedarf weiterer Untersuchungen. Eine denkbare experimentelle Methode für zukünftige Meßflüge wäre beispielsweise, die NO_y - und Ozonantikorrelationen mit N_2O zu bestimmen (vergl. Kap.3). Bei einem signifikanten Flugzeugeinfluß sollten Änderungen von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ mit Abweichungen von der Linearität der NO_y - N_2O -Antikorrelation in Richtung höherer NO_y -Werte einhergehen. Bei einem signifikanten photochemischen Ozonabbau sollten Abweichungen in Richtung von zu niedrigen Ozonwerten zu beobachten sein.

Während des Fluges A100 am 2.7.1991 wurden auch oberhalb der Tropopause einzelne Luftproben zur Kohlenwasserstoffbestimmung genommen. In Fig.7.5 sind für diesen Flug die mittleren NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse aus dem zur Flaschenbefüllung benötigten Zeitraum als Funktion der CF_2Cl_2 -Messungen aufgetragen. Es deutet sich eine lineare Antikorrelation an. Diese ist wie die Antikorrelation mit N_2O auf die Langlebigkeit von CF_2Cl_2 in Verbindung mit der Lokalisierung der Quellen und Senken auf die Troposphäre bzw. Stratosphäre zurückzuführen (vergl. Kap.3). Messungen von Engel & Schmidt (1994) zeigten dementsprechend eine breiten- und jahreszeitenunabhängige positive lineare Korrelation zwischen N_2O und CF_2Cl_2 mit einer Steigung von 650 (ppb N_2O)/(ppb CF_2Cl_2). Hieraus lassen sich mit Hilfe der in Fig.7.5 angegebenen Steigungen von NO_y und Ozon gegen CF_2Cl_2 die entsprechenden Steigungen gegen N_2O herleiten. Diese betragen -7.4 (ppb Ozon)/(ppb N_2O) und -0.065 (ppb NO_y)/(ppb N_2O). Letzterer Wert ist mit der von Murphy & Fahey (1994) angegebenen Steigung für mittlere, nördliche Breiten nahezu identisch, während der Wert für Ozon etwa einen Faktor 3 niedriger als die entsprechende Angabe dieser Autoren ist. Vorbehaltlich der geringen Datenanzahl und der Allgemeingültigkeit des verwendeten Verfahrens deuten die wenigen Fluorchlorkohlenwasserstoffmessungen demnach auf die Abwesenheit von zusätzlichen NO_y -Quellen bspw. durch Flugzeugemissionen und stattdessen auf eine photochemisch bedingte Ozonreduktion.



7.5 Identifikation nichtstratosphärischer NO_y -Beiträge zu Einzelmessungen

Unter der Voraussetzung, daß das $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis der unteren Stratosphäre gegenüber der mittleren Aufenthaltsdauer von NO_y und Ozon in der freien Troposphäre konstant ist, kann es benutzt werden, um eine untere Grenze für nichtstratosphärische Anteile an einzelnen (NO_y) -Messungen in der freien Troposphäre abzuschätzen: Bei einer gleichzeitigen Messung von Ozon und NO_y läßt sich mit dem Grenzfall, daß maximal alles Ozon aus der Stratosphäre stammen könnte, durch Multiplikation der gemessenen Ozonmischungsverhältnisse mit dem bekannten stratosphärischen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis der maximale Anteil von stratosphärischem NO_y angeben. Liegt das tatsächlich gemessene (NO_y) über dem so berechneten maximal möglichen stratosphärischen (NO_y) , so stammt mindestens die Differenz aus einer nichtstratosphärischen NO_y -Quelle. Dieses Verfahren setzt voraus, daß in dem beobachteten Luftpaket kein signifikanter photochemischer Ozonabbau stattgefunden hat, der ebenfalls zu einer Erhöhung des $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses geführt haben könnte. Die Wahrscheinlichkeit hierfür muß im Einzelfall überprüft werden.

Die Umkehrung des Arguments zum Nachweis photochemisch produzierten Ozons in Luftpaketen mit geringeren $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnissen als in der unteren Stratosphäre ist nicht möglich, da wegen der nur langsamen photochemischen Ozonproduktion in der freien Troposphäre in der Größenordnung von einem ppb am Tag Verlustprozesse von NO_y durch Ausregnen, die ebenfalls zu einer Verringerung von $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ führen würden, berücksichtigt werden müssen.

Deutliche Beispiele für nichtstratosphärische NO_y -Beiträge in der freien Troposphäre sind der Flug A099 und wahrscheinlich der Flug A009. Die Einzelprofile der Dokumentation zeigen, daß in beiden Flügen auch oberhalb von 3 km erheblich höhere $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse als $7.6 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurden. Während für den Flug A009 die Ursache für das hohe $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in 6-8 km Höhe nicht identifiziert werden konnte, sind die hohen Mischungsverhältnisse im Flug A099 vermutlich auf schnellen Vertikaltransport in konvektiven Zellen zurückzuführen (s. Kap.5.3).

8. Ozon- NO_y -Korrelationen in der Planetaren Grenzschicht

8.1 Smogepisoden in britischen und kontinentalen Luftmassen

Fig.8.1 zeigt analog zu den (O_3) - (NO_y) -Profilen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre (Kap.7) die Darstellung der statistischen Größen des Ensembles aller $[(\text{O}_3), (\text{NO}_y)]$ -Wertepaaren (Minutenmittelwerte) in der PBL. Die Ozonachse wurde für diese Darstellung oberhalb von 25 ppb in 10 ppb-Intervalle eingeteilt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse aus Fig.7.1 für die Daten oberhalb der PBL eingezeichnet. Innerhalb der PBL zeichnet sich eine nichtlineare Korrelation mit deutlich niedrigeren Steigungen und entsprechend den Vertikalprofilen erheblich höheren NO_y -Mischungsverhältnissen ab⁶¹. Die Korrelation innerhalb der PBL ist im wesentlichen auf die Beiträge der Flüge A102, A103, A105 und A106 zurückzuführen, in denen gezielt Smogperioden untersucht wurden. Fig.8.2 zeigt beispielhaft, wie während dieser Flüge abwechselnd vertikale Profile durch die PBL und horizontale Profile in der PBL geflogen wurden. Die Figuren 8.3a-d geben einen Überblick über den Ort und die Flughöhe der Horizontalprofile. Der Vergleich mit den Rückwärtstrajektorien (Figuren 10.3_A102, 10.3_A103, 10.3_A105 und 10.3_A106 in der Dokumentation) zeigt, daß überwiegend Luftmassen untersucht wurden, die schon sechs bis zwölf Stunden die Hauptemissionszentren auf dem europäischen Festland bzw. den Britischen Inseln verlassen hatten. Dies spiegelt sich auch im $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis wieder, das für die Horizontalprofile in den Figuren 8.4a-d logarithmisch als Funktion von (NO_y) aufgetragen ist. Die meisten Punkte liegen bereits unterhalb von 0.15. Die Figuren 8.5a-d zeigen ergänzend die Temperaturverläufe in den Vertikalprofilen. Man erkennt, daß sich über dem Meer Inversionsschichten gebildet hatten, die den Kontakt der Luft oberhalb der Inversionsschicht mit der Wasseroberfläche unterbanden oder zumindest abschwächten.

In Fig.8.6a-d sind die $[(\text{O}_3), (\text{NO}_y)]$ -Wertepaare der einzelnen Horizontalprofile aus den hier betrachteten Flügen gegeneinander aufgetragen. Mit Ausnahme der Horizontalprofile in A103 zeigt sich für alle Flüge eine nichtlineare positive Korrelation. Gleichzeitig fällt auf, daß die Korrelationen für die verschiedenen Flüge einen unterschiedlichen Verlauf zeigen. Dies wird noch deutlicher durch Fig.8.7 dokumentiert, die die Horizontalprofile nach Flügen sortiert zusammenfaßt.

Durch Vergleich mit der in Kap.7 diskutierten Korrelationsgeraden läßt sich Einmischung von stratosphärischer Luft als Ursache für die gefundenen Korrelationen ausschließen. Die Korrelationen müssen deshalb auf photochemische Ozonproduktion als Folge von Koemissionen von Stickoxiden, CO, CH_4 und Nichtmethankohlenwasserstoffen (NMKW)

⁶¹Eine Ausnahme von der Korrelation bilden die Daten im Ozonintervall 25-35 ppb. Eine Einzelanalyse dieser Datengruppe zeigt, daß die Punkte überwiegend aus hoch belasteten Luftmassen nördlich von London des Flugs A099 stammen und ein hohes $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis haben. Hierdurch konnte zum einen noch kein photochemisches Ozon gebildet werden und zum anderen wurden die Ozonmischungsverhältnisse durch Titration mit NO (R1) erniedrigt.

zurückzuführen sein. Grundsätzlich müssen die gefundenen $[(O_3), (NO_y)]$ -Wertepaare bzw. die Korrelationen als das Resultat des Zusammenwirkens mehrerer Prozesse verstanden werden:

- zeit -und ortsabhängige Injektionen von NO_x , CO und Kohlenwasserstoffen in verschiedene Volumenelemente ("kleine homogen durchmischte Luftpakete") von sich großräumig bewegendenden Luftmassen
- gleichzeitige Photochemie bzw. Nachtchemie
- gleichzeitige Mischung zwischen verschiedenen Volumenelementen
- gleichzeitige Trocken und/oder Naßdeposition

Nimmt man an, daß die gemessenen Volumenelemente der durchflogenen Luftmassen über dem Meer nur wenig durch weitere Emissionen, Mischungs -oder Depositionsprozesse beeinflusst wurden, stellen die gemessenen $[(O_3), (NO_y)]$ -Wertepaare das bei gegebenen Startmischungsverhältnissen von NO_x , NO_y , Kohlenwasserstoffen, CO und Ozon nach einer Zeit Δt gebildete Ozon dar. In den meisten Fällen war Δt lange genug, um fast das gesamte NO_x in NO_z umzuwandeln (Fig.8.4a-d). Um mögliche Effekte durch kürzere Transportzeiten auszuschließen, zeigen die Figuren 8.8a-d und 8.9 dieselben Korrelationen wie die Figuren 8.6 und 8.7, allerdings unter der Bedingung $(NO_x)/(NO_y) < 0.15$. Auch unter diesem Kriterium bleibt der typische nichtlineare Kurvenverlauf erhalten. Nimmt man weiterhin an, daß aufgrund von Koemissionen innerhalb einer Luftmasse zum Startzeitpunkt annähernd feste Verhältnisse der NO_x -und NMKW-Mischungsverhältnisse zu (NO_y) bestanden, würde dies unter den oben gemachten Annahmen wegen des konservativen Charakters von NO_y (vergl. Kap.2.1) bedeuten, daß ebenfalls nichtlineare Korrelationen zwischen ΔO_3 und den Startmischungsverhältnissen der Ozonvorläufer NO_x und NMKWs bestanden.

Die Nichtlinearität der Korrelation kann nicht durch konzentrationsabhängige Depositionsverluste von NO_y entstanden sein, da zum einen Deposition an der Wasseroberfläche zumindest tagsüber durch die Temperaturinversionen unterbunden oder reduziert wurde, und zum anderen auch die nur schwach deponierenden Kohlenwasserstoffe und CO die nichtlineare Korrelation mit Ozon in etwa reproduzieren. Letzteres wird in den Figuren 8.10a-e illustriert, in denen die Mischungsverhältnisse der langlebigen Kohlenwasserstoffe Acetylen, Benzol, Isobutan, Ethan und von CO gegen die mittleren Ozonmischungsverhältnisse aus dem jeweiligen Zeitabschnitt zur Flaschenbefüllung aufgetragen ist. Zum Vergleich sind ebenfalls die mittleren NO_y -Mischungsverhältnisse aus denselben Zeitabschnitten dargestellt (Fig.8.10f).

Nichtlinearität der reinen Photochemie bezüglich der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung ohne Berücksichtigung von Deposition und Mischung wurde implizit bereits von Dodge (1977) in Modellrechnungen im Rahmen der sogenannten EKMA-Diagramme gefunden, die benutzt wurden, um Kontrollstrategien zur Ozonbildung zu formulieren. Frühere NO_x -und Ozonmessungen in Niwot Ridge (Colorado), die von Liu et al. (1987) analysiert und modelliert

wurden, ergaben ebenfalls Hinweise auf eine Nichtlinearität. Lin, Trainer und Liu (1988) geben mit Hilfe von Modellrechnungen eine ausführliche Analyse der Abhängigkeit der Nichtlinearität der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung von der Zusammensetzung der Nichtmethankohlenwasserstoffe, dem Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zu NO_x und den Hintergrundkonzentrationen der natürlichen Kohlenwasserstoffe.

... ..

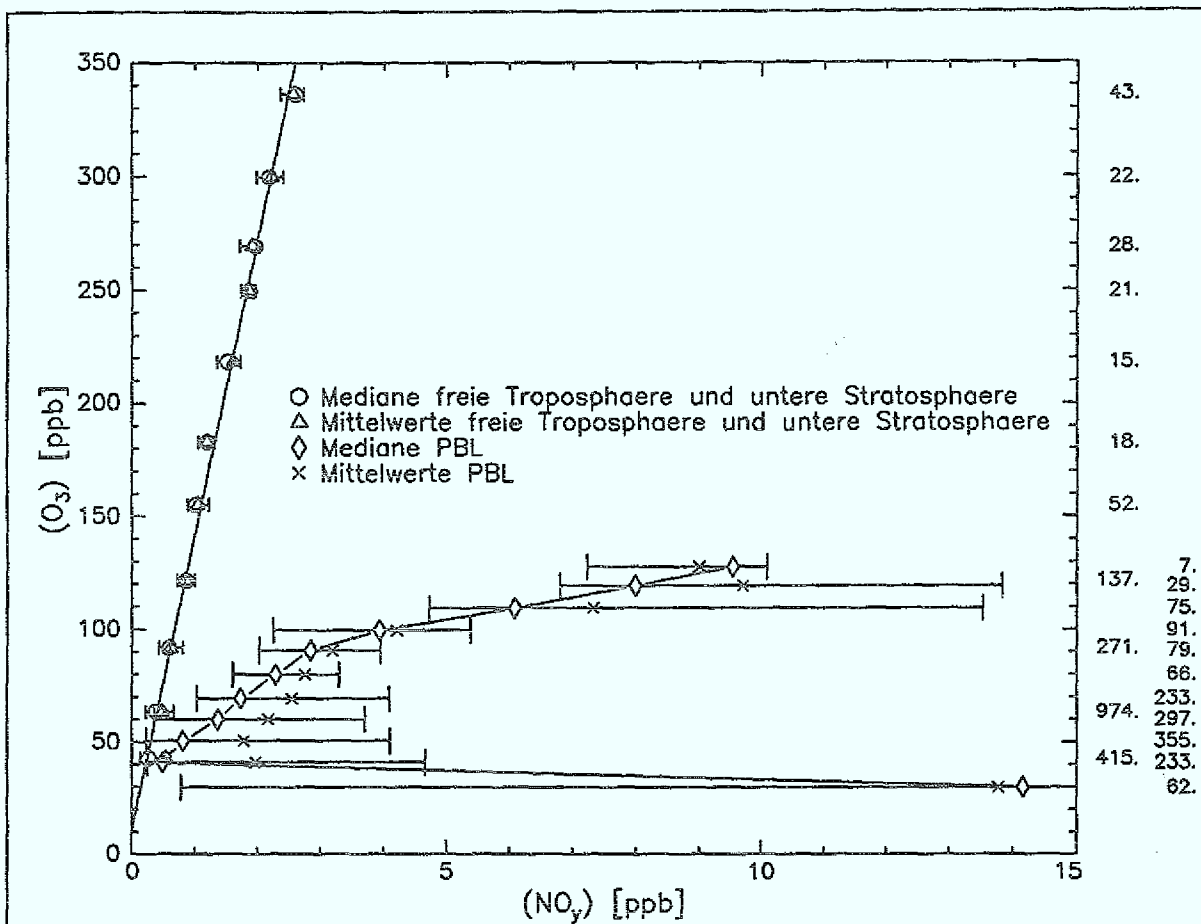


Fig.8.1: Mediane, Mittelwerte sowie die 15 -und 85 %-Perzentile der (NO_y) -Minutenmittelwerte in den Ozonintervallen der PBL (Rauten und Kreuze). Zum Vergleich sind dieselben Größen auch für die freie Troposphäre und untere Stratosphäre (Kreise und Dreiecke) eingezeichnet. Die Zahlenspalten geben die Anzahl der jeweiligen Daten im betreffenden Ozonintervall an (links: freie Troposphäre und untere Stratosphäre; rechts: PBL)

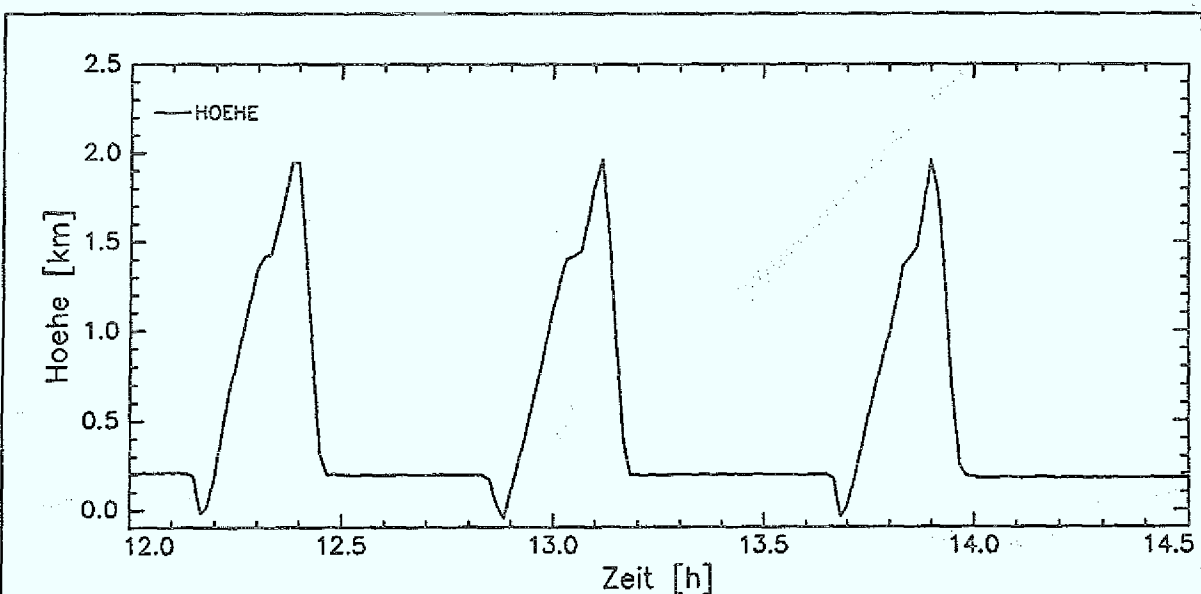


Fig.8.2: Zeitlicher Verlauf der Flughöhe während typischer Vertikal -und Horizontalprofile durch die PBL in den Smpgeisoden.

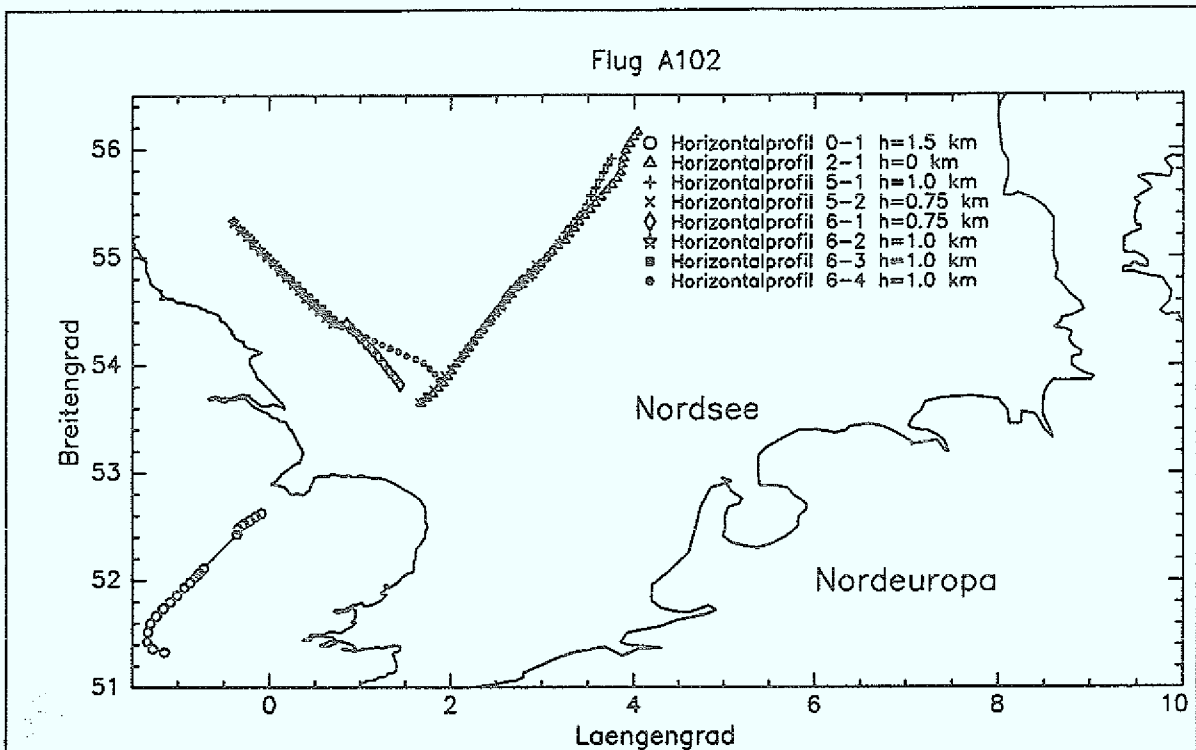


Fig.8.3a: Flugrouten während der verschiedenen Horizontalprofile in der PBL des Fluges A102 am 4. Juli 1991.

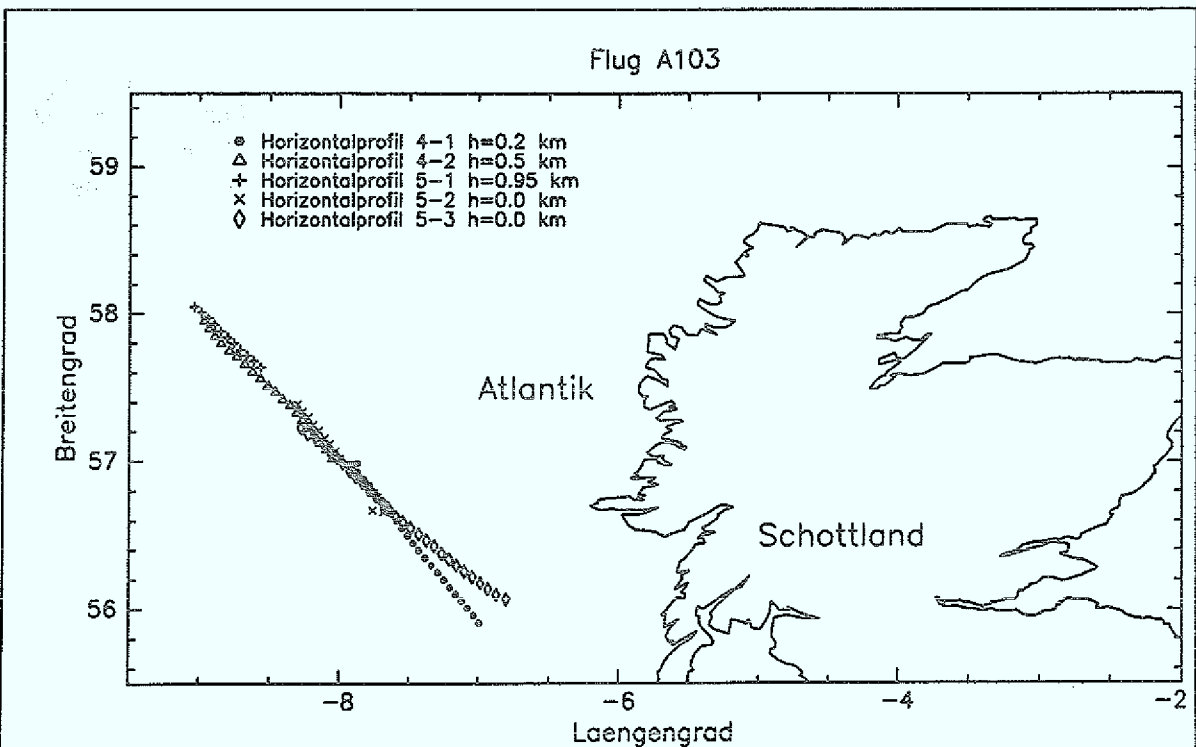
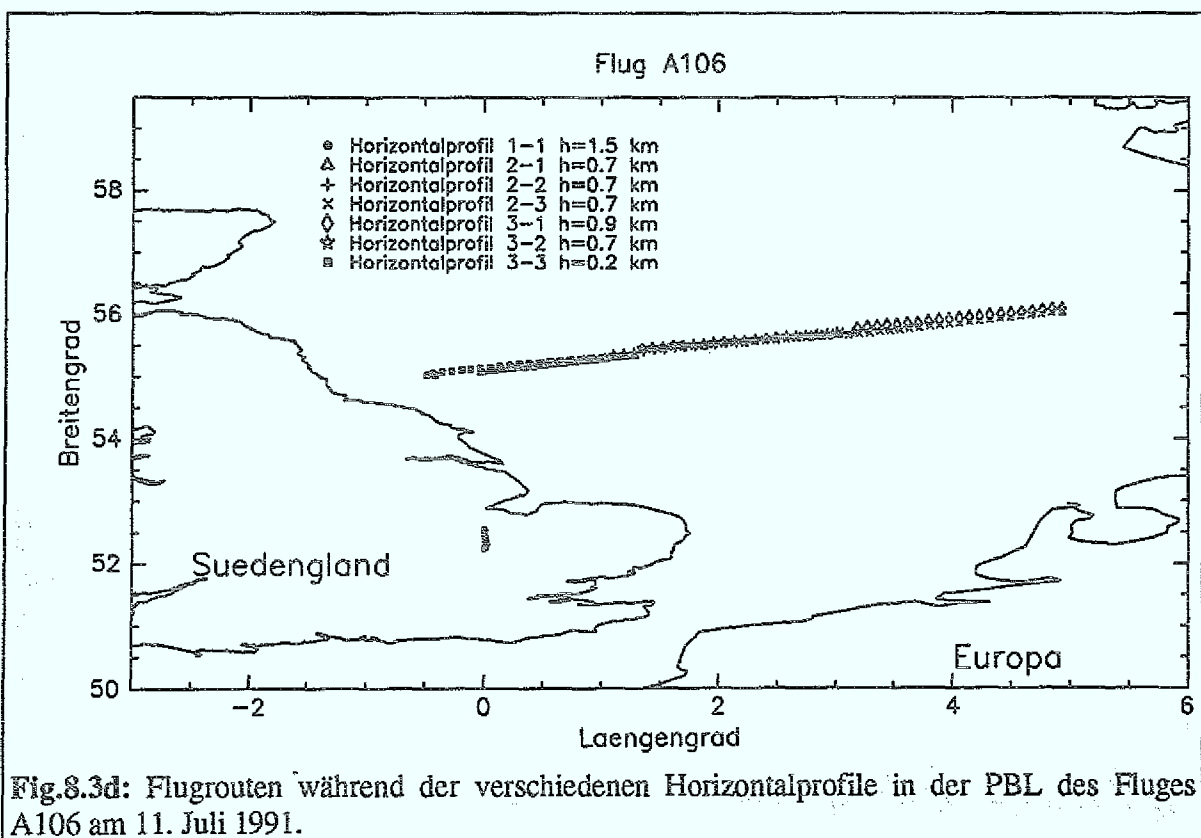
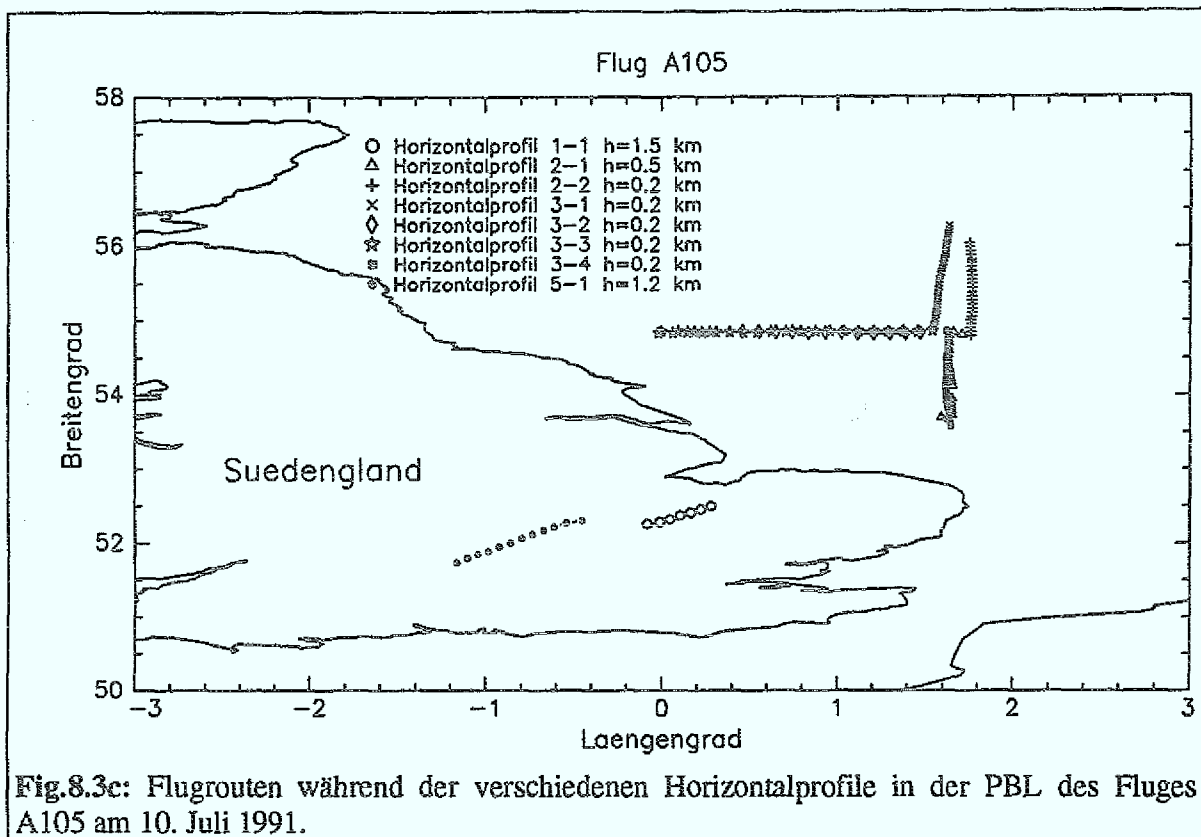
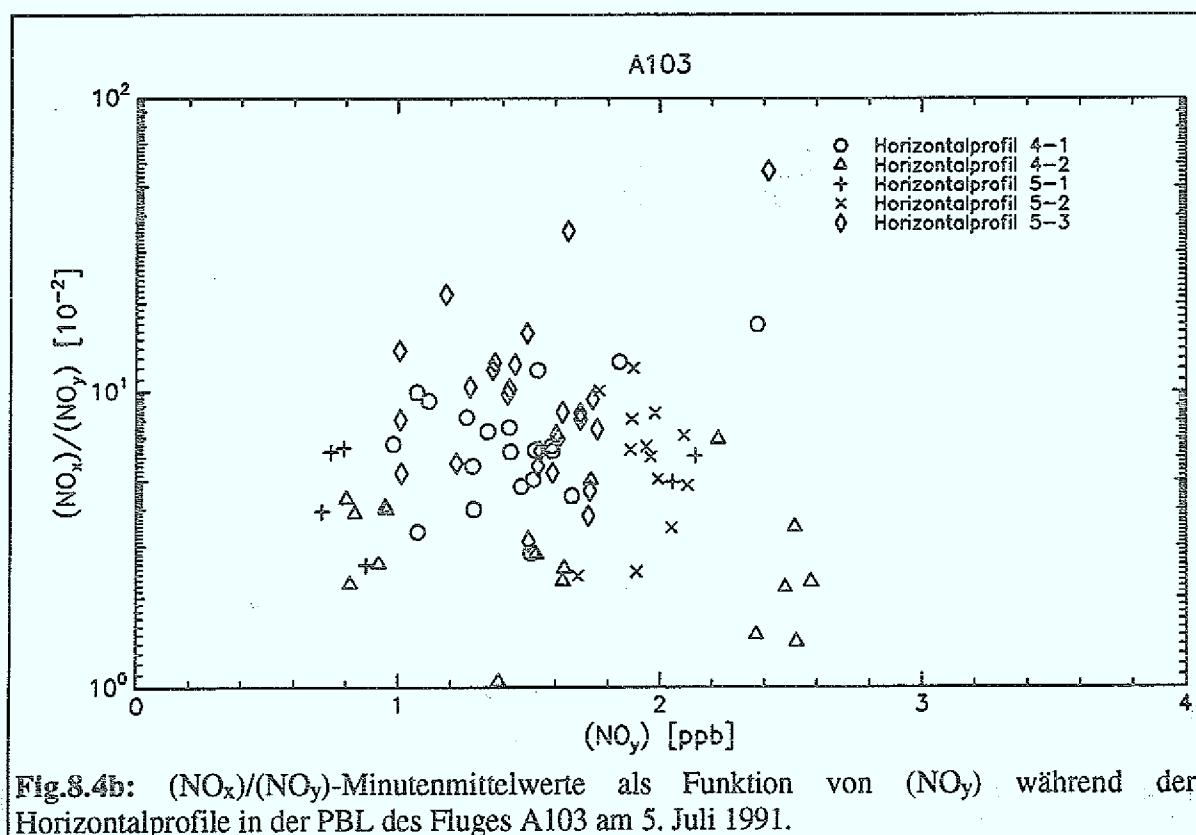
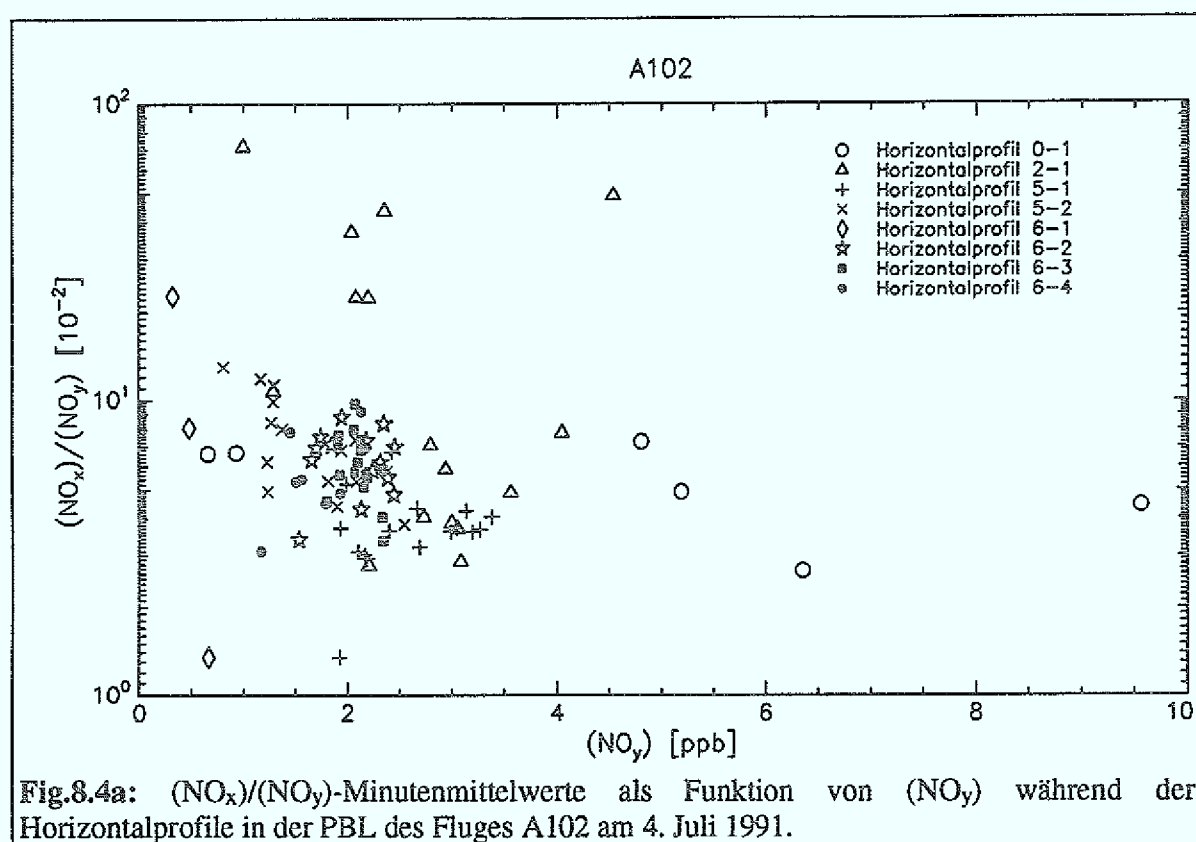


Fig.8.3b: Flugrouten während der verschiedenen Horizontalprofile in der PBL des Fluges A103 am 5. Juli 1991.





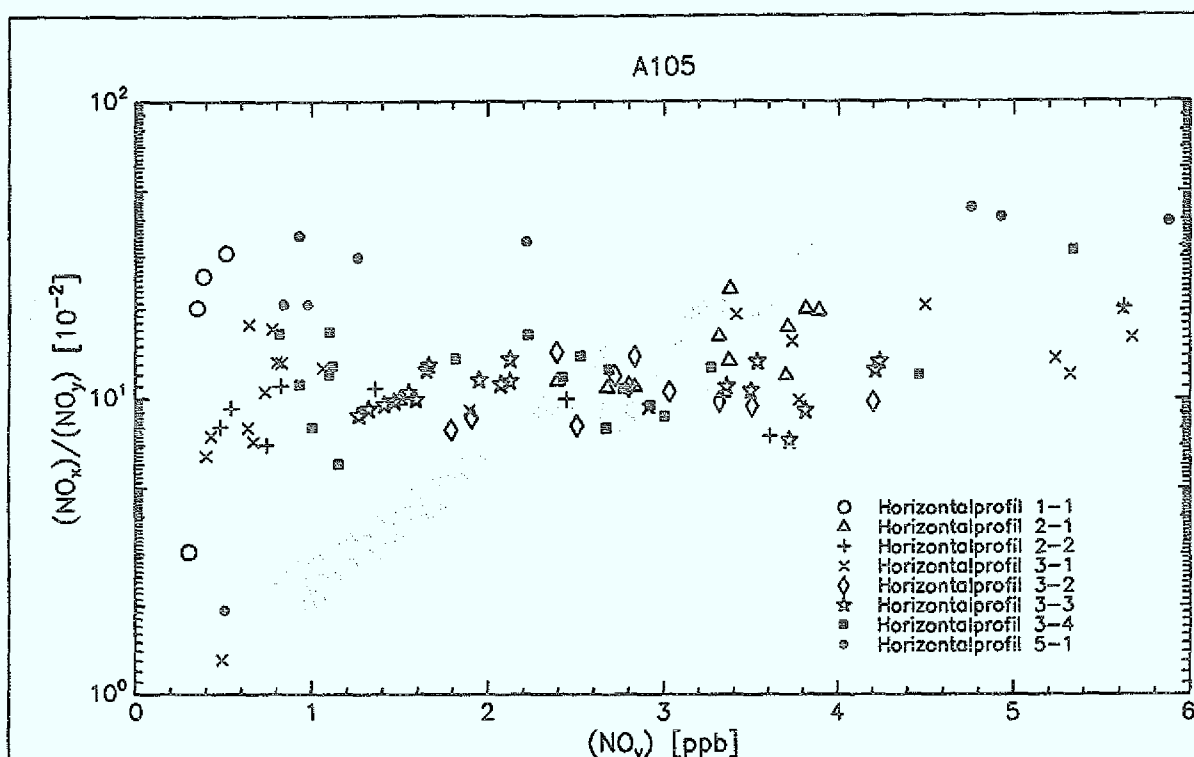


Fig.8.4c: (NO_x)/(NO_y)-Minutenmittelwerte als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A105 am 10. Juli 1991.

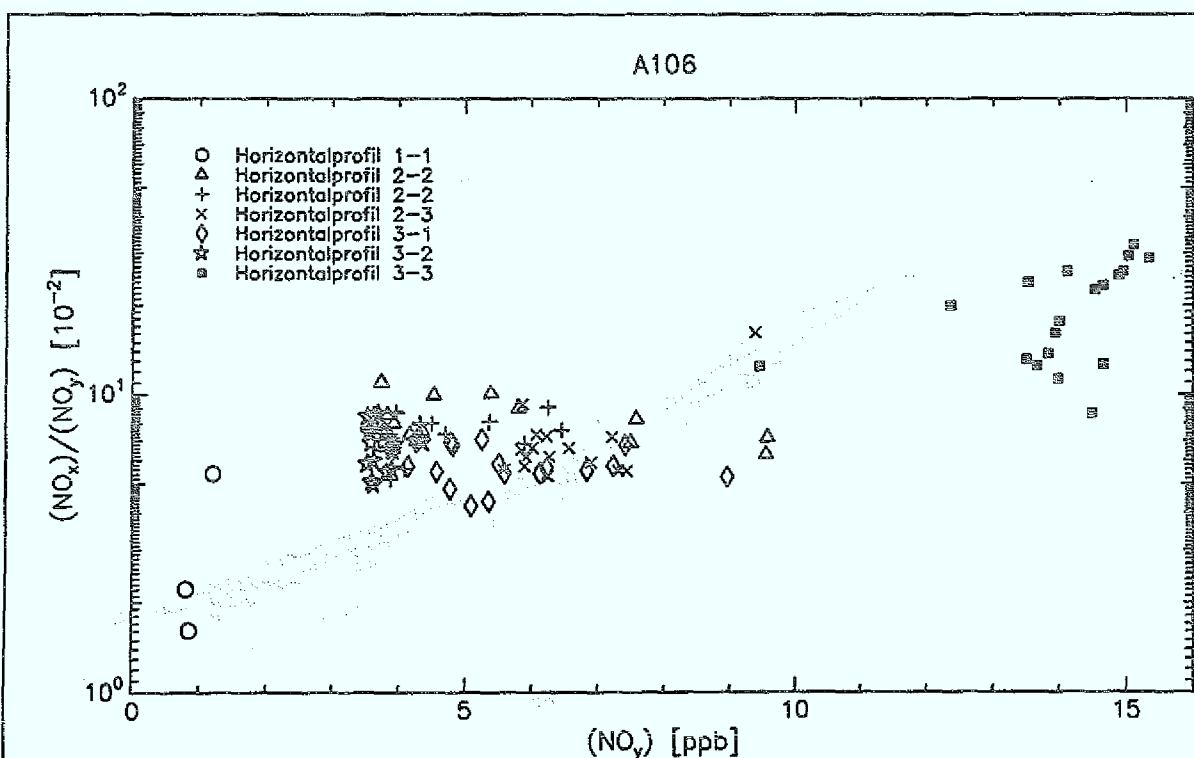


Fig.8.4d: (NO_x)/(NO_y)-Minutenmittelwerte als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A106 am 11. Juli 1991.

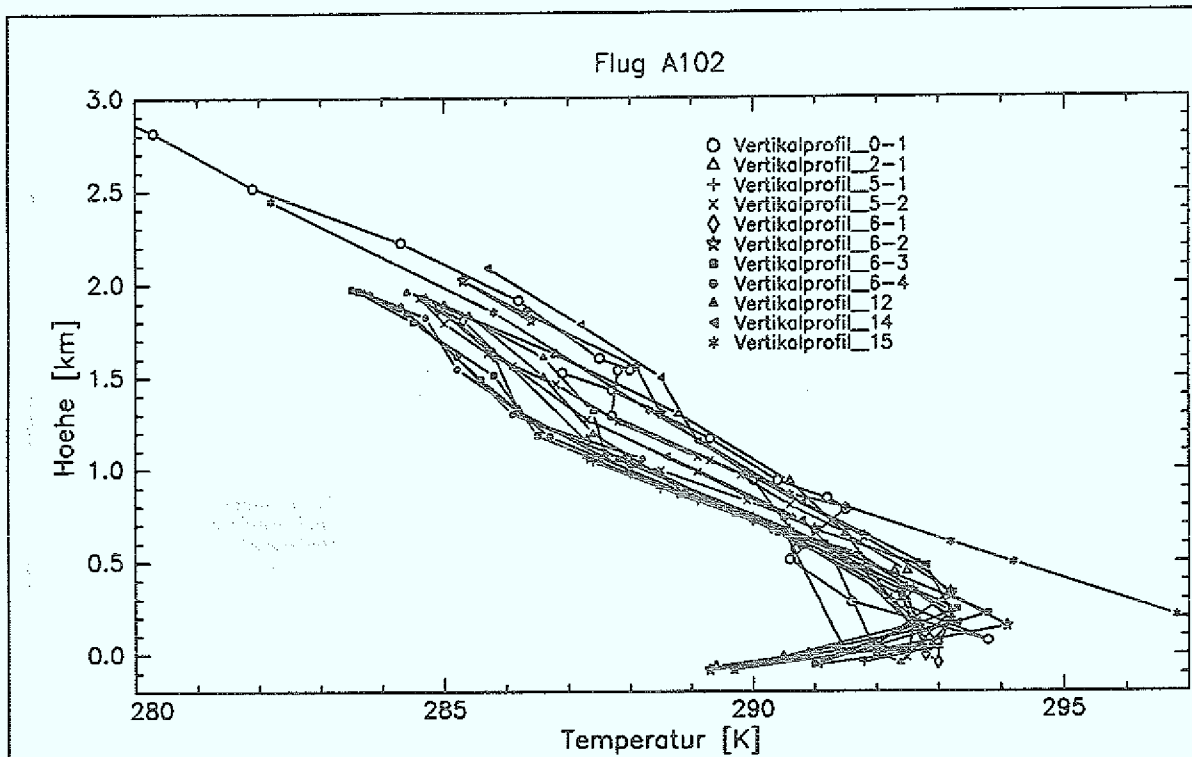


Fig.8.5a: Minutenmittelwerte der Temperatur als Funktion der Höhe während der Vertikalprofile durch die PBL des Fluges A102 am 4. Juli 1991.

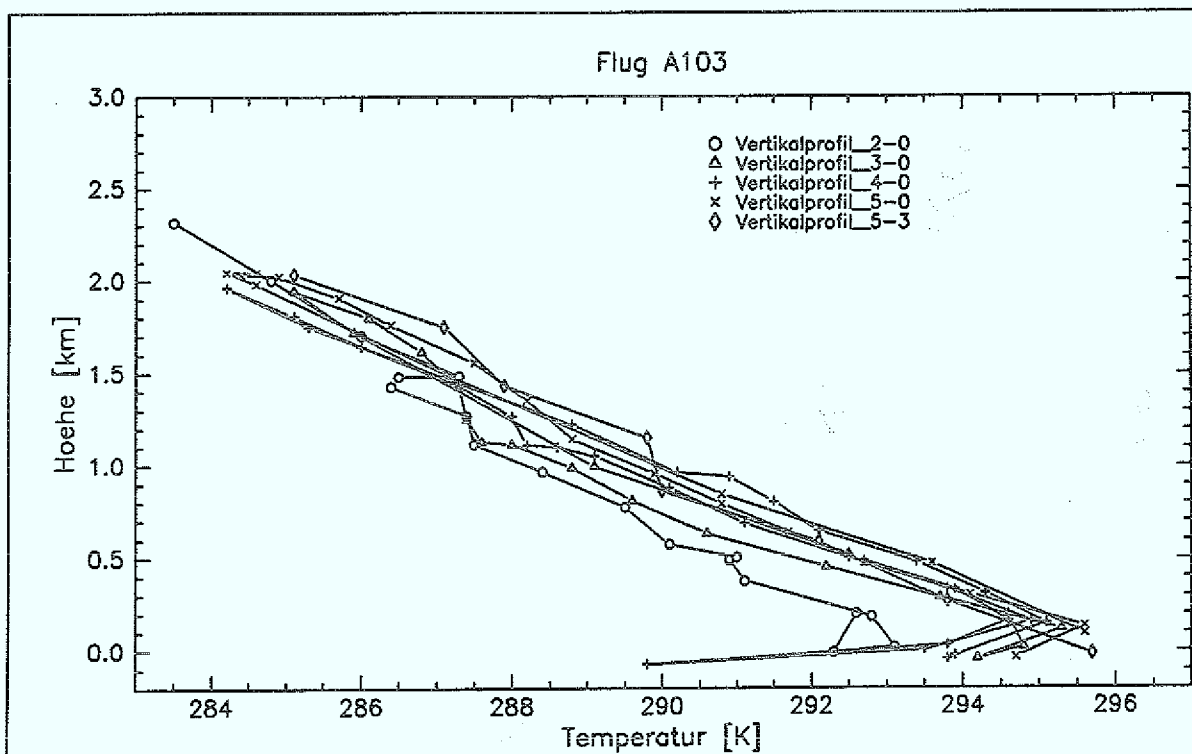


Fig.8.5b: Minutenmittelwerte der Temperatur als Funktion der Höhe während der Vertikalprofile durch die PBL des Fluges A103 am 5. Juli 1991.

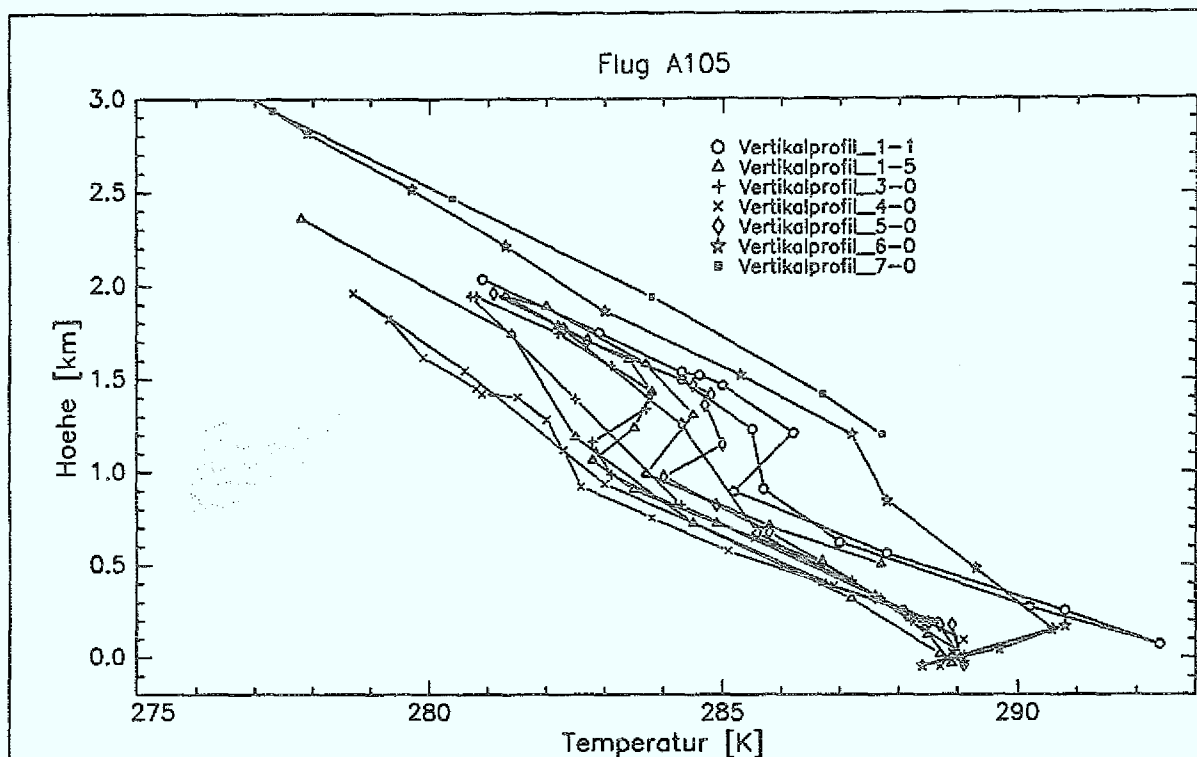


Fig.8.5c: Minutenmittelwerte der Temperatur als Funktion der Höhe während der Vertikalprofile durch die PBL des Fluges A105 am 10. Juli 1991.

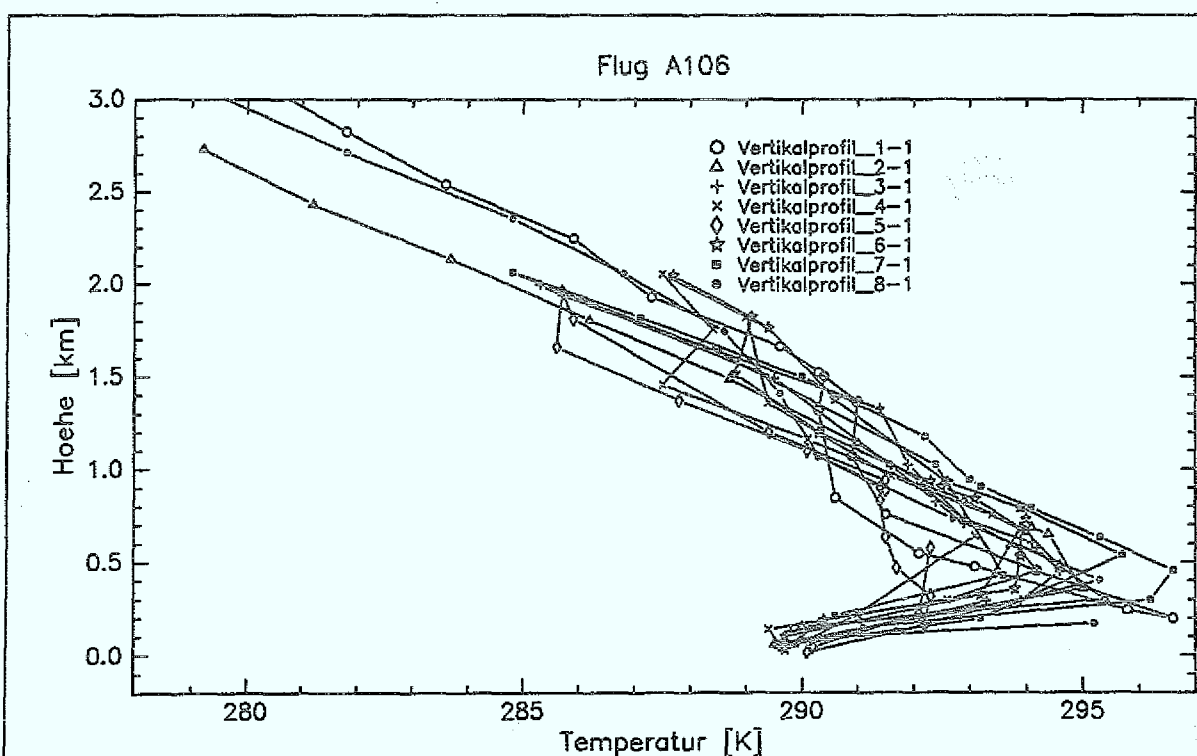


Fig.8.5d: Minutenmittelwerte der Temperatur als Funktion der Höhe während der Vertikalprofile durch die PBL des Fluges A106 am 11. Juli 1991.

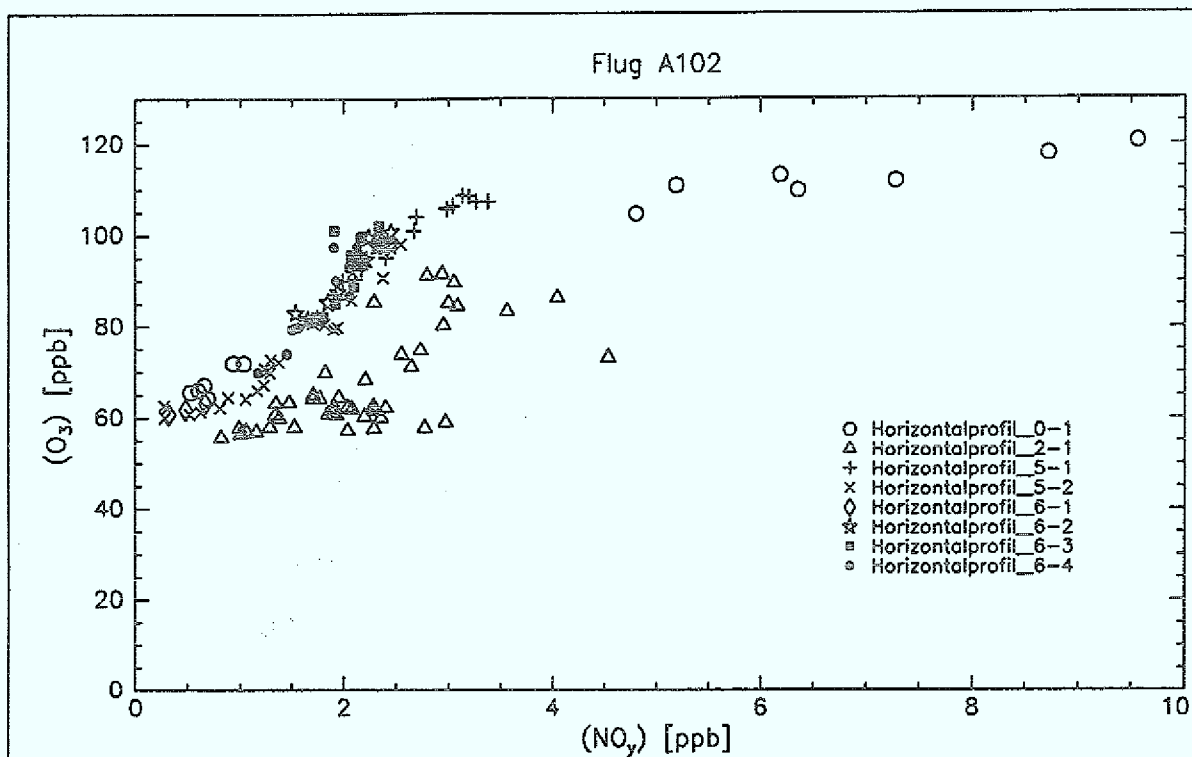


Fig.8.6a: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A102 am 4. Juli 1991.

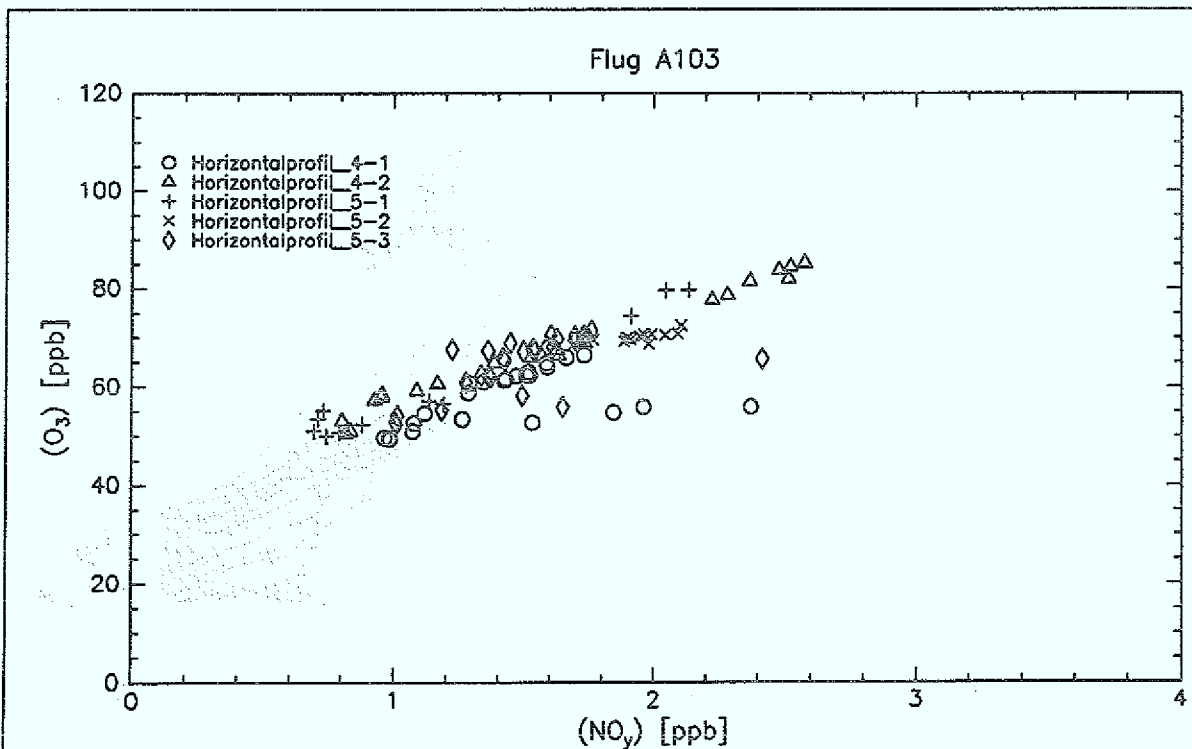


Fig.8.6b: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A103 am 5. Juli 1991.

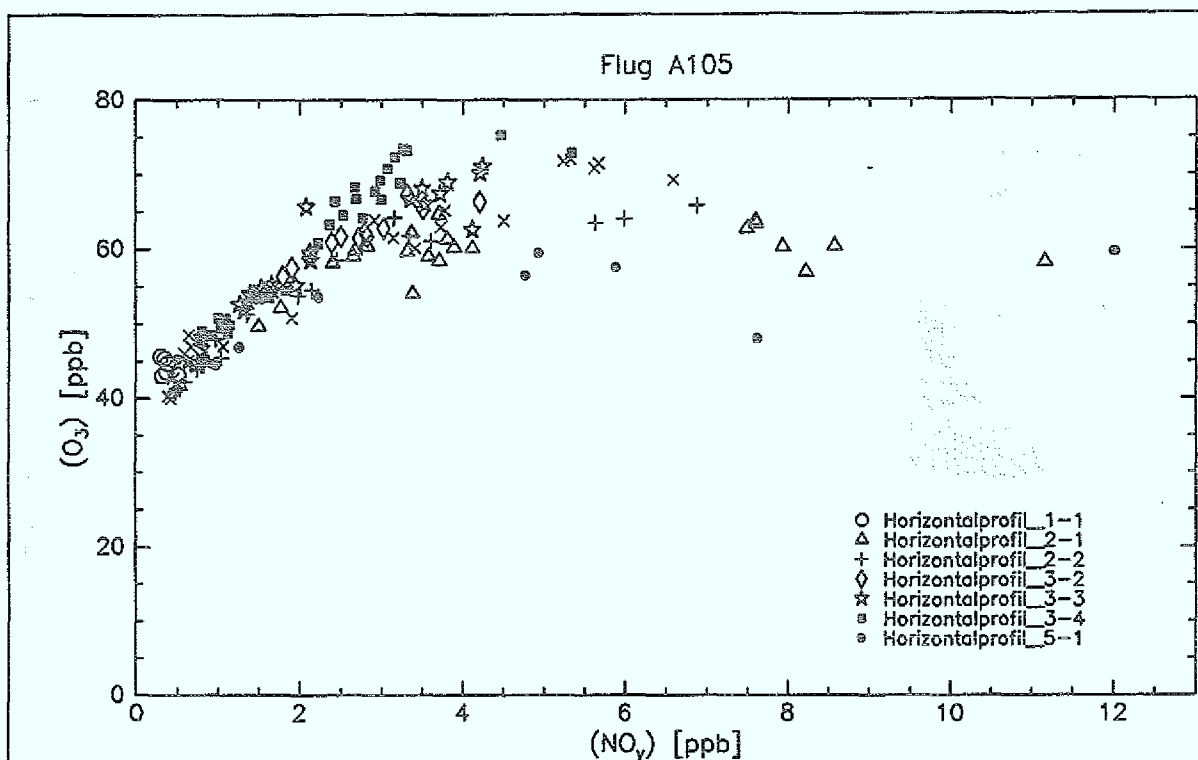


Fig.8.6c: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A105 am 10. Juli 1991.

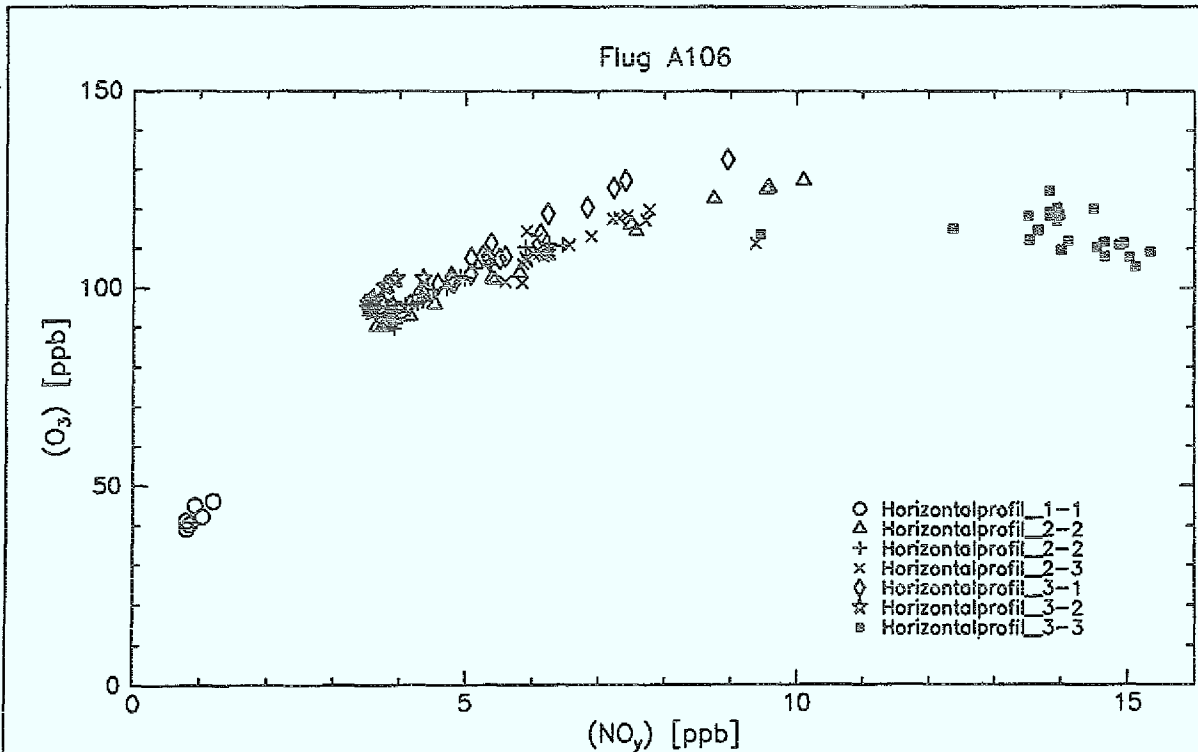


Fig.8.6d: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A106 am 11. Juli 1991.

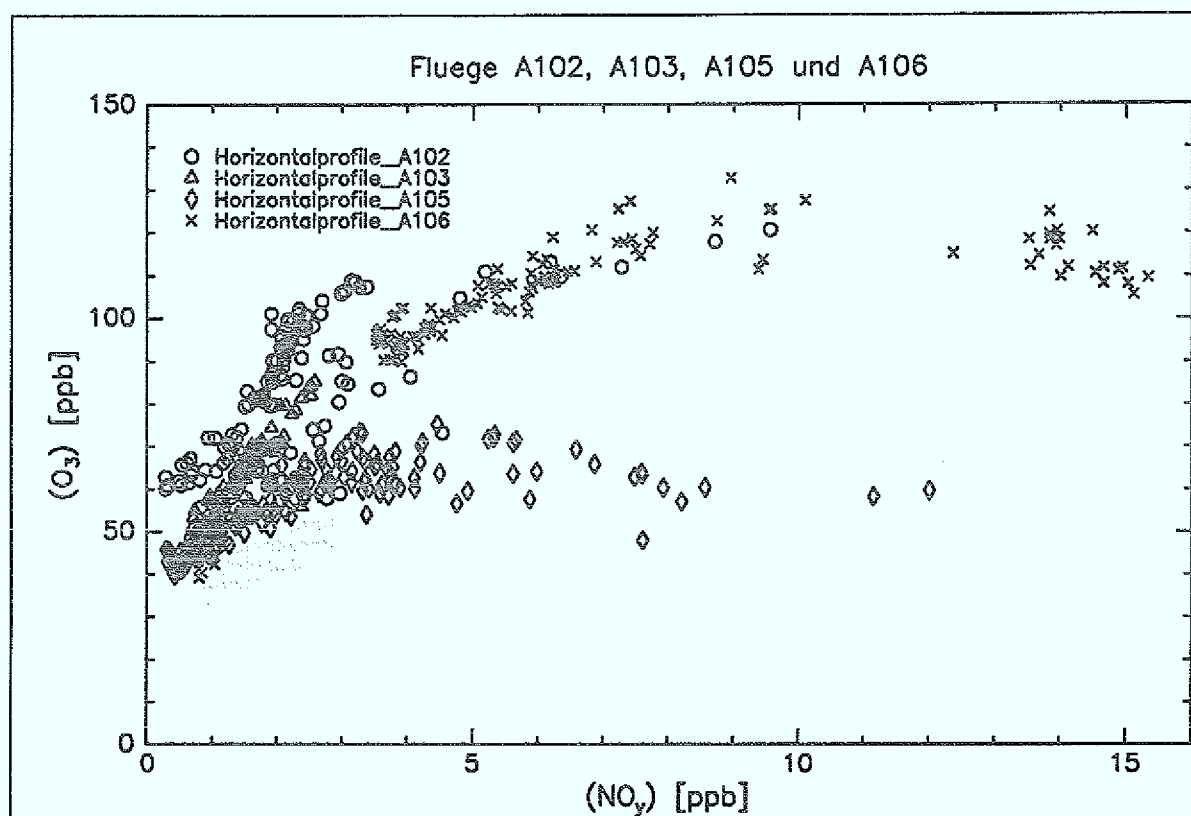


Fig.8.7: Minutenmittelwerte der $[(NO_y), (O_3)]$ -Wertepaare als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102, A103, A105 und A106 Anfang Juli 1991.

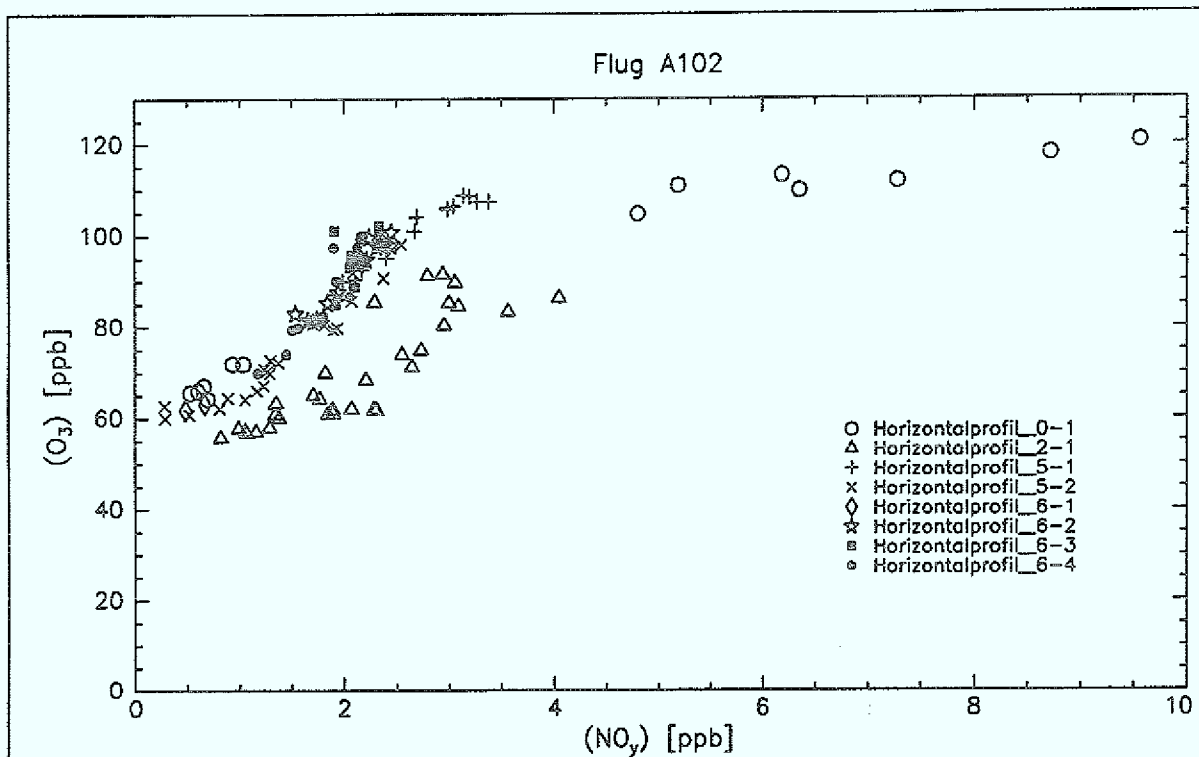


Fig.8.8a: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare mit (NO_x)/(NO_y) < 0.15 als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A102 am 4. Juli 1991.

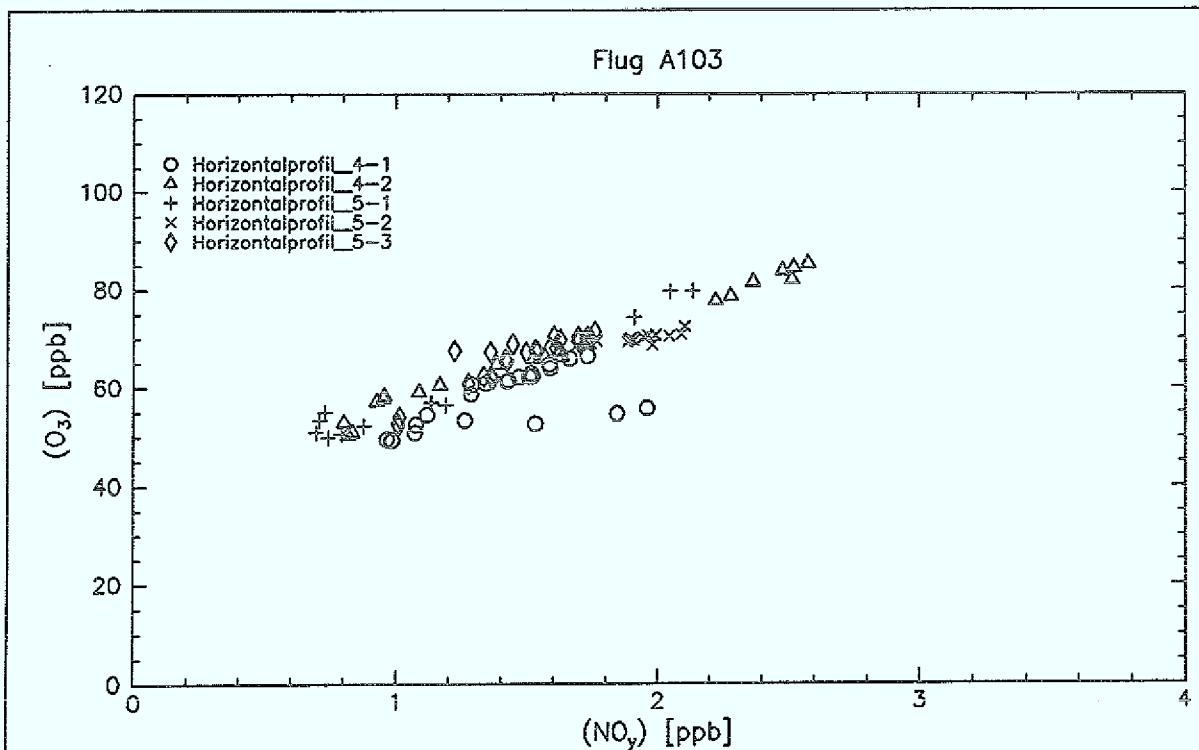


Fig.8.8b: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare mit (NO_x)/(NO_y) < 0.15 als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A103 am 5. Juli 1991.

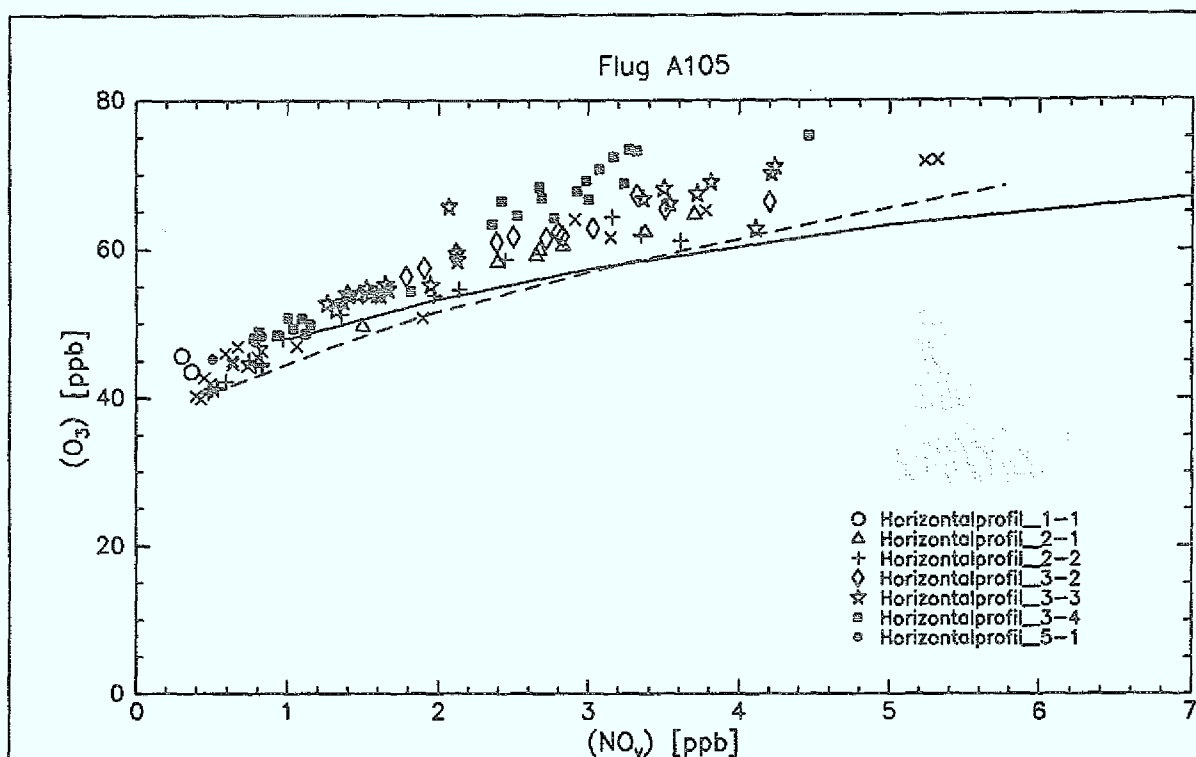


Fig.8.8c: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare mit (NO_x)/(NO_y) < 0.15 als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A105 am 10. Juli 1991. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Modellrechnung (Kap.8.2) ohne Deposition, die gestrichelte Linie das Ergebnis der Modellläufe mit Deposition.

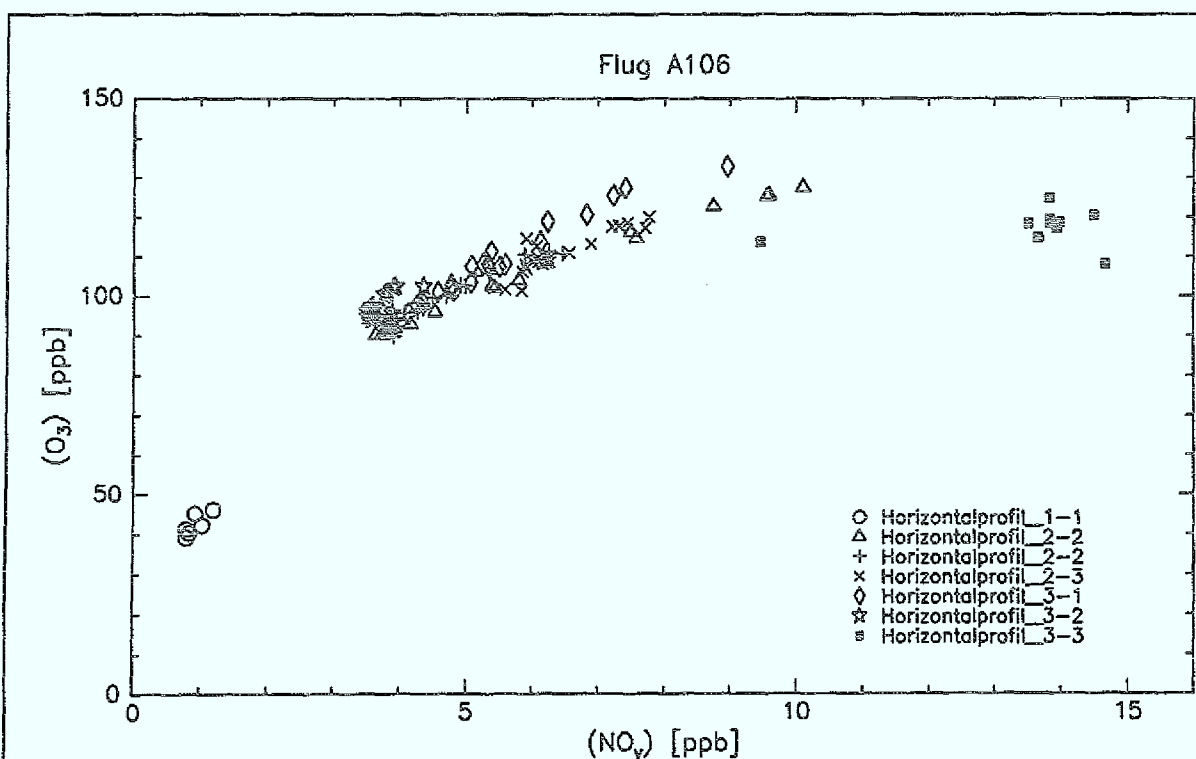


Fig.8.8d: Minutenmittelwerte der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare mit (NO_x)/(NO_y) < 0.15 als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL des Fluges A106 am 11. Juli 1991.

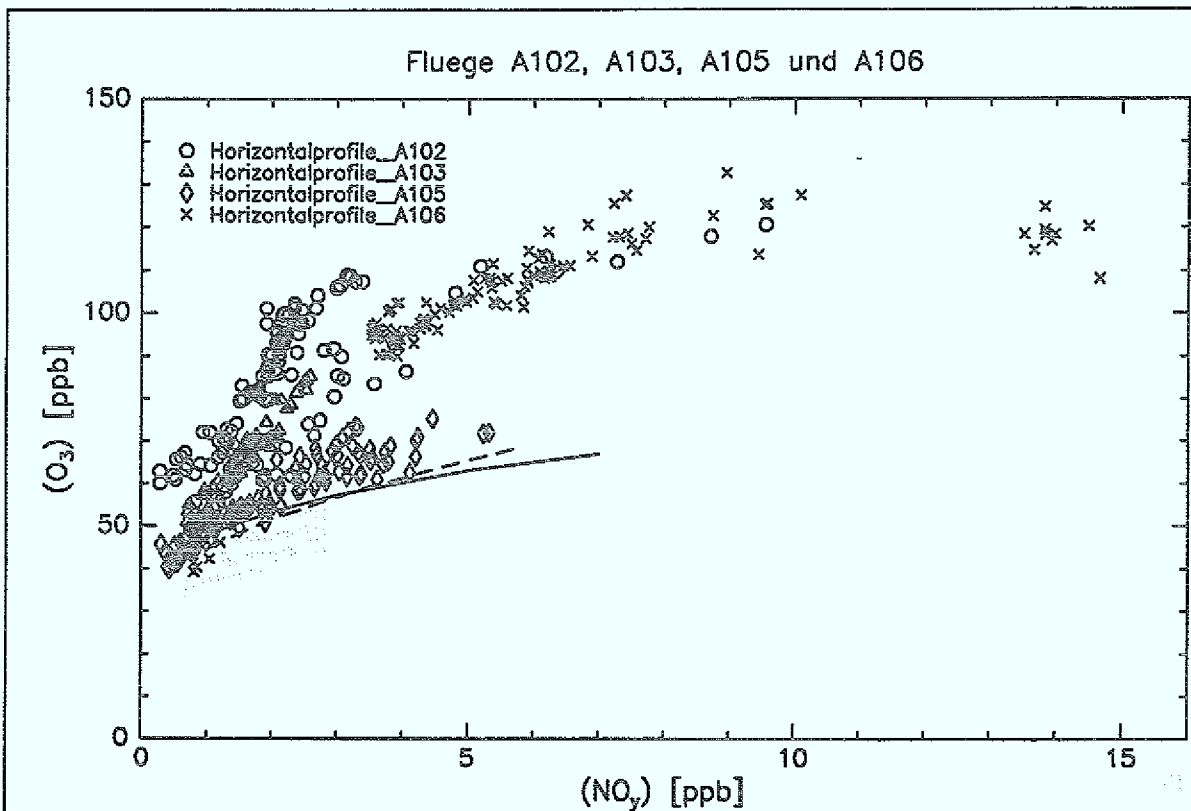


Fig.8.9: Minutenmittelwerte der $[(NO_y), (O_3)]$ -Wertepaare mit $(NO_x)/(NO_y) < 0.15$ als Funktion von (NO_y) während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102, A103, A105 und A106 Anfang Juli 1991. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Modellrechnung (Kap.8.2) ohne Deposition, die gestrichelte Linie das Ergebnis der Modellläufe mit Deposition.

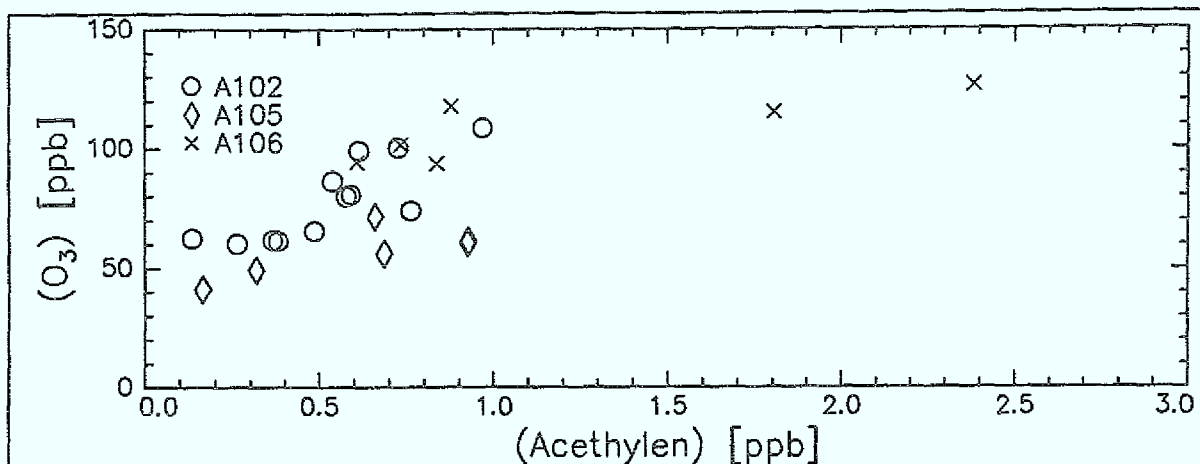


Fig.8.10a: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der Mittelwerte der Acetylenmischungsverhältnisse während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole) Anfang Juli 1991.

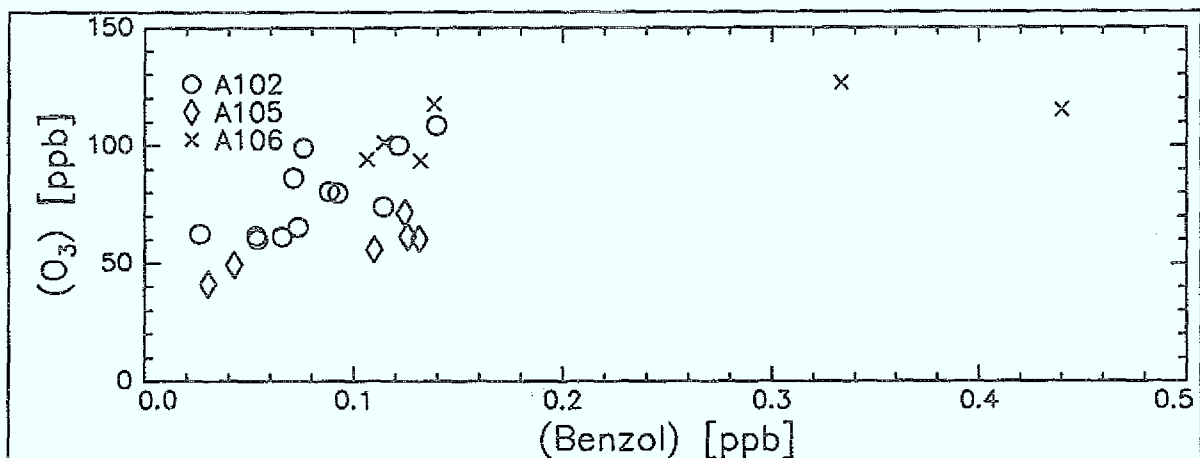


Fig.8.10b: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der Mittelwerte der Benzolmischungsverhältnisse während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole) Anfang Juli 1991.

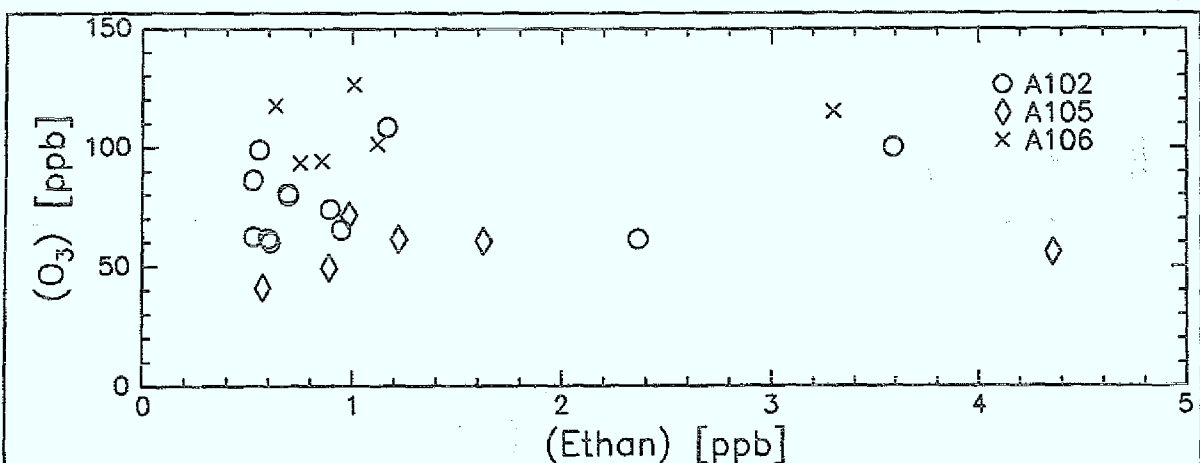


Fig.8.10c: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der Mittelwerte der Ethanmischungsverhältnisse während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole) Anfang Juli 1991.

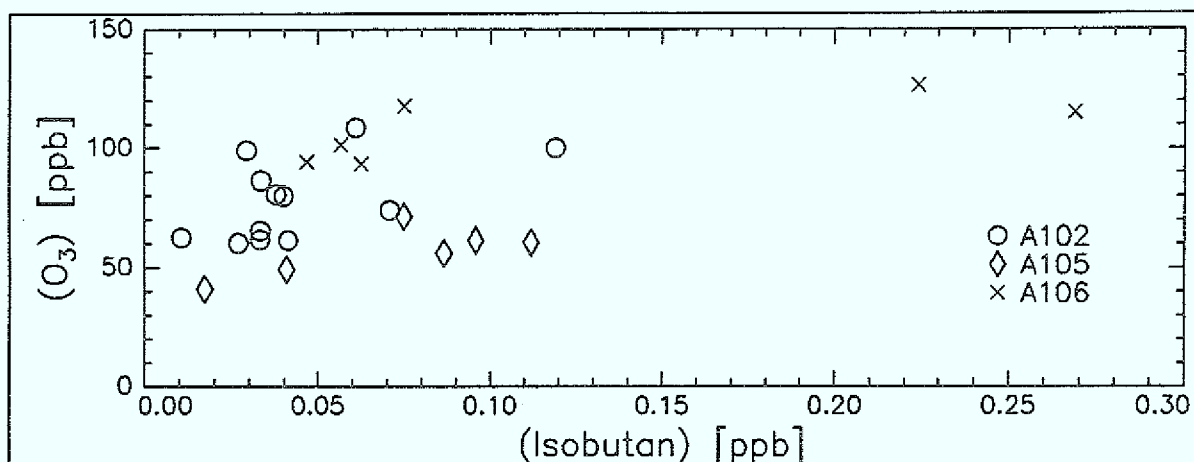


Fig.8.10d: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der Mittelwerte der Isobutanmischungsverhältnisse während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole) Anfang Juli 1991.

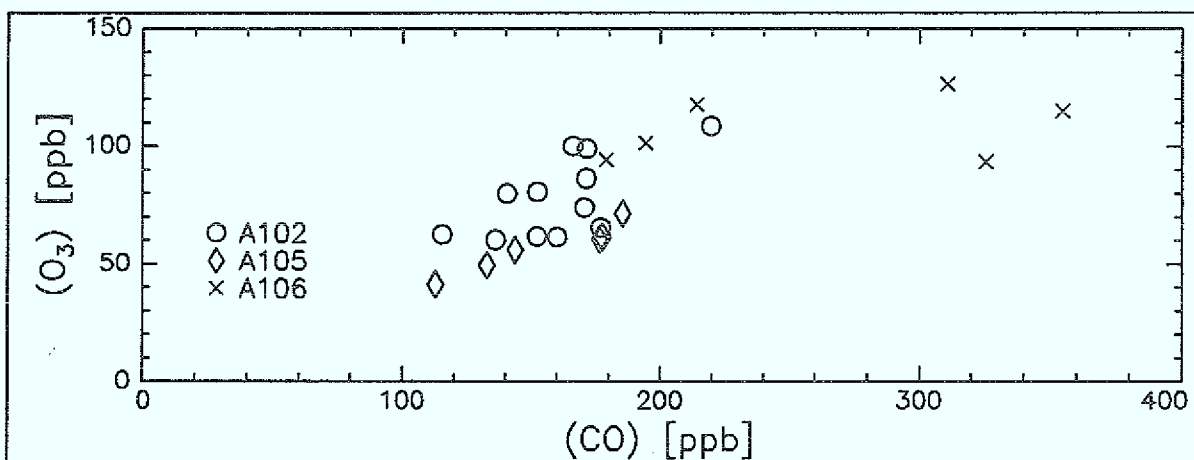


Fig.8.10e: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der Mittelwerte der Kohlenmonoxidmischungsverhältnisse während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole) Anfang Juli 1991.

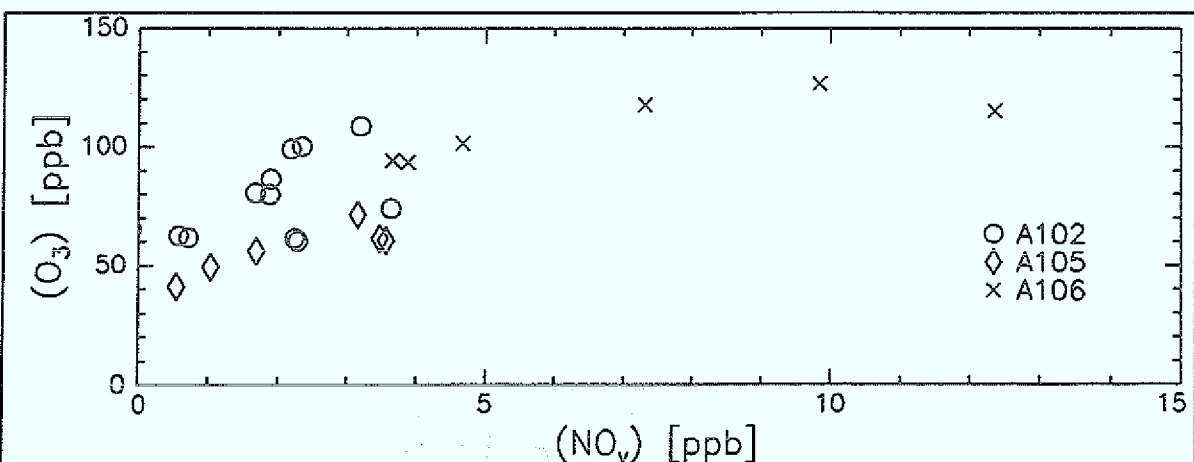


Fig.8.10f: Mittelwerte von (O₃) als Funktion der (NO_y)-Mittelwerte aus denselben Zeitintervallen wie die zur Flaschenbefüllung für die Kohlenwasserstoffmessungen benötigten Zeitintervalle während der Horizontalprofile in der PBL der Flüge A102 (Kreise), A105 (Rauten) und A106 (X-Symbole).

8.2 Die Modellrechnungen zur Nichtlinearität der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung

Um die Ursachen für die Nichtlinearität zu verstehen, wurde versucht, die Messungen mit dem Euroradm-Modell zu reproduzieren, und anschließend eine Analyse der chemischen Flüsse des Modells durchgeführt. Schwierigster Punkt einer solchen Reproduktion ist die Frage nach der Initialisierung des Modells zum Startzeitpunkt. Die Flugzeugmessungen zeigen nur die verschiedenen Mischungsverhältnisse zu einem Zeitpunkt nahe dem Ende des photochemischen Prozesses. Für die richtige Initialisierung würde jedoch ein Meßflug durch dieselbe Luftmasse bspw. beim Verlassen der Emissionsgebiete benötigt. Der Vergleich der Flugroute von Flug A102 (Fig.10.2_A102) und den Rückwärtstrajektorien (Fig.10.3_A102) zeigt, daß in den nördlichen Flugrichtungen zwar nicht genau die gleiche Luftmasse zweimal durchkreuzt wurde, aber zwei Luftmassen mit unterschiedlichem zeitlichen Abstand zu derselben Emissionsquelle. Da sich jedoch weder die $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse (Fig.8.4a) noch die Verläufe der $(\text{O}_3)-(\text{NO}_y)$ -Korrelationen der jeweiligen Horizontalprofile (Fig.8.6a) signifikant unterscheiden, kann die östlichere Flugroute nicht sinnvoll zur Initialisierung für die Endwerte der westlicheren Route benutzt werden. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Armen der Flugroute war zu kurz, bzw. die Ozonvorläuferkonzentrationen waren bereits im östlicheren Arm schon weitgehend abgereagert.

Als Alternative wurde stattdessen der Flug A105 gewählt. Dies war der einzige Flug, bei dem die Luftmassen nicht vom europäischen Kontinent, sondern gemäß der Rückwärtstrajektorien (Fig.10.3_A105) vom Atlantik stammten und anschließend die britischen Inseln überquerten. Dies macht die Annahme plausibel, daß es sich vor dem Überqueren der britischen Inseln um sehr saubere Luft mit Hintergrundmischungsverhältnissen von 200 ppt NO_y und 40 ppb Ozon gehandelt haben könnte. Für den Eintrag beim Überqueren Großbritanniens wird vereinfachend angenommen, daß dieser vollständig um 20.00 am vorherigen Abend stattgefunden haben würde. Durch diese Wahl des Startzeitpunkts sollen mögliche Effekte der Nachtchemie mitberücksichtigt werden, da die Luftmassen gemäß der Rückwärtstrajektorien (Fig.10.3_A105) bereits am Abend zuvor Großbritannien erreichten. Da die später gefundenen NO_y -Mischungsverhältnisse zwischen 1 und 7 ppb schwankten, wurde weiterhin angenommen, daß verschiedene Volumenelemente mit unterschiedlichen NO_x - und NMKW-Einträgen belastet wurden. Mischungseffekte während des Transports zum Meßort wurden vernachlässigt. Die koemittierten Kohlenwasserstoffe wurden proportional zum jeweiligen NO_x -Startmischungsverhältnis gewählt. (Für Methan, Ethan, Acetylen und CO wurden zusätzlich feste Hintergrundmischungsverhältnisse addiert, vergl. Tabelle 8.1). Für die verschiedenen Startmischungsverhältnisse wurde je ein Modellauf bis zum nächsten Abend 18.00 Uhr durchgeführt. Da zum Zeitpunkt der Messungen insbesondere die kurzlebigen Kohlenwasserstoffe schon weitgehend abgereagert waren, wurde für die Initialisierung der Kohlenwasserstoffkomposition eine umfangreiche flugzeuggestützte Vermessung von Nichtmethankohlenwasserstoffen (NMKW) in der Londoner Abluftfahne von Blake et al.

(1993) gewählt. Für die Festlegung des (NMKW)/(NO_x)-Startverhältnisses wurde auf die Flaschenmessungen von Acetylen zurückgegriffen, das im Laufe eines Tages nur um circa 10 % abgebaut wird. Fig.8.11 zeigt die Acetylenmessungen des Fluges A105 als Funktion der gleichzeitig gemessenen NO_y-Mischungsverhältnisse. Die Steigung der Geraden von 0.22 diente als (C₂H₂)/(NO_x)-Verhältnis für die Startinitialisierung. Alle anderen Kohlenwasserstoffe wurden entsprechend der von Blake et al. (1993) gemessenen relativen Verhältnisse zu Acetylen angepasst. Hieraus ergab sich insgesamt für das (NMKW)/(NO_x)-Verhältnis ein Wert von 5 ppbc/ppb. Dasselbe Verfahren wie für Acetylen wurde zur Bestimmung der CO-Initialisierungen durchgeführt. Fig.8.12 zeigt die (CO)-Messungen als Funktion von (NO_y) mit einer Steigung von 21. Tabelle 8.1 faßt die verwendeten relativen Verhältnisse der Kohlenwasserstoffe bezogen auf Acetylen von Blake et al. (1993) zusammen. Die Tabelle enthält ebenfalls die im Modell verwendeten Hintergrundmischungsverhältnisse, die für die verschiedenen Initialisierungen zu den Emissionen addiert wurden. Hierbei wurden ebenfalls Messungen von Blake et al. (1993) verwendet, die in den atlantischen Luftmassen stattfanden, bevor diese London erreichten. Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die verschiedenen NO_x-Initialisierungen sind als durchgezogene Linie sowohl in Fig.8.13 als auch in den Figuren 8.8c und 8.9 eingezeichnet. Für Ozon wurde das Mischungsverhältnis zu dem Zeitpunkt gewählt, bei dem das Modell ein (NO_x)/(NO_y)-Verhältnis < 0.15 erreichte. Dies war ausschließlich um 15.00 h nachmittags. Die Modellrechnungen können den nichtlinearen Verlauf reproduzieren und liegen im oberen Teil der Kurve circa 10 ppb unter den Ozonmessungen. Dies ist gegenüber den Meßfehlern der NO_y-und Ozonmessung nicht signifikant.

Spezie	Abluftfahne von London (Blake, 1993)	angenommenes Hintergrundmischungsverhältnis
Acetylen	1	0.213 ppb
Ethan	0.263	0.825 ppb
Propan	0.235	0 ppb
n-butan	0.951	0 ppb
iso-butan	0.473	0 ppb
n-pentan	0.212	0 ppb
isopentan	0.516	0 ppb
Ethen	1.252	0 ppb
Propen	0.154	0 ppb
1-Buten+trans- Buten+cis-Buten	0.0752	0 ppb
Toluol+Benzol+Ethyl- benzol	1.089	0 ppb
m,o,p-xylol	0.276	0 ppb
CO	----	106 ppb
Methan	----	1700 ppb
Ozon	----	40 ppb
NO _x ⁶²	3.85	0 ppb
NO _y	----	0.2 ppb

Tabelle 8.1: Relative Zusammensetzung der Nichtmethankohlenwasserstoffe zum Startzeitpunkt, definiert als der Quotient des Mischungsverhältnis des jeweiligen Kohlenwasserstoffs zum Mischungsverhältnis von Acetylen abzüglich des Acetylenhintergrundmischungsverhältnis von 213 ppt. Für Ethan ist der Quotient nach Abzug des Ethanhintergrundmischungsverhältnis angegeben.

Ergänzend wurden Modellläufe durchgeführt, in denen Depositionsverluste durch Verlustraten für HNO₃ (2), NO₂ (0.25), Ozon (0.5), H₂O₂ (1), HCHO (1) und andere Aldehyde (0.25) simuliert wurden⁶³. In Klammern stehen die verwendeten Depositionsgeschwindigkeiten in cm/s. Das Ergebnis ist ebenfalls in Fig.8.13 als gestrichelte Linie eingezeichnet und zeigt einen parallelen Verlauf zu den Modellrechnungen ohne Deposition. Um den Anstieg der Ozonmischungsverhältnisse in den Modellläufen mit den Daten vergleichen zu können, wurde

⁶²Der von Blake et al. gemessene Wert für das (NO_x)/C₂H₂ -Verhältnis in der Londoner Abluftfahne liegt nahe an dem Wert von 4.55 für die Steigung der (NO_y)-(C₂H₂)-Korrelation in Fig.8.11.

⁶³Zur Wahl der Depositionsraten siehe Mc Rae & Russell (1984), Huebert & Robert (1985), Tremmel (1993)

Ozon zum Ausgleich der Depositionsverluste mit 45 ppb statt mit 40 ppb für $t = 20.00$ h initialisiert. Außerdem wurde anstelle von $(\text{NO}_x)(20.00 \text{ h})$ in den Figuren 8.8c und Fig.8.9 das Ozonmischungsverhältnis zur Zeit $t = 15.00$ h gegen $(\text{NO}_y)(15.00 \text{ h})$ aufgetragen, da bei der Annahme von Depositionsprozessen das (NO_x) zum Startzeitpunkt 20.00 h nicht mehr mit dem (NO_y) um 15.00 h identisch ist. Auch diese Modelläufe können die Daten innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzieren, wobei sich insgesamt eine schwächere Krümmung abzeichnet. Die Figuren 8.14 und 8.15 dokumentieren für die verschiedenen Startinitialisierungen in den Modelläufen ohne Deposition den zeitlichen Verlauf von (O_3) und (NO_x) zwischen 6.00 h und 18.00 h des nächsten Tages. Die unterschiedlichen Ozonmischungsverhältnisse um 6.00 h entstehen ausschließlich durch Titration mit NO. Ein Einfluß der Nachtchemie auf die Ozonmischungsverhältnisse wurde für die gewählten Initialisierungen nicht gefunden. Auch die NO_x -Mischungsverhältnisse um 6.00 Uhr morgens sind ebenfalls nahezu mit den Startinitialisierungen um 20.00 h tags zuvor identisch. Für die zwischen zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 produzierte Ozonmenge ΔO_3 läßt sich schreiben:

$$(8.1) \quad \Delta\text{O}_3 := \int_{t_1}^{t_2} \frac{d(\text{O}_3)}{dt} \cdot dt = \int_{t_1}^{t_2} \text{NPO}_3 \cdot dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\text{NPO}_3}{\text{VNO}_x} \cdot \text{VNO}_x \cdot dt \Rightarrow$$

Die Größe $\text{NPO}_3/\text{VNO}_x$ ist die von Lin et al. (1988) definierte Ozonproduktionseffizienz. Sie ist der Quotient aus der Nettoozonproduktionsrate NPO_3 und der Abbaurate von NO_x , die als VNO_x bezeichnet wird. Unter der Voraussetzung, daß Mischung und weitere Emissionen vernachlässigbar sind folgt:

$$(8.2) \quad \text{VNO}_x \approx \frac{d(\text{NO}_x)}{dt}$$

Einsetzen in Gl.8.1 ergibt:

$$(8.3) \quad \Delta\text{O}_3 = \int_{(\text{NO}_x)(t_1)}^{(\text{NO}_x)(t_2)} \frac{\text{NPO}_3}{\text{VNO}_x} \cdot d(\text{NO}_x)$$

Wäre die Ozonproduktionseffizienz zwischen dem Start -und Endzeitpunkten der Integration konstant, ließe sie sich vor das Integral ziehen und die produzierte Ozonmenge würde proportional zum abgebauten (NO_x) . Für die vorliegenden Fälle mit $(\text{NO}_x)(t_2)/(\text{NO}_y) \approx 0.15$ wäre dies gleichbedeutend mit einer Proportionalität zwischen ΔO_3 und den NO_x -Startmischungsverhältnissen $(\text{NO}_x)(t_1)$ bzw. mit (NO_y) . Wie bereits von Lin et al. (1988) gezeigt, ist die Produktionseffizienz jedoch eine mit (NO_x) abfallende Funktion. Eine Erhöhung der unteren Integralgrenze in Gl.8.2 führt dadurch nur zu einer kleineren Erhöhung des Integrals als wie es für eine konstante Produktionseffizienz der Fall wäre. Dies ist die Ursache für den gekrümmten Kurvenverlauf in Fig.8.13.

Eine Auflistung aller ozonbildenden chemischen Flüsse aus den Modellrechnungen ergab, daß der Teilchenfluß aus der Reaktion R2 ($\text{NO} + \text{HO}_2$) (i.f. als FNO_HO_2 bezeichnet) auch in Anwesenheit weiterer organischer Peroxide den größten Beitrag zur Nettoozonproduktionsrate (NPO_3) lieferte, während VNO_x primär durch den Teilchenfluß der Reaktion (R7) ($\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$) (i.f. als $\text{FNO}_2\text{_OH}$ bezeichnet) gegeben war. Fig.8.16 zeigt den zeitlichen Verlauf des Quotienten $\text{FNO_HO}_2/\text{FNO}_2\text{_OH}$ der näherungsweise mit der Ozonproduktionseffizienz $\text{NPO}_3/\text{VNO}_x$ identisch ist. Der Vergleich zwischen den Kurven aus Fig.8.16 und 8.15 zeigt den Abfall mit wachsendem (NO_x). In Fig.8.17 ist $\text{FNO_HO}_2/\text{FNO}_2\text{_OH}$ gegen (NO_x) zur Zeit $t = 12.00$ aufgetragen, um die Abhängigkeit von (NO_x) unmittelbar zu demonstrieren. Das Zustandekommen dieses Kurvenverlaufs ist ähnlich der Diskussion in Kap.6 auf eine Abhängigkeit des $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$ -Gleichgewichts von (NO_x) zurückzuführen. Die Figuren 8.18 und 8.19 zeigen analog zu den beiden vorherigen Figuren den Verlauf von $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$ als Funktion der Zeit bzw. von $(\text{NO}_x)(t=12.00 \text{ h})$. Man erkennt, daß sich das Verhältnis für hohe (NO_x) erniedrigt. Für ein gegebenes $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$ -Verhältnis führt dies zu einer entsprechenden Erniedrigung der Flußverhältnisse $(\text{FNO_HO}_2)/(\text{FNO}_2\text{_OH})$ und damit zu einer Erniedrigung der Ozonproduktionseffizienz $\text{NPO}_3/\text{VNO}_x$.

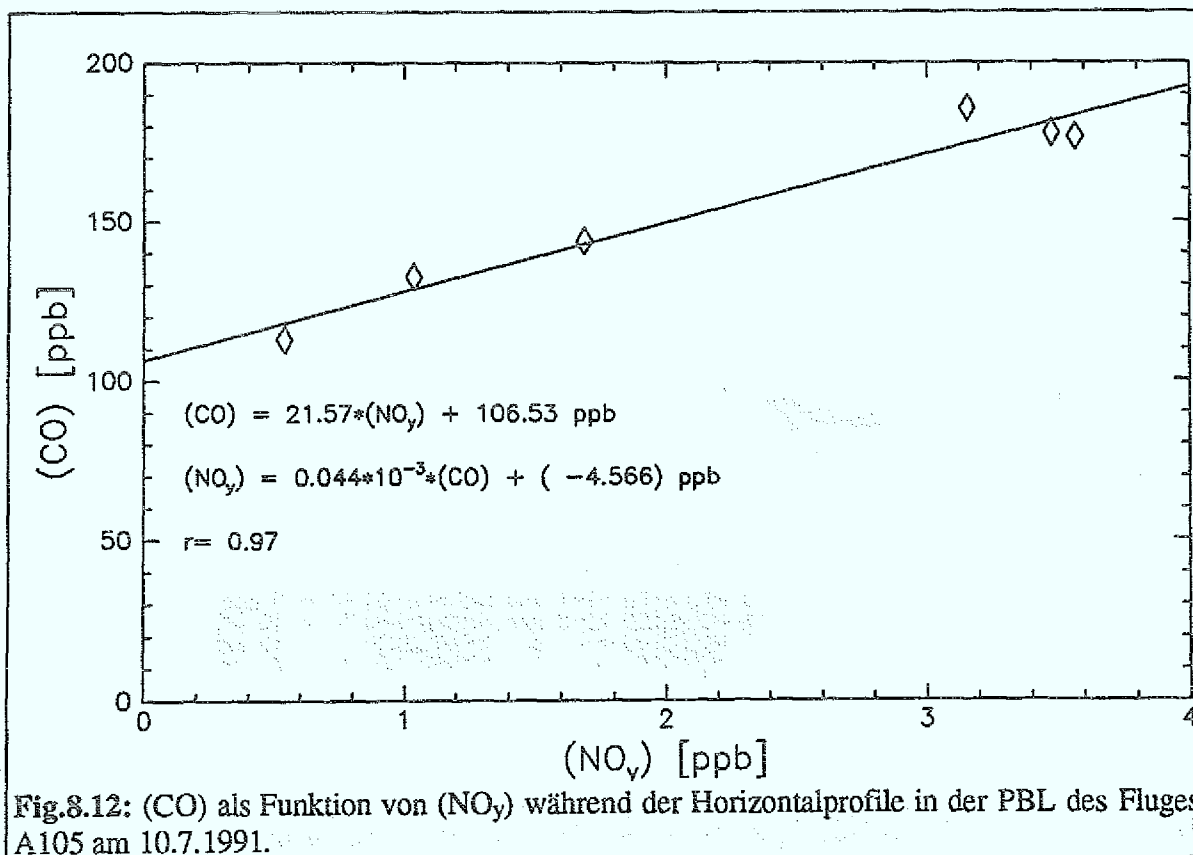
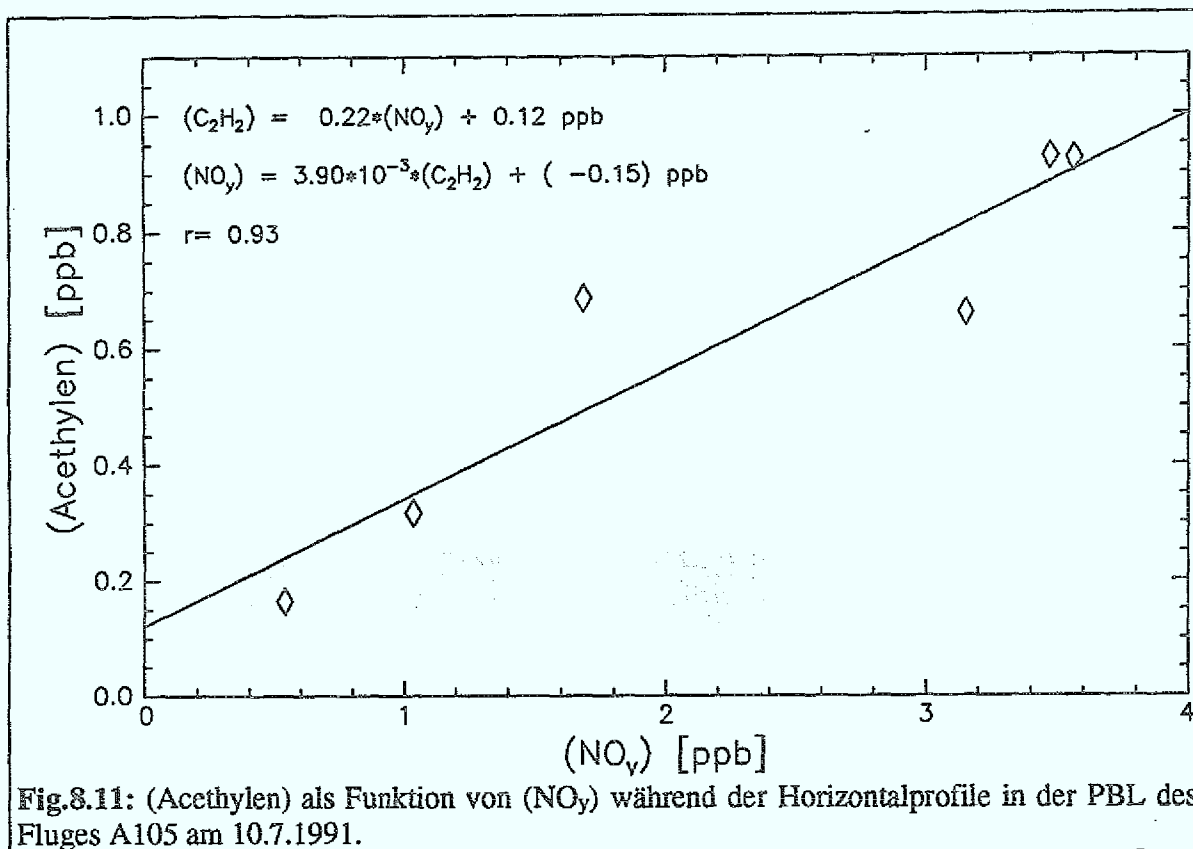
Von untergeordneter Bedeutung ist für die vorliegenden Fälle der Einfluß von Ozon selbst auf $\text{NPO}_3/\text{VNO}_x$. Wie bereits in Kap.2 beschrieben führt ein Anstieg der Ozonmischungsverhältnisse zu einer Erniedrigung von $(\text{NO})/(\text{NO}_x)$. Für die höheren NO_x -Startmischungsverhältnisse ergeben sich etwas höhere mittlere Ozonmischungsverhältnisse, die durch die Erniedrigung von $(\text{NO})/(\text{NO}_x)$ ebenfalls zu einer Erniedrigung von $(\text{FNO_HO}_2)/(\text{FNO}_2\text{_OH})$ bzw. $\text{NPO}_3/\text{VNO}_x$ führen. Der relative Unterschied in den mittleren Ozonmischungsverhältnissen für die verschiedenen $(\text{NO}_x)(t_1)$ ist jedoch klein gegenüber den relativen Unterschieden von $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$.

Aus der Nichtlinearität der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung folgt eine mögliche Erklärungshypothese für die deutlich höheren Ozonmischungsverhältnisse in den Flügen A102, A103 und A106. Da die in diesen Flügen durchkreuzten Luftmassen vom Kontinent stammten, könnte es dort über mehrere Tage hinweg zu einer Akkumulation der Ozonmischungsverhältnisse gekommen sein, bei der die Emissionen der Ozonvorläufer über einen längeren Zeitraum als im Flug A105 verteilt gewesen wären. Dadurch wäre die Produktion trotz hoher Gesamtemissionen von NO_x immer im Bereich niedriger NO_x -Mischungsverhältnisse und damit höherer Produktionseffizienz geblieben. Da die Geschichte der beteiligten Luftmassen bezüglich ihrer NO_x - und NMKW-Einträge nicht zurückverfolgt werden kann, war eine Überprüfung dieser Hypothese nicht möglich.

8.3 Konsequenzen der Nichtlinearität

Wegen der Nichtlinearität führen Flächenquellen insgesamt zu höherer Ozonproduktion als Punktquellen. Meteorologische Prozesse, die zu einer Verdünnung der Ozonvorläufer führen, bekommen hierdurch eine wichtige Bedeutung. Obwohl in ländlichen Gebieten im Osten der USA im Mittel wesentlich geringere NO_x -Mischungsverhältnisse als in den Ballungszentren vorliegen, werden dort vergleichbar hohe Ozonkonzentrationen gemessen (Lin et al., 1988). Dieselben Autoren vermuten, daß dies zu einem wesentlich Teil auf Effekte durch die Nichtlinearität zurückzuführen ist. Die Nichtlinearität ist ebenfalls von Bedeutung für Maßnahmen zur Reduzierung des Sommersmogs. Eine pauschale Reduzierung der Ozonvorläufer, die gleichermaßen NO_x wie Kohlenwasserstoffe betraf, würde sich bei einer ansonsten gleichbleibenden räumlichen und zeitlichen Verteilung für den hier betrachteten Fall eines einmaligen Emissionseintrags nur abgeschwächt auf die Spitzenkonzentrationen des Sommersmogs auswirken können. Dies gilt vermutlich auch für den Fall eines ungefähren Gleichgewichts zwischen NO_x -Emissionen und photochemischen NO_x -Abbau, der zu einem näherungsweise zeitlich konstantem NO_x -Mischungsverhältnis führen würde. Dies geht aus der Diskussion zu Fig.6.8 in Kap.6 hervor, die zeigt, daß nicht nur die Ozonproduktionseffizienz sondern auch die Nettoozonproduktionsrate selbst eine nichtlineare Funktion von (NO_x) bzw. der Ozonvorläufer ist.

Bei einer Betrachtung der Abhängigkeit der gesamten Ozonproduktion über einer großen Fläche von der Gesamtsumme aller dortigen Ozonvorläuferemissionen muß berücksichtigt werden, daß immer eine breitgestreute Verteilung der Vorläuferkonzentrationen vorliegt. Der Grad der Nichtlinearität hängt dann wesentlich von der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Ozonvorläufer und den jeweiligen $(\text{NMHC})/(\text{NO}_x)$ -Verhältnissen ab.



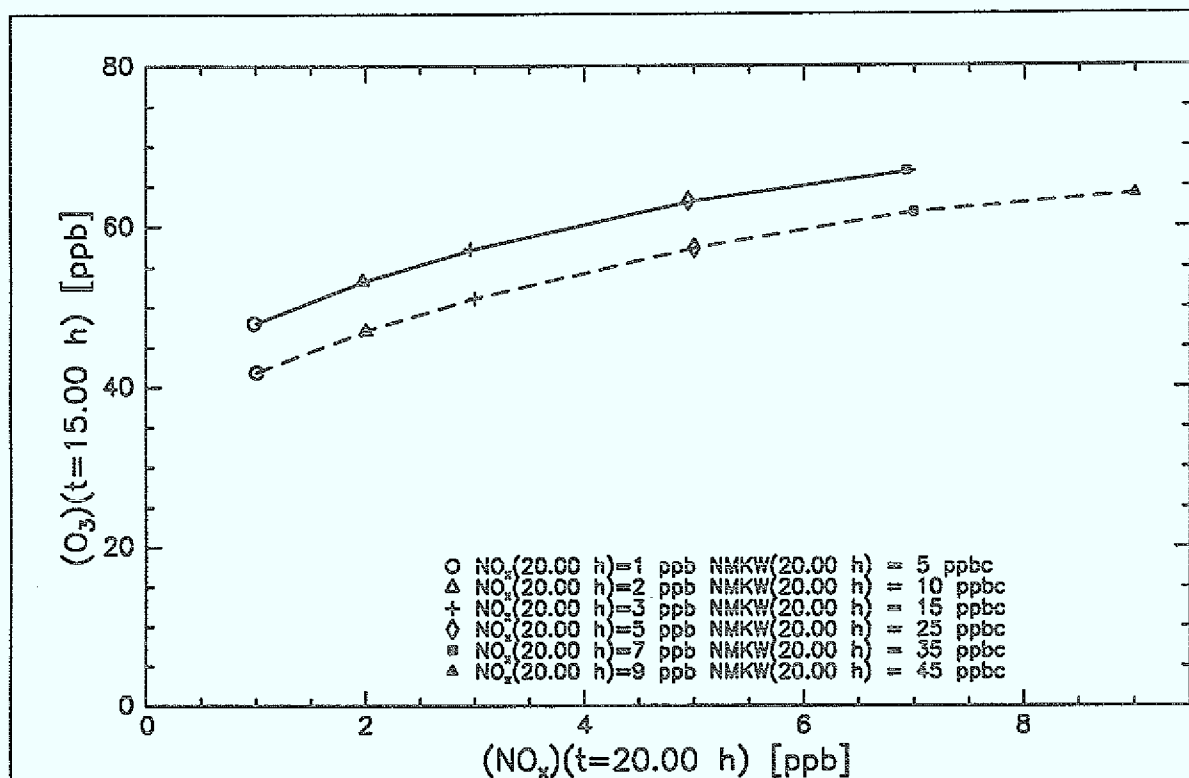


Fig. 8.13: (O_3) zur Zeit $t = 15.00 \text{ h}$ als Funktion der verschiedenen NO_x -Startmischungsverhältnisse. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Modellrechnungen ohne Berücksichtigung von Deposition, die gestrichelte die Modellrechnungen mit Deposition.

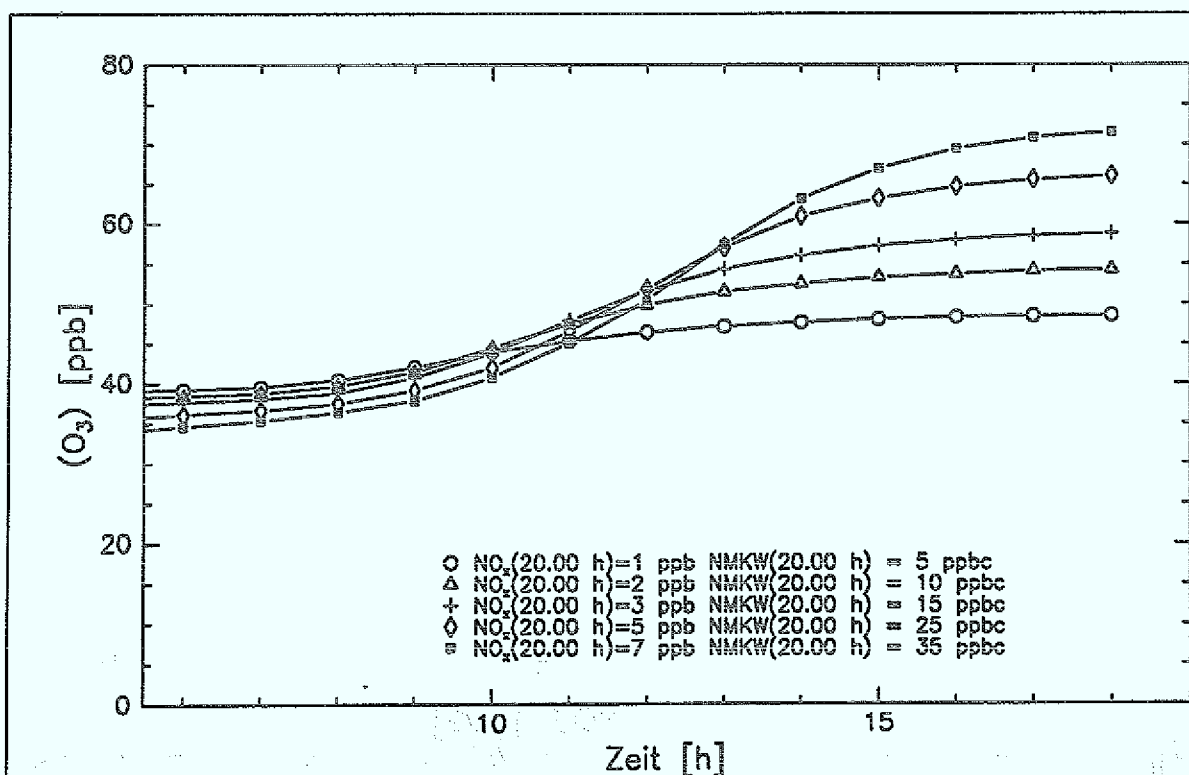


Fig. 8.14: Zeitlicher Verlauf von (O_3) für die verschiedenen Startinitialisierungen der Modellrechnungen ohne Berücksichtigung von Deposition. Die Unterschiede zur Zeit $t = 6.00$ Uhr entstehen ausschließlich durch Titration mit NO .

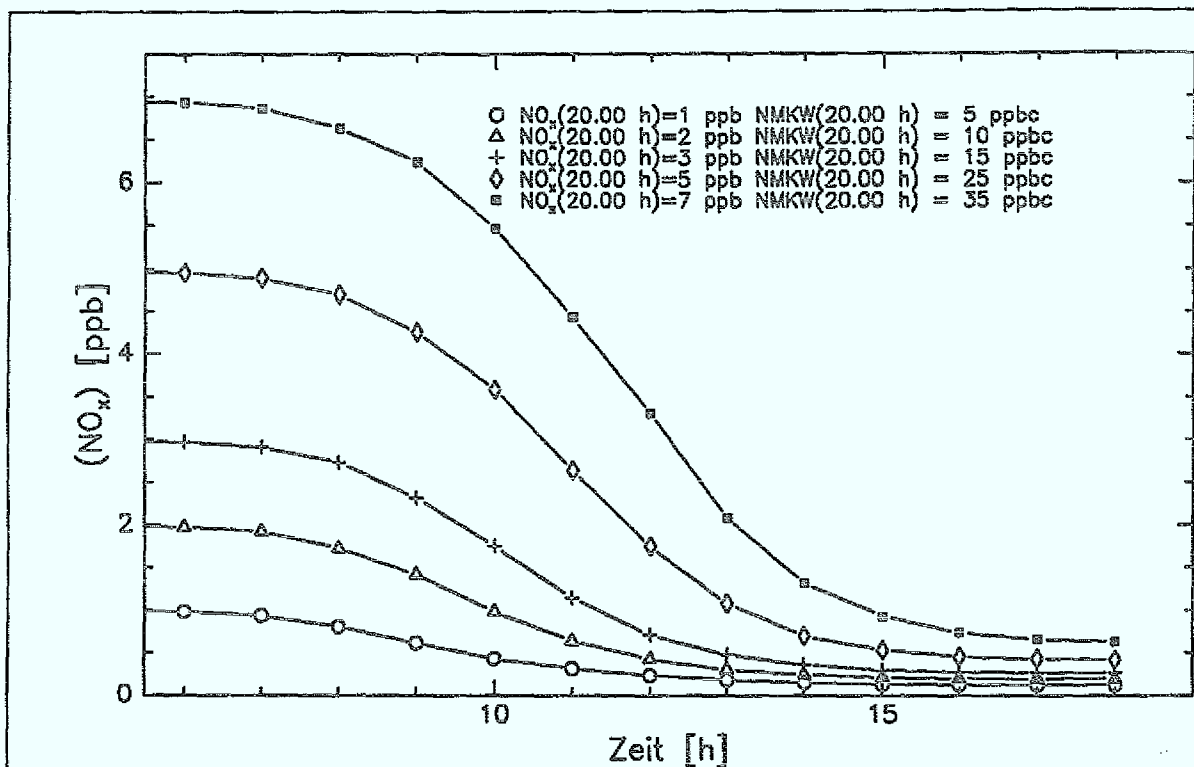


Fig.8.15: Zeitlicher Verlauf von (NO_x) für die verschiedenen Startinitialisierungen der Modellrechnungen ohne Berücksichtigung von Deposition.

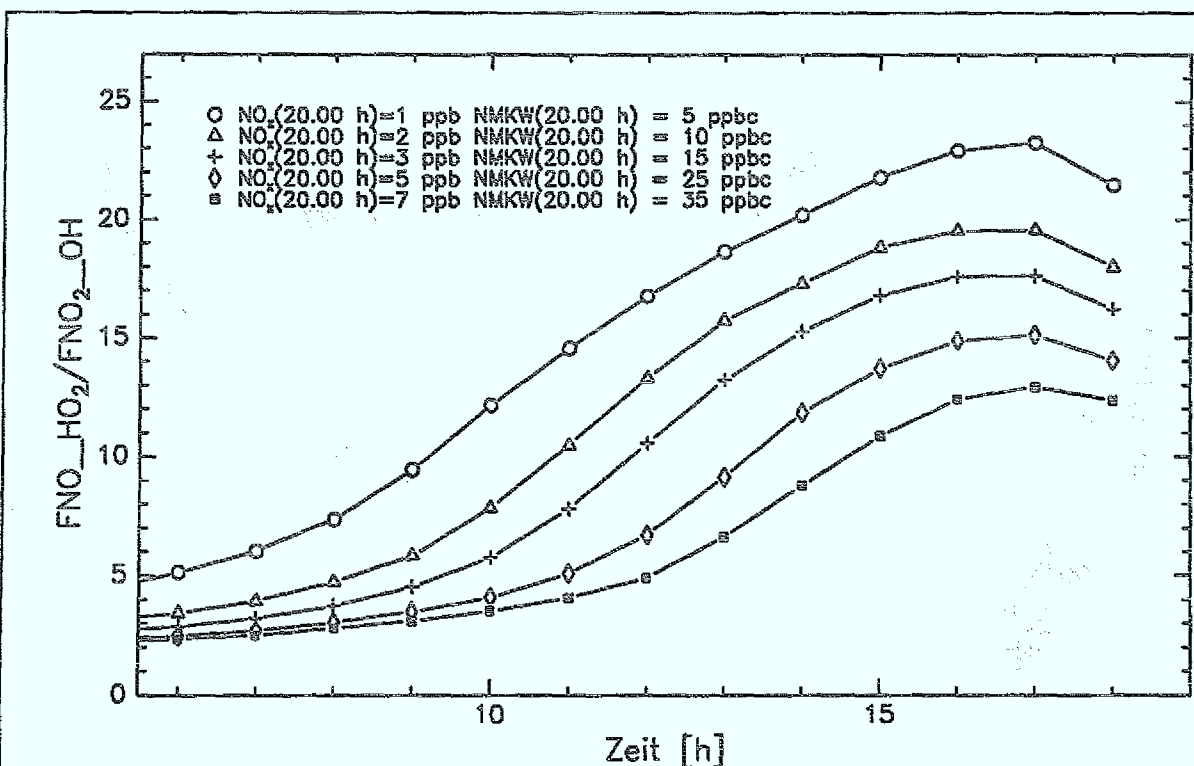


Fig.8.16: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der Teilchenflusses aus der Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2$ zum Teilchenfluß der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{OH}$ für die verschiedenen Startinitialisierungen der Modellrechnungen ohne Berücksichtigung von Deposition.

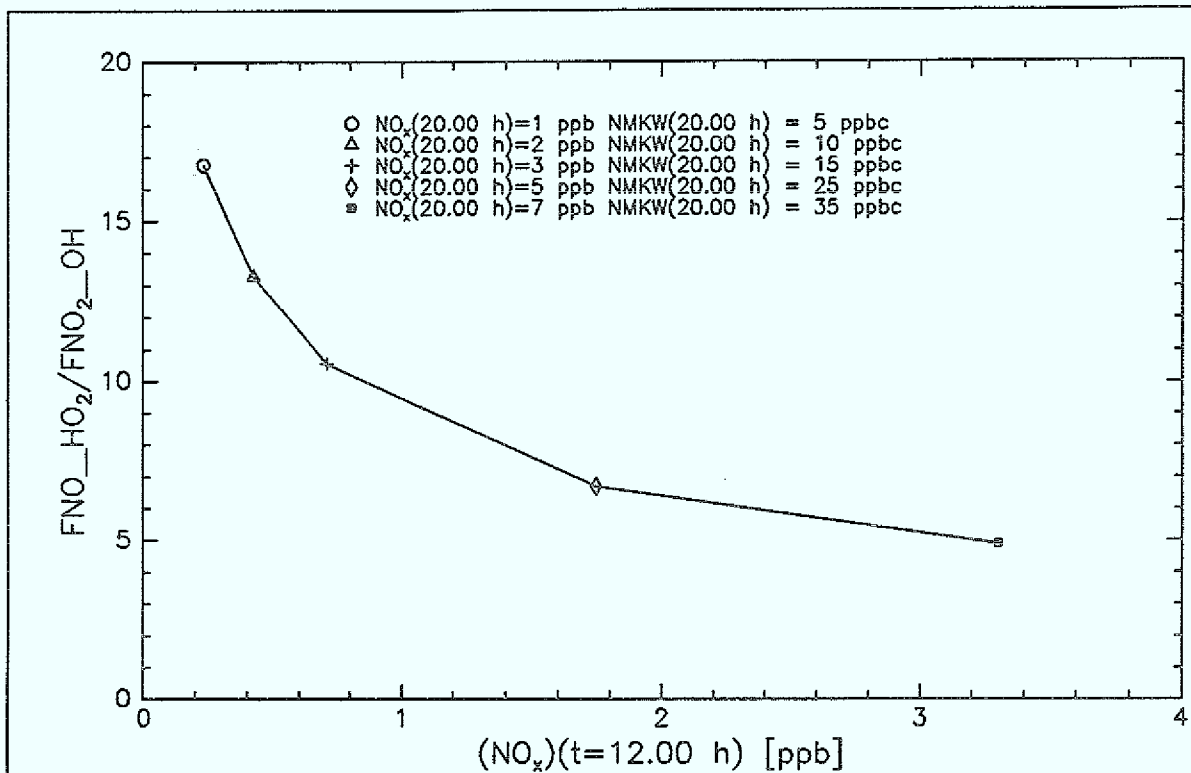


Fig.8.17: Verhältnis des Teilchenflusses aus der Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2$ zum Teilchenfluß aus der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{OH}$ zur Zeit $t = 12.00 \text{ h}$ als Funktion von $(\text{NO}_x)(t=12.00 \text{ h})$ für die verschiedenen Modellläufe ohne Berücksichtigung von Deposition.

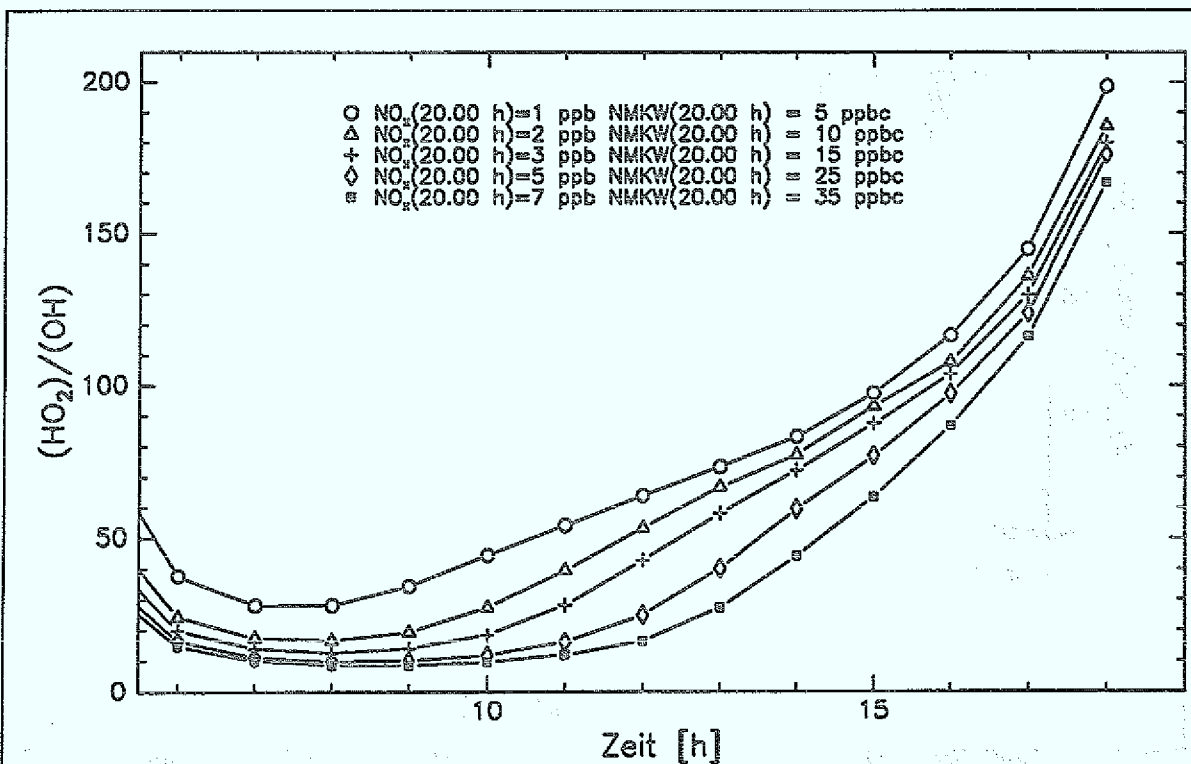


Fig.8.18: Zeitlicher Verlauf des $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$ -Verhältnisses für die verschiedenen Startinitialisierungen der Modellrechnungen ohne Berücksichtigung von Deposition.

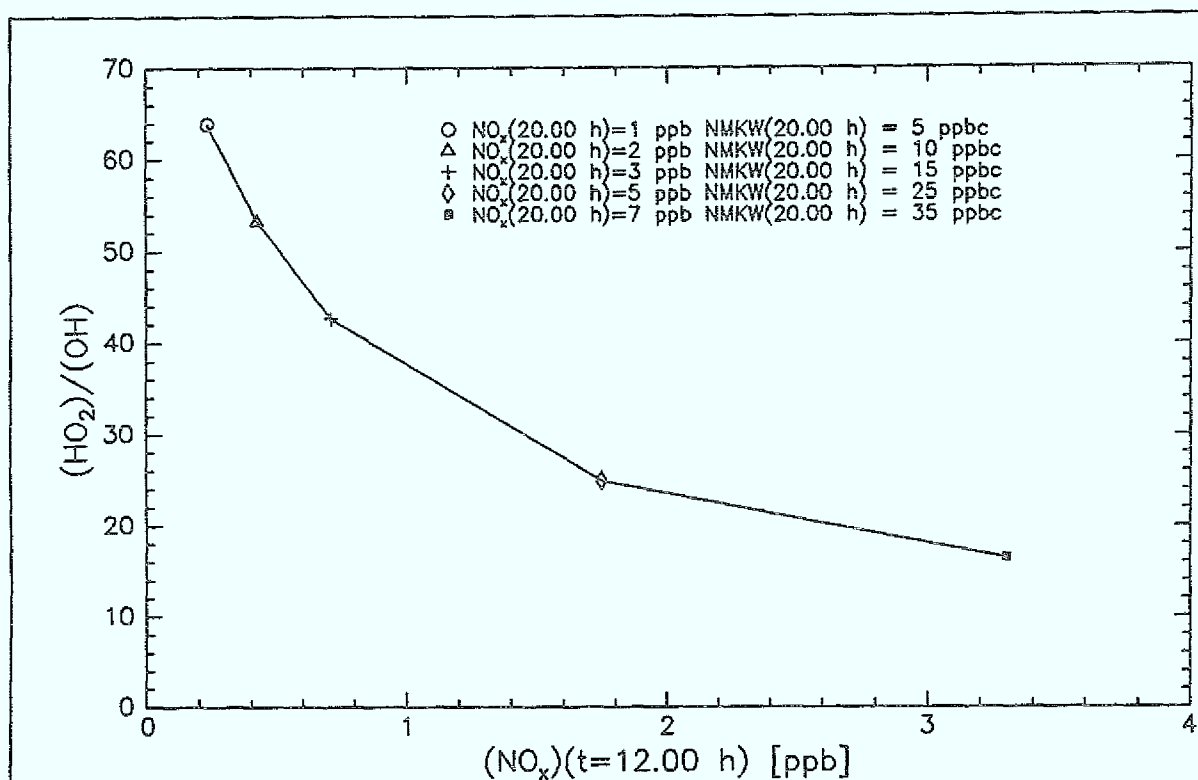


Fig.8.19: $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$ -Verhältnis zur Zeit $t = 12.00 \text{ h}$ als Funktion von (NO_x) zur gleichen Zeit für die verschiedenen Modellläufe ohne Berücksichtigung von Deposition.

9. Zusammenfassung

In den Sommern 1990 und 1991 wurden an Bord des britischen Forschungsflugzeugs Hercules (C-130) umfangreiche Messungen von Ozon, NO_y , NO , JNO_2 und H_2O in der Umgebung der britischen Inseln durchgeführt. Die meteorologische Situation während der ersten Flugserie im Sommer 1991 war durch das Einströmen nordpolarer Luft in mittlere Breiten gekennzeichnet. Wegen der in polarer Luft sehr niedrigen Tropopause in cirka acht km Höhe konnte trotz einer maximalen Flughöhe der Hercules von 10 km mehrfach durch stratosphärische Luft mit Ozonmischungsverhältnissen bis zu 345 ppb geflogen werden.

In der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre einerseits und der PBL andererseits zeigten sich zwei grundsätzlich verschiedene Korrelationen zwischen den NO_y - und Ozonmischungsverhältnissen ab. Während sich in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre eine lineare Korrelation ausbildete, wurde in der PBL eine nichtlineare, gekrümmte Korrelation mit erheblich niedrigeren Steigungen und höheren NO_y -Mischungsverhältnissen gefunden. Fig.9.1 faßt noch einmal die beiden Korrelationstypen in einem Bild zusammen.

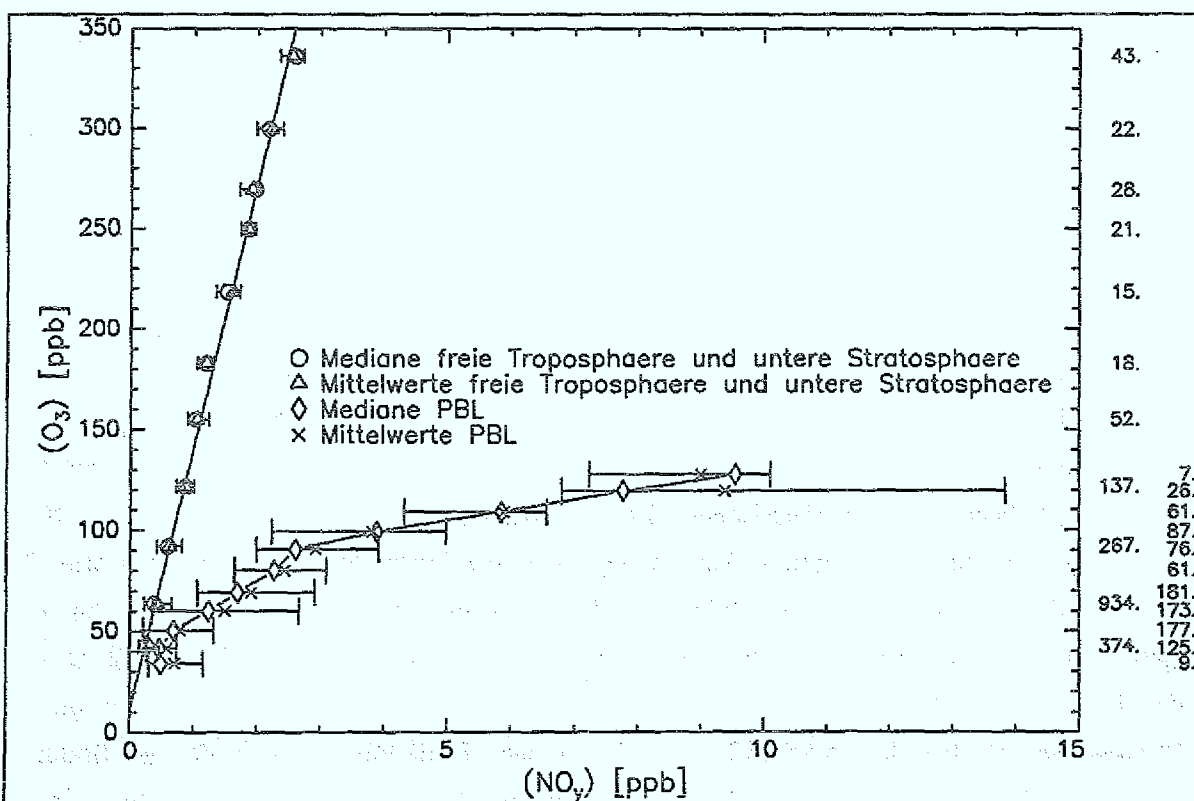


Fig.9.1: Mediane, Mittelwerte sowie die 15 - und 85 %-Perzentile der (NO_y) -Minutenmittelwerte in den Ozonintervallen getrennt für die freie Troposphäre und untere Stratosphäre (Kreise und Dreiecke) sowie für die PBL (Rauten und Kreuze). Die Zahlenspalten geben die Anzahl der jeweiligen Daten im betreffenden Ozonintervall an (links: freie Troposphäre und untere Stratosphäre; rechts: PBL). Von den Daten aus der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre wurden Daten mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$ aussortiert, von den Daten aus der PBL die Daten mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.15$.

Die Steigung der linearen Korrelation betrug $7.6 \cdot 10^{-3}$ (ppb NO_y)/(ppb Ozon) und war mit dem $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in der unteren Stratosphäre oberhalb von 300 ppb Ozon identisch. Die Korrelation kann deshalb als die Widerspiegelung eines Mischungsprozesses zwischen stratosphärischer Luft, die hohe NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse mit einem konstanten $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis enthielt, und troposphärischer Luft mit vergleichsweise geringen NO_y - und Ozonmischungsverhältnissen, verstanden werden. Je höher die NO_y - und Ozonmischungsverhältnisse sind, um so höher ist auch der Anteil von NO_y - und Ozonmolekülen aus der Stratosphäre. Da sich auch unterhalb der Tropopause dieselbe Korrelation ausbildete, konnten hierüber bereits in der freien Troposphäre signifikante Anteile von stratosphärischem NO_y und Ozon an den gemessenen Mischungsverhältnissen identifiziert werden (Kap.7.1). Trotz der im Jahresmittel relativ geringen Quellstärke des stratosphärischen NO_y -Eintrags (vergl. Tab.2.1), kann demnach das stratosphärische NO_y im Bereich der Britischen Inseln während entsprechender synoptischer Situationen einen signifikanten Beitrag zum NO_y der freien Troposphäre leisten.

Flugzeugmessungen im Sommer in der freien Troposphäre über dem Pazifik, die im Rahmen des GTE/CITE-2-Projekts gewonnen wurden, ergaben für mehrere Flüge die gleiche Ozon- NO_y -Korrelationsgerade wie die Messungen auf der Hercules (Hübler et al., 1992). Ähnliche Korrelationen wurden auch während der MLOPEX-Experimente im Mai/Juni 1988 auf Hawaii (20°N , 3.4 km über NN) und der AASE-Flüge im Winter nördlich von 59°N für $(\text{O}_3) < 100$ ppb gefunden (Hübler et al., 1992).

Andererseits liegt das Verhältnis von $7.6 \cdot 10^{-3}$ in der unteren Stratosphäre in etwa 8-10 km Höhe signifikant über den während der AASE-Flüge in der unteren Stratosphäre gemessenen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnissen von 3 bis $4.5 \cdot 10^{-3}$ zwischen 12 und 18 km Höhe außerhalb des Polarwirbels. Die Ursachen für diese Abweichung können mit dem vorhandenen Datensatz allein nicht endgültig identifiziert werden. Der positive Achsenabschnitt der Korrelationsgeraden in Fig.9.1 spricht gegen eine Anhebung des Verhältnisses durch Mischung mit NO_y -belasteter troposphärischer Luft. Abschätzungen zufolge sind die NO-Flugzeugemissionen in die untere Stratosphäre von vergleichbarer Größenordnung wie die Jahresproduktion aus der N_2O -Oxidation. Sie könnten somit zu einer Erhöhung des stratosphärischen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisses geführt haben und waren möglicherweise wegen der in polarer Luft niedrigeren Tropopause dort von größerem Einfluß auf die untere Stratosphäre als bei den AASE-Flügen. Eine andere Erklärung ist, daß der im Sommer verstärkte photochemische Ozonabbau in der Stratosphäre die in der Polarluft gemessenen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse beeinflusst hatte. Die gemessenen Antikorrelationen zwischen Ozon bzw. NO_y und einer äußerst kleinen Anzahl von CF_2Cl_2 -Messungen deuten auf die Abwesenheit zusätzlicher NO_y -Quellen außer der aus der N_2O -Oxidation und die Richtigkeit der Erklärung durch photochemischen Ozonabbau (siehe Kap.7.5).

Das stratosphärische $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis kann unter bestimmten Bedingungen dazu benutzt werden, den Mindestanteil von nichtstratosphärischem NO_y in einem troposphärischen Luftpaket zu bestimmen, wenn dessen $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis signifikant über dem stratosphärischen Wert liegt. Typisches Beispiel für einen hohen nichtstratosphärischen NO_y -Anteil ist der Flug A099 (Kap.5.3) nördlich von London am 28.6.1991. In Cumuluswolken wurden bis in sechs km Höhe hohe Stickoxidsmischungsverhältnisse nachgewiesen, die wahrscheinlich durch schnellen Vertikaltransport aus der PBL in die freie Troposphäre gebracht wurden.

Umfangreiche Modellrechnungen, die mit den in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre gewonnenen NO_x -Daten initialisiert wurden, ergaben Nettoozonproduktionsraten in der Größenordnung von ± 1 ppb/d. Der aus dem mittleren Vertikalprofil der Nettoozonproduktionsraten resultierende Teilchenfluß zwischen 3 und 10 km betrug $+5.6 \cdot 10^{10}$ Teilchen/(cm^2s) ohne Berücksichtigung potentieller Einflüsse durch Nichtmethankohlenwasserstoffe.

Um den tatsächlichen Einfluß von NO_x auf die photochemische Ozonbilanz zu quantifizieren wurde parallel zu jedem Modellauf eine Modellrechnung mit $(\text{NO}_x) := 0$ ppt und $(\text{NO}_y) := 0$ ppt sowie ansonsten gleicher Startinitialisierung durchgeführt. Die Differenz der Nettoozonproduktionsraten aus den jeweils zueinander gehörenden Modellläufen stellt den eigentlichen Beitrag des NO_x zur Nettoozonproduktion dar, der bei einer ausschließlichen Betrachtung der Nettoozonproduktionsrate durch die gleichzeitig stattfindenden Verlustprozesse verdeckt wird. Der so bestimmte Beitrag von NO_x zur photochemischen Ozonbilanz lag typischerweise bei 1 bis 4 ppb/d. Für den mittleren Teilchenfluß aus dem NO_x -Beitrag zwischen 3 und 10 km ergab sich $24.4 \cdot 10^{10}$ Teilchen/(cm^2s).

Die theoretischen Überlegungen (Kap.2) und die Modellrechnungen zum photochemischen Gleichgewicht zwischen Ozon und NO_y ergaben eine annähernd quadratische Beziehung: $(\text{NO}_y)_{\text{eq}} \sim ((\text{O}_3)_{\text{eq}})^2$. Diese konnte dadurch erklärt werden, daß durch steigende Ozonmischungsverhältnisse über das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 das $(\text{NO})/(\text{NO}_x)$ - bzw. das $(\text{NO})/(\text{NO}_y)$ -Verhältnis und dadurch das der Ozonproduktion zur Verfügung stehende NO-Mischungsverhältnis erniedrigt wird. Diese Rückkopplung könnte von grundsätzlicher Bedeutung für die Ozonbilanz der Troposphäre sein, auch außerhalb des photochemischen Gleichgewichts zwischen NO_y und Ozon. Änderungen der troposphärischen NO_x -Konzentrationen würden sich möglicherweise durch diese Rückkopplung nur nichtlinear auf die Ozonkonzentrationen auswirken. Dieser Effekt könnte den bisherigen troposphärischen Ozonanstieg gedämpft haben, was allerdings gleichzeitig bedeuten würde, daß eine Reduzierung der jetzigen Ozonkonzentrationen in der Troposphäre ebenfalls eine "überproportionale" Reduzierung der dort vorhandenen Ozonvorläufer erfordern würde. Eine genaue Quantifizierung der Abhängigkeit der photochemischen Ozonproduktion von Ozon

unter Einbeziehung auch aller anderen Rückkopplungen insbesondere auf die Peroxiradikale bedarf weiterer, spezifischer theoretischer Überlegungen und Modellrechnungen.

Die nichtlineare Ozon- NO_x -Korrelation in der PBL war durch photochemische Ozonproduktion verursacht. Der gekrümmte Verlauf der Korrelation konnte durch die Abhängigkeit der Ozonproduktionseffizienz, die als Quotient der Nettoozonproduktionsrate (NPO_3) zur Abbaurate von NO_x (VNO_x) definiert ist, vom jeweiligen NO_x -Mischungsverhältnis erklärt werden: Mit steigenden NO_x -Mischungsverhältnissen führt die Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2$ zu einer zunehmenden Erniedrigung des $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$ -Verhältnisses und verringert dadurch die Ozonproduktionseffizienz. Dies führt zu einer Nichtlinearität in der Ozon-Ozonvorläuferbeziehung. Wegen dieser Nichtlinearität haben Flächenquellen eine höhere Ozonproduktionseffizienz als Punktquellen, so daß meteorologische Prozesse, die zu einer Verdünnung der Ozonvorläufer führen, eine zunehmende Bedeutung bekommen. Eine Konsequenz der Nichtlinearität ist, daß eine pauschale Reduzierung der Emissionen der Ozonvorläufer sich bei gleichbleibender räumlicher und zeitlicher Emissionsverteilung und gleichem $(\text{NMKW})/(\text{NO}_x)$ -Verhältnis wahrscheinlich nur abgeschwächt auf die Konzentrationsspitzen während Smogperioden auswirken könnte.

10. Dokumentation

Tabelle 10.1 gibt zunächst stichpunktartig eine tabellarische Kurzübersicht über die wichtigsten Besonderheiten jedes Fluges. Daran schließt sich die eigentliche Dokumentation an, die chronologisch in die einzelnen Flüge eingeteilt ist. Hier wird eine etwas ausführlichere Zusammenfassung über den vorwiegenden Ort der Messungen und die Herkunft der dort durchflogenen Luftmassen gegeben. Es werden die Flugrouten (Figuren 10.2) und, soweit vorhanden, die Rückwärtstrajektorien (Figuren 10.3) aus dem Operationsgebiet, wie sie freundlicherweise vom Meteorological Office zur Verfügung gestellt wurden, graphisch dargestellt. Die Bildunterschriften zu den Flugrouten enthalten die ungefähren Start- und Landezeitpunkte. Eine systematische Tabellierung der verschiedenen synoptischen Situationen und deren zeitliche Entwicklung während der Sommerflüge 1991 ist bei McKenna (1992) anhand von Wetterkarten und Windfeldern gegeben worden. Diese befinden sich teilweise in der Dokumentation der Einzelflüge, um eine schnelle und übersichtliche Orientierung innerhalb dieser Arbeit zu ermöglichen (Figuren 10.1). Anschließend werden die Messungen jedes Fluges in Form von Vertikalprofilen dargestellt (Figuren 10.4 bis 10.11). Hierzu gehören die Minutenmittelwerte der Temperatur, der potentiellen Temperatur, der Mischungsverhältnisse von NO , NO_y , Ozon, H_2O sowie die abgeleiteten Größen (NO_x) , $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ und $(\text{NO}_y)/(\text{Ozon})^{64}$. Da die Dokumentation die Einzelflüge darstellen soll, wurde auf eine einheitliche Wahl der Abszissen verzichtet und ggf. auch logarithmische Skalen verwendet. Die Figuren geben zusätzlich die Mediane, Mittelwerte sowie die 15- und 85 %-Perzentile der o.g. Größen in jeweils 1 km Höhenabschnitten an. Die Höhenintervalle lauten 0-0.5 km, 0.5-1.5 km, 1.5-2.5 km, 2.5-3.5 km u.s.w.. Da die Messungen nahe der Nachweisgrenze von (NO) auch nominell negative Werte enthalten, wurde in solchen Fällen die Integrationszeit statt einer Minute so groß gewählt, daß der Mittelwert über das Zeitintervall positiv war. Diese Daten und die daraus abgeleiteten Werte für (NO_x) und $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ wurden für die Bestimmung der Mittelwerte, Mediane und Perzentile entsprechend ihrer längeren Integrationszeit gewichtet. Die Mediane, Mittelwerte und Perzentile der Messungen sind gegen die Mittelwerte der Höhen aus dem jeweiligen Höhenintervall aufgetragen, so daß die Symbole nicht zwangsläufig auf ganzzahligen km-Abschnitten der Ordinaten liegen. Die drei Zahlenspalten neben den Graphen geben von links nach rechts die Mediane, Mittelwerte und die Anzahl der Minutenmittelwerte in jedem Höhenintervall an. Letztere kann aufgrund von unterschiedlich häufigen Kalibrierungen oder instrumentellen Ausfällen zwischen den verschiedenen Meßgrößen erheblich variieren. Die unterste Zahl in der rechten Spalte ist die Gesamtanzahl der Datenpunkte aus allen Höhenintervallen eines Fluges.

Ergänzend wurde für jeden Flug die Minutenmittelwerte von (O_3) gegen die gleichzeitig gemessenen Minutenmittelwerte von (NO_y) graphisch aufgetragen. In Analogie zu den Vertikalprofilen wird die Ozonachse in äquidistante Einzelintervalle unterteilt, für die jeweils

⁶⁴Klammern bezeichnen auch hier wieder ausschließlich Mischungsverhältnisse.

der Median und Mittelwert sowie die Perzentile von (NO_y) berechnet werden. Wegen der charakteristischen Unterschiede in den mittleren Vertikalprofilen unterhalb und oberhalb von 1.5 km wird diese Auftragung für die Messungen in der PBL und der freien Troposphäre getrennt durchgeführt (Figuren 10.12 und 10.13). Als obere Grenze für die PBL wurde flugspezifisch die Höhe des nach Shell (1988) hierfür typischen Anstiegs des vertikalen Temperaturgradienten gewählt, soweit dieser vorhanden war. Andernfalls wurde die Unterkante der freien Troposphäre per Definition auf die von Shell (1988) angegebene maximale Höhe der PBL von drei km festgesetzt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Regressionsgerade durch die Mittelwerte der $[(\text{O}_3), (\text{NO}_y)]$ -Wertepaare (mit $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y) < 0.5$) aus allen Flügen in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre und wird in den Abbildungen als "stratosphärische Mischungsgerade" bezeichnet (Kap.7). Die Intervalle der Ozonachse wurden wie folgt gewählt: 15-25 ppb, 25-35 ppb, 35-45 ppb, u.s.w. für die PBL und 20-50 ppb, 50-80 ppb, 80-110 ppb usw. für die freie Troposphäre bzw. untere Stratosphäre.

Flugnummer	Datum	Besonderheiten und Schwerpunkte des Fluges
A007	22.5.90	Flug durch schwache ausgeprägte Frontalzone, sehr saubere Luftmassen
A008	23.5.90	Flug durch Lufttropfen mit hohem $(O_3) \leq 130$ ppb
A009	24.5.90	Luftmassen stammten vermutlich aus USA, sehr hohes $(NO_y)/(O_3)$
A096	21.6.91	Flug zeitweise in unterer Stratosphäre $(O_3) \leq 300$ ppb
A098	26.6.91	Tropopausenfaltung $(O_3) \leq 300$ ppb
A099	28.6.91	"Wolkenflug", schneller Vertikaltransport oder NO_x -Produktion in Blitzen, Flug zeitweise in unterer Stratosphäre $(O_3) \leq 240$ ppb
A100	2.7.91	Kaltlufttropfen (cut-off-low), $(O_3) \leq 340$ ppb
A101	3.7.91	Kaltlufttropfen (cut-off-low) vom Vortag, $(O_3) \leq 340$ ppb
A102	4.7.91	Smogepisode in der PBL $(O_3) \leq 120$ ppb, Luft vom europäischen Festland
A103	5.7.91	Smogepisode in der PBL $(O_3) \leq 110$ ppb, Luft vom europäischen Festland
A104	8.7.91	Antizyklone mit hohem $(O_3) \leq 145$ ppb in 6 km Höhe
A105	10.7.91	Smogepisode in der PBL, $(O_3) \leq 85$ ppb, atlantische Luft passiert GB
A106	11.7.91	Smogepisode in der PBL, $(O_3) \leq 130$ ppb, Luft vom europäischen Festland und vielleicht Südengland

Tabelle 10.1: Kurzübersicht über die wesentlichen Besonderheiten der Einzelflüge im Mai 1990 und Juni/Juli 1991.

Flug A007 am 22.5.1990

Der Flug fand in sehr sauberen Luftmassen aus nordwestlicher Richtung sowohl in der freien Troposphäre als auch innerhalb der PBL im Bereich einer Kaltfront westlich von Schottland statt. Die Front wurde in verschiedenen Höhen durchkreuzt.

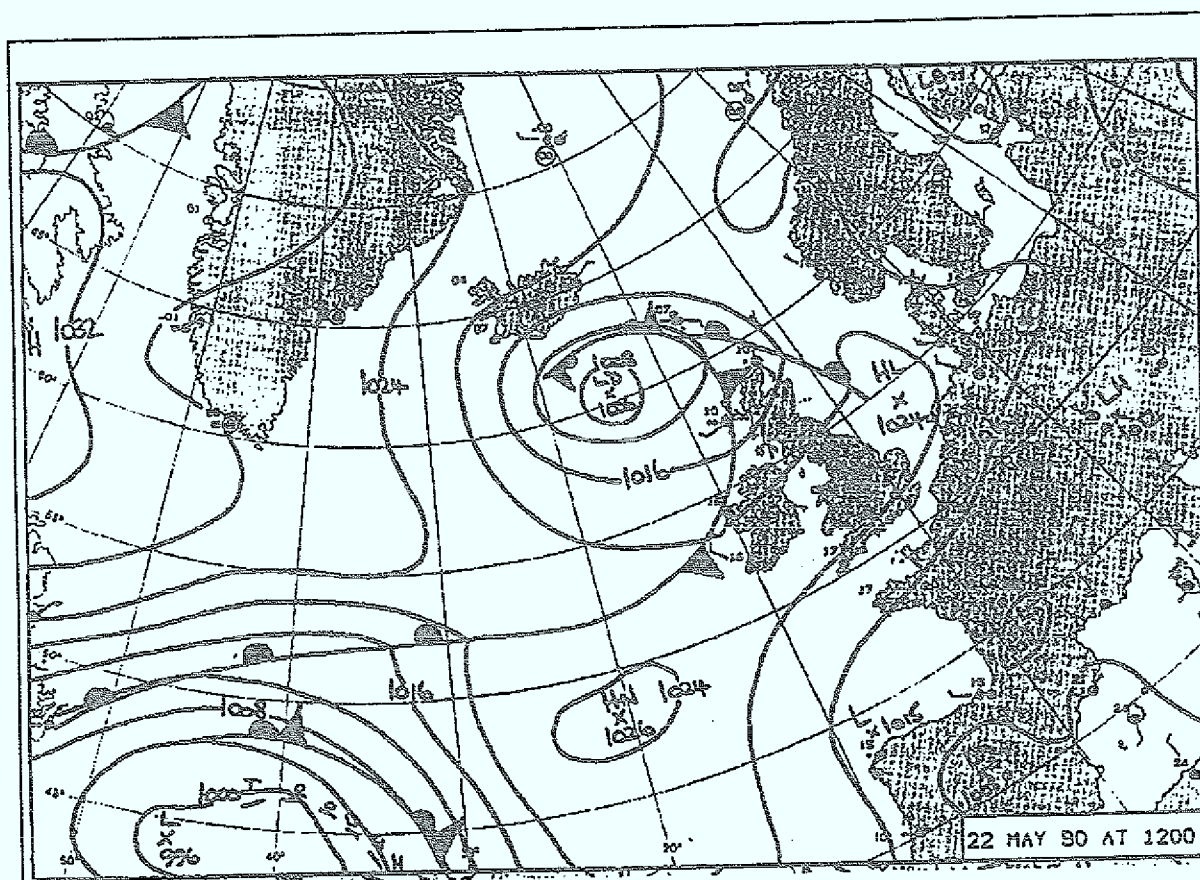


Fig.10.1_A007: Bodendruckkarte (hPa) am 22.5.1990 um 12.00 UTC.

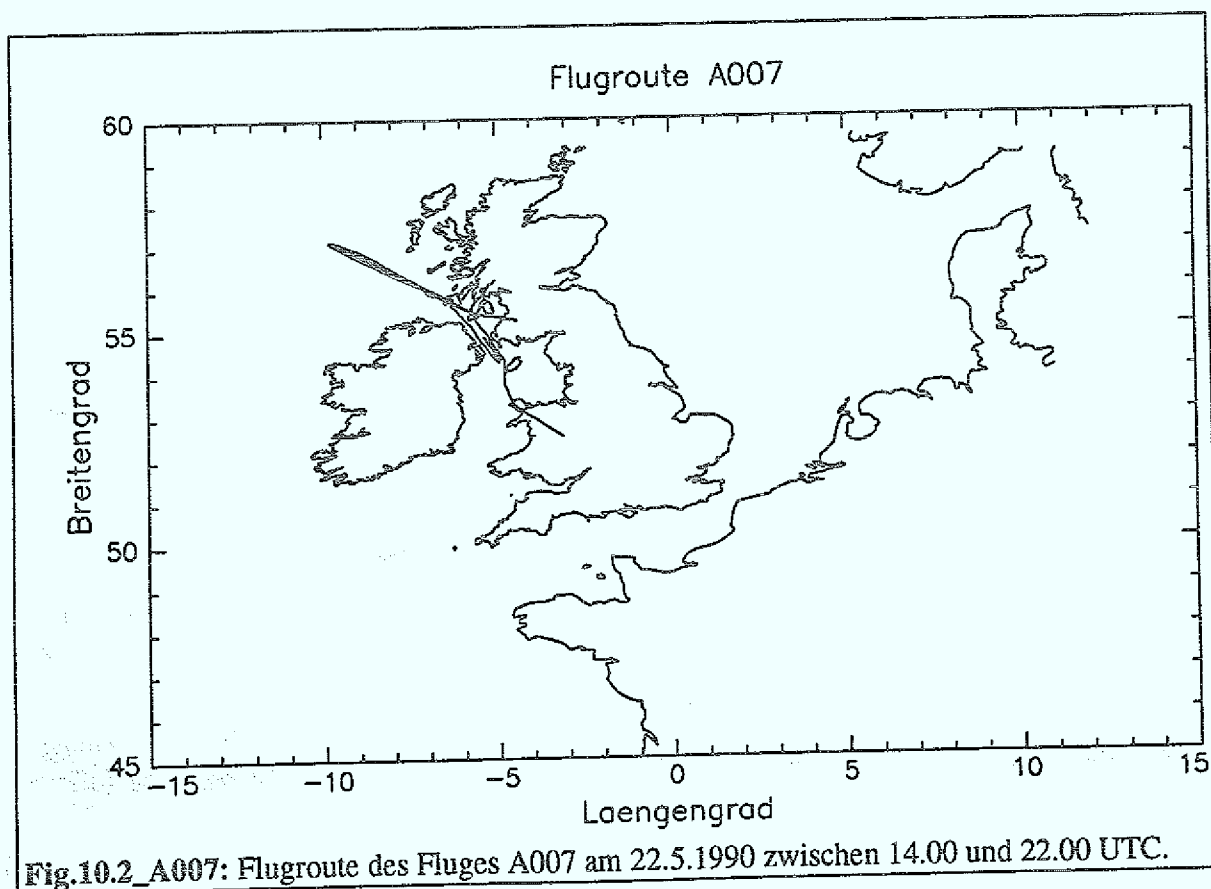


Fig.10.2_A007: Flugroute des Fluges A007 am 22.5.1990 zwischen 14.00 und 22.00 UTC.

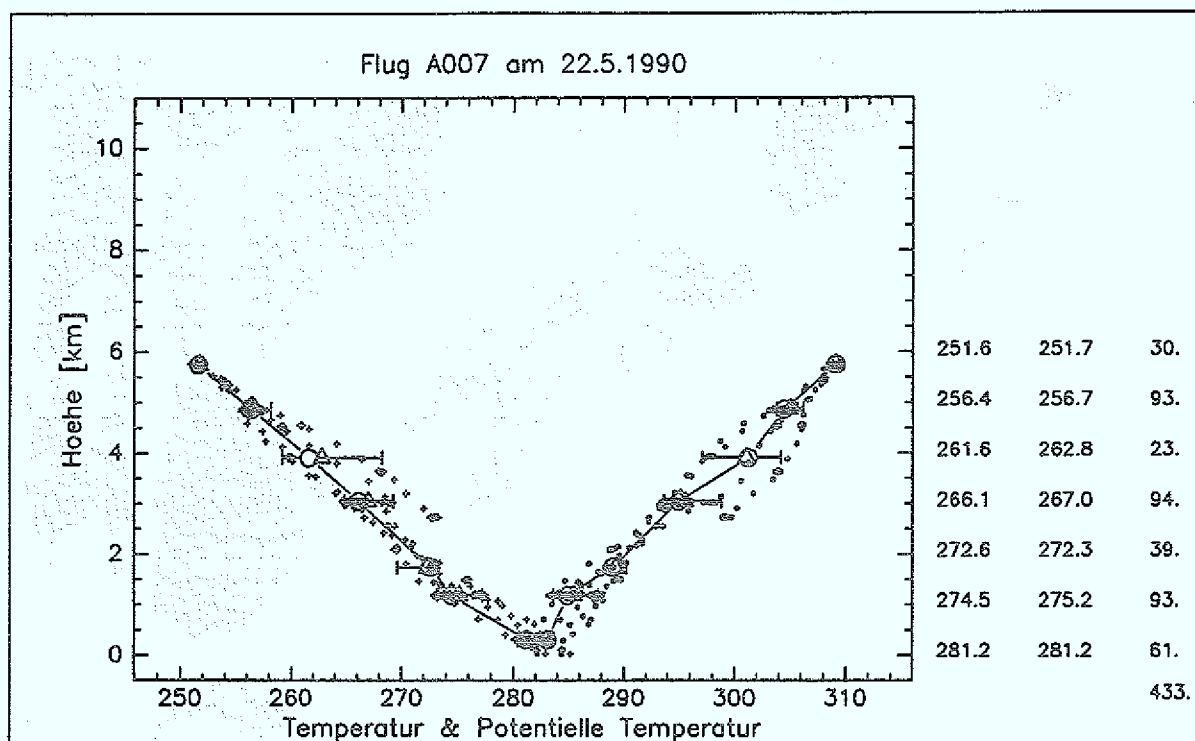


Fig.10.4_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

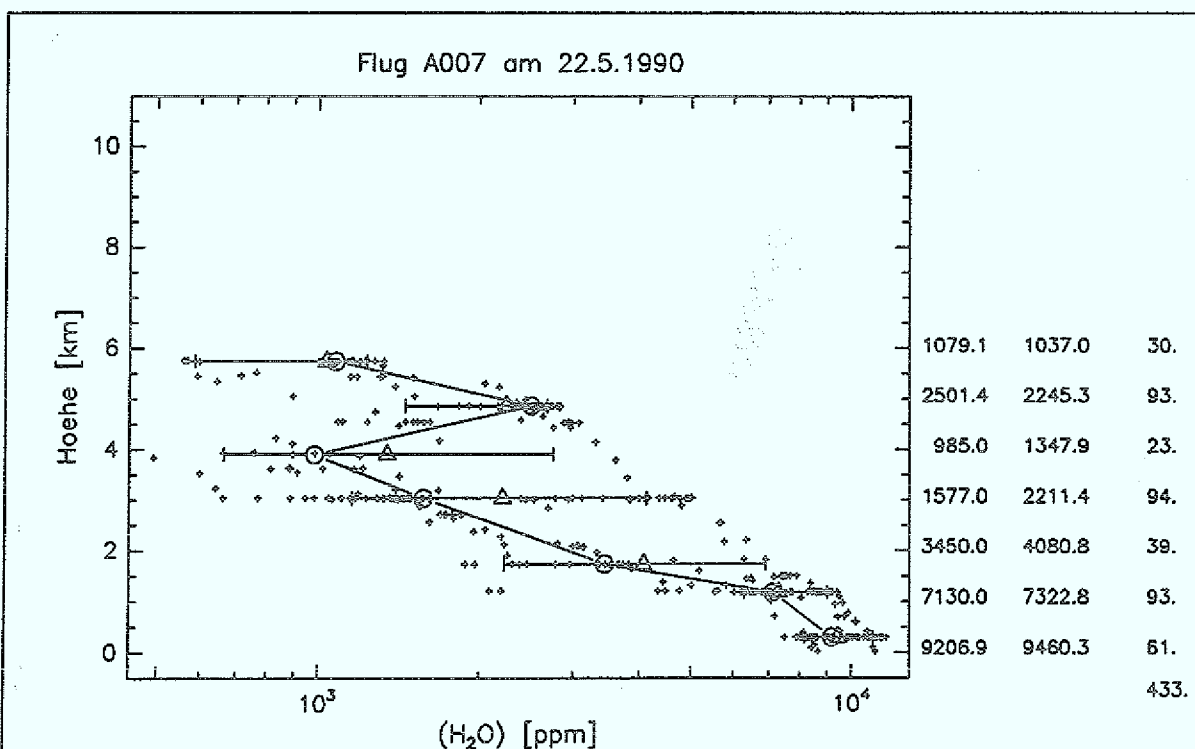


Fig.10.5_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

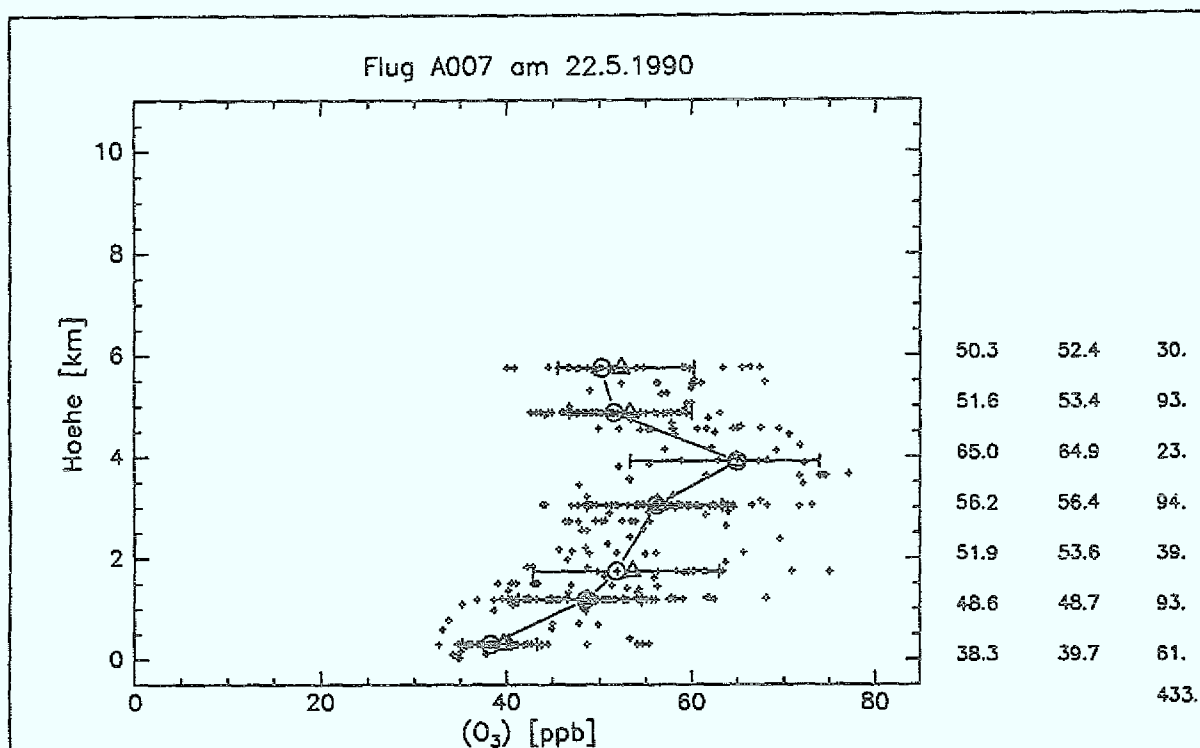


Fig.10.6_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

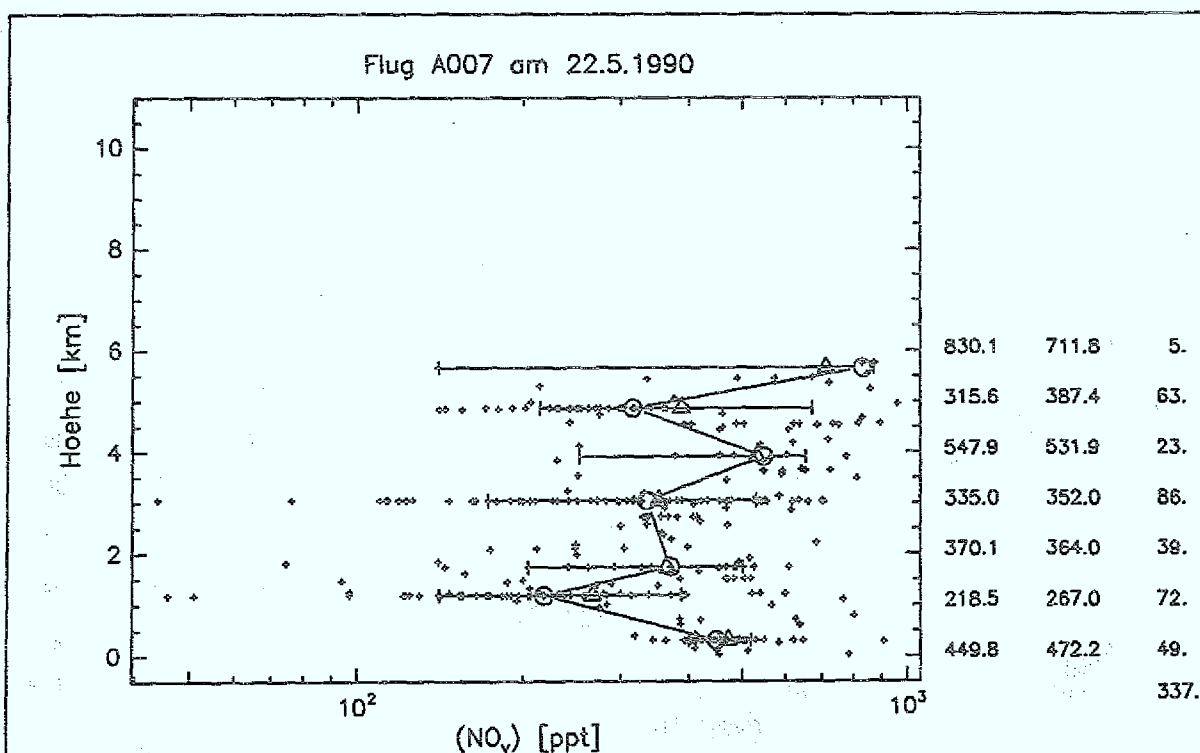


Fig.10.7_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

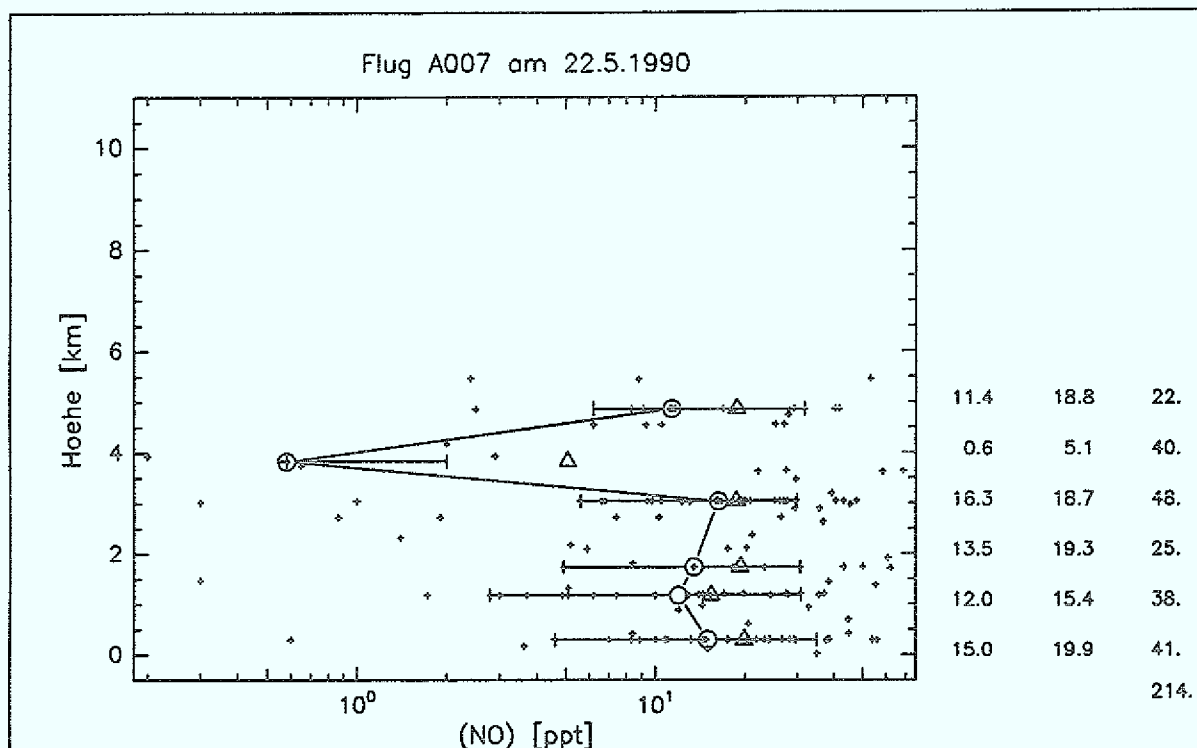


Fig.10.8_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

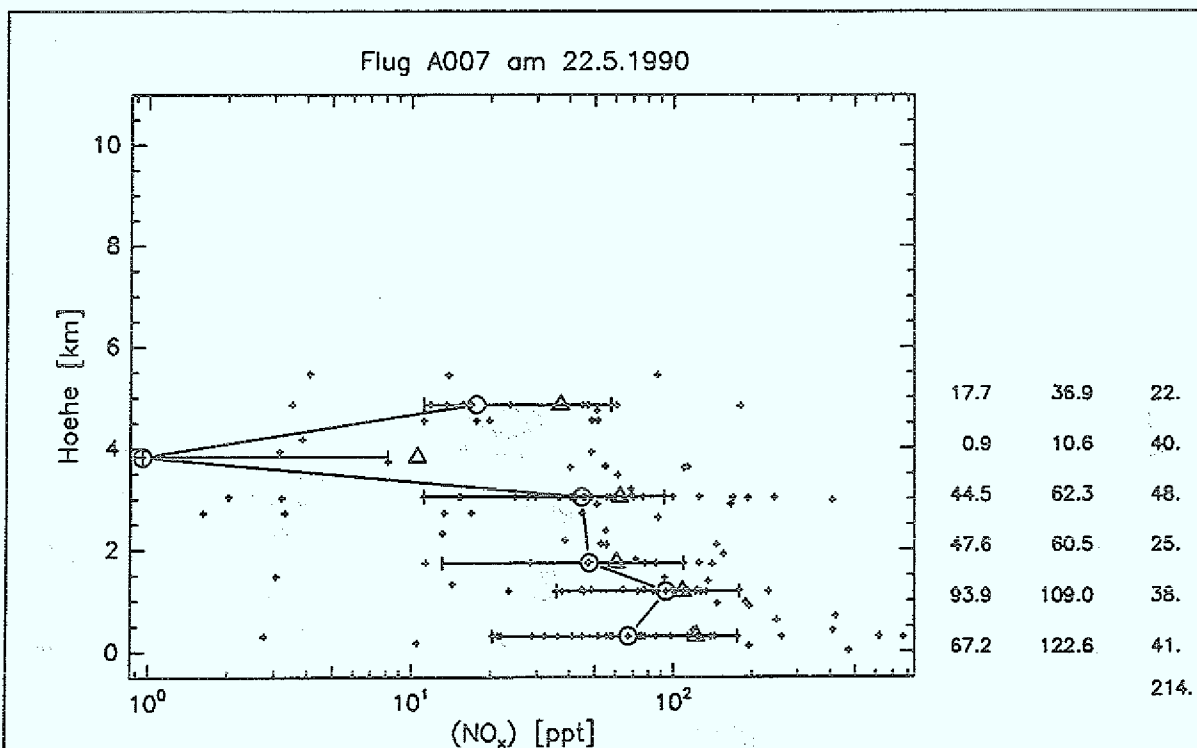


Fig.10.9_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

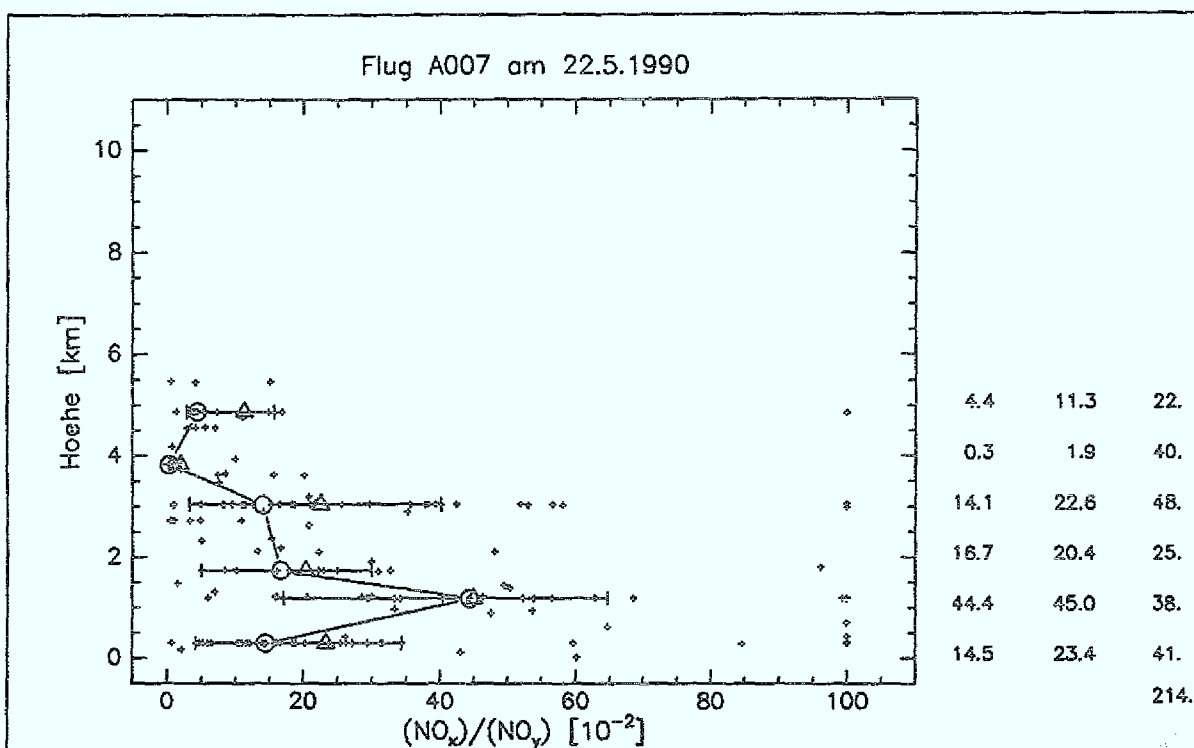


Fig.10.10_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

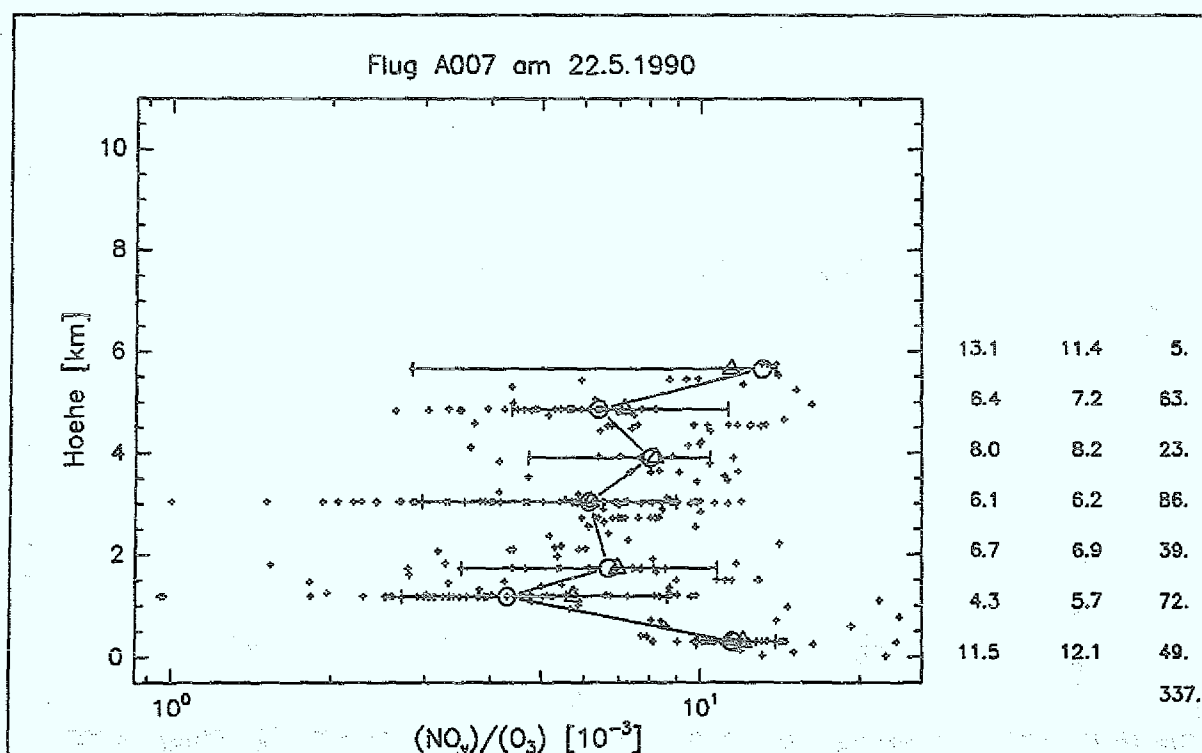


Fig.10.11_A007: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

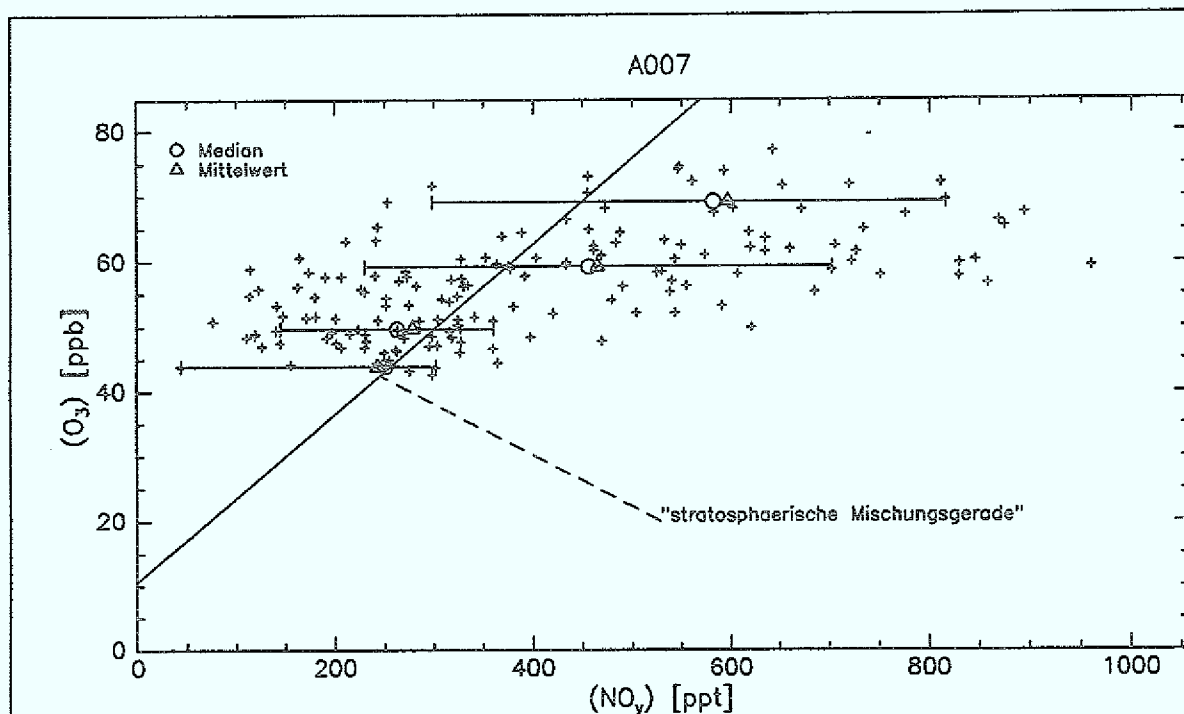


Fig.10.12_A007: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

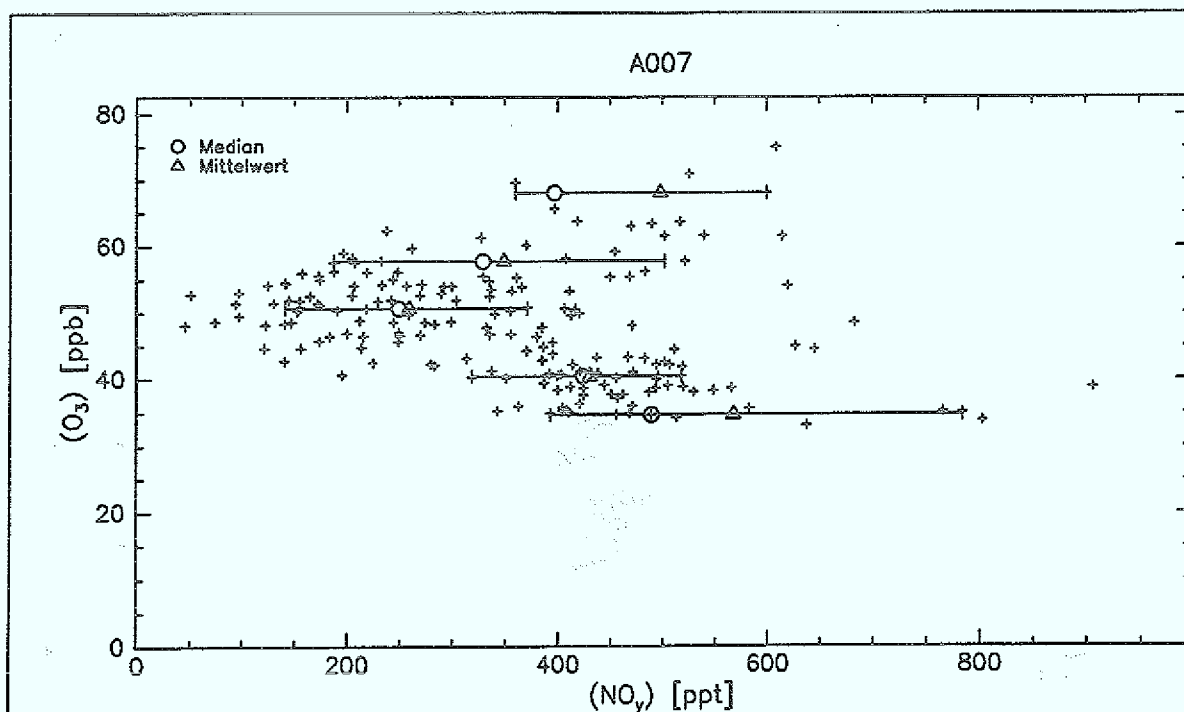


Fig.10.13_A007: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A007 am 22.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A008 am 23.5.1990

Ziel des Fluges war es, die Front von tags zuvor erneut zu passieren. Diese konnte jedoch während des Fluges nicht mehr identifiziert werden. Der Vergleich zwischen der Flugroute (Fig.10.2_A008) und der Wetterkarte (Fig.10.1_A008) zeigt, daß der Flug hinter der ostwärts verlagerten Front stattfand. In 4 km Höhe wurde allerdings ein Lufttropfen mit erhöhten Ozonmischungsverhältnissen bis 130 ppb mehrfach durchflogen, der möglicherweise aus einer Tropopausenfaltung hinter der Front stammte. Die gleichzeitig gemessenen NO_y -Mischungsverhältnisse ergeben eine Korrelation nahe der typischen stratosphärischen Mischungsgeraden.

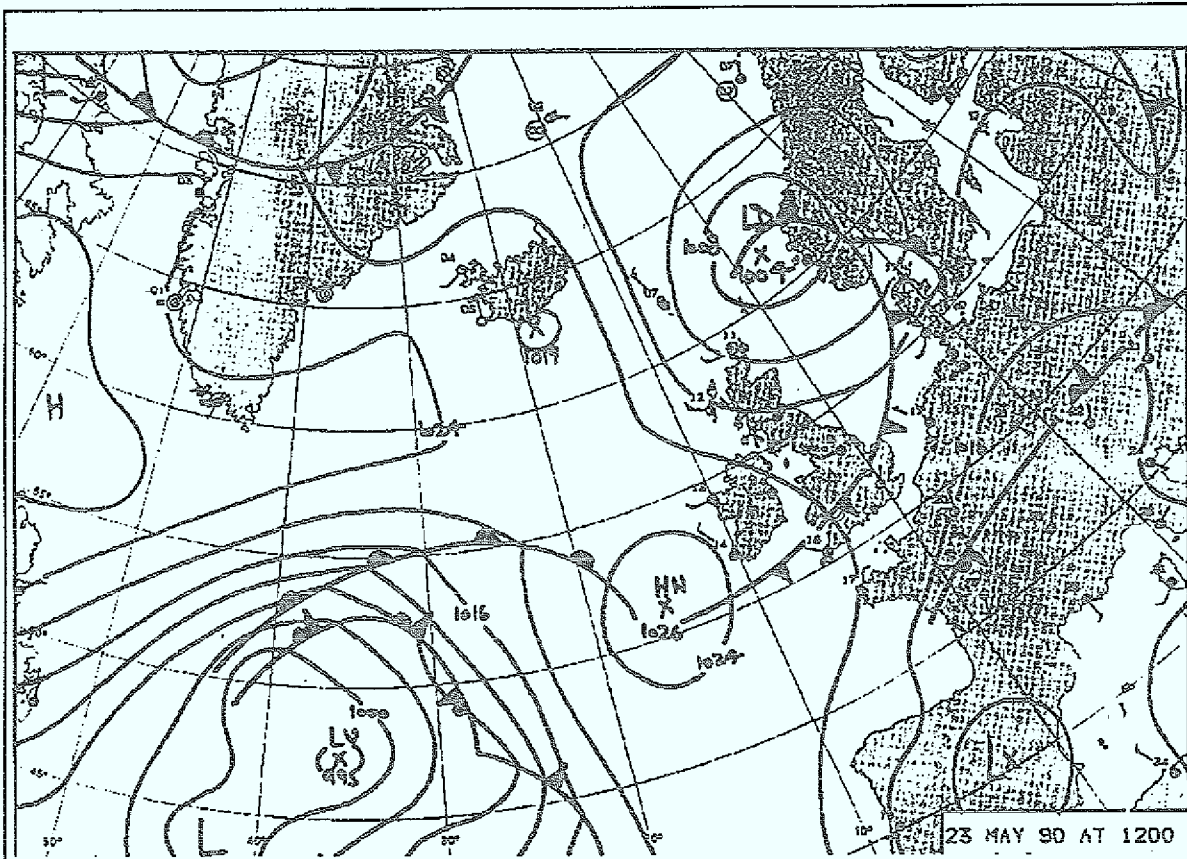


Fig.10.1_A008: Bodendruckkarte (hPa) am 23.5.1990 um 12.00 UTC.

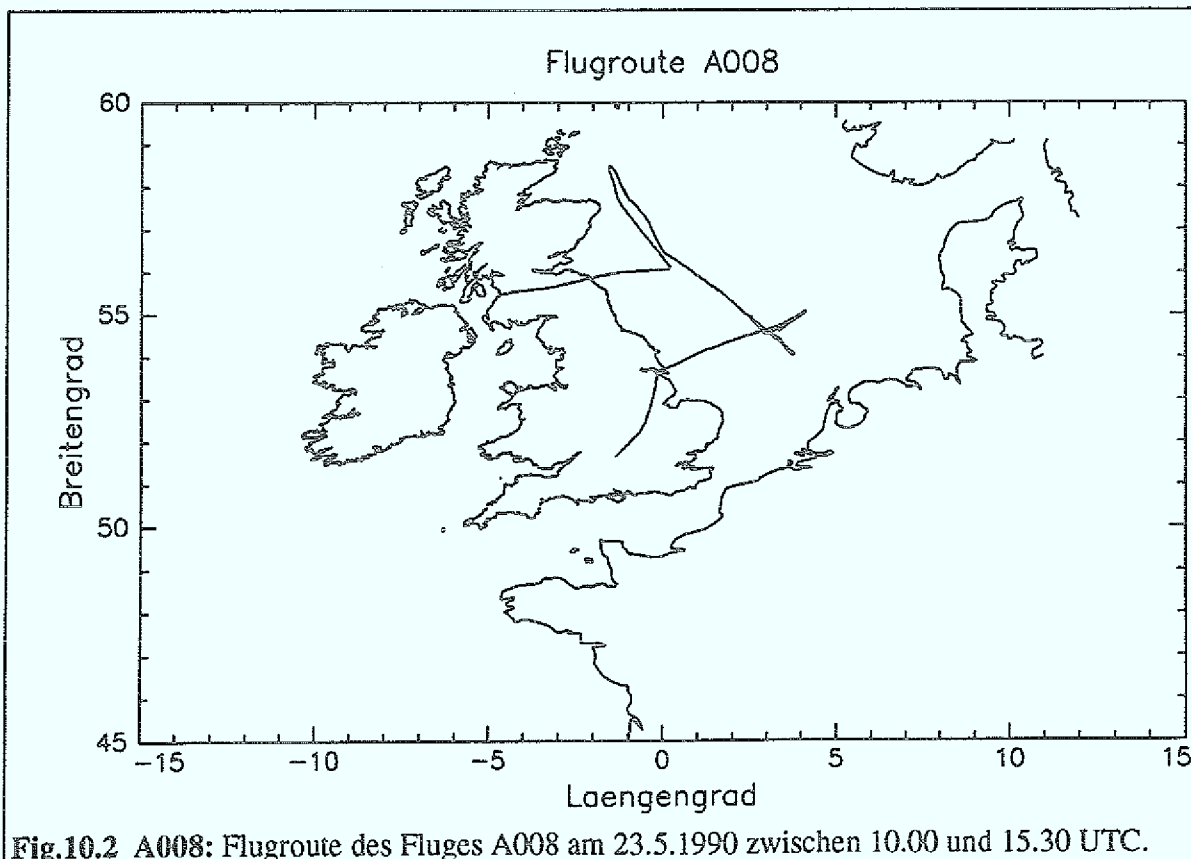


Fig.10.2_A008: Flugroute des Fluges A008 am 23.5.1990 zwischen 10.00 und 15.30 UTC.

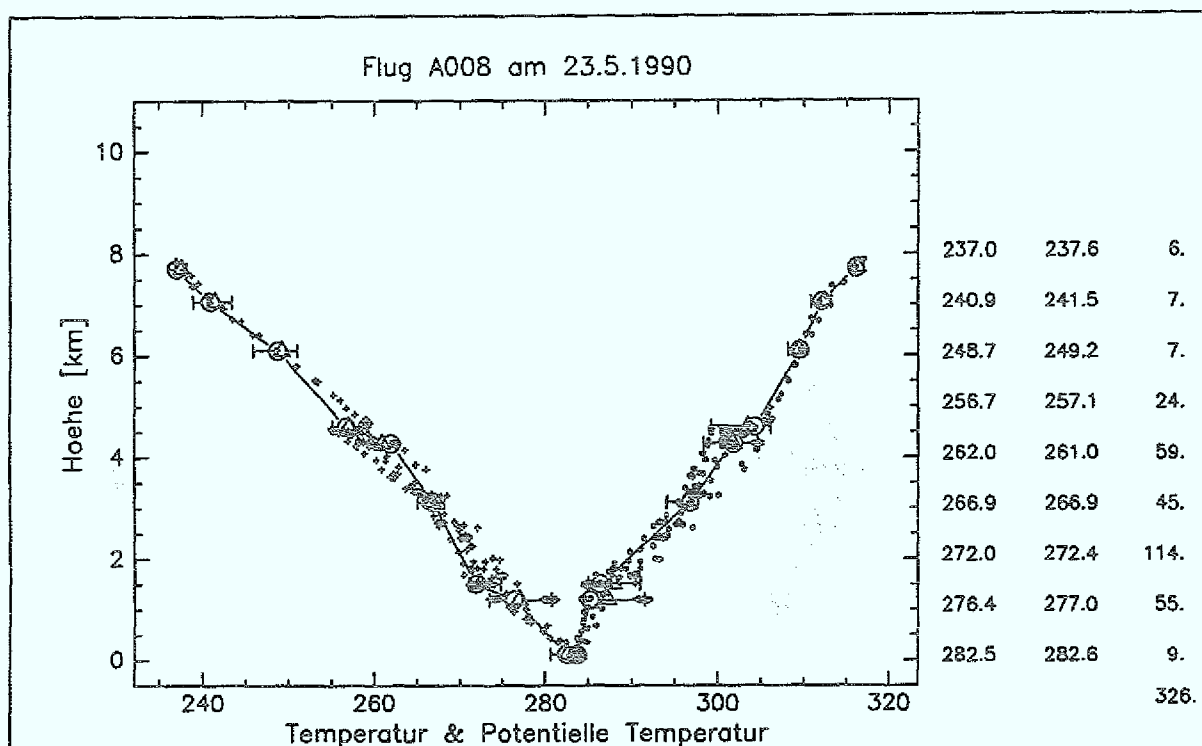


Fig.10.4_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

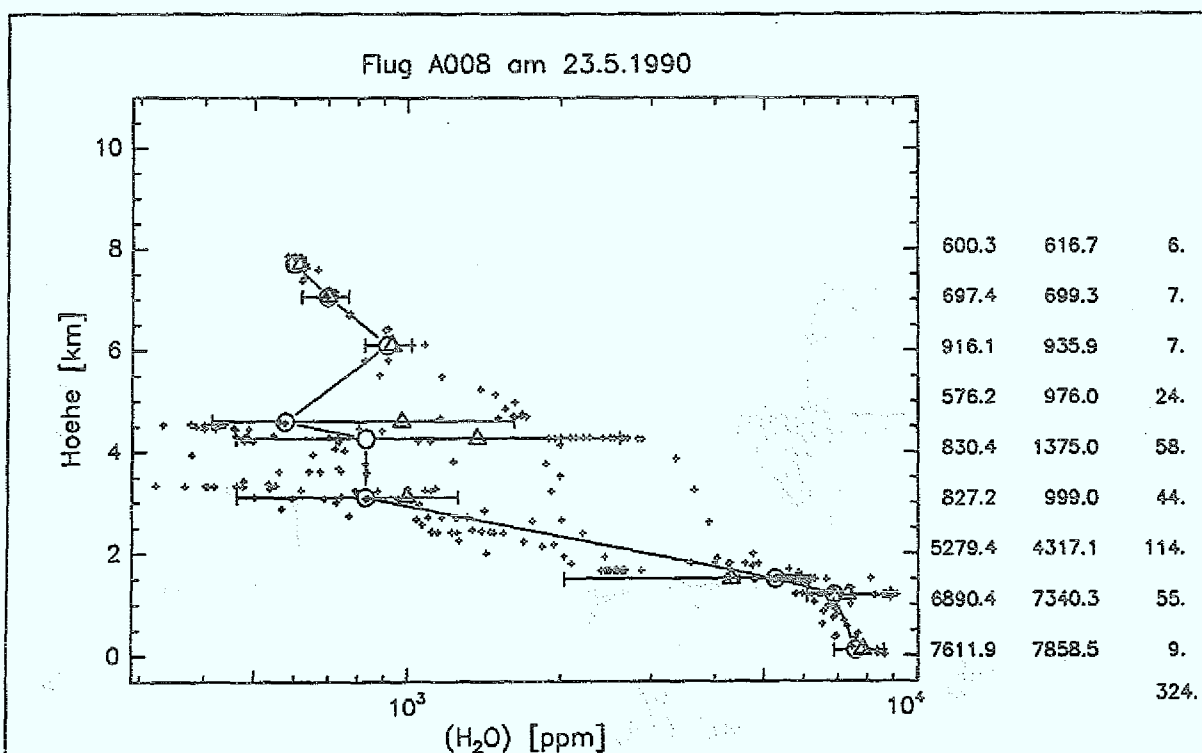


Fig.10.5_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

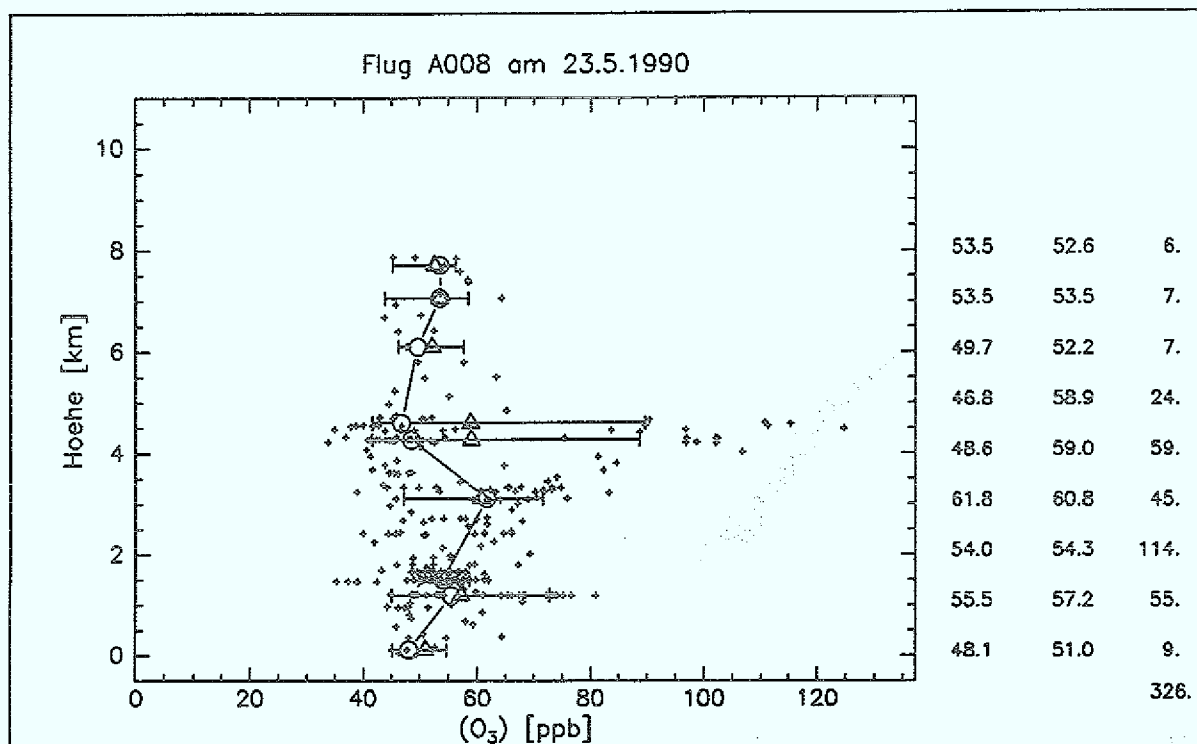


Fig.10.6_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

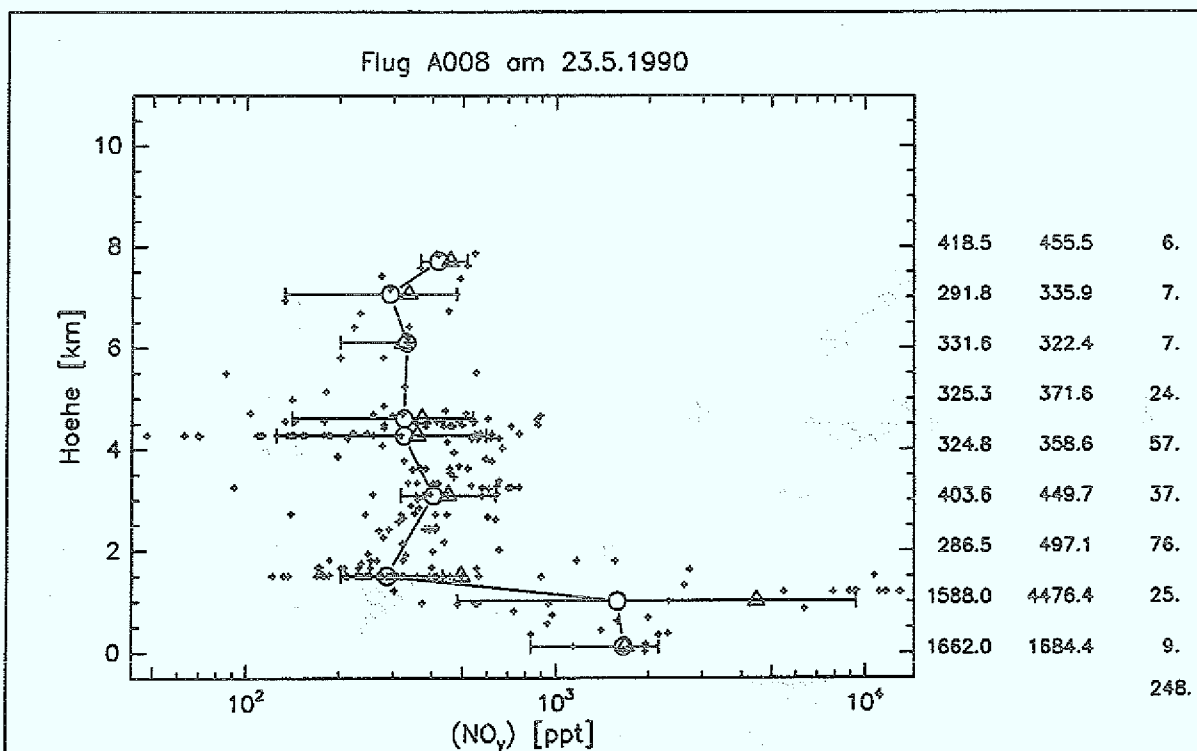


Fig.10.7_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y -Mischungsverhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

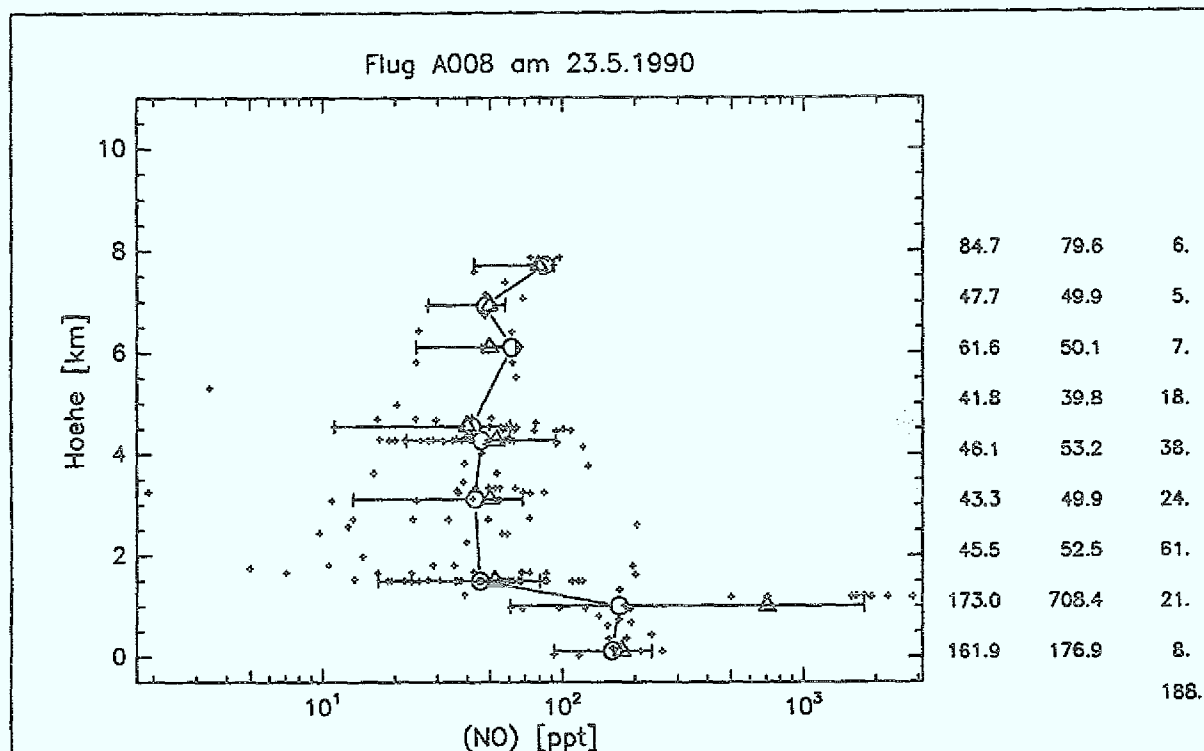


Fig.10.8_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

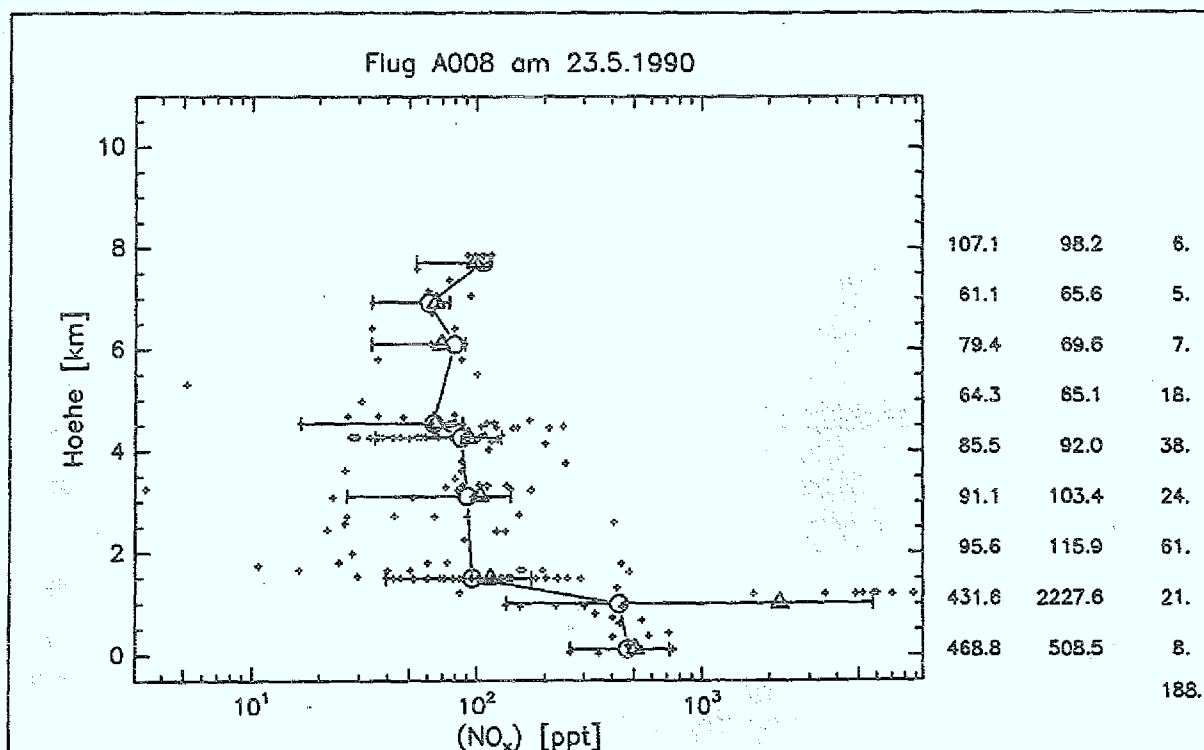


Fig.10.9_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

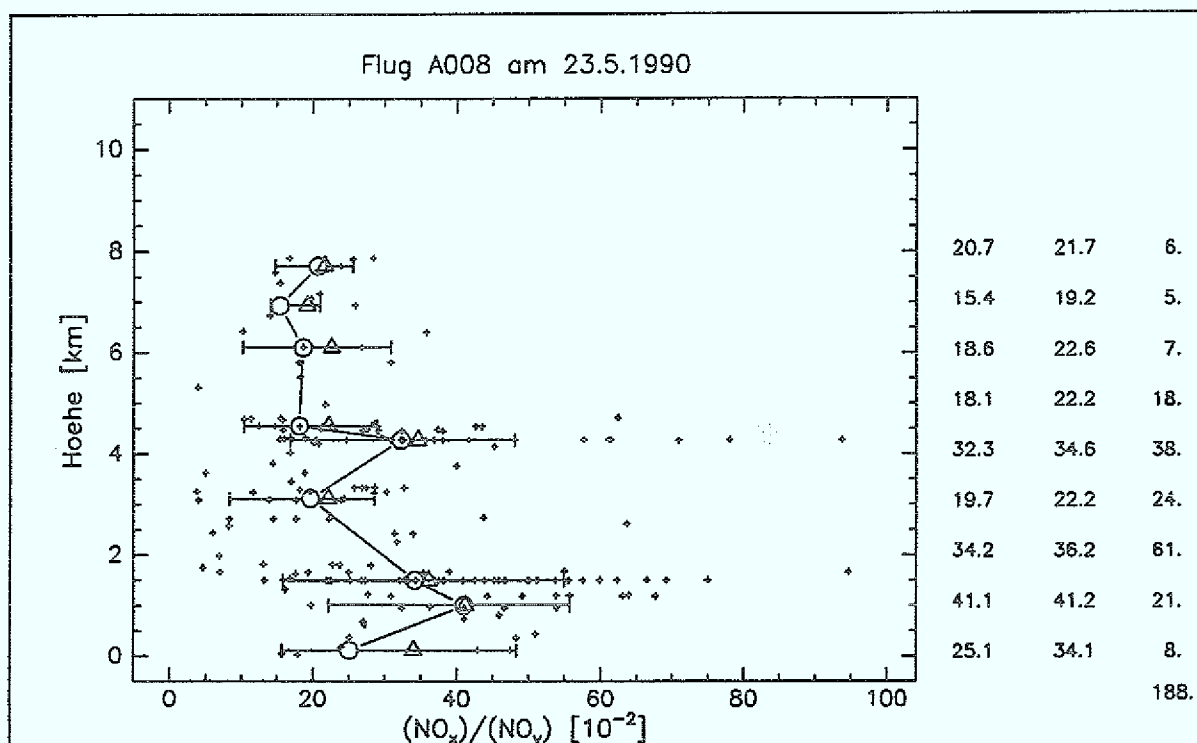


Fig.10.10_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

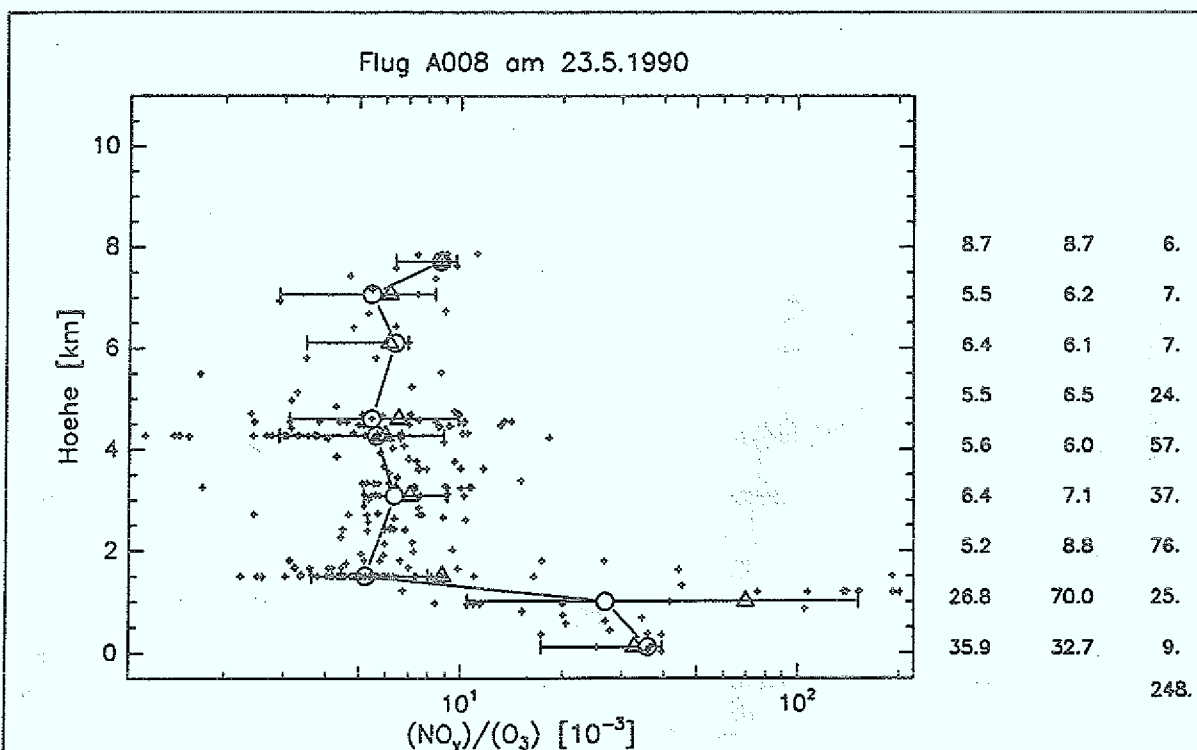


Fig.10.11_A008: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

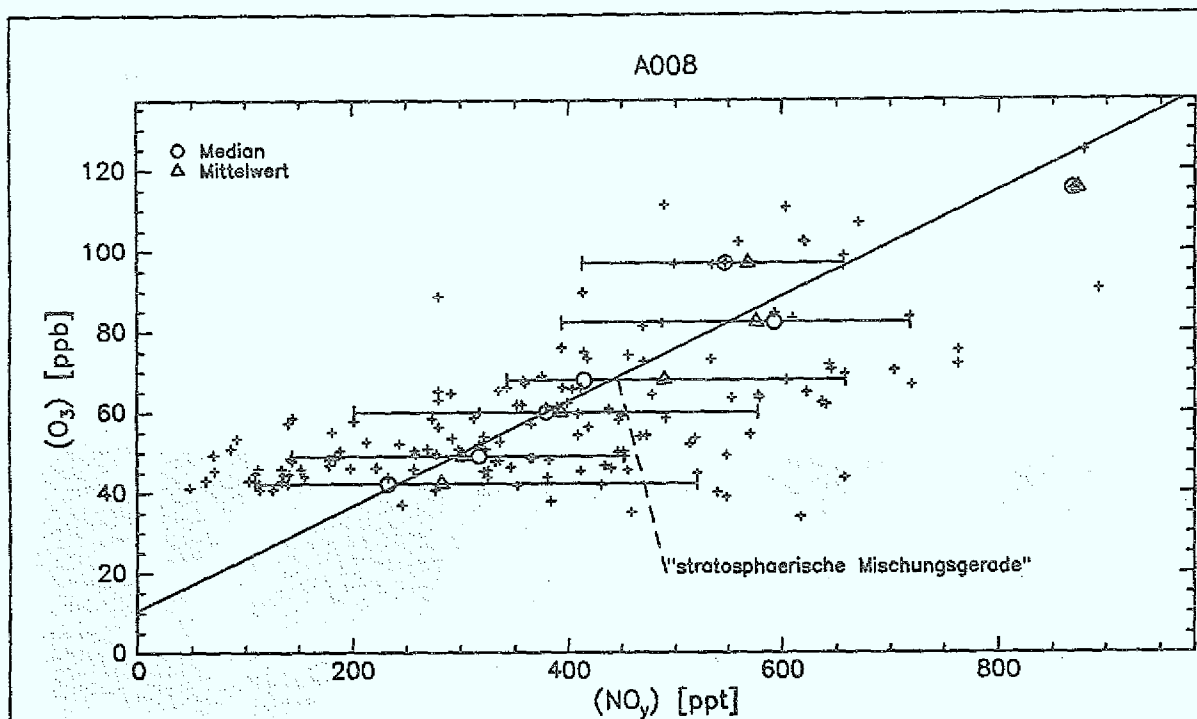


Fig.10.12_A008: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

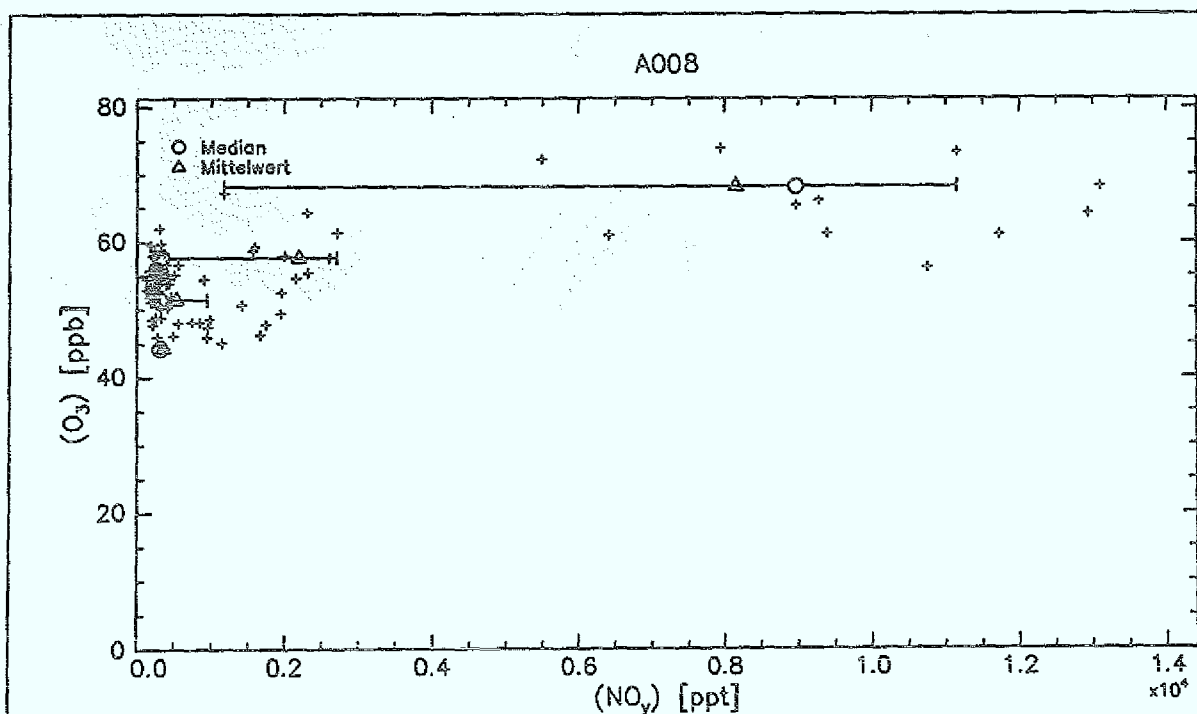


Fig.10.13_A008: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A008 am 23.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A009 am 24.5.1990

Während dieses Fluges wurde südwestlich von England ein ausgiebiges Vertikalprofil über einem Bodenhochdruckgebiet aufgenommen. Die Rückwärtstrajektorien auf den verschiedenen Isentropen zeigen Luftmassen aus den USA, die über den Atlantik transportiert wurden. Auffällig ist das hohe $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnis in der oberen Troposphäre, das weit über dem typischen stratosphärischen Wert liegt und auf nichtstratosphärische Quellen für NO_y hindeutet.

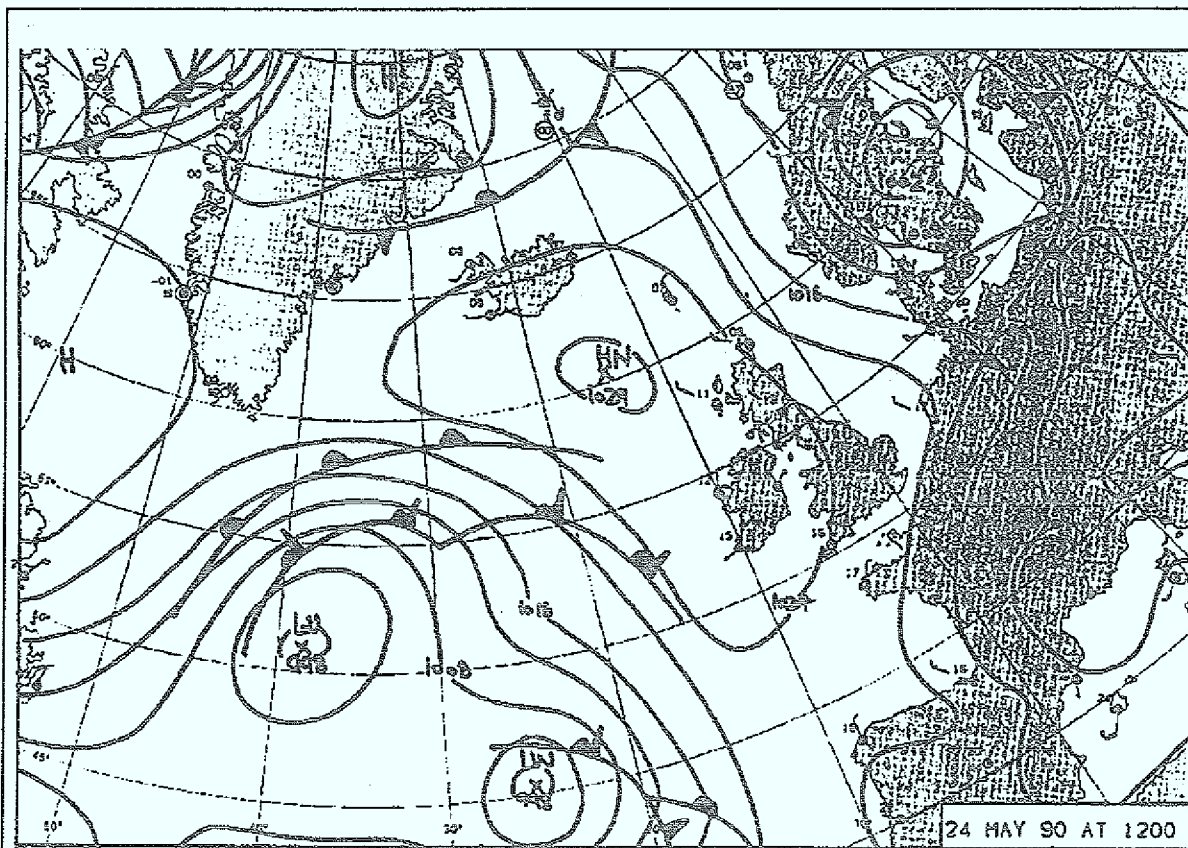
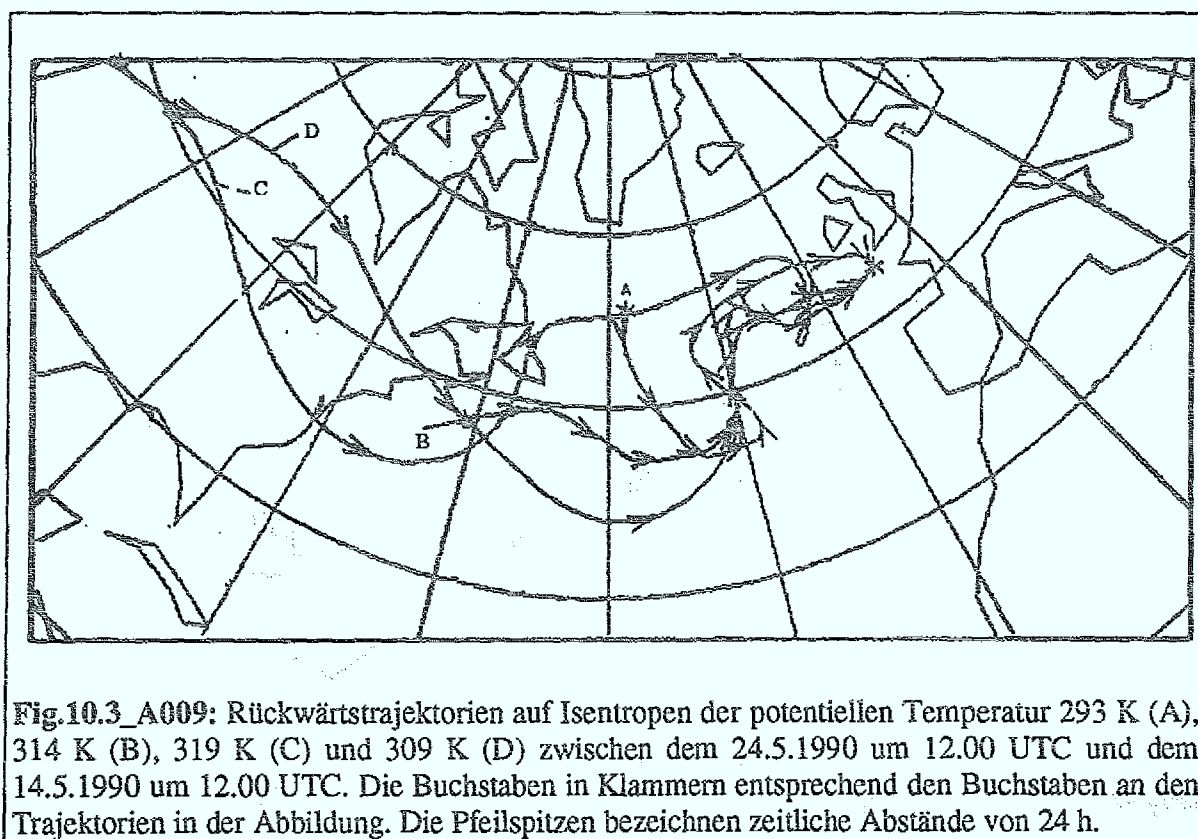
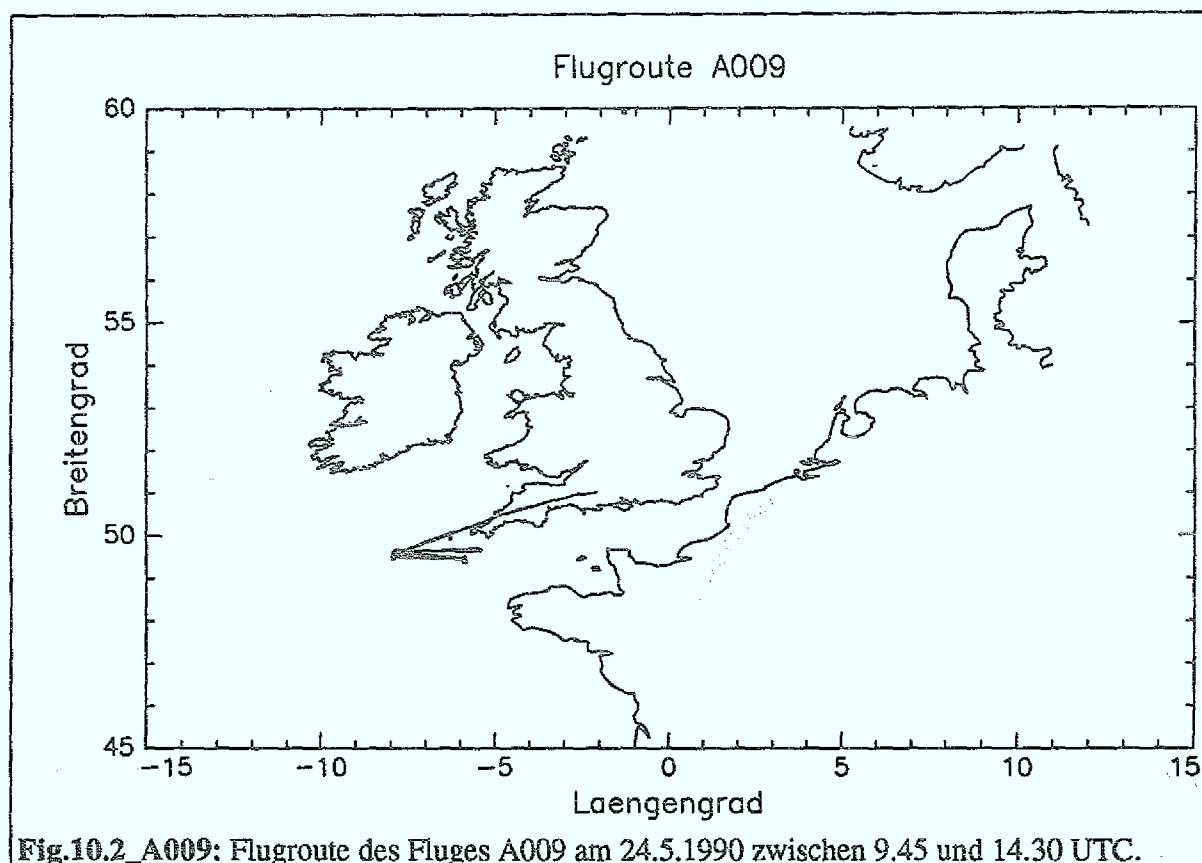


Fig.10.1_A009: Bodendruckkarte (hPa) am 24.5.1990 um 12.00 UTC.



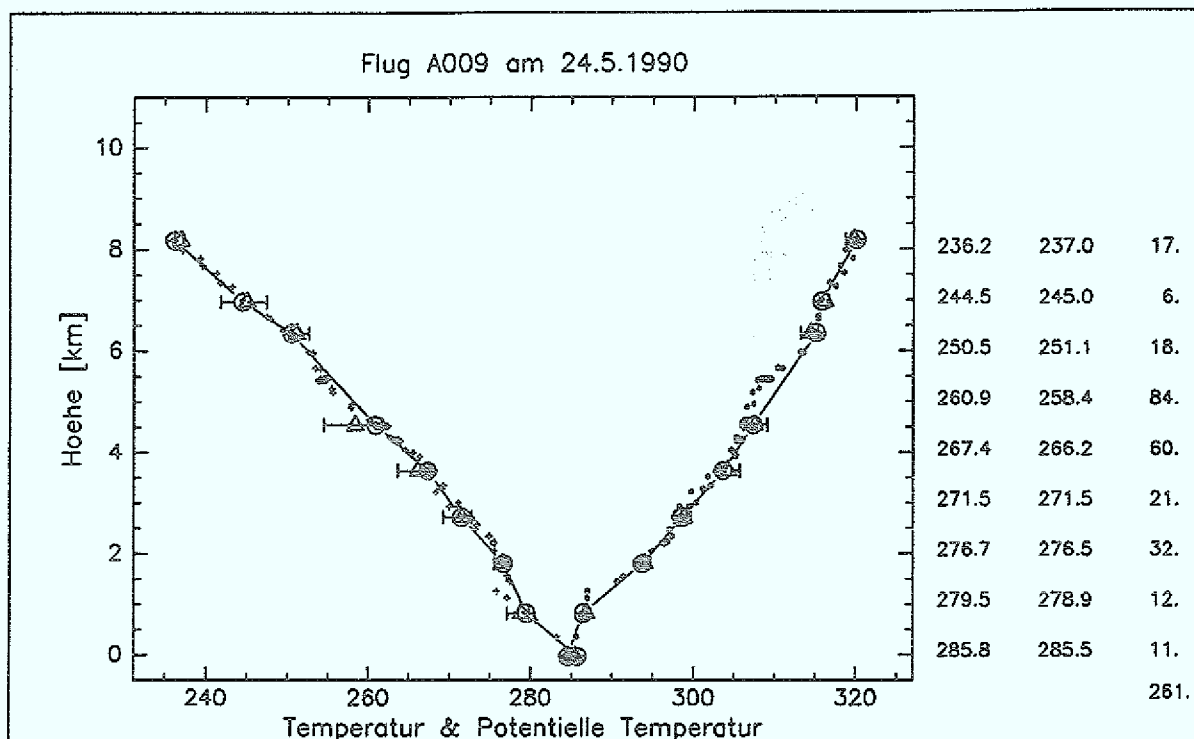


Fig.10.4_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

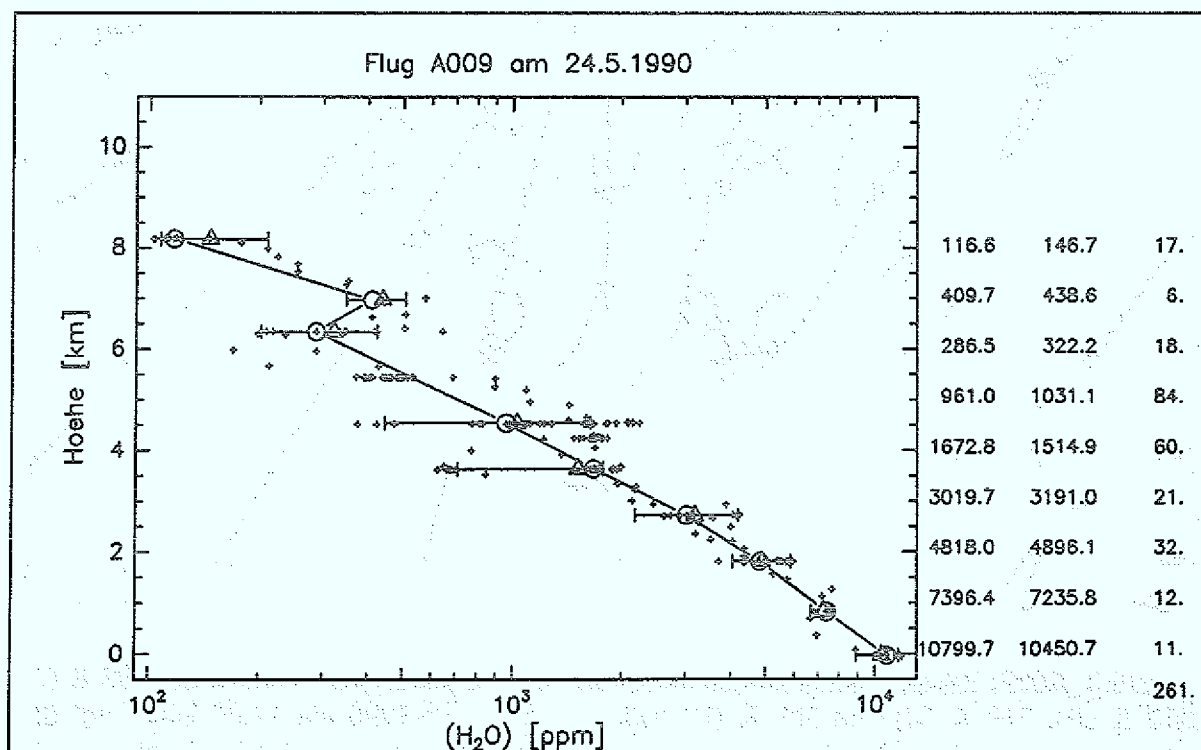


Fig.10.5_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

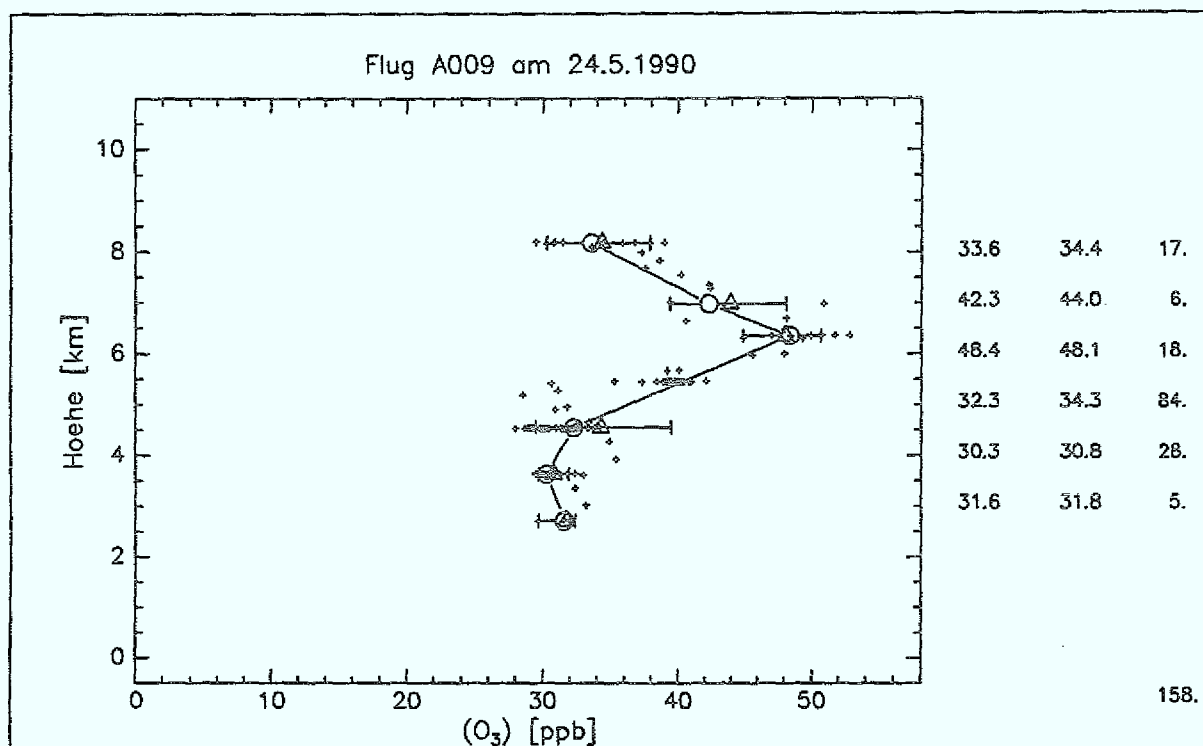


Fig.10.6_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

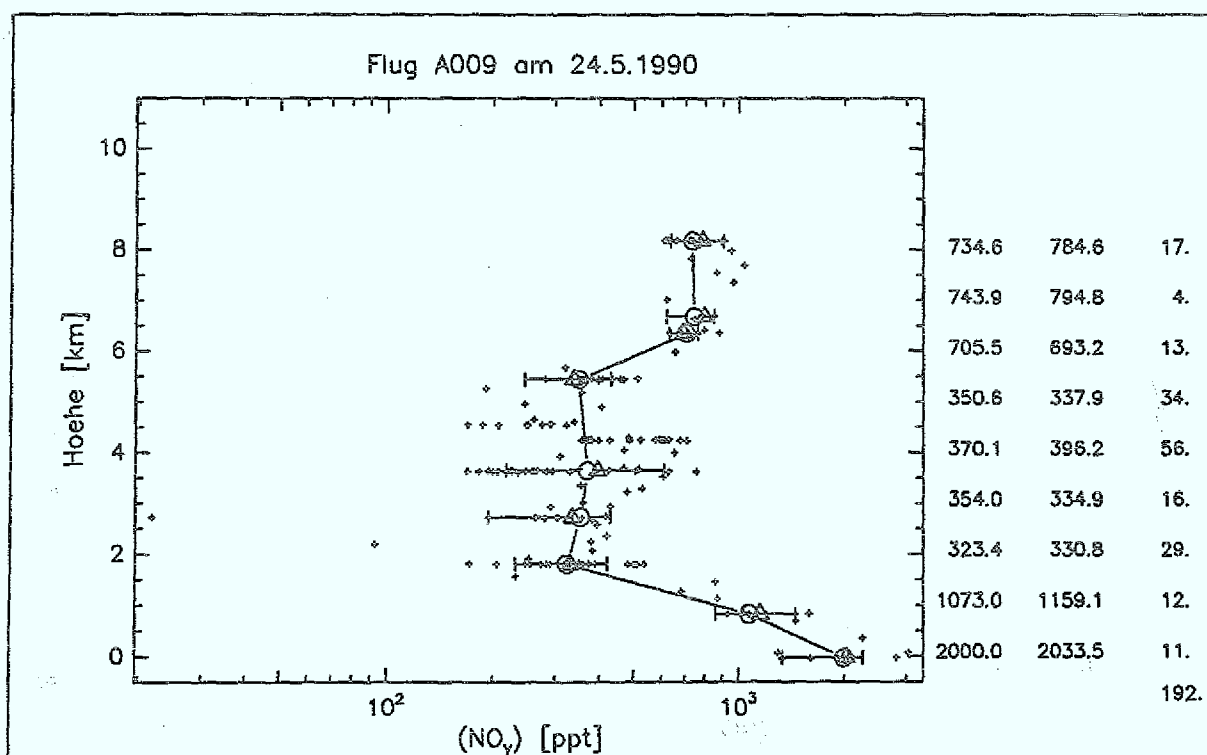


Fig.10.7_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y -Mischungsverhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

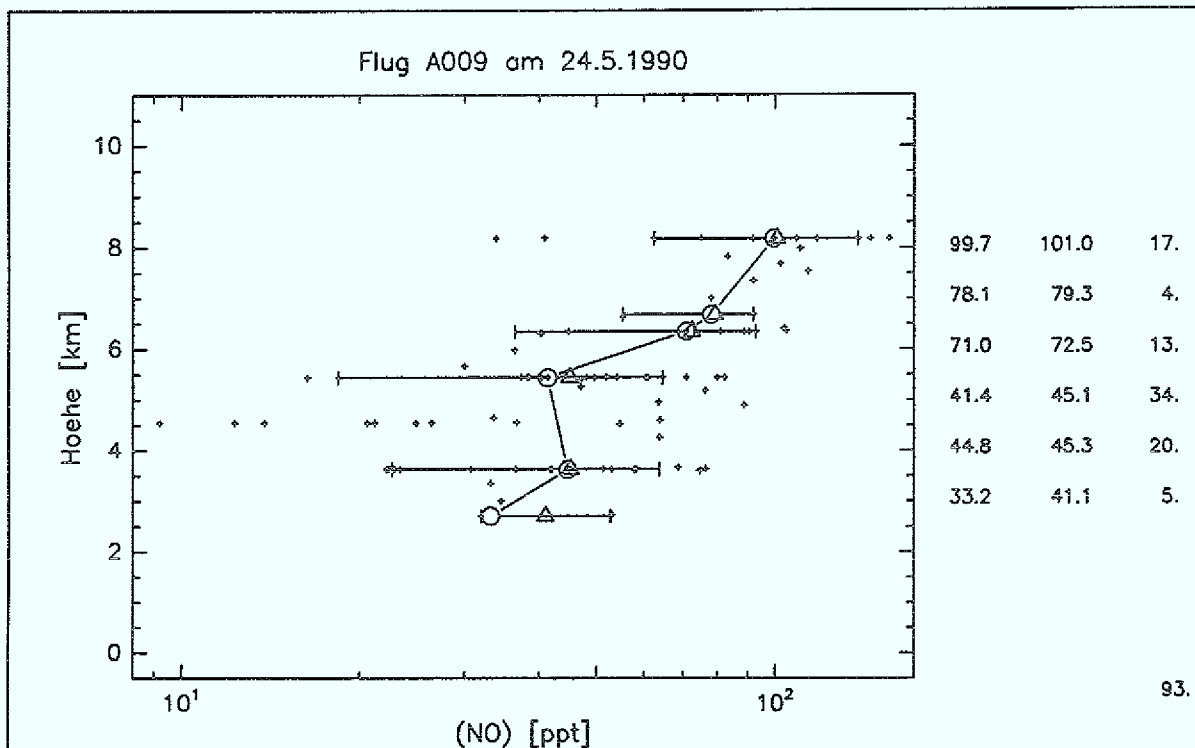


Fig.10.8_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

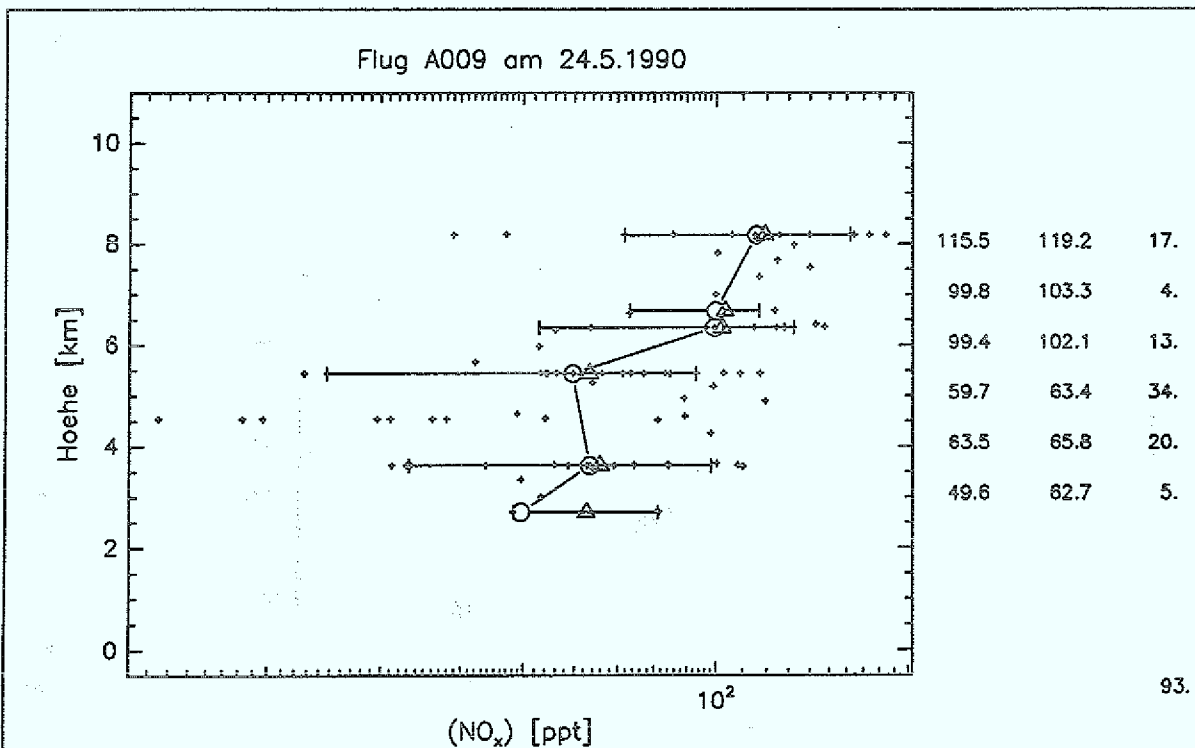


Fig.10.9_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

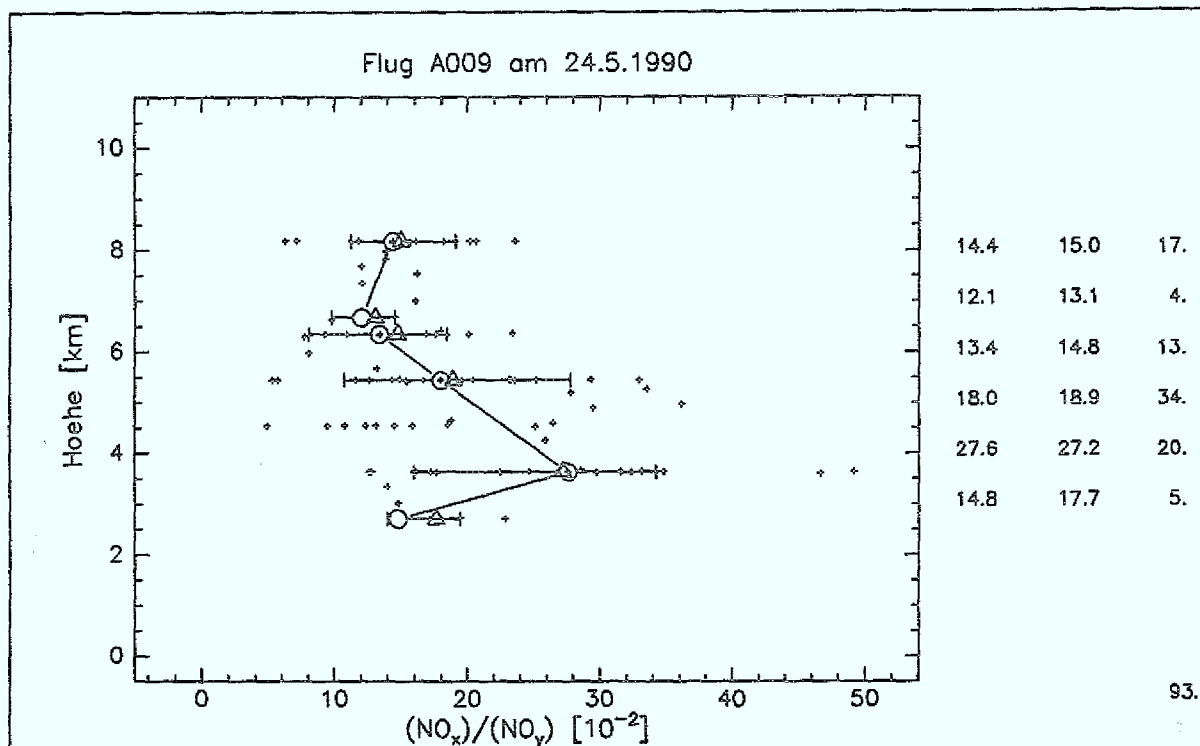


Fig.10.10_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

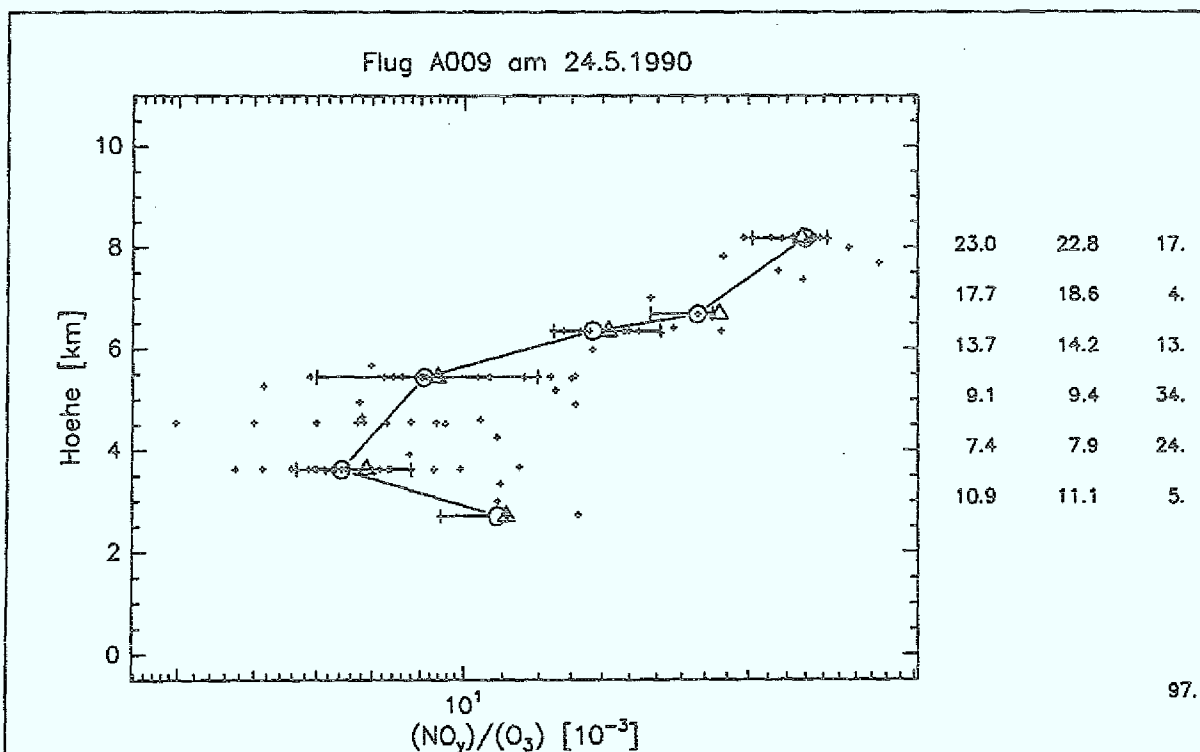


Fig.10.11_A009: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

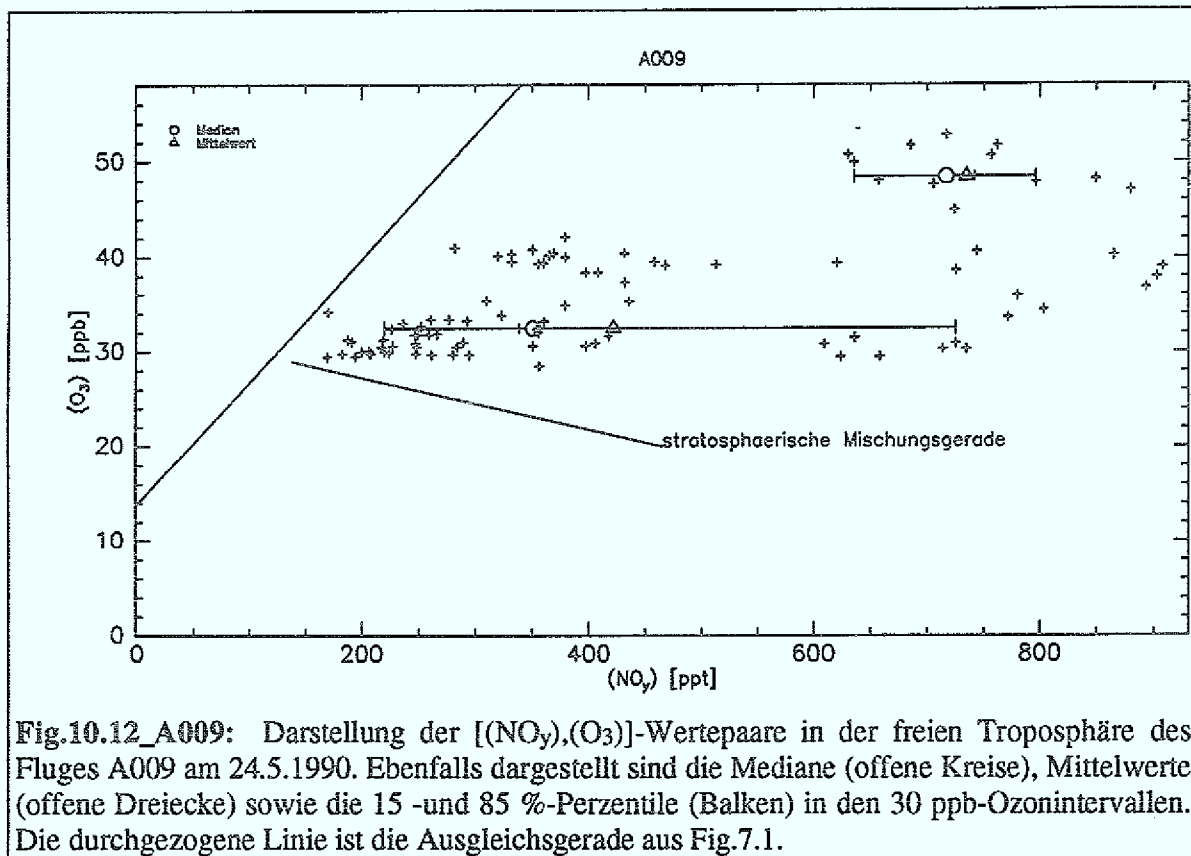


Fig.10.12_A009: Darstellung der $[(NO_y), (O_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A009 am 24.5.1990. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

Flug A096 am 21.6.1991

Der Flug fand überwiegend westlich von England und südlich von Irland östlich eines Bodentieftdruckgebiets statt. Die Messungen wurden hinter der zugehörigen Kaltfront in der Nähe des schwach ausgeprägten Polarfrontstrahlstroms durchgeführt. Die aktuelle Tropopause lag zeitweilig bei 7.5 km, so daß stratosphärische Luft durchflogen werden konnte. Die Luftmassen stammten gemäß der Rückwärtstrajektorien aus den USA und waren 4 Tage bis zum Meßort unterwegs.

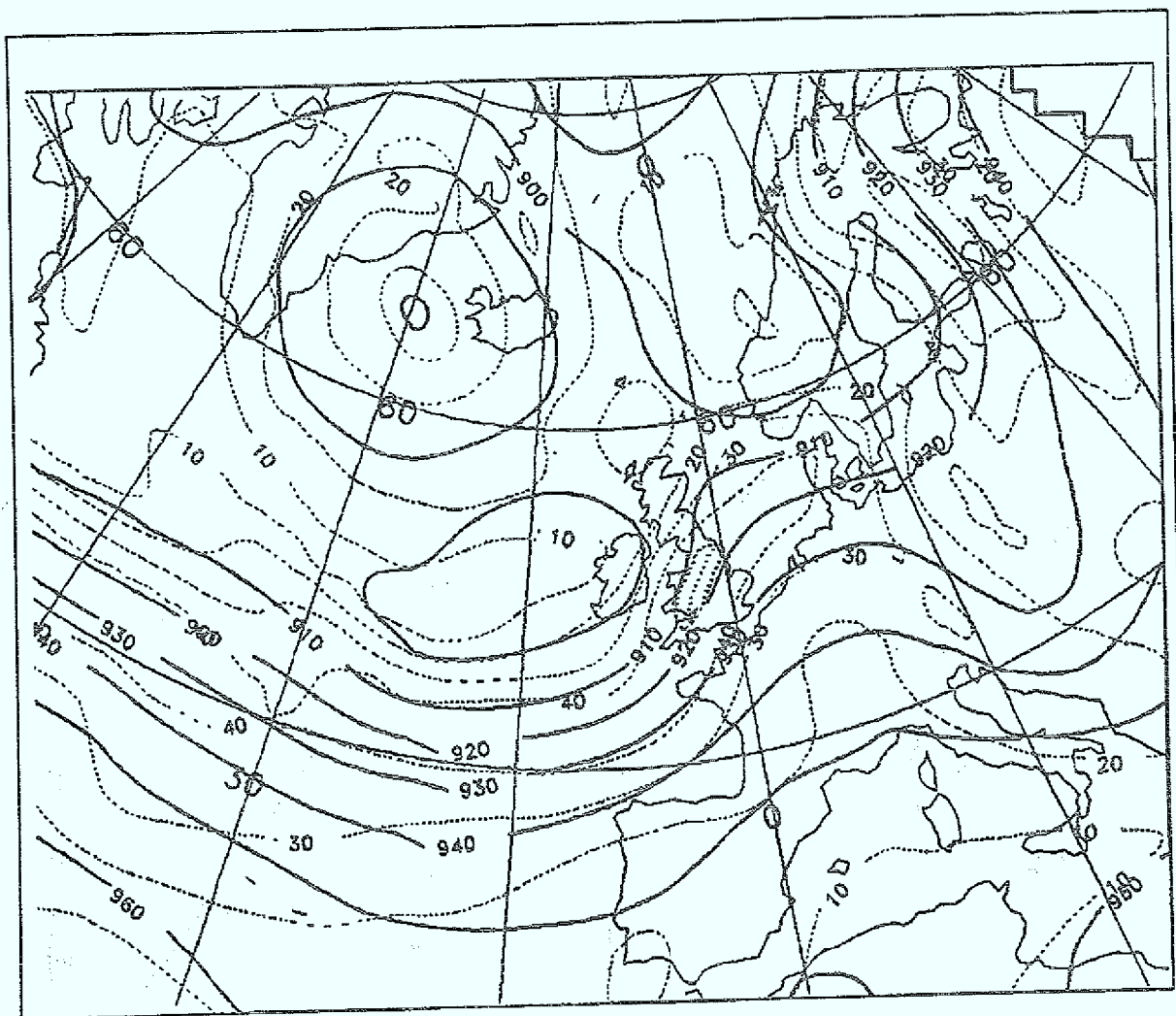
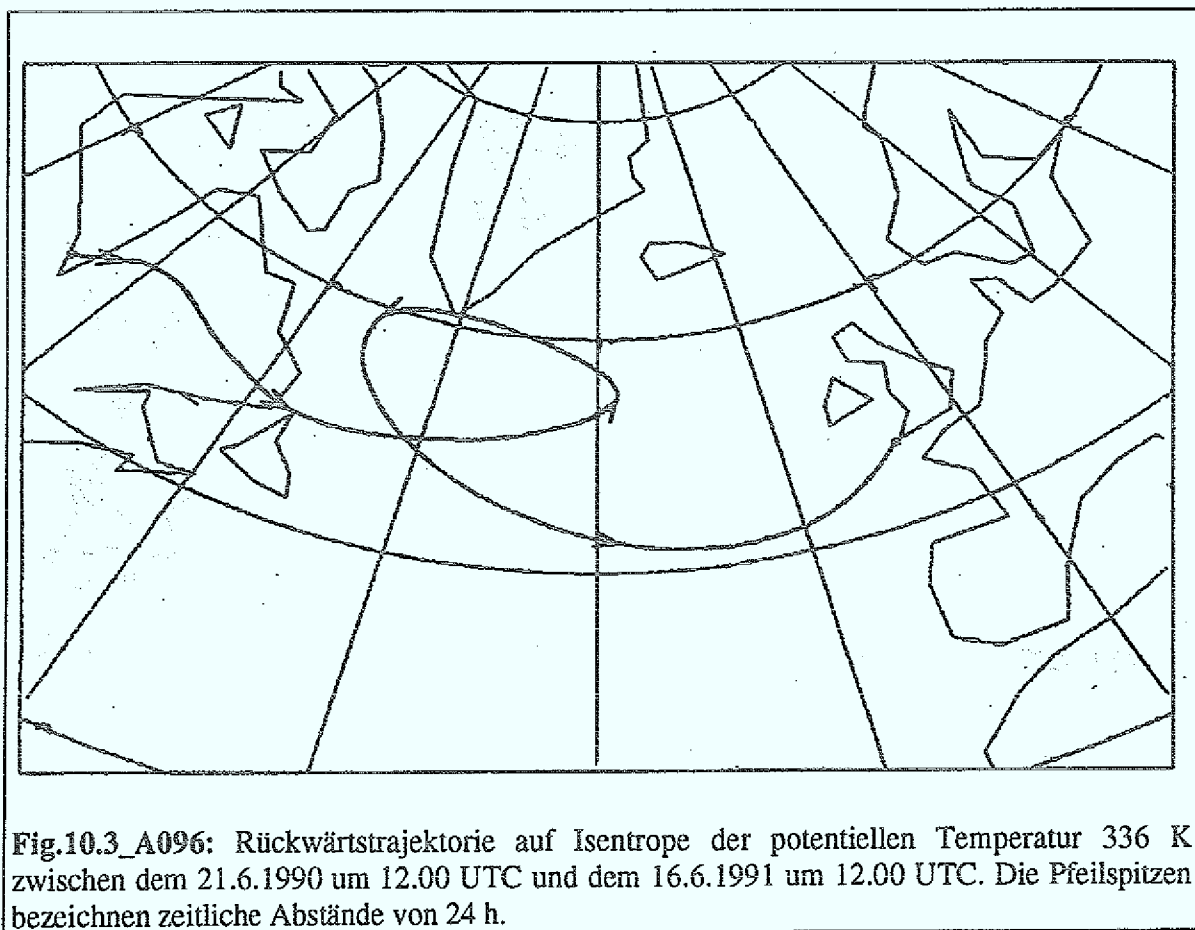
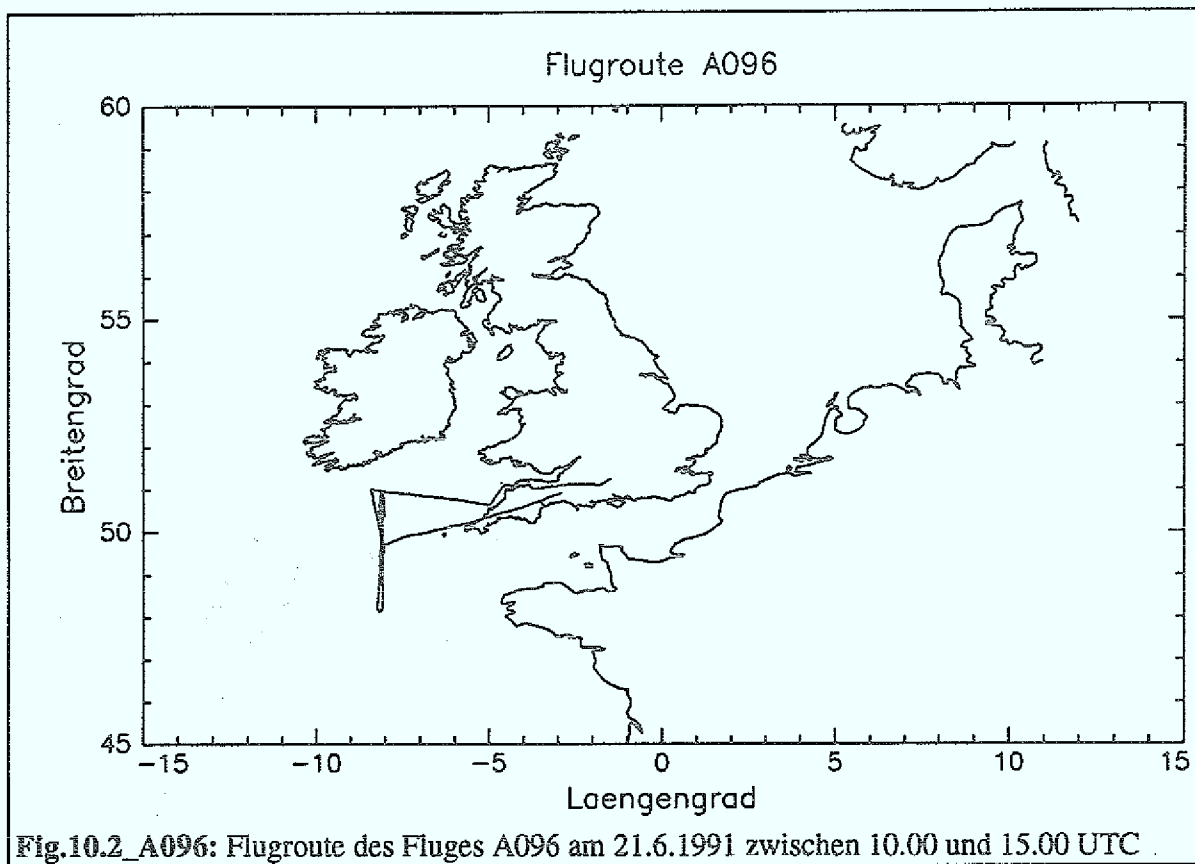


Fig.10.1_A096: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 21.6.1991 um 12.00 UTC.



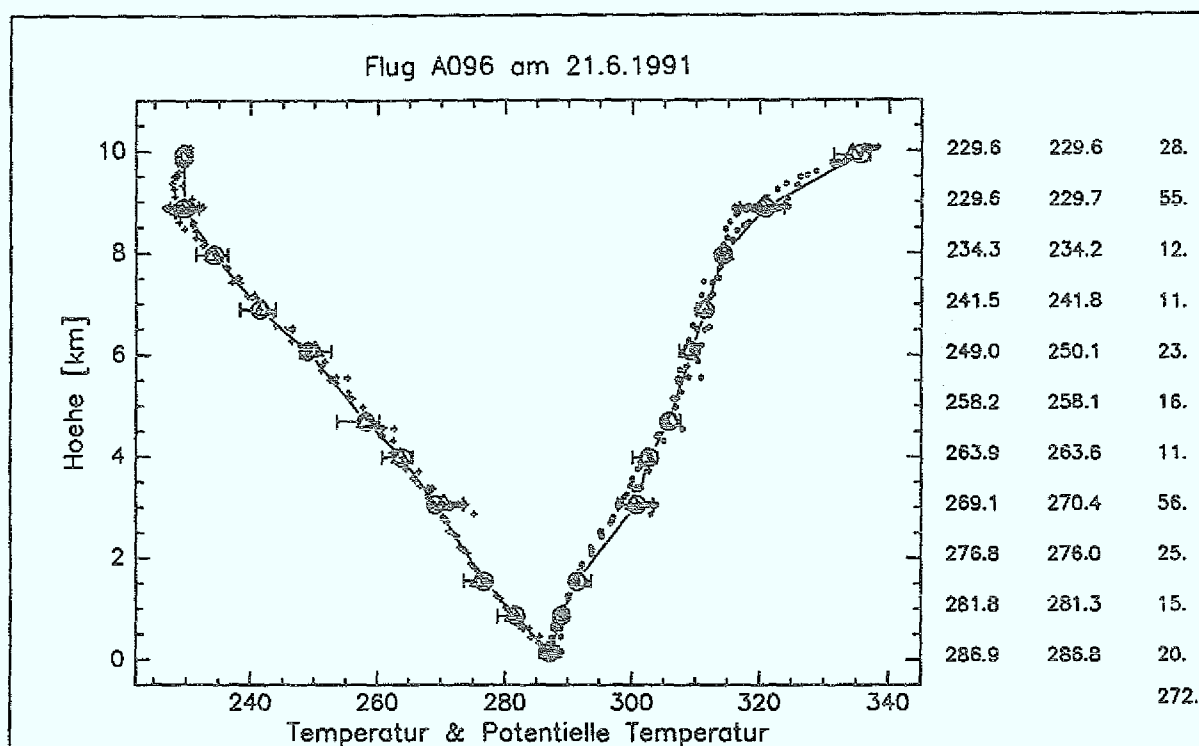


Fig.10.4_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

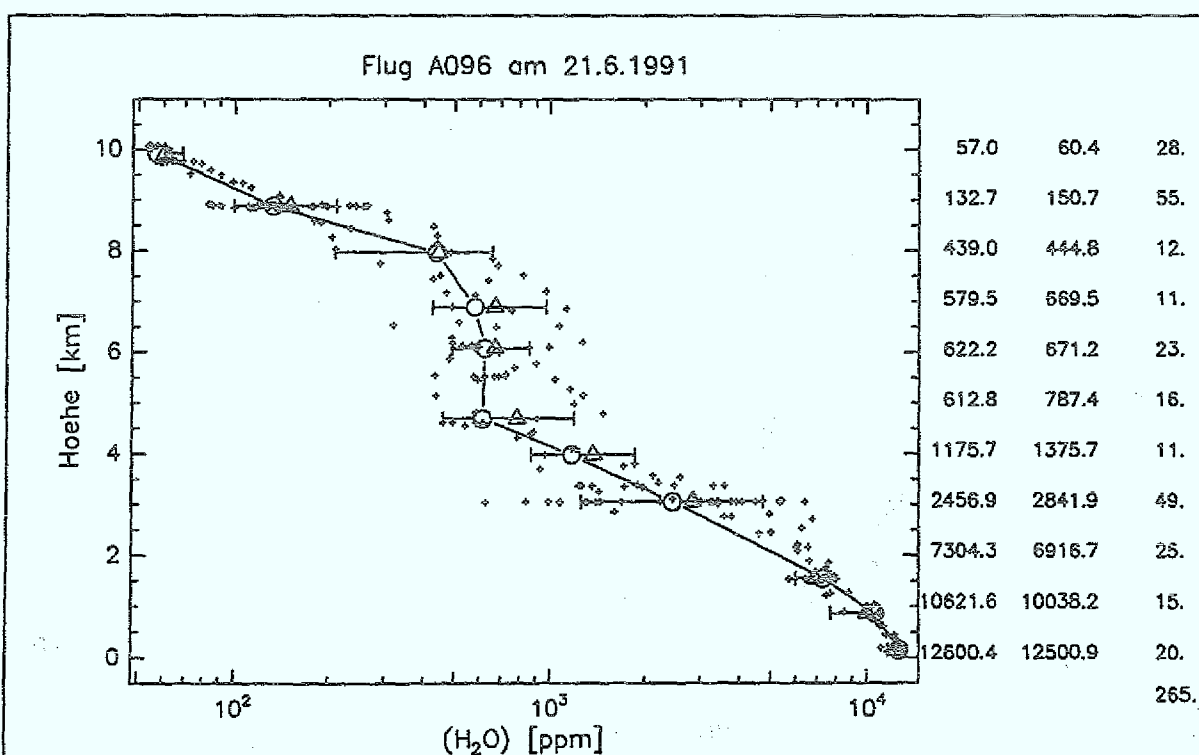


Fig.10.5_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

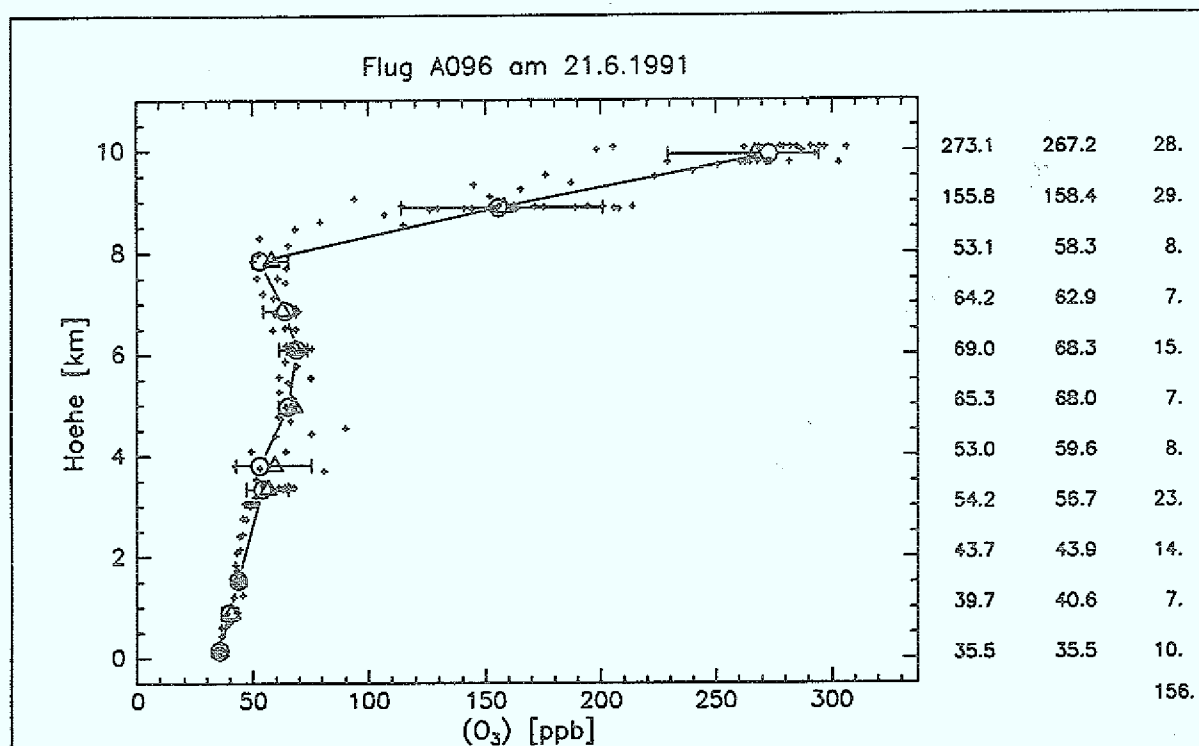


Fig.10.6_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

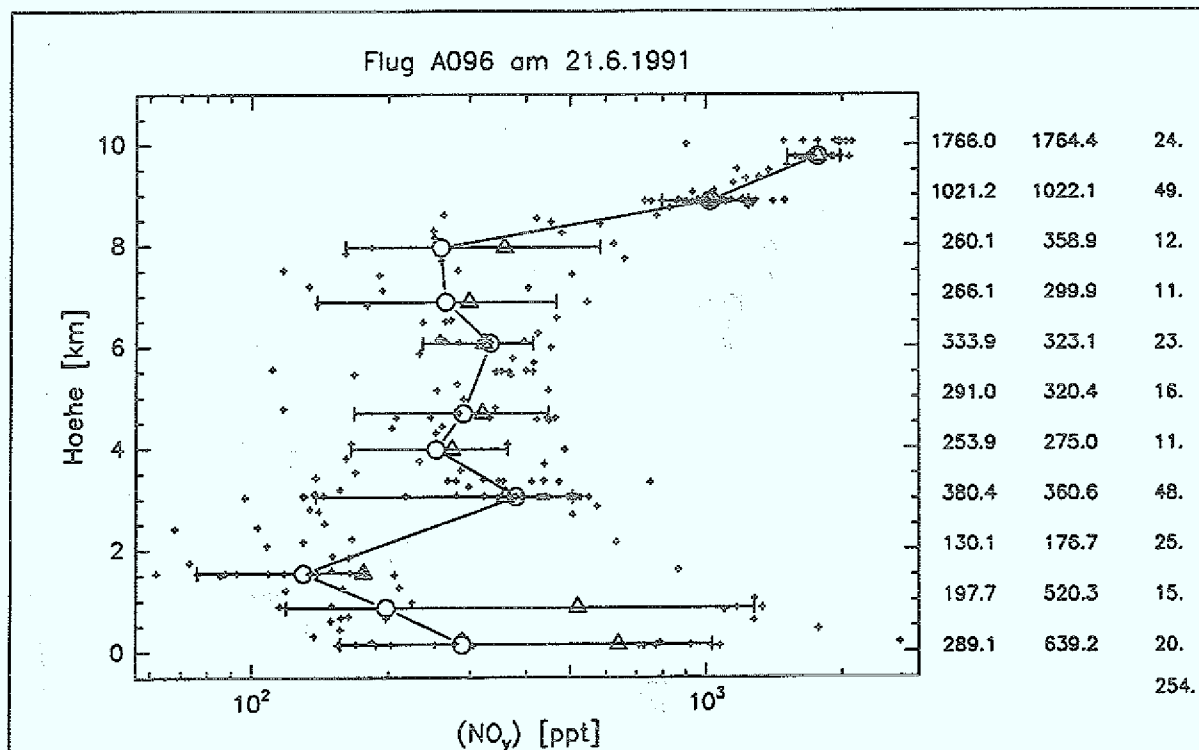


Fig.10.7_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

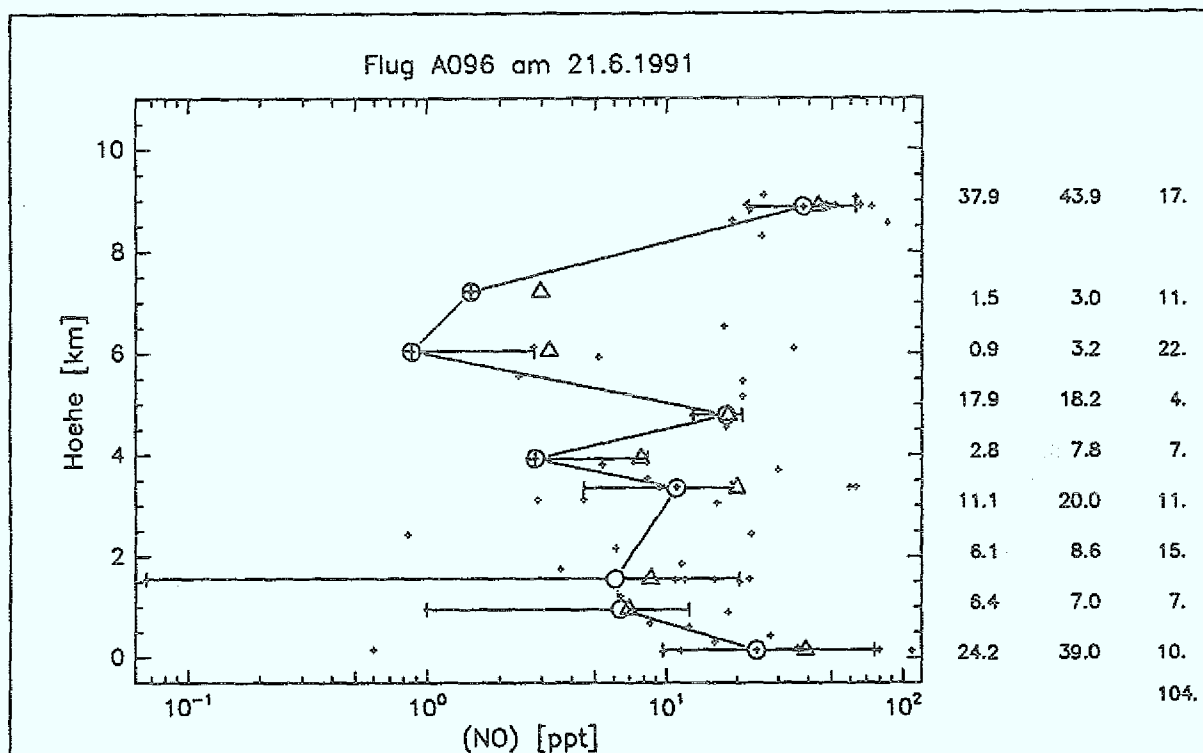


Fig.10.8_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

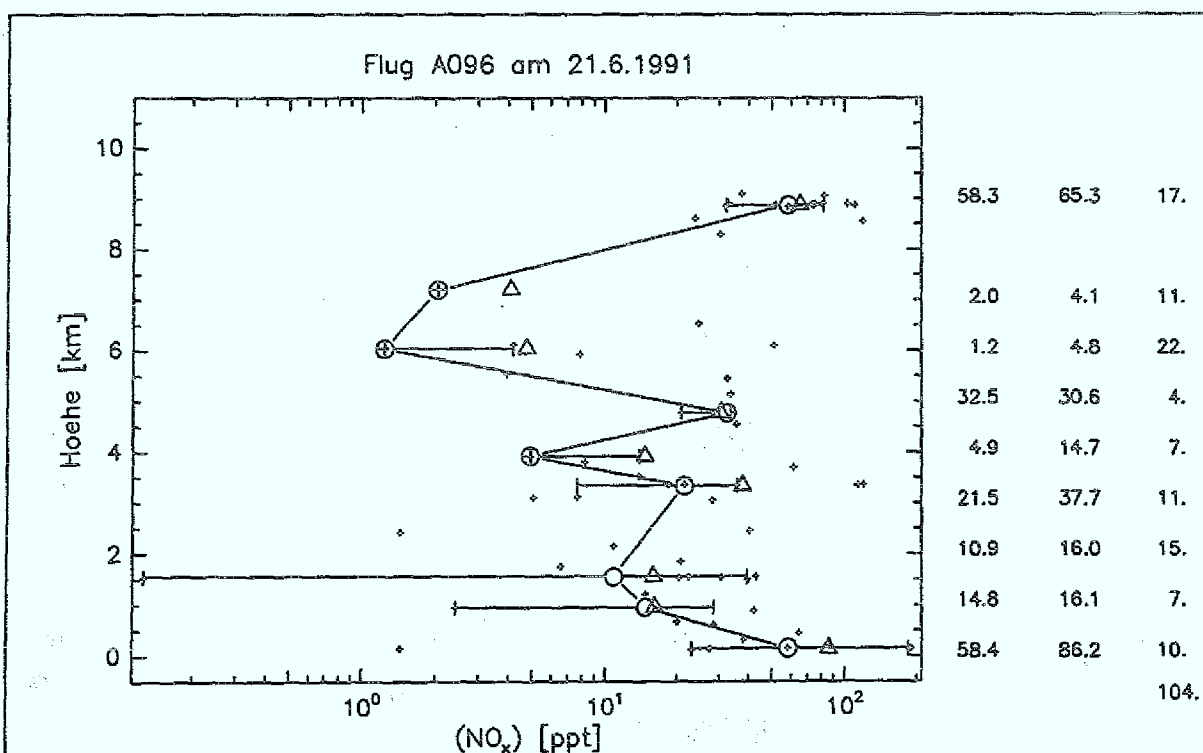


Fig.10.9_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

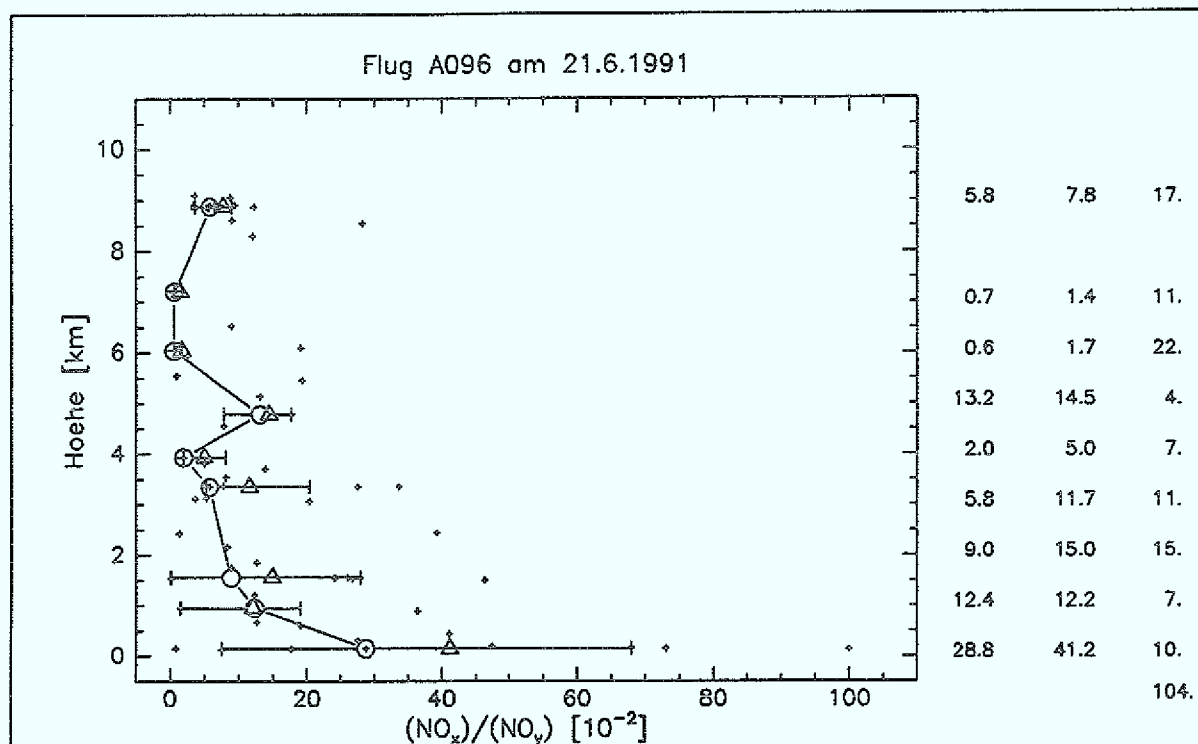


Fig.10.10_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

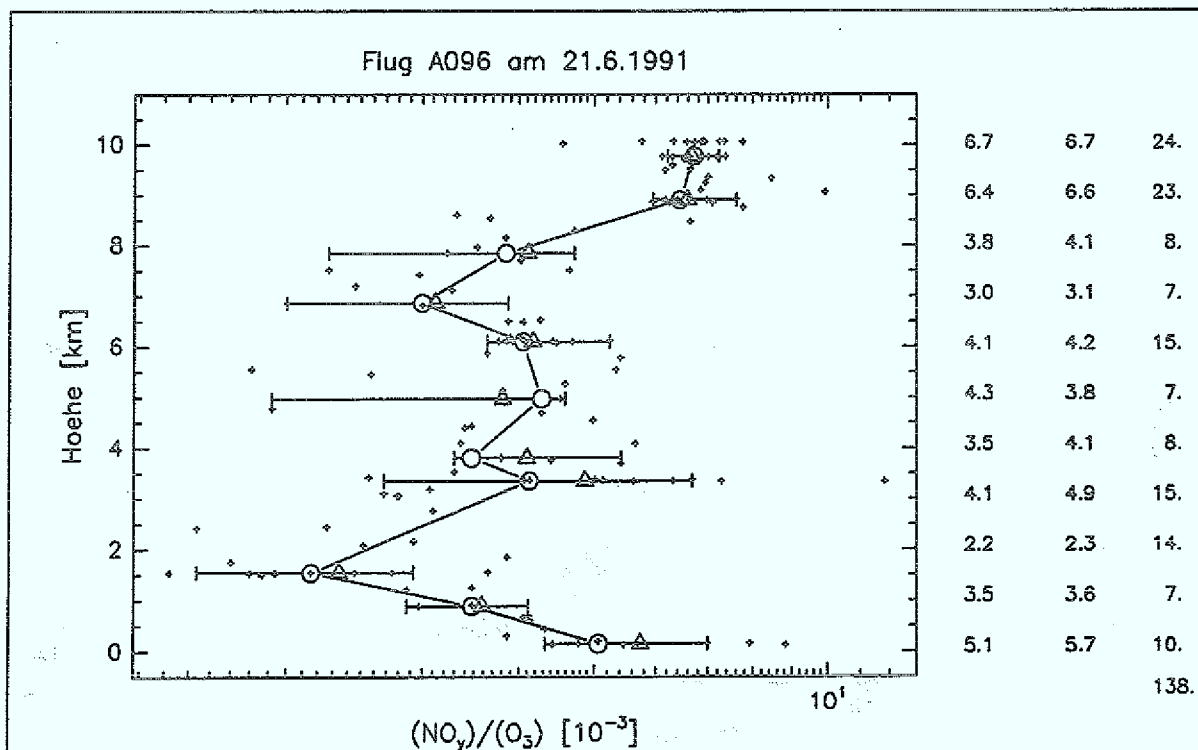


Fig.10.11_A096: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A098 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

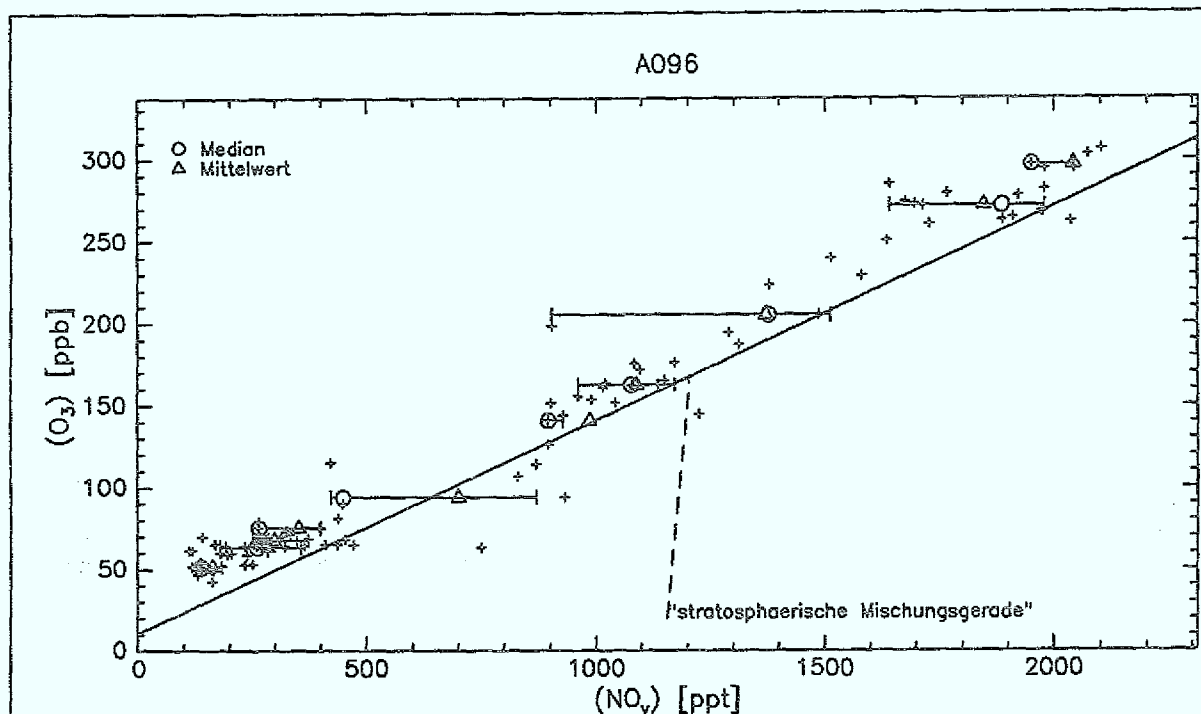


Fig.10.12_A096: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

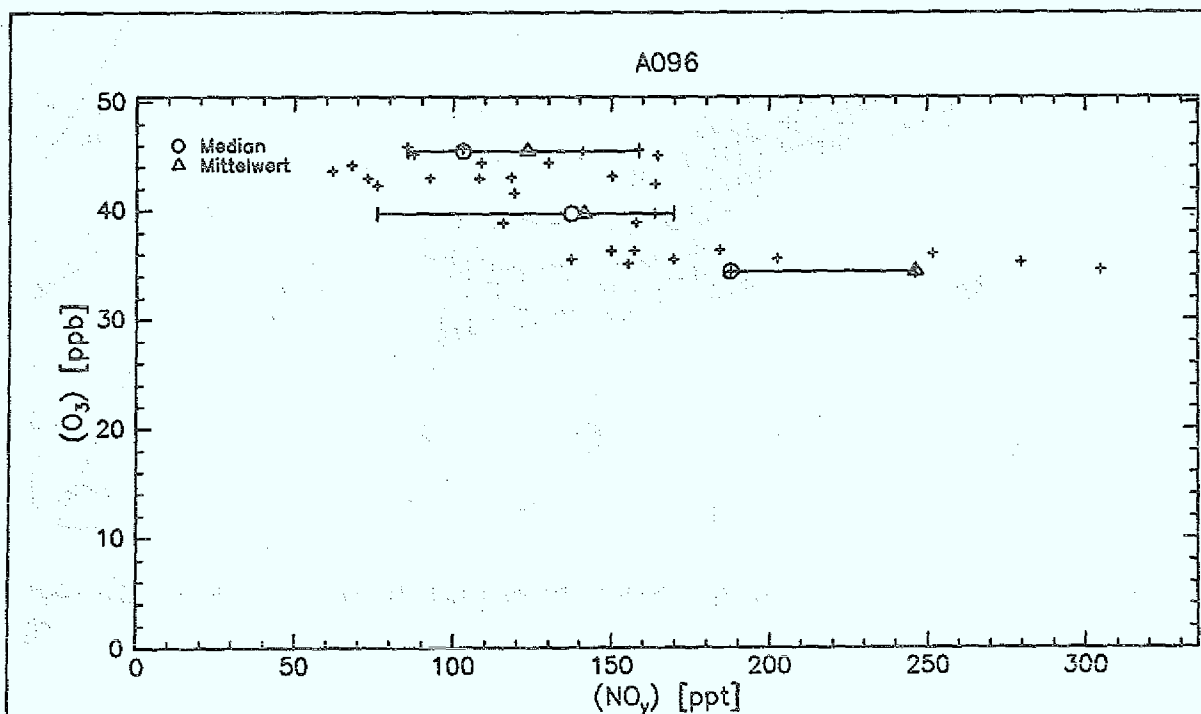


Fig.10.13_A096: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A096 am 21.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A098 am 26.6.1991

Im Flug A098 gelang es in verschiedenen Höhen eine Tropopausenfaltung zu durchkreuzen, die mit einem stark ausgeprägten Strahlstrom auf den 300 hPa-Isobaren assoziiert war. Auffällig ist die relativ große Streuung der $[(O_3), (NO_y)]$ -Wertepaare um die mittlere stratosphärische Mischungsgerade, verglichen mit den Flügen A096, A099, A100 und A101. Eine detaillierte Analyse befindet sich bei McKenna & Lerner (1992). Die Luftmassen überquerten gemäß der Rückwärtstrajektorien den nordamerikanischen Kontinent und waren 3 Tage bis zum Meßort unterwegs.

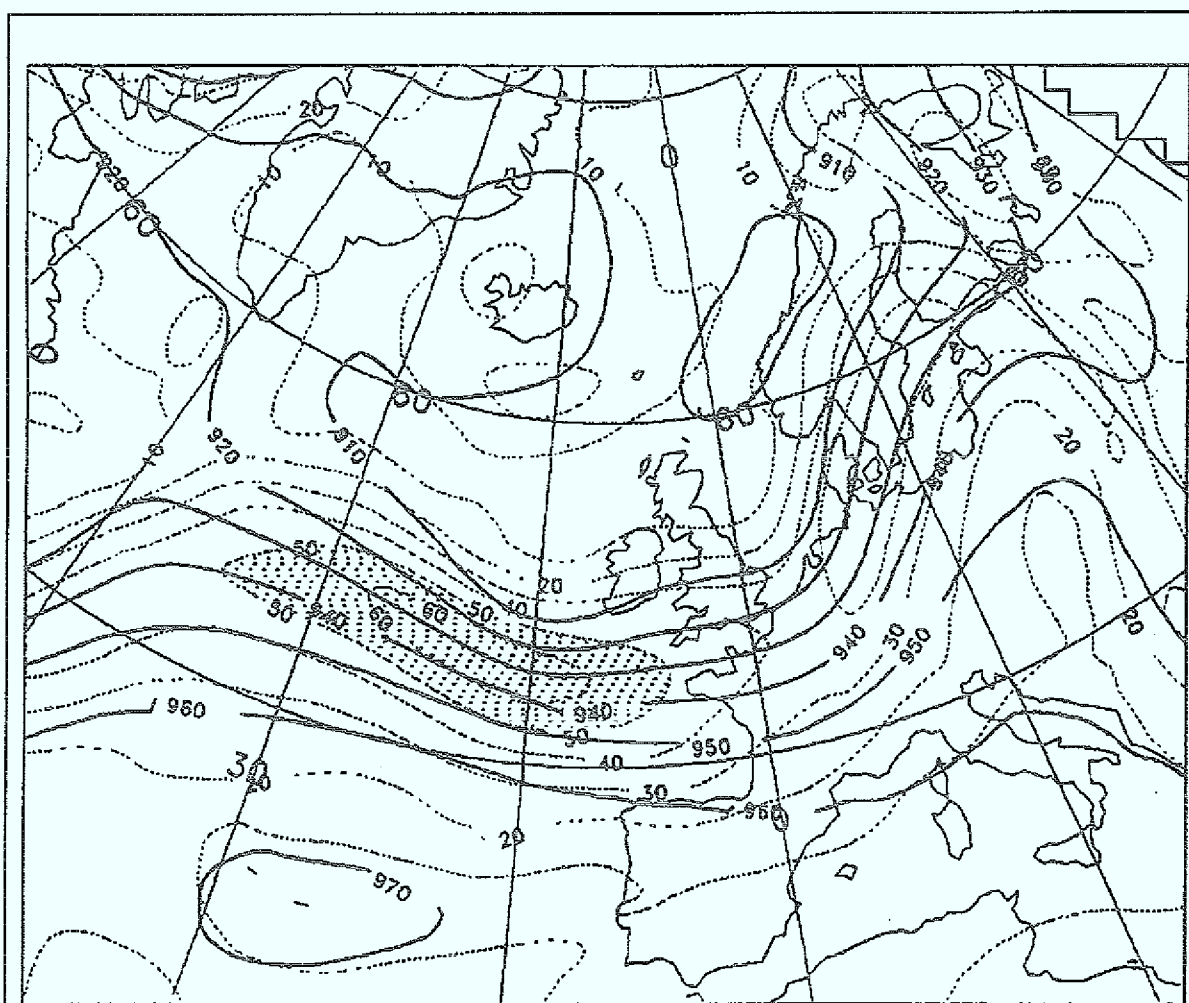
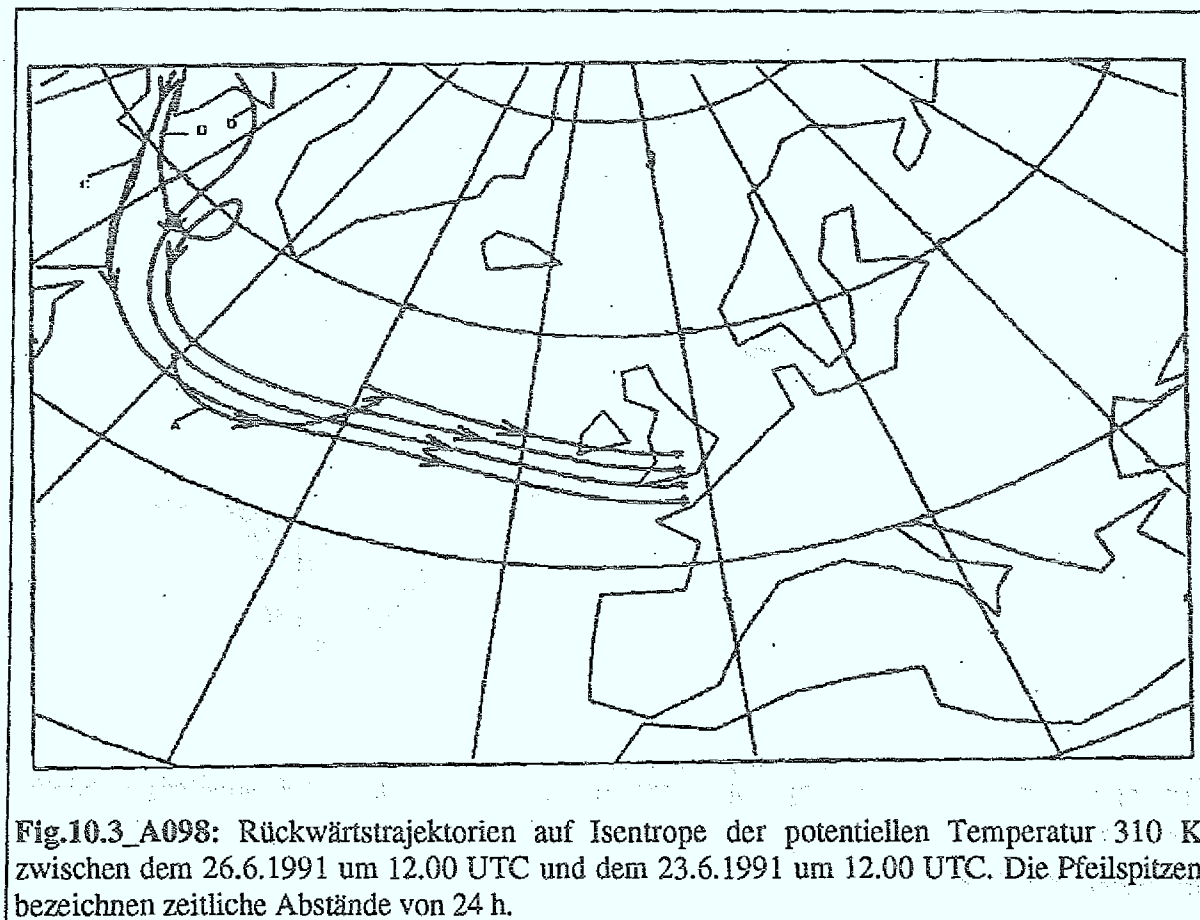
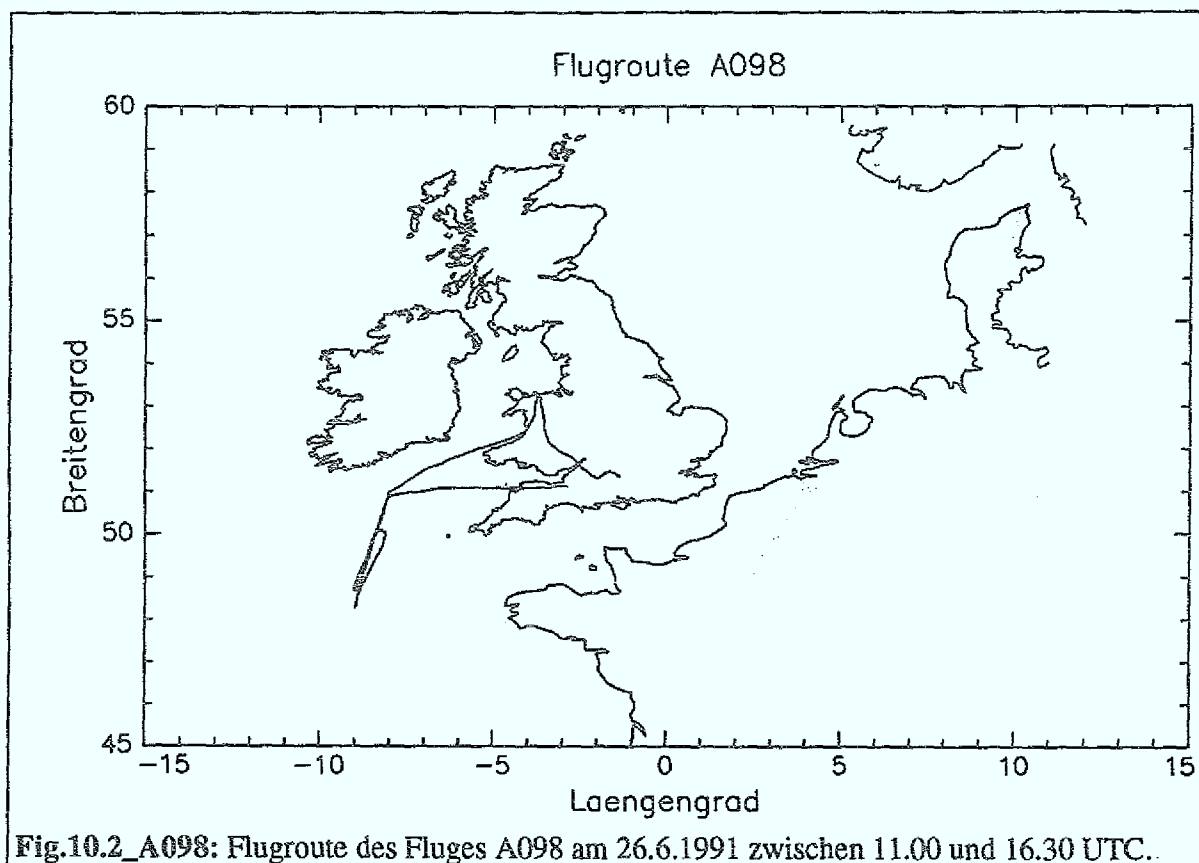


Fig.10.1_A098: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 26.6.1991 um 12.00 UTC. Die schattierte Fläche bezeichnet ein Gebiet mit Windgeschwindigkeiten > 50 m/s.



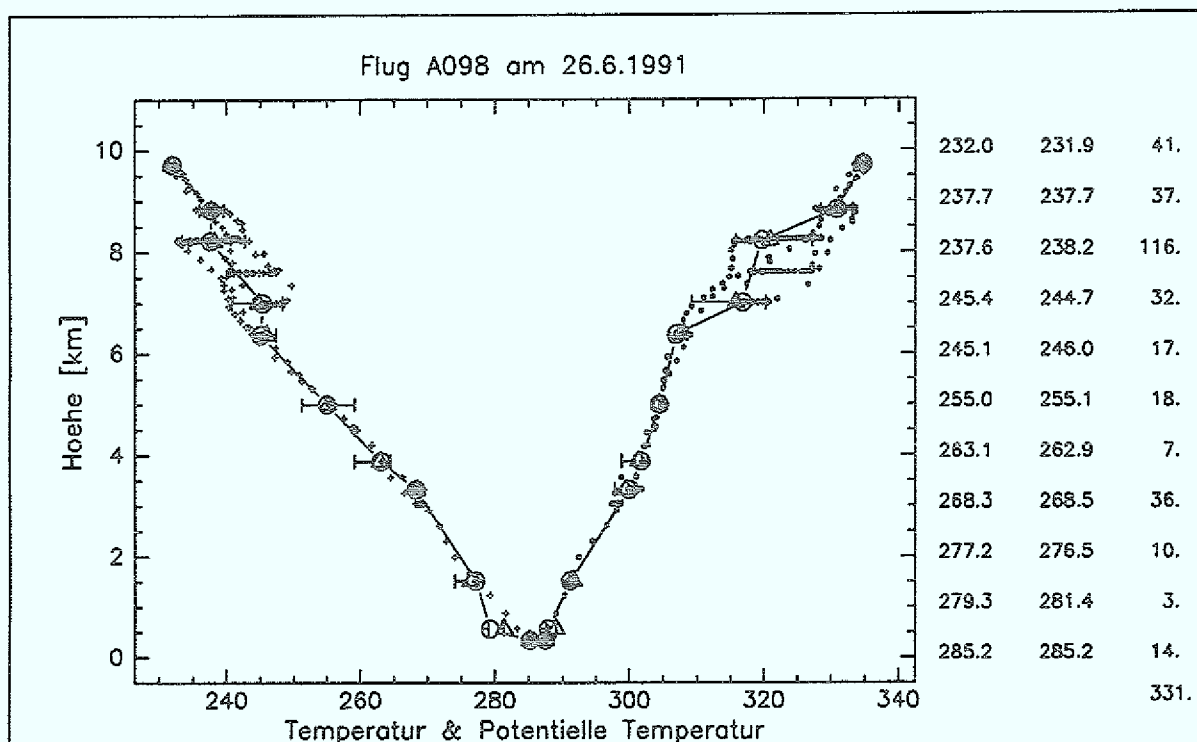


Fig.10.4_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

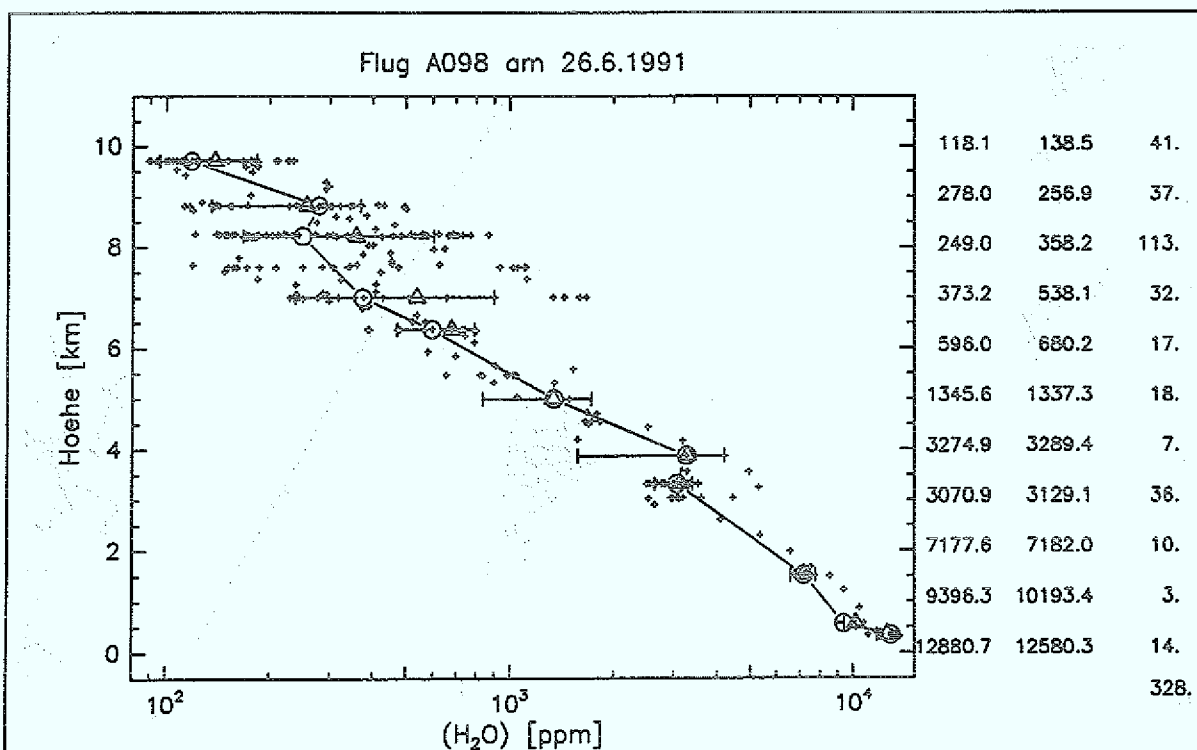


Fig.10.5_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

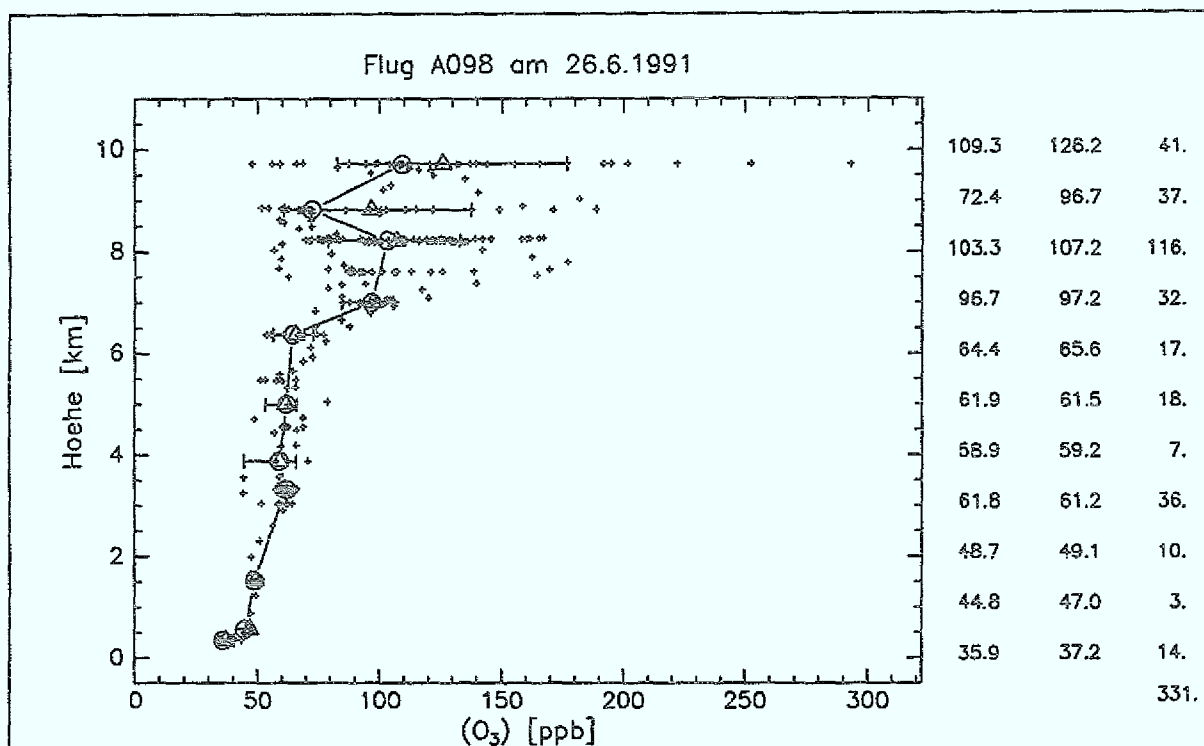


Fig.10.6_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

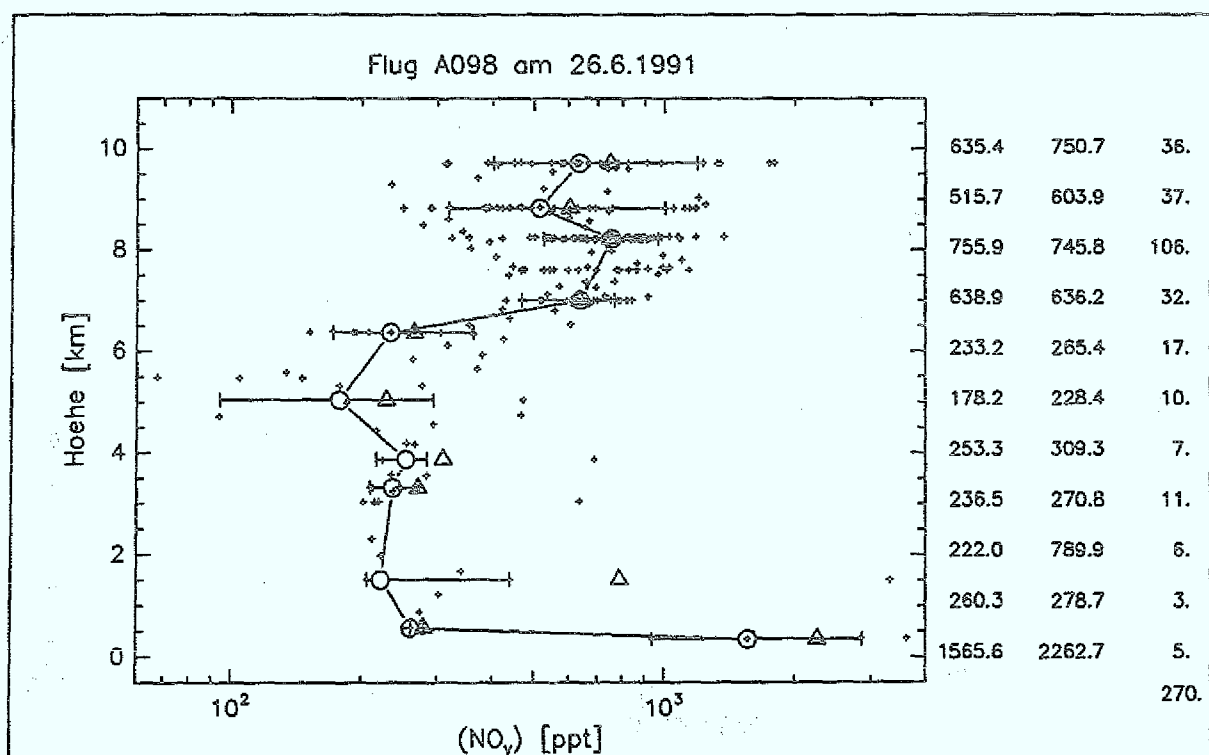


Fig.10.7_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

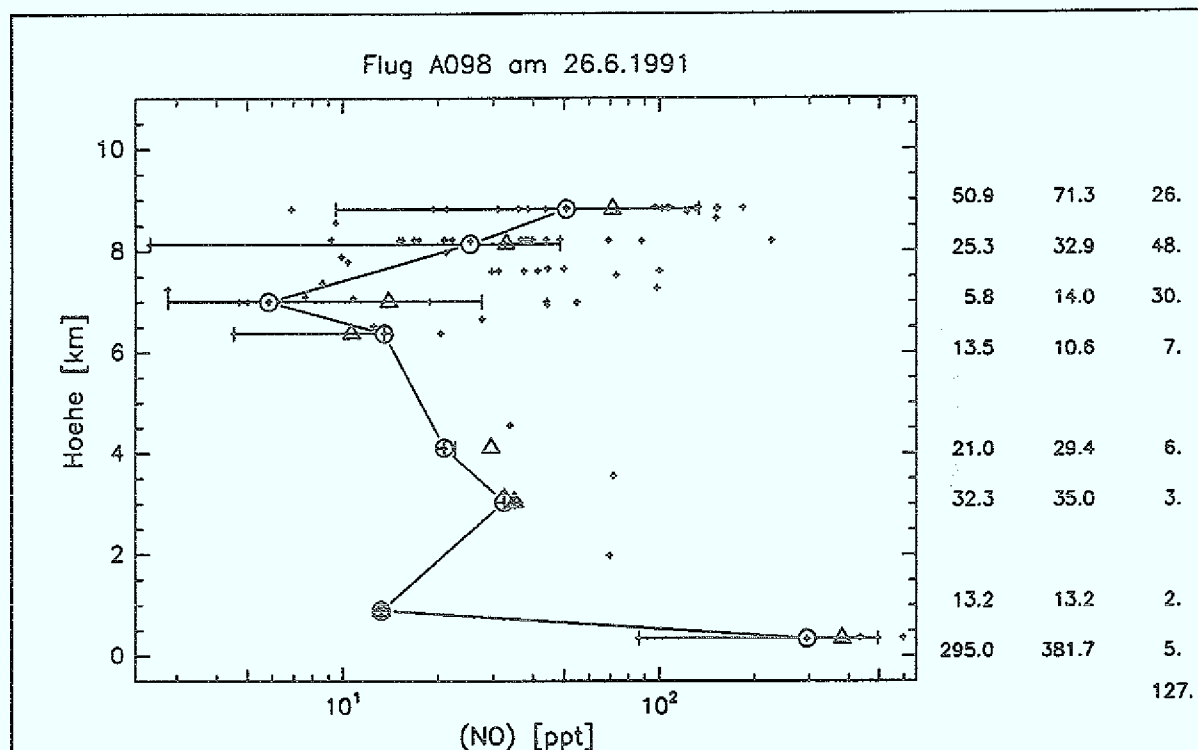


Fig.10.8_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

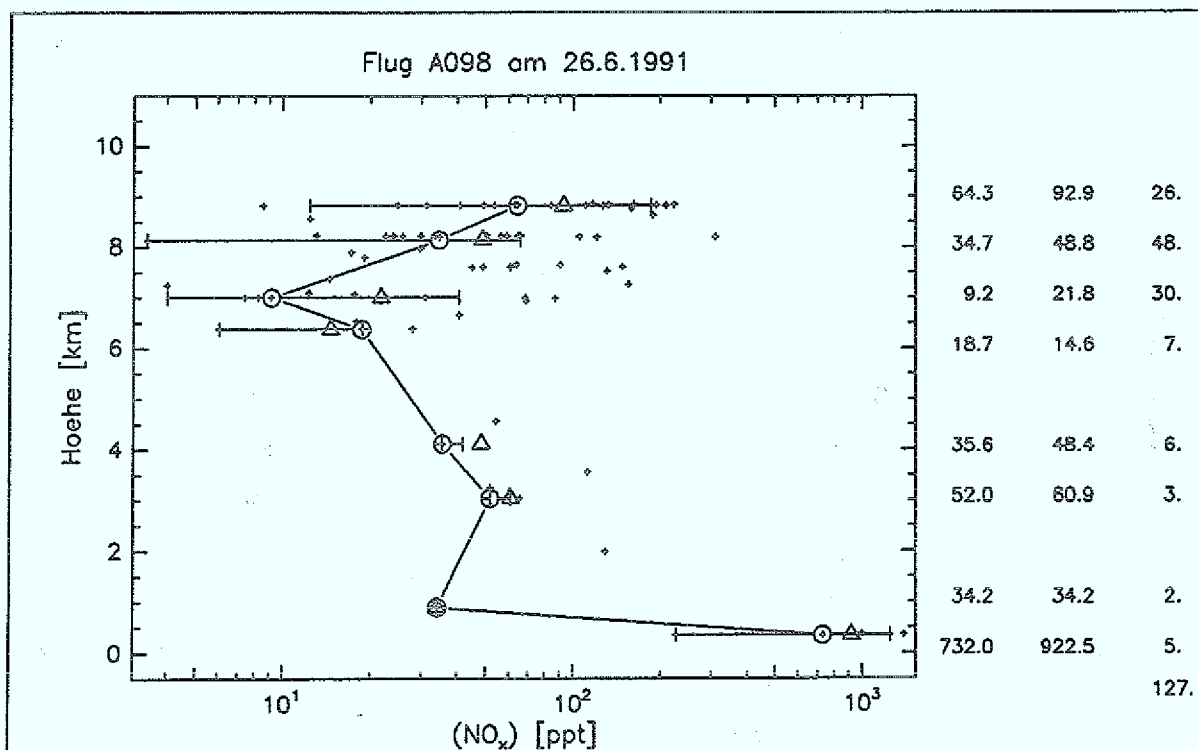


Fig.10.9_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

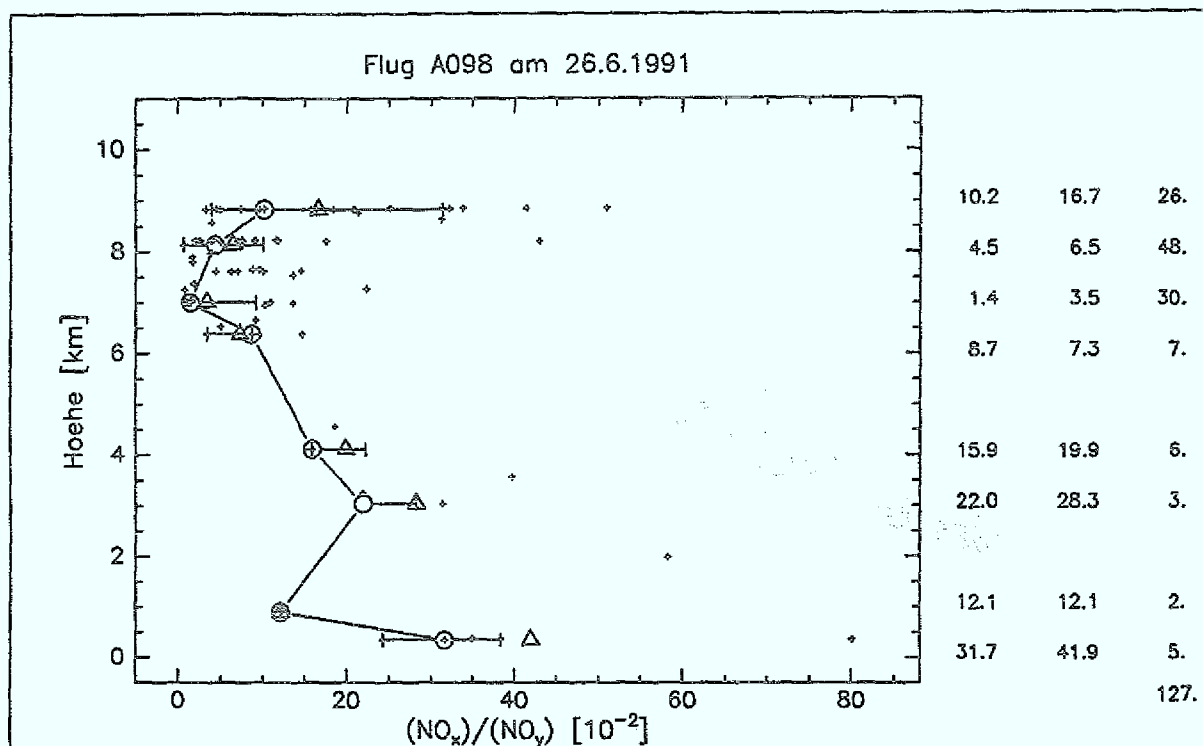


Fig.10.10_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

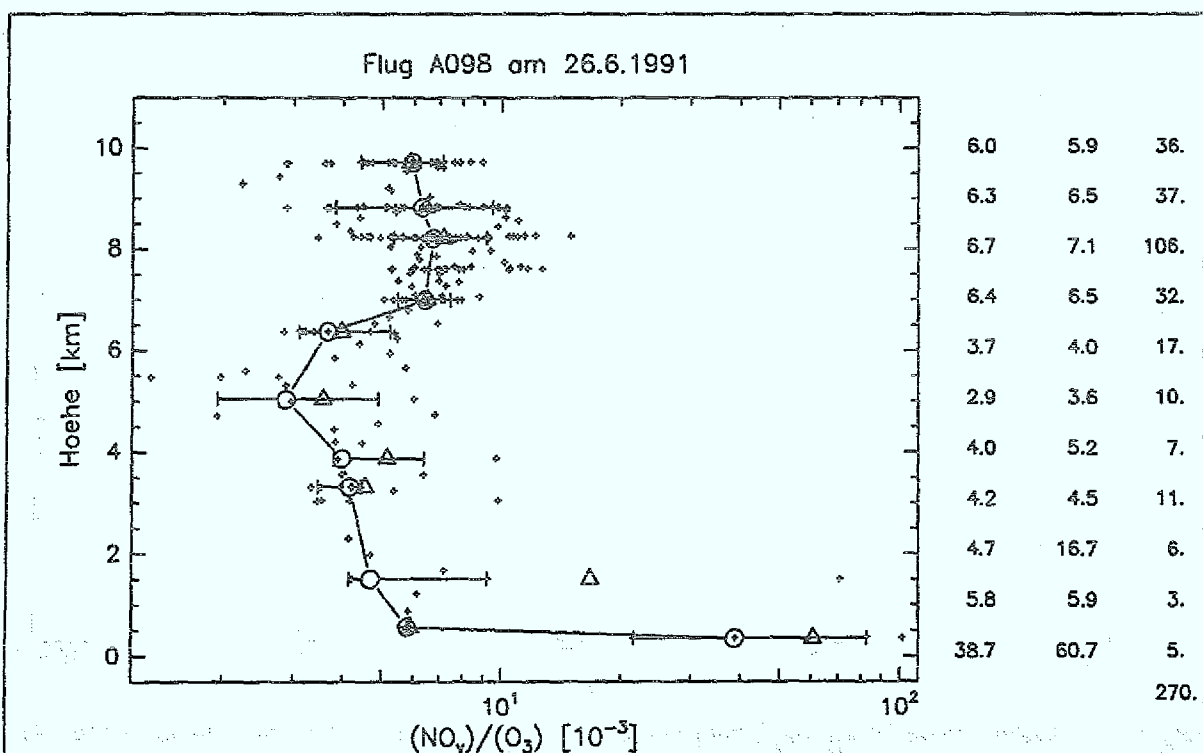


Fig.10.11_A098: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

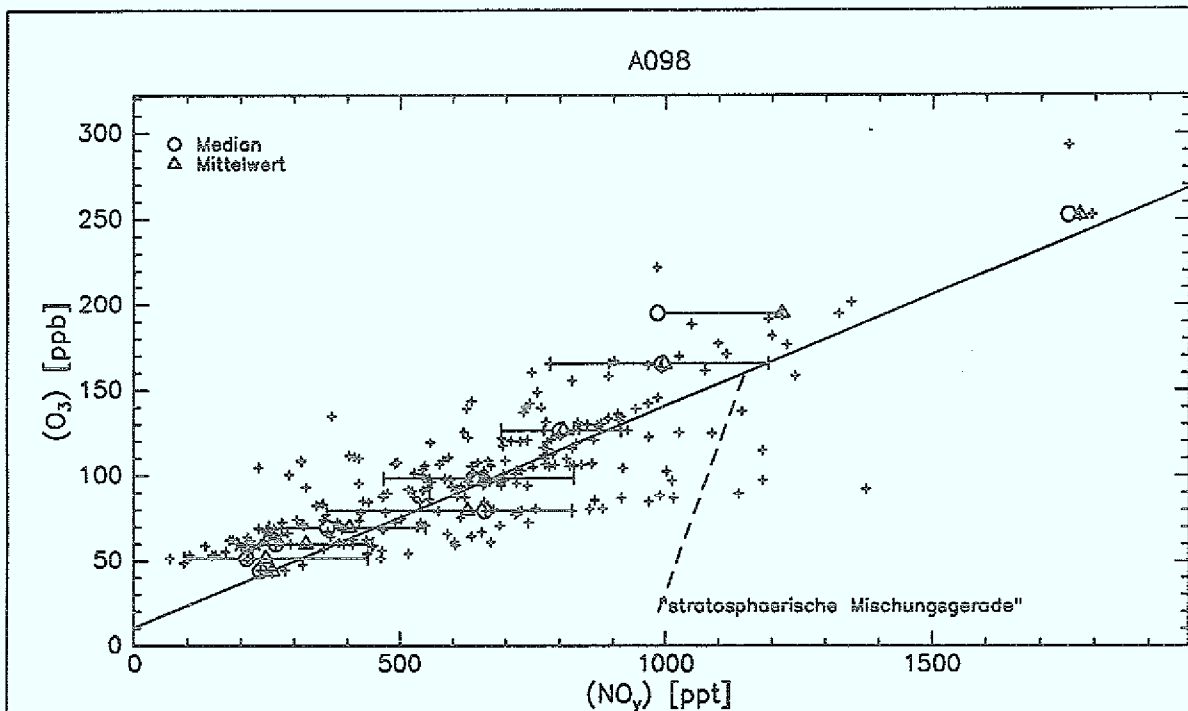


Fig.10.12_A098: Darstellung der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

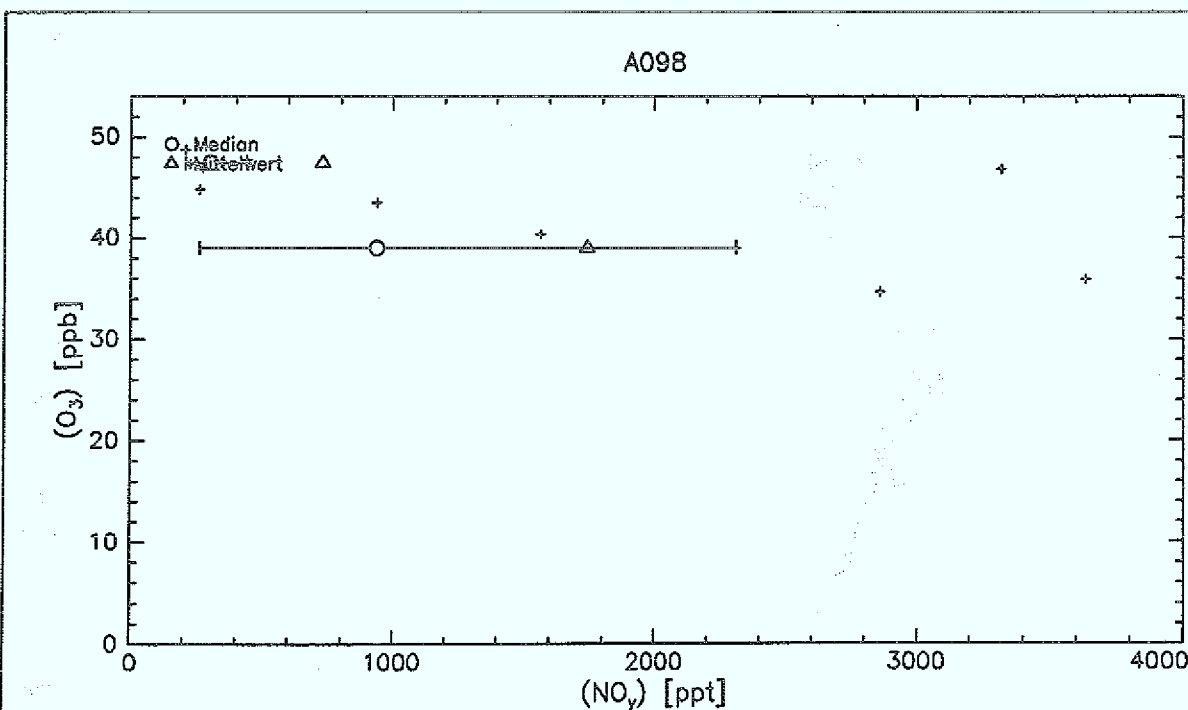


Fig.10.13_A098: Darstellung der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare in der PBL des Fluges A098 am 26.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A099 am 28.6.1991

Der Flug fand in einem relativ kleinem Gebiet nördlich von London statt und bestand überwiegend aus Vertikalprofilen. Erhebliche konvektive Aktivität führte zu Cumuluswolkenbildung bis in 8 km Höhe, direkt unter die niedrig liegende Tropopause eines Kaltluftvorstoßes aus dem Polargebiet. Innerhalb der Wolken konnten bis in 6 km Höhe um ein vielfaches erhöhte NO_x -Mischungsverhältnisse nachgewiesen werden, die auf schnellen Vertikaltransport aus der hochgradig verschmutzten PBL oder NO -Produktion in Blitzen hindeuten. Oberhalb der Tropopause wurden erneut stratosphärische Luft durchflogen. Alle Rückwärtstrajektorien zeigen einen nordwestlichen Ursprung der durchflogenen Luftmassen.

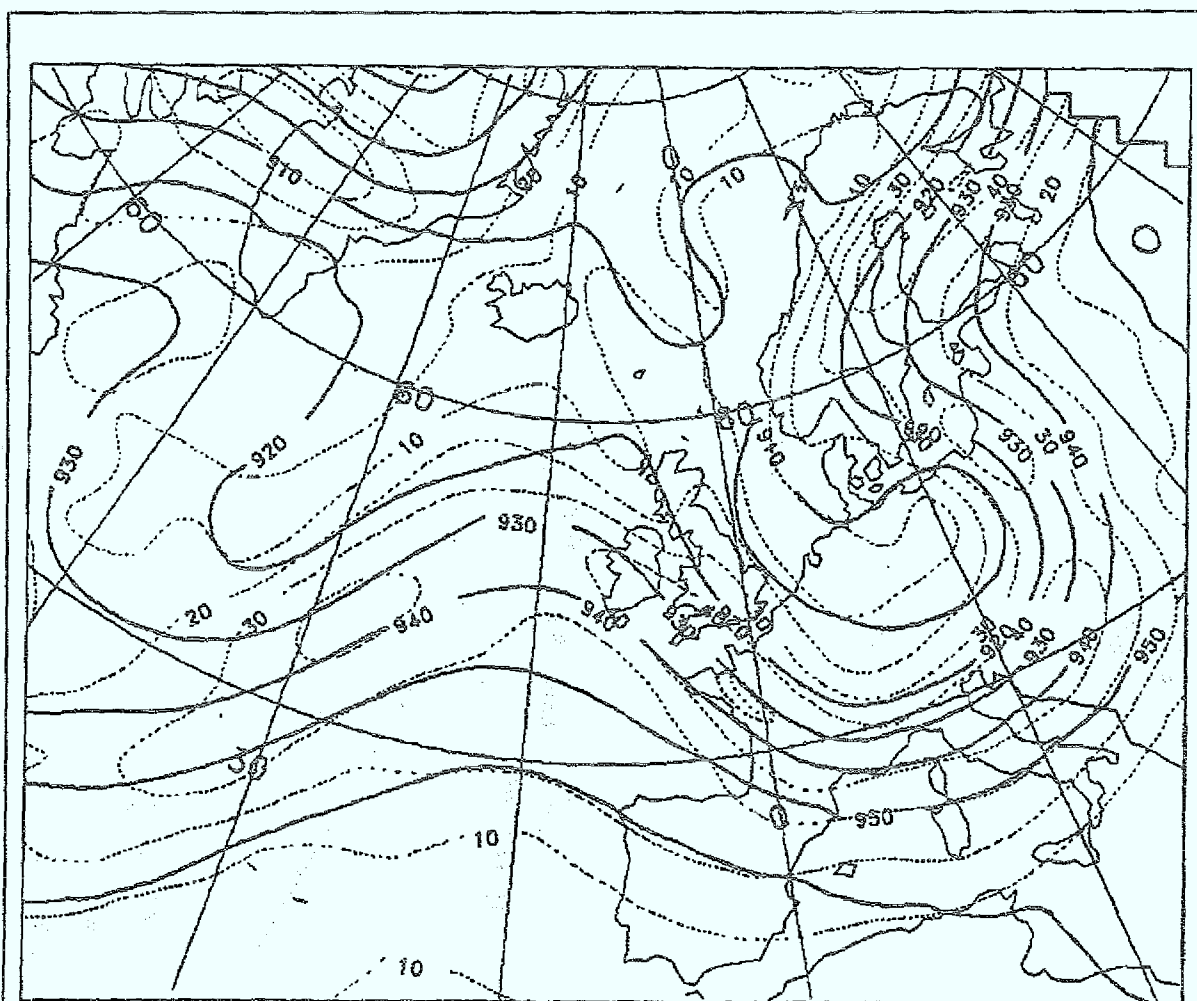
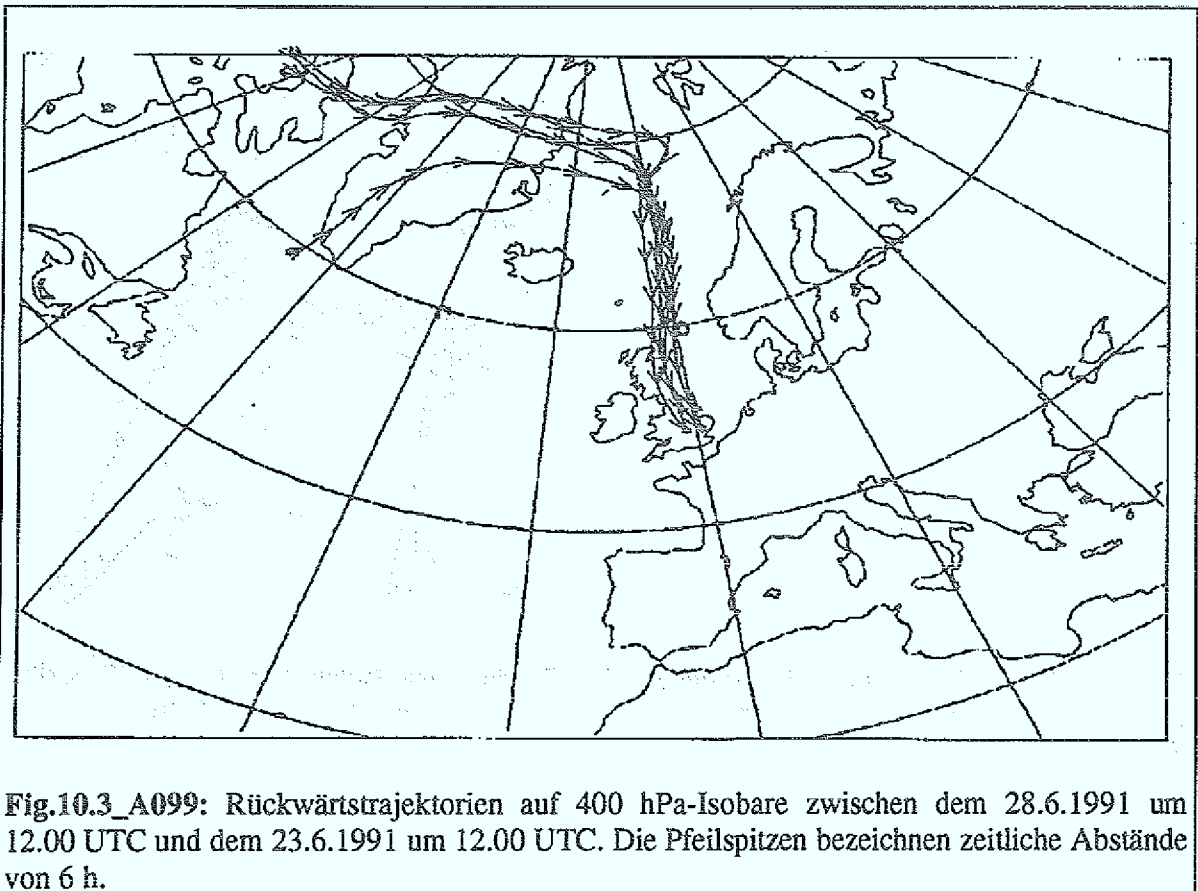
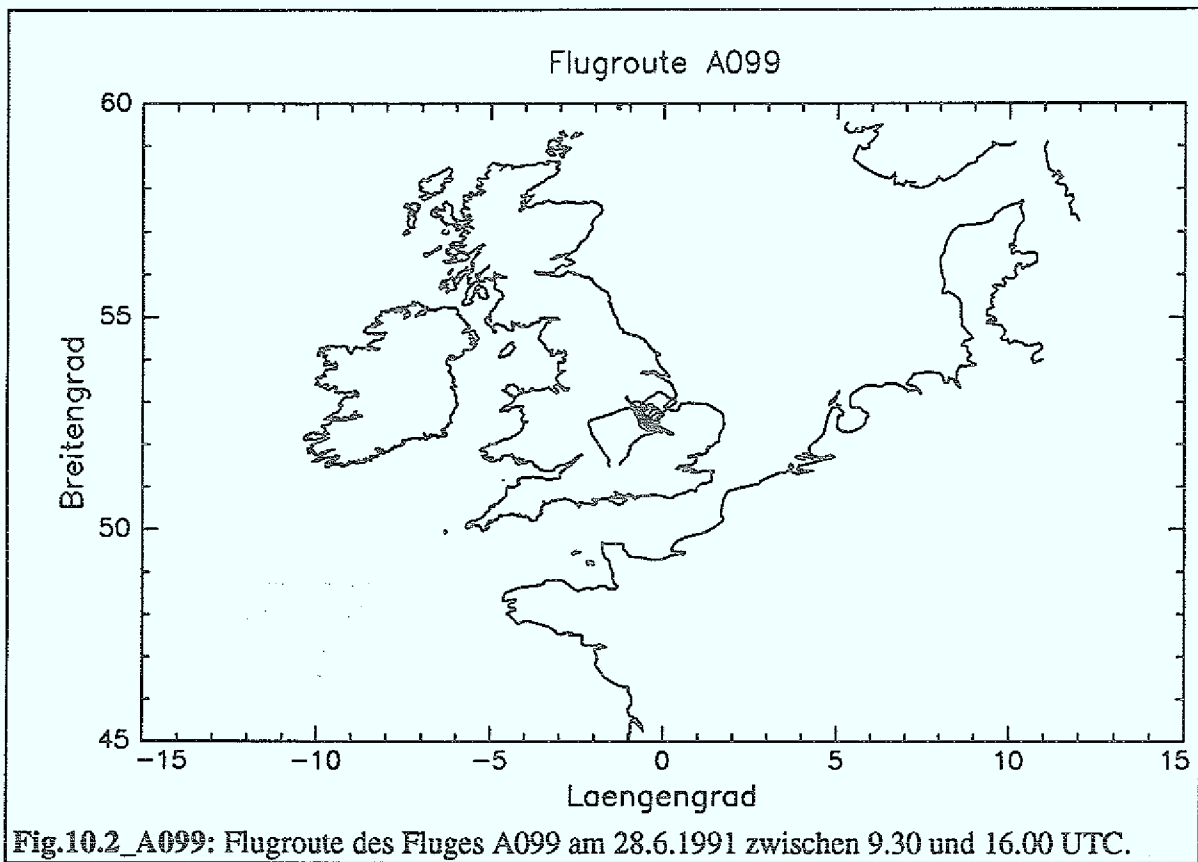


Fig.10.1_A099: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 28.6.1991 um 12.00 UTC. Die schattierte Fläche bezeichnet ein Gebiet mit Windgeschwindigkeiten > 50 m/s.



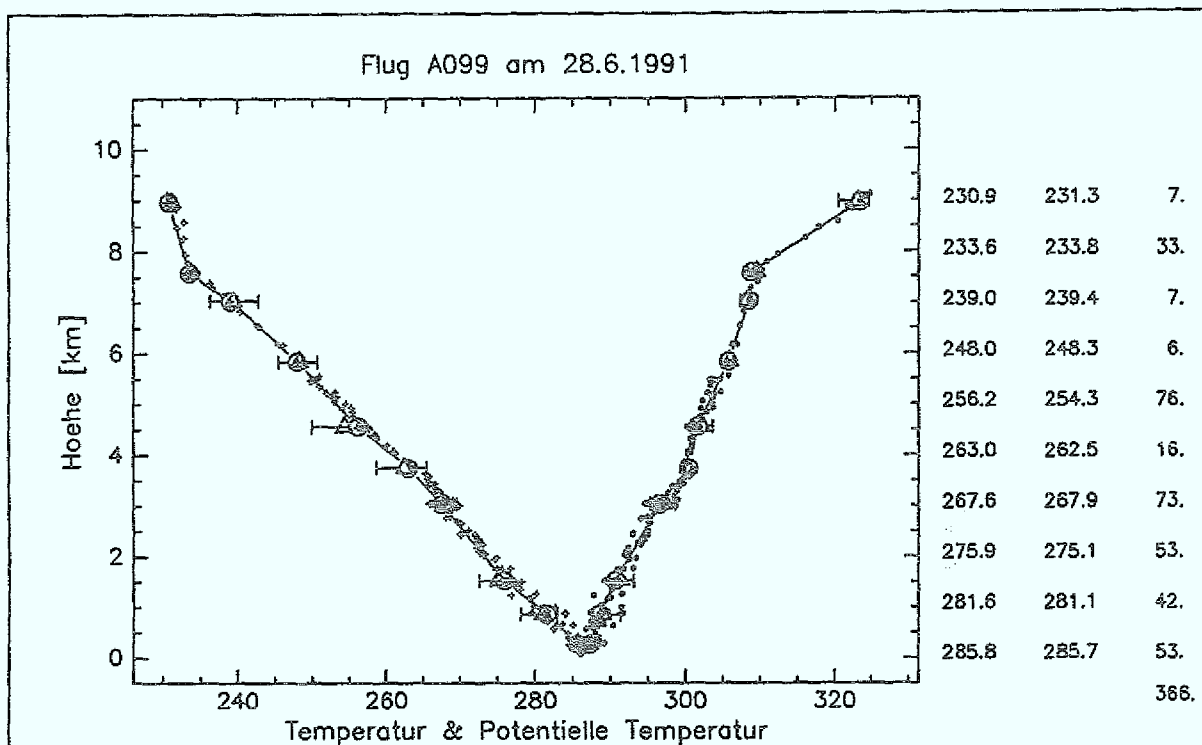


Fig.10.4_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

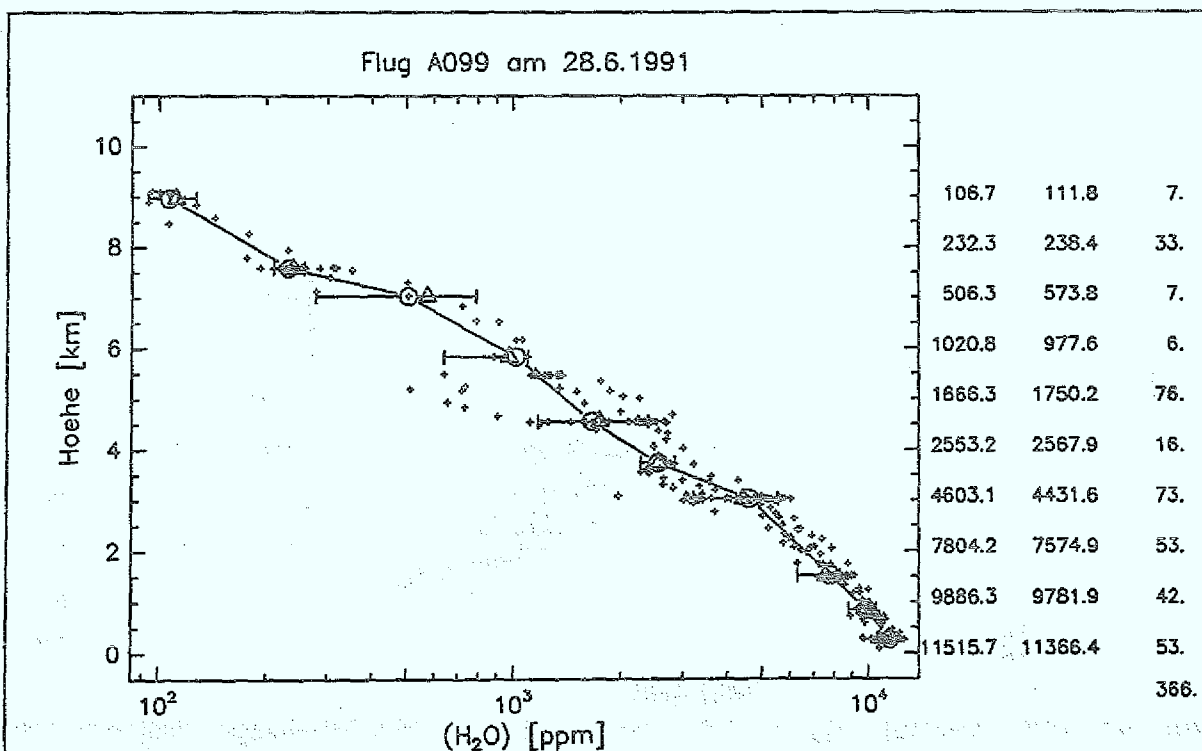


Fig.10.5_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

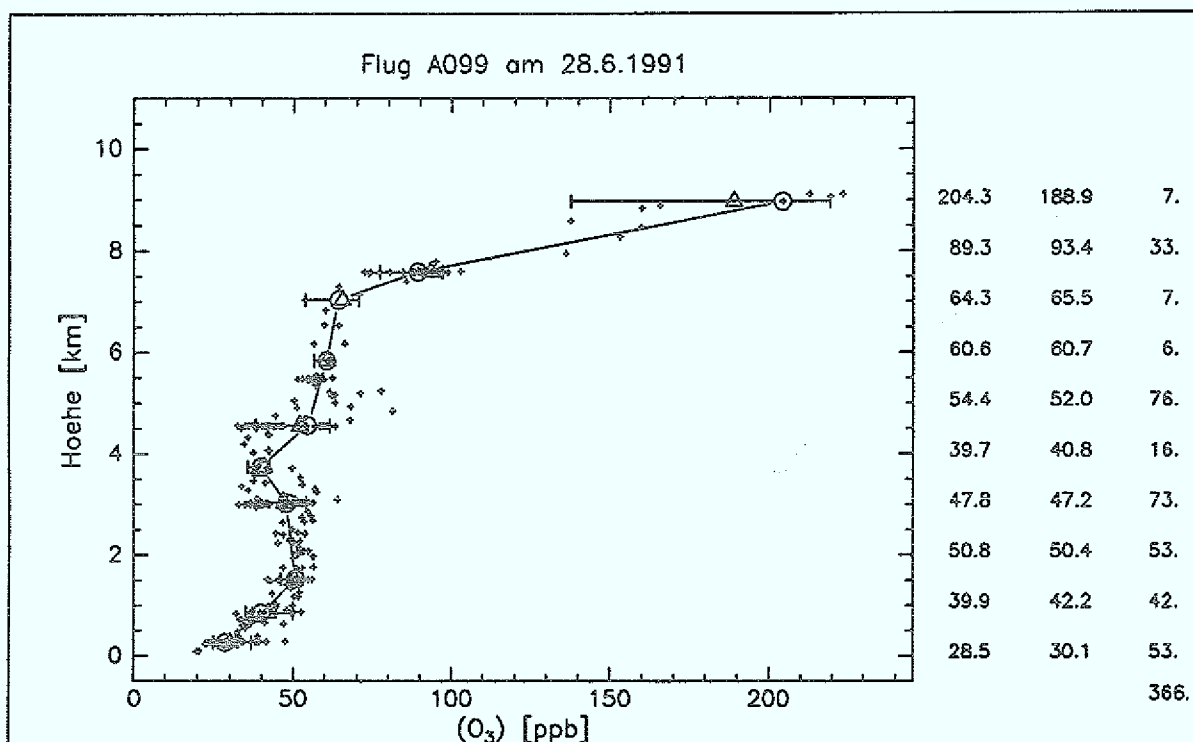


Fig.10.6_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

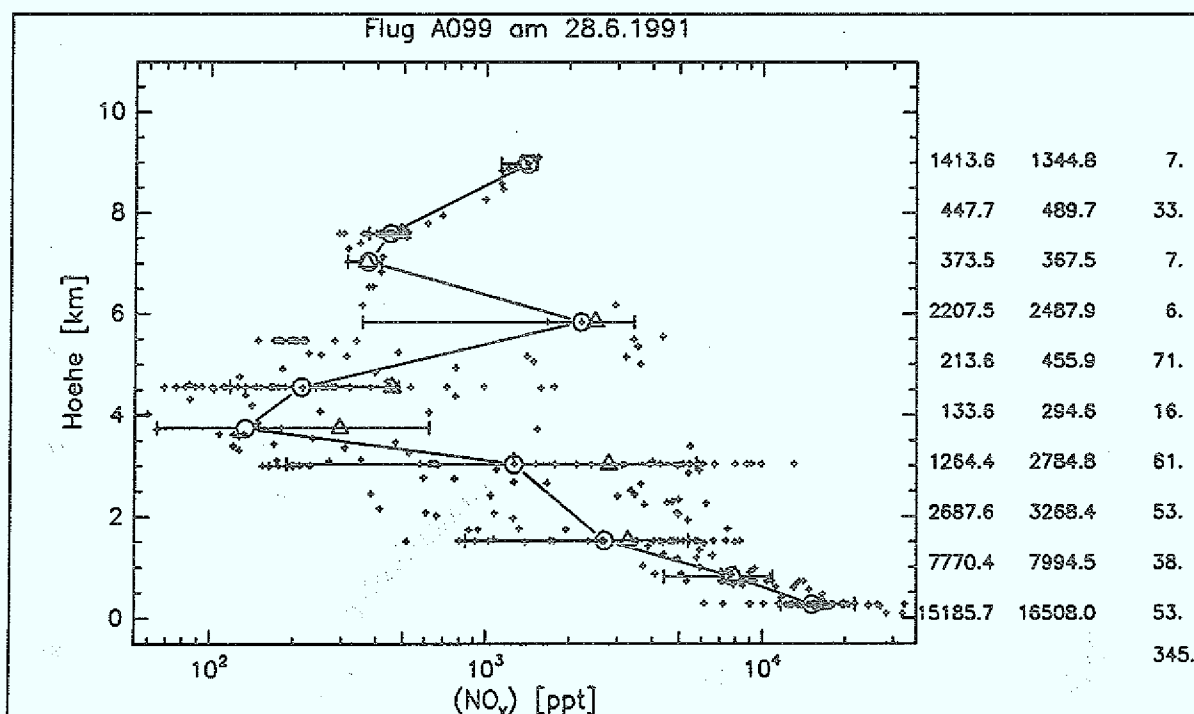


Fig.10.7_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

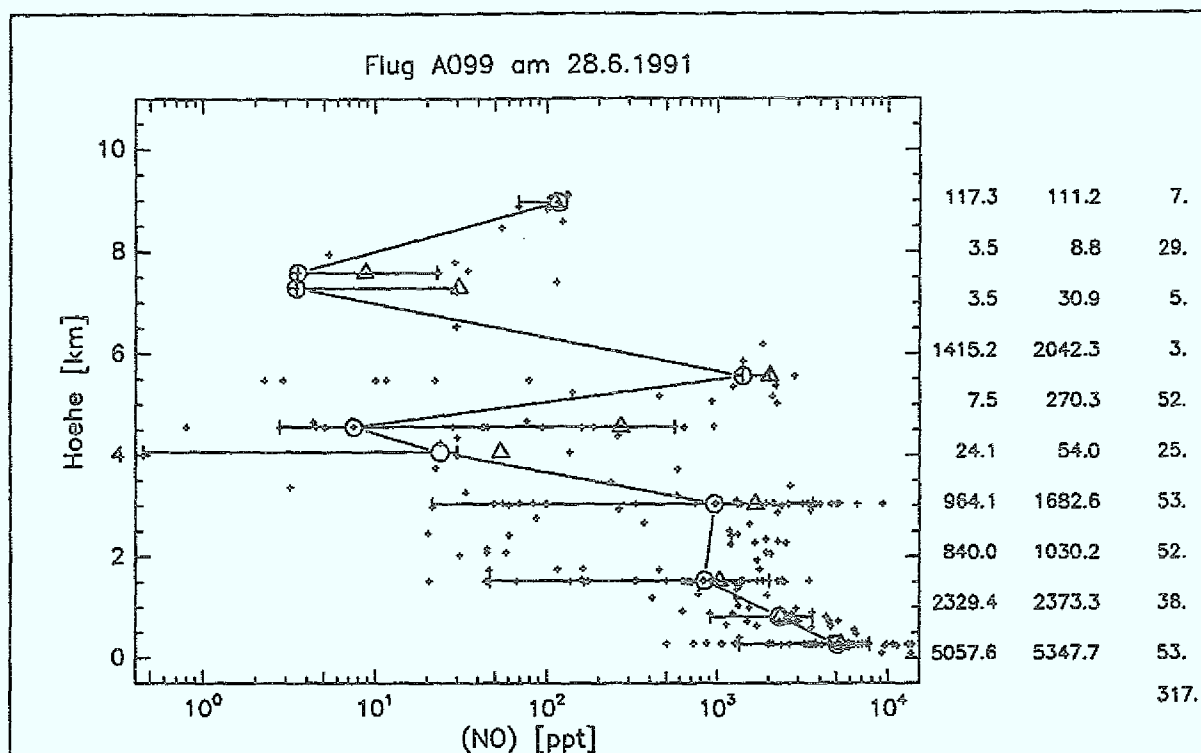


Fig.10.8_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

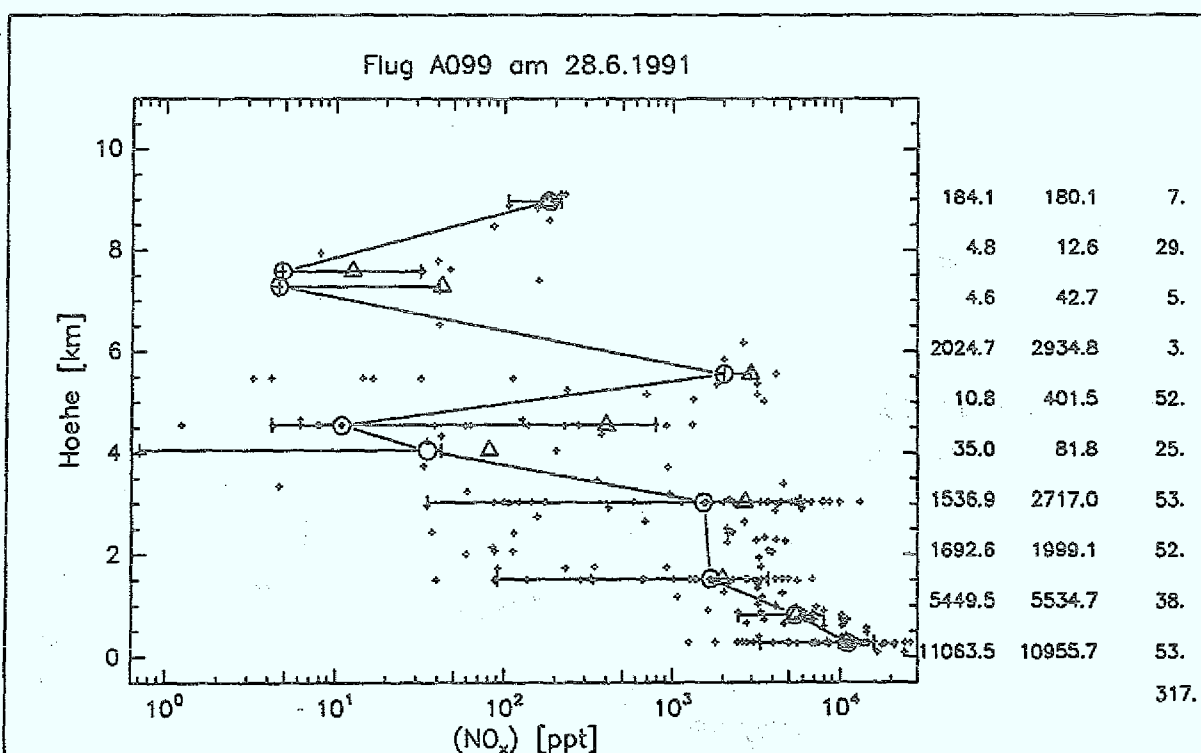


Fig.10.9_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

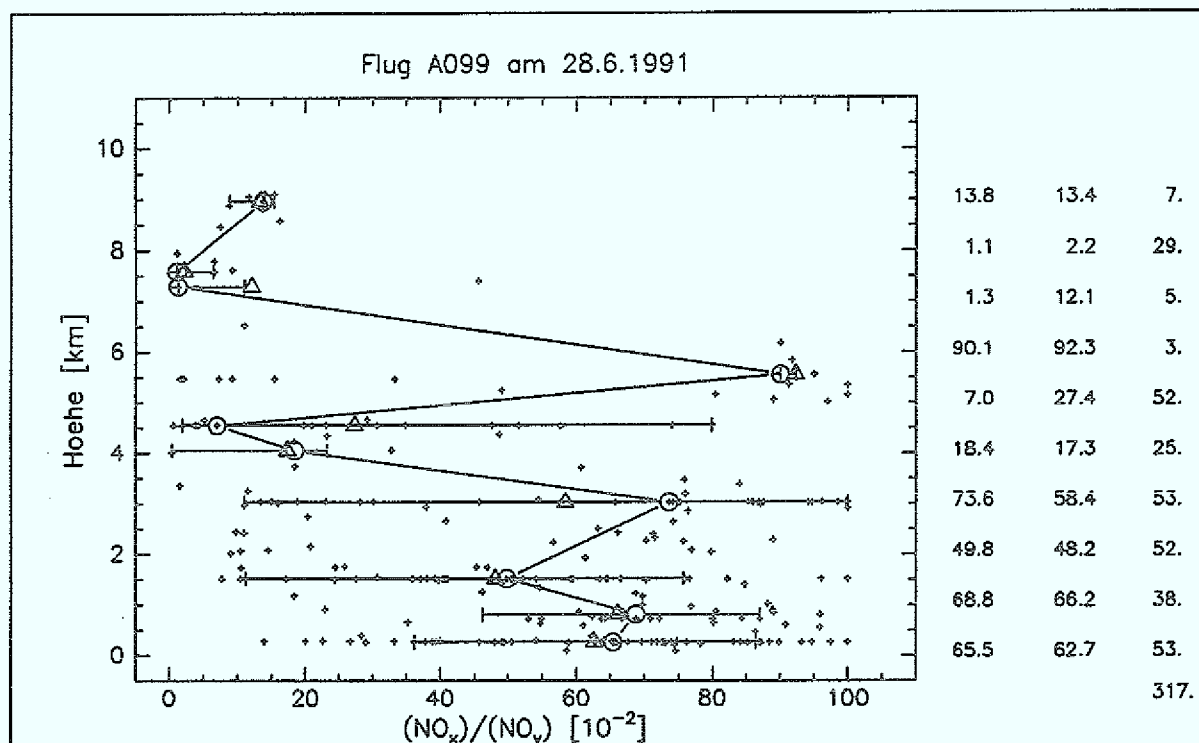


Fig.10.10_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

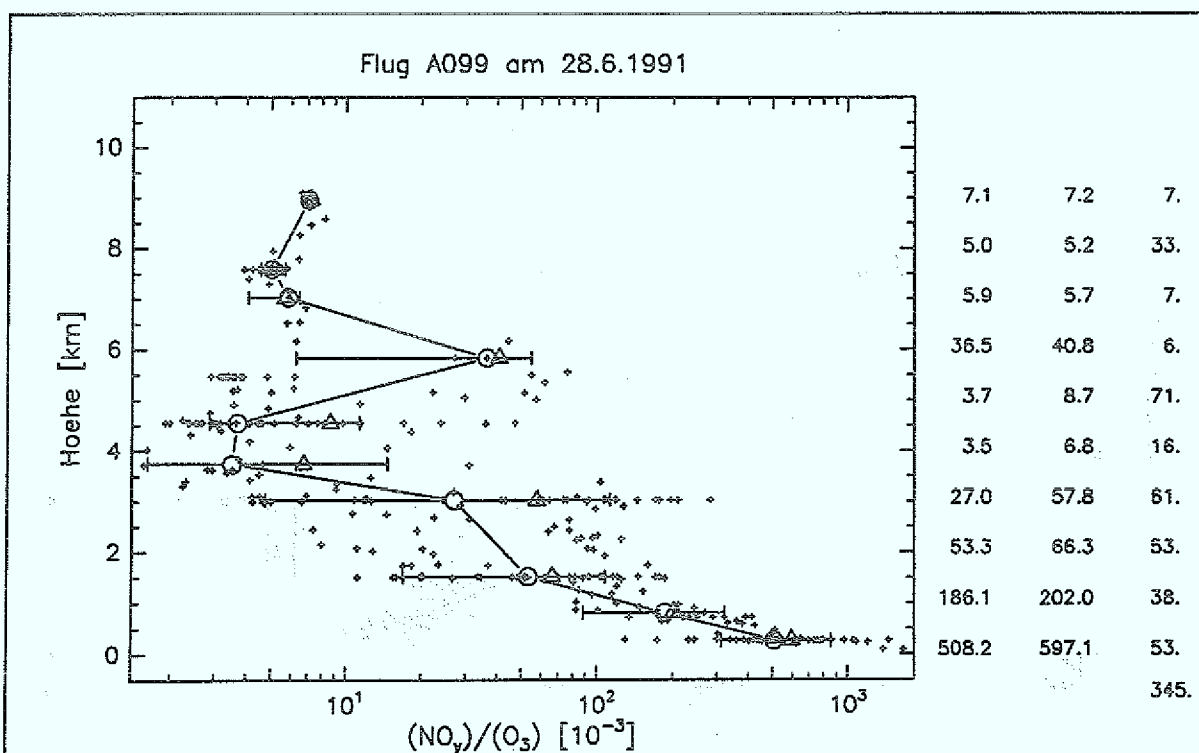


Fig.10.11_A099: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

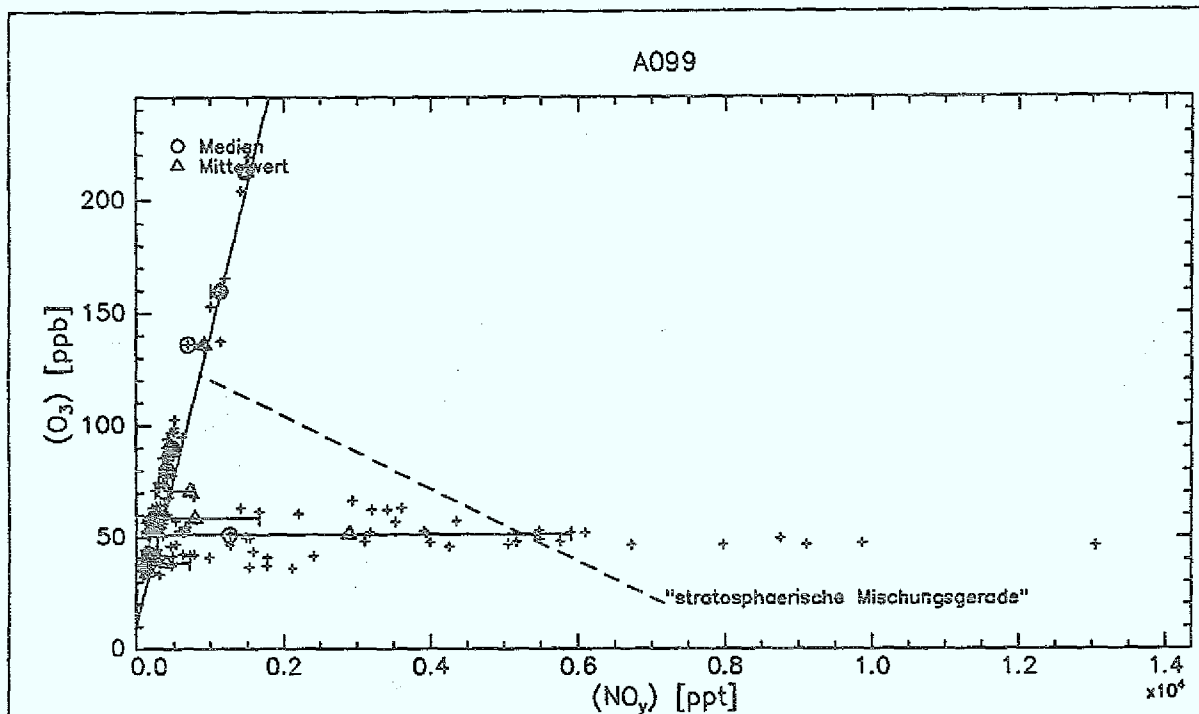


Fig.10.12_A099: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

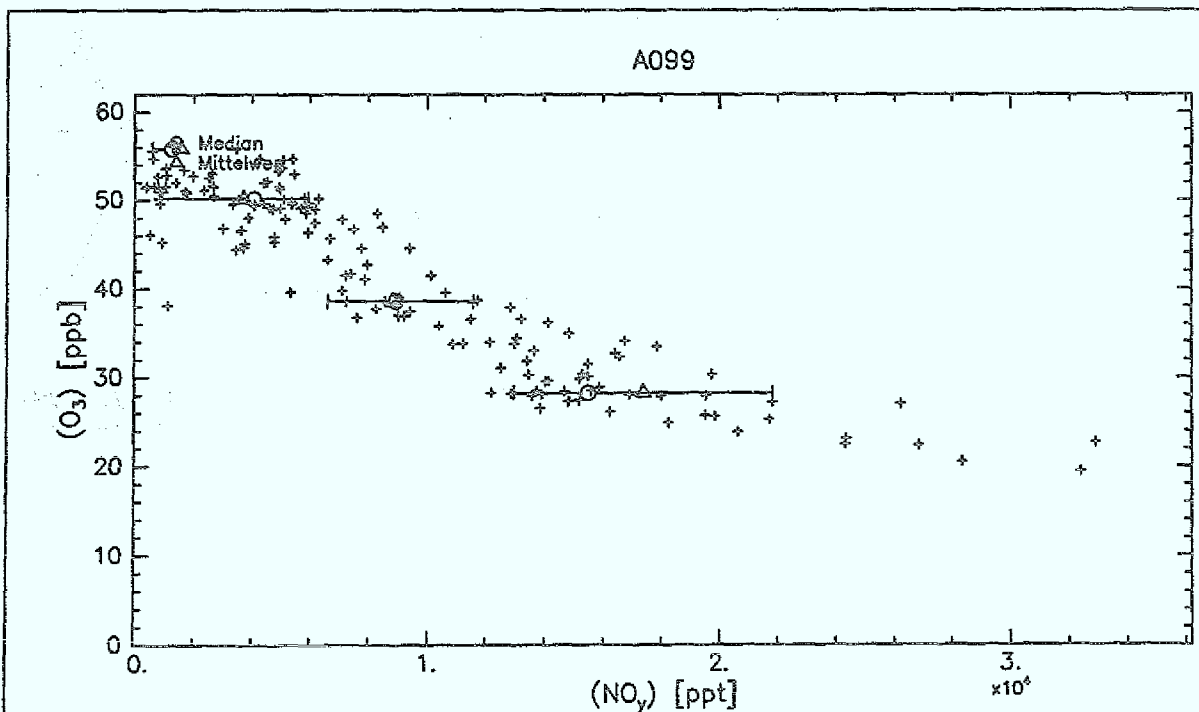


Fig.10.13_A099: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A099 am 28.6.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A100 am 2.7.1991

Südwestlich von England bildete sich ein Cut-off-low mit einer geschlossenen Zirkulation auf dem 300 hPa-Niveau. Innerhalb des Cut-off-lows wurden stratosphärische Luftmassen mit maximal 330 ppb Ozon gefunden. Die Tropopause lag bei 8 km.

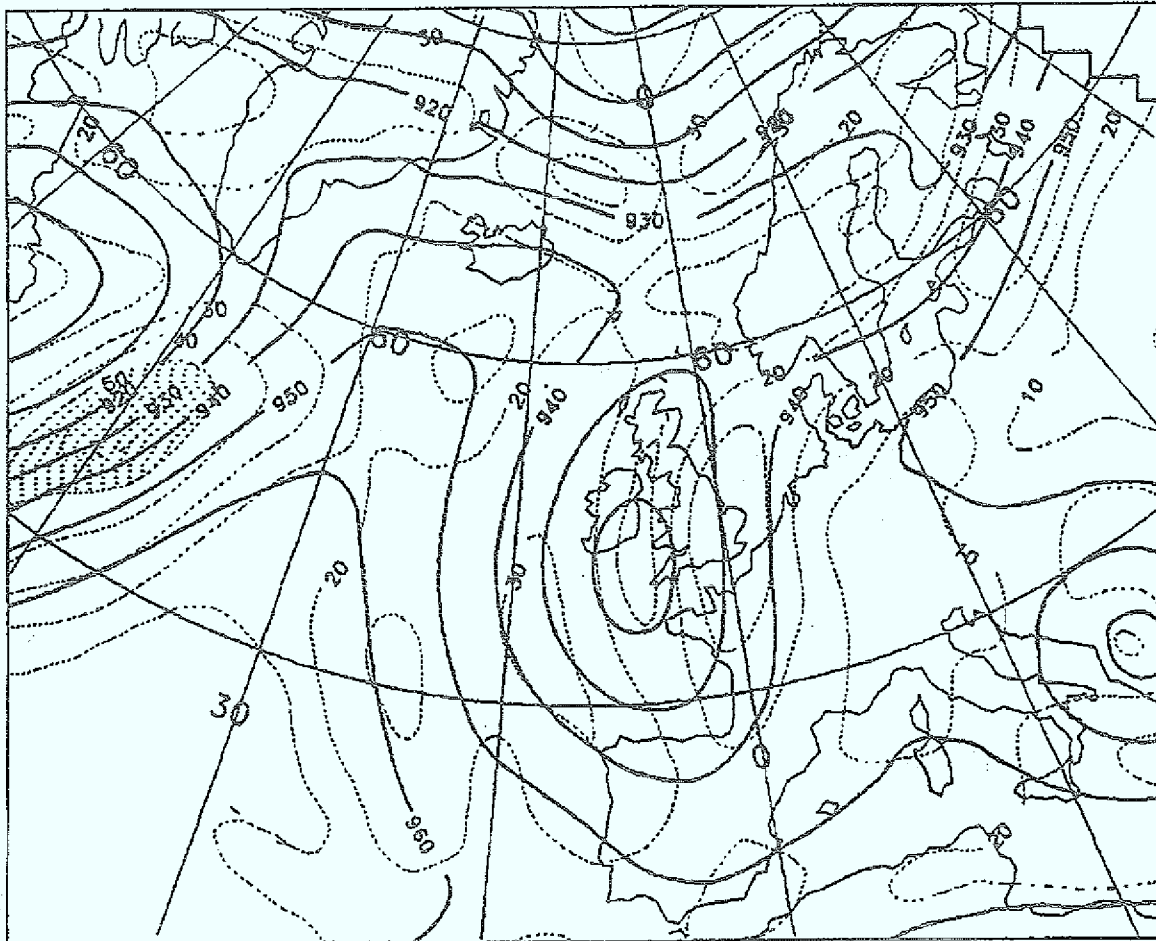
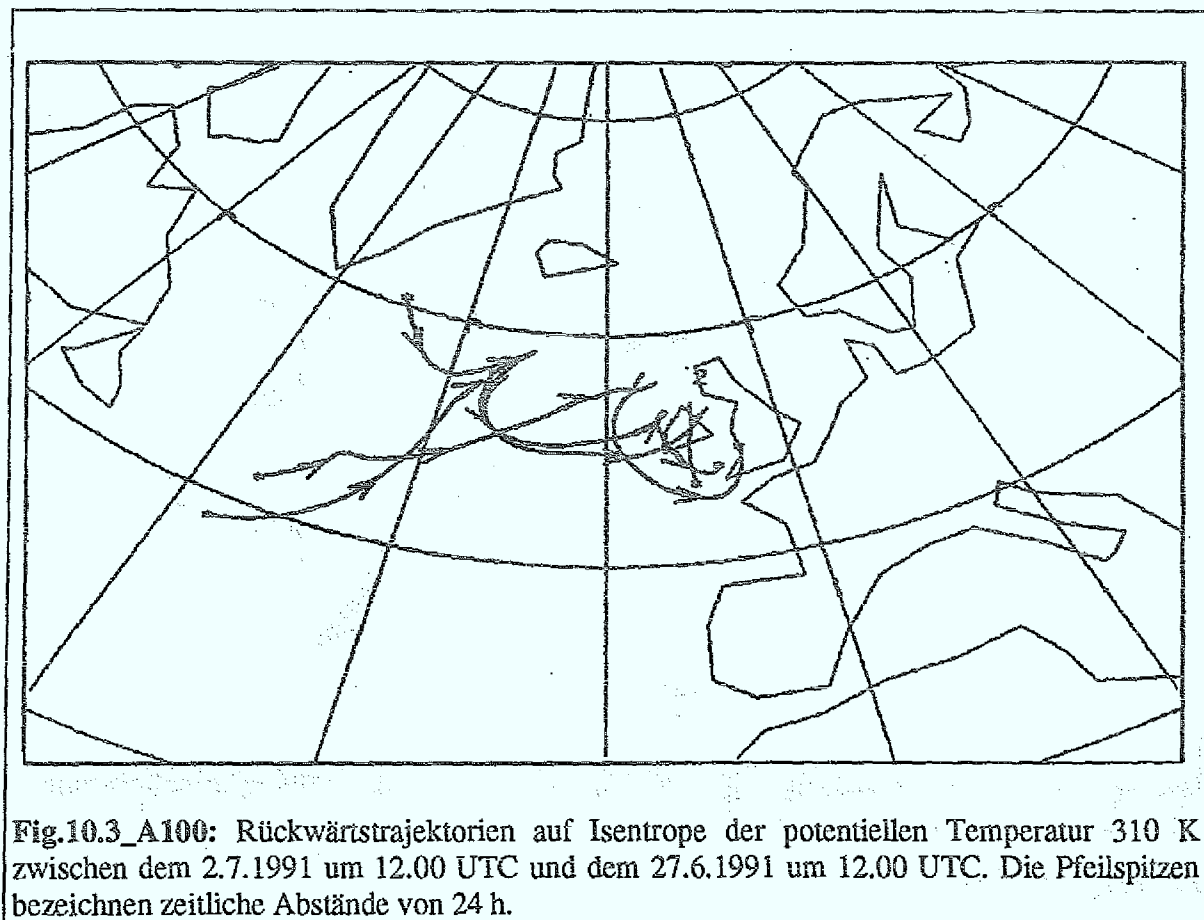
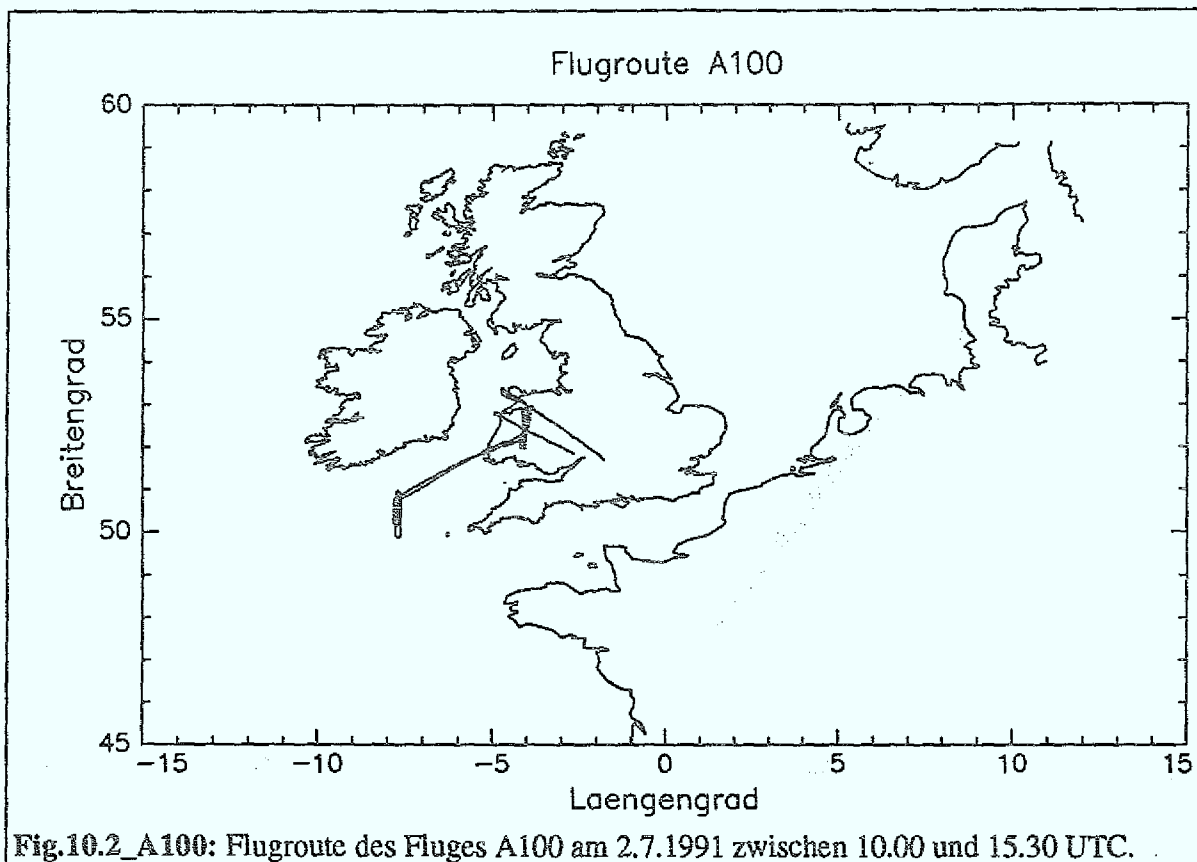


Fig.10.1_A100: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 2.7.1991 um 12.00 UTC. Die schattierte Fläche bezeichnet ein Gebiet mit Windgeschwindigkeiten > 50 m/s.



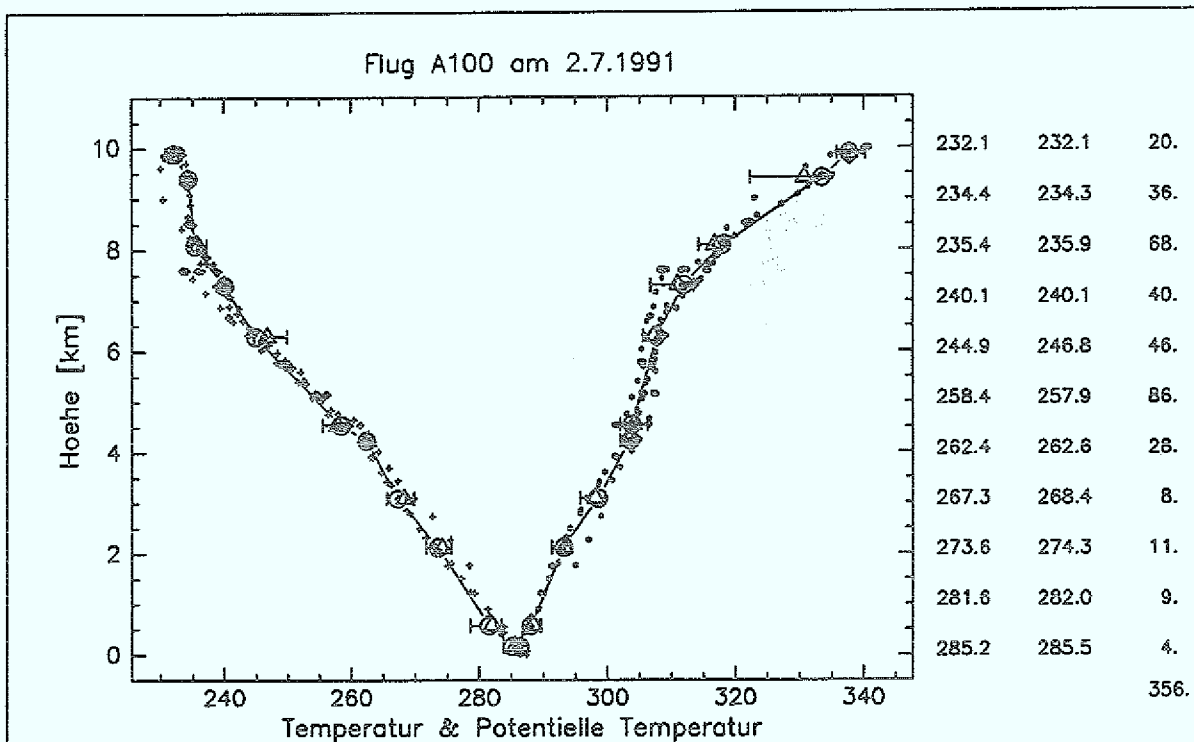


Fig.10.4_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

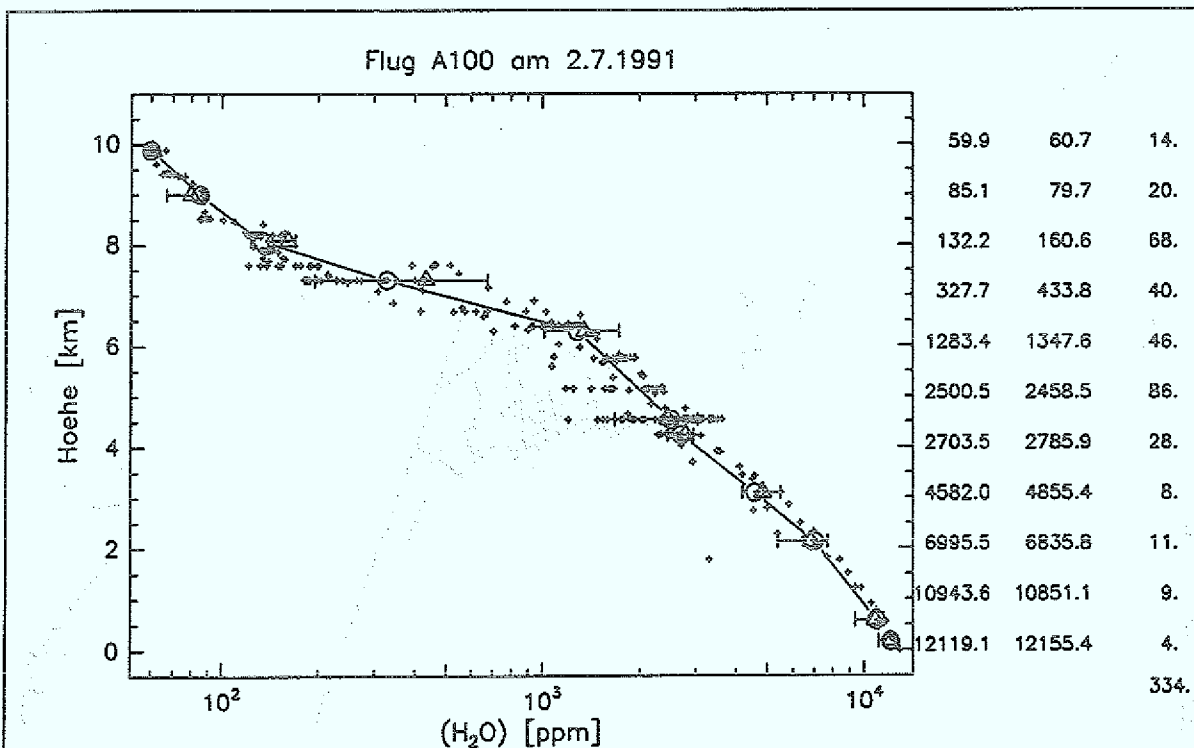


Fig.10.5_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

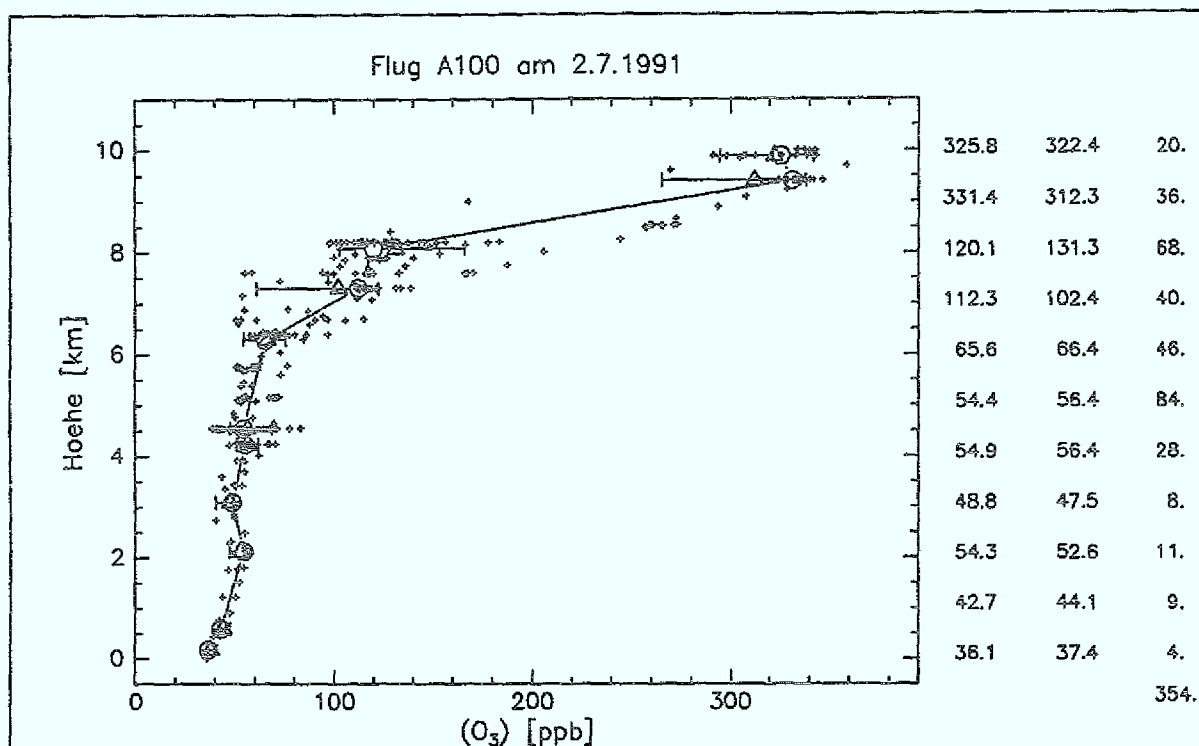


Fig.10.6_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

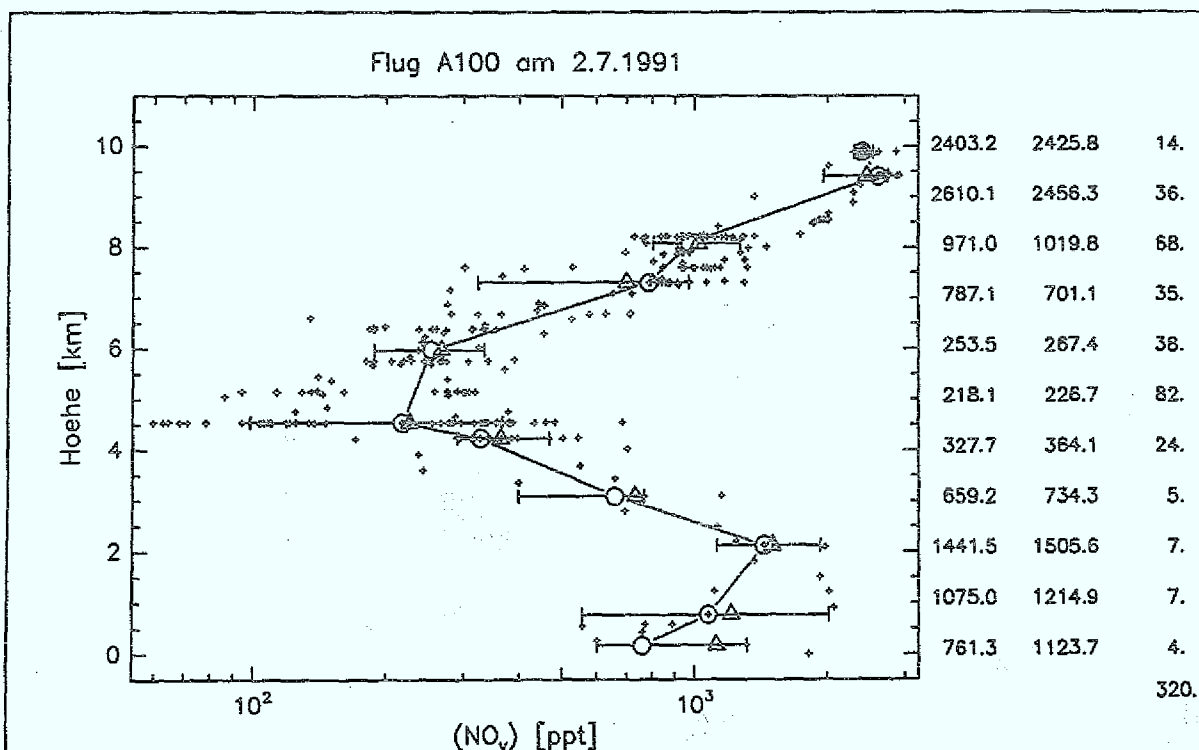


Fig.10.7_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

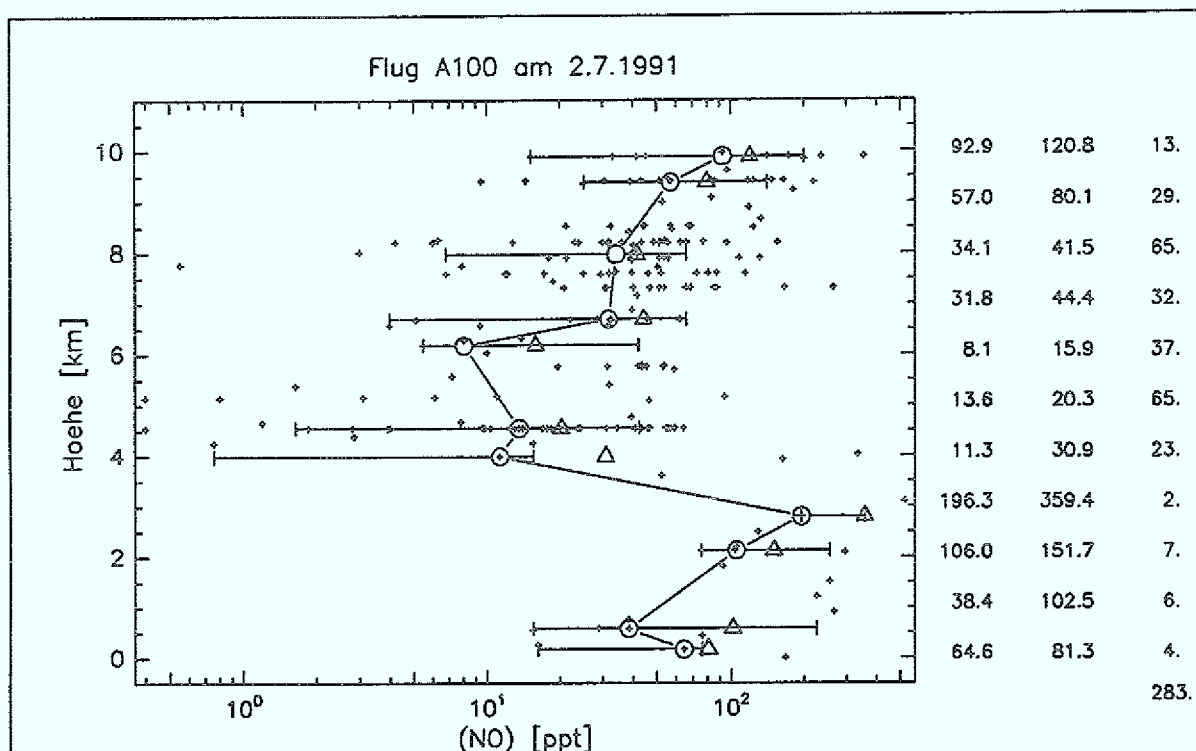


Fig.10.8_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

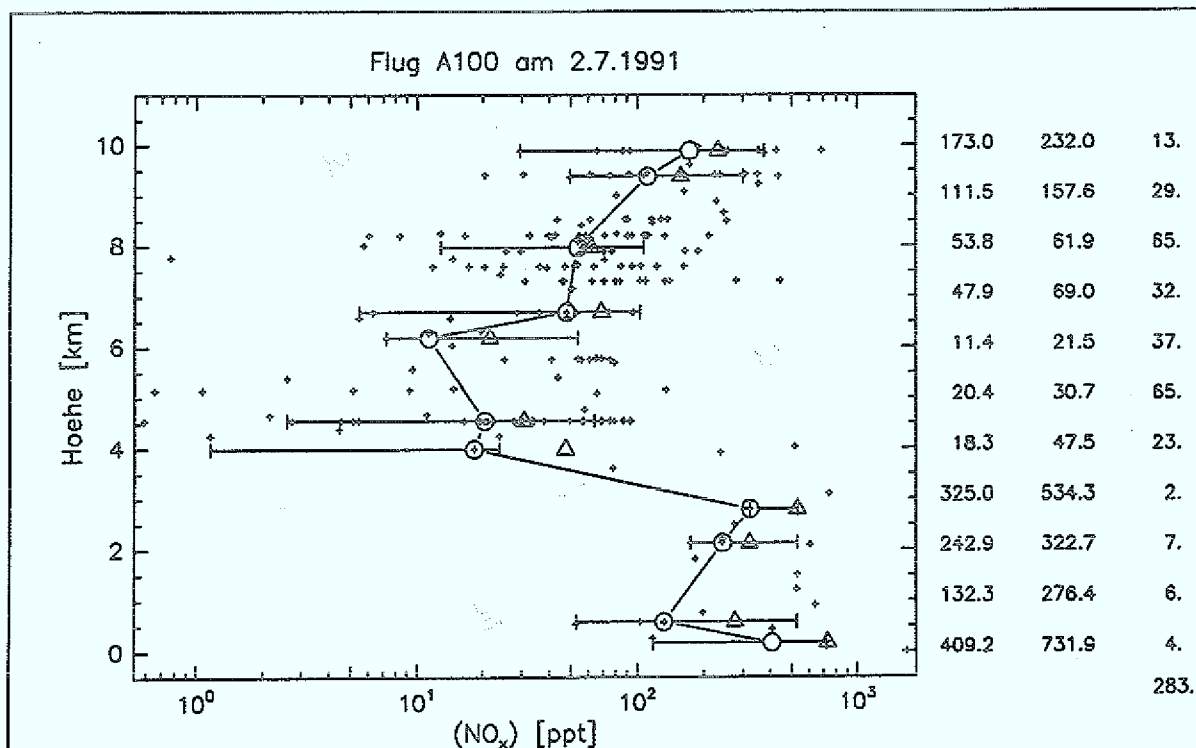


Fig.10.9_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

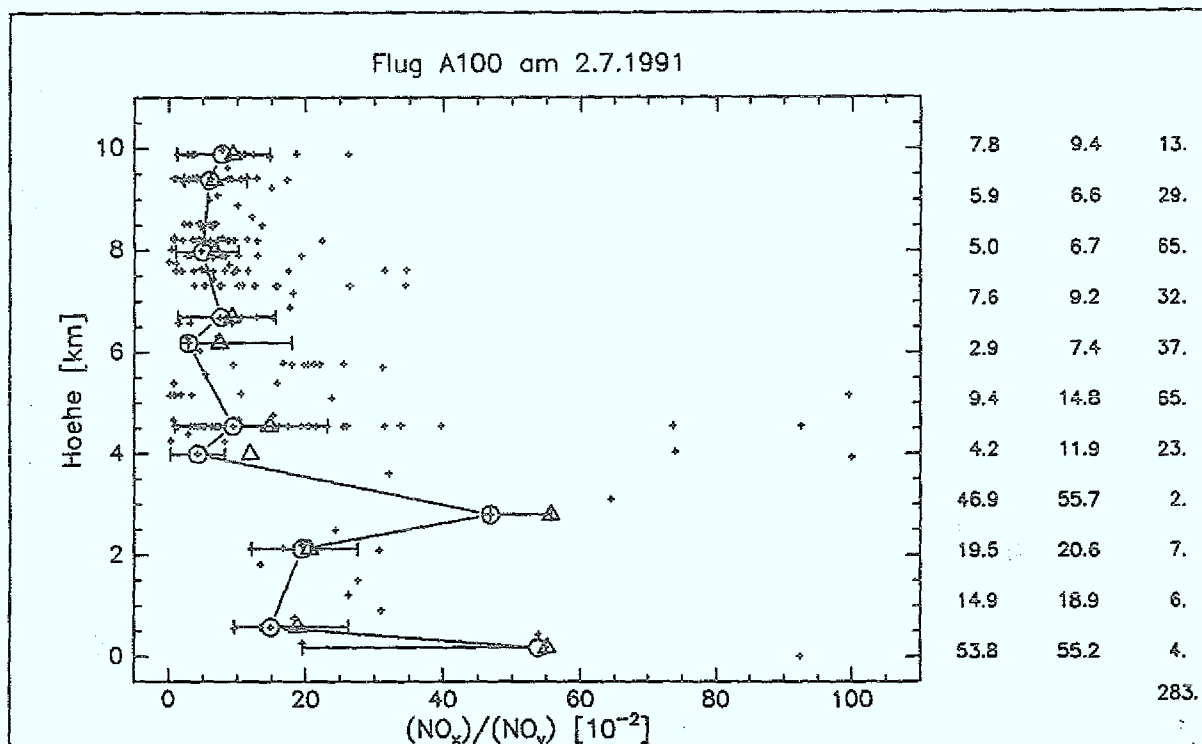


Fig.10.10_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

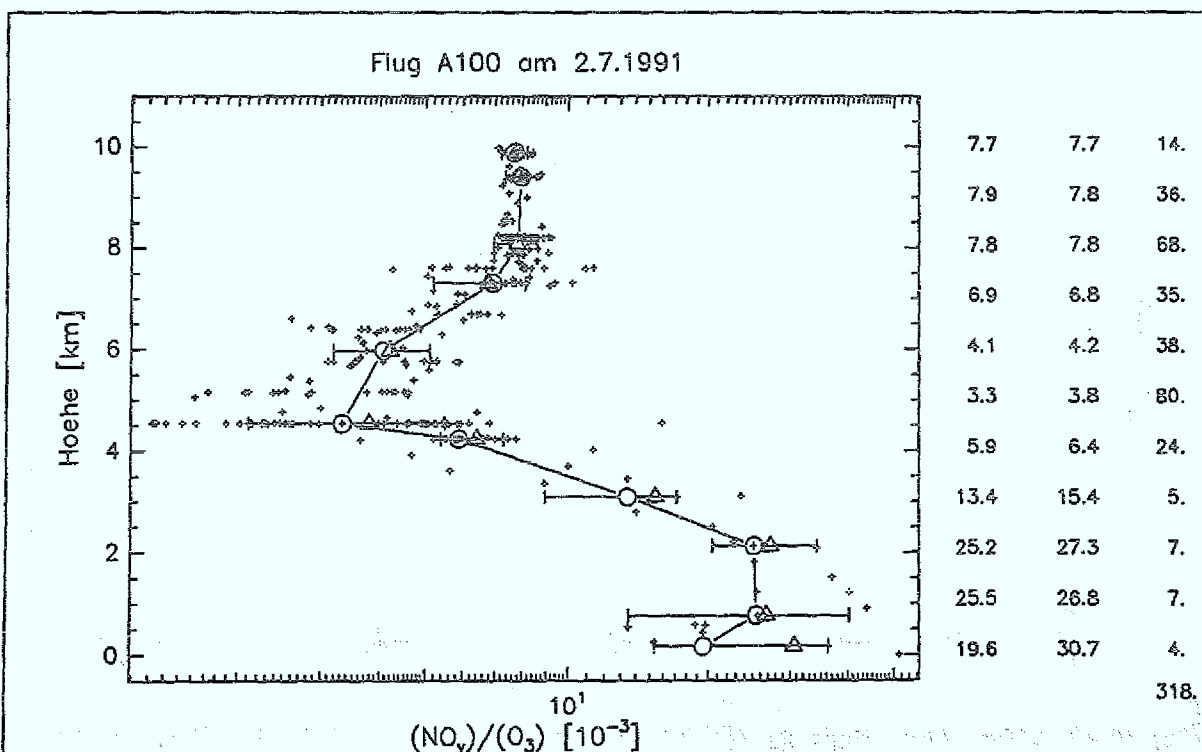


Fig.10.11_A100: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

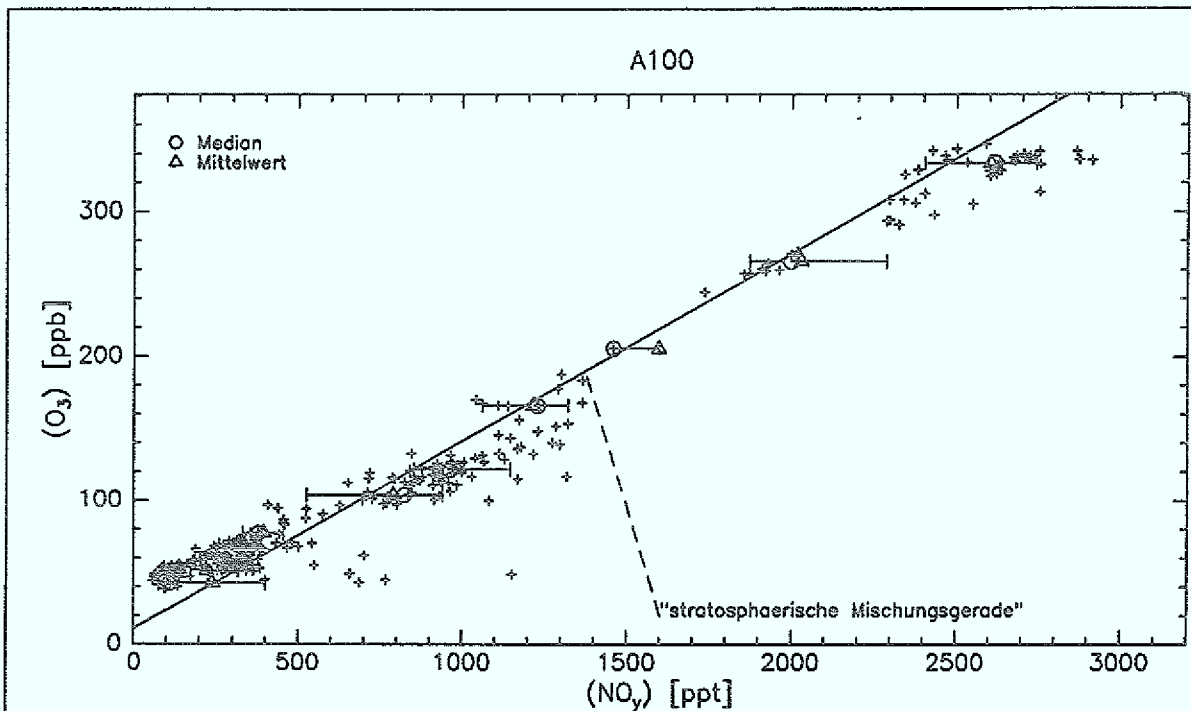


Fig.10.12_A100: Darstellung der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

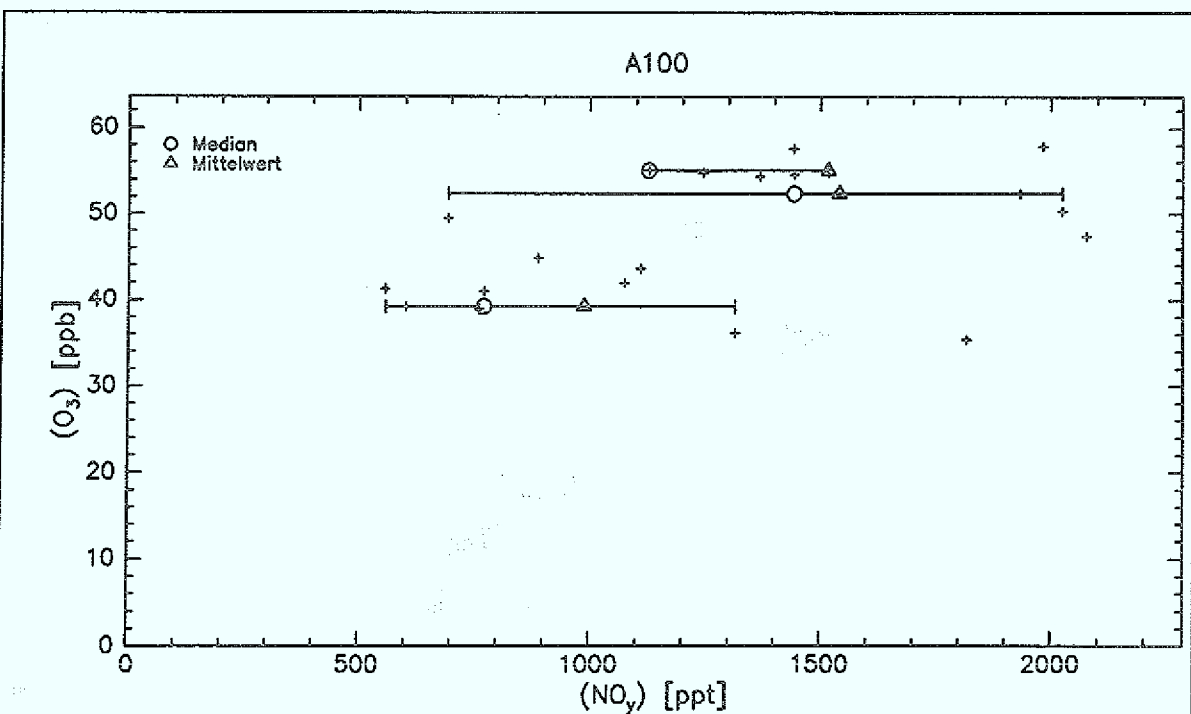


Fig.10.13_A100: Darstellung der [(NO_y),(O₃)]-Wertepaare in der PBL des Fluges A100 am 2.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A101 am 3.7.1991

Das Cut-off-low vom Vortag wurde erneut durchflogen. Es wurden sehr ähnliche Vertikalprofile gefunden.

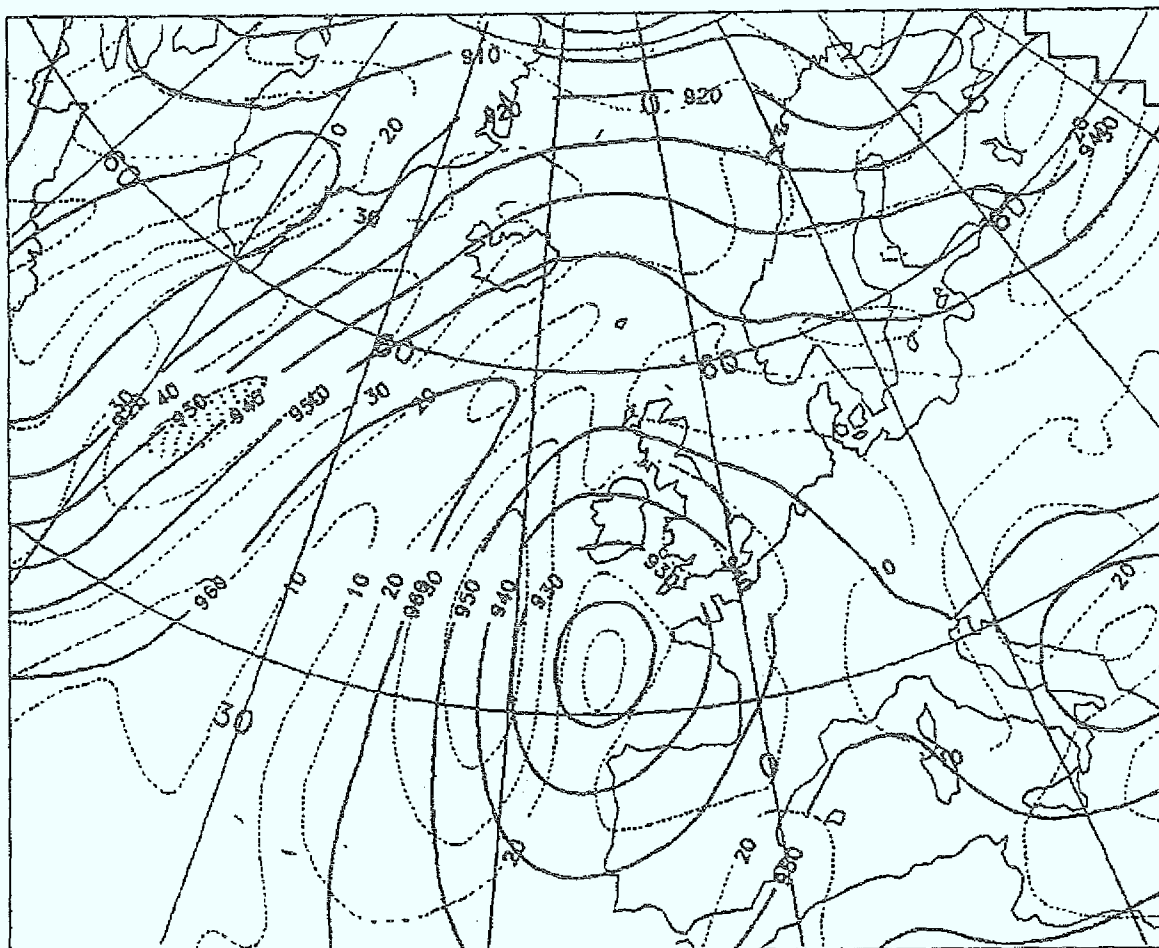
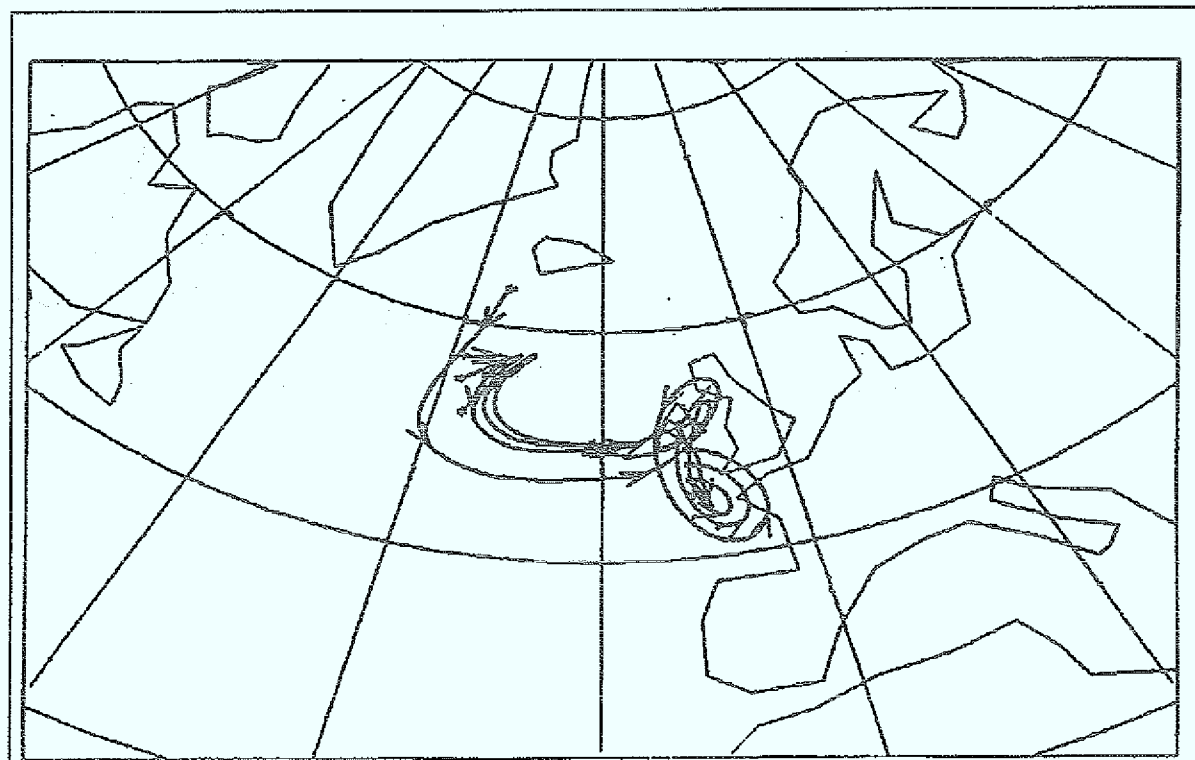
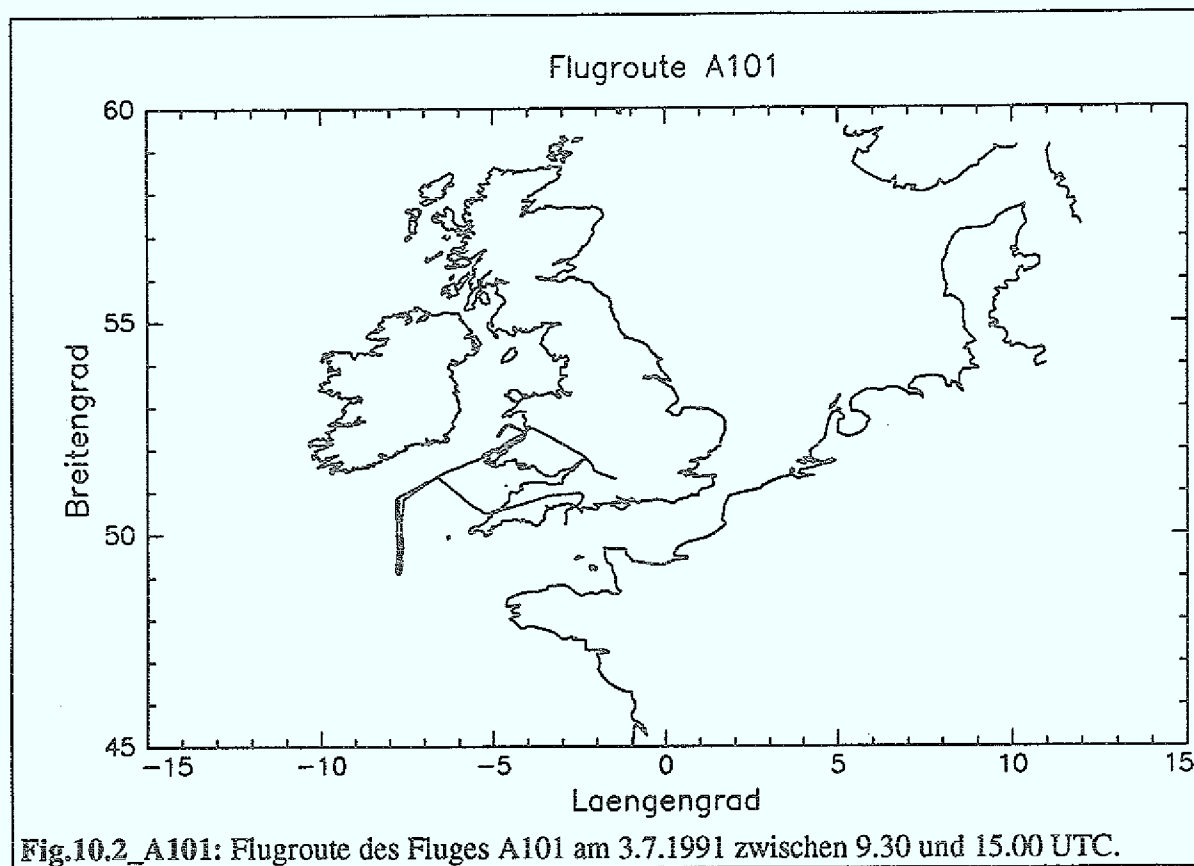


Fig.10.1_A101: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 3.7.1991 um 12.00 UTC. Die schattierte Fläche bezeichnet ein Gebiet mit Windgeschwindigkeiten > 50 m/s.



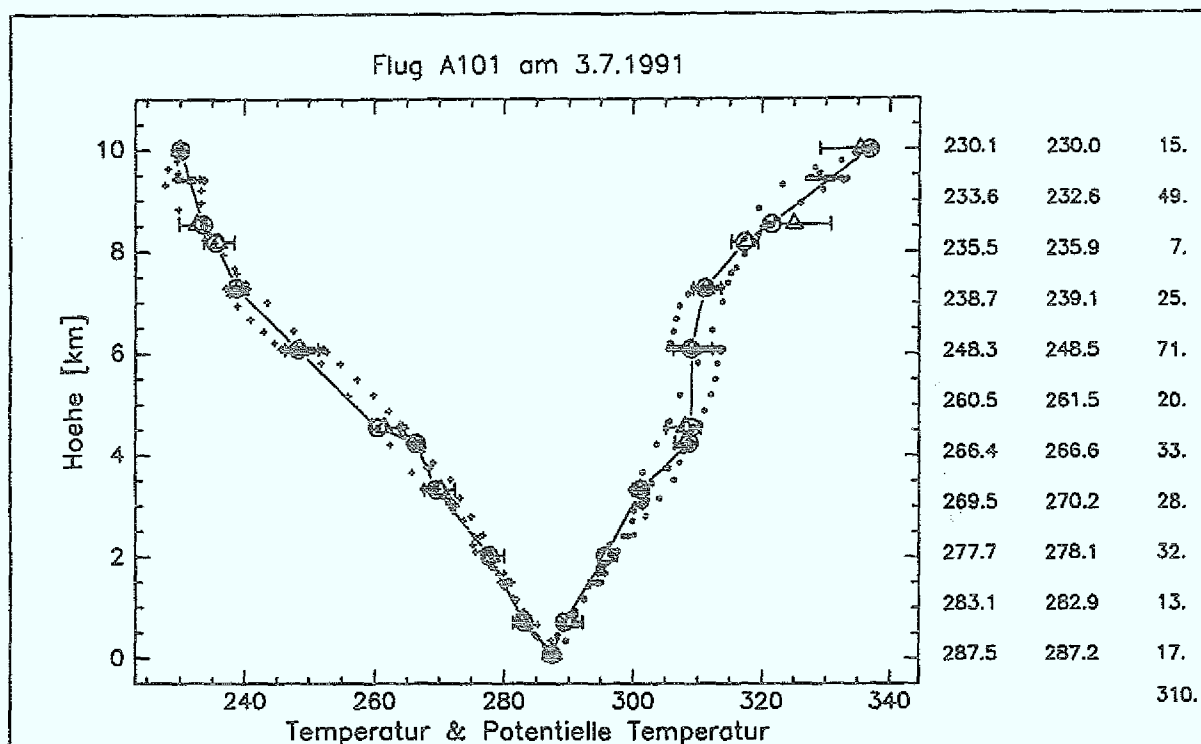


Fig.10.4_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

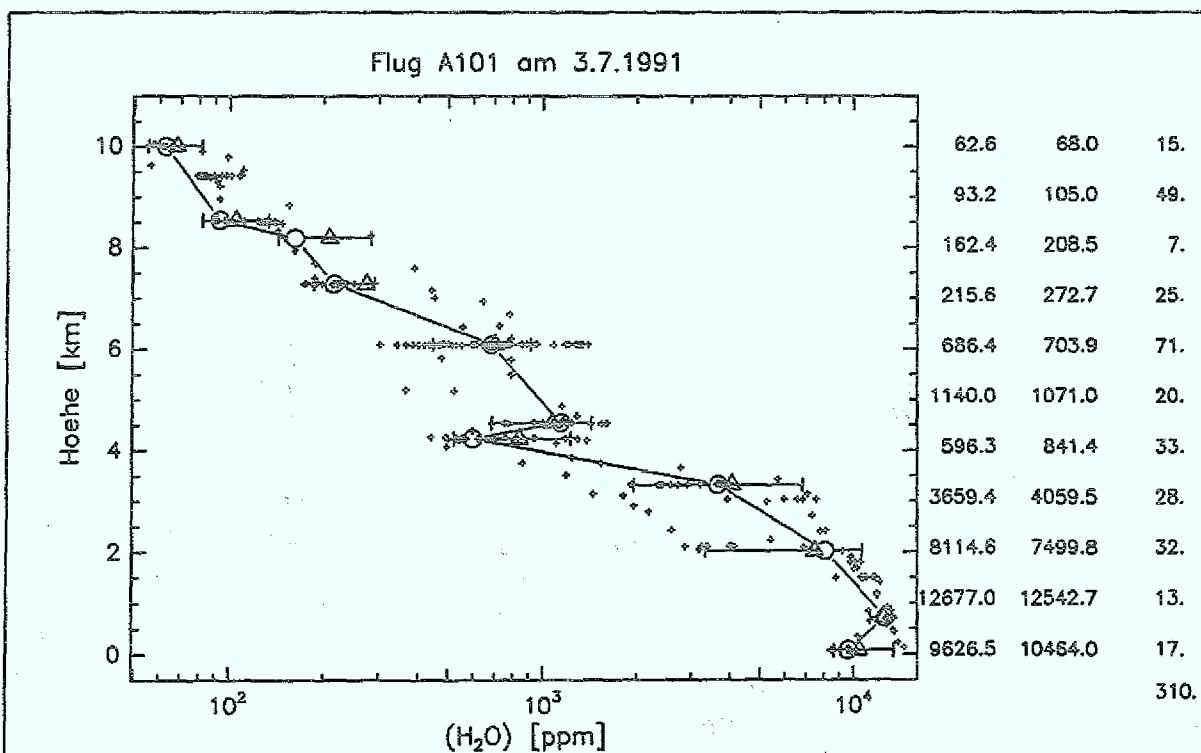


Fig.10.5_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

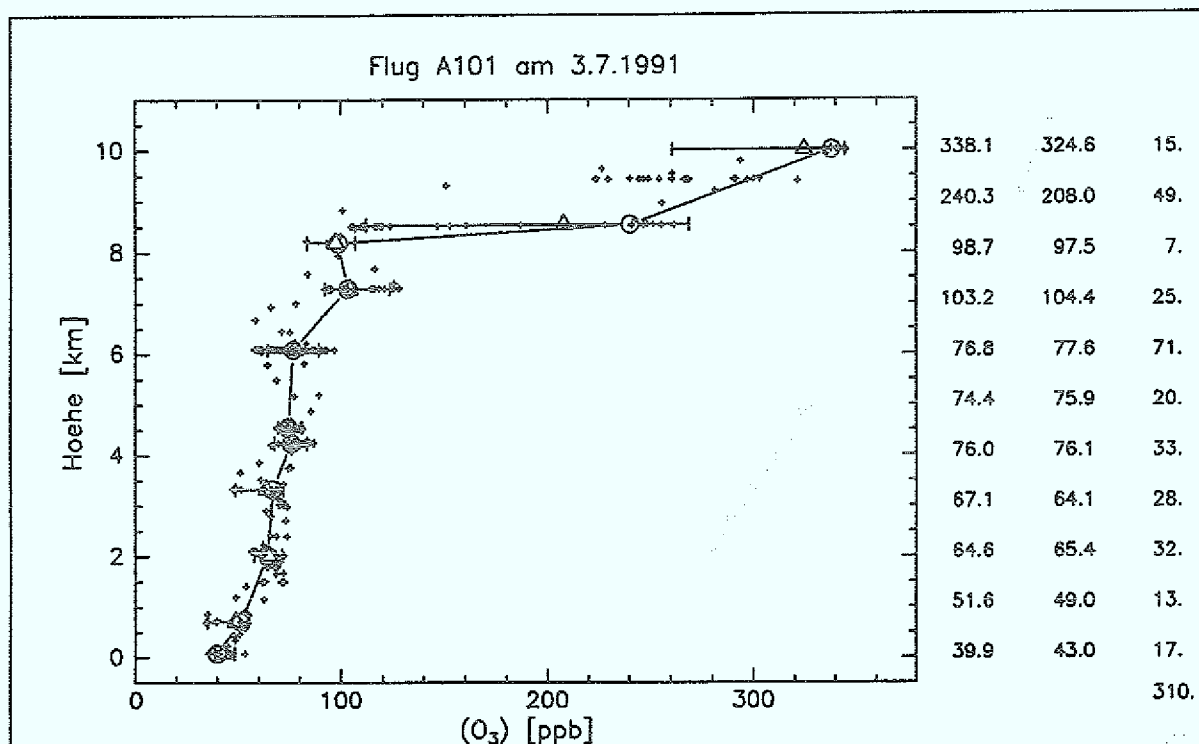


Fig.10.6_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

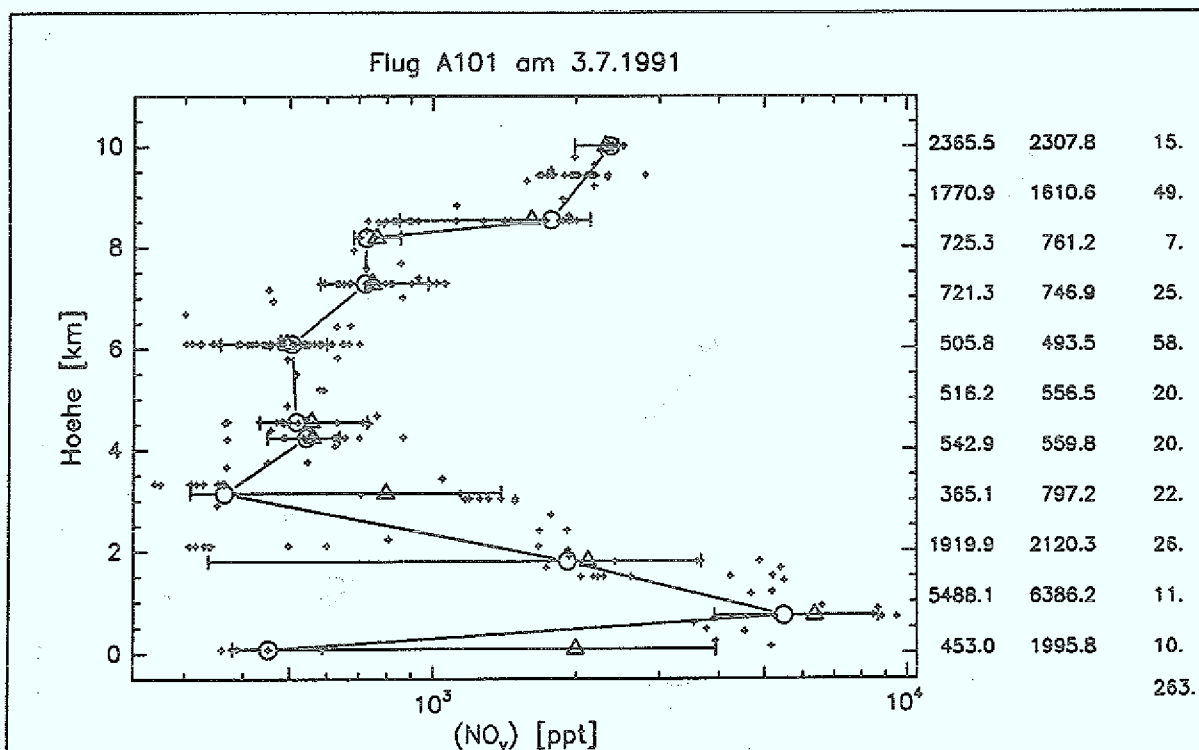


Fig.10.7_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

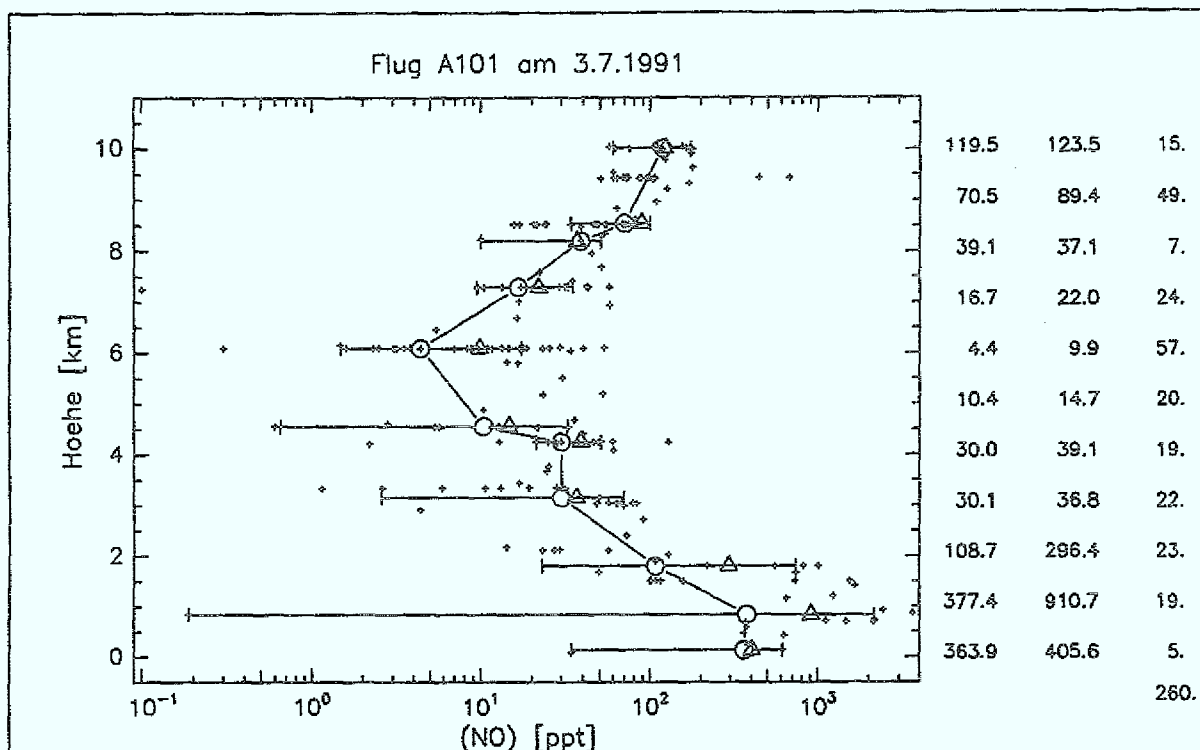


Fig.10.8_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

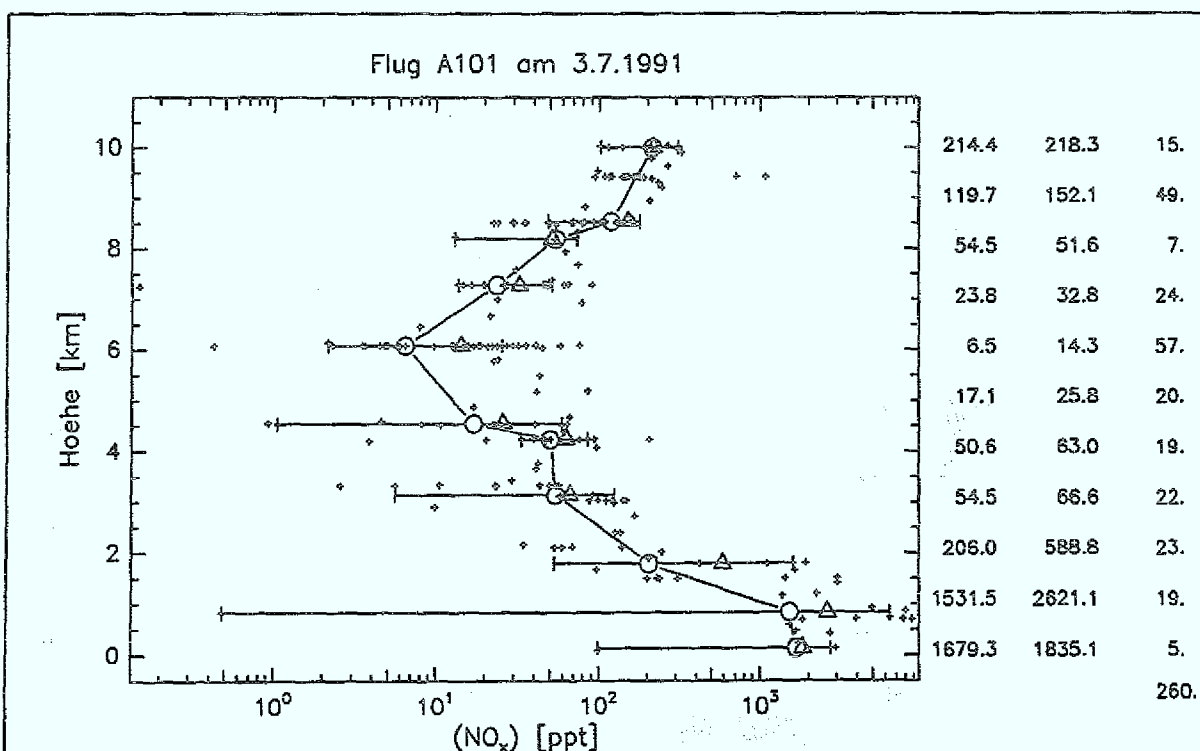
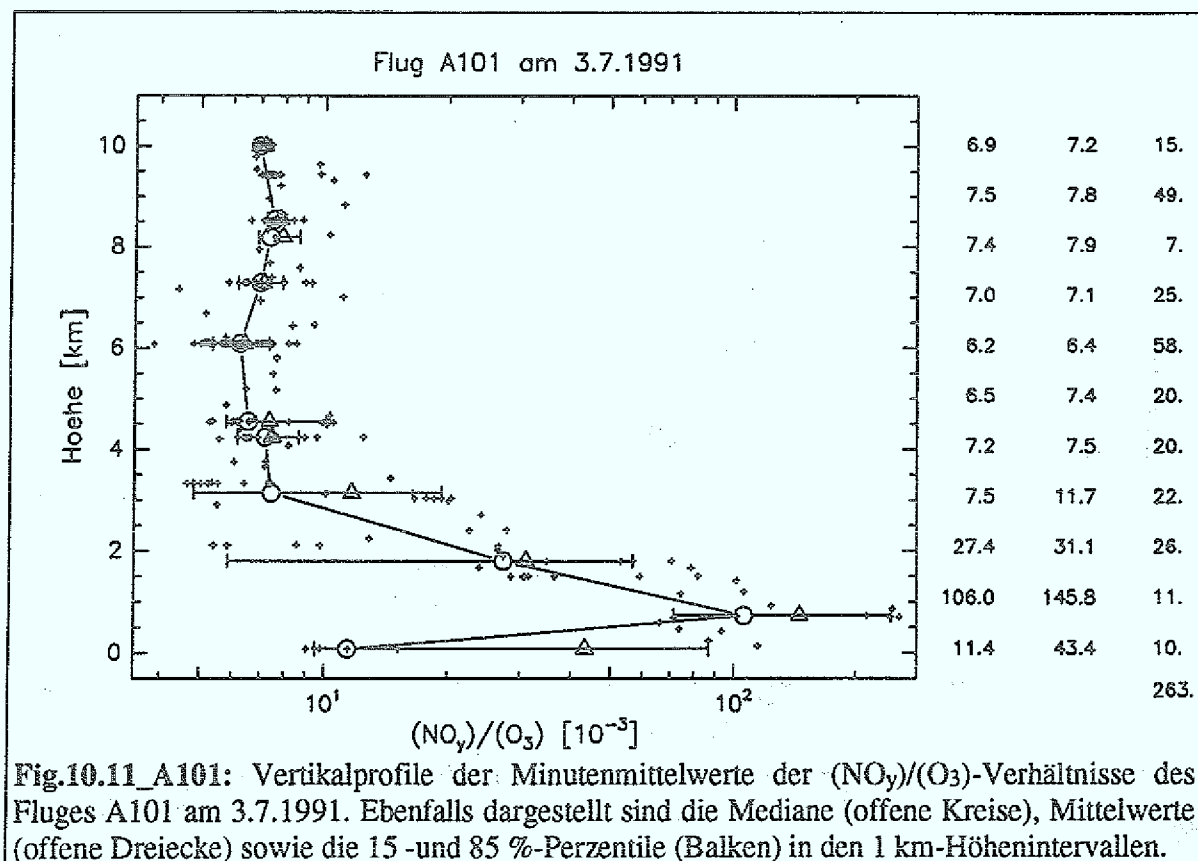
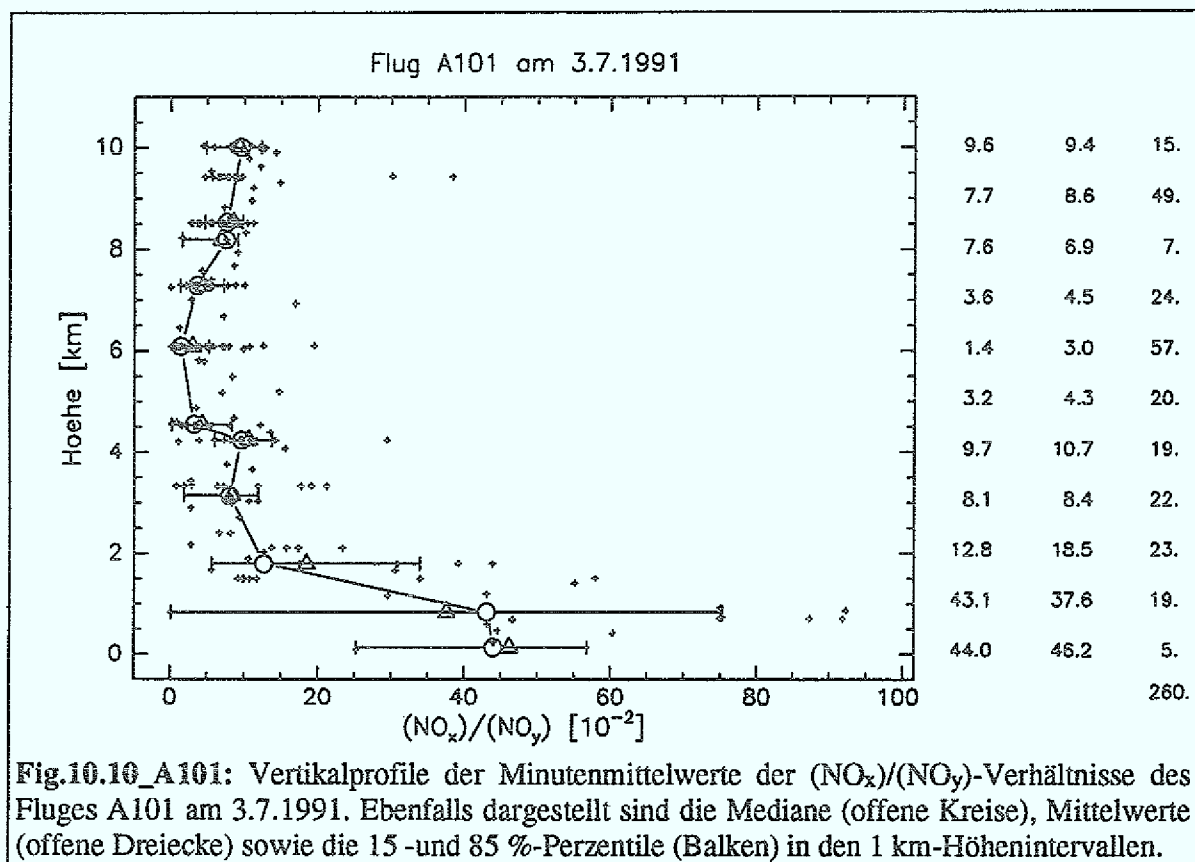


Fig.10.9_A101: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.



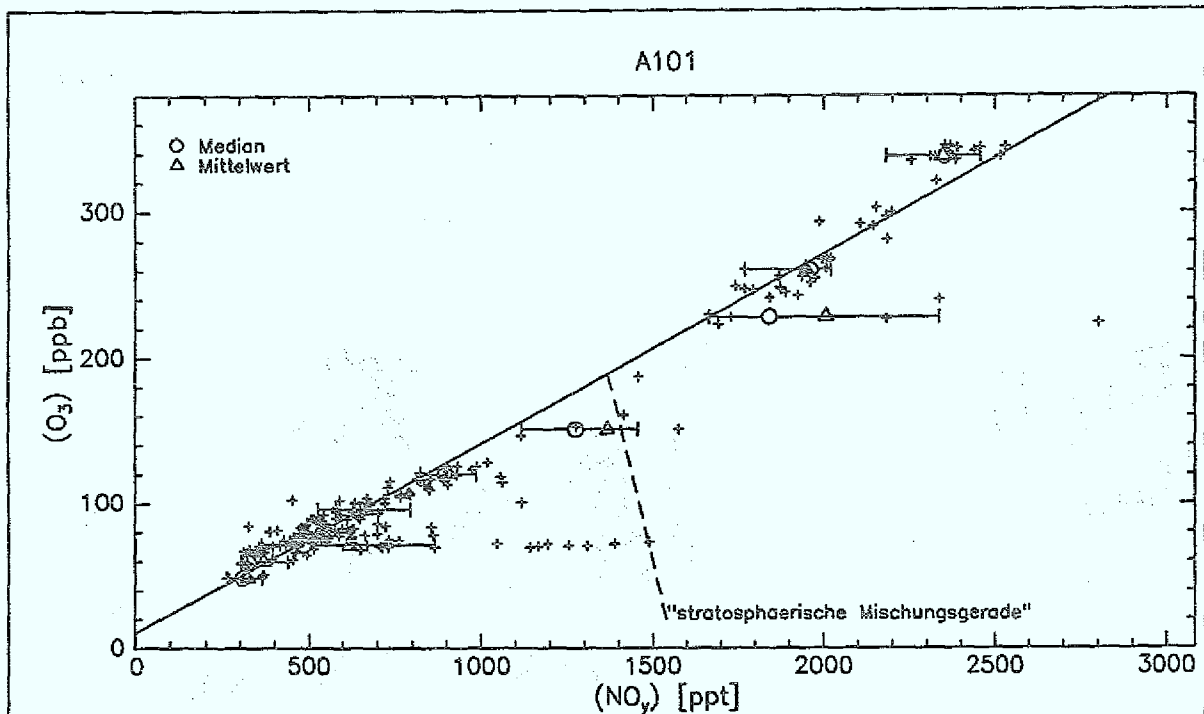


Fig.10.12_A101: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

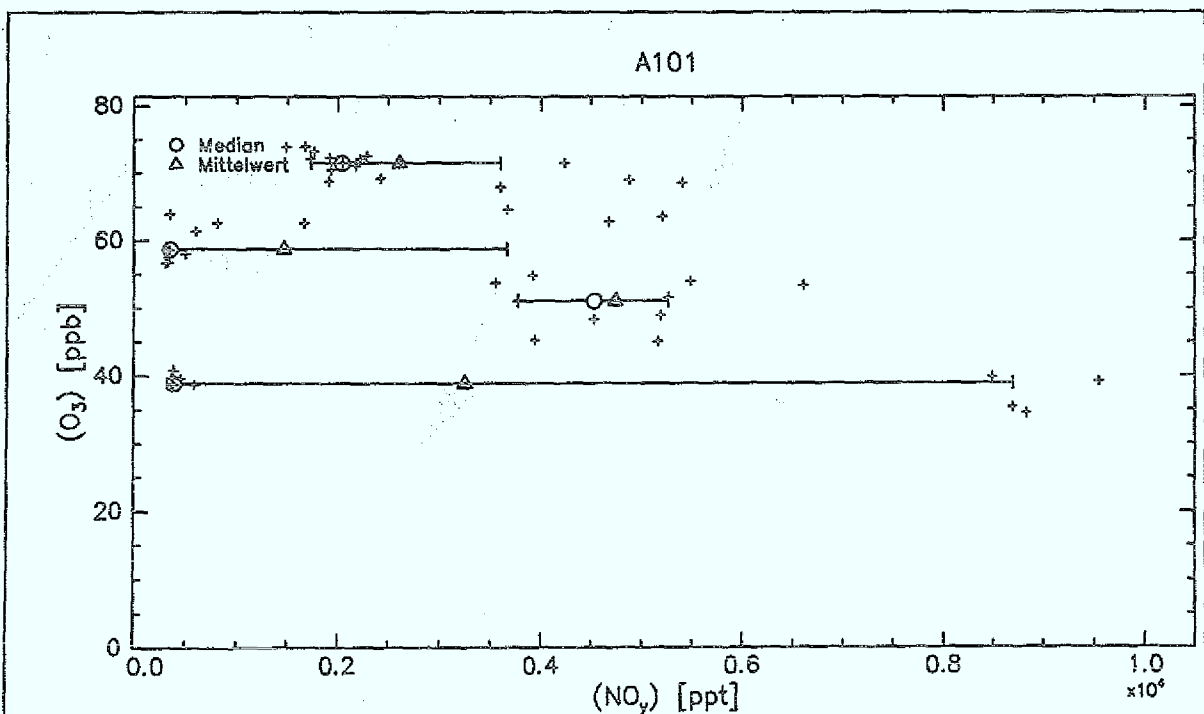
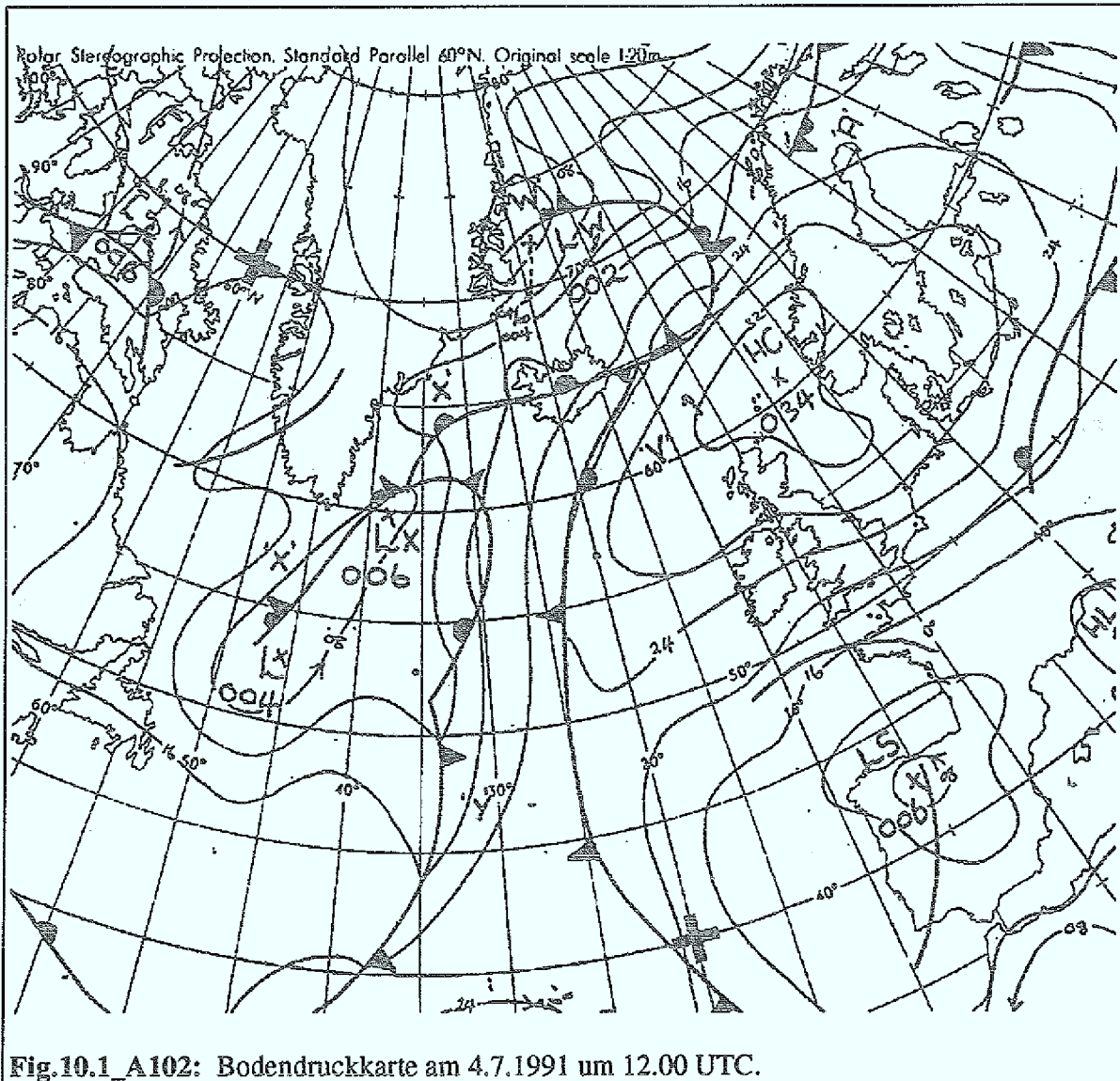
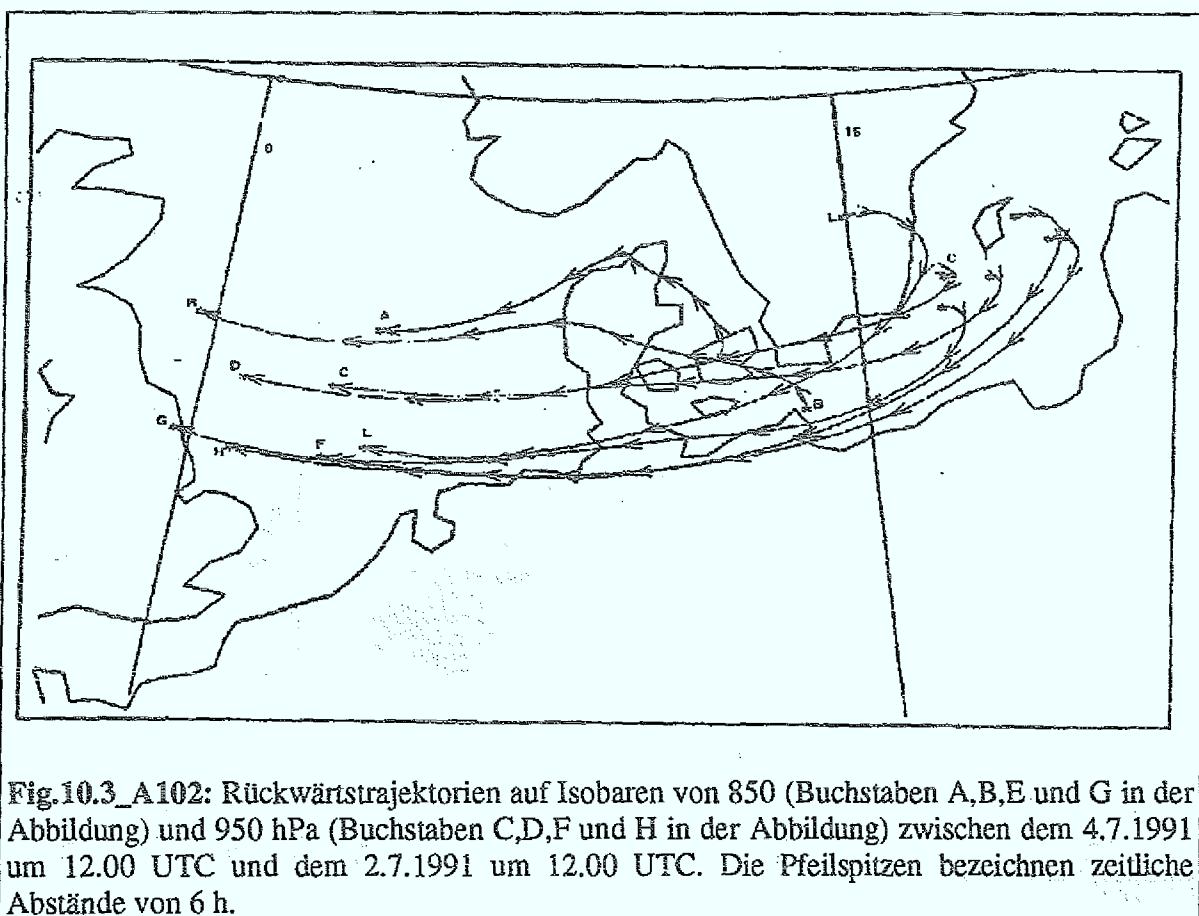
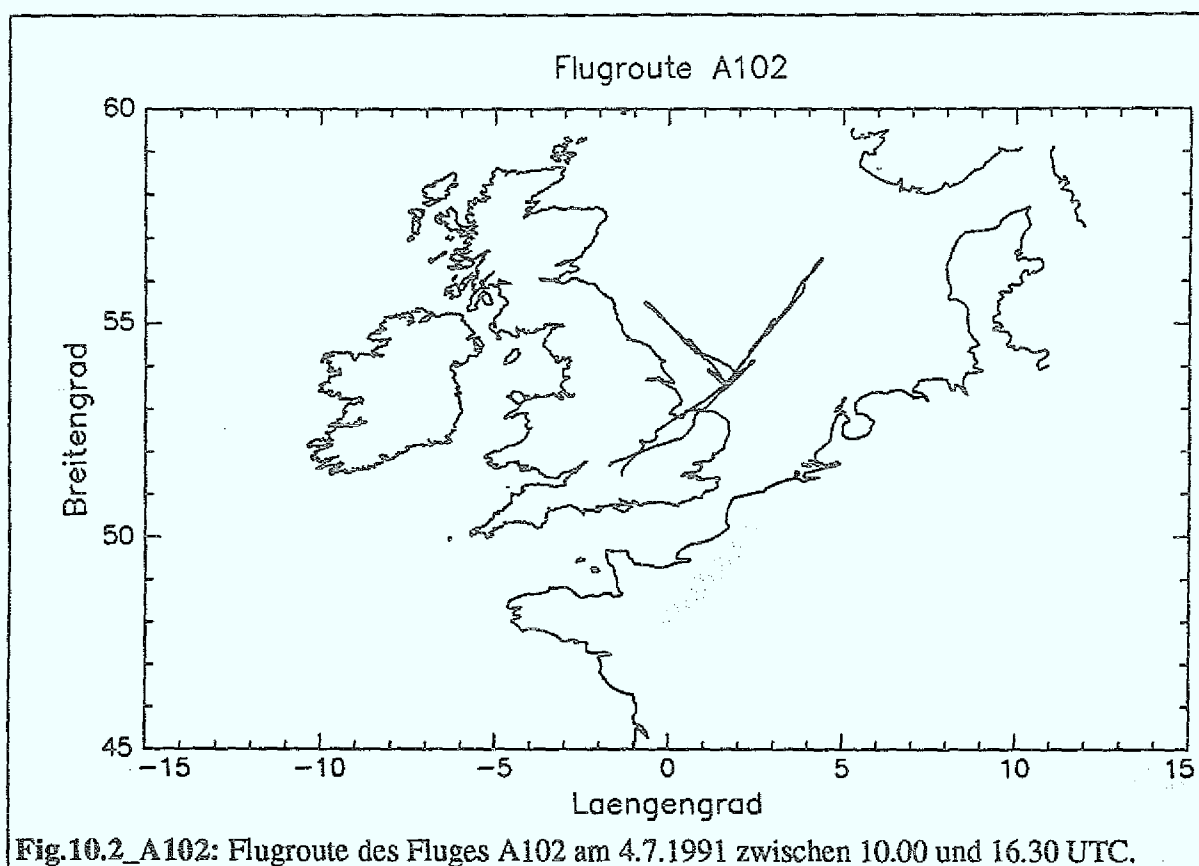


Fig.10.13_A101: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A101 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A102 am 4.7.1991

Der Flug fand überwiegend vor der englischen Ostküste innerhalb eines Hochdruckgebiets über Europa statt. Er bestand überwiegend aus Horizontalprofilen in der PBL. Die Luftmassen waren hochgradig verschmutzt und stammten vom europäischen Kontinent. Über dem Meer bildete sich eine starke Temperaturinversion aus (siehe Fig.8.5a).





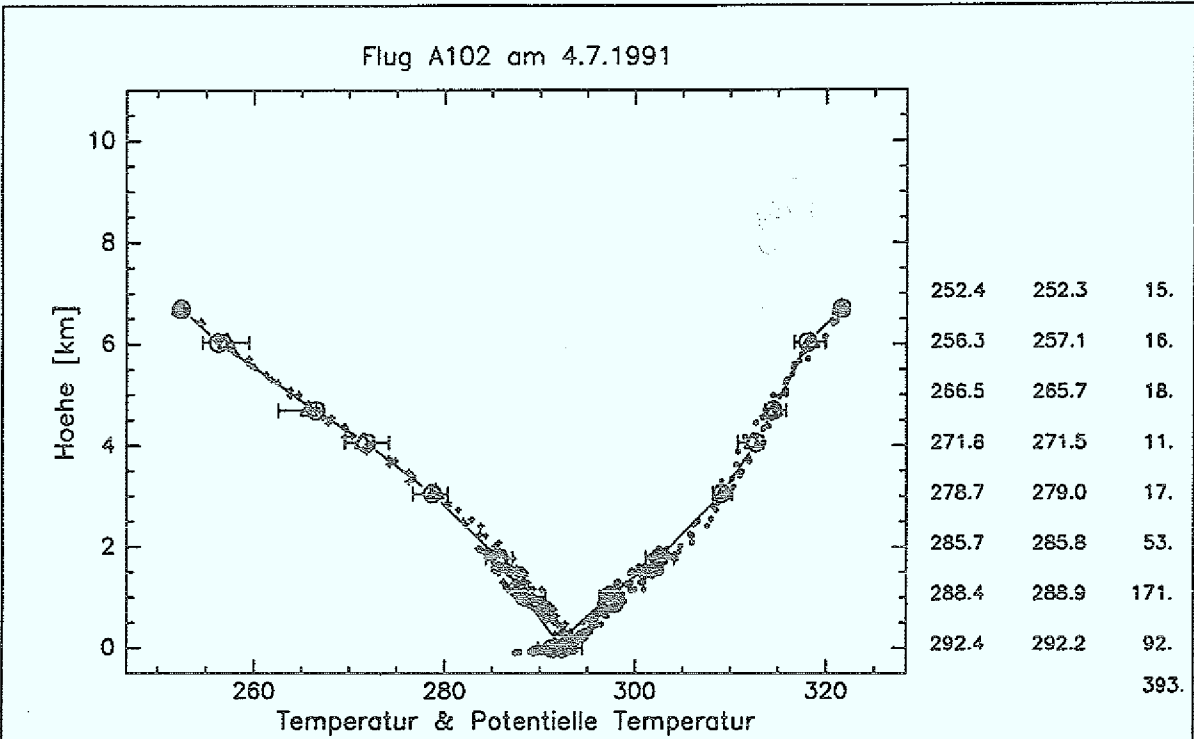


Fig.10.4_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A102 am 3.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

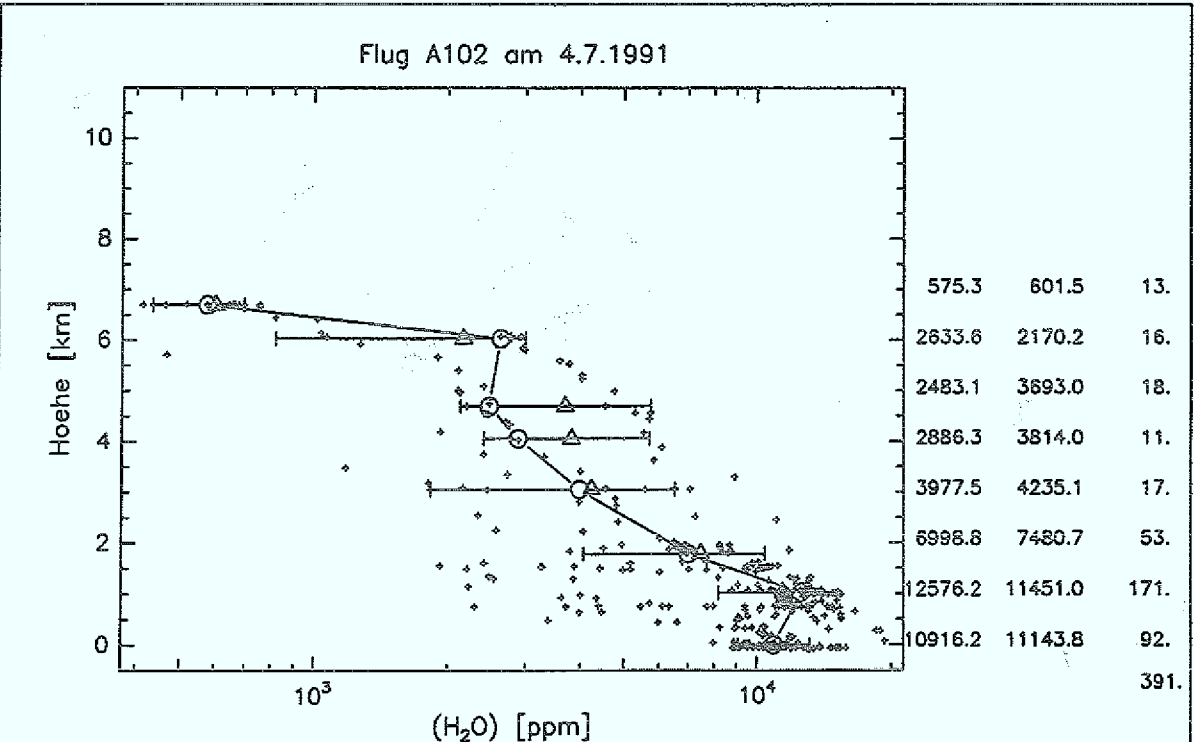


Fig.10.5_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

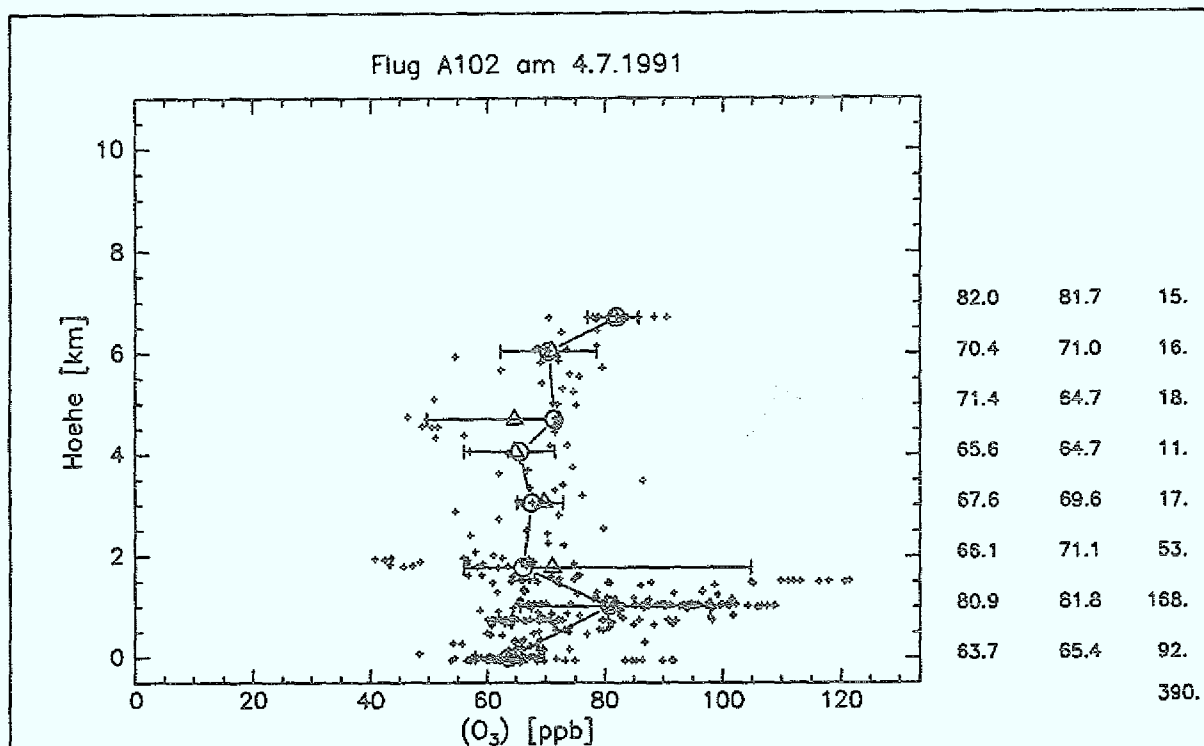


Fig.10.6_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

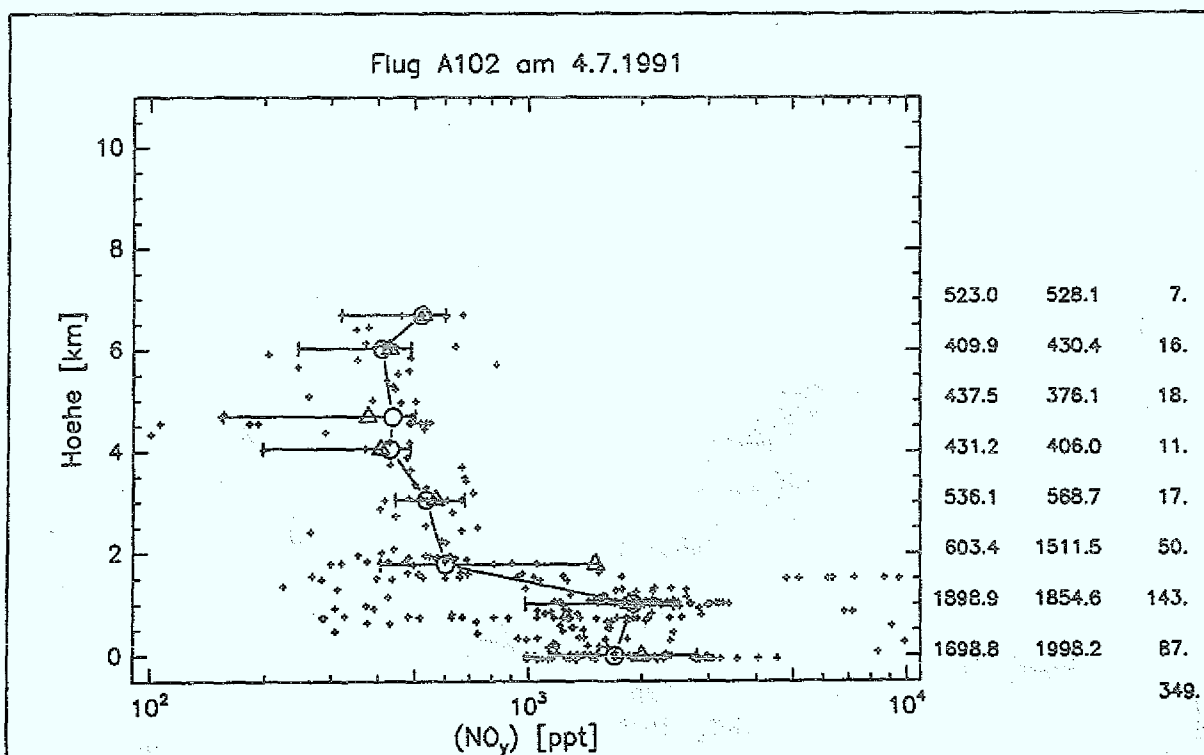


Fig.10.7_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

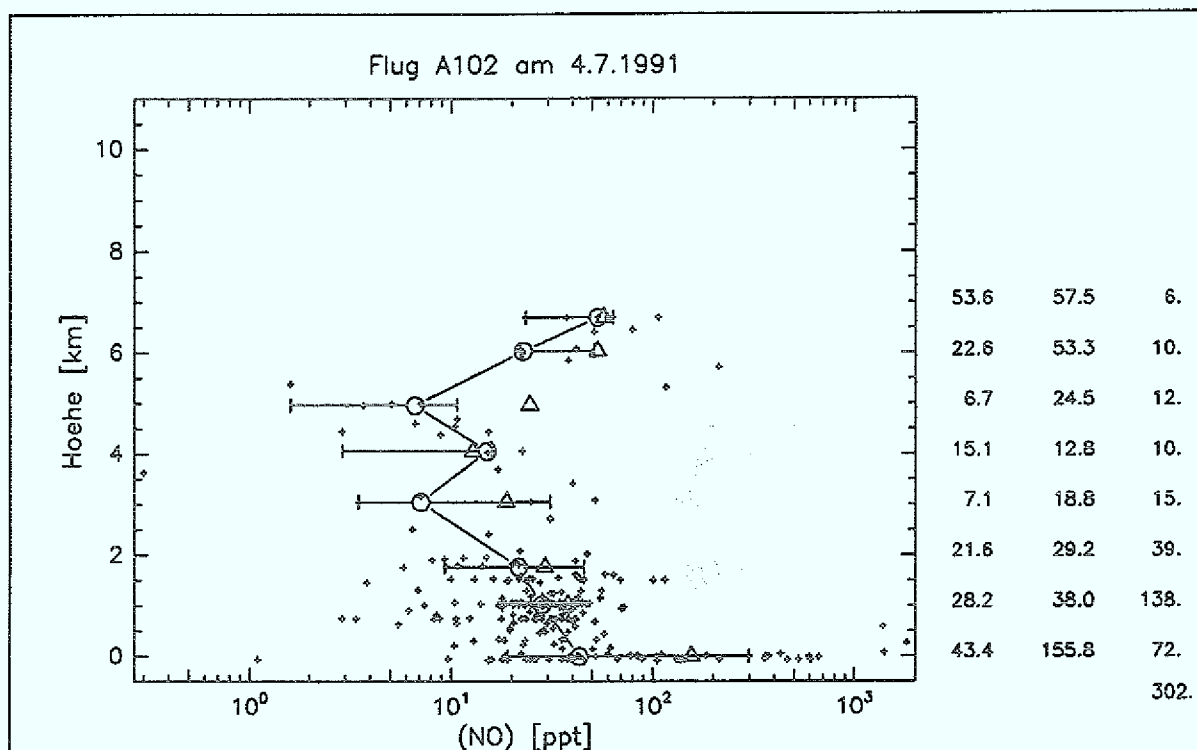


Fig.10.8_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

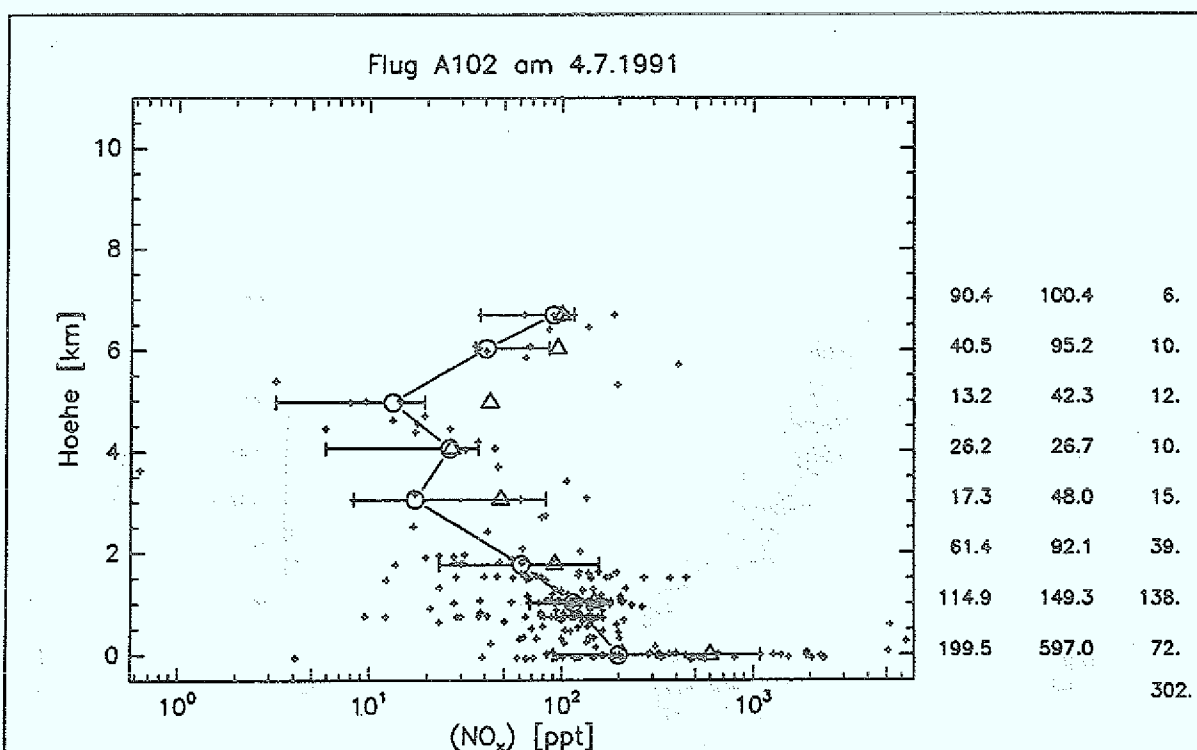


Fig.10.9_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

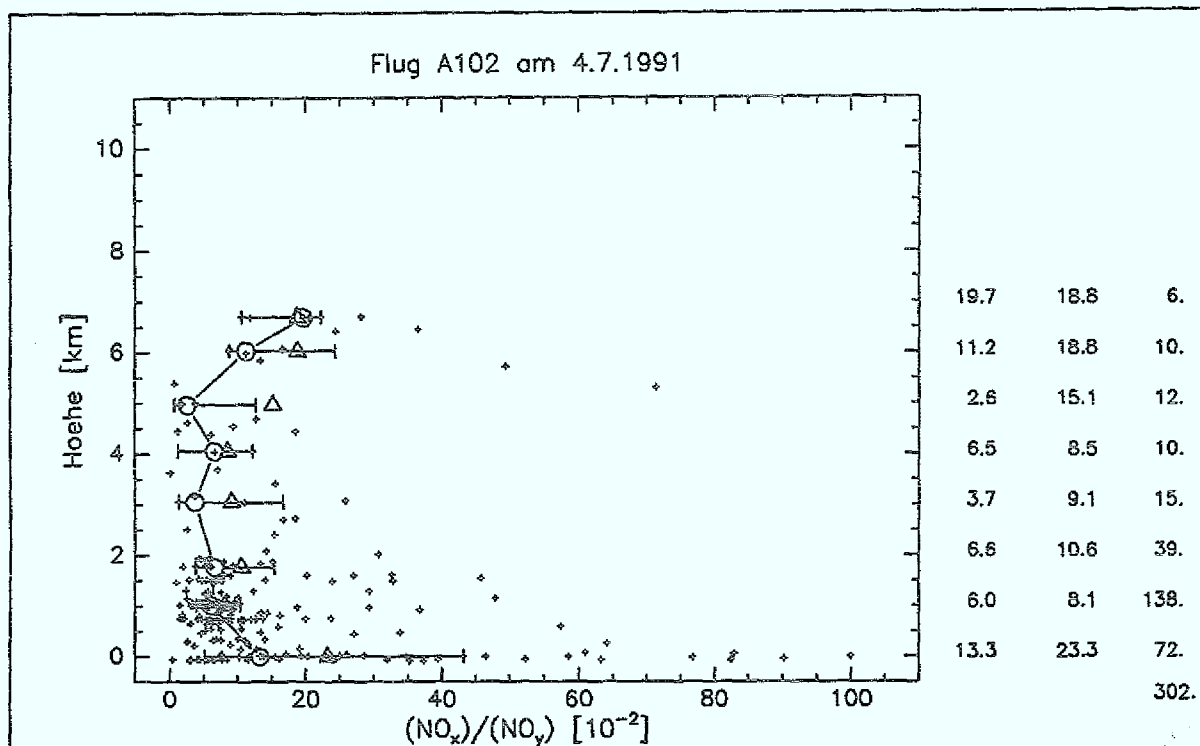


Fig.10.10_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

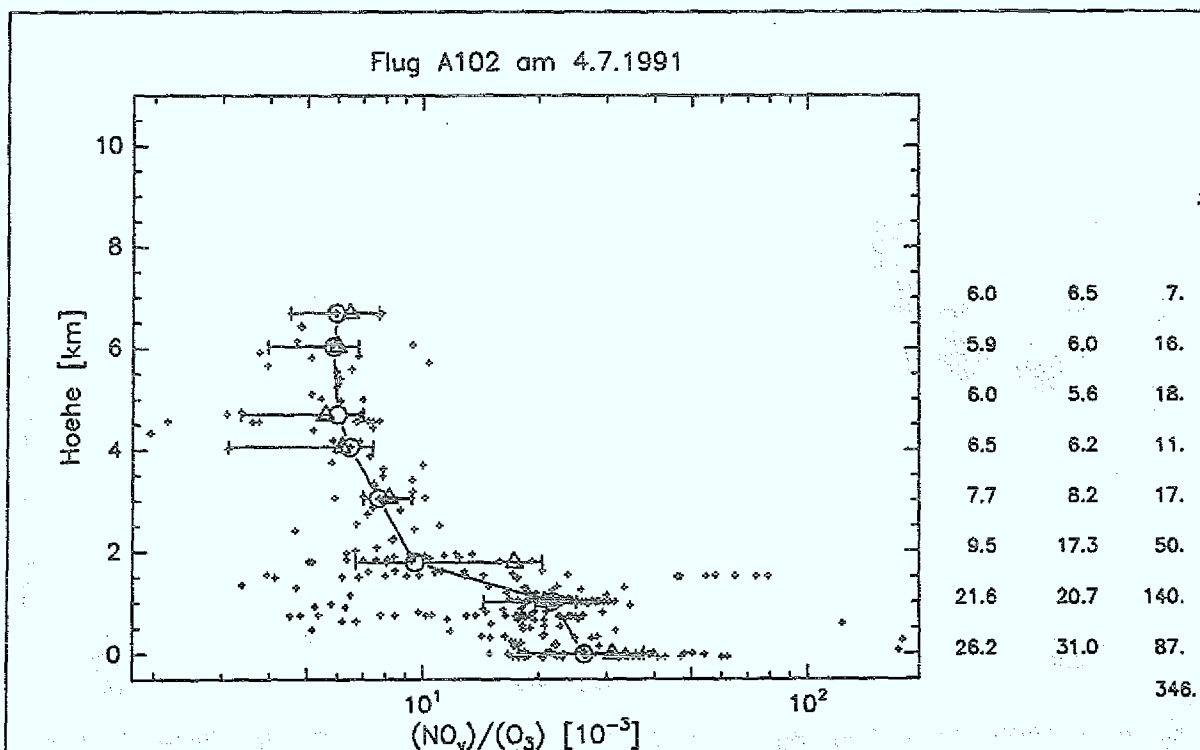


Fig.10.11_A102: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

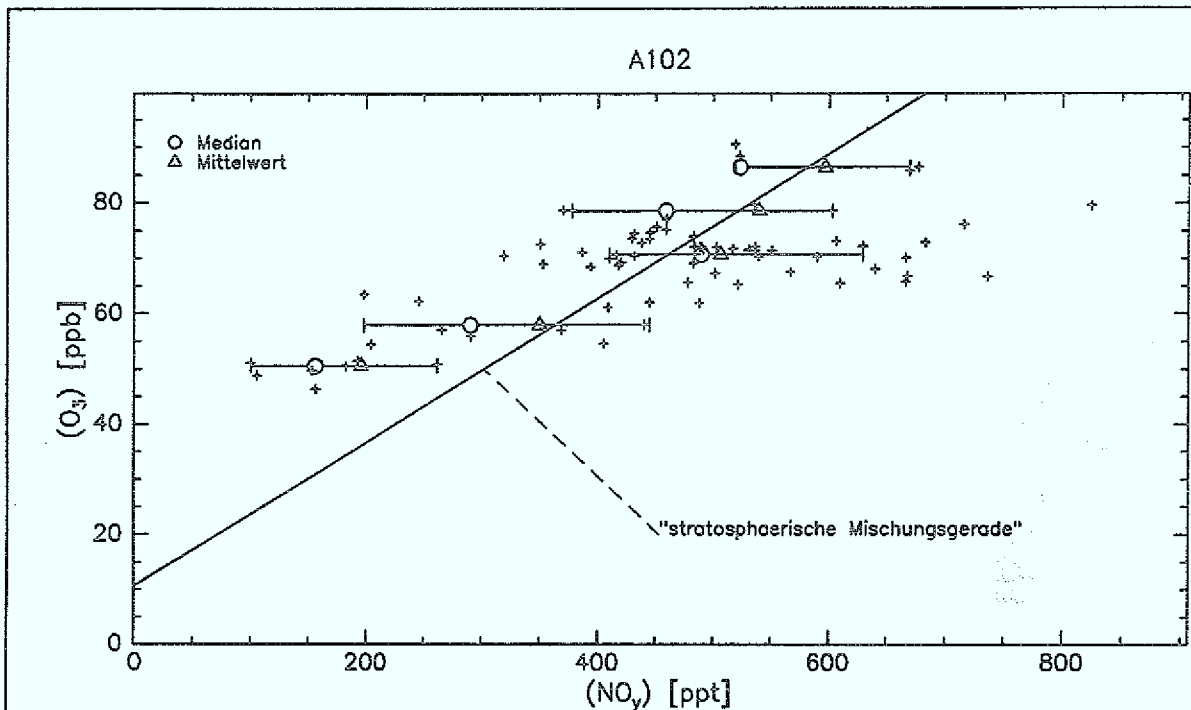


Fig.10.12_A102: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

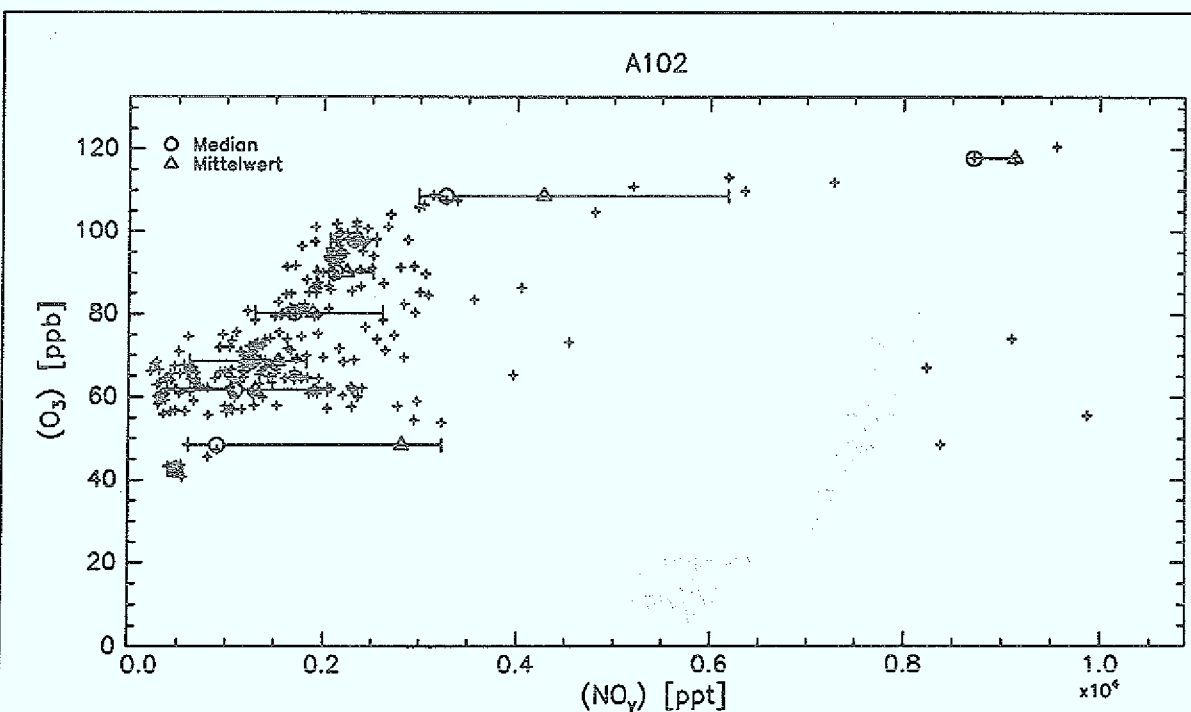
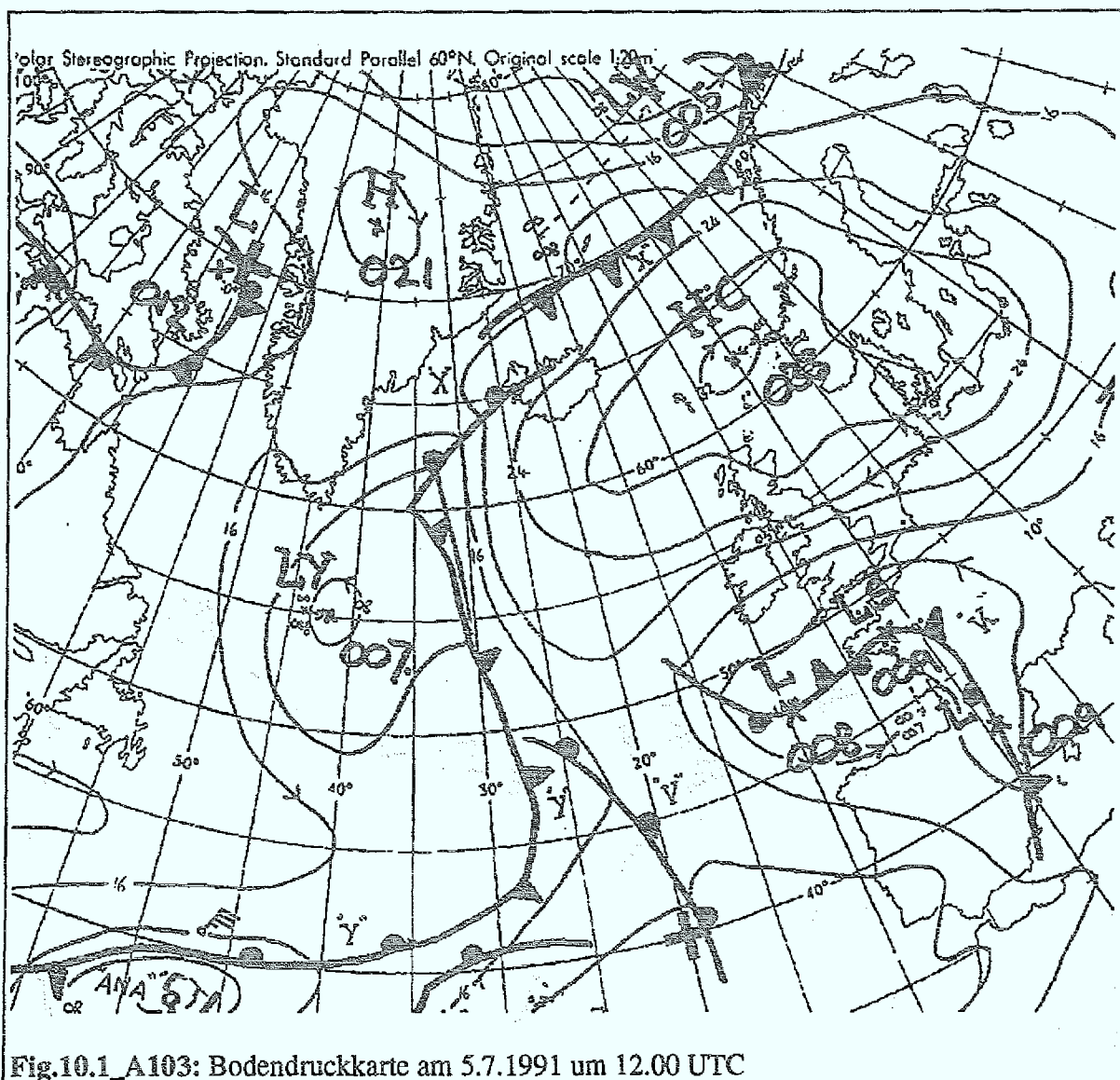
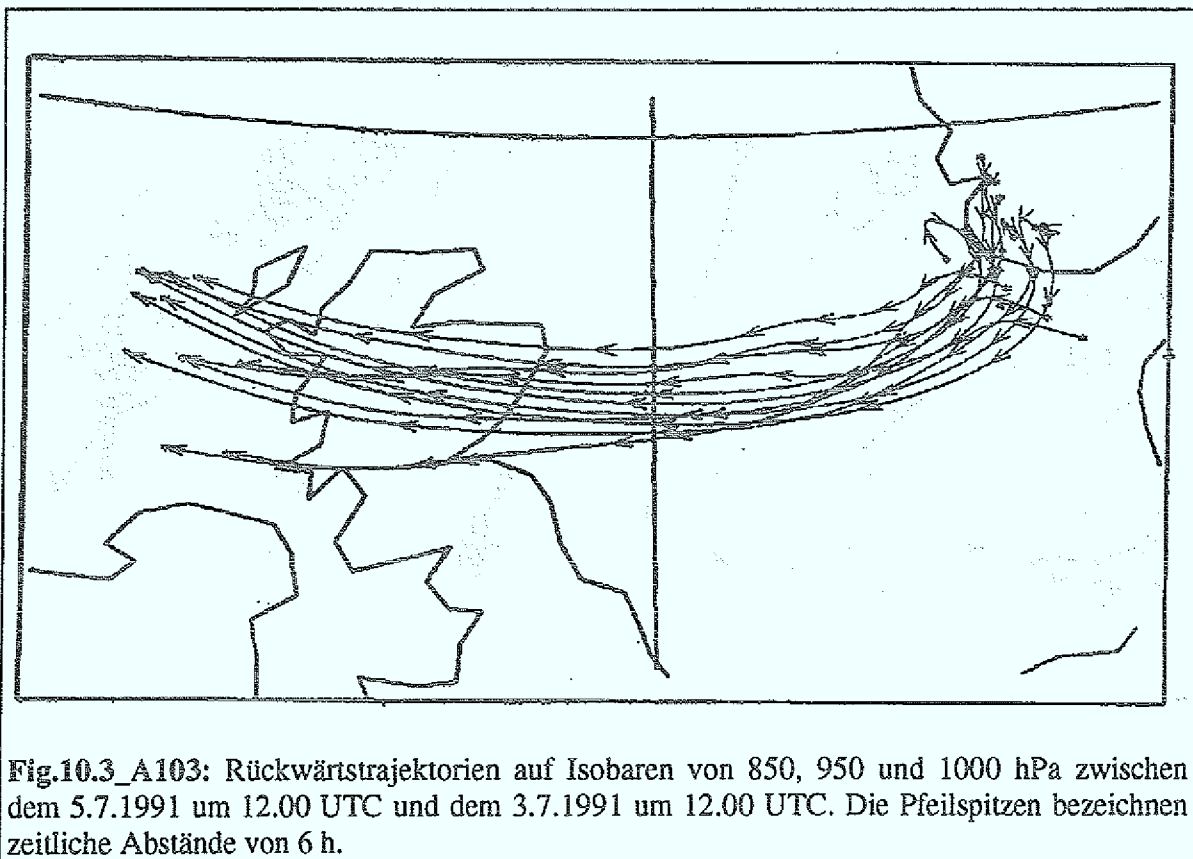
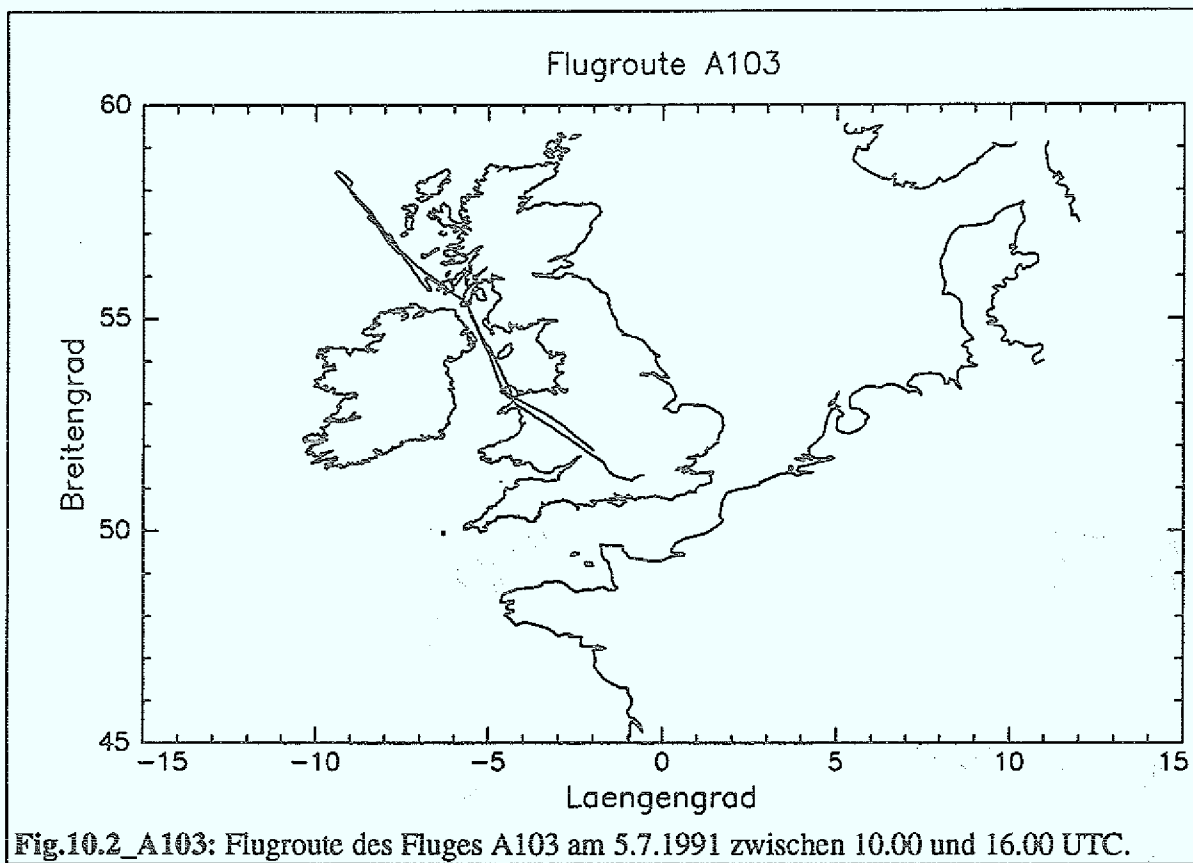


Fig.10.13_A102: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A102 am 4.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A103 am 5.7.1991

Der Flug fand westlich von Schottland ebenfalls in der PBL statt. Es wurde versucht die westwärts strömende Luftmasse vom Vortag wieder zu durchkreuzen. Tatsächlich konnte erneut verschmutzte und photochemisch gealterte Luft gefunden werden, deren Ozon- NO_y -Korrelationscharakteristik der vom Vortag sehr ähnelt (vergl.Kap.8). Die Luftmassen waren jedoch schon am Vortag weitgehend abreagiert, so daß der Vergleich mit dem Vortag keine Prozeßstudien bezüglich Ozonproduktion erlaubt. Auch in diesem Flug wurde über dem Meer eine Temperaturinversion beobachtet (siehe Fig.8.5b).





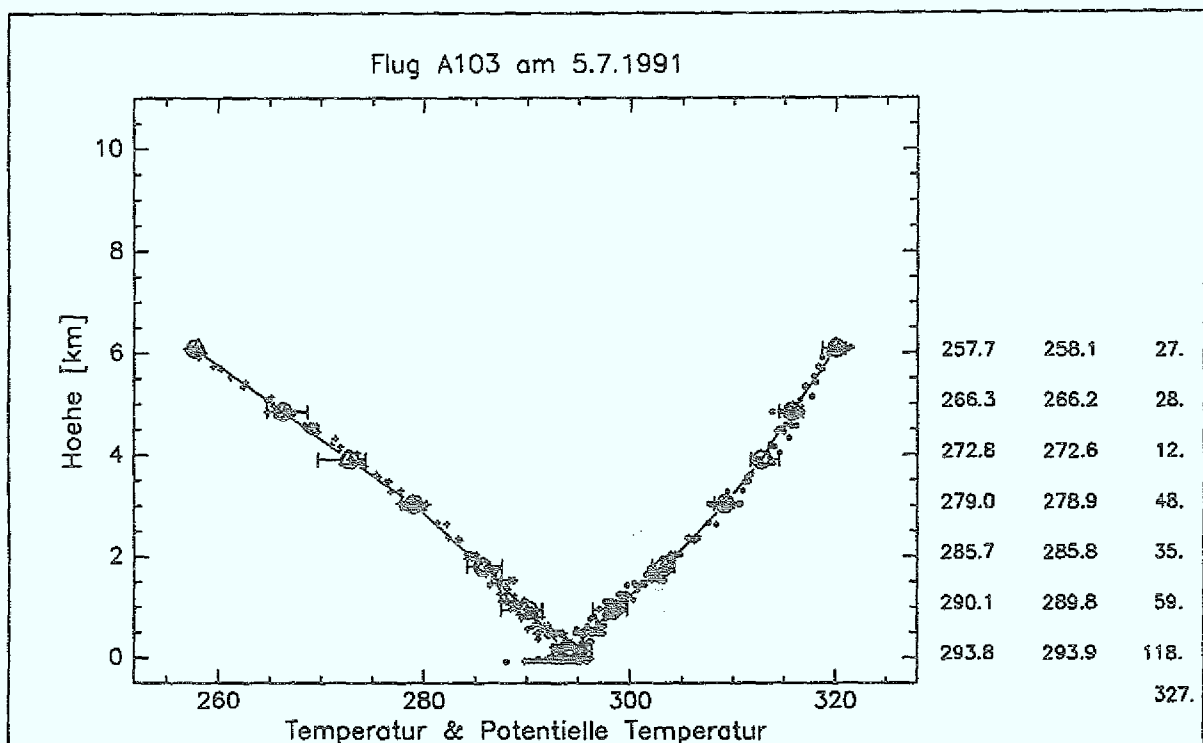


Fig.10.4_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

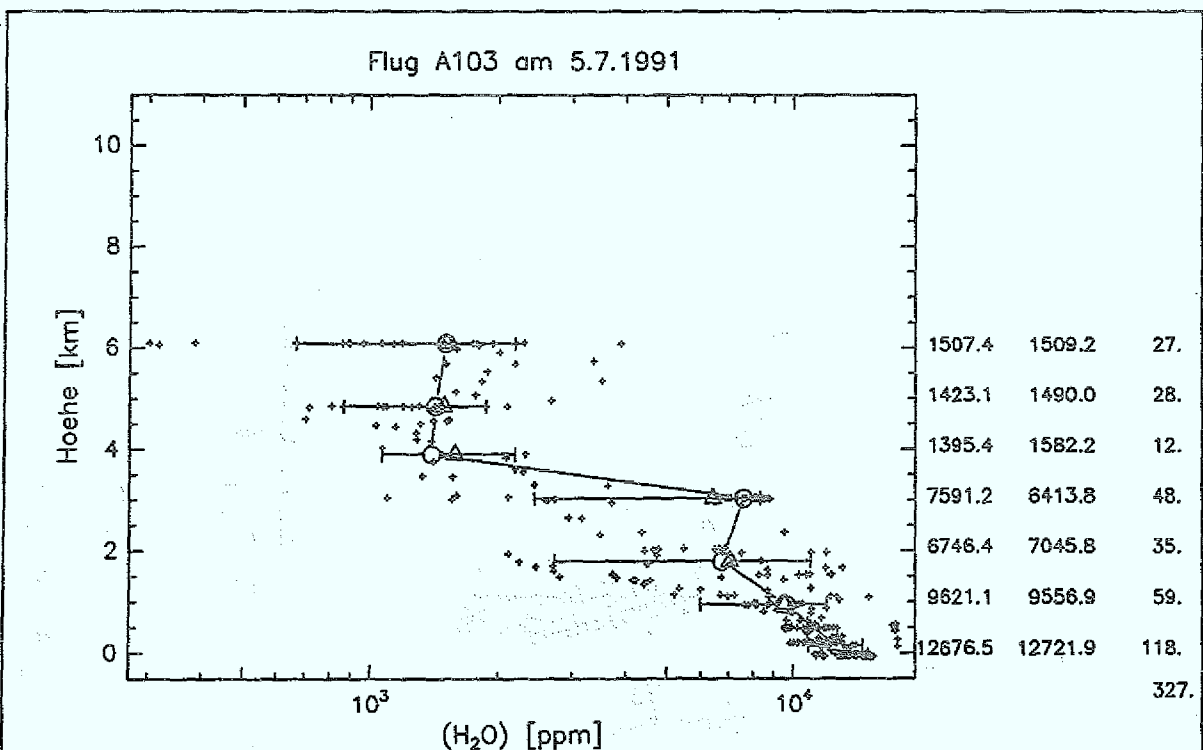


Fig.10.5_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

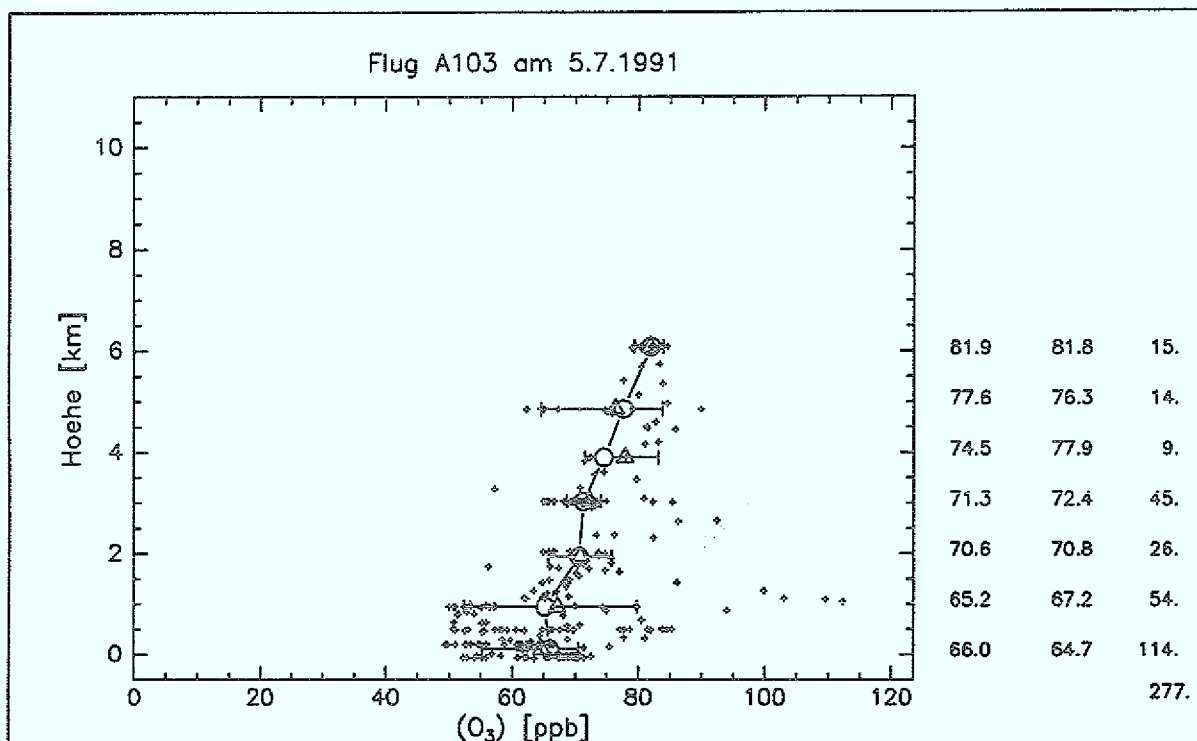


Fig.10.6_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

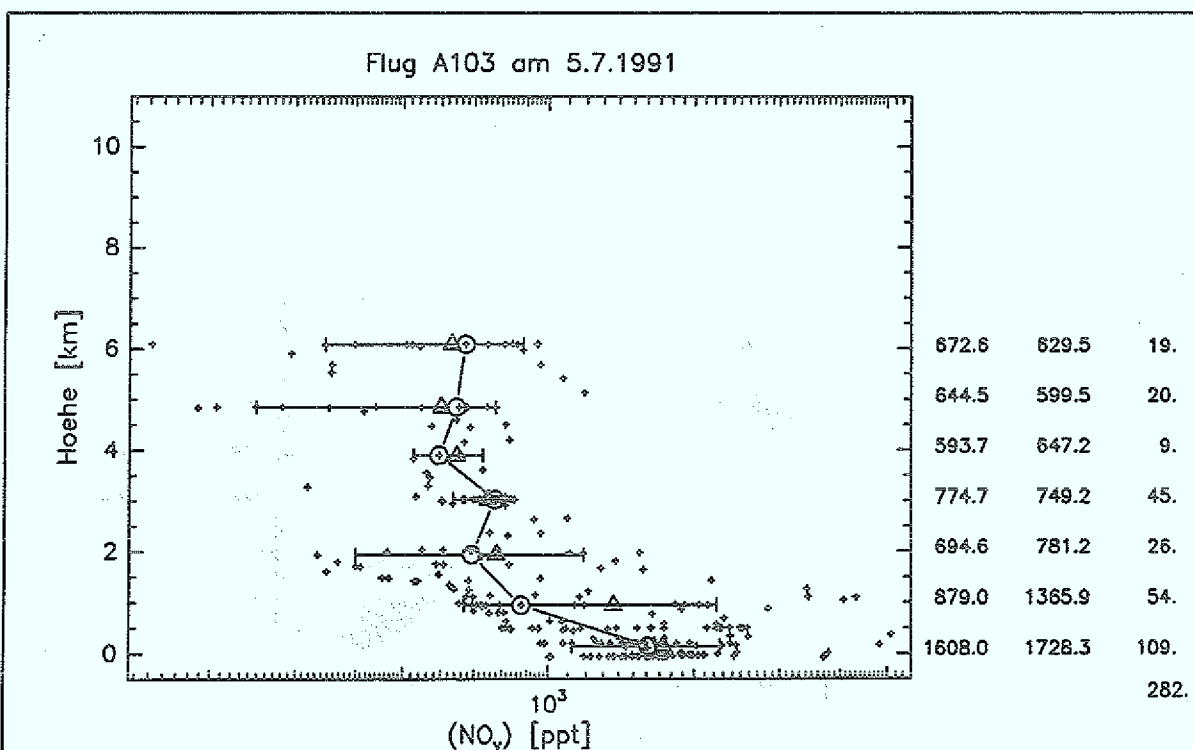


Fig.10.7_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

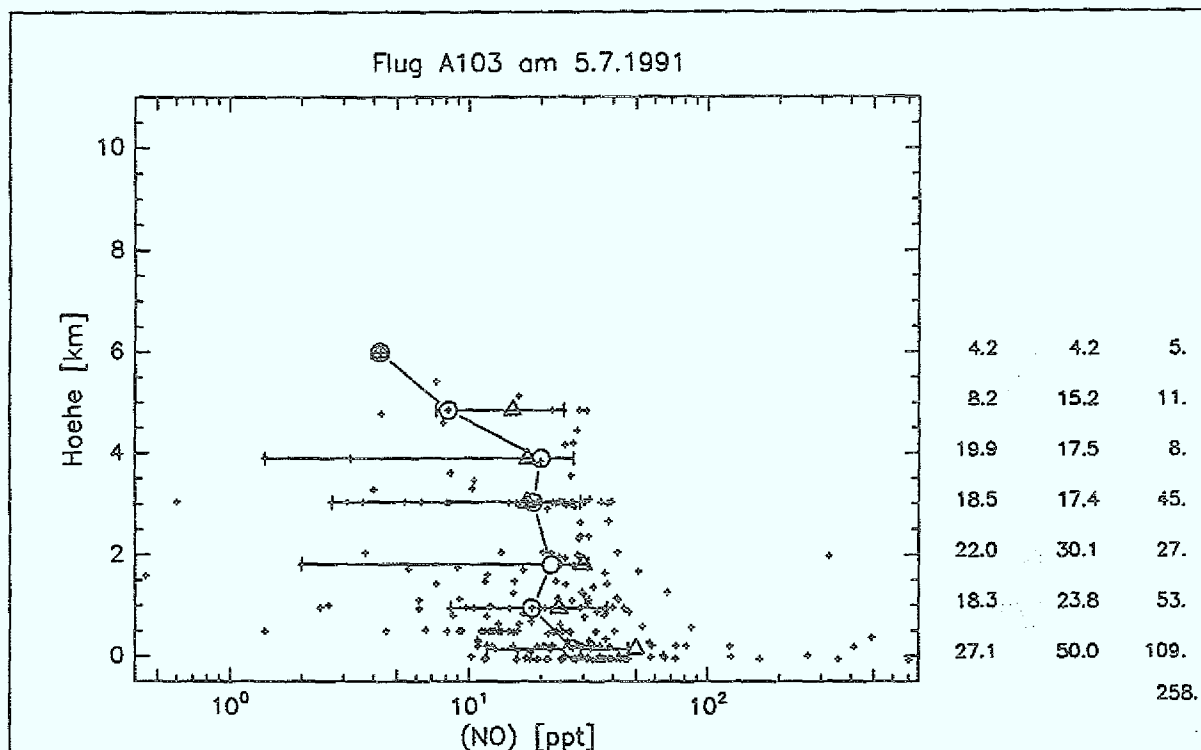


Fig.10.8_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

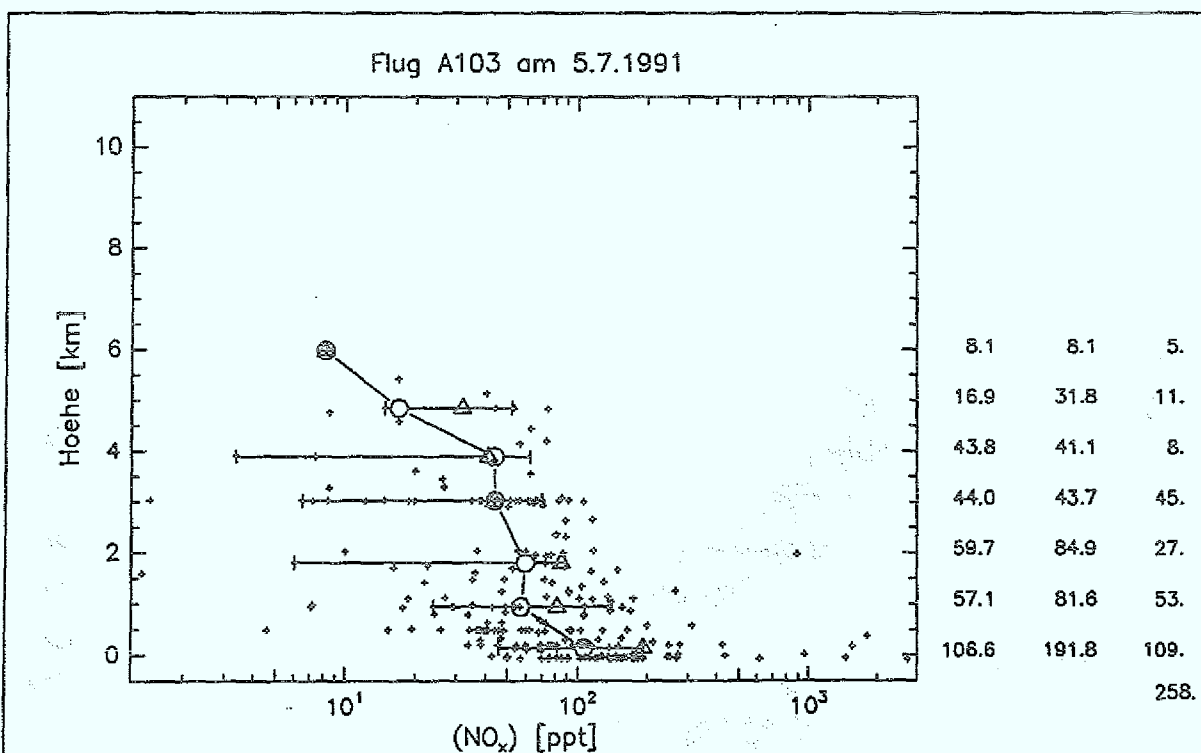


Fig.10.9_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

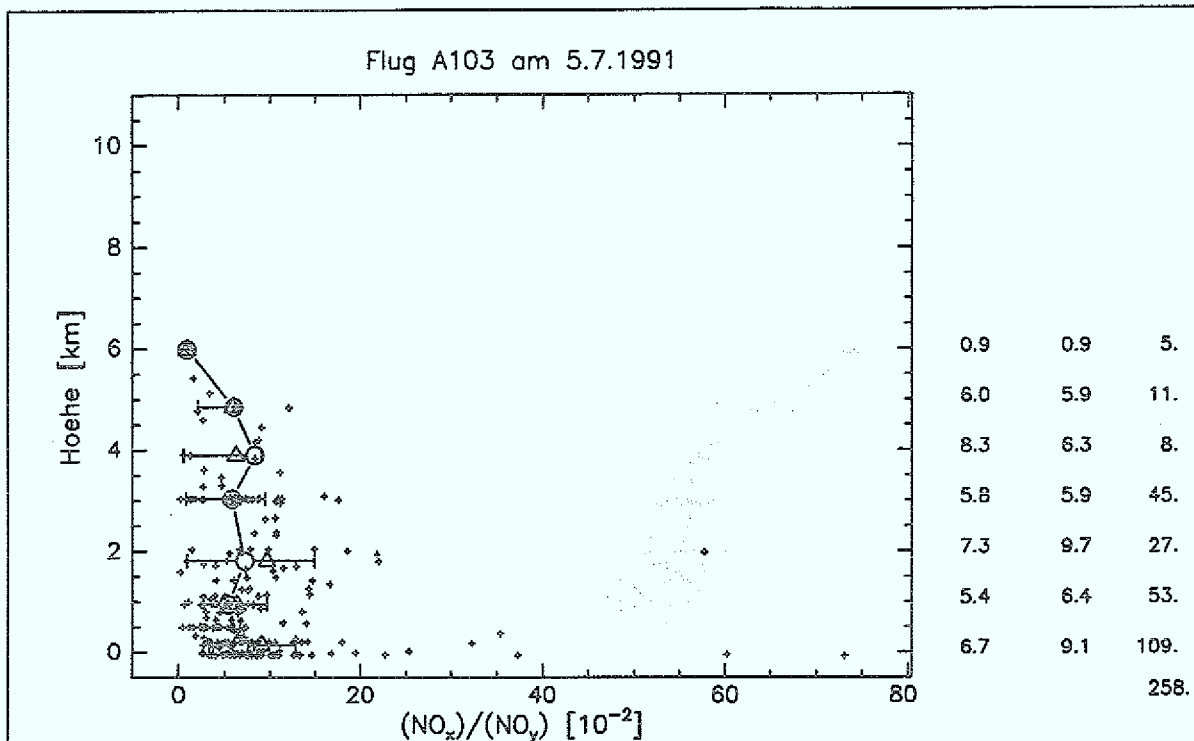


Fig.10.10_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

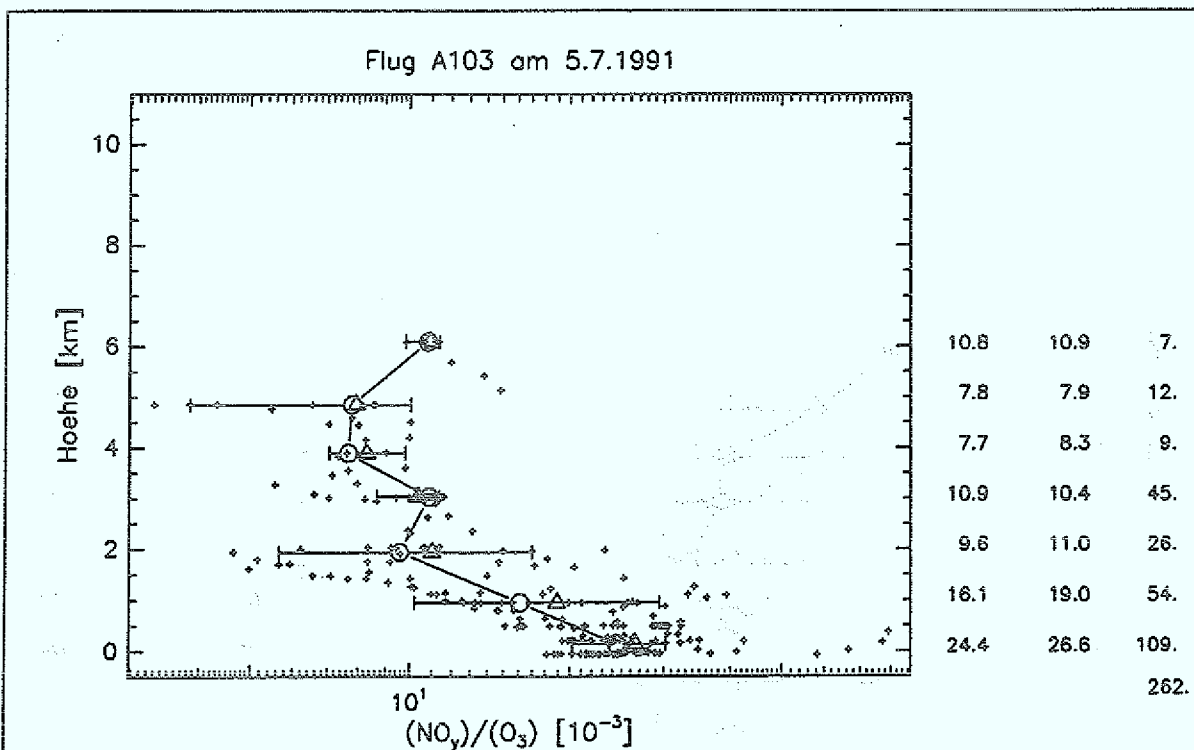


Fig.10.11_A103: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

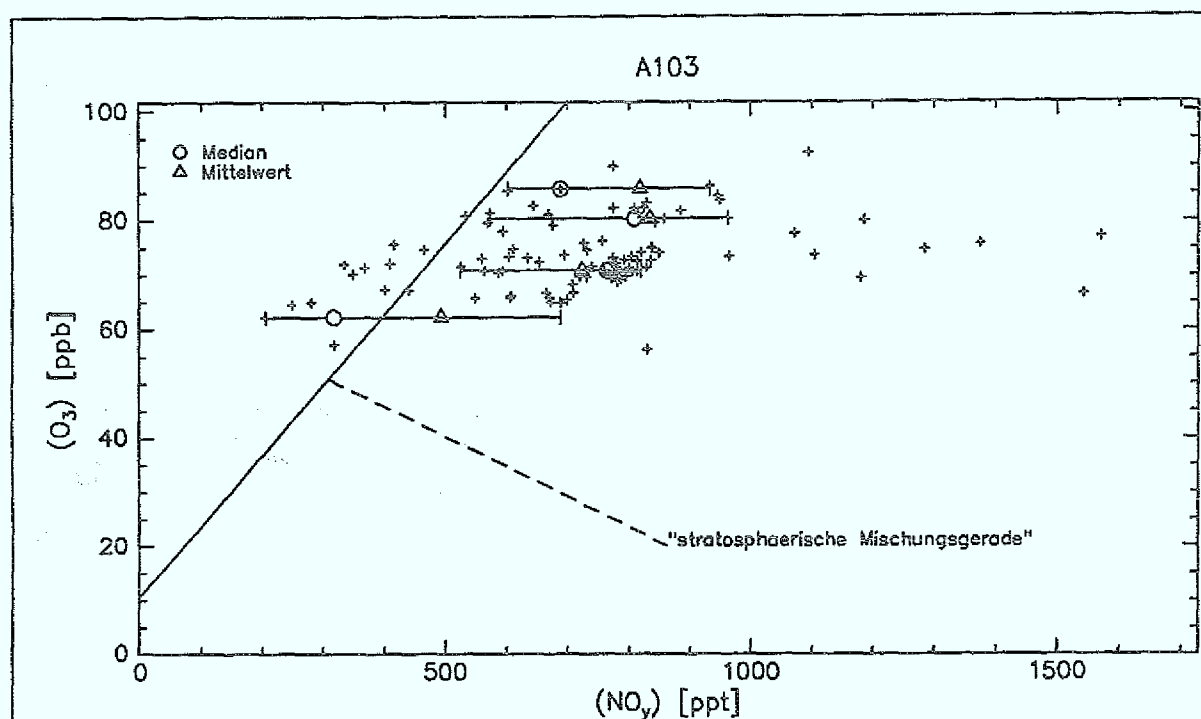


Fig.10.12_A103: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 - und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

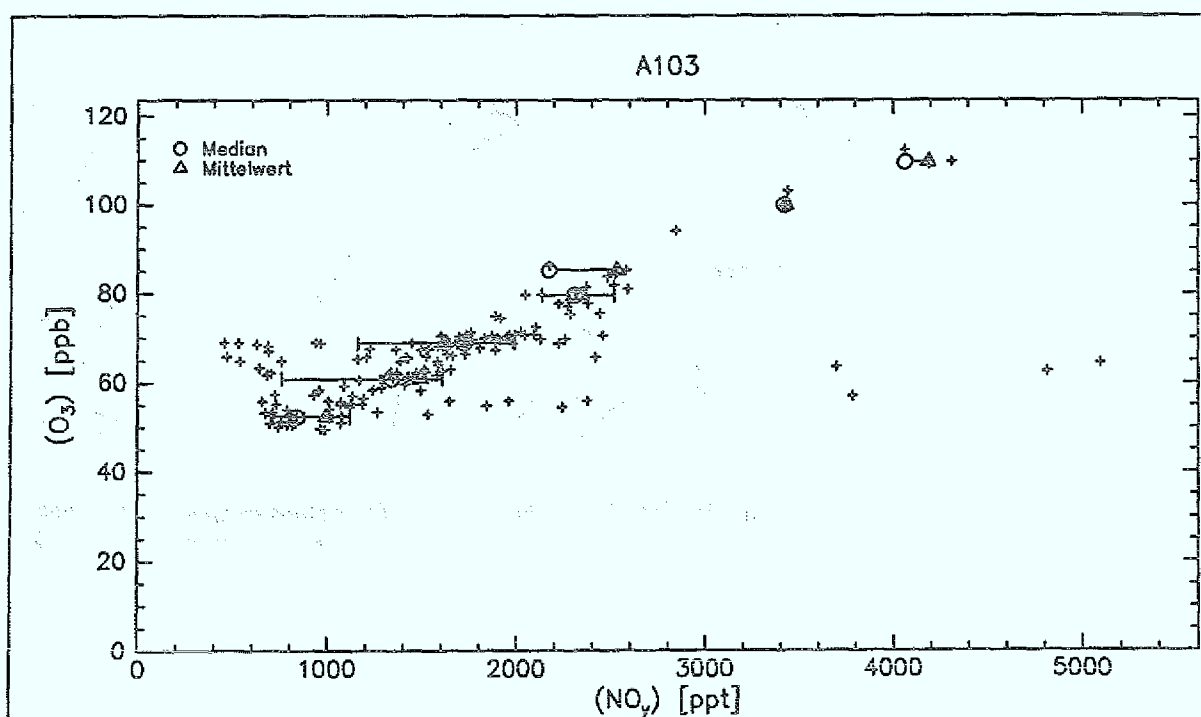


Fig.10.13_A103: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A103 am 5.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 - und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A104 am 8.7.1991

Zur Bestimmung des instrumentellen Hintergrunds der NO-Detektoren fand dieser Flug teilweise nachts statt (vergl. Kap.4.1). Es konnte erneut die für Mischung mit stratosphärischer Luft typische (O_3)-(NO_y)-Korrelation in polarer Luft nachgewiesen werden. Die maximalen Ozonmischungsverhältnisse lagen bei 145 ppb in 6 km Höhe und sind mit einem Wasserdampfminimum assoziiert.

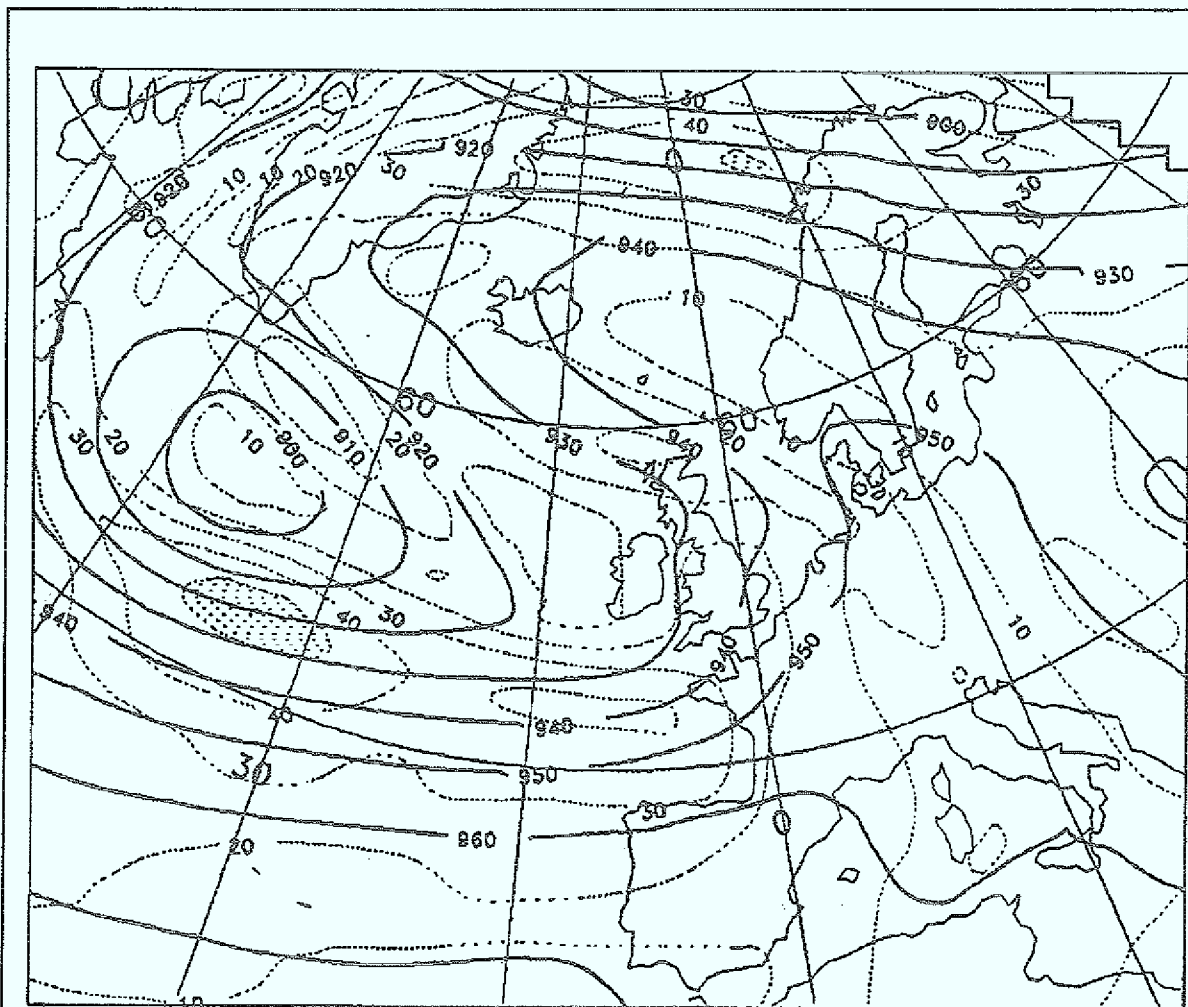


Fig.10.1_A104: Höhe in dm (10 m) der 300 hPa-Fläche sowie Isotachen in m/s am 8.7.1991 um 12.00 UTC. Die schattierte Fläche bezeichnet ein Gebiet mit Windgeschwindigkeiten > 50 m/s.

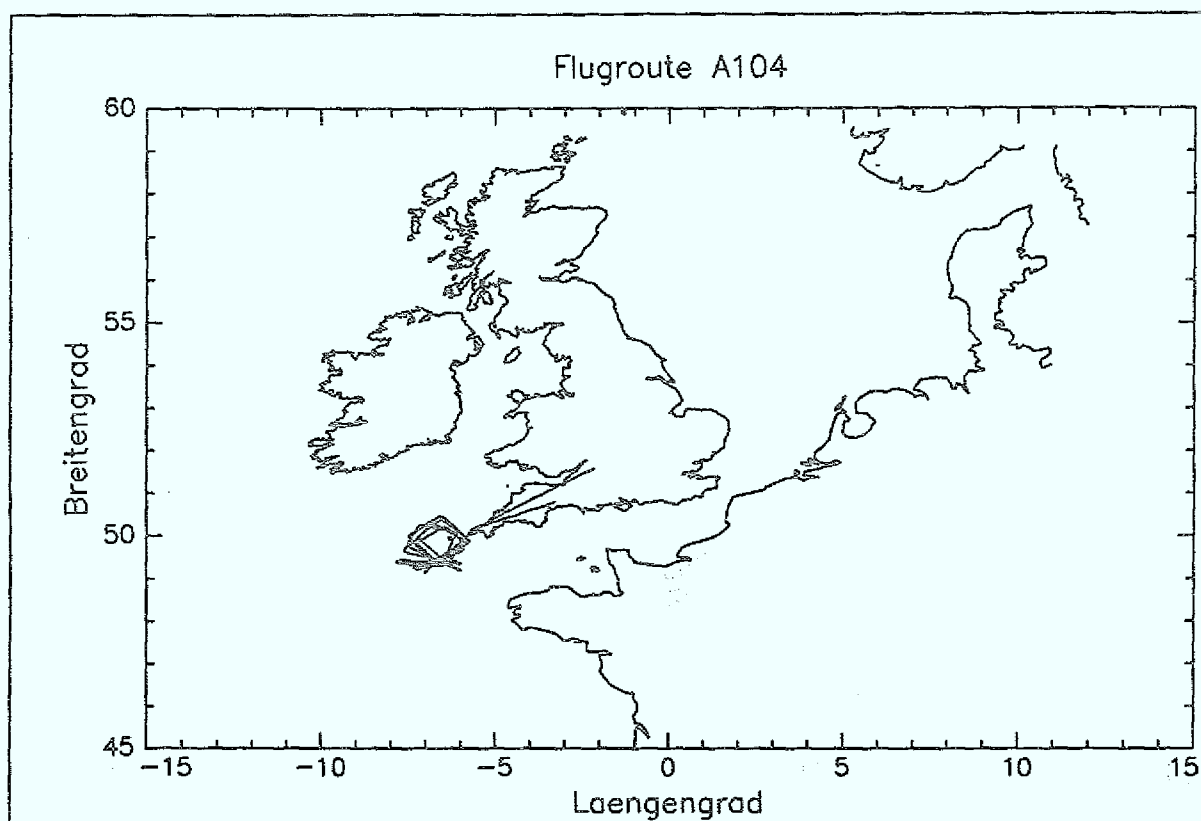


Fig.10.2_A104: Flugroute des Fluges A104 am 8.7.1991 zwischen 16.00 UTC und 1.00 UTC am 9.7.1991.

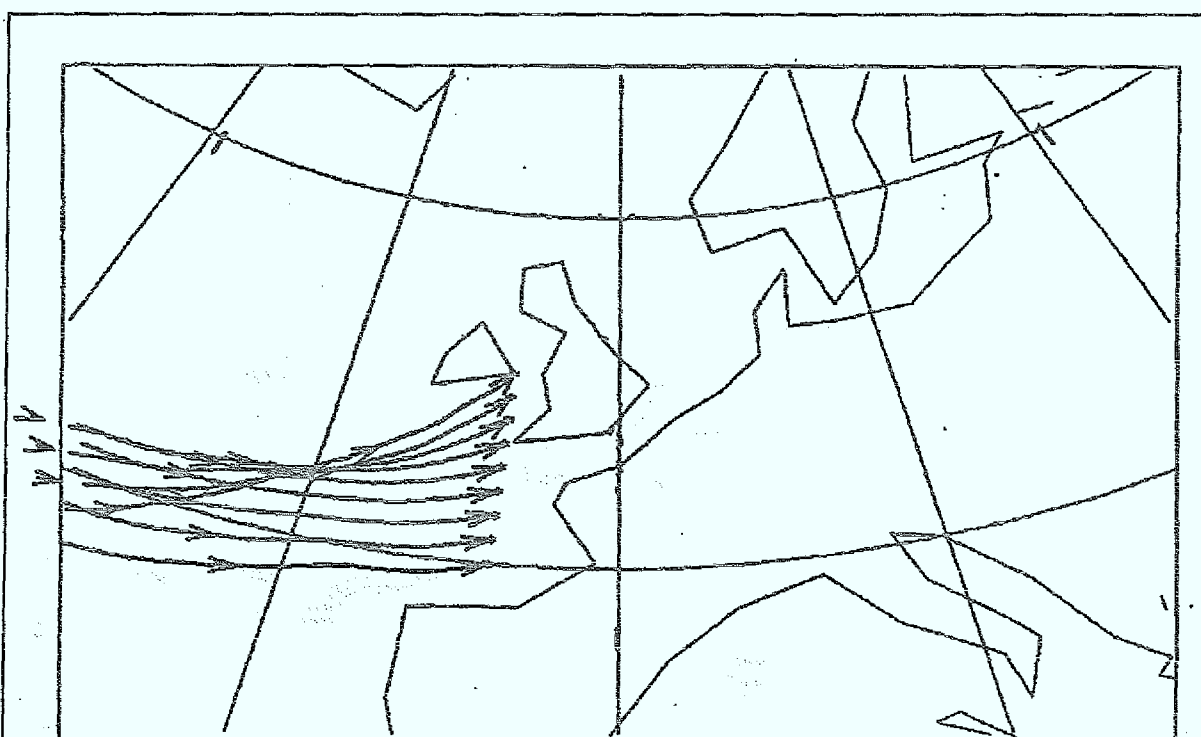


Fig.10.3_A104: Rückwärtstrajektorien auf 500 hPa-Isobare zwischen dem 8.7.1991 um 12.00 UTC und dem 6.7.1991 um 12.00 UTC. Die Pfeilspitzen bezeichnen zeitliche Abstände von 12 h.

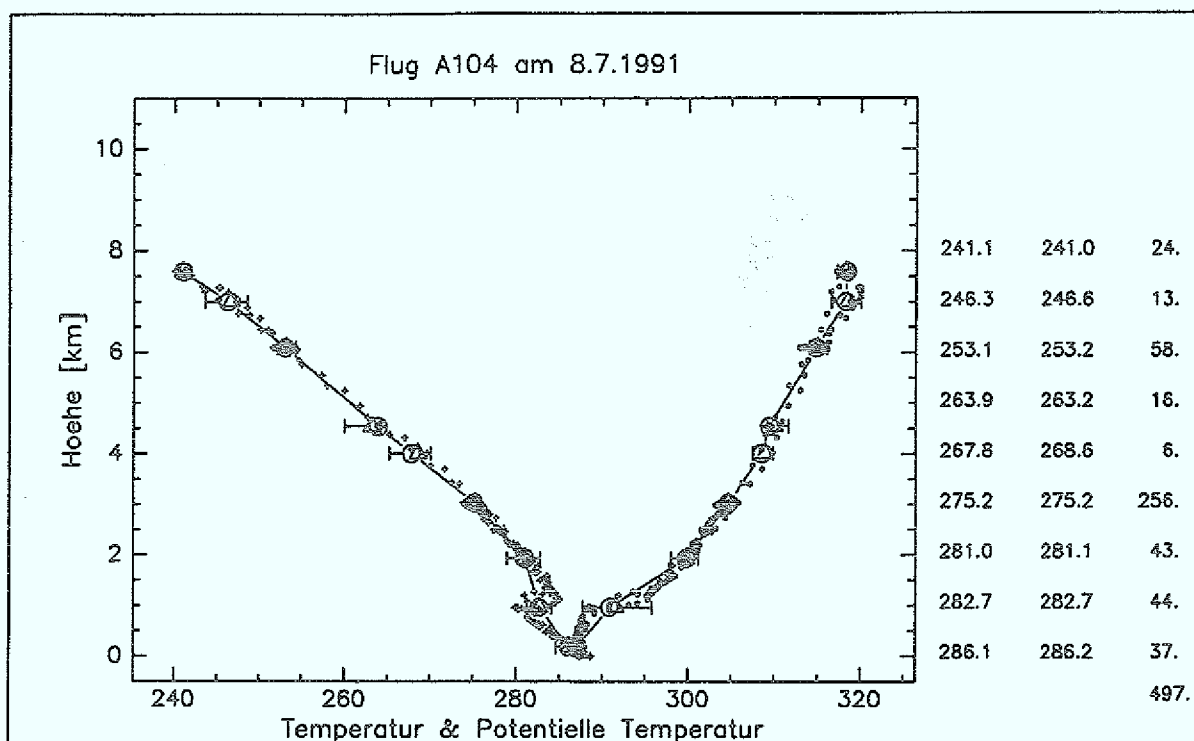


Fig.10.4_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

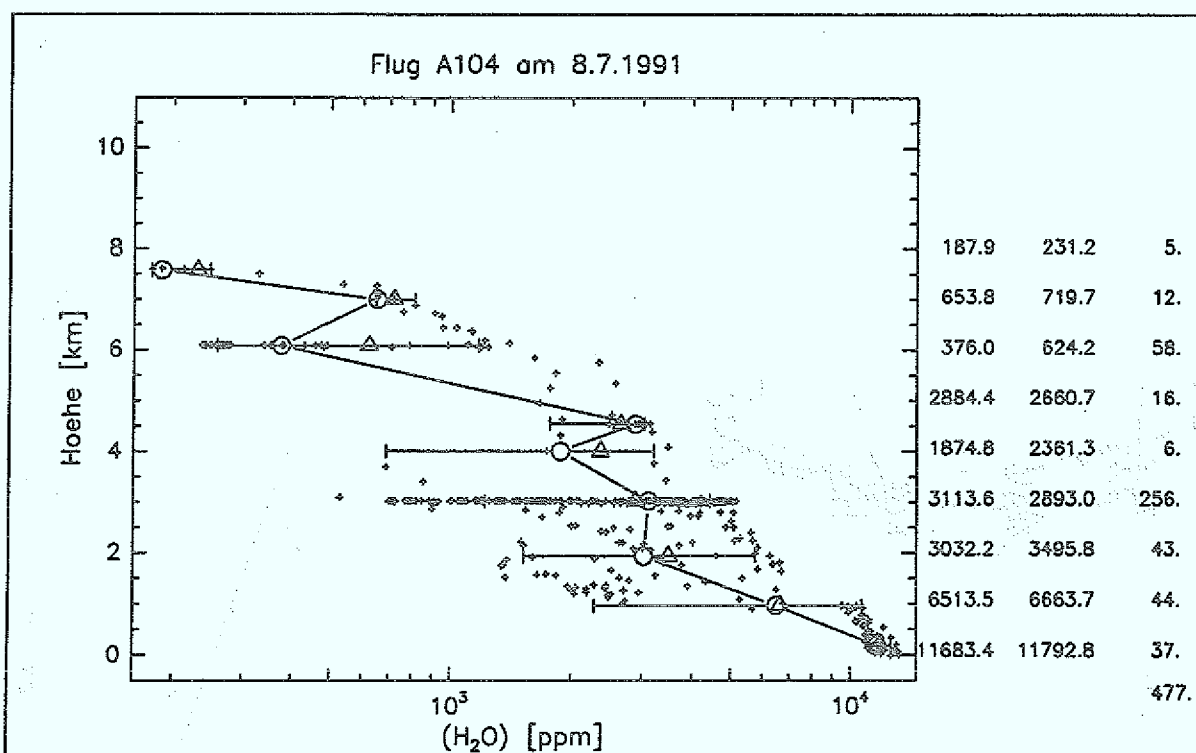


Fig.10.5_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

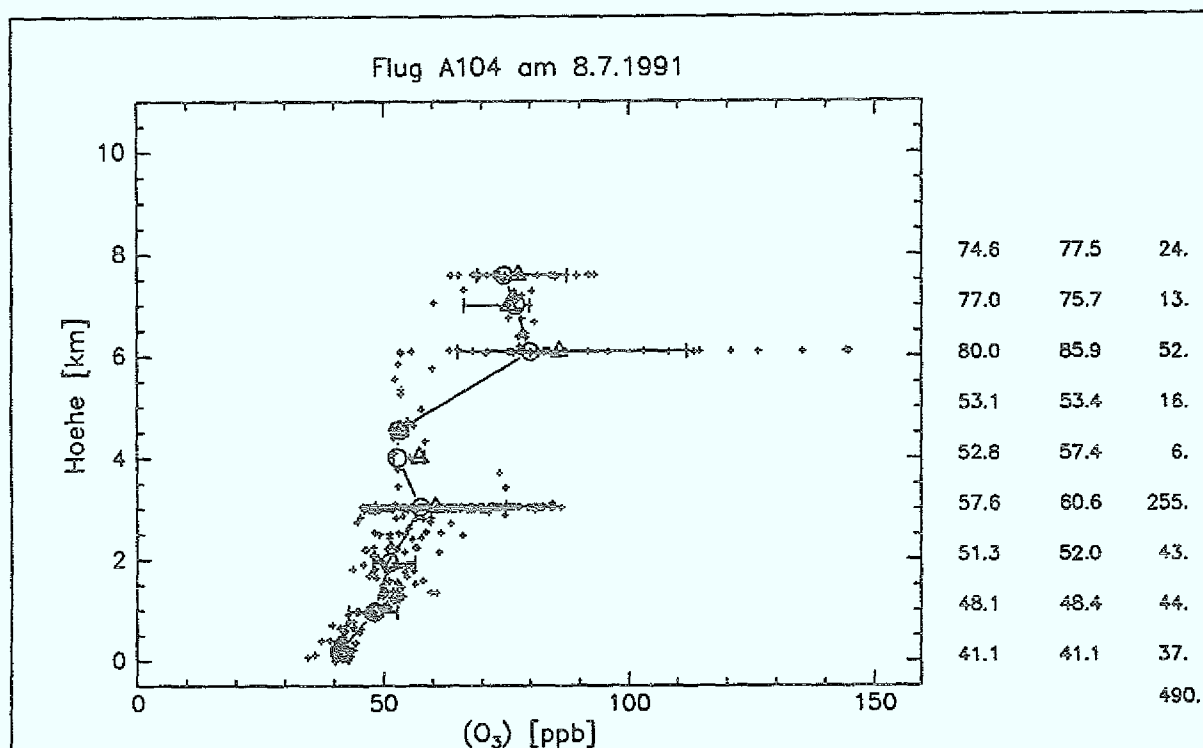


Fig.10.6_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

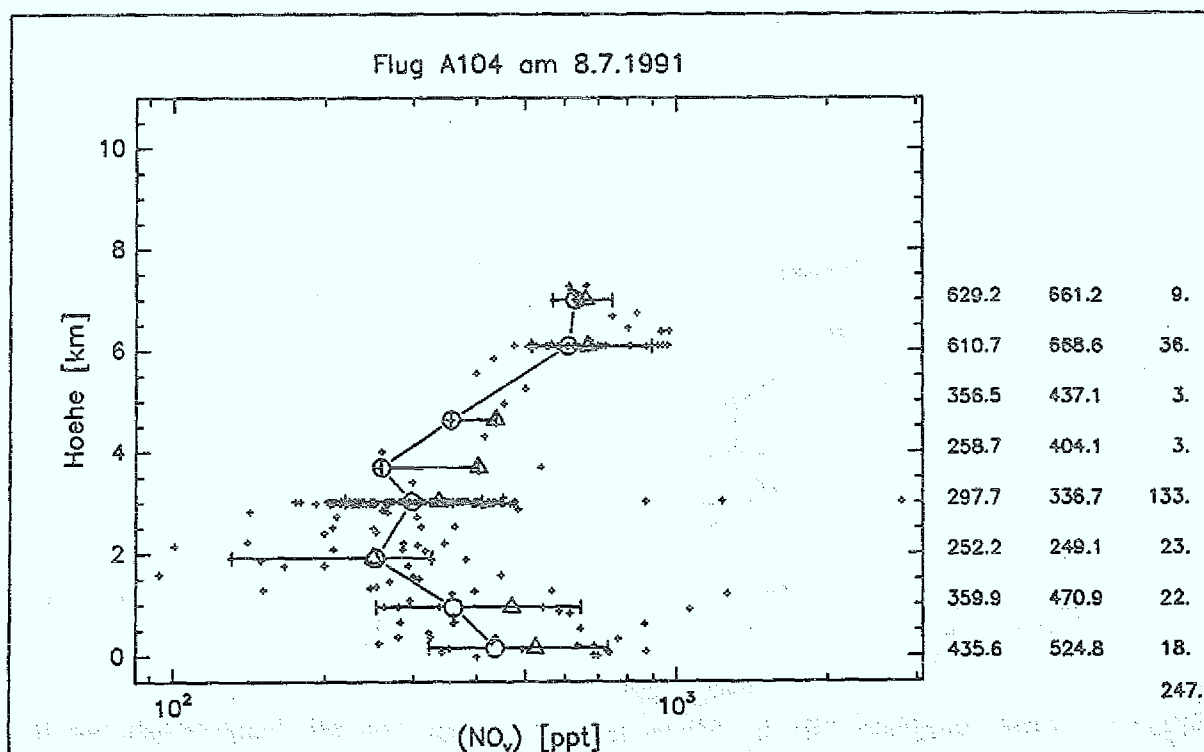
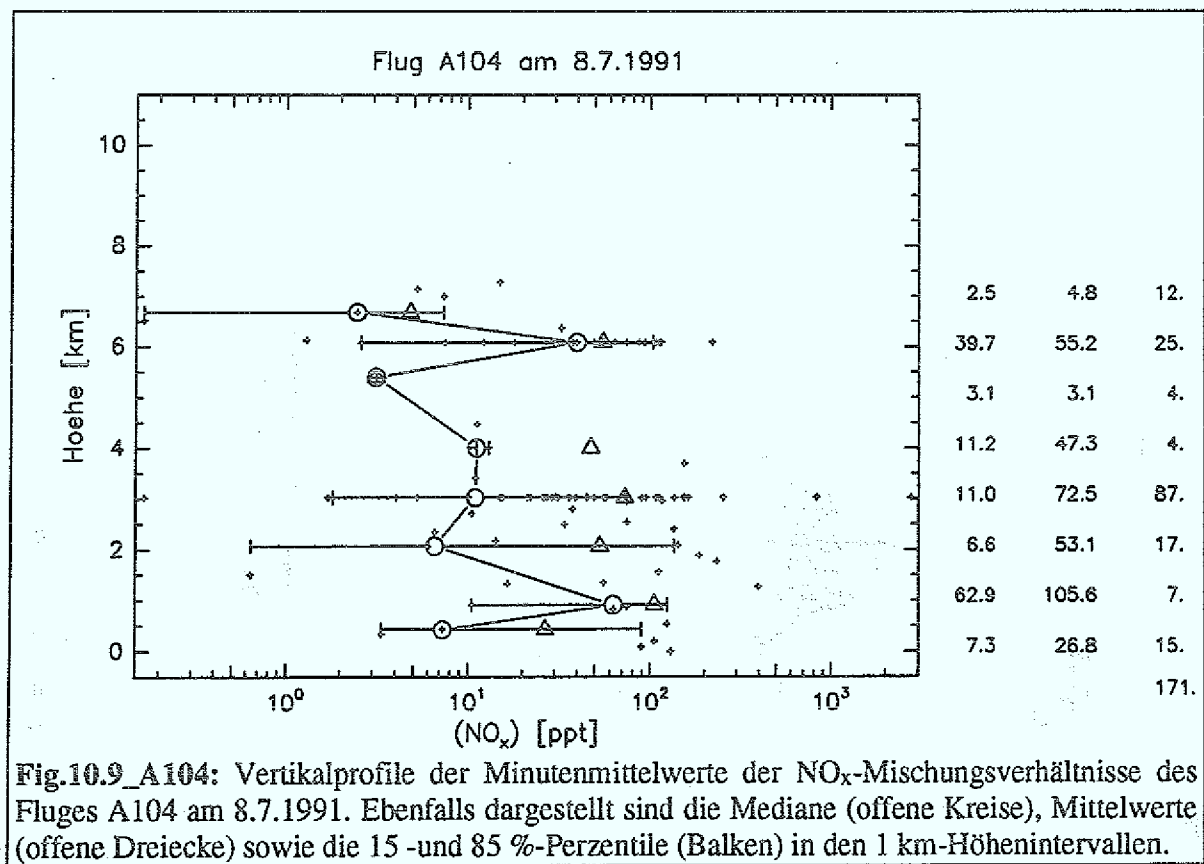
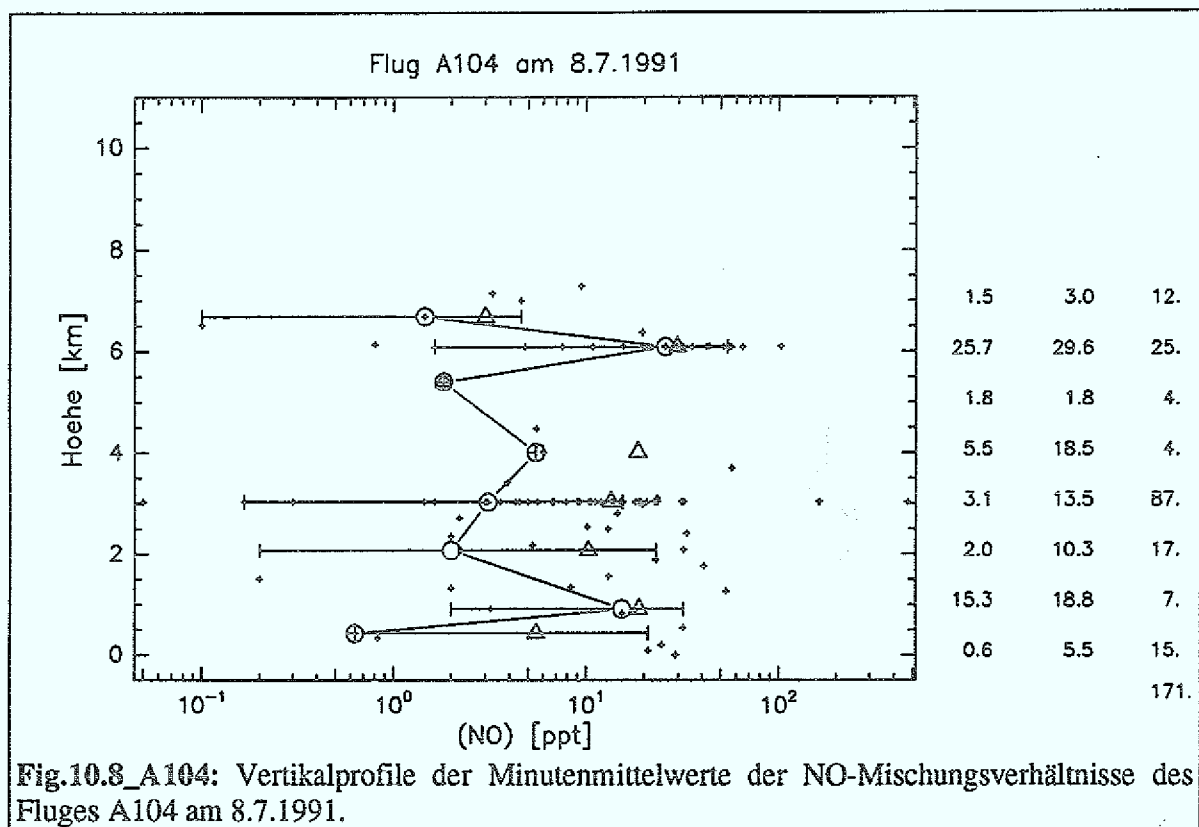


Fig.10.7_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.



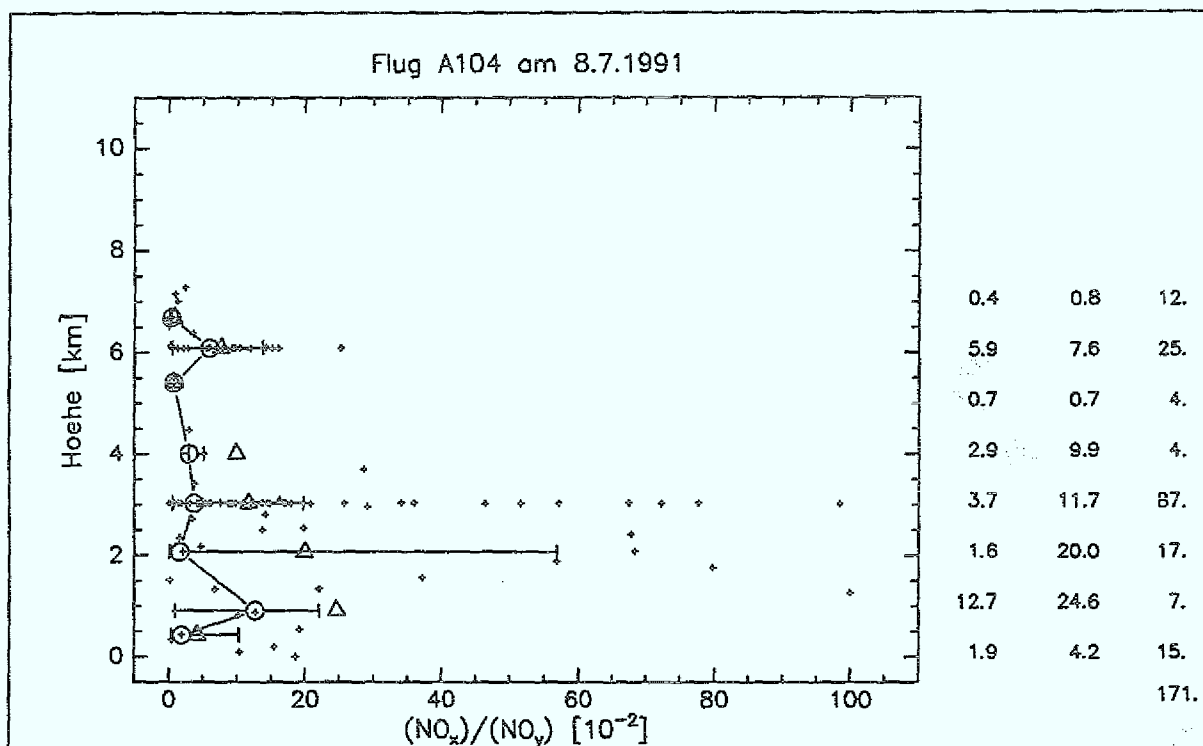


Fig.10.10_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

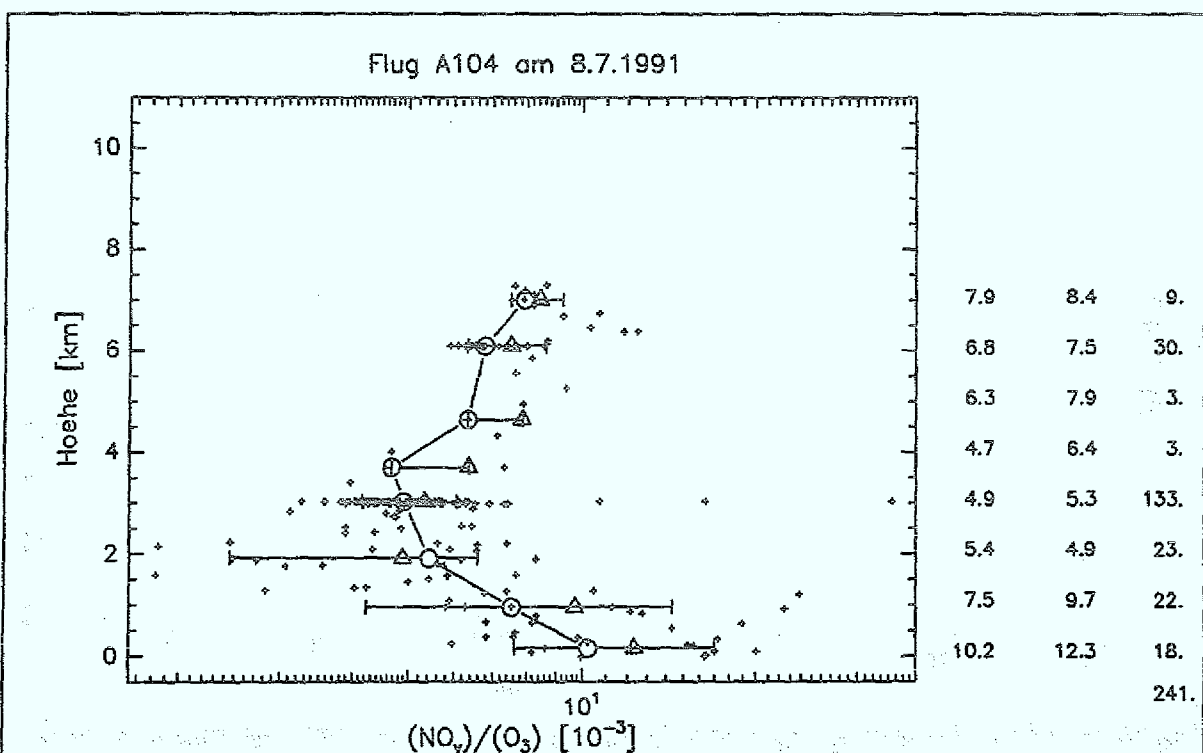


Fig.10.11_A104: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

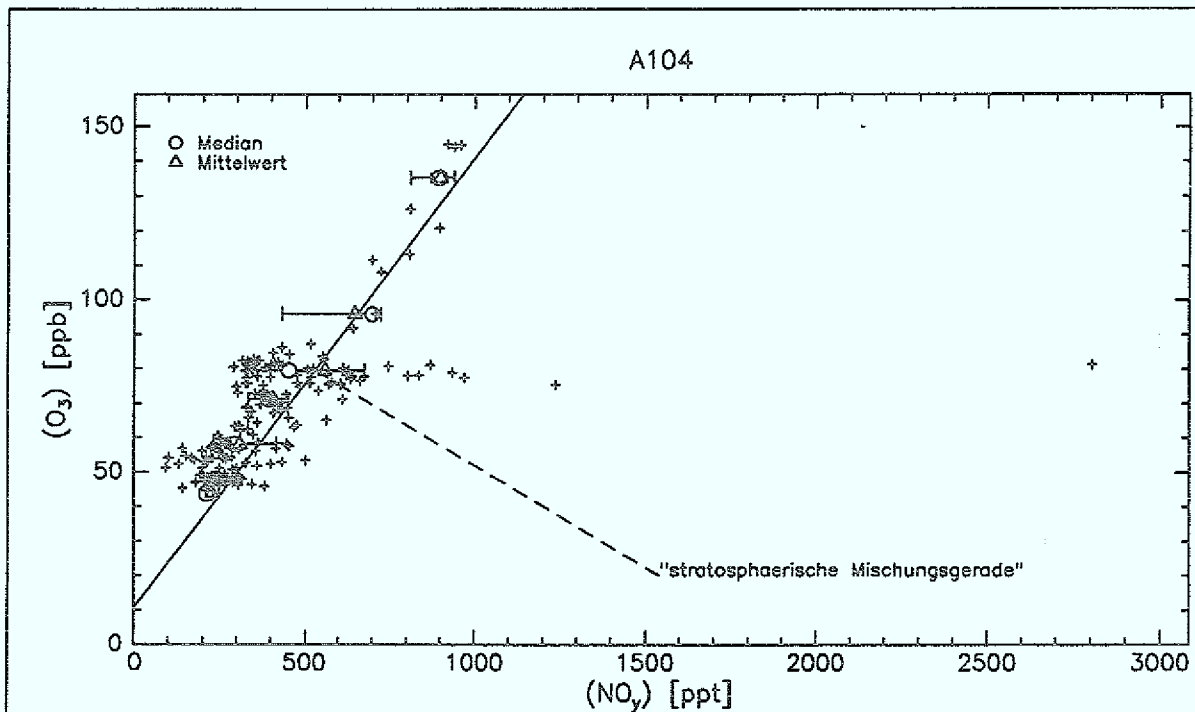


Fig.10.12_A104: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

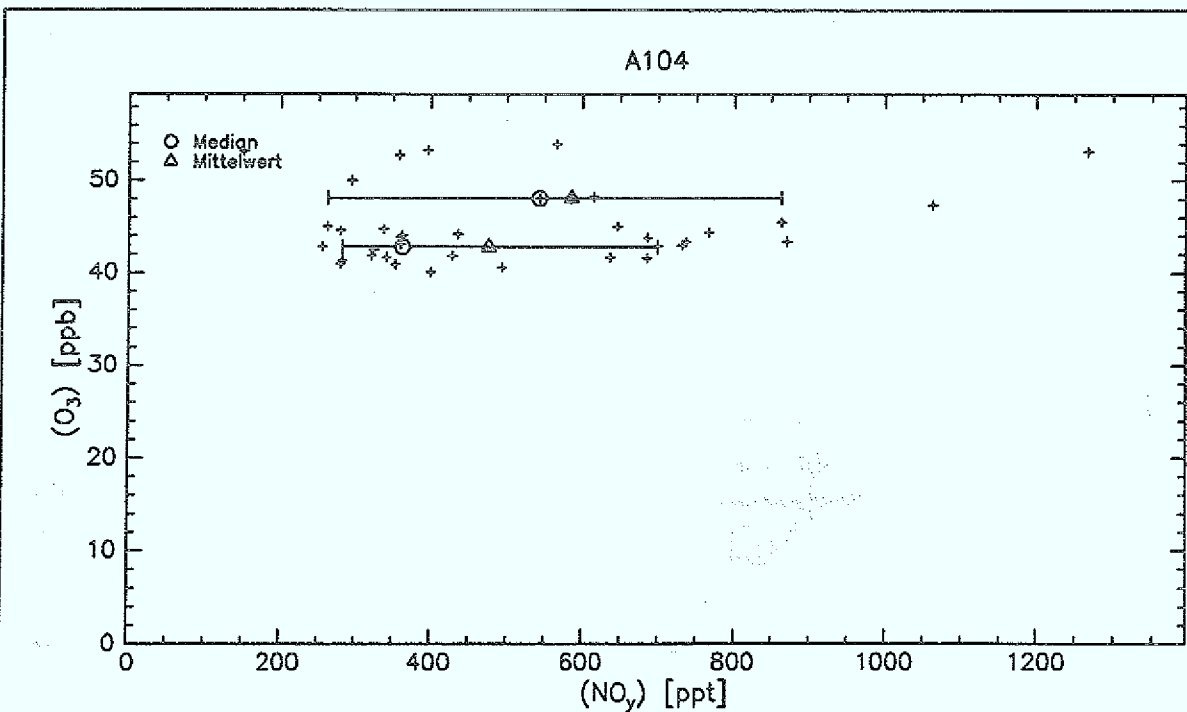
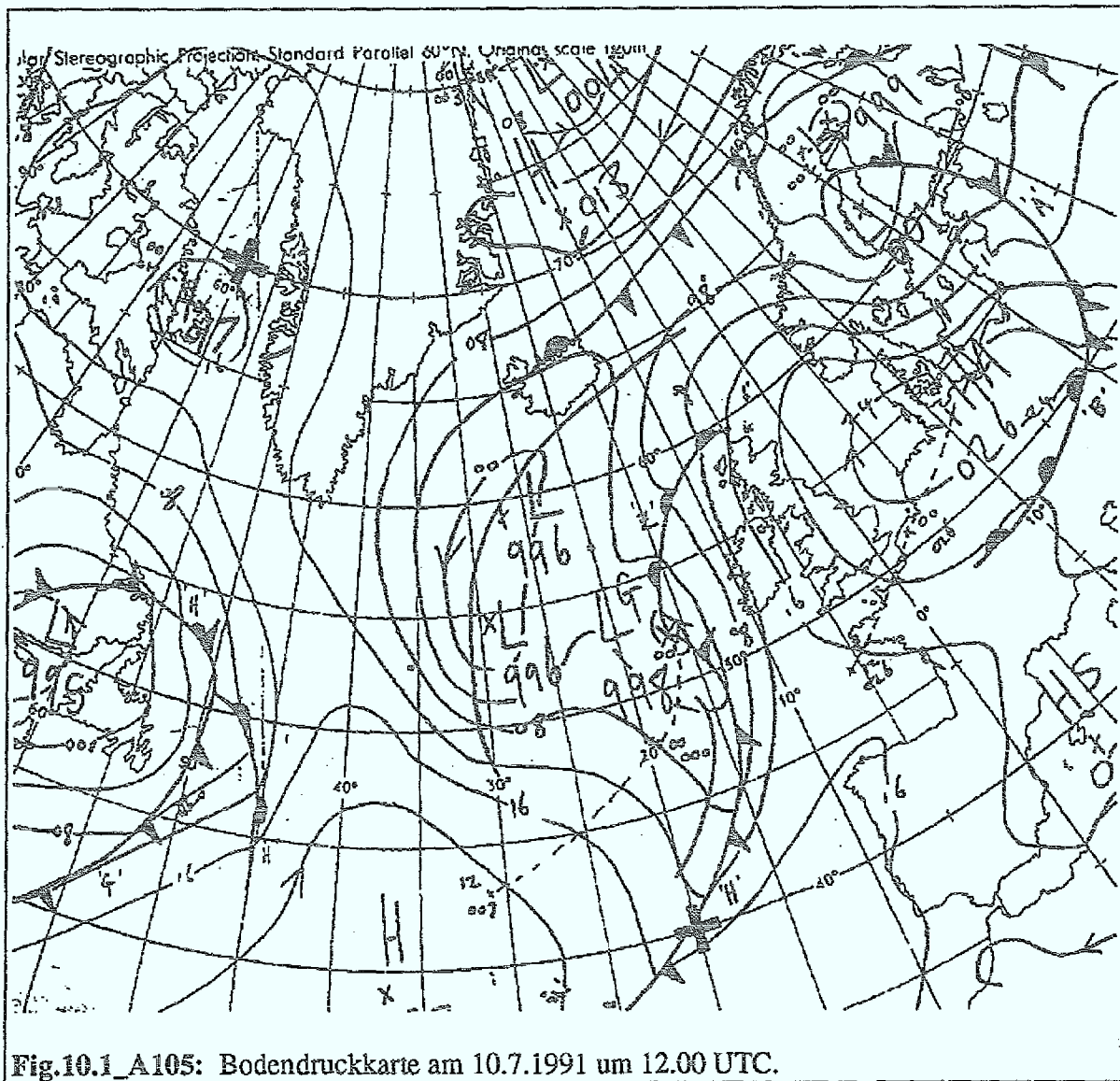


Fig.10.13_A104: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A104 am 8.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A105 am 10.7.1991

Der Flug fand wie A102 überwiegend in der PBL vor der englischen Ostküste statt, aber diesmal laut Rückwärtstrajektorien in atlantischer Luft, die die britischen Inseln überquert hatte. Die Wetterkarten zeigen ein Hoch über Nordeuropa und den britischen Inseln sowie ein Tiefdruckgebiet über dem Atlantik. Die Temperaturprofile deuten eine Inversionsschicht über dem Meer an (siehe Fig.8.5c).



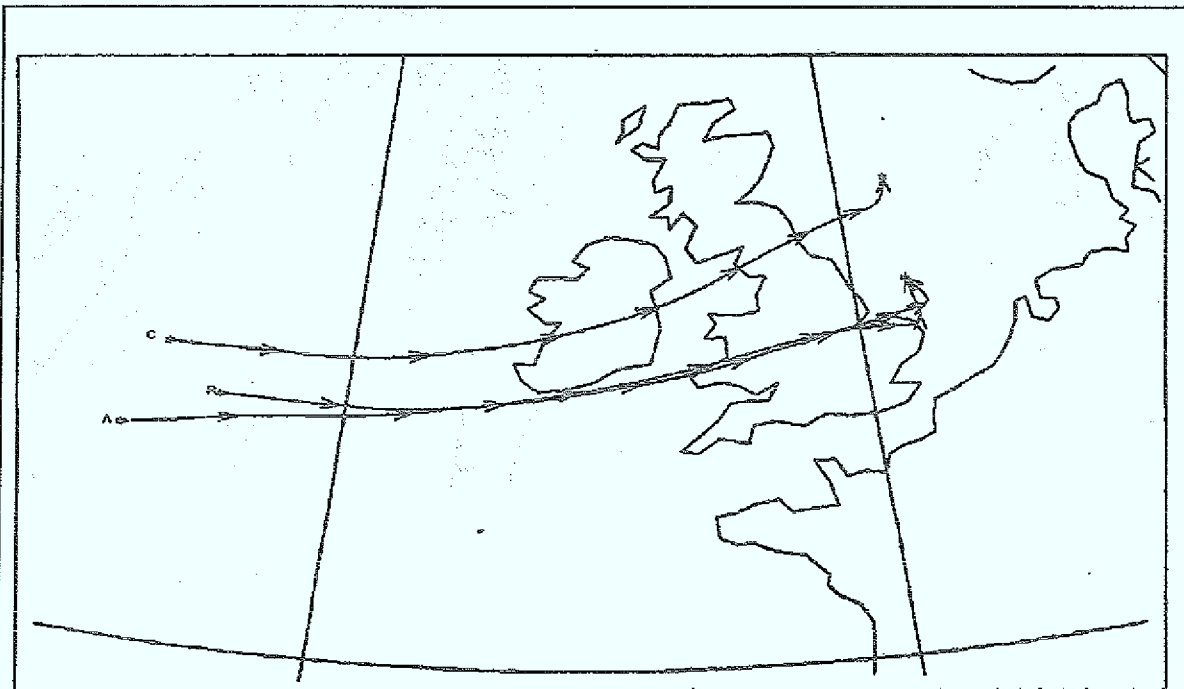
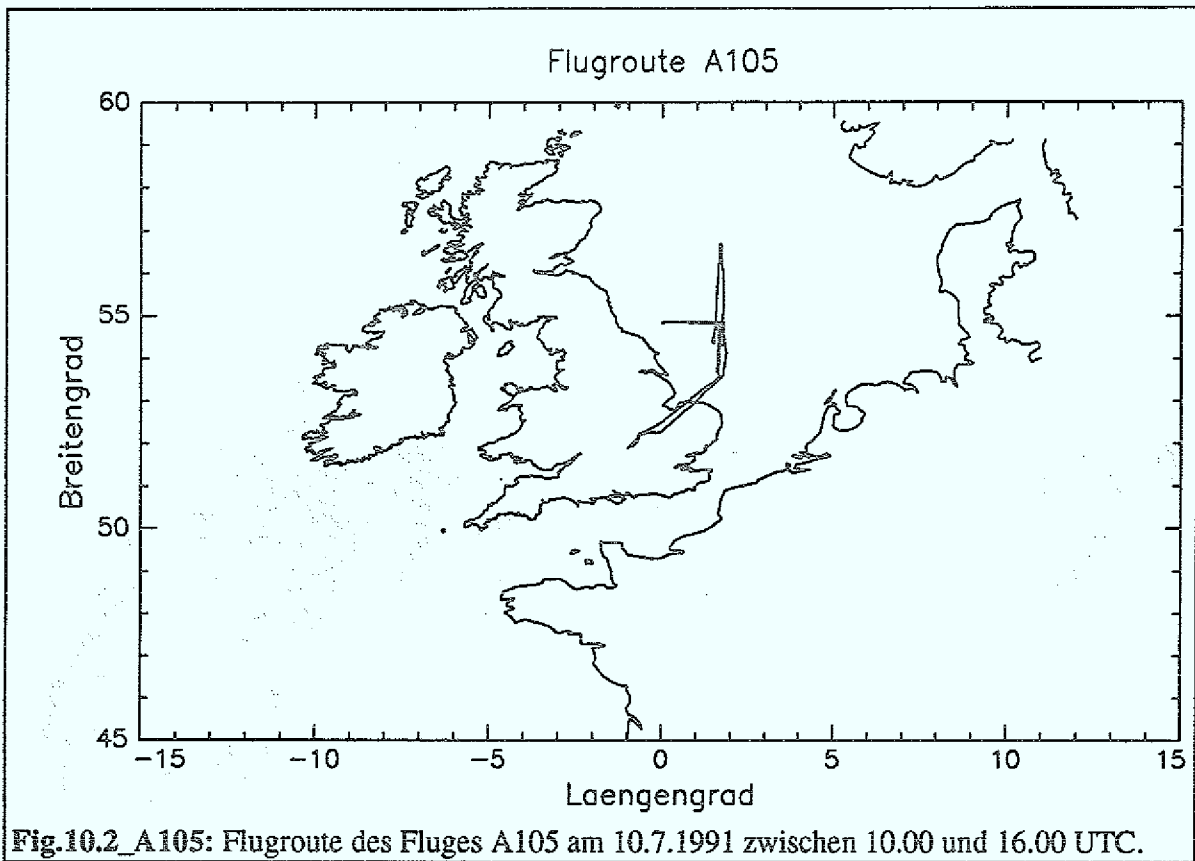


Fig.10.3_A105: Rückwärtstrajektorien auf Isobaren von 950 und 1000 hPa zwischen dem 10.7.1991 um 12.00 UTC und dem 8.7.1991 um 12.00 UTC. Die Pfeilspitzen bezeichnen zeitliche Abstände von 6 h.

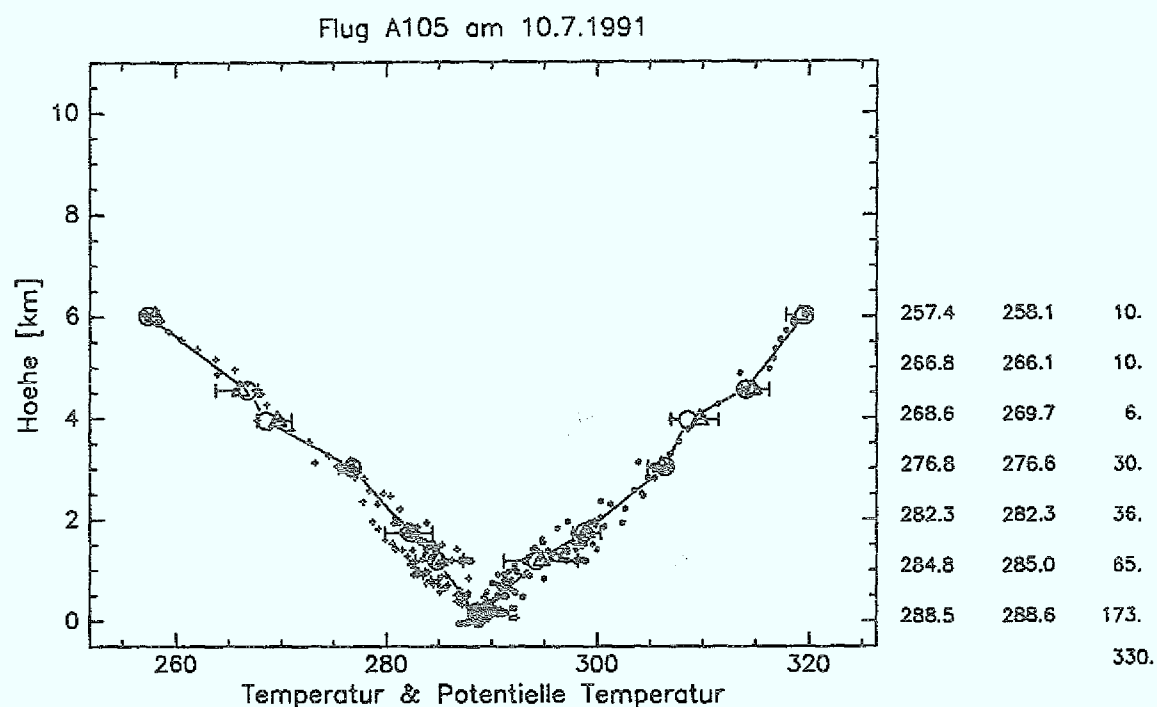


Fig.10.4_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

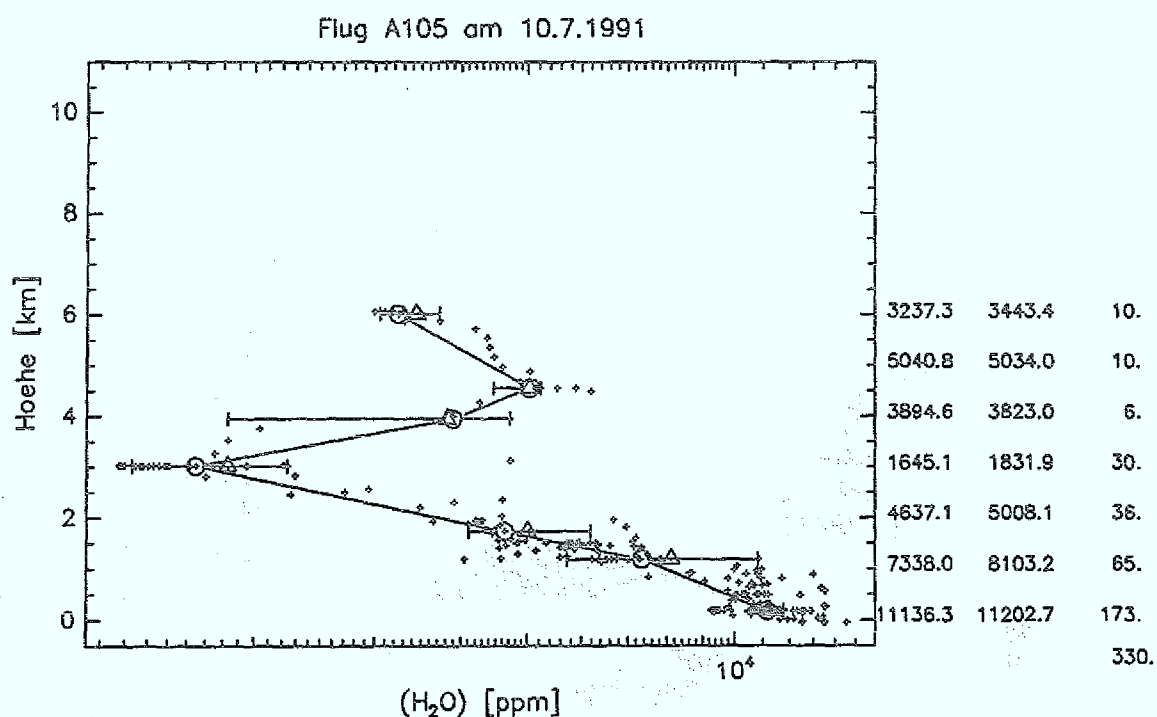


Fig.10.5_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

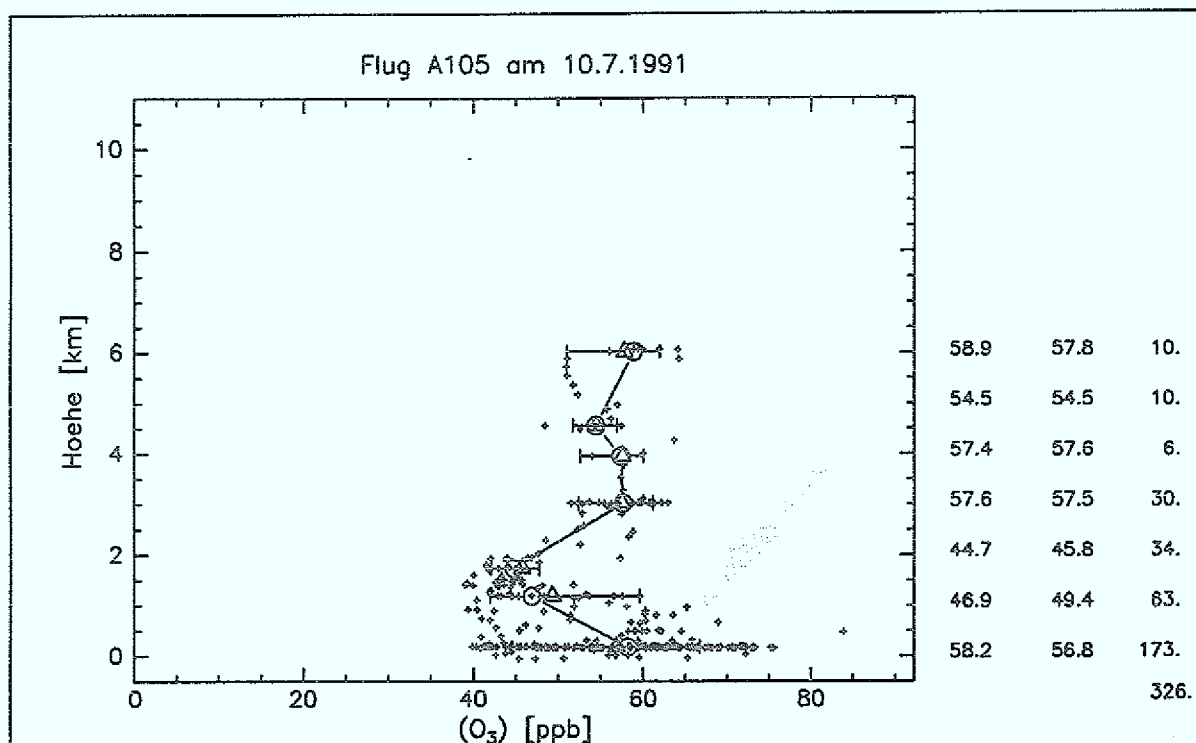


Fig.10.6_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

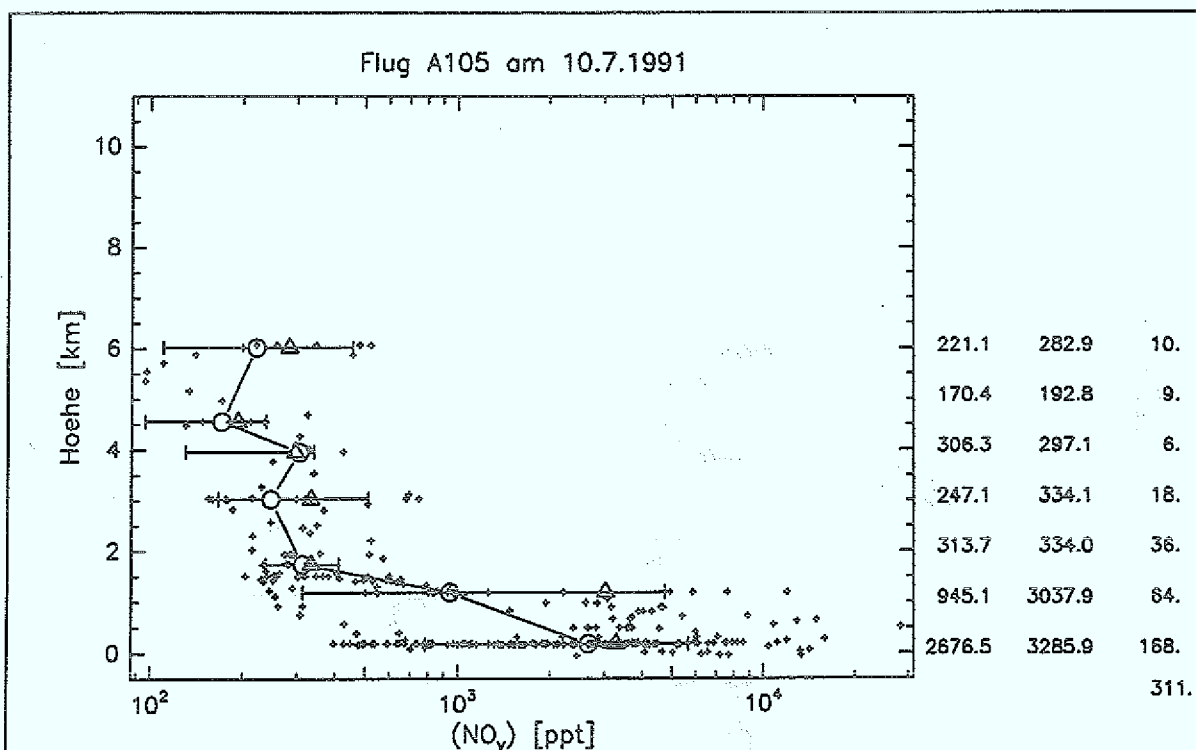


Fig.10.7_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

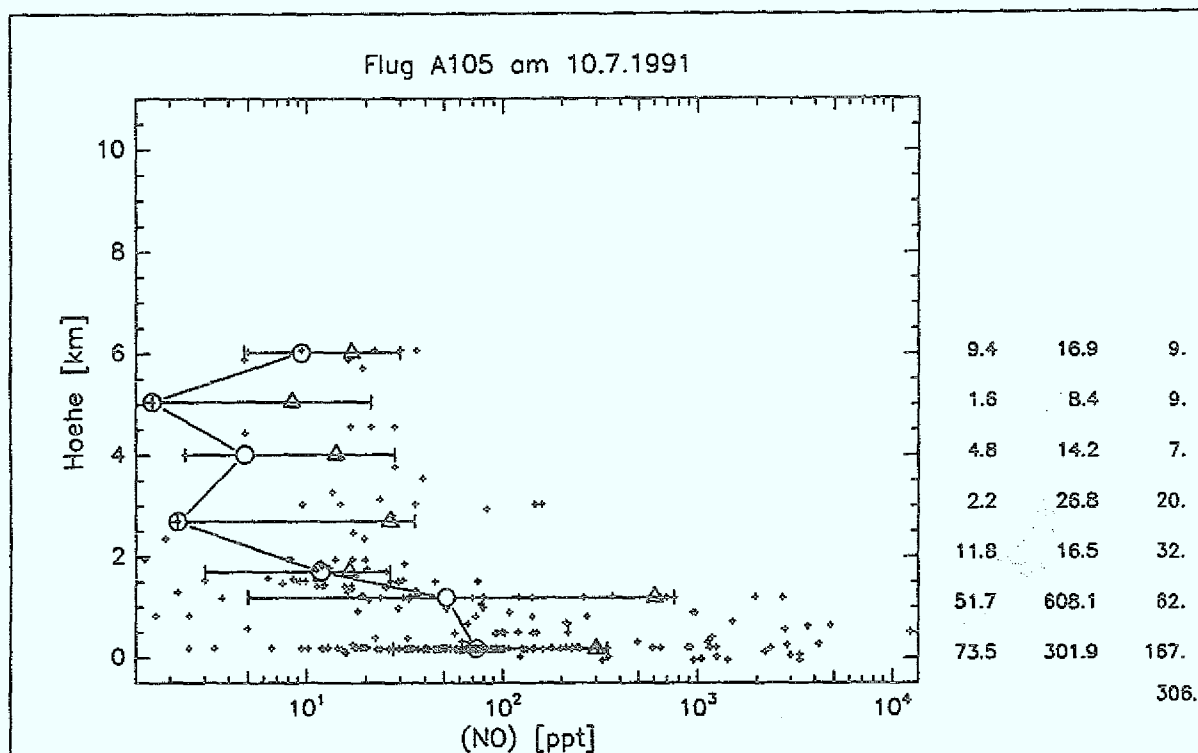


Fig.10.8_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

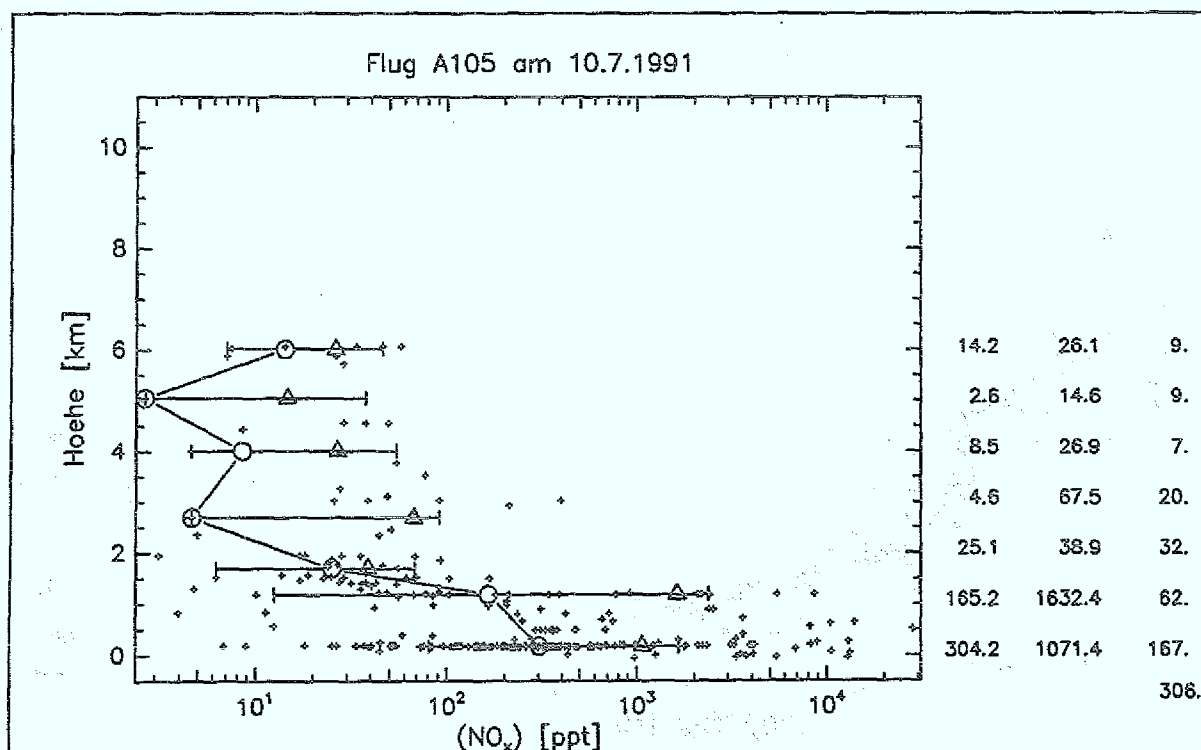
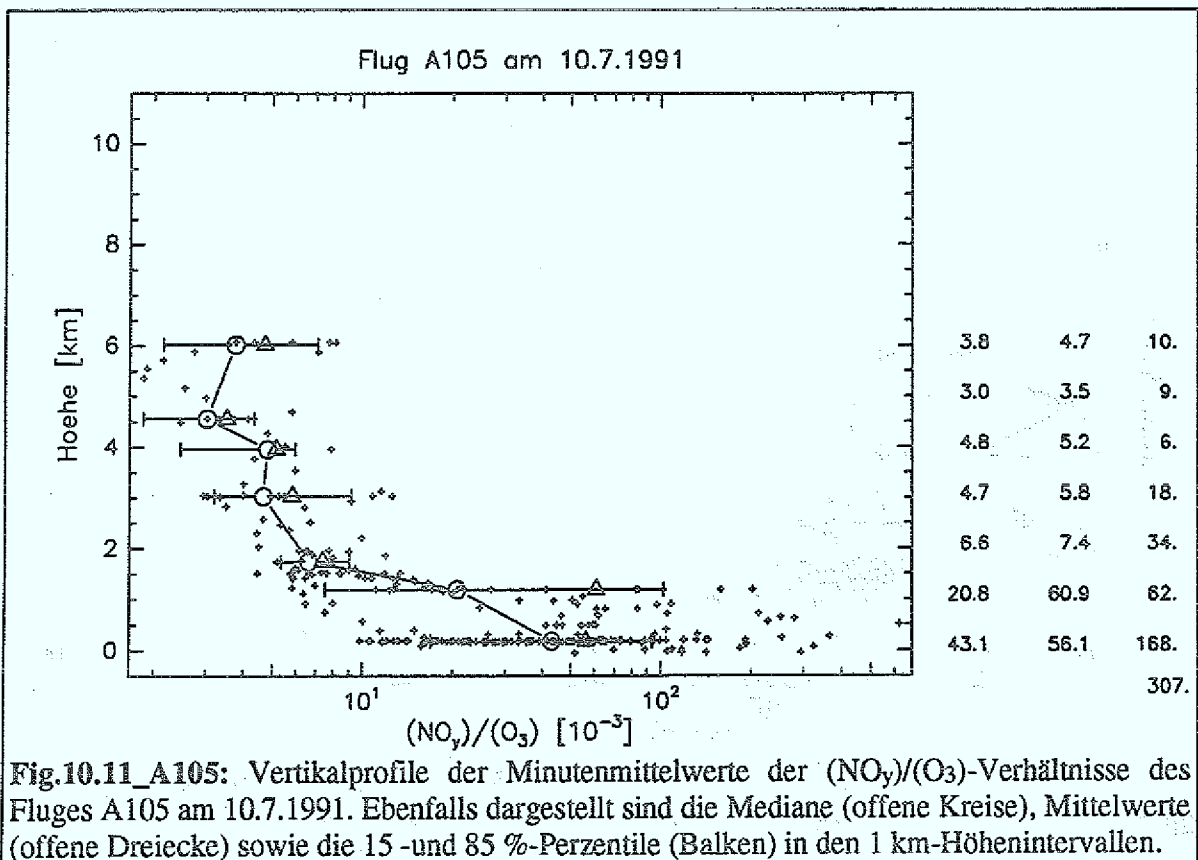
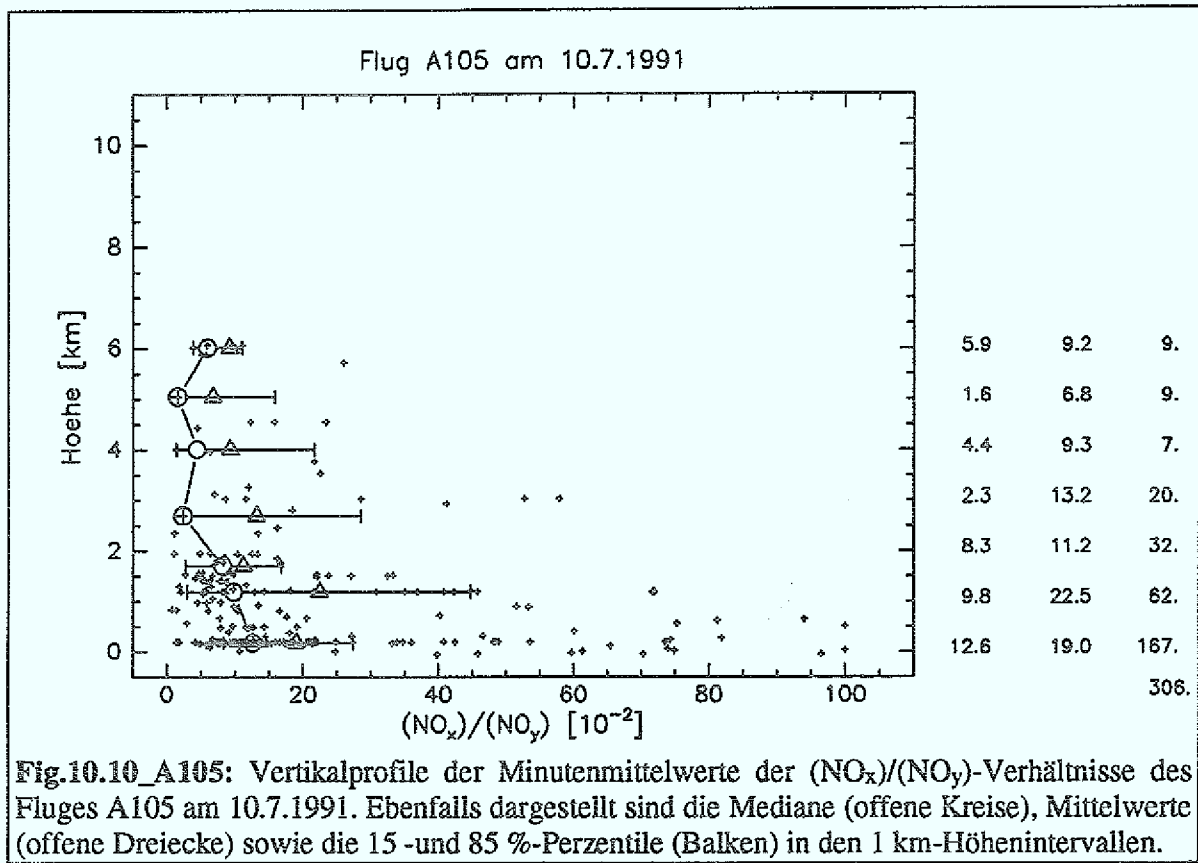


Fig.10.9_A105: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.



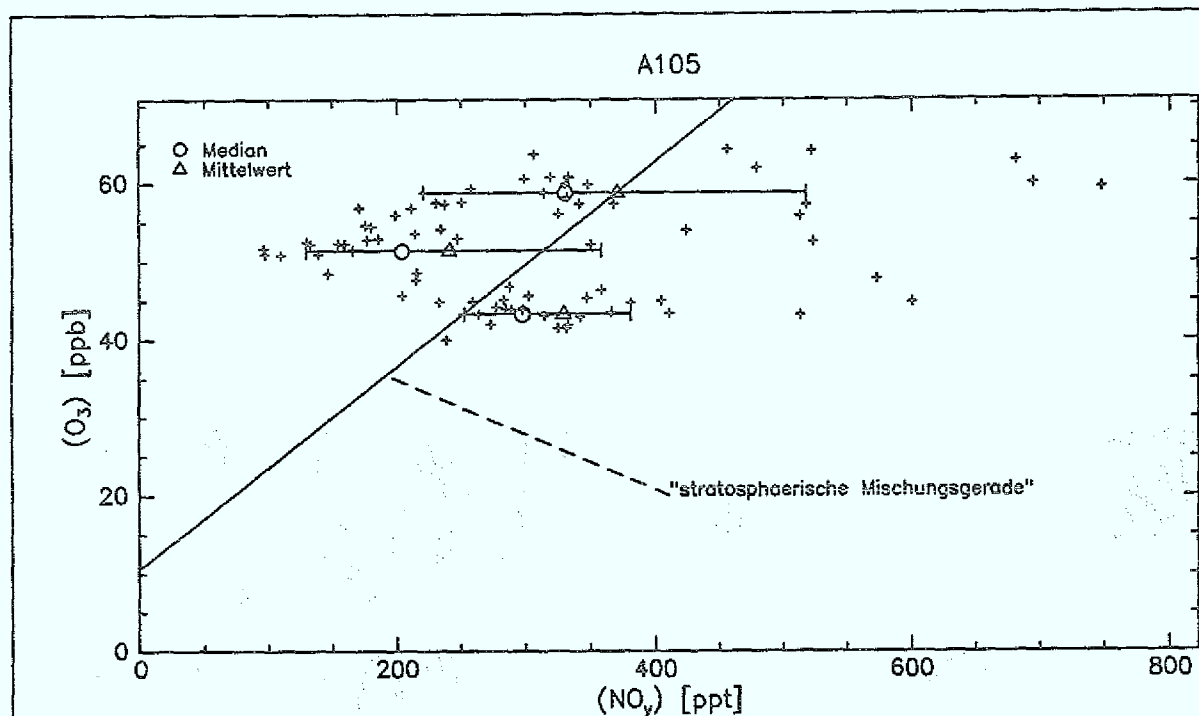


Fig.10.12_A105: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

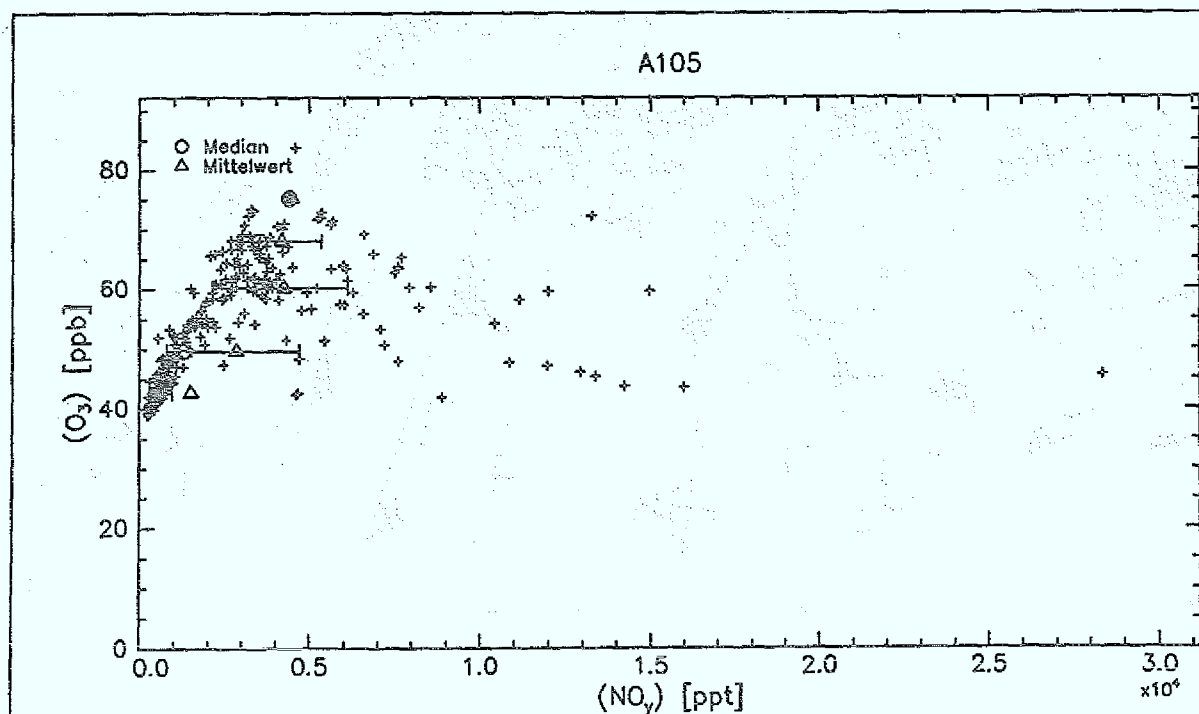
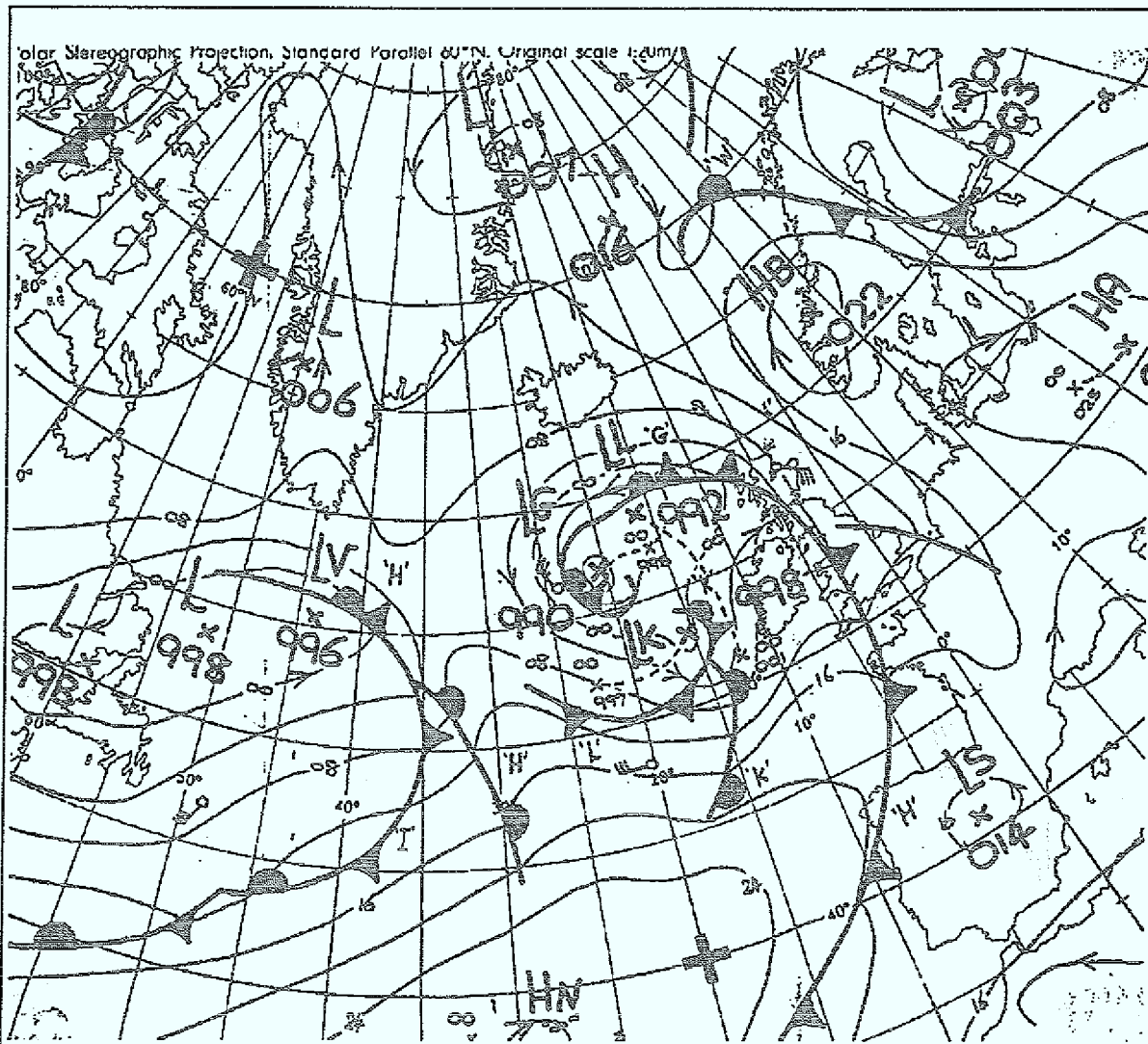
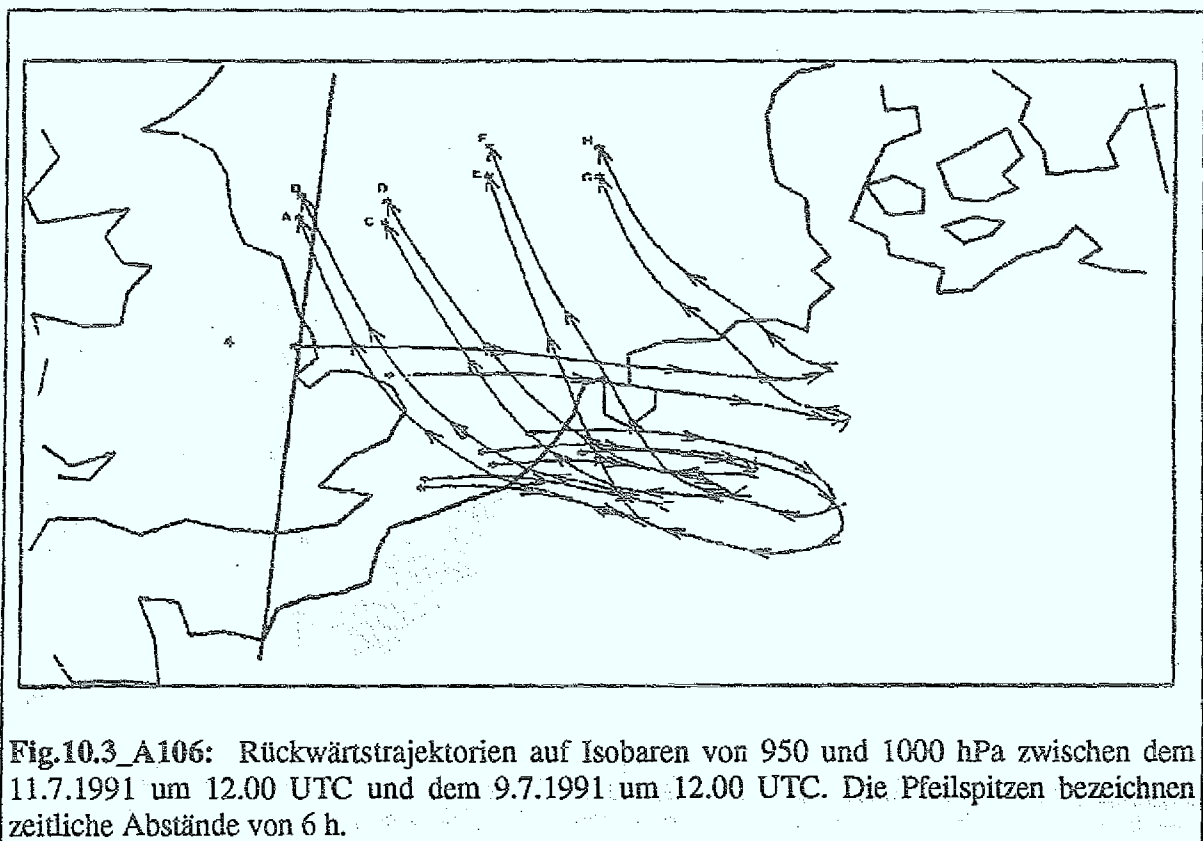
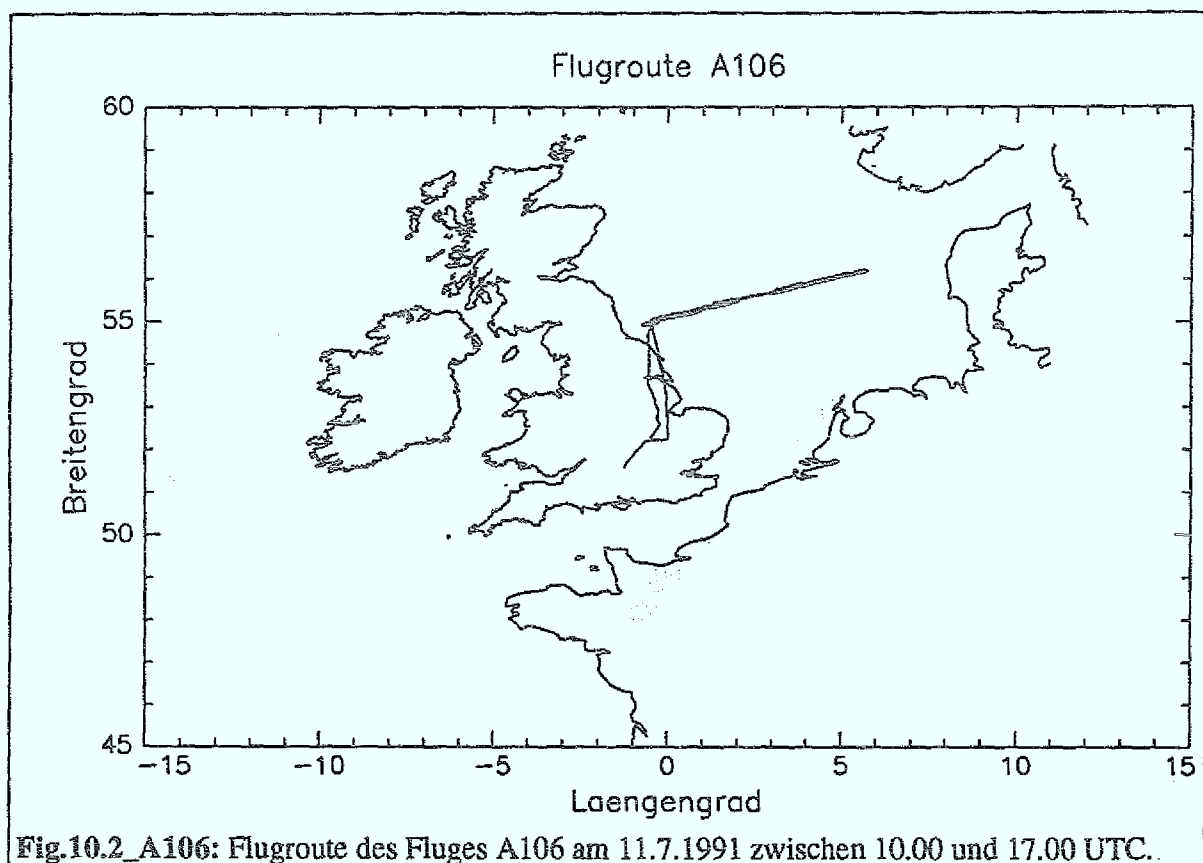


Fig.10.13_A105: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A105 am 10.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

Flug A106 am 11.7.1991

Das Tiefdruckgebiet über dem Atlantik vom Vortag verlagerte sich weiter ostwärts, so daß der westliche Teil Englands bereits hinter der Kaltfront lag. Die Luftmassen strömten vor der Kaltfront vom nordeuropäischen Kontinent vor die englische Ostküste. In diesem Flug wurden erhebliche Stickoxidmischungsverhältnisse bis 15 ppb NO_y und bis zu 130 ppb Ozon gefunden. Über dem Meer hatte sich eine markante Temperaturinversion ausgebildet (siehe Fig.8.5d).





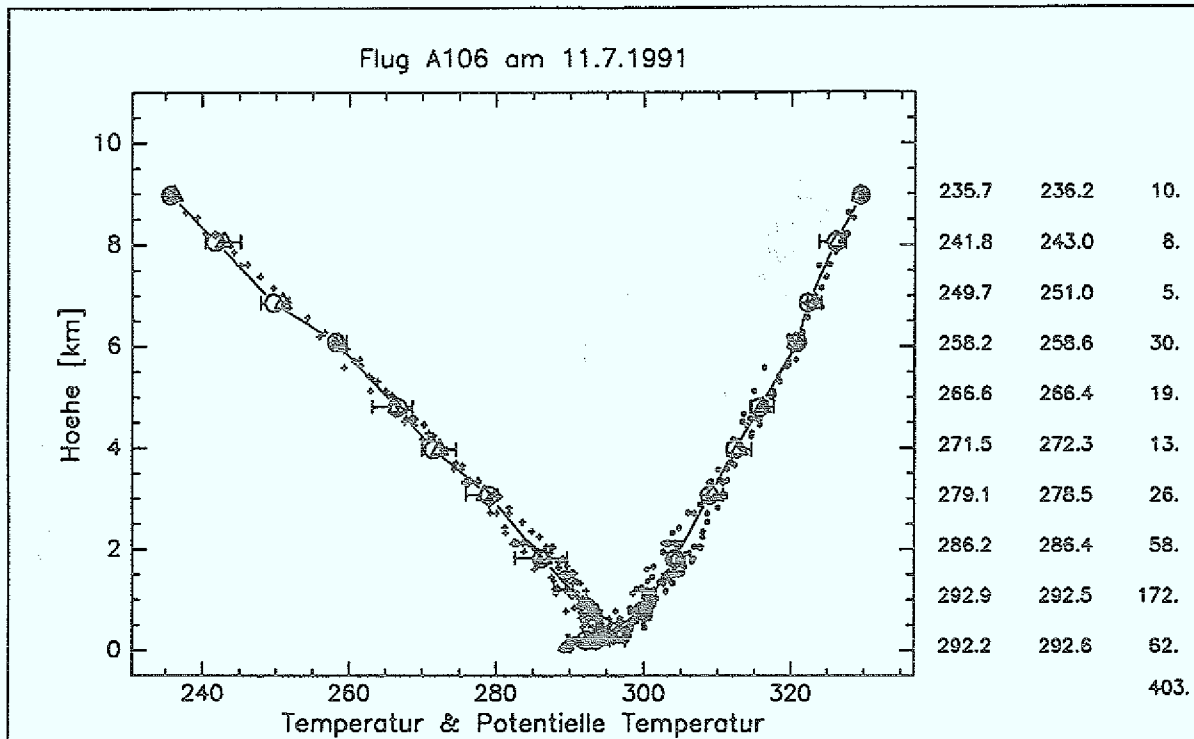


Fig.10.4_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Temperatur (Kreuze) und Potentiellen Temperatur (volle Kreise) des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) der Minutenmittelwerte der Temperatur in den 1 km-Höhenintervallen.

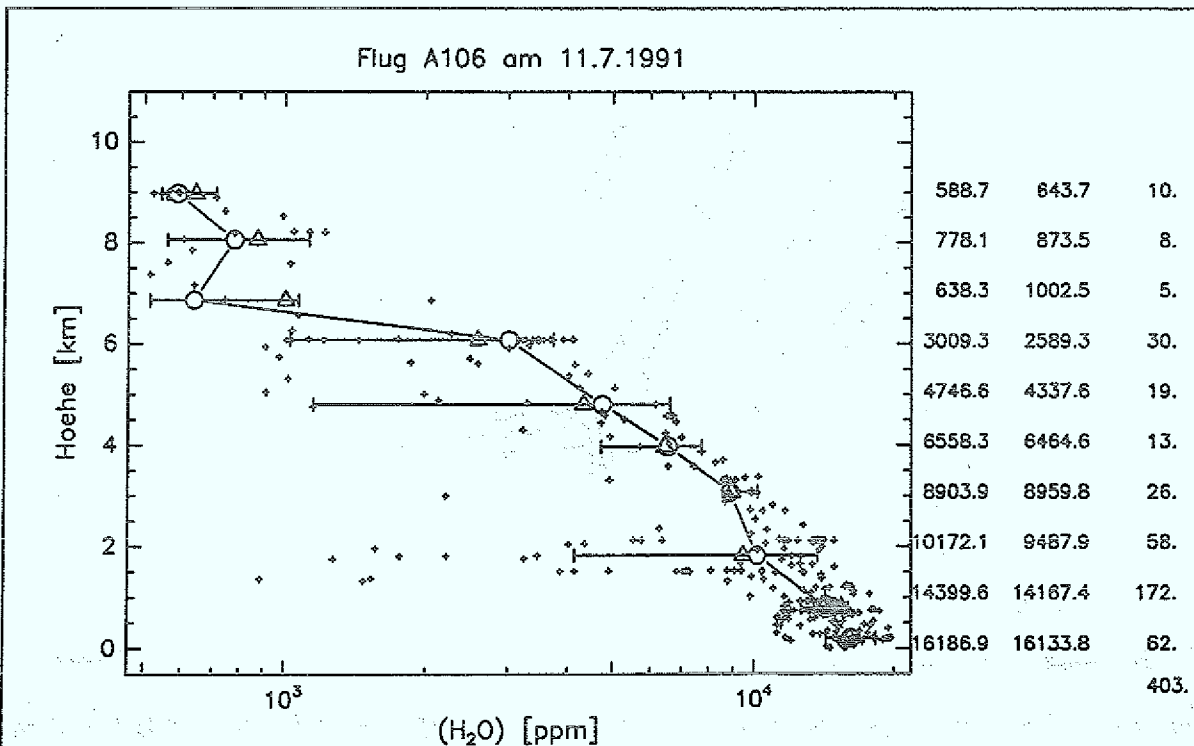


Fig.10.5_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Wasserdampfmischungsverhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

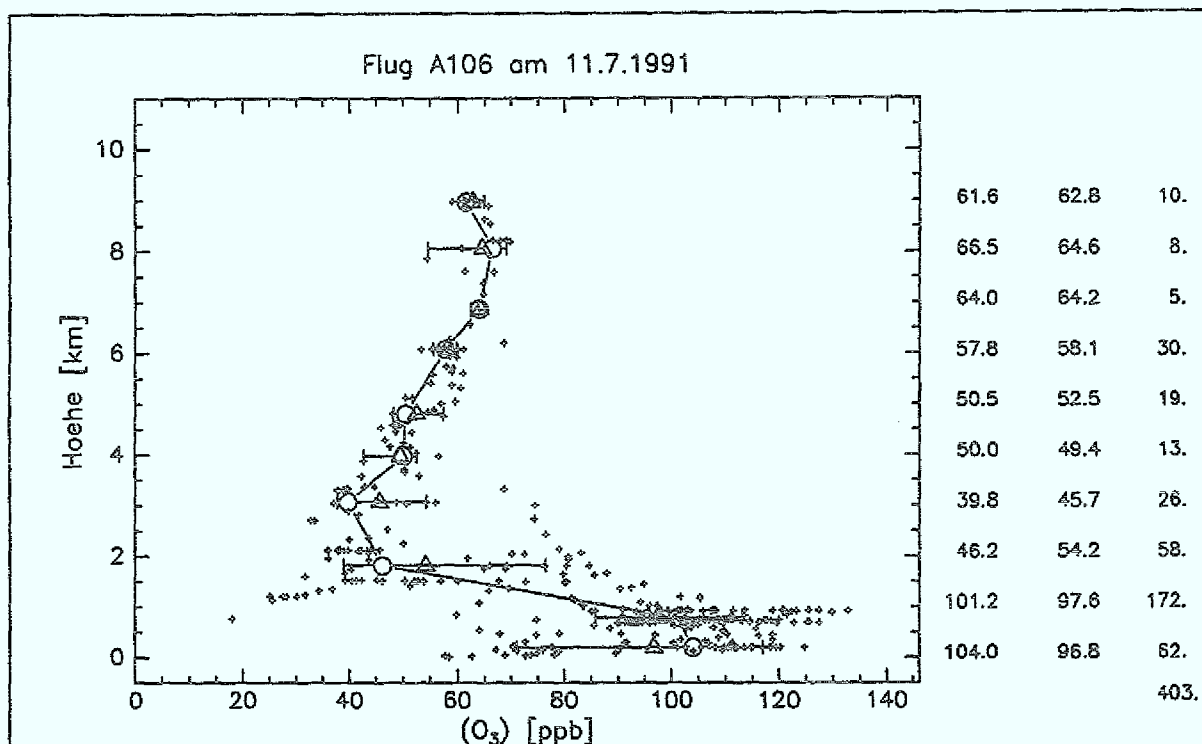


Fig.10.6_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der Ozonmischungsverhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

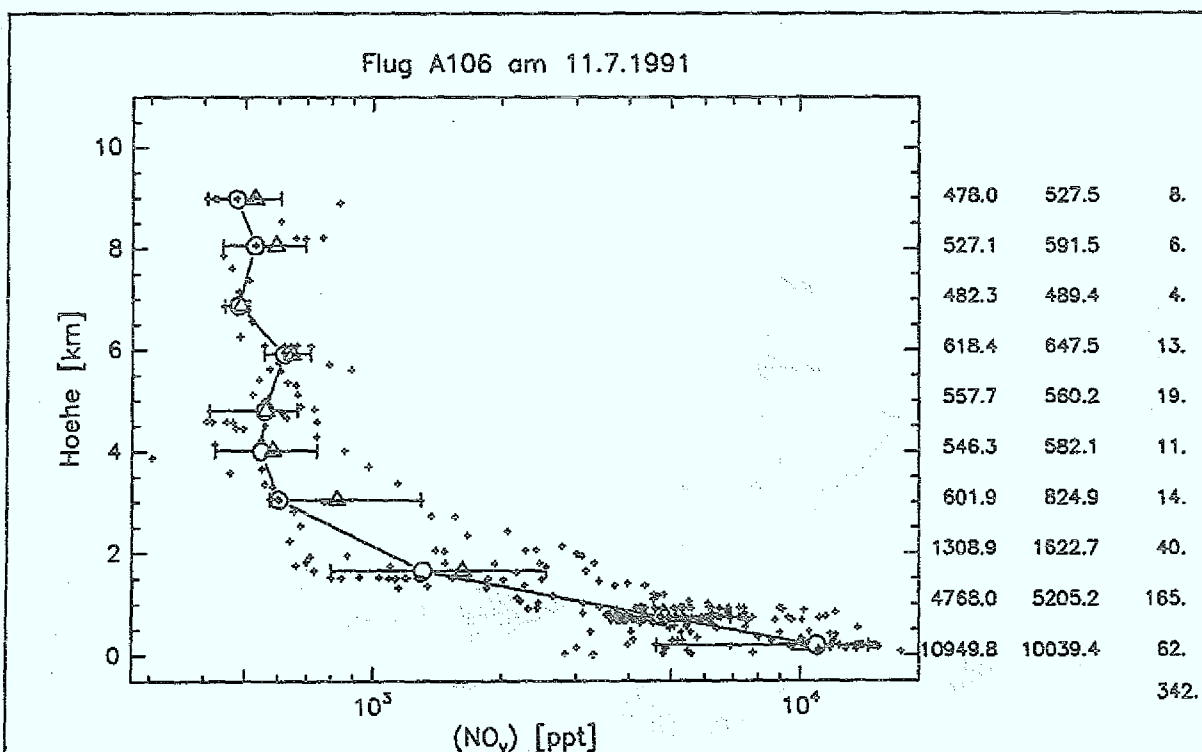


Fig.10.7_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_y-Mischungsverhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

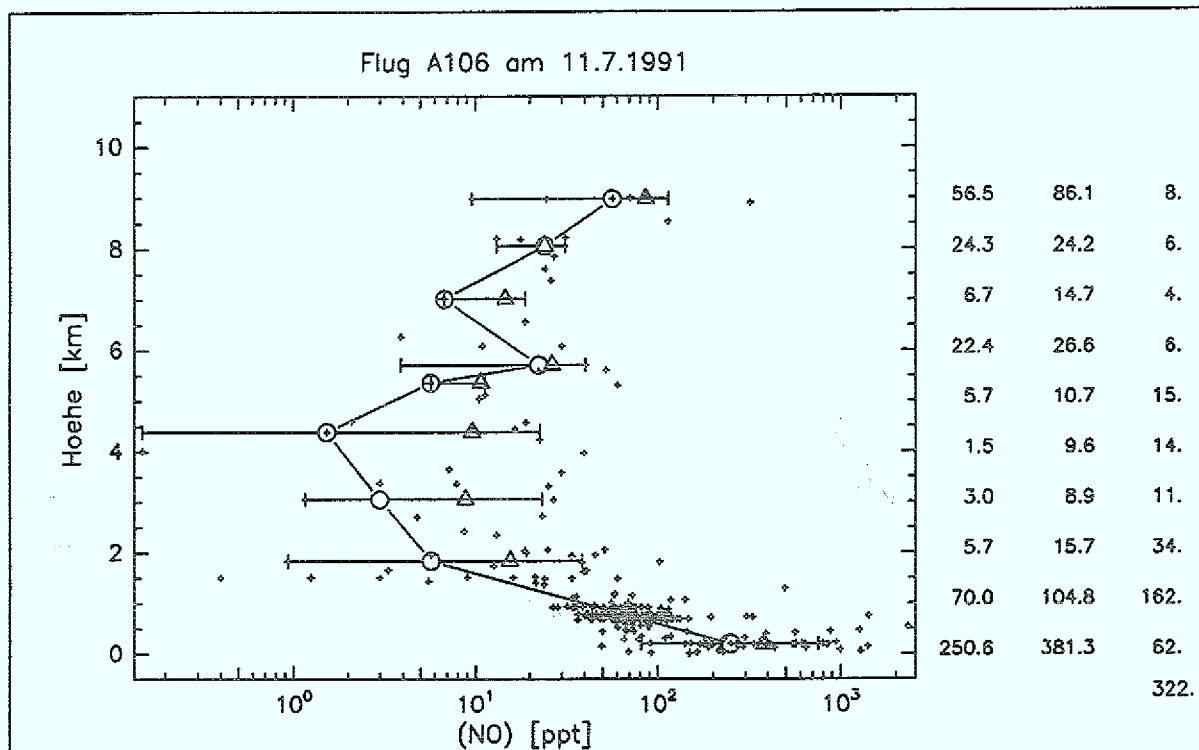


Fig.10.8_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO-Mischungsverhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

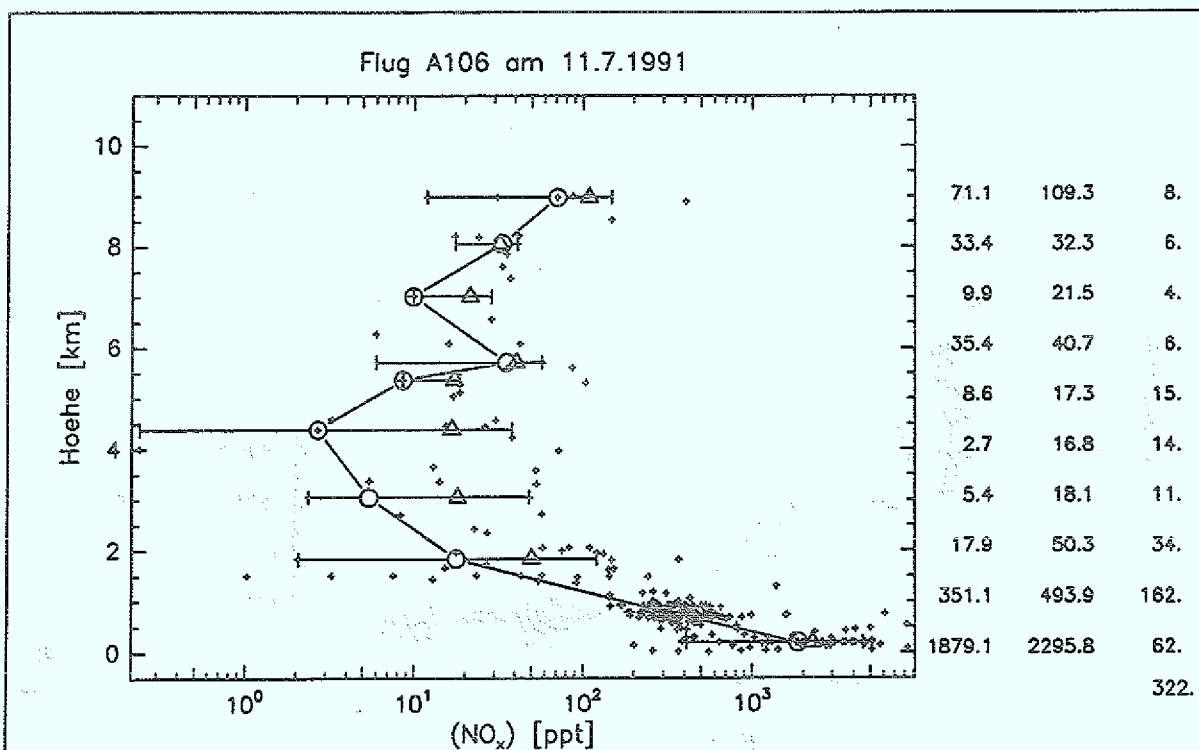


Fig.10.9_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der NO_x-Mischungsverhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

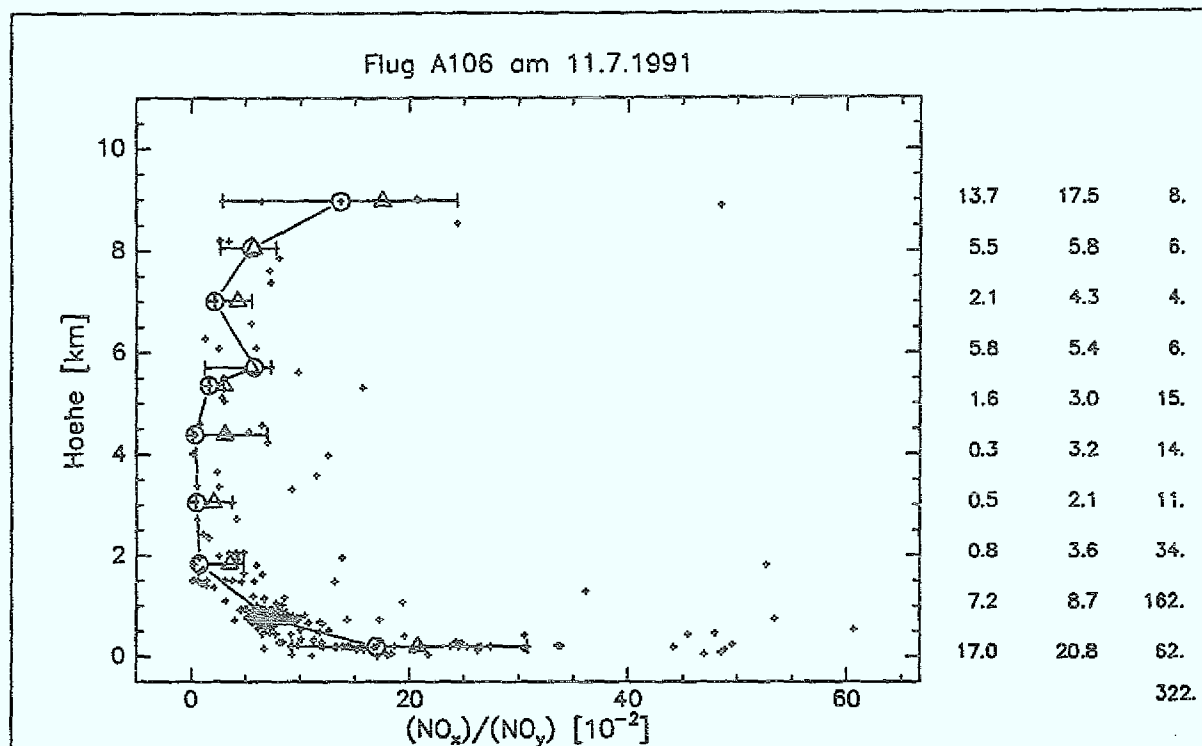


Fig.10.10_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_x)/(\text{NO}_y)$ -Verhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

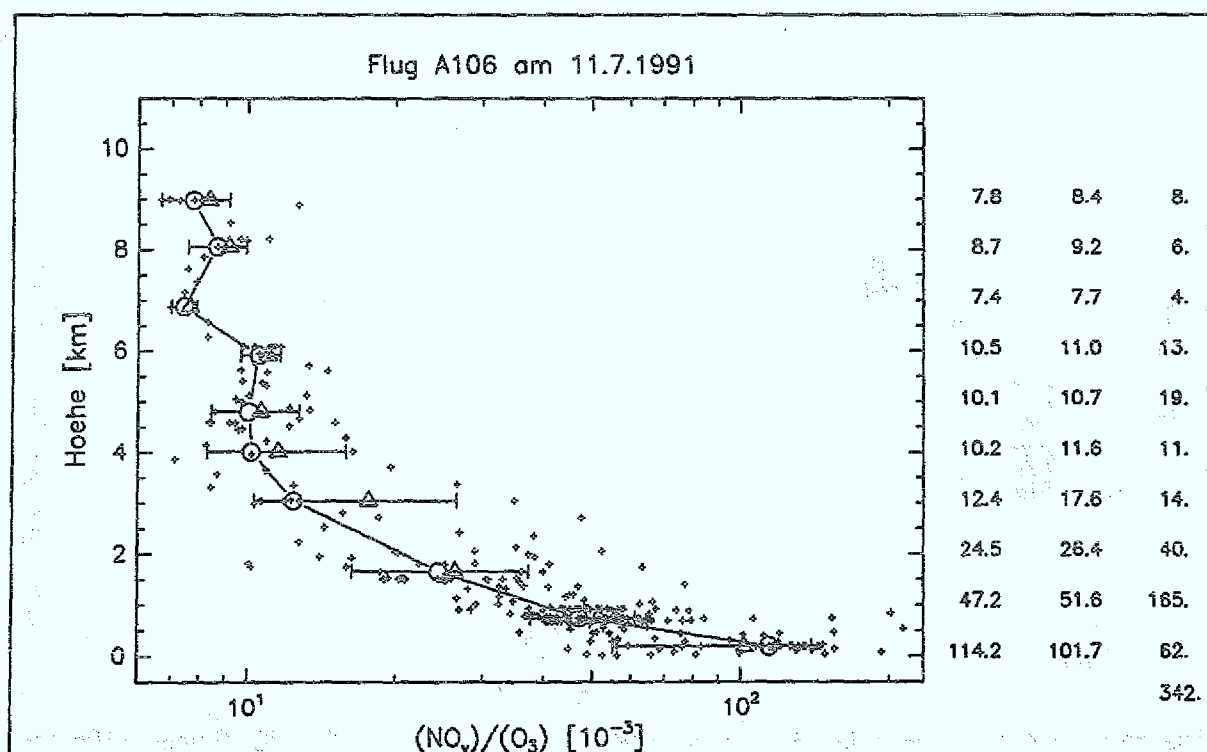


Fig.10.11_A106: Vertikalprofile der Minutenmittelwerte der $(\text{NO}_y)/(\text{O}_3)$ -Verhältnisse des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15- und 85 %-Perzentile (Balken) in den 1 km-Höhenintervallen.

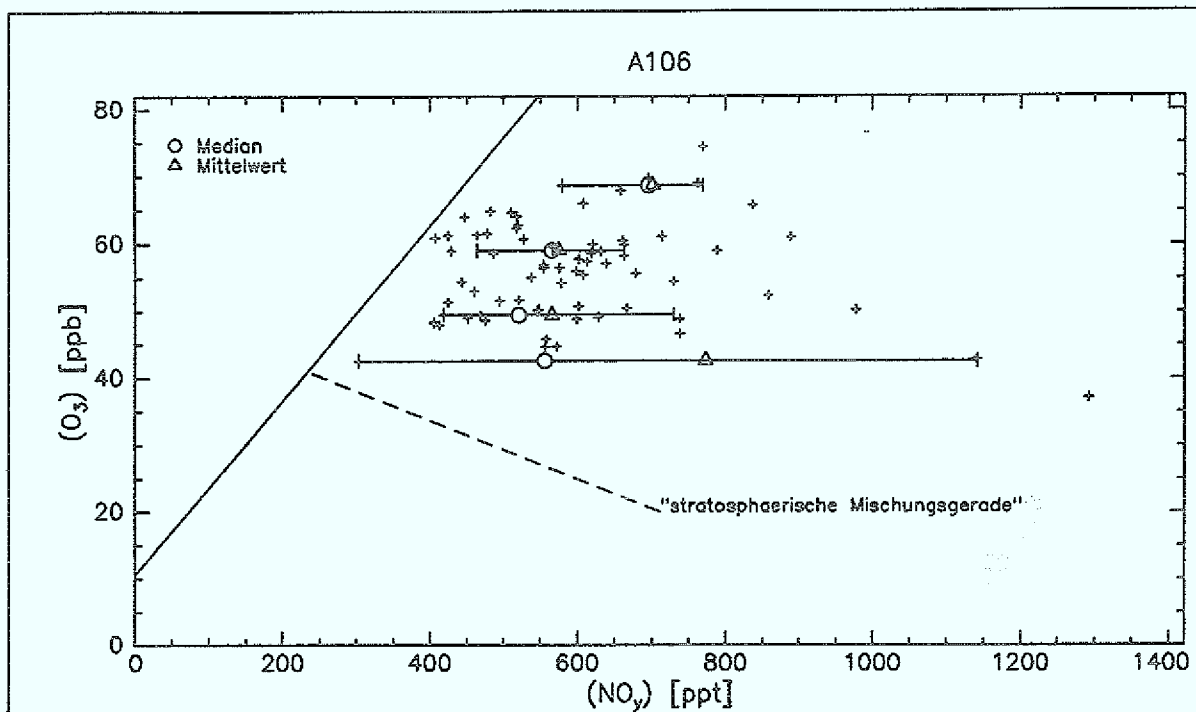


Fig.10.12_A106: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der freien Troposphäre des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 30 ppb-Ozonintervallen. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichsgerade aus Fig.7.1.

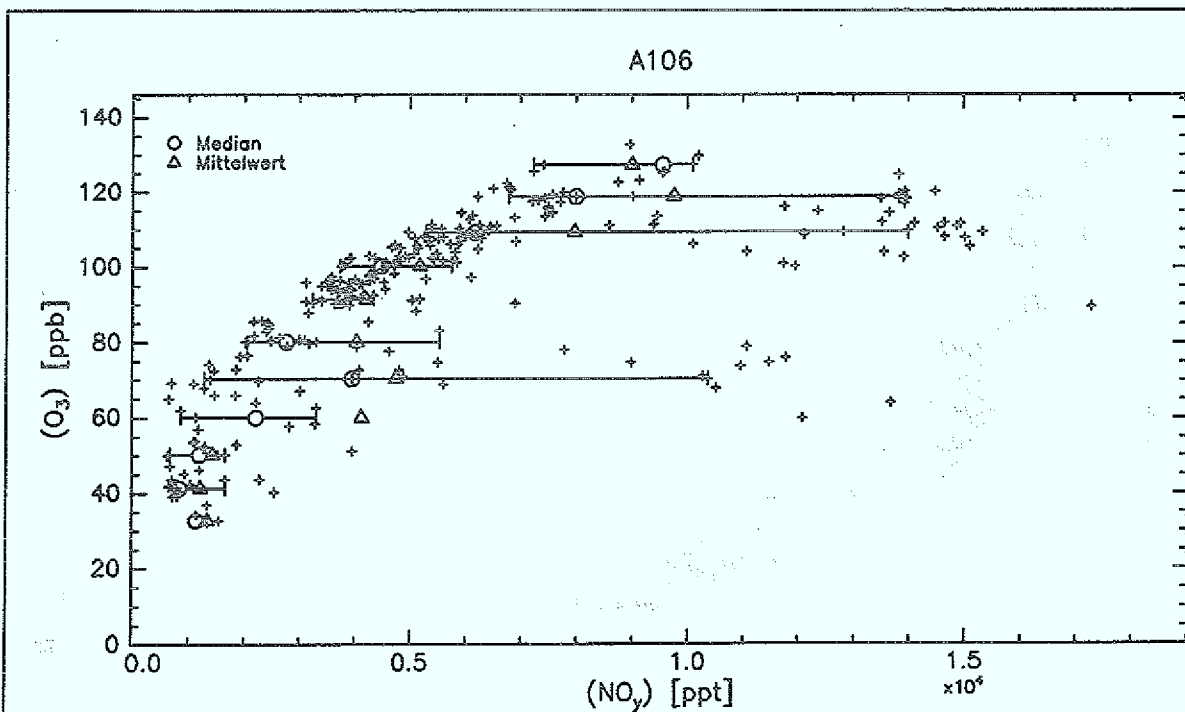


Fig.10.13_A106: Darstellung der $[(\text{NO}_y), (\text{O}_3)]$ -Wertepaare in der PBL des Fluges A106 am 11.7.1991. Ebenfalls dargestellt sind die Mediane (offene Kreise), Mittelwerte (offene Dreiecke) sowie die 15 -und 85 %-Perzentile (Balken) in den 10 ppb-Ozonintervallen.

11. Literaturverzeichnis

Acid Deposition Modeling Project

Development and implementation of chemical mechanisms for the regional acid deposition model (RADM), Report to U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., (1987)

Altshuller A.P.

The role of nitrogen oxides in nonurban ozone formation in the planetary boundary layer over N. America, W. Europe and adjacent areas of ocean
Atmos. Environm. 20, 245-268, (1986)

Atlas E.L., Ridley B.A., Hübler G., Walega J.G., Carroll M.A., Montzka D.D., Huebert B.J., Norton R.B., Grahek F.E., and Schauffler
Partitioning and Budget of NO_y Species During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment

JGR 97, NO.D10, 10449-10462, June 30, (1992)

Bailey J.C., Schmidl B. and Williams M.L.

Speciated Hydrocarbon Emissions from Vehicles operated over the Normal Speed Range on the Road

Atmospheric Environment 24a, No.1, 43-52, (1990)

Beck J.P., Reeves C.E., de Leeuw F.A.A.M., Penkett S.A.

The effect of aircraft emissions on atmospheric ozone in the northern hemisphere

Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieuhygiene

Report nr. 222201001, June 1990

Blake N.J., Penkett S.A., Clemitshaw K.C., Anwyl P., Lightman P., Marsh A.R.W., Butcher G.

Estimates of Atmospheric Hydroxyl Radical Concentrations from the Observed Decay of Many Reactive Hydrocarbons in Well-Defined Urban Plumes

JGR 98, NO.D2, 2851-2864, February 20, (1993)

Bollinger M.J., Sievers R.E., Fahey D.W. und Fehsenfeld F.C.

Conversion of Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and n-Propyl Nitrate to Nitric Oxide by Gold-Catalyzed Reduction with Carbon Monoxide

Analytical Chemistry, 55, No12, 1983 (1983)

Bottenheim J.W., Barrie L.A., Atlas E.

The Partitioning of Nitrogen Oxides in the Lower Arctic Troposphere During Spring 1988

Journal of Atmospheric Chemistry 17: 15-27, (1993)

Brasseur G., DeRudder A. and Simon P.C.

Implication for stratospheric composition of a reduced absorption cross section in the

Herzberg continuum of molecular oxygen,

Geophys. Res. Lett., 10, 20, (1983)

Brasseur Guy and Solomon Susan
Aeronomy of the Middle Atmosphere
D.Reidel Publishing Company
ISBN 90-277-1767-2 ASL5
(1984)

Briner and Perrottet
Détermination des Solubilités de l'Ozone dans l'eau et dans Une Solution Aqueuse de Chlorure de Sodium- Calcul des Solubilités de l'Ozone Atmosphérique dans les Eaux
Helv. Chim. Atmos. 22, 397 (1939)

Carroll M.A., Hastie D.R., Ridley B.A., Rodgers M.O., Torres A.L., Davis D.D, Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Schiff H.I., Karecki D.R., Harris G.W., MacKay G.I., Gregory G.L., Condon E.P., Trainer M., Hübler G., Montzka D.D., Madronich S., Albritton D.L., Singh H.B., Beck S.M., Shipham M.C. and Bachmeier A.S.
Aircraft Measurements of NO_x Over the Eastern Pacific and Continental United States and Implications for Ozone Production
JGR 95 NO.D7 10205-10233 (1990)

Calvert, J.G.,
Mechanism of NO₂ Photodissociation in the Energy-Deficient Region at 404.7 nm
Phys. Chem., 91,6339 (1987)

Chameides W. and Walker J.C.G.
A Photochemical Theory of Tropospheric Ozone,
JGR December 20 (1973)

Chameides W.L. and Davis D.D.
Ozone Precursors and Ozone Photochemistry over Eastern North Paaacific during the Spring of 1984 based on the Nasa GTE/CITE 1 Airborne Observations.
JGR 94, No. D7, 9799-9808, July 20, (1989)

Chang T.Y. and Rudy S.
Ozone-Precursor Relationships: A Modeling Study of Semiempirical Relationships
Environ. Sci. Technol., 27, 2213-2219, (1993)

Chatfield R. B. and Crutzen P.J.
Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors
J.Geophys. Res. 89, 7111-7132 (1984)

Clough P.N. and Thrush B.A.
Mechanism of the chemoluminescent reaction between NO and O
Trans. Faraday Soc. 63,915-925 (1967) 92

Cox R.A.
Atmospheric Chemistry of NO and Hydrocarbons influencing Tropospheric Ozone
I.S.A. Isaksen (ed.), Tropospheric Ozone, 263-292.
C by Reidel Publishing Company (1988)

Crutzen P.J.

A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere
Pure Appl. Geophys. 106-108 1385 (1973)

Crutzen, P.J.,

The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere
Ann.Rev.Earth.Pla.Sci., p.443-472, (1979)

Crutzen, P.J.

Atmospheric interactions- homogeneous gas reactions of C, N, and S containing compounds,
in The Major Biogeochemical cycles and Their Interactions,
edited by B. Bolin and R.B. Cook, pp. 67-114,
John Wiley and Sons, New York, (1983)

Danielson E.F. and Mohnen V.A.

Project Duststorm Report: Ozone Transport, in situ measurements, and meteorological
analysis of tropopause folding
JGR 82, 5867-5877, (1977)

Davidson J.A., Cantrell C.A., McDaniel A.H., Shetter R.E., Madronich S., Calvert J.G.

Visible absorption cross sections for NO₂ as a function of temperature
JGR 93, 7105-7112, (1988)

DeMore W.,B., Margitan J.J., Molina M.J., Watson R.T., Golden D.M., Hampson R.F.,
Kurylo M.J., Howard C.J. and Ravishankara A.R.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling
Evaluation 7, JPL Publ., 85-37, July 1, (1985)

Derwent

Two-dimensional model studies of the impact of aircraft exhaust emissions on tropospheric
ozone
Atmospheric environment 16, 1997-2007, 1980

Dickerson R.R., Stedman D.H., and Delany A.C.

Direct Measurements of Ozone and Nitrogen Dioxide Photolysis Rates in the Troposphere
JGR 87, 4933-4946, (1982)

Dickerson, R.R.

Measurements of reactive nitrogen compounds in the troposphere
Atmos. Environ. 18, 2585-2593, (1984)

Dickerson, R.R.

Reactive nitrogen compounds in the Arctic
JGR 90, D6, 10739-10743, (1985)

Dickerson R.R., Huffman G.J., Luke W.T., Nunnermacker L.J., Pickering K.E., Leslie A.C.D.,
Lindsey C.G., Slinn W.G.N., Kelly T.J., Daum P.H., Delany A.C., Greenberg J.P.,
Zimmermann P.R., Boatman J.F., Ray J.D., Stedman D.H.

Thunderstorms: An Important Mechanism in the Transport of Air Pollutants
Science, 235, 460-465, (1987)

Dodge M.C.

Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationship

Proceedings of the International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and Its Control

Vol II, edited by B. Dimitrades, EPA Rep. EPA-600/3-77.001b, pp.881-889

U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., (1977a)

Dodge M.C.

Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model

Rep. EPA-600/3-77-048, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., (1977b)

Drummond A.J., Volz A. and Ehhalt D.H.

An Optimized Chemoluminescence Detector for Tropospheric NO Measurements

J. Atmos. Chem. 2, 287-306. (1985)

Drummond J.W., Ehhalt D.H. and Volz A.

Measurements of Nitric Oxide Between 0-12 km Altitude and 67 N to 60 S Latitude Obtained During STRATOZ III

JGR 93,NO.D12, 15831-15849 (1988)

Ehhalt D.H. and Drummond J.W.

The tropospheric cycle of NO_x

in Chemistry of the Unpolluted and polluted Troposphere

edited by H.W. Georgii and W. Jaeschke, 219-252

D.Reidel, Hingham, Mass., (1982)

Ehhalt D.H., Rohrer F., Wahner A.

Sources and distribution of NO_x in the upper troposphere at northern latitudes

JGR 97, 3725 (1992)

Engel A. und Schmidt U.

Spurengasmessungen zur Charakterisierung der Stratosphärischen Zirkulation in der Nordhemisphäre im Winter

Abschlußbericht zum Vorhaben 01 VOZ 14/5 im Ozonforschungsprogramm (1994)

Fahey D. W., Eubank C.S., Hübler G. und Fehsenfeld, F.C.

Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of Total Reactive Odd-Nitrogen NO_y in the Atmosphere

J.Atmos.Chem. 3, 435-468 (1985)

Fahey D. W., Kelly K.K., Kawa S.R., Tuck A.F., Loewenstein M., Chan K.R., Heidt L.E.

Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres

Nature Vol 344, 22 March (1990)

Fahey D. W., Hübler G., Parrish D.D., Williams E.J., Norton R.B., Ridley B.A., Singh H.B., Liu S.C., and Fehsenfeld F.C.

Reactive Nitrogen Species in the Troposphere: Measurements of NO , NO_2 , HNO_3 , Particulate Nitrate, Peroxyacetyl Nitrate (PAN), O_3 , and Total Reactive Odd Nitrogen (NO_y) at Niwot Ridge, Colorado

JGR 91, NO. D9, 9781-9793, (1986)

Fahey D. W., Solomon S., Kawa S.R., Loewenstein M., Podolske J.R., Strahan S.E., Chan K.R.

A diagnosis for denitrification in the winter polar stratospheres

Nature Vol 345 21 June (1990)

Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Fahey D.W.

The measurement of NO_x in the non-urban troposphere

I.S.A. Isaksen (ed.), Tropospheric ozone, Reidel Publishing Company, 185-215, (1988)

Fehsenfeld F.C. and Liu S.C.

Tropospheric Ozone: The Distribution and Sources

in *Ozone in the Troposphere*

edited by Sturgiss and Hewitt, Elsevier, New York, (1992)

Fishman, J. and P.J. Crutzen

The Origin of Ozone in the Troposphere

Nature 274, p.855 ff, 1978

Franzblau E. and Popp C.J.

Nitrogen Oxides produced from lightning

JGR 94, NO.D8, 11089-11104, August 20, (1989)

Gardner E.P., Sperry P.D., Calvert J.G.

Primary Quantum Yields of NO_2 Photodissociation

JGR 92, 6642-6652 (1987)

Galbally I.E. and Roy C.R.

Destruction of ozone at the earth's surface

Q.J.R. Meteor. Soc. 106, 599-620, (1980)

Herman J.R., Mc Peters R. and Larko D.

Ozone Depletion at Northern and Southern Latitudes Derived from January 1979 to December 1991 Total Ozone Mapping Spectrometer Data

JGR 98 12,783-12,7893 (1993)

Hidalgo H. and Crutzen P.J.

The tropospheric and stratospheric composition perturbed by NO_x emissions of high altitude aircraft

JGR 82, 5833-5866, 1977

Hipskind Stephen R., Gregory G. L., Glen W.S., Hill G.F. and Danielson E.F.

Correlations between ozone and carbon monoxide in the lower stratosphere, folded tropopause and maritime troposphere

JGR 92, No.D2, Pages 2121-2130, February 20 (1987)

Holton J.R.

An introduction to Dynamic Meteorology

International Geophysics Series

Academic Press New York San Francisco London (1972)

Hoskins B.J., McIntyre M.E. and Robertson A.W.

On the use and significance of isentropic potential vorticity maps

Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society

Vol.111, 877-946, (1985)

Huebert B.J. and Robert C.H.

The dry deposition of nitric acid to grass

JGR 90, 2085 (1985)

Hübler G., Fahey D. W., Kelly K.K., Montzka D.D., Carroll M.A., Tuck A.F., Heidt L.E.,

Pollock W.H., Gregory G.L., Vedder J.F.

Redistribution of reactive odd nitrogen in the lower Arctic stratosphere

Geophys. Res. Lett., 17, 453-456, (1990)

Hübler G., Montzka D.D., Norton R.B., Murphy P.C., Fehsenfeld F.C., Liu S.C., Ridley R.B.,

Walega J.G., Atlas E., Grahek F.E., Heidt L.E., Merrill J., Huebert B.J. and Bodhaine B.A.

Total Reactive Oxidized Nitrogen (NO_y) in the remote Pacific Troposphere and its Correlation with O_3 and CO :

Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 1988

JGR 97, NO. D10, 10427-10447, June 30, (1992)

Hübler G., Fahey D.W., Ridley B.A., Gregory G.L. and Fehsenfeld F.C.

Airborne Measurements of Total Reactive Odd nitrogen (NO_y)

JGR 97, NO. D9, 9833-9850, June 20, (1992)

Isaksen I.S.A.

The tropospheric ozone budget and possible man made effects

Proceedings of quadrennial ozone symposium, WMO, Boulder 4-9 august, 1980

Isaksen, I.S.A.,

NATO\$ASI Series,

D. Reidel, p. 293-302, (1988)

Jet Propulsion Laboratory

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: evaluation #8

JPL-Publications 87-41

NASA Pasadena (1987)

Joseph J.D., Wiscombe J. and Weinman J.A.,

The delta Eddington approximation for radiative flux transfer

J. Atmos. Sci. 33, 2452-2459, (1976)

Junkermann W., Platt U., Volz A.

A Photoelectric Detector for the Measurement of Photolysis Frequencies of Ozone and other Atmospheric Molecules

J. Atmos. Chem. 8, S.203-227 (1989)

Kavanaugh M.

New estimates of NO_x from aircraft: 1975-2025

paper presented at the 81st Annual Meeting of APCA, (1988)

Kawa S.R., Fahey D.W., Kelly K.K., Dye J.E., Baumgardner D., Gandrud B.W., Loewenstein M., Ferry G.V., and Chan K.R.

The Arctic Polar Stratospheric Cloud Aerosol: Aircraft Measurements of Reactive Nitrogen, Total Water, and Particles

JGR 97 NO.D8, 7925-7938, May 30, (1992)

Kelly, T.J., D.H. Stedman, J.A. Ritter and R.B. Harvey

Measurements of Oxides of Nitrogen and Nitric Acid in Clean Air

JGR 85, 7417-7425, (1980)

Kley D., Drummond J.W., McFarland M. and Liu S.C.

Tropospheric profiles of NO_x

JGR 86, C4, 3153-3161, (1981)

Kley, D., Geiss, H., Heil, T., Holzapfel, Ch.

Ozon in Deutschland- Die Belastung durch Ozon in ländlichen Gebieten im Kontext der neuartigen Waldschäden

Monographien des Forschungszentrums Jülich, Band 2/ (1990)

Kley, D., Ko, M., Wofsy, S., Zhadin, E.

Ozone impacts from current and projected subsonic and super-sonic aircraft,

Chapter 10, UNEP/WMO Scientific Assessment of ozone Depletion, 1991

Kley, D., Geiss, H., Mohnen, V.A.

Concentrations and Trends of Tropospheric Ozone and Precursor Emissions in the United States and Europe

submitted to Proceedings of the CHEMRAWN VII World Conference, Dec. 2-6, 1991,

Baltimore, MD USA, Editor J.G. Calvert, Blackwell Sci. Publications, March 1992

Kley, D., Geiss, H., Mohnen V.A.

Tropospheric Ozone at Elevated Sites and Precursor Emissions in the United States and Europe

Atmospheric Environment, 28, 149-158, 1994

Kley, D., Geiss, H., Heil, Th., Holzapfel, Ch.

Concentration, trend and distribution of reactive trace gases in rural Germany in the context of forest damage

Internationaler Kongreß Waldschadensforschung: Wissenstand und Perspektiven,

Forschungsbeirat Waldschäden/Luftverunreinigungen der Bundesregierung und der Länder, B.

Ulrich (Hrsg.) Band I, S. 165-176, 1989

Ko M., K.W., Sze N.D. and Weisenstein D.K.

Use of satellite data to constrain the model-calculated atmospheric lifetime for N_2O :

Implications for other trace gases

JGR 96, 7547-7552, (1990)

Kochs A.

Aufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit von photoelektrischen Strahlungsempfängern,

Diplomarbeit, FH Aachen, Abt. Jülich, (1988)

Kondo Y., Amedieu P., Koike M., Iwasaka Y., Newman P.A., Schmidt U., Matthews W.A., Hayashi M., Sheldon W.R.

Reactive Nitrogen, Ozone, and Nitrate Aerosols Observed in the Arctic Stratosphere in January 1990

JGR 97 NO.D12, 13025-13038, Aug.20, (1992)

Kondo Y., Matthews W.A., Iwata A., Morita Y. and Takagi M.

Aircraft measurements of oxides of nitrogen along the eastern rim of the asian continent

J. Atmos. Chem. 5, 37-58, (1987)

Kotamarthi V.R., Ko M.K.W., Weisenstein D.K., Rodriguez J.M. and Sze N.D.

Effect of lightning on the concentration of odd nitrogen species in the lower stratosphere: An update

JGR 99, NO.D4, 8167-8173, april 20, (1994)

Lacis A.A., Wuebbles D.J., Logan J.A.

Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone

JGR 95, 9971, (1990)

Leighton, P.A.

Photochemistry of Air Pollution,

Acad. Press, New York (1961)

Lerner A.B., Madronich S., McKenna D., Pätz H.-W., Schmitt R., Schultz M., Volz-Thomas A.

Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO₂ aboard the C-130

Instrumentation and Clear Sky Data

in Vorbereitung

Lerner A.,

Zur Bestimmung von Stickoxiden und der Photolyserate von NO₂ in der freien Troposphäre

Diplomarbeit an der Universität Heidelberg (1991)

Levy II H. and Moxim W.J.

Simulated global distribution and deposition of reactive nitrogen emitted by fossil fuel combustion

Tellus 41B, 256-271, (1989)

Lin X., Trainer M., and Liu S.C.

On the Nonlinearity of the Tropospheric Ozone Production

JGR 93 NO.D12, 15879-15888, December 20, (1988)

Liu S.C., Kley D., McFarland M., Mahlmann J.D. and Levy II H.

On The Origin of Tropospheric Ozone

JGR 85 NO.C12, 7546-7552, (1980)

Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hübler G., and Murphy P.C.

Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions

JGR 92, NO.D4, 4191-4207, April 20, (1987)

Logan Jennifer A.
 Nitrogen Oxides in the Troposphere
 Global and Regional Budgets
 JGR 88, NO.C15, 10785-10807, Dec 20 (1983)

Logan J. A., Prather J., Wolfsy S.C., and McElroy Michael B.
 Tropospheric Chemistry: A Global Perspective
 JGR 86 NO.C8, 7210-7254, August 20 (1981)

Madronich S.
 Photodissociation in the Atmosphere,
 JGR 92, 9740-9752 (1987)

Madronich S., D.R. Hastie, B.A. Ridley and H.I. Schiff
 Measurement of the Photodissociation Coefficient of NO_2 in the Atmosphere: I. Method and
 Surface Measurements
 J. atmos. chem. 1, 3-25, (1983)

McKenna D.S.
 TOASTE- Report
 Campaign (21st June to 12th July 1991)
 U.K. Meteorological Office
 Atmospheric Chemistry Group
 (1992)

McKenna D.S. & Lerner A.
 The Composition of the Upper Troposphere in the Vicinity of a Tropopause Fold:
 Implications for Stratosphere/Troposphere Exchange
 Final Report to the CEC STEP Programme Contract (PL890029):
 The Transport of Ozone and Stratosphere Troposphere Exchange: TOASTE
 (1992)

Mc Ray G.J and Russell A.G.
 Dry Deposition of nitrogen containing species
 in Deposition Both Wet and Dry,
 Hicks B.B., chapter 9, 153-193
 Acid Precipitation series,
 J.I. Teasley, Series Ed., Butterworth, Boston, (1984)

Meier R.R., Anderson D.E. and Nicolet M.
 Radiation field in the troposphere and stratosphere from 240-1000 nm I: general analysis,
 Planet Space Sci. 30, 923-933 (1982)

Mihelcic D., Müssgen P., Pätz H.W. and Volz A.
 Measurements of JNO_2 by a photoelectric detector and chemical actinometry using ESR-
 Spectroscopy,
 manuscript in preparation

Mohnen V.A., Goldstein W. and Wang W.-C.
 Tropospheric Ozone and Climate Change
 Air & Waste 43 (1993)

Murphy D.M., Fahey D.W., Proffit M.H., Liu S.C., Chan K.R., Eubank C.S., Kawa S.R., Kelly K.K.

Reactive nitrogen and its correlation with ozone in the lower stratosphere and upper troposphere

JGR 98, 8751-8773 (1993)

Murphy D.M. and Fahey D.W.

An estimate of the flux of stratospheric reactive nitrogen and ozone into the troposphere

JGR 99, NO.D3, 5325-5332, march 20, (1994)

NASA National Aeronautics and Space Administration

Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric

Modeling-

JPL Publication 85-37 (1985)

Nicolet M.

On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere

Planet. Space Sci., 637, (1975)

Nicholls S.

Measurements of turbulence by an instrumented aircraft in a convective atmospheric boundary layer over the sea.

Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 104, 653-676

Packmohr R.

Aufbau zur Messung der diffusen Himmelsstrahlung,

Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Fachbereich Physikalische Technik (1989)

Parrish D.D., Murphy P.C., Albritton D.L. and Fehsenfeld F.C.,

The measurement of the photodissociation rate of NO₂ in the atmosphere,

Atmos. Environ. 17, 1365-1379, (1983)

Parrish D.D., M. Trainer, E.J. Williams, et al.

Measurements of the NO_x-O₃ Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado

JGR 91, 5361-5370, (1986)

Petersen J.T.

Calculated actinic fluxes (290- 700 nm) for air pollution photochemistry applications,

EPA-600/4-76-025 (1976)

Penndorf R.

Tables of the Refractive Index for Standard Air and the Rayleigh Scattering Coefficient for the Spectral Region between 0.2 and 20.0 μ and Their Application to Atmospheric Optics

Journal of the Optical Society of America, Vol.47, Number 2 (1955)

Penner J.E., Atherton C.S., Dignon J., Walton J.J. and Hameed S.

Tropospheric Nitrogen: A Three-Dimensional Study of Sources, Distributions, and Deposition

JGR 96, NO.D1., 959-990 (1991)

Pickering K.E., Dickerson R.R., Huffman G.J., Boatman J.F., and Schanot A.
Trace Gas Transport in the Vicinity of Frontal Convective Clouds
JGR 93 NO.DI, 759-773 January 20 (1988)

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

Poppe, D., M. Wallasch and J. Zimmermann
The Dependence of the Concentration of OH on its Precursors under Moderately Polluted
Conditions: A Model Study
J. Atmos. Chem. 16, 61-78, (1993)

Price J.D. and Vaughan G.
Statistical studies of cut-off-low systems
Ann. Geophysicae 10, 96-102, (1992)

Readings C.J.
The use of aircraft to study the atmosphere: The Hercules of the Meteorological Research
flight
Meteorological Magazine 114, 1985

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

Ritter J.A., Stedman D.H., Dickerson R.R. and Blackburn T.E.,
Dependence of $\text{JO}_3\text{-O}^1\text{D}$ on the choice of extraterrestrial solar irradiance data,
Environ. Sci. Tech. 21, 505-508, (1987)

Roedel Walter
Physik unserer Umwelt Die Atmosphäre
ISBN 3-540-54285-X
Springer Verlag Berlin Heidelberg (1992)

Sandholm S. T., Bradshaw, J.D., Chen, G., Singh, H.B., Talbot, R.W., Gregory, G.L.,
Blake, D.R., Dachse, G.W., Browell, E.V., Barrick, J.D.W., Shiphham, M.A.,
Bachmeier, A.S., and Owen, D.
Summertime Tropospheric Observations Related to NxOy Distributions and Partitioning Over
Alaska: Artic Boundary Layer Expedition 3A
JGR 97, NO. D15, 16481-16509, october 30, (1992)

Schoeberl M.R., Lait L.R., Newman P.A. and Rosenfeld J.E.
The structure of the polar vortex
JGR 97, NO. D8, 7859-7882, may 30, (1992)

Schwartz and White
Solubility equilibria of the nitrogen oxides oxyacides in dilute aqueous solution
Adv. Environ. Sci. Eng., 4, 1-45, (1981)

Seiler W.

The cycle of atmospheric CO

Tellus, 26, 116-135, (1974)

Seiler W. and Warneck P.

Decrease of carbon monoxide mixing ratio at the tropopause

JGR 77, 3204-3214, (1972)

Shell R.B.

An Introduction to Boundary Layer Meteorology

Kluwer Academic Publishers (1988)

ISBN 90-277-2768-6

Shetter R.E., Davidson J.A., Cantrell C.A., Burzynski N.J. and Calvert J.G.

Temperature Dependence of the Atmospheric Photolysis Rate Coefficient for NO₂

JGR 93, 7113-7118 (1988)

Shetter R.E., McDaniel A.H., Cantrell C.A., Madronich S. and Calvert J.G.,

Actinometer and Eppley Radiometer Measurements of the NO₂-photolysis rate Coefficient

During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment,

J.G.R. 97, pp. 10349-10360, (1992)

Smit, H.G.J., Sträter, W., Loup, H., Kley, D.

Ozone Profiles at Jülich, FRG, during 1988 and 1989

Berichte der KFA-Jülich- Nr.2337, 1989

Smit H.G.J., Kley D., Loup H. and Sträter W.

Distribution of Ozone and Water Vapour obtained from Soundings over Jülich: Transport versus Chemistry

A contribution to subproject TOR

The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92

edited by P.M. Borrell et al. pp. 145-148

SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands (1993)

Johannes Staehelin, Juerg Thudium, Ralph Buehler, Andreas Volz-Thomas, Werner Graber

Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland)

submitted to Atmospheric Environment Nov. 1992

Staehelin J., Schmid W.

Trend analysis of tropospheric ozone concentrations utilizing the 20-year data set of balloon soundings over Payerne (Switzerland)

Atmos. Environ. 25A, 1793 (1991)

Stamnes K.S. et al. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media

Applied Optics 27, 2501-2509, (1988)

Stedman D.H. and Shetter R.E.

The global Budget of atmospheric nitrogen species in Trace Atmospheric Constituents

edited by S.E. Schwartz, 411-454

John Wiley, New York, (1983)

Stewart R.W., Hameed S. and Pinto J.P.
Photochemistry of Tropospheric Ozone
JGR 82, No.21, 3134 (1977)

Stockwell W.R., Middleton P., Chang J.S. and Tang X.
The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling
JGR 95,16343-16367 (1990)

Stockwell W.R. and Kley D.
The Euro-Radm Mechanism
A Gas-Phase Chemical Mechanism For European Air Quality Studies

Trainer M., Parrish D.D., Buhr M.P., Norton R.B., Fehsenfeld F.C., Anlauf K.G., Bottenheim J.W., Tang Y.Z., Wiebe H.A., Roberts J.M., Tanner R.L., Newman L., Bowersox V.C., Meagher J.F., Olszyna K.J., Rodgers M.O., Wang T., Berresheim H., Demerjian K.L., and Roychowdhury U.K.
Correlation of Ozone with NO_y in Photochemically Aged Air
JGR 98, NO.D2, 2917-2925, February 20 (1993)

Tremmel H.G., Junkermann W., Slemr F. and Platt U.
On the distribution of hydrogen peroxide in the lower troposphere over the north eastern U.S. during late summer 1988
JGR 98, D1, 1083-1099, (1993)

Vandersee W., Wege K. Weigl E. und Claude H.
Ozonstudien am Hohenpeißenberg
Berichte des Deutschen Wetterdienstes
Offenbach am Main 1993
Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes

VDI-Kommission Reinhaltung der Luft
Maßnahmen gegen den Sommersmog
Umwelt, Nr.5, 197-200, (1992)

Volz-Thomas A.
Trends in photo-oxidant concentrations
In: Photo-Oxidants: Precursors and Products
A contribution to subproject TOR
Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, Garmisch-Partenkirchen, 23-27 March 1991
P. Borrell, P.M. Borrell and W. Seiler Editors
SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands, pp. 59-64, 1993

Wang W.-C., Zhuang Y.-C., Bojkov R.D.
Climate implications of observed changes in ozone vertical distributions at middle and high latitudes of the northern hemisphere
Geophys. Res. Lett. 19 1567 (1993)

Warnek Peter
Chemistry of the Natural Atmosphere
Int. Geophys. Series 41
Academic Press INC (1988)
ISBN 0-12-735630-4
Kap.5.5

Wellerdick A.,
Bau und Kalibrierung zweier Fotometer zur Bestimmung der Photolysefrequenz des NO₂-
Moleküls
Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, Fachbereich Physikalische Technik
(1989)

Whitby & Altwicker
Acethylene in the atmosphere
Sources, representative ambient concentrations and ratios to other hydrocarbons.
Atmos. Environment 12, 1289-1296, (1978)

World Meteorological Organization (WMO)
Global Ozone Research and Monitoring Project Report NO.16
Atmospheric ozone 1985
Geneva, Switzerland (1986)

12. Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt, Direktor des Instituts für Umweltphysik an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg, möchte ich herzlich für seine Bereitschaft danken, die vorliegende Forschungsarbeit zu unterstützen. Seine vielen konstruktiven Vorschläge haben sehr wesentlich zur wissenschaftlichen Diskussion in dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Dieter Kley, Direktor des Instituts für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG) Teilinstitut 2: Chemie der belasteten Atmosphäre am Forschungszentrum Jülich, möchte ich ebenfalls herzlich danken, daß er die Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut ermöglichte und durch seine zahlreichen Denkanstöße und weitergehenden Fragestellungen zu einer wesentlichen Vertiefung des Verständnisses und der Aussagekraft der gewonnenen Daten beitrug.

Herrn Dr. Danny McKenna, Leiter der Atmospheric Chemistry Group in der Abteilung Meteorological Research Flight (MRF) des britischen Meteorological Office, danke ich für seine vielfältige Hilfe und intensive Zusammenarbeit bei der Durchführung der Meßflüge in England. Darüberhinaus möchte ich mich sowohl für seine unentbehrlichen Darstellungen der meteorologischen Rahmenbedingungen als auch für seine Bereitschaft bedanken, spezielle, zur Interpretation der Smogepisoden benötigte Rückwärtstrajektorien anfertigen zu lassen.

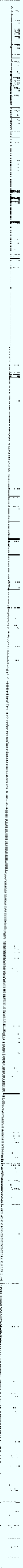
Herr Dr. Andreas Volz-Thomas, stellvertretender Direktor des ICG-2, hat mir durch seine vielumfassende Unterstützung der Experimente und seine unermüdliche Beratung in so vielen organisatorischen und technischen Details sehr geholfen. Von ihm gingen ebenfalls wichtige Impulse für die wissenschaftliche Diskussion der vorliegenden Dissertation aus. Auch ihm gilt für seine ständige Bereitschaft zur Unterstützung und Begleitung in den letzten vier Jahren mein ganz besonderer Dank.

Herrn Dr. Frank Arnold, Privatdozent an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg, danke ich für seine Begutachtung und sein großes Interesse an dem Thema dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des ICG-2 sei an dieser Stelle für ihre Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft in den letzten vier Jahren herzlich gedankt. Ebenfalls möchte ich mich bei den Mitarbeitern des MRF (Meteorological Research Flight) für die Gastfreundschaft bedanken, die mir während meiner Aufenthalte in England entgegengebracht wurde und die die Zusammenarbeit sehr unterstützte.

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektrotechnischen Werkstätten sowohl im ICG als auch im MRF möchte ich für ihre flexible, sich auf die jeweiligen Probleme einstellende Haltung bei den vielen Anfertigungen von Bauteilen für die Meßinstrumente danken. Gleichmaßen gilt mein Dank Herrn Böhmermann von der Glasbläserei des ICG für die Herstellung unentbehrlicher Glasbauteile.

Abschließend möchte ich all denen, die nicht namentlich erwähnt wurden, jedoch mit vielen Hilfestellungen zur Durchführung des Forschungsvorhabens beigetragen haben, ganz herzlich danken.



Jül-3008
Dezember 1994
ISSN 0944-2952