

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

**Messungen von Spurengasen und
Photolyseraten während der
FIELDVOC Kampagne in
Pointe de Penmarc'h, Bretagne:
Ein Beitrag zur Ozonbilanz**

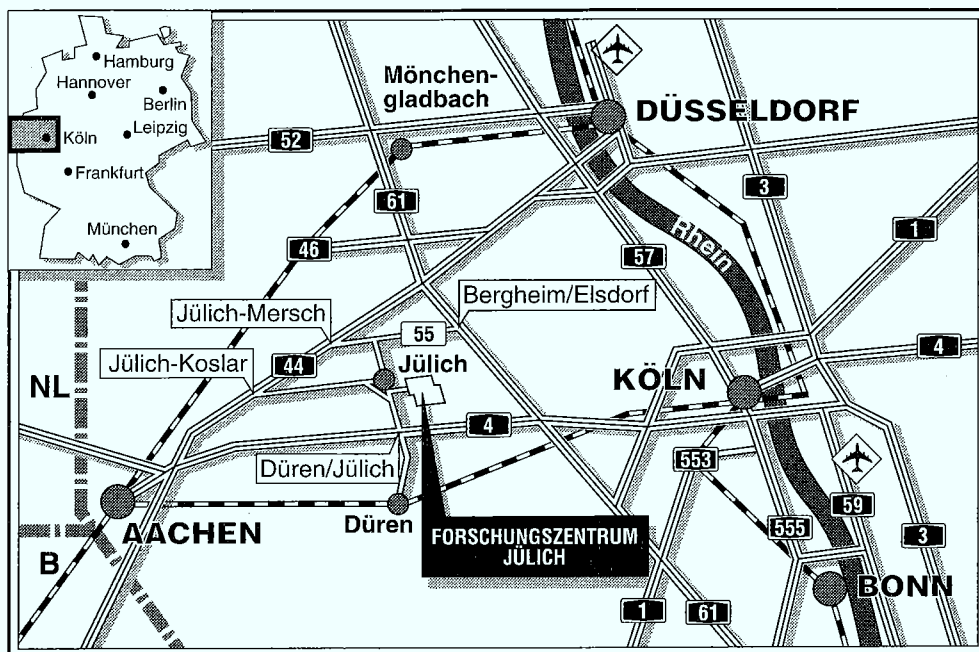
Hartwig Harder

Norbert Houben

Hans-Werner Pätz

Ulrich Platt

Andreas Volz-Thomas



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3144

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3144

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Messungen von Spurengasen und Photolyseraten während der FIELDVOC Kampagne in Pointe de Penmarc'h, Bretagne: Ein Beitrag zur Ozonbilanz

Hartwig Harder Norbert Houben Hans-Werner Pätz
Ulrich Platt* Andreas Volz-Thomas

*Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, D-69120 Heidelberg

Abstract

Measurements of O_3 , NO, NO_2 , NO_y , the photolysis frequency of NO_2 , i.e. J_{NO_2} , and meteorological parameters were made with our mobile laboratory during a four week period in June 1993 at Pointe de Penmarc'h, which is located at the South-western edge of the Bretagne. NO was measured with an improved version of the ECO Physics chemiluminescence instrument (Model CLD 770 Al ppt). For NO_2 a second chemiluminescence instrument was used in combination with a photolytic converter and NO_y , i.e. the sum of oxidised nitrogen compounds with an oxidation stage of II or higher, was converted to NO by conversion on a hot gold surface ($T = 300K$) in the presence of CO and measured with a third NO detector. The detection limits were 5, 20 and 50 ppt, respectively, for 1 h averages. Ozone was measured by UV absorption (Thermo Instruments, Model 49). The photolysis frequency of NO_2 was inferred from measurements of the (spherically integrated) actinic flux in the appropriate wavelength interval (320-420 nm) using a filter radiometer (Meteorologie Consult), which was calibrated by chemical actinometry.

This report discusses the measurements and quality assurance procedures, as well as the comparison with data obtained by other techniques, e.g. differential optical absorption spectroscopy. The data are discussed in terms of distribution of emission sources, prevailing meteorology and chemical processing. The lowest NO_x concentrations around or below 100 ppt were observed in maritime air during a period of strong westerlies. Much higher values were observed when the wind was from the land. In addition, the data were often influenced by nearby emission sources, such as fishing boats and automobile traffic.

The measurements allowed the estimation of the photochemical ozone production rate P_{O_3} and the concentration of peroxy radicals from the photostationary state of NO and NO_2 . These estimates are used to investigate the budget of O_3 in a land sea breeze system. From the budget, it is suggested that substances other than peroxy radicals may have a strong influence on the NO_2/NO ratio at Penmarc'h and thus lead to an overestimation of the photochemical ozone formation rate. A likely candidate in these marine air masses is BrO, which is formed from the oxidation by O_3 of Br atoms that arise from the photolysis of methyl bromide. Thus, our data present some, albeit indirect, experimental support of the importance of halogen chemistry in the marine boundary layer.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	1
2. Theorie.....	3
2.1. Zur Ozonbilanz in der Troposphäre	3
2.1.1. Bruttoproduktion von O ₃	5
2.1.2. Bruttoverluste von Ox	7
3. Experimenteller Aufbau	10
3.1. Meßort.....	10
3.2. Instrumente und Verfahren.....	13
3.2.1. Meteorologische Parameter.....	13
3.2.2. Messung von O ₃	15
3.2.3. Messung von oxidierten Stickstoffverbindungen (NO, NO ₂ , NO _y).....	16
3.2.4. Einlaßsystem.....	21
3.2.5. Meßdatenaufzeichnung	22
4. Durchführung der Messungen.....	24
4.1. Kalibrierung der Stickoxidmeßgeräte.....	24
4.2. JNO ₂	30
4.3. Psychrometer	30
5. Ergebnisse.....	31
5.1. Windrichtungsverteilung.....	42
5.2. Absicherung der NO _x -Daten	44
5.3. Absicherung der NO ₂ -Daten (Vergleich CLD/DOAS).....	49
6. Diskussion.....	58
6.1. Ozonbilanz in Reinluft.....	60
6.2. Ozonbilanz während eines Landseewindsystems	64
7. Zusammenfassung	71
8. Literaturverzeichnis.....	73
Anhang I: Verwendete Reaktionen	77
Anhang II : Bodenwetterkarten vom 27.-29.Mai und 4.Juni.....	79

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Bedeutung biogener Emissionen von organischen Verbindungen in zunehmendem Maße die Atmosphärische Chemie beschäftigt. So sind pflanzliche Emissionen von reaktiven Kohlenwasserstoffen, wie Isopren und Terpene, wichtig für die globale Bilanz von Kohlenmonoxid [KAHLIL et al 1992] und beeinflussen nachhaltig die Radikalchemie und damit auch die Ozonbilanz in ländlichen Gebieten [TRAINER et al., 1991; CHAMEIDES et al., 1992]. Emissionen von Schwefelverbindungen, insbesondere von Dimethylsulfid (DMS), sind eine wichtige Quelle für Kondensationskerne und beeinflussen damit die Strahlungsbilanz und das Klima. DMS wird von Algen produziert, um den osmotischen Druck des Meerwassers auszugleichen. Es wird dann nach dem Absterben der Algen freigesetzt. Besonders große DMS Emissionen werden in Küstenregionen beobachtet, in denen der Gezeitenhub eine ständig wechselnde Wasserbedeckung zur Folge hat.

Die hier vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zu dem europäischen Forschungsprojekt FIELDVOC, das sich mit dem Einfluß von biogenen Emissionen auf die Radikalchemie befaßt. In zwei Kampagnen soll einmal der nächtliche Abbau von DMS mit NO_3 Radikalen untersucht werden und zum anderen der photochemische Abbau von Isopren. Die erste Kampagne wurde an der Südwestküste der Bretagne durchgeführt, in unmittelbarer Nähe einer Algenbank als Quelle für das zu untersuchende DMS. Die zweite Kampagne wird im Sommer 1994 in einem Eukalyptuswald in Portugal stattfinden und sich mit dem Isoprenabbau beschäftigen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen von NO , NO_2 , O_3 und der Photolysefrequenz von NO_2 (J_{NO_2}), sowie von meteorologischen Parametern durchgeführt. Stickoxide (NO und NO_2) spielen als Vorläufer des NO_3 Radikals, aber auch als potentielle Senke für NO_3 eine wichtige Rolle. Insbesondere ist eine genaue Kenntnis der nächtlichen NO Konzentration notwendig, wenn der Einfluß anderer Verlustprozesse, wie die Reaktion mit DMS, aus der NO_3 Bilanz quantifiziert werden soll. Die hier durchgeführten Messungen von NO , NO_2 , O_3 und der Photolysefrequenz von NO_2 erlauben es auch, Abschätzungen über die photochemische Produktionsrate von Ozon und die Konzentration von Peroxiradikalen zu machen.

2. Theorie

2.1. Zur Ozonbilanz in der Troposphäre

Neben dem Eintrag aus der Stratosphäre und der Deposition an der Erdoberfläche ist die Ozonbilanz in der Troposphäre wesentlich durch chemische Prozesse bestimmt [CHAMEIDES AND WALKER 1973; CRUTZEN, 1973]. Die Photolyse von O_3 bei Wellenlängen unterhalb von 320 nm führt zur Bildung von angeregten O-Atomen ($O(^1D)$). Die meisten dieser $O(^1D)$ Atome werden durch Stöße zweiter Art mit O_2 und N_2 in den Grundzustand überführt (R2) und bilden durch Reaktion mit O_2 Ozon zurück (R3). Ein Teil reagiert mit Wasserdampf unter Bildung von zwei OH Radikalen (R4).



mit $M = O_2$ oder N_2

Dieser Prozeß (R4) stellt zunächst einen Verlust für Ozon dar. Die OH Radikale können nun mit CO (R5) oder Kohlenwasserstoffen, hier exemplarisch am Beispiel des Methans (R7), reagieren:



Dabei entstehen Peroxiradikale, HO_2 und RO_2 , wobei R eine organische Gruppe bezeichnet. Das weitere Schicksal der Peroxiradikale hängt wesentlich von der Verfügbarkeit von NO ab. In Gegenwart von ausreichenden NO Konzentrationen reagieren praktisch alle Peroxiradikale nach R9 und R10 zu NO_2 . Im Falle von HO_2 wird dabei das OH Radikal zurückgebildet. Bei der Kohlenwasserstoffoxidation entsteht ein Alkoxiradikal, das, falls es ein α -ständiges H-Atom besitzt, mit O_2 zu HO_2 und einer Carbonylverbindung weiterreagiert [FINLAYSON-PITTS UND PITTS, 1986]. Dies ist am Beispiel des Methylperoxyradicals in Gleichung R11 und R12 gezeigt.





Die Carbonylverbindungen werden photolysiert (R13) und bilden dabei weitere Peroxiradikale (R14).



Das in R9 oder R10 gebildete NO_2 wird schon im nahen UV photolytisch gespalten (320-430 nm). Die dabei gebildeten $\text{O}(^3\text{P})$ Atome bilden in Reaktion R3 Ozon.



In Abwesenheit von NO reagieren die Peroxiradikale entweder untereinander unter Bildung von Peroxiden (H_2O_2 , ROOH , ROOR) (R16-18) oder, im Falle von HO_2 , mit O_3 selbst (R19).



Der Nettoeffekt der Ozonphotolyse kann also je nach NO Konzentration positiv oder negativ sein. In einer einfachen Betrachtung hat Crutzen, 1979 den Schwellwert der NO Konzentration, ab dem es zu einer Nettoproduktion von Ozon kommt, aus dem Verhältnis der Raten von R9 und R19 abgeschätzt. In Wirklichkeit ist das kritische NO/O_3 Verhältnis allerdings wesentlich größer ($f=3$), da neben Reaktion R19 auch die Verluste durch Reaktion R3 und die Reaktion von OH mit O_3 aufgewogen werden müssen [LIU ET AL., 1983; RIDLEY ET AL., 1992]. Weitere Ozonverluste entstehen durch Reaktionen von Ozon mit Stickoxiden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion von O_3 mit NO (R20) führt wegen der nachfolgenden NO_2 Photolyse (R15) noch nicht zu einem permanenten Ozonverlust (siehe nächstes Kap.).



Um zu beurteilen, welchen Einfluß die Photochemie und insbesondere die Stickoxide auf die Ozonbilanz haben, ist es zweckmäßig, zunächst die Kontinuitätsgleichung zu betrachten:

$$\frac{d\text{O}_3}{dt} = P(\text{O}_3) - L(\text{O}_3) - \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}(\text{O}_3) \quad (1)$$

Hierbei beschreibt $P(\text{O}_3)$ die lokale chemische Bruttoproduktionsrate und $L(\text{O}_3)$ die lokale Bruttoverlustrate. Neben den chemischen Prozessen in dem betrachteten Luftpaket kommt der

Nettofluß von Ozon $\vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}(O_3)$ aus dem betrachteten Luftpaket hinzu. Diese Terme werden im Folgenden diskutiert.

2.1.1. Bruttoproduktion von O_3

Wie oben gezeigt, ist die Photolyse von NO_2 (R15) die Quelle für die zur Ozonbildung benötigten Sauerstoffatome. Das dabei gebildete NO reagiert zu einem erheblichen Teil mit O_3 zu NO_2 zurück (R20). In diesem Zyklus wird also netto kein Ozon produziert, sondern nur das photochemische Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 eingestellt [LEIGHTON, 1961]. Nur wenn die Oxidation von NO mit Peroxiradikalen nach Reaktion R9 und R10 verläuft, wird in der Folge durch Reaktion R15, gefolgt von R3, Ozon gebildet. Unter sonnigen Bedingungen sind die Reaktionen R9 und R10 geschwindigkeitsbestimmend für die Ozonproduktionsrate und es gilt näherungsweise:

$$P(O_3) = [NO] \cdot \sum_i [RO_2] \cdot k_{10i} \quad (2)$$

Der Index i bezeichnet die verschiedenen Peroxiradikale, die im Prinzip alle verschieden schnell mit NO reagieren. Kinetische Untersuchungen von ATKINSON und LLOYD, 1984, ergaben, daß HO_2 und die kleineren organischen Homologen etwa die gleiche Geschwindigkeitskonstante von etwa $k_4 \approx 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ besitzen. Neuere Untersuchungen von PEETERS ET AL., 1992 zeigen allerdings eine systematische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für höhere und stärker substituierte Homologe. Ein Teil der Reaktion von NO mit RO_2 nach Reaktion R10 führt nicht zum NO_2 sondern über eine intramolekulare Umlagerung zu einem organischen Nitrat [ATKINSON ET AL., 1982]. Die Verzweungsverhältnisse liegen je nach Größe des Moleküls und dem Substitutionsgrad zwischen 0 für Methylperoxi und 30% für größere sekundäre Peroxiradikale. Im weiteren soll hier die Bildung von organischen Nitraten vernachlässigt werden.

Der Produktionsterm $P(O_3)$ läßt sich nach Gleichung 2 durch gleichzeitige Messung von NO und RO_2 bestimmen, wenn die Ratenkoeffizienten k_i und die Speziation der Peroxiradikale bekannt sind. Die direkte Messung von Peroxiradikalen gelingt durch kryogene Probennahme (Matrixisolation) in Verbindung mit ESR-Spektroskopie (MIESR) [MIHELIC ET AL. 1985, 1990, 1993; VOLZ ET AL 1988], ist aber mit großem technischem Aufwand verbunden. Ein anderes, indirektes Verfahren basiert auf dem Prinzip des chemischen Verstärkers [CANTRELL et al., 1984]. Die Richtigkeit dieses Verfahrens unter atmosphärischen Bedingungen muß allerdings noch überprüft werden.

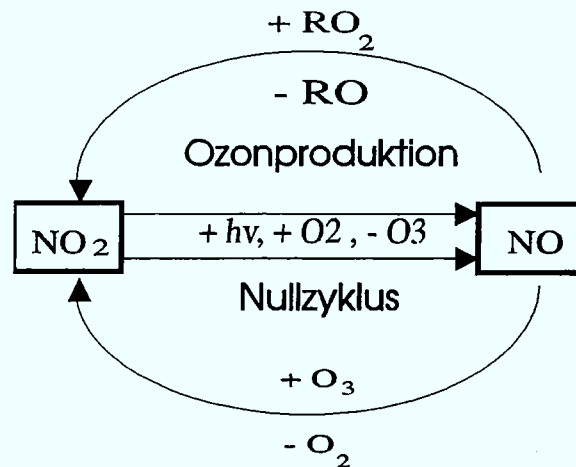


Abb 1 : Eine schematische Darstellung des photostationären Gleichgewichts. Der obere Zyklus zwischen NO und NO₂ führt durch die Reaktion mit Peroxiradikalen zur Ozonbildung, während der untere zu keiner Nettoproduktion von Ozon führt.

Ein meßtechnisch wesentlich einfacherer Weg zur Ermittlung der photochemischen Ozonproduktion läßt sich aus Überlegungen zum erweiterten photostationären Zustand von NO und NO₂ ableiten [PARRISH ET AL. 1986, VOLZ ET AL 1988]. Dieser wird durch die Reaktionen R9,R10,R15 und R20 eingestellt und ist in Abb 1 schematisch dargestellt. Nur der obere Zweig führt zur Ozonproduktion, während beide Zweige das Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO einstellen. Reaktion R3 verläuft bei dem hohen Sauerstoffpartialdruck in der Troposphäre extrem schnell, so daß sie nicht explizit berücksichtigt werden muß. Definitionsgemäß gilt im stationären Zustand:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \cdot k_1 + [\text{NO}] \cdot \sum_i [\text{RO}_2] \cdot k_i - j_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] = 0 \quad (3)$$

Durch Umstellen von Gleichung 3 und einsetzen in Gleichung 2 erhält man eine weitere Bestimmungsgleichung für die Ozonproduktion:

$$P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \cdot \sum_i [\text{RO}_2] \cdot k_{4i} = [\text{NO}_2] \cdot j_{\text{NO}_2} - [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}] \cdot k_1 \quad (4)$$

Die rechte Seite von Gleichung 4 enthält die Konzentrationen von O₃, NO und NO₂. j_{NO_2} ist der Ratenkoeffizient erster Ordnung für die Photolyse von NO₂, R15. Sie wird im allgemeinen als Photolysefrequenz bezeichnet und hängt von der zeitabhängigen solaren UV Intensität im Bereich zwischen 320 nm und 430 nm ab. Die Photolysefrequenz läßt sich für wolkenlosen Himmel mit Hilfe von Modellen relativ gut beschreiben [MADRONICH,1987; RIDLEY, 1992]. Diese Modelle versagen jedoch für konkrete atmosphärische Bedingungen bei Bewölkung, da der Bedeckungsgrad sowie die Wokenstruktur und -höhe in den an einer bestimmten Stelle in der Atmosphäre beobachteten Strahlungsfluß eingehen [JUNKERMANN ET AL., 1989]. Außerdem wird die Verteilung zwischen direktem und gestreutem Licht stark durch Aerosole beeinflusst. Schon bei wolkenlosem Himmel beträgt der Anteil der direkten Sonneneinstrahlung

am aktinischen Fluß im nahen UV nur 30-50%. Aus diesen Gründen muß J_{NO_2} in-situ bestimmt werden.

Aus dem Photostationären Zustand ergeben sich folgende Definitionen:

Wegen des sich tagsüber schnell einstellenden photostationären Zustands zwischen NO und NO_2 führte man mit der Definition von Gleichung 5 das Konzept von NO_x als die Summe von NO und NO_2 ein :

$$[\text{NO}_x] \equiv [\text{NO}_2] + [\text{NO}] \quad (5)$$

NO_x ist auf den kurzen Zeitskalen der NO_2 Photolyse eine Erhaltungsgröße.

Nachts, wenn die Photolyse fehlt, reagiert das gesamte NO nach Reaktion R20 mit O_3 zu NO_2 . Wie oben gesagt, stellt dies zunächst keinen permanenten Verlust dar, da in den Morgenstunden durch Photolyse von NO_2 die entsprechende Menge an NO zurückgebildet wird. Deshalb wurde von GUICHERIT, 1988 noch eine zweite Erhaltungsgröße O_x definiert als:

$$[\text{O}_x] \equiv [\text{NO}_2] + [\text{O}_3] \quad (6)$$

Kommt es an einem Meßort häufig zu lokalen NO-Emissionen in das betrachtete Luftpaket, wie im nächsten Kapitel gezeigt, so sinkt aufgrund von Reaktion R3 die O_3 Konzentration plötzlich ab. Die Summe O_x bleibt dabei aber konstant und ist somit ein Maß für die vor der Emission in dem Luftpaket enthaltene Ozon-Konzentration. Besonders in Gebieten mit hohen NO_x Konzentrationen bewährt sich zur Bewertung der chemischen Ozonbilanz das Konzept von O_x , da dies eine Erhaltungsgröße bezüglich der Reaktion von Ozon und NO_2 ist und so eine bessere Aussage über die tatsächliche Senke von Ozon getroffen werden kann.

2.1.2. Bruttoverluste von O_x

Aufgrund der schnellen Photochemie unterscheiden sich die Senken tagsüber von denen in der Nacht. Die Senken am Tag sind durch photochemische Prozesse bzw. durch sekundäre Folgereaktionen bestimmt. Entweder kommt es zu Verlusten direkt aus photolytischen Reaktionen, wie etwa der Photolyse von Ozon, oder es entstehen sehr reaktive Radikale wie z.B. OH-Radikale, die dann ihrerseits zu entsprechenden Umwandlungen führen.

Nachts kommen die langsameren chemischen Reaktionen zum tragen, unter anderem auch deshalb, weil dann Zwischenprodukte, die tagsüber sofort photolysiert werden, eine ausreichend lange Lebensdauer haben, um weitere Reaktionen einzuleiten.

Zu beiden Zeiten sind jedoch die Senken für NO_x und Ozon eng miteinander verknüpft.

2.1.2.1. Ox-Verluste am Tag

Ein wichtiger Verlustprozeß ist die Photolyse des Ozons nach Reaktion R1. Typische Photolysefrequenzen von Ozon zu $O(^1D)$, die zur Mittagszeit während FIELDVOC aktinometrisch gemessen wurden lagen etwa bei $j_{O_3} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Das in der Photolyse entstandene $O(^1D)$ wird allerdings zu einem Großteil durch Stöße 2. Art mit Luftmolekülen wie N_2 oder O_2 deaktiviert. Es kann dann wieder mit O_2 nach Reaktion R3 Ozon bilden. Nur ein kleiner Teil der $O(^1D)$ Atome reagiert nach Reaktion R4 mit H_2O zu OH und kann so durch weitere Folgereaktionen entfernt werden.

Der Anteil der so entfernten Ozon-Moleküle ist somit zusätzlich von der absoluten Luftfeuchte abhängig. Es läßt sich ein Verzweigungsverhältnis V_{eff} ableiten zu :

$$V_{\text{eff}} = \frac{k_4 \cdot [H_2O]}{k_4 \cdot [H_2O] + k_{2a} [N_2] + k_{2b} [O_2]} \quad (7)$$

Die Ozonsenke kann tagsüber differentiell beschrieben werden als :

$$\frac{dO_3}{dt}_{\text{Tag}} = - \frac{dOH}{dt}_{j_{O_3}} = -[O_3] \cdot j_{O_3} \cdot V_{\text{eff}} \quad (8)$$

Weitere Ozonverluste am Tag sind Reaktionen mit OH sowie HO_2 . Die Hauptsenke von NO_x am Tag besteht in der Reaktion von NO_2 mit OH-Radikalen :



Da HNO_3 in der Troposphäre praktisch nicht photolysiert wird und thermodynamisch stabil ist stellt dies eine effektive Senke für OH und für die Stickoxide da.

2.1.2.2. Verluste in der Nacht

In Reinluftgebieten mit sehr niedrigen NO_x -Konzentrationen ist die Hauptsenke des Ozons in der Nacht der Verlust über trockene Deposition. Bei höheren NO_x -Konzentrationen kommen die Reaktionen von Ozon mit NO und NO_2 zum Tragen.



Hauptsinken von NO_3 sind die Photolyse im sichtbaren Bereich und die Reaktion mit NO:



Daher kommt es am Tage nur in geringen Konzentrationen vor. Bei Nacht wird das gesamte NO durch Reaktion mit O₃ in NO₂ umgewandelt. Die NO-Konzentration ist daher, von lokalen Emissionen abgesehen, sehr niedrig. Die Reaktion R24 ist nicht mehr dominierend für die NO₃-Konzentration, und es können sich höhere NO₃-Konzentrationen (bis zu einigen 100 ppt, PLATT et al 1984) aufbauen. Dies stellt jedoch in erster Näherung keine Senke von Ozon dar, da NO₃ (R23) wie auch NO₂ (R15) in den Morgenstunden wieder photolysiert werden und das scheinbar 'verschwundene' Ozon zurückgebildet wird.

NO₃ steht in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit N₂O₅ [GRAHAM UND JOHNSTON, 1978] :



N₂O₅ wie auch NO₃ reagieren an Aerosolen mit H₂O unter Bildung von NO₃⁻, und werden so deponiert. Auf diese Weise erhält man nachts eine effektive O_x-Senke. Jedes deponierte N₂O₅ entfernt zwei NO₂ und ein O₃, also insgesamt drei O_x. Berücksichtigt man außerdem, daß das meiste NO₂ aus der Reaktion von aus Verbrennungsabgasen emittiertem NO mit Ozon entstanden ist, so entfernt dieser Prozess zwei weitere O₃-Moleküle. Es werden insgesamt mit jedem deponiertem N₂O₅ drei O₃ und zwei NO-Moleküle aus der Atmosphäre entfernt.

Eine weitere Senke für Stickoxide besteht in der Reaktion von NO₃ mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit reaktiven biogenen Verbindungen, wie z. B. Terpene und DMS unter Bildung von HNO₃ :



Bei dieser Reaktion entstehen RO₂ Radikale. Deren Konzentrationen, sowie die von NO₃ und anderen Spurengasen, sollten im Rahmen der FIELDVOC-Messungen untersucht werden.

3. Experimenteller Aufbau

3.1. Meßort

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anlässlich der FIELDVOC Kampagne '93 in der Bretagne Messungen von NO , NO_2 , NO_y , O_3 , JNO_2 , Windrichtung und -geschwindigkeit, Feuchte, Temperatur und Druck durchgeführt. Die Bretagne ist eine Landzunge im Nordwesten Frankreichs, die sich südwestlich von England 200 km in den Atlantik erstreckt. Meßort war Pointe de Penmarc'h, ein kleiner Ort an der äußersten Südwestküste (Abb 2), der hauptsächlich von Fischerei und Tourismus lebt. Die nächste größere Stadt, Quimper, liegt ca. 50 km in nordöstlicher Richtung.

Die Meßgeräte waren in einem klimatisierten Meßwagen installiert, der am nördlichen Ufer einer sich weiter nach Südwesten erstreckenden kleinen Landzunge stand. Unmittelbar nördlich des Meßortes befand sich eine ausgedehnte, bei Ebbe offenliegende Algenbank. Etwa 30 m südwestlich befand sich ein etwa 40 m hoher Leuchtturm ("Old Lighthouse"). Im Süden war ein Parkplatz sowie ein kleiner Sporthafen und im Südosten stand der hohe neue Leuchtturm, der noch aktiv für die Schifffahrt genutzt wird. Unmittelbar im Osten lag der Ort Penmarc'h, mit einer parallel zur Küste verlaufenden Hauptverkehrsstraße und einem größeren Touristenparkplatz in ca. 150 m Entfernung, sowie dem etwa 2 km entfernten Fischereihafen im Nordosten.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Messungen, die während der Kampagne von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden. Die Zahlen in der letzten Spalte beziehen sich auf die Kennzeichnung der Meßorte in Abb. 1.

Tabelle 1: Übersicht über die in FIELDVOC durchgeführten Messungen

Spezies	Verfahren	Institution	Ort	Literatur
NO ₂ HCHO H ₂ O ₂	TDLAS	MPI für Chemie Mainz	1	Harris et al.,
HO ₂ , RO ₂	Chemischer Verstärker	IFE Universität Bremen MPI Mainz NCAR Boulder	1	Cantrell & Stedman 1982 Cantrell & Shetter 1993 Hastie 1991 Heitlinger 1994
Peroxide	HPLC	MPIC Mainz	2	
Kohlenwas- serstoffe	Gaschromato- graphie	GIF Paris	2	
NO ₂ SO ₂ O ₃ NO ₃	DOAS	IUP Universität Heidelberg	Reflektoren: 2 (20 und 40m Höhe) Apparatur: 3	
DMS	Gaschromato- graphie		4	
J _{NO₂} J _{O³D}	Chemische Aktinometrie		5	



Abb 2 : Übersichtskarte des Meßortes Point de Penmarc'h. Die Zahlen bezeichnen die verschiedenen Standorte.

Eine Gruppe aus dem MPI für Chemie Mainz führte Messungen von NO_2 sowie Formaldehyd mit einem TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) durch. Dazu wurde die Meßluft durch eine White-Zelle eingeleitet und die Absorption auf einer charakteristischen Rotationslinie des Moleküls bestimmt. Als Lichtquelle dient eine Laserdiode, die eine sehr schmalbandige Emission besitzt. Am selben Standort befanden sich die Peroxiradikalverstärker der Gruppen aus dem Institut für Fernerkundung Bremen, dem Max-Planck Institut für Chemie aus Mainz sowie dem NCAR, Boulder. Das Prinzip dieser Instrumente beruht auf einer Kettenreaktion, in der die Radikale NO zu NO_2 umwandeln und mit CO regeneriert werden. Das so gebildete NO_2 wird mit einem Luminoldetektor nachgewiesen.

Auf dem Leuchtturm befand sich die Probensammeleinrichtung für das HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) des MPI für Chemie aus Mainz. Die nachzuweisenden Peroxide und wurden mit einem 'Scrubber' aus der Luft ausgewaschen, und dann durch einen HPLC nachgewiesen. Eine Gruppe des GIF-Paris entnahm am Leuchtturm Luftproben in Stahlzylindern, die dann mittels Gaschromatographie auf Kohlenwasserstoffe untersucht wurden.

Die DOAS-Apparatur, bestehend aus Spektrograph und Lampe, stand 1675 m nordöstlich des Leuchtturms in einem kleinen Ferienhaus (3). Die Retroreflektoren des DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) befanden sich am Leuchtturm in unterschiedlichen Höhen (20 und 40 m), so daß vertikale Gradienten gemessen werden konnten. Der Lichtstrahl verlief also quer über das Algenfeld. Durch die Faltung des Lichtweges über die Retroreflektoren wird eine Verdopplung des Lichtweges auf 3350 m erreicht.

Am Sporthafen (4) am Süden der kleinen Halbinsel wurden Regenproben und auf dem angrenzenden Algenfeld DMS-Proben gesammelt. Südöstlich des Fischereihafens befindet sich ein altes Hotel (5), auf dessen Dach aktinometrische Messungen der Photolysefrequenzen von NO_2 und O_3 sowie Radonmessungen durchgeführt wurden. Dort waren auch die Gaschromatographen der Gruppen für die Messung von Kohlenwasserstoffen und DMS sowie die HPLC Apparatur des MPI Mainz aufgebaut.

3.2. Instrumente und Verfahren

3.2.1. Meteorologische Parameter

Windrichtung und Windgeschwindigkeit wurden mit einem 2-D Ultraschallanemometer der Firma Siggelkow gemessen. Ultraschall-Sender und Empfänger sind in den Ecken eines Quaders angeordnet. Sie messen abwechselnd über die Raumdiagonalen des Quaders die Dopplerverschiebung, die durch die dazwischen strömende Luft verursacht wird. An der Ober- und Unterseite befinden sich Abschirmbleche, so daß nur die horizontalen Windkomponenten erfaßt werden. Aus deren Beträgen wird die Windrichtung berechnet. Das Anemometer wurde auf der Spitze des Teleskopmastes des LKW in 9 m Höhe angebracht.

Temperatur und Feuchte wurden mit einem Aspirationspsychrometer gemessen. Es besteht aus zwei Temperaturfühlern (Pt-100), die mit einer Metallhülse gegen direkte Sonneneinstrahlung geschützt sind. Ein Ventilator sorgt für einen gleichmäßigen Luftstrom um die Temperaturfühler. Der eine Platinwiderstand mißt die Lufttemperatur. Der andere wird durch einen in Wasser getränkten Strumpf feucht gehalten. Das Prinzip beruht auf darauf, daß im feuchten Thermometer die angesaugte Luft mit Wasserdampf gesättigt wird. Die gemessene Temperaturdifferenz ist proportional zum Wasserdefizit der Luft. Aus der Temperaturdifferenz und der Lufttemperatur berechnet sich dann die relative Feuchte. Da der Wasservorrat des

Psychrometers öfters kontrolliert werden mußte, wurde es gut zugänglich in ca. 4 m Höhe über dem Boden am Mast befestigt.

Als Maß für die Photolysefrequenz von NO_2 (J_{NO_2}) wurde der aktinische Strahlungsfluß im Spektralbereich der NO_2 -Photolyse ($320 < \lambda < 430 \text{ nm}$) kontinuierlich aufgezeichnet. Das Prinzip wurde von JUNKERMANN ET AL., 1989 beschrieben. Die Photolysefrequenz J ist mit dem Strahlungsfluß $F(\lambda)$ durch Gl. 9 verknüpft

$$J = \int \sigma(\lambda) \cdot q(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \quad (9)$$

mit:

$\sigma(\lambda)$ = Absorptionskoeffizient

$q(\lambda)$ = Quantenausbeute

$F(\lambda)$ = aktinischer Fluß

Theoretisch müßte über den gesamten Wellenlängenbereich integriert werden. Nun wird der effektive Spektralbereich durch zwei Randbedingungen begrenzt. Zum einen ist die Quantenausbeute der NO_2 -Photolyse oberhalb von 420 nm zu vernachlässigen, und zum anderen verschwindet unterhalb von 300 nm der aktinische Fluß wegen der Absorption durch das atmosphärische Ozon absorbiert. Deshalb ist ein Integral über einen endlichen Wellenlängenbereich ausreichend, zwischen der unteren Grenze von 300 nm und der oberen von 420 nm. Der molekülspezifische Anteil $q \cdot \sigma$ in dem Integral wird durch eine geeignete Kombination von Filtern und der Detektorcharakteristik angenähert, so daß die Messung des aktinischen Flusses bereits gewichtet ist mit der wellenlängenabhängigen Molekülfunktion. Der Kalibrationsfaktor K_j ist dann in guter Näherung unabhängig vom Sonnenstand und kann durch eine Vergleichsmessung gegen ein Aktinometer bestimmt werden [SCHULTZ, 1994].

Das hier verwendete 4π -Radiometer beruht auf einer Weiterentwicklung und Verbesserung der von Junkermann et al beschriebenen Version. Es besteht aus zwei separaten Radiometern, die sich im Idealfall zu einer Kugel ergänzen, wobei eines den aktinischen Fluß nach unten und das andere den nach oben gerichteten mißt. Sie sind aufgebaut aus jeweils drei ineinander geschachtelten, sandgestrahlten Quarzdomen, in deren Zentrum sich ein oben konisch zulaufender Quarzstab befindet, der die Strahlung durch zwei Filter (WG320 und UG11) auf die Photodiode leitet. Eine ausführliche Diskussion der Geräte und ihrer Spezifikationen ist in Vorbereitung [Lerner et al., 1994]. Das Radiometer wurde an einem Ausleger an der Mastspitze befestigt und nach Süden ausgerichtet, um störende Abschattungen durch den Mast oder naheliegende Gebäude zu vermeiden. Außerdem wurde bei der Wahl des Meßstandortes sichergestellt, daß der Schatten des nahegelegenen Leuchtturms zu keiner Zeit das Radiometer überstreicht.

3.2.2. Messung von O₃

Ozon wird üblicherweise mittels UV-Absorption gemessen. Andere Meßmethoden beruhen auf Chemolumineszenz mit C₂H₄ bzw. NO oder verschiedenen Varianten der Jodometrie, wobei heute insbesondere die elektrochemische Variante in Ballonsonden Verwendung findet. Bei der hier benutzten UV-Absorption wird die Extinktion im Zentrum der Hartley Bande bei 250 nm gemessen. Als Lichtquelle dient eine Hg-Niederdruckentladungslampe ($\lambda=253,7$ nm). Die Ozonkonzentration ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz,

$$I(l) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (10)$$

$$\alpha = [\text{O}_3] \cdot \sigma \quad (11)$$

mit:

σ = Absorptionskoeffizient, für O₃ bei 254 nm ist $\sigma = 1.14 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$

Die Intensitäten I und I₀ werden bei dem hier verwendeten Gerät (Dasibi, Mod. 1008 AH) in zwei aufeinanderfolgenden Meßschritten gemessen. Zur Messung der Intensität I wird die Meßluft durch eine Küvette geleitet und die durchstrahlende Lichtintensität mit einer Photozelle nachgewiesen. Die Messung von I₀ erfolgt in derselben Küvette nach Entfernung des Ozons mittels eines mit einer Oxidmischung beschichteten Metallsiebs. Die Ozonkonzentration ergibt sich aus Gleichung 10 zu :

$$[\text{O}_3] = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{x \cdot \sigma} \quad (12)$$

Das Ozonmischungsverhältnis hängt noch von Druck und Temperatur ab, gemäß:

$$\mu(\text{O}_3) = [\text{O}_3] \cdot \frac{kT}{p} \quad (13)$$

mit:

k: = Boltzmannkonstante

T = Temperatur [K]

p = Druck [Pa]

In dem hier verwendeten Gerät werden Druck und Temperatur in der Küvette gemessen und direkt das Ozonmischungsverhältnis in ppb angezeigt.

3.2.3. Messung von oxidierten Stickstoffverbindungen (NO, NO₂, NO_y)

Die Messung der verschiedenen Stickstoffverbindungen beruht auf dem Nachweis von NO durch Chemolumineszenz. NO₂ und NO_y werden vor dem Nachweis durch geeignete Verfahren quantitativ in NO umgewandelt.

3.2.3.1. NO-Nachweis

Zum Nachweis von NO wurden kommerzielle Chemolumineszenzdetektoren (ECO-Physics Mod. CLD 770 AL ppt) verwendet. Diese Geräte wurden in Zusammenarbeit mit dem ICG-2 des Forschungszentrums Jülich entwickelt. Das Nachweisprinzip beruht auf der bei der Reaktion von NO mit O₃ auftretenden Chemolumineszenz, die sich durch folgendes Reaktionsschema beschreiben läßt [CLOUGH UND THRUSH, 1967]:



$$k_{20a} = 1.8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1500/T) \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.17 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ für } T=25^\circ\text{C}$$

$$k_{20b} = 2.9 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1951/T) \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4.16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ für } T=25^\circ\text{C}$$

$$k_{27} = \text{Einsteinkoeffizient} = \text{inverse Lebensdauer}$$

$$k_{28} = \text{Löschkonstante}$$

$$k_{27}/k_{28} \approx 1.3 \cdot 10^{-14} \cdot \text{molek} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ für } M = N_2, O_2, H_2O$$

NO₂^{*} steht für den angeregten 2B Zustand

M steht für einen deaktivierenden Stoßpartner, z.B.: N₂, O₂, H₂O

Die spontane Deaktivierung des NO₂^{*} erfolgt unter Lichtemission im roten bis infraroten Spektralbereich (> 0.6 µm), wie in Abb 4 dargestellt. Bei dem hier verwendeten Druck von 30 mbar werden die meisten angeregten NO₂-Moleküle durch Stöße 2. Art gelöscht (R28). Die aus der Reaktion R27 stammende Lichtintensität ist ein Maß für das Mischungsverhältnis von NO. Das in den gesamten Raumwinkel emittierte Licht wird von der verspiegelten Oberfläche der Reaktionskammer auf die Photokathode eines Photomultipliers gelenkt und dort in elektrische Impulse umgewandelt. Diese Impulse werden nun während eines wählbaren Integrationsintervalls aufsummiert. Das resultierende Signal ist dann bestimmt durch folgende Gleichung:

$$S_{NO} = \mu_{NO} \cdot \alpha \cdot \frac{\beta}{V_R} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot \frac{k_{20b}}{k_{20}} \cdot \frac{k_{27}}{k_{28}} \cdot \left(1 - \exp\left(-[O_3]_R \cdot k_{20} \cdot t_R\right)\right) \quad (14)$$

mit:

$$\mu_{NO} \cdot [M] \cdot \frac{dV}{dt} = \text{Anzahl NO-Moleküle pro Zeit}$$

$$\left(1 - \exp\left(-[O_3]_R \cdot k_{20} \cdot t_R\right)\right) = \text{Anteil, der in der Kammer oxidiert wird}$$

$$\frac{k_{20b} \cdot k_{27}}{k_{20} \cdot k_{28} \cdot [M]} = \text{Anteil der Reaktionen, die Photonen erzeugen}$$

t_R = Aufenthaltszeit der Meßluft in der Reaktionszelle

$$\alpha = V \cdot \beta \cdot \int q_{PHT}(\lambda) \cdot E_{NO_2}(\lambda) \cdot d\lambda$$

mit: $V \cdot \beta$ = effektives Kammervolumen

Das gemessene Signal **Sm** enthält neben dem gewünschten Signal **Sno** noch Anteile aus dem Dunkelsignal des Photomultipliers, **Sd**, sowie von Interferenzen, **Si**, die aus anderen Chemolumineszenzreaktionen herrühren. Dazu gehören z.B. Reaktionen von Ozon mit Olefinen und mit SO_2 . Während die Chemolumineszenz von SO_2 mit einem Rotfilter (RG610) diskriminiert werden kann, liegt die Emission der durch Olefine verursachten Chemolumineszenz ebenfalls im roten bis infraroten Spektralbereich (OH-Meinel Banden, siehe Abb 4). Somit ergibt sich insgesamt für das Meßsignal :

$$S_m = S_{no} + S_i + S_d \quad (15)$$

Um die unbekannten Größen **Si** und **Sd** zu bestimmen, leitet man in einem zweiten Meßzyklus (Nullzyklus) den Gasstrom zusammen mit dem Ozon durch eine Vorkammer, die so groß gewählt ist, daß das NO fast vollständig mit O_3 reagiert. Da die Reaktion R20 wesentlich schneller ist als die Reaktionen der meisten in nennenswerten Konzentrationen vorliegenden Olefine mit O_3 , wird bei geeigneter Wahl der Ozonkonzentration und der Aufenthaltszeit in der Vorkammer der Anteil **Sno** am Meßsignal fast vollständig (auf etwa 5 %) reduziert. Dagegen ändert sich die von Olefinen produzierte Chemolumineszenz nur um wenige Prozente. Das verbleibende Signal setzt sich zusammen aus dem Dunkelsignal **Sd**, sowie dem Interferenzsignal der langsameren Chemolumineszenzreaktionen. Die Differenz aus den Signal im Meßzyklus und im Nullzyklus ergibt die gewünschte Information **Sno** (siehe dazu Abb 3). Diese wird durch einen Kalibrationsfaktor in eine Konzentration umgerechnet.

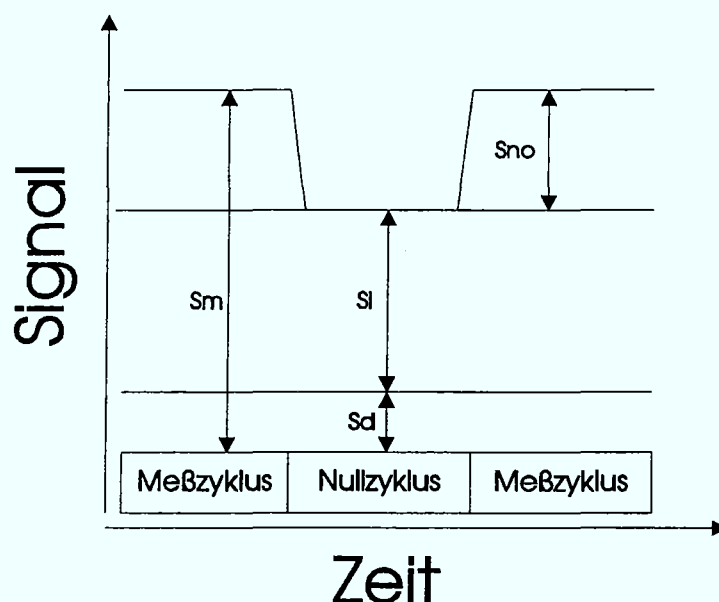


Abb 3 : Die Abbildung stellt schematisch den Wechsel zwischen Meß- und Nullzyklus dar. Im Meßzyklus wird das gesamte Signal S_m gemessen, bestehend aus dem NO Signal S_{no} , und den Interferenzsignalen S_i bzw. S_d , während im Nullzyklus nur S_i und S_d gemessen werden.

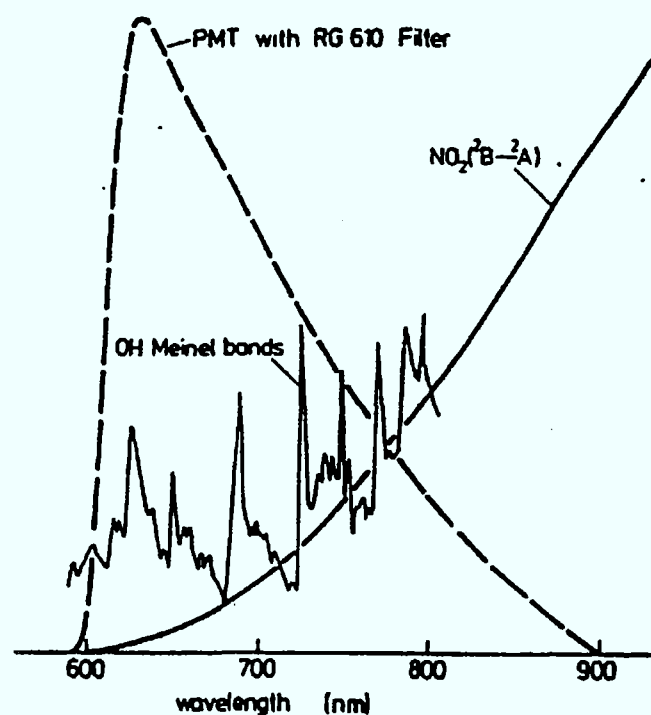


Abb 4: In der Abbildung ist gestrichelt die spektrale Empfindlichkeit des Photomultiplier in Verbindung mit dem rot-Filter dargestellt. Daneben sieht man die Spektralverteilung der NO_2 ($^2\text{B} \rightarrow ^2\text{A}$) Fluoreszenz und die OH-Meinelbanden, die eine potentielle Interferenzquelle darstellen.

Zur Verbesserung der Nachweisgrenze der kommerziellen Geräte gibt es nach Gleichung 14 verschiedene Möglichkeiten. Vor der Meßkampagne wurden die ursprünglich vorhandenen versilberten Reaktionskammern der Geräte durch innen vergoldete Kammern ausgetauscht. Die Goldbedampfung der aus Glas gefertigten Zellen wurde vom MPI für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Durch diese Maßnahme konnte die Empfindlichkeit aller drei Geräte um einen Faktor 2-3 gesteigert werden. Dieser Unterschied läßt sich nicht alleine durch die um

etwa 3 % größere Reflektivität von Gold gegenüber Silber im roten Spektralbereich erklären, sondern läßt den Schluß zu, daß die Originalzellen herstellungsbedingt eine schlechtere Reflektivität aufwiesen.

Da eine möglichst genaue Kenntnis der nächtlichen NO Konzentration wichtig ist für die Interpretation der NO₃ Messungen, wurde die Empfindlichkeit des zur NO Messung verwendeten CLD gesteigert. Nach Gleichung 14 hängt die Empfindlichkeit für eine bestimmte Geometrie des Geräts (d. h. für ein bestimmtes Volumen) von der Saugleistung der Pumpe ab, solange der Ozonisator genügend Ozon liefert, so daß der Exponentialterm klein ist gegen 1. Deshalb wurde der CLD, der für die Messung von NO eingesetzt wurde, mit zwei Membranpumpen betrieben, indem eine zweite Pumpe parallel angeschlossen wurde. Durch diese Verbesserungen konnte die Nachweisgrenze des NO-Detektors auf 7 ppt gesenkt werden. Die Nachweisgrenze der anderen beiden Geräte lag bei etwa 20 ppt.

3.2.3.2. NO₂ Nachweis

KLEY UND MCFARLAND, 1980, entwickelten ein Verfahren zur spezifischen Umwandlung von NO₂ in NO durch Bestrahlung mit UV-Licht im Spektralbereich von 320 bis 400 nm, gemäß der Reaktion



Bei diesem Verfahren wird die Analysenluft durch eine Photolysezelle geleitet und mit einer 300 W Xe Hochdrucklampe bestrahlt. Aus dem breitbandigen Emissionsspektrum der Xe Lampe wird mittels eines Kantenfilters bei 320 nm und eines Kaltlichtspiegels, um eine Aufheizung der Photolysezelle zu verhindern, der benötigte Spektralbereich herausgefiltert. Die Photolysefrequenz von NO₂ in der Zelle liegt bei etwa 0.05 s⁻¹ und ist damit mindestens 5 mal größer als in der Atmosphäre.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in seiner hohen Spezifität. Allerdings ist die Auswertung der Daten erschwert, da im Konverter auch die Rückreaktion R1 abläuft und der Konversionsgrad deshalb nicht nur von der Lampenintensität, sondern auch von der atmosphärischen Ozonkonzentration abhängt. Da die in Reaktion R15 gebildeten O-Atome sofort mit O₂ zu O₃ reagieren (R3), hängt der Konversionsgrad bei hohen NO₂ Konzentrationen auch von der NO₂ Konzentration selbst ab. Zur Berechnung der atmosphärischen NO₂ Konzentration wurde am ICG-2 deshalb ein numerisches Modell zur exakten Auswertung der NO₂ Messungen entwickelt. Benötigt werden die hinter dem Photolysekonverter gemessene NO Konzentration (NO.c), die NO und die Ozonkonzentration in der Atmosphäre, sowie Aufenthaltszeit und Temperatur der Luft und die Photolysefrequenz von NO₂ in der Photolysezelle.

Das Modell integriert numerisch in finiten Zeitschritten die Gleichung 16 :

$$\int_0^{t_R} \frac{d[NO]}{dt} dt = \int_0^{t_R} ([NO_2] \cdot j_{NO_2}^{konv} - [NO] \cdot [O_3] \cdot k_1) dt \quad (16)$$

mit :

$j_{NO_2}^{konv}$: Photolysefrequenz in der Photolysezelle ($\approx 8s$)

t_R : Aufenthaltszeit in der Photolysezelle

und den Randbedingungen :

$[NO]_0$: gemessene NO-Konzentration der Außenluft

$[NO]_{t_R}$: gemessene NO-Konzentration hinter dem Photolysekonverter, NO.c

$[O_3]_0$: gemessene Ozonkonzentration der Außenluft

$[NO_2]_0$: gesuchte NO_2 -Konzentration der Außenluft

Als erste Schätzung für NO_2 wird angenommen, daß in der Photolysezelle der photostationäre Zustand zwischen NO, NO_2 und O_3 erreicht wird. Damit ergibt sich [Leighton, 1961]:

$$[NO_2]_0 = \frac{[NO]_{t_R} \cdot [O_3]_0 \cdot k_1}{j_{NO_2}^{konv}} \quad (17)$$

Dann werden zu jedem Zeitschritt t die folgenden Gleichungen gelöst:

$$\Delta[NO]_i = \{ [NO_2]_i \cdot j_{NO_2}^{konv} - [NO]_i \cdot [O_3]_i \cdot k_1 \} \cdot \Delta t \quad (18)$$

$$[NO]_i = [NO]_0 + \sum_{i=0}^t \Delta[NO]_i \quad (19)$$

Da aus der Photolyse eines NO_2 -Moleküls je ein Molekül NO und Ozon entsteht, gilt für die jeweiligen Konzentrationen:

$$\Delta[NO] = -\Delta[NO_2] = -\Delta[O_3] \quad (20)$$

Damit folgt für NO_2 und Ozon:

$$[NO_2]_t = [NO_2]_0 - \sum_{i=0}^t \Delta[NO]_i \quad (21)$$

$$[O_3]_t = [O_3]_0 - \sum_{i=0}^t \Delta[NO]_i \quad (22)$$

$$[NO]_{t_R} = [NO.c] = [NO]_0 + \sum_{t=0}^{t_R} \Delta[NO]_t \quad (23)$$

Die berechnete NO Konzentration am Ausgang der Photolysezelle, d.h. bei t_R , wird nach jeder Iteration mit dem Meßsignal $NO.c$ verglichen. Anschließend wird eine neue Schätzung von $[NO_2]_0$ gemacht und die Berechnung wiederholt. Die Rechnung wird abgebrochen, sobald die Abweichung zwischen berechneter und gemessener NO Konzentration hinter dem Photolysekonverter kleiner als 0.2 % ist.

3.2.3.3. Nachweis von NO_y

NO_y ist die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe größer als eins. BOLLINGER ET AL., 1983, und FAHEY ET AL., 1986 zeigten, daß die Konversion dieser Verbindungen zu NO an einer 300°C heißen Goldoberfläche in Gegenwart von einigen 100 ppm CO gelingt, ohne daß nicht unter obige Definition fallende Stickstoffverbindungen, wie NH_3 , N_2O und N_2 , in störenden Mengen umgewandelt werden. Die Reaktionen, die sich an der Goldoberfläche in Gegenwart von CO abspielen, sind nicht genau bekannt. Man nimmt an, daß die organischen Nitrate zunächst in NO_2 oder HNO_3 zerfallen, welche dann an der Goldoberfläche mit CO reduziert werden, gemäß :



Der hier verwendete Konverter besteht aus einem 40 cm langen Goldrohr, das in einem U-förmigen Rohr aus Pyrex-Glas untergebracht ist, welches auf 300°C thermostatisiert ist. Der eine Schenkel des Glasrohrs dient zur Vorwärmung der Analysenluft und zur Abscheidung von Verunreinigungen im CO, wie z.B. Metallcarbonyle. Das CO (0.1 ml/min) wird durch einen 1/16" PFA-Schlauch in den Eingang des Glasrohrs eingeleitet.

3.2.4. Einlaßsystem

Die Probennahme für die chemischen Analysen wurde an der Mastspitze in 9 m Höhe durchgeführt. Als Ansaugleitung wurde ein 1/4"-Schlauch aus PFA (Polyperfluoralkoxy) verwendet. Das Material PFA ist aufgrund seiner chemischen Inertheit und der herstellungsbedingt glatten Oberfläche (Extrusion) für Spurengasmessungen sehr gut geeignet, während Schläuche aus PTFE wegen der Porosität des Materials einen erheblichen Speichereffekt aufweisen. Außerdem lagern sich leichter Schmutzpartikel auf der Oberfläche von PTFE ab, was zu Verlusten (z.B. bei Ozon) oder Umwandlungen von Spurengasen führt. Für sehr oberflächenaktive und gut wasserlösliche Verbindungen, wie z.B. HNO_3 , reichen allerdings schon Spuren von H_2O auf der Oberfläche der Ansaugleitung aus, um (zumindest für eine gewisse Zeit) signifikante Verluste zu bewirken. Deshalb wurde der NO_y Konverter vor der Ansaugleitung direkt am Mast angebracht. Abbildung 5 gibt eine Übersicht über die Anordnung der Ansaugleitung und der Kalibriergaszufuhr. Die Kalibriergasleitung für

Stickoxide wurde direkt an den Meßgaseinlaß gelegt, um eventuelle Wandverluste bei der Kalibration berücksichtigen zu können. Sie wurde mit einem Bypass versehen, so daß die Kalibriergasleitung etwa eine halbe Stunde zuvor mit dem Kalibriergas gespült werden konnte.

3.2.5. Meßdatenaufzeichnung

Die Meßdaten wurden mit Hilfe eines Simmicro PC 386 aufgezeichnet. Dieser war mit einem 12 bit Analog/Digital Wandler (ADC) mit 16-fach Multiplexer und zwei seriellen RS-232 Schnittstellen ausgerüstet. An dem ADC waren das Radiometer, die Temperaturfühler, der Drucksensor sowie der analoge Ausgang des Ozonmeßgerätes angeschlossen. Der Windsensor und die CLDs wurden über eine serielle Schnittstelle abgefragt. Aus den sekundlich eingelesenen Analogdaten wurden Minutenmittelwerte gebildet. Das Programm zur Steuerung und Datenerfassung der CLDs fragte minütlich die Meßwerte der drei CLDs sowie deren Betriebsparameter ab. Die so gewonnenen Minutendaten wurden auf der Festplatte gespeichert.

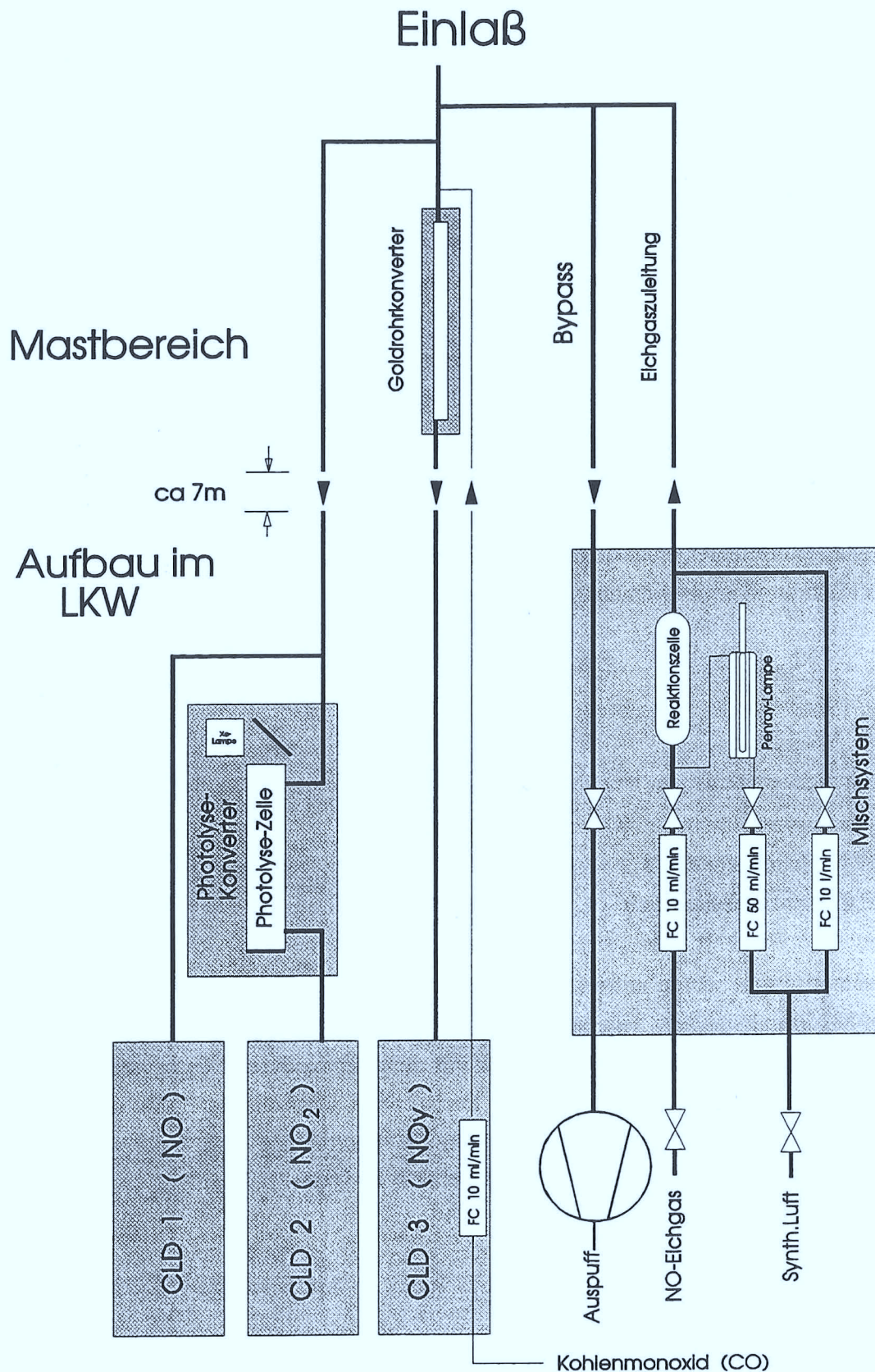


Abb 5 : Schematische Darstellung des Aufbaus der $\text{NO}_x + \text{NO}_y$ -Meßgeräte, sowie ihres Einlasses und Kalibrationssystems. Auf dem Mast in etwa 10 m Höhe über dem Boden befand sich das Einlaßsystem sowie der Goldkonverter für NO_y . In dem LKW waren der Photolysekonverter, die drei Chemolumineszenzgeräte (CLD) sowie das Mischsystem zur Herstellung der Kalibrationsgase untergebracht.

4. Durchführung der Messungen

4.1. Kalibrierung der Stickoxidmeßgeräte

Die Kalibration der Stickoxidmeßgeräte wurde mit Kalibrationsgasen für NO und NO₂ im ppb-Bereich durchgeführt. Als Primärstandard diente eine Mischung von 9.89 ppm NO in N₂ (BOC), die in der KFA absolut kalibriert worden war und mit den Primärstandards anderer Labors verglichen worden ist. Die Abweichungen zum Standard des NOAA Aeronomy Laboratory in Boulder betrug weniger als 3%. Dieser Standard wurde mit synthetischer Luft gemischt, so daß NO-Mischungsverhältnisse von 20 bis 80 ppb im NO-Kalibrationsgas erreicht wurden. Zur Herstellung der benötigten Konzentrationen wurde ein kommerzielles Mischsystem (Enviro-nics, Series 100 Computerized multi-gas calibrator) verwendet. Mit ihm lassen sich bis zu vier Gase mit einem Verdünnungsgas mischen. Die Gasflüsse werden mittels thermischer Massenflußregler eingestellt und konstant gehalten. Das Mischungsverhältnis am Ausgang des Kalibrators ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\mu_{NO_{cal}} = \mu_{NO}^P \cdot \frac{\Phi_P}{(\Phi_P + \Phi_{SL})} \quad (24)$$

mit:

$\mu_{NO_{cal}}$: Mischungsverhältnis von NO im Kalibriergas

μ_{NO}^P : Mischungsverhältnis von NO im Primärstandard

Φ_P : Fluß des Primärstandards

Φ_{SL} : Fluß der synthetischen Luft

Das NO₂ Kalibrationsgas wurde mittels Gasphasentitration von NO mit Ozon nach Reaktion R20 aus dem NO Primärstandard hergestellt.

Das zur Gasphasentitration benötigte Ozon kann mit dem verwendeten Mischsystem in einer einstellbaren Konzentration erzeugt werden. Dazu wird synthetische Luft durch eine Photolysezelle geleitet, in der der Sauerstoff durch Bestrahlung mit einer Hg-Lampe photolysiert wird. Das O(³P) reagiert dann mit Sauerstoff zu Ozon.



Die Ozonkonzentration läßt sich über die Intensität der Penraylampe variieren. Das Ozon wird dann in einer Reaktionszelle mit dem NO Kalibriergas gemischt. Das Zellvolumen ist so ausgelegt, daß die Reaktion R1 > 99 % abläuft. Um weitere Reaktionen des NO₂ mit Ozon zu verhindern, wird nur soviel Ozon zugegeben, daß etwa 70% des NO in NO₂ überführt werden. Die NO₂-Konzentration im Kalibriergasgemisch ergibt sich aus den NO-Konzentrationen mit und ohne O₃-Erzeugung.

$$[NO_2]_0 = [NO]_0 - [NO]_{GPT} \quad (25)$$

Vor jeder Kalibration wurde die Kalibrationsleitung etwa eine halbe Stunde lang mit der eingestellten Kalibriergasmischung gespült, damit sich eine konstante Kalibrationsgaskonzentration einstellen konnte. Um während dieser Vorlaufzeit einen Einfluß auf die laufende Messung auszuschließen, wurde über eine Bypassleitung das Kalibrationsgas abgesaugt (Abb 5). Die Saugrate wurde mittels eines Nadelventils so eingestellt, daß kein Kalibrationsgas in die Einlaßleitung für die zu messende Luft gelangen konnte.

Die Kalibration der Stickoxidmeßgeräte fand wie in Abb 6 dargestellt in zwei Schritten statt. Zuerst wurden alle drei Chemolumineszenzdetektoren mit NO kalibriert. Diese Geräte liefern NO-Konzentrationen als Meßergebnisse, die mit Hilfe eines internen Umrechnungsfaktors aus dem Sno-Signal berechnet werden. Zur Kalibrierung wurde mit dem Mischsystem aus dem Primärstandard das Kalibrationsgas mit bekanntem NO-Mischungsverhältnis hergestellt und diese NO-Konzentration $[NO]_0$ mit dem Meßergebnis des Gerätes verglichen. Aus dem Quotient zwischen der eingestellten und der gemessenen Konzentration ergibt sich der Kalibrationsfaktor $_{NO}$ für NO, mit dem die aufgezeichneten Meßdaten zu korrigieren sind.

$$_{NO} = \frac{[NO]_{gem}}{[NO]_0} \quad (26)$$

In einem zweiten Schritt erfolgt die NO_2 Kalibration. Da zur Bestimmung der NO_2 -Konzentration ein Modell verwendet wird, müssen die Eingangsgrößen des Modells kalibriert werden. Dies ist nur die Photolysefrequenz von NO_2 im Konverter. Da der Meßgasfluß des nachgeschalteten CLD über eine kritische Düse konstant gehalten wird, muß die Aufenthaltszeit im Konverter nur hin und wieder kontrolliert werden. Zur Bestimmung der Photolysefrequenz wird NO_2 -Kalibrationsgas mit bekannter NO und NO_2 Konzentration $[NO]_0$ und $[NO_2]_0$ (siehe Gl. 16) in den Konverter eingeleitet. Für die Berechnung der Photolysefrequenz wird wieder ein Schätzwert angenommen, der solange variiert wird, bis die mit dem Modell berechnete $[NO_2]_0$ Konzentration mit der aus Gl. 16 berechneten übereinstimmt.

Gleichzeitig mit dem NO_2 -Konverter wurde jeweils auch der NO_y -Konverter kalibriert. Da NO_y , die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe größer als eins ist, muß der Konversionsgrad im Prinzip für jeden Spurenstoff separat bestimmt werden. PAN zerfällt thermisch vollständig in NO_2 und CH_3COO_2 , so daß der Konversionsgrad gleich dem für NO_2 ist. Ähnliches gilt bei der verwendeten Temperatur von 570 K für die anderen organischen Nitrate, was auch durch die Langzeitmessungen auf dem Schauinsland bestätigt wurde. Somit ist es ausreichend, den Konversionsgrad für NO_2 und für HNO_3 zu bestimmen. Die Kalibration mit HNO_3 wurde vor der Meßkampagne auf dem Schauinsland durchgeführt,

wo ein kalibriertes Permeationsrohr zur Verfügung stand. Während der Meßkampagne selbst wurde nur der Konversionsgrad für NO_2 bestimmt.

Da mit einem Überschuß an Kalibrationsgas kalibriert wurde, und somit außer NO und NO_2 keine weiteren Komponenten im NO_2 -Kalibrationsgas vorhanden sind, gilt:

$$[\text{NO}_y] = \eta_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]_0 + [\text{NO}]_{\text{GPT}} \quad (27)$$

Daraus folgt für den Konversionsgrad NO_2 :

$$\text{NO}_2 = \frac{[\text{NO}_y] - [\text{NO}]_{\text{GPT}}}{[\text{NO}_2]_0} \quad (28)$$

mit : $[\text{NO}_2]_0$ die NO_2 -Konzentration im Kalibrationsgas, s.o.

$[\text{NO}_y]$ die gemessene Konzentration des Systems Goldrohrkonverter-NO-Detektor

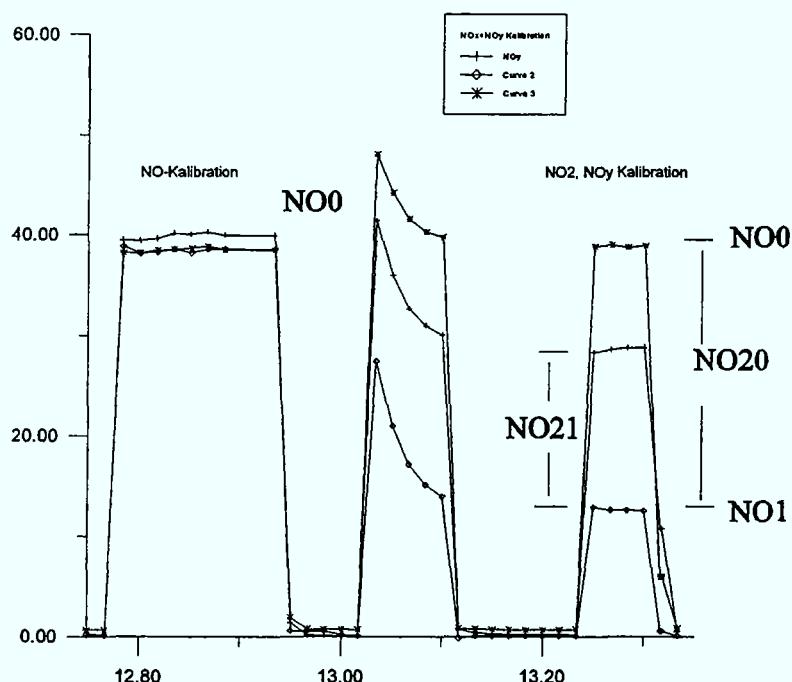


Abb 6 : Beispiel einer Eichung. Auf der x-Achse die Zeit, y-Achse Meßsignal der CLD's in ppb. Im Zeitraum von 12.79-12.95 findet die NO -Kalibration der CLD's statt. Von 13.00- 13.10 sieht man, daß das Kalibrationsgas noch nicht vollständig durch die Leitung gepumpt wurde und das Einstellen der Konzentration im Mischsystem noch nicht beendet ist. Ab 13.25 die NO_2 bzw. NO_y Kalibration. Der NO -CLD sieht das kleinste Signal (NO_{gpt}). Der CLD mit Photolysekonverter mißt NO_x , wobei die Konversionsrate für NO_2 ca. 60% beträgt. Der CLD mit Goldrohrkonverter mißt aufgrund der hohen Konversionsrate >99% das gesamte NO_x .

Vor der Meßkampagne wurden nach Fertigstellung des experimentellen Aufbaus die Meßgeräte an der TOR-Station Schauinsland kalibriert und anschließend mit den dort vorhandenen Meßgeräten verglichen. Die Kalibrierungen am Schauinsland wurden unter atmosphärischen Bedingungen vorgenommen. Dazu wurde ein bekannter Fluß des

Kalibriergases (9.89 ppm NO in N₂) in die Ansaugleitung gemischt. Das Kalibriergas addiert sich dann zu der vorhandenen atmosphärischen Konzentration, die vor und nach der Kalibrierung bestimmt wird. Außerdem muß der Gesamtgasfluß durch die Ansaugleitung bestimmt werden, um das Mischungsverhältnis nach Gl. 24 berechnen zu können. Obwohl dieses Verfahren bezüglich möglicher Einflüsse von anderen atmosphärischen Komponenten wie z.B. H₂O grundsätzlich vorzuziehen ist, ist diese Methode nur anwendbar, wenn die NO_x Konzentration während der Kalibrierung hinreichend konstant bleibt. Zu Beginn der Meßkampagne in Penmarc'h zeigte sich jedoch, daß aufgrund der lokalen Einflüsse die NO_x Konzentration auch bei Nacht nicht hinreichend konstant war. Deshalb wurden die Kalibrationen in einem Überschuß an synthetischer Luft durchgeführt. Dazu wurde der Kalibriergasfluß mit 5 l/min synthetischer Luft gemischt und der Einlaßöffnung der Ansaugleitung zugeführt. Die Ansaugleistung aller Meßgeräte betrug nur etwa 4 l/min. So wurde sichergestellt, daß keine Fremdeinflüsse die NO-Konzentration während der Kalibration verändern.

Am 25. Mai fiel der Eichgasgenerator durch einen technischen Defekt aus, der sich nicht vor Ort beheben ließ. Deshalb wurde ein Ersatzsystem (Dasibi Mod. 1009 CP) nachgeschickt. Bis zu dessen Eintreffen am 28.5.93 wurde die NO-Kalibriergasmischung manuell mittels Nadelventilen hergestellt. Die den Verdünnungsfaktor bestimmenden Flüsse wurden volumetrisch bestimmt. Der Fluß der synthetischen Luft wurde mit einem Balgengaszähler und der des Primärstandards mit einem Seifenblasenrohr gemessen. Die Genauigkeit des Balgengaszählers liegt bei 5% und die des Seifenblasenrohrs bei < 1%. Eine NO₂ Kalibrierung konnte wegen der fehlenden Ozonquelle in dieser Zeit nicht durchgeführt werden.

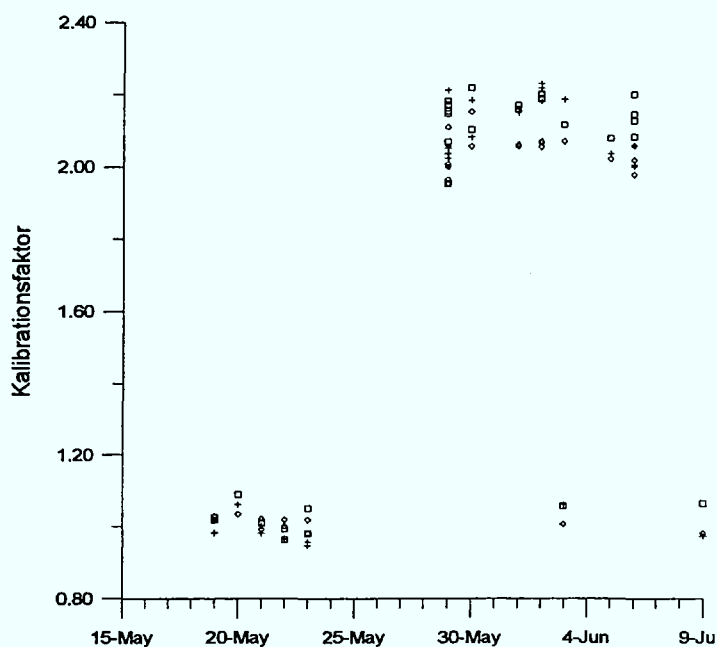


Abb 7 : zeigt den zeitlichen Verlauf der NO-Kalibrationsfaktoren. Die beiden manuellen Kalibrationen am 3. und 9. Juni bestätigen die Vermutung, daß die mit dem Dasibi Mischsystem 1009CP durchgeführten Kalibrationen um einen Faktor $f=2.16$ zu hoch lagen.

Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der NO-Kalibrierung über die Meßkampagne. Man sieht, daß die mit dem Ersatzsystem gemachten Kalibrierungen um etwa $f = 2.16$ höher liegen als zu Beginn der Meßkampagne. Da die Ursache für diese Diskrepanz während der Kampagne nicht eindeutig lokalisiert werden konnte, wurden am 2.6. und 9.6. weitere manuelle Kalibrationen durchgeführt. Diese ergaben vergleichbare Ergebnisse wie die Kalibrationen zu Beginn der Meßkampagne. Das legte die Vermutung nahe, daß der plötzlich auftretende Sprung im Eichfaktor aller drei CLDs in einem Fehler in dem Ersatzmischsystem zu suchen war. Die einfachste Erklärung läge in einem um einen Faktor zwei falsch kalibrierten Flowcontroller. Da die manuellen Eichungen auf wesentlich direkteren Flußmessungen beruhen, werden die NO-Kalibrationen mit diesem Ersatzsystem verworfen.

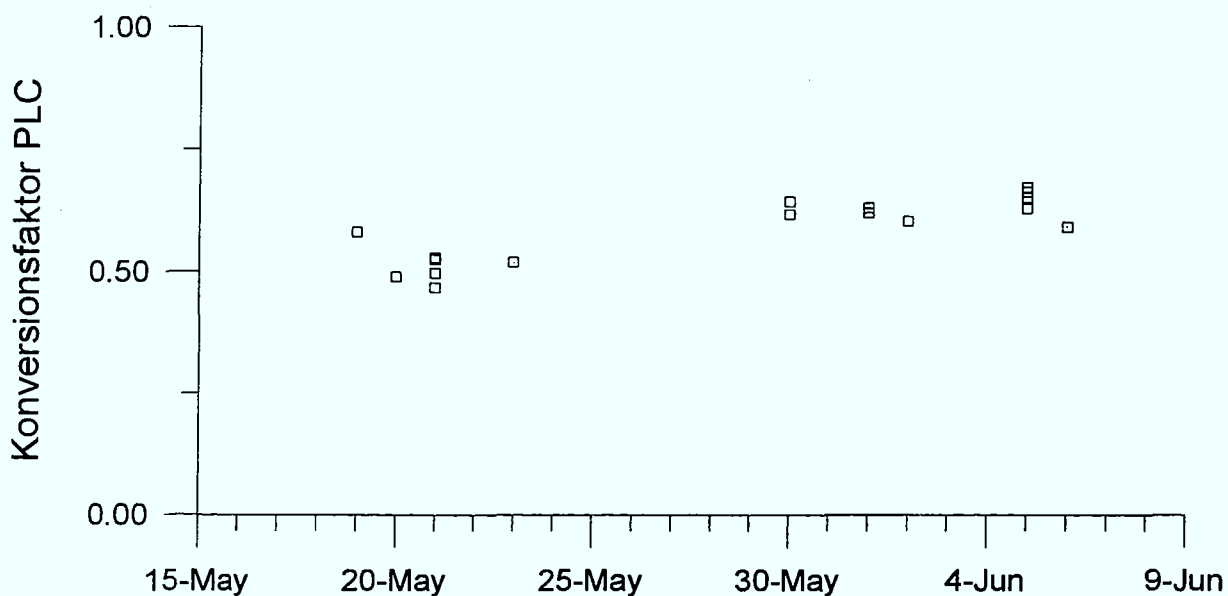


Abb 8 : zeigt den zeitlichen Verlauf der NO₂-Konversionsfaktoren. Am 24.Mai wurde die alte Lampe durch eine neue ersetzt. Daraus resultierte eine größere Photolysefrequenz von $0.102s^{-1}$ im Vergleich zu vorher von $0.079s^{-1}$.

Abbildung 8 stellt die zeitliche Entwicklung der Konversionsrate für NO₂ dar. Der Abfall in der Konversionsrate in den ersten Tagen deutete auf ein Nachlassen in der Intensität der Xe-Lampe hin. Deshalb wurde am 24. Mai eine neue Lampe eingebaut. Trotz des Fehlers im Mischsystem der NO-Kalibration konnte in der zweiten Hälfte der Kampagne die Kalibration für NO₂ durchgeführt werden. Dies ist möglich, da mit dem gleichen Gerät vorher die entsprechende NO-Konzentration vor der Gasphasentitration gemessen wurde, und parallel zur NO₂-Kalibration die NO-Konzentration gemessen wurde.

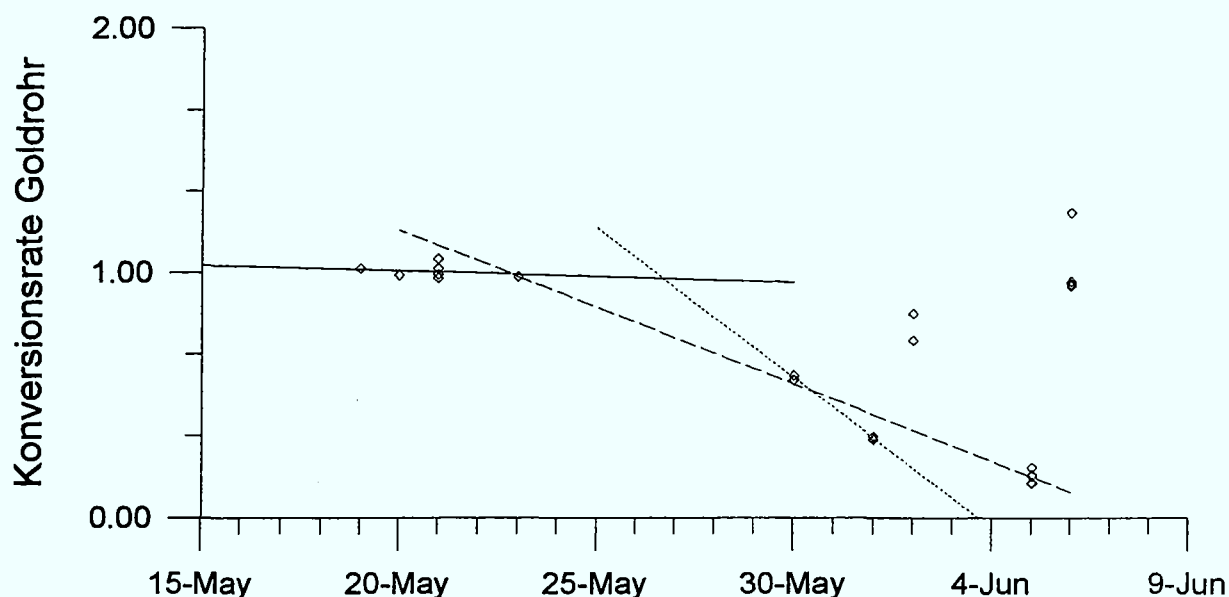


Abb 9 : zeigt den zeitlichen Verlauf der NO_y-Konversionsrate. Da während des Ausfalls des Environics Mischsystems keine NO_y-Kalibration vorgenommen werden konnte bleibt es unklar wie sich in diesem Zeitraum die Konversionsrate verändert hat. Dazu gibt es zwei begrenzende Möglichkeiten. Diese finden sich in dem Datensatz als NO_y-Untergrenze und NO_y-Obergrenze wieder. Zu erkennen ist ein Ausheizversuch, der zeitweise eine Verbesserung schaffte. Sowie das Wechseln des Goldrohrs am 6. Juni mit dem resultierenden höheren Konversionsraten.

In Abbildung 9 ist der Verlauf der NO_y-Konversionsrate aufgetragen. Man sieht eine deutliche Abnahme der Konversionsrate für NO₂ von > 90% am 24. Mai auf < 30% am 2. Juni. Danach wurde der Konverter durch Ausheizen auf 400°C über einen Zeitraum von 6h in Gegenwart von Ozon gereinigt. Die Konversionseffizienz stieg nach dieser Prozedur auch wieder auf 90%, fiel aber relativ rasch wieder ab. Die Reinigungsprozedur wurde danach noch mehrfach wiederholt, wobei die Konversionsrate innerhalb von 6 Stunden wieder auf unter 30% abfiel. Am 6. Juni wurde schließlich ein neues Goldrohr eingebaut. Daraufhin lag die Konversionsrate zunächst wieder bei > 90%, fiel jedoch relativ rasch auf Werte unter 50% ab. Die während dieser Meßkampagne gemachten Erfahrungen mit dem Goldkonverter stehen in krassem Gegensatz zu den Langzeitmessungen von NO_y auf dem Schauinsland, wo die Konversionsrate über Monate bis Jahre konstant >90% bleibt. Die rasche Deaktivierung der Goldoberfläche könnte durch Verbindungen, die vornehmlich in maritimen Luftmassen vorkommen, verursacht worden sein. Es ist bekannt, daß Edelmetallkatalysatoren durch Schwefel vergiftet werden. Insofern ist die wahrscheinlichste Erklärung in der Anwesenheit von relativ hohen Konzentrationen von Schwefelverbindungen zu suchen, die sich auch durch ihren typischen unangenehmen Geruch bemerkbar machten. Quelle für diese Verbindungen ist die oben erwähnte Algenbank in unmittelbarer Nähe des Meßortes.

Die in Abbildung 9 eingezeichneten Geraden geben eine Abschätzung für die untere und obere Grenze des NO₂-Konversionsgrads des Goldkonverters. Wegen des aus der steilen Abnahme resultierenden großen Fehlers und wegen der zusätzlichen Unsicherheit über die Konversionseffizienz für HNO₃, die unter diesen Bedingungen nicht mehr mit der für NO₂

gleichgesetzt werden kann, wurden die NO_y -Daten für die weitergehende Untersuchung nicht herangezogen.

4.2. J_{NO_2}

Das verwendete Radiometer wurde im Sommer 1991 in Jülich gegen ein chemisches Aktinometer geeicht. Wegen eines Defekts am Aktinometer konnte die Kalibrierung nach der Kampagne nicht, wie vorgesehen, wiederholt werden. Dies ist für Juli 1994 geplant. Außerdem ist ein direkter Vergleich mit dem Aktinometer von NCAR in Boulder vorgesehen.

4.3. Psychrometer

Zu Beginn der Meßkampagne wurde das Psychrometer zunächst eine Zeitlang trocken betrieben, um die beiden Pt100 Temperaturfühler anzugleichen. Eine Absoluteichung der Temperatur wurde nicht durchgeführt.

5. Ergebnisse

Während der Kampagne traten sehr unterschiedliche Verhältnisse auf. Es gab regnerisch-stürmisches Wetter sowie Perioden mit lang anhaltendem Sonnenschein, insbesondere am Ende der Meßperiode. Die Temperaturen lagen je nach Witterung zwischen 10°C und 25°C. Die relative Feuchte schwankte zwischen 60 % und 100 %. Während es längeranhaltende Westwindperioden gab, die durch sehr saubere Luftmassen vom Nordatlantik gekennzeichnet waren, waren die Perioden mit östlichen Windrichtungen, d. h. Luft vom Kontinent, von kürzerer Dauer.

Die Abbildungen 10-15 geben eine Übersicht über die gemessenen Daten. Als X-Achse ist die Zeit in GMT angegeben. Ein kompletter Datensatz ist immer auf zwei Seiten dargestellt. Auf der ersten Seite befinden sich die Spurenstoffe und J_{NO_2} , auf der zweiten Seite sind die meteorologischen Parameter zusammengefaßt. Die Windrichtung ist jeweils auf beiden Seiten dargestellt.

Der Übersichtlichkeit halber wurden kurzfristige Spikes in den NO_x -Konzentrationen, welche auf ganz lokale Einflüsse zurückzuführen sind, aus dieser Übersicht entfernt. Dazu wurde der gleitende Mittelwert und die Varianz um den betrachteten Meßwert $\bar{x}_i$ in Zeitintervallen der Länge n berechnet, gemäß:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=i-\frac{(n-1)}{2}}^{j=i+\frac{(n-1)}{2}} x_j, \quad s_i^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=i-\frac{(n-1)}{2}}^{j=i+\frac{(n-1)}{2}} (\bar{x}_i - x_j)^2 \quad (29)$$

Für die Länge n der Zeitintervalle wurden 11 Minuten gewählt. Diese Zeitspanne ist kurz genug, so daß rasche Änderungen, wie sie bei schnellen Windrichtungswechseln, z.B. in Verbindung mit dem unten beschriebenen Land-See Windsystem, auftreten, nicht diskriminiert werden. Als lokaler Einfluß wurden solche Meßwerte deklariert, die außerhalb von vier Sigma der Verteilung lagen.

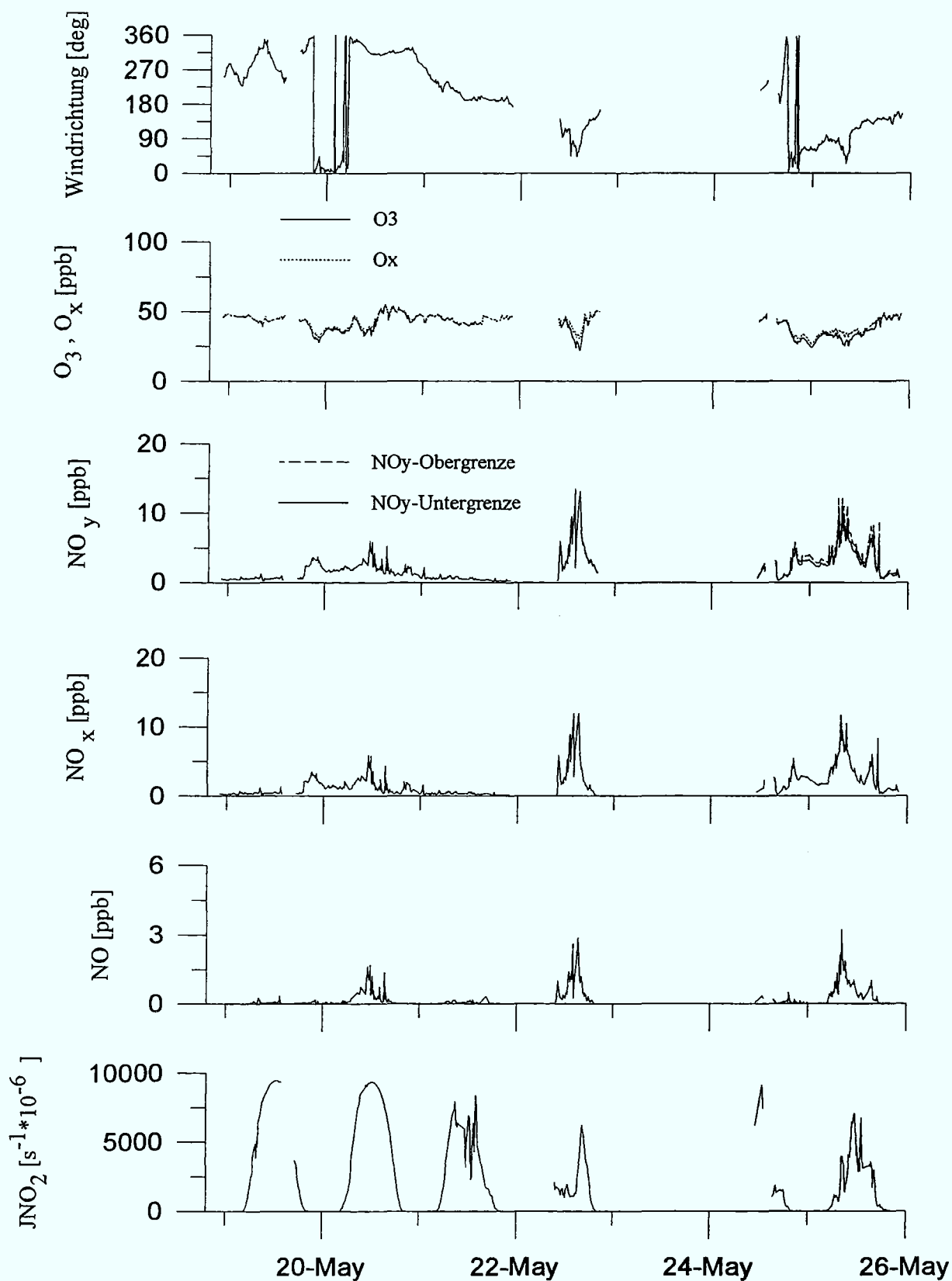


Abb 10 : Dargestellt sind die 10-Minutenmittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen NO , NO_2 , NO_y , O_3 sowie die Photolysefrequenz JNO_2 und die Windrichtung. Für NO_y sind die Grenzen dargestellt, die durch die Unsicherheit in der Konversionsratenbestimmung entstehen.

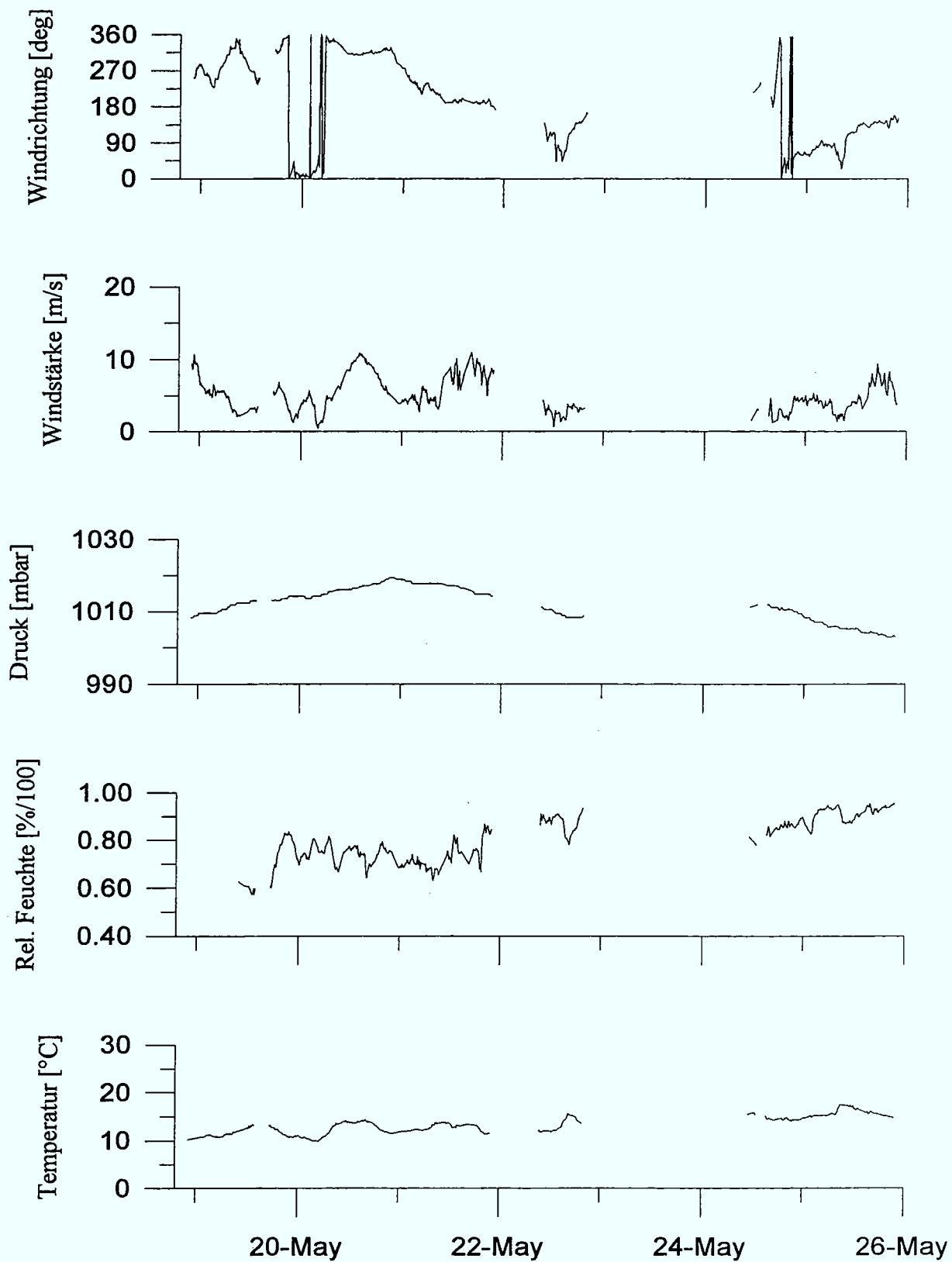


Abb 11 : Dargestellt sind die meteorologischen Parameter.

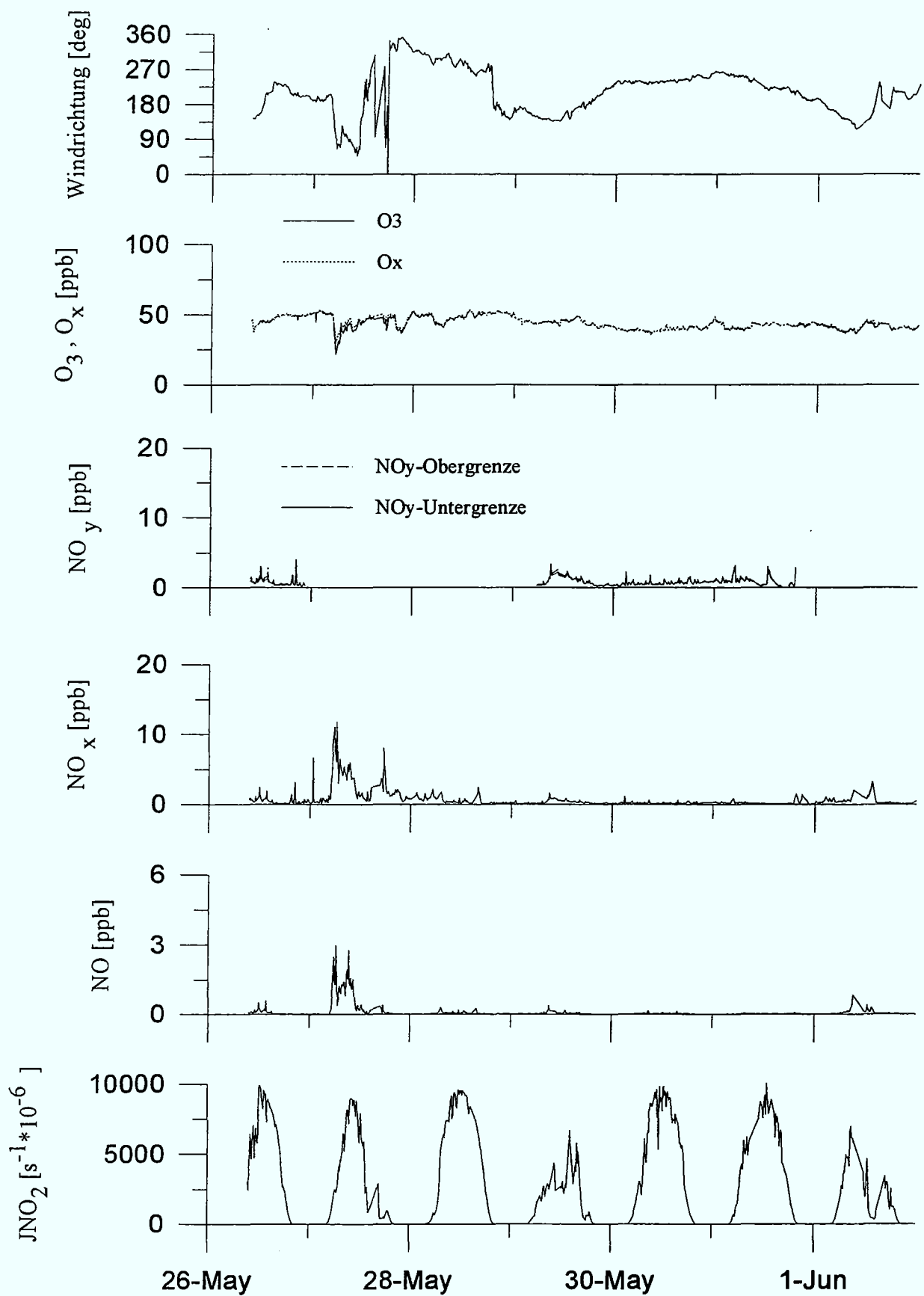


Abb 12 : Dargestellt sind die 10-Minutenmittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen NO , NO_2 , NO_y , O_3 sowie die Photolysefrequenz JNO_2 und die Windrichtung. Für NO_y sind die Grenzen dargestellt, die durch die Unsicherheit in der Konversionsratenbestimmung entstehen.

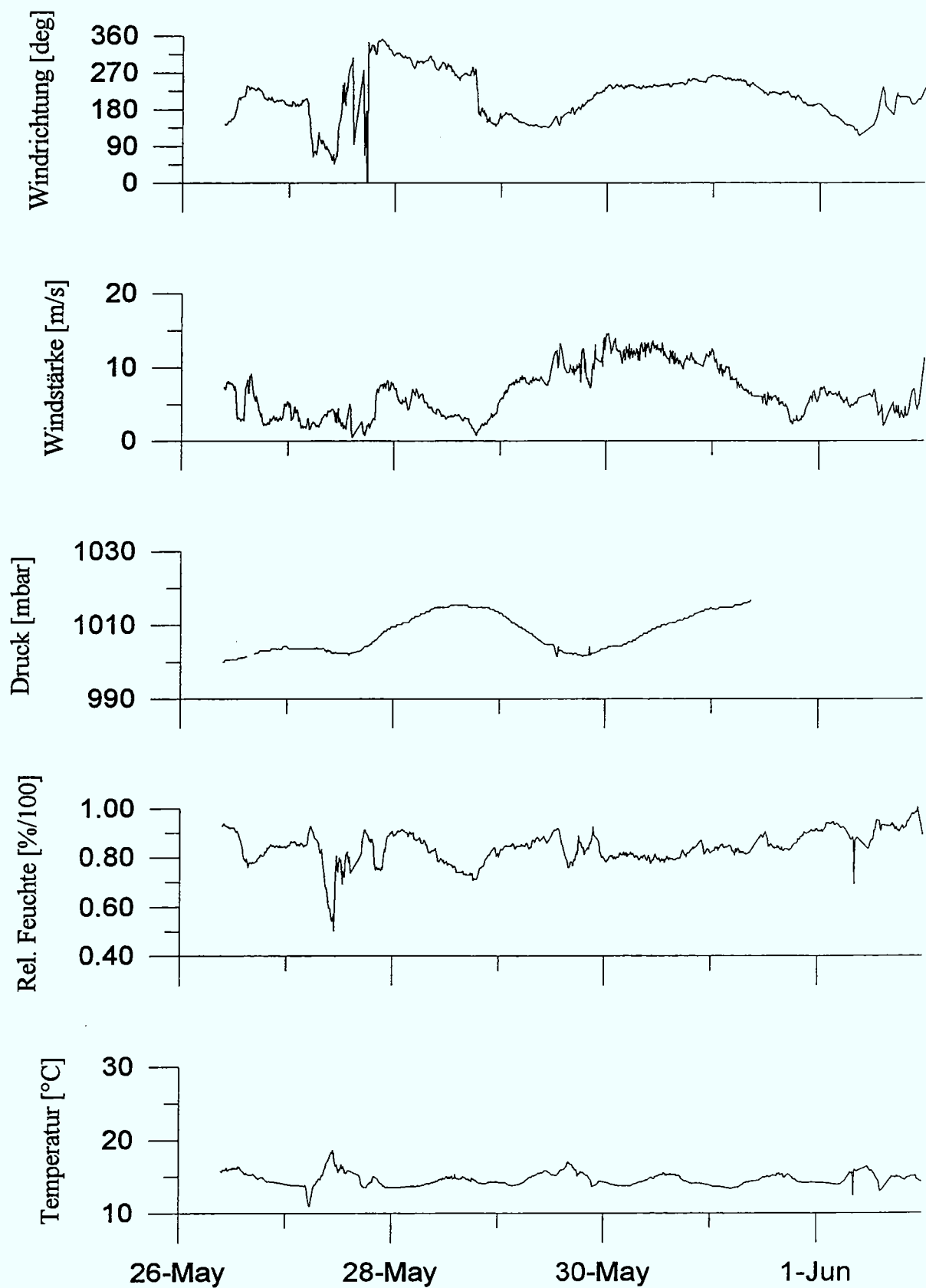


Abb 13 : Dargestellt sind die meteorologischen Parameter.

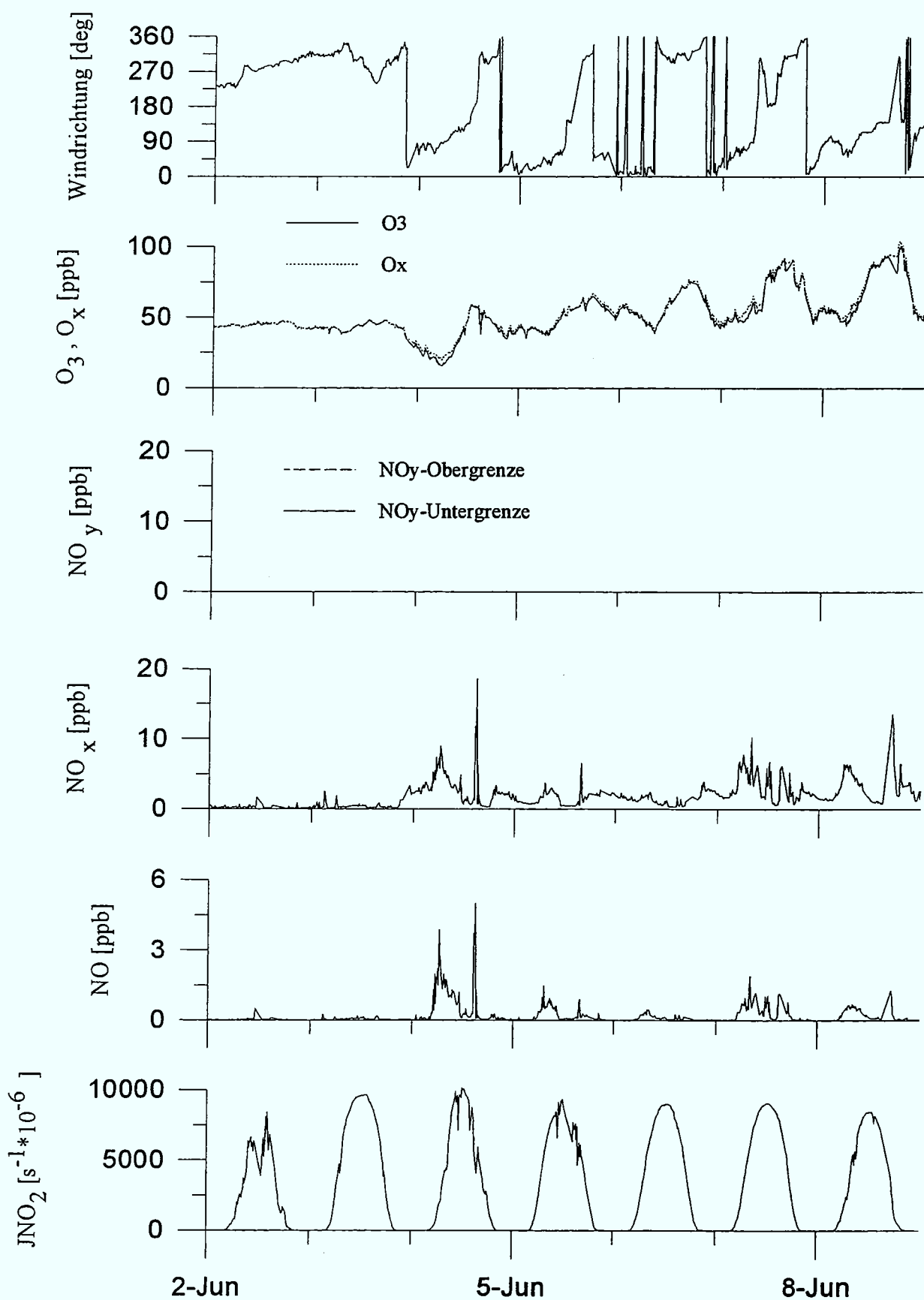


Abb 14 : Dargestellt sind die 10-Minutenmittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen NO, NO₂, NO_y, O₃ sowie die Photolysefrequenz JNO₂ und die Windrichtung. Für NO_y sind die Grenzen dargestellt, die durch die Unsicherheit in der Konversionsratenbestimmung entstehen.

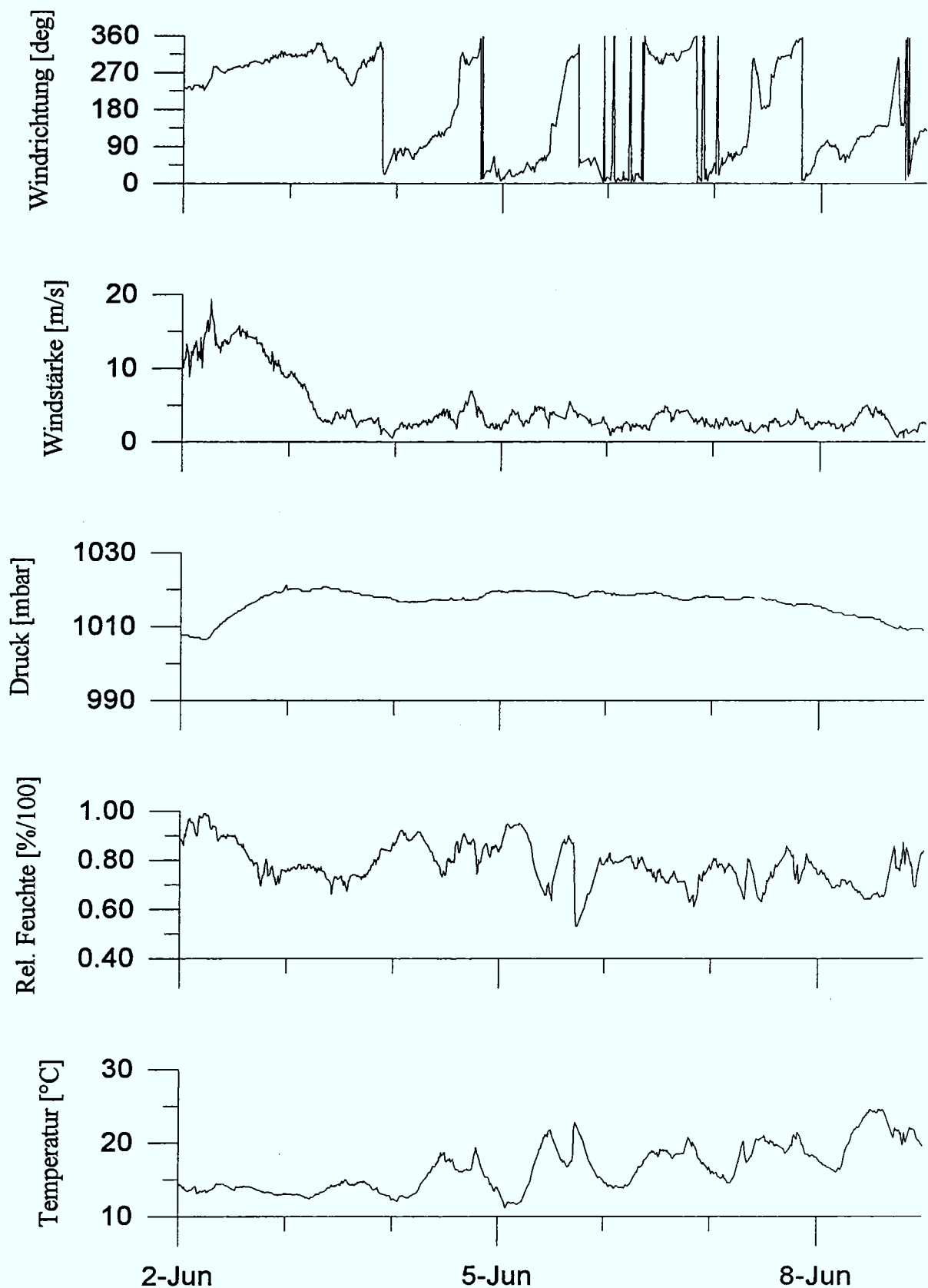


Abb 15 : Dargestellt sind die meteorologischen Parameter.

Bei einer ersten Betrachtung der Daten fallen die niedrigen NO_x -Konzentrationen von unter einem ppb bei Südwestwind auf, wie z. B. in einer langanhaltenden fast stürmischen

Südwestwind Periode vom 29. Mai - 3. Juni. Nur in kurzen Episoden, die durch die oben beschriebene Prozedur nicht mehr erfaßt werden, sind NO_x -Konzentrationen von bis zu 3 ppb, verursacht durch lokale Emissionsquellen wie z.B. Schiffe oder Autos, zu beobachten. Die Ozonkonzentration lag in diesem Zeitraum um 43 ppb und zeigte praktisch keinen Tagesgang.

Ganz andere Verhältnisse lagen in den letzten sechs Tagen der Meßkampagne vor. Die Ozonkonzentration zeigte einen ausgeprägten Tagesgang, dessen mittlere Konzentration im Verlauf dieser Tage von etwa 30 ppb auf 70 ppb zunahm. Die NO_x -Konzentrationen lagen in der Regel über 2 ppb und erreichten Spitzenkonzentrationen von über 20 ppb. Interessant ist die Phasenverschiebung zwischen den Maxima der NO_x - und Ozonkonzentration. In dieser Zeit kommt es bei niedrigen Windgeschwindigkeiten zu einem periodisch drehenden Wind. Dieses sogenannte Land-See Windsystem ist typisch für Küstenregionen. In den ersten Tagen der Kampagne konnte sich ebenfalls ein, allerdings wesentlich schwächer ausgeprägtes, Land-See Windsystem ausbilden.

Es kam während der Meßkampagne immer wieder zu schnellen Änderungen in der Konzentration der Spurenstoffe. Die Änderungen sind so stark, daß sie mit chemischen Reaktionen nicht oder nur schwer zu erklären sind. Zieht man die meteorologische Situation in Betracht, dann erklären sich viele dieser Konzentrationsänderungen, wie an zwei Beispielen gezeigt werden soll.

Am 19. Mai herrschte Südwestwind, verbunden mit niedrigen NO_x -Konzentrationen von ca. 0.2 ppb. Am Abend drehte der Wind über West nach Nordwest, und gegen 18.30 Uhr stieg die NO_x -Konzentration innerhalb von ca. 30 min auf etwa 2 ppb an (s. Abb 16). Der Wind drehte in diesem Zeitraum von Nordwest nach Nord. Die Erklärung für den plötzlichen Anstieg in der NO_x -Konzentration liegt darin, daß die Luftmassen nun unter kontinentalen Einfluß gerieten.

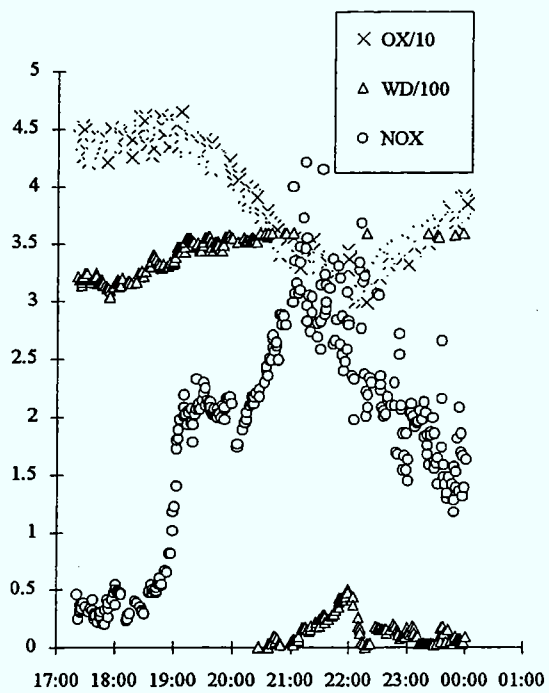


Abb 16 : Anstieg der NO_x-Konzentration am 19. Mai durch Änderung der Windrichtung.

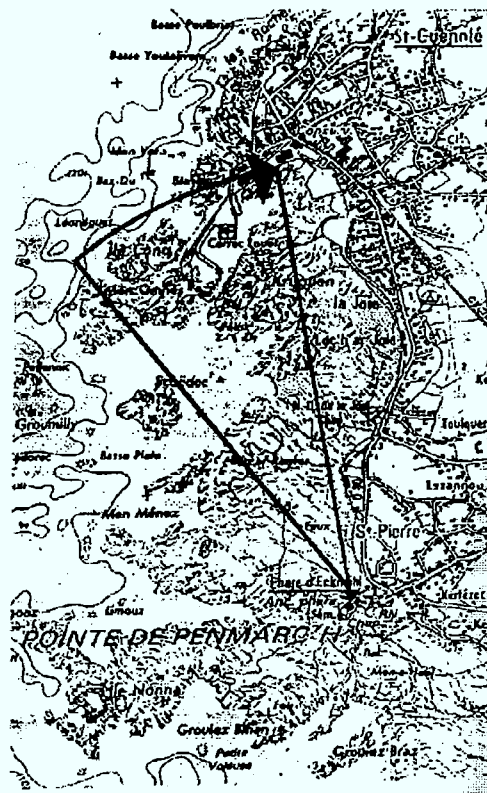


Abb 17 : Änderung der Windrichtung vor und nach dem Anstieg am 19. Mai

Eine lokale Emission in die maritime Luft wie zum Beispiel durch den Hafen kann wegen der Absenkung von O_x in diesem Zeitraum ausgeschlossen werden. Handelte es sich um eine solche lokale Verunreinigung, so würde das Ozon aus der Meeresluft mit dem NO aus der Landluft zu NO_2 reagieren und O_x , die Summe aus NO_2 und O_3 , bliebe konstant.

Da die Bretagne als Landzunge in den Atlantik ragt, ist sie besonders stark den meteorologischen Einflüssen unterworfen. So kommt es z. B. am 27. Mai (Abb 13) in den frühen Morgenstunden zu einem sehr augenfälligen Einbruch in der Temperatur. Sie fällt innerhalb von einer Stunde um drei Grad, gleichzeitig steigt die relative Feuchte etwas an. Die Ozonkonzentration sinkt von 50 ppb auf 20 ppb, während die NO_x -Konzentration von unter 1 bis auf fast 10 ppb ansteigt. Die Windrichtung dreht um mehr als 100° von Südwest auf Ost. Während des Temperaturanstiegs am darauffolgenden Tag von $15^\circ C$ auf $20^\circ C$ fällt die relative Feuchte von etwa 80 % auf 50 % stark ab. Die Ursache hierfür liegt in einem Luftmassenwechsel, der durch ein Hochdruckgebiet, wie es auf der Wetterkarte des 27. Mai zu erkennen ist, zustande kommt. Wie man in der Bodenwetterkarte sieht, befand sich der Meßort zuvor am östlichen Rand eines Tiefdruckgebietes. Die Windrichtung war Südwest und es gelangten maritime Luftmassen an den Meßort mit Temperaturen um $14^\circ C$. Im Laufe der Nacht bildete sich vor der Küste ein lokales Hochdruckgebiet (siehe Anhang Wetterkarten). Dieses Hoch trug an seiner Südseite $12^\circ C$ kühle Landluft über den Meßort. Als am Morgen die Sonne die Luft erwärmte, fiel daher die relative Luftfeuchte drastisch ab. Die Ozonkonzentration ist, wie auch zu anderen Zeiten beobachtet, deutlich niedriger über dem Land als über dem Meer. Ebenfalls für den Landlufteinbruch sprechen die relativ hohen NO_x -Konzentration.

Am 28./29. Mai beginnt eine Periode, in der Westwind mit hohen Windgeschwindigkeiten von bis zu 12 m/s im 10 min Mittel vorherrscht. Wie man auf der Wetterkarte vom 28. Mai erkennt, bildete sich vor der Küste Europas, südwestlich der Bretagne, ein Tiefdruckgebiet aus. Dieses führte Luft aus Südwesten an den Meßort. Sie wies, wie auf Abb 12 zu erkennen ist, sehr niedrige NO_x -Konzentrationen auf. Am 29. Mai strichen dann zwei Fronten über den Meßort, zu erkennen an dem starken Druckabfall und dem Peak im Druck vor dem Frontensystem und in entgegengesetzter Richtung danach. Die mit dem Frontdurchgang verbundene starke Bewölkung spiegelt sich auch in den J_{NO_2} -Daten wieder. Das Tiefdruckgebiet wanderte weiter nach Norden, und an seiner Südseite gelangten maritime Luftmassen an den Meßort. In den darauffolgenden Tagen lag die NO_x -Konzentration allgemein unter 400 ppt, zuweilen sogar unter 150 ppt. Vereinzelt traten Spikes in den NO_x Konzentrationen auf, die durch lokalen Verkehr und Schiffe verursacht wurden. Die Ozonkonzentration lag um 43 ppb und zeigte kaum Streuung. Die Temperaturen in diesem Zeitraum lagen um $15^\circ C$.

Wie auf den Wetterkarten vom 3. und 4. Juni zu erkennen ist (siehe Anhang), geriet der Meßort nach dieser Periode unter Hochdruckeinfluß. Aufgrund der damit verbundenen niedrigen Windgeschwindigkeiten von etwa 3-4 m/s und der starken Sonneneinstrahlung, bildete sich ein Land-See Windsystem aus. Dieses ist charakteristisch für Küstenregionen und hat seine Ursache in der unterschiedlichen Wärmekapazität von Land und Meer. Morgens erwärmt sich das Land und heizt die darüberliegende Luft auf. Dadurch kommt es wegen der geringeren Dichte zu einer Anhebung der Isobaren. Dies geschieht über dem Land schneller als über dem Meer. So entsteht an der Küste ein nach oben stärker werdendes Druckgefälle zwischen Land und Meer (vgl. Abb Land-See Wind). Dadurch kommt es in der Höhe zu einer Strömung vom Land zum Meer hin. Wegen der damit verbundenen Massenverlagerung bildet sich so über dem Land auf Bodenniveau ein lokales Tief aus, das zu einem Nachströmen der Meeresluft führt. Aus Kontinuitätsgründen ergibt sich eine geschlossene Zirkulation. Nachts kehren sich die Verhältnisse um, da das Land aufgrund seiner geringeren Wärmekapazität schneller abkühlt. Nun strömt Luft vom Land auf das Meer nach. Bei einer unendlich langen Küstenlinie käme es so zu einer Schaukelbewegung, bei der sich die Luft senkrecht zur Küstenlinie bewegt. Infolge von Ungleichmäßigkeiten in der Land-Wasser-Verteilung und der inhomogenen Erwärmung unterschiedlicher Landtypen ergibt sich ein zirkulierendes Land-See Windsystem.

Dies zeigt sich auch in den gemessenen Daten:

Morgens, wenn das Meer noch wärmer ist als das Land, weht der Wind aus Osten. Die Temperaturen in dieser Luftmasse liegen zu Anfang der Periode bei etwa 12°C und steigen gegen Ende bis auf 16°C. Die NO_x -Konzentration hat morgens ein Maximum von etwa 5-10 ppb, hingegen zeigen die Ozonkonzentrationen morgens ein ausgeprägtes Minimum von 20 ppb am Anfang der Periode. Die Ozonkonzentration während der morgendlichen Minima steigt im Verlauf der nächsten Tage auf 45 ppb an.

Im Laufe des Tages erwärmt sich das Land, und der Wind dreht über Süden nach Westen. Die Temperaturen erreichen nun 20°C am Anfang der Periode und 25°C gegen Ende. An jedem Tag ist ein Ansteigen der Ozonkonzentration in den vom Meer kommenden Luftmassen zu beobachten, mit einem Maximum am späten Nachmittag. Die tägliche Maximalkonzentration steigt im Verlauf der Periode von etwa 50 ppb auf fast 100 ppb. Die NO_x -Konzentrationen sind am Nachmittag deutlich niedriger als am Morgen und liegen etwa bei 1 ppb. Lediglich ein- und auslaufende Fischkutter fallen als Spikes in den NO_x -Konzentrationen auf. Wie in Abb 18 zu sehen ist, fällt die Ozonkonzentration am Nachmittag des 4. Juni im gleichen Maße ab, wie NO_x ansteigt, d.h. die Konzentration von O_3 bleibt bis auf kleine Schwankungen, die z. B. durch die unterschiedliche zeitliche Auflösung der Meßgeräte verursacht sein können, konstant.

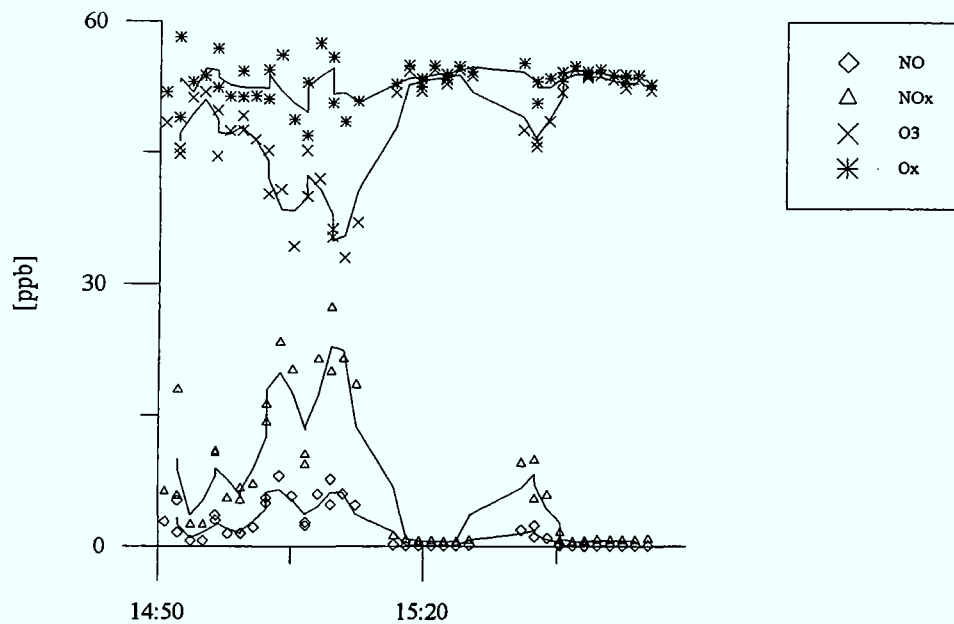


Abb 18 : Minutenwerte während der Einfahrt von Fischerbooten am 4.Juni. Die Linien sind gleitende Mittel über 3-Minuten.

Während das Land in den Abendstunden abkühlt, dreht der Wind weiter nach Norden. Der resultierende Anstieg der NO_x -Konzentrationen geschieht dabei genauso sprunghaft wie in der ersten Periode geschildert. Nachts, wenn die Luft über dem Land kühler ist als die über dem Meer, herrschen östliche Windrichtungen vor bis am Morgen die Sonne wieder das Land erwärmt und die Zirkulation von neuem in Gang setzt.

Der Anstieg der Ozonkonzentration über den gesamten Zeitraum, während dem die Land-See Windzirkulation vorherrschte, ist noch einmal in Abb 19 verdeutlicht. Da es nur ein ausgebildetes Minimum bzw. Maximum pro Tag gibt, beschreiben die Whisker im wesentlichen die Tagesminima am Morgen bzw. Maxima am Nachmittag. Zu erkennen ist am 3. Juni die konstante Ozonkonzentration um 40 ppb während der Westwindperiode. Ab dem 4. Juni ist der Anstieg der Mittelwerte und die nun stärkere Varianz in den Konzentrationen durch das dann einsetzende Land-See Windsystem ersichtlich.

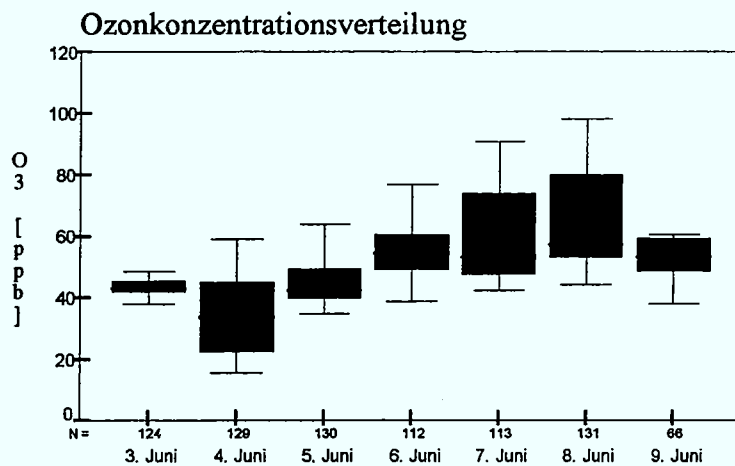


Abb 19 Die durchgezogene Linie in der Box markiert den Mittelwert, die Whisker stellen die 25 und 75 Percentile dar.

5.1. Windrichtungsverteilung

Wie man an den vorhergehenden Beispielen gesehen hat, sind die Spurenstoffkonzentrationen stark von der vorherrschenden Windrichtung geprägt. Die Häufigkeitsverteilung der Windrichtung in Abb 20 zeigt drei Hauptwindrichtungen: Nordwest, Südost und Südwest. Die südwestliche Windrichtung zeigt bei 220° einen Einbruch in der Verteilung. In dieser Richtung befand sich der alte Leuchtturm (Abb. 2). Das häufige Auftreten von Südwestwinden kam in der 2. Periode zustande. Die Häufigkeit der nordwestlichen Windrichtung hat ihren Ursprung in dem Land-See Windsystem. Für die Südöstliche Windrichtung liegt der Sachverhalt nicht so klar.

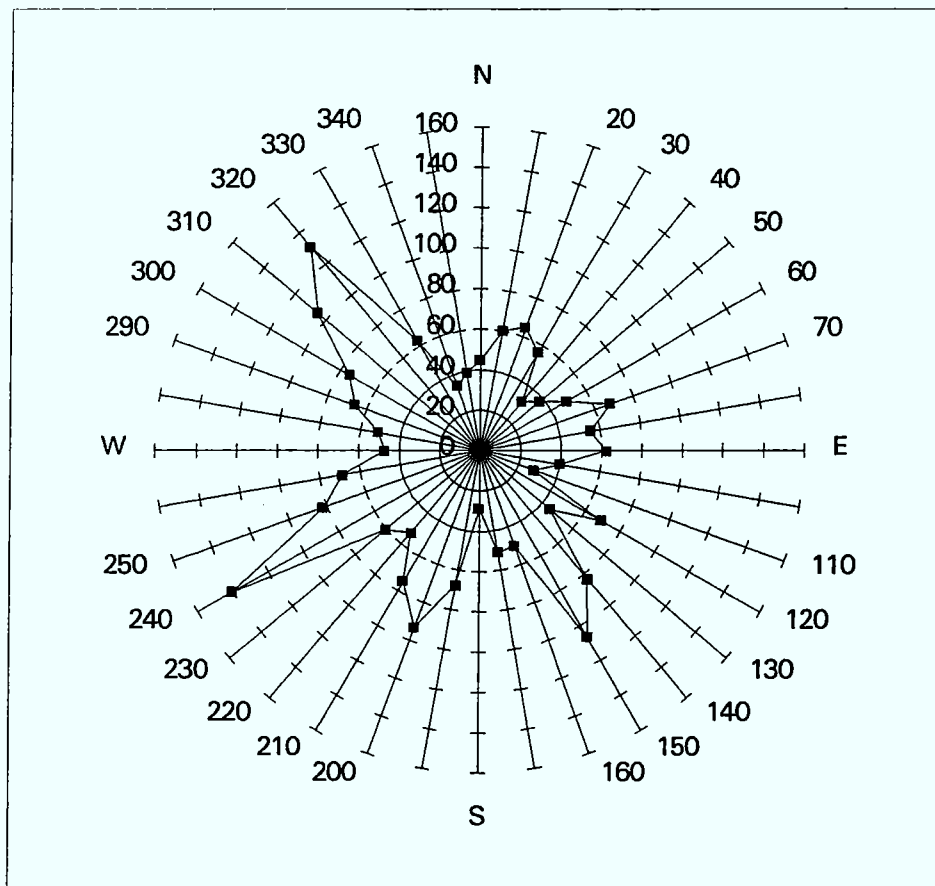


Abb 20 : Dargestellt ist die Windrichtungsverteilung während der Meßkampagne

Betrachtet man die NO_x -Konzentrationen als Funktion der vorherrschenden Windrichtung in Abb 21 so sieht man wie erwartet deutliche höhere Werte aus Osten und Nordosten.

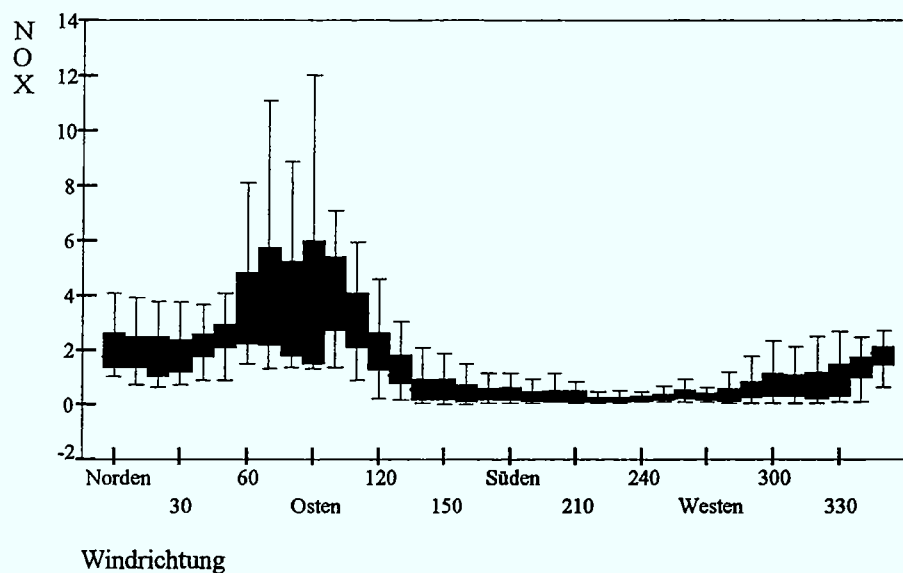


Abb 21 : In der Abbildung ist die NO_x Häufigkeitsverteilung über die Windrichtung dargestellt. Zu erkennen ist bei östlichen Windrichtungen der hohe Mittelwert von 2-3ppb, verbunden mit einer starken Streuung. In dem Südwestbereich um 240° fallen die sehr niedrige NO_x -Konzentrationen in den maritimen Luftmassen auf.

Nicht so offensichtlich verhält es sich mit der Ozonkonzentration in Abb 22. Diese hat ein deutliches Minimum im Ostsektor. Zwischen Nord und Südost, wo die NO_x -Konzentrationen am höchsten sind, ist die Ozonkonzentration sehr variabel. Der Südwesten ist durch konstante Ozonkonzentrationen gekennzeichnet.

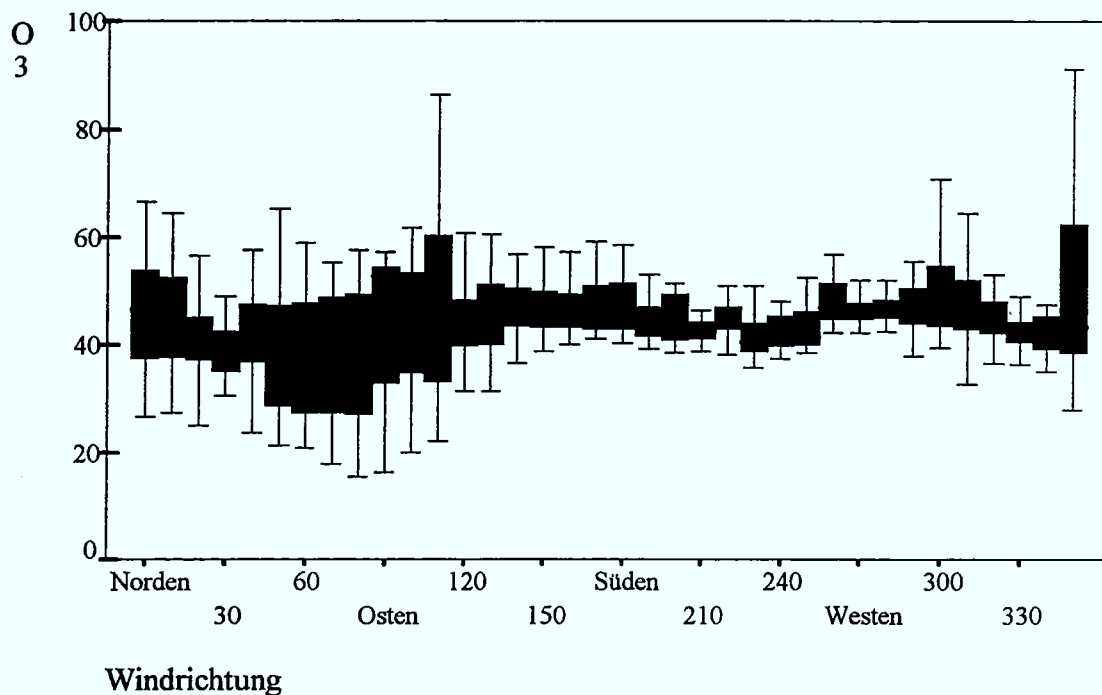


Abb 22 : In der Abbildung ist die Ozon Häufigkeitsverteilung über die Windrichtung dargestellt. Zu erkennen ist bei östlichen Windrichtungen ein niedrigerer Mittelwert von etwa 30ppb, verbunden mit einer starken Streuung. In dem Südwestbereich um 240° fallen die Ozonkonzentrationen durch ihre niedrige Streuung auf.

5.2. Absicherung der NO-Daten

In den meisten Nächten waren die NO Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 7 ppt. Wie dies für den 30.Mai in Abbildung 23 dargestellt ist.

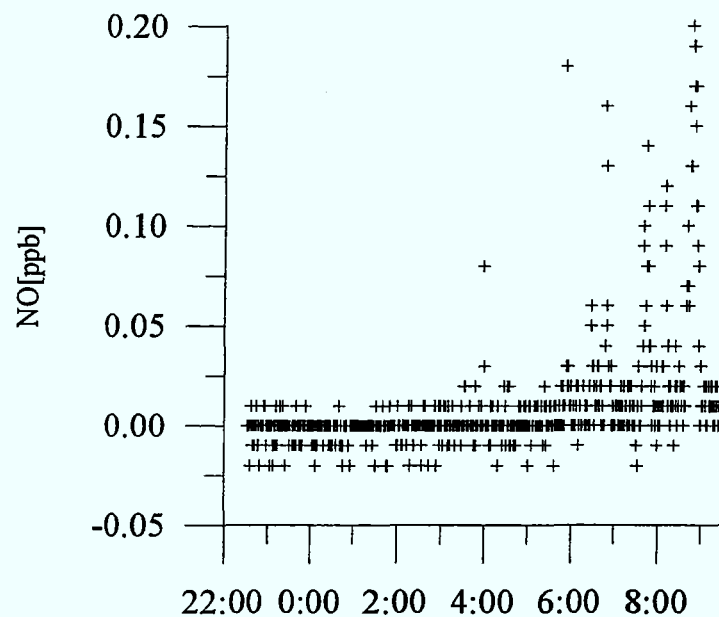


Abb 23 : NO-Konzentration in der Nacht vom 29. auf 30. Mai in Minutenmittelwerten. Der NO-Anstieg ab etwa 5 Uhr kommt durch die einsetzende Photolyse des NO_2 zustande. Die Quantisierung des NO-Signals kommt durch die Rundung des Meßsignals vor der Übertragung in den PC zustande.

Es gibt jedoch Nächte, in denen eine signifikant von Null verschiedene NO-Konzentration gemessen wurde. Ein Beispiel für eine solche Nacht ist in Abildung 24, der Nacht vom 3. auf den 4. Juni, dargestellt.

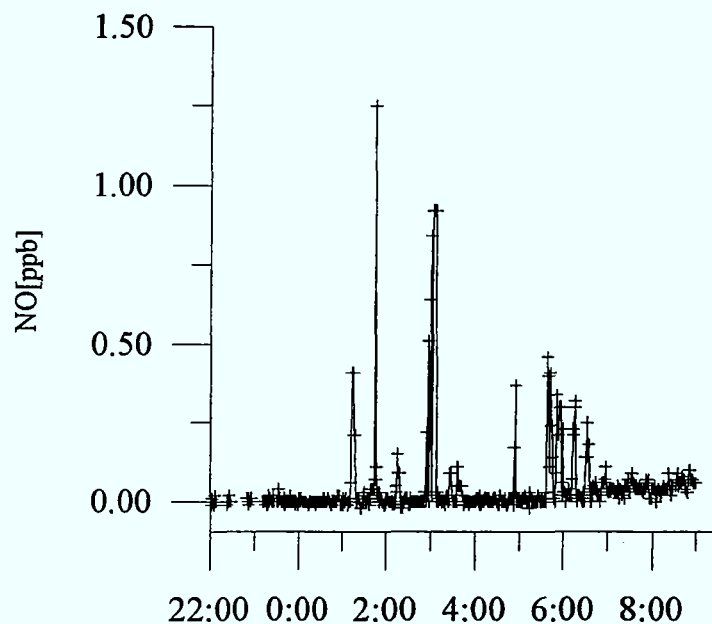


Abb 24 : Zu sehen sind die ein Minuten Messwerte der NO-Konzentrationen in der Nacht vom 3. auf 4. Juni mit relativ viel Verkehr. Es werden in den 1-Minuten Daten Spitzenwerte von über 1.25ppb NO gemessen. Was auf die starke Beeinflussung durch lokale Quellen (nahe Autos) hinweist.

Die genaue Kenntnis der NO-Konzentration ist insbesondere nachts für die NO_3 Bilanz von Bedeutung. Tagsüber ist die Genauigkeit für die Bestimmung der Peroxiradikalkonzentration

aus dem photostationären Gleichgewicht von NO und NO₂ von Bedeutung. Nach Herstellerangaben haben die verwendeten Geräte eine Nachweisgrenze für NO von 25 ppt. Nun wurde im Rahmen dieser Arbeit die Empfindlichkeit der Chemolumineszenzdetektoren deutlich verbessert, so daß allein aufgrund der Zählstatistik die 1 σ -Nachweisgrenze in einer Minute bei ± 7 ppt liegt, was sich durch zeitliche Integration noch steigern läßt. Allerdings wird in der Nähe der Nachweisgrenze der Meßfehler wesentlich durch die in Kapitel 3 beschriebenen Interferenzen bestimmt. Obwohl das hier verwendete Verfahren der chemischen Nullpunktsbestimmung diese Interferenzen weitgehend eliminiert, wurde in früheren Arbeiten gezeigt, daß dabei ein Restsignal in der Größenordnung von wenigen ppt verbleiben kann [vergl. DRUMMOND et al 1985]. Diese in der Literatur oft als "fake-NO" bezeichnete Restinterferenz kann ihre Ursache sowohl in instrumentellen Artefakten, als auch in nicht vollständig diskriminierten Interferenzen atmosphärischen Ursprungs haben.

Drummond et al., 1985, beschreiben zur Minimierung dieser Interferenzen eine Vorwäsche, in dem man den Gasstrom aus dem Ozonisator vor der Reaktion mit NO durch Wasser leitet. Dadurch werden eventuell wasserlösliche Spurenstoffe wie z.B. organische Säuren ausgewaschen. Weiterhin erreicht man durch den höheren Wassergehalt der Meßluft eine Passivierung der Oberflächen und eventuell anhaftender reaktiver Substanzen. Weiterhin lassen sich mit dem H₂O angeregte OH Radikale deaktivieren, so daß auch die Interferenz durch Kohlenwasserstoffe minimiert wird. In den hier verwendeten Geräten wird keine Befeuchtung des Gasstroms hinter dem Ozonisator angewendet, so daß Restinterferenzen nicht ausgeschlossen werden können (siehe z.B. Abbildung 26).

Das Vorhandensein solcher Restinterferenzen läßt sich nachts zeigen. Wegen der Abwesenheit der NO₂-Photolyse wird nach Sonnenuntergang das ursprünglich vorhandene NO durch Reaktion mit O₃ (R20) innerhalb weniger Minuten vollständig in NO₂ überführt. In Abwesenheit von nah benachbarten Emittenten sollte das Meßgerät daher im Rahmen der statistischen Nachweisgrenze eine NO Konzentration von Null anzeigen. Nimmt man eine NO-Konzentration am Emittenten von 10 ppb an, so sinkt diese bei einer Ozonkonzentration von 40 ppb innerhalb von 10 min auf unter 1 ppt. Diese Bedingung ist für den Meßort wegen der nahe benachbarten Straßen und des Bootsverkehrs im Hafenbereich allerdings nur schwer abzusichern (siehe Abb. "NO-spikes"). Deshalb müssen die Daten vor der Bestimmung der Restinterferenz selektiert werden. Diese Selektion wurde anhand der gleichzeitig gemessenen NO₂-Konzentration durchgeführt.

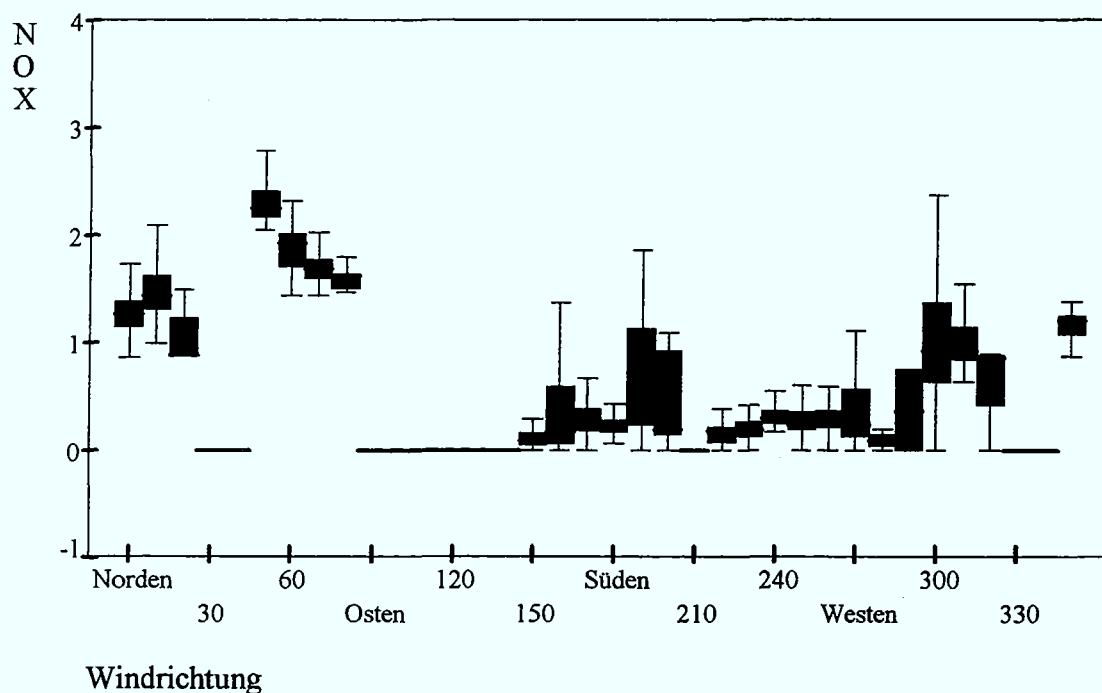


Abb 25a : Zu sehen ist die Windrichtungsverteilung der NO_x-Konzentrationen zwischen 0Uhr und 3Uhr Morgens während der Kampagne. Deutlich der hohe Untergrund von 1-2ppb bei Ostwind sowie die relativ niedrigen Konzentrationen bei Südwestwind. Es gibt eine bemerkenswert große Streuung bei Südwind.

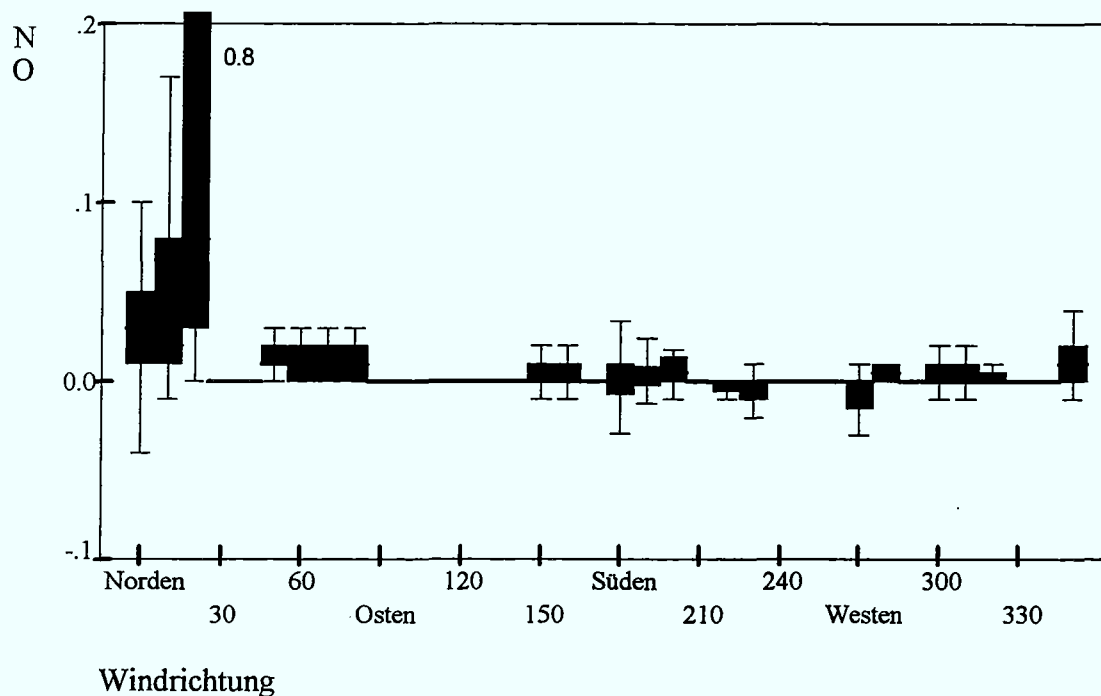


Abb 25b: Zu sehen ist die Windrichtungsverteilung der NO-Konzentrationen zwischen 0Uhr und 3Uhr Morgens während der Kampagne. Die Nordwindrichtung fällt durch ihre große Streuung und dem etwas höheren Mittelwert auf. Dies ist in dem nahen Hafen begründet, der auch nachts in Betrieb war weil sich die Fischer nach den Gezeiten richten und nicht nach der Tageszeit.

Abbildung 25 zeigt die Verteilung von NO und NO₂ als Funktion der vorherrschenden Windrichtung. Man sieht deutlich die relativ geringe Streuung im maritimen Sektor (150-270°),

obgleich im NO_2 bei 200° immer noch sehr hohe Konzentrationen beobachtet werden. Über diesen Sektor gemittelt ergibt sich ein mittleres fake-NO von -2 ppt mit einer Standardabweichung von 10 ppt. Dieser Wert läßt sich nur durch instrumentelle Artefakte, wie sie bei Drummond et al. beschrieben sind, erklären, ist aber so gering, daß er auf die Datenqualität keinen Einfluß hat.

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit sich das Fake-NO Signal im Verlauf der Meßkampagne verändert hat. Dazu wurden in jeder Nacht, falls möglich, solche Perioden ausgewählt, in denen keine NO_2 -Spikes auftraten. Das in diesen Perioden ermittelte 'fake'-NO ist in Abbildung 26 aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Minutenwerte wieder. Man sieht, daß am Anfang und am Ende der Kampagne deutlich höhere nächtliche NO-Konzentrationen gemessen wurden als während der anhaltenden Südwestwindperiode. Es stellt sich also die Frage, ob diese höheren Werte durch nicht identifizierte NO-Spikes vorgetäuscht werden, oder ob das Artefakt sich tatsächlich im Verlauf der Zeit geändert hat. Für eine Änderung in den experimentellen Bedingungen gibt es keine Anhaltspunkte.

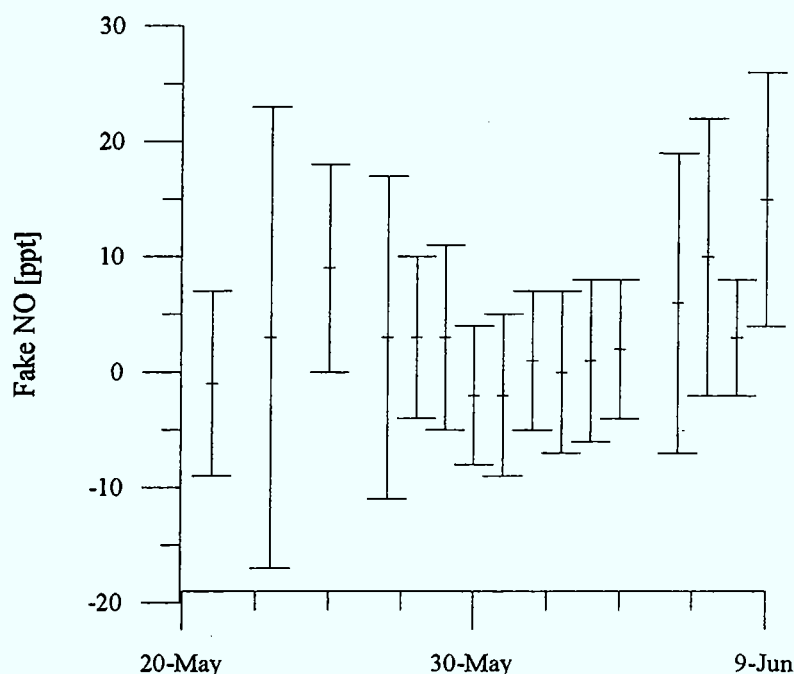


Abb 26 : Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der Restinterferenz, die Nachts in möglichst NO_x -spikefreien Perioden ermittelt wurde. Aufgrund Reaktion (R20) ist ein Nullsignal der NO-Konzentration zu erwarten. Die Fehlerbalken geben die Streuung der 1Minuten Werte an. Der durch die lange Integration von mehreren Stunden resultierende Fehler des Mittelwertes liegt zwischen 0.5 und 2ppt.

Aufgrund der Auswertung der nächtlichen Messungen wurden folgende Abzüge an den NO-Signalen vorgenommen:

Vom	Bis	Interferenz
18.Mai	20.Mai	2ppt
21.Mai	23.Mai	7ppt
24.Mai	30.Mai	-3ppt
31.Mai	4.Juni	2ppt
5.Juni	9.Juni	5ppt

5.3. Absicherung der NO₂-Daten (Vergleich CLD/DOAS)

Aufgrund der Streuung der Kalibrierungen des Photolysekonverters und der Signalstatistik ergibt sich für die NO₂ Messungen eine Unsicherheit von 12% in der Periode vom 19. bis 24.Mai und von 10% in der zweiten Periode nach dem Wechsel der Xe-Lampe. Bei niedrigen NO₂ Konzentrationen ist die Unsicherheit durch die Nachweisgrenze von 20ppt bestimmt.

Die Kampagne bietet eine Gelegenheit, die Richtigkeit der Messung zu überprüfen, da NO₂ auch von anderen Gruppen mit anderen Verfahren gemessen wurde. Solche Vergleiche sind für die Absicherung von atmosphärischen Messungen extrem wichtig, da man in einer unbekannten Matrix analysiert und somit Störungen des Meßverfahrens durch andere Komponenten nicht von vorne herein ausschließen kann. Dies gilt in besonderem Maße für indirekte Verfahren wie das hier angewendete. Wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden in Penmarc'h noch NO₂-Messungen mit TDLAS und mit DOAS durchgeführt. Da die TDLAS-Daten für diese Arbeit nicht rechtzeitig zur Verfügung standen, wird im folgenden nur der Vergleich mit DOAS diskutiert. Die Daten wurden freundlicherweise von Christoph Gölz (Uni Heidelberg) zur Verfügung gestellt.

In Abb 27 ist zunächst der zeitliche Verlauf der mit beiden Verfahren gemessenen NO₂ Konzentration über die gesamte Dauer der Kampagne dargestellt. Da die DOAS Messungen jeweils über Zeiträume von ca. 5-10 min integriert wurden, wurden aus den Minutendaten des CLD Mittelwerte über entsprechende Zeiträume gebildet. Im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel gezeigten Daten wurden für diesen Vergleich lokale Einflüsse nicht entfernt. Auf den ersten Blick geben beide Meßmethoden den gleichen zeitlichen Verlauf der NO₂ Konzentration wieder. Die Streuung in den DOAS-Daten ist deutlich größer und in einzelnen Perioden liegen die DOAS Meßwerte auch signifikant höher als die des CLD. Die größere Streuung ist im Einklang mit der geringeren Nachweisempfindlichkeit des DOAS, welches unter den Bedingungen in Penmarc'h nur eine Nachweisgrenze von 1.5 ppb erreichte [Gölg, priv. Mitt.]. Außerdem können auch räumlich-zeitliche Inhomogenitäten in der NO₂ Konzentration systematische Abweichungen erzeugen. Die DOAS Methode bestimmt die mittlere Konzentration entlang des Lichtweges zwischen dem Hafen im Norden und dem Meßort des CLD am alten Leuchtturm (siehe Abb. 1). Die NO_x Emissionen im Hafenbereich können

deshalb bei bestimmten Windrichtungen höhere Konzentrationen im Bereich des Lichtwegs des DOAS erzeugen. Umgekehrt beeinflussen lokale Emissionen im Bereich des Leuchtturms die CLD Daten stärker.

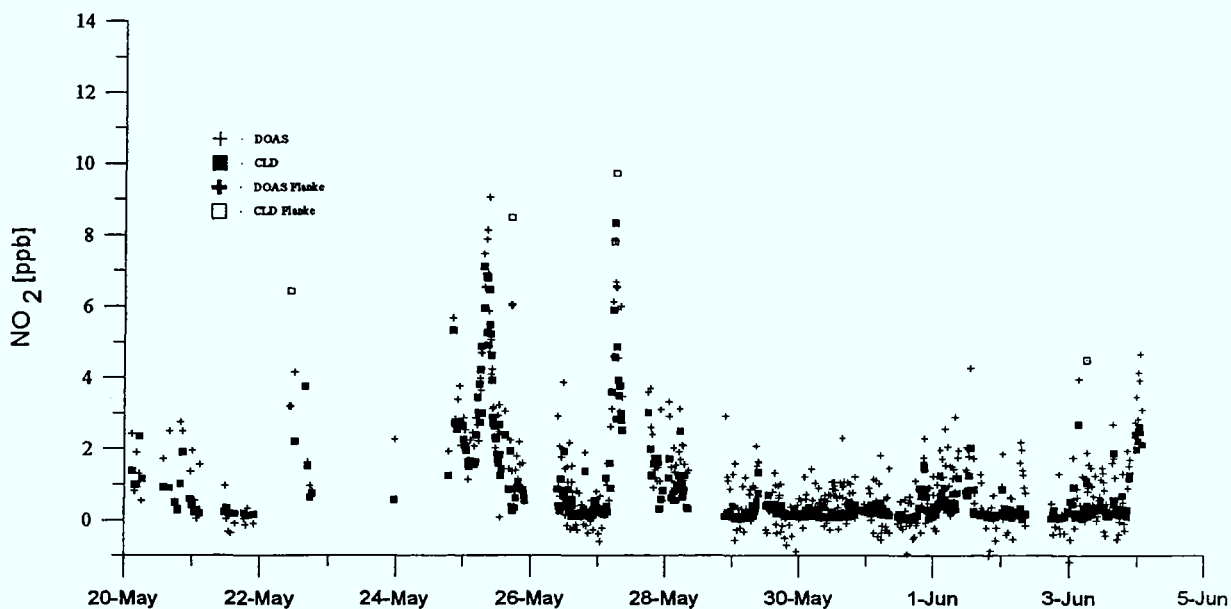


Abb 27 : Zu sehen ist ein ausgewählter Bereich der Zeitreihen von DOAS und PLC/CLD. Die beiden Meßverfahren zeigen das gleiche zeitliche Verhalten. Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Streuung gut überein. Das DOAS streut etwas stärker, was besonders in der Südwestwindperiode vom 29.Mai-3.Juni zu erkennen ist.

In Abb. 28 sind die mit den beiden Verfahren gemessenen NO_2 Konzentrationen gegeneinander aufgetragen. Wegen der größeren statistischen Fehler des DOAS wurden die mit PLC/CLD gemessenen Werte als unabhängige Variable gewählt. Die Gerade wurde durch lineare Ausgleichsrechnung bestimmt. Zum Vergleich ist die Winkelhalbierende eingezeichnet. Wie schon in der vorigen Darstellung zeigt sich auch hier eine deutliche Streuung von etwa 1.5 ppb um die Ausgleichsgerade. Diese Streuung erstreckt sich über den gesamten gemessenen Bereich von 0-8 ppb. Außerdem gibt es eine Gruppe von 5 Meßpunkten, die signifikant außerhalb des restlichen Datensatzes liegt, aber etwa dieselbe Steigung aufweist. Diese Datenpaare stammen aus Zeiten, in denen starke, kurzzeitige Schwankungen in der NO_2 Konzentration auftraten, so daß aufgrund der oben ausgeführten Argumente ein Vergleich der beiden Methoden besonders schwierig ist. Diese Gruppe wurde deshalb bei der Ausgleichsrechnung nicht berücksichtigt. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 1.06. Im Rahmen der relativ großen Streuung ist diese nicht von dem Erwartungswert Eins zu unterscheiden. Der Achsenabschnitt von 0.5 ppb liegt zwar unterhalb der Nachweisgrenze des DOAS, ist aber statistisch signifikant.

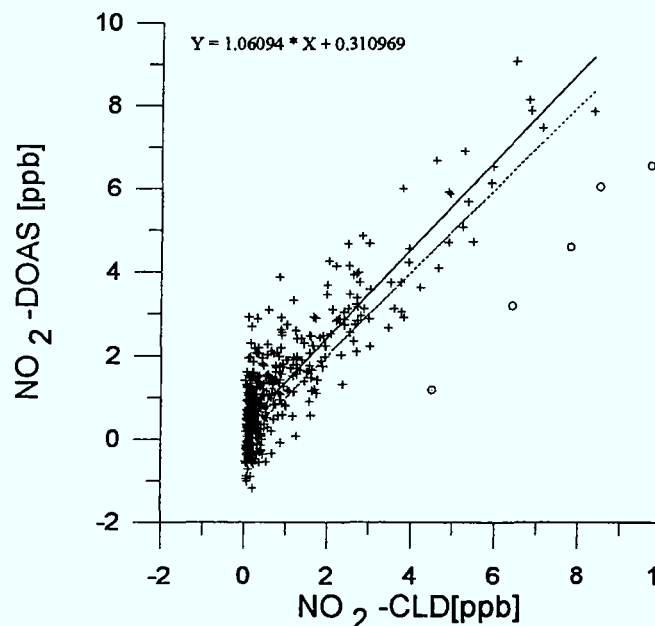


Abb 28 : In der Abbildung sind die NO₂ Daten der Meßverfahren PLC/CLD und DOAS gegeneinander aufgetragen. Die gestrichelte Linie ist eine Winkelhalbierende. Es wurde ein linearer Fit durch die Punkte gelegt. Die durch Kreise dargestellten Punkte sind die Punkte, die in Abbildung 27 in manchen lokalen Spikes als Quadrat, bzw hervorgehobenes Kreuz auftreten. Sie liegen wie deutlich zu sehen ist in den Spitzenwerten von Spikes. Hier wird deutlich wie schwierig ein plausibler Vergleich dieser unterschiedlich Meßverfahren ist. Da das DOAS ein Flächenintegral mißt (Windvektor*Lichtwegsvektor), während der PLC/CLD nur längs einer Linie integriert (Windvektor), kann es vorkommen, daß eine lokale Emmission unterschiedlich stark gewichtet wird.

Im nächsten Schritt wurde der Datensatz nach Windrichtungen sortiert, um atmosphärische Bedingungen zu suchen, unter denen der Vergleich der Meßmethoden mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden kann. Abb. 29-31 zeigen die Häufigkeitsverteilungen der NO₂ Konzentrationen in den verschiedenen Windsektoren. Abgesehen vom Ostsektor, der am stärksten durch anthropogene NO_x Emissionen belastet ist, zeigen die PLC/CLD Daten eine deutlich schmalere Verteilung als die DOAS Daten. Außerdem sind die NO₂ Konzentrationen auf der Basis der CLD Messung log-normal verteilt, wie es für relativ kurzlebige Substanzen mit variablen Quellen zu erwarten ist, während die DOAS Messungen eher durch eine Normalverteilung zu beschreiben sind. Besonders deutlich wird dies im Südsektor, wo die niedrigsten Konzentrationen gefunden werden. Der Median der CLD Daten liegt hier bei etwa 0.16 ppb und der Mittelwert bei 0.23 ppb. Die DOAS Daten sind recht gut normalverteilt mit einem Mittelwert von 0.4 ppb und einer Standardabweichung von 0.6 ppb. Dies gibt einen deutlichen Hinweis darauf, daß der in Abb. 28 gefundene Achsenabschnitt meßtechnisch bedingt ist. Da die geringe Streuung der CLD Messung ein negatives Artefakt in dieser Größenordnung ausschließt, liegt der Schluß nahe, daß die Auswertung der Absorptionsspektren beim DOAS im Mittel zu einer systematischen Überschätzung der NO₂ Konzentration führt. Da dieser Unterschied in allen Darstellungen auftritt, wird für den Vergleich mit den CLD Messungen nur die Steigung der Ausgleichsgeraden herangezogen. In Abb. 32 ist die Auftragung von Abb. 28 nur für den Ostsektor gemacht, der eine geringere Streuung aufweist und somit eine geringere Beeinflussung durch nahe Quellen haben sollte,

aber immer noch genügend hohe NO₂ Konzentrationen enthält, so daß ein ausreichender dynamischer Bereich zur Verfügung steht. Es ergibt sich eine relativ gute Korrelation zwischen CLD und DOAS mit einer Steigung von 0.94 ± 0.07 und einem Achsenabschnitt von 0.67 ± 0.2 ppb. Die Abweichung der Steigung von der Winkelhalbierenden ist diesmal negativ, liegt aber wieder innerhalb der experimentellen Unsicherheiten. Die Streuung der Daten ist nur unwesentlich größer als die Reproduzierbarkeit der DOAS Messung, und der Achsenabschnitt bestätigt das oben gesagte.

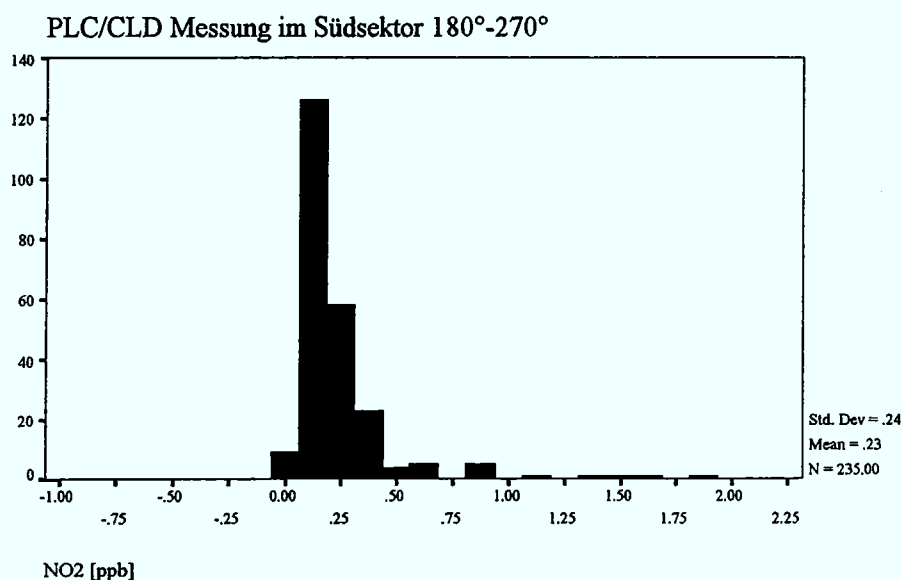
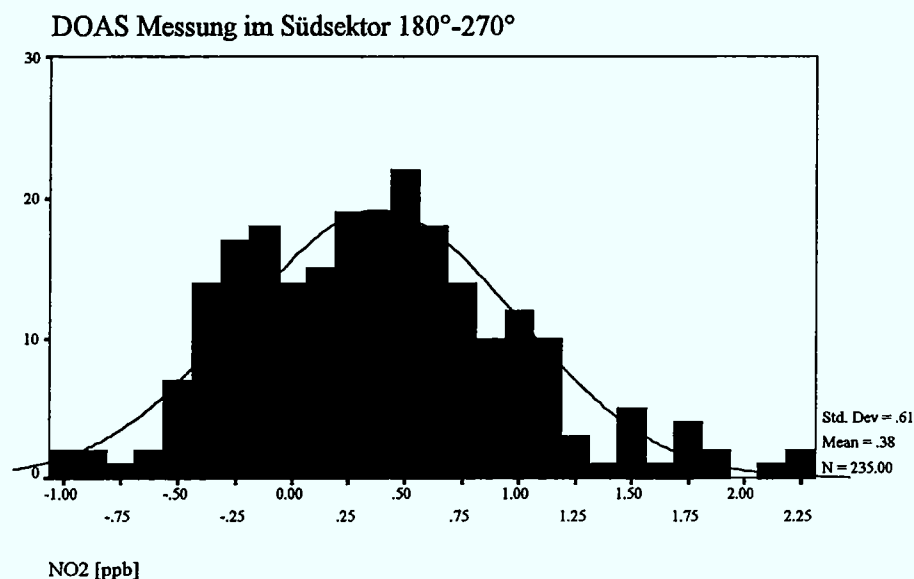


Abb 29 : In der Abbildung sind die NO₂ Häufigkeitsverteilungen der Meßdaten von PLC/CLD und DOAS in dem Windsektor von 180°-270°, also Südwest dargestellt. In diesem durch sehr niedrige NO₂-Konzentrationen geprägten maritimen Luftmassen wird die Nachweisgrenze des DOAS besonders deutlich. Die PLC/CLD Daten sind eher log-normal verteilt, wie es für relativ kurzlebige Substanzen mit variablen Quellen zu erwarten ist, während die DOAS Messungen eher durch eine Normalverteilung zu beschreiben sind. Der Median der PLC/CLD Daten liegt bei 0.163ppb, der Mittelwert bei 0.23ppb. Der Median der DOAS Daten liegt bei 0.34ppb, der Mittelwert bei 0.38ppb.

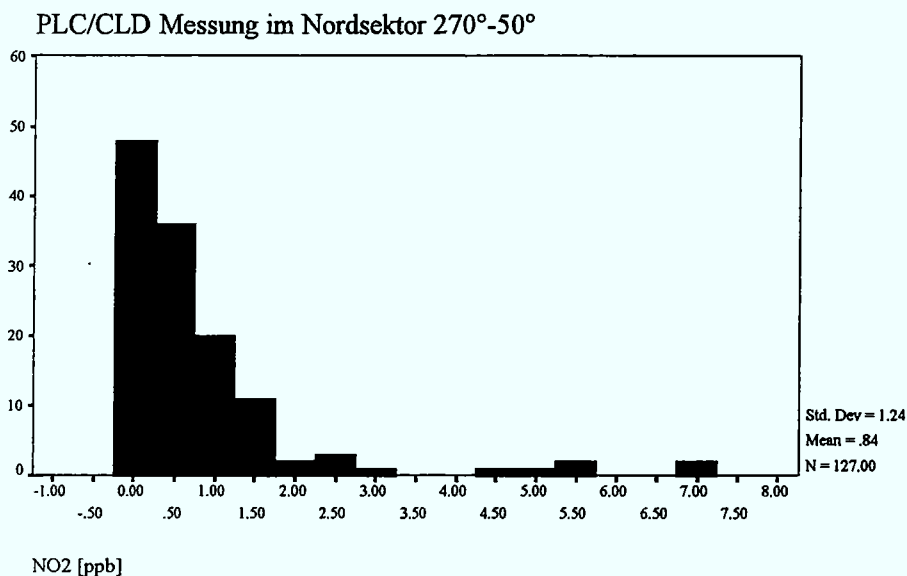
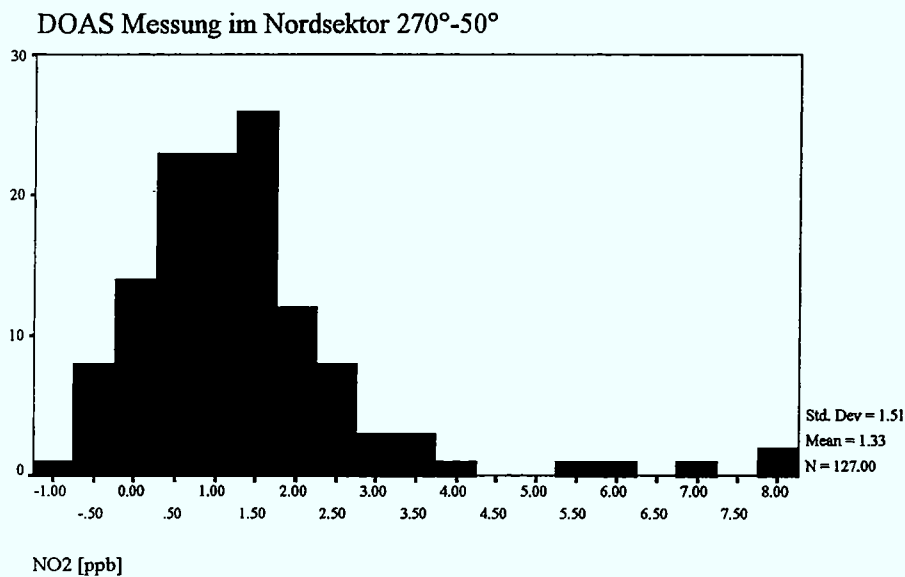


Abb 30 : In der Abbildung sind die NO₂ Häufigkeitsverteilungen der Meßdaten von PLC/CLD und DOAS in dem Windsektor von 270°-50°, also Norden dargestellt. In diesen Bereich fällt der Hafen, der zeitweise in Betrieb ist. Deutlich ist die stärkere Beeinflussung des DOAS durch den Hafen zu erkennen. Da schon bei einer Windrichtung von 320° der PLC/CLD Meßort nicht mehr beeinflusst wird. Hier wird die Schwierigkeit in dem Vergleich zwischen den beiden Meßverfahren besonders deutlich, da aus dieser Häufigkeitsverteilung nicht zu entscheiden ist, ob der höhere Mittelwert von 1.33ppb der DOAS-Messung gegenüber 0.84ppb der PLC/CLD-Methode meßtechnisch oder aufgrund eines anderen Erfassungsbereichs zustande kommt.

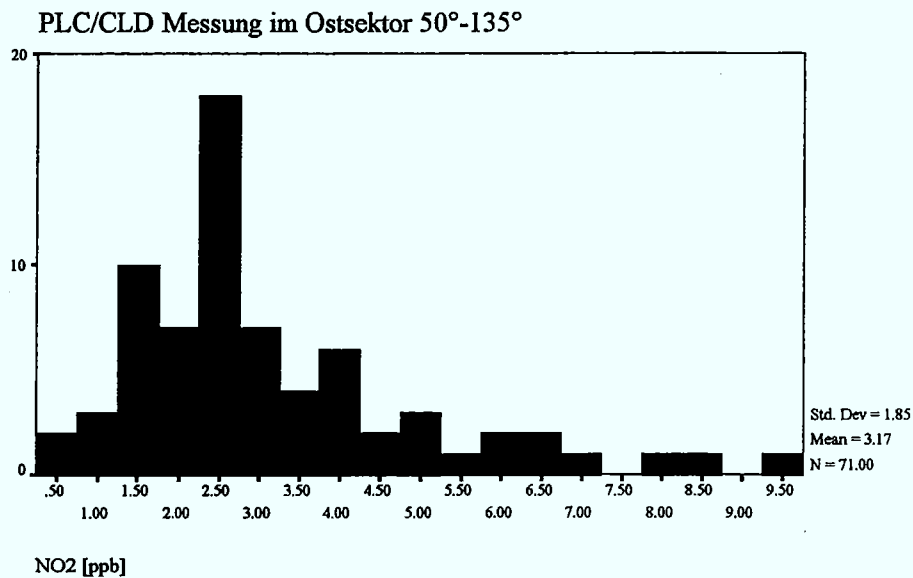
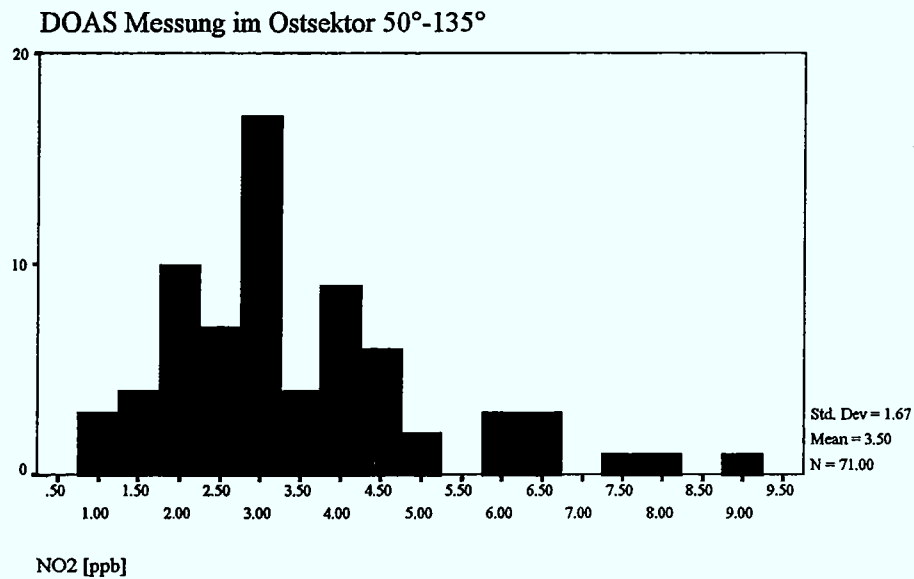


Abb 31 : In der Abbildung sind die NO_2 Häufigkeitsverteilungen der Meßdaten von PLC/CLD und DOAS in dem Windsektor von 50°-135°, also Osten dargestellt. Man sieht, daß aufgrund der stärker durch lokale Emissionen beeinflusste PLC/CLD Verfahren eine stärkere Streuung zeigt. Beide Mittelwerte stimmen jedoch innerhalb der Streuung gut überein.

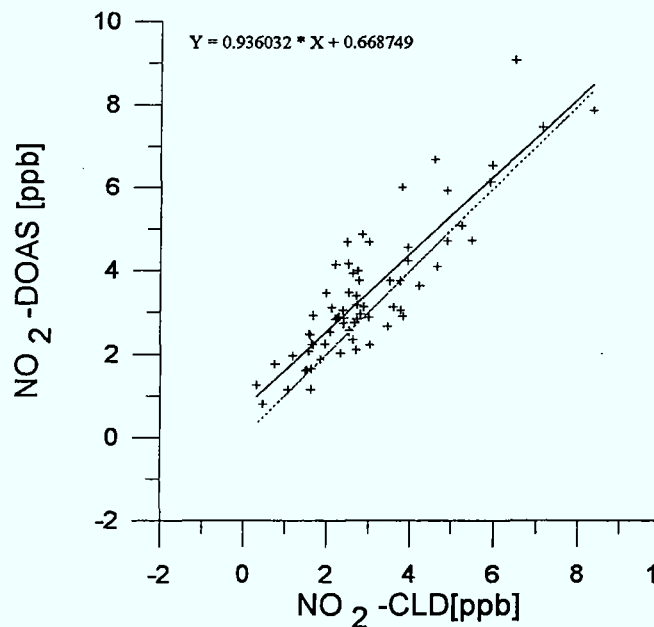


Abb 32 : In diesem Graphen wurden nur die Meßergebnisse bei denen der Meßort unter Ostwindeinfluß stand benutzt. Die Regressionsgerade ergibt eine Steigung von 0.94 ± 0.07 mit einem Achsenabschnitt von 0.67 ± 0.2 ppb

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aufgrund lokaler Einflüsse und der Anordnung der Meßgeräte ein Vergleich der beiden Methoden nur eingeschränkt möglich ist. Es zeigt sich jedoch innerhalb der Streuung keine signifikante Diskrepanz bis auf eine absolute Differenz von 0.2-0.4 ppb, die mit größter Wahrscheinlichkeit in der DOAS Methode begründet ist. Das Artefakt liegt allerdings deutlich unterhalb der Nachweisgrenze der DOAS Methode.

Eine weitere, indirekte Absicherung der NO_2 Messung mittels Photolysekonverter ergibt sich aus Daten vom Schauinsland. Dort werden mit baugleichen Geräten wie die in Penmarc'h verwendeten, NO_x und NO_y Konzentrationen gemessen. Zusätzlich zu der normalen NO_y Messung wurde dort im Rahmen der Vorbereitung zu dieser Meßkampagne ein zusätzliches NO_y Gerät installiert, an dem vor dem Goldkonverter eine Vorrichtung zur Entfernung der wasserlöslichen NO_y -Komponenten angebracht wurde. Diese Vorrichtung besteht aus einem spiralförmigen Denuder, d. h. aus einem Glasrohr, dessen Innenseite ständig mit einem kleinen Strom von destilliertem Wasser befeuchtet wird. Die Anordnung wird unter anderem bei der Analyse von H_2O_2 verwendet und ist dort beschrieben [Lazrus et al., 1986]. Hinter dem Denuder wird das Wasser (mit den nun gelösten NO_y Komponenten) abgetrennt und der Gasstrom in den Goldkonverter geleitet. Das Signal des nachgeschalteten CLD ist somit ein Maß für die Summe aus NO_x und anderen wasserunlöslichen NO_y Verbindungen, wie z. B. PAN und andere organische Nitrate. Alle Geräte auf dem Schauinsland werden täglich mit demselben Kalibriergas überprüft, so daß sich eventuelle systematische Fehler in der Kalibrierung herauskürzen. Die Bestimmung der Konversionsrate der Konverter wird wie in Kap. 2 beschrieben durchgeführt.

Es gab nun eine Periode im Winter 1993, in der frische NO_x Emissionen von einem ca. 2 km entfernten Parkplatz an die Meßstation gelangten. Die Konzentrationen stiegen dabei auf bis zu 50 ppb. Diese Daten wurden von Heitlinger 1994 ausgewertet und sind in Abb. 33 wiedergegeben. Das Bild zeigt eine Auftragung der mit PLC/CLD gemessenen NO_x Konzentrationen gegen die mit Denuder/Goldkonverter/CLD gemessenen. Wie man sieht, ist bei gleicher Ansaugleitung und ähnlicher Geräteempfindlichkeit die Streuung zwischen den Datenpaaren wesentlich geringer als bei dem oben beschriebenen Vergleich mit DOAS. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von eins und keinen signifikanten Achsenabschnitt. Unter den vorherrschenden Bedingungen sollte die PAN Konzentration gegenüber der von NO_x vernachlässigbar gewesen sein ($< 5\%$), so daß die Daten einen Hinweis auf die Richtigkeit der photolytischen Konversion einschließlich des zur Auswertung verwendeten Modells liefern.

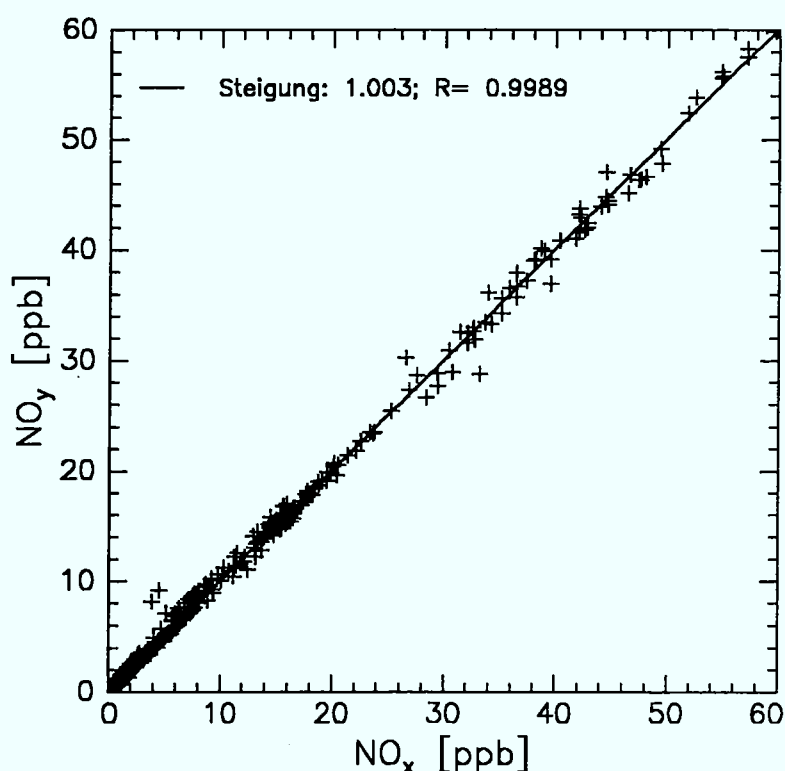


Abb. 33 : Dargestellt ist die Korrelation zwischen nicht-wasserlöslichem NO_y^* und NO_x , in einer Periode, in der das NO_y hauptsächlich aus NO_2 besteht. Zu erkennen ist die gute Übereinstimmung der beiden Konversionsmethoden für NO_2 .

6. Diskussion

Abbildung 34 zeigt schematisch den Kreislauf der Stickoxide und seine Koppelung mit dem Abbau der Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang mit der Ozonbilanz. Die bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid entstehenden Peroxidradikale (HO_2, RO_2 Reaktionen 5f, 7ff) reagieren mit NO zu NO_2 und bilden in Folge der Photolyse von NO_2 Ozon.

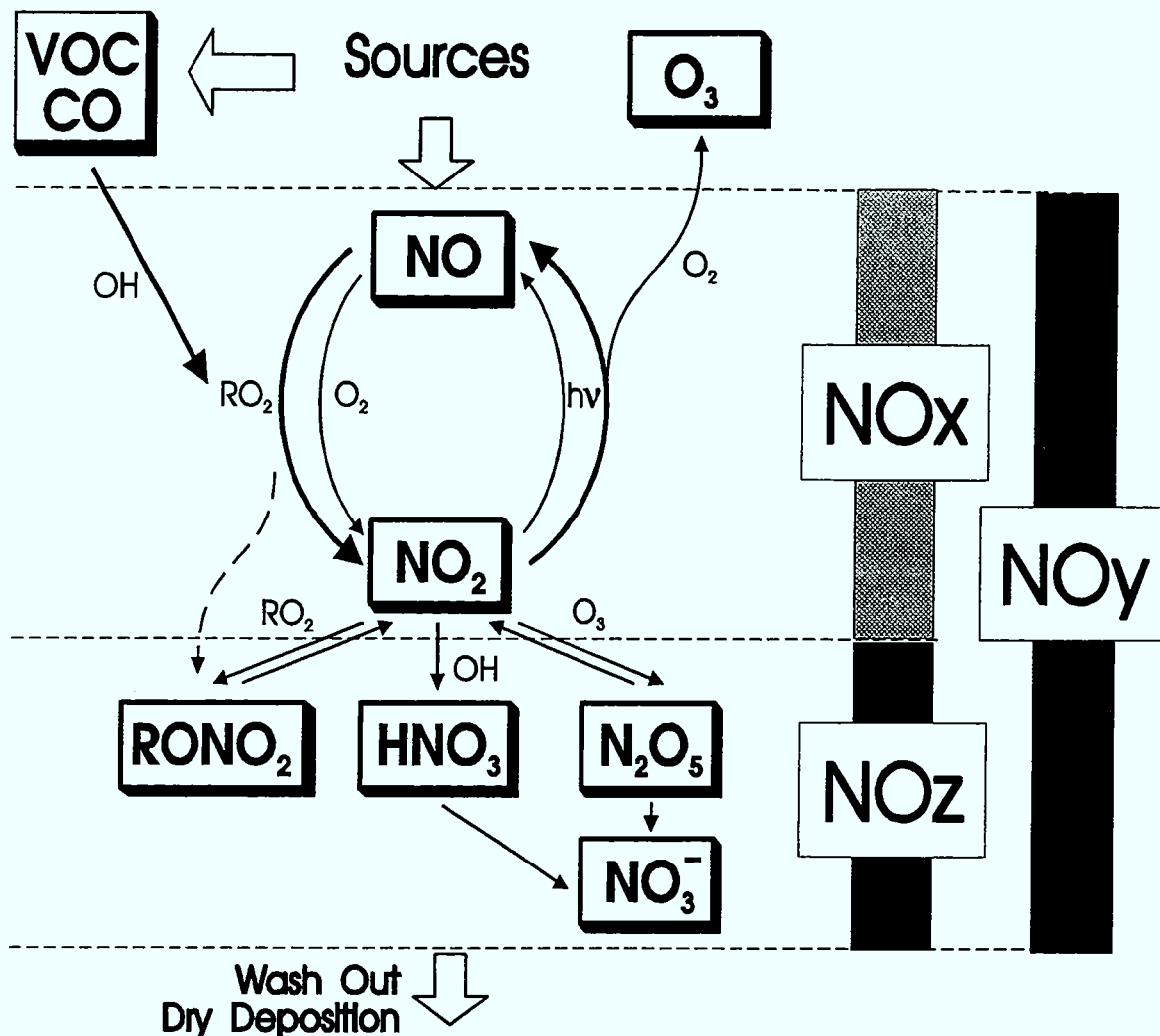


Abb 34 : Schema des Stickstoffkreislaufs und seine Koppelung mit dem Abbau von Kohlenwasserstoffen und der damit verbundenen Ozonproduktion (nach Volz-Thomas et al., 1993).

Die Ozonproduktionsrate $P(\text{O}_3)$ lässt sich, wie in Kapitel 2 beschrieben, aus dem photostationären Zustand von NO und NO_2 berechnen. Für die Ozonproduktionsrate $P(\text{O}_3)$ gilt:

$$P\text{O}_3 = \text{NO}_2 \cdot j_{\text{NO}_2} - \text{O}_3 \cdot \text{NO} \cdot k_{20} \quad (4)$$

mit $k_{20} = 1.8 \cdot 10^{-12} \exp(-1370/T)$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden während der FIELDVOC Kampagne die zur Berechnung der Ozonproduktionsrate nach Gleichung 4 notwendigen Komponenten bestimmt.

$$P(O_3) = [NO] \cdot \sum_i [RO_2]_i \cdot k_{10i} = \underbrace{[NO_2] \cdot j_{NO_2}}_{P_{NO}} - \underbrace{[O_3] \cdot [NO] \cdot k_{20}}_{L_{NO}} \quad (4)$$

Der Fehler dieser Produktionsrate ergibt sich direkt durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung zu :

$$\Delta P(O_3) = \sqrt{(\Delta P_{NO} \cdot P_{NO})^2 + (\Delta L_{NO} \cdot L_{NO})^2} \quad (30)$$

Dabei ist der relative Fehler der 'Produktion' und 'Destruktion' bestimmt durch :

$$\Delta P_{NO} = \sqrt{\Delta NO_2^2 + \Delta j_{NO_2}^2} \quad (31)$$

$$\Delta L_{NO} = \sqrt{\Delta O_3^2 + \Delta NO^2 + \Delta k_{NO+O_3}^2} \quad (32)$$

Für die relativen Fehler der Einzelmessung einer Komponente $X \in (NO, NO_2, O_3, j_{NO_2})$ ergibt sich der Fehler :

$$\Delta X = \sqrt{\frac{NwG_x}{X} + relativeFehler} \quad (33)$$

mit : NwG_x : Nachweisgrenze des verwendeten Meßverfahrens

In Gleichung 4 bezeichnet der Index i die verschiedenen Peroxiradikale, die im Prinzip alle verschieden schnell mit NO reagieren. Unter der vereinfachenden Annahme, daß k_{10} für HO_2 und alle RO_2 Radikale den gleichen Wert besitzt, was durch frühere kinetische Untersuchungen [ATKINSON und LLOYD, 1984] nahegelegt wurde, ist es möglich, nach der Summe der Radikalkonzentrationen aufzulösen. Neuere Untersuchungen zeigen allerdings, daß die größeren und stärker substituierten Peroxiradikale eher langsamer mit NO reagieren [Peeters et al., 1993]. Der in Gleichung 34 abgeschätzte Wert ist also nicht die wirkliche Konzentration aller Peroxiradikale, sondern es handelt sich um einen mit der Reaktivität gewichteten Mittelwert:

$$\sum_i [RO_2]_i = \frac{[NO_2] \cdot j_{NO_2} - [O_3] \cdot [NO] \cdot k_{20}}{[NO] \cdot k_{10}} = \underbrace{\frac{[NO_2]}{[NO]} \cdot \frac{j_{NO_2}}{k_{10}}}_{T_1} - \underbrace{\frac{[O_3]}{[NO]} \cdot \frac{k_{20}}{k_{10}}}_{T_2} \quad (34)$$

Ebenso wie die Ozonproduktionsrate ergibt sich auch die abgeschätzte Radikalkonzentration aus der Differenz von zwei Termen. Der erste Term wird nun durch das Verhältnis von NO_2 zu NO, sowie das Verhältnis der Photolysefrequenz von NO_2 zur Geschwindigkeitskonstanten der

Reaktion der Peroxyradikale mit NO bestimmt. Der zweite Term wird bestimmt durch die Ozonkonzentration und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{20} und k_{10} , d. h. das Verzweungsverhältnis NO Oxidation durch Ozon und Peroxyradikale. Dieser Term ist direkt proportional zur Ozonkonzentration.

Da die Ozonkonzentration in mäßig belasteten Gebieten deutlich über der NO_x -Konzentration liegt und so die relative Änderung in der Ozonkonzentration auch bei relativ starken Schwankungen der NO_x Konzentration gering bleibt, wirken sich Schwankungen, wie sie z.B. durch lokale NO-Emissionen bedingt sind, hauptsächlich auf den ersten Term aus.

Ebenso wie für die Abschätzung der Ozonproduktionsrate ist eine Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 34, daß der photostationäre Zustand sich auch tatsächlich eingestellt hat, was bei lokalen Emissionen nicht notwendigerweise der Fall ist, da NO_x in erster Linie in Form von NO emittiert wird.

Der absolute Fehler der Abschätzung ergibt sich durch die Gaussche Fehlerfortpflanzung der relativen Einzelfehler :

$$\Delta \sum_i [RO_x]_i = \sqrt{(\Delta T_1 \cdot T_1)^2 + (\Delta T_2 \cdot T_2)^2} \quad (35)$$

Dabei ergibt sich für die relativen Fehler für die beiden Terme :

$$\Delta T_1 = \sqrt{\Delta \text{NO}^2 + \Delta \text{NO}_2^2 + \Delta j_{\text{NO}_2}^2 + \Delta k_{\text{NO}+\text{RO}_x}^2} \quad (36)$$

$$\Delta T_2 = \sqrt{\Delta \text{O}_3^2 + \Delta k_{\text{NO}+\text{RO}_x}^2 + \Delta k_{\text{NO}+\text{O}_3}^2} \quad (37)$$

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden während der Meßkampagne zwei für Küstenregionen typische Wetterlagen beobachtet: Eine längere Periode mit anhaltendem Westwind, die durch sehr niedrige NO_x -Konzentrationen charakterisiert war, und ein über mehrere Tage anhaltendes Land-See Windsystem. Im folgenden wird die Ozonproduktionsrate für diese beiden Perioden berechnet und mit den abgeschätzten Verlusten verglichen. Außerdem wird die Konzentration der Peroxiradikale abgeschätzt und mit den Messungen, die von anderen Gruppen mittels chemischer Verstärkung gemacht wurden, verglichen.

6.1. Ozonbilanz in Reinluft

Exemplarisch für die saubere Westwindperiode wird im folgenden der 30. Mai beschrieben. Die für die Berchnung notwendigen Parameter sind in Abb. 35 gezeigt. An diesem Tag lag die NO_x -Konzentration um 150 ppt, die NO Konzentration schwankte am Tage zwischen der

Nachweisgrenze und 50 ppt. Wie schon in Kap. 3 gezeigt, lag die gemessene nächtliche NO Konzentration während der Westwindperiode bei -2 ppt. Dieser Wert wurde als 'fake-NO' von den Meßwerten abgezogen. Der 30. Mai war im wesentlichen sonnig bis auf einige Wolken um die Mittagszeit. Die Photolysefrequenz von NO_2 erreichte am Nachmittag einen für sonniges Wetter typischen Wert von 0.09 s^{-1} . Die gemessene Ozonkonzentration schwankte um einen Mittelwert von 40 ppb mit einer relativ kleinen Standardabweichung von 1.5 ppb, die noch unterhalb der Meßgenauigkeit von 2 ppb des verwendeten Ozonmonitors liegt.

In Abbildung 35 ist die nach Gleichung 4 berechnete lokale Ozonproduktionsrate dargestellt. Sie zeigt einen deutlichen Tagesgang, mit einer maximalen Produktionsrate von etwa 2 ppb/h. Der nach Gleichung 30 berechnete Fehler liegt bei etwa 0.4 ppb/h.

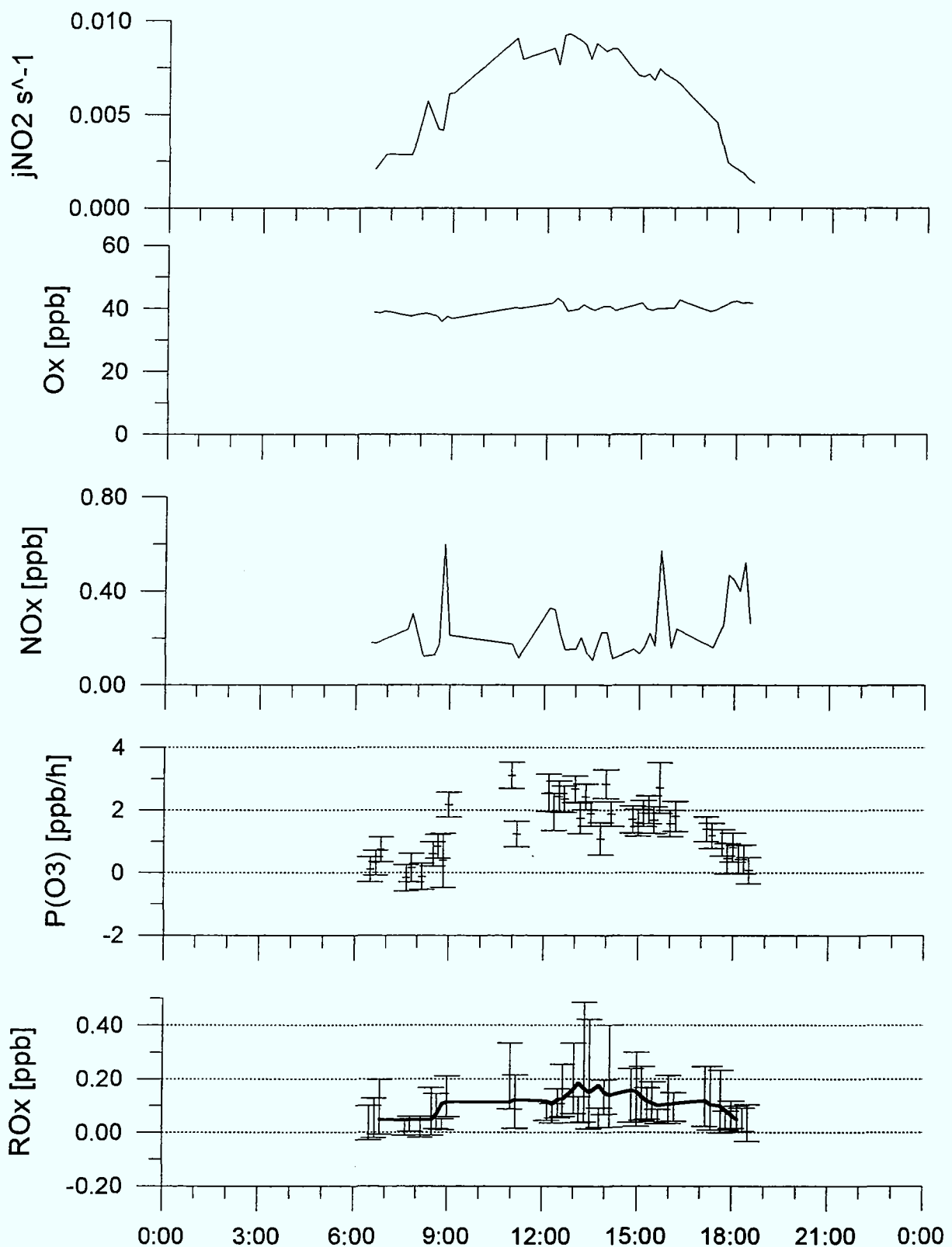


Abb 35 : Dargestellt sind neben J_{NO_2} , O_3 und NO_x die aus dem PSS berechneten Ozonproduktionsraten pro Stunde, sowie die resultierenden Peroxyradikalkonzentrationen

Im unteren Teil der Abbildung ist die nach Gleichung 34 aus dem photostationären Zustand abgeschätzte Konzentration der Peroxyradikale dargestellt. Wie aus der photochemischen Theorie zu erwarten, weist auch sie einen Tagesgang auf mit einem Maximum von im Mittel

100 ppt. Allerdings ist diese Abschätzung mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, wie sich sowohl in der starken Streuung der Einzelwerte als auch in den großen Fehlerbalken bemerkbar macht. Die Größe der Fehlerbalken wird im wesentlichen dadurch bestimmt, daß die NO-Konzentration sehr nahe an der Nachweisgrenze des Meßgerätes liegt, so daß der Fehler der NO-Konzentrationsmessung den Gesamtfehler bestimmt. Wie in Kapitel 2 gezeigt, hängt die Nachweisgrenze stark von der Kenntnis des 'fake-NO Signals' ab. Es wurde hier für die gesamte Kampagne ein konservativer Wert von 7 ppt im 10-Minuten Mittel für die Nachweisgrenze verwendet. Allerdings ist das 'fake-NO' an den Tagen um den 30. Mai besonders niedrig, so daß der Gesamtfehler für diesen Zeitraum eher geringer sein sollte. Die von den anderen Gruppen mittels chemischer Verstärkung gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen variierten im Maximum zwischen 50ppt für den Verstärker von NCAR und etwa 15ppt für die Messungen des MPI Mainz. Wegen dieser großen Diskrepanz untereinander ergibt sich aus diesem Vergleich also kein Hinweis auf die Qualität der Abschätzung aus dem photostationären Zustand.

Über den gesamten Tag integriert ergibt sich für den 30. Mai eine photochemische Bruttoproduktion von ca. 15 ppb. Diese Produktion spiegelt sich nicht in einem entsprechenden Anstieg der Ozonkonzentration wieder. Am Tag ist der größte Verlustfaktor für das Ozon die Photolyse gefolgt von der OH Bildung (R4). Aufgrund der schnellen Photolyse des NO_3 und der damit verbundenen kurzen Lebensdauer spielen Ozonverluste über NO_3 Bildung am Tage keine Rolle. Die Photolysefrequenz des Ozons wurde in Penmarc'h mit dem chemischen Aktinometer von NCAR kontinuierlich gemessen. Typische Meßwerte zur Mittagszeit lagen etwa bei $j_{\text{O}_3} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Der Anteil der dabei tatsächlich entfernten Ozon-Moleküle hängt nach Gleichung 7 (Kap.2) von der absoluten Luftfeuchte ab.

$$\frac{d\text{O}_3}{dt}_{\text{Tag}} = [\text{O}_3] \cdot j_{\text{O}_3} \cdot V_{\text{eff}} \quad (8)$$

Die Variablen O_3 , j_{O_3} und absolute Feuchte sind zeitabhängig, daher muß der Ozonverlust durch Photolyse im Prinzip durch Integration über alle drei Variablen nach Gleichung 38 berechnet werden.

$$L_{j_{\text{O}_3}}^{\text{Tag}}(\text{O}_3) = \int [\text{O}_3](t) \cdot j_{\text{O}_3}(t) \cdot V_{\text{eff}}(t) \cdot dt \quad (38)$$

Die absolute Feuchte schwankte am 30. Mai nur wenig und lag im Mittel bei 1.2%. Daraus ergibt sich ein Verzweigungsverhältnis von $V_{\text{eff}} = 11\%$ und ein Ozonverlust von etwa 2 ppb pro Tag. Berücksichtigt man die zusätzlichen Verluste über Reaktionen von HO2 und OH mit Ozon, so ergibt sich unter diesen Bedingungen ein Gesamtverlust von etwa 4 ppb pro Tag. Diese Verluste wiegen also nur 20-30 % der berechneten Produktion auf. Die restlichen 10 ppb müßten demnach durch Deposition von Ozon auf die Ozeanoberfläche ausgeglichen werden.

Bei einer Depositionsgeschwindigkeit von etwa 0.05 cm/s [Galbally and Roy, 1980] ergäbe sich eine Skalenhöhe für die Mischungsschicht von ca. 100 m. Dies ist grob geschätzt 10 mal niedriger als die Höhe der planetaren Grenzschicht.

Ein weiteres Argument gegen die hohe Produktionsrate ergibt sich aus dem fehlenden Tagesgang der Ozonkonzentration. Da bei Nacht keine Produktion stattfindet, die Deposition aber weiter wirksam ist, sollte die Ozonkonzentration nachts abnehmen und tagsüber eher zunehmen. Nimmt man an, daß die gesamte photochemische Nettoproduktion am Tage durch Deposition am Tage und bei Nacht aufgewogen werden muß, so würde man einen mittleren Tagesgang mit einer Amplitude von ca. 10 ppb erwarten. Das Vorhandensein eines solchen Tagesgangs ist aber in den Ozondaten mit Sicherheit auszuschließen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß an diesem Tag selbst bei den niedrigen NO_x Konzentrationen eine signifikante Abweichung zwischen theoretischer Erwartung und praktischer Beobachtung festzustellen ist.

6.2. Ozonbilanz während eines Landseewindsystems

Die zweite interessante Periode während der Meßkampagne ist das Land-See Windsystem. Es ist ausgezeichnet durch eine zyklische Änderung der Windrichtung, so daß nachts Landwind aus Osten kommt und tagsüber Seewind aus Westen. Die Ausbildung dieses lokalen Effekts wird dadurch möglich, daß der Meßort in diesem Zeitraum unter Hochdruckeinfluß steht (siehe Wetterkarten und Druckdaten vom 4.-8. Juni). Dadurch gibt es keinen großräumig ausgebildeten Druckunterschied, der zu einer nennenswerten geostrophischen Windströmung führen würde. In einem Land-See Windsystem wird in etwa dieselbe Luftmasse jeden Morgen vom Meer aufs Land getrieben und abends wieder vom Land zurück aufs Meer [Rödel, 1993].

Die während des Land-See Windsystems gemessenen NO_x Konzentrationen zeigen einen mit der Windrichtung korrelierten Tagesverlauf: In den Nacht- und Morgenstunden ist die vom Land kommende Luft stark mit Stickoxiden belastet, mit Konzentrationen von 5-10 ppb. Nachmittags sind die NO_x-Konzentrationen in den vom Ozean zurückkehrenden Luftmassen sehr niedrig, etwa bei 0.5ppb. Die Ozonkonzentration zeigt über den gesamten Zeitraum einen ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum am Nachmittag, wenn bei Wind von der See die niedrigsten NO_x Konzentrationen beobachtet werden. Sowohl die Maxima als auch die morgendlichen Minima der Ozonkonzentration steigen von Tag zu Tag an. Wie in Abb. 2 gezeigt, steigt die mittlere Ozonkonzentration mit etwa 7 ppb/Tag. Die am Nachmittag auftretenden Tagesmaxima zeigen einen noch deutlicheren Anstieg von 10 ppb/Tag.

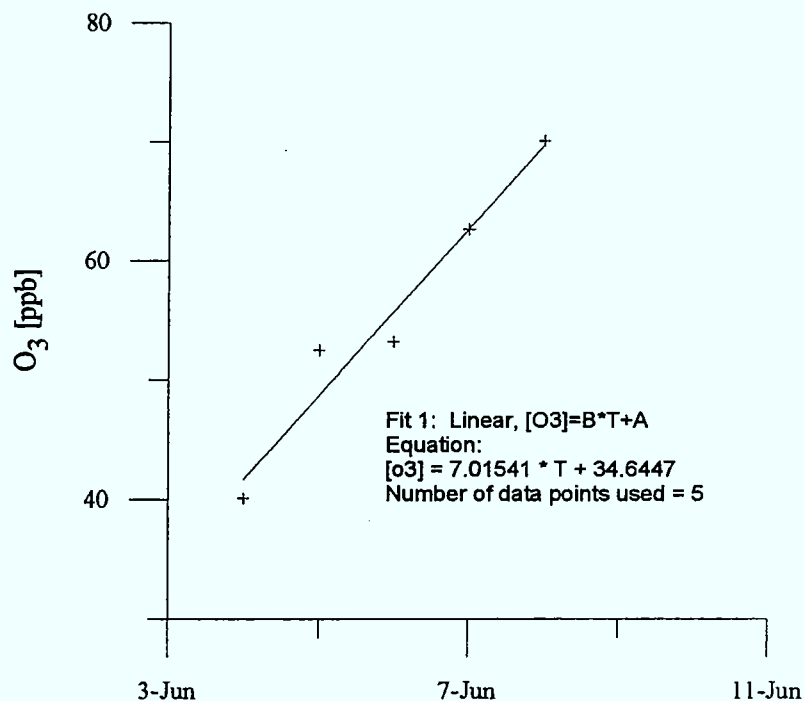


Abb 36 : Aufgetragen sind die Tagesmittelwerte der Ozonkonzentration. Die Gerade stellt einen linearer Fit durch diese Mittelwerte dar.

In Abbildung 37 sind die nach Gleichung 34 aus dem photostationären Zustand berechneten Radikalkonzentrationen dargestellt. Die Konzentrationen folgen im wesentlichen der Strahlungsintensität und erreichen Maxima von ca. 180 ppt. Diesem generellen Verhalten überlagert sind Einflüsse durch Schwankungen in der NO_x Konzentration, die wahrscheinlich durch relativ nahe Quellen verursacht wurden, wie es z. B. an den NO_x -Spikes an den Nachmittagen des 6. und 7. Juni deutlich wird. Während solcher Ereignisse werden negative Werte in der Ozonproduktionsrate beobachtet, die dadurch zu erklären sind, daß der stationäre Zustand durch lokale NO Emissionen gestört wurde.

Die Meßergebnisse bezüglich der Peroxiradikalkonzentration der anderen Arbeitsgruppen sind wieder sehr unterschiedlich. Der NCAR-Verstärker zeigte Werte um 200 ppt zur Mittagszeit, in guter Übereinstimmung mit den Abschätzungen aus dem photostationären Zustand. Hingegen wurde von den Radikalverstärkern aus Mainz und Bremen etwa 10 mal geringere Konzentrationen nachgewiesen. Es wird deutlich, daß unter atmosphärischen Bedingungen noch erhebliche Unsicherheiten bei dieser Methode auftreten.

Die aus dem lokalen photostationären Zustand berechnete Ozonproduktionsrate hat maximale Werte an den verschiedenen Tagen zwischen 10 und 20 ppb/h. Die Einflüsse lokaler Emissionen sind hier noch wesentlich ausgeprägter, als bei den RO_2 Konzentrationen. In einzelnen Ereignissen werden scheinbare Produktionsraten von bis zu -30 ppb/h erreicht.

Man kann nun versuchen, aus der indirekt bestimmten Ozonproduktionsrate am Meßort eine Abschätzung der Gesamtbilanz von Ozon während der Land-Seewind Zirkulation zu erhalten. Dies geht nur unter der Annahme, daß das Konzept des Landseewindsystems erfüllt ist, d.h. daß über den gesamten Zeitraum im wesentlichen immer dieselbe oder zumindest ähnliche Luftmassen den Meßort überstreichen und daß die in Penmarc'h gemessenen Raten in etwa repräsentativ für das Geschehen in der Luftmasse sind. Integriert man nun die lokale Produktionsrate über den gesamten Zeitraum von 5 Tagen, so ergibt sich eine Bruttoproduktion von 180 ppb, d.h. im Mittel etwa 35 ppb pro Tag. Dies ist um einen Faktor 5 höher als der mittlere Ozonanstieg und um mehr als einen Faktor 3 höher als der Anstieg der Tagesmaxima.

Bei dieser Berechnung wurden die durch lokale Effekte verursachten Störungen nicht mitberücksichtigt. Außerdem wurden die Meßwerte für J_{NO_2} um 10% erniedrigt. Der Grund dafür ergibt sich aus dem Vergleich mit den Werten des chemischen Aktinometers von NCAR. Eine Ausgleichsrechnung über alle Datenpaare ergab, daß die photometrischen Messungen etwa 18 % über den aktinometrischen Bestimmungen von J_{NO_2} lagen. Da das Aktinometer nur den Strahlungsfluß aus der oberen Hemisphäre berücksichtigt, wurde für diesen Vergleich auch nur die Meßwerte des nach oben gerichteten Photometers verwendet. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse bezüglich der Ozonproduktion für die verschiedenen J_{NO_2} Messungen. Die zweite Spalte enthält die an sonnigen Tagen um die Mittagszeit gemessenen Werte von J_{NO_2} , und zwar nur die Komponente aus der oberen Hemisphäre. Die dritte Spalte gibt die entsprechenden Photolysefrequenzen bei Berücksichtigung des aktinischen Flußes aus der unteren Hemisphäre. Dazu wurden die Meßwerte des Aktinometers mit dem Verhältnis der beiden Strahlungsflüsse aus den photometrischen Messungen korrigiert.

Tabelle 3:

Institution	max j_{NO_2} Down	max j_{NO_2} gesamt	$\int P_{O_3}$
KFA, 2π	$9.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	500ppb/5d
*0.9	$8.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$9.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	180ppb/5d
*0.85	$7.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	25ppb/5d
NCAR, 2π	$7.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$8.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	-66ppb/5d

Wie man sieht erreicht das Aktinometer bei Sonnenhöchststand nur Werte unterhalb von $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist deutlich niedriger als aktinometrische Messungen in Jülich (SCHULTZ 1994) und Bonn (BAHE et al., 1980) ergaben. Dort wurden bei Sonnenhöchststand und klarem Himmel Werte von $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, bzw. $12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die Komponente aus der oberen Hemisphäre erreicht. Insbesondere die Messungen von Bahe et al. stimmen wesentlich besser mit den photometrischen Daten in Penmarc'h überein. Die nördlichere Lage von Bonn und Jülich kompensiert für den kleinen Unterschied in der Jahreszeit zwischen den

Datensätzen. Um die hier gefundenen Diskrepanzen auszuklären, ist eine Vergleichsmessung in Boulder für den Sommer '95 geplant.

Wie man sieht, hängt die berechnete Ozonproduktion kritisch von den für J_{NO_2} verwendeten Werten ab. Mit den aus den aktinometrischen Daten berechneten Werten ergibt sich sogar insgesamt eine negative Produktion, die mit dem beobachteten Ansteigen der Ozonkonzentration nicht vereinbar ist. Aus den Eichungen des verwendeten Radiometers vor der Meßkampagne ergibt sich eine maximal möglich Überschätzung der Photolysefrequenz von 10 %. Die mit dieser Korrektur berechnete Ozonproduktion liegt bei 180 ppb über den Zeitraum von 5 Tagen. Neben der Unsicherheit in der Photolysefrequenz gehen auch die Fehler der übrigen Meßgrößen in die Unsicherheit ein. Daraus ergibt sich nach obigen Formeln eine Unsicherheit von 35 %.

Die Ozonverluste am Tag infolge der Photolyse und nachfolgender OH-Bildung berechnen sich bei einer absoluten Feuchte von 1.6%, d.h. einem Verzweigungsverhältnis für die Bildung von OH-Radikalen von 14%, über den gesamten Zeitraum zu 20 ppb. Hierzu kommen die Verluste von O_3 durch Reaktionen mit OH und HO_2 -Radikalen. Insgesamt ergibt sich damit ein Verlust durch photochemische Prozesse von etwa 35 ppb über die 5 Tage.

Eine obere Grenze für die nächtlichen Ozonverluste läßt sich abschätzen unter der Annahme, daß die Reaktion R22 von Ozon mit NO_2 geschwindigkeitsbestimmend ist, d.h. daß jedes gebildete NO_3 Radikal anschließend permanent verlorenggeht, ohne daß O_3 oder NO_2 zurückgebildet werden. Die Gesamtdestruktion ergibt sich aus der Integration von Gleichung (39).

$$L_{NO_2}^{Nacht}(O_3) = \int [O_3](t) \cdot [NO_2](t) \cdot k_{22} \cdot dt \quad (39)$$

Dabei wurde angenommen, daß Reaktion R22 ab Sonnenuntergang abläuft, und die Stöchiometrie wurde so gewählt, als ob nur N_2O_5 verlorenggeht, d.h. für jeden Reaktionsumsatz von R22 gehen insgesamt 3 O_x -Moleküle verloren. Unter diesen konservativen Annahmen errechnet sich ein Ozonverlust von 20 ppb in 5 Tagen.

Ozonverluste durch Deposition wurden einmal mit einer Mischungsschichthöhe (Z) von 1 km abgeschätzt. Mit der Depositionsgeschwindigkeit von 0.04 cm/s für Wasser [GALBALLY AND ROY, 1980] ergibt sich eine Gesamtdposition von etwa 15 ppb. Nimmt man andererseits an, daß die für den 30. Mai abgeschätzte Nettoproduktion durch Deposition ausgeglichen wurde, d.h. ca. 10 ppb/Tag, und daß die Depositionsgeschwindigkeit in beiden Zeiträume etwa gleich groß war, so ergibt sich für die hier diskutierte Periode aufgrund der höheren Ozonkonzentrationen eine Deposition von ca. 80 ppb. Es ergibt sich dann die in Tabelle 4 dargestellte Bilanz:

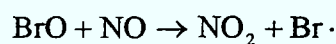
Tabelle 4: Ozonbilanz über die Periode vom 4. bis 8. Juni

<i>Produktion</i>	180ppb	180ppb
Verluste am Tag	35ppb	35ppb
Verluste in der Nacht	20ppb	20ppb
<i>Summe Verluste</i>	55ppb	55ppb
<i>Deposition (Z = 1 km)</i>	15ppb	
<i>Deposition (aus 30.Mai)</i>		80ppb
Nettobilanz	110ppb	45ppb
Beobachteter Anstieg (Mittel)	30ppb	30ppb
Beobachteter Anstieg (Maximum)	50ppb	50ppb

Die deutliche Diskrepanz zwischen berechneter Ozonproduktion und dem beobachteten Ozonanstieg läßt sich demnach auch in dieser Periode nur unter der Annahme einer unrealistisch hohen Depositionsrate schließen. Ein grundsätzliches Problem bei dieser Abschätzung ist in der Meßanordnung begründet: Die Produktionsrate ist als Funktion der Zeit nur an einem Ort (Penmarc'h) bekannt, während der Ozonanstieg auf der Produktion in dem bewegten System erfolgt, d.h. in Luftpaketen, die sich mit dem Landseewindsystem über den Meßort auf den Ozean und wieder zurück bewegen. Der Meßort befindet sich im Mittel über einen Tag näher an der Quellregion der Stickoxide, was möglicherweise zu einer Überschätzung der integralen Produktion führt. Eine genauere Bilanzierung ist nur in einem Lagrange'schen Experiment zu erhalten.

Die Ergebnisse dieser Meßkampagne geben allerdings einen Hinweis darauf, daß Abschätzungen aus dem photostationären Zustand die Ozonproduktionsrate möglicherweise überschätzen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Vergleich zwischen photostationärem Zustand und direkten Messungen der RO₂ Konzentration mittels MIESR am Schauinsland gefunden [GEIB UND VOLZ-THOMAS, 1993]. PARRISH et al., 1986 diskutierten die Abweichung vom einfachen photostationären Zustand nach Leighton, 1961 in der Weise, daß NO statt nur mit O₃ auch mit weiteren Substanzen XO zu NO₂ reagiert. Ob dabei tatsächlich eine Ozonproduktion stattfindet hängt vom Bildungsweg für XO ab. Wird bei der Bildung Ozon verbraucht, so würde zwar das NO/NO₂ Verhältnis zugunsten von NO₂ verschoben, aber netto keine Ozonproduktion stattfinden.

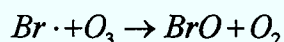
Eine Substanz mit diesen Eigenschaften könnte in der marinen Atmosphäre Bromoxid (BrO) sein. BrO reagiert sehr schnell nach Reaktion R32 mit NO zu NO₂.



R32

mit $k=1.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$

Die Rückbildung geschieht dann nach Reaktion R33



R33

$$k = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{s}$$

Elementares Brom kann durch Reaktion des im Seesalz Aerosol enthaltenen Bromid mit Stickoxiden in Analogie zur Bildung von Cl [FINLAYSON-PITTS et al, 1990, BEHNKE et al., 1994] gebildet werden. Der von Behnke et al vorgeschlagene Mechanismus zur Freisetzung von atomarem Chlor aus Seesalzaerosol verläuft über die Bildung von Nitrylchlorid (ClNO_2) durch Reaktion von N_2O_5 mit NaCl. Das ClNO_2 ist flüchtig und wird zu Cl und NO_2 photolysiert. Der Mechanismus sollte in analoger Weise zur Bildung von Br führen. Bromid ist im Meerwasser in einer Konzentration von 65 mg/l enthalten. (Im Vergleich dazu liegt die Chloridkonzentration bei 19 g/l, während die Konzentration von Iodid mit 0.06 mg/l deutlich niedriger ist).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum troposphärischen Ozonabbau in der Arktis [BOTTENHEIM et al., 1990; BARRIE et al., 1988, FAN et al., 1992] wurden Reaktionen von Brom diskutiert. Während des POLAR SUNRISE EXPERIMENT II, einer Kampagne im Frühjahr '92 auch BrO-Konzentrationen von bis zu 20 ppt gefunden [HAUSMANN UND PLATT, 1994]. Leider wurde während der FIELDVOC Kampagne in Penmarc'h BrO nicht gemessen. Eine nachträgliche Auswertung der DOAS-Spektren ergab eine meßtechnisch bedingte Obergrenze für die potentiell vorhandene BrO Konzentration von 30 ppt [GÖLZ, 1994]. Um eine Ozonproduktion von 100 ppb in 5 Tagen vorzutäuschen wären dagegen nur etwa 15 ppt BrO nötig.

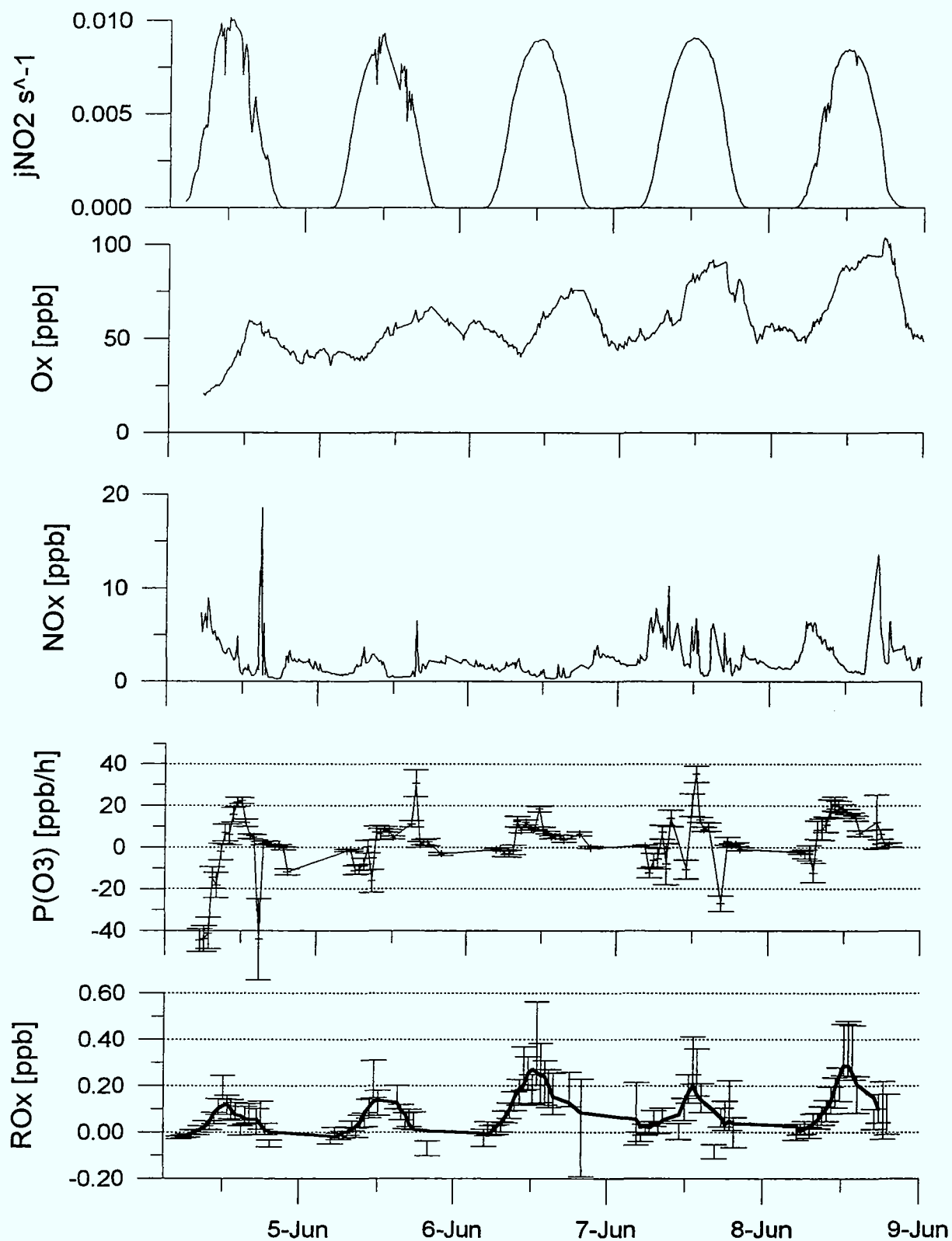


Abb 37 : Dargestellt sind neben J_{NO_2} , O_3 und NO_x die aus dem PSS berechneten Ozonproduktions-raten, sowie die resultierenden Peroxyradikalkonzentrationen

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen von Stickoxiden (NO , NO_2 , NO_y), Ozon, der Photolysefrequenz von NO_2 und meteorologischen Parametern (Windgeschwindigkeit und -richtung, Temperatur, relative Luftfeuchte und Druck) während der FIELDVOC Meßkampagne in Penmarc'h an der Südwestküste der Bretagne durchgeführt.

Für die NO_x Messung wurden vorhandene Chemolumineszenzmeßgeräte der KFA Jülich eingesetzt, die vor der Kampagne in ihrer Empfindlichkeit deutlich verbessert wurden. Ein wichtiges Ziel der Kampagne war die Untersuchung der nächtlichen Radikalchemie, insbesondere von Reaktionen zwischen DMS und NO_3 Radikalen. Für die Interpretation der NO_3 Messungen ist eine genaue Kenntnis der nächtlichen NO Konzentrationen notwendig. Deshalb wurde besonderer Wert auf die Absicherung der NO Messungen gelegt. Es wurde eine Nachweisgrenze von 7 ppt erreicht.

Die Messungen zeigen die erwarteten niedrigen NO_x Konzentrationen in atlantischen Luftmassen bei Westwindlagen. Überlagert sind deutliche Einflüsse von lokalen und regionalen Quellen, wie Kfz-Verkehr und Schifffahrt.

Außerdem wurde ein Vergleich der NO_2 -Messungen von DOAS und dem PLC/CLD durchgeführt. Die auftretende absolute Differenz von 0.2-0.4 ppb liegt deutlich unter der Nachweisgrenze des DOAS. Eine spezifisch windrichtungsabhängige Abweichung der Meßwerte konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Datensatz erlaubt es, die photochemische Ozonproduktionsrate und die Konzentration von Peroxiradikalen aus dem photostationären Zustand von NO und NO_2 abzuschätzen. In maritimen Luftmassen lag die (brutto) Ozonproduktionsrate bei etwa 15 ppb/Tag. Eine Abschätzung der photochemischen O_3 -Verluste und der Deposition auf die Ozeanoberfläche ergab ähnliche Werte. So kann geschlossen werden, daß die Ozonkonzentration in etwa dem Gleichgewichtswert in diesen Luftmassen entsprach, was auch durch die über mehrere Tage konstanten Konzentrationen bestätigt wurde.

Am Ende der Kampagne bildete sich über mehrere Tage ein Land-See Windsystem aus, in dem die O_3 Konzentration über 5 Tage von ca. 40 auf ca. 90 ppb anstieg. Während dieser Zeit lag auch die abgeschätzte O_3 Produktionsrate mit etwa 44 ppb/Tag deutlich höher als in den maritimen Luftmassen. Während des Land-See Windsystems ist die aus dem photostationären Zustand berechnete O_3 Produktion höher als sich aus dem beobachteten Anstieg und den abgeschätzten Verlusten erklären läßt. Dies legt die Hypothese nahe, daß der photostationäre Zustand zwischen NO und NO_2 nicht alleine durch Reaktionen von NO mit O_3 und RO_2 Radikalen eingestellt wird, sondern noch andere Reaktionsprozesse vorhanden sind, die aus Reaktionen von Vorläufermolekülen mit O_3 selbst stammen, so daß die Reaktion mit NO nicht zu einer Nettoproduktion von O_3 führt. Eine interessante Hypothese ist in diesem Zusammenhang die Reaktion von Br-Atomen, die entweder aus der Photolyse von CH_3Br oder aus dem Seesalz gebildet werden und dann mit O_3 BrO bilden. Dieses verschiebt dann das NO/NO_2 Verhältnis zugunsten von NO_2 . BrO konnte auch in der Arktis nachgewiesen werden

[HAUSMANN UND PLATT 1994], allerdings ist es dort in den Ozonabbauprozess des bodennahen Ozons beteiligt.

BrO konnte zwar in dieser Kampagne nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch ist die für die beobachtete „Pseudoproduktion“ benötigte Konzentration mit 15 ppt deutlich niedriger als die Nachweisgrenze der in Penmarc'h eingesetzten spektroskopischen Verfahren.

8. Literaturverzeichnis

- Atkinson R., and A.C. Lloyd, Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog, *Journal of Physical and Chemical Research* 13, (1984), 315-444
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Carter, W.P.L., Winer, A.M. and Pitts, J.N.jr., 1982, Alkyl Nitrate Formation from the NO_x -Air Photooxidations of C_2 - C_8 Alkanes, *J. Phys. Chem.* 86, 4563-4569
- Bahe, F.C. and U. Schurath, 1980, The Frequency of NO_2 Photolysis at Ground Level, as recorded by a continuous Actinometer, *Atmos. Environ.* 14, 711-718
- Barrie, L.A., J.W. Bottenheim, R.C. Schnell, P.J. Crutzen, and R.A. Rasmussen, Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, 334, 138-140, 1988.
- Behnke W., V. Scheer and C. Zetzsch, 1994, Formation and Fate of ClNO_2 from the Reaction Between N_2O_5 and NaCl Solutioun and its Possible Kinetic Mechanism, Eurotrac Symposium 1994.
- Behnke, W., V. Scheer and C. Zetsch, 1994, Production of BrNO_2 , Br_2 and ClNO_2 from the Reaction between Sea-Spray Aerosol and N_2O_5 , *J. Aerosol Sci.*, in Press
- Bollinger, M.J., Sievers, R.E., Fahey, D.W., Fehsenfeld, F.C., 1983, Conversion of Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and n-Propyl Nitrate to Nitric Oxide by gold-catalysed reaction with Carbon Monoxide, *Anal. Chem.* 55, 1980-1986
- Bottenheim, J.W. et al., Depletion of Lower Tropospheric Ozone During Arctic Spring: The Polar Sunrise Experiment 1988. *J. Geophys. Res.* 95, 18555-18568, 1990
- Cantrell, C., 1994, pers. Mitteilung
- Cantrell, C.A. und Stedman, D.H., 1982, A Possible Technique for the Measurements of Atmospheric Peroxy Radicals, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 9, 846-849
- Cantrell, C.A., Shetter, R.E., Lind, J.A., McDaniel, A.H., Calvert, J.G., Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Buhr, M.P., Trainer, M. 1993a, An Improved Chemical Amplifier Technique for Peroxy Radical Measurements, *J. Geophys. Res.* 98, 2897-2909
- Cantrell, C.A., Stedman, D.H., Wendel, G.J, 1984, Measurement of Atmospheric Peroxy Radicals by Chemical Amplification, *Anal. Chem.* 56, 1496-1502
- Chameides, W.L., F. Fehsenfeld, M.O. Rodgers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman, D.R. Lawson, R.A. Rasmussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton, and T. Wang, Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 97, 6037-6055, 1992.
- Chameides, W.L., und Walker, J.C.G., 1973, A Photochemical Theory of Tropospheric Ozone, *J. Geophys. Res.* 78, 8751-8760
- Clough, P.N., and B.A. Thrush, Mechanism of the Chemiluminescent Reaction Between NO and O_3 , *Transactions of the Faraday Society* 63, (1967), 915-925

- Crutzen, P.J. (1979) The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 7 443-472.
- Crutzen, P.J., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, 106-108, 1385-1398, 1973.
- Drummond, J.F., Volz, A., and Ehhalt, D.H., 1985, An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J. Atmos. Chem.*, 287-306
- Fahey, D.W. et al. (1986), Reactive nitrogen species in the troposphere: Measurements of NO, NO₂, HNO₃, particulate nitrate, peroxyacetyl nitrate (PAN), O₃, and total reactive odd nitrogen (NO_y) at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.* 91, 9781-9793.
- Fahey, D.W., Eubank, C.S., Hübler, G., und Fehsenfeld, F.C., 1985, 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
- Fan, S.-M., and D.J. Jacob, Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by aerosol bromine reactions, *Nature*, 359, 522-524, 1992.
- Finlayson-Pitts, B.J., F. E. Livingstone and H. N. Berko, 1990, Ozone destruction and Bromine Photochemistry at Ground Level in the Arctic Spring, *Nature*, 343, 622-625
- Finnlayson-Pitts, B.J., and Pitts Jr., N., 1986
Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental Techniques
A Wiley Interscience Publication
John Wiley and Sons
ISBN 0-471-88227-5
- Galbally, I.E. and C. Roy, 1980, Destruction of Ozone at Earth's Surface, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 599-620
- Geiß, H. und A. Volz-Thomas (Hrsg.): Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, 2764, ISSN 0944-2952
- Gölz, C., 1994, pers. Mitteilung
- Graham, R.A., and H.S. Johnston, The photochemistry of NO₃ and the kinetics of the N₂O₅-O₃ system, *J. Phys. Chem.*, 82, 254-268, 1978
- Guicherit, R. (1988), Ozone on an urban and regional scale - with special reference to th situation in the Netherlands. in: *Tropospheric Ozone*, edited by Isaksen, I.S.A., D. Reidel Publ. (1988) pp. 49-62
- Harris, G.W., D. Klemp, T. Zenker, and, J.P. Burrows, Tunable Diode Laser Measurements of Trace Gases during the 1988 Polarstern Cruise and Intercomparisons with other Methods, *J. Atmos Chem.*, 15, 315-326, 1992.
- Hastie, D.R., Weissenmayer, M., Burrows, J.P., Harris, G.W., 1991, Calibrated Chemical Amplifier for Atmospheric RO_x Measurements, *Anal. Chem.* 63, 2048-2057
- Hausmann, M. and U. Platt, Spectroscopic Measurement of Bromine Oxide and Ozone in the High Arctic during Polar Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, 1994

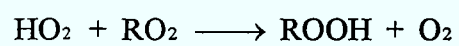
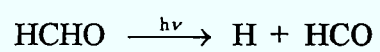
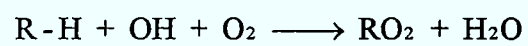
- Heitlinger, M., 1994, Messung von Peroxiradikalen am Schauinsland über chemische Verstärkung, Diplomarbeit Universität Heidelberg
- Junkermann, W., U. Platt, and A. Volz-Thomas, A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules, *J. Atmos. Chem.*, 8, 203-227, 1989
- Khalil, M.A.K. and R. A. Rasmussen (1992) Forest hydrocarbon emissions: Relationships between fluxes and ambient concentrations, *J. Air Waste Managem. Assoc.*, 42, 810-813.
- Kley, D., and M. McFarland, Chemiluminescence detector for NO and NO₂, *Atmospheric Technology* 12 (1980), 63-69
- Lazrus, A.L., G.L. Kok, J.A. Lind, S.N. Gitlin, B.G. Heikes, and R.E. Shetter, Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Anal. Chem.*, 58, 594-597, 1986
- Leighton, P.A., 1961, Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, San Diego, Calif.
- Lerner et al., 1994: Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO₂ aboard the C-130: Instrumentation and Clear-sky Data, in Vorbereitung
- Liu, S.C., M. McFarland, D. Kley, O. Zafiriou and B. Huebert (1983), Tropospheric NO_x and O₃ Budgets in the Equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.* 88, 1349-1368.
- Madronich, S. 1987a, Intercomparison of NO₂ Photodissociation and U.V. Radiometer Measurements, *Atmos. Env.*, 21, 569-578
- Madronich, S. 1987b, Photodissociation in the Atmosphere: I. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds, *JGR* 92, 9740-9752
- Madronich, S., Hastie D.R., Ridley B.A. and Schiff H.I., Measurement of the Photodissociation Coefficient of NO₂ in the Atmosphere: I. Method and Surface Measurements, *J. atmos. chem.* 1, 3-25, (1983)
- Madronich, S., Photodissociation in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.* 92, 9740-9752 (1987)
- Mihelcic, D. and Volz-Thomas, A. (1993), The Ratio of Hydroperoxy to Organic Peroxy Radicals: Direct Measurements by Matrix Isolation/ESR Spectroscopy. *EOS* 74 (43), 167
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H.W. Pätz, A. Volz-Thomas (1993). Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.*, 16, 313-335.
- Mihelcic, D., Müsgen, P., and Ehhalt, D.H., 1985, An improved method of measuring tropospheric NO₂ and RO₂ by matrix isolation and electron spin resonance, *J. Atmos. Chem.* 3, 341-361
- Mihelcic, D., Volz-Thomas, A., Pätz, H.W., Kley, D., Mihelcic, M. (1990). Numerical Analysis of ESR Spectra from Atmospheric Samples, *J. Atmos. Chem.*, 11, 271-297.
- Parrish, D.D., M. Trainer, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, C.S. Eubank, S.C. Liu, P.C. Murphy, D.L. Albritton and F.C. Fehsenfeld (1986), Measurements of the NO_x-O₃ Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.* 91, 5361-5370.

- Peeters, J., Vertommen, J., und Langhans, I., 1992, Rate Constants of the Reactions of CF_3O_2 , $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ and $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ with NO , Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96, No. 3, 431-436
- Platt, U., A.M. Winer, H.W. Biermann, R. Atkinson, and J.N. Pitts Jr., Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, Environ. Sci. Techn., 18, 365-369, 1984
- Ridley, B. A., et al., Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates, J. Geophys. Res., 10, 375-10,388, 1992.
- Roedel, W., Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, ISBN 3-540-54285-X Springer Verlag, 1992
- Schultz, M., Heitlinger, M.K., Mihelcic, D., Aschmutat, U., und Volz-Thomas, A., 1994, Calibration of Peroxy Radical Amplifiers Using H_2O and O_2 Photolysis, in Vorbereitung
- Schultz, M., 1994, pers. Mitteilung
- Shetter, R.E., McDaniel A.H., Cantrell C.A., Madronich S. and Calvert J.G., Actinometer and Eppley Radiometer Measurements of the NO_2 -photolysis rate Coefficient During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, J.G.R. 97, pp. 10349-10360, (1992)
- Shetter, R., 1994, pers. Mitteilung
- Trainer, M., M.P. Buhr, C.M. Curran, F.C. Fehsenfeld, E.Y. Hsie, S.C. Liu, R.B. Norton, D.D. Parrish, E.J. Williams, B.W. Gandrud, B.A. Ridley, J.D. Shetter, E.J. Allwine, and H.H. Westberg, Observations and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site, J. Geophys. Res., 96, 3045-3063, 1991.
- Volz, A. et al. (1988), Ozone production in the Black Forest: Direct measurements of RO_2 , NO_x , and other relevant parameters. in Isaksen, I.S.A. (ed.): *Tropospheric Ozone*, 293-302 (NATO/ASI Series, D.Reidel publ.)

Anhang I: Verwendete Reaktionen

Die aufgeführten Reaktionskonstanten stammen von Atkinson 1992. Die Konstanten sind angegeben für 298 Kelvin und 1013 Hektopascal. Die Einheit ist jeweils $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Unimolekulare Zerfallsreaktionen sind in s^{-1} angegeben und mit einem * gekennzeichnet.

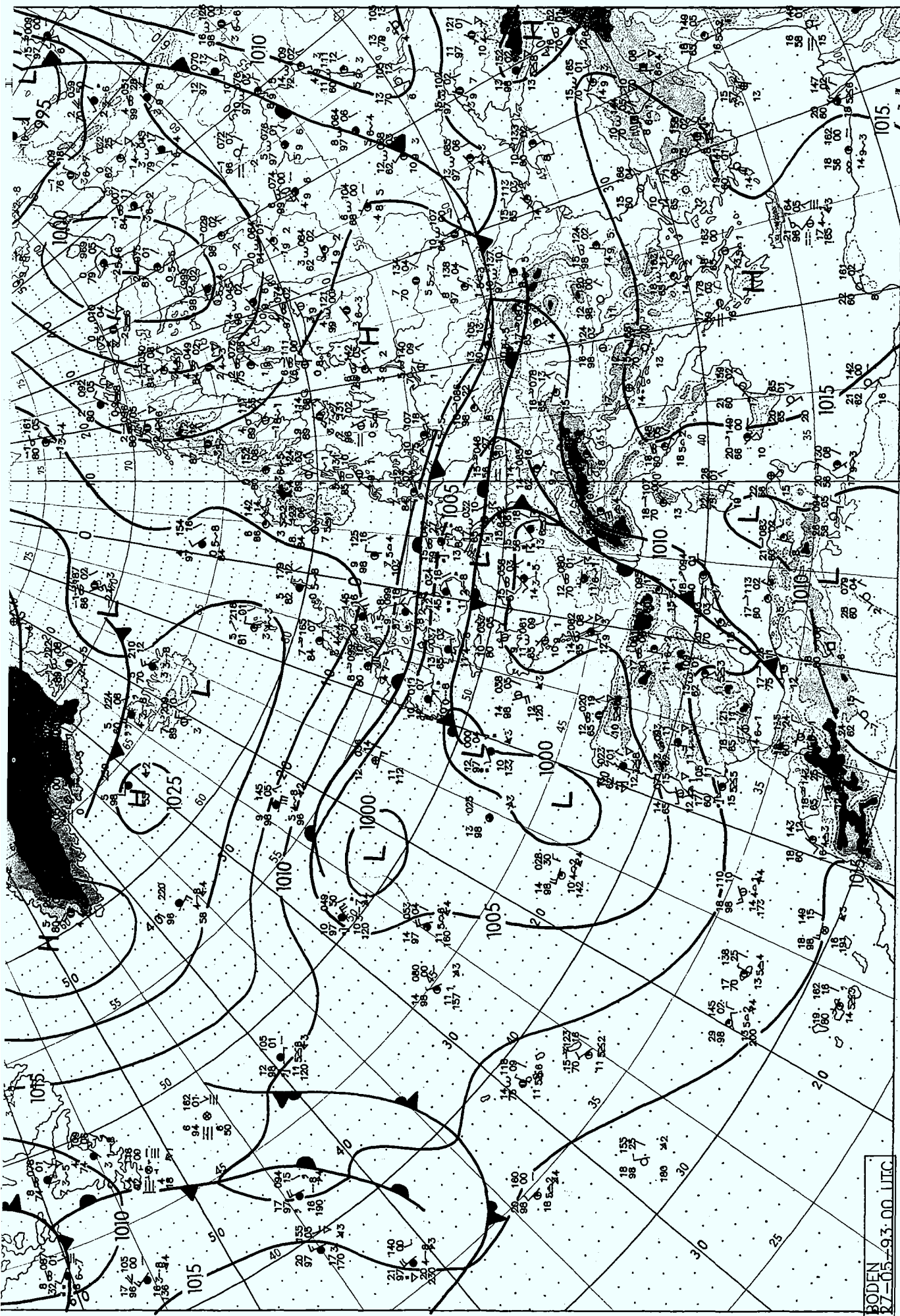
Reaktion:	Konstante:
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^{-14}$
$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	
$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	$6.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.2 \cdot 10^{-17}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{O}_5$	$2.0 \cdot 10^{-12}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$6.9 \cdot 10^{-2*}$
$\text{BrO} + \text{NO} \longrightarrow \text{Br}\cdot + \text{NO}_2$	$1.8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Br}\cdot + \text{O}_3 \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.2 \cdot 10^{-12}$
$\text{BrO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$3.3 \cdot 10^{-11}$
$\text{HBr} + \text{OH} \longrightarrow \text{Br}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8.3 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$2.4 \cdot 10^{-13}$
$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	$1.85 \cdot 10^{-11}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2$	$1.55 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6.7 \cdot 10^{-14}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$7.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.9 \cdot 10^{-15}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	$9.6 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$8.0 \cdot 10^{-14}$
$\text{OH} + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$7.0 \cdot 10^{-15}$
$\text{HCO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$5.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{CH}_3\text{O}_2$	$2.2 \cdot 10^{-12}$
$\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{RO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$	
$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$	
$\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{O}_3$	$5.7 \cdot 10^{-34}$
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{OH}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$



Anhang II : Bodenwetterkarten vom 27.-29.Mai und 4.Juni

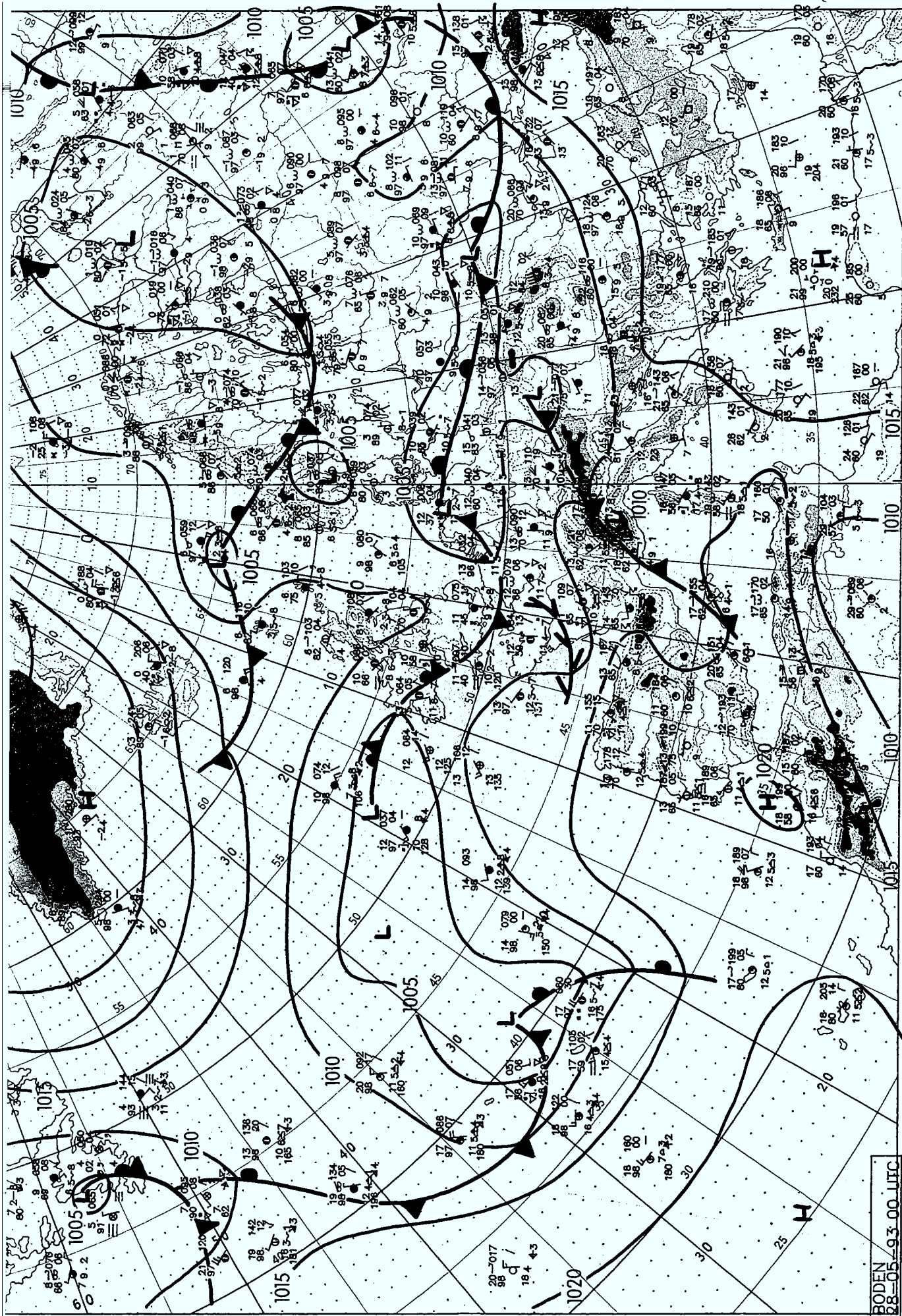
Auf den nächsten Seiten sind folgende Bodenwetterkarten abgebildet :

- | | |
|----------------|--|
| 27. Mai 0Uhr : | Vor Ausbildung eines lokalen Hochs. |
| 27.Mai 12Uhr : | Lokales Hoch an der Küste |
| 28. Mai 0Uhr : | Ausbildung eines Tiefdruckgebietes vor der Küste |
| 29.Mai 12Uhr : | Frontdurchgang |
| 4.Juni 0Uhr : | Ausgeprägtes Hochdrucksystem über dem Meßort |



Surface chart 00 UTC

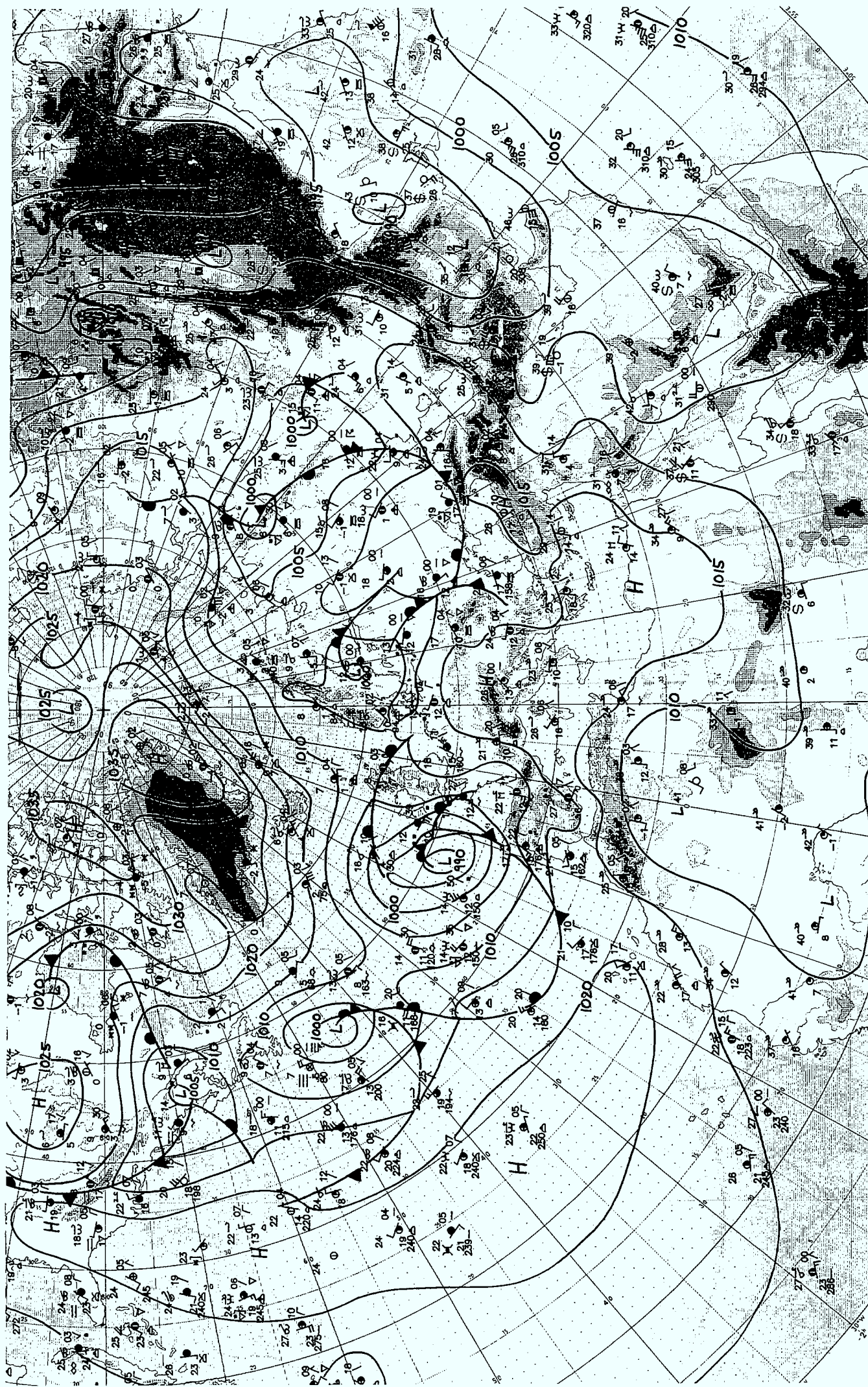
BODEN
27-05-93.00 UTC



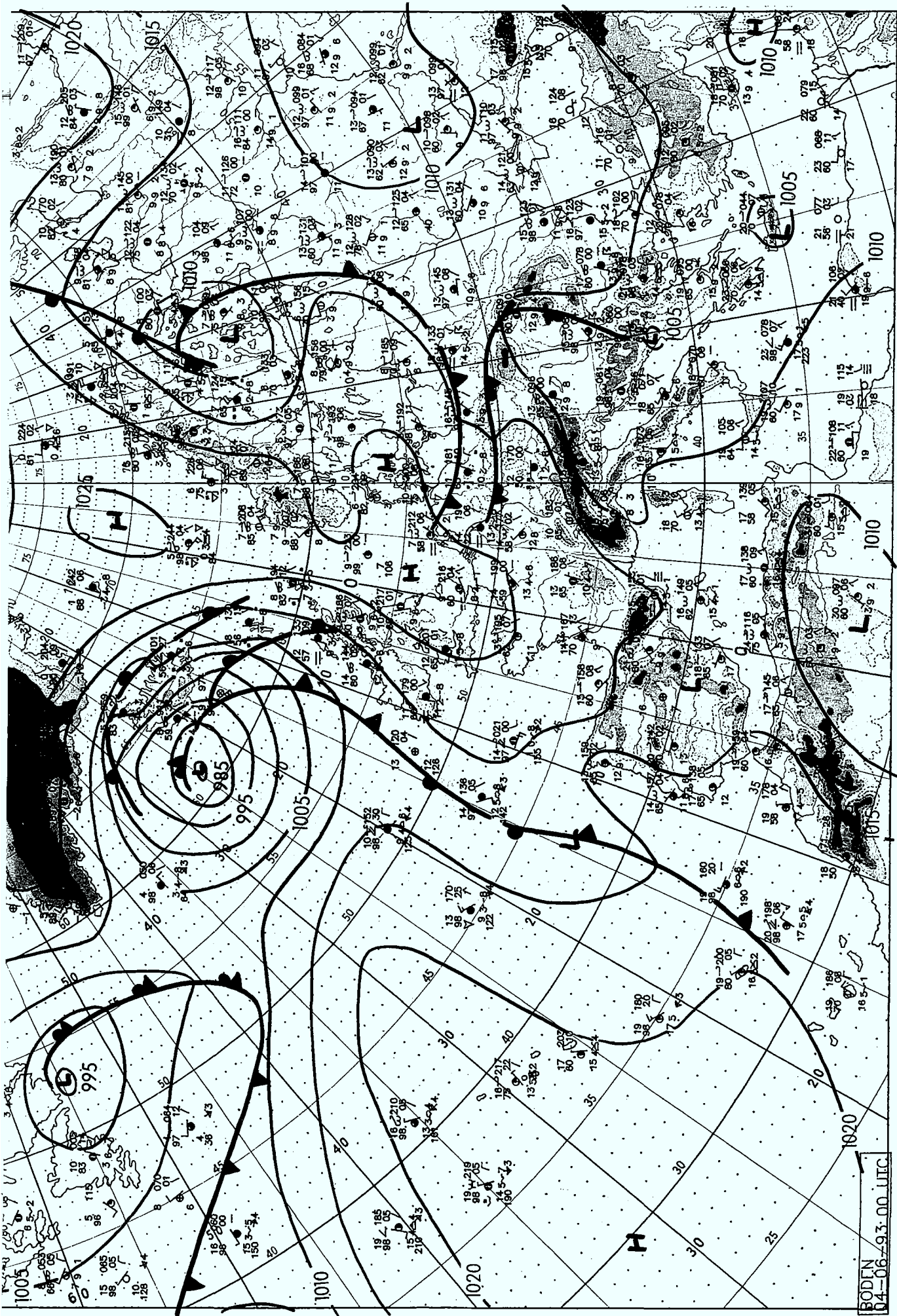
BODEN
28-05-93 00 UTC

Stereogr. proj. 1:30 000 000 60°N

Surface chart 00 UTC



29. Mai 12.00 Uhr



Surface chart 00 UTC

Stereogr. proj. 1:30 000 000 60°N

Danksagung

Die Autoren danken den Herren C. Gölz, C. Jansen, C. Cantrell und R. Shetter für die Überlassung ihrer unveröffentlichten Daten für Vergleichszwecke sowie für zahlreiche interessante Diskussionen.

Jül-3144
November 1995
ISSN 0944-2952