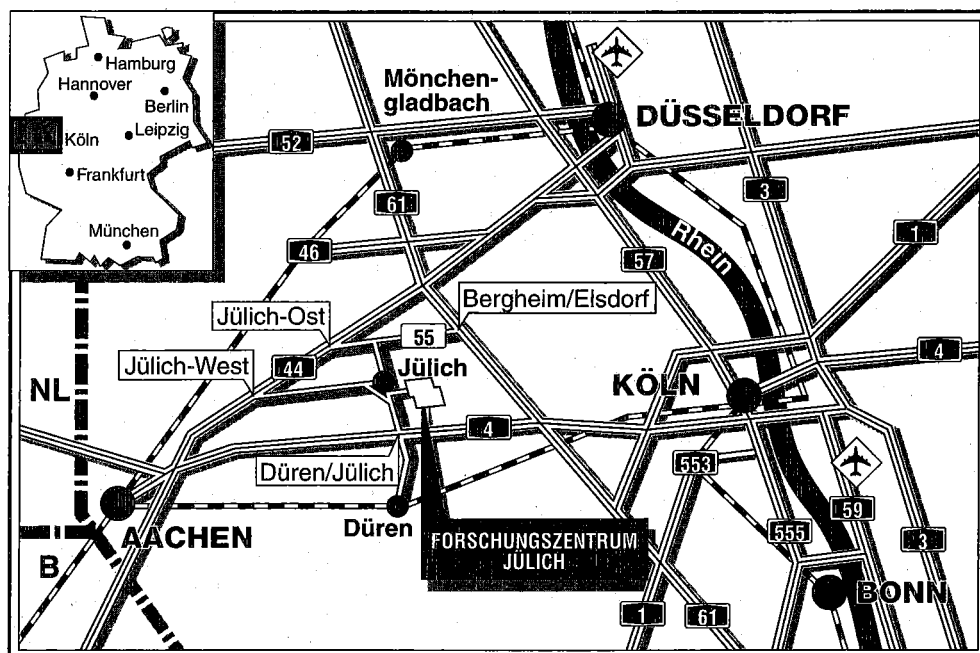


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:
Atmosphärische Chemie*

**Spektroskopische Messungen von
BrO und NO₃ in der Troposphäre**

Martin Hausmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3232

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:

Atmosphärische Chemie Jül-3232

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Spektroskopische Messungen von BrO und NO₃ in der Troposphäre

Martin Hausmann

Zusammenfassung

Die Technik der "Differentiellen-Optischen-Absorptionsspektroskopie (DOAS)" wurde eingesetzt um das Verhalten der freien Radikale BrO und NO₃ in der Troposphäre zu untersuchen. Dabei gelang erstmalig der direkte Nachweis von BrO in der Troposphäre. Für NO₃ konnten in anthropogen belasteter Atmosphäre gemessene Lebensdauern von 10 Sekunden bis zu etwa 20 Minuten über heterogene NO₃-Verlustreaktionen quantitativ erklärt werden.

Im Rahmen von zwei Feldmeßkampagnen wurden die NO₃-Lebensdauern in der anthropogen belasteten Atmosphäre untersucht. Hierfür wurde ein bestehendes DOAS-Instrument, das um ein Teleskopsystem erweitert wurde, eingesetzt. Während der ersten Kampagne in Jülich im August 1990 ließen sich NO₃-Mischungsverhältnisse bei wechselnden meteorologischen Bedingungen von bis zu 280 ppt (parts per trillion im Volumen) beobachten. Während der zweiten Kampagne im März 1991, auf einer Rheininsel in der Nähe von Mannheim, lagen die gemessenen NO₃-Mischungsverhältnisse trotz hoher NO₃-Quellstärken von bis zu 2000 ppt pro Stunde bei maximal nur 11 ppt. Für beide Kampagnen scheinen homogene Reaktionen die gefundenen NO₃-Lebensdauern in den meisten Fällen nicht plausibel erklären zu können. Wider erwarten zeigt die Berechnung der heterogenen N₂O₅-Reaktionen, daß auch dieser Reaktionspfad die beobachteten NO₃-Lebensdauern (für beide Kampagnen) nicht plausibel erklären kann. Jedoch liefert die Untersuchung möglicher heterogener NO₃-Reaktionen eine empirische Temperaturabhängigkeit des NO₃-Massenakkommodationskoeffizienten im Bereich von 0.05 bis 0.5. Unter Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit kann ein einfaches heterogenes Reaktionsmodell die beobachteten NO₃-Lebensdauern gut beschreiben. Als ein weiteres Ergebnis der NO₃-Untersuchungen kann ein neuer Maximalwert für die Reaktionskonstante der homogenen Reaktion von N₂O₅ + H₂O(Gasphase) von $k(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}) = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-22} \text{ Moleküle}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (T = 290 K) angegeben werden.

Im Rahmen einer weiteren Feldmeßkampagne in Alert (kanadische Arktis 82.3°N, 62.2°W) im März 1992 wurde ein neu entwickeltes DOAS-Instrument für den Nachweis von BrO und Ozon eingesetzt. Die Meßkampagne galt der Untersuchung des plötzlichen episodischen Ozonschwundes, der Anfang der achtziger Jahre in der arktischen Troposphäre erstmalig entdeckt wurde und jeweils nach dem Ende der arktischen Polarnacht auftritt. Nur wenige Messungen von BrO konnten während der Kampagne durchgeführt werden. Es wurden BrO-Mischungsverhältnisse zwischen der Nachweisgrenze von etwa 4 ppt bis maximal 17 ppt beobachtet. Auf der Basis dieser BrO-Messungen wird versucht, die beobachteten Ozonverluste mit Hilfe eines BrO-katalysierten Ozonabbaus zu erklären. Es zeigt sich jedoch, daß atmosphärische Transportprozesse mit berücksichtigt werden müssen. Über eine einfache Parameterisierung des atmosphärischen Transports wird gezeigt, daß die Zeit für einen chemischen Ozonabbau nicht länger als ein Tag betragen und daß ein BrO-katalysierter Ozonabbau in Kombination mit atmosphärischem Transport die Ozonabbauereignisse während der Kampagne erklären kann.

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung	iiv
Inhaltverzeichnis	v
Verzeichnis der Abbildungen	x
Verzeichnis der Tabellen	xii
1 Einleitung	1
2 Troposphärische NO_3 -Chemie	3
2.1. Produktion und Zerfall von NO_3	4
2.1.1 Primärproduktion von NO_3	4
2.1.2 Photolyse von NO_3	4
2.1.3 Thermischer Zerfall von NO_3	6
2.2 Reaktionen von NO_3 mit Stickoxiden	6
2.2.1 NO_3 -Selbstreaktion	6
2.2.2 NO_3 -Reaktion mit NO	7
2.2.3 NO_3 -Reaktion mit NO_2	8
2.3 NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewicht	9
2.3.1 Unimolekularer Zerfall von N_2O_5	9
2.3.2 Temperaturabhängigkeit des NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichts	10
2.4 Homogene Gasphasenreaktion von NO_3 und N_2O_5	11
2.4.1 NO_3 Reaktionen mit anderen Radikalen	11
2.4.2 Reaktionen mit weiteren anorganischen Verbindungen	14
2.4.3 Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen	14
2.4.4 Homogene Reaktion mit Wasserdampf	15
2.5 heterogene Reaktionen von NO_3 und N_2O_5	17
2.6 Feldmessungen von NO_3 in der Troposphäre	21
2.7 Formale Relationen für NO_3 und N_2O_5	23
2.7.1 Gleichgewichtsverhältnisse	23
2.7.2 Empirische Bestimmung der NO_3 -Lebensdauer	24
3 Troposphärische Chemie von Bromoxid und Ozon in den nördlichen Polargebieten	27
3.1 Ozonbeobachtungen in der arktischen Troposphäre	27
3.1.1 "Tropospheric Arctic Ozone Depletion"	28
3.1.2 Meteorologisch-geographische Randbedingungen der Polarregionen	31
3.1.2.1 Bedingungen in Winter und Frühjahr	31
3.1.2.2 Luftmassentransport in die Arktis	31
3.1.2.3 Möglicher Einfluß von Klimaeffekten	32

3.1.2.4 Vergleich mit südpolaren Gebieten	33
3.1.3 Vertikaler Ozontransport in der arktischen Troposphäre	35
3.2 Ozonabbau durch Brom in der arktischen Troposphäre?	35
3.2.1 Ozonabbau und die Bildung von BrO	35
3.2.1.1 Katalytische Prozesse	38
3.2.1.2 BrO-Br-Gleichgewicht	38
3.2.2 Deaktivierung von BrO _x	40
3.2.3 Potentielle Primär-Quellen von BrO _x	42
3.2.3.1 Photolyse bromierter Kohlenwasserstoffe	42
3.2.3.2 Freisetzung von Brom aus dem Aerosol	43
3.3 Vergleich mit "ungestörtem" Ozon der Troposphäre	45
3.3.1 Ozonproduktion und -destruktion in der Troposphäre	46
3.3.1.1 Photochemische Produktion und Destruktion von Ozon in Reinluft	46
3.3.1.2 Wichtige atmosphärische Senken von Ozon	48
3.3.2 Trockene Deposition von Ozon	49
4 Instrumenteller Teil	51
4.1. Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS)	51
4.1.1 Absorptionsmessungen in der Atmosphäre	51
4.1.2 Differentielle Optische Dichte	52
4.1.3 Auswertung der Meßspektren	53
4.2. Apparative Konzeption	55
4.2.1 Gemeinsame Merkmale der Instrumente I und II	55
4.2.1.1 Koaxial gefalteter Lichtpfad	55
4.2.1.2 Spektrale Abtastung	57
4.2.2 Instrument I	58
4.2.3 Instrument II	59
4.3. Weitere Instrumente und Messungen anderer Arbeitsgruppen	60
5 Auswertung der Meßspektren	61
5.1 NO ₃ : 640 nm bis 670 nm (Instrument I)	61
5.1.1 NO ₃ -Absorptionsquerschnitt	61
5.1.2 Auswertung der NO ₃ -Spektren	63
5.1.3 Fehlerabschätzung der NO ₃ -Spektrenauswertung	64
5.2 NO ₂ : 424 nm bis 436 nm (Instrument I)	65
5.3 O ₃ , CH ₂ O und NO ₂ : 324 nm bis 343 nm (Instrument I)	67
5.3.1 NO ₂	67
5.3.2 Ozon	67
5.3.3 Formaldehyd	69
5.4 SO ₂ : 293 nm bis 310 nm (Instrument I)	69
5.5 BrO, O ₃ , CH ₂ O und HONO: 322 nm bis 375 nm (Instrument II)	70
5.5.1 BrO	70

5.5.2 HNO ₂	71
5.5.3 O ₃ und CH ₂ O	71
5.5.4 Alert-Spektrenauswertung	72
5.6 Zusammenstellung der Meßfehler	76
6 Meßkampagnen	79
6.1 Jülich 1990	79
6.1.1 Meßanordnung	79
6.1.2 Nächtliche meteorologische Randbedingungen	80
6.1.3 Durchführung der LP-DOAS-Messungen	81
6.1.3.1 Überblick	81
6.1.3.2 Meßroutine	83
6.1.3.3 Referenzspektren	83
6.2 Kollerinsel 1991	84
6.2.1 Meßanordnung auf der Kollerinsel	84
6.2.1.1 LP-DOAS	84
6.2.1.2 Weitere Instrumente	85
6.2.2 Meteorologische Bedingungen	86
6.2.3 Durchführung der Messungen	87
6.2.3.1 Überblick	87
6.2.3.2 Meßroutine	87
6.2.3.3 Referenzspektren	87
6.3. Alert 1992	88
6.3.1 Meßanordnung in Alert	90
6.3.2 Experimentelle Randbedingungen	91
6.3.2.1 Einfluß der lokalen Orographie	91
6.3.2.2 Polare meteorologische Bedingungen	91
6.3.2.3 Optische Bedingungen für die Langpfad-Absorption	91
6.3.2.4 Technische Einschränkungen	92
6.3.2.5 Instrumentelle Anforderungen durch logistische Randbedingungen	92
6.3.3 Durchführung der Messungen	92
6.3.3.1 Überblick	92
6.3.3.2 Meßroutine	93
6.3.3.3 Referenzspektren	93
7 NO ₃ -Messungen in Jülich und auf der Kollerinsel	95
7.1 Messungen in Jülich 1990	95
7.1.1 Meßergebnisse	95
7.1.1.1 Meteorologische Beobachtungen	95
7.1.1.2 O ₃ und NO ₂	96
7.1.1.3 NO ₃	96
7.1.1.4 Unterstützende Messungen	96

7.1.2 Interpretation	101
7.1.2.1 Vorbemerkung	101
7.1.2.2 NO ₃ -Lebensdauer	103
7.1.2.3 Klassifizierung der Beobachtungen	103
7.1.2.4 Untersuchungen zur NO ₃ -Lebensdauer	106
7.1.3 Diskussion der Jülich-1990-Ergebnisse	113
7.1.3.1 Dominanz der heterogenen NO ₃ -Verluste	113
7.1.3.2 Streuung der γ -Werte	113
7.1.3.3 Einfluß der Aerosolgrößenverteilung	115
7.1.3.4 Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$ und $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$	116
7.1.3.5 Zusammenfassende Bewertung der Jülich-1990 Ergebnisse	120
7.2 Messungen auf der Kollerinsel 1991	123
7.2.1 Meßergebnisse	123
7.2.1.1 Meteorologische und nephelometrische Beobachtungen	123
7.2.1.2 SO ₂	126
7.2.1.3 NO ₂ und O ₃	126
7.2.1.4 NO ₃	127
7.2.2 Interpretation der NO ₃ -Messungen	128
7.2.2.1 NO ₃ -Lebensdauer	128
7.2.2.2 (Irreversible) homogene NO ₃ -Verluste	129
7.2.2.3 NO ₃ -N ₂ O ₅ -Gleichgewicht	132
7.2.2.4 Homogene Reaktion von N ₂ O ₅ mit H ₂ O	133
7.2.2.5 Heterogene Reaktionen	134
7.2.2.6 Trockene Deposition	136
7.2.3 Zusammenfassende Bewertung der Koller-1991-Resultate	136
7.3 Zusammenfassende Bewertung der NO ₃ -Meßergebnisse von Jülich-1990 und Kollerinsel-1991	138
8 Bromoxidmessungen in der Arktis	140
8.1 Meßergebnisse	141
8.1.0.1 Überblick und Anmerkungen	141
8.1.1 BrO-Messungen und "Ozone Depletion" im April 1992	143
8.1.1.1 Ozonmessungen	143
8.1.2 Messungen von Bromoxid	144
8.1.2.1 Vergleich der BrO und Ozon Messungen	144
8.1.2.2 Klassifizierung der BrO-Ereignisse und Vergleich von BrO mit anderen Bromverbindungen	146
8.1.3 Luftmassencharakteristik der BrO-Ereignisse	148
8.1.3.1 Ursprung der Luftmassen	148
8.1.3.2 Lokale meteorologische Charakteristik	149
8.2 Mögliche Interpretation der BrO Messungen	149
8.2.1 BrO _x als Katalysator für den schnellen Ozonverlust	150

8.2.1.1 Quantitative Betrachtung	150
8.2.1.2 Qualitative Betrachtung	151
8.2.2 Atmosphärischer Transport und chemischer Ozonabbau	153
8.2.3 Einfluß der atmosphärischen Dynamik	155
8.2.3.1 Ausbreitung eines Luftpaketes	155
8.2.3.2 Verdünnungseffekt	156
8.2.4 Schematisches Szenario des schnellen Ozonabbaus in der Arktis	157
8.3 Diskussion	159
8.3.1 Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen	159
8.3.1.1 Abschätzung von BrO-Konzentrationen und τ_{Ozon}	159
8.3.1.2 Übereinfachung des chemischen Mechanismus in Schema I	161
8.4 Zusammenfassung der Bromoxid-Meßergebnisse	163
Anhang mit Inhaltsverzeichnis	165
Literaturverzeichnis	185
Publikationsliste	200

Verzeichnis der Abbildungen

Seite

Kapitel 2

2.1:	Überblick über die NO-Chemie in der Troposphäre	3
2.2:	Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten $k_{2,8}$	8
2.3:	Temperaturabhängigkeit der thermischen N_2O_5 -Lebensdauer	10
2.4:	Konzentrationsverhältnis $[NO_3]/[N_2O_5] = 1/(K[NO_2])$	11
2.5:	Modell: NO_3 -Lebensdauer als Funktion des Nephelometersignals	18
2.6:	Modell: N_2O_5 -Lebensdauer als Funktion des Nephelometersignals	19

Kapitel 3

3.1:	Beispiel für plötzliche Einbrüche der Ozonkonzentration in Barrow	28
3.2:	Antikorrelation zwischen Bromoform und Ozon gemessen in Alert	30
3.3:	Antikorrelation von Bromoform und Filter-Brom in Alert	30
3.4:	Überblick über mögliche Reaktionen troposphärischer Bromverbindungen	38

Kapitel 4

4.1:	Berechnung der Differentiellen Optischen Dichte	53
4.2:	Schema des coaxial gefalteten Lichtpfades	56
4.3:	Schema der mechanischen Spektrenabtastung und Detektoranordnung	57
4.4:	Schematische Anordnung Instrument I	58
4.5:	Schematische Anordnung Instrument II	59

Kapitel 5

5.1:	Absorptionsquerschnittsspektrum von NO_3	61
5.2:	Beispiel einer NO_3 -Spektrenauswertung bei hohem NO_3 -Signal	63
5.3:	Beispiele der NO_3 -Anpassungen nahe der Meßgrenze	64
5.4:	Anpassung eines NO_2 -Referenzspektrums	66
5.5:	Referenzspektren von NO_2 , CH_2O und O_3 für Instrument	68
5.6:	Beispiel einer SO_2 -Messung	70
5.7:	BrO Absorptionsquerschnittsspektrum	71
5.8:	Wirkung des Glättungs-Hochpaßfilters	73
5.9:	Referenzspektren und apparativ erzeugte Strukturen	74
5.10:	Beispiele von Messpektren in Alert	75

Kapitel 6

6.1:	Lage des Meßortes KFA-Jülich	80
6.2:	Geländeprofil am Meßort KFA-Jülich	81
6.3:	Lage des Meßortes Kollerinsel	84
6.4:	Geografische Lage der Station Alert	88

6.5:	Anordnung der LP-DOAS-Absorptionspfade in Alert	89
6.6:	Geländeprofil in Alert	90
Kapitel 7		
7.1:	Meßergebnisse der Jülicher Kampagne vom 30. Juni bis 13. August 1990	98
7.2:	NO ₃ -Gesamtlebensdauer in Jülich-1990	102
7.3:	Globalstrahlung und NO ₃ in Jülich	104
7.4:	Untersuchungen zur NO ₃ -Gesamtlebensdauer und abgeleitete Größen	110
7.5:	Empirische Temperaturabhängigkeit von g (NO ₃)	114
7.6:	Arrhenius-Darstellung der NO ₃ - und N ₂ O ₅ -Akkommodationskoeffizienten	118
7.7:	Vergleich der gemessenen mit der gerechneten NO ₃ -Lebensdauer	121
7.8:	LP-DOAS Messungen auf der Kollerinsel 1991	124
7.9:	Meteorologische Parameter und Nephelometermessungen Kollerinsel 1991	125
7.10:	Vertikaler SO ₂ - und NO ₂ -Konzentrationsgradient	126
7.11:	Antikorrelierter zeitlicher Verlauf von Ozon und NO ₂	127
7.12:	NO ₃ -Lebensdauer und NO ₃ -Produktionsrate im Vergleich	129
7.13:	Vergleich von [NO ₃] ohne thermischen N ₂ O ₅ -Zerfall	132
7.14:	Verhältnis [N ₂ O ₅] / [NO ₃] Koller-1991	133
7.15:	Vergleich von $\tau(\text{NO}_3)$ mit τ gerechnet (aus N ₂ O ₅ + H ₂ O(g))	134
7.16:	NO ₃ -Lebensdauer und N ₂ O ₅ -Netto-Lebensdauer	135
Kapitel 8		
8.1:	Übersicht der LP-DOAS Meßergebnisse in Alert	142
8.2:	Vergleich der Ozonmessungen	144
8.3:	Korrelationsplot, BrO gegen Ozon	145
8.4:	Vergleich von Ozon mit BrO und f-Br	145
8.5:	Fraktionen des totalen Brombudgets	148
8.6:	Ozonlebensdauer als Funktion der BrO-Konzentration	150
8.7:	Modellrechnung der Entwicklung der BrO-, Br- und O ₃ -Konzentrationen	152
8.8:	BrO _x -katalysierter Ozonabbau nach Schema I	154
8.9:	Szenario eines möglichen Ozonverlustereignisses	158
Anhang		
A.1:	Wirkung des Glättungs-Hochpaßfilters	179
A.2:	Einfluß der des Glättungsfilters nach N Anwendungen	180

Verzeichnis der Tabellen

Seite

Kapitel 2

2.1:	NO ₃ -Produktionsraten	4
2.2:	Photolyseraten und resultierende Gleichgewichtskonzentrationen von NO ₃	5
2.3:	Reaktionskonstanten von NO ₃ mit troposphärischen Radikalen	12
2.4:	Obergrenzen der Reaktionskonstanten NO ₃ mit HO _x	13
2.5:	Reaktionskonstanten von NO ₃ und N ₂ O ₅ mit anorganischen Verbindungen	13
2.6:	Reaktionskonstanten für Reaktionen von NO ₃ mit Kohlenwasserstoffen	15
2.7:	Obere Grenzwerte der homogenen Reaktion N ₂ O ₅ + H ₂ O	16
2.8:	Oberflächenakkommodationskoeffizienten für N ₂ O ₅ und NO ₃	20
2.9:	Überblick über NO ₃ -Feldmessungen	22

Kapitel 3

3.1:	Reaktionskonstanten der BrO-Selbstreaktion	36
3.2:	Verschiebung des Verhältnisses [BrO] / [Br]	40

Kapitel 5

5.1:	NO ₃ -Absorptionsquerschnitt der 662 nm Bande	62
5.2:	Zusammenstellung der Fehlerbeiträge für Messungen der Instrumente I und II	77

Kapitel 6

6.1:	Eingesetzte Instrumente während Jülich-1990	82
6.2:	Eingesetzte Instrumente während Koller-1991	85
6.3:	Aufteilung der LP-DOAS-Messungen während Koller-1991	86

Kapitel 7

7.1:	Selektierte Meßzeiten der Jülich-1990 Meßkampagne	105
7.2:	Abschätzung der maximalen NO-Konzentration während Koller-1991	130

Kapitel 8

8.1:	Charakterisierung der verschiedenen BrO Ereignisse nach Klassen	147
8.2:	Abschätzungen der Ausdehnung der Übergangszone zwischen den Luftpaketen mit abgebautem Ozon und mit ungestörtem Ozon	156
8.3:	Abschätzung der ClO-Konzentration in Alert	162

Anhang

A.1:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Jülich-1990	167
A.2:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen auf der Kollerinsel-1991	176
A.2:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Alert-1992	177

1 Einleitung

Freie Radikale spielen in der atmosphärischen Chemie eine besondere Rolle. Sie leiten die Oxidation der meisten Spurengase ein und wirken so als treibende Kraft in atmosphärisch-chemischen Prozessen. Während am Tag Radikale durch photochemische Prozesse erzeugt werden, können Radikale in der Nacht durch die Reaktionen von Oxidantien, wie beispielsweise Ozon, entstehen.

Dies gilt auch für das Nitratradikal (NO_3). Es wird aus der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Ozon gebildet und bei Tageslicht rasch photolysiert, so daß nennenswerte Konzentrationen nur während der Nacht auftreten. Bis heute ist nicht nur über die Entstehung von NO_3 , sondern auch über seine Bedeutung in der Atmosphäre vieles bekannt (Kapitel 2). Es ist während der Nacht das dominierende Radikal, bewirkt die Bildung von Salpetersäure, Peroxi- und Hydroxylradikalen, oxidiert Kohlenwasserstoffe und kontrolliert die Konzentration der anorganischen Stickoxidverbindungen. Durch die zugehörigen Reaktionsmechanismen wiederum, werden die NO_3 -Radikale selbst abgebaut. Im Gegensatz zur Stärke der NO_3 -Quelle sind die Stärken der einzelnen Pfade für verschiedene Abbaureaktionen in der Atmosphäre nicht ausreichend quantifiziert. Ein großer Teil von NO_3 wird über die Bildung von Salpetersäure aus der Atmosphäre "ausgewaschen". Dieser Prozeß ist stark von der Luftfeuchtigkeit abhängig und bis heute nicht ausreichend untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Messungen der NO_3 -Lebensdauer bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten vorgestellt, die während zwei Feldmeßkampagnen durchgeführt wurden, und diesen Prozeß zu quantifizieren versuchen (Kapitel 7).

Eine andere Klasse von Radikalen bilden die Halogenoxide. In der polaren Stratosphäre sind Reaktionen von Halogenen mit Ozon als Primärreaktion in dem komplexen chemischen Mechanismus, der zur Bildung des sogenannten "Ozonlochs" führt, bekannt geworden. Seit Anfang der achtziger Jahre werden auch in der bodennahen Troposphäre starke plötzliche Ozonverluste, ebenfalls in polaren Gebieten, gemessen (Kapitel 3). So wurden während der Monate März bis Mai an verschiedenen Orten in der Arktis nördlich 70°N mehrere zwei- bis viertägige Episoden mit nahezu kompletten Ozonverlusten beobachtet. Diese Erscheinungen waren ein neues Phänomen, dessen Verbreitung und Häufigkeit nicht genau bekannt und dessen Ursache bis heute nicht geklärt ist. Erste Anhaltspunkte für eine mögliche Erklärung gaben Messungen des Halogens Brom in Proben von gefilterter Luft. Es zeigte sich eine starke Antikorrelation zwischen der Brom- und der Ozonkonzentration. Dies gab einen Hinweis auf einen denkbaren katalytischen Abbau von Ozon über die Bildung von Bromoxid (BrO), einem Radikal, das bislang in der Troposphäre nicht nachgewiesen war. Nun werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erste Messungen von Bromoxid vorgestellt, die während einer Feldmeßkampagne in der Arktis durchgeführt wurden (Kapitel 8).

Der experimentelle Nachweis von NO_3 und BrO gelang mit Hilfe der "Lang-Pfad Differentiellen-Optischen-Absorptions-Spektroskopie" (LP-DOAS, Kapitel 4). Diese Technik erlaubt die eindeutige Identifizierung der zu untersuchenden Radikale und besitzt heute eine typische Nachweisgrenze von etwa 5×10^7 bis 1×10^8 Moleküle $\times \text{cm}^{-3}$ (Kapitel 5). Zur Realisierung der Messungen wurde ein existierendes Instrument feldgänglich ausgebaut, ein Zweites neu entwickelt und insgesamt innerhalb von 3 Feldmeßkampagnen eingesetzt (Kapitel 6).

Die meisten der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Vorgänge spielen sich in der bodennahen Inversionsschicht ab, für die künftig das englische Akronym SBI (für surface-based inversion) verwendet wird. Für Angaben von Konzentrationen wird kurz die Einheit cm^{-3} (für Anzahl Moleküle pro cm^3) und für Angaben von Volumen-Mischungsverhältnissen die Einheiten *ppt* oder *ppb* (für parts per trillion - bzw. billion - im Volumen) verwendet. Reaktionskonstanten 1. Ordnung werden in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ angegeben; Konstanten anderer Ordnung entsprechend. In den folgenden Kapiteln sind elementare Betrachtungen zu atmosphärisch-chemischen Prozessen in Teilen Standardwerken wie *Finlayson-Pitts and Pitts* [1986], *Seinfeld* [1986] oder *Warnecke* [1988] entnommen, auf die nicht weiter verwiesen wird.

2 Troposphärische NO₃-Chemie

Nitratradikale (NO₃) wurden in der Troposphäre erstmalig von *Noxon et al.* [1980] und *Platt und Perner* [1980] nachgewiesen. Seither war die Rolle von NO₃ in der troposphärischen Chemie Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (siehe Abschnitt 2.6). Besondere Bedeutung besitzt NO₃ als Radikal während der Nacht, da NO₃ einerseits am Tag photolysiert wird und andererseits andere atmosphärische Radikale, die am Tag durch photochemische Prozesse erzeugt werden, in der Nacht nur gering vorhanden sind. Typische troposphärische NO₃-Mischungsverhältnisse liegen im Bereich von 1 ppt bis über 200 ppt.

Eine weitere Bedeutung von NO₃ liegt in seiner Rolle als oxidierte Stickstoffverbindung. Stickoxide (NO und NO₂) werden in der Troposphäre zum größten Teil anthropogen emittiert. Ihre Konzentrationen sind u.a. entscheidend bei der Bildung von Ozon und des sogenannten "Photo-Smogs". Stickoxide tragen daneben zum sauren Niederschlag bei. Daher besitzen alle Prozesse, die Stickoxide wieder aus der Atmosphäre entfernen, eine bedeutende Rolle. Neben der HNO₃-Bildung am Tag ($\text{NO}_2 + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$), können in der Nacht Stickoxide über die Bildung von NO₃ aus der Atmosphäre entfernt werden. Im wesentlichen laufen diese Abbauprozesse über Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen (Abschnitt 2.4) und mit Aerosolen ab (Abschnitt 2.5).

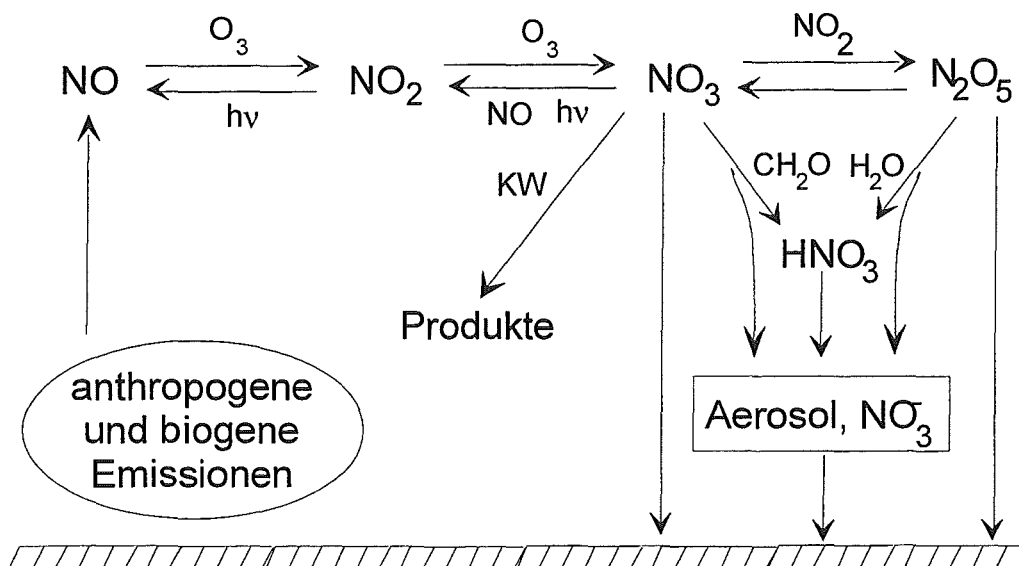


Abbildung 2.1: Überblick über die NO₃-Chemie in der Troposphäre

Wenn nicht anders verwiesen, sind die meisten Teile den Ausführungen der von *Wayne et al.* [1991] umfassend editierten NO_3 -Überblicks-Publikation entnommen. Die angegebenen Reaktionskonstanten beziehen sich, wenn nicht extra diskutiert, auf die in der Referenzpublikation von *DeMore et al.* [1992] genannten Werte.

2.1 Produktion und Zerfall von NO_3

2.1.1 Primärproduktion von NO_3

Primär entsteht NO_3 praktisch nur aus der Oxidation von NO_2 durch O_3 (der thermische Zerfall von HO_2NO_2 und die Reaktion von OH mit HNO_3 am Tag tragen weniger als 1% bei):



$$k_{2.1} = 1.2 \times 10^{-13} \exp\{-2450 \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2.1}(298 \text{ K}) = 3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten $k_{2.1}$ bewirkt eine Variabilität der Primärproduktion. Für verschiedene typische troposphärische Bedingungen errechnen sich stark variierende Produktionsraten gemäß $d/dt[\text{NO}_3] = k_{2.1}[\text{NO}_2][\text{O}_3]$:

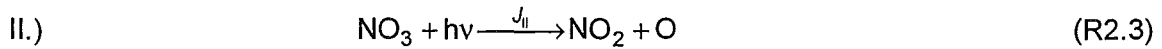
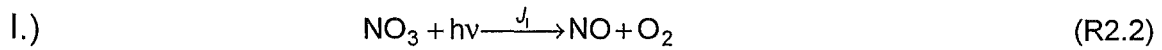
atmos. Belastung	NO_2	O_3	-10 °C	10 °C [ppt/h]	30 °C
unbelastet	100 ppt	25 ppb	2.7	4.8	8.1
leicht belastet	1 ppb	50 ppb	54	97	160
stark belastet	10 ppb	100ppb	1080	1950	3220

Tabelle 2.1: NO_3 -Produktionsraten bei verschiedenen troposphärischen Bedingungen.

Typische Belastungen der urbanen Abluft führen hiernach zu einer NO_3 -Produktion von etwa 1 ppb/h bis 3 ppb/h im Sommer und etwa 0.3 ppb/h bis 1 ppb/h im Winter.

2.1.2 Photolyse von NO_3

NO_3 -Radikale werden, wenn sie Licht mit $\lambda \leq 640 \text{ nm}$ ausgesetzt sind, rasch photolysiert. Abhängig von der Wellenlänge des Lichtes zerfällt das Molekül zu unterschiedlichen Anteilen entlang den zwei folgenden Produktkanälen:



Für $\lambda \leq 585$ nm ist die Quantenausbeute für Photolysekanal II $> 99\%$ [Magnotta und Johnston 1980, Orlando et al. 1993, Davis et al. 1993] und fällt für Wellenlängen größer 585 nm gegen null. Ab $\lambda = 585$ nm zeigte Kanal I (bei Raumtemperatur) einen starken Anstieg der Quantenausbeute auf etwa $70\% \pm 10\%$ ($\lambda = 588$ nm) mit wiederum fallenden Werten für längere Wellenlängen (z.B. etwa 25% bei 595 nm) [Davis et al. 1993].

Für viele Betrachtungen in der Atmosphäre ist die Summe der beiden Photolysekanäle ausreichend. Für troposphärische Verhältnisse geben [Orlando et al. 1993], bei senkrechtem Sonneneinfall auf der Erdoberfläche, für $J_I = 0.016 \text{ s}^{-1}$ und für $J_{II} = 0.19 \text{ s}^{-1}$, in recht guter Übereinstimmung mit Magnotta und Johnston [1980] an. Modellrechnungen von Madronich [1990], die für senkrechten Lichteinfall in Übereinstimmung mit den Werten von Magnotta und Johnston [1980] sind, liefern die Photolysefrequenzen für den Sonnen-Zenitwinkelbereich von 0° bis 86° in Tabelle 2.2.

Sonnen- zenitwinkel [Grad]	J_{I+II} [Madronich 1990] [s ⁻¹]	NO ₃ - Gleichgewichts- konzentration [ppt]	NO ₃ - Lebensdauer [s]
0	0.20	1.4	5
20	0.19	1.5	5.3
40	0.18	1.6	5.6
60	0.15	1.9	6.7
70	0.11	2.5	9.1
80	0.065	4.3	15
83	0.040	7	25
86	0.022	13	45

Tabelle 2.2: Photolyseraten und resultierende Gleichgewichtskonzentrationen von NO₃ bei einer betrachteten NO₃-Produktionsrate von 1 ppb/h: $[\text{NO}_3] = (1 \text{ ppb/h})/J_{I+II}$

2.1.3 Thermischer Zerfall von NO₃

In ihrer Reinterpretation von drei früheren Laborarbeiten anderer Autoren führen *Johnston et al.* [1986] eine Verlustreaktion von NO₃ durch unimolekularen Zerfall gemäß Reaktion R2.4 ein. Die Zerfallskonstante für einen Druck von 1 atm ist :



$$k_{24} = 2.5 \times 10^6 \exp\{-6100 \text{ K/T}\} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{24} (293 \text{ K}) = (3 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

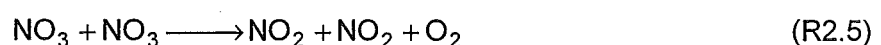
Die korrespondierende Lebensdauer bei Zimmertemperatur ist etwa 350 Sekunden. *Davidson et al.* [1990] bestätigen bei erneuten Laboruntersuchungen diese Ergebnisse, können aber auf Grund der starken Streuung ihrer Meßdaten nur eine qualitative Aussage machen. Bei einer angenommenen NO₃-Quelle von 1ppb/h betrüge demnach die Gleichgewichtskonzentration, die nur durch den unimolekularen Zerfall bestimmt sei, etwa 100 ppt.

Allerdings widersprechen verschiedene Feldmessungen [*Platt et al.* 1984] diesen Laborarbeiten, wo Lebensdauern bis zu über einer Stunde gefunden wurden. *Russels et al.* [1986] nennen als mögliche Erklärungsansätze für diese Diskrepanz eine zu hohe Reaktionskonstante $k_{2,4}$, systematische Fehler der Feldmessungen oder viel höhere Produktionsraten von NO₃, als sie der allgemeinen Kenntnis der NO₃-Chemie entspricht. Neuere Abschätzungen aus Atmosphärenkammer-Experimenten (bei etwa 18°C) von *Sohn* [1995] deuten auf die Richtigkeit der Feld-Resultate hin. *Sohn* nennt einen oberen Grenzwert von $(4.0 \pm 1.0) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\tau \approx 42 \text{ min}$) in der gleichen Größenordnung wie die Feld-Resultate. Der thermische Zerfall von NO₃ in der Atmosphäre hat somit eine wahrscheinlich geringe Bedeutung.

2.2 Reaktionen von NO₃ mit Stickoxiden

2.2.1 NO₃-Selbstreaktion

Angaben zur NO₃-Selbstreaktion liegen von *Graham und Johnston* [1978] sowie von *Biggs et al.* [1990b] vor:



$$k_{2,5} = (8.5 \pm 2.8) \times 10^{-13} \exp\{-(2450 \pm 100) \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Für $T = 298 \text{ K}$ geben die erst genannten Autoren $k_{2.5} = 2.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, und die zweit genannten für zwei verschiedene Meßmethoden $(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an. Die Temperaturabhängigkeit ist von *Graham und Johnston* [1978] übernommen worden. Allerdings sind Angaben dieser Autoren aus einem Reaktionsschema errechnete Ergebnisse. Der Reaktionsweg ist in keiner der Arbeiten direkt gemessen worden.

Danach errechnet sich bei 298 K für eine angenommenes NO₃-Mischungsverhältnis von 100 ppt eine NO₃-Lebensdauer von $\tau_{R2.5} = 18$ Tage (gemäß $\tau_{R2.5} = 1/(k_{2.5}[\text{NO}_3])$). Daher ist für troposphärische Aspekte die Selbstreaktion von NO₃ ohne Relevanz.

2.2.2 NO₃-Reaktion mit NO

Im Gegensatz zum thermischen Zerfall und der NO₃-Selbstreaktion können NO₃-Verluste durch Reaktionen mit NO erheblich sein.



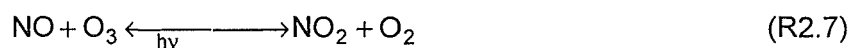
$$k_{2.6} = 1.5 \times 10^{-11} \exp\{-(170 \pm 100) \text{ K}/T\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, T < 300 \text{ K}$$

$$k_{2.6}(298 \text{ K}) = 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dies sind die von *DeMore et al.* [1994] empfohlenen Angaben aus einer Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Autoren, die im Rahmen der jeweiligen Fehler nur leichte systematische Abweichungen voneinander aufweisen, in ihren Angaben zur Temperaturabhängigkeit aber zum Teil deutlich abweichen.

Beispielsweise bewirkt ein NO-Mischungsverhältnis von nur 1 ppt eine NO₃-Lebensdauer von etwa 25 Minuten. Bei Tageslicht, wo das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ ein NO-Mischungsverhältnis von 200 ppt (ländliche Atmosphäre) bis über 1 ppb (belastete Atmosphäre) aufrecht erhält, findet man korrespondierende NO₃-Lebensdauern in der Größenordnung der photolytischen Lebensdauern (vgl. Tabelle 2.2).

Nach Sonnenuntergang, wenn das gesamte NO durch die Reaktion mit O₃ zu NO₂ aufoxidiert wurde (Reaktion R2.7), sollte NO für NO₃ ohne Bedeutung sein. Neben der wichtigsten natürlichen NO-Quelle bei Tag, der Photolyse von NO₂ und HNO₂, sind als weitere natürliche Quellen vor allem die Verbrennung von Biomasse, Gewitter sowie Bodenemissionen (hervorgerufen durch Bakterienaktivitäten im Erdboden) zu nennen. Global betrachtet sind aber bodennahe anthropogene Quellen (Verbrennung fossilen Brennstoffs) dominierende Emittenden von NO in der Troposphäre [*Crutzen und Zimmermann* 1991].



$$k_{2.7} = 2.0 \times 10^{-12} \exp\{-(1400 \pm 200) \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

[DeMore et al. 1994]

$$k_{2.7}(298 \text{ K}) = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die NO-Lebensdauer bezüglich Oxidation durch Ozon liegt bei etwa 1 Minute (bei 40 ppb O_3). Mit Hilfe von Reaktion R2.7 läßt sich die NO-freie Atmosphäre über die Entfernung von der NO-Quelle definieren, über die NO vollständig oxidiert wurde und nur noch eine schwache Senke für NO_3 darstellt. Beispielsweise errechnet man für die stark belastete Atmosphäre (10 ppb NO), daß mindestens eine Zeit $t = 12 \tau_{\text{NO}} \approx 700$ Sekunden verstrichen sein muß, damit die NO-Quellkonzentration auf weniger als 10^{-5} des Ausgangswertes abgefallen ist. Typische bodennahe Windgeschwindigkeiten von 1 bis 5 m/s machen somit einen Quell-Abstand von etwa 1 km bis 4 km erforderlich, um die NO_3 -Konzentration nicht merklich über Reaktion R2.6 zu schwächen.

2.2.3 NO_3 -Reaktion mit NO_2

Die wichtigste nächtliche Reaktion für NO_3 ist die Reaktion mit NO_2 zu N_2O_5 (Reaktion R2.8). Mit 1 ppb NO_2 (und 298 K) liegt die Lebensdauer für NO_3 bei nur 35 Sekunden. Allerdings ist N_2O_5 thermisch nicht stabil (Reaktion R2.10) und zerfällt zurück zu NO_3 und NO_2 , so daß NO_3 mit N_2O_5 innerhalb weniger Minuten im chemischen Gleichgewicht steht (Abschnitt 2.3).



$$k_{2.8}(298 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 1.15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

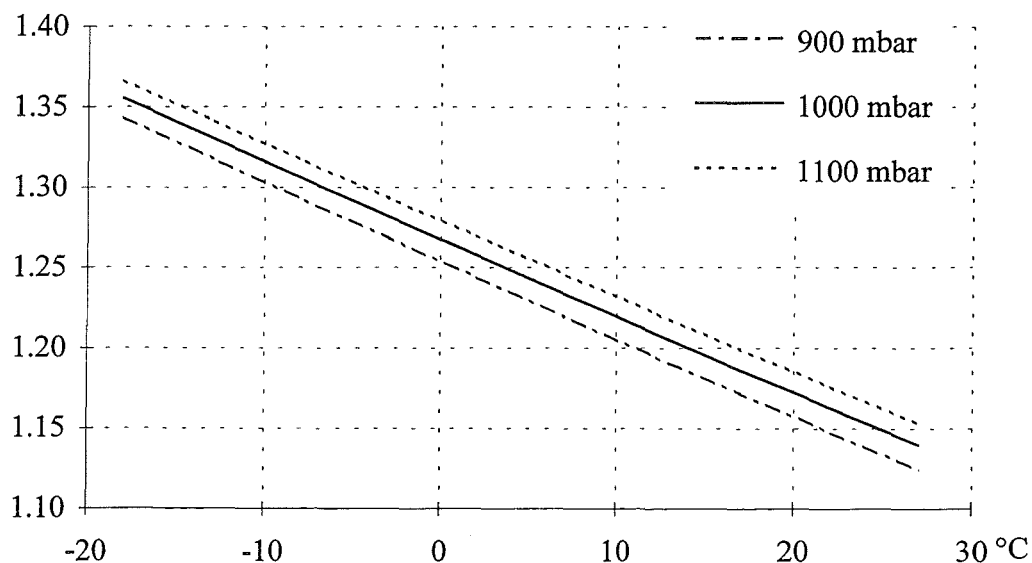
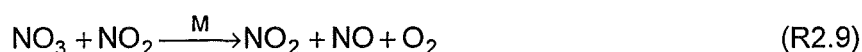


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten $k_{2.8}$ nach Kircher et al. [1984]. Angaben in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Die Reaktionskonstante $k_{2.8}$ ist sowohl druck- als auch temperaturabhängig (Abbildung 2.2). *Malko und Troe* [1982] geben für diese Abhängigkeiten eine Näherungsformel an (siehe Anhang). Für troposphärische Bedingungen erscheinen die von *Kircher et al.* [1984] genannten Zahlenwerte für die Parameter dieser Näherungsformel am geeignetsten, da ihre Untersuchungen die einzigen direkten Messungen von $k_{2.8}$ bei verschiedenen Temperaturen darstellen und den troposphärischen Druckbereich abdecken. Die Unsicherheit für den Zahlenwert von $k_{2.8}$ ist dennoch hoch. *Kircher et al.* [1984] nennen hierfür einen Fehler von maximal 10 %.

Zu Reaktion R2.8 gibt es einen konkurrierenden Prozeß (Reaktion R2.9):



$$k_{2.9} = 7.2 \times 10^{-14} \exp\{-1414 \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2.9}(298 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 6.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Wängberg et al. [1992] finden einen etwas niedrigeren Wert von $k_{2.9} = 5.4 \times \exp\{-1488 \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $\pm 29\%$). Da das Verhältnis $k_{2.8}/k_{2.9} = 0.0015$ (298 K) sehr klein ist, wird die Lebensdauer von NO₃ bezüglich Reaktion R2.9 von einigen Stunden für troposphärische Belange unbedeutend.

2.3 NO₃-N₂O₅-Gleichgewicht

2.3.1 Unimolekularer Zerfall von N₂O₅

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Rückreaktion von R_{2.8}, der unimolekulare Zerfall von N₂O₅ (R2.10), zu und bestimmt empfindlich die Gleichgewichtskonzentration von NO₃ (Abschnitt 2.3.2).



$$k_{2.10}(298 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 0.0047 \text{ s}^{-1}$$

$k_{2.10}$ ist stark temperaturabhängig (Abbildung 2.3). Ihr Wert ist sehr unsicher und ist experimentell eng gekoppelt an die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den Reaktionen R2.8 und R2.10 (siehe hierzu Abschnitt 2.3.2). Neuere Arbeiten von *Cantrell et al.* [1993] haben $k_{2.10}$ erneut bestimmt und empfehlen für troposphärische Bedingungen etwa 15% geringere Werte als von *Wayne et al.* [1991] genannt. Im Rahmen der Unsicherheiten stimmen die jeweils empfohlenen Werte jedoch überein. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit durchgängig die von *Wayne et al.* genannten Reaktionskonstanten verwendet.

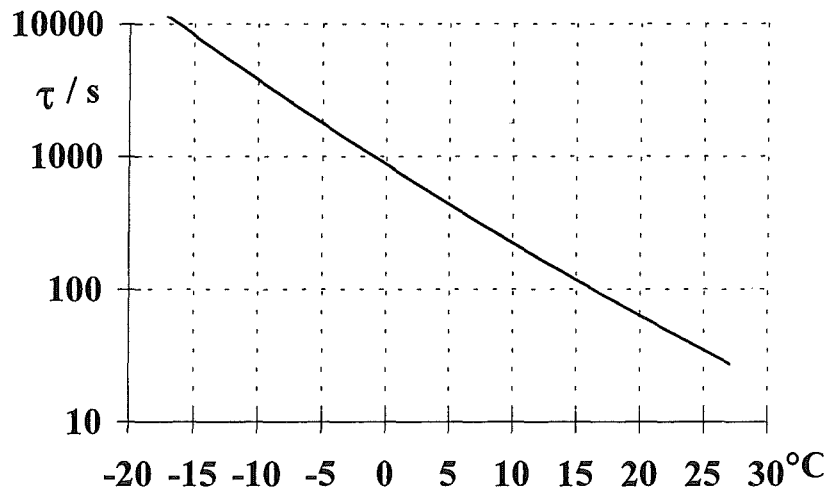


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der thermischen N_2O_5 -Lebensdauer.

2.3.2 Temperaturabhängigkeit des NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichts

Viele Autoren haben bislang Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten K_{Eq} beziehungsweise des thermischen Zerfalls von N_2O_5 durchgeführt. Dabei weichen selbst die Ergebnisse der jüngeren Arbeiten bis zu einem Faktor 2 voneinander ab. *Wayne et al.* [1991] haben versucht die Parameter der verschiedenen experimentellen Anordnungen zu normalisieren, um die systematischen Abweichungen der einzelnen Experimente bewerten zu können. Jedoch räumen die Autoren ein, daß auf Grund der starken Unterschiede in den experimentellen Methoden, eine Verbesserung der Übereinstimmung der Werte für K_{Eq} nicht erreicht werden konnte. Die Autoren schlagen daher einen Mittelwert der Ergebnisse der direkten Bestimmungen von K_{Eq} von vier verschiedenen Arbeitsgruppen vor. Die Temperaturabhängigkeit wurde an die Arbeit von *Cantrell et al.* [1988] mit dem am weitesten untersuchten Temperaturbereich angepaßt (die Fehler liegen bei 30% bis 50%):



$$K_{eq} = \frac{k_{2.8}}{k_{2.10}} \quad (2.1)$$

$$K_{Eq} = 6.84 \times 10^{-27} \exp\{10815 \text{ K/T}\} \text{ cm}^{-3}$$

$$K_{Eq}(298 \text{ K}) = 3.95 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}$$

Unter troposphärischen Bedingungen errechnen sich hieraus stark von der Jahreszeit und der NO_2 -Belastung abhängige Gleichgewichts-Verhältnisse $[NO_3]/[N_2O_5]$:

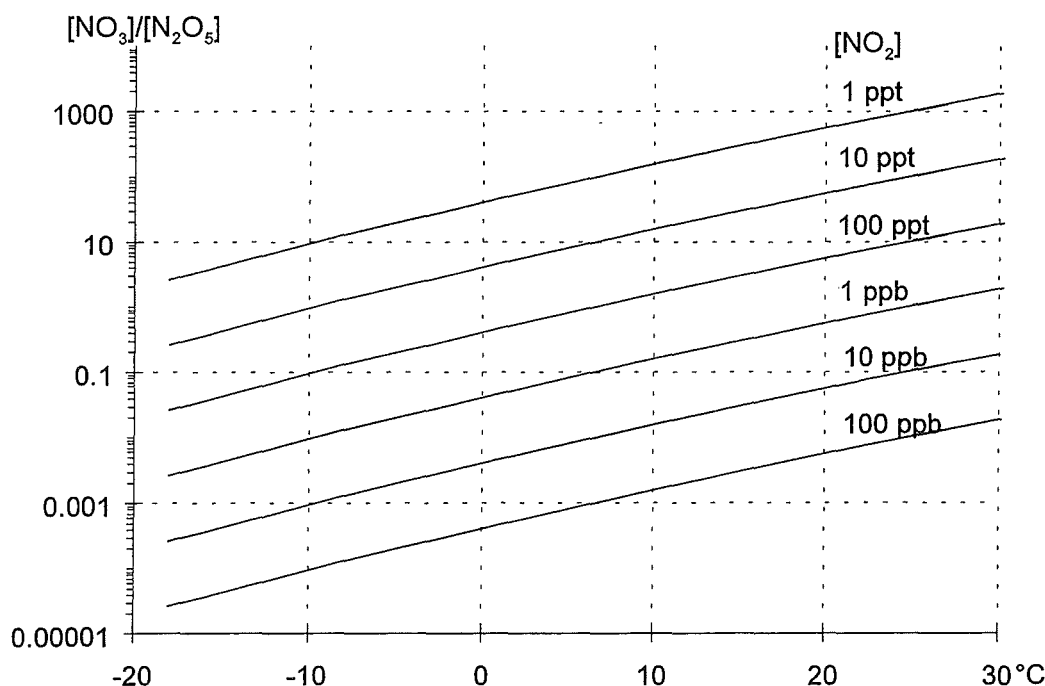


Abbildung 2.4: Konzentrationsverhältnis $[NO_3]/[N_2O_5] = 1/(K_{eq} \cdot [NO_2])$ im stationären Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

2.4 Homogene Gasphasenreaktion von NO₃ und N₂O₅

2.4.1 NO₃ Reaktionen mit anderen Radikalen

Reaktionen von NO₃ mit anderen Radikalen sind besonders heftig (mit Ausnahme der NO₃-Selbstreaktion, die in Abschnitt 2.2.1 behandelt wurde). Typische Reaktionskonstanten liegen im Bereich $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bis $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 2.3). In der belasteten Atmosphäre kann die nächtliche NO₃-Reaktion mit Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 2.4.3) Hydroperoxilradikale (HO₂) und Peroxiradikale (RO₂) bilden. Damit eröffnet sich eine nächtliche Quelle für OH-Radikale [Mellouki et al. 1988, Lightfoot et al. 1992, Platt et al. 1990] (aus HO₂ + O₃ → OH + 2 O₂). Nächtliche ländliche RO₂-Konzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung oder eine Größenordnung höher als NO₃-Konzentrationen [Mihelcic et al. 1993]. Für die belastete Atmosphäre können aber noch höhere RO₂-Konzentrationen erwartet werden; allerdings würde die Produktion von RO₂ über NO₃-Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen mehr NO₃ abbauen als durch die RO₂-NO₃-Reaktionen [Platt et al. 1990].

NO ₃ + X: X =	Produktkanal	Reaktionskonstante [cm ³ s ⁻¹]	Temp. [K]	Autoren
I ₂	I + IONO ₂	(1.5±0.5)×10 ⁻¹²	292 - 423	Chambers et al. [1992]
I	IO + NO ₂	(4.5±1.9)×10 ⁻¹⁰	292 - 423	Chambers et al. [1992]
Br	BrO + NO ₂	(1.6 ± 0.5)×10 ⁻¹¹	298	Mellouki et al. [1989]
BrO	NO ₂ + Br + O ₂	3×10 ⁻¹³ ≤ k ≤ 3×10 ⁻¹²	298	Mellouki et al. [1989]
OH	NO ₂ + HO ₂	(2.1 ± 1.0)×10 ⁻¹¹	297	Mellouki et al. [1993]
HO ₂	Produkte	(3.0 ± 0.7)×10 ⁻¹²	297	Mellouki et al. [1993]
HO ₂	Produkte	(7.5 ± 2.5)×10 ⁻¹³ exp{500/T}		Ewig et al. [1988]
CH ₃ O ₂	CH ₃ O + NO ₂ + O ₂	(2.3 ± 0.7)×10 ⁻¹²	298	Crowley et al. [1990a]
C ₂ H ₅ O ₂	Produkte	(2.6 ± 0.6)×10 ⁻¹³	298	Crowley et al. [1990b]

Tabelle 2.3: Reaktionskonstanten von NO₃ mit verschiedenen troposphärischen Radikalen



RO₂ = Peroxiradikal
 RO = Oxiradikal
 R = Alkyl-Rest

Neben Radikalreaktionen mit NO₃ wurden auch Radikalreaktionen mit N₂O₅ untersucht. Bislang liegen nur obere Grenzwerte für Reaktionskonstanten der Reaktionen von N₂O₅ mit HO_x (= OH + HO₂) vor (Tabelle 2.4). Die Konstanten sind um die Faktoren 10⁻³ bis 10⁻⁴ kleiner als die entsprechenden Reaktionskonstanten für NO₃. Damit könnten diese Reaktionen nur bei sehr hoher NO₂-Belastung (> 50 ppb), vor allem im Winter, gleichbedeutend werden (bei gleichem [HO_x] während der Dämmerung), da bei hohen NO₂-Konzentrationen und winterlichen Temperaturen das Verhältnis [NO₃]/[N₂O₅] < 10⁻³ werden kann (vgl. Abb. 2.3).

N ₂ O ₅ + X, X =	Produktkanal	k_{total} [cm ³ s ⁻¹]	Temp. [K]	Autoren
OH	HNO ₃ + NO ₃ ↘	< 5×10 ⁻¹⁵	293	Mellouki et al. [1987]
OH	HNO ₄ + NO ₂ ↗			
HO ₂	HNO ₄ + NO ₃ ↘	< 1×10 ⁻¹⁵	293	Mellouki et al. [1987]
HO ₂	HNO ₃ + NO ₂ + O ₂ ↗			

Tabelle 2.4: Obergrenzen der Reaktionskonstanten N₂O₅ mit HO_x

X =	$k_{(\text{NO}_3 + \text{X})}$ [cm ³ s ⁻¹]	$k_{(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{X})}$ [cm ³ s ⁻¹]
CO	≤ 4×10 ⁻¹⁹	-
NH ₃	≤ 6×10 ⁻¹⁶	≤ 2×10 ⁻¹⁹
N ₂ O	≤ 2×10 ⁻¹⁷	≤ 1×10 ⁻¹⁹
HONO	≤ 2×10 ⁻¹⁵	≤ 7×10 ⁻¹⁹
O ₂	≤ 1×10 ⁻¹⁹	-
O ₃	≈ 1×10 ⁻¹⁷	-
H ₂ O ₂	≤ 2×10 ⁻¹⁵	-
SO ₂	≤ 7×10 ⁻²¹	-
H ₂ S	≤ 8×10 ⁻¹⁶	≤ 3×10 ⁻¹⁸
HCl	≤ 1.6×10 ⁻¹⁶	≤ 9×10 ⁻¹⁸
HBr	≤ 1×10 ⁻¹⁶	-
HI	2.5×10 ⁻¹⁵	-

Tabelle 2.5: Reaktionskonstanten von NO₃ und N₂O₅ mit verschiedenen anorganischen Verbindungen (aus Wayne et al. [1991])

2.4.2 Reaktionen mit weiteren anorganischen Verbindungen

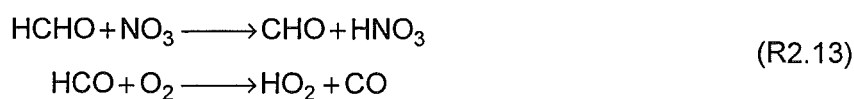
Reaktionen von NO_3 und N_2O_5 mit einer Reihe verschiedener anorganischer Spurengase wurden bislang untersucht. In den allermeisten Fällen konnten nur obere Grenzwerte für die jeweiligen Reaktionskonstanten geliefert werden (siehe Tabelle 2.5). Für die Reaktion mit Ozon wird ein Wert von etwa $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ genannt. Die zugehörige NO_3 -Lebensdauer bei 40 ppb Ozon ist mit etwa 24 Stunden vergleichsweise lang und Verluste durch Reaktion mit Ozon spielen praktisch keine Rolle.

2.4.3 Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen

Gemessene Reaktionskonstanten von NO_3 mit Kohlenwasserstoffen variieren in einem Bereich von etwa 7 Größenordnungen (siehe Tabelle 2.6). Eher langsam ablaufende Reaktionen beruhen auf H-Abstraktion unter Bildung von HNO_3 und einem Alkylrest, der mit Sauerstoff zu einem Peroxiradikal weiter reagiert (vgl. Abschnitt 2.4.1). Hierzu gehören die Reaktionen mit Alkanen, Aldehyden und Ketonen. Gleiches gilt wahrscheinlich auch für einfache zyklische Aromate wie Benzol oder Naphthalin. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren schneller mit NO_3 . Man findet für Alkene eine steigende Reaktionskonstante mit steigendem Substitutionsgrad an der Doppelbindung. Es wird angenommen, daß NO_3 sich an die Doppelbindung anlagert [Wängberg 1993]. Abhängig von Substituenten findet man auch für polyzyklische Aromate beide Reaktionsformen, Anlagerung von NO_3 oder H-Abstraktion [Wängberg 1993].

Alkane sind daher für den Abbau von NO_3 eher von geringer Bedeutung. Bei einem angenommenen totalen Alkanmischungsverhältnis von typischerweise 5 ppb bis 50ppb (ohne Methan, *Atlas et al.* [1992]) für ländliche bis urbane Gebiete und einer angenommenen Reaktionskonstanten von $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe Tabelle 2.6) errechnen sich NO_3 -Lebensdauern zwischen etwa 2 Stunden und 1 Tag. Dagegen können Verluste durch Reaktionen mit Isoprenen und Terpenen, die über bewaldeten Flächen freigesetzt werden, erheblich sein. In ländlichen Gebieten können Terpene und Isoprene bis zu 10 % der Kohlenwasserstoffe (oder typisch 0.2 bis 2 ppb) ausmachen. Die NO_3 -Lebensdauer beträgt dann nur noch wenige Minuten. Dabei würden auch die Alkene selbst abgebaut werden. Deshalb ist die Bedeutung dieses NO_3 -Verlustes von der Quellstärke der Alkene im Vergleich zur NO_3 -Quellstärke abhängig.

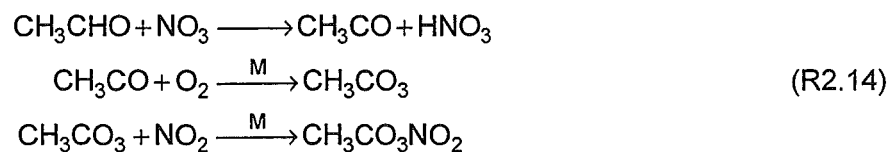
Die NO_3 -Reaktion mit Aldehyden ist besonders interessant, da in der Folge nächtliches HO_2 und PAN (Peroxiacetylnitrat) erzeugt werden:



Kohlenwasserstoff	$k_{(\text{NO}_3 + x)}$ [cm ³ s ⁻¹]	Kohlenwasserstoff	$k_{(\text{NO}_3 + x)}$ [cm ³ s ⁻¹]
<u>Alkane:</u>		α -Pinen	6.2×10^{-12}
Methan	$\leq 4 \times 10^{-19}$	α -Terpinen	1.9×10^{-10}
Ethan	8×10^{-18}	<u>Aromate:</u>	
n-Pentan	8×10^{-17}	Benzol	$\leq 3.2 \times 10^{-17}$
n-Oktan	1.8×10^{-16}	Naphthalin	$(6-12) \times 10^{-15}$
<u>Alkene:</u>		Kresole	$(1.5-2.5) \times 10^{-11}$
Ethen	2.0×10^{-16}	<u>Aldehyde und Ketone:</u>	
Propen	9.5×10^{-15}	Aceton	$\leq 8.5 \times 10^{-18}$
Isopren	$(6-12) \times 10^{-13}$	Formaldehyd	6.8×10^{-16}
2,3-Dimethyl-2-Buten	4.5×10^{-11}	Acetaldehyd	2.8×10^{-15}

Tabelle 2.6: Reaktionskonstanten für Reaktionen von NO₃ mit Vertretern verschiedener Klassen atmosphärischer Kohlenwasserstoffe (bei 298 K, aus Wayne et al. [1991])

Für die Reaktionsfolge von R(2.13) ist die Geschwindigkeit durch den ersten Reaktionsschritt bestimmt (siehe Tabelle 2.6). Die nächtliche PAN-Produktion wird durch die NO₃-Reaktion mit Acetaldehyd eingeleitet (vgl. Tabelle 2.6):



2.4.4 Homogene Reaktion mit Wasserdampf

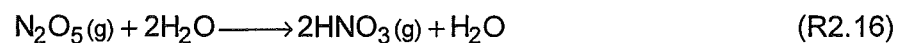
Homogene Reaktionen von NO₃ mit Wasserdampf spielen wahrscheinlich keine Rolle, da diese endotherm verlaufen. Dagegen ist die Gasphasenreaktion von N₂O₅ mit H₂O exotherm (R2.15). Für die Reaktionskonstante liegen nur Bestimmungen oberer Grenzwerte vor. Der kleinste Wert, 2.7×10^{-22} cm³s⁻¹, wurde in Laborexperimenten von Svedrup et al. [1987] geliefert und

stimmt recht gut mit Abschätzungen aus Feldmessungen von *Platt* [1986] überein, bei denen ein oberer Grenzwert von etwa $3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurde.



Ein typischer Wert für $k_{2.15(\text{max})}$ ist 3×10^{-22} . Für sommerliche troposphärische Bedingungen (20°C , r.F. = 50% -100%, bei $[\text{NO}_3] \approx [\text{N}_2\text{O}_5]$) könnte die NO_3 -Lebensdauer auf 1.5 h bis 3 h beschränkt sein. Liegen jedoch hohe NO_2 -Konzentrationen vor, so kann die NO_3 -Lebensdauer gemäß $1/(\text{K}_{\text{eq}} \times [\text{NO}_2])$ deutlich verkürzt sein.

Neuere Resultate basierend auf Untersuchungen in einer Atmosphärenkammer liegen von *Bleilebens* [1994] vor. Die Ergebnisse liefern ebenfalls nur obere Abschätzungen. Es wurden allerdings für drei verschiedenen Luftfeuchten auch drei verschiedene Werte für $k_{2.15}$ gefunden (Tabelle 2.7), die deutlich linear von der Luftfeuchte abzuhängen scheinen. Die Extrapolation auf Feuchtigkeit Null liefert $2.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Als mögliche Erklärung der scheinbaren Wasserabhängigkeit der Reaktionskonstanten selbst nennt die Autorin zusätzliche Verlustkanäle in dem betrachteten $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ -Reaktionsschema (z.B. unterschätzte Wandverluste im Experiment). *Mentel und Wahner* [1996] interpretieren diese Messungen als Zusammenwirken von zwei unterschiedlichen N_2O_5 - H_2O -Reaktionen, zum einen erster Ordnung (R2.15) und zum anderen zweiter Ordnung (R2.16) in Wasser.



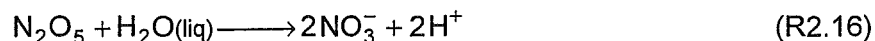
$$k_{2.16}(290 \text{ K}) = 2 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad [\text{Mentel et al. 1996}]$$

$k_{2.15(\text{max})}$ [$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Experiment Typ	Autoren
2.7×10^{-22}	Labormessungen	<i>Svedrup et al.</i> [1987]
3×10^{-22}	Feldmessungen	<i>Platt</i> [1986]
$(3.4 \pm 0.4) \times 10^{-22}$	Labormessungen (8% r.F.)	<i>Bleilebens</i> [1994]
$(4.9 \pm 0.3) \times 10^{-22}$	Labormessungen (20% r.F.)	<i>Bleilebens</i> [1994]
$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-21}$	Labormessungen (70% r.F.)	<i>Bleilebens</i> [1994]
2.6×10^{-22}	zu 0% r.F. extrapolierte Labormessungen	<i>Bleilebens</i> [1994]

Tabelle 2.7: Obere Grenzwerte der homogenen $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ -Reaktion ($k_{2.15}$) verschiedener Autoren

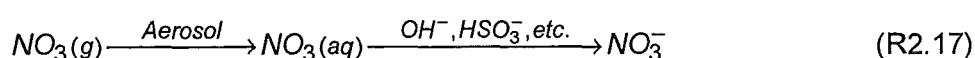
2.5 Heterogene Reaktionen von NO₃ und N₂O₅

Heterogene Reaktionen von NO₃ und N₂O₅ mit Aerosolen sind wichtige Senkenreaktionen. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten bestimmen sie möglicherweise die NO₃-Lebensdauer (Abschnitt 2.5). Sowohl NO₃ als auch N₂O₅ können heterogene Reaktionen eingehen:



Dabei wird N₂O₅ direkt hydrolysiert.

NO₃ geht zunächst in Lösung und kann dann beispielsweise gelöste Verbindungen oxidieren oder mit dem Hydroxidion reagieren:



Die Verlustraten hängen von den Transferraten von Gas- zu Flüssigphase (Aerosol) ab und können als Folge von Prozessen beschrieben werden:

- Diffusion der Moleküle an die Aerosoloberfläche (molekularer Diffusionskoeffizient D).
- Stoß mit Oberfläche und Phasenübergang. Dabei ergibt sich die Stoßfrequenz aus der thermischen Energie des Moleküls und aus der Oberfläche des Aerosol-Teilchens. Der Akkommodationskoeffizient γ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß die Phasengrenze durchschritten wird (das Molekül haften bleibt).
- Diffusion in das Innere und parallel chemische Umwandlung (Hydrolyse etc.).

Die Kinetik des gesamten Prozesses wird quantitativ durch *Fuchs und Sutugin* [1971] beschrieben. Sie hängt vom Durchmesser (d_a) und Anzahldichte der Aerosolteilchen, der Diffusionskonstanten (D_g) und der thermischen Geschwindigkeit ($\bar{v}_g$) von NO₃ beziehungsweise N₂O₅ in Luft, sowie vom Akkommodationskoeffizienten γ ab:

$$\frac{1}{k_{\text{het}}} = \frac{1}{4\pi \cdot R_a \cdot D_g} + \frac{3}{4\pi \cdot \bar{v}_g \cdot R_a^2} + \frac{1-\gamma}{\pi \cdot \bar{v}_g \cdot R_a^2 \cdot \gamma} \quad (2.2)$$

k_{het} = pseudo-erste Ordnung Reaktionskonstante

R_a = Radius des Aerosolteilchens

D_g = Diffusionskonstante des Moleküls in Luft

$\bar{v}_g$ = mittlere thermische Geschwindigkeit des Moleküls

γ = Akkommodationskoeffizient

Die Bestimmung der relevanten Aerosolparameter sind der Messung nicht einfach zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden integrierende Nephelometer verwendet, die die integrale Oberfläche von Aerosolen (mit Durchmesser $d_a > 0.3 \mu\text{m}$) bestimmen. Die Lebensdauer für Moleküle bezüglich heterogener Reaktionen errechnet sich gemäß $\tau = 1/(k_{\text{het}}n)$. Für einen gegebenen Aerosoldurchmesser kann aus dem Nephelometersignal β die Teilchendichte n nach $n = 4\beta/(\pi d_a^2)$ abgeschätzt werden. Wendet man dies auf die Berechnung der

Reaktionskonstanten (Gleichung 2.2) an, so erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Nephelometersignal und der heterogenen Lebensdauer der Gasphasenmoleküle (Abbildungen 2.5 und 2.6):

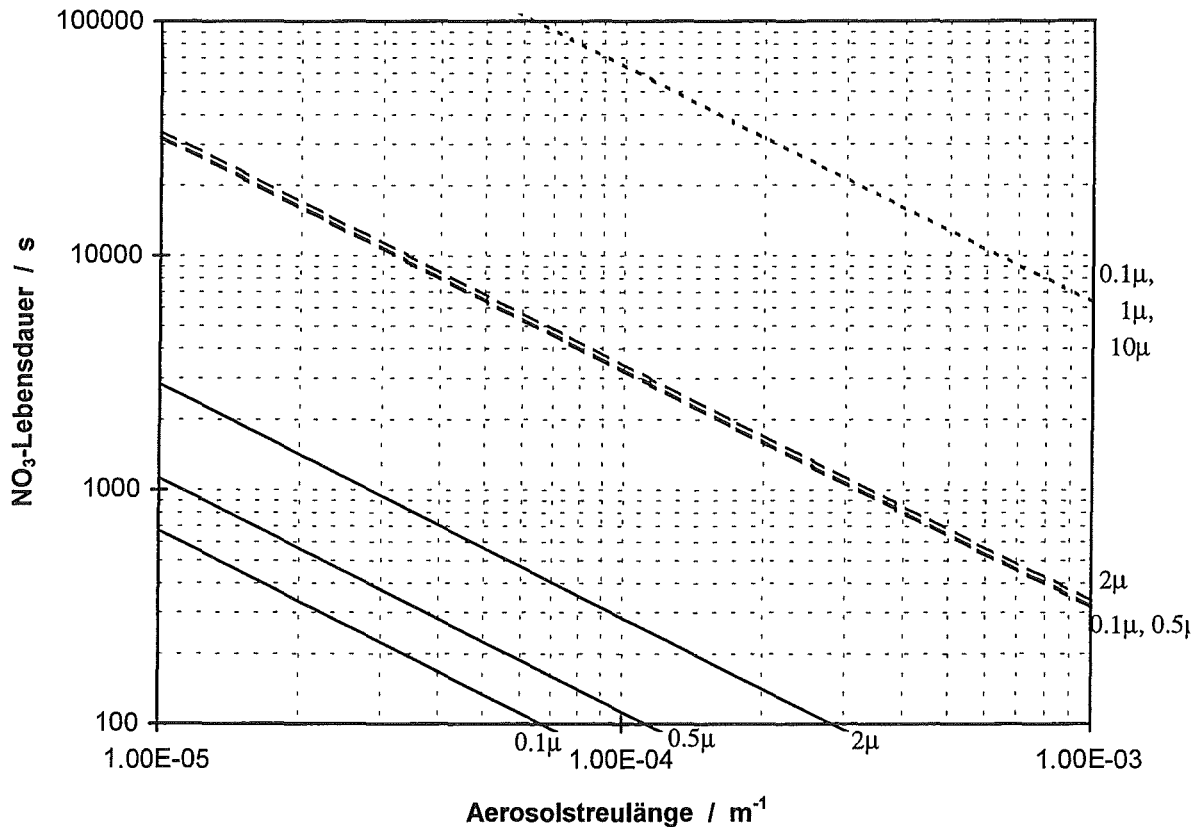


Abbildung 2.5: NO_3 -Lebensdauer als Funktion des Nephelometersignals gemäß Gleichung 2.2. Die Angaben am Rand kennzeichnen den Aerosoldurchmesser. Durchgezogene Linien für $\gamma = 0.5$, gestrichelte Linien für $\gamma = 0.01$, gepunktete Linien für $\gamma = 5 \times 10^{-4}$.

Konkrete Berechnungen werden insbesondere durch die unbekannte Aerosolgrößenverteilung (genauer der Aerosoloberflächenverteilung) und dem unbekannten Akkommodationskoeffizienten unsicher. Für N_2O_5 sind Akkommodationskoeffizienten an Oberflächen von einer Reihe verschiedener Verbindungen bekannt. Für NO_3 gibt es nur wenige Messungen des Akkommodationskoeffizienten an wässrigen Oberflächen (siehe Tabelle 2.8). Die größte Oberfläche der Aerosole liegt im Größenbereich des Akkumulationsmodes (etwa $0.1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ Aerosoldurchmesser). In den Abbildungen 2.5 und 2.6 sind die NO_3 - und N_2O_5 -Lebensdauern für verschiedene Akkommodationskoeffizienten (vgl. Tabelle 2.8) gegen den typischen Bereich troposphärischer Aerosolstreulängen aufgetragen. Für geringe Akkommodationskoeffizienten ($\gamma \leq 0.02$, gepunktete Linie) hängt die Lebensdauer praktisch nicht von der Aerosolgröße ab. Dagegen ist die Lebensdauer bei hohen Akkommodationskoeffizienten (durchgezogene Linie) stark von der Aerosolgröße abhängig.

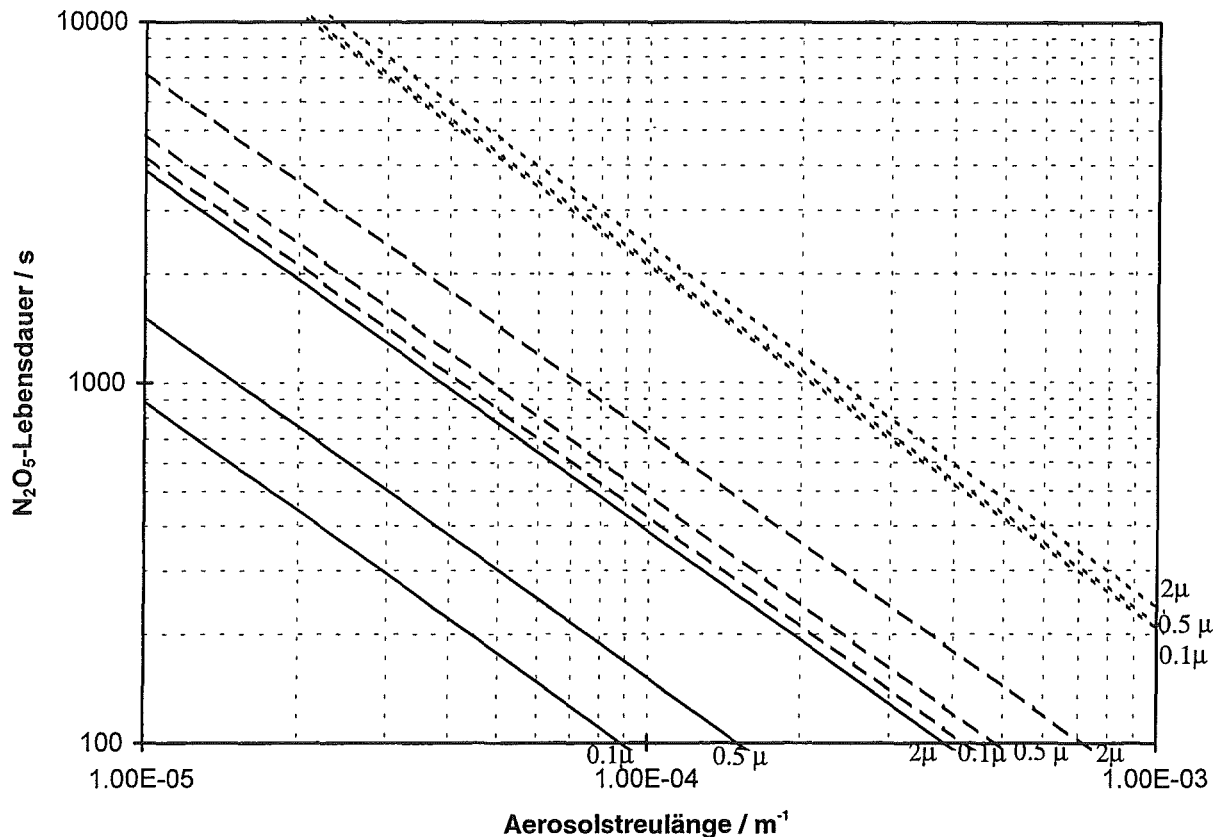
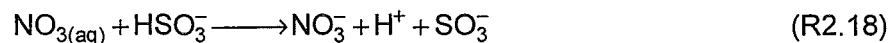


Abbildung 2.6: N_2O_5 -Lebensdauer als Funktion des Nephelometersignals gemäß Gleichung 2.2. Die Angaben am Rand kennzeichnen den Aerosoldurchmesser. Durchgezogene Linien für $\gamma = 0.5$, gestrichelte Linien für $\gamma = 0.1$, gepunktete Linien für $\gamma = 0.02$.

Heterogene Prozesse können nur effektiv ablaufen, wenn die betrachteten Gasmoleküle eine ausreichende Löslichkeit im Aerosol besitzen oder im Aerosol hinreichend schnell chemisch umgewandelt werden, so daß kein Phasengleichgewicht erreicht wird. Beispielsweise kann in anthropogen belasteter, SO_2 -haltiger Atmosphäre eine mögliche Umwandlung über HSO_3^- -Ionen erfolgen:



Thomas *et al.* [1993] haben den Henry-Koeffizienten für NO_3 in wässrigen Lösungen untersucht. Sie zeigen, daß für Bedingungen in Wolken (nach einem Modell von Chameides [1986]) mehr als etwa 0.6 ppb Gasphasen- SO_2 gegenwärtig sein muß, damit eine ausreichende HSO_3^- -Konzentration in den Aerosolen aufrecht erhalten werden kann und der NO_3 -Abbau nicht durch fehlende chemische Umwandlung im Aerosol beschränkt wird.

Spezies	Oberfläche	K	γ	Autoren
N ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	300	$\geq 3.8 \times 10^{-5}$	Baldwin und Golden [1979]
	H ₂ SO ₄	263	1×10^{-4}	Harker und Strauss [1981]
	H ₂ SO ₄ 40%	215	≈ 0.12	Hanson und Ravishankara [1991]
	H ₂ SO ₄ 60%	215	≈ 0.14	"
	H ₂ SO ₄ 70%	220	≈ 0.10	"
	H ₂ SO ₄ 75%	230	≈ 0.10	"
	NH ₄ HSO ₄ -Aerosol	274	≈ 0.09	Mozurkewich und Calvert [1988]
	NH ₄ HSO ₄ -Aerosol	293	≈ 0.05	"
	NaCl-Aerosol	292	≈ 0.03	Zetsch und Behnke [1992]
	H ₂ O	274	> 0.01	Kircher et al. [1990]
	H ₂ O	271	0.061 ± 0.004	Van Doren et al. [1990]
	H ₂ O	282	0.040 ± 0.005	"
	Eis	195	0.028 ± 0.011	Leu [1988]
NO ₃	NaCl/MgCl ₂ -Aerosol	298	$\leq 3.6 \times 10^{-4}$	Verhees [1986]
	NaCl-Lösung	298	$\geq 2.5 \times 10^{-3}$	Thomas [1993]
	H ₂ O	273	4.4×10^{-4}	Rudich et al. [1995]
	NaCl, 0.01 - 0.5M	273	$(1.15-4.70) \times 10^{-4}$	Rudich et al. [1995]
	NaNO ₂ , $(5-38) \times 10^{-4}$ M	273	$(1.74-4.64) \times 10^{-4}$	Rudich et al. [1995]
	NaBr, $(1-10) \times 10^{-3}$ M	273	$(1.56-5.50) \times 10^{-4}$	Rudich et al. [1995]

Tabelle 2.8: Oberflächen-Akkommodationskoeffizienten für N₂O₅ und NO₃

Da die Aerosolkonzentration- und Zusammensetzung sehr variabel ist, kann entweder der Diffusionsterm, der Akkommodationskoeffizient (in Gleichung 2.2) oder die chemische Umwandlung in der Flüssigphase den heterogenen NO₃-Abbau beschränken. *Thomas et al.* [1993] nennen für NO₃ einen Akkommodationskoeffizienten von:

$$\gamma_{\text{NO}_3} \geq 2.5 \times 10^{-3}$$

Die wenigen bekannten Messungen von γ_{NO_3} deuten niedrigere Werte als für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ an (Tabelle 2.8). Für den Fall, daß das [NO₃]/[N₂O₅]-Gleichgewicht zu N₂O₅ verschoben ist (bei niedrigen Temperaturen oder hohen NO₂-Konzentrationen), sind heterogene N₂O₅-Reaktionen starke Senken für NO₃. In Kapitel 7 werden für konkrete Messungen die heterogene Verluste näher betrachtet.

2.6 Feldmessungen von NO₃ in der Troposphäre

Seit 1979 sind eine ganze Reihe Feldmessungen von NO₃ in der Troposphäre durchgeführt worden. Tabelle 2.9 gibt hierzu eine Auswahl. Die nachgewiesenen NO₃-Mischungsverhältnisse schwanken von 1 ppt (in unbelasteter Luft) bis über 300 ppt in stark belasteter Luft. Die gefundenen Werte können nur für wenige, mit den in den obigen Abschnitten vorgestellten Reaktionen vollständig erklärt (siehe *Atkinson et al.* 1986), und Abweichungen von beobachteten und gerechneten NO₃-Konzentrationen nur zum geringen Teil auf Unsicherheit des Absorptionsquerschnitts von NO₃ (siehe Kapitel 5) und der NO₃-N₂O₅-Gleichgewichtskonstanten K_{eq} zurückgeführt werden.

Die NO₃- und N₂O₅-Quellmechanismen sind recht gut quantifizierbar. Dagegen sind die Stärken der einzelnen Senkenmechanismen für NO₃ und N₂O₅ für die meisten Feldmessungen nicht konkret bestimmt. In wenigen Fällen konnten homogene NO₃-Verluste plausibel quantitativ erklärt (z.B. über Monoterpen-Reaktionen oberhalb bewaldetem Areal [*Perner et al.* 1984]) oder deutlich aufgezeigt werden (z.B. über Dimethylsulfid-Reaktionen an der Atlantikküste [*Brauers* 1990] oder über N₂O₅-Verluste auf der Insel Rügen [*Heintz* 1996]).

Ein gemeinsames Merkmal aller Untersuchungen ist die niedrige NO₃-Lebensdauer bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten. Ein offensichtlicher Schwellenwert für die Lebensdauer liegt bei etwa 40% - 60% relativer Feuchte. Bei höheren relativen Feuchten findet man nur noch NO₃-Lebensdauern von meist weniger als 10 Minuten (typisch weniger als 5 Minuten), während bei niedrigeren Feuchten Lebensdauern bis zu über 1 Stunde gefunden werden. Zwar variiert für die einzelnen Feldexperimente die Relation zwischen Feuchte und NO₃-Lebensdauer deutlich, aber es zeichnet sich der Trend ab, daß die Lebensdauer für NO₃ mit steigender Luftfeuchte drastisch sinkt.

Ort Jahreszeit	NO ₃ -max [ppt]	NO ₃ Lebens- dauer / [min]		Autoren
		für r.F. < 40 - 50%	für r.F. > 50-60%	
Boulder August - Okt.	≈ 75		≈ 7	Noxon et al. [1980]
Riverside Juni	355	10 - 60		Platt et al. [1980]
Jülich Mai - August	9-78		0.7 - 2.5	Platt et al. [1981]
Deuselbach April	70- 280	21 - 51		Platt et al. [1981]
Whitewater Okt. - Dez.	4 - 185	5 - 58	< 1	Platt et al. [1984]
Phelon April	5 - 53	16	1 - 9	Platt et al. [1984]
Death Valley April - Mai	19 - 45	16 - 56		Platt et al. [1984]
Edwards AFB Mai	25- 99	11 -56	8	Platt et al. [1984]
Fritz Peak Juli - August	80	37	1	Perner et al. [1984]
Schauinsland Februar	5 - 16	1.5 - 3.5	6.5	Platt et al. [1985]
Deuselbach April - Juni	1 - 110		0.3 -18	Platt et al. [1985]
Schauinsland Juni	1.7 - 12.3		11 - 22	Platt et al. [1988]
Point de Penmarc'h Juni	3 - 20		0.2 - 10	Brauers et al. [1990]
Biscayne Bay Juli	9 - 49		≈ 3	Plane and Nien [1991]
Point de Penmarc'h Juni	6 - 17		2.5 - 5	Gölz et al. [1993]
Schauinsland	5 - 10		2 - 5	Mihelcic et al. [1993]
Rügen April - Dez.	1 - 80 (typ 2- 10)		0.2 - 85 (typ 1.5 -8)	Heintz [1996]

Tabelle 2.9: (siehe nächste Seite)

zu Tabelle 2.9:

Auswahl verschiedener troposphärischer NO₃-Messungen. Die angegebenen NO₃-Mischungsverhältnisse und NO₃-Lebensdauern kennzeichnen den typischen Wertebereich in der bodennahen Troposphäre.

Platt et al. [1984, 1988] unterscheiden einen "langsamen" NO₃-Verlust durch im Einzelfall nicht näher nachgewiesene homogene Reaktionen (z.B. von NO₃ mit Kohlenwasserstoffen oder von N₂O₅ mit Wasserdampf) und schnelle Reaktionen durch heterogene Verluste von N₂O₅ (oder auch NO₃) bei hohen relativen Luftfeuchten (NO₃+NO-Reaktionen außeracht gelassen). Der Luftfeuchte-Schwellwert läßt sich über den Deliquistenzpunkt der typischen troposphärischen Aerosol-Salze erklären, der in den Bereich 40% bis 60% relativer Luftfeuchte fällt. Während der Nacht steigt aufgrund der meist sinkenden Temperatur die relative Luftfeuchte an, aber nicht die absolute Luftfeuchte. Da die Aerosolgröße (Oberfläche) ebenfalls von der relativen, nicht aber von der absoluten Luftfeuchte abhängt, weist dieser Schwellwert auf Verluste an Aerosoloberflächen hin.

2.7 Formale Relationen für NO₃ und N₂O₅

2.7.1 Gleichgewichtsverhältnisse

Im Rahmen dieser Arbeit basieren die Berechnungen der Lebensdauer von NO₃ und N₂O₅ auf den Messungen der Konzentrationen von NO₃, NO₂ und O₃. N₂O₅-Konzentrationen wurden nicht gemessen und müssen aus den anderen Messungen berechnet werden. Die wichtigsten Beziehungen lassen sich aus der Ratengleichung für NO₃ ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\text{NO}_3] = & k_{2.1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \\ & - k_{2.8} \cdot [\text{NO}_3] \cdot [\text{NO}_2] \\ & + k_{2.10} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \\ & - [\text{NO}_3] \cdot \sum_i k_{X_i} \cdot [X_i] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hierbei sind die Reaktionen R2.1, R2.8 und R2.10 sowie NO₃-Verlustreaktionen (homogene oder heterogene, in erster, bzw. pseudo-erster Ordnung) mit weiteren Spezies X_i berücksichtigt. Für die nächtlichen Bedingungen während der Meßkampagnen kann ein Gleichgewicht zwischen NO₃ und N₂O₅ angenommen werden, da die Einstellzeit hierfür nur 0.5 bis 3 Minuten beträgt (gemäß der N₂O₅-Zerfallskonstanten bei entsprechend 25°C bis 10°C). Ausgehend von diesen Gleichgewichtsbedingungen berechnet sich die N₂O₅-Konzentration aus:

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3]} = K_{\text{eq}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot \left(1 - \frac{[\text{NO}_3]^*}{[\text{NO}_3]}\right) - \frac{1}{k_{2,10}} \cdot \sum_i k_{x_i} \cdot [X_i] \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 gilt auch in Gegenwart von N_2O_5 -Senken (neben dem thermischen Zerfall R2.10). Hierbei ist K_{eq} die Gleichgewichtskonstante des NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichts. $[\text{NO}_3]^*$ ist die NO_3 -Gleichgewichtskonzentration für den Fall, daß kein thermischer N_2O_5 -Zerfall als NO_3 -Quelle dient (z. B. bei starker N_2O_5 -Senke) und damit die Reaktion $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ den NO_3 -Verlust dominiert:

$$[\text{NO}_3]^* = \frac{k_{2,1}}{k_{2,8}} [\text{O}_3] \quad (2.5)$$

In diesem Fall wäre die NO_3 -Konzentration sogar von NO_2 unabhängig und nur durch die Ozonkonzentration bestimmt. Die Gesamtlebensdauern für NO_3 und N_2O_5 errechnen sich aus:

$$\tau_{\text{NO}_3} = \frac{[\text{NO}_3]}{k_{2,1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]} \quad (2.6)$$

und

$$\tau_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{k_{2,10}} \left(1 - \frac{[\text{NO}_3]^*}{[\text{NO}_3]} - \frac{\sum_i k_{x_i} [X_i]}{k_{2,8} [\text{NO}_2]}\right) \quad (2.7)$$

Auf der Basis der Messung von NO_3 -Konzentrationen sowie der NO_3 -Quellen- und Senkenstärken können mit Hilfe dieser Gleichungen Aussagen über N_2O_5 getroffen werden, ohne N_2O_5 selbst oder deren Senken gemessen zu haben. Wird die NO_3 -Lebensdauer ausschließlich durch N_2O_5 -Verluste beschränkt, dann hängt die NO_3 -Lebensdauer von der N_2O_5 -Lebensdauer gemäß Gleichung 2.8 ab.

$$\tau_{\text{NO}_3} = \tau_{\text{N}_2\text{O}_5} \cdot \frac{1}{K_{\text{eq}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot \left(1 - \frac{[\text{NO}_3]^*}{[\text{NO}_3]}\right)} \quad (2.8)$$

2.7.2 Empirische Bestimmung der NO_3 -Lebensdauer

Die empirische NO_3 -Gesamtlebensdauer kann aus der NO_3 -Gleichgewichtskonzentration und der NO_3 -Quellstärke berechnet werden. Jedoch findet man während der meisten Feldmessungen keine NO_3 -Gleichgewichtssituation für NO_3 vor. Die Ursachen hierfür sind die zeitlich variierenden Konzentrationen der Vorläuferspezies O_3 und NO_2 und die wechselnden lokal-meteorologische Verhältnisse im Verlauf einer Nacht. Liegt eine ausreichend dichte Folge von Messungen vor, dann kann die NO_3 -Lebensdauer zu einem Zeitpunkt nach Gleichung 2.9 bestimmt werden:

$$\tau_{\text{empirisch}}(t) = \frac{[\text{NO}_3](t)}{k_{2,1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] - \left(\frac{\Delta[\text{NO}_3](t)}{\Delta t}\right)_{\text{gemessen}}} \quad (2.9)$$

Bei der Verwendung des empirischen zeitlichen NO₃-Gradienten ($\Delta[\text{NO}_3](t)/\Delta t$) muß darauf geachtet werden, daß dieser auf atmosphärisch-chemische Ereignisse und nicht auf sich ändernde meteorologische Bedingungen zurückgeht. Das heißt, hinter dem gemessenen lokalen zeitlichen Gradienten darf sich nicht der advective Transport eines räumlichen Gradienten verbergen.

3 Troposphärische Chemie von Bromoxid und Ozon in den nördlichen Polargebieten

Die nördlichen Polargebiete, insbesondere die ganzjährig eisbedeckten Teile der Arktis, zeichnen sich in ihrer troposphärischen Chemie durch besondere Eigenschaften aus. Zum einen erlaubt die Ferne von anthropogenen Einträgen (= "Reinluftgebiet") Untersuchungen der mehr oder weniger ungestörten troposphärischen Chemie. Zum anderen ist zu erwarten, daß lokale Einflüsse, wie natürliche (biogene) Emissionen und Oberflächeneffekte am Boden, äußerst gering sind. Denn die Oberfläche besteht aus einer ebenen und chemisch relativ inerten, mit Brüchen durchsetzten, Eisdecke. In dem unterliegenden Oberflächenwasser des arktischen Ozeans sollten biologische Aktivitäten (und damit biogene Emissionen) bei den vorherrschenden tiefen Temperaturen und bei abgeschwächter Sonneneinstrahlung vergleichsweise gering sein. Darüber hinaus bedingen die tiefen Lufttemperaturen erniedrigte Reaktionsgeschwindigkeiten für die stattfindenden atmosphärisch-chemischen Prozesse.

Um so überraschender waren Beobachtungen eines episodischen raschen Verlustes von Ozon (teilweise innerhalb von wenigen Stunden) in der Bodeninversionsschicht ("surface based inversion", SBI) arktischer Gebiete im Verlauf des polaren Frühjahrs (Abschnitt 3.1). Bisherige Untersuchungen von troposphärischem Ozon in mittleren und niedrigen Breiten sowie die ansonsten gute Kenntnis der atmosphärischen Ozonchemie ließen eine Ozonlebensdauer für Reinluftgebiete von mehr als 14 Tagen erwarten (Abschnitt 3.3). Ein bislang unbekannter und anscheinend durch Bromverbindungen getragener Mechanismus scheint diesen Ozonverlust, dessen Ausmaße noch nicht abschätzbar sind, zu bewirken. Die Bromchemie in der Troposphäre ist jedoch bislang noch wenig verstanden (Abschnitt 3.2). Im Rahmen dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob insbesondere Bromoxid (BrO) eine wichtige Rolle bei dem episodischen troposphärischen Ozonabbau in der Arktis spielen kann (Kapitel 8).

3.1 Ozonbeobachtungen in der arktischen Troposphäre

Für die atmosphärische Chemie ist Ozon eines der wichtigsten Spurengase. In den Reinluftgebieten der bodennahen Troposphäre variiert sein Mischungsverhältnis zwischen 20 ppb und 40 ppb (siehe z. B. *Logan* [1985]). Es wirkt in den bedeutendsten chemischen Reaktionszyklen der Atmosphäre mit. So zum Beispiel in der Oxidation von Stickoxiden (siehe Kapitel 2), der Erzeugung von Hydroxylradikalen (OH) (siehe Abschnitt 3.3) sowie als direkter oder indirekter Vorläufer der meisten troposphärischen Radikale (vergleiche Abschnitt 3.2 und Kapitel 2).

Bisherige Untersuchungen zur Chemie der arktischen Troposphäre sowie zum vertikalen Austausch der bodennahen mit stratosphärischen Luftmassen in der Arktis (Abschnitt 3.1.3) wurden alle an Orten der westlichen Arktis durchgeführt. Dies sind größten Teils Barrow (Alaska, 71.3°N, 156.8°W), Alert (Kanada, 82.3°N, 62.2°W) Resolute (Kanada, 74.4°N 94,6°W) und Ny Ålesund (Spitzbergen 78.9°N, 11.9°O) und Gebiete über dem arktischen Ozean Alaskas und Kanadas. Beobachtungen aus den östlichen Regionen der Arktis sind nicht verfügbar. Dies gilt auch für Beobachtungen des "Tropospheric Arctic Ozone Depletion" (Abschnitt 3.1.1). Aufgrund der geographischen und meteorologischen Randbedingungen (Abschnitt 3.1.2) wird aber angenommen, daß die Beobachtungen auf das gesamte arktische Becken zutreffen.

3.1.1 "Tropospheric Arctic Ozone Depletion"

Seit dem Beginn der achtziger Jahre sind Episoden mit plötzlichen Einbrüchen der Boden-Ozonkonzentration während des Frühjahrs in arktischen Regionen bekannt [Oltmanns et al. 1986]. Abbildung 3.1 zeigt eine typische Serie solcher Ozoneinbrüche in Barrow (Alaska). Dabei beobachtet man einen Abfall von Normalwerten (30 ppb bis 40 ppb) bis unter die Nachweisgrenze (von etwa 2 ppb) innerhalb einiger Stunden oder eines Tages. Die einzelnen Ereignisse dauern etwa 2 bis 4 Tage an.

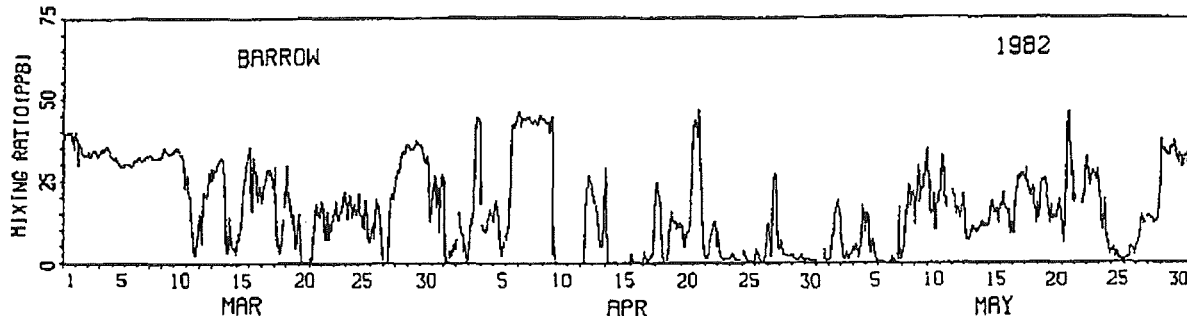


Abbildung 3.1: Beispiel für plötzliche Einbrüche der Ozonkonzentration am Boden beobachtet in Barrow (Alaska, 71°N, 157°W) im Frühjahr 1982 [Oltmanns et al. 1986].

Diese, als "Tropospheric Arctic Ozone Depletion" benannten Ereignisse wurden bereits in einigen Feldmessungen in Barrow (71°N, 157°W) [Oltmanns et al. 1986, Li et al. 1990, Sturges et al. 1993] und Alert (82.3°N, 62.2°W) [Bottenheim et al. 1986, Barrie et al. 1988, Barrie et al. 1989, Mickle et al. 1989, Bottenheim et al. 1990], sowie mit Flugzeugmessungen [Kieser et al. 1993] untersucht. Danach zeichnet sich zusammenfassend das folgende Bild ab:

- Die Ereignisse treten episodisch mit dem frühjährlichen Sonnenaufgang in der Arktis (Ende der Polarnacht) auf und werden zum Teil bis Mitte Mai beobachtet. Mit der einsetzenden Sonneneinstrahlung ändert sich jedoch die Meteorologie in der Troposphäre zunächst nicht (erst mit etwa 4 Wochen Verzögerung [Barrie et al. 1993]), was auf einen photochemischen

Mechanismus für den Ozonabbau hindeutet. Interessanterweise findet man im April nicht nur Episoden mit geringem Ozon, sondern auch die höchsten Boden-Ozonkonzentrationen des Jahres überhaupt (bis zu etwa 50 ppb). $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ Messungen von *Dibb et al.* [1994] erklären die hohen Ozonwerte aus einem hohen Eintrag von stratosphärischen Luftmassen als Folge eines erhöhten stratosphärischen-troposphärischen Austausches, der mit dem Zusammenbruch des stratosphärischen Vortex im Frühjahr einhergeht (siehe Abschnitt 3.1.3).

- Vertikalprofilmessungen von Ozon [*Mickle et al.* 1989] zeigen, daß während Ozonabbauereignissen innerhalb der SBI (in Alert etwa 300 m bis 600 m) Ozon in der gesamten Schicht abgebaut ist, und daß in diesen Fällen die Inversion stark genug ist ($> 1^\circ\text{C}/100\text{ m}$) einen Austausch mit der freien Troposphäre zu unterbinden. Auch wurden bei angehobener (gestufter) Inversion Zwischenschichten (etwa 100 m) mit abgebauten Ozon beobachtet, deren vertikaler Austausch sowohl mit dem Boden, als auch mit der übergelagerten Troposphäre unterbunden war. Nach *Ratz* [1991] ereignet sich dieser Inversionstyp in der arktischen Troposphäre im Winter bis Frühjahr aber nur zu einem Anteil von etwa 10 %.
- Beobachtungen in Alert, Barrow und über dem arktischen Ozean (mit Flugzeugen) zeigen, daß das Phänomen über weite Bereiche der westlichen Arktis verbreitet ist.
- Der episodische Ozonabbau überlappt zeitlich größten Teils mit dem Zeitraum des "Arctic Haze"-Phänomens (von Mitte Januar bis Ende April [*Barrie und Bottenheim* 1991]), einem Ereignis antropogener Kontaminationen der Arktis (siehe Abschnitt 3.1.2.2), bei dem ein über die Winterzeit akkumulierter Schadstoffeintrag vom eurasischen Kontinent, u.a. zu der Bildung von Sulfat-Aerosolen und einer starken Verringerung der Sichtweite führt. Eine Korrelation zwischen den Haze-Indikatoren (beispielsweise SO_4^{2-}) und Ozon konnte aber nicht gefunden werden.
- Aus Flugzeugmessungen [*Kieser et al.* 1993], bei denen Gebiete mit abgebautem Ozon kurz nach einem Sturmereignis beobachtet wurden, kann eine obere Grenze für die Ozonabbauzeit von etwa einem Tag abgeschätzt werden. Die räumliche Ausdehnung eines Einzelereignisses beträgt über 100 km [*Mickle et al.* 1989].
- Ozon- und CHBr_3 -Konzentrationen sind deutlich antikorreliert (Abbildung 3.2). Die Photolyse von Bromoform ($\lambda < 340\text{ nm}$) unter Bildung von aktiven Brom [*Moortgart et al.* 1993] könnte den Ozonabbau einleiten (siehe Abschnitt 3.2).
- Den deutlichsten Hinweis auf einen von Bromverbindungen getragenen Ozonabbau geben Messungen von erhöhten Bromkonzentrationen (genauer $[\text{Br}^\cdot]$) auf Filterproben (= f-Br), die eine starke Antikorrelation mit Ozon aufzeigten. Für die Gewinnung der Filterproben wurde, 24 Stunden pro Messung, Luft durch einen Zellulosefilter gesaugt, und Aerosole, aber auch

anorganische gasförmige Verbindungen wie Br_2 , HBr , HOBr und BrNO_3 , gesammelt. Abbildung 3.3 zeigt Ozon- und f-Br-Tagesmittelwerte in Alert, April 1986.

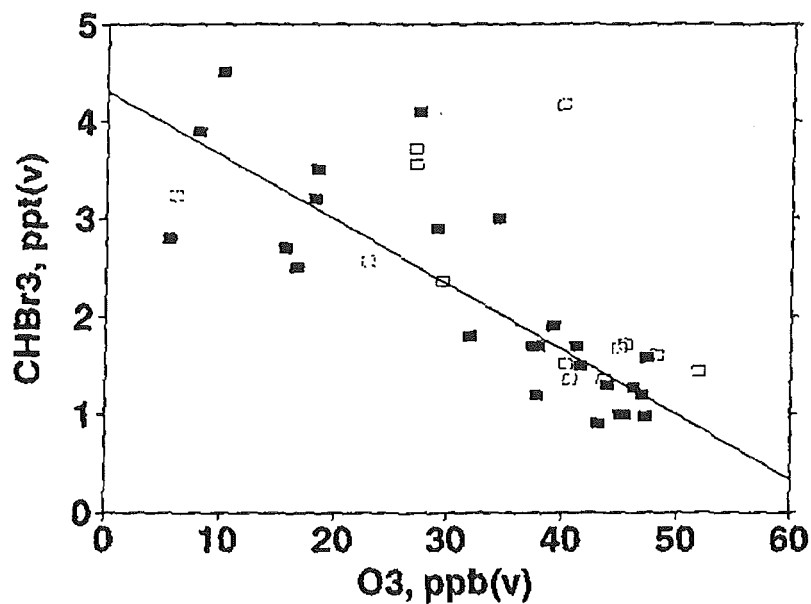


Abbildung 3.2: Antikorrelation zwischen Bromoform und Ozon gemessen in Alert (82.3°N , 62.2°W) von Februar bis April 1988, nach Bottenheim [1990]

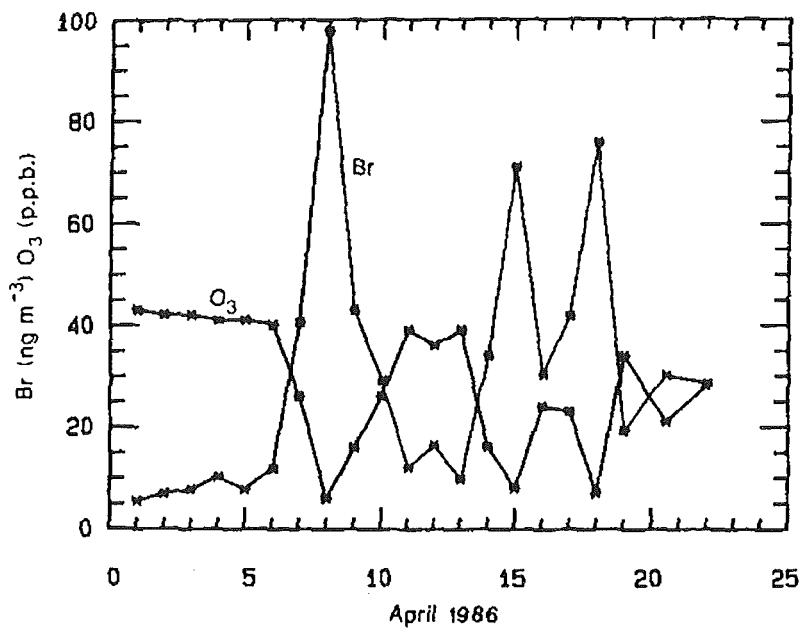


Abbildung 3.3: Antikorrelation von Bromoform und Filter-Brom (f-Br) gemessen im April 1986 in Alert [Barrie et al. 1989]

3.1.2 Meteorologisch-geographische Randbedingungen der Polarregionen

Die atmosphärisch-chemischen Prozesse werden deutlich durch geographisch-meteorologische Randbedingungen beeinflusst. Einen Überblick über troposphärische Bedingungen in der Arktis kann man bei *Barrie* [1993], *Barrie and Bottenheim* [1991] und *Raatz* [1991] finden. Die folgenden Beschreibungen sind zum Teil dort entnommen.

3.1.2.1 Bedingungen in Winter und Frühjahr

Ein wesentliches Merkmal des arktischen Winters ist das Fehlen von Sonneneinstrahlung und daher das Fehlen von Tag-Nacht-Rhythmen atmosphärisch-chemischer Prozesse. Im Frühjahr wechselt sehr rasch permanente Dunkelheit mit permanentem Sonnenschein, z.B. für Alert innerhalb von 7 Wochen (Mitte Februar bis Anfang April). Aufgrund des anfänglich niedrigen Sonnenstandes sowie der hohen Reflektivität von Eis und Schnee und damit der vernachlässigbaren Erwärmung der bodennahen Luftschichten, ändert sich die stabile atmosphärische Schichtung zunächst nicht. Es beginnen jetzt allerdings nach etwa 4 Monaten Dunkelheit photochemische Reaktionen einzusetzen.

Daneben ist die spezielle geographische und orographische Lage der arktischen Regionen bestimmend für ihre meteorologischen Randbedingungen. Der mit einer 1 m bis 6 m dicken Eisschicht bedeckte Ozean ist im Süden durch hohe Gebirge umrahmt. Strahlungskühlung über den erhöhten Flächen der Gebirge führt zu einem Abfließen von kälteren Luftmassen (katiabatischer Transport) in das arktische Becken, wo sich eine stabile SBI-Höhe von typischerweise 500 bis 1000 Meter bei einem typischen Temperaturgradienten von etwa $\Delta T/\Delta Z = 1$ bis $2\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ausbildet. Es werden im Dezember bis März mittlere Oberflächentemperaturen von -35°C bis -30°C erreicht. Aufgrund dieser niedrigen Temperaturen sind Niederschläge in polaren Gebieten gering, mit einer Niederschlagsmenge von nur 150 mm pro Jahr in der zentralen Arktis und bis 500 mm pro Jahr in Ozeannähe.

3.1.2.2 Luftmassentransport in die Arktis

Der Luftmassentransport innerhalb der unteren Troposphäre wird im Winter bestimmt durch angrenzende Hochdruckgebiete über den Kontinenten (Sibirien und Nordamerika) und Tiefdruckgebieten über den Ozeanen (Nordpazifik und Nordatlantik). Da die Luft parallel zu den Isobaren - in der Nordhemisphäre im Uhrzeigersinn um Tiefs und im Gegenuhrzeigersinn um Hochs - bewegt wird, fließt Luft vom eurasischen Raum in die Arktis ein und über den Osten Nordamerikas aus der Arktis aus. Diese synoptischen Prozesse in Überlagerung mit dem oben erwähnten katiabatischen Transport dominieren den Austausch der bodennahen Luftmassen in der Arktis. Sie bewirken, daß anthropogene Kontaminationen aus dem eurasischen Raum in die SBI der Arktis gelangen und dort zum Teil über den polaren Winter akkumulieren. Diese Verschmutzung wurde als Ursache für das sogenannte "Arctic Haze" (arktische Trübung) Phänomen erkannt (siehe zum Beispiel *Sturges* [1991]). Dabei spielt SO_2 eine bedeutende Rolle. SO_2 wird nach dem Ende der Polarnacht zu SO_4^{2-} oxidiert, was zur Bildung von Sulfat-Aerosolen führt. Diese Aerosole dominieren den Größenbereich des Akkumulationsmodes und

sind verantwortlich für die beobachtbare Trübung und eine damit einhergehende Störung der Strahlungsbilanz der lokalen Erdoberfläche. Die SO_4^{2-} Konzentrationen sind im März und April im Monatsmittel um etwa das 10-fache erhöht (bis zu $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Der episodische Ozonabbau überlappt größten Teils mit dem Zeitraum des Arctic-Haze-Phänomens. Allerdings konnte keine Korrelationen zwischen Ozon und der Arctic-Haze-Indikatoren (wie SO_4^{2-} , PAN oder Kohlenstoff-Partikel) gefunden werden. Möglicherweise sind aber heterogene Prozesse (Abschnitt 3.2), die bei einem katalytischen Ozonabbau eine Rolle spielen können, auf Sulfataerosole angewiesen.

Oberhalb der SBI bildet sich ein stabiles winterliches Hochdruckgebiet aus. Der damit verbundene stabile polare Hochdruckwirbel unterdrückt einen raschen Luftaustausch der freien Troposphäre mit den mittleren Breiten. Im Laufe des Frühjahrs wird der polare Wirbel schwächer und das System des an den polaren Wirbel angrenzenden Druckregims in der unteren Troposphäre bleibt nicht länger aufrechterhalten. In dieser zeitlichen Phase liegen auch die Perioden des plötzlichen Ozonabbaus am Boden. Es deutet sich für diese Zeit die Existenz einer geschlosseneren Zirkulation der unteren Troposphäre um den Hochdruckkern des arktischen Beckens an. Als Folge ist der Transport von Luftmassen aus niedrigen Breiten nun vermindert. So sind beispielsweise starke Fluktuationen (von 3%) von CO_2 -Konzentrationen (als Tracer für Luftmassentransport aus anthropogen belasteten Gebieten niedrigerer Breiten) in Alert ab Ende März nicht mehr zu beobachten [Hopper and Hart 1994]. Auch werden anthropogene Kontaminationen (wie SO_4^{2-}) zwar nach wie vor gefunden, aber auf nur wenig variierendem Niveau. Der Austausch der Luftmassen in der SBI erfolgt nun zunehmend über Einbrüche der SBI-Grenzschicht zur freien Troposphäre. Zugehörige Austauschzeiten der bodennahen arktischen Luftmassen hängen von der Stabilität des Druckregims (typisch 1 Woche oder länger) und von der Stabilität der SBI ab (siehe Abschnitt 3.1.3).

3.1.2.3 Möglicher Einfluß von Klimaeffekten

Das Phänomen des "Tropospheric Ozone Depletion" ist möglicherweise eine, durch ein sich änderndes lokales Klima unterstützte Erscheinung. Während sich für die freie Troposphäre (850 mbar bis 300 mbar) innerhalb der letzten Jahrzehnte (1958 bis 1986) keine signifikante mittlere Temperaturänderung der Regionen nördlich 65°N nachweisen läßt [Kahl und Schnell 1993], zeigen sich für die SBI in Winter und Frühjahr deutliche Trends [Bradley et al. 1993]. Die Autoren untersuchten für die Jahre 1966 bis 1990 Temperaturhöhenprofile für 9 arktische Orte nördlich von 65°N , zwischen 62°W und 162°W . Sie fanden für 8 von 9 Meßorten eine kontinuierliche Erhöhung der mittleren Bodentemperatur für die Monate Dezember bis März sowie eine kontinuierliche Absenkung der mittleren SBI-Schichthöhe während der gleichen Zeit. Auch in Alert wurde dieser Trend (von 1966 bis 1990), mit einer Erhöhung der mittleren Temperatur um $0.045^\circ\text{C}/\text{Jahr}$ und einer Absenkung der SBI-Schichthöhe um $-12.2 \text{ m}/\text{Jahr}$ auf etwa 500 m beobachtet. Auf der Basis meteorologischer Analysen schließen die Autoren Änderungen der Advektion warmer Luftmassen in die arktischen Regionen als Ursache aus. Was bleibt, sind Änderungen in der Strahlungsbilanz. Die Autoren verweisen auf die mögliche Wechselwirkung zwischen der beobachtbaren zunehmenden atmosphärischen Trübung ("Arctic

Haze"-Aerosole) sowie dem gehäuften Auftreten von Eiskristallen in der Luft (Eisnebel bei hoher Luftfeuchtigkeit) einerseits, und der damit verbundenen erhöhten Absorption langwelliger Strahlung bei einhergehender Temperaturerhöhung und SBI-Schichthöhenabsenkung andererseits. Auch wenn die Ursache für diese klimatische Änderung bislang im Unklaren bleibt, so ist dennoch abzusehen, daß eine zunehmend niedrigere SBI höhere Konzentrationen von innerhalb der SBI emittierten Spurengase (anthropogen oder biogen) mit sich bringt. Beispielsweise könnte Bromoform - als mögliche Quelle für Bromatome (siehe Abschnitt 3.2) - in höheren Konzentrationen vorliegen.

3.1.2.4 Vergleich mit südpolaren Gebieten

Ein schneller Ozonverlust wie in der Arktis wurde in der Antarktis bisher nicht beobachtet. *Sturges et al.* [1993] untersuchten bei ausgewählten Inversionswetterlagen (im November) Ozonhöhenprofile am Rand der Antarktis (McMurdo Station, 77.5°S, 166.7°E) und fanden eine Ozonreduktion von normal 30 ppb auf etwa 15 ppb in den untersten 200 m bis 300 m. Die Autoren beschreiben ebenfalls Messungen erhöhter Bromoformkonzentrationen im nahegelegenen und von Eis bedecktem Ozeanwasser bei Anwesenheit von Mikroalgen an der Eisunterseite sowie gleichzeitig erhöhte Bromoformkonzentrationen (bis zu 2 ppt) in der Luft. Die Autoren interpretieren dies als Hinweis, daß die Photolyse von Bromoform einen Ozonabbau ähnlich wie in der Arktis initiieren könnte (vgl. Abschnitt 3.2).

Der größte Teil der Ozonvariationen am Rand der Antarktis oder direkt am Südpol wird von verschiedenen Autoren als Transportphänomen von troposphärischen Luftmassen niedriger Breiten oder als stratosphärischer Eintrag interpretiert [*Taalas et al.* 1993, *Gruzdev et al.* 1993, *Winkler et al.* 1992]. Dennoch zeigen einige Beobachtungen in der lokalen SBI um bis zu 10 ppb erniedrigte Ozonwerte im antarktischen Sommer, die nicht durch Transport erklärt werden können [*Taalas et al.* 1993, *Murayama et al.* 1992, *Schell et al.* 1991]. Die Autoren diskutieren die Möglichkeit eines lokalen photochemischen Ozonabbaus (bei niedriger NO-Konzentration) durch erhöhte UV-Strahlung am Boden, verursacht durch die verminderte UV-Absorption der verdünnten stratosphärischen Ozonschicht.

In den nördlichen Polargebieten ist der stratosphärische Ozonverlust bisher noch schwächer als in Südpolargebieten, wenn auch seit 1990 deutlich zu erkennen (siehe z.B. *Bojkov et al.* [1993], *Larsen et al.* [1994], *Claude et al.* [1994]). Eine durch erhöhte UV-Strahlung veränderte Photochemie in der SBI ist als Erklärung des plötzlichen troposphärischen Ozonverlustes im arktischen Frühjahr vermutlich nicht heranziehbar.

3.1.3 Vertikaler Ozontransport in der arktischen Troposphäre

Oltmanns et al. [1989a] zeigen am Beispiel Barrows, daß während der Frühjahrsmonate in der arktischen Troposphäre nicht nur die niedrigsten, sondern auch die höchsten Ozonwerte (bis über 50 ppb) gefunden werden (siehe Abbildung 3.1). Auch in Alert findet man dieses

Verhalten. Verschiedene Autoren erklären dies mit erhöhten Einträgen stratosphärischer Luftmassen. *Oltmans et al.* [1989b] berichten über sehr intensive Vertikalprofilmessungen von Ozon mit Hilfe von Ozonsonden für die Monate Januar bis März. Die Messungen waren bereits 1971 auf einer Eisinsel im arktischen Ozean (85°N, 90°W) durchgeführt worden und dokumentieren Ereignisse, bei denen Ozon in der mittleren Troposphäre bis auf den doppelten Wert erhöht war. Die Autoren erklären dies mit Einbrüchen in der Tropopausenschicht aufgrund bestimmter meteorologischer Ereignisse (barokline Fronten in der Stratosphäre). Unter den ansonsten typischen Bedingungen des zu dieser Jahreszeit (meist) stabilen Hochdrucks (d.h. auch stabilen Polarwirbels) werden diese Einbrüche nicht beobachtet. Typische Ozonkonzentrationen in der freien Troposphäre im Frühjahr liegen hier bei etwa 70 ppb [*Mickle et al.* 1989].

Ein quantitatives Maß für den stratosphärischen Beitrag zu den Ozonwerten in Alert geben Messungen von ^7Be , ^{10}Be und ^{210}Pb auf Aerosolen [*Dibb et al.* 1994]. Dabei macht man sich die verschiedene Herkunft und Halbwertszeiten dieser Isotope zu Nutze. Berylliumisotope in der Atmosphäre stammen aus Spaltung von Stickstoff- und Sauerstoffkernen durch den Einfang kosmischer Strahlung in der Stratosphäre und der oberen Troposphäre; ^{210}Pb stammt aus dem Zerfall von ^{222}Rn , das vom Kontinentalgestein an die bodennahe Atmosphäre abgegeben wird. Die Halbwertszeiten sind 53 Tage für ^7Be und 22.3 Jahre für ^{210}Pb ; ^{10}Be ist praktisch stabil. Aus dem Jahresgang der Berylliumkonzentrationen und unter Berücksichtigung der Aerosollebensdauer in der Atmosphäre schätzen die Autoren den Anteil stratosphärischer Luftmassen am Boden mit etwa 3 ‰ im Sommer, aber bis zu 1.5 ‰ im Frühjahr ab. Für Ozon bedeutet dies einen Anteil von etwa 10% bis 15% im Frühjahr. Ein über das ganze Jahr fast konstantes $^7\text{Be}/^{10}\text{Be}$ -Verhältnis (das heißt auch, eine etwa konstante Transportzeit von stratosphärischer Luft zum Boden) führt zu der Schlußfolgerung, daß der stratosphärische Anteil der Luft am Boden nicht über direkte Injektionsereignisse aus der Stratosphäre, sondern über vertikale Mischung über die Tropopause in der Troposphäre gelangt. Im Frühjahr führen zunehmende Einbrüche der meist stabilen SBI zum verstärkten Austausch von Luftmassen mit der freien Troposphäre (vergleiche Abschnitt 3.1.2.2) und zu den erhöhten Berylliumwerten am Boden.

Um die Austauschzeiten für die bodennahen Luftmassen innerhalb der SBI abzuschätzen, kann die Depositionsgeschwindigkeit von Ozon über Eis von etwa 0.025 cm/s [*Weseley et al.* [1981]] herangezogen werden. Für eine etwa 500 m hohe SBI ergibt dies die $(1/e)$ -Zeit von etwa 3 Wochen. Nimmt man an, daß der Ozon-Transport in die SBI über lokale Einbrüche in der Grenzschicht geschieht und berücksichtigt, daß Null-Ozonwerte normalerweise nicht gefunden werden, dann kann diese Zeit als maximale Stabilitätszeit der lokalen SBI interpretiert werden. Eine Stabilitätszeit von bis zu 3 Wochen bedeutet andererseits, daß der Austausch der bodennahen arktischen Luftmassen nahezu komplett über horizontalen Transport geschieht. Für die Wintermonate scheint dies auch zuzutreffen (siehe Abschnitt 3.1.2.2). Für das Frühjahr gibt es jedoch Hinweise auf eine etwa 8 mal höhere Ozon-Depositionsgeschwindigkeit von 0.2 cm/s (bei ungeklärter Ursache [*denHartog* 1992]). Die zugehörige Stabilitätszeit der SBI wäre

dann nur noch etwa 3 Tage. In diesem Fall würde der Austausch der bodennahen Luftmassen über die freie Troposphäre erfolgen. Der erhöhte Anteil stratosphärischer Luftmassen am Boden (siehe oben) und die Beobachtung der stark gedämpften Fluktuation antropogener Spurengase im Frühjahr (z.B. CO₂ siehe Abschnitt 3.1.2.2) scheinen dies zu bestätigen. Dies bedeutet auch, daß die plötzlichen Ozonabbauereignisse zeitlich schon alleine durch die Stabilitätszeit der SBI auf etwa 3 Tage begrenzt wären. Tatsächlich liegen die beobachteten Dauern dieser Ereignisse bei 2 bis 4 Tagen.

3.2 Ozonabbau durch Brom in der arktischen Troposphäre?

Die hohen Verluste von Ozon in der polaren Stratosphäre ("Ozonloch") durch katalytische Halogenreaktionen gelten als gut verstanden [siehe z.B. *Peter* 1994]. An den plötzlichen Ozonverlusten in der arktischen Troposphäre könnten ebenfalls Halogene, vor allem Brom, maßgeblich beteiligt sein (Abschnitt 3.2.1). Allerdings müssen komplexe, heterogene Mechanismen mit betrachtet werden, um eine ausreichende Konzentration "aktiven" Broms aufrechtzuerhalten (Abschnitt 3.2.2). Potentielle Quellen für Brom in der arktischen Troposphäre sind bislang noch nicht quantifizierbar (Abschnitt 3.2.3). Auch andere Halogene (Cl, I) scheinen einen Beitrag zum troposphärischen Ozonverlust in der Arktis zu leisten, aber Brom scheint die zentrale Rolle zuzukommen [*Platt und Janssen* 1995]. In Kapitel 8 werden erste Ergebnisse zu Bromoxidmessungen in der Troposphäre vorgestellt und deren mögliche Bedeutung für die Erklärung des plötzlichen arktischen Ozonverlustes diskutiert. Ein umfassend editierter Überblick zur atmosphärischen Halogenchemie ist bei *Wayne et al.* [1995] zu finden.

3.2.1 Ozonabbau und die Bildung von BrO

3.2.1.1 Katalytische Prozesse

Die Filter-Brom-Messungen während der plötzlichen Ozonabbauereignisse (Abschnitt 3.1) legen einen möglichen Brom-Mechanismus nahe. Mit dem Sonnenaufgang zu Beginn des polaren Frühjahrs kann Br₂ photolysiert werden:



$$J_{3,1} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (für Bedingungen Alert, Anfang April) [McConnell und Henderson 1993]}$$

Die entstehenden Bromatome reagieren schnell mit Ozon zu BrO:



$$k_{3,2} = 1.7 \times 10^{-11} \times \exp\{-(800 \pm 400) / T\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{DeMore 1994}]$$

$$k_{3,2}(298 \text{ K}) = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

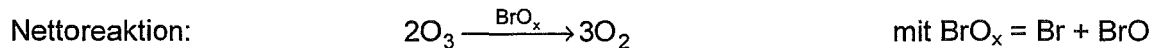
Bromoxid wird wiederum photolysiert



$$J_{3.3} \approx 6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (für Bedingungen Alert, Anfang April) [McConnell und Henderson 1993]}$$

Wobei in dieser Reaktionsfolge das Sauerstoffatom wieder mit O_2 zu Ozon reagiert, also netto kein Ozon zerstört wird. Jedoch wird Ozon zerstört wenn Bromoxid mit sich selbst reagiert und damit Br_2 recycelt (R3.4), ohne Ozon wieder zu produzieren. Der resultierende Ozonabbau ist nullter Ordnung in Ozon:

Katalytisches Schema I:



Dabei ist die BrO -Selbstreaktion geschwindigkeitsbestimmend (siehe Tabelle 3.1) für den Ozonverlust.

$$\frac{d}{dt}[\text{O}_3] = -2 \cdot k_{3.4}[\text{BrO}]^2 \quad (3.1)$$

$k_{3.4} / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Autoren
$9.58 \times 10^{-13} \exp\{(225 \pm 195) / T\}$	Sander und Watson [1981]
$(1.06 \pm 0.20) \times 10^{-12} \exp\{(251 \pm 56) / T\}$	Turnipseed et al. [1990]
$(2.75 \pm 0.50) \times 10^{-12}$, (298 K)	Mauldin III et al. [1993]
$(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-12}$, (298 K)	Le Bras [1993]

Tabelle 3.1: Reaktionskonstanten der BrO -Selbstreaktion

Die Untersuchung verschiedener Autoren zur BrO -Selbstreaktionskonstanten stimmen innerhalb der angegebenen Fehler von etwa 20% überein ($k_{3.4}(253 \text{ K}) = 2.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$). Das Verhältnis von $k_{3.4a} / k_{3.4b} \approx 5$.

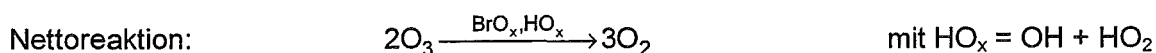
Die Ozon-Lebensdauer berechnet sich gemäß:

$$\tau_{O_3}^I = \frac{[O_3]}{2k_{3,4}[BrO]^2} \quad (3.2)$$

Die Bildung von BrO (R3.2) läuft sehr schnell ab. Aus $k_{3,2}$ und 40 ppb Ozon errechnet sich eine Konversions-Zeitkonstante $\tau_{Br \rightarrow BrO}$ von etwa 1.5 Sekunden.

Alternativ kann Br über die Reaktion von BrO mit HO_2 recycelt werden:

Katalytisches Schema II:



Für Schema II bestimmt Reaktion R3.5a die Geschwindigkeit.

$$k_{3,5a} (298 \text{ K}) = (3.3 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [Poulet et al. 1992, Le Bras 1993]$$

$$J_{3,6} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (für Bedingungen Alert, Anfang April)} \quad [McConnell und Henderson 1993]$$

wobei Reaktion $R_{3,5a}$ als ratenlimitierender Schritt mit $k_{3,5} = 3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Le Bras 1993] angesetzt wurde. Die Ozonabbaurate errechnet sich dann nach:

$$\frac{d}{dt}[O_3] = -k_{3,5}[BrO][HO_2] \quad (3.3)$$

Und die Ozonlebensdauer gemäß:

$$\tau_{O_3}^{II} = \frac{[O_3]}{k_{3,5}[BrO][HO_2]} \quad (3.4)$$

HOBr (aus Reaktion R3.5a) kann aber heterogen abgebaut und damit Schema II unterbrochen werden, wenn aktives Brom nicht recycelt werden kann (siehe Abschnitt 3.2.2). Beispielsweise führten $[HO_2] = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ zu einer BrO-Lebensdauer (bezüglich Reaktion 3.5a) von nur etwa 5 Minuten.

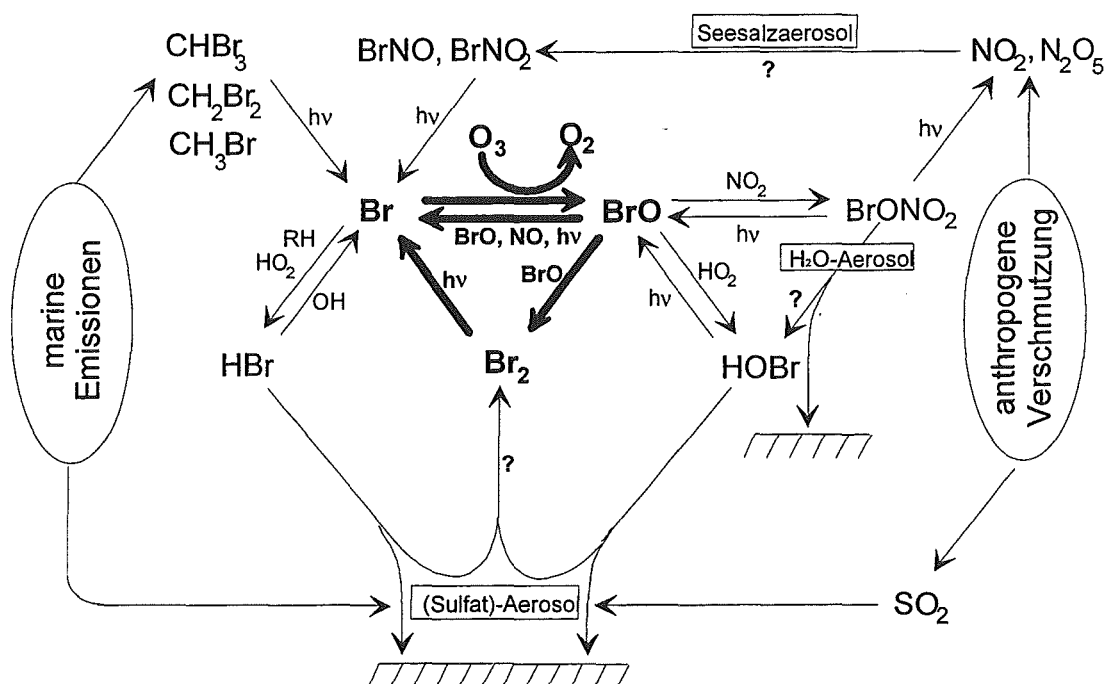


Abbildung 3.4: Überblick über mögliche Reaktionen troposphärischer Bromverbindungen. Der katalytische Ozonabbauprozess ist fett gezeichnet

Die Reaktion R3.5 besitzt möglicherweise einen anderen Produktkanal, der die Effizienz des katalytischen Prozesses verringern würde:



$$k_{3.5b} (250 \text{ K}) \leq 2.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

[Mellouki et al. 1994]

$k_{3.5b}$ ist sehr klein und R3.5b ist daher im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigbar.

Weitere qualitative und quantitative Merkmale der beiden katalytischen Schemen I + II werden in Kapitel 8 anhand der konkreten BrO-Messungen diskutiert. Einen Überblick über mögliche Bromreaktionen in der Troposphäre gibt Abbildung 3.4.

3.2.1.2 BrO-Br-Gleichgewicht

Neben den Reaktionen von BrO mit BrO und HO₂ in den Schemen I + II sind für das BrO-Br-Gleichgewicht auch die Reaktionen mit NO, ClO und DMS, die Br-Atome wieder freisetzen können von Bedeutung. Bei diesen Reaktionen bleibt das Gesamt-BrO_x erhalten:



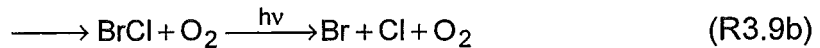
$$k_{3.8} = 8.8 \times 10^{-12} \exp\{(260 \pm 130) / T\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

[DeMore 1994]

$$k_{3.8}(298 \text{ K}) = 2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$k_{3.8}$ ist etwa 7-mal größer als die Selbstreaktionskonstante von BrO ($k_{3.4}$) und kann für BrO- und NO-Mischungsverhältnisse im ppt-Bereich gegenüber R3.4 dominieren.

BrO reagiert heftig mit ClO:



$$k_{3.9} (298 \text{ K, total}) \approx 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{DeMore 1994}]$$

Die Reaktionen R3.9a ($k_{3.9a} = 7.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$) und R3.9b ($k_{3.9b} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$) führen zum Ozonabbau, R3.9c nicht; das entstehende Sauerstoffatom reagiert schnell mit O_2 zu Ozon [LeBras und Platt 1995]. Reaktion R3.9 ist für den Fall von Interesse, daß neben BrO auch ClO in etwa gleicher Größenordnung auftritt [Platt und Janssen 1995]. R3.9 ist dann etwa 4.5-mal schneller als R3.4 (BrO-Selbstreaktion).

Die Reaktion von BrO mit DMS (Dimethylsulfid, marinen Ursprungs) sollte nur von geringer Bedeutung sein, da typische DMS-Mischungsverhältnisse über dem freien Ozean im Bereich 5 ppt bis 50 ppt variieren. In Küstennähe (mit Algenfelder) wurden aber auch schon bis zu 1 ppb DMS gefunden:



$$k_{3.10} = 2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{Barnes et al. 1991}]$$

Allerdings ist Reaktion R3.10 interessant für den Abbau von DMS. Toumi et al. [1994] zeigen, daß schon etwa 1ppt BrO einen Anteil von 44% des DMS abbauen kann (bislang werden OH- und NO_3 -Reaktionen als dominierende Senken angesehen).

Faßt man die obigen Reaktionen zusammen, so kann das $[\text{BrO}] / [\text{Br}]$ Gleichgewicht über Gleichung 3.5 abgeschätzt werden:

$$\frac{[\text{BrO}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_{3.2} \cdot [\text{O}_3]}{k_{3.4} \cdot [\text{BrO}] + k_{3.9} \cdot [\text{ClO}] + k_{3.8} \cdot [\text{NO}] + k_{3.10} \cdot [\text{DMS}] + J_{3.3}} \quad (3.5)$$

Tabelle 3.2 stellt eine Reihe möglicher Konstellationen zusammen. Beispielsweise findet man für das reine Schema I (s.o.) bei 40 ppt Ozon und 10 ppt BrO $[\text{BrO}] / [\text{Br}] \approx 90$.

[BrO] / [Br]	O ₃	BrO	NO	ClO	DMS	$J_{3.3}$
	[ppb]	[ppt]	[ppt]	[ppt]	[ppt]	s ⁻¹
10	4	1	-	-	-	6.7×10^{-3}
102	40	1	-	-	-	6.7×10^{-3}
92	40	10	-	-	-	6.7×10^{-3}
47	40	100	-	-	-	6.7×10^{-3}
50	40	10	10	-	-	6.7×10^{-3}
59	40	10	-	10	-	6.7×10^{-3}
48	40	10	-	-	1000	6.7×10^{-3}
60	40	10	5	0.5	100	6.7×10^{-3}

Tabelle 3.2: Verschiebung des Verhältnis der [BrO] / [Br] in Abhängigkeit von O₃, NO, ClO und DMS. Eingerahmte Konstellationen spiegeln den reinen BrO-O₃ -Fall und einen eher realistischen Fall wieder (Reaktionskonstanten für 298 K, ohne weitere KW- und Aerosol Reaktionen, (vgl. Kapitel 8)).

3.2.2 Deaktivierung von BrO_x

Die katalytischen Ozonabbaschemen I + II sind idealisierte Prozesse, basierend auf der Annahme, daß Br-Atome ausschließlich mit Ozon reagieren. Hierbei würde die Konzentration von BrO_x erhalten bleiben. Konkurrierende Br-Reaktionen beschränken jedoch die Lebensdauer von BrO_x und bewirken damit einen Abbruch des katalytischen Ozonabbaus. Weitere (heterogene) Prozesse, die in der Lage wären BrO_x wieder freizusetzen, müssen hinzugefügt werden (Abschnitt 3.2.3).

Über die Bildung von HBr und BrONO₂ wird BrO_x deaktiviert:



$$k_{3.7} (298 \text{ K}) = 1.5 \times 10^{-11} \exp\{(600 \pm 600) \text{ K/T}\} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{DeMore 1994}]$$

$$k_{3.7} (298 \text{ K}) = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Unter der Annahme von $[\text{HO}_2] = 2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (für arktische Frühjahrsbedingungen [LeBras 1993]) wäre erst nach 6 Tagen mehr als die Hälfte des BrO_x abgebaut (für $[\text{BrO}]/[\text{Br}] \approx 60$).

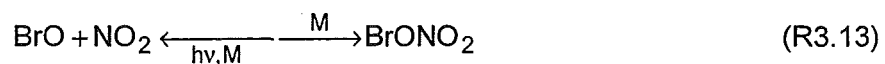
Dagegen können Reaktionen mit Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen BrO_x rapide vermindern, z.B.:



$$k_{\text{Br}} [\text{RH}] \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

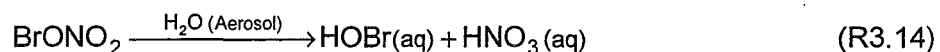
Hierbei wurden $\text{RH} = (40 \text{ ppt HCHO}, 60 \text{ ppt CH}_3\text{CHO}, 800 \text{ ppt C}_2\text{H}_2 \text{ und } 200 \text{ ppt C}_2\text{H}_4)$ und die zugehörigen Reaktionskonstanten angesetzt (vgl. *McConnel und Henderson [1993]*), wobei für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (aber nicht für Olefine) auch Br-Anlagerung statt H-Abstraktion erfolgen kann. Demnach wäre bereits nach 30 Minuten BrO_x auf weniger als 1/e reduziert.

Weiterhin ist die Reaktion von BrO mit NO_2 wichtig:



$$k_{3,9} = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{Thorn et al. 1993}]$$

Bereits (typische) 10 ppt NO_2 schaffen es ebenfalls innerhalb nur etwa 30 Minuten BrO nach BrONO_2 zu konvertieren. Allerdings würde BrONO_2 photolysiert werden ($J = 1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [*McConnel et al. 1992*]) und im geringeren Maße thermisch zerfallen. Daraus errechnet sich ein Photolysegleichgewicht $[\text{BrONO}_2] / [\text{BrO}] \approx 4$. Die 4-fache Menge des aktiven Broms wäre alleine in der Reservatspezies BrONO_2 gespeichert. Photolyse und thermischer Zerfall sind aber nicht die einzigen möglichen Senken für BrONO_2 :



Zugehörige BrONO_2 Verlustraten von etwa $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [*McConnel 1993*] liegen in der gleichen Größenordnung wie die Photolysefrequenz.

Auch HBr könnte mit ähnlichen Reaktionsraten heterogen abgebaut werden. Heterogene Reaktionen für beide Senkenspezies - HBr und BrONO_2 - bedeuten daher den ultimativen Verlust von aktivem Brom, wenn keine ausreichend schnellen Rekonvertierungsmechanismen existieren, die diese Bromspezies wieder recyceln (vgl. Abbildung 3.4 und Abschnitt 3.2.3.2).

Die stärkste Gasphasenreaktion, die HBr wieder zu Br rekonvertiert ist:



$$k_{3,11} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [\text{DeMore 1994}]$$

Die Bedeutung dieser Reaktion ist aber eher gering, da OH-Konzentrationen in der Größenordnung von nur einigen 10^5 cm^{-3} zu erwarten sind (gleiches gilt für eine weitere mögliche BrO-Senke über OH-Reaktion: $\text{BrO} + \text{OH}$, $k = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

3.2.3 Potentielle Quellen von BrO_x

Die wichtigste Quelle bromierter Verbindungen der Troposphäre ist die Meeresoberfläche. Methylbromid (CH_3Br) ist global mit einer Quellstärke von etwa 100 Gg (10^{11} g) / Jahr die häufigste gasförmige Bromspezies (global etwa 9 ppt bis 16 ppt) [Khalil et al. 1993, Sturges et al. 1993]. Anthropogene Anteile sind etwa 35% [Singh and Kanakidou 1993]. Die CH_3Br -Lebensdauer in der Troposphäre beträgt jedoch 1 bis 2 Jahre und wird im wesentlichen durch OH-Reaktionen beschränkt. Die Freisetzung von Brom aus dem CH_3Br -Abbau stellt daher lokal nur eine schwache Brom-Quelle dar. Auch CH_2Br_2 (global etwa 2 ppt über Ozeanen [Penkett et al. 1985]) besitzt eine lange Lebensdauer (etwa 0.4 Jahre) und bedeutet für die lokale Troposphäre eine schwache Bromquelle.

Andere kurzlebige gasförmige Bromverbindungen könnten in Form von weiteren bromierten Kohlenwasserstoffen direkt von der Meeresoberfläche emittiert (Abschnitt 3.2.3.1) oder über verschiedene Mechanismen von Seesalzaerosolen (oder der Meereisoberfläche) freigesetzt werden (Abschnitt 3.2.3.2) und lokal weitaus höhere Konzentrationen als Methylbromid erreichen. Bisher sind die Produktionsmechanismen in der Atmosphäre nicht nachgewiesen und daher noch spekulativ.

3.2.3.1 Photolyse bromierter Kohlenwasserstoffe

Bromoform (CHBr_3) wurde über Ozeanen praktisch weltweit nachgewiesen. Typische Mischungsverhältnisse liegen bei etwa 0.5 bis 2 ppt [Penkett et al. 1985, Class und Ballschmiter 1988]. In Küstennähe über Algenfelder wurden sogar Mischungsverhältnisse von 10 ppt bis 200 ppt gemessen [Class und Ballschmiter 1988]. In der polaren Troposphäre variieren die Mischungsverhältnisse von Hintergrundwerten (etwa 1.5 ppt [Sturges et al. 1993]) bis zu etwa 10 ppt im arktischen Frühjahr [Cicerone et al. 1988, Reifenhäuser und Heumann 1992]. Bromoform kann bei Wellenlängen unter 340 nm photolysiert werden [Moortgat et al. 1993]:



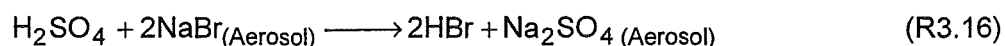
Moortgat et al. berechnen mit Hilfe von Strahlenflußmodellen Photolyseraten für Zenitwinkel von 80° bis 65° von etwa 1×10^{-7} bis $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Die Lebensdauer betrüge dann etwa 10 Wochen. Damit ist diese Bromquelle zu schwach um den plötzlichen Ozonverlust zu bewirken.

In arktischen und antarktischen Oberflächenwasser wurden eine ganze Reihe flüchtiger bromierter Kohlenwasserstoffe nachgewiesen und als Produkt biologischer Aktivitäten von

Makro- und Mikroalgen in Wasser und Meereis erkannt [Laturnus 1993, Sturges 1992, 1993, Moore *et al.* 1993]. Dazu gehören CHBr_3 , CH_2Br_2 , CHBr_2Cl , CH_2BrCl , CHBrCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Diese Verbindungen werden durch OH-Angriff abgebaut [Mellouki *et al.* 1992] und haben unter polaren Bedingungen (niedrige OH-Konzentrationen) eine lange Lebensdauer. Andererseits wurden in der Arktis hohe Werte der totalen organischen Bromverbindungen gemessen [Berg *et al.* 1983, Barrie *et al.* 1994a] (bis zu etwa 120 ppt), die während des Frühjahrs mit den Ozonkonzentrationen antikorrelieren. Dennoch bleibt der ursächliche Zusammenhang zwischen den hohen Konzentrationen der gefundenen Bromalkane und Ozon unverstanden.

3.2.3.2 Freisetzung von Brom aus dem Aerosol

Das Austreiben von Halogenen aus Seesalzaerosol über Sulfatanlagerung ist ein bekanntes Phänomen (Seesalz enthält 55.5 gew.% Chlor, 0.19 gew.% Brom und 2×10^{-5} gew.% Iod).



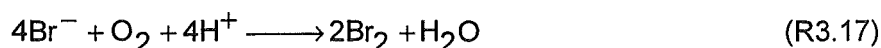
Über den Ozeanen findet man typische Abreicherungs-faktoren von Halogenen (bezüglich der Meerwasserverhältnisse von Halogenen/Natrium) von etwa 0.88 für Chlor und 0.82 für Brom [Warneck 1988, McInnes *et al.* 1994]. Gleichzeitig sind die Sulfation-Anteile um das 3- bis 4-fache erhöht. Die Halogene werden aber als HCl bzw. HBr ausgetrieben, Verbindungen die in der Troposphäre photochemisch nicht aktiv sind. Auch in der Arktis kann eine Cl-Abreicherung beobachtet werden [Sturges and Barrie 1988]. Aber Brom zeigt im Gegensatz zu Beobachtungen in den niedrigen und mittleren Breiten in der Arktis keine Abreicherung, sondern (außer zum Teil im Sommer) eine Anreicherung [Sturges and Barrie 1988]. Folgt man diesen Autoren, so kann als Quelle von partikelgetragendem Br nicht alleine auf Seesalzaerosol, sondern zu etwa gleichem Anteil auf Br-Einträge aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (antransportiert aus niedrigeren Breiten) zurückgeführt werden. Dieser Ansatz erklärt die gefundenen Br-Konzentrationen (= „Hintergrund-Br“) im Sommer und Herbst quantitativ sehr gut. Im Frühjahr werden in Alert aber Anreicherungen (bezüglich Hintergrund-Br) von bis zu mehr als einen Faktor 100 beobachtet. Der Anreicherungsprozeß ist bislang unklar (vgl. Abschnitt 3.1.1). Für Iod sind hohe Anreicherungen auf Aerosolen bekannt. In Alert findet man typischerweise einen Faktor 1000 bis 10000 [Sturges and Barrie 1988]. Die Autoren vermuten, daß anorganische Iodverbindungen von Aerosolen aus der Gasphase entfernt werden.

Um für die oben beschriebenen photochemischen Br-Mechanismen zu Verfügung zu stehen, muß Brom erst von den Aerosolen freigesetzt werden. In der Literatur werden verschiedene Wege diskutiert:

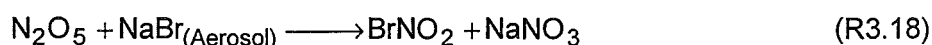
- McConnell *et al.* [1992] schlagen einen komplexen naßchemischen Mechanismus mit Hilfe von Photoionisation (durch Sonneneinstrahlung) von gelöstem organischem Material auf der

Oberfläche von Aerosolen oder auf der Meereisbedeckung vor. Dabei würde Br_2 freigesetzt werden.

- *Mozurkewich* [1995] beschreibt einen komplexen Mechanismus über die Flüssigphasen-Oxidation von Br^- unter Einwirkung freier Radikale auf sulfathaltigen Seesalzaerosolen.
- Gasförmiges HBr (reagiert mit Aerosolen und geht in Lösung (H^+Br^-)). *McConnell et al.* [1992] schlagen die Wiederfreisetzung von Br_2 auf Aerosolen über eine komplexe Reaktion (Nettoreaktion R3.16) vor.

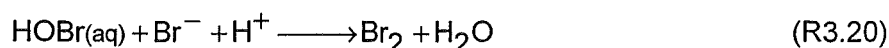


- In der arktischen Troposphäre könnten (während der polaren Nacht) NO_2 und N_2O_5 aus anthropogener Belastung (siehe Abschnitt 3.1.2) mit Seesalzaerosolen (NaCl) reagieren. Dabei würde BrNO oder BrNO_2 entstehen (R3.18 und R3.19) und nach dem arktischen Sonnenaufgang rasch photolysiert werden und Br-Atome bilden [*Finlayson-Pitts et al.* 1990, *Finlayson-Pitts and Johnson* 1988, *Sturges* 1989, und vgl. *Behnke et al.* 1991, 1992, 1993]. Es bliebe allerdings das Problem, daß nach dem arktischen Sonnenaufgang das freigesetzte aktive Brom wegen seiner kurzen Lebensdauer (wahrscheinlich nur Tage, ohne zusätzliche Mechanismen die das aktive Brom recyceln) rasch verschwunden wäre. N_2O_5 kann auch mit H_2O zu HNO_3 reagieren, gefolgt von der HNO_3 -Reaktion an Seesalzaerosol (NaBr) unter Bildung von NaNO_3 und HBr . Darüberhinaus spielt Reaktion R3.18 nach dem arktischen Sonnenaufgang wahrscheinlich schon deshalb keine Rolle, da der photolytische Verlust von NO_3 (und damit der Verlust von N_2O_5) zu extrem niedrigen N_2O_5 -Konzentrationen führt.



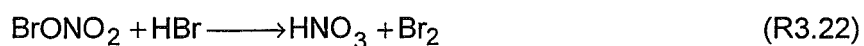
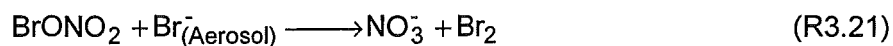
Dagegen würde nach Sonnenaufgang NO_x in Reaktion R.19 (gefolgt vom photolytischen Zerfall von BrNO) die Konvertierung von $\text{Br}^-_{\text{Aerosol}}$ zu aktivem Brom katalysieren. Doch nach *Finlayson-Pitts et al.* [1990] ist Reaktion R3.19 zu langsam um ausreichende Bromkonzentrationen zu erzeugen.

- *Fan and Jacob* [1992] stellen einen anderen Mechanismus auf, bei dem zunächst HBr , HOBr und BrONO_2 in Lösung (Sulfat-sauer, $\text{pH} \approx 0$) gehen und dann über (R3.14 + R3.20) reagieren:



Das rekonvertierte Br_2 geht in die Gasphase über. *Zetsch und Benke* [1993] zeigen anhand von Laborexperimenten, daß ein Prozeß wie R3.20 nicht nur in Lösung, sondern auch an Eisoberflächen stattfinden kann, wobei angenommen wird, daß HOBr auch an Eisoberflächen dissoziiert. Ein solcher Prozeß wäre sehr effektiv, da sich auf Oberflächen hohe Konzentrationen einstellen können. Jüngste Laboruntersuchungen von *Abatt* [1994] unterstützen diese Einschätzung. Abatt fand einen Akkommodationskoeffizienten für HOBr auf Eis (mit HBr im Überschuß) von etwa 0.12 (bei 228 K). Interessanterweise kann Reaktion R3.20, in Anschluß an die Reaktion R3.5a oder R3.14, zusammen mit R3.2 und R3.3 einen autokatytischen Zyklus beschreiben der netto aktives Brom von Aerosolen freisetzen könnte: $\text{Br} + \text{Br}^-_{\text{Aerosol}} + \text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{BrO} + \text{OH}^-$ [Platt 1996].

- Die Br - und BrO Verlustreaktionen R3.12 und R3.13 führte zur Bildung der Reservatspezies HBr und BrNO_3 . Über den Reaktionspfad R3.21 (auf Aerosolen) und R3.22 (in der Gasphase) kann Brom wieder reaktiviert werden:



Die Brommoleküle werden rasch zu Bromatome photolysiert.

Alle erwähnten Erklärungsansätze sind rein spekulativ. Primärquellmechanismen beziehungsweise Reaktivierungsmechanismen für aktives Brom in der arktischen Troposphäre sind bis heute nicht nachgewiesen.

3.3 Vergleich mit "ungestörtem" Ozon der Troposphäre

Auch in den mittleren und niedrigen Breiten sind variable Ozonmischungsverhältnisse von nahe 0 ppb bis 100 ppb in der bodennahen Troposphäre nichts außergewöhnliches. Photochemische Mechanismen können sowohl zu hohen als auch zu niedrigen Ozonwerten führen (Abschnitt 3.3.1). In der freien Troposphäre sind vor allem Injektionen von ozonreicher stratosphärischer Luft die Hauptozonquelle (siehe Abschnitt 3.1.3). Die trockene Deposition am Boden bewirkt neben der photochemischen Zerstörung den größten globalen Ozonverlust. Die Anteile der jeweiligen Beiträge zur lokalen Ozonbilanz hängen stark von der Meteorologie, der Konzentration der chemischen Vorläufer von Ozon, und damit von der geographischen Lage und der Höhe über dem Boden ab. Auch in den arktischen Regionen wirken diese "normalen" Mechanismen. Daher muß der plötzliche Ozonverlust in der arktischen Troposphäre mit den bekannten Mechanismen verglichen werden.

3.3.1 Ozonproduktion und -destruktion in der Troposphäre

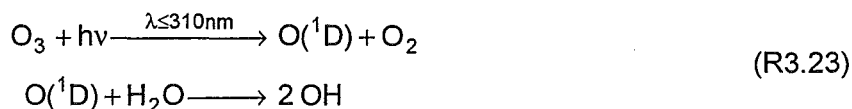
Photochemischer Produktion von Ozon ist in der kontinentalen bodennahen Troposphäre die dominierende Ozonquelle. Deren Anteil wird zunehmend erhöht durch steigende anthropogene Emissionen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen aus Verbrennungsprozessen jeglicher Art. Dies führt heute in der nördlichen Hemisphäre zu stetig steigenden globalen troposphärischen Ozonkonzentrationen [Oltmanns und Levi II 1994]. Nach Janach [1989] und Volz und Kley [1988] hat sich beispielsweise die mittlere Ozonkonzentration in Bodennähe über dem europäischen Kontinent etwa verdreifacht. Von dieser tendenziellen Entwicklung sind auch die "Reinluftgebiete" der Arktis nicht ausgeschlossen [Oltmanns und Levi II 1994] (siehe Abschnitt 3.3.1.1).

Law and Pyle [1993] und Crutzen and Zimmerman [1991] zeigen anhand von Modellrechnungen, daß für die obere Troposphäre der Nordhemisphäre zu Frühjahrsbeginn direkte stratosphärische Beiträge klar dominieren. Photochemische Produktion von Ozon spielt hier praktisch keine Rolle. In Bodennähe ist die Ozonbilanz während des gesamten Winters bis zum Frühjahr im wesentlichen durch troposphärischen interzonalen An- und Abtransport und trockene Deposition (siehe Abschnitt 3.3.2) am Boden bestimmt. Im Verlauf des gesamten Sommers ist aber in der gesamten Nord-Troposphäre die photochemische Produktion von Ozon, als stärkste Quelle in Bodennähe, und die trockene Deposition von Ozon, als stärkste Netto-Senke, dominierend.

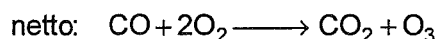
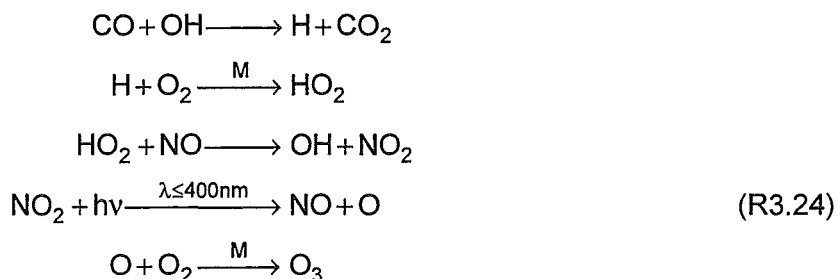
Für die Troposphäre in der Nordhemisphäre kann folgendes zusammengefaßt werden: In Bodennähe (jedoch nicht im Gebirge) kann der direkte stratosphärische Beitrag zum Ozonbudget vernachlässigt werden. Ozontransport findet hier in der Regel durch horizontalen Austausch von Luftmassen statt. Herrschen darüber hinaus Inversionswetterlagen vor, kann über den Kontinenten sogar dieser Luftmassenaustausch nur schwach wirken und ausschließlich lokale Effekte überwiegen. Dies bedeutet einerseits für antropogen belastete Gebiete eine Ozonproduktion (bisher zum Photosmog) innerhalb der photochemisch aktiven Jahres- und Tageszeiten (mit einem Maximum im Frühsommer), andererseits für unbelastete Gebiete sowie für die photochemisch inaktiven Jahres- und Tageszeiten eine dominierende Ozondestruktion durch trockene Deposition. Jedoch weichen vor allem im Frühjahr die Beobachtungen in den arktischen Regionen von dem allgemeinen Trend ab [Levi II et al. 1985]. Einerseits findet man einen erhöhten stratosphärischen Ozoneintrag in die Troposphäre, andererseits zeigt die Ozonkonzentration im Frühjahr bis Frühsommer gerade ein Minimum und im Winter ein Maximum [Oltmanns und Levi II 1994] (siehe hierzu Abschnitt 3.1), also eher ein den niedrigen Breiten entgegengesetztes Verhalten.

3.3.1.1 Photochemische Produktion und Destruktion von Ozon in der Troposphäre

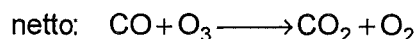
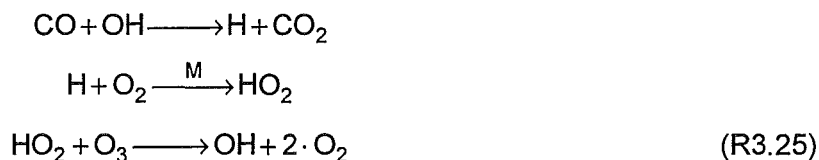
Ozon wird von ultravioletter Strahlung ($\lambda < 310 \text{ nm}$) photolysiert. Die Photolyseprodukte sind ein Sauerstoffmolekül O_2 und ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom $\text{O}(^1\text{D})$. Die Reaktion von typischerweise 10 % der $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasserdampf führt zur Bildung von OH-Radikalen:



Die Bildung von OH ist von grundlegender Bedeutung für die atmosphärische Chemie, denn die Reaktion der meisten Spurengase mit dem OH-Radikal leitet ihre Oxidation ein. Der Reaktion R3.23 folgt einer der beiden fundamentalen Reaktionsketten der atmosphärischen Chemie R3.24 oder R3.25, je nach vorherrschender NO-Konzentration die durch die Reaktion z. B. mit CO eingeleitet wird (OH reagiert in Reinfluft etwa zu 75% mit CO und der Rest fast komplett mit CH₄).



Dieser Mechanismus bewirkt eine Netto-Produktion von Ozon. Alternativ ist bei niedrigen NO-Konzentrationen die folgende Reaktionskette vorherrschend:



Also eine Netto-Destruktion von Ozon. Der Wendepunkt der Dominanz einer der beiden Reaktionsketten R3.24 oder R3.25 ist durch das Konzentrationsverhältnis [NO]/[O₃] bestimmt. Für Werte kleiner 2×10^{-4} ist die Reaktionskette R3.25 dominant, ansonsten R3.24 [Crutzen and Zimmermann 1991]. Für typische troposphärische Ozonkonzentrationen von 20 ppb bis 40 ppb entspricht dies einem NO-Schwellenwert von etwa [NO] = 4 ppt bis 8 ppt. Ein NO-Mischungsverhältnis von mehr als etwa 8 ppt, wie man sie heute fast überall in kontinentalen Luftmassen findet, bewirkt also netto eine Ozonproduktion.

NO steht am Tag in einem photolytischen Gleichgewicht mit NO₂ (siehe Kapitel 2). Mehr als 50% der Stickoxide NO_x (= NO + NO₂) liegen hier als NO vor. Heute sind die anthropogenen Emissionen von Stickoxiden (durch Verbrennungsprozesse jeglicher Art) größer als die natürlichen [Crutzen and Zimmermann 1991] wie z. B. Biomassenverbrennung und Bakterienaktivitäten im Boden. Daher kommt es abhängig von der Besiedlungsdichte und der

Industrialisierung zu stark variierenden Konzentrationen. In ländlichen Gebieten kann man typischerweise mehr als etwa 0.5 ppb NO finden. Über dicht besiedelten urbanen Flächen sogar 10 ppb und mehr.

NO_x besitzt eine troposphärische Lebensdauer von wenigen Tagen (typisch 1 - 2 Tage in mittleren Breiten). Daher können Luftmassen, die nach einer Transportzeit von etwa 2 Wochen in einem NO_x-quellfreien Gebiet eintreffen, NO-Mischungsverhältnisse von weniger als 10 ppt besitzen. Trotz des zunehmend dominierenden Einflusses des antropogenen NO_x sind immer noch Reinluftgebiete, wie die südlichen Polarregionen oder die kontinentalfernen Gebiete der Weltmeere, insbesondere in den Breiten der innertropischen Konvergenzzone [Johnson *et al.* 1990], mit einer überwiegenden Netto-Ozon-Destruktion zu finden.

Auch bei Messungen von NO in Barrows wurden im Frühjahr und Sommer 1990 tatsächliche NO-Mischungsverhältnisse von weniger als 5 ppt, bei 40 ppb Ozon gefunden [Honrath and Jaffe 1992]. Einige höhere Werte im Frühjahr (bis 35 ppt im Stundenmittel) können die Autoren auf den beobachteten Verlust von NO_y (thermischen Zerfall von PAN) zurückführen. In der "Nacht" (Sonnenzenitwinkel >85°) sind die NO-Mischungsverhältnisse sogar kleiner 2 ppt. Während der Perioden mit erhöhtem NO_x könnte Ozon lokal produziert werden. Einen klaren Hinweis gibt es nicht.

Oltmanns und Levi II [1994] untersuchen Variationen und Trends von Ozon (u.a.) in Barrow von 1975 bis 1991. Für die Winter- und Frühjahrsmonate Januar bis März zeichnet sich kein Trend der Ozonwerte (um 30 ppb) ab. Jedoch in den Sommermonaten Juli bis September steigt die Ozonkonzentration in den letzten beiden Jahrzehnten kontinuierlich an. Ob die Beobachtungen in Barrow Transportereignisse oder Einflüsse lokaler Verschmutzung wiedergeben ist nicht geklärt. Auch Flugzeugmessungen von Ozon und NO_y-Spezies von Singh *et al.* [1992] im Sommer über der artischen Tundra deuten auf PAN als Reservoir- und Transportspezies für erhöhtes NO_x (und damit auf erhöhte Ozonproduktion) in der arktischen Troposphäre hin. Bottenheim *et al.* [1990] berichten über Untersuchungen von erhöhten Konzentrationen oxidierter Stickstoffverbindungen (NO₂, HNO₃, NO₃⁻, PAN, C₃-C₇-Alkylnitrate) während des arktischen Frühjahrs 1988. Eine Korrelation dieser Verbindungen mit der Ozonkonzentration konnte aber nicht gefunden werden. Das heißt, für die arktische Troposphäre konnte trotz einiger Untersuchungen der Einfluß der lokalen Photochemie auf das Ozon-Budget nicht geklärt werden.

3.3.1.2 Wichtige atmosphärische Senken von Ozon

Die Gasphasenreaktion (in R3.3) $O_3 + HO_2 \rightarrow 2O_2 + OH$ verbunden mit Verlustreaktionen von HO_x (HO_x = OH + HO₂) ist der größte homogene Gasphasenverlust von Ozon. Hierbei werden Verluste im HO_x-Zyklus zum Beispiel wie in R3.26 oder R3.27 durch Neubildung auf Kosten des Ozonbudgets ausgeglichen. Andere homogene Reaktionen wie beispielsweise die Ozonolyse

von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen oder die Reaktionen mit Terpenen spielen in der Nähe der jeweiligen Quellen eine Rolle (beispielsweise Terpen in Wäldern).



In anthropogen stark belasteten Gebieten kann insbesondere während Inversionswetterlagen (in der Nacht, wenn NO_2 nicht photolysiert wird) über die Bildung von NO_3 und N_2O_5 und deren heterogene Verluste, Ozon in der Größenordnung ppb/Stunde abgebaut werden (vgl. Kapitel 2). Direkte heterogene Verluste von Ozon spielen wegen seines niedrigen Akkommodationskoeffizienten an Wasseroberflächen keine Rolle. Ein Ozonabbau, der dennoch in Wolken beobachtet wird, kann über heterogene HO_2 Reaktionen an den Wolkentröpfchen erklärt werden [Lelieveld und Crutzen 1991]. Für die meist "trockene" arktische Troposphäre sollten diese Prozesse unbedeutend sein.

3.3.2 Trockene Deposition von Ozon

Die bedeutenste Netto-Senke für Ozon in der bodennahen Troposphäre ist die trockene Deposition (Ozonverluste durch Reaktionen an der Bodenoberfläche). Typische Depositionsgeschwindigkeiten variieren von weniger als 0.1 cm/s über dem Meer oder Eis bis mehr als 0.6 cm/s über Wald (vgl. Kawa and Pearson [1989]). Wesely *et al.* [1981] geben für die Depositionsgeschwindigkeit über Wasser und Eis einen genaueren Wert von 0.025 cm/s an. Für die Arktis könnte dies beispielsweise bedeuten, daß bei starken Inversionswetterlagen mit einer 500 m hohen Inversionsschichtdicke Ozon binnen etwa 23 Tagen auf 1/e des Ausgangswertes reduziert werden kann. Der schnelle Ozonverlust während des arktischen Frühjahrs kann also hiermit nicht bewirkt werden. Wie oben bereits erwähnt, gibt es einen Hinweis auf eine etwa 8 mal höhere Ozon-Depositionsgeschwindigkeit über der arktischen Eisbedeckung von etwa 0.2 cm/s [denHartog 1992]. Der Mechanismus ist nicht geklärt. Die zugehörige 1/e-Zeit wäre dann nur noch etwa 3 Tage. Allerdings wäre auch dieser Prozeß noch zu langsam um den schnellen beobachteten Ozonverlust zu erklären.

4 Instrumenteller Teil

Die spektroskopischen Messungen wurden mittels der "Lang-Pfad Differentiellen-Optischen-Absorptions-Spektroskopie (LP-DOAS)" durchgeführt. DOAS untersucht atmosphärische Spurengasabsorptionen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich von etwa 230 nm bis 700 nm. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür insgesamt zwei verschiedene Instrumente eingesetzt. Ein erstes, in Komponenten bereits existierendes Meßsystem wurde um ein Spiegelteleskop ergänzt und für NO₃-Messungen in Jülich und auf der Kollerinsel verwendet. Ein zweites Meßsystem, bestehend aus einem neu entwickelten Spektrographen und einem weiteren Spiegelteleskop wurde für den Einsatz in der Arktis konzipiert und ermöglichte die Messungen von Bromoxid in Alert. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 6 beschrieben.

4.1. Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie (DOAS)

In der Literatur sind Technik und Anwendung des DOAS-Prinzips bereits ausführlich diskutiert worden, so daß es an dieser Stelle nur skizziert werden soll. Wenn nicht anders verwiesen, sind Erläuterungen zum DOAS-Prinzip dem Beitrag von *Platt* [1994] entnommen. Das Prinzip basiert auf der Absorption von Licht einer künstlichen Lichtquelle entlang eines langen Lichtpfades in der Atmosphäre. Der Vorteil dieser Methode liegt in dem direkten, absoluten und in-situ Nachweis von Spurengasen anhand ihrer spezifischen spektralen Absorptionsstruktur. LP-DOAS eignet sich für die Messung einer ganzen Reihe von Spurengasen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Absorptionen von O₃, SO₂, HNO₂, NO₂, CH₂O, NO₃ und BrO untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Moleküle werden in Kapitel 5 vorgestellt.

4.1.1 Absorptionsmessungen in der Atmosphäre

Verschiedene atmosphärische Spurengase können Licht im sichtbaren und nahen UV-Bereich absorbieren. Zusätzlich zur Absorption schwächen Mie- und Rayleighstreuungsprozesse die Lichtintensität. Der gesamte Extinktionsprozeß kann empirisch durch das Lambert-Beer Gesetz beschrieben werden:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-L \cdot (\epsilon_{\text{Mie}}(\lambda) + \epsilon_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot c_i)\} \quad (4.1)$$

Hierbei sind c_i die mittlere Konzentration der i -ten Spurengas-Komponente längs der Pfadlänge L , $\sigma_i(\lambda)$ der totale Absorptionsquerschnitt der i -ten Komponente bei der Wellenlänge λ ; ϵ der Extinktionskoeffizient für Mie- beziehungsweise Rayleighstreuung sowie $I_0(\lambda)$ und $I(\lambda)$ die

Lichtintensitäten vor beziehungsweise nach dem Durchgang durch die Atmosphäre. Der Exponent von Gleichung 4.1 wird auch Optische Dichte (O.D.) genannt.

4.1.2 Differentielle Optische Dichte

Die genaue Ausgangslichtintensität $I_0(\lambda)$ ist der LP-DOAS-Messung nicht zugänglich. Da der Absorptionsquerschnitt eines Moleküls wellenlängenabhängig ist, läßt sich das Verhältnis der Lichtintensität bei verschiedenen Wellenlängen betrachten ("on-line" zu "off-line"). Unterscheidet man weiterhin Absorptionen die schwach wellenlängenabhängig sind (breitbandige spektrale Strukturen) von denen, die stark Modulationen mit der Wellenlänge aufweisen (schmale Absorptionsbanden) kann die Absorption wie folgt beschrieben werden:

$$\text{O.D.}(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \cdot (\varepsilon_{\text{Mie}}(\lambda) + \varepsilon_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \alpha_B(\lambda) + \sum_i \Delta\sigma_i(\lambda) \cdot c_i) \quad (4.2)$$

Hierbei sind $\alpha_B(\lambda)$ die Summe aller breitbandigen Absorptionen und $\Delta\sigma_i(\lambda)$ der verbleibende "differentielle" Absorptionsquerschnitt der schmalbandigen Absorption der i -ten Komponente. Beispielsweise besitzen die Spektren der hier untersuchten Spurengase Bandbreiten im Bereich von wenigen nm. Dagegen zeigt die Streuextinktion nur schwache Wellenlängenabhängigkeit ($\varepsilon_{\text{Mie}}(\lambda) \sim (\lambda^{-2} - \lambda^{-3})$ und $\varepsilon_{\text{Rayleigh}}(\lambda) \sim \lambda^{-4}$). Mit einem geeigneten Hochpaßfilter können die breitbandigen Strukturen eliminiert werden (siehe Kapitel 5). Die verbleibende schmalbandige Absorption wird durch die "Differentielle Optische Dichte" ($\Delta\text{O.D.}$) beschrieben:

$$\Delta\text{O.D.}(\lambda) = \ln \left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \cdot \sum_i \Delta\sigma_i(\lambda) \cdot c_i \quad (4.3)$$

$I'_0(\lambda)$ ist die Intensität an der Stelle λ ohne Absorption und wird zum Beispiel durch Interpolation aus dem gemessenen Absorptionsspektrum bestimmt (vgl. Abbildung 4.1).

$$I'_0 = \frac{I_2(\lambda_0 - \lambda_1) + I_1(\lambda_2 - \lambda_0)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.4)$$

Für die Berechnung der optischen Dichte einer Spurengasabsorption wird die Absorptionstiefe $I(\lambda)/I'(\lambda)$ einer Absorptionsbande ausgemessen. Aus bekanntem differentiellem Absorptionsquerschnitt und der Absorptionsweglänge kann in einfacher Weise die Spurengaskonzentration bestimmt werden. Um interferierende Absorptionen von mehreren Spurengasen unterscheiden zu können, müssen zugehörige Referenzspektren an das

Meßspektrum angepaßt werden. In Kapitel 5 wird die spektrale Auswerteprozedur für konkrete Fälle näher erläutert.

Ein offensichtlicher Vorteil dieser differentiellen Form der Absorptionsspektroskopie liegt darin, daß die Ausgangsintensität des Lichtes I_0 , und damit auch Transmissionseigenschaften des Instrumentes, nicht genau bekannt sein müssen. Allerdings dürfen zeitliche Schwankungen der gemessenen Lichtintensität, zum Beispiel aufgrund atmosphärischer Dichteschwankungen (fluktuierende "thermische Linsen"), den spektralen Intensitätsverlauf nicht beeinflussen. Die Spektren müssen daher schneller als die Dichteschwankungen (typ. 1 Hz - 20 Hz) abgetastet werden.

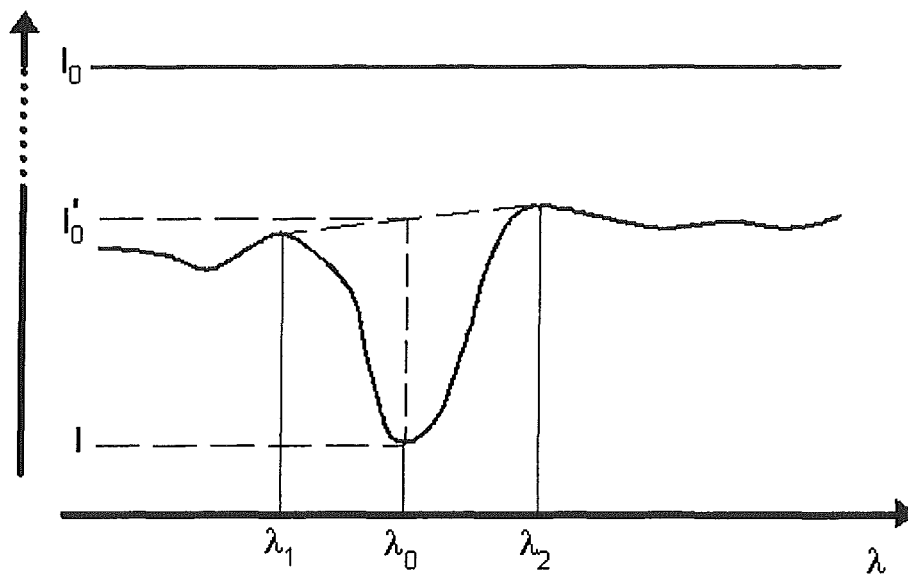


Abbildung 4.1: Berechnung der Differentiellen Optischen Dichte (zu Gleichungen 4.3, 4.4)

4.1.3 Auswertung der Meßspektren

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Meßspektren wurden in einer Abfolge von Bearbeitungsschritten (Untergrundkorrektur, Hochpaßfilterung, Bereitstellen und Bearbeiten von Referenzspektren sowie Anpassung der Referenzspektren an die Meßspektren) ausgewertet. Die einzelnen Schritte werden im folgenden näher erläutert.

– Untergrundkorrektur:

Im Meßspektrum addieren sich zum gesuchten Meßsignal noch weitere Signale. Dies sind der Dunkelstrom des Detektors, elektronischer Offset (aus Verstärkerelektronik und Analog-Digital-Wandler) sowie empfangenes Streulicht von der Sonne und der Lampe (vgl. "Apparative Konzeption" Abschnitt 4.2). Zu jedem Meßspektrum wurde daher ein reines Untergrund-"Spektrum" aufgezeichnet und vom Meßspektrum subtrahiert (siehe hierzu die Beschreibung der DOAS-Meßroutine für die jeweiligen Meßkampagnen in Kapitel 6)

– Hochpaßfilterung:

Wie in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, überlagern "breitbandige" Strukturen die "schmalbandigen" Absorptionen. Daher wurden Polynome niedriger Ordnung (typischerweise 1 bis 5) gemeinsam mit den Referenzspektren angepaßt oder die Meßspektren mit einer Regression niedriger Ordnung belegt. Die Ordnungen der Regressionen waren so gewählt, daß die Bandenstärken der ausgemessenen Referenzbanden nur schwach geändert wurden (der Einfluß auf $\Delta\sigma$ - für Gleichung 4.3 - wurde in jedem Fall berücksichtigt).

Für Messungen in Alert war eine zusätzliche Hochpaßfilterung notwendig, da breitbandige Strukturen die untersuchten (BrO-) Absorptionen überlagerten (siehe hierzu Kapitel 5.5.4). Diese Strukturen waren etwa 8-mal breiter als die gesuchten Absorptionsbanden. Zur Unterdrückung dieser Strukturen wurde ein Hochpaßfilter, basierend auf einem Dreiecks- Glättungsverfahren (siehe Anhang A-5), eingesetzt. Dabei wurde in einem ersten Schritt die spektrale Auflösung des vorliegenden Meßspektrums (1 nm) numerisch reduziert (auf 5 nm) und in einem zweiten Schritt das Ausgangsspektrum durch das niedriger aufgelöste Spektrum dividiert. Dadurch wurden alle spektralen Strukturen, die breiter als 5 nm waren, gedämpft. Dieser Vorgang wurde 7-mal wiederholt, so daß im Meßspektrum nur noch schmalbandige Strukturen (< 5 nm) verblieben (siehe Anhang A-5 und Kapitel 5.5.4).

– Erzeugung und Bearbeitung der Referenzspektren

Die Meßspektrenauswertung erfolgt durch das Anpassen von Referenzspektren an das Meßspektrum. Für die Gewinnung der Referenzspektren wurden zwei Wege beschritten. Zum einen wurden Absorptionsspektren von in Küvetten gefüllten Referenzgasen verwendet. Für reaktive Gase (wie BrO oder HONO), die nicht stabil in Küvetten eingeschlossen werden können, wurden auf der Basis hochaufgelöster Absorptionsquerschnittsspektren (aus der Literatur) geeignete Referenzspektren numerisch erzeugt. Dabei wurde die spektrale Auflösung der Literaturspektren durch numerische Reduktion an die Auflösung des Spektrographen angepaßt.

Da durch Hochpaßfilterung die Bandenstärken deutlich modifiziert werden, wurden die für die Meßspektren gewählten Filtermethoden ebenfalls auf die jeweiligen Referenzspektren angewandt und bei der Bestimmung der zugehörigen differentiellen Absorptionsquerschnitte berücksichtigt. Die Vorgehensweise für die Referenzspektrenaufzeichnungen ist im Meßkampagnenteil (Kapitel 6) für die jeweiligen Meßkampagnen näher beschrieben.

– Anpassung der Referenzspektren

Um die Absorptionsstruktur eines bestimmten Moleküls im Meßspektrum zu identifizieren, wird ein Referenzspektrum des Moleküls an das logarithmierte Meßspektrum, mit Hilfe der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate, linear angepaßt. Da im betrachteten Wellenlängenbereich meistens mehr als nur ein Spurengas absorbiert, müssen alle zugehörigen Referenzspektren gleichzeitig angepaßt werden (multilinearer Fit, siehe z.B. *Press et al.* [1992]).

$$\chi^2 = \sum_i (M_i - a_0 - \sum_{k=1}^m a_k \cdot R_{ik}) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial a_k} \chi^2 = 0 \quad (\text{für } k = 0 \text{ bis } m) \quad (6.1)$$

Hierbei sind χ^2 die Summe der Abweichungsquadrate über alle Kanalzahlen i , M das Meßspektrum und R_k das k -te Referenzspektrum, a_k sind die Fitkoeffizienten und a_0 der Offset. Die Absorption wird dann an der gesuchten Bande im angepaßten Referenzspektrum (wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben) bestimmt und die Spurengaskonzentration nach Gleichung 4.3 berechnet.

Alle numerischen Spektren-Operationen wurden mit Hilfe des PC-Programms MFC (Programm zur Aufzeichnung und Bearbeitung von DOAS-Spektren [Gomer und Platt 1993]), mit dem alle hier vorgestellten Spektren bearbeitet wurden, durchgeführt.

4.2 Apparative Konzeption

Mit Hilfe eines kombinierten Sende- und Empfangsteleskops (Abschnitt 4.2.1.1) wird Licht (mit einer breitbandigen und kontinuierlichen Wellenlängenverteilung) durch die freie Atmosphäre gestrahlt. Ein Teil davon wird wieder empfangen und in einen Spektrographen fokussiert (Abschnitt 4.2.2, 4.2.3). In der Fokalebene des Spektrographen wird das Spektrum mechanisch abgetastet (Abschnitt 4.2.1.2). Das Signal wird mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert und mit einem Computer aufgezeichnet und ausgewertet.

4.2.1 Gemeinsame Merkmale der Instrumente I und II

4.2.1.1 Koaxial gefalteter Lichtpfad

Beide Instrumente benutzten zur Realisation eines einfach gefalteten Lichtpfades eine koaxial angeordnete Sende- und Empfangsoptik (an einem Ende des Lichtpfades) in Kombination mit mehreren Retroreflektoren (am anderen Ende des Lichtpfades) [Axelson et al. 1990]. In Abbildung 4.2 ist das Schema skizziert (vgl. Abb. 4.4 und Abb. 4.5). Ein aluminiumbeschichteter Hauptspiegel (Parabolspiegel, Durchmesser = 300 mm) wird zusammen mit einem Newtonspiegel (Durchmesser $\approx$ 40 mm) in einer Newtonteleskop-Anordnung betrieben. Dabei deckt der Newtonspiegel den Sendesektor mit etwa 70% des Öffnungswinkels (50% des Öffnungskegels) ab. Im Sende-Brennpunkt des Teleskops steht eine Xenon-Bogenlampe (Osram, XBO 450 Watt) die ein nahezu "weißes" Licht im Bereich von etwa 250 nm bis 700 nm liefert (Bogentemperatur = 7200 K). Der Lampenbogen wird auf die in 2 km bis 5 km entfernte Gruppe von Retroreflektoren abgebildet. Als Retroreflektoren wurden Tripelprismen aus Quarz mit einem Öffnungsdurchmesser von 60 mm verwendet, die das einfallende Licht mit einer Winkelgenauigkeit von 2 Bogensekunden (etwa 0.01 mrad) zurückwerfen. Das zurückfallende Licht trifft wieder auf das Newtonteleskop und wird vom Empfangssektor des Hauptspiegel über den Newtonspiegel in den Spektrographen fokussiert (siehe Abbildung 4.2). Der Vorteil dieser

Anordnung liegt darin, daß das eine Ende des Lichtpfades passiv betrieben werden kann. Vor allem jedoch gelangt das Licht selbst bei vertikalen Temperaturgradienten der Atmosphäre (die als thermische Linsen wirken) parallel zum Sendestrahл zurück zum Teleskop. Für die einzelnen Experimente wurden eine unterschiedliche Anzahl und Anordnungen der Retroreflektoren verwendet (siehe Kapitel 6).

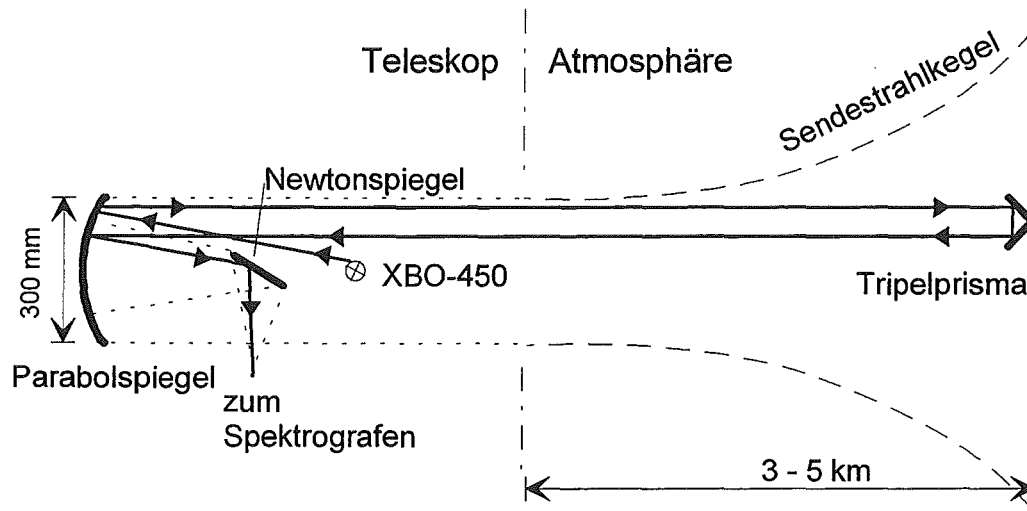


Abbildung 4.2: Schema des Strahlengangs im koaxial gefalteten Lichtpfad. Als Beispiel ist ein Strahl von der Lampe über das Tripelprisma zum Spektrographen eingezeichnet (vgl. Abb. 4.4 und Abb. 4.5).

Optimale Lichtausbeute erreicht man bei einer Sende- zu Empfangsflächenaufteilung des Parabolspiegels von 1:1. Zusätzlich muß ein ausreichender Versatz des Empfangsstrahls zum Sendestrahл erzielt werden, damit die Empfangsfläche ausgeleuchtet wird (vgl. Abbildung 4.2). Für einfache Lichtpfadlängen von mehr als ca. 2.5 km reicht der bis zu 60 mm weite Versatz durch die Tripelprismen zusammen mit der nicht zu vermeidenden atmosphärischen Aufweitung aus, die die innere Empfangsfläche der koaxialen Anordnung zu überleuchten. Rudolf [1993] hat die Optimierung der geometrischen Größen von Spiegel- und Tripelprismendurchmesser in Abhängigkeit von der Lichtpfadlänge und der atmosphärischen Strahlaufweitung analytisch untersucht und gezeigt, daß bei einer einfachen Lichtpfadlänge von etwa 2 bis 3 km, die Lichtausbeute für dieses koaxiale Spiegelsystems optimiert ist. Experimentelle Untersuchungen der Geometrie des zurückfallenden Lichtstrahls haben diese Berechnungen bestätigt. Zum Beispiel besaß der rücklaufende Lichtstrahl bei etwa 2.8 km entfernten Tripelprismen (siehe Kapitel 6, Kampagne Jülich) ein Gauß-ähnliches Querschnittsprofil mit einer Halbwertsbreite von etwa nur 370 mm (bei einem äußeren Sendestrahldurchmesser von 300 mm). Messungen der Fokusgröße im Brennpunkt des Teleskops ergaben eine Aufweitung um etwa 250 μm (Gesamtdurchmesser für etwa 95% der Lichtintensität). Daraus läßt sich eine 1σ Einzelstrahlaufweitung des rücklaufenden Lichtstrahls durch atmosphärische Turbulenz um etwa 120 mm (über 3 km Lichtweglänge) abschätzen.

4.2.1.2 Spektrale Abtastung

Die spektrale Abtastung in der Bildebene des Spektrographen soll die Intensität des Lichtes als Funktion der Wellenlänge wiedergeben. Atmosphärische Dichte-Fluktuationen bewirken, daß die Lichtintensität mit der Zeit stark variiert ("flackert"). Die häufigsten Frequenzen dieser Fluktuationen liegen im Bereich von 1 Hz bis 20 Hz, so daß ein einzelnes Spektrum vergleichsweise schnell abgetastet werden muß. Wie in Abbildung 4.3 angedeutet, sind für die mechanische Abtastung eine Anzahl von Schlitzen (Instrument I mit 100 Schlitzen mit je 200 µm Schlitzbreite, Instrument II mit 60 Schlitzen mit je 60 µm Breite) radial im gleichen Bogenabstand auf einer rotierenden Scheibe (Durchmesser = 200 mm) angeordnet (Schlitzscheibenkonstruktion nach *Platt und Perner* [1984]). Die Abtastfrequenz liegt bei 108 Hz und wird über einen quarzstabilisierten Antrieb konstant gehalten. Der Start einer Abtastung wird durch das Passieren der Schlitze an einer Lichtschranke (Triggerung) gekennzeichnet.

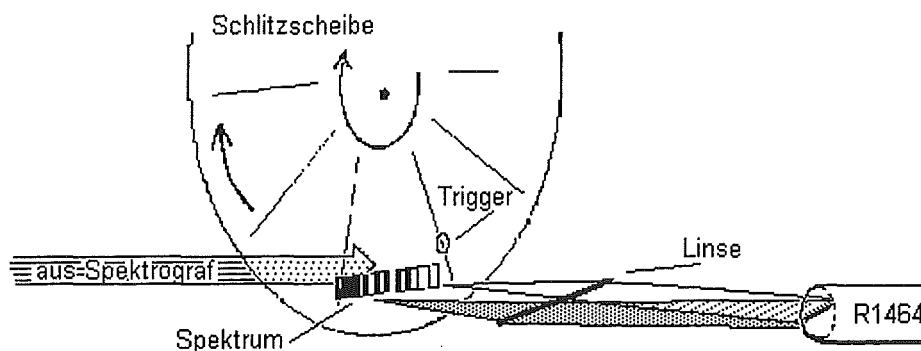


Abbildung 4.3: Schema der mechanischen Spektrenabtastung und Detektoranordnung

Nach der Abtastung wird das Licht mit Hilfe einer Quarzlinse ($f = 75$ mm Instrument I, $f = 25$ mm Instrument II) auf einen Photomultiplier (Hamamatsu R1464) abgebildet. Zur homogenen Ausleuchtung der Photokathodenfläche wird diese in der Brennweite der Linse positioniert. Dadurch wird fast unabhängig von der Schlitzstellung der gleiche Bereich der Photokathodenfläche mit konstantem Durchmesser beleuchtet. Damit können Signalschwankungen durch eine inhomogene Photokathodenempfindlichkeit vermieden werden.

Der Hamamatsu R1464 ist mit einer Multialkali-Photokathode (Durchmesser = 15 mm) ausgestattet und besitzt eine Quantenausbeute von maximal 20% bei 300 nm und 3% - 4% bei 650 nm, sowie einen monotonen Empfindlichkeitsverlauf im spektralen Zwischenbereich. Die 10-dynodige Elektronen-Vervielfachungsstufe erlaubt eine Stromverstärkung von etwa 10^5 bei 1000 V Spannung. Das auf diese Weise detektierte Signal wird mit einem ladungsempfindlichen Vorverstärker zu einem Spannungssignal linear konvertiert und mit Hilfe

eines Analog-Digital-Wandlers (ADC, 12 Bit 25 μ s getaktet für Instrument I, 16 Bit 16 μ s getaktet für Instrument II) digitalisiert. Um ein gewünschtes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen, werden eine entsprechende Anzahl von Abtastungen (typisch 10 000 bis 100 000) aufaddiert.

4.2.2 Instrument I

Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Aufbau. Beide Foki des coaxialen Teleskops (Durchmesser = 300 mm, $f = 1500$ mm) wurden mit Newtonspiegel aus dem Hauptstrahl gelenkt. Teleskop, Lampengehäuse und Spektrograph waren zusammen auf einen schwenkbaren Stahlrahmen fest montiert. Die Positionierung des Lichtstrahls konnte über eine schrittmotorgesteuerte Auslenkung des Rahmens auf etwa 0.4 mrad (entsprechend 12 cm Auslenkung über 3 km Lichtpfad) genau gesteuert werden.

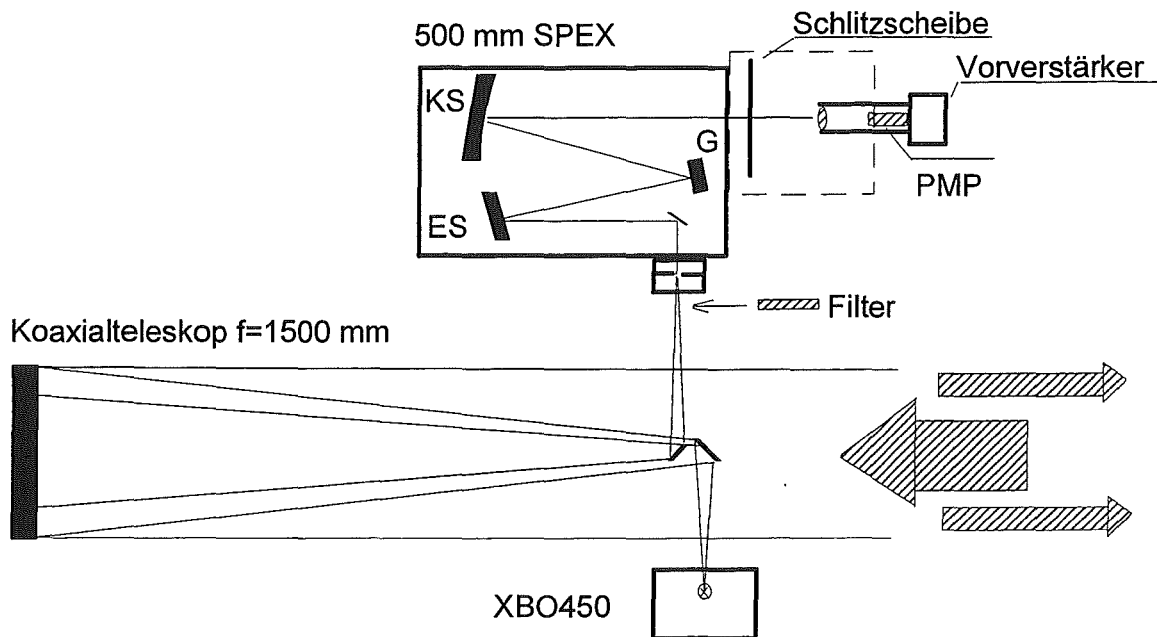


Abbildung 4.4: Schematische Anordnung Instrument I

Ein Czerny-Turner Spektrograph (Spex 1870, 500 mm Brennweite, Öffnungsverhältnis 1/7.5) mit geritztem Gitter (Jobin Yvon, Blaze-Wellenlänge 300 nm) mit 600 Linien/mm lieferte (in 1. Ordnung) eine lineare Dispersion von 3 nm/mm. Als spektrale Auflösung wurden 0.77 nm gewählt (Eintrittsspaltbreite 100 μ m, Schlitzscheibenschlitze 200 μ m). Ein Spektralbereich von etwa 30 nm wurde mit 380 Auslesungen (Kanälen) abgetastet. Das gemessene Signal wurde mit einem Microcomputer (DEC, LSI II) in Echtzeit aufgezeichnet und mit Hilfe des Programms MF55 [Platt 1989] bearbeitet.

4.2.3 Instrument II

Mit Instrument II wurde eine kompakte Version eines LP-DOAS Systems für den Spektralbereich von etwa 200 nm bis 450 nm realisiert. Das Teleskop (Durchmesser = 300 mm, $f = 600$ mm) war nicht mehr starr, sondern über eine Quarzfaser mit dem Spektrographen verbunden (siehe Abbildung 4.5). Es war komplett gekapselt und wurde im Betrieb mit einem Faltenbalg an einen Wanddurchbruch des Laborraumes angeflanscht. Dies erlaubte Witterungseinflüsse auf den Innenraum des Teleskop zu beschränken. Eine schrittmotorgesteuerte Positionierung erlaubte wie bei Instrument I den Strahl zu orientieren (Genauigkeit etwa 0.1 mrad). Ein konvexer Sekundärspiegel ($f = 1000$ mm) bildete das empfangene Licht auf die Eintrittsfläche eines Quarzfaserbündels ab. Dieses bestand aus 7 Einzelfasern (Durchmesser = 150 μm (core = 135 μm , cladding = 15 μm)) in hexagonaler Anordnung der Eintrittsflächen (Gesamtdurchmesser 450 μm) und linearer Anordnung der Austrittsflächen (= Querschnittswandler, Austritt 1mm hoch x 150 μm breit).

Der Spektrograph war eine Eigenkonstruktion basierend auf einem parabolisch geformten holographischem flat-field-Gitter (Typ American Holografic, 1200 Linien/mm, Öffnungsverhältnis 1/2.7, Brennweite ca. 105 mm). Die spektrale Abtastbreite von 72 nm (bei einer linearen Dispersion von 8 nm/mm) wurde mit 520 Kanälen abgetastet. Das Gitter konnte in einem Spektralbereich von 200 nm bis etwa 450 nm betrieben werden. Da es feststehend war, wurde die Schlitzscheibenmaschine mit einem schrittmotorgetriebenen Verschiebetisch entlang der Spektralebene verschoben und in der gewünschten Wellenlängenposition positioniert. Die genaue Wellenlängenposition wurde über μm -Präzisionsschalter definiert. Beide Schlitzbreiten (Eintrittsspalt und Schlitze der Schlitzscheibe) besaßen 60 μm . Damit hätte eine theoretische Auflösung von etwa 0,7 nm erwartet werden können. Unebenheiten der Schlitzscheibe und die Abbildungsqualitäten des Gitters erlaubten allerdings nur eine Auflösung von 1.0 nm.

Zur Anpassung der Öffnungsverhältnisse wurde der Quarzfaser Ausgang mit einer $F/\# 4$ Quarzlinsoptik auf den Eintrittspalt abgebildet (Abbildungsfehler kleiner 15 μm). Diese Linsenkombination war allerdings nicht chromatisch korrigiert. Deshalb wurde die Optik mit Hilfe eines weiteren schrittmotorgesteuerten Verschiebetisches axial bewegt, so daß die gewünschte Wellenlänge ideal auf dem Eintrittspalt abgebildet wurde. Andere Wellenlängen wurden mit zunehmendem Wellenlängenabstand gedämpft. Dabei war die Abbildung so ausgelegt, daß die zentral abgetastete Wellenlänge mit mehr als 87% ihrer Intensität den Eintrittspalt passieren konnte, dagegen die um 30 nm danebenliegenden Wellenlängen (Rand des Abtastbereichs) nur mit etwas mehr als 60%. Mit dieser Konstruktion konnte erreicht werden, daß das interne Streulicht auf etwa 1/3 unterdrückt wurde.

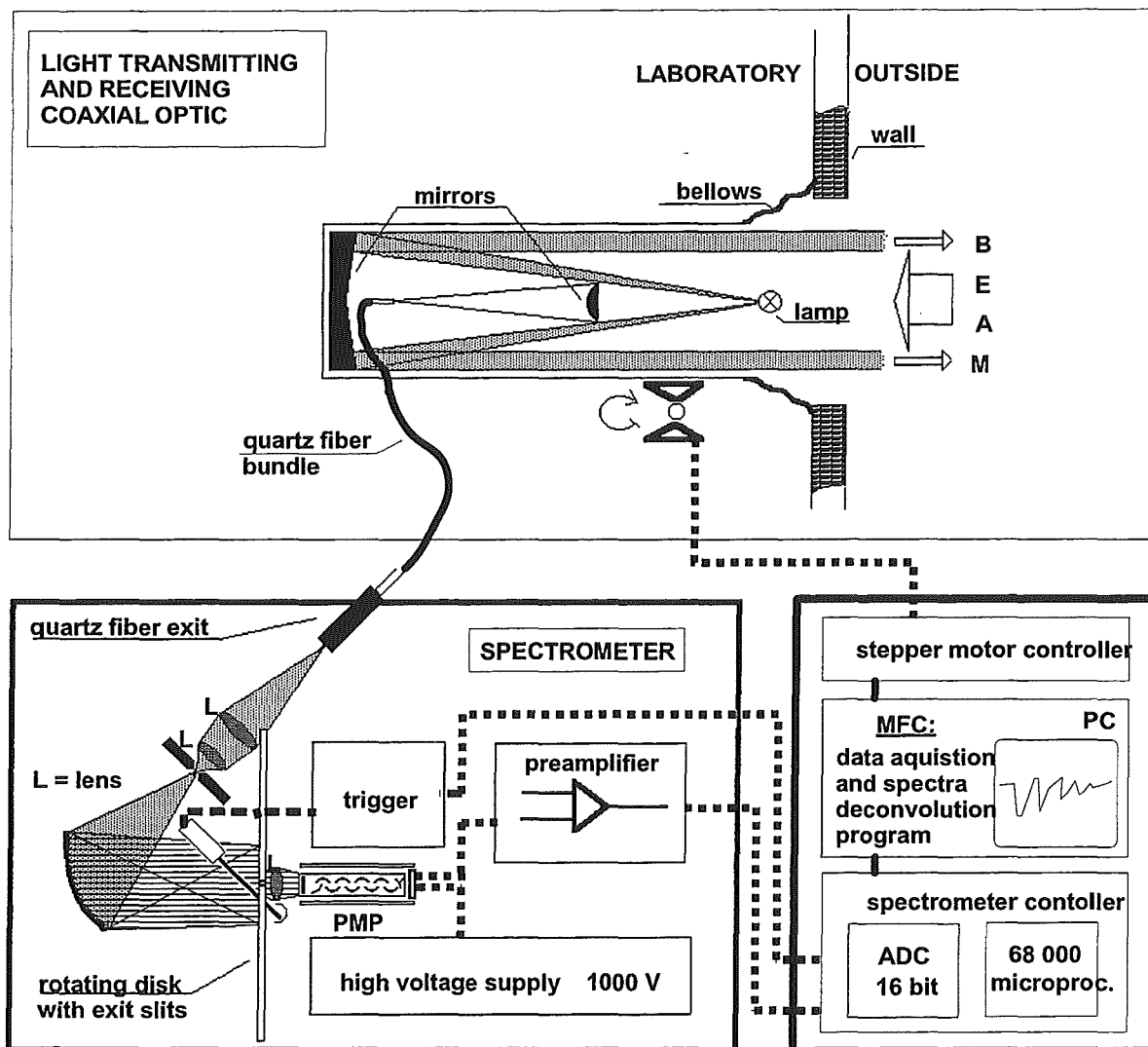


Abbildung 4.5: Schematische Anordnung Instrument II

Die gesamte Spektrographenoptik war in ein Aluminiumgußgehäuse eingebaut, in dem auch Photomultiplier, Hochspannungs- und Verstärkerelektronik (Hoffmann Meßtechnik) installiert wurden. Als Spektrographenkontroller (incl. ADC, s.o.) wurde ein modifiziertes Modell von Stutz [1991] verwendet. Die aufgezeichneten Spektren wurden schließlich mit dem Spektrenaufnahme- und Bearbeitungsprogramm MFC [Gomer und Platt 1993] auf einem PC abgelegt und bearbeitet. Einige weitere Details des Instrumentes II werden von Rudolf [1993] beschrieben.

4.3. Weitere Instrumente und Messungen anderer Arbeitsgruppen

Neben LP-DOAS wurden für diese Arbeit eine Reihe weiterer Instrumente eingesetzt sowie Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen verwendet. In Kapitel 6 werden diese für die jeweiligen Feldmeßkampagnen näher benannt oder in den Kapitel 7 und 8 auf Arbeiten anderer Autoren bezogen.

5 Auswertung der Meßspektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Meßspektren hinsichtlich der Absorption von NO_3 , NO_2 , O_3 , SO_2 , CH_2O , sowie BrO und HONO ausgewertet. Die Auswertung folgte dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren. Für die stabilen Gase NO_2 , O_3 , SO_2 und CH_2O wurden die jeweiligen Referenzspektren gewonnen, indem die Absorption von einer, mit dem jeweiligen Referenzgas gefüllten Küvette, aufgezeichnet wurde (siehe hierzu Kapitel 6). Für NO_3 konnte das Referenzspektrum aus atmosphärischen Messungen extrahiert werden (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Absorptionsspektren von BrO und HNO_2 wurden der Literatur entnommen und an die spektrale Auflösung des Spektrographen (Instrument II) angepaßt. In den folgenden Abschnitten werden die Spektrenauswertungen und deren Fehler für die jeweiligen Spurengase und Instrumente näher betrachtet.

5.1 NO_3 : 640 nm bis 670 nm (Instrument I)

5.1.1 NO_3 -Absorptionsquerschnitt

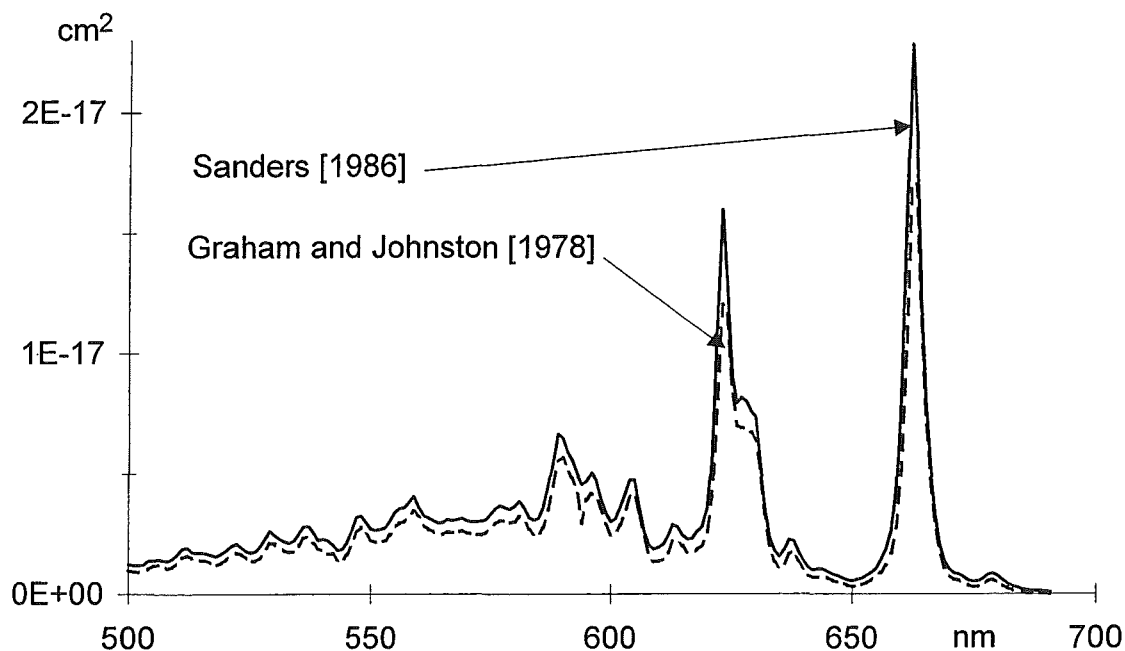


Abbildung 5.1: Absorptionsquerschnittspektrum von NO_3 von Sanders [1986] und Graham und Johnston [1978]

Die stärkste Absorptionsbande von NO_3 liegt bei 662 nm (Abbildung 5.1). Bislang haben mehrere Autoren den Absorptionsquerschnitt von NO_3 bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Dabei differieren auch die jüngeren Arbeiten erheblich (Tabelle 5.1). *Wayne et al.* [1991] diskutieren diese abweichenden Ergebnisse und bemerken, daß keine offensichtliche Systematik für diese Diskrepanzen gefunden werden könne. Die Autoren empfehlen daher für 298 K den Mittelwert der jüngsten 4 Veröffentlichungen (Tabelle 5.1), die die kleinsten Fehlerwerte aufweisen zu verwenden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durchgängig ein Wert von $\sigma_{662 \text{ nm}} = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ gewählt. Da die Temperaturabhängigkeit von σ_{NO_3} unterschiedlich bewertet wird, kann ein systematischer Temperatureffekt auf die Meßergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Die beiden NO_3 -Feldmeßkampagnen wurden bei Temperaturen zwischen 268 K und 303 K durchgeführt (siehe Kapitel 6).

$\sigma_{\text{NO}_3}(662\text{nm})$ [10^{-17} cm^2]	T [K]	$\Delta\sigma_{(\text{NO}_3)}/\Delta T$ [$10^{-19} \text{ cm}^2/\text{K}$]	Autoren
1.63 ± 0.15	298	-	<i>Cox et al.</i> [1984]
1.85 ± 0.56	298	-	<i>Burrows et al.</i> [1985]
1.90 ± 0.22	298	-1.38	<i>Ravishankara and Mauldin</i> [1886]
2.31 ± 0.23	240	-1.38	"
2.71 ± 0.27	220	-1.38	"
2.28 ± 0.34	298 a)	-	<i>Sander</i> [1986]
1.83 ± 0.14	298 b)	-1.16	"
2.62 ± 0.39	250	-1.16	"
2.70 ± 0.41	230	-1.16	"
2.05 ± 0.20	215 - 348	0	<i>Cantrell et al.</i> [1987]
2.23 ± 0.35	296	-	<i>Canosa-Mas et al.</i> [1987]

Tabelle 5.1: NO_3 -Absorptionsquerschnitte der 662 nm Bande bei verschiedenen Temperaturen. a,b) Messungen bei gleicher Temperatur mit verschiedenen Techniken

5.1.2 Auswertung der NO_3 -Spektren

Die NO_3 -Spektrenauswertung wird erschwert durch die Überlagerung interferierender Wasserabsorptionen. Daher wird eine Methode nach *Platt et al.* [1980] ausgeführt. Hierbei wird in einem ersten Schritt eine Wasserreferenz an das Meßspektrum im spektralen Bereich der starken Wasserbande (647 nm bis 653 nm) angepaßt. Als Wasserreferenz dient hierbei ein Meßspektrum das tagsüber (bei niedriger NO_3 -Konzentration, vgl. Tabelle 2.2) aufgezeichnet wurde. Nach der Division des Meßspektrums durch das angepaßte Wasser-Referenzspektrum wird im zweiten Schritt ein NO_3 -Referenzspektrum an das Residuum im Bereich 655 nm bis 670 nm angepaßt. Abbildung 5.2 zeigt ein Beispiel einer äußerst starken NO_3 -Absorption.

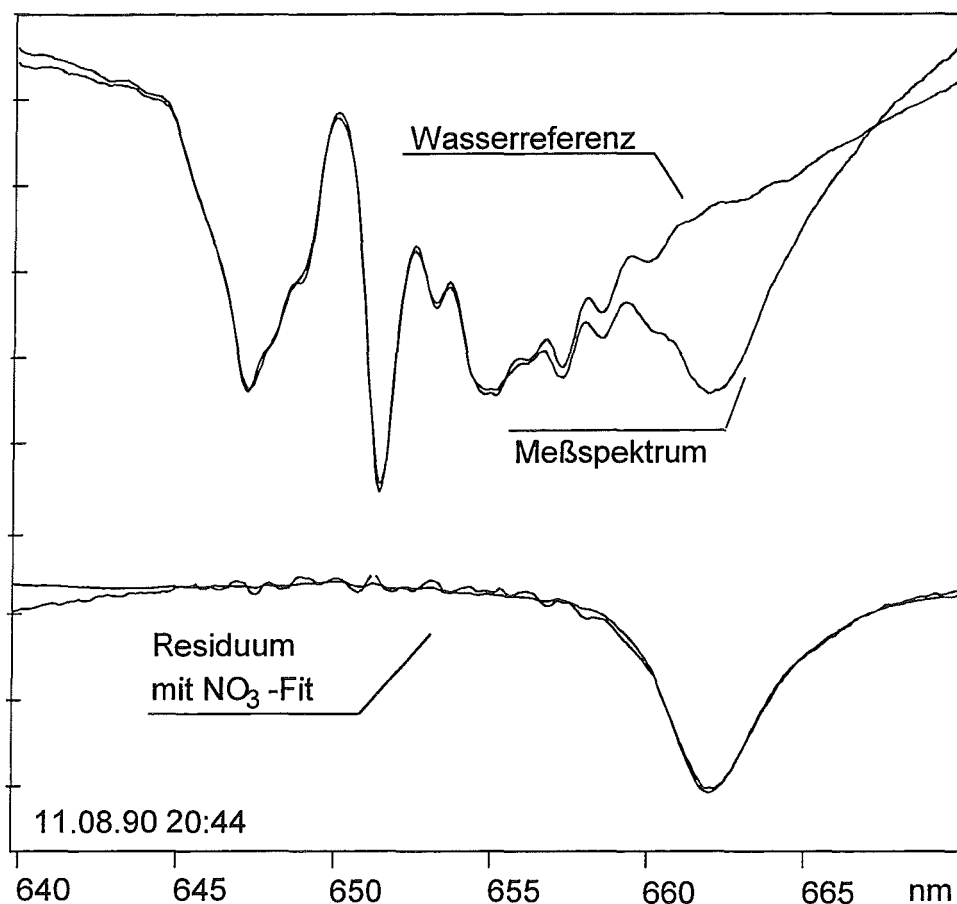


Abbildung 5.2: Beispiel einer NO_3 -Spektrenauswertung für den Fall eines extrem hohen NO_3 -Signals, entsprechend 230 ppt, aufgenommen am 11.08.90 in Jülich. Die obere Liniengruppe zeigt das Meßspektrum, überlagert von der angepaßten Wasserreferenz. Die untere Liniengruppe zeigt das Residuum, überlagert von dem angepaßten NO_3 -Referenzspektrum. (Eine Skaleneinheit entspricht O.D. = 0.25%).

Das NO_3 -Referenzspektrum wurde aus einer Anzahl atmosphärischer Absorptionsspektren extrahiert, indem für Nächte mit besonders starker Absorption, einige Residuen nach dem ersten Auswerteschritt aufsummiert wurden, bis das so gewonne Referenzspektrum ein ausreichendes Signal- zu Rauschverhältnis aufwies. Mit einer spektralen Auflösung von

0.77 nm war Instrument I ausreichend hoch aufgelöst (im Vergleich zu der etwa 3 nm Halbwertsbreiten NO_3 -Bande), um nicht Fehler bei der Übertragung der Absorptionsquerschnittsdaten (aus der Literatur) auf Instrument I berücksichtigen zu müssen (die Absorptionsquerschnitte einiger Autoren sind mit Instrumenten ähnlicher Auflösung gewonnen worden).

5.1.3 Fehlerabschätzung der NO_3 -Spektrenauswertung

In den meisten Fällen sind die Absorptionssignale deutlich geringer als in Abbildung 5.2 gezeigt. In Abbildung 5.3 wird eine Serie von Meßspektren nach dem ersten Auswerteschritt (siehe oben) vorgestellt, die NO_3 -Anpassungsergebnisse nahe der Nachweisgrenze und unterhalb der Nachweisgrenze zeigen.

Prinzipiell sollte ein Meßfehler auf der Basis der Poisson-Statistik der Photoelektronen des Photomultiplierstroms berechnet werden können. Dies trifft auch zu, wenn die Residuen durch Photoelektronen-Rauschen geprägt sind. Wie aber in Abbildung 5.3 zu sehen ist, beschränken residuelle spektrale Strukturen den Nachweis. Diese Strukturen stammen zum Teil aus nicht perfekt eliminierten H_2O -Signalen. Vor allem aber sind dies instrumentelle Artefakte. Sie bestimmen nicht nur die Nachweisgrenze, sondern tragen wesentlich zum Meßfehler bei.

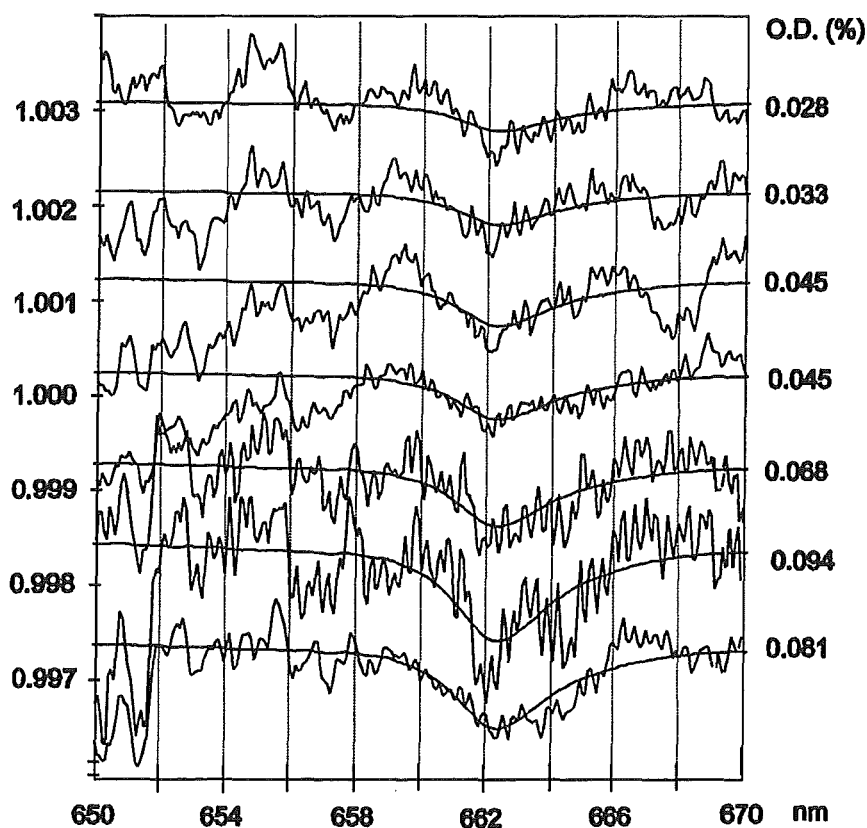


Abbildung 5.3: Beispiele der NO_3 -Anpassungen an in Folge aufgezeichnete Meßspektren, wenig unterhalb und wenig oberhalb der Meßgrenze (O.D. = 0.035%).

Die empirische Nachweisgrenze ergab sich aus der Streuung der Meßwerte um Null (während Zeiten ohne angenommene NO_3 -Absorption). Diese Werte streuen nicht zufällig und unabhängig voneinander (!) um Null, sondern aufeinanderfolgende Messungen zeigen (für eine gewisse Zeitspanne) ähnliche Ergebnisse, abhängig von der zeitlichen Stabilität der Instrumenten-Ausleuchtung (die durch Fluktuationen der atmosphärischen Schichtung und Neuausrichtung des Teleskopes geringfügig variiert). Die Nachweisgrenze ist daher eine systematische Größe. Es wurden Anpassungsergebnisse der optischen Dichten im Bereich von etwa $\pm 3.5 \times 10^{-4}$ gefunden. Dieser Wert wurde als Nachweisgrenze (Fehler auf den Meßwert = 100%) definiert. Dem entsprechen etwa 1.3 ppt NO_3 während der Jülicher Kampagne 1990 und 2.0 ppt auf der Kollerinsel 1991.

Darüber hinaus ist das Verfahren der Referenzspektren-Anpassung fehlerbehaftet. Der typische Fehler liegt für NO_3 bei etwa 5%. Dieser Wert wurde dadurch ermittelt, daß die Grenzen des Wellenlängenbereichs für die Spektrenanpassung in einem sinnvollen Rahmen variiert, d.h. die Grundgesamtheit der Kanäle für die Anpassungsprozedur variiert, und die einhergehende Variation der Anpassungs-Resultate betrachtet wurde.

Insgesamt resultierte ein Meßfehler für die optische Dichte in der Form von Gleichung 5.2:

$$\text{Meßfehler} = \text{O.D.}(\text{Nachweisgrenze}) + \varepsilon(\%) \text{ O.D.}(\text{Meßwert}) \quad (5.2)$$

Wobei $\varepsilon(\%)$ = relativer Fehler auf die Anpassung (5% für NO_3). Für typischerweise 6 ppt NO_3 auf der Kollerinsel 1991 bedeutet dies:

$$\Delta(\text{NO}_3) = 2 \text{ ppt} + 5\% \times 6 \text{ ppt} = 2.3 \text{ ppt}$$

und 100 ppt NO_3 während der Jülicher Kampagne 1990

$$\Delta(\text{NO}_3) = 1.3 \text{ ppt} + 5\% \times 100 \text{ ppt} = 6.3 \text{ ppt}.$$

Tabelle 5.2 (Abschnitt 5.6) faßt alle Fehler zusammen.

5.2 NO_2 : 424 nm bis 436 nm (Instrument I)

NO_2 zeigt starke differentielle Absorptionen in einem Bereich von etwa 340 nm bis 600 nm. Die stärksten Banden liegen bei 435 nm bis 450 nm. Unglücklicherweise besitzt die Xe-Bogenlampe XBO-450 gerade in diesem Bereich starke Xe-Emissionslinien. Daher wurde eine Bandengruppe zwischen 424 nm und 436 nm gewählt, die noch starke differentielle Querschnitte besitzt und zwischen zwei Xenon-Linien liegt (Abbildung 5.4). Dieser Wellenlängenbereich zeigt gegenüber dem Bereich im nahen UV den Vorteil, daß er kaum beeinflusst ist durch Absorptionen weiterer Spurengase und noch Messungen erlaubt, wenn das empfangene Signal im nahen UV-Bereich schon deutlich durch atmosphärische Streuextinktion (bei Dunst) geschwächt ist.

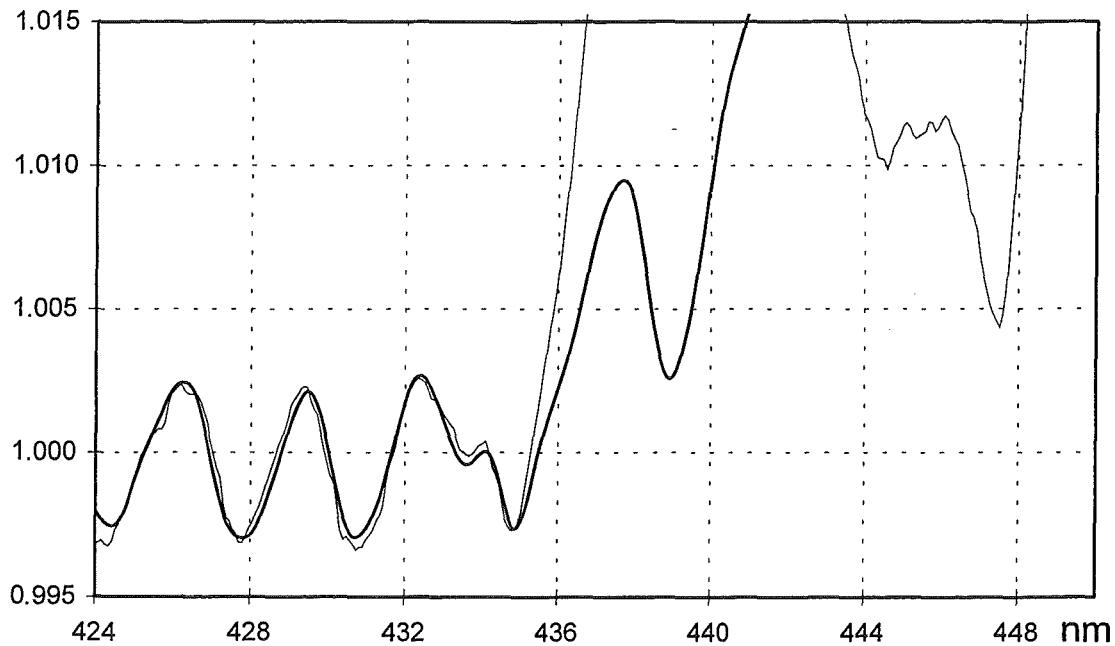


Abbildung 5.4: Anpassung eines NO_2 -Referenzspektrums (dicke Linie) an ein Meßspektrum (mit 3.9 ppb NO_2) vom 10.03.91, 16⁴⁵ (Kollerinsel). Die optische Dichte wird an der 428 nm Bande bestimmt. Der Bereich größer 435 nm ist von Xe-Linien überlagert und daher von der Anpassung ausgenommen.

Der differentielle Absorptionsquerschnitt wurde aus den Messungen (bei 298 K) von *Schneider et al.* [1987] bestimmt. Die von den Autoren mit 0.025 nm Auflösung gelieferten Absorptionsquerschnitte wurden auf 0.77 nm Auflösung reduziert. Daraus errechnete sich $\Delta\sigma_{428\text{nm}}(\text{NO}_2) = 1.50 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. *Schneider et al.* geben für diesen Wellenlängenbereich eine absolute Unsicherheit von 5% an.

Prinzipiell muß zusätzlich noch der Effekt der variierenden Auflösung der Schlitzscheibenmaschine beachtet werden. Denn durch die Schrägstellung der Schlitz während des Abtastvorgangs (siehe Kapitel 4) nimmt die spektrale Auflösung zum Rand des Abtastbereichs etwas ab. Zusätzlich besitzt die Schlitzscheibe eine geringe Unwucht, die für ein "Zittern" der Abtastung sorgt. Für die NO_2 -Absorptionsquerschnitte bedeuten die resultierenden spektralen Auflösungsunsicherheiten nur einen kleinen Effekt von weniger als 1%.

Nach Gleichung 5.2 ist der Fehler der Einzelmessung durch die minimal nachweisbare optische Dichte und dem Fehler der Anpassung gegeben. Für NO_2 an der 428 nm Bande findet man etwa 4×10^{-4} und 3%. Als resultierenden Einzelmeßfehler erhält man:

$$\Delta_{428\text{nm}}(\text{NO}_2) = 0.2 \text{ ppb} + 3\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Jülich 1990}$$

$$\Delta_{428\text{nm}}(\text{NO}_2) = 0.3 \text{ ppb} + 3\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Koller 1991}$$

Der differentielle NO_2 -Absorptionsquerschnitt nimmt mit etwa $-3 \text{ } \mu\text{m}^2 / \text{K}$ (abhängig von der Absorptionsbande und spektralen Auflösung [Davidson et al. 1988, Pfeilsticker et al. 1996]) mit abnehmender Temperatur leicht zu. Für Messungen in Jülich liegen die dadurch verursachten Fehler meist unter 1 %. Für die Messungen auf der Kollerinsel wurden möglicherweise wenige Prozent zu niedrige Absorptionsquerschnitte angesetzt. Jedoch liegen die weitaus höheren Fehler der Meßreihe der Kollerinsel bei den NO_3 -Messungen, so daß für die Interpretation der Meßergebnisse (Kapitel 7) dieser mögliche NO_2 -Fehler vernachlässigbar ist.

5.3 O_3 , CH_2O und NO_2 : 324 nm bis 343 nm (Instrument I)

Im nahen UV-Spektralbereich finden sich Absorptionen verschiedener interferierender Spurengase, die für die Messung gleichzeitig berücksichtigt werden müssen. Abbildung 5.5 zeigt die Referenzspektren der Moleküle O_3 , CH_2O und NO_2 sowie drei verschiedene Beispiele für die kombinierte Anpassung der Referenzen an Meßspektren.

5.3.1 NO_2

Die NO_2 -Absorption wurde an der 341 nm Bande gemessen und der zugehörige differentielle Absorptionsquerschnitt bei Schneider et al. [1987] entnommen. Nach Adaption der Daten von Schneider et al. an die 0.77 nm Auflösung von Instrument I betrug $\Delta\sigma_{341 \text{ nm}}(\text{NO}_2) = 5.30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. (Die Temperaturabhängigkeit ist in Abschnitt 5.2 besprochen). Schneider et al. geben für diesen Wellenlängenbereich eine Unsicherheit von 8% an. Die Unsicherheit der spektralen Auflösung von Instrument I bewirkte einen Fehler von etwa 1%. und die minimal nachweisbare optische Dichte betrug etwa 5×10^{-4} . Gemäß Gleichung 5.1 ergibt dies ein Fehler der Einzelmessung von:

$$\Delta_{341 \text{ nm}}(\text{NO}_2) = 0.6 \text{ ppb} + 3\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Jülich 1990}$$

$$\Delta_{341 \text{ nm}}(\text{NO}_2) = 1.0 \text{ ppb} + 3\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Koller 1991}$$

5.3.2 Ozon

Ozon wurde an der 328 nm Bande gemessen. Der Absorptionsquerschnitt ist temperaturabhängig. Für Jülich 1990 wurde die 300 K-Messungen von Bass and Paur [1985] verwendet. Danach erhält man $\sigma_{308 \text{ nm}}(\text{O}_3) = 4.98 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ (für 0.77 nm). Bass and Paur nennen einen Fehler von nur 1%. Da in Jülich 1990 die Messungen bei Temperaturen zwischen 283 K und 300 K durchgeführt wurden, sind die verwendeten Absorptionsquerschnitte an manchen Tagen bis zu etwa 5% zu niedrig.

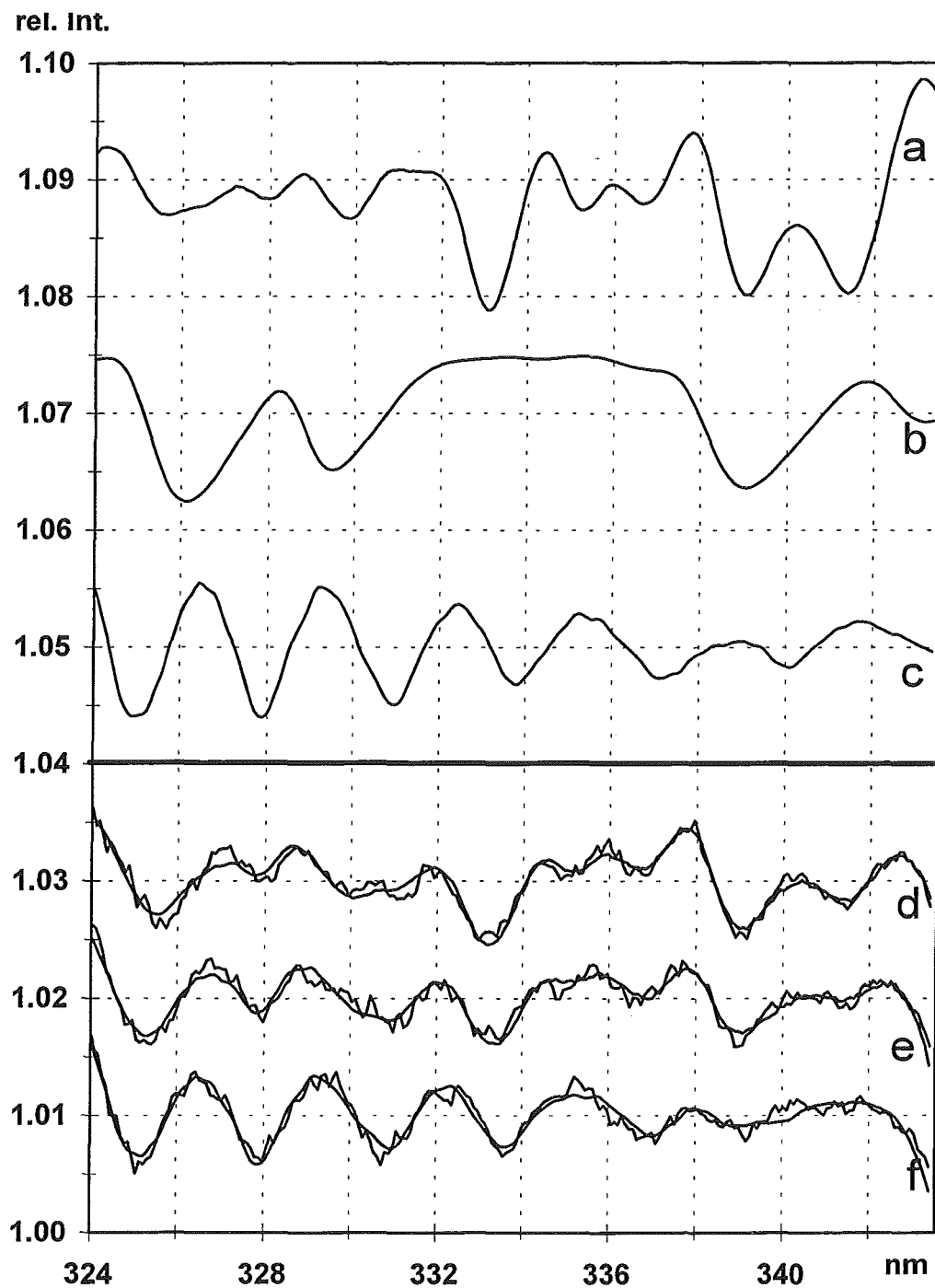


Abbildung 5.5: Referenzspektren von a) NO_2 , b) CH_2O und c) O_3 aufgenommen mit Instrument I. Spektren d) bis f) sind Meßspektren (verrauschte Linien) mit kombinierter CH_2O , O_3 - und NO_2 -Anpassung (glatte Linie), aufgenommen am 04.08. 1990 in Jülich: d) 19¹⁸, 50 ppb O_3 , 4.5 ppb CH_2O und 14 ppb NO_2 , e) 18⁰¹, 85 ppb O_3 , 4.6 ppb CH_2O und 9.3 ppb NO_2 , f) 14⁵⁸, 98 ppb O_3 , 2.7 ppb CH_2O und 2.2 ppb NO_2 .

Die Unsicherheit der spektralen Auflösung bewirkt nur einen vernachlässigbaren Fehler auf den Absorptionsquerschnitt. Die minimal nachweisbare optische Dichte beträgt etwa 5×10^{-4} . Gemäß Gleichung 5.1 erhält man einen Fehler der Einzelmessung von:

$$\Delta_{328\text{nm}}(\text{O}_3) = 7 \text{ ppb} + 5\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Jülich 1990}$$

Für Messungen auf der Kollerinsel wurden die Ozonwerte ausschließlich mit Hilfe eines kommerziellen Ozon-Monitors bestimmt (siehe Tabelle 6.2), und sind daher hier nicht erwähnt.

5.3.3 Formaldehyd

Die Bestimmung der CH_2O -Konzentration erfolgte an der 326 nm Bande. Hierfür wurden die Absorptionsquerschnitte von MPI-Mainz (Meller [1990]) verwendet. Nach Anpassung an 0.77 nm Auflösung erhält man $\Delta\sigma_{326 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{O}) = 6.49 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (bei 298 K). Die Unsicherheit der Absorptionsquerschnittswerte liegt bei etwa 7% und die Temperaturabhängigkeit ist für die hier vorgestellte Anwendung vernachlässigbar. Eine größere Unsicherheit resultierte aus der einzelnen Spektrenauswertung, da die breitbandigen Strukturen (vgl. Abbildung 5.5, Spektrum b) empfindlich auf die jeweilige Ausführung einer Polynomannpassung innerhalb der Auswerteprozedur reagieren (s.o.). Hieraus ergab sich ein Anpassungsfehler von etwa 12%.

$$\Delta_{326\text{nm}}(\text{CH}_2\text{O}) = 0.5 \text{ ppb} + 12\% \times \text{Meßwert} \quad \text{für Jülich 1990 und Koller 1991}$$

5.4 SO_2 : 293 nm bis 310 nm (Instrument I)

SO_2 absorbiert im wesentlichen zwischen 240 nm und 330 nm. Die stärkste differentielle Struktur liegt bei 300 nm (vgl. Abbildung 5.6). Für 0.77 nm Auflösung ist $\Delta\sigma_{300\text{nm}}(\text{SO}_2) = 4.35 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Die Absorptionsquerschnitte wurden bei Brassington [1981] entnommen. Der Autor gibt einen maximalen Fehler von 2.5% an. Die Temperaturabhängigkeit ist im Rahmen dieser Anwendungen vernachlässigbar. Der Effekt der Unsicherheit der spektralen Auflösung (0.77 nm) bewirkt einen Fehler von etwa 1.5%. Die minimale detektierbare optische Dichte bei 300 nm betrug etwa 5×10^{-4} . Als Fehler der Einzelauswertung ergab sich für die Kollerinsel (in Jülich 1990 wurden keine eigenen SO_2 -Messungen angestellt):

$$\Delta_{300\text{nm}}(\text{SO}_2) = 0.15 \text{ ppb} + 8\% \times \text{Meßwert}$$

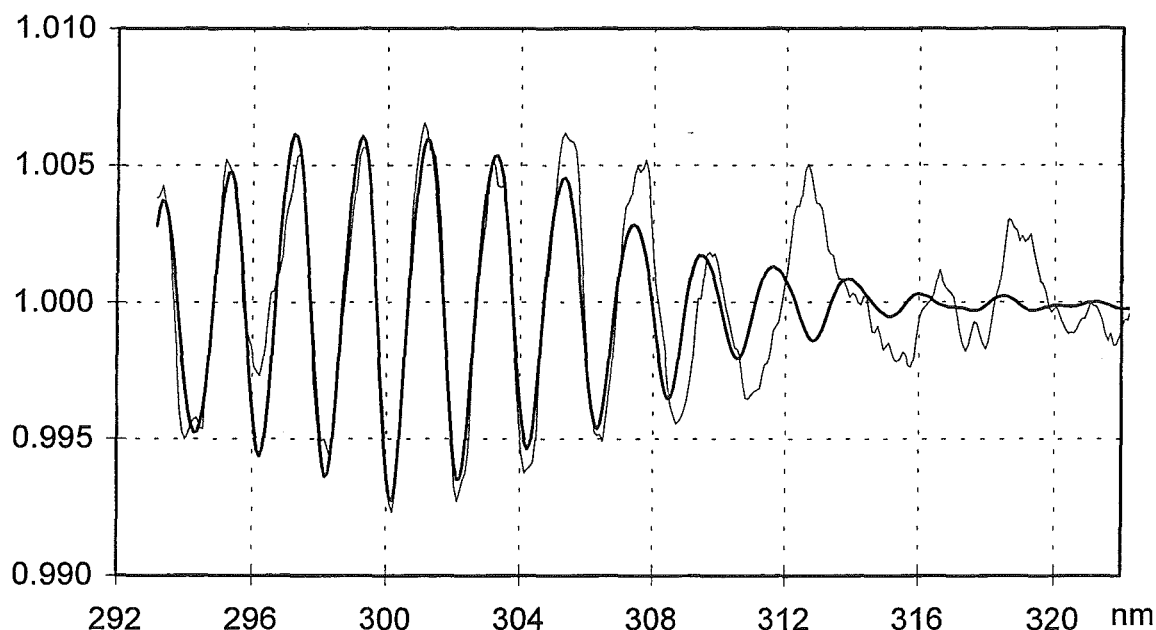


Abbildung 5.6: Beispiel einer SO_2 -Messung (dünne Linie) auf der Kollerinsel (3.1 ppb, 10.03.91, 18⁰³.) mit angepaßtem Referenzspektrum (dicke Linie).

5.5 BrO, O₃, CH₂O und HONO: 322 nm bis 375 nm (Instrument II)

5.5.1 BrO

Bromoxid zeigt eine stark strukturierte Absorption im Bereich von 310 nm bis 370 nm (Abbildung 5.7). Die stärkste Bande liegt bei 338 nm. Messungen des Absorptionsquerschnittes über einen breiten Spektralbereich liegen von *Wahner et al.* [1988] vor. Die Absorptionsquerschnitte sind deutlich temperaturabhängig. Aus den Messungen von *Wahner et al.* wurde für Instrument II (1,0 nm spektrale Auflösung) ein differentieller Absorptionsquerschnitt von $\Delta\sigma = 7.34 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (bei 243 K) ermittelt. Die Autoren geben einen Meßfehler von etwa 8% an. Da die BrO-Messungen in Alert bei Temperaturen zwischen 235 K und 254 K durchgeführt wurden, können die Messungen mit einer weiteren Unsicherheit von bis zu etwa 5% behaftet sein. Dieser Fehler ist jedoch klein gegenüber den Unsicherheiten der Alert-Meßspektrenauswertung (siehe 5.5.4). Der Effekt der Variation der spektralen Auflösung von Instrument II trug nur weniger als 1% zum Fehler bei.

Ein Referenzspektrum für die Spektrenauswertung wurde aus den Absorptionsquerschnitten von *Wahner et al.* gewonnen (siehe Abbildung 5.9). Abgesehen von der Anpassung an die spektrale Auflösung von Instrument II war eine weitere Modifikation der Referenz (und des Absorptionsquerschnitts) über eine zusätzliche Hochpaßfilterung nötig. Die Spektrenauswertung und zugehörige Fehler werden in Abschnitt 5.5.4 beschrieben.

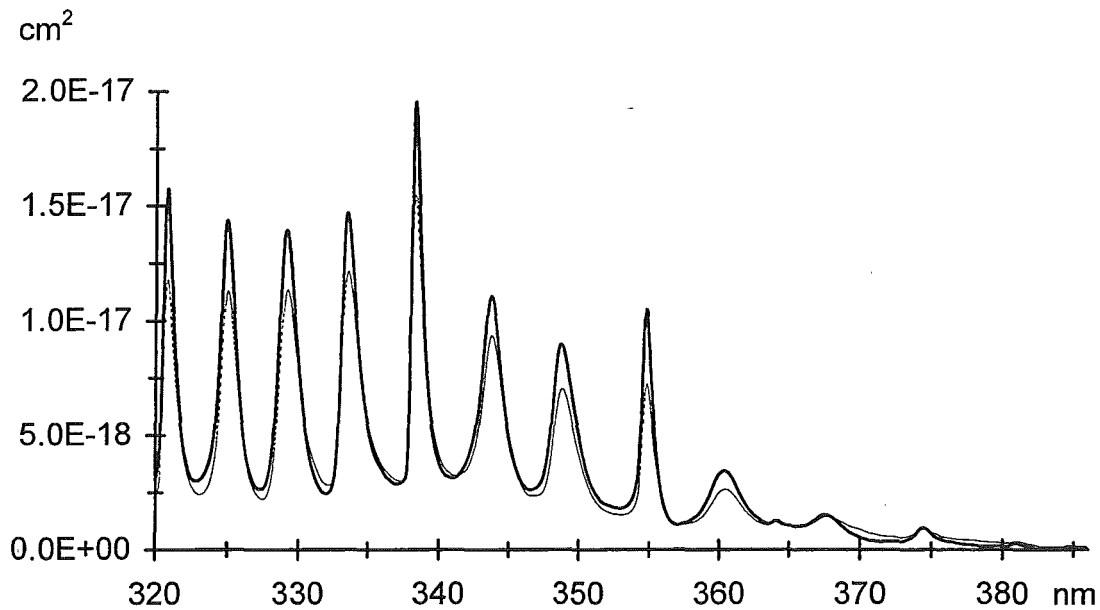


Abbildung 5.7: BrO Absorptionsquerschnittsspektrum [Wahner et al. 1988] für 298 K (gestrichelte Linie) und 228 K (glatte Linie).

5.5.2 HNO₂

Starke HONO Absorptionen liegen im Spektralbereich zwischen 300 nm und 400 nm. Auf der Basis der Messungen von Bongartz et al. [1991] findet man $\Delta\sigma = 5.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (277 K, an 1 nm Auflösung angepaßt) für die stärkste Bande bei 354 nm. In Alert 1992 konnte HONO nicht nachgewiesen und nur obere Grenzwerte bestimmt werden. Die 5% Unsicherheit des Absorptionsquerschnittes von Bongarts et al. können daher vernachlässigt werden. Eine weitere Modifikation durch die Hochpaßfilterung und zugehörige Meßgrenzen werden in Abschnitt 5.5.4 beschrieben. Abbildung 5.9 zeigt ein modifiziertes Referenzspektrum wie es für die Spektrenauswertung verwendet wurde.

5.5.3 O₃ und CH₂O

Ozon- und CH₂O-Absorptionsquerschnitte für Instrument II wurden in gleicher Weise ermittelt wie in Abschnitt 5.3.1 und 5.3.3 für Instrument I beschrieben, jedoch mit der Anpassung an eine spektrale Auflösung von 1,0 nm. Für Ozon wurden außerdem die Absorptionsquerschnittsmessungen bei 250 K zugrunde gelegt. Temperaturschwankungen in Alert, von etwa 235 K bis 254 K, können einen Fehler auf die Ozonmessungen von +2% bis -8% verursachen. Die spektrale Auswertung und die zugehörigen Meßfehler werden in Abschnitt 5.5.4 beschrieben. Abbildung 5.9 zeigt die Referenzspektren.

5.5.4 Alert-Spektrenauswertung

Spektrale Fehlstrukturen in der Stärke von 20% (!) überlagerten die atmosphärischen Absorptionen (der Stärke 0.01% bis 0.1%). Durch ein schrittweises Ausschlußverfahren von möglichen verursachenden optischen Komponenten konnte die Herkunft der Fehlstrukturen auf die Reflektionsschicht des Teleskop-Hauptspiegels (Instrument II) eingeschränkt werden. Die erzeugten Strukturen wurden wahrscheinlich durch eine fälschlicherweise aufgetragene Reflektions-Verstärkerschicht auf der Aluminiumbedampfung verursacht (nach Abschluß der Alert-Meßkampagne wurde der Spiegel neu beschichtet, was zu einem Verschwinden der Fehlstrukturen führte). Um diese Fehlstrukturen in den Spektren zu eliminieren, wurden die Meßspektren des langen Lichtpfads (4.85 km, Abbildung 6.5) durch die Meßspektren des kurzen Lichtpfads dividiert. Wie sich herausstellte, war der spektrale Verlauf dieser Strukturen nicht nur von der Wellenlänge, sondern auch von der genauen Geometrie der Ausleuchtung des Hauptspiegels abhängig, die für den langen Lichtpfad etwas anders ausfiel als für den kurzen Lichtpfad. Daher konnte durch den Quotienten der Meßspektren (langer/kurzer Lichtpfad) nur eine Reduktion auf etwa 5% der Strukturtiefe erzielt werden (siehe Abbildung 5.9, obere Kurve).

Zur weiteren Unterdrückung dieser Fehlstrukturen wurden die Meßspektren mit einem Hochpaßfilter (siehe Anhang A-5) behandelt. Da die Hochpaßfilterung den spektralen Verlauf deutlich modifiziert, wurde sie auch auf die Referenzspektren angewandt und ebenfalls bei der Berechnung der differentiellen Absorptionsquerschnitte berücksichtigt. Nach der Hochpaßfilterung ergaben sich folgende differentielle Absorptionsquerschnitte:

BrO:	$\Delta\sigma_{339\text{nm}}(243\text{ K}) = 5.28 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
HONO:	$\Delta\sigma_{354\text{nm}}(277\text{ K}) = 3.63 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
O ₃ :	$\Delta\sigma_{328\text{nm}}(250\text{ K}) = 2.53 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$
CH ₂ O:	$\Delta\sigma_{326\text{nm}}(343\text{ K}) = 3.50 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

In den Meßspektren betrug die kleinste nachweisbare optische Dichte etwa 4×10^{-4} . Entsprechend Gleichung 5.1 wurden schließlich folgende Fehler der Einzelauswertung gefunden:

$$\Delta_{339\text{nm}}(\text{BrO}) = 3 \text{ ppt} + 15\% \times \text{Meßwert} \approx 4 \text{ ppt}$$

$$\Delta_{328\text{nm}}(\text{O}_3) = 5 \text{ ppb} + 5\% \times \text{Meßwert} \approx 7 \text{ ppb}$$

Die Spektrenanpassung wurde im spektralen Bereich von etwa 323 nm bis 350 nm vorgenommen. Dazu wurden neben den Referenzspektren gleichzeitig eine "Instrumentenstruktur" (siehe Abbildung 5.9) angepaßt, die die differentielle spektrale Empfindlichkeit des Instrumentes wiedergibt. Die Herkunft dieser Instrumentenstruktur lag in der Verrückung einer Blende im Spektrographen (während des Transports nach Alert). Die Instrumentenstruktur sollte nach der Quotientenbildung (Messung über den langen Meßpfad / Messung über den kurzen Meßpfad) eigentlich keine Rolle mehr spielen. Leicht variierende

Ausleuchtungen des Spektrographen bewirkten aber eine unterschiedliche Ausprägung dieser Struktur in den Meßspektren der beiden verschiedenen Lichtpfade. Zur Aufzeichnung der etwa 1%-starken Struktur wurde eine Halogen-Glühlampe vor den Quarzfasereingang des Spektrographen plaziert (vgl. Kapitel 4). Das so gewonnene Instrumentenspektrum wurde ebenfalls der oben beschriebenen Hochpaßfilterung unterzogen.

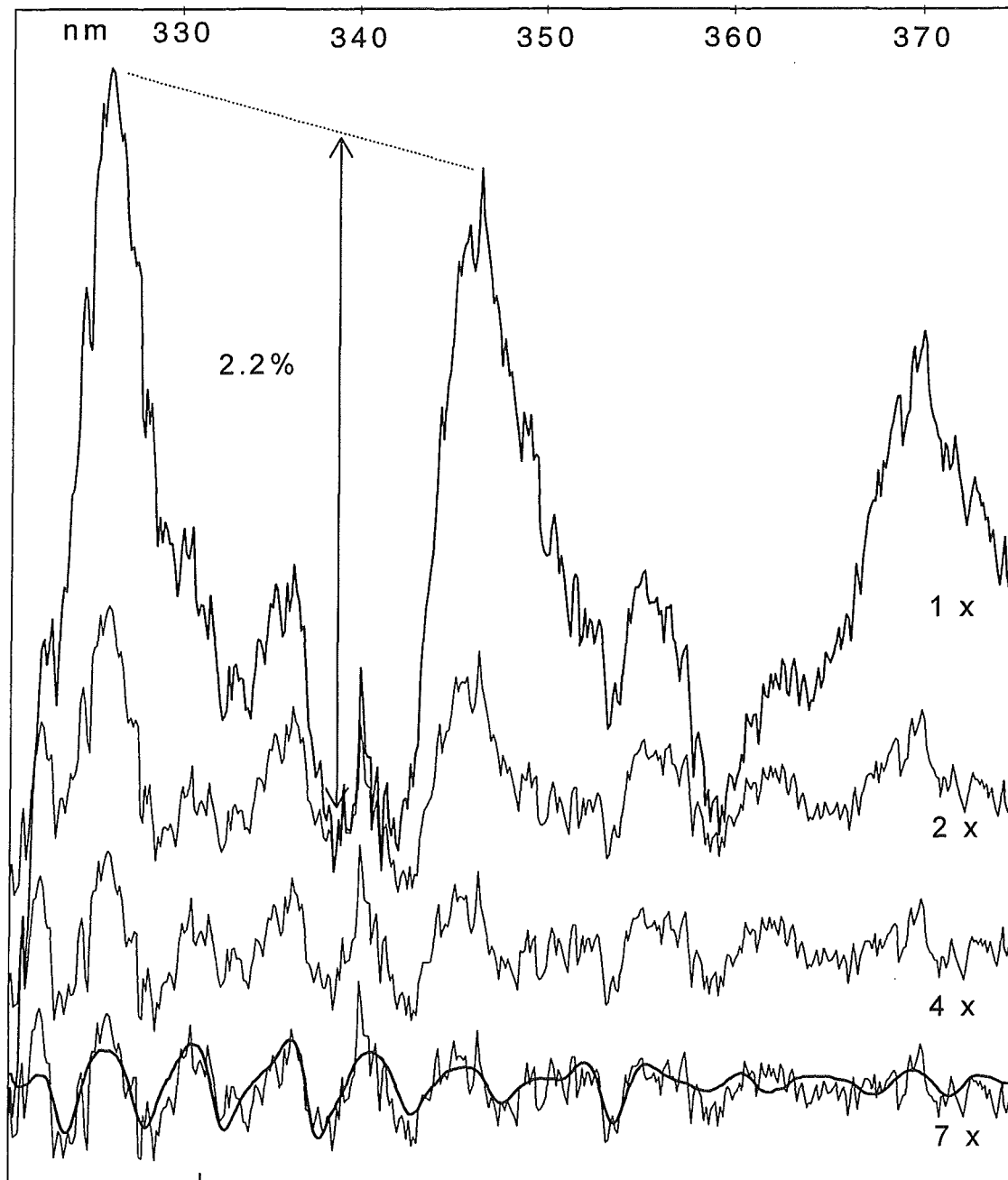


Abbildung 5.8: Wirkung des Glättungs-Hochpaßfilters am Beispiel eines Meßspektrums. Die obere Kurve zeigt die Wirkung nach einmaliger Anwendung auf das Meßspektrum (siehe Abbildung 5.9 obere Kurve). Das Resultat nach 7-maliger Anwendung (untere Kurve) zeigt in Übereinstimmung mit der überlagerten BrO-Anpassung deutliche BrO-Absorptionsbanden.

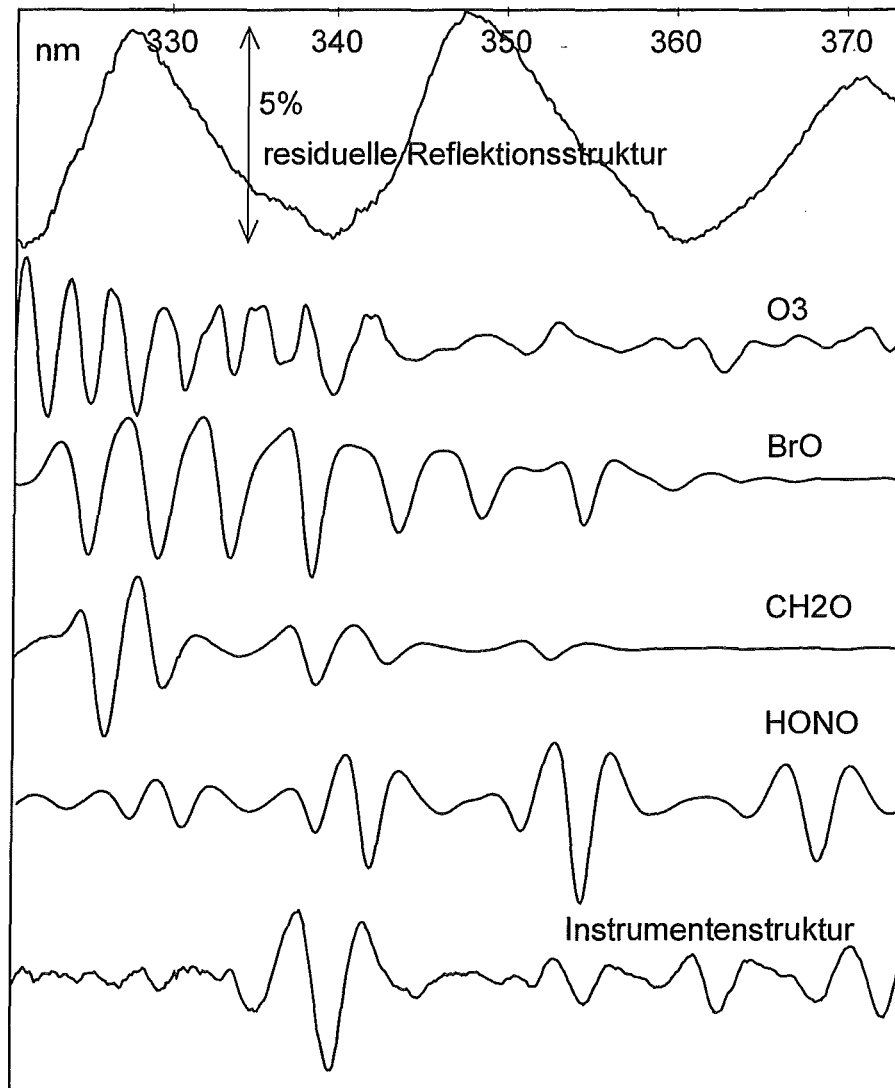


Abbildung 5.9: Auflistung aller Referenzspektren und apparativ erzeugter Strukturen. Die obere Kurve zeigt ein Spektrum als Quotient eines Meßspektrums über den langen Absorptionspfad und eines Meßspektrums über den kurzen Absorptionspfad. Die verbleibende Strukturtiefe beträgt etwa 5%. Der spektrale Verlauf gibt störende Reflektivitätseigenschaften des Teleskop-Hauptspiegels wider. Zur Unterdrückung dieser Struktur wurde ein Hochpaßfilter (Abbildung 5.8) eingesetzt.

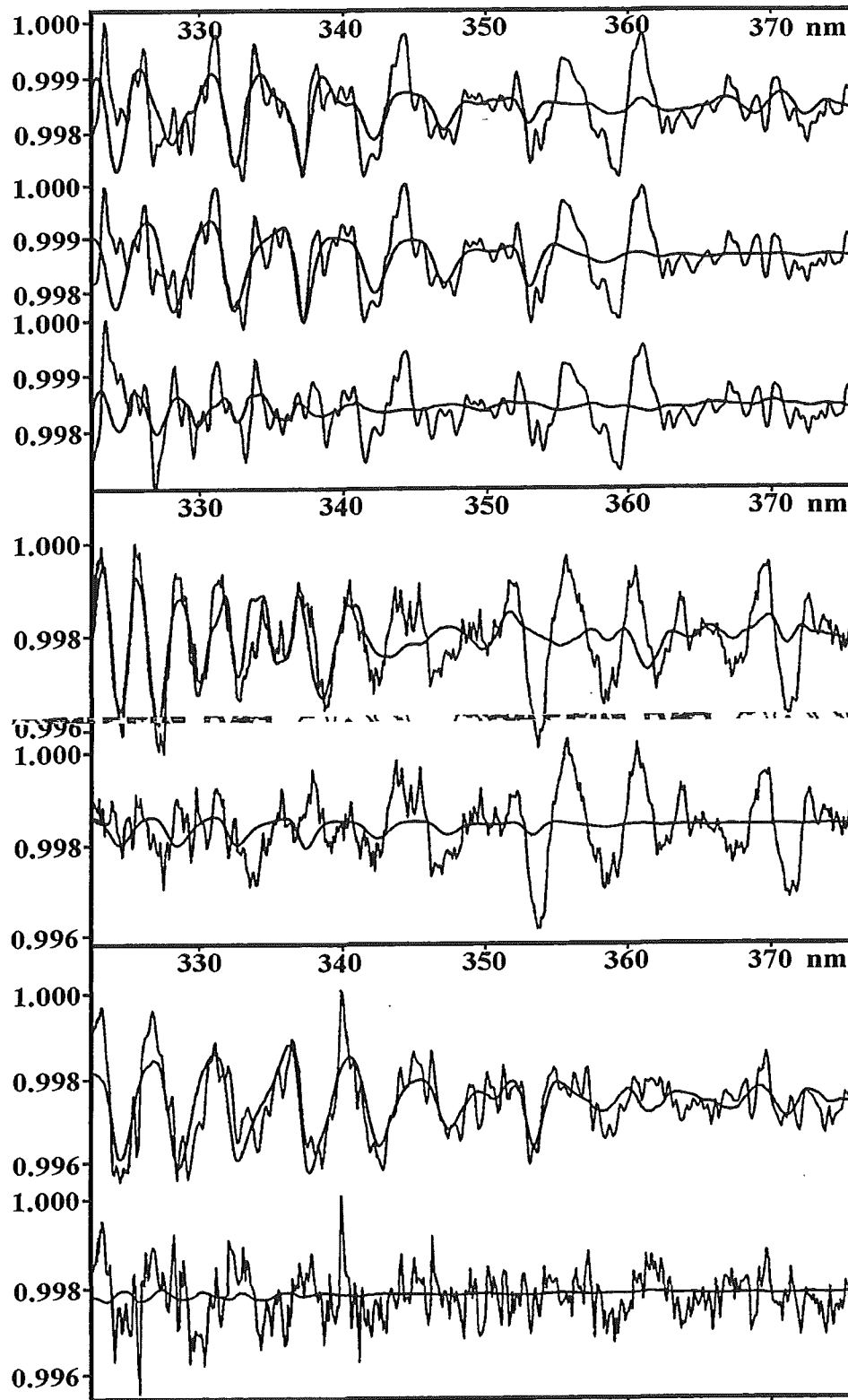


Abbildung 5.10: Beispiele von Messungen (verrauschte Linien) in Alert 1992 mit BrO^- - und O_3^- -Anpassungen (glatte Linien).

Fortsetzung umseitig

Fortsetzung Abbildung 5.10:

Obere Tafel (Messung vom 10. April 1992):

Die obere Kurve zeigt das Meßspektrum mit Überlagerung der Anpassung von O_3 , BrO und der Instrumentenstruktur. Die mittlere Kurve zeigt die reine BrO-Anpassung (entsprechend 13 ppt BrO) nachdem durch die O_3 - und Instrumentenstruktur dividiert wurde. Die untere Kurve zeigt die reine O_3 -Anpassung (entsprechend 22 ppb O_3), nachdem durch die BrO- und Instrumentenstruktur dividiert wurde.

Mittlere Tafel (Messung vom 2.-3. April 1992):

Die obere Kurve zeigt die O_3 - und Instrumentenstruktur-Anpassung (entsprechend 39 ppb O_3). Die untere Kurve zeigt die BrO-Anpassung nachdem durch O_3 und die Instrumentenstruktur dividiert wurde. BrO konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden (entsprechend < 4 ppt).

Untere Tafel (Messung vom 20. April 1992):

Die obere Kurve zeigt die BrO- und Instrumentenfunktion-Anpassung (entsprechend 17 ppt BrO). Die untere Kurve zeigt die O_3 -Anpassung nach Division durch BrO und der Instrumentenfunktion. O_3 konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden (entsprechend < 5 ppb).

Abbildung 5.10 zeigt drei Beispiele der Spektrenauswertung. Die obere Tafel zeigt die Anpassungsergebnisse für den Fall, daß gleichzeitig BrO (hier entsprechend 13 ppt) und O_3 (hier entsprechend 22 ppb) gefunden wurde. Die mittlere Tafel zeigt ein Beispiel mit ausschließlich nachgewiesener O_3 -Absorption (entsprechend 39 ppb). Die untere Tafel zeigt den Fall der am deutlichsten gefundenen BrO-Absorption (entsprechend 17 ppt).

Im spektralen Bereich der stärksten Absorptionen von BrO und O_3 liegen ebenfalls CH_2O -Absorptionsbanden. Allerdings konnte CH_2O nicht nachgewiesen, und daher nur obere Abschätzungen der CH_2O -Konzentration gewonnen werden. Im längerwelligen Bereich von 350 nm erscheint eine deutliche Struktur, die nicht identifiziert werden konnte. Da diese Struktur stark mit dem HONO-Absorptionsspektrum interferiert, konnten nur relativ hohe obere Werte für die HONO-Absorption abgeschätzt werden. Es wurde versucht aus den Residuen der ausgewerteten Meßspektren ein Referenzspektrum für diese unbekannte Struktur zu extrahieren und diese in einer erneuten Einzelauswertung zu berücksichtigen. Es zeigte sich jedoch, daß diese Struktur in den Bandenstärken und genauen Bandenpositionen fluktuierete, so daß eine Verbesserung der Auswertung und weitere Aussagen über diese Struktur oder über HONO nicht möglich waren. Eine Tabelle aller Resultate ist im Anhang zu finden.

5.6 Zusammenstellung der Meßfehler

Tabelle 5.2 stellt die Meßfehler für Instrument I (Jülich 1990 und Kollerinsel 1991) und Instrument II (Alert 1992) zusammen. Die Fehler der Einzelmessung (Reproduzierbarkeit) werden entsprechend Gleichung 5.2 aus der Nachweisgrenze und dem Anpassungsfehler berechnet. Die instrumentelle Genauigkeit errechnet sich aus dem Fehler des verwendeten differentiellen Absorptionsquerschnitts $err(\Delta\sigma)$.

Spezies	Absorptions- band, [nm]	$\Delta\sigma$ [cm ²]	err ($\Delta\sigma$) [%]	Nachweis- grenze	Anpassungs- fehler ε , [%]
<u>Instrument I:</u>			(Jülich-90 / Koller-91)		
NO ₃	662	2.0×10^{-17}	10	1.3 ppt / 2.0 ppt	5
NO ₂	428	1.50×10^{-19}	6	0.2 ppb / 0.3 ppb	3
NO ₂	341	5.30×10^{-20}	9	0.6 ppb / 1.0 ppb	3
CH ₂ O	326	6.49×10^{-20}	7	0.5 ppb /	12
O ₃	328	4.98×10^{-21}	6	7 ppb /	5
SO ₂	300	4.35×10^{-19}	5	/ 150 ppt	8
<u>Instrument II:</u>					
BrO	339	5.28×10^{-18}	13	3 ppt	15
O ₃	328	2.53×10^{-21}	+3 / -9	5 ppb	5
CH ₂ O	326	3.50×10^{-20}	7	≈ 200 ppt - ≈ 2 ppb	-
HONO	354	3.63×10^{-18}	5	≈ 20 ppt - ≈ 300 ppt	-

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Fehlerbeiträge für Messungen der Instrumente I und II. Die angegebenen Fehler der differentiellen Absorptionsquerschnitte berücksichtigen neben den Fehlern der absoluten Absorptionsquerschnitte (aus der Literatur) auch die Fehler der Anpassung der Literatur-Absorptionsquerschnitte an die instrumentelle spektrale Auflösung, sowie Unsicherheiten durch mögliche nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeiten der Absorptionsquerschnitte.

6. Meßkampagnen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ergebnisse aus insgesamt drei Feldmeßkampagnen vorgestellt:

- 1.) 1990 wurde in Jülich am *Institut für Atmosphärische Chemie (ICG-3)* des *Forschungszentrums Jülich (KFA-Jülich)* eine Feldmeßkampagne zur Untersuchung der troposphärischen OH-Chemie durchgeführt. Dabei bot sich die Gelegenheit begleitend mit LP-DOAS (Instrument I, Kapitel 4) NO_3 -Radikale zu messen und auf einen Satz paralleler Messungen von verschiedenen atmosphärisch-chemischen und meteorologischen Parametern zurückzugreifen.
- 2.) 1991 folgte eine eigenständige Feldmeßkampagne, die der Untersuchung der Lebensdauer von NO_3 -Radikalen in der bodennahen Troposphäre bei hohen Luftfeuchtigkeiten galt. Die Messungen (mit Instrument I, Kapitel 4) fanden auf der *Kollerinsel*, einer Rheininsel in der Nähe von Mannheim, statt.
- 3.) 1992 wurde unter der Federführung des kanadischen *Atmospheric Environment Service* eine breit angelegte Untersuchung zum Phänomen des "Arctic Tropospheric Ozone Depletion" (siehe Kapitel 3) in *Alert* (82.3°N , 62.2°W) in der kanadischen Arktis durchgeführt. Das neu entwickelte LP-DOAS-System (Instrument II, Kapitel 4) wurde eingesetzt, um BrO-Radikale nachzuweisen.

6.1. Jülich 1990

Vom 30. Juli bis zum 13. August 1990 wurde auf dem Gelände des *Forschungszentrums Jülich (KFA)* eine Feldmeßkampagne zur Messung atmosphärischer Radikale durchgeführt. Die KFA liegt in besiedeltem Gebiet zwischen den Ballungszentren Köln, Düsseldorf und Aachen. Daher findet man in Jülich hohe atmosphärische Belastungen der Spurengase NO_2 und O_3 vor, eine Voraussetzung für hohe NO_3 -Produktionsraten (vgl. Kapitel 2).

6.1.1 Meßanordnung

Das LP-DOAS-Instrument (Instrument I, Kapitel 4) wurde zusammen mit einem weiteren LP-DOAS-Instrument der Jülicher Arbeitsgruppe auf dem Dach des *Instituts für Atmosphärische Chemie* (in 20 m Höhe über dem Boden) unter einem Zelt aufgebaut. Eine Retroreflektorengruppe, bestehend aus insgesamt 6 Tripelprismen (zwei aneinanderliegende vertikale Reihen zu je 3 Stück), waren in 2.9 km Entfernung auf einer mit Bäumen und

Sträuchern bewachsenen Bergbau-Abraumhalde ("Sofienhöhe", 130 m über der Ebene) aufgestellt. Damit konnte ein optischer Pfad von insgesamt 5.80 km Länge zwischen dem Dach des Instituts (110 m Höhe (NN)) und der Sofienhöhe (220 m Höhe(NN)) betrieben werden.

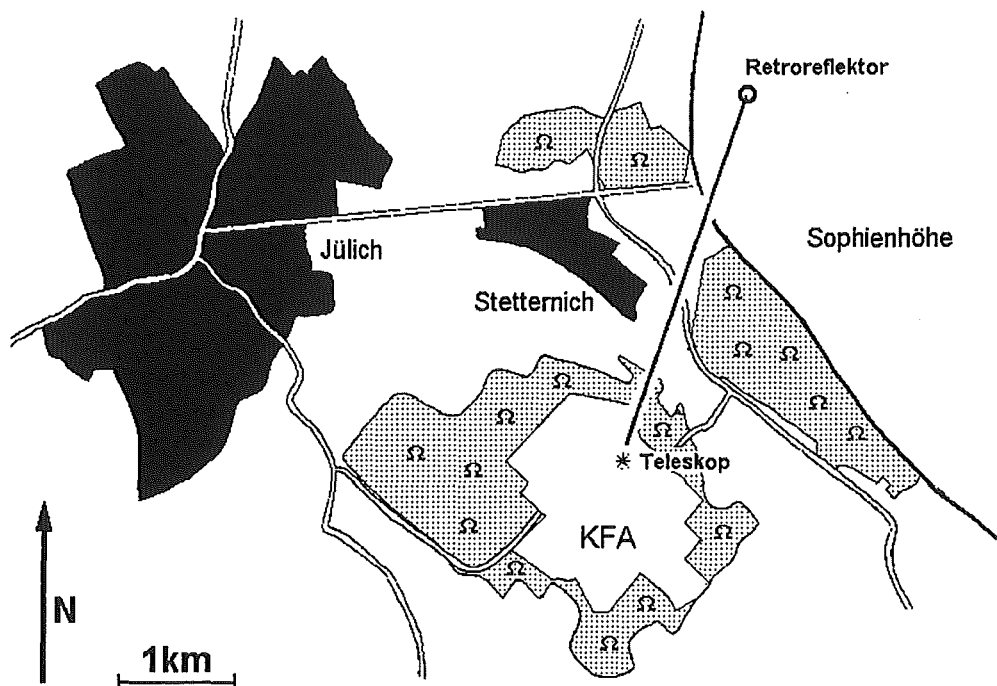


Abbildung 6.1: Lage des Meßortes KFA-Jülich

Neben den LP-DOAS-Instrumenten wurden noch weitere Meßinstrumente betrieben. Ein Nephelometer und zwei Ozonmonitore waren direkt neben den LP-DOAS-Instrumenten auf dem Institutsdach plziert. Lokale Messungen von NO_x , NO_y und CO wurden auf der abgewandten Seite eines weiteren Flügels des Institutsgebäudes (in 5 m bis 10 m über dem Boden) durchgeführt. Luftproben zur Bestimmung lokaler Kohlenwasserstoffkonzentrationen wurden auf dem Dach des anderen Institutsflügels in etwa 15 m Höhe genommen und schließlich wurden meteorologische Parameter an einem Masten in etwa 300 m Entfernung in 2 m, 20 m, 50 m und 100m über dem Boden aufgezeichnet. Da die lokalen Messungen am Institutsgebäude nahe an anthropogenen Spurengas-Quellen (NO_x und Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftfahrzeugverkehr) angesiedelt waren, ist die genaue Lage der jeweiligen Instrumente, insbesondere bei Ausbildung einer bodennahen Inversion (SBI) von großer Bedeutung.

6.1.2 Nächtliche meteorologische Randbedingungen

Meist herrschen in Jülich Winde aus Nord-West bis Süd-West bei Windgeschwindigkeiten von 1 m/s bis 10 m/s (typisch, 2 - 3 m/s) vor. Die mittleren nächtlichen Temperaturen zu dieser

Jahreszeit sind sehr variabel (10 °C bis 25 °C). Während der nächtlichen Abkühlung (Strahlungskühlung) um etwa 8 °C bis 10 °C bildet sich eine SBI aus. Die Inversion ist allerdings von Nacht zu Nacht variabel und genaue Messungen des Temperaturhöhenprofils (4 Stützhöhen, siehe Abschnitt 6.1.3) werden nur bis 100 m Höhe durchgeführt. Genaue Temperatursprung-Höhen können daraus nicht ermittelt werden, sie können aber innerhalb der untersten 50 m bis 200 m über dem Boden zu liegen kommen. In diesen Fällen durchquerte der schräg über dem Gelände verlaufende LP-DOAS-Lichtpfad (siehe Abbildung 6.2) die Obergrenze der nächtlichen SBI. Deshalb muß angenommen werden, daß oft keine homogene Luftmasse entlang des Lichtpfades vorlag.

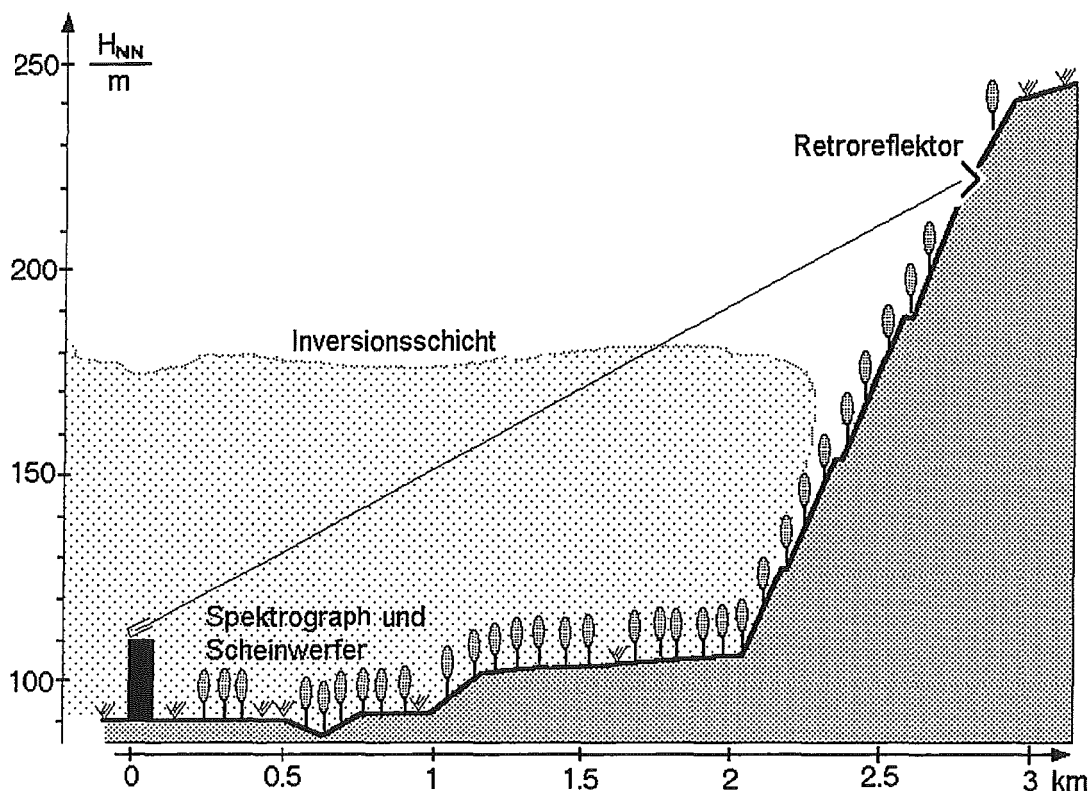


Abbildung 6.2: Geländeprofil am Meßort KFA-Jülich mit Beispiel einer lokalen Inversionsschicht

6.1.3 Durchführung der LP-DOAS-Messungen

6.1.3.1 Überblick

Die Messungen waren so angelegt, daß sie am Tag die Messungen der Jülicher Gruppe ergänzten, und in der Nacht im wesentlichen auf den NO_3 -Nachweis konzentriert waren. Die NO_3 -Messungen wurden dann durch Stützmessungen der Jülicher Gruppen begleitet (Tabelle 6.1). Parallel zu diesem LP-DOAS-Instrument wurde von der Jülicher Gruppe ein zweites LP-

DOAS-Instrument betrieben (für Messungen von SO_2 , O_3 , CH_2O und NO_2). Der spektrographische Teil dieses Instruments war mit dem hier vorgestellten System praktisch identisch. Nur durch die Wahl eines zweiteiligen Teleskopsystems war ein konventionell gefalteter Lichtpfad (statt koaxial gefalteter) installiert. Am Tag wurden die beiden LP-DOAS-Instrumente in der Weise betrieben, daß möglichst eine lückenlose Meßreihe für O_3 , NO_2 und CH_2O erzielt wurde. In der Nacht lieferte das Jülicher System für NO_3 die nötigen Stützmessungen von NO_2 und Ozon längs des langen Lichtpfades.

Parameter (Spezies)	Methode	Arbeitsgruppe
NO_3	LP-DOAS (662 nm)	diese Arbeit (Instrument I)
NO_2	LP-DOAS (328, 432 nm)	diese Arbeit (Instrument I), ICG-3
CH_2O , O_3	LP-DOAS (326, 328 nm)	diese Arbeit (Instrument I), ICG-3
O_3	UV-Photometrie	diese Arbeit, ICG-3
NO NO_2 NO_y	Chemolumineszenz	ICG-3
CO	GC	ICG-3
n-Butan Ethen Propen	GC	ICG-3
Aerosole	Nephelometer	ICG-3
Meteorologie	Standardinstrumente (in 2m, 20m, 50m und 100m Höhe)	KFA-Jülich

Tabelle 6.1: Überblick über die eingesetzten Instrumente in Jülich-1990

6.1.3.2 Meßroutine

NO₃-Messungen wurden im Spektralbereich 640 nm bis 670 nm, NO₂-Messungen im Bereich 420 nm bis 450 nm und NO₂, CH₂O sowie O₃ im Bereich 318 nm bis 348 nm durchgeführt (siehe Kapitel 5). Insgesamt liegen etwa 350 NO₃ Messungen, 240 Messungen im spektralen UV-Bereich und etwa 130 NO₂-Messungen im blauen Spektralbereich vor.

Abhängig von der atmosphärischen Sichtweite wurde das Meßsignal für die Messungen von NO₂, O₃, und CH₂O über 2 Minuten oder 6 Minuten integriert. Für NO₃ wurde eine konstante Integrationszeit von 6 Minuten gewählt. Um spektrographische Interferenzeffekte zweiter Ordnung zu vermeiden, wurde für die NO₃-Messung ein Rotfilter (OG-590) vor den Eintrittsspalt platziert. Eine Programmroutine steuerte den gesamten Meßablauf. Abwechselnd wurden hierbei die verschiedenen Wellenpositionen abgetastet und in den meisten Fällen nach jedem integrierten Meßspektrum ein Dunkelstromspektrum über die gleiche Meßzeit aufgezeichnet. Die Meßroutine optimierte die Teleskopausrichtung über einen Schrittmotorantrieb im Sekundentakt auf maximale Signalintensität. Da die Messungen nicht durchgängig beaufsichtigt werden konnten, führte das Meßsystem einen Großteil der Messungen selbsttätig durch.

6.1.3.3 Referenzspektren

Während der Messungen in Jülich wurden Referenz- und Eichspektren bei gegebener Instrumentenkonfiguration aufgezeichnet. Dazu wurde jeweils O₃, CH₂O und NO₂ in Küvetten gefüllt und im empfangenen Meßstrahl vor dem Eintrittsspalt des Spektrographen positioniert. Signale mit und ohne Referenzgasküvetten wurden dann in Folge aufgezeichnet und daraus aktuelle Referenzspektren erzeugt. Ein NO₃-Referenzspektrum konnte aus atmosphärischen Messungen bei hohen NO₃-Konzentrationen gewonnen werden (siehe Kapitel 5). Die Wellenlängenkalibrierung des Spektrographen wurde mit Hilfe einer Niederdruck-Quecksilberlampe durchgeführt.

6.2 Kollerinsel 1991

Die Feldmeßkampagne auf der Rheininsel vom 7. Februar bis zum 11. März 1991 (mit Unterbrechungen) galt der Untersuchung der NO_3 -Lebensdauer bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten und bei Nebelbildung. Das Areal auf der Kollerinsel und der Umgebung (Abbildung 6.3) besteht aus ebenem Gelände mit landwirtschaftlich genutzten Flächen und Auenwäldern. Die umgebende Rheinebene ist ein sehr dicht besiedeltes und industriell genutztes Gebiet. Dieser Umstand und die zu dieser Jahreszeit dominierende Inversionswetterlage weisen dieses Gebiet als stark anthropogen belastet aus.

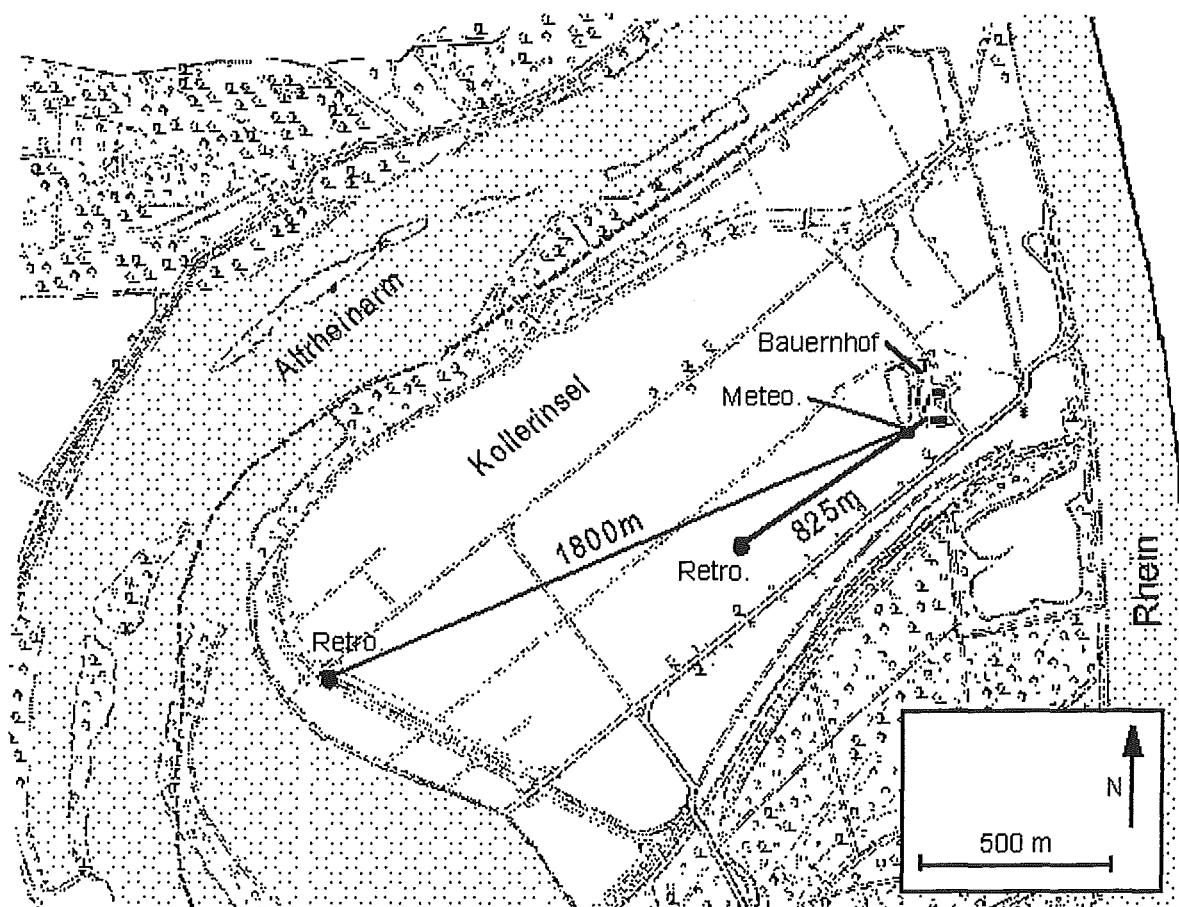


Abbildung 6.3: Lage des Meßortes Kollerinsel

6.2.1 Meßanordnung auf der Kollerinsel

6.2.1.1 LP-DOAS

Das LP-DOAS-Instrument (Instrument I, Kapitel 4) konnte auf einem Bauernhof in einer Scheune (ehemaliger Kornspeicher) untergebracht werden. Insgesamt drei Gruppen von Retroreflektoren wurden in verschiedenen Höhen und Entfernungen eingesetzt. Eine Gruppe zu 2 Retroreflektoren wurde in 825 m Entfernung und etwa 1.5 m Höhe über dem Boden und zwei weitere (zu je 6 Retroreflektoren, Anordnung wie in Jülich 1990) in 1800 m Entfernung und

etwa 11.5 m (in einem Baum) beziehungsweise 1.5 m über dem Boden aufgestellt. Das LP-DOAS Instrument befand sich in etwa 7.5 m Höhe im 2. Obergeschoß der Scheune. Es ergaben sich drei verschiedene Lichtpfade: Zwei Lichtpfade mit einer Länge von je 3600 m und mittleren Höhen von 4.5 m beziehungsweise 9.5 m und ein dritter Lichtpfad mit 1650 m Länge und 4.5 m mittlerer Höhe.

6.2.1.2 Weitere Instrumente

Zu den weiteren eingesetzten Instrumenten gehörten eine mobile Meteorologiestation, ein Nephelometer (zur Messung der integralen Aerosoloberflächen für Partikel größer $0.3 \mu\text{m}$) sowie ein Ozonmonitor. Der Meteorologiemasten und das Nephelometer (Leihgabe MPI-Mainz) waren etwa 80 m (in Strahlrichtung) vom LP-DOAS-Instrument entfernt im freien Feld aufgestellt. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die gesamte Instrumentierung.

Parameter (Spezies)	Methode	Gerät
NO_2	LP-DOAS (328 nm, 432 nm)	Instrument I
NO_3	LP-DOAS (662 nm)	Instrument I
SO_2 , O_3 , CH_2O	LP-DOAS (320 nm - 350 nm)	Instrument I
O_3	UV-Photometrie	Fa. HORIBA
Aerosole	Nephelometer	MPI f. Chemie-Mainz (Leihgabe)
Luftfeuchte	Standard- Instrumente 2 m Höhe	Fa. Hoffmann -Messtechnik
Temperatur		
Druck		
Windrichtung		
Windgeschwindigkeit		
Globalstrahlung		

Tabelle 6.2: Überblick über die eingesetzten Instrumente auf der Kollerinsel

6.2.2 Meteorologische Bedingungen

Die Meteorologie der Oberrheinebene ist sehr gut untersucht [Fezer und Seitz 1977, Bartels et al. 1982, Maier et al. 1984]. Für die Kollerinsel standen sogar ganzjährige Aufzeichnungen der bodennahen Temperatur und Luftfeuchtigkeit zur Verfügung (Biologische Untersuchungsanstalt BASF Ludwigshafen). Danach zeichnet sich die Oberrheinebene in der Nacht durch die Bildung starker Temperaturgradienten und einer damit verbundenen SBI aus (Höhe etwa 100 m bis 200 m). Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten oberhalb der SBI wird der Luftmassenaustausch am Boden durch das Abfließen der kalten Luftmassen aus den angrenzenden Mittelgebirgen in die Ebene angetrieben. Windgeschwindigkeit und Richtung sind lokal durch die umgebende Orographie geprägt. Mittlere Windgeschwindigkeiten am Boden liegen bei etwa 2 m/s. Für 80% der Jahresstunden sind die Luftfeuchtigkeiten höher als 55% und an 70 Tagen im Jahr kann eine der Formen von Strahlungsnebel mit Sichtweiten unter 1 km beobachtet werden. In den Winter und Frühjahrsmonaten kann infolge der Nähe zum offenen Wasser verschiedene Arten der Nebelbildung (Strahlungsnebel als Bodennebel oder Hochnebel sowie Seerauch) vorgefunden werden.

Molekül	Spektralbereich [nm]	kurzer Pfad	oberer Pfad	unterer Pfad
NO ₃	640 - 670	65	119	39
NO ₂	424 - 454	277	430	197
SO ₂	294 - 324	85	224	147
NO ₂ , CH ₂ O, O ₃	319 - 349	98	110	107

Tabelle 6.3: Anzahl der aufgezeichneten Messungen für verschiedene Wellenlängen-bereiche über 3 verschiedene Absorptionspfade (siehe Text).

Die Bedingungen auf der Kollerinsel inmitten der Oberrheinischen Tiefebene schienen sehr geeignet, um NO₃ bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten und Niederschlagsformen zu untersuchen. Die Temperaturen von Februar und März variieren von -10°C bis über 15°C, Tagesschwankungen liegen aber nur bei 1°C bis 10°C. Während dieser Jahreszeit ist der Tagesgang der relativen Luftfeuchtigkeit nicht streng an die Temperatur geknüpft. Relative Luftfeuchten von 50% bis 100% bei verschiedenen Temperaturen können gefunden werden. Gleichzeitig bietet die geographische Lage eine hohe NO_x-Belastung (Voraussetzung für hohe NO₃-Konzentrationen), bei ausreichendem Abstand von den NO_x-Quellen. Diese sind mehr als 5 km entfernt, so daß NO vollständig zu NO₂ oxidiert sein sollte (vgl. Kapitel 2).

Allerdings brachte die unerwartet hohe NO_x-Belastung Probleme für die Untersuchungen mit sich. Aufgrund der starken SBI während der Nacht war der Austausch mit der freien

Troposphäre unterbunden und sehr hohe NO_x -Mischungsverhältnisse (bis zu 60 ppb NO_2) durch anthropogene Einträge in die SBI (dichtes Verkehrsnetz und hohe Besiedlungsdichte in der umgebenden Rheinebene) waren die Folge. Da Stickoxide aus Verbrennungsprozessen im wesentlichen als NO emittiert werden, muß NO über die Reaktion mit Ozon erst zu NO_2 aufoxidiert werden. In der Nacht ging Ozon dabei oft vollständig verloren. Daher wurde während der meisten Nächte kein Ozon, und daher auch kein NO_3 beobachtet.

6.2.3 Durchführung der Messungen

6.2.3.1 Überblick

Mit den Messungen wurde versucht, NO_3 bei hohen Luftfeuchtigkeiten (und Varianten von Nebel und Dunst-Situationen) zu untersuchen. Tatsächlich konnte während verschiedener Niederschlagsarten (Regen, Nieselregen, Schneefall, Dunst und Bodennebel verschiedener Dichte) Messungen durchgeführt werden. Insgesamt konnten Messungen von 21 Nächten ausgewertet und etwa 5000 Spektren (Meßspektren, Untergrundspektren und Referenzspektren) über 3 verschiedene Lichtpfade und 4 verschiedene Spektralbereiche gewonnen werden (davon etwa 1900 Absorptionsmessungen, siehe Tabelle 6.3). Der kurze Lichtpfad wurde betrieben, wenn die Sichtweite für die langen Pfade zu gering war. Wie oben erwähnt, war nachts Ozon meist komplett ($< 2\text{ppb}$) über NO-Titration abgebaut. Daher konnte nur während 4 Nächten NO_3 nachgewiesen werden.

6.2.3.2 Meßroutine

Die Messungen waren prinzipiell, ähnlich der Jülicher Messungen 1990, mit einer Programmroutine gesteuert, bei der die Spektrenaufzeichnung (bei verschiedenen Wellenlängenbereichen und über 3 verschiedene Absorptionspfade) automatisiert war. Dabei wurden nacheinander Messungen von NO_3 mit Rotfilter OG-590 (2 Minuten bis 4 Minuten Integrationszeit), von NO_2 und CH_2O (Integrationszeit 30 Sekunden - bei 428 nm, bis 4 Minuten - bei 335 nm) und von SO_2 (Integrationszeit 1 Minute bis 4 Minuten - bei 300 nm) durchgeführt. Integrationszeiten und Absorptionspfade wurden manuell an gegebene Sichtweitenverhältnisse angepaßt. Die tiefen Umgebungstemperaturen während der Kampagne verursachten Ausfälle der elektromechanischen Komponenten des Systems. Auch war das System nicht in der Lage eine verlorene Reflektorgruppen-Position selbsttätig wieder aufzufinden. Wegen der häufig starken Nebelbildung traten diese Fälle oft auf. Daher mußte der Meßablauf durchgängig überwacht werden. Eine genauere Qualitätskontrolle der aufgezeichneten Spektren wurde tagsüber durchgeführt.

6.2.3.3 Referenzspektren

Die Referenzspektren-Aufzeichnungen erfolgten wie in Jülich 1990 (s.o.) und wurden mehrmals während der Kampagne durchgeführt.

6.3. Alert 1992

Unter der Federführung des kanadischen *Atmospheric Environment Service* wurde von Januar bis April 1992, mit intensiven Meßphasen vom 16. Januar bis Mitte Februar ("Dunkelperiode") und vom 31. März bis 21. April ("Hellperiode"), das Feldmeßprogramm *Polar Sunrise Experiment 1992* (PSE-92) durchgeführt.

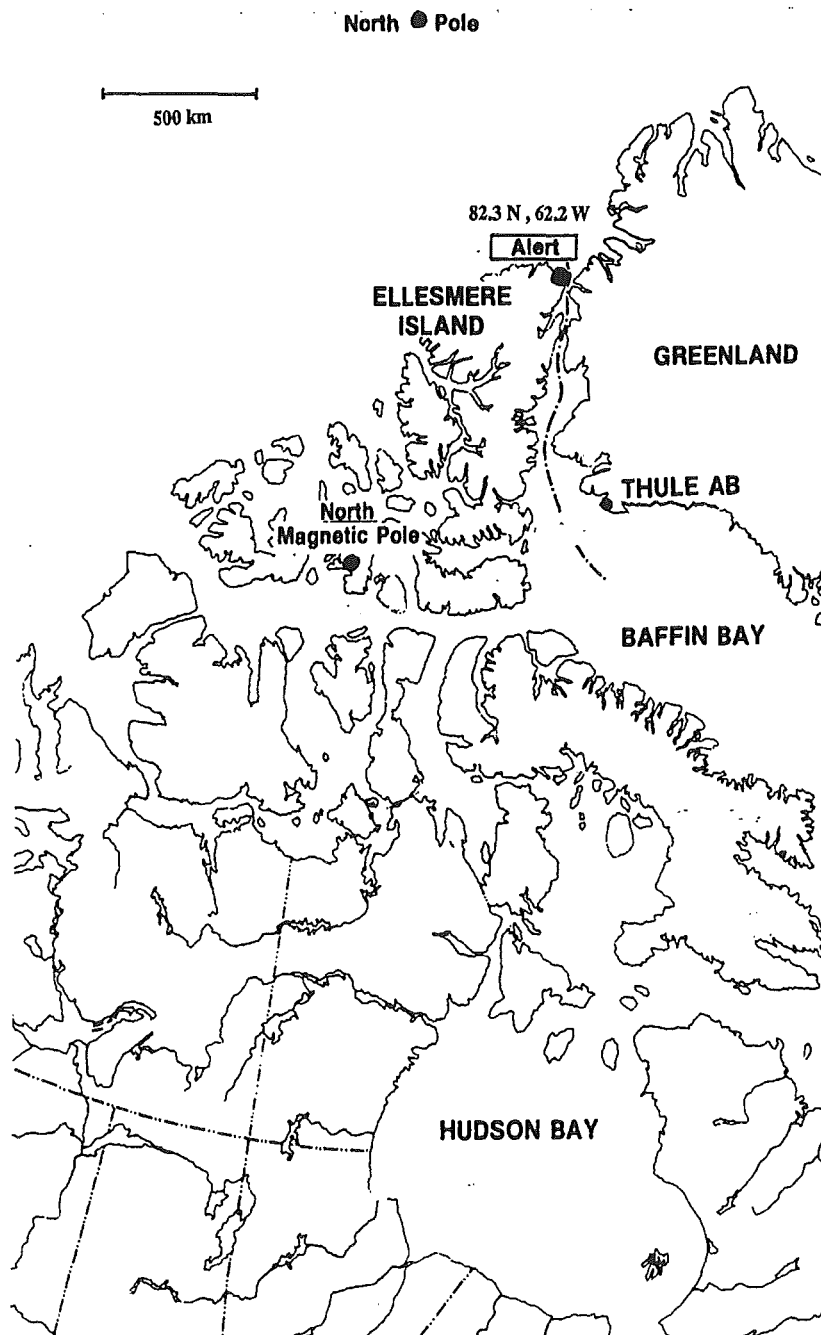


Abbildung 6.4: Geographische Lage der Station Alert (82.3°N, 62.2°W) am Rand des arktischen Ozeans

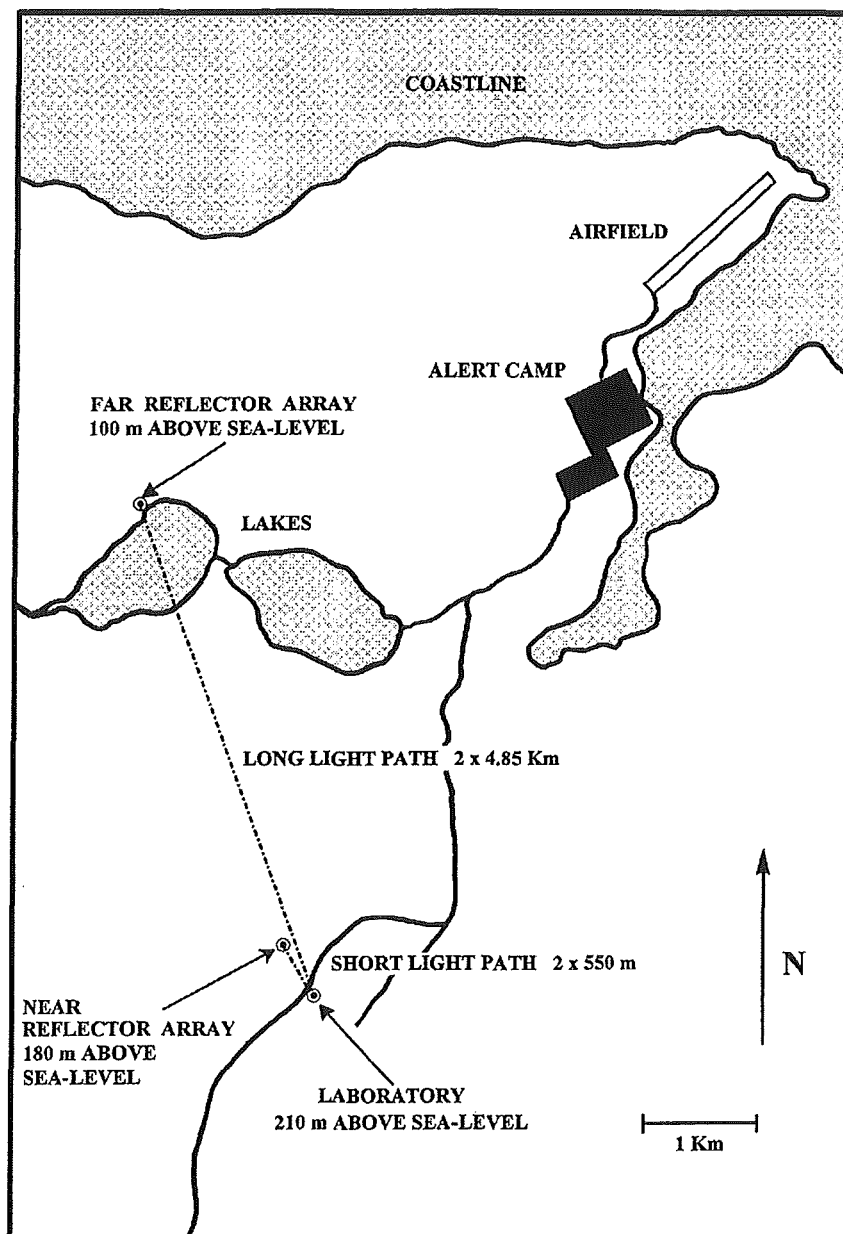


Abbildung 6.5: Anordnung der LP-DOAS-Absorptionspfade nahe der Küste außerhalb der Station Alert

Die Messungen galten der Untersuchung des Phänomens des *Tropospheric Arctic Ozone Depletion* (siehe Kapitel 3). Als Meßort wurde die Station Alert (82.3°N, 62.2°W) am Rand der kanadischen Arktis an der Nordküste der *Ellesmere Islands*, etwa 850 km vom geographischen Nordpol entfernt, gewählt (siehe Abb. 6.4).

Alert ist größtenteils eine militärische Station mit etwa 200 bis 400 ständigen Bewohnern. Auf dem Gelände gibt es darüber hinaus eine seit einigen Jahrzehnten betriebene Meßstation zur Aufzeichnung meteorologischer Parameter und seit 1986 ein Luftchemie-Observatorium,

welches im Rahmen des WMO-GAW-Programms (Global Atmospheric Watch) zur Aufzeichnung verschiedener atmosphärisch-chemischer Reinluftparameter betrieben wird [Trivett et al. 1993]. Für das *Polar Sunrise Experiment* 1992 wurden darüber hinaus zahlreiche Instrumente verschiedener Arbeitsgruppen für die Messung relevanter atmosphärischer Parameter und Spurenstoffe eingesetzt. Auf alle einzelnen Messungen des umfangreichen Programms kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Ein Überblick über das Programm ist bei Barrie et al. [1994 b] zu finden. In Kapitel 8 werden einige, für die vorliegende Arbeiten wichtige Messungen anderer Autoren, zitiert.

6.3.1 Meßanordnung in Alert

Das LP-DOAS-System wurde zusammen mit den Instrumenten anderer Arbeitsgruppen in einem Laborkontainer auf einem leicht gegen Norden abfallenden Plateau (etwa 210 m.ü.M.) 8 km südlich der Küste und etwa 7 km von der Station entfernt, installiert (siehe Abbildung 6.5). Insgesamt wurden 26 Retroreflektoren zu zwei Gruppen von 24 Stück in 4850 m Entfernung (etwa 100 m.ü.M.) und 2 Stück in 550 m Entfernung (etwa 180 m.ü.M.) an Masten in etwa 2 m Höhe über dem Boden befestigt. Danach hatten die Absorptionspfade Längen von 9700 m und 550 m. Der lange Lichtpfad hatte mittlere Abstände von etwa 5 km von der Küste und 4 km von der Station. In den allermeisten Fällen konnte damit den Luftmassen, die durch lokale Kontaminationen der Station beeinflusst waren, ausgewichen werden. Der Standort für die Retroreflektoren ergab sich aus einem Kompromiß zwischen einem möglichst großen Abstand zur Station und der Möglichkeit den Standort (in unwegsamem Gelände) mit den zur Verfügung stehenden Fahrzeugen unter arktischen Bedingungen noch zu erreichen.

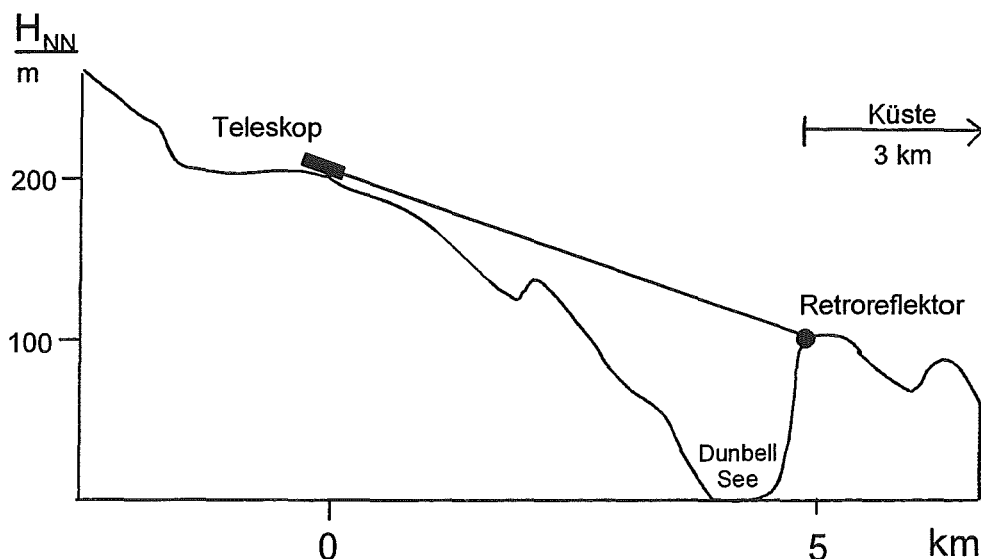


Abbildung 6.6: Profil des vom Lichtpfad überstrichenen Geländes in Alert. Der Strahl besitzt eine mittlere Höhe von etwa 60 Meter über dem Boden.

Der nicht horizontal verlaufende Lichtpfad überstrich inhomogenes Gelände (Abbildung 6.6) und hatte einen mittleren Abstand von etwa 60 m vom Boden und eine mittlere geographische Höhe von etwa 150 m.ü.M.. Bei stark geschichteter bodennaher Inversion hätte für den Fall, daß Bodeneffekte für eine gemessene Spezies eine Rolle spielten, die Konzentration längs des Lichtpfads ungleich sein können. Aus dem Vergleich von LP-DOAS-Ozonmessungen (Kapitel 8) mit lokalen Messungen am Laborkontainer ist zu erkennen, daß die Luftmasse längs des Meßstrahls ausreichend homogen war.

6.3.2 Experimentelle Randbedingungen

6.3.2.1 Einfluß der lokalen Orographie

Die lokale Geländeform, vor allem die Nähe einer Bergkette, beeinflusst die lokalen Luftmassen am Meßort Alert. Von der Küste aus steigt das hügelige Gelände von Norden nach Süden zunächst bis zu einem Plateau in etwa 230 m.ü.M. an. Danach folgt ein weiterer Anstieg bis zu den wenige Kilometer entfernten Bergen, auf etwa 500 m.ü.M.. Im weiteren Verlauf Richtung Süden folgt ein über 1000 m.ü.M. liegendes Hochplateau der *Ellesmere Islands*. Von den höhergelegenen Flächen dieser Berge floß aufgrund von Strahlungskühlung der bodennahen Schichten (bei geringer Sonneneinstrahlung) Luft in Richtung Küste ab. Dadurch wurden Luftmassen aus dem oberen Grenzbereich der Bodeninversionsschicht des arktischen Beckens an den Meßort transportiert.

Im Winter und im Frühjahr beobachtete man daher in Alert meist keine (!) bodennahe Luftmassen des arktischen Beckens. Nur für den Fall von vorherrschenden nördlichen Winden innerhalb der Inversionsschicht, die stark genug waren entweder die Inversion aufzubrechen oder bis zum Meßort hangaufwärts zu strömen, konnten Luftmassen des arktischen Beckens beobachtet werden.

6.3.2.2 Polare meteorologische Bedingungen

In Alert erstreckt sich die polare Nacht bis zum 13. Februar, aber erst nach weiteren zwei Wochen Dämmerlicht erreicht die Sonne einem Zenitwinkel von kleiner 90°. Ab dem 1. April steht dann die Sonne bereits 18 Stunden täglich über dem Horizont, und schon ab etwa dem 12. April erreicht sie Zenitwinkel von über 90° nicht mehr und kann nur noch von den bis zu 2500 m.ü.M. hohen Bergkämmen im Westen der *Ellesmere Islands* abgeschattet werden (im April etwa 2 bis 4 Stunden am Tag). Die Lufttemperaturen während der "Dunkelperiode" und der "Hellperiode" der Kampagne lagen zwischen -50°C bis -25°C beziehungsweise -40°C bis -15°C, und die Windgeschwindigkeiten in Bodennähe typischerweise bei etwa 1 m/s bis 5 m/s mit einem Spitzenwert von 15 m/s.

6.3.2.3 Optische Bedingungen für die Langpfad-Absorptions-Spektroskopie

Ein durchgängiges Problem während der gesamten Kampagne war die schwache Intensität des empfangenen Lichts. Der Grund lag einerseits in der geminderten Reflektivität der Retroreflektoren (s.u.) und andererseits in der oft geringen Sichtweite. Starke Schwankungen

der Lufttemperatur führten zum Vereisen der Retroreflektoren (Raureif), ein Problem, das erst während der "Hellperiode" unter Ausnutzung von Sonnenerwärmung für die meiste Zeit abgeschwächt oder verhindert werden konnte. Geringe Sichtweiten traten bei stärkerem südlichen Wind vom Festland, aber besonders bei nördlichem Wind aus dem arktischen Becken auf. Bei stärkerem Wind aus Süden wurden feine Eiskristalle vom Boden auf etwa 1 m bis 2 m über dem Boden aufgewirbelt. Der während der ersten 500 m bis 600 m in etwa 2 m über dem Boden verlaufende Lichtpfad fiel in diese schmale Zone. Bei nördlichem Wind wurde marine Luft des arktischen Beckens auf das höher gelegene Festland angehoben und adiabatisch abgekühlt. Dabei bildete sich Eisnebel infolge von Kondensation in der feuchten Luft. Die Sichtweiten fielen dann bis unter 1 km. Unglücklicherweise fielen diese Ereignisse gerade mit den Ereignissen des plötzlichen Ozonverlustes zusammen, da Luftmassen des arktischen Beckens am Meßort nur dann beobachtet werden konnten, wenn nördlicher Wind vorherrschte (siehe Abschnitt 6.3.2.1).

6.3.2.4 Technische Einschränkungen

Während der "Dunkelphase" vom 16. Januar bis Mitte Februar war der Betrieb des LP-DOAS-Systems von Komplikationen geprägt. Probleme mit der Versorgung an Elektrizität und schwankende Labortemperaturen (etwa 0°C bis über 40°C) machten Improvisationen nötig. Störungen der signalverarbeitenden Elektronik sowie Ausfälle elektronischer Komponenten konnten nur mit Verzögerung behoben werden, so daß während der Dunkelphase nur kurzzeitige Probetriebe möglich waren. Zwischen den beiden Meßphasen wurde das LP-DOAS-System nicht betrieben, doch die meisten Probleme konnten zum Beginn der "Hellphase" behoben werden.

6.3.2.5 Instrumentelle Anforderungen durch logistische Randbedingungen

Aus Gründen strenger Sicherheitsvorschriften für die Station Alert (insbesondere während der polaren Nacht) war der Aufenthalt außerhalb der Station, das heißt, der Aufenthalt im Laborkontainer, nur für etwa sieben Stunden am Tag möglich. Wahlweise konnte an einem Tag entweder der Laborkontainer oder der Standort der Retroreflektoren mit speziellen Kettenfahrzeugen angefahren werden. Der Betrieb des Instruments mußte daher automatisiert erfolgen, und die Anwesenheit am Instrument wurde für instrumentelle Tests, Datenvalidierung und Behebung von Fehlfunktionen genutzt.

6.3.3 Durchführung der Messungen

6.3.3.1 Überblick

Geringe Sichtweiten, technische Probleme und logistische Randbedingungen (siehe Abschnitt 6.3.2.3) führten einerseits zu Meßausfällen für etwa die Hälfte der Zeit und andererseits zu sehr niedrigen Signal-Rausch-Verhältnissen (siehe Kap. 6). Insgesamt wurden während der "Hellperiode" 1600 Einzelspektren aufgezeichnet, davon etwa 650 Meßspektren (über die 9700 m und 1100 m Pfade), etwa 650 Untergrundspektren und etwa 300 Hilfsspektren (Referenzen, Wellenlängenkalibrierung und technische Tests, siehe Abschnitt 6.3.3.2). Infolge des niedrigen

Signal-Rausch-Verhältnisses im Einzelspektrum mußten sehr viele Spektren aufsummiert werden. Die entsprechenden Meßzeiten pro Meßpunkt variierten von etwa 2 Stunden bis zu über 24 Stunden. Insgesamt wurden daher nur 16 Meßpunkte gewonnen. Die Spektrenauswertung wird in Kapitel 5 beschrieben und die Ergebnisse in Kapitel 8 vorgestellt und diskutiert.

6.3.3.2 Meßroutine

Mit Hilfe des PC-Programms *MFC* [Gomer und Platt 1993] wurden alle Routinefunktionen durch eine angepaßte automatische Programmsteuerung ausgeführt. Dazu gehörten Aufzeichnung, Bearbeitung, Prüfung und Speicherung von Spektren sowie die Steuerung des Teleskops. Eine Schleifenroutine führte die folgende Meßfolge durch: Zunächst wurde das Teleskop auf die Retroreflektoren in 4.85 km Entfernung ausgerichtet und das empfangene Signal 4 Minuten lang integriert. Danach wurde die Ausrichtung knapp neben die Retroreflektoren gelenkt, um das Untergrundsignal, bestehend aus instrumentellen Offset und Sonnenstreulicht der weißen Schneeoberfläche, aufzuzeichnen. Als nächstes wurde das Teleskop auf die 550 m entfernten Retroreflektoren ausgerichtet und das Signal 1 Minute lang integriert. Darauffolgend wurde das Untergrundsignal wiederum knapp neben dem Retroreflektor für 15 Sekunden aufgezeichnet. Diese Abfolge erlaubte es, das aktuelle Untergrundsignal (abhängig von Sonneneinstrahlung und der Reflektivität des schneebedeckten Bodens) vom Meßsignal zu subtrahieren. Innerhalb der Ausführung dieser Routine wurde die exakte Ausrichtung des Teleskops nach jedem Schwenk (von den 4850 m Reflektoren zu den 550 m Reflektoren und zurück) auf genügend Lichtintensität hin geprüft und gegebenenfalls (mit einem Schwellwert-orientierten try-and-error-Verfahren) optimiert (Winkelgenauigkeit etwa 0.4 mrad). Auch nach völlig dejustierter Teleskopausrichtung, beispielsweise nach Positionsverlust bei Nebel, konnten die beiden Retroreflektorpositionen selbständig aufgefunden werden.

6.3.3.3 Referenzspektren

Zusätzlich zu den Meßspektren wurden verschiedene Referenzspektren aufgenommen. Alle 1 bis 2 Tage wurden hierfür bei feststehender Spektrographeneinstellung die absolute Wellenlängenkalibration und die spektrale Apparatefunktion überprüft. Dafür wurden nacheinander eine Niederdruck-Quecksilberlampe und eine Halogenlampe vor den Eingang des Quarzfaserbündels platziert (siehe Kapitel 4) und die zugehörigen Spektren aufgezeichnet. Daneben wurden zweimal während der "Hellperiode" für die bestehende Spektrographenkonfiguration ein Satz Absorptionsspektren der Gase Ozon, NO_2 und CH_2O aufgezeichnet. Dazu wurden aufeinanderfolgend zunächst ein Meßspektrum über den 550 m Retroreflektor aufgezeichnet und danach ein Spektrum über 550 m mit einer zusätzlichen Quarzküvette vor dem Quarzfasereingang, gefüllt mit dem jeweiligen Referenzgas, und schließlich die zugehörigen Untergrundspektren. Nach Abzug der Untergrundspektren konnten durch Division der "Küvettenpektren" durch die Meßspektren die reinen Referenzgasspektren für die gegebene Spektrographenkonfiguration gewonnen werden. BrO - und HONO -Referenzspektren wurden der Literatur entnommen (siehe Kapitel 5).

7 NO₃-Messungen in Jülich und auf der Kollerinsel

Die NO₃-Lebensdauer in der bodennahen Troposphäre war Gegenstand der Feldmeßkampagnen in Jülich und auf der Kollerinsel (siehe Kapitel 6). Beide Kampagnenorte waren durch hohe anthropogene NO_x-Belastungen beeinflusst, so daß in beiden Fällen hohe NO₃-Quellstärken vorlagen. Während die Kampagne in Jülich im August 1990 bei sommerlichen Bedingungen und hohen NO₃-Konzentrationen durchgeführt wurde (Abschnitt 7.1), konnte bei der darauffolgenden Kampagne auf der Kollerinsel im März 1991 bei "kühl-feuchten" Witterungsbedingungen, nur geringe NO₃-Konzentrationen vorgefunden werden (Abschnitt 7.2). Im folgenden wird die Meßkampagne in Jülich kurz mit "Jülich-1990" und die Meßkampagne auf der Kollerinsel mit "Kollerinsel-1991" bezeichnet.

7.1 Messungen in Jülich 1990

Einleitend wird nochmals erwähnt, daß die verschiedenen Meßinstrumente an verschiedenen Stellen auf dem Gelände des Forschungszentrums platziert waren. Für die Interpretation der Messungen, insbesondere für die Bewertung der NO_x-Konzentrationen muß dieser Sachverhalt berücksichtigt werden (siehe hierzu Kapitel 6.1).

7.1.1 Meßergebnisse

Innerhalb der Jülicher Meßkampagne konnte während 9 Nächten NO₃ beobachtet werden. In Abbildungen 7.3a und 7.3b sind die Resultate aller zu Verfügung stehenden Messungen aufgezeigt. Zur besseren Übersicht sind - mit Ausnahme von NO₃ - die Stundenmittelwerte der jeweiligen Messungen dargestellt. Für die Interpretation der NO₃-Beobachtungen wurden aber die auf die Meßzeit der NO₃-Einzelmessungen interpolierten Meßwerte der jeweiligen Parameter verwendet.

7.1.1.1 Meteorologische Beobachtungen

Aus meteorologischer Sicht wird der Zeitraum der Kampagne (30. Juni bis 13. August) durch einen Kaltfrontendurchgang am 5. August in zwei Teile geteilt. Die Zeit vom 30. Juni bis 4. August war geprägt von sonnigen heißen Tagen (bis zu 35 °C am Boden) und kühlen Nächten (mit 15 °C am Boden), bei Winden aus wechselnden Richtungen. Bis zum 2. August lagen nachts die Luftfeuchtigkeiten bei 70% bis 100 % r.F. und nahmen vom 2. bis 5. August niedrige Werte (etwa 40% r.F.) bei nordöstlichen Winden an. Im Laufe des Mittags vom 5. August setzte bei starkem Wind aus westlicher Richtung (Windgeschwindigkeit bis zu 9 m/s) Regen ein. Die hohen Windgeschwindigkeiten herrschten die gesamte niederschlagsfreie Nacht zum 6. August vor. Im Laufe des 6. August ereigneten sich starke lokale Gewitterfälle bei böigen Winden aus

West. Während der aufgeklärten Perioden dieses Tages konnten visuelle Sichtweiten von etwa 50 km abgeschätzt werden.

Die Nacht vom 6. zum 7. August wurde von Regen begleitet. Vom 7. August bis zum 13. August erhöhten sich die Tagesmitteltemperaturen dann wieder kontinuierlich, dabei blieb es bis zum 10. August bei westlichen Winden niederschlagsfrei. Während der Nächte setzte bei Luftfeuchtigkeiten von 70% bis 100% (r.F.) Dunst ein. Im Verlauf des Nachmittags des 10. August änderte sich die Windrichtung nach Osten, begleitet von sehr wechselhaftem Wetter (Dunst, Sonne und Regen in ständigem Wechsel). Vom 10. August bis zum 13. August herrschten böige Winde, bei meist sonnigen Tagen vor. In den Nächten dieser Zeit bildete sich bei geringen Windgeschwindigkeiten starke Temperaturgradienten aus (bis zu 0.15°C/m). Die relative Luftfeuchten variierten dabei stark mit der Höhe. Beispielsweise war in der Nacht zum 12. August die relative Luftfeuchtigkeit am Boden (2m Höhe) gesättigt, wohingegen in 100 m Höhe nur 50 % relative Luftfeuchtigkeit erreicht wurde.

Die Ausbildung der nächtlichen Bodeninversion stellte sich sehr unterschiedlich dar. So traten während der Nächte vom 10. bis 13. August starke Bodeninversionen (bis zu etwa 0.08°C/m) auf. Wohingegen in der Nacht vom 5. zum 6. August (bei hohen Windgeschwindigkeiten) die Inversion aufgebrochen war. Auf die Auswirkungen der SBI für die Interpretation der Messungen wird in Abschnitt 7.1.2 näher eingegangen.

7.1.1.2 O_3 und NO_2

Ozon- und NO_2 -Konzentrationen wurden sowohl lokal, als auch über den LP-DOAS-Lichtpfad bestimmt (siehe Kapitel 6.1). Die NO_2 -Mischungsverhältnisse entlang des LP-DOAS-Lichtpfads variierten zwischen 2 ppb und 40 ppb. Ozonwerte bis über 100 ppb wurden ermittelt. Während des Tages konnten lokal, wie auch über den LP-DOAS-Lichtpfad, oftmals die gleichen Konzentrationsverläufe gefunden werden, was auf eine gute vertikale Mischung während dieser Zeiten hinweist. In der Nacht traten aufgrund der Ausbildung der nächtlichen SBI (siehe Abschnitt 7.1.2.1) für O_3 und besonders für NO_2 teilweise erhebliche Unterschiede der lokalen und der über den LP-DOAS-Lichtpfad ermittelten Konzentration auf. Allerdings verschwanden diese Unterschiede bei hohen Windgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 7.1.2.2).

Für die Ozonkonzentration war ein deutlicher periodischer Tagesgang zu beobachten. Dies war eine Folge der Einmischung aus der freien Troposphäre sowie der photochemischen Produktion von Ozon am Tag einerseits (vgl. Kapitel 3.3.1.1), und Ozontitration durch Reaktion mit NO in der Nacht (bei ausbleibender NO_2 -Photolyse) innerhalb der sich formierenden SBI andererseits (siehe Abschnitt 7.1.21). NO_2 zeigte zu manchen Zeiten eine deutliche Antikorrelation mit Ozon und in diesen Fällen ebenfalls einen deutlichen Tagesgang (siehe z.B. am 10. und 11. August). Da aber NO_x -Konzentrationen regional sehr stark variieren (Ozon in sehr viel geringerem Maße) war der $[\text{NO}_2]$ -Tagesgang hauptsächlich durch Effekte des advektiven Luftmassenaustausches geprägt.

7.1.1.3 NO₃

Ab etwa 18⁰⁰ MESZ konnte das Anwachsen der NO₃-Konzentration beobachtet werden (Sonnenuntergang um etwa 19¹⁰). Die NO₃-Anstiegsrate variierte von 10 ppt/h bis zu 200 ppt/h (am 12. August 19⁰⁰). Die maximalen Mischungsverhältnisse lagen zwischen etwa 30 ppt und 280 ppt. Der relative zeitliche Konzentrationsverlauf läßt sich grob in zwei Typen unterteilen. Bei Windgeschwindigkeiten um 2 m/s wuchs die NO₃-Konzentration zunächst schnell an und fand zwischen 20⁰⁰ MESZ und 22⁰⁰ MESZ ein Maximum. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ab 4 m/s verlief der Anstieg langsamer und ein Maximum stellte sich zwischen 0⁰⁰ und 2⁰⁰ ein. Häufig traten Unstetigkeitsstellen im zeitlichen Verlauf der NO₃-Meßwerte auf. Diese sprunghaften Änderungen im Meßsignal konnten zeitgleich auch bei NO₂, O₃ und den Stützmessungen beobachtet werden. Sie sind auf sich ändernde lokal-meteorologische Bedingungen, wie wechselnde Windrichtung oder vertikale Verlagerung der SBI-Grenzschicht zurückzuführen. Da die NO₃-Messungen mit einer Zeitauflösung von typischerweise 20 Minuten durchgeführt wurden, konnten die Änderungen des NO₃-Signals mit sich ändernder Meteorologie verfolgt werden. Ab etwa 4⁰⁰ MESZ (Sonnenaufgang um etwa 3¹⁰ MESZ) sanken die NO₃-Werte innerhalb einer 2-Stundenfrist bis unter die Nachweisgrenze.

7.1.1.4 Unterstützende Messungen

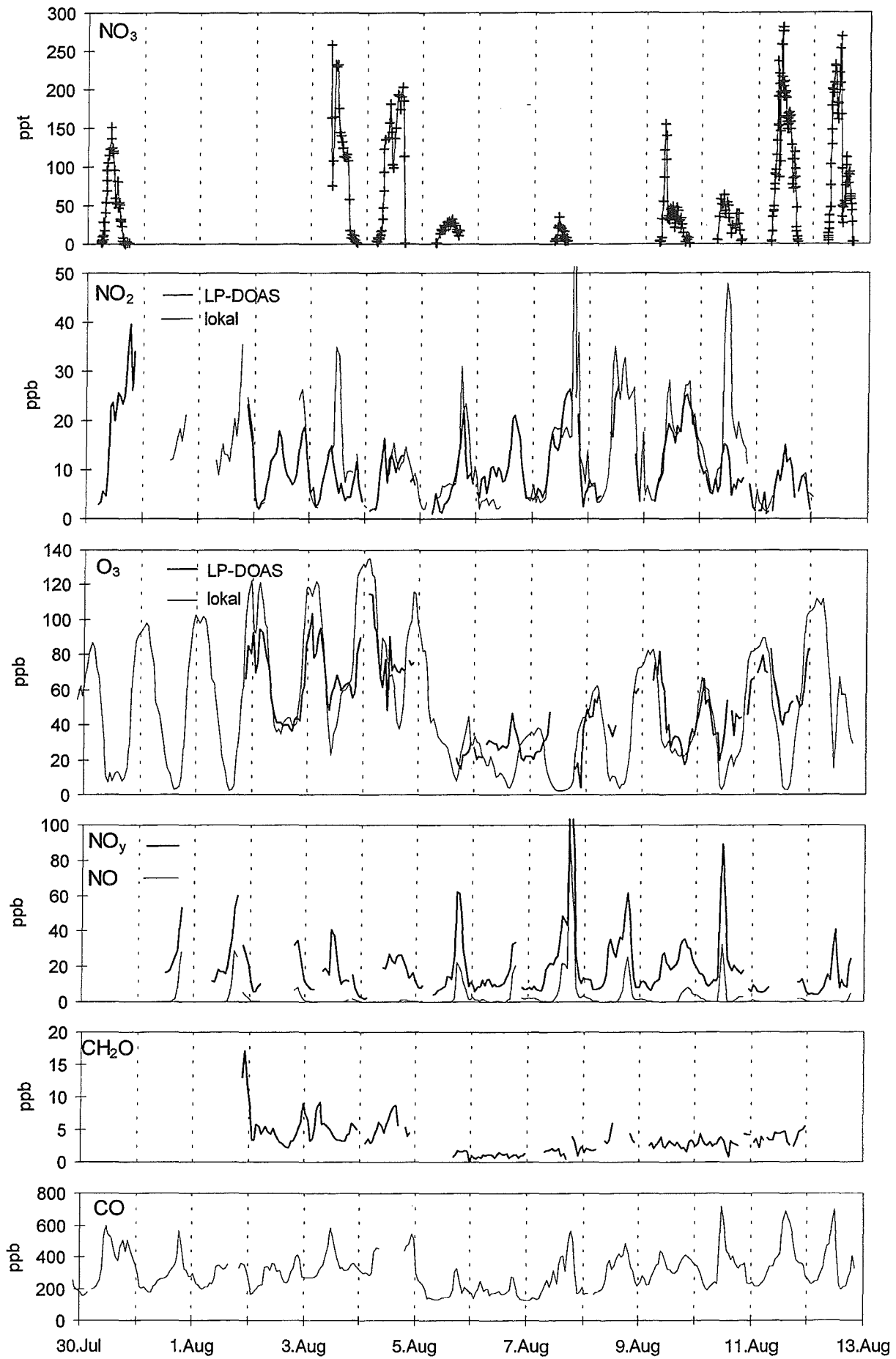
Neben meteorologischen Parametern, die in 2 m, 20 m, 50m und 100 m Höhen über dem Boden gemessen wurden (die Daten wurden unkorrigiert von der Abteilung *Umgebungsüberwachung* der KFA-Jülich übernommen), stehen Messungen einer Reihe weiterer Instrumente zur Verfügung (vgl. Tabelle 6.1).

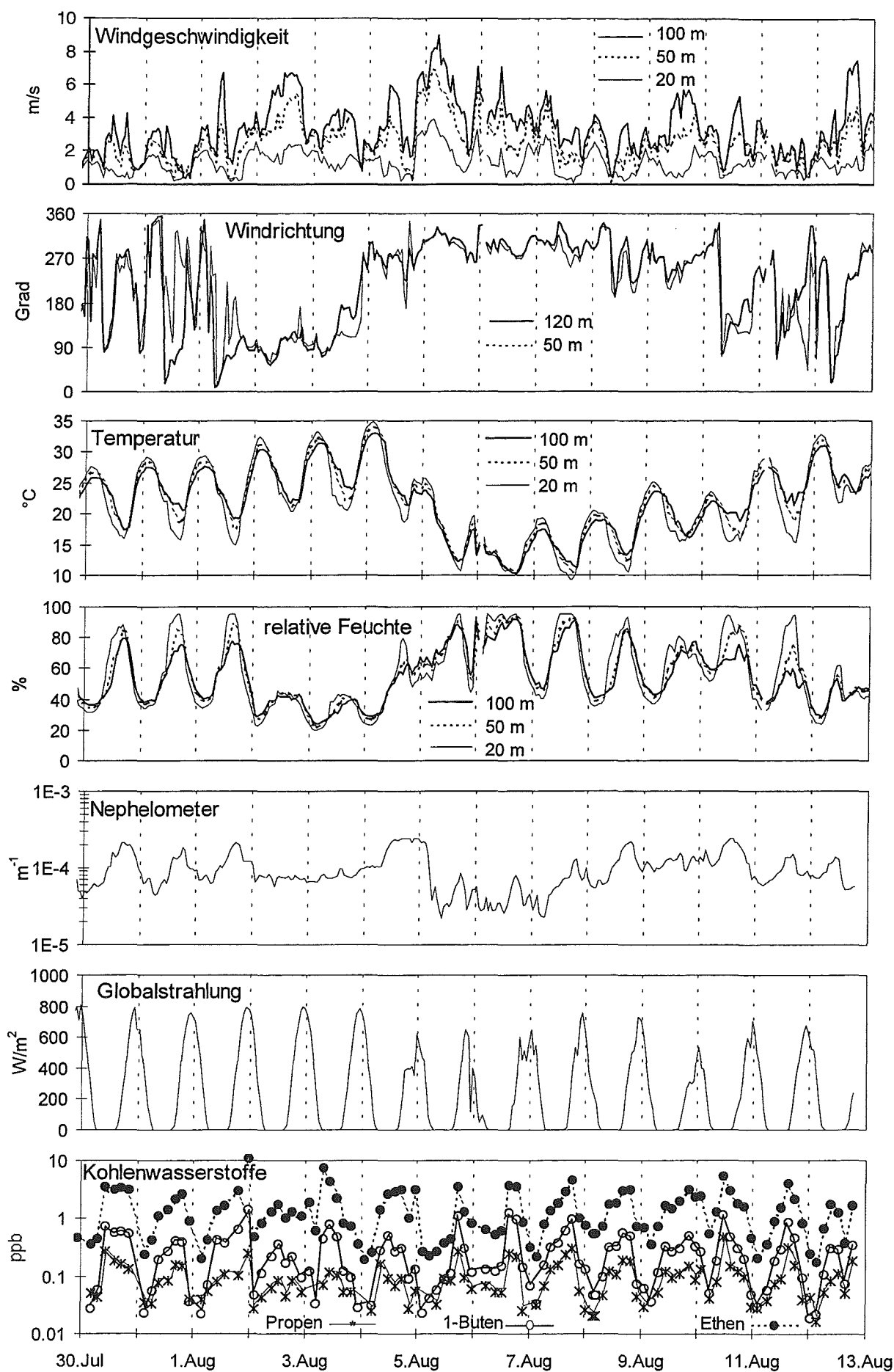
NO:

NO wurde lokal gemessen (siehe Kapitel 6.1). Die nächtlichen NO-Mischungsverhältnisse lagen stark variierend bei etwa 20 ppb. Die Reaktion NO₃ + NO (R2.6) ist bei diesen hohen NO-Konzentrationen die die Lebensdauer von NO₃ bestimmende Reaktion. Bei 20 ppb NO beträgt die NO₃-Lebensdauer nur noch etwa 80 ms (!). NO stammt in besiedelten Gebieten wie in Jülich im Sommer vor allem aus dem Kraftfahrzeugverkehr und besitzt daher eine lokal dominante "Bodenquelle", die innerhalb der SBI liegt.

Abbildung 7.1: (umseitig)

Meßergebnisse der Jülicher Kampagne vom 30. Juni bis 13. August 1990 im Überblick. Mit Ausnahme von NO₃ sind Stundenmittelwerte dargestellt. Für NO₃ sind die einzelnen Meßpunkte gezeigt. Die zugehörigen Meßinstrumente sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Auf der Zeitachse sind die Tagesmitten (12⁰⁰ MESZ) markiert





NO reagiert sehr schnell mit O_3 zu NO_2 (R2.7), so daß in der Nacht in wenigen Kilometern Entfernung von der NO-Quelle nur noch vernachlässigbare Konzentrationen anzufinden sind (siehe Kapitel 2.2.2). Aber auch bei der Ausbildung einer nächtlichen SBI, mit stark unterdrücktem vertikalen Luftaustausch, unterscheidet sich die NO-Konzentration oberhalb der SBI von innerhalb der SBI selbst bei "NO-Quellennähe" erheblich. Für die Messungen in Jülich-1990 liegen nur lokale NO-Messungen innerhalb der SBI vor. Die NO-Konzentration längs des LP-DOAS-Lichtpfads ist unbekannt und die Bedeutung für die NO_3 -Lebensdauer kann nicht definitiv bestimmt werden (siehe auch Abschnitt 7.1.2.4).

NO_y

NO_y ($= NO_x + NO_3 + N_2O_5 + PAN + HNO_2 + HNO_3 + HO_2NO_2$) wurde lokal gemessen. Abgesehen von NO und NO_2 bilden vor allem PAN und HNO_3 die wesentlichen Anteile von NO_y . Die NO_y -Messungen werden hier nicht interpretiert, sondern ausschließlich als Maß für die lokale Stickoxidbelastung verwendet.

Globalstrahlung:

Um Tageszeiträume zu identifizieren, bei denen die Photolyse von NO_3 nicht bedacht werden muß, wurde die Messung der Globalstrahlung (Energiefluß der Sonneneinstrahlung) verwendet. Bereits etwa 1 Stunde vor dem vollständigen Sonnenuntergang beziehungsweise etwa noch 1 Stunde nach Sonnenaufgang konnte NO_3 identifiziert werden. Für den Zeitraum von etwa 18⁰⁰ MESZ bis 4⁰⁰ MESZ spielte NO_3 Photolyse keine Rolle.

Nephelometer

Für die Jülicher Meßkampagne stehen Messungen eines HeNe-Nephelometers zur Verfügung. Die Meßwerte sind integrale Streulängen (proportional zur integralen Aerosoloberfläche) für Aerosole mit einem Durchmesser größer $0.3 \mu m$. Die Messungen zeigen an den meisten Tagen einen Tagesgang. Nach Sonnenaufgang bis zum Sonnenuntergang fällt das Signal kontinuierlich. Nach Sonnenuntergang erfolgt wieder ein kontinuierlicher Anstieg bis zum nächsten Sonnenaufgang. Am 5. August ist der Auswascheffekt bei Regen deutlich zu erkennen.

Kohlenwasserstoffe, CH_2O und CO:

In dreistündigem Abstand wurden Luftproben lokal gesammelt und später unter anderem auf Ethen, Propen und 1-Buten hin untersucht. Die Messungen geben einen groben Anhaltspunkt für die Bedeutung anthropogener Kohlenwasserstoffe als NO_3 -Reaktanten (siehe Abschnitt 7.1.2). Die Hauptbelastung der lokalen Atmosphäre mit organischen Verbindungen (außer Methan) stammte aus anthropogenen Quellen (Verbrennung fossiler Brennstoffe). Vor allem der Kraftfahrzeugverkehr des dichten Straßennetzes der Umgebung sollte die Emissionen dominiert haben. Organische Verbindungen aus dem Kraftfahrzeugausstoß bestehen vor allem aus C_1 - C_{10} -Alkane, -Alkene sowie Ketone (n-Butan, Isopentan, Ethan, Propan, Isobutan, n-Pentan, Acetylen, Toluol, Propen und andere). Von diesen Verbindungen ist die Reaktion von Propen mit NO_3 vergleichsweise heftig ($k \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Nachts wurden maximale Propen-Mischungsverhältnisse von etwa 300 ppt beobachtet.

CH₂O-Konzentrationen wurde mit Hilfe von LP-DOAS-Messungen bestimmt. CH₂O wird am Tag bei Photooxidationsprozessen von Kohlenwasserstoffen erzeugt, nachts aber primär bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe in die Atmosphäre abgegeben. Hohe CH₂O-Belastungen (z.B. 15 ppb oder mehr) können die NO₃-Lebensdauer merklich begrenzen (1 Stunde oder weniger). Vor dem Kaltfrontendurchgang waren die CH₂O-Mischungsverhältnisse sehr variabel. Bis zu 17 ppb CH₂O wurden hier gemessen. Nach dem Kaltfrontendurchgang war die Belastung zunächst gering (1ppb bis 2 ppb), stieg aber innerhalb der nächsten 5 Tage bis über 5 ppb an.

CO-Konzentrationen wurde lokal mit Hilfe von GC-Messungen kontinuierlich aufgezeichnet. Die Meßwerte variieren zwischen etwa 200 ppb und 700 ppb. Ein Wert von 150 ppb bis 200 ppb entspricht Reinluftwerten der nördlichen Hemisphäre. CO ist ein geeigneter Parameter zur Kennzeichnung der lokalen atmosphärischen Belastung und der Erneuerung lokaler Luftmassen durch Luftmassenaustausch. Auch für CO ist in besiedelten Gebieten die Verbrennung fossiler Brennstoffe die dominante Quelle.

7.1.2 Interpretation

7.1.2.1 Vorbemerkung

Der nächtliche NO₃-Konzentrationsverlauf konnte mit etwa 20-minütiger Zeitauflösung verfolgt werden. Die maximalen Werte für NO₃ lagen zwischen etwa 40 ppt und 280 ppt. Trotz dieser starken und in dichter zeitlicher Folge gewonnenen NO₃-Signale, lassen sich die Messungen nicht einfach interpretieren. Lokal-meteorologische Verhältnisse beeinflussten die Meßwerte erheblich. In Abbildung 6.2 ist die Situation illustriert. Die Ergebnisse der LP-DOAS-Messungen sind Mittelwerte entlang des 2.9 km ausgedehnten und schräg über dem Untergrund verlaufenden Lichtstrahls, wohingegen die lokalen Stützmessungen räumlich punktuelle Ergebnisse lieferten.

Während der Nächte bildete sich eine SBI aus, deren obere Grenze oft keine scharfe Abgrenzung zwischen der bodennahen Luftschicht und der darüberliegenden Luftmassen bildete. Die Inversion war dann graduell ausgebildet und ein Temperaturgradient lag über die gesamte vermessene Höhe (100 m) vor. In diesen Fällen muß angenommen werden, daß die Spurengasverteilung der mit LP-DOAS beprobten Luftmassen nicht ausreichend homogen waren. In anderen Fällen gab es einen vergleichsweise geringen Temperaturunterschied zwischen 50 m und 100 m Höhe. Hier lag die SBI-Grenze im Bereich des unteren Ende des LP-DOAS-Lichtpfads. Bei hohen Windgeschwindigkeiten (> 4 m/s) wurde die Inversion sogar aufgebrochen und die beprobte Atmosphäre kann als gut durchmischt angesehen werden.

Die räumliche Homogenität beziehungsweise Inhomogenität der Spurengasverteilung kann für NO₂ aus dem Vergleich der lokalen Messung mit der LP-DOAS Messung (vgl. Kapitel 6.1) erkannt werden. Während am Tag beide Messungen die gleichen Messwerte erzielen, liegen nachts die lokalen Meßwerte deutlich höher. Für die Interpretation der NO₃-Messungen resultieren daraus zwei Probleme. Einerseits, wenn die NO₃-Vorläuferspezies O₃ und NO₂ längs

des Strahls inhomogen (teilweise gegenläufig) verteilt waren, bleibt sowohl die Verteilung von NO_3 , als auch die Berechnung der NO_3 -Quellstärken längs des Strahls undefiniert. Andererseits waren weitere Spurengase, die durch ihre Reaktion mit NO_3 die Lebensdauer von NO_3 beschränken können, vermutlich ebenfalls inhomogen längs des Strahls verteilt. So könnte insbesondere NO innerhalb der SBI noch nicht vollständig zu NO_2 oxidiert worden, und NO_3 -Reaktionen mit NO (Kapitel 2.2.2) eine effektive Senke von NO_3 gewesen sein. Eine genaue Berechnung der NO_3 -Lebensdauer wäre in dieser Situation nicht möglich. Zwar wurden die NO -Konzentrationen lokal bestimmt, aber aus den genannten Gründen können die Ergebnisse nicht auf die räumlichen Bereiche des LP-DOAS-Lichtpfads übertragen werden.

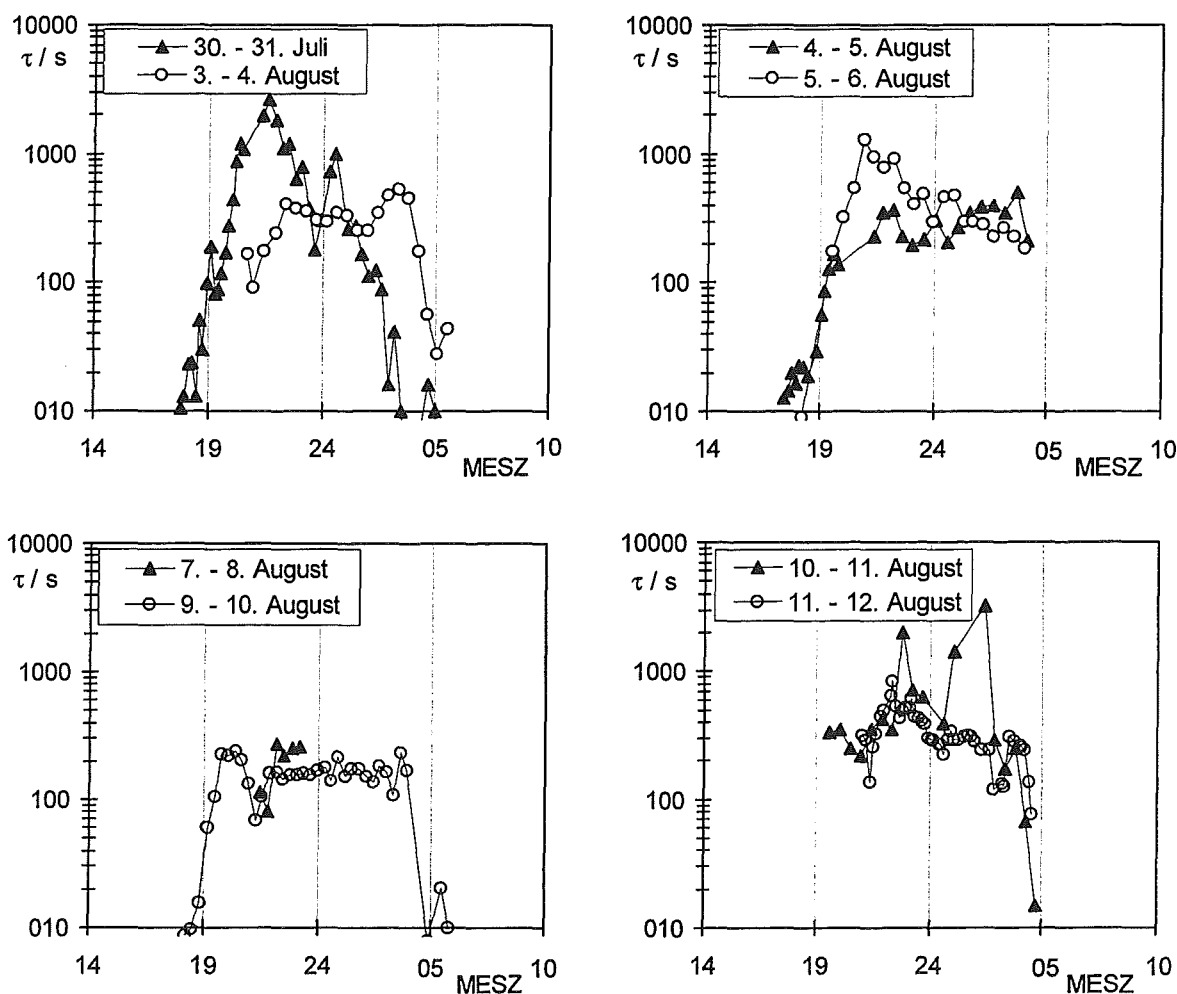


Abbildung 7.2: NO_3 -Gesamtlebensdauer in Jülich-1990 nach Gleichung 2.6

Daher werden im folgenden die Meßergebnisse unter Berücksichtigung der Problematik der Ausbildung einer SBI erörtert. Insbesondere soll durch eine Klassifizierung der Beobachtungen (Abschnitt 7.1.2.3) versucht werden jene Beobachtungen zu selektieren, bei denen die Inhomogenität der Luftmasse entlang des LP-DOAS-Lichtpfads gering ist.

7.1.2.2 NO₃-Lebensdauer

Die empirische Lebensdauern wurden gemäß Gleichung 2.6 bestimmt. Abbildung 7.2 zeigt die NO₃-Gesamtlebensdauern für die gesamte Kampagne (Ordinate in logarithmischen Einheiten). In den Nächten 30.-31. Juli, 5.-6. August und 11.-12. August finden die NO₃-Lebensdauern ein Maximum von etwa 500 s bis 2500 s im Zeitraum zwischen 20⁰⁰ und 22⁰⁰. Anders verhielt es sich in den Nächten vom 3.-4. August, 4.-5. August und 9.-10. August (erst ab 0⁰⁰). Hier steigt die Lebensdauer bis zum Sonnenaufgang an oder fluktuiert um ein Plateau (während der zweiten Nachthälfte). Die Nächte vom 7.-8. August und 10.-11. August lassen sich nicht in dieses Raster einordnen. Für die Messungen der Nacht vom 12. August zum 13. August liegen keine NO₂-Daten vor.

Die höchste Lebensdauer von etwa 40 Minuten wurde für die Nacht von 30. - 31. Juli gefunden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß dieser Wert für eine meteorologisch instabile Situation (schneller Wechsel der Windrichtung) errechnet wurde und damit die Bedingungen für die Berechnung der Lebensdauer (siehe Abschnitt 7.1.3) nicht erfüllt sind. Die meisten Meßergebnisse sind aus ähnlichen Gründen für eine Interpretation nicht geeignet. Erst mit Hilfe einer geeigneten Klassifizierung der Beobachtungen können jene Messungen selektiert werden, die eine mögliche Interpretation zulassen (Abschnitt 7.1.2.3).

7.1.2.3 Klassifizierung der Beobachtungen

Wie in Abschnitt 7.1.2.1 geschildert, führte die Ausbildung einer SBI häufig zu Inhomogenitäten der Luftmasse entlang des LP-DOAS Lichtpfades. Da in diesen Fällen die jeweiligen räumlichen Verteilungen der gemessenen Spurengase nicht bekannt sind, können Messungen nur schwer interpretiert werden. Für die Interpretation der Daten ist es nötig, daß zumindest die Stützmessungen, die in 20 m Höhe direkt am unteren Ende des LP-DOAS-Lichtpfades durchgeführt wurden (wie Nephelometer- und Ozonmessungen) die "gleiche" Luftmasse beproben, wie das LP-DOAS-Instrument, das über ein Höhenintervall von 20 m bis 130 m Höhe (über der Ebene) mittelte. Diese geforderte räumliche Homogenität bezieht sich letztlich auf alle potentiellen NO₃-Quellen- und Senkenspezies (siehe Abschnitt 7.1.2.4). Anhand von 5 Kriterien wird versucht, die Meßzeiten zu selektieren, für die die Messungen interpretiert werden können:

a) Globalstrahlung

Während der Kampagne wurden keine NO₃-Photolysefrequenzen gemessen. Daher können nur die Zeiträume betrachtet werden, für die Photolyse von NO₃ keine Rolle spielt. Dies gilt für den Zeitraum von etwa 18⁰⁰ bis 4⁰⁰. (siehe Abbildung 7.3).

b) Windrichtung

In einigen Fällen, bei stark ausgeprägter SBI, besitzt der Wind in verschiedenen Höhen eine unterschiedliche Richtung (siehe z.B. 3.-4. August). Messungen für diese Zeiträume wurden von der Interpretation ausgeschlossen.

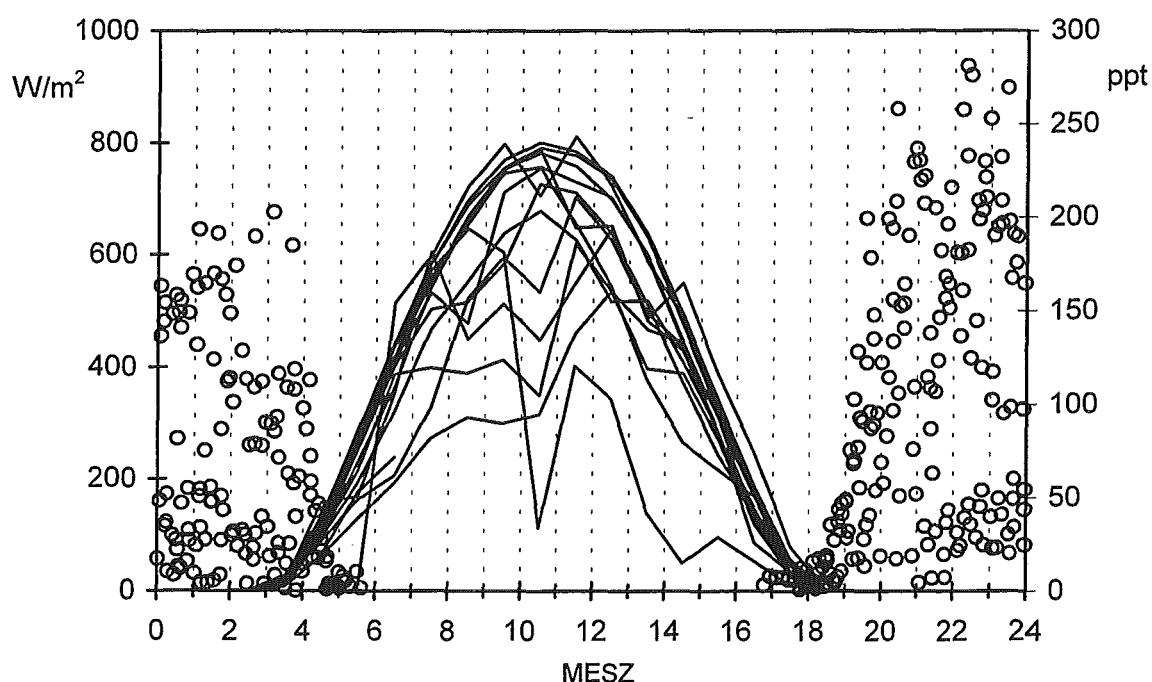


Abbildung 7.3: Gesamte Messungen der NO_3 -Mischungsverhältnisse während der Kampagne Jülich-1990 (Kreise) und Globalstrahlung des gleichen Zeitraums (Stundenmittelwerte, durchgezogene Linien).

c) Temperaturgradient

Der vertikale Temperaturgradient definiert die Stärke der Inversion. Ein Vergleich der Temperatur (und auch der Luftfeuchtigkeiten) in verschiedenen Höhen zeigt, daß ab Windgeschwindigkeiten von etwa 4 m/s der vertikale Temperaturgradienten praktisch verschwand. In diesen Fällen war die Inversion aufgebrochen und für stabile Spurengase kann Homogenität der beprobten Luftmassen angenommen werden. Der Vergleich der lokalen O_3 -Messung mit den Ergebnissen der LP-DOAS-Resultate bestätigt dies (z.B. die Nacht 4.-5. August). In einigen Fällen gab es zwischen der Temperatur in 50 m Höhe und 100 m Höhe nur einen geringen oder keinen Unterschied, was auf eine gute Mischung der Luft in diesem Höhenintervall hindeutet. Wie sich zeigt, müssen aber noch zusätzliche Bedingungen erfüllt sein (siehe nächsten Unterpunkt).

d) $\text{O}_x (= \text{O}_3 + \text{NO}_2)$

Die SBI war meistens sehr unterschiedlich ausgeprägt. In einigen Fällen gab es zwischen den Temperaturen in 50 m und 100 m Höhe nur einen geringen Unterschied aber zwischen Temperaturen in 20 m und 50 m Höhe eine deutlichen (siehe zum Beispiel am 30.-31. Juli und 7.-8. August). Da der LP-DOAS-Lichtpfad zwischen 20 m Höhe und 130 m Höhe verlief, wird in diesen Fällen Homogenität der Luftmassen entlang des größten Teils des Lichtpfades angenommen. Als zusätzliche Bedingung wird getestet, ob O_x lokal und über LP-DOAS-Lichtpfad den gleichen Wert (innerhalb etwa ± 5 ppb) annahm. Abgesehen von der Nacht vom 5. bis 6. August besaß Ozon während der Nächte einen positiven, und NO_2 einen negativen vertikalen Konzentrationsgradienten. Es kann davon ausgegangen werden, daß Ozon, das

durch vertikale Mischung zum Boden transportiert wurde, mit NO aus bodennahen Quellen zu NO₂ reagierte. Daher sollte in dem Maß, in dem die Ozonkonzentration am Boden gegenüber höhergelegenen Schichten abnahm, NO₂ zugenommen haben. Durch vertikalen Transport wird NO₂ von bodennahen Schichten in höher gelegene Schichten, und Ozon umgekehrt, von höhergelegenen Schichten zum Boden verlagert.

Die Summe aus [NO₂] und [O₃] ändert sich dabei nicht, das heißt, O_x ist lokal von der Höhe unabhängig, wenn weitere Effekte keine Rolle spielen (wie beispielsweise eine horizontal nicht ausreichend homogene NO-Quellverteilung). Für Situationen während Jülich-1990, bei denen die O_x-Bedingung erfüllt war, sollten Spurengase oder -partikel, die eine ausreichend lange Lebensdauer besaßen, innerhalb der betrachteten gesamten Schichtung annähernd homogen verteilt gewesen sein. Insbesondere NO, dessen Lebensdauer bezüglich Oxidation durch O₃ im Bereich von Minuten liegt wird (in der Nacht) nur in "Quellnähe" zu finden sein. Dagegen besitzt O_x eine Lebensdauer von mehr als 1 Tag. Homogenität von [O_x] darf daher angenommen werden, vorausgesetzt, die NO_x-Belastung in verschiedenen Höhen über dem Boden können der gleichen räumlich-lokalen Quelle zugeordnet werden. Meßsituationen, die die O_x-Bedingungen nicht erfüllten wurden von der Interpretation ausgeschlossen.

e) Änderung der NO₃-Lebensdauer

Die NO₃-Gesamtlebensdauern zeigten erhebliche Fluktuationen im Laufe einer Nacht (siehe Abbildung 7.2). Diese Fluktuationen sind nicht notwendigerweise auf atmosphärisch-chemische Prozesse zurückzuführen. Beispielsweise konnte ein plötzlicher Windrichtungswechsel zu einer Ungleichgewichtssituation (siehe Abschnitt 7.1.3) führen. Deshalb werden Beobachtungen ausgeschlossen, die eine vergleichsweise abrupte Änderung der NO₃-Gesamtlebensdauer aufzeigen. Zum Beispiel wurden die Messungen vom 10.-11. August komplett verworfen.

Meßnacht / Datum	Uhrzeit
30.-31. Juli	01 ⁰⁹ - 02 ³⁸
4.-5. August	01 ³⁶ - 03 ³⁹
5.-6. August	20 ²⁶ - 03 ⁵⁸
9.-10. August	21 ³¹ - 03 ⁵⁶
11.-12. August	22 ⁴⁰ - 02 ³⁸ , 03 ³² - 03 ⁵⁸

Tabelle 7.1: Selektierte Meßzeiten der Jülich-1990 Meßkampagne, die für die Interpretation der NO₃-Messungen herangezogen wurden, siehe Text.

Mit Hilfe der obigen Kriterien wurden durchgängig jene Meßzeiten selektiert (Tabelle 7.1) die im folgenden interpretiert werden. Besonders interessant sind die Messungen vom 5.-6. August und vom 9.-10. August. Am 5.-6. August herrschten besonders hohe Windgeschwindigkeiten

vor (5 m/s bis 8 m/s), die für ein Aufbrechen der SBI sorgten (siehe Temperaturverlauf in Abbildung 7.1). Der 9.-10. August wies während eines großen Teils der Nacht eine fast konstante NO_3 -Lebensdauer von etwa 200 s auf (siehe Abbildung 7.2). Auch die O_x -Werte lagen für diesen Tag, lokal und über den LP-DOAS-Lichtpfad gemessen, bei einem sehr stabilen Wert (von etwa 45 ppb).

7.1.2.4 Untersuchungen zur NO_3 -Lebensdauer

Die Interpretation der Meßdaten basiert auf der Untersuchung empirischer Korrelationen zwischen gemessenen oder gerechneten Parametern, für die ein möglicher Kausalzusammenhang erwartet wird. Aber selbst wenn gesuchte empirische Abhängigkeiten gefunden werden, muß dies nicht notwendigerweise den gesuchten kausalen Zusammenhang wiedergeben. Vielmehr kann auch eine mittelbare Korrelation über dritte Parameter vorliegen. Diese Problematik soll für Jülich-1990 kurz erläutert werden.

Das alles überragende Merkmal der zeitlichen Entwicklung der gemessenen Parameter in Jülich-1990 war deren Abhängigkeit von der Temperatur, genauer, von der Ausbildung einer SBI. Beispielsweise zeigten alle am Boden emittierten Spurengase wie NO , NO_2 , CO , Kohlenwasserstoffe, aber auch Aerosole, eine Konzentrationszunahme während der Ausbildung der SBI. Daher findet man im Vergleich der Zeitreihen dieser Parameter und der von ihnen abgeleiteten Größen meistens einen empirischen Zusammenhang. Nur mit Hilfe von Zusatzannahmen, Plausibilitätskriterien oder der Untersuchung der Folgerungen einer empirischen Korrelation, kann ein kausaler Zusammenhang gestützt oder verworfen werden. So ergibt sich beispielsweise eine teilweise NO_2 -Abhängigkeit der NO_3 -Lebensdauer (siehe unten), die auf einen dominanten NO_3 -Verlust über den N_2O_5 -Pfad weist. Die Untersuchung der zugehörigen N_2O_5 -Lebensdauer (siehe unten) zeigt aber, daß eine nötige Senke für N_2O_5 nicht plausibel erklärt werden kann, und die Annahme eines dominanten NO_3 -Verlustes über den N_2O_5 -Pfad daher verworfen werden muß.

$\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ (R2.8):

Für den Verlust von NO_3 in Jülich-1990 kommen verschiedene Reaktionspfade in Betracht. Bei den NO_2 -Mischungsverhältnissen um 20 ppb und Temperaturen um 20 °C liegt N_2O_5 (aus der Reaktion von $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$, R2.8) in gleicher Größenordnung wie NO_3 vor (siehe Tabelle A.1). Die NO_3 -Lebensdauer konnte daher über direkte NO_3 -Reaktionen (abgesehen von den Reaktionen mit NO_2) oder über N_2O_5 -Reaktionen beschränkt sein. Wenn NO_3 -Verluste hauptsächlich über den N_2O_5 -Pfad auftraten, dann wäre die gerechnete NO_3 -Lebensdauer (nach Gleichung 2.8) proportional zu $1/[\text{NO}_2]$. In Abbildung 7.4a zeigt die NO_3 -Lebensdauer tatsächlich ein ähnliches Verhalten. Insbesondere die Messungen vom 5. - 6. August zeigen einen inversen Zusammenhang von τ_{NO_3} mit $[\text{NO}_2]$. Andererseits lassen sich mit Hilfe von Gleichung 2.7 die Lebensdauern für N_2O_5 berechnen. Neben dem unimolekularen Zerfall kommen für N_2O_5 praktisch nur heterogene Reaktionen oder Verluste über homogene Wasserdampfreaktionen in Frage (siehe Kapitel 2.4.4). Die Untersuchung dieser Reaktionpfade zeigt, daß die N_2O_5 -Lebensdauer damit nicht erklärt werden kann (siehe unten). Die Annahme

(gestützt durch Abbildung 7.4a), der Hauptverlust von NO₃ erfolgte über den N₂O₅-Pfad muß daher verworfen werden.

Der weitaus extremere Fall, daß die NO₃-Lebensdauer durch die Reaktion NO₃ + NO₂, ohne NO₃-Rückbildung (über den thermischen N₂O₅-Zerfall, bei Anwesenheit anderer starker N₂O₅-Senke) beschränkt gewesen wäre kann definitiv ausgeschlossen werden. Die NO₃-Lebensdauern hätten typischerweise einen um Faktor 100 kleineren Wert als gemessen. Nach Gleichung 2.5 ist in diesen Fall die NO₃-Lebensdauer auch nicht mehr von NO₂, aber von O₃ abhängig (siehe Abschnitt 7.1.1) und ein empirischer Zusammenhang von τ_{NO_3} mit O₃ liegt ebenfalls nicht vor (siehe Abbildung 7.4c).

Bedeutung von NO₃ + NO (R2.6):

Die größte Unsicherheit der Interpretation der NO₃-Lebensdauern bereitet die Unkenntnis der NO-Konzentration entlang des Lichtpfades. Das Problem wurde in Abschnitt 7.1.1.4 bereits angesprochen. Einen qualitativen Hinweis auf eine dominante Limitierung der NO₃-Lebensdauer durch NO-Reaktionen gibt das Verhältnis [NO₂]/[O₃] (Abbildung 7.4b). Da NO₂ im wesentlichen aus der Reaktion NO + O₃ (R2.7) entsteht, und nur der noch nicht aufoxidierte Anteil der ursprünglichen NO-Konzentration zur Verfügung steht, um mit NO₃ zu reagieren, kann angenommen werden, daß im Mittel mit höherer NO₂-Konzentrationen auch höhere (verbliebene) NO-Konzentrationen gegenwärtig sind. Jedoch wird die verbliebene NO-Konzentration bei höheren O₃-Konzentrationen tendenziell geringer sein. Daher kann eine empirische Abhängigkeit von τ_{NO_3} von [NO₂]/[O₃] als qualitativer Hinweis auf eine [NO]-Limitierung der NO₃-Lebensdauer dienen. Nach Abbildung 7.4b gibt es für Jülich-1990 diesen Hinweis nicht. Zwar fällt in Abbildung 7.4b die gemessene NO₃-Lebensdauer mit zunehmenden [NO₂]/[O₃] zunächst dramatisch ab. Aber es muß berücksichtigt werden, daß das nächtliche NO₂ mit O₃ antikorreliert war. Deshalb gibt Abbildung 7.4b eine "Verstärkung" von Abbildung 7.4a wieder. Darüber hinaus zeigt Abbildung 7.4b gerade für [NO₂]/[O₃] > 1 keinen Einfluß auf die NO₃-Lebensdauer. Auch die Messungen vom 5. - 6. August, als die SBI durch starke Winde aufgebrochen war, zeigen das gleiche Verhalten. Daher wird davon ausgegangen, daß während Jülich-1990 die NO₃-Lebensdauer nicht durch die Reaktion NO₃ + NO (R2.6) dominiert war. Allerdings kann ein bedeutender Beitrag von R2.6 nicht ausgeschlossen werden. Immerhin würden nur 5 ppt NO (1/2000 der typischen Boden-Konzentration von 10 ppb) ausreichen um die NO₃-Lebensdauer auf die in Jülich gemessenen Werte von etwa 5 Minuten zu beschränken. Aber bei einer Anwesenheit von 40 ppb Ozon werden 10 ppb NO bereits innerhalb von 7 Minuten auf 5 ppt verringert. Daher sollte NO nur in Quellnähe eine Bedeutung für NO₃ besessen haben. Eine Verifikation ist auf der Basis der vorliegenden Messungen nicht möglich.

Homogene Verlustreaktionen von NO₃

Neben Reaktion mit NO und NO₂ kann NO₃ weitere homogene Reaktionen eingehen (siehe Kapitel 2.4). Während Jülich-1990 waren Reaktionen mit anthropogen oder biogen emittierten Kohlenwasserstoffen denkbar. Der LP-DOAS-Meßpfad verlief weite Teile über bewaldeten Flächen (siehe Abbildung 6.1 und 6.2). Wälder gelten als Emittenten von Terpienen und

Isopren, welche schnell mit NO_3 reagieren (siehe Kapitel 2.4.3). Da biogene, wie auch anthropogene Emittenten am Boden angesiedelt sind, sollte man bei einer stärkeren Inversion eine Verkürzung der NO_3 -Lebensdauer finden. In Abbildung 7.4d ist die NO_3 -Lebensdauer als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen 20 m und 50 m Höhe aufgetragen. Außer für die Messungen vom 5. - 6. August zeichnet sich kein deutlicher Effekt ab. Am 5. - 6. August, als bei erhöhten Windgeschwindigkeiten die Inversion aufbrach, nahm die NO_3 -Lebensdauer deutlich zu. Die NO_3 -Lebensdauer ist an den anderen Tagen aber unabhängig von der Inversionsstärke. Dies zeigt, daß (außer für den 5. - 6. August) die Stärke der SBI keinen starken Einfluß auf die NO_3 -Lebensdauer hat. Da bei stärkerer Inversion höhere Konzentrationen von am Boden emittierten Spurengasen (wie beispielsweise CO , siehe unten) anzufinden waren, kann die Annahme der Hauptbegrenzung der NO_3 -Lebensdauer durch Reaktionen mit primär emittierten Spurengasen (biogen oder anthropogen) verworfen werden. Daneben gibt es für einzelne Spurenstoffgruppen noch weitere Indizien (siehe unten).

NO_3 -Reaktionen mit anthropogen emittierten organischen Verbindungen

Für die Bewertung der Emission anthropogener Kohlenwasserstoffe (im wesentlichen Alkane und Alkene aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe) ist Propen ein geeigneter Tracer. Die Reaktionskonstante von Propen mit NO_3 ist vergleichsweise hoch ($k \approx 1 \times 10^{-14}$, siehe Tabelle 2.5). Abbildung 7.4f zeigt die NO_3 -Lebensdauer als Funktion der gemessenen Propenkonzentration. Die Propenwerte sind eher zu hoch bemessen, da die Propenproben in 15 m Höhe über dem Boden und nicht in Höhe des LP-DOAS-Lichtpfads gewonnen wurden. Dennoch reicht die gefundene Propenkonzentration nur aus, um die NO_3 -Lebensdauer auf etwa 4 Stunden (kürzestenfalls 1 Stunde) zu beschränken. Auch andere organische Verbindungen müssen in Betracht gezogen werden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, daß diese aus den selben anthropogenen Quellen (Verbrennung fossiler Brennstoffe) wie Propen stammen und daher in etwa konstantem Konzentrationsverhältnis zu Propen stehen (vgl. Abbildung 7.1, Kohlenwasserstoffmessungen). Maßgebliche NO_3 -Verluste über Reaktionen mit dieser Spurengasgruppe könnten an einem empirischen Zusammenhang zwischen NO_3 -Lebensdauer und Propenkonzentration (als Leitkomponente) in Abbildung 7.4f erkannt werden. (Einen geeigneter Parameter für natürliche emittierte Kohlenwasserstoffe - wie Isoprene oder Terpene - kann aus den Meßdatensatz nicht abgeleitet werden. Für biogen emittierte Spurengase gelten aber die Argumente des letzten Abschnittes - "Homogene Verlustreaktionen von NO_3 ").

Auch Aldehyde können bei hohen Konzentrationen die NO_3 -Lebensdauer merklich verringern. Für Formaldehyd liegen Meßwerte die mit Hilfe von LP-DOAS aufgenommen vor (andere Aldehyde wurden nicht bestimmt, können aber in geringeren Konzentrationen angenommen werden). Für alle Messungen liegt die NO_3 -Lebensdauer bezüglich CH_2O -Reaktionen um Faktoren 10 bis 1000 höher als die jeweilige Gesamtlebensdauer von NO_3 . Primäre Aldehydreaktionen (zumindest CH_2O -Reaktionen) spielen damit keine wesentliche Rolle für die NO_3 -Lebensdauer.

Genereller Einfluß anthropogener Emissionen

Neben NO₂ und NO könnten auch andere, unbekannte Spurengase aus anthropogenen Emissionen die NO₃-Lebensdauer beeinflussen. Als Parameter für anthropogene Luftverschmutzung kann CO herangezogen werden. In der Nacht ist die lokale CO-Konzentration - abgesehen von der CO-Quellstärke - insbesondere vom Austausch der lokalen Luftmassen abhängig. Die Ausbildung einer SBI unterdrückt den vertikalen Luftmassenaustausch. Die Folge ist eine starke Variation der lokalen CO-Konzentration. In Jülich-1990 wurden Werte zwischen 180 ppb und 600 ppb gemessen. Der Quotient aus [CO]/[ΔT] (ΔT = vertikale Temperaturdifferenz zwischen zwei Bezugshöhen) kann als Maß für die relative Quellstärke von CO betrachtet werden. Abbildung 7.4e zeigt die NO₃-Lebensdauer in Abhängigkeit von [CO]/[ΔT]. Abgesehen vom 5. - 6. August, als die SBI durch hohe Windgeschwindigkeiten aufgebrochen wurde, erkennt man einen Abfall der NO₃-Lebensdauer mit steigendem [CO]/[ΔT]. Dies deutet auf eine mögliche anthropogene Quelle (direkt oder indirekt) von Spurengasen (oder Aerosolen) hin, die die NO₃-Lebensdauer möglicherweise beschränken konnten.

N₂O₅ + H₂O(g) (R2.15)

In belasteter Atmosphäre könnte ein wesentlicher Anteil von NO₃ indirekt über die Reaktion von N₂O₅ mit gasförmigem Wasser (R2.15) abgebaut werden. In der Literatur werden nur Maximalwerte der Reaktionskonstanten von $k_{2,15} = (2.5 - 3.0) \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.4.4) genannt. Bei einer Reaktionskonstanten $k_{2,15} = (2.5 - 3.0) \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ wäre die Reaktion NO₃ + NO₂ (R2.8) die stärkste identifizierbare homogene Senke für NO₃ (vgl. auch Abschnitt. NO₃ + NO₂ (R2.8)).

N₂O₅ wurde nicht gemessen. Nach Gleichung 2.4 kann für den [NO₃]-[N₂O₅]-Gleichgewichtsfall (der sich innerhalb weniger Minuten einstellt) die N₂O₅-Konzentration berechnet werden (siehe Abschnitt 7.1.1). Danach lassen sich N₂O₅-Mischungsverhältnisse von bis zu etwa 4 ppb und N₂O₅-Lebensdauern (unter der Annahme das Verluste im NO₃-N₂O₅-System ausschließlich über den N₂O₅-Pfad erfolgen) von bis zu etwa 3.5 Stunden ermitteln. Nimmt man an, daß Reaktion N₂O₅ + H₂O(g) (R2.15) die N₂O₅-Verluste dominiert, dann läßt sich aus den Messungen empirisch die Reaktionskonstante $k_{2,15}$ gemäß $k_{2,15} = 1/([H_2O] \times \tau_{N_2O_5})$ bestimmen. Abbildung 7.4k zeigt die berechneten Werte für $k_{2,15}$ als Funktion der Temperatur. Aus diesen Messungen kann ein Maximalwert gewonnen werden. Danach ist:

$$k_{2,15}(\text{max}) = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (T = 290 \text{ K}) \quad 7.1$$

Die Unsicherheit dieses Wertes liegt aufgrund der Meßfehler von [NO₃], [NO₂] und [O₃] bei etwa 15%. [N₂O₅] wurde mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_{eq} (R2.11) berechnet, welche mit einer hohen systematischen Unsicherheit von etwa 40% behaftet ist (siehe Kapitel 2)

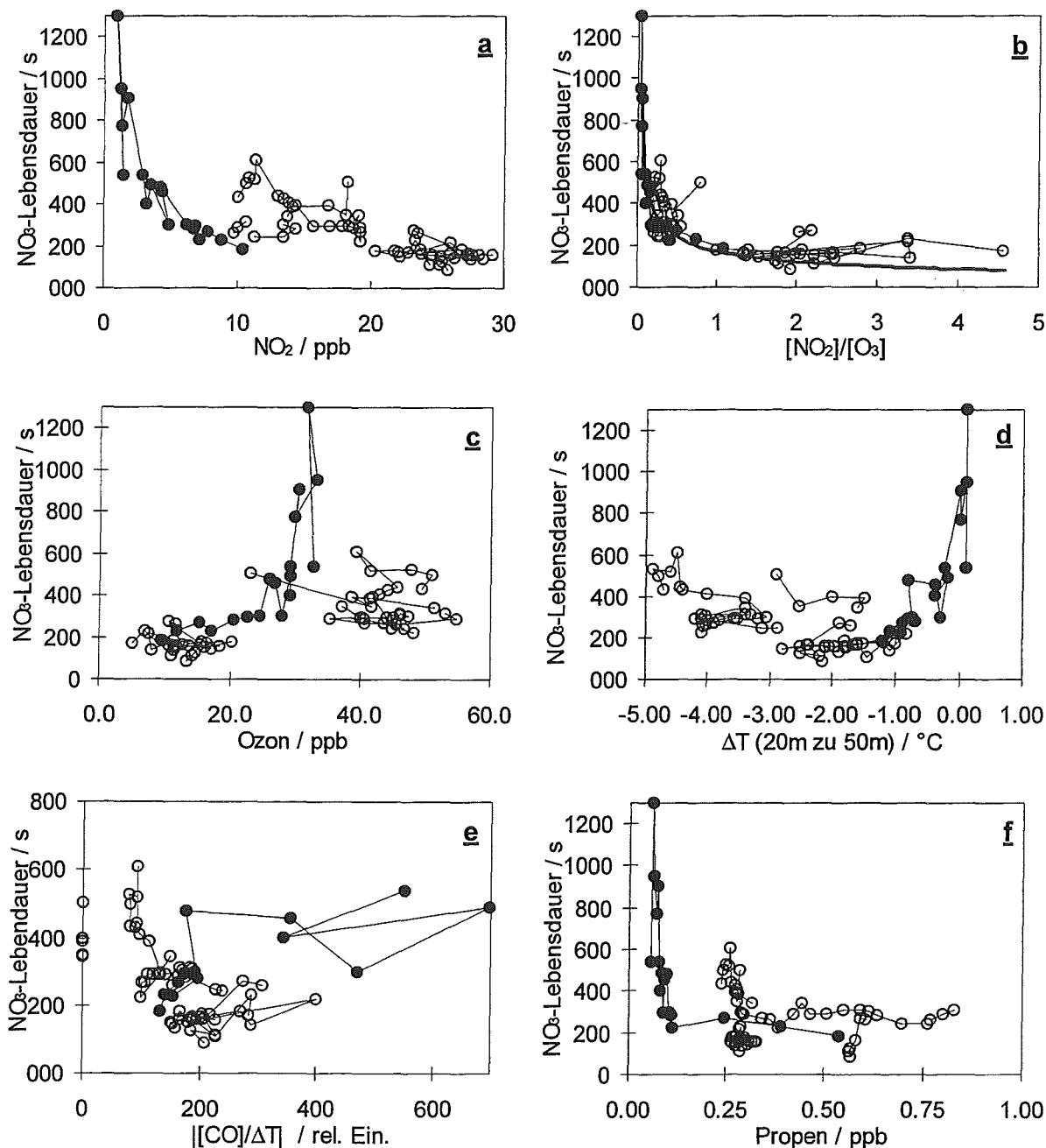
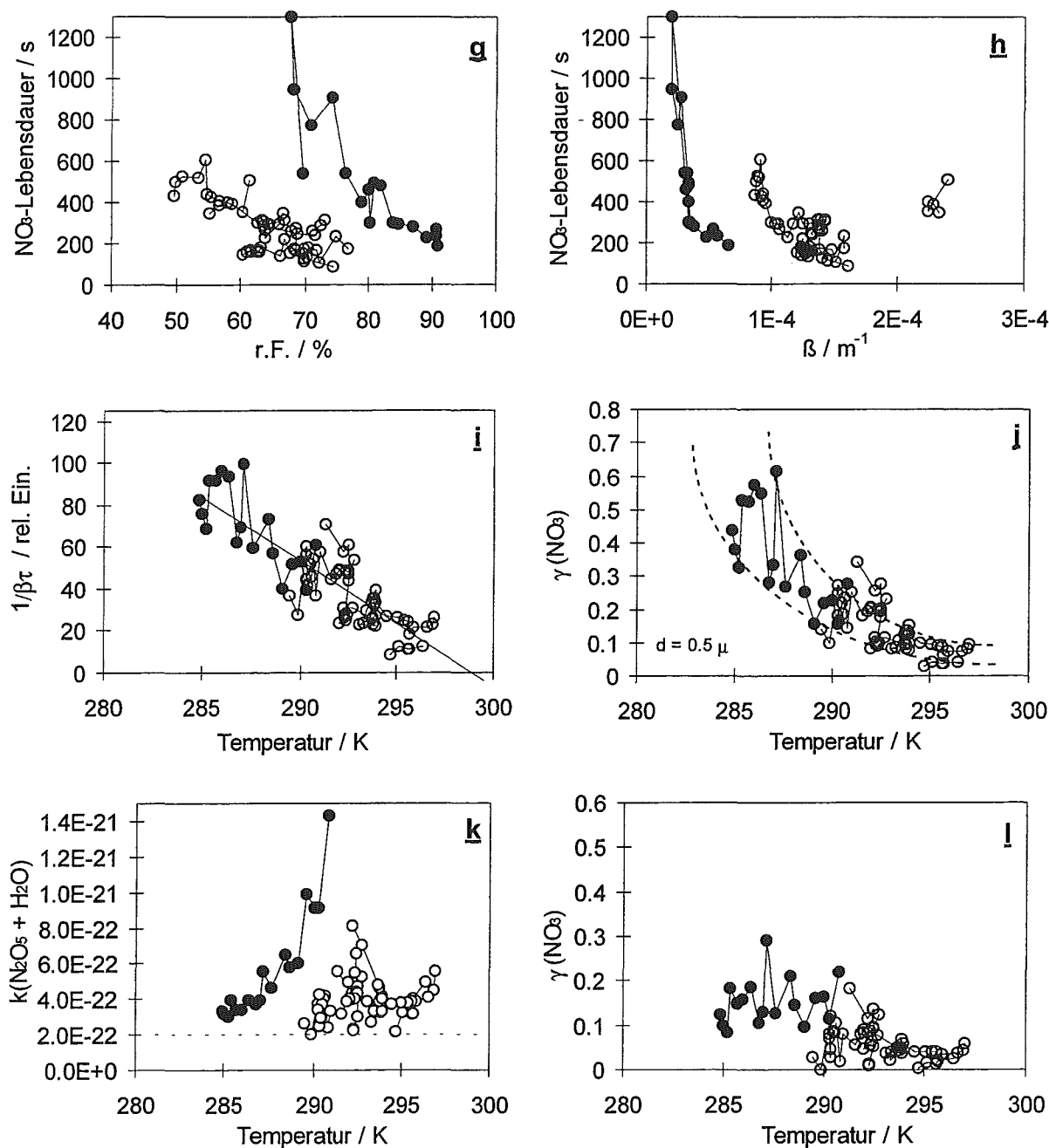


Abbildung 7.4: Untersuchung der NO_3 -Gesamtlebensdauer und abgeleitete Größen:

- Ausgefüllte Punkte für Messungen vom 5. -6. August
- Kreise für Messungen der restlichen Tage

a) NO_3 -Lebensdauer als Funktion der NO_2 -Konzentration, b) NO_3 -Lebensdauer in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von NO_2 und O_3 , zur qualitativen Untersuchung einer gegebenen $[\text{NO}]$ -Limitierung der NO_3 -Lebensdauer (siehe Text), c) NO_3 -Lebensdauer als Funktion von Ozon, d) NO_3 -Lebensdauer in Abhängigkeit von der Bodeninversionsstärke, als Indikator für am Boden emittierte NO_3 -Senkenspezies, e) NO_3 -Lebensdauer als Funktion von $[\text{CO}]/\Delta T$, als qualitativer Hinweis auf durch Verbrennung (von fossilen Brennstoffen) verursachte Begrenzung der NO_3 -Lebensdauer (siehe Text),



f) NO₃-Lebensdauer in Abhängigkeit von der Propen-Konzentration, g) deutliche Abnahme der NO₃-Lebensdauer bei Anstieg der relativen Luftfeuchte, sowie h) bei Anstieg der Aerosoloberfläche (siehe Text), i) pseudo-erste Ordnung pseudo-Reaktionskonstante von NO₃ mit Aerosolen in Abhängigkeit von der Temperatur, j) Abschätzung des NO₃-Massenakkommodationskoeffizienten an Aerosol (mit einem Durchmesser von 0.65 μ , siehe Text) in Abhängigkeit von der Temperatur, k) Maximale mögliche Reaktionskonstante für die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (zur möglichen Erklärung der NO₃-Lebensdauer) als Funktion der Temperatur, ein Maximalwert von etwa $2.0 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ kann abgeleitet werden, l) NO₃-Massenakkommodationskoeffizient, wenn eine homogene Wasserreaktion von N_2O_5 mit einer Reaktionskonstanten von $2.0 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ berücksichtigt wird.

Homogene NO₃- und N₂O₅-Verluste: Zusammenfassung

Die obigen Betrachtungen können wie folgt zusammengefaßt werden. Bei Gegenwart einer SBI waren die NO₃-Lebensdauern kürzer als bei guter vertikaler Mischung der bodennahen Atmosphäre. Allerdings hängt die Lebensdauer nicht von der Inversionsstärke (vertikales Temperaturgefälle) ab. Primär emittierte Spurengase (biogener oder anthropogener Herkunft) scheinen daher die NO₃-Lebensdauer nicht maßgeblich zu beschränken. Dies wird auch für NO angenommen, wobei dennoch die Bedeutung von Reaktion R2.6 (NO₃ + NO) ungeklärt bleibt. NO₃-Verluste sind auch über Reaktionen mit NO₂ (wegen des Fehlens einer plausiblen N₂O₅-Senke, siehe unten) oder mit Kohlenwasserstoffen (anthropogenen Ursprungs) nicht plausibel quantitativ erklärbar. Daher wird im folgenden die Hypothese, daß die NO₃-Lebensdauer während Jülich-1990 durch homogene NO₃-Reaktionen maßgeblich begrenzt wird, nicht weiter verfolgt.

Heterogene Reaktionen:

Die oben diskutierten homogenen Reaktionen können die gemessenen NO₃-Lebensdauern nicht geeignet erklären. Reaktionen an Aerosoloberflächen sind möglicherweise die bedeutensten NO₃-Senken bei hohen Luftfeuchtigkeiten. In der Literatur wird ein drastischer Abfall der NO₃-Lebensdauer bei Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit beschrieben und auf die Zunahme der Aerosoloberfläche bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit zurückgeführt (siehe Kapitel 2.6). Auch während Jülich-1990 zeigte sich für Untermengen, von jeweils von in Folge aufgezeichneten Messungen (Abbildung 7.4g und Abbildung 7.4h), daß die NO₃-Lebensdauer deutlich, sowohl von der relativen Luftfeuchte als auch von der Aerosoloberfläche abhängt. Unter der Annahme, daß heterogene Prozesse die NO₃-Verluste dominierten, wird aus Abbildung 7.4h auch deutlich, daß die Aerosoloberfläche nicht der einzige freie Parameter sein kann, um die Variabilität der NO₃-Lebensdauer zu erklären. Aus der NO₃-Lebensdauer und dem Nephelometersignal kann eine pseudo-Reaktionskonstante (pseudo-erster Ordnung) für die heterogene NO₃-Reaktion berechnet werden:

$$k_{\text{het}}(\text{pseudo}) = 1/\beta\tau \quad 7.2$$

In Abbildung 7.4i ist die Abschätzung dieser Konstanten für heterogene Reaktionen als Funktion der Temperatur gezeigt. Danach spielten die heterogenen Reaktionen bei Umgebungstemperaturen von etwa 25°C eine geringe, mit abfallender Temperatur aber die dominierende Rolle. Die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion kann auf eine Temperaturabhängigkeit des NO₃-Akkommodationskoeffizienten γ zurückgerechnet werden (aus Gleichung 2.2). Nimmt man einen Aerosoldurchmesser von $d_a = 0.5 \mu\text{m}$ an, so findet man Akkommodationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen etwa $\gamma = 0.05$ und $\gamma = 0.6$ (Abbildung 7.4j).

In der Literatur werden vor allem N₂O₅-Reaktionen (R2.16) mit wäßrigen Aerosolen diskutiert die den heterogenen NO₃- + N₂O₅-Verlust bestimmen (siehe Kapitel 2.5). In Abschnitt 7.1.3.4 werden für Jülich-1990 empirische N₂O₅-Akkommodationkoeffizienten untersucht, und gezeigt, daß heterogene N₂O₅-Reaktionen die NO₃-Lebensdauer empirisch nur schlecht erklären kann.

Möglicherweise können aber bedeutende N₂O₅-Verluste über homogene Reaktionen mit Wasser nicht ausgeschlossen werden (siehe oben, Abschnitt: "N₂O₅ + H₂O(g) (R2.15)"). Berücksichtigt man die Reaktion von N₂O₅ mit H₂O (R.2.15, mit $k_{2.15} = 2.0 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), dann errechnen sich für die heterogenen NO₃-Lebensdauern und damit für den Akkommodationskoeffizienten deutlich geringere Werte. Abbildung 7.4i zeigt den NO₃-Akkommodationskoeffizienten unter der Annahme, daß ein entsprechender Anteil von NO₃ über den N₂O₅ + H₂O -Pfad abgebaut wird. Im Vergleich zu Abbildung 7.4j geht der deutliche Zusammenhang zwischen Akkommodationskoeffizienten und Temperatur verloren.

7.1.3 Diskussion der Jülich-1990-Ergebnisse

7.1.3.1 Dominanz der heterogenen NO₃-Verluste

Die Untersuchungen zur NO₃-Lebensdauer in Abschnitt 7.1.2 haben gezeigt, daß homogene Reaktionen die NO₃-Lebensdauer entweder qualitativ oder quantitativ nicht plausibel erklären können. Auch die homogene Reaktion von N₂O₅ mit H₂O(g) wurde als nicht dominant verworfen. Aufgrund der Probleme die mit der Ausbildung einer SBI verknüpft sind, basierten die Argumente auf Plausibilitätskriterien, qualitativen Mustern oder der Abschätzung von Größenordnungen für die jeweils betrachteten Reaktionen. Zugunsten einer Interpretation auf der Basis dominierender heterogener Verlustreaktionen, spricht neben der quantitativen Übereinstimmung des Wertebereichs der gerechneten und der gemessenen NO₃-Lebensdauern vor allem (abgesehen von der Streuung) eine konsistente empirische Abhängigkeit der gerechneten Akkommodationskoeffizienten von der Temperatur, für alle Meßpunkte der verschiedenen Meßperioden. Diese Konsistenz fand sich für die betrachteten homogenen Reaktionen nicht. Außerdem passen die in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen qualitativen Muster der NO₃-Lebensdauern zur Erklärung über heterogene Reaktionen. Denn nur ein geringer Anteil der Aerosole stammen aus direkten (anthropogenen oder biogenen) Emissionen. Aerosole sind im wesentlichen Kondensationsprodukte atmosphärischer Spurengase. Für Jülich-1990 sind diese Spurengase vor allem anthropogenen Ursprungs. Sie werden in der Nacht innerhalb der SBI angereichert. Gleichzeitig nimmt die relative Luftfeuchte zu. Aus diesen Komponenten werden über komplexe Reaktionswege Aerosole gebildet. Ihre Konzentration hängt in nichtlinearer Weise von ihren Edukten ab. Die Ausbildung der SBI führt zu einer Erhöhung der Aerosolkonzentration und damit zu einer Herabsenkung der NO₃-Lebensdauer, die sich nicht proportional aus der Stärke der SBI und aus der Höhe der Spurengaskonzentrationen ergibt.

7.1.3.2 Streuung der $\gamma(\text{NO}_3)$ -Werte

In Abbildung 7.4j (siehe auch Abbildung 7.5) ist deutlich zu erkennen, daß die berechneten NO₃-Akkommodationskoeffizienten bei niedrigen Werten (höheren Temperaturen) absolut weniger streuen als bei hohen Werten (niedrigere Temperaturen). Diesem empirischen Befund liegt zu Grunde, daß die absoluten Schwankungen der gemessenen NO₃-Lebensdauern bei kleineren NO₃-Lebensdauern groß sind im Vergleich zu den absoluten Schwankungen bei großen NO₃-Lebensdauern. Diese Beobachtung kann mehrere Ursachen haben. Es ist denkbar, daß bei niedrigen Temperaturen, wenn die SBI stärker ausgebildet war, die Lage des

LP-DOAS-Lichtpfads bezüglich der Inversionsgrenzschicht(en) nicht festlag und Schwankungen der Grenzschichthöhe bewirkten, so daß der Lichtpfad in unbekannter Weise, einmal mehr und einmal weniger, unter Einfluß der bodennahen (NO-)Emissionen kam. Auch könnte angenommen werden, daß die NO_3 -Lebensdauern gerade dann niedrig liegen, wenn der LP-DOAS-Lichtpfad noch innerhalb der SBI lag. In diesen Fall hinge die Lebensdauer stark von den Konzentrationen potentieller Reaktanten wie NO ab. Andererseits, zeigt Abbildung 7.4d, daß die NO_3 -Lebensdauer quantitativ nicht von der Inversionsstärke (vertikaler Temperaturgradienten) und damit nicht von primär emittierten potentiellen Reaktanten abhängt. Gegen die obigen Annahmen spricht auch, daß die Messung vom 5. -6. August, als die SBI bei starken Winden aufgebrochen war, keinen anderen funktionalen Zusammenhang zeigen, als die Messungen der anderen Tage.

Das Verhalten des NO_3 -Akkommodationskoeffizienten (niedrige Streuung bei niedrigen $\gamma(\text{NO}_3)$ -Werten) ergibt sich dagegen schlüssig aus Gleichung 2.2. In Abbildung 7.5 ist $\gamma(\text{NO}_3)$ nach Gleichung 2.2 - auf der Basis der empirischen Temperaturabhängigkeit nach Abbildung 7.4i - dargestellt. Daraus wird deutlich, daß bei niedrigen Akkommodationskoeffizienten die Unsicherheit der Aerosolgrößenverteilung kaum einen Einfluß auf den berechneten Akkommodationskoeffizienten besitzt. Dagegen kann die Streuung von $\gamma(\text{NO}_3)$ bei hohen $\gamma(\text{NO}_3)$ -Werten (z.B. $\gamma(\text{NO}_3) = 0.5$) durch die geringe Variabilität des Aerosol-Durchmessers von nur 50% erklärt werden (siehe Gleichung 2.2).

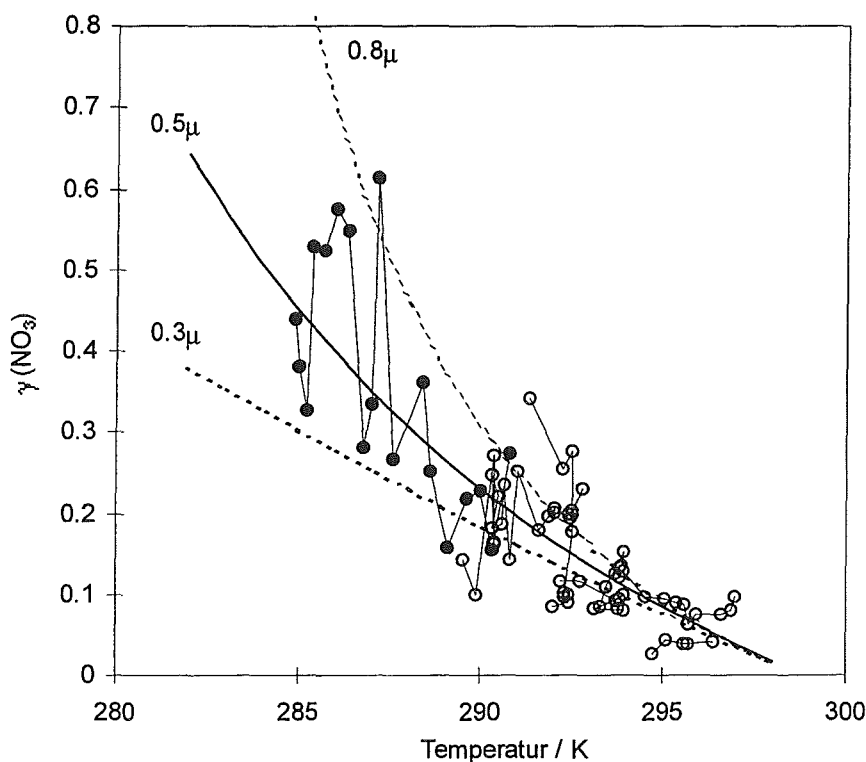


Abbildung 7.5: Empirische Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$. Punkte sind nach Gleichung 2.2 aus $\tau(\text{NO}_3)$ und β berechnet (für $d_a = 0.5 \mu\text{m}$). Die durchgezogene Linie zeigt die nach Gleichung 2.2 gerechnete Funktion auf der Basis der empirischen Temperaturabhängigkeit in Abbildung 7.4i für Aerosoldurchmesser von $0.3 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ und $0.8 \mu\text{m}$.

In den Abbildungen 7.4j, 7.5 und 7.6 wurde der NO₃-Akkommodationskoeffizient unter der Annahme berechnet, daß heterogene NO₃-Reaktionen die einzigen Verluste für NO₃ darstellten. Selbst wenn Aerosole für NO₃ die dominaten Senken waren, führten weitere deutliche Verluste (etwa bei kurzzeitigen) Episoden mit NO-Reaktionen, zur Streuung der Meßpunkte. Außerdem muß beachtet werden, daß die Messungen der Aerosole am unteren Ende des LP-DOAS-Lichtpfads durchgeführt wurden und Inhomogenitäten in der beprobten Luftmasse trotz der angewandten Auswahlkriterien (Abschnitt 7.1.2.3) nicht auszuschließen sind. Daher sind systematische Streuungen der Meßpunkte (in Abbildung 7.5) zu erwarten.

7.1.3.3 Einfluß der Aerosolgrößenverteilung

Der angenommene Aerosol-Durchmesser bestimmt maßgeblich die Werte der berechneten Akkommodationskoeffizienten. $d_a = 0.5$ wurde so gewählt, daß der berechnete Akkommodationskoeffizient den Wert 1 nicht überschreitet (was bei $d_a = 0.8$ zutrifft, siehe Abbildung 7.5). Andererseits muß betont werden, daß die Nephelometermessungen nur Aerosole größer als etwa 0.3 µm erfaßt haben. Ausgehend von der typischen Größenverteilung des Aerosol-Akkumulationsmodes besaßen die Aerosole in Wirklichkeit eine etwa 2-mal größere Aerosoloberfläche als vom Nephelometer erkannt werden konnte.

Das Maximum der Aerosoloberfläche liegt in der Regel bei Aerosolteilchen mit einem Durchmesser von etwa 0.3 µm (siehe z.B. Roedel [1992]). Die Lage dieses Maximums ergibt sich aus einem Gleichgewicht von Aerosolakkumulation und Aerosolsedimentation. In dieser Größenklasse liegt die Aerosollebensdauer (für Sedimentation) bei etwa einer halben Woche. Das heißt, während der Nacht in Bodennähe, wenn sich die SBI formiert und die relative Luftfeuchtigkeit steigt, hat sich noch kein Sedimentationsgleichgewicht für die Aerosolgrößenverteilung eingestellt. Das Maximum der Aerosolgrößenverteilung ist dann zu größeren Aerosolen verschoben und die Unterschätzung der Aerosoloberfläche durch die Nephelometermessungen ist wahrscheinlich geringer als oben angenommen. *Charlson et al.* [1984] haben die Abhängigkeit der Nephelometersignale von der relativen Luftfeuchtigkeit untersucht. Für städtisches Aerosol und für Sulfataerosol fanden die Autoren einen Anstieg des Nephelometersignals um etwa einen Faktor 1.5 bis 1.8 wenn die Luftfeuchtigkeit von 30% auf 80% erhöht wurde. In Jülich-1990 dürfte der Effekt der Luftfeuchtigkeit noch höher gewesen sein, da die r.F. von 50% auf etwa 90% (in einigen Fällen bis zur Sättigung) anwuchs. Die nächtlichen Nephelometermessungen dürften daher den größten Teil der Aerosoloberfläche erfaßt haben. Genauer läßt sich dieses Problem ohne konkrete Kenntnisse der Natur der Aerosole aber nicht spezifizieren.

7.1.3.4 Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$ und $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$

Der Begriff der Massenakkommodation beschreibt die Haftung eines Moleküls, das heißt, dessen Übergang aus der Gasphase in die flüssige (gelöste) Phase bei Stoß mit einem Aerosolteilchen (feste Partikel werden hier nicht betrachtet). Bei der Untersuchung eines solchen Prozesses kann oft nur schwer die Abgrenzung zum Aufnahmekoeffizienten gefunden werden. Der Aufnahmekoeffizient beinhaltet neben dem "Anhaften" des Moleküls an der Aerosoloberfläche dessen Eindiffundierung und Lösung sowie gegebenenfalls dessen chemische Konvertierung. Beispielsweise kann N_2O_5 , wie in Kapitel 2.5 angesprochen, sobald es in Lösung gegangen ist, hydrolysiert werden. Bei der Beobachtung von Spurengas-Verlusten in Gegenwart von reaktiven Oberflächen wird immer die Wirkung dieser kombinierten Prozesse sichtbar. Zum Beispiel kann bei hohen Spurengas-Löslichkeiten, wie im Fall von H_2O_2 an wässrigen Oberflächen [Worsnop et al. 1989], die effektive Reaktionsrate durch die Diffusion im Teilchen beschränkt sein.

$\gamma(\text{NO}_3)$:

Die Temperaturabhängigkeit einer heterogenen Reaktion wird durch die Temperaturabhängigkeit des beschränkenden Reaktionsschrittes bestimmt. Der aus einem Arrhenius-Ansatz errechnete empirische Energieterm für die Temperaturabhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten der Jülicher Messungen ist $E_\gamma = -129 \text{ kJ/mol}$ (nach Abbildung 7.6).

$$\gamma(\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-24} e^{-E_\gamma/RT} \quad E_\gamma = -129 \text{ kJ/mol} \quad (7.3)$$

Gemäß des Arrhenius-Ansatzes könnte man E_γ als Aktivierungsenergie für die heterogene Reaktion bezeichnen. E_γ besitzt aber ein negatives Vorzeichen, was dagegen spricht, E_γ als Aktivierungsenergie zu interpretieren. Beispielsweise liegen Aktivierungsenergien für einen Diffusionsprozeß von Gasen in Wasser (in Aerosolteilchen) im Bereich von (10 - 20) kJ/mol (Heinz [1986]) und Aktivierungsenergien für denkbare chemische Konvertierung von NO_3 auf der Aerosolen im Bereich (10 - 40) kJ/mol [Exner et al. 1992]:



Dem Betrag und Vorzeichen nach deutet E_γ auf eine Reaktionsenthalpie hin, zum Beispiel für die Lösung von NO_3 im wässrigen Aerosolteilchen. Die freie Reaktionsenthalpie für die Löslichkeit von NO_3 in reinem Wasser wurde von Thomas et al. [1993] experimentell ermittelt.

$$\Delta G_f(\text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{aq})) \approx -1.7 \text{ kJ/mol} \quad [\text{Thomas et al. 1993}] \quad (7.4)$$

Eine neue Arbeit von *Rudich et al.* [1995] nennt einen niedrigeren Schätzwert auf der Basis der Messungen von NO₃-Aufnahmekoeffizienten an wässrigen Oberflächen (mit einer Unsicherheit von etwa 100%).

$$\Delta G_f(\text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{aq})) \approx -1.1 \text{ kJ/mol} \quad [\text{Rudich et al. 1995}] \quad (7.5)$$

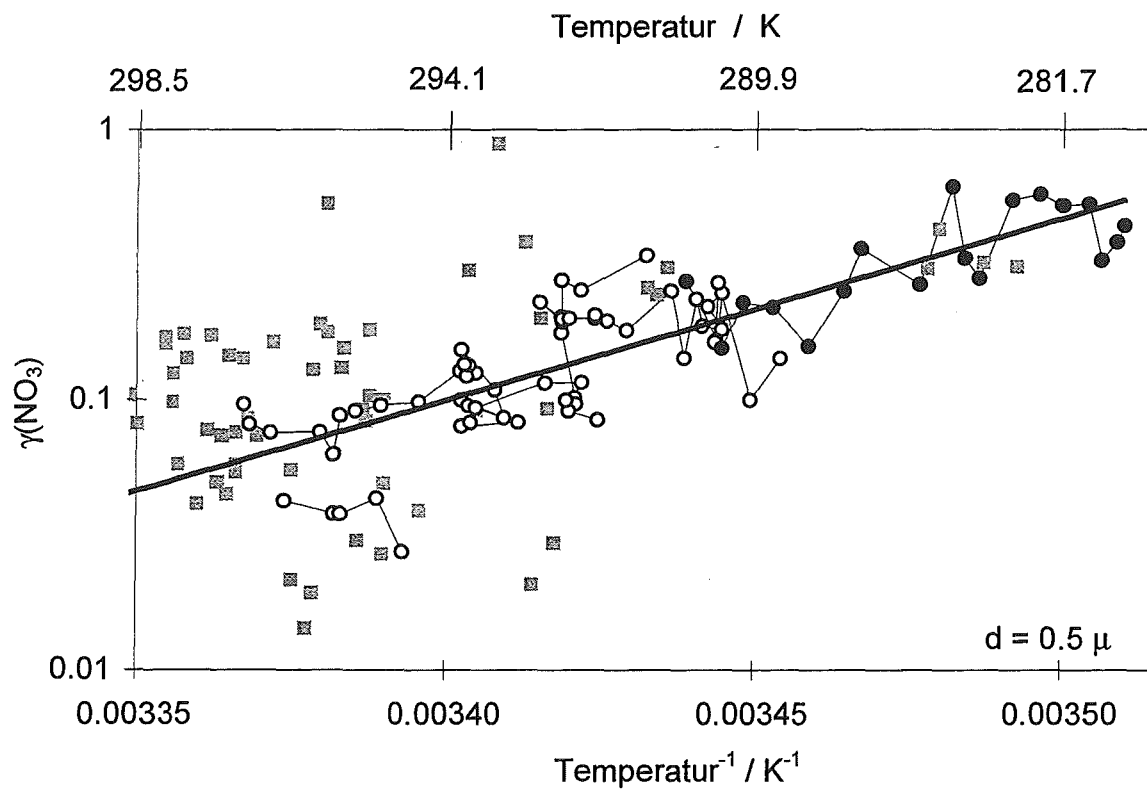
Die empirische Energie von $E_\gamma = -129 \text{ kJ/mol}$ für den hier betrachteten Prozeß ist somit fast zwei Größenordnungen größer als die Änderung der freien Reaktionsenthalpie für die Lösung von NO₃ in reinem Wasser. Somit scheint ein Lösungsvorgang (von NO₃ in wässrigen Lösungen) die gefundene Temperaturabhängigkeit nicht erklären zu können. Eine chemische Konvertierung von NO₃ (z. B. über $\text{NO}_3 + \text{HSO}_3^-$, R2.18) könnte den Energieterm plausibel machen (beispielsweise beträgt ΔG_f für die Bildung von HNO₃ über R7.1 etwa -33 kJ/mol). Allerdings bereitet die Interpretation von E_γ als freie Reaktionsenthalpie grundsätzliche Probleme, da die hier betrachteten heterogene NO₃-Reaktionen Nichtgleichgewichtsreaktionen sind, aber eine Reaktionsenthalpie die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtsreaktion beschreibt.

Demnach ist E_γ weder als Aktivierungsenergie noch als freie Reaktionsenthalpie der heterogenen Reaktion interpretierbar. Der Akkommodationskoeffizient γ darf nicht mit einer Reaktionskonstanten oder Gleichgewichtskonstanten verwechselt werden. Um die Temperaturabhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten verstehen zu können, muß die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktionskonstanten k_{het} untersucht werden. In Anhang A-7 wird diese Untersuchung für den Ansatz nach *Fuchs und Sutugin* [1971] durchgeführt (vgl. Gleichung 2.2). Danach geht die Temperaturabhängigkeit von γ auf die Temperaturabhängigkeit des effektiven Reaktionsquerschnittes der heterogenen Reaktion zurück. Qualitativ kann E_γ als die "Bildungsenthalpie" des effektiven Reaktionsquerschnittes betrachtet werden. Die empirische Bestimmung von E_γ (wie in Abbildung 7.6) liefert allerdings nicht den reinen Wert für E_γ , sondern nur (siehe Anhang A-7):

$$E_\gamma' = E_\gamma + E_a \quad (7.6)$$

Hierbei ist E_a die Aktivierungsenergie der NO₃-Reaktion auf dem Aerosolteilchen. Typische Aktivierungsenergien liegen in der Größenordnung von 30 kJ/mol (siehe oben). Dies impliziert $E_\gamma \approx -160 \text{ kJ/mol}$ ($= E_\gamma' - E_a \approx (-130) \text{ kJ/mol} - 30 \text{ kJ/mol}$).

Als Erklärung dieser Bildungsenthalpie könnten Kondensationsprozesse von kondensierbaren Gasen oder die Änderung sterischer Faktoren herangezogen werden. So könnte mit dieser empirischen Bildungsenthalpie die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Kondensation von Gasen (wie z. B. SO₂, HNO₃, HNO₂ oder NH₃) auf den Aerosolen beschrieben sein. Eine Kondensation dieser Gase könnte die Aerosoleigenschaften (bezüglich heterogener NO₃-Reaktionen) maßgeblich verändern. Im Unterschied zu den hier diskutierten heterogenen NO₃-Reaktionen wären diese Prozesse Gleichgewichtsreaktionen. In diesem Fall besitzt E_γ ein negatives Vorzeichen und kann dem Betrag nach deutlich größer sein als E_a .



1500

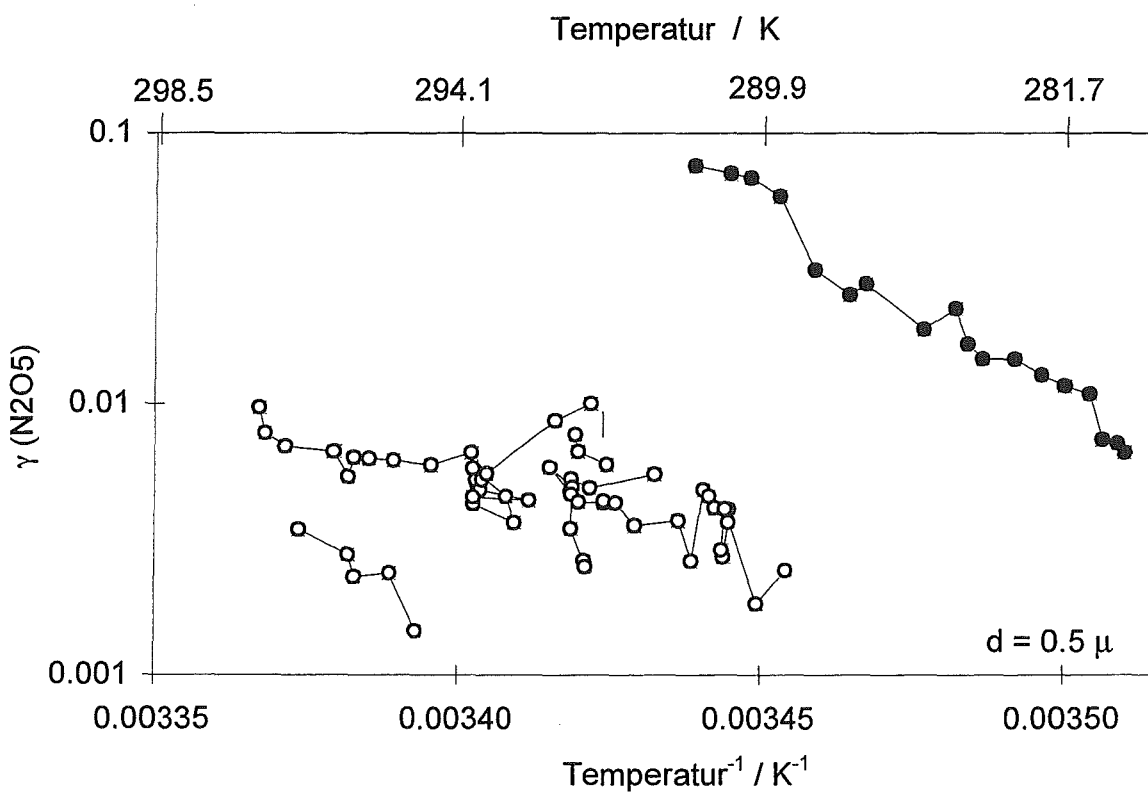


Abbildung 7.6: Beschreibung umseitig

zu Abbildung 7.6: Arrhenius-Darstellung der berechneten a) NO₃⁻ und b) N₂O₅-Massenakkommodationskoeffizienten für $d_a = 0.5 \mu\text{m}$ Aerosole (angenommen). Ausgefüllte Punkte kennzeichnen die selektierten Messungen vom 5. - 6. August, leere Kreise die selektierten Messungen der restlichen Tage. Graue Quadrate stehen für Messungen (zwischen etwa 20⁰⁰ und 4⁰⁰), die die Selektionskriterien nicht erfüllen (siehe Text). Die Korrelation für die selektierten NO₃-Messungen beträgt $r = 0.84$.

Auch Wasserdampf kann zu diesen kondensierbaren Gasen gezählt werden. Hinter einem steigenden empirischen Akkommodationskoeffizienten könnte sich ein Anstieg des Aerosolquerschnittes (bei sinkender Temperatur, d. h. bei steigender relativer Feuchte) verbergen (denn für die Berechnung von γ wurde der Aerosolquerschnitt als konstant angesetzt). Berechnet man anstatt des Akkommodationskoeffizienten den Aerosoldurchmesser (bei festem γ), so findet man einen Anstieg(!) des Aerosoldurchmessers mit steigender Temperatur. Dies spricht gegen die Annahme, daß der steigende Akkommodationskoeffizient letztlich auf eine Zunahme des geometrischen Aerosolquerschnittes zurückgeht. Außerdem sollte die Messung von β eine Zunahme der Aerosoloberfläche bereits berücksichtigt haben. Die Beobachtungen können plausibel erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Konzentration reaktiver Verbindungen auf den Aerosolen mit sinkender Temperatur ansteigt, was zu einer Erhöhung von $\gamma(\text{NO}_3)$ führt.

Der Wertebereich für die empirisch ermittelten $\gamma(\text{NO}_3)$ -Werte liegt zwischen 0.05 und 0.6, eine bis zwei Größenordnungen höher als aus der Literatur bekannt (siehe Tabelle 2.8). *Thomas et al.* [1993] geben eine untere Abschätzung des NO₃-Massenakkommodationskoeffizienten an wässrigen NaCl-Lösungen von $\geq 2.5 \times 10^{-3}$ an. *Rudich et al.* nennen als Aufnahmekoeffizient an reinem Wasser einen Wert von $(4 \pm 2) \times 10^{-4}$. Die Autoren erklären den Wert des Aufnahmekoeffizienten an reinem Wasser über die Reaktion R7.1 (*Rudich et al.* zeigen auch, daß sich der Aufnahmekoeffizient an Lösungen von NaCl (0.01 - 0.5 M), NaNO₂ (0.0005 - 0.038 M) und NaBr (0.001 - 0.01 M) deutlich erhöht. Beispielsweise ergab sich für eine NaCl -Lösung (0.5 M) ein Aufnahmekoeffizient von 4.7×10^{-3}). Ein hoher γ -Wert könnte möglicherweise durch eine schnelle chemische Umwandlung von NO₃ auf der Oberfläche der Aerosole (bei hohen Salzgehalten) erklärt werden.

Während Jülich-1990 wurden Aerosole chemisch nicht charakterisiert. Am Meßort Jülich ist die Spurengaszusammensetzung jedoch geprägt von anthropogener Belastung durch den Straßenverkehr sowie durch 7 Braunkohlekraftwerke, die in Abständen von 10 km bis 40 km angesiedelt sind. Die ländlichen Flächen rund um Jülich werden vor allem für Ackerbau genutzt. Man kann daher annehmen, daß die Aerosolzusammensetzung abgesehen von suspendiertem Material (aus Ackerbau und Braunkohletagebau) vor allem aus Ammoniumsulfat sowie Wasser bestand. Dabei kann (bei niedrigen relativen Luftfeuchtigkeiten) der Ammoniumsulfatanteil im Aerosol bis zu 50 Gew% betragen. Abgesehen von Reaktion 7.1 könnte die Reaktion von NO₃ + HSO₃⁻ auf Aerosolen R2.18 (siehe Kapitel 2.5) NO₃ in hohen Maße konvertieren (vergleiche *Thomas et al.* [1993], *Chameides* [1986]) und die Beobachtungen möglicherweise erklären.

$\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$:

In der Literatur werden heterogene Verluste im NO_3 - N_2O_5 -Zyklus praktisch ausschließlich über den N_2O_5 -Pfad diskutiert (da die NO_3 - H_2O -Reaktion endotherm verläuft). Abbildung 7.6b zeigt den berechneten N_2O_5 -Akkommodationskoeffizienten unter der Annahme eines NO_3 - und N_2O_5 -Verlustes über ausschließlich heterogene N_2O_5 -Reaktionen (bei einem angenommenen Aerosoldurchmesser von $0.5 \mu\text{m}$). Die $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$ -Werte liegen eine Größenordnung niedriger als man es für NH_4HSO_4 -Aerosol (der wahrscheinlichsten Aerosolzusammensetzung in Jülich) erwartet und etwa einen Faktor 5 niedriger als für wässrige (Sulfat-) Lösungen gemessen wurde (Tabelle 2.8). N_2O_5 reagiert in der Troposphäre praktisch nur mit Wasser, das heißt, zusätzliche Oberflächenreaktionen (wie sie im Fall von NO_3 denkbar sind) werden hier nicht angenommen. Im Gegensatz zu $\gamma(\text{NO}_3)$ läßt sich für $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5)$ keine, für alle Meßpunkte konsistente empirische Abhängigkeit von der Temperatur, erkennen. Aus diesen Gründen scheinen heterogene N_2O_5 -Reaktionen die beobachteten NO_3 -Lebensdauern weniger plausibel zu erklären. Die Annahme, daß NO_3 -Verluste über den heterogenen N_2O_5 -Reaktionspfad während Jülich-1990 dominierten wird daher verworfen.

7.1.4 Zusammenfassende Bewertung der Jülich-1990 Ergebnisse

Hinsichtlich zweier Aspekte sind die Ergebnisse und deren Interpretation besonders interessant:

1. Die obere Grenze der homogenen Reaktion von N_2O_5 mit $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (R2.15) von bisher $3.0 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ aus Feldmessungen sowie $2.7 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ aus Laboruntersuchungen (siehe Kapitel 2.4.4) konnte zu $k_{2.15(\text{max})} = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($T = 290 \text{ K}$) neu bestimmt werden. Dieser neue Wert ergab sich direkt aus der N_2O_5 -Lebensdauer und der Wasserdampfkonzentration. Diese niedrigen Werte wurden aus den Messungen vom 10. August zwischen 3° und 4° ermittelt, als vergleichsweise stabile Lebensdauern für NO_3 vorlagen (vgl. Abbildungen 7.2 und 7.4k).
2. Zum anderen zeigen die Untersuchungen der NO_3 -Lebensdauern in Jülich-1990, daß der heterogene Verlust von NO_3 die gemessenen NO_3 -Lebensdauern für alle (selektierten) Meßzeiten in konsistenter Weise erklären kann. Dagegen erscheint die Interpretation der NO_3 -Lebensdauern über N_2O_5 -Verluste weniger plausibel. Auf der Basis einer angenommenen Aerosolgröße von $d_a = 0.5 \mu\text{m}$ liefern die Messungen eine starke empirische Abhängigkeit des NO_3 -Akkommodationskoeffizienten $\gamma(\text{NO}_3)$ von der Temperatur. Es zeigt sich, daß diese Temperaturabhängigkeit auf eine Temperaturabhängigkeit des effektiven Reaktionsquerschnittes zurückgeht. Die errechneten Werte für $\gamma(\text{NO}_3)$ variieren von etwa 0.05 (bei 297 K) bis 0.6 (bei 285 K). Diese hohen Werte lassen sich nicht mit der Lösung von NO_3 an der wässrigen Oberfläche von Aerosolen erklären. Daher wird eine schnelle NO_3 -Konvertierung (z. B. durch chemische Reaktionen von NO_3 auf der Oberfläche der Aerosolteilchen) angenommen.

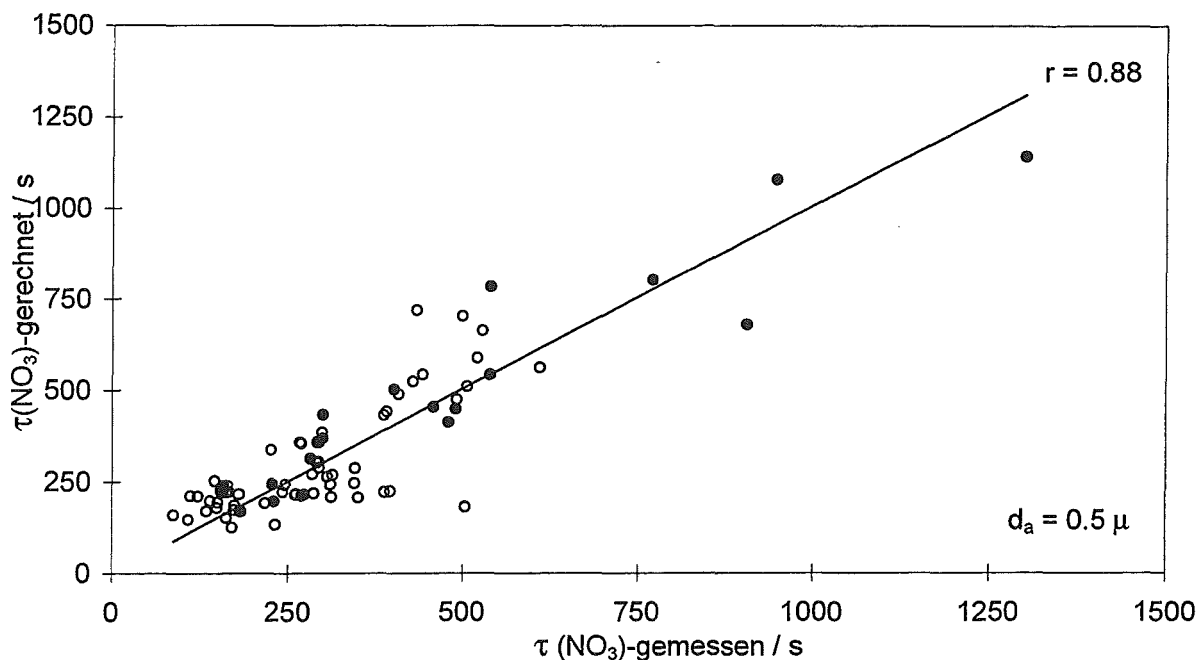


Abbildung 7.7: Vergleich der gerechneten und gemessenen NO₃-Lebensdauern. Die Punkte streuen um die Nullpunktsgerade bei einer Korrelation von $r = 0.88$. Gefüllte Kreise kennzeichnen Messungen vom 5. - 6 August, offene Kreise Messungen der restlichen Nächte. Die Steigung vom Wert ≈ 1 ergibt sich aus der Anpassung der empirischen Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$ (siehe Abbildung 7.6).

Die grundsätzliche Unsicherheit dieser Interpretation hat vor allem systematischen Charakter. Die Meßfehler der Spurengasbestimmung (Tabelle 5.2) sind klein im Vergleich zu Unbestimmtheiten durch die starke Inhomogenität der beprobten Luftmasse (was aus dem Vergleich der Messungen über den LP-DOAS-Lichtpfad und mit lokalen Instrumenten deutlich wurde). Das Problem der Luftmasseninhomogenität wurde einleitend in Abschnitt 7.1.2 angesprochen. Eine weitere Unsicherheit bei der Interpretation der NO₃-Lebensdauer rührt aus der Vernachlässigung von weiteren, parallel ablaufenden Reaktionen (neben den heterogenen Reaktionen). Die Lebensdauer-Untersuchungen konnten hinsichtlich der Dominanz von nur jeweils einer Abbaureaktion durchgeführt werden. Da Meßwerte für einige benötigte Parameter nicht vorliegen konnte die Argumentation großen Teils nur auf halbquantitativen Ansätzen, Plausibilitätsargumenten, Ausschlußkriterien und empirischen Abhängigkeiten basieren. Vor allem die NO-Konzentration längs des LP-DOAS-Lichtpfads, die die Lebensdauer von NO₃ maßgeblich beeinflussen konnte, ist nicht bekannt.

Andererseits läßt sich die hohe empirischen Korrelation nicht einfach über mittelbare Zusammenhänge erklären, auch wenn durch den Einfluß der lokalen Meteorologie die meisten gemessenen Parameter scheinbar in einen empirischen Zusammenhang stehen. Als hilfreiches

Kriterium erwies sich die Konsistenz der Interpretation für den 5. - 6. August - als hohe Windgeschwindigkeiten die bodennahe Inversion aufbrachen - und der Interpretation für die restlichen Nächte. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 7.7 das Resultat der hier gewählten Interpretation nochmals dargestellt. Der Vergleich der gemessenen NO_3 -Gesamtlebensdauer mit den Modellergebnissen für den heterogenen NO_3 -Verlust (aus der Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$) zeigt eine Korrelation von $r = 0.88$. Es muß betont werden, daß die durchgeführte Anpassung des Modells an die Messungen sich ausschließlich auf die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit von $\gamma(\text{NO}_3)$ beschränkt. Damit können mit Hilfe der zugrundeliegenden Theorie für heterogene Reaktionen (nach *Fuchs und Sutugin* [1971]) die gemessenen NO_3 -Lebensdauern während Jülich-1990 (etwa 100 s bis 1250 s) für verschiedene meteorologische Situationen und verschiedenen Aerosolkonzentrationen (Nephelometersignale von etwa $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ bis $2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$) quantitativ erklärt werden.

Die hier vorgestellte Interpretation der NO_3 -Lebensdauer setzt voraus, daß die Aerosole wie sie in Jülich-1990 vorgefunden wurden, während der gesamten Kampagne annähernd gleiche Charakteristik - in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und relative Größenverteilung - aufwiesen. Aufgrund der Gleichartigkeit anthropogener Spurengasquellen im Umland von Jülich, ist dies durchaus denkbar. Konkrete Aussagen können aber nicht getroffen werden, und weitere, detailliertere Betrachtungen bleiben auf der Basis der hier verfügbaren Daten spekulativ.

Folgt man der hier vorgestellten Interpretation der Messungen in Jülich-1990, dann kann der in der Literatur beschriebene drastische Rückgang der NO_3 -Lebensdauer bei Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit (meistens bei Werten über 50 % r.F., siehe Kapitel 2.6) als Kombinationseffekt verstanden werden. Einerseits erhöht sich die Aerosoloberfläche bei steigender relativer Feuchte während der nächtlichen Abkühlung (was alleine schon die NO_3 -Lebensdauer erniedrigt), und andererseits steigt mit sinkender Temperatur der NO_3 -Akkommodationskoeffizient. Temperaturabfall und Anstieg der relativen Feuchte sind eng gekoppelt, so daß meist der kombinierte Effekt beobachtet wird.

7.2 Messungen auf der Kollerinsel 1991

NO₃ konnte während insgesamt 4 Nächten nachgewiesen werden, vom 10. - 11. Februar, 6. - 7. März, 9. - 10. März und 10. - 11. März. Der Grund für die nur wenigen NO₃-Ereignisse lag in dem meist kompletten Verlust von Ozon in der nächtlichen SBI. Daneben führten erschwerende Umgebungsbedingungen im Februar (Temperaturen um -5°C) oft zu Ausfällen verschiedener Instrumente, so daß es während dieser Zeit nicht gelang, einen kompletten Satz an Meßparametern zu gewinnen. So liegen beispielsweise für die Nacht vom 10. - 11. Februar keine Ozondaten vor. Daher werden im folgenden ausschließlich die Messungen für den Zeitraum vom 6. März bis 11. März vorgestellt.

7.2.1 Meßergebnisse

Die Abbildung 7.8 und 7.9 zeigen die Ergebnisse aller Messungen vom 6. bis 11. März.

7.2.1.1 Meteorologische und nephelometrische Beobachtungen

Die Periode vom 6. bis 11. März war geprägt von wechselnden meteorologischen Verhältnissen. Zu Beginn herrschten Winde aus süd-östlicher Richtung vor, die relativ warme (15°C am Tag) und trockene Luft (50% bis 80% relative Feuchte) heranzführten. Im Laufe der Nacht von 6. zum 7. März wechselte der Wind nach Nord-West. Bis zum 9. März herrschte diese Windrichtung vor. Nachts fielen die Temperaturen bis auf 3 °C und die relativen Luftfeuchten stiegen bis auf 100%. Am Boden bildete sich dann Strahlungsnebel mit Sichtweiten hinab zu etwa 400 m (8. - 9. März) aus. Am Tag war es meistens dunstig mit Sichtweiten von 4 bis 5 km. Im Laufe des 9. März wechselte der Wind nach westlichen Richtungen. Während der Nacht zum 10. März kam es zu Regenfällen bis etwa 5 Uhr morgens. Am Tag danach war es sehr klar, bei Temperaturen bis zu 15 °C. In der darauffolgenden Nacht zum 11. März erfolgte eine deutliche Abkühlung auf etwa 4°C, bei Ausbildung von Bodendunst.

Die Nephelometermeßwerte variierten zwischen $1 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ und $4 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. Die Messungen schienen manchmal den visuellen Beobachtungen widersprechende Ergebnisse zu liefern. So zeigte sich kaum eine Änderung des Nephelometersignals bei einsetzendem Nebel. Dagegen stimmten tagsüber, bei Sichtweiten von einigen Kilometern und bei klarem Wetter, die visuellen Sichtweitenabschätzungen und die Nephelometermessungen tendenziell meist überein. Die Diskrepanz zwischen visueller Beobachtungen und Nephelometermessungen bei Nebelereignissen deuten auf eine starke Abhängigkeit des Nephelometersignals von der Aerosolgrößenverteilung gerade bei großen Aerosolteilchen hin (möglicherweise wurden die Nebeltröpfchen im über 1 m langen Einlaßkanal des Nephelometers deponiert. Ein Temperatureffekt im Nephelometer lag wahrscheinlich nicht vor). In den meisten Fällen zeigte sich eine Abhängigkeit des Nephelometersignals von der relativen Luftfeuchtigkeit. Ein abrupter Anstieg des Nephelometersignals (trotz kontinuierlichen Absinken der relativen Feuchte) ereignete sich am 10. März um etwa 15 Uhr, offensichtlich ausgelöst durch die zeitgleiche kurzzeitige Sonnenabschattung durch Wolken (siehe Globalstrahlungsmessung).

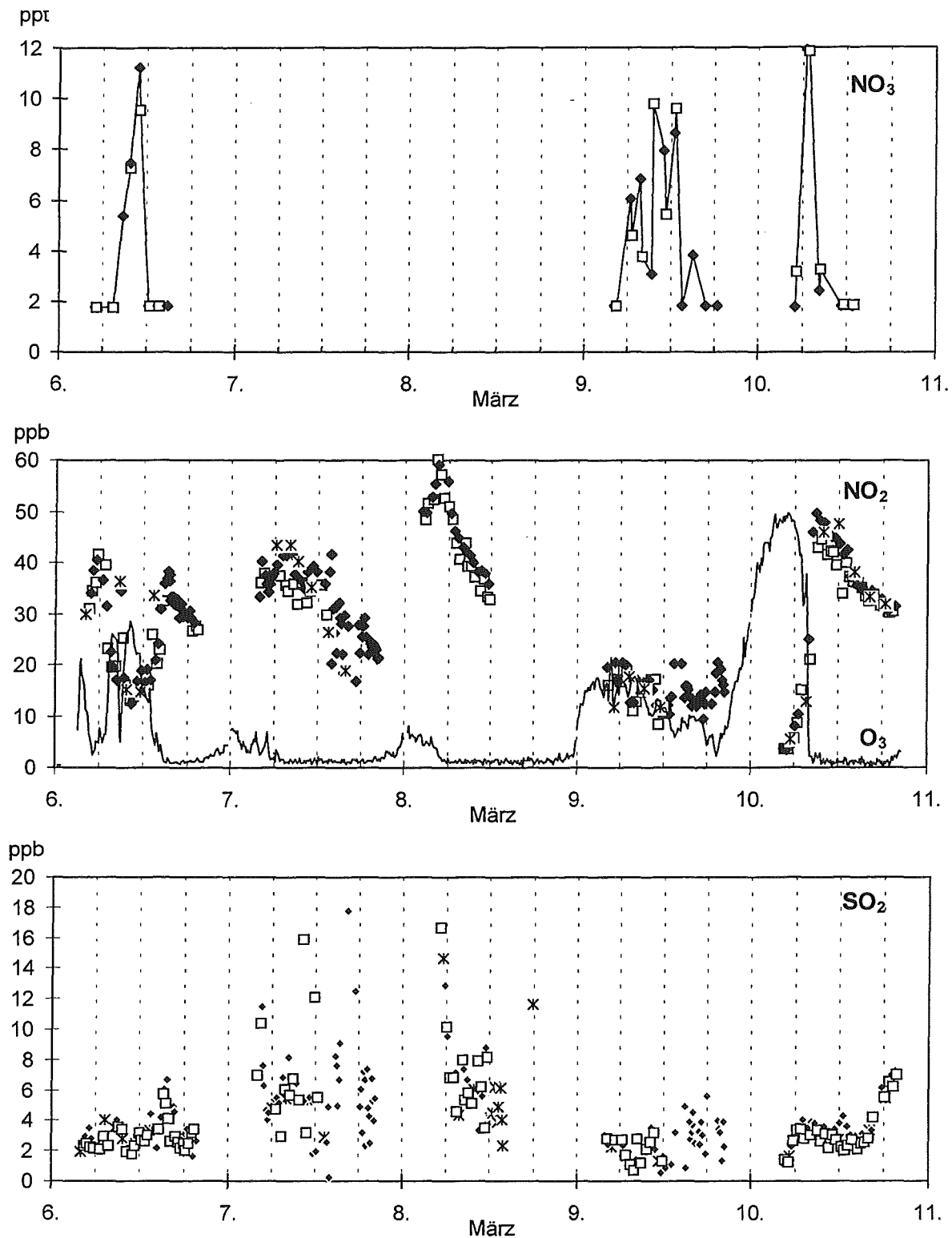


Abbildung 7.8: Meßergebnisse der LP-DOAS Messungen von NO₃, NO₂ und SO₂ sowie kontinuierliche Aufzeichnung von O₃ auf der Kollerinsel 1991. Die Zeitmarken kennzeichnen 12⁰⁰ MEZ. Geschlossene Rauten kennzeichnen Messungen über die obere, offene Quadrate über die untere, Sterne über die kurze LP-DOAS-Meßstrecke.

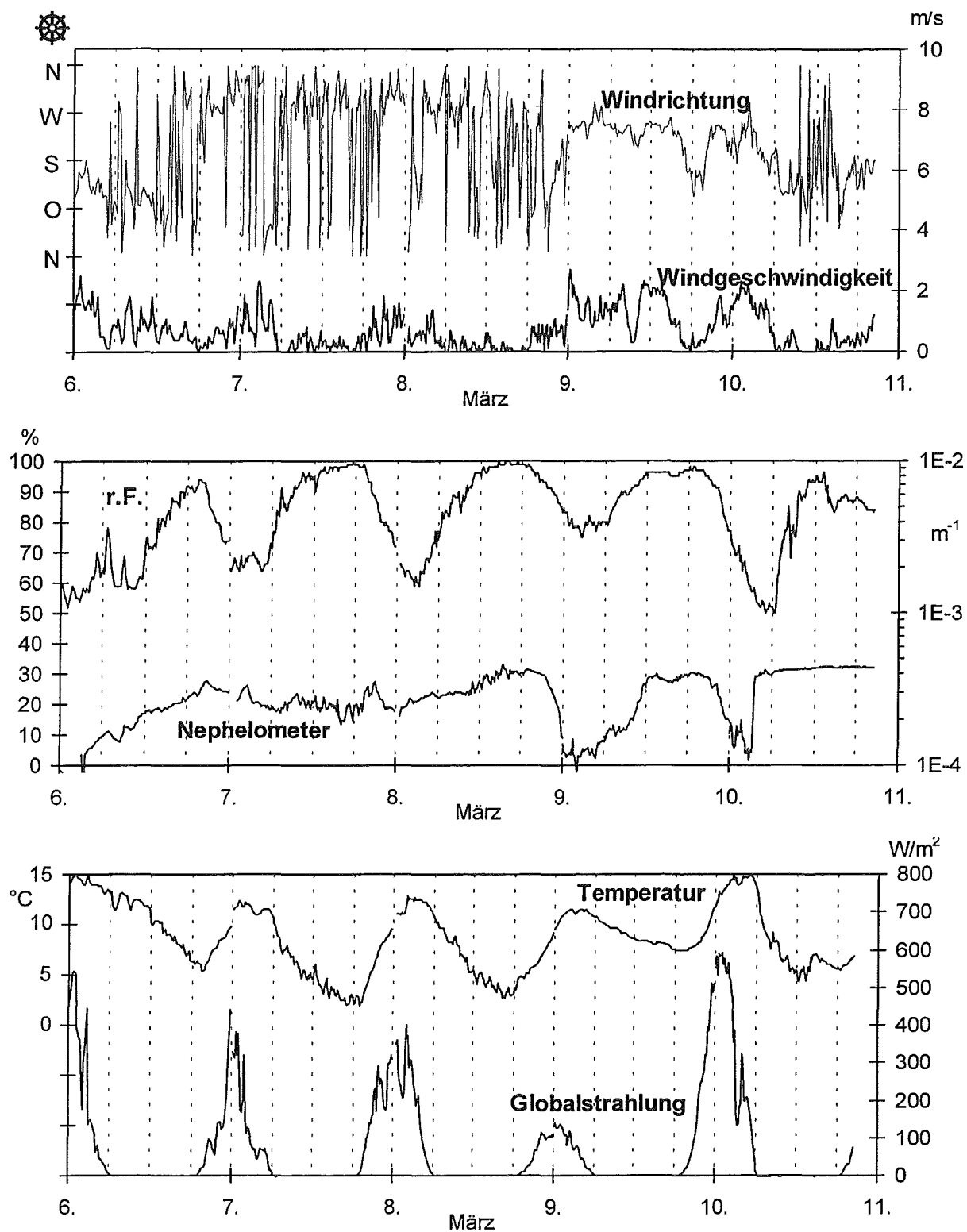


Abbildung 7.9: Meteorologische Parameter und Nephelometermessungen auf der Kollerinsel 1991. Die Zeitmarken kennzeichnen 12⁰⁰ MEZ.

7.2.1.2 SO₂

SO₂ in der belasteten winterlichen Atmosphäre des Oberrheingrabens stammt vor allem aus Hausbrand. Die gemessenen SO₂-Mischungsverhältnisse rangierten typischerweise im Bereich von 2 ppb bis 8 ppb. Spitzenwerte lagen bei 18 ppb. Ein ausgeprägter Tagesgang zeichnete sich nicht ab. Während niedriger Windgeschwindigkeiten stellte sich ein vertikaler Konzentrationsgradient ein (Abbildung 7.10). Daraus läßt sich schließen, daß SO₂ trocken deponiert wird. Beispielsweise betrug die Differenz zwischen der oberen Meßstrecke und der unteren Meßstrecke in der Nacht vom 10. zum 11. März bis zu etwa 2 ppb.

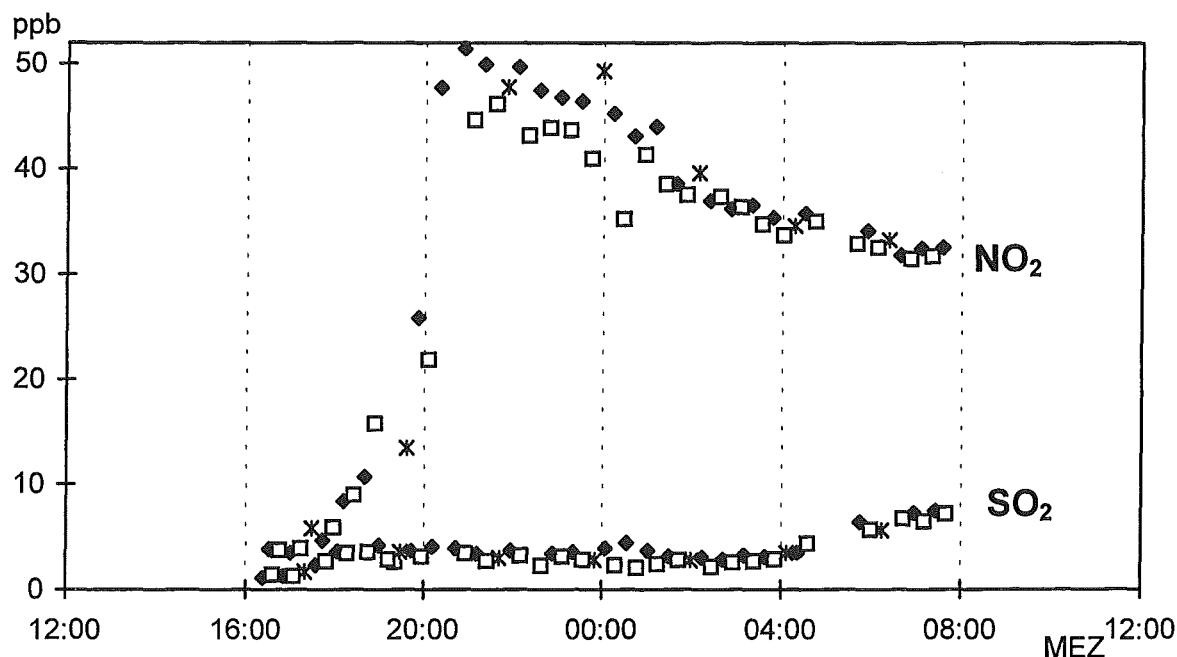


Abbildung 7.10: Ausbildung eines vertikalen SO₂- und NO₂-Konzentrationsgradienten 10. - 11. März (um etwa 1⁰⁰ besonders ausgeprägt). Geschlossene Rauten kennzeichnen Messungen über die obere, offene Quadrate über die untere, Sterne über die kurze LP-DOAS-Meßstrecke.

7.2.1.3 NO₂ und O₃

Abgesehen von den Nächten vom 6. - 7. März, 9. - 10. März und 10. - 11. März war während der gesamten Kampagne in den Nächten Ozon praktisch komplett verschwunden (weniger als 2 ppb). Damit war die Produktion von NO₃ unterbunden. Tagsüber variierten die Ozonwerte zwischen typischerweise 20 ppb und 40 ppb. Mit Ausnahme vom 10. März herrschten für die hier vorgestellte Periode auch während des Tages (bei starker Bewölkung) nur niedrige Ozonwerte vor. Während der Nächte mit gegenwärtigem Ozon lagen die Werte zwischen 10 ppb und 30 ppb. Der Konzentrationsverlauf von Ozon und NO₂ zeigte für diese Nächte eine ausgeprägte Antikorrelation, was auf Ozon-Tritation durch NO hinweist. Entsprechend hoch waren die gemessenen NO₂-Mischungsverhältnisse. Sie schwankten zwischen 3 ppb und 60 ppb(!). Abbildung 7.11 zeigt die Nacht vom 6. - 7. März als Beispiel für die Ozon-NO₂-Antikorrelation (siehe auch Abbildung 7.8, 10. - 11. März).

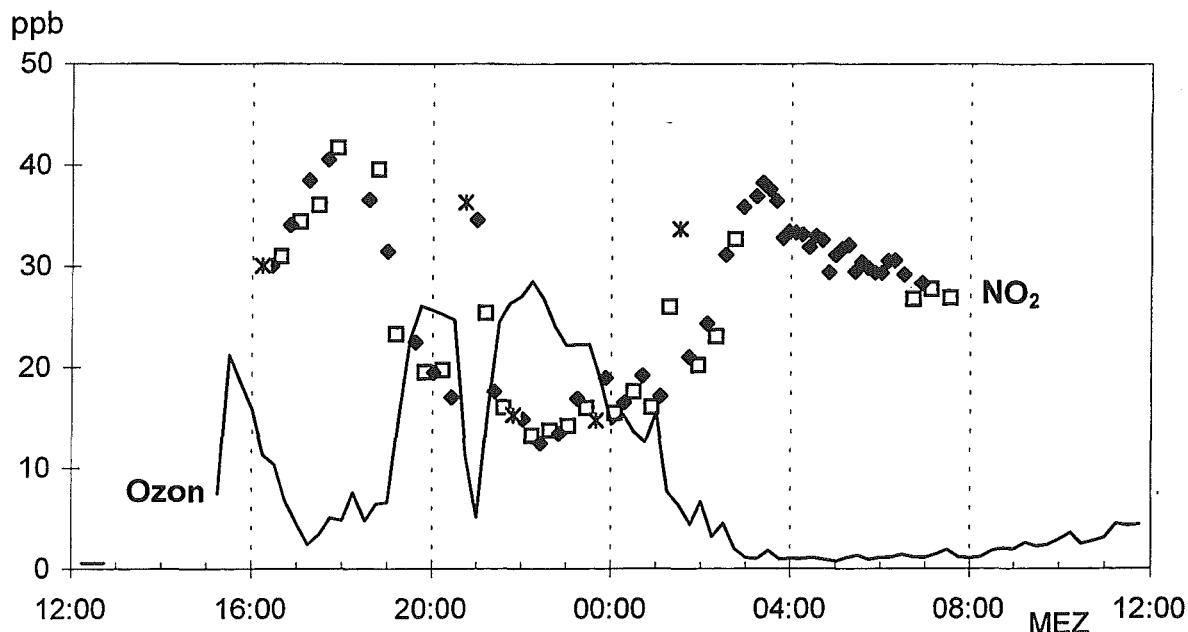


Abbildung 7.11: Antikorrelierter zeitlicher Verlauf von Ozon und NO₂ am Beispiel der Messungen vom 6. - 7. März. Geschlossene Rauten sind Messungen über die obere, offene Quadrate über die untere und Sterne über die kurze LP-DOAS-Meßstrecke.

7.2.1.4 NO₃

Da alle Messungen von NO₃ nahe der Meßgrenze lagen, waren die Auswertungen der Einzelmessungen durch hohe Unsicherheiten geprägt. Deshalb wurden jeweils für den oberen und den unteren Lichtpfad getrennt, mehrere aufeinanderfolgende NO₃-Meßspektren addiert und als Summenspektrum ausgewertet (siehe Kapitel 5). Dabei wurden Spektren über eine Zeitspanne von bis zu etwa 1.5 Stunden aufaddiert. Die gefundenen Meßwerte schwanken zwischen der Nachweisgrenze (≈ 2 ppt) bis etwa 12 ppt. Die Anzahl der Spektren wurde so gewählt, daß (abgesehen vom 9. - 10. März) durchgängig eine Nachweisgrenze von etwa 2 ppt NO₃ erzielt wurde. Daher konnten aus den Summenspektren des gleichen Meßzeitintervalls die Ergebnisse des unteren Lichtpfades und des oberen Lichtpfades verglichen werden.

Für die Nächte vom 6. zum 7. und vom 10. zum 11. März stimmten die Ergebnisse der beiden langen Meßstrecken recht gut überein. So fand sich praktisch der gleichen Höchstwert von etwa 12 ppt für beide Pfade am 10. März. Für die anderen Meßpunkte der beiden Tage zeigt sich durchgängig eine Übereinstimmung innerhalb von 2 ppt. Dies bestätigt zum einen die Spektrenauswertung selbst nahe der Meßgrenze (vgl. Tabelle 5.2). Zum anderen deuten die Ergebnisse an, daß in Bodennähe die Luftmassen während dieser Zeiten vertikal gut durchmischt waren.

Die Messungen vom 9. zum 10. März weisen hohe, nicht systematische, Abweichungen zwischen den beiden langen Meßstrecken von 2 ppt bis 7 ppt, bei einem NO₃-Höchstwert um

10 ppt auf. In dieser Nacht bewirkten böige Winde schnelle Fluktuationen der Konzentrationen von NO_2 und O_3 . Vor allem aber gelang es bei der Meßspektrenauswertung nicht, die interferierende Wasserabsorption ausreichend zu eliminieren (vgl. Kapitel 5), wodurch die Spektrenauswertung mit einer zusätzlichen Unsicherheit belegt wurden.

In der Nacht vom 10. - 11. März stellte sich bei stabiler Windrichtung um etwa 20⁰⁰, nahezu Windstille ein. Das Ozon-Mischungsverhältnis fiel innerhalb eine 2-Stundenfrist von 50 ppb auf nahe Null ab. Das NO_2 -Mischungsverhältnis stieg im Gegenzug auf etwa 50 ppb an. NO_3 konnte nur in der Übergangsphase, bei ausreichend hohen NO_2 - und Ozonwerten gefunden werden. Die Integrationszeit erstreckte sich aber nur bis kurz vor dem rapiden Ozonabfall (35 ppb innerhalb 20 Minuten) um 19³⁰, beziehungsweise begann erst wieder kurz danach.

7.2.2 Interpretation der NO_3 -Messungen

Für die Interpretation der NO_3 -Ergebnisse wurden die Mittelwerte der Messungen von der oberen und unteren LP-DOAS-Meßstrecke verwendet. Die geringe Anzahl der Meßpunkte erlaubt es nicht, anhand des zeitlichen NO_3 -Konzentrationsverlaufs, für die jeweilige Nacht eine NO_3 -Gleichgewichtskonzentration zu bestimmen. Die Meßwerte können aber als quasi-Gleichgewichtswert betrachtet werden. Wie in Kapitel 2.7 erwähnt wurde, stellt sich die NO_3 -Konzentration binnen Minuten in ein Gleichgewicht mit N_2O_5 . Eine signifikante (mehr als 2ppt) NO_3 -Konzentrationsänderung vollzieht sich deutlich langsamer als die Einstelldauer des NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichts. Nimmt man ferner an, daß sich die Konzentrationen der Quell- und Senkenspezies ebenfalls vergleichsweise langsam ändern dann stellt sich zu jedem Zeitpunkt (bei den gegebenen hohen NO_3 -Produktionsraten, s. u.) ein quasi-Gleichgewicht ein.

Ähnlich wie bereits für die Jülich-1990 Kampagne gilt für Koller-1991, daß die meisten der gemessenen Parameter und die aus ihnen abgeleiteten Größen korreliert sind. Der Grund hierfür liegt wiederum in der Abhängigkeit dieser Parameter von der Ausbildung einer SBI. Beispielsweise änderte sich zusammen mit der abendlichen Abkühlung am Boden auch die relative Luftfeuchte, das Nephelometersignal sowie die Ozon- und NO_2 -Konzentration.

7.2.2.1 NO_3 -Lebensdauer

Die NO_3 -Produktionsraten (aus der Reaktion von NO_2 mit O_3 , R2.1) variierten zwischen 0.2 ppb/h und 2 ppb/h. Mit zunehmender Temperatur scheint die Produktionsrate anzusteigen. Diese Beobachtung läßt sich meteorologisch erklären. Strahlungskühlung während der Nacht führte zur Ausbildung einer Bodeninversionsschicht, die den vertikalen Austausch mit den ozonreicheren höheren Schichten unterdrückte. Je stärker die Abkühlung am Boden, desto geringer war der Austausch und desto geringer war die Ozonkonzentration und die NO_3 -Bildungsrate.

Die NO_3 -Gesamtlebensdauer errechnet sich aus der Produktionsrate und der gemessenen NO_3 -Konzentration, gemäß Gleichung 2.6. Die Werte liegen zwischen weniger als 10 Sekunden und 2 Minuten.

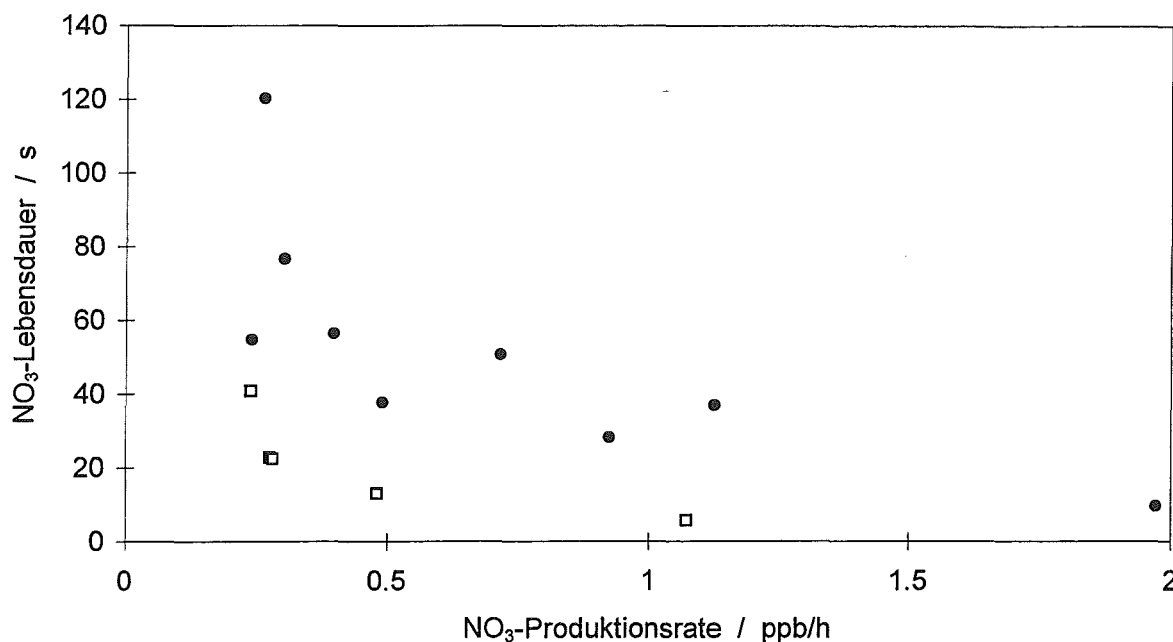


Abbildung 7.12: NO₃-Lebensdauer und NO₃-Produktionsrate im Vergleich. Die geschlossenen Kreise stehen für Messungen oberhalb der Nachweisgrenze und offene Quadrate für Maximalwerte.

7.2.2.2 (Irreversible) Homogene NO₃-Verluste

Potentielle Verlustreaktionen von NO₃ sind Reaktionen mit NO und organischen Verbindungen.

Reaktion mit NO:

Mit einer Reaktionskonstanten von $k_{2.6} = 2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verläuft die Reaktion von NO₃ mit NO (R2.6) sehr schnell ab. NO-Messungen während Koller-1991 liegen nicht vor. Unter der Annahme, daß die Lebensdauer von NO₃ ausschließlich durch NO begrenzt wird, lassen sich NO-Maximalkonzentrationen mit Hilfe von $k_{2.6}$ und der gefundenen NO₃-Lebensdauer abschätzen. In Tabelle 7.2 sind die abgeschätzten NO-Maximalkonzentrationen aufgelistet. Geht man darüber hinaus davon aus, daß alles NO₂ ursprünglich als NO emittiert (Verbrennungsprozesse im Straßenverkehr und Hausbrand) und über Reaktion mit Ozon (R2.7) und zu NO₂ konvertiert wurde, dann läßt sich aus den NO(max)-Abschätzungen und den NO₂-Messungen die nötigen zeitlichen Abstände der untersuchten Luftmassen zu einer hypothetischen NO-Quelle abschätzen (Gleichung 7.7) Mit Hilfe der Windgeschwindigkeit gewinnt man aus den zeitlichen Abständen die nötigen räumlichen Abstände für die NO_x-Quelle (Tabelle 7.2).

$$t_{\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2} = \text{LN}\left(\frac{[\text{NO}_2] \cdot a}{[\text{NO}]}\right) \cdot \frac{a}{[\text{O}_3] \cdot k_{\text{NO}+\text{O}_3}} \quad (7.7)$$

a = Mischungsfaktor

Da dieser Ansatz sofortige homogene Mischung unterstellt, wurde ein Mischungsfaktor eingeführt. Nimmt man eine neutral geschichtete Bodeninversionsschicht von etwa 150 m an (vgl. Kapitel 6.2.2), so wird sich eine Abgasfahne (etwa 10 m hohe Schicht) am Boden nach etwa 5 km um etwa 20 m (in der Höhe) aufgeweitet haben [Roedel 1992]. Die mittlere Konzentration von NO_x in dieser Fahne ist dann etwa doppelt so hoch und die mittlere Konzentration von Ozon nur etwa halb so hoch wie auf der Kollerinsel beobachtet (d. h. $a \approx 2$).

Zeit	$[\text{NO}_3]$ $\times 10^7$	$[\text{NO}_2]$ $\times 10^{11}$	$[\text{O}_3]$ $\times 10^{11}$	$[\text{NO}]_{\text{max}}$ $\times 10^9$	Abstand zur NO- Quelle		v_{Wind}	Wind -richtung
	CM^{-3}			CM^{-3}	s	Km	m/s	
6.3. 19:27	< 4.2	5.9	5.4	6.0	1310	2.0	1.5	SW - S
6.3. 20:39	12.7	9.5	6.2	3.6	1357	0.7	0.5	SW
6.3. 21:39	17.5	4.4	6.4	1.2	1362	1.4	1	W
6.3. 22:52	24.4	3.6	6.0	0.7	1535	1.2	0.8	W
7.3. 0:19	< 4.2	4.4	3.5	2.6	2215	1.1	0.5	W - SW
7.3. 1:39	< 4.2	5.3	1.7	1.5	5182	4.1	0.8	W
9.3. 19:58	12.4	3.4	4.7	0.9	1887	4.0	2.1	S - SO
9.3. 21:30	14.9	4.0	3.3	0.6	2947	0.9	0.3	S - SO
9.3. 23:11	15.5	3.0	3.4	0.4	2833	7.1	2.5	S - SO
10.3. 0:34	21.1	3.3	2.7	0.2	3762	7.5	2	S - SO
10.3. 1:31	< 4.2	5.2	1.8	2.5	4761	2.4	0.5	S - SO
10.3. 3:07	8.8	3.9	2.1	0.6	4552	4.6	1	S
10.3. 3:57	< 6.5	3.7	2.2	0.8	4066	1.2	0.3	S
10.3. 18:43	27.9	3.1	11.2	0.9	772	0.2	0.2	S - SW
10.3. 20:25	6.6	12.0	0.52	0.6	21010	14.7	0.7	W

Tabelle 7.2: Abschätzung der maximalen NO-Konzentration und des minimalen NO-Quellenabstandes nach Gleichung 7.7.

In Tabelle 7.2 sind die minimalen Abstände zu den hypothetischen NO-Quellen aufgelistet. Danach läge für die Nacht vom 6.-7. März (außer um 1³⁹) eine NO-Quelle in südlicher bis westlicher Richtung etwa 0.7 km bis 2 km entfernt. In dieser Entfernung ist die Kollerinsel von Auenwäldern und landwirtschaftlichen Flächen umgeben. Die nächste Siedlung beginnt erst in etwa 3 km Entfernung (von der mittleren LP-DOAS-Meßstreckenposition) in westlicher Richtung. In der Nacht vom 9.-10. März schätzt man für Winde aus südlicher bis süd-östlicher Richtung NO-Quellentfernungen von bis zu etwa 7 km ab. In dieser Richtung dehnt sich das Altrhein-Auenwald-Areal über mehr als 5 km zum Rand des nächsten Ortes aus. Hier könnte NO die NO₃-Lebensdauer für einige der Messungen beschränken. In der Nacht vom 10. -11. März errechnet sich für die 18⁴³-Messung eine minimale NO-Quellentfernung von etwa 0.2 km, für 20²⁵-Messung aber etwa 15 km in westlicher Richtung. Die zuletzt genannte Entfernung erfaßt die nächsten, in westlicher Richtung gelegenen Orte sowie einen Autobahnabschnitt, so daß für diese Messung die NO₃-Lebensdauer wahrscheinlich durch NO-Reaktionen beschränkt ist. Für die Mehrzahl der Messungen kann angenommen werden, daß der NO-Einfluß auf die NO₃-Lebensdauer eine nicht dominante Rolle spielt.

Reaktionen mit organischen Verbindungen.

Organische Verbindungen, wie beispielsweise Terpene, können ein wichtiger Reaktionspartner für NO₃ in der bodennahen Troposphäre sein (siehe Kapitel 2.4.3). Viele Kohlenwasserstoffe sind biogenen Ursprungs. Die Meßkampagne Kollerinsel-1991 wurde zu einer Jahreszeit (Februar und März) durchgeführt, während der biologische Aktivitäten noch sehr gering und keine nennenswerte biogene Emissionen zu berücksichtigen sind.

Die Hauptbelastung der lokalen Atmosphäre mit organischen Verbindungen sollte daher aus anthropogenen Quellen (Verbrennung fossiler Brennstoffe) stammen. Vor allem der Kraftfahrzeugverkehr des dichten Straßennetzes der Umgebung sollte die Emissionen dominieren. Darüber hinaus existieren im Raum Ludwigshafen (etwa 25 km nord-nordwestlich der Kollerinsel) große Industrieanlagen für chemische Produkte, von denen Emissionen organischer Verbindungen ausgehen. Während der NO₃-Messungen, die hier diskutiert werden, lag dieser Windrichtungssektor jedoch nicht vor und direkter Antransport wird ausgeschlossen.

Für die aktuelle Belastung mit organischen Verbindungen während der Meßkampagne liegen keine Messungen vor. Typischerweise kann man innerhalb von Großstädten Summenkonzentrationen von organischen Verbindungen in der Größenordnung von bis zu etwa 50 ppb finden. Außerhalb dichter großstädtischer Ansiedlungen eher in der Größenordnung von 5 ppb. Eine Möglichkeit der Abschätzung bietet der Bezug zu NO₂. Der Kohlenwasserstoffausstoß aus Kraftfahrzeugen entspricht etwa 10 gew.% bis 15 gew.% des zugehörigen NO_x-Ausstoßes. Für NO₂-Werte von typischerweise 40 ppb entspricht dies etwa 5 ppb. Organische Verbindungen aus dem Kraftfahrzeugausstoß bestehen vor allem aus C₁-C₁₀-Alkane, -Alkene sowie Ketone (n-Butan, Isopentan, Ethan, Propan, Isobutan, n-Pentan, Acetylen, Toluol, Propen und andere). Die zugehörigen Reaktionskonstanten mit NO₃ liegen im Bereich zwischen 10⁻¹⁷ cm³s⁻¹ und 10⁻¹⁴ cm³s⁻¹ (vgl. Kapitel 2.4.3). Geht man von etwa 4 ppb organischer Verbindungen und einer maximalen Reaktionskonstanten mit NO₃ von 10⁻¹⁴ cm³s⁻¹

aus, so errechnet man eine zugehörige minimale NO_3 -Lebensdauer von etwa 1000 s. Diese Lebensdauer ist mindestens einen Faktor 8 höher, als die gefundenen NO_3 -Lebensdauern. Damit darf angenommen werden, daß Reaktionen mit organischen Verbindungen nur einen vernachlässigbaren Beitrag zum NO_3 -Abbau leisteten.

7.2.2.3 NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewicht

Mit einer zugehörigen NO_3 -Lebensdauer von typischerweise nur 2 Sekunden, ist die Reaktion von NO_3 mit NO_2 zu N_2O_5 (Reaktion R2.8) die dominierende NO_3 -Reaktion. Diese schnelle Reaktion ist eine Folge der hohen NO_2 -Konzentration während Koller-1991. Nimmt man sofortigen N_2O_5 -Verlust an (d.h. keine NO_3 -Rückproduktion durch thermischen N_2O_5 -Zerfall, Reaktion R2.10), so erhält man NO_3 -Gleichgewichtskonzentrationen ($[\text{NO}_3]^*$, Gleichung 2.5) die etwa 1/50 bis 1/10 der tatsächlich gemessenen Werte betragen (Abbildung 7.13). Dies zeigt zum einen, daß der N_2O_5 -Zerfall einen wichtigen Beitrag zur NO_3 -Bilanz liefert, zum anderen, daß die N_2O_5 -Lebensdauer im wesentlichen durch den unimolekularen Zerfall bestimmt sein muß (sonst wäre die NO_3 -Konzentration niedriger). Ein Gleichgewicht zwischen NO_3 und N_2O_5 stellt sich innerhalb von etwa 2 Minuten ein (bei 10 °C). Die zeitlichen Fluktuationen von NO_2 , O_3 und NO_3 sind mindestens eine Größenordnung langsamer als die Gleichgewichtseinstellzeit. Daher darf vom NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichtsfall ausgegangen werden.

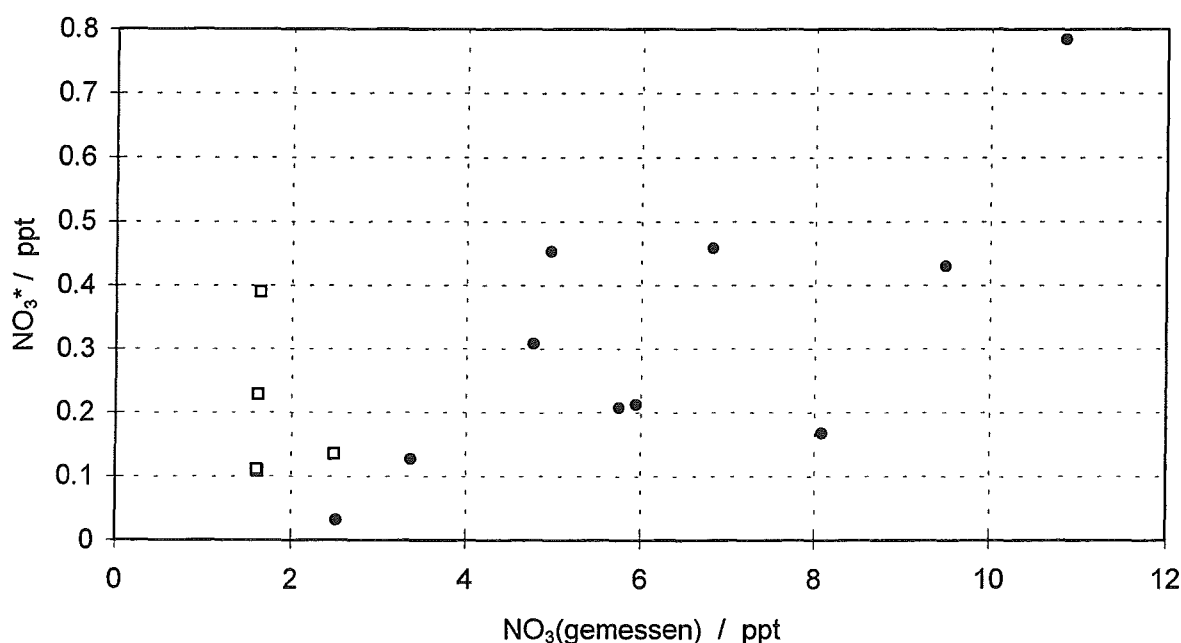


Abbildung 7.13: Vergleich der hypothetischen NO_3 -Gleichgewichtsmischungsverhältnisse ohne thermischen N_2O_5 -Zerfall mit der gemessenen Gesamtlebensdauer (Koller-1991).

Die N_2O_5 -Konzentration berechnet sich dann nach Gleichung 2.4. Da die NO_3 -Gesamtlebensdauern etwa 5-mal bis 50-mal höher sind als die Zeitdauer bezüglich NO_3 -Konvertierung zu N_2O_5 , können direkte NO_3 -Verluste (über weitere Reaktanten X_i in Gleichung 2.4) für die Bestimmung des NO_3 - N_2O_5 -Gleichgewichts vernachlässigt werden. Die berechneten N_2O_5 -Werte schwanken zwischen 0.6 ppb und 1.1 ppb und sind etwa 2 Größenordnungen

höher als die zugehörigen NO₃-Meßwerte (Abbildung 7.14). Die errechneten N₂O₅-Lebensdauern variieren damit zwischen 0.5 Stunden und 4 Stunden. Die Berechnungen gelten auch bei Gegenwart von weiteren N₂O₅-Senken, außer dem unimolekularen N₂O₅-Zerfall. Das Verhältnisses $[N_2O_5]/[NO_3] \approx 100$ legt den Verdacht nahe, daß Verluste im NO₃-N₂O₅-System über den N₂O₅-Pfad laufen sollten.

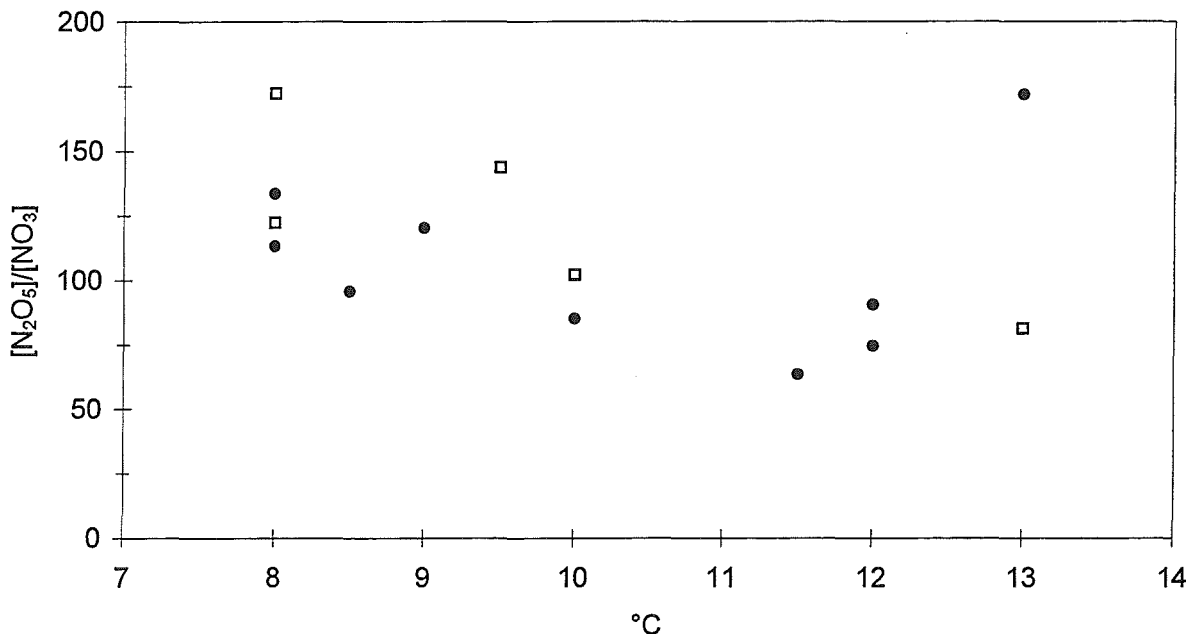


Abbildung 7.14: Verhältnis von N₂O₅ zu NO₃ Konzentration während Koller-1991.

7.2.2.4 Homogene Reaktion von N₂O₅ mit H₂O

Aus den N₂O₅-Lebensdauern kann eine maximale Reaktionskonstante für die Reaktion mit Wasser (gemäß $k_{2.15} = 1/(\tau_{N_2O_5} \times [H_2O])$) berechnet werden. Die beiden niedrigsten Werte liefern die Messung vom 10. März (00³⁴ und 20²⁵). Allerdings ist die Interpretation der Messung um 20²⁵ problematisch (siehe Abschnitt 7.2.1.4). Auf der Basis der Messung um 00³⁴ (Umgebungstemperatur etwa 5°C) errechnet sich:

$$k_{2.15} \leq 2.9 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7.8)$$

Der Wert liegt in dem Bereich der niedrigsten Ergebnisse anderer Autoren ($\{2.6 - 3.0\} \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Kapitel 2.4.4, vgl. Messungen in Jülich 1990 Abschnitt 7.1.2). Berechnet man auf der Basis von $k_{2.15} = 3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ die zugehörige NO₃-Lebensdauer für alle Meßpunkte, so ergeben sich Werte in der Größenordnung der gefundenen NO₃-Gesamtlebensdauern (Abbildung 7.15). Verwendet man $k_{2.15} = 2 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (aus den Abschätzungen der Jülich-1990 Kampagne), kann immer noch ein bedeutender Anteil der NO₃-Lebensdauer quantitativ erklärt werden. Eine klare Korrelation zwischen den so errechneten und gemessenen τ_{NO_3} zeichnet sich aber nicht ab, und die Erklärung der NO₃-Lebensdauer über homogene H₂O-N₂O₅-Reaktion bleibt hypothetisch.

Abgesehen von möglichen homogenen Wassereaktionen werden weitere homogene Verlustreaktionen für N_2O_5 nicht berücksichtigt (vgl. Kapitel 2).

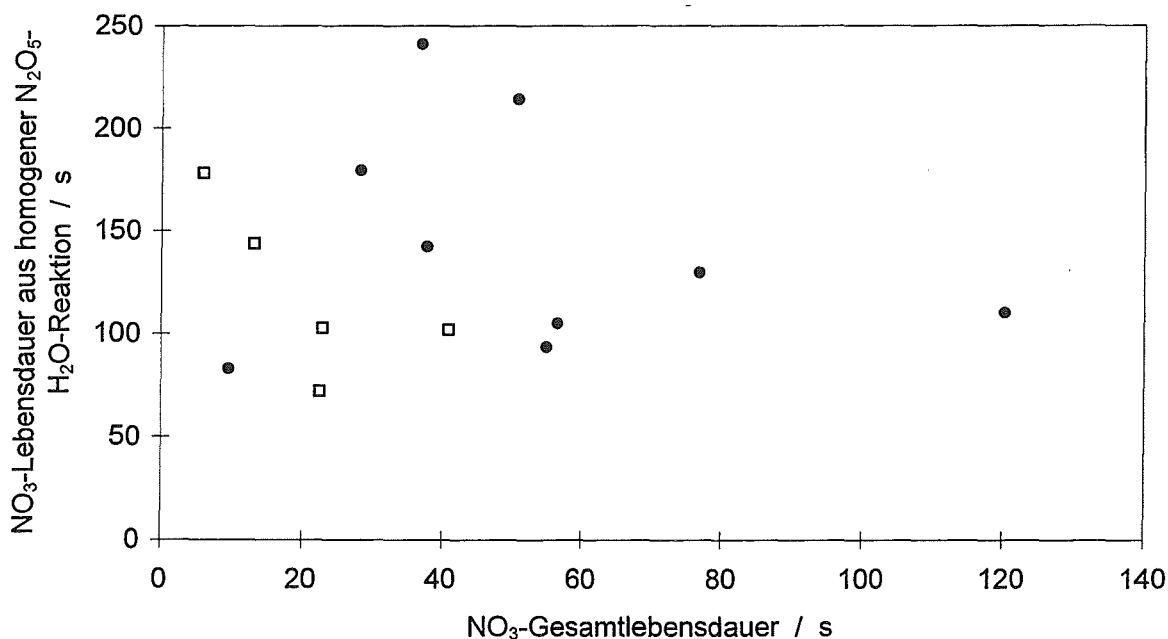


Abbildung 7.15: Gegenüberstellung von $\tau(\text{NO}_3)$ -gemessen mit dem korrespondierenden $\tau(\text{NO}_3)$ aus der Reaktion $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (R2.15 für $k_{2.15} = 3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

7.2.2.5 Heterogene Reaktionen

Die Abbildung 7.16a und 7.16b zeigen die NO_3 -Gesamtlebensdauer als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit und der Nephelometermessungen. Ein Trend ist nicht zu erkennen. Die Beobachtung von geringen NO_3 -Lebensdauern (wenige Minuten und weniger) bei hohen Luftfeuchtigkeiten stimmt mit früheren Beobachtungen anderer Autoren überein (vgl. Kapitel 2.6). Bei diesen hohen $[\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{NO}_3]$ -Verhältnissen könnte vermutet werden, daß heterogene N_2O_5 -Reaktionen die Verluste im NO_3 - N_2O_5 -System bestimmen. Aber die Lebensdauer von N_2O_5 zeigt keine empirische Abhängigkeit von der Luftfeuchte oder dem Nephelometersignal (Abbildung 7.16c und 7.16d).

Mit Hilfe der Gleichung 2.2 läßt sich die Lebensdauer für NO_3 und N_2O_5 für heterogene Verluste von NO_3 beziehungsweise N_2O_5 abschätzen. Geht man von einer Aerosolgröße von $d_a = 0.5 \mu\text{m}$ und $\gamma(\text{NO}_3) = 1$ (vgl. Messungen Jülich-1990) und $\gamma(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.05$ (vgl. Tabelle 2.8), so findet man (Abbildung 7.16e und 7.16f), daß die gerechneten Lebensdauern für N_2O_5 etwa 2 Größenordnungen kleiner sind als die beobachteten. Für NO_3 besitzen gerechnete, wie gemessene Lebensdauern die gleiche Größenordnung. Ein Korrelation liegt aber nicht vor.

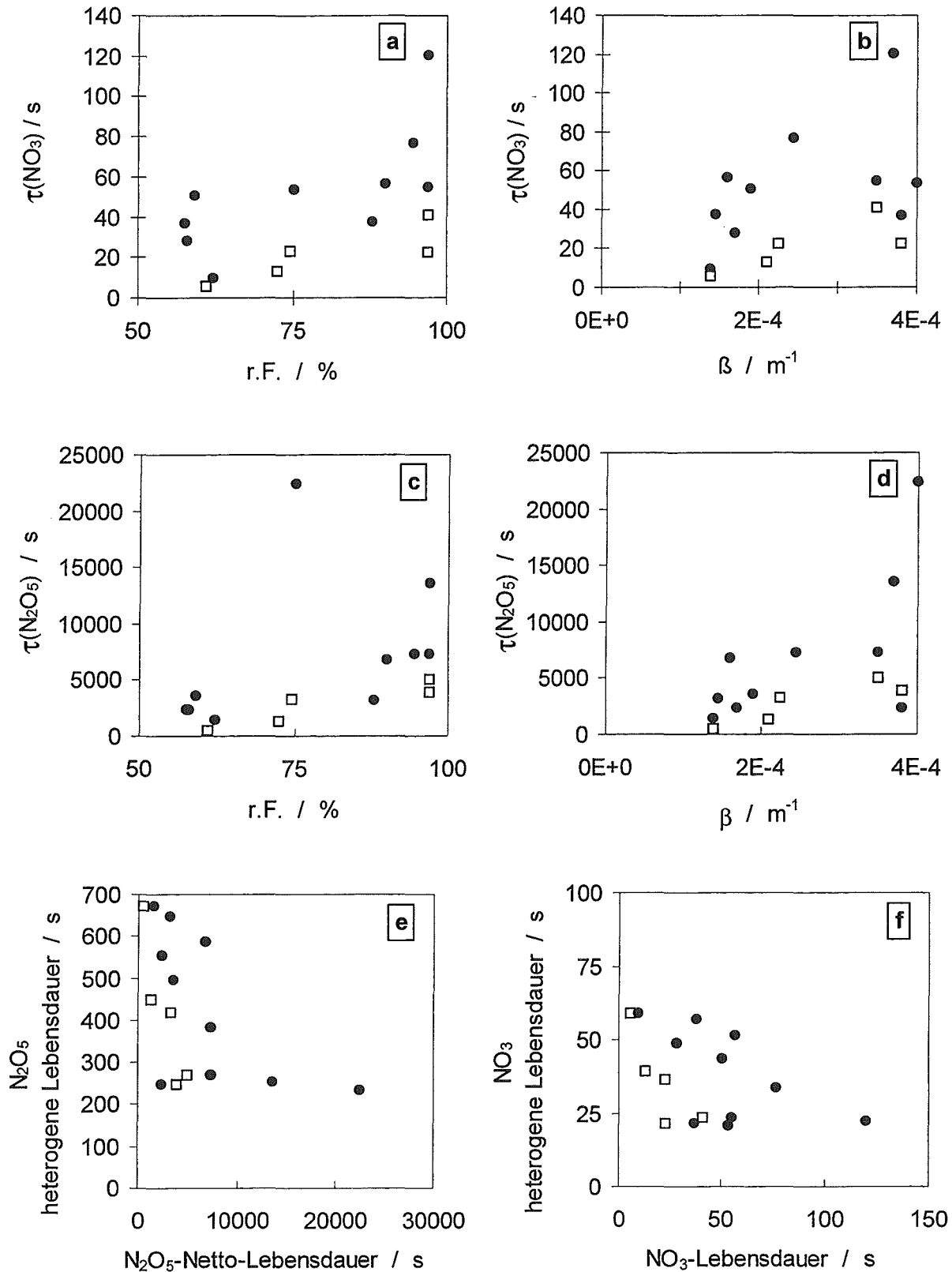


Abbildung 7.16: Gegenüberstellung der gemessene NO₃-Lebensdauer und N₂O₅-Netto-Lebensdauer (nach Berücksichtigung des thermischen Zerfalls) mit der relativen Luftfeuchte, dem Nephelometersignal und der Abschätzung der heterogen Lebensdauer.

Die nach Gleichung 2.2 abgeschätzte Lebensdauer hängt maßgeblich von der Wahl des Massenakkommodationskoeffizienten ab. Wählt man für die Berechnung von $\tau(\text{NO}_3)$ $\gamma = 0.01$ (ein Wert der den Abschätzungen in der Literatur näher kommt - siehe Diskussion Jülich-1990), so nimmt $\tau(\text{NO}_3)$ einen etwa 2 Größenordnungen höheren Wert an. Das heißt, heterogene Verluste können die beobachteten NO_3 -Lebensdauern für Koller-1991 nur dann erklären, wenn man $\gamma(\text{NO}_3) \approx (0.5 - 1)$ ansetzt.

7.2.2.6 Trockene Deposition

Trockene Deposition kann eine wirksame Senke für atmosphärische Spurengase sein. In Bodennähe, wie bei den Messungen während Koller-1991, kann trockene Deposition einen wesentlichen Anteil der $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ -Verluste ausmachen. Auf der Basis der gewonnenen Daten lassen sich aber nur grobe Abschätzungen vornehmen.

Für niedrige Windgeschwindigkeiten konnte tatsächlich ein vertikaler Gradient für SO_2 und NO_2 beobachtet werden (Abbildung 7.10), ein klarer Beweis für die trockene Deposition dieser Gase auf der Kollerinsel. In den meisten Fällen waren die untersten 10 Meter über dem Boden aber gut durchmischt. Als konservative Abschätzung für eine benötigte minimale NO_3 -Depositionsgeschwindigkeit sei angenommen daß NO_3 innerhalb einer Inversionschichthöhe von nur 10 m (das Ende der oberen Langpfadstrecke befand sich in etwa 11.5 m Höhe) trocken deponiert wurde. Der Quotient aus Inversionsschichthöhe (10 m) und NO_3 -Lebensdauer (50 s) liefert einen groben Schätzwert der Depositionsgeschwindigkeit von 20 cm/s (ein Wert, der schon rein kinetisch nicht möglich ist). Typische Depositionsgeschwindigkeiten von Spurengasen über dem Boden liegen bei weit weniger als 1 cm/s. Daraus kann geschlossen werden, daß trockene NO_3 -Deposition keinen nennenswerten Beitrag zum NO_3 -Verlust geliefert hat.

Die Lebensdauer für N_2O_5 war etwa 2 Größenordnungen höher als von NO_3 . Führt man die gleiche grobe Abschätzung wie für NO_3 durch, so erhält man einen realistischen Wert für die minimale Depositionsgeschwindigkeit von N_2O_5 von etwa 0.2 cm/s. Geht man allerdings von einer typische SBI-Höhe von etwa 200 m aus (siehe Kapitel 6.2) erhält man einen unrealistisch hohen Wert von 4 cm/s. Da konkrete Temperaturhöhenprofile nicht zu vorliegen, können detailliertere Abschätzungen des vertikalen Transportes nicht vorgenommen werden. Wesentliche N_2O_5 -Verluste (und damit NO_3 -Verluste) über trockene N_2O_5 -Deposition (während Koller-1991) sind deshalb nicht auszugeschließen. Eine Verifizierung ist aber auf der Basis der vorliegenden Messungen nicht möglich.

7.2.3 Zusammenfassende Bewertung der Koller-1991-Resultate

Während der Meßkampagne auf der Kollerinsel (März 1991) konnten wegen des meist gänzlich verschwundenen Ozons nur wenige NO_3 -Messungen durchgeführt werden. Bei Temperaturen um 10 °C und relativen Luftfeuchten von etwa 60 % bis 100 % wurden NO_3 -Mischungsverhältnisse zwischen 2 ppt und 11 ppt gemessen. Dabei gelang es, NO_3 -

Lebensdauern zwischen 10 Sekunden und 2 Minuten nachzuweisen. Niedrige Temperaturen und hohe NO₂-Mischungsverhältnisse (bis zu 60 ppb) verschoben das NO₃-N₂O₅-Gleichgewicht zugunsten von N₂O₅. Aus den Messungen wurden unerwartet hohe N₂O₅-Mischungsverhältnisse von typisch 1 ppb berechnet.

Für die Nächte, in denen NO₃ beobachtet werden konnte, wurden mit Hilfe von Abschätzungen homogene Reaktionen (abgesehen von NO-NO₃-Reaktionen) als bedeutende Senke für NO₃ und N₂O₅ verworfen. Auf den ersten Blick werden die Hauptverluste für NO₃ über den N₂O₅-Pfad erwartet (N₂O₅-Konzentrationen waren etwa 100-mal höher als die NO₃-Konzentrationen). Die Untersuchung möglicher heterogener Reaktionen auf der Basis von Nephelometermessungen zeigt aber, daß die hohen N₂O₅-Konzentrationen nicht erklärt werden können. Die N₂O₅-Lebensdauern lagen 2 Größenordnungen höher als die berechneten heterogenen Verluste erwarten lassen.

Nimmt man einen NO₃-Akkommodationskoeffizient $\gamma(\text{NO}_3)$ nahe 1 an, dann können die Berechnungen der NO₃-Lebensdauern für heterogene NO₃-Verluste die Größenordnung der beobachteten NO₃-Lebensdauern erklären. Einen empirischen Zusammenhang zwischen den berechneten und den beobachteten NO₃-Lebensdauern gibt es jedoch nicht. Akzeptiert man einen Wert $\gamma(\text{NO}_3)$ nahe 1 (siehe hierzu die Diskussion der Messungen Jülich-1990, Abschnitt 7.1.3), dann erscheint die Interpretation der gemessenen NO₃-Lebensdauer über heterogene NO₃-Reaktionen am plausibelsten, da - im Gegensatz zu den anderen diskutierten NO₃-Verlustprozessen (außer über NO-NO₃-Reaktionen) - die Größenordnung der gemessenen NO₃-Lebensdauern erklärt werden kann.

Es muß jedoch bedacht werden, daß der zugrundeliegende Datensatz auf wenige Meßparameter und NO₃-Messungen beschränkt ist. Für Kohlenwasserstoffe und NO lagen keine Messungen vor und deren Einfluß konnte nur abgeschätzt werden. Insbesondere NO könnte die NO₃-Lebensdauer maßgeblich bestimmt haben. Für mindestens 3 Messungen muß der NO-Einfluß als dominant angenommen werden. Neben unberücksichtigten homogenen oder heterogenen Reaktionen bleibt auch die Bedeutung der trockenen Deposition von N₂O₅ ungeklärt. Auch reichten die zur Verfügung stehenden Instrumente nicht aus, um die Aerosole in wichtigen Parametern (wie Größenverteilung, chemischer Zusammensetzung, hygroskopischen Eigenschaften) zu charakterisieren. Unter Berücksichtigung des geringen NO₃-Meßdatenumfangs ist die Interpretation der Koller-1991-Ergebnisse daher letztlich nicht eindeutig durchführbar.

Das wichtigste Ergebnis der Koller-1991-Messungen, die unerwartet hohe N₂O₅-Konzentration, hat dennoch Bestand. Die zugehörigen hohen N₂O₅-Lebensdauern (von typisch 5000 s) zeigen unter anderem, daß für Bedingungen der stark anthropogen belasteten Atmosphäre (der Oberrheinebene), der Stickoxidabbau über heterogene N₂O₅-Verluste wesentlich geringer ist (Faktor 10 bis 100) als erwartet.

7.3 Zusammenfassende Bewertung der NO₃-Meßergebnisse von Jülich-1990 und Kollerinsel-1991

Ein gemeinsames Merkmal beider Meßkampagnen war die hohe Belastung mit anthropogenen Spurengasen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Während in Jülich im Sommer das Verhältnis $[\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{NO}_3]$ im Bereich von 15 bis 45 variierte, lagen die Werte auf der Kollerinsel zwischen 80 und 180. Abgesehen von möglichen zeitweiligen NO₃-Verlusten über NO-Reaktionen erscheinen in beiden Fällen dominierende homogene NO₃-Verlustreaktionen wenig plausibel. Dies schränkt die Diskussion über mögliche Abbaupfade auf heterogene Reaktionen für NO₃ und N₂O₅ sowie auf homogene N₂O₅-Reaktionen ein.

Das hohe Verhältnis $[\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{NO}_3]$ läßt zunächst einen dominierenden Abbau über den N₂O₅-Pfad erwarten. Als homogene N₂O₅-Verlustreaktion kommt unter troposphärischen Bedingungen praktisch nur die Reaktion mit Wasser in Betracht (vgl. Kapitel 2.4.1). Aus den Messungen in Jülich konnte nun eine neue Obergrenze für die Reaktionskonstante der homogenen Reaktion $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 290 K) von $k_{2,15}(\text{max}) = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden. Diese Reaktionskonstante ist zu gering um die N₂O₅-Lebensdauern für die meisten Messungen zu erklären. Darüber hinaus zeigte sich keine empirische Abhängigkeit der N₂O₅-Lebensdauern von der relativen oder absoluten Luftfeuchtigkeit. Dominante heterogene N₂O₅-Verluste werden in beiden Fällen ebenfalls verworfen, da die beobachteten N₂O₅-Lebensdauern teilweise mehr als eine Größenordnung über den berechneten Werten liegen. Auch eine Korrelation zwischen den N₂O₅-Lebensdauern und den Aerosolmessungen liegt nicht vor. Schließlich sind die NO₃-Lebensdauern in beiden Fällen unabhängig von den NO₂-Konzentrationen, so daß für die Jülich- und Kollerinselmessungen der N₂O₅-Verlustpfad als untergeordneter Beitrag betrachtet wird.

Dagegen kann für die Messungen in Jülich, die NO₃-Lebensdauer (etwa 100 s bis 1250 s), unter Verwendung einer empirisch gefunden Temperaturabhängigkeit des NO₃-Massenakkommodationskoeffizienten (von $\gamma = 0.05$ bis 0.6), über heterogene NO₃-Verlustreaktionen quantitativ beschrieben werden. Wenn man einen NO₃-Massenakkommodationskoeffizienten von $\gamma \approx 1$ ansetzt, dann läßt sich für die Kollerinsel die Größenordnung der NO₃-Lebensdauern (10 s bis 120 s) ebenfalls über heterogene NO₃-Verluste erklären.

Die Ergebnisse dieser NO₃-Messungen (in einem Regime hoher anthropogener Belastungen) unterscheiden sich von den Ergebnissen weiterer jüngerer Arbeiten, die jeweils in verschiedenen atmosphärischen Regimen durchgeführt wurden. In Langzeituntersuchungen (April 1993 bis Juni 1994) zur NO₃-Lebensdauer auf der Insel Rügen, konnte als Hauptverlustpfad die N₂O₅-Reaktion mit Wasser identifiziert werden [Heintz 1996]. Der Nachweis ergab sich aus einer deutlichen Antikorrelation zwischen der NO₃-Lebensdauer (im Mittel etwa 250 s) mit der NO₂-Konzentration. Darüber hinaus konnte ein Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdruckes und der N₂O₅-Lebensdauer aufgezeigt werden. Auf der Basis der Messungen konnte aber nicht unterschieden werden, ob die N₂O₅-

Verlustreaktionen homogener oder heterogener Natur sind. Auch konnte abgeschätzt werden, daß auf der Insel Rügen die räumliche Entfernungen zu potentiellen Emittenten reaktiver Kohlenwasserstoffe ausreichend groß ist, um homogene NO₃-Reaktionen mit diesen Verbindungen nicht berücksichtigen zu müssen. Unterschiede hierzu zeigten sich bei NO₃-Messungen an der Atlantikküste in Pointe de Penmarc'h (Frankreich) und Tabua (Portugal) [Brauers 1990, Götz *et al.* 1993, 1994]. Die Messungen wurden jeweils im Frühsommer durchgeführt. Wie auf der Insel Rügen lagen die NO₃-Konzentrationen in einem Bereich meist unterhalb von 20 ppt. Jedoch zeigte sich hier, daß homogene NO₃-Reaktionen mit biogenen Kohlenwasserstoffen (vor allem Dimethylsulfid von küstennahen Algenfeldern) die NO₃-Verluste dominieren. Die mittleren NO₃-Lebensdauern lagen hier auch nur bei 100 s bis 200s.

In den oben zitierten Untersuchungen wurden NO₃-Reaktionen mit biogen emittierten Kohlenwasserstoffen und N₂O₅-Reaktionen mit Wasser als wichtige troposphärische NO₃-Senken experimentell verifiziert. Die Messungen wurden in einem maritimen atmosphärischem Regime mit geringer bis mäßiger anthropogener Belastung durchgeführt, in dem NO₃-Lebensdauern zum Teil deutlich höher liegen als unter Bedingungen hoher anthropogener Belastung (in Rügen bis 5600 s). Heterogene NO₃-Reaktionen scheinen unter maritimen Bedingungen eine geringere Rolle zu spielen (NO₃-Akkommodationskoeffizienten auf wäßrigen Salzlösungen (Seesalzaerosol) liegen bei etwa 4×10^{-4} , siehe Tabelle 2.8).

Heterogene NO₃-Senken in der Troposphäre wurden bislang in Untersuchungen noch nicht nachgewiesen. Li *et al.* [1993] führten Messungen von aerosolgetragenen Nitrat (NO₃⁻), NO_x, NO_y, und Ozon in einem ländlichen Gebiet in Ontario (Kanada) durch. Die Autoren modellierten die zeitliche Variation der gemessenen Verbindungen. Ihre Modellrechnung führten zu dem Schluß, daß NO₃⁻ auf Aerosolen zu 80% über die heterogene Reaktion von NO₃ gebildet wird. Heterogene N₂O₅-Reaktionen tragen nur 10 % bei. Aus den berechneten heterogenen Reaktionsraten leiten die Autoren einen NO₃-Akkommodationskoeffizient von $\gamma \approx 1$ ab. Abgesehen vom Grad der atmosphärischen Verschmutzung (von typischerweise 5 ppb bis 10 ppb NO₂ in der Nacht) lassen sich die Untersuchungen von Li *et al.* und die hier vorgestellten Messungen dem gleichen atmosphärischen Regime (durch städtische Abluft verschmutzte kontinentale bodennahe Luftmassen) zuordnen. Innerhalb dieses groben Rahmens sind die Ergebnisse der beiden Untersuchungen konsistent. Beide Untersuchungen berechnen den heterogenen NO₃-Verlust als die dominante NO₃-Senke. Und beide Untersuchungen folgern ein Wert für $\gamma(\text{NO}_3)$ von nahe 1.

Mit den hier vorgestellten Untersuchungen konnte ein quantitativer Zusammenhang zwischen NO₃-Lebensdauer und Aerosolen experimentell aufgezeigt werden. Allerdings reicht der zugrundeliegende Datensatz für einen eindeutigen Beweis nicht aus. Andere Interpretationen der NO₃-Beobachtungen sind denkbar, wenn auch weniger plausibel. Die Analyse der Messungen macht aber deutlich, daß zukünftige Felduntersuchungen zur atmosphärischen Lebensdauer von NO₃ sich nicht auf Messungen in der Gasphase beschränken können und daß der Schlüssel zum Verständnis der nächtlichen NO₃-Chemie in detaillierten Untersuchungen der Verknüpfung von homogenen mit heterogenen Reaktionen liegt.

8 Bromoxidmessungen in der Arktis

Mit den vorliegenden Messungen gelang es erstmalig BrO in der Troposphäre nachzuweisen. Technische Einschränkungen und Randbedingungen während der Feldmeßkampagne (siehe Kapitel 6.3) erlaubten die Gewinnung von nur jeweils 16 Datenpunkten für BrO und Ozon. In Kapitel 5 wurde die Auswertung der Meßspektren beschrieben. Im folgenden Abschnitt (8.1) werden die Ergebnisse vorgestellt und besprochen. Mögliche Interpretationen der BrO-Beobachtungen werden in Abschnitt 8.2 erörtert. Abschnitt 8.3 diskutiert diese Interpretation im Vergleich zu Resultaten anderer Arbeiten.

8.1 Meßergebnisse

8.1.0.1 Überblick und Anmerkungen

Vom 1. bis 20. April 1992 wurden in Alert insgesamt drei deutliche Ozonverlust-Ereignisse beobachtet (Abschnitt 8.1.1). Aufgrund der vorherrschenden meteorologischen Bedingungen (siehe Kapitel 6.3) kam es während dieser Ereignisse stets zu Eisnebelbildung, und damit zu geringen Sichtweiten, so daß insgesamt nur 2 DOAS-Meßpunkte während der Zeiten von abgebautem Ozon erzielt werden konnten. Allerdings liegen 6 weitere Meßpunkte im zeitlichen Übergangsbereich, das heißt, am Beginn oder am Ende eines Ozonverlust-Ereignisses.

Die geringen Sichtweiten führten auch zu langen Signalintegrationszeiten von bis zu über 24 Stunden. Dabei wurden zwangsläufig Fluktuationen in den Konzentrationen von BrO und Ozon herausgemittelt. Es wurde versucht die Zeitintervalle der Signalintegration bezüglich des Beginns des Ozonabfalls zu legen. Dennoch muß erwartet werden, daß mögliche kurzzeitige Maximalwerte der BrO-Konzentration der Beobachtung entgangen sind. Bei 7 Messungen wurde Bromoxid identifiziert. Die gefundenen Mischungsverhältnisse liegen zwischen etwa 7 ppt und 17 ppt. Bei neun weiteren Messungen konnte BrO nicht identifiziert und nur Maximalkonzentrationen bestimmt werden. Die Meßgrenze lag bei etwa 4 ppt. Ozon wurde in allen Messungen (bis auf zwei während eines Ozonverlustereignisses) gefunden (siehe Abschnitt 8.1.1) und variierte im Bereich von nahe 0 ppb bis etwa 50 ppb.

Alle LP-DOAS-Spektren wurden bezüglich BrO, O₃, HONO und CH₂O ausgewertet (siehe Kapitel 5). Abbildung 8.1 zeigt alle DOAS-Ergebnisse für BrO, O₃ und HONO (siehe auch Tabelle A.1).

Für HONO konnten nur obere Grenzwerte der Konzentration ermittelt werden. Der Nachweis von HONO wäre von großem Interesse, da troposphärische Reinluftkonzentrationen bislang noch nicht nachgewiesen sind. Während des PSE-92 gelang es *Li et al.* [1994a] gasphasen- sowie partikelgetragenes Nitrit mit Hilfe von Denuter-Techniken zu bestimmen. Das gasphasen-

Nitrit wurde vollständig als HONO in der Gasphase interpretiert. Danach rangierten die gefundenen HONO-Mischungsverhältnisse im April zwischen etwa 5 ppt und 10 ppt. Die LP-DOAS Messungen von HONO liefern Maximalwerte von 16 ppt bis 320 ppt. Sie schließen die Resultate von *Li et al.* nicht aus, liegen aber meist eine Größenordnung höher. Für weitere Betrachtungen sei daher auf *Li et al.* verwiesen.

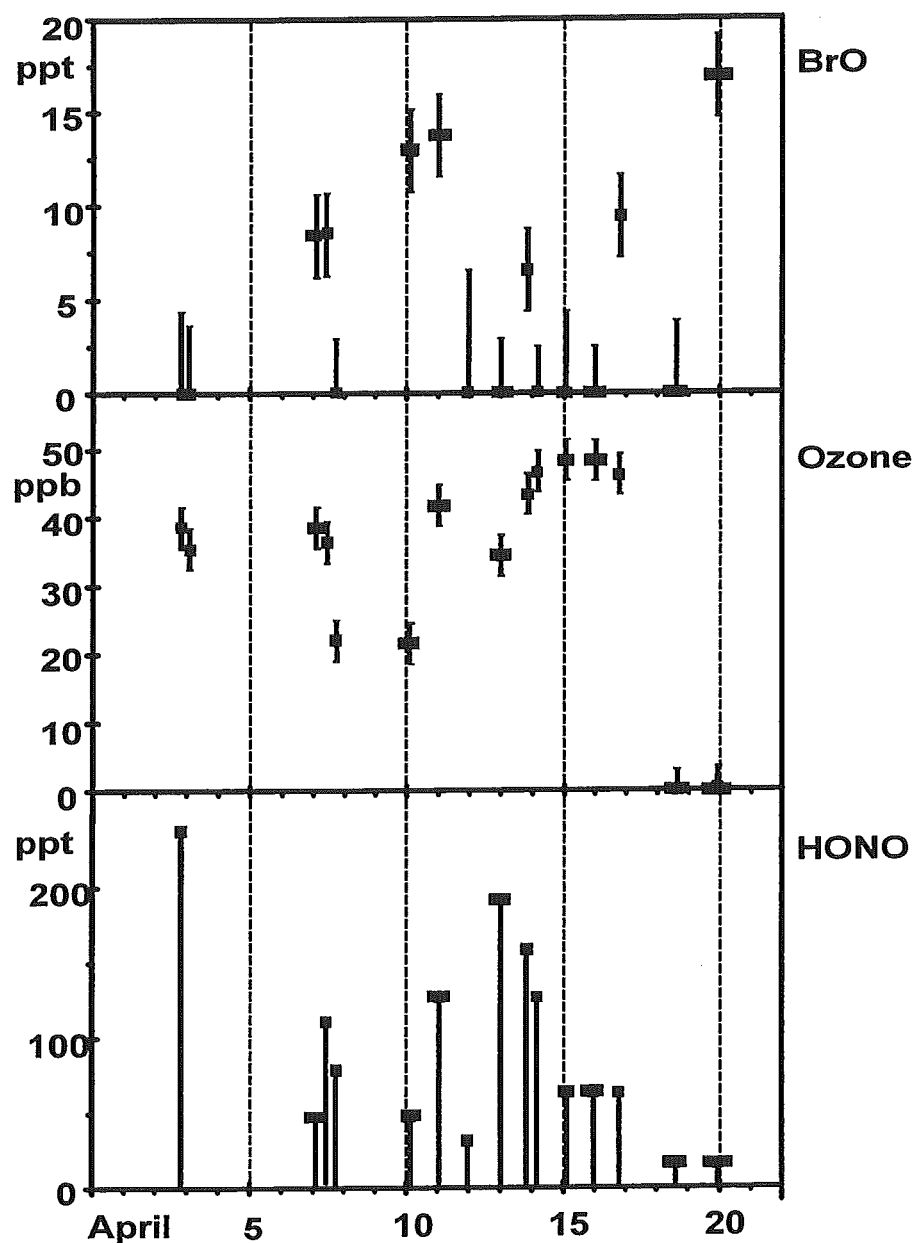


Abbildung 8.1: Übersicht der LP-DOAS Meßergebnisse von BrO, Ozon und HONO in Alert während PSE-92. Für HONO können nur Maximalwerte angegeben werden. Die Fehler wurden gemäß Gleichung 5.1 bestimmt (siehe Kapitel 5). Zeitmarken sind in Ortszeit (= GMT + 4 h) angegeben.

Auch für Formaldehyd konnten nur recht hohe Maximalwerte von etwa 165 ppt bis 3100 ppt abgeschätzt werden. Während PSE-92 wurde von *de Serves* [1994] eine naßchemische Meßmethode (Denutersystem) für CH_2O -Messungen betrieben. *de Serves* konnte Mischungsverhältnisse von 30 ppt bis 600 ppt nachweisen. In allen Fällen lagen die Maximalwerte der LP-DOAS-Resultate deutlich höher (bis zu einer Größenordnung). Daher wird hier auch für Formaldehyd auf den obigen Autor verwiesen.

Eine Tabelle mit allen LP-DOAS-Einzelergebnissen ist im Anhang zu finden..

8.1.1 BrO-Messungen und "Ozone Depletion" im April 1992

Zur besseren Einordnung der BrO-Meßergebnisse werden zuerst die Ozonmessungen vorgestellt.

8.1.1.1 Ozonmessungen

Ozonkonzentrationen am Boden wurden vorrangig mit kommerziellen Ozonanalysatoren (auf der Basis von UV-Absorption) gemessen (*Anlauf et al.* [1994]). Ein Vergleich der Messungen mit den LP-DOAS-Ergebnissen zeigt eine Übereinstimmung innerhalb weniger ppb (Abbildung 8.2). Eine stärkere Abweichung zwischen den beiden Messungen wäre sogar denkbar, denn bei der speziellen orographischen Lage Alerts könnte der genaue Meßort und dessen Höhe über dem Meeresspiegel von Bedeutung sein (vgl. Kapitel 6.3 und Abbildung 6.6). Die geringen Abweichungen bestätigen einerseits die LP-DOAS-Resultate trotz der Probleme der Spektrenauswertung (Kapitel 5.5) und deuten andererseits auf eine relativ homogene Luftmasse zwischen Spektrometer (der Standort der meisten Instrumente der anderen Arbeitsgruppen) und den Retroreflektoren, zumindest bezüglich Ozon, hin.

Abbildung 8.2 zeigt den Ozonkonzentrationsverlauf in Alert vom 2. bis 21. April 1992. Drei deutliche Ozonverlust-Ereignisse sind zu erkennen: Am 4. bis 5. April, vom 8. bis 10. April und vom 17. bis 19. April. Auch am 20. April wurden niedrige Ozonwerte gemessen. Diese Messungen können aber nicht einfach einem bestimmten Ereignis zugeschrieben werden. Nach *Hopper und Hart* [1994] begann hier eine großräumig instabile meteorologische Lage, die möglicherweise eine lokal turbulente Mischung von ozonreicher Luft (von grönländischen Gebirgsregionen kommend) mit praktisch ozonfreier Luft des arktischen Beckens, nach Alert heranzuführte. Auch die kurzen Einbrüche im Ozonsignal, wie beispielsweise am 11. April, sind meteorologische Ereignisse und können auf eine lokal instabile Schichtung der bodennahen Inversionsschicht (SBI) bei Alert zurückgeführt werden, bei der der Meßort kurzzeitig unter Einfluß der Luftmasse der SBI gerät (siehe hierzu Kapitel 6.3.2.1). Der Zusammenhang zwischen meteorologischen Randbedingungen und den Ergebnissen der LP-DOAS-Beobachtungen wird in Abschnitt 8.1.3 näher diskutiert.

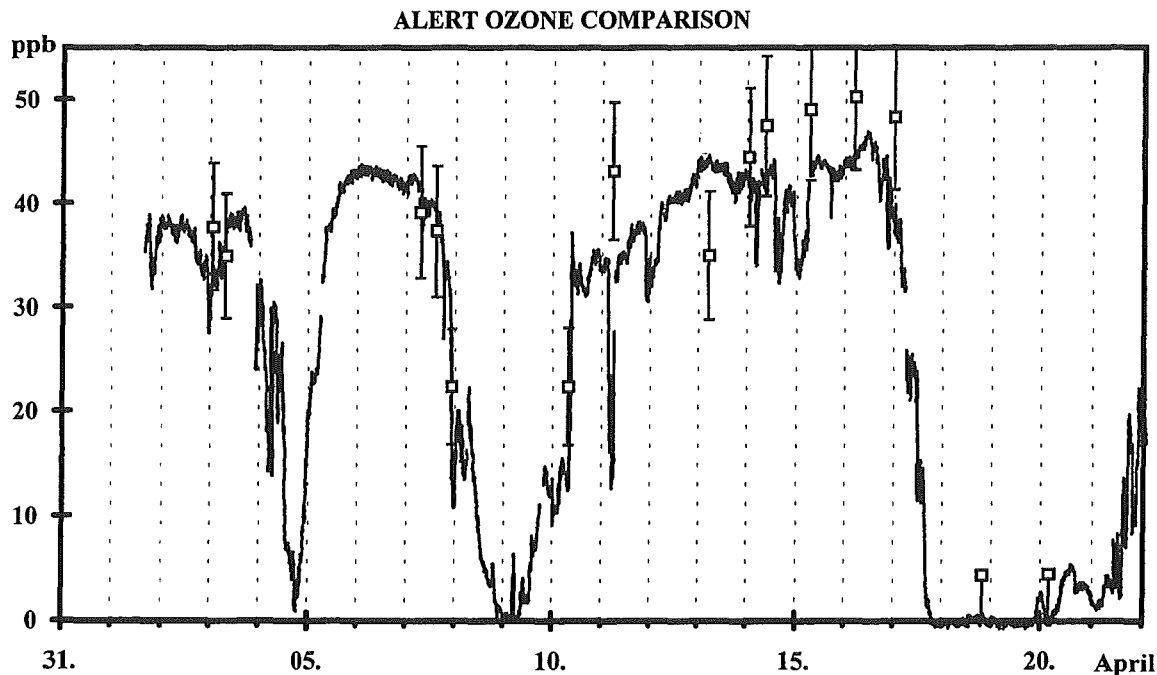


Abbildung 8.2: Vergleich der LP-DOAS Ozonmessungen (Quadrate mit Fehlerbalken) mit Messungen von Anlauf et al. [1994] (durchgezogene Linie). Zeitmarken in Greenwich Zeit (GMT) 0°.

8.1.2 Messungen von Bromoxid

8.1.2.1 Vergleich der BrO und Ozon Messungen

In Kapitel 3 wurde der katalytische Ozonabbau über BrO_x als mögliche Ursache des *Tropospheric Ozone Depletion* angesprochen. Der Vergleich des gefundenen Ozons mit BrO-Resultaten zeigt, daß die höchsten BrO-Werte bei niedrigen Ozonkonzentrationen gefunden wurden und umgekehrt, daß bei ungestörter Ozonkonzentration die BrO-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Eine lineare Korrelationsanalyse von BrO und Ozon (LP-DOAS Daten) liefert eine Antikorrelation von $r = -0.77$ auf der Basis der Wertepaare für BrO-Werte oberhalb der Nachweisgrenze. Allerdings eignet sich diese Antikorrelation nicht für eine Interpretation, denn zum einen basiert die Rechnung auf einer geringen Anzahl von Datenpunkten und zum anderen müssen systematische Fehler des Verhältnisses $[\text{O}_3]/[\text{BrO}]$ erwartet werden. Denn aufgrund der langen Signalintegrationszeiten der Einzelmessung wurden Ozon- und mögliche BrO-Fluktuationen herausgemittelt. Da der Zusammenhang zwischen beiden Fluktuationen unbekannt ist und weil das $[\text{O}_3]/[\text{BrO}]$ -Verhältnis durch diese Fluktuationen stark beeinflusst wird, ist ein systematischer Fehler auf die $[\text{O}_3]/[\text{BrO}]$ -Korrelation nicht abschätzbar. Die vorliegende Antikorrelation kann also nicht quantitativ bewertet werden. Eine Klassifizierung der Beobachtungen macht aber ein qualitatives Muster der Konzentrationsschwankungen deutlich (siehe Abschnitt 8.1.2.2).

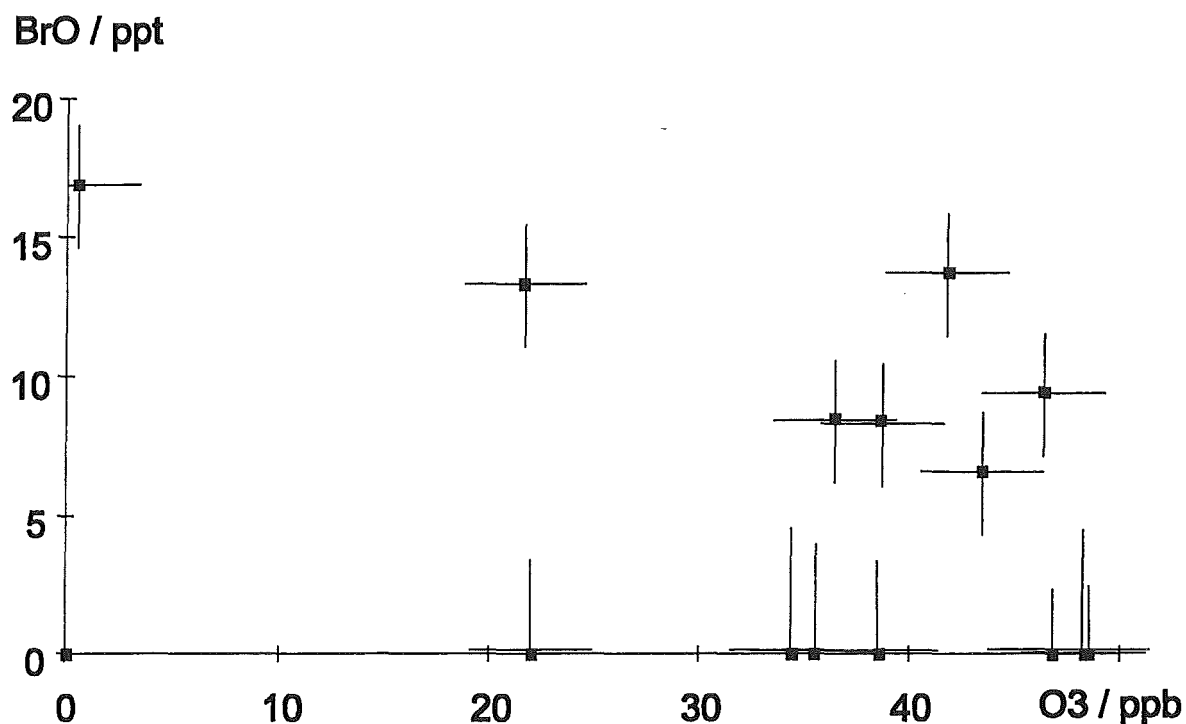


Abbildung 8.3 Korrelationsplot der DOAS-Messungen BrO gegen Ozon. Für BrO-Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gibt es eine leichte Antikorrelation ($r = -0.77$), siehe Text.

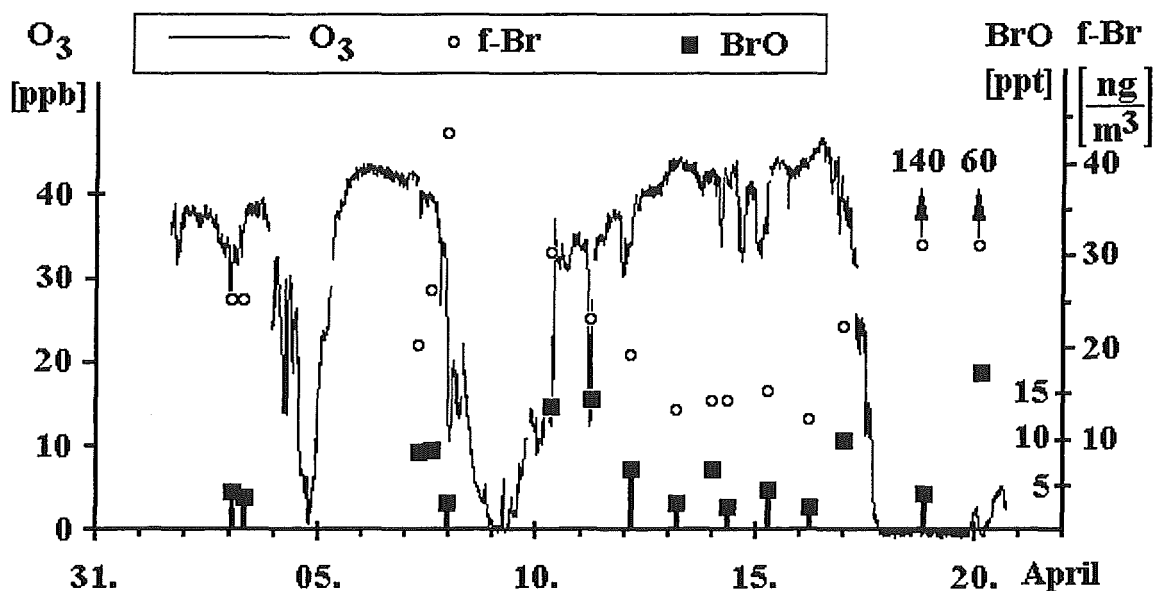


Abbildung 8.4: Vergleich von Ozon [Anlauf et al. 1994] mit BrO und Brom auf Filter f-Br [Barrie et al. 1994a].

8.1.2.2 Klassifizierung der BrO-Ereignisse und Vergleich von BrO mit anderen Bromverbindungen

Die starke Antikorrelation von Filter-Brom (f-Br) und Ozon früherer Messungen (siehe Kapitel 3) war der erste Hinweis für einen möglich BrO_x-katalisierten Ozonabbau. Auch während *PSE-92* wurde in parallelen Experimenten Filterproben von Luft gesammelt (Sammelzeit 24 Stunden pro Probe) [Barrie *et al.* 1994] und auf Brom (Aerosol-Br sowie Br₂, HBr, HOBr und BrNO₃ aus der Gasphase angenommen) untersucht. Die Meßwerte der April-Proben liegen zwischen 10 und 150 ng/m³ (ng Excess-Brom pro m³ gefilterter Luft). In Abbildung 8.4 und Tabelle 8.1 sind die f-Br-Werte aufgeführt (für die Zeiten, in denen BrO-Messungen vorliegen). Einen einfachen Zusammenhang zwischen den BrO-Werten und f-Br-Werten gibt es nicht (Korrelation aller Daten liefert $r = 0.35$). Auch eine Koinzidenz jeweils erhöhter Werte liegt nicht vor. Erhöhte BrO-Werte treten aber nur auf, wenn auch die f-Br-Werte erhöht sind (siehe Tabelle 8.1). Allerdings scheint sich ein Muster für die BrO-, Ozon-, und f-Br-Meßwerte abzuzeichnen:

Es können vier verschiedene Klassen von Ereignissen unterschieden werden:

- | | |
|------------------------|--|
| BrO-Ereignis-Klasse A: | Beobachtung erhöhter BrO-Werte (> 4 ppt) während der Phase sich ändernder Ozonkonzentration. |
| BrO-Ereignis-Klasse B: | Bei Ozonkonzentrationen nahe 0 ppb wird kein BrO gemessen. |
| BrO-Ereignis-Klasse C: | BrO-Werte liegen unterhalb der Meßgrenze und auch die Bromkonzentrationen der Filter sind nicht erhöht (bei ungestörtem Ozon). |
| BrO-Ereignis-Klasse D: | BrO-Werte liegen unterhalb der Meßgrenze, aber die Bromkonzentrationen der Filter sind erhöht (bei ungestörtem Ozon). |

Während der Phasen sich ändernder Ozonkonzentration (Ereignis-Klasse A, z.B. am 7. April und 16. April) sind sowohl die f-Br- als auch die BrO-Werte erhöht und sogar deutlich korreliert ($r = 0.82$). Wohingegen während der Zeit von komplett abgebautem Ozon (Ereignis-Klasse B, z.B. am 18. April) die f-Br-Werte stark erhöht sind, aber die BrO-Werte unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Dieses Verhaltensmuster ist in Übereinstimmung mit dem BrO_x-katalysierten Abbauprozess von Ozon (siehe Abschnitt 8.2.1).

Die deutliche Korrelation erhöhter BrO-Werte mit f-Br scheint auf Brom von Aerosolen als mögliche Quelle für BrO hinzudeuten. Aber wie Barrie *et al.* [1994a] und Li *et al.* [1994b] zeigen, muß der überwiegende Teil des Filter-Broms anorganischem Brom der Gasphase zugeschrieben werden (s.u.). Darüber hinaus zeigen die Messungen vom 3. April, daß erhöhte f-Br-Werte (bei ungestörtem Ozon) nicht notwendigerweise mit erhöhten BrO-Werten einhergehen. Das heißt, das neben erhöhten Konzentrationen organischer oder anorganischer Bromspezies noch andere Bedingungen erfüllt sein müssen, damit erhöhte BrO-Konzentrationen vorliegen.

Ortszeit April 1992	BrO ppt	f-Br ng/m ³	Ozon Abbau	Ereignis Klasse
2. 19:58	< 4.3	25	(?)	D
3. 01:59	< 3.6	25	(?)	D
7. 3:00	8.6	20	in Gang	A
7. 10:44	8.7	26	in Gang	A
7. 18:26	< 3.0	43	(ja)	(B)
10. 3:30	13.5	30	in Gang	A
11. 1:26	14.2	23	in Gang	A
11. 23:50	< 6.6	19	nein	C
13. 1:00	< 3.0	13	nein	C
13. 20:45	6.7	14	(nein)	(C)
14. 4:36	< 2.5	14	nein	C
15. 2:39	< 4.4	15	nein	C
16. 0:49	< 2.6	12	nein	C
16. 19:59	9.8	22	in Gang	A
18. 15:31	< 3.9	140	ja	B
19. 23:29	17.3	60	in Gang	A

Tabelle 8.1: Charakterisierung der verschiedenen BrO Ereignisse nach Klassen A bis D (siehe Text). Die Werte für Filter-Brom (f-Br) sind von Barrie et al. [1994a] übernommen.

Yokouchi et al. [1994] haben Messungen der bromierten Spezies CHBr_3 , CH_2BrCl , CHBr_2Cl und CHBrCl_2 durchgeführt. Abgesehen von Bromoform gibt es keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen BrO und diesen Verbindungen. Die Autoren zeigen, daß Bromoform stark mit Ozon antikorreliert ist, was auf eine mögliche BrO_x -Quelle aus der Photolyse von Bromoform deutet. Bei starker Ozon- CHBr_3 -Antikorrelation und leichter BrO-Ozon-Antikorrelation (Abbildung 8.3) ergibt sich schließlich eine leichte Korrelation von Bromoform mit BrO. Die gefundenen Bromoformmischungsverhältnisse liegen zwischen nur 1 ppt und 3 ppt. Selbst bei Überführung des gesamten Broms der Bromoformmoleküle zu BrO, reicht die resultierende BrO-Konzentration von weniger als 10 ppt nicht aus, den beobachteten Ozonverlust zu bewirken (siehe Abschnitte 8.2, 8.3). Daher scheint die Photolyse von Bromoform weder die erhöhten BrO-Werte, noch die Antikorrelation mit Ozon erklären zu können.

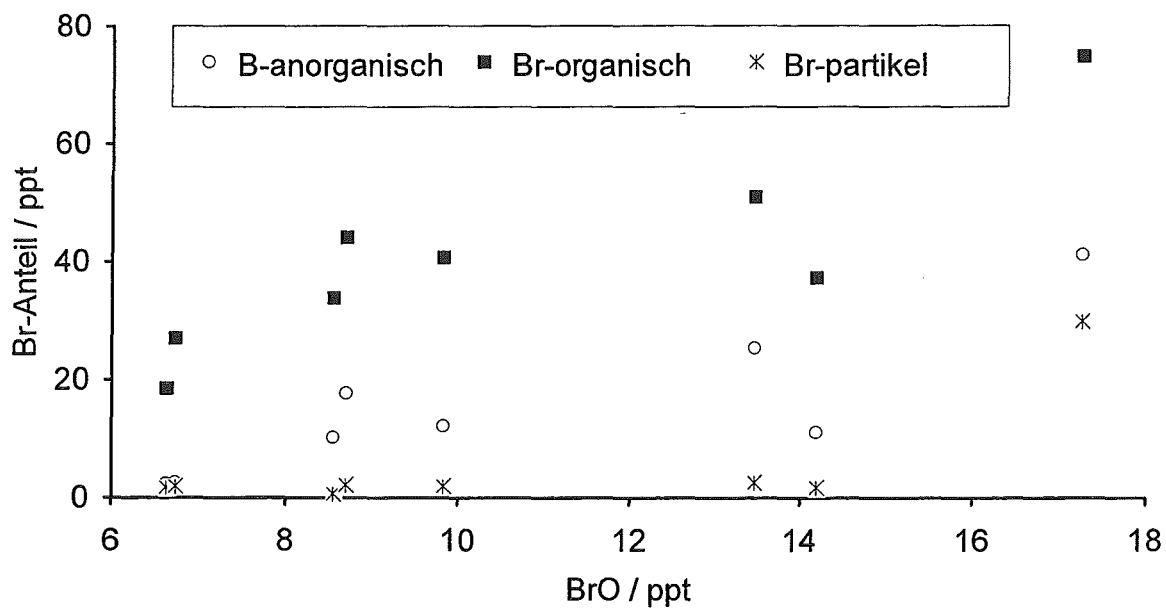


Abbildung 8.5: Fraktionen des totalen Brombudgets nach *Barrie et al. [1994a]* und *Li et al. [1994b]* als Funktion von $[BrO]$ (für $[BrO] > 4$ ppt).

Li et al. [1994b] und *Barrie et al. [1994a]* haben mit Hilfe von Filter-Denuter-Kombinationen versucht das gesamte Brombudget zu erfassen und nach den Anteilen, organisch in Gasphase, anorganisch in Gasphase (Br_2 , HBr , $HOBr$ und $BrNO_3$ angenommen) und anorganisch auf Aerosolen, zu differenzieren. Abbildung 8.5 zeigt eine deutliche Korrelation dieser Komponenten (außer für Partikel-Br) mit BrO für den Zeitraum erhöhter BrO -Konzentration. Der organische Anteil ist am größten und weitaus höher als die entsprechende Summe der von *Yokouchi et al. [1994]* identifizierten Spezies. Der aerosolgetragene Anteil ist vergleichsweise gering. Die anorganische Bromkonzentration ist bis zu doppelt so hoch wie die BrO -Konzentration. Damit variiert die totale anorganische Komponente zusammen mit BrO von etwa 10 ppt bis 60 ppt (typischerweise 20 ppt bis 40 ppt).

8.1.3 Luftmassencharakteristik der BrO -Ereignisse

8.1.3.1 Ursprung der Luftmassen

Eine meteorologische Analyse für PSE-92 von *Worthy et al. [1994]* zeigt, daß die beobachteten schnellen Fluktuationen der Spurenkomponenten (wie auch Ozon) stark durch die lokale Meteorologie moduliert waren. In Alert herrschte im April meist ein südlicher Wind vor, der durch die nahen Bergregionen der *Ellesmere Islands* und *Grönlands* kanalisiert war. Als Folge unterschieden sich die Luftmassen in Alert und der arktischen bodennahen Grenzschicht in den meisten Fällen. *Worthy et al. [1994]* zeigen mit Hilfe von 5-Tage-Rücktrajektorienrechnungen, daß für alle Ozonverlustereignisse die Luftmassen während Alert-1992 über offene Meeresregionen transportiert worden waren. Auch erhöhte Luftfeuchtigkeiten und erhöhte Natriumwerte auf Filterproben (durch Seesalzaerosole) [*Barrie et al. 1994a*] deuten dies an.

Mit Hilfe dieser 5-Tage-Rücktrajektorienrechnung läßt sich auch für die BrO Ereignisse die Herkunft der Luftmassen bestimmen. Erhöhte BrO-Werte traten demnach während Episoden auf, wenn Luftmassen entweder aus dem Gebiet bei Spitzbergen über eisfreie Regionen oder aus den Gebieten der Baffin Bay / Ellesmeer Islands und darauffolgend über Regionen des eisbedeckten arktischen Ozeans advektiv nach Alert transportiert wurden. In beiden Fällen erreichten arktische Luftmassen, die marin beeinflusst waren, Alert. Dies geschah entweder durch Mischung von mariner mit arktischer Luft oder durch Transport arktischer Luft über eisfreie Meeresregionen. In anderen Fällen, wenn Luftmassen aus dem zentralen arktischen Becken oder direkt aus Süden über Grönland hinweg transportiert wurden, konnte kein BrO gefunden werden.

8.1.3.2 Lokale meteorologische Charakteristik

Anlauf et al. [1994] zeigen mit Hilfe von Sonden-Aufstiegen, daß die Bodeninversionsschicht über der Arktis eine Höhe von etwa 300 bis 400 m besaß. Innerhalb der SBI war die Schichtung neutral. Der Laborkontainer in Alert war in 210 m Höhe ü. M. aufgestellt, befand sich jedoch aufgrund der speziellen orographischen Lage meist unter Einfluß der Luftmassen oberhalb der Inversion (siehe Kapitel 6.3).

Während der Wintermonate etabliert sich über dem arktischen Becken ein breites Hochdruckgebiet. Meteorologische Voraussetzung für die Beobachtung der Ozonabbauereignisse in Alert war die Ausbildung kleiner Boden-Tiefdruck-Gebiete am Rand des Hochdruck-Gebiets bei Spitzbergen am südlichen Rand von Grönland oder über den Baffin Islands [*Hopper und Hart* 1994]. Die Folge waren starke nördliche Winde aus dem arktischen Becken Richtung Atlantik. In dieser Zeit wurde in Alert lokal ein aus Nord-Ost bis Nord-West, das heißt vom arktischen Ozean auf das Festland wehender Wind beobachtet. Dabei wurde die Bodeninversionsschicht des arktischen Beckens über Alert "geschoben". *Anlauf et al.* [1994] beobachteten, daß Ozon während dieser Ereignisse in der gesamten Inversionsschicht, und nicht nur direkt am Boden, abgebaut war.

8.2 Mögliche Interpretation der BrO-Messungen

Auf der Basis der BrO-Meßergebnisse wird im Folgenden versucht, den beobachteten Ozonabfall in Alert in wichtigen Teilaspekten mit Hilfe des BrO_x-Katalyseschemas zu erklären. Dabei wird eine nicht näher spezifizierte Br-Quelle angenommen, die eine bestimmte Ausgangskonzentration von BrO liefert. Ein komplexer heterogener Mechanismus (wie z.B. von *McConnell et al.* [1992] und von *Fan and Jakob* [1992] vorgeschlagen) der für die Aufrechterhaltung der notwendigen BrO-Konzentration sorgt, wird hier nicht untersucht.

Zunächst soll ein rein chemischer Ozon-Abbaumechanismus auf der Basis des katalytischen BrO_x-Schemas betrachtet werden (Abschnitt 8.2.1). Wie sich herausstellt, müssen Einflüsse

von atmosphärischem Transport und Dispersion mitberücksichtigt werden (Abschnitte 8.2.2 und 8.2.3). Ein schematisches Szenario faßt die Interpretation schließlich zusammen (Abschnitt 8.2.4).

8.2.1 BrO_x als Katalysator für den schnellen Ozonverlust

8.2.1.1 Quantitative Betrachtung

Zwei mögliche BrO_x-katalysierte Prozesse (Schemen I + II) könnten Ozon abbauen (siehe Kapitel 3). Ein rein chemischer Mechanismus, der den beobachteten Ozonabfall ursächlich erklären könnte, müßte eine O₃-Lebensdauer in der Größenordnung von einer Stunde bewirken. Verwendet man den BrO_x-katalysierten Ozon-Abbauprozess (Schema I), so berechnet sich die Ozonlebensdauer nach Gleichung 3.2. Abbildung 8.6 zeigt die Ozonlebensdauer als Funktion der BrO-Konzentration für $[O_3]_0 = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 33 ppb bei 244°K, einen Ausgangswert den man typischerweise in der Inversionsschicht über dem arktischen Becken finden kann [Hopper et al. 1994]).

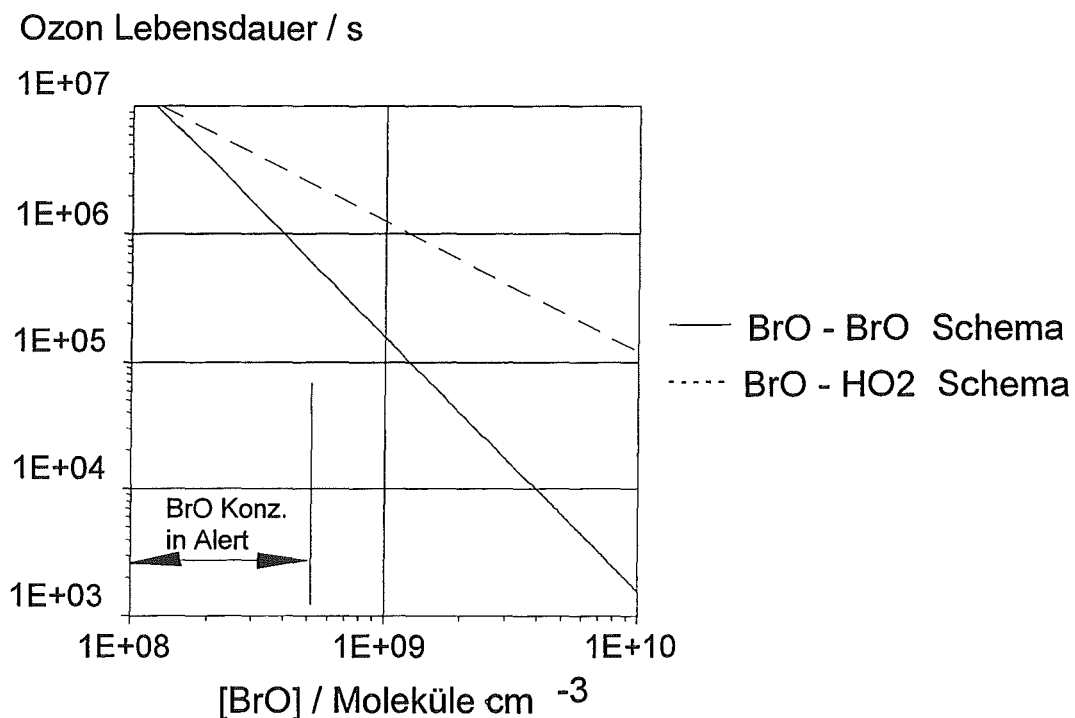


Abbildung 8.6: Ozonlebensdauer als Funktion der BrO-Konzentration für BrO_x-Reaktionsschema I und II, bei einem Ozonmischungsverhältnis von 33 ppb.

Wie an Gleichung 3.1 zu erkennen ist, ist der Ozonverlust in nullter Ordnung in Ozon, das heißt unabhängig von der Ozonkonzentration. Dies gilt so lange wie $[O_3] > 2k_{3,4}/k_{3,2} \times [BrO]$, also für Ozonkonzentrationen bis unter 1 ppb. Für die beobachteten BrO-Werte von etwa 4 bis 17 ppt errechnet sich eine Ozonlebensdauer von 180 Tagen bis etwa 7 Tagen. Daher sind die

gemessenen BrO-Werte viel zu klein um den beobachteten Ozonabfall innerhalb weniger Stunden zu erklären. Eine anfängliche BrO-Konzentration von etwa 160 ppt (entsprechend $4.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ bei 244°K) wäre nötig. In Abbildung 8.7 ist der Verlauf des BrO_x-katalysierten Ozonabbaus (Schema I) für 160 ppt BrO modelliert. Danach wäre Ozon nach einer Zeit von etwa 1.5 Stunden (wie beobachtet) auf 1/e seines Ausgangswertes abgefallen.

Schema II (BrO + HO₂-Schema) ist ein möglicher alternativer katalytischer Mechanismus. Die zugehörige Ozonlebensdauer kann nach Gleichung 3.4 berechnet werden. Abbildung 8.6 zeigt die Ozonlebensdauer (gemäß Gleichung 3.4) als Funktion der BrO-Konzentration für $[\text{O}_3]_0 = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 33 ppt bei 244°K) und $[\text{HO}_2] = 2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 0.8 ppt bei 244°K, nach den Modellrechnungen für arktische Frühjahrsbedingungen von *Le Bras* [1993]). Die Ozonlebensdauer für Schema II ist sogar länger als für Schema I. Damit kann weder Schema I noch Schema II den beobachteten Ozonabfall erklären.

8.2.1.2 Qualitative Betrachtung

In Abbildung 8.7 wird das qualitative Verhalten von BrO für den oben diskutierten katalytischen Ozonabbau betrachtet. Es ist zu erkennen, daß BrO nur während der Zeitspanne des Ozonabbaus existiert:

$$[\text{BrO}] > 0 \quad \text{für} \quad \frac{d}{dt}[\text{O}_3] < 0 \quad (8.1)$$

Denn die Reaktion von Br-Atomen mit Ozon wird nur so lange BrO bilden, wie genügend Ozon zu Verfügung steht. Für den Übergangsbereich gilt (mit $[\text{BrO}] \approx [\text{Br}]$):

$$[\text{O}_3] = 2 \frac{k_{3.4}}{k_{3.2}} [\text{BrO}] \quad (8.2)$$

Für Ozonkonzentrationen von weniger als 1 ppb sinkt die BrO-Konzentration schnell zu Gunsten von Br-Atomen, die wiederum zu HBr, Br₂ oder anderen Bromverbindungen reagieren (vgl. Abbildung 3.4). Auch wird der Ozonabbau nicht eher starten, als Br-Atome für die Reaktion mit Ozon zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, daß BrO auch vor dem Beginn des Ozonabbaus nicht gefunden werden sollte.

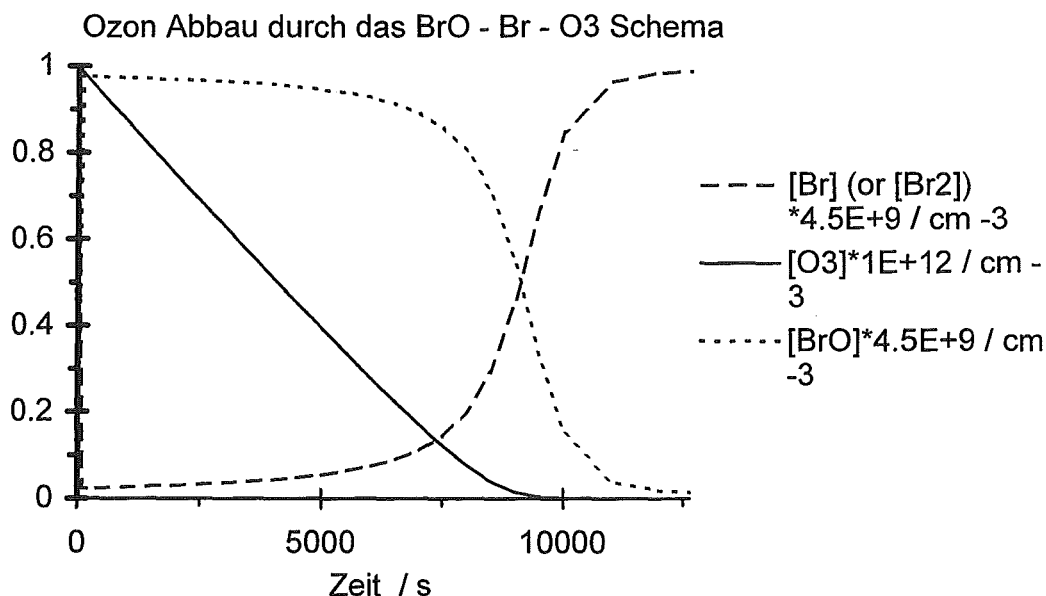


Abbildung 8.7: Modellrechnung der Entwicklung der BrO-, Br- und O₃-Konzentrationen für Reaktionsschema II. Anfangskonzentrationen sind $[O_3] = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $[BrO] = 0$, $[Br] = 4.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Daher erwartet man BrO nur während der Phase des Ozonabbaus oder wenn bereits ozonfreie (aber noch immer Br-haltige) Luft mit frischer ozonhaltiger Luft gemischt wird, finden zu können.

Dieses Verhaltensmuster von BrO ist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 8.1.2.2 vorgestellten Klassifizierung der Ereignisse. Wie erwartet, findet man BrO nur während der Phase des Ozonabbaus (Ereignis-Klasse A) oder wenn möglicherweise noch Br-haltige (aber ozonfreie) Luft mit einer weiteren ozonhaltigen Luft gemischt wird (z.B. am 20. April, als eine meteorologisch stark instabile Lage vorherrschte [Worthy et al. 1994]). Während der Phase von praktisch komplett abgebautem Ozon (z.B. am 18. April) wurde in Übereinstimmung mit der Rechnung kein BrO gefunden (Ereignis-Klasse B). Auch vor Beginn des Ozonabbaus konnte BrO nicht identifiziert werden, unabhängig davon, ob andere atmosphärische Bromkomponenten (wie f-Br) erhöhte Konzentrationen aufwiesen (Ereignisse Klassen C und D).

Somit paßt das Auftreten erhöhter BrO-Werte qualitativ sehr gut zu dem aus dem katalytischen Ozonabbauschemen abgeleiteten Verhalten. Allerdings können die gemessenen BrO-Mischungsverhältnisse von 4 ppt bis 17 ppt den Ozonverlust nicht quantitativ erklären. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, müssen noch atmosphärische Transportprozesse berücksichtigt werden.

8.2.2 Atmosphärischer Transport und chemischer Ozonabbau

Die meteorologische Analyse von *Hopper und Hart* [1994] sowie die Analyse von Ozonmessungen an verschiedenen Stellen auf dem Gelände um Alert [*Anlauf et al.* 1994] zeigen, daß der beobachtete rapide Anstieg und Abfall der Ozonkonzentration in Alert ein Resultat von advektivem Hin- und Abtransport von ozonverminderter Luft ist. Das heißt, der Ozonabbau findet irgendwo in der Arktis statt und die ozonverminderte Luft wird über Alert hinweg transportiert.

In diesem Fall stünde für einen Ozonabbauprozess viel mehr Zeit, als die beobachtete Übergangszeit von einigen Stunden zur Verfügung, und eine vergleichsweise geringere BrO-Konzentrationen wäre ausreichend. Eine obere Grenze für die Ozonlebensdauer (für irgend einen Ozonabbaumechanismus) kann aus der Aufenthaltszeit eines Luftpaketes in der Arktis, bevor es Alert erreicht, abgeschätzt werden. Danach stünden einem Abbaumechanismus 5 bis 10 Tage zur Verfügung. Mit 17 ppt BrO benötigt der katalytische BrO_x -Mechanismus weniger als 7 Tage für einen kompletten Abbau von sogar 70 ppb Ozon (typischer Wert der freien arktischen Troposphäre), was innerhalb dieser Zeitspanne liegt.

Auch andere Abbaumechanismen können nicht ausgeschlossen werden. Als Beispiel sei hier die trockene Deposition von Ozon über Eis betrachtet (vgl. Kapitel 3). Messungen der Ozon-Depositionsgeschwindigkeit (vorläufige Resultate von *denHartog* [1992]) über der Meereisdecke des arktischen Ozeans liefern Werte von etwa 0.2 cm/s, viel höher als der für Schnee typische Wert von 0.025 cm/s. Es muß jedoch beachtet werden, daß ein entsprechender Mechanismus wahrscheinlich eine Reaktion 1. Ordnung in Ozon wäre. Für eine SBI-Schichthöhe von 1000 m (typische SBI-Höhe über dem arktischen Becken) könnte eine Ozondepositionsgeschwindigkeit von 0.2 cm/s eine Ozonreduzierung auf 1/e des Anfangswertes innerhalb 5 bis 6 Tagen bewirken. Aber selbst mit einer Zeitkonstanten von etwas weniger als 5 Tagen wären noch mehr als 13 Tage nötig, um Ozon auf 5 % seines Ausgangswertes zu reduzieren.

Das heißt, ein Prozess 1. Ordnung in Ozon, mit einer charakteristischen Reaktionszeit von etwa 5 Tagen, wäre nicht in der Lage, Ozon wie beobachtet, bis auf Werte kleiner 2 ppb innerhalb der typischen Aufenthaltsdauer einer Luftmasse über der Arktis von 5 bis 10 Tagen zu reduzieren.

Abbildung 8.8 zeigt den möglichen Verlauf des Ozonabbaus für einen Mechanismus von 1. Ordnung in Ozon ($\tau = 4.5$ Tage) und dem katalytischen BrO_x -Schema I (0. Ordnung in Ozon) auf der Basis einer einfachen Modellrechnung (siehe Anhang). Als Ausgangswert für Ozon wurden die 70 ppb der freien arktischen Troposphäre gewählt [*Mickle et al.* 1989]. Außerdem wurden 25 ppt BrO gewählt, da wie Abschnitt 8.1 erwähnt, die höchsten in Alert zu findenden BrO-Konzentrationen den vorliegenden Messungen wahrscheinlich entgangen sind. Kurve (a) zeigt einen exponentiellen Abfall durch einen Verlust 1. Ordnung in Ozon. Trotz der kurzen

charakteristischen Abbaupzeit von nur 4.5 Tagen bleibt nach 14 Tagen (der maximalen Aufenthaltszeit einer Luftmasse über dem arktischen Becken) noch ein Ozonmischungsverhältnis von 3 bis 4 ppb bestehen. Dagegen schafft es das katalytische BrO_x -Schema, bei einem BrO -Mischungsverhältnis von 25 ppt, 70 ppb Ozon innerhalb 7 Tagen abzubauen (Kurve (b)). Wenn beide Mechanismen gleichzeitig wirken, ist Ozon sogar innerhalb von nur 4 Tagen nicht mehr nachweisbar (Kurve (c)). Auch eine Abfolge der beiden Mechanismen wäre denkbar. Nach nur 2.5 Tagen exponentiellen Abbaus (z.B. trockene Deposition) gefolgt von weiteren 3 Tagen BrO_x -katalysierter Ozonzerstörung, wäre Ozon nach insgesamt etwa 6 Tagen komplett zerstört (Kurve (c')).

Nach diesen Betrachtungen scheint die Kombination aus beschriebener Ozonzerstörung an irgend einem Ort der Arktis und darauffolgendem advektivem Transport nach Alert in Einklang mit den BrO - und Ozonbeobachtungen in Alert zu sein. Jedoch verlangt die nähere Betrachtung eines advektiven Transportvorgangs viel kürzere Abbaupzeiten für Ozon und damit viel höhere BrO -Konzentrationen (siehe Abschnitt 8.2.3).

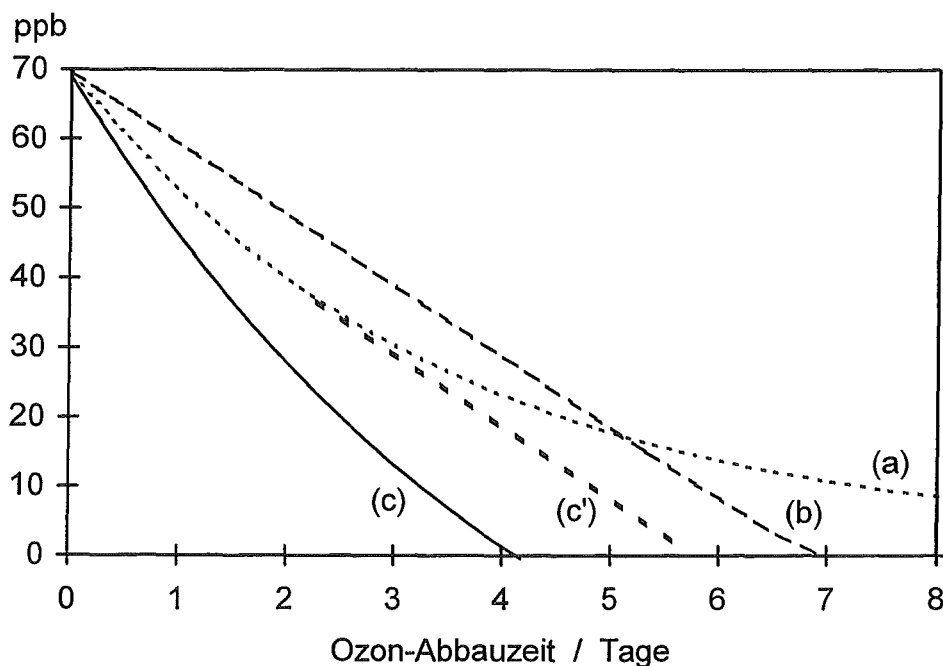


Abbildung 8.8: BrO_x -katalysierter Ozonabbau nach Schema I und einer einem zusätzlichen exponentiellen Verlustmechanismus: (a) Exponentieller Abfall durch Abbaumechanismus 1. Ordnung, $\tau = 4.5$ Tage (z.B. durch Oberflächenreaktion), (b) katalytischer Abbau nach Schema I mit $[\text{BrO}] = 25$ ppt, (c) gleichzeitiges Wirken von a + b und (c') etwa 2.5 Tage exponentieller Abbau, gefolgt von weiteren 3 Tagen katalytischem Abbau.

8.2.3 Einfluß der atmosphärischen Dynamik

8.2.3.1 Ausbreitung eines Luftpaketes

Berücksichtigt man horizontale Dispersion einer Luftmasse durch turbulente Diffusion während des Transports, so erhält man eine viel kürzere maximal zur Verfügung stehende Zeit für einen möglichen Ozonabbauprozess als 5 bis 10 Tage. Im folgenden wird dies nun näher betrachtet und dabei idealisierend ausschließlich horizontale atmosphärische Dispersion angenommen (was für Zeiträume bei stabiler Hochdruckwetterlage und starker Bodeninversion annähernd gilt).

Es wird nun ein Luftpaket innerhalb der Bodeninversionsschicht des arktischen Beckens mit wenigen 100 km horizontaler Ausdehnung betrachtet. In diesem Luftpaket beginnt der katalytische BrO_x -Mechanismus spontan Ozon zu zerstören (z.B. durch BrO_x -Freisetzung von Aerosolen, siehe Kapitel 3). Gleichzeitig weitet atmosphärische Dispersion die Übergangszone zwischen dem Luftpaket (mit reduziertem Ozon) und der ungestörten Umgebungsluft auf. Dieser Effekt wird im folgenden abgeschätzt.

Wenn die räumliche Ausdehnung der Übergangszone bekannt ist, kann aus einem allgemeinen parametrisierten Zusammenhang zwischen Transportzeit und dispersiver Ausdehnung, die Transportzeit bis nach Alert (und damit die maximal zur Verfügung stehende Ozonabbaupzeit) abgeschätzt werden. Die Parameterisierung erfolgt nach Pasquill-Gifford [Seinfeld 1986]:

$$\sigma(x) = R_h \cdot x^{r_h} \quad (8.3)$$

$\sigma(x)$ steht für die Standard-Aufweitung der Ausdehnung einer freien Beimischungswolke als Funktion des Abstandes von der Quelle (wobei der Durchmesser der Wolke $\phi(x)$ als $\phi(x) \approx 4 \sigma(x)$ gerechnet wird). R_h und r_h sind ein Satz empirischer Parameter, die zu bestimmten Klassen von atmosphärischer Schichtung und Oberflächenrauigkeit gehören. Für stabile Schichtung (genauer bei einer Strahlungsbilanz von weniger als etwa 50 W/m^2) und geringer Bodenrauigkeit (bzw. Bodenferne der einige hundert Meter hohen Luftmasse der Bodeninversionsschicht) kann für die Parameterisierung $R_h = 0.4 - 0.6$ und $r_h = 0.9$ gewählt werden (mit $\sigma(x)$ und x in Meter gerechnet, siehe hierzu Seinfeld [1986] und Roedel [1992]). Für die Abschätzung ist es nicht wichtig, ob eine tatsächliche Beimischung betrachtet wird; ein beliebiges Luftsegment kann als Beimischungswolke angesehen werden. Für die hier vorgenommene Abschätzung wird die Übergangszone zwischen dem Luftpaket und der Umgebungsluft als eine Beimischungswolke behandelt.

Unter der Annahme, daß die Ozonabfallgeschwindigkeit, wie sie in Alert beobachtet wurde, ein rein advektives Transportphänomen ist, kann die räumliche Ausdehnung der Übergangszone aus der Ozonabfallgeschwindigkeit (siehe Abbildung 8.2) und der zugehörigen Windgeschwindigkeit berechnet werden. Allerdings ist in Alert die Ozonbeobachtung moduliert durch das katiabatische Abfließen der kühlen Luftmassen der in der Nähe gelegenen Gebirge. Daher werden nur solche Ozonbeobachtungen ausgewählt, bei denen stabile

Windbedingungen mit landeinwärts wehenden Winden von der Küste (Nord-West bis Nord-Ost) vorherrschten (Tabelle 8.2).

Ozonmessung	Ozon-Abfall oder -Anstiegszeiten	Wind- geschwindigkeit	Ausdehnung $\phi(x)$ der Übergangszone	Windrichtung
4. April, 22 ⁰⁰	23 h	3 m/s	250 km	30°
8. April, 12 ⁰⁰	18 h	2.2 m/s	150 km	300°
17. April, 12 ⁰⁰	9 h	3 m/s	100 km	360°

Tabelle 8.2: Abschätzungen der ungefähren Ausdehnung der Übergangszone zwischen dem Luftpaket mit abgebautem Ozon und der Umgebungsluft mit ungestörtem Ozon.

Damit ergibt sich eine typische Ausdehnung von $\phi(x)/4 = \sigma(x) \approx 40$ km. Nach Gleichung 8.3 errechnet sich eine Transportstrecke des Luftpaketes von $x \approx 250$ bis 350 km die nötig ist, um die Übergangszone auf $\sigma(x) \approx 40$ km aufzuweiten. Aus den lokalen Windgeschwindigkeiten in Alert während der Ozonabbauereignisse von etwa 10 bis 20 km/h ergeben sich zugehörige Transportzeiten von etwa 1 Tag. Daher muß die Zeit für den Ozonabbau weniger als ein Tag betragen, denn sonst könnte nicht bei allen Ozonabbauereignissen in Alert praktisch ozonfreie Luft gefunden werden.

8.2.3.2 Verdünnungseffekt

Aus der lokalen Windgeschwindigkeit (etwa 10 km/h) und der Zeitdauer der Ozonabbauereignisse (etwa 2 Tage) errechnet sich eine räumliche Ausdehnung der Ereignisse von etwa 500 km. Zieht man den Aufweitungseffekt (Abschnitt 8.2.3.1) auf die Übergangszone ab, so erhält man eine Abschätzung der Ausgangsgröße des Luftpaketes von etwa 250 km (= 500 km minus $2 \times \{ \frac{1}{2} \cdot 250 \text{ km Übergangszone} \}$). Das heißt, während des Transportes des ursprünglichen Luftpaketes (etwa 250 km im Durchmesser) weitet die einhergehende atmosphärische Dispersion das Luftpaket, innerhalb der Transportzeit von einem Tag, auf etwa das Doppelte seiner ursprünglichen Größe auf.

Dies hat zur Folge, daß alle Spurengase die sich anfänglich im Luftpaket befanden, auf etwa ein Viertel der Ausgangskonzentration verdünnt werden (Näherung für eine rein 2-dimensionale Ausdehnung). Insbesondere könnte danach BrO im ursprünglichen Luftpaket im Bereich von 80 ppt erwartet werden. Da die Ozonabbaurate gemäß des katalytischen Schema I proportional zu $[\text{BrO}]^2$ ist, wäre die anfängliche Ozonabbauzeit nur etwa 0.65 Tage (Gleichung 3.2, mit $[\text{O}_3]_0 = 70$ ppb). Trotz Unsicherheiten bei der Abschätzung wird deutlich, daß der Verdünnungseffekt nicht vernachlässigt werden darf und daß der BrO_x-katalysierte Ozonabbau bezüglich der Reaktionszeiten den beobachteten Ozonverlust bewirken kann.

8.2.4 Schematisches Szenario des schnellen Ozonabbaus in der Arktis

Die Resultate und Abschätzungen der obigen Betrachtungen können in einem schematischen Szenario zusammengefaßt werden. Dabei werden idealisierte Transport- und Dispersionsprozesse angenommen, die gleichzeitig mit dem BrO_x -katalysiertem Ozonabbau (Schema I) ablaufen. Das Szenario beginnt mit 70 ppb Ozon und 80 ppt BrO. Weiter wird angenommen, daß Br-Atome nachdem Ozon abgebaut wurde ausschließlich mit Kohlenwasserstoffen zu HBr reagieren. Andere Mechanismen werden hier nicht betrachtet.

Die ersten 24 Stunden:

Zu einem bestimmten Zeitpunkt (hier Zeitpunkt 0) wird Bromoxid lokal und spontan in die Bodeninversionsschicht freigesetzt. Die betroffene Luftmasse hat einen Durchmesser etwa gleich ihrer Entfernung zu Alert, von ungefähr 250 km. 70 ppb Ozon wird nun innerhalb der nächsten 17 Stunden abgebaut. Danach wird BrO ebenfalls verschwinden (siehe Abbildung 8.7). Die Luftmasse, die von diesem Prozeß betroffen ist, definiert ein eigenes Luftpaket. Gleichzeitig mit dem Ozonabbau weitet turbulente Diffusion den stetigen Übergang zwischen der Umgebungsluft und dem Luftpaket zunehmend weiter auf. Daher ist das Luftpaket niemals homogen. Insbesondere in der Übergangszone ist BrO durch die diffusive Aufweitung verdünnt worden. Während im Zentrum des Luftpakets der Ozonabbau schon abgeschlossen ist, ist er in der Übergangszone entsprechend der erniedrigten BrO-Werte verlangsamt vorangeschritten und daher immer noch im Gange.

Nach Ablauf eines Tages ergibt sich die Konstellation eines praktisch ozonfreien Gebietes, umrandet von einer Zone mit verminderter Ozonkonzentration und noch gegenwärtigem BrO. Im Zentrum des Luftpaketes können die produzierten Br-Atome nicht mehr mit Ozon, sondern mit Kohlenwasserstoffen oder Aerosolen zu HBr oder anderen Bromverbindungen reagieren (vgl. Abbildung 3.4). Demnach erwartet man die höchsten HBr-Konzentrationen im Zentrum des Luftpakets, was mit Messungen von *Li et al.* [1994b] und *Barrie et al.* [1994a] übereinstimmt. Die Autoren geben die höchsten Werte für anorganisches Brom der Gasphase (das im April - bei Sonneneinstrahlung - zum größten Teil als HBr angesehen wird) von 30 ppt bis 40 ppt während der ozonfreien (damit auch BrO-freien) Episoden an.

Nach 24 Stunden:

In der Übergangszone des Luftpakets bewirkt der Verdünnungseffekt für BrO ein schnelles Ende des Ozonabbaus. Nach *Fiedler* [1982] bewirkt atmosphärische turbulente Diffusion eine Ausdehnung des gesamten Durchmessers ϕ gemäß $\phi \propto t^{3/2}$. Der Verdünnungseffekt für BrO ist $[\text{BrO}] \propto \phi^{-2}$ und die Ozonlebensdauer gemäß Schema I hängt von BrO gemäß $\tau_{\text{O}_3} \propto [\text{BrO}]^{-2}$ ab. Zusammengefaßt ergibt dies:

$$\tau_{\text{O}_3} \propto t^6 \quad (8.4)$$

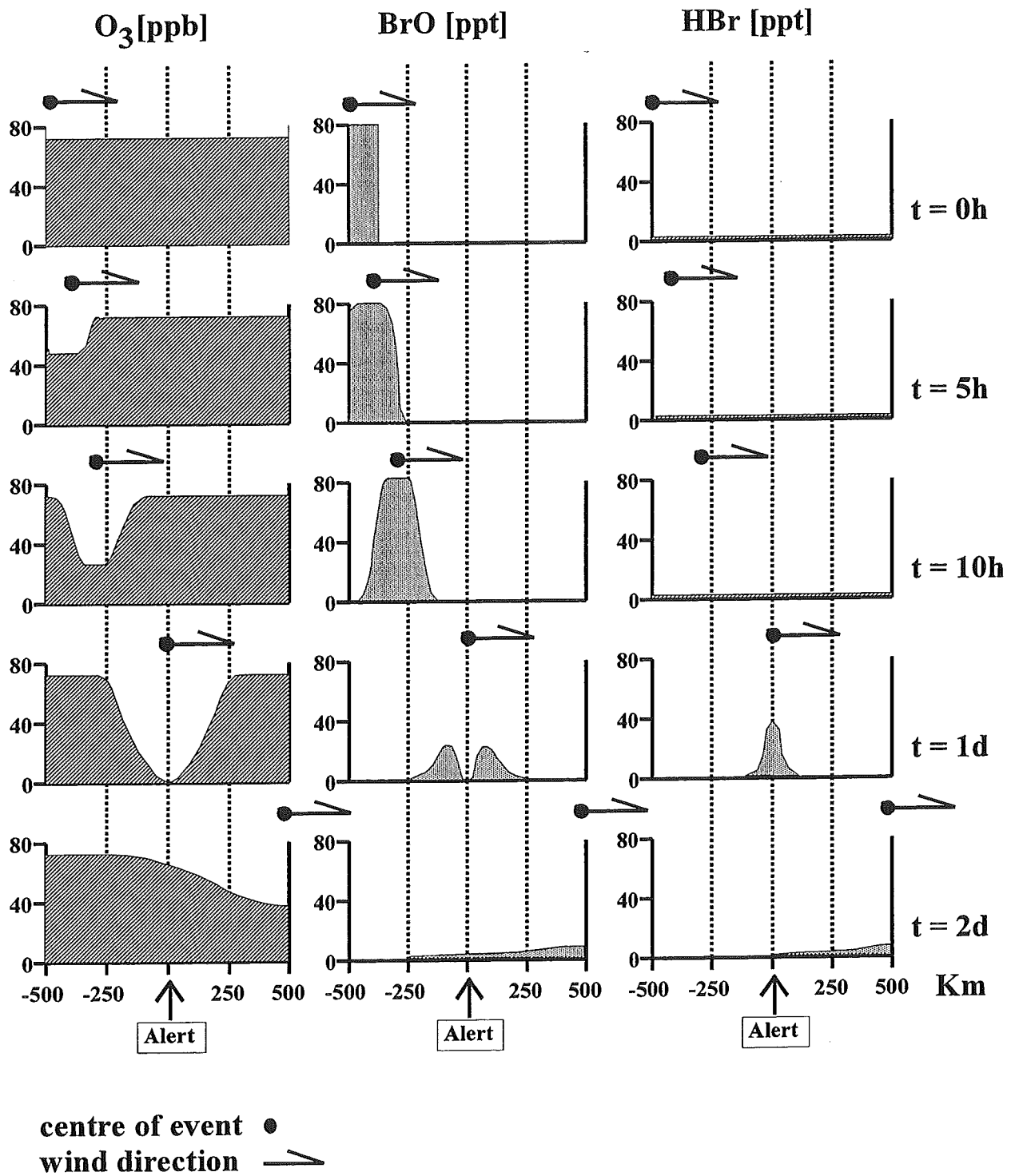


Abbildung 8.9: Szenario eines möglichen Ozonverlustereignisses, basierend auf dem BrO_x-katalysierten Ozonabbau sowie atmosphärischem Transport und Dispersion.

Daher führt die stetige Aufweitung des Luftpakets durch turbulente Diffusion zu einem sehr schnellen Anstieg der Ozonlebensdauer mit der Zeit. Nach einem Tag kann also eine typische Situation, wie sie in Alert beobachtet wird, erreicht sein. Das Luftpaket hat sich nun von anfänglich 250 km bis auf etwa 500 km ausgedehnt, und die Übergangszone von ungestörtem Ozon zu abgebautem Ozon nimmt etwa die Hälfte der Ausdehnung des gesamten Luftpakets ein. In der Übergangszone ist BrO auf unter 20 ppt verdünnt, und im Zentrum des Luftpakets kann nur etwa ein Viertel der ursprünglich gebildeten HBr-Konzentration gefunden werden.

Zweiter bis dritter Tag:

Zunehmende diffusive Aufweitung bewirkt ein Überlappen der Übergangszonen im Zentrum des Luftpakets. Null-Werte für Ozon können nirgends mehr innerhalb des Luftpakets gefunden werden, und BrO und HBr sind hinab zu wenigen ppt verdünnt. Am Ende des dritten Tages hat sich das Luftpaket auf über 1000 km ausgedehnt und nur noch ein um etwa 5% reduziertes Ozon kann gefunden werden.

8.3 Diskussion

8.3.1 Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen

8.3.1.1 Abschätzung von BrO-Konzentrationen und τ_{Ozon}

Das oben vorgestellte Szenario ist sehr schematisch und unterliegt großen Unsicherheiten. Das einfache Modell der atmosphärischen Dispersion ist möglicherweise dem Transport-Problem nicht angepaßt, die Quellverteilung von BrO_x ist unbekannt und Windgeschwindigkeiten über dem arktischen Becken sowie Stabilität der atmosphärischen Schichtung unterscheiden sich von Messungen in Alert. Daher sind Transportzeit und atmosphärische Dispersion eine Funktion des geographischen Ortes, dortigen Aufenthaltszeiten des Luftpakets und der Windgeschwindigkeit.

Die Kernaussage des obigen Szenarios bleibt jedoch bestehen. Wenn der Ozonabbau in einem zunächst begrenzten Luftpaket durch BrO_x-Reaktionen vorangetrieben wird, so wird die Dispersion des Pakets zur Verdünnung der ursprünglichen BrO_x führen. Auch die Zeitabschätzung für den Ozonabbau (von maximal 1 Tag) mit Hilfe einer einfachen parameterisierten Dispersionsrelation wird durch Beobachtungen bei Flugzeugmessungen von Ozon über der Arktis [Kieser *et al.* [1993] gestärkt. Die Autoren berichten, daß bereits 1 Tag nach einem starken Sturm der Ozonabbau in der Inversionsschicht schon wieder voll vorangeschritten war.

Einen anderen Hinweis, ob BrO_x für den Ozonabbau verantwortlich sein kann, geben die Messungen von Kohlenwasserstoffen von Jobson *et al.* [1994] in der Arktis. Die Autoren haben versucht den Abbau einiger C₂-C₆-Kohlenwasserstoffe in Ozon-abgereicherter Luft, über Reaktionen mit Br- und Cl-Atomen oder OH-Radikalen zu erklären. Dabei gelang es,

Reaktionen mit Cl-Atomen nachzuweisen. Die Autoren schätzten die zugehörige Cl-Konzentration (bei einer Ozonabbauzeit von 1 Tag) auf etwa $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Durch einen möglichen ClO_x -katalysierten Ozonabbau könnten aber nur einige Prozent des beobachteten Ozonverlustes bewirkt werden.

Bei diesen Untersuchungen von *Jobson et al.* [1994] fiel Acetylen jedoch aus der Reihe. Der betrachtete Acetylenverlust wurde zu einem Teil auf Cl-Reaktionen, aber zu überwiegender Teil auf Br-Reaktion zurückgeführt. Aus dem Verlust können die Autoren eine zeitlich kumulierte Br-Atom-Konzentration von etwa

$$\int [\text{Br}] dt = (2.5 - 5.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s} \quad [\text{Jobson et al. 1994}] \quad (8.5)$$

für die 3 Ozonabbauereignisse (siehe Abbildung 8.2) abschätzen. Berechnet man dieses Integral aus dem Ozonabbau durch Br-Reaktionen (Schema I), so erhält man:

$$\frac{d}{dt}[\text{O}_3] = -k_2[\text{Br}][\text{O}_3] \quad \text{oder} \quad \ln \frac{[\text{O}_3]_t}{[\text{O}_3]_0} = -k_2 \int [\text{Br}] dt \quad (8.6)$$

und danach

$$\int [\text{Br}] dt = 3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s} \quad \text{mit:} \quad \frac{[\text{O}_3]_t}{[\text{O}_3]_0} = 0.01 \quad (8.7)$$

Das heißt, die kumulierte Menge der Br-Atome, die aus dem Acetylenabbau in Alert ermittelt wurde, ist groß genug, um Ozon in Alert auf unter 1 ppb zu zerstören.

Über die Abbauzeit und den Mechanismus (z. B. Schema I) ist damit nichts ausgesagt. Geht man von 1 Tag Ozonabbauzeit aus, so erhält man eine mittlere Br-Konzentration von etwa $[\text{Br}]_{\text{mittel}} \approx 4.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Zu dieser Br-Konzentration korrespondiert eine BrO-Konzentration (Tabelle 3.2) von $[\text{BrO}] \approx 2.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (etwa 90 ppt bei 244°K). Für nur maximal 1 Tag Ozonabbauzeit (wie im obigen Szenario in Abschnitt 8.2 angenommen) stimmt diese Abschätzung mit den Abschätzungen in Abschnitt 8.2 ($[\text{BrO}] > 80 \text{ ppt}$) überein.

Mit anderen Worten, aus der Abschätzung der zeitlich kumulierten Br-Konzentration (aus dem Acetylenabbau) und einer maximalen Ozonabbauzeit von einem Tag (aus Flugzeugbeobachtungen) gelangt man zu gleichen Werten für die ursprüngliche BrO-Konzentration, wie aus den $[\text{BrO}]$ -Messungen und der Abschätzung des Dispersions- und Verdünnungseffekts (aus atmosphärisch-dynamischen Parametern). Dies sind deutliche Hinweise auf ursprünglich hohe BrO-Mischungsverhältnisse (80 ppt oder mehr) und auf einen BrO_x -getriebenen Ozonabbau mit einer Ozonabbauzeit von einem Tag oder weniger. Jüngste Messungen von BrO in Spitzbergen im Frühjahr 1995 [*Unold et al.* 1995] unterstützen diese

Ergebnisse. Die Autoren berichten ebenfalls von erhöhten BrO-Mischungsverhältnissen (bis zu 33 ppt) während der Phase des Ozonabfalls. Mit diesen Messungen sind Ozonlebensdauern von nur 2 Tagen (bezüglich BrO_x-katalysiertem Verlust) experimentell verifiziert.

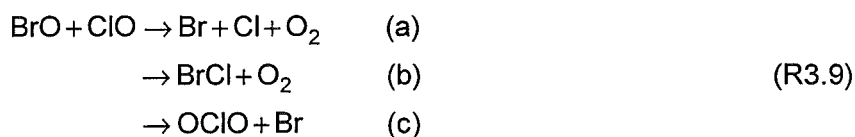
8.3.1.2 Übereinfachung des chemischen Mechanismus in Schema I

Der im obigen Szenario (Abschnitt 8.2) eingebrachte chemische Mechanismus (Schema I) ist stark vereinfacht. Wichtige Reaktionen wurden außeracht gelassen (siehe Kapitel 3). Konkurrierende Reaktion von BrO_x mit CH₂O, Kohlenwasserstoffen, HO₂ und auch mit Aerosole sind in der Lage, BrO_x sehr schnell zu verbrauchen, aber auch zu recyceln. *Fan und Jacob* [1992] und vor allem *McConnell et al.* [1992] sowie *McConnell und Henderson* [1993] führen auf der Basis von Modellrechnungen aus, daß eine reine Gasphasen-Photochemie Br-Atome zu HBr und bromierten Verbindungen überführt (zum Teil organischen, vgl. R3.12, R3.13), was einen Zusammenbruch des BrO_x-katalysierten Ozonabbaus bedeutet. Heterogene Reaktionen seien aber in der Lage, diese bromierten Verbindungen wieder in Br₂ umzuwandeln. Interessanterweise können diese Prozesse schneller als die BrO-Selbstreaktion (vgl. Schema I) ablaufen. Für Details des komplexen Mechanismus sei auf die obigen Autoren verwiesen.

Für bestimmte (realistische) Annahmen der Spurengas- und Aerosolzusammensetzung und einer initialen BrO_x-Beimengung von 100 ppt modellieren die Autoren einen Ozonabbau von innerhalb etwa 48 Stunden bei einer Anwesenheit von [BrO] ≈ 30 - 40 ppt. Da die Abhängigkeit von $\tau_{\text{BrO}} \sim [\text{BrO}]^{-2}$ für diese Modelle erhalten bleibt, entspricht diesem Ergebnis eine Ozonabbauzeit von etwa 10 Stunden für [BrO] = 80 ppt.

Nach dem Verständnis eines möglichen komplexen und heterogenen chemischen Mechanismus für den Ozonabbau in Alert [*McConnell et al.* 1993] sind die folgenden wichtigen Merkmale identisch mit den Merkmalen des einfachen Mechanismus von Schema I: BrO_x-katalysierter Prozeß, [BrO]²-Abhängigkeit der Ozonlebensdauer und "kurze" Ozonabbauzeiten (weniger als 1 Tag). Damit scheint innerhalb des Szenarios in Abschnitt 8.2 die Reduktion des chemischen Mechanismus auf Schema I gerechtfertigt.

Die Modelle von *Fan und Jacob* [1992] sowie *McConnell et al.* [1993] berücksichtigen keine ClO_x-Spezies. Wie oben (Abschnitt 8.3.1.1) erwähnt wurde, kann der rein ClO_x-katalysierte Ozonabbau die Beobachtungen in Alert nicht erklären. Die ClO-Selbstreaktion führt zur Bildung des Dimers Cl₂O₂, welches unter troposphärischen Temperaturen instabil ist. Nach einer Diskussion von *Le Bras und Platt* [1995] kann jedoch die Reaktion von BrO + ClO (R3.9) das Verhältnis [BrO]/[Br] verschieben und zudem den Ozonabbau beschleunigen.



Wobei BrCl und OCIO rasch photolysiert werden. Die effektive Reaktionskonstante $k_{3,9} \approx 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ist etwa 5-mal höher als die BrO-Selbstreaktionskonstante (siehe Kapitel 3). ClO-Konzentrationen in Alert sind jedoch nicht bekannt, lassen sich aber aus dem Verhältnis $[\text{ClO}] / [\text{Cl}]$ im photostationären Zustand abschätzen (Gleichung 8.8, nach Platt und Janssen [1995]):

$$\frac{[\text{ClO}]}{[\text{Cl}]} = \frac{k_{\text{Cl}+\text{O}_3}[\text{O}_3]}{k_{\text{ClO}+\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{ClO}+\text{BrO}}[\text{BrO}] + J_{\text{ClO}}} \quad (8.8)$$

Mit $[\text{BrO}] = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 80 ppt bei 244°K), $[\text{O}_3]_{\text{mittel}} = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 33 ppb bei 244°K), $[\text{NO}] = 2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend 10 ppt bei 244°K) und $J_{\text{ClO}} = 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ errechnet man $[\text{ClO}] \approx 280 \times [\text{Cl}]$. Mit der Abschätzung von $[\text{Cl}]_{\text{mittel}} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ gemäß Jobson et al. [1994] (für Ozonabbauzeit von 1 Tag angenommen, siehe Abschnitt 8.3.1.1) erhält man $[\text{ClO}] = 1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend etwa 0.5 ppt bei 244°K).

[BrO]	[NO]	J_{ClO}	$[\text{Cl}]_{\text{mittel}}^a$	$[\text{ClO}]/[\text{Cl}]^b$	[ClO]
$2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$	≈ 280	$1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$

^{a)} nach Jobson et al. [1994], ^{b)} nach Gleichung 8.8

Tabelle 8.3: Zur Abschätzung der ClO-Konzentration in Alert (siehe Text)

Die relative Bedeutung der Reaktion $\text{ClO} + \text{BrO}$ (R3.9) erkennt man aus dem Vergleich mit der BrO-Selbstreaktion (R3.3): $([\text{ClO}]_{\text{mittel}} \times k_{3,9}) / ([\text{BrO}] \times k_{3,3}) \approx 3\%$ (für 80 ppt BrO - Ozonabbauzeit von 1 Tag angenommen). Demnach spielt die Reaktion $\text{BrO} + \text{ClO}$ (R3.9) im Rahmen der hier vorgestellten Betrachtungen eine vernachlässigbare Rolle (Während Ozonabbauergebnissen in Spitzbergen im April 1995 konnten mittlere ClO-Werte von etwa 15 ppt (!) bestimmt werden Unold et al. [1995]. In Alert 1992 hätte in diesem Fall Reaktion R3.9 zu einer deutlichen Beschleunigung des Ozonabbaus geführt).

Nach jüngsten Untersuchungen von Dobis und Benson [1995] kann HBr (daß möglicherweise aus Reaktionen von Br-Atomen mit Kohlenwasserstoffen gebildet wurde) mit Chlor-Atomen reagieren ($\text{HBr} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$, $k(298 \text{ K}) \approx 6.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Damit könnte Chlor deaktiviertes Brom wieder recyceln. Die geringe Chlorkonzentration ($[\text{Cl}]_{\text{mittel}} \approx 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, siehe oben) ist aber nur in der Lage HBr mit einer charakteristischen Zeit von etwa 3.5 Tagen zu aktivieren, zu langsam um den Ozonabbauprozess signifikant zu beschleunigen.

Auch Jod könnte in ähnlicher Weise wie Chlor eine Rolle spielen. Die Reaktionskonstante für $\text{BrO} + \text{IO}$ ist etwa 22-mal größer als für die BrO-Selbstreaktion. Damit könnte mit nur wenigen ppt IO die Reaktion $\text{BrO} + \text{IO}$ effektiver werden als die BrO-Selbstreaktion. Allerdings führt die IO-Selbstreaktion - zumindest teilweise - zu einem stabilen Dimer (I_2O_2), was bezüglich des

Ozonabbaus inaktiv wäre. Auch aus jüngsten Messungen von IO während Ozonabbauereignissen in Spitzbergen im April 1995 konnte einen Maximalwert für IO von nur etwa 0.3 ppt abgeschätzt werden [Unold *et al.* 1995]. Daher spielt Jodoxid für den beobachteten Ozonabbau wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle.

8.4 Zusammenfassung der Bromoxid-Meßergebnisse

LP-DOAS-Messungen in Alert (82.3 N, 62.2W) vom 1. bis 21. April 1992 erbrachten den ersten direkten Nachweis von Bromoxid in der Troposphäre. Die gefundenen BrO-Mischungsverhältnisse lagen zwischen etwa 4 ppt (Nachweisgrenze) und 17 ppt. Ein Vergleich mit Brom-Konzentrationen auf Luftfilterproben [Barrie *et al.* 1994a] zeigt eine deutliche Korrelation ($r = 0.82$) für die erhöhten BrO-Konzentrationen. Aber selbst diese erhöhten BrO-Werte können den beobachteten Ozonverlust während des arktischen Frühjahrs, von etwa 40 bis 50 ppb innerhalb einer Stunden- bis Tagesfrist, auf der Basis eines BrO_x-katalysierten Ozonabbaumechanismus quantitativ nicht erklären. Dennoch weist das Verhältnis $[BrO]/[O_3]$ für die Messung und die Modellrechnungen gleiche qualitative Merkmale auf. Danach werden erhöhte BrO-Mischungsverhältnisse nur während der Zeit des Ozonabbaus, jedoch nicht zuvor oder direkt danach, gefunden.

Nach meteorologischen Analysen von Worthy *et al.* [1994] wird deutlich, daß die schnellen Ozonänderungen in Alert Ergebnisse advektivem Transportes ozonarmer Luftmassen nach Alert sind. Hiernach wird eine Luftmasse, frei von Ozon, von einem anderen Ort des arktischen Beckens über Alert hinweg transportiert. Der beobachtete Ozonabbau findet nicht bei Alert statt, und für einen chemischen Mechanismus stünde demnach mehr Zeit als nur wenige Stunden zur Verfügung um Ozon abzubauen.

Aus Abschätzungen des atmosphärischen Dispersionseffekts auf eine Luftmasse, in der Ozon abgebaut und dann nach Alert transportiert wird, läßt sich eine maximale Ozonabbauzeit von etwa 1 Tag ableiten. Für den BrO_x-katalysierten Ozonabbau wären 80 ppt BrO nötig. Die Abschätzungen der atmosphärischen Dispersion zeigen auch, daß mit dem Transport der ozonfreien Luftmasse eine Verdünnung von Spurengasen (z.B. BrO), um einen Faktor 0.25 oder weniger, in der Luftmasse einhergeht. Die Berücksichtigung dieses Effektes lassen Ausgangswerte für BrO von 80 ppt oder mehr erwarten, ausreichend, um Ozon in der arktischen Troposphäre innerhalb 24 Stunden oder weniger abzubauen.

Auch wenn wichtige Aspekte, wie die BrO_x-Primärproduktion und das Recycling von deaktiviertem BrO_x bislang nicht geklärt werden konnten, weisen die hier vorgestellten Messungen deutlich auf einen BrO_x-katalysierten Ozonabbau in der arktischen Troposphäre im Frühjahr hin.

Anhang

Inhalt:

A-1:	Näherungsformel für $k(\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5)$	166
A-2:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Jülich-1990	167
A-3:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen auf der Kollerinsel-1991	176
A-4:	Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Alert-1992	177
A-5:	Glättungs-Hochpaßfilter	178
A-6:	Modellierung des BrO_x -Schemas	180
A-7:	Temperaturabhängigkeit heterogener Reaktionen	181

A-1 Näherungsformel für $k(\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5)$ (R2.8)

Die schnellste nächtliche Reaktion für NO_3 ist die Reaktion mit NO_2 zu N_2O_5 (Reaktion R2.8).



$$k_{2.8}(298^\circ\text{K}, 1 \text{ atm}) = 1.15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Reaktionskonstante $k_{2.8}$ ist sowohl druck- als auch temperaturabhängig *Malko und Troe* [1982] geben eine Näherungsformel an (siehe auch Abbildung 2.2):

$$k_{2.8} = \left[\frac{k^\circ [\text{M}]}{1 + k^\circ [\text{M}] / k^\infty} \right] \cdot F_{\text{cent}} \left(1 + \left[\frac{\log(k^\circ [\text{M}] / k^\infty)}{N} \right]^2 \right)^{-1}$$

k° = Grenze für niedrigen Druck

k^∞ = Grenze für hohen Druck

F_{cent} = Verbreiterungsfaktor

$N = 0.75 - 1.27 \log(F_{\text{cent}})$ (Anpassungsfaktor)

Für troposphärische Bedingungen erscheinen die von Kircher et al. [1984] genannten Zahlenwerte für diese Parameter der Näherungsformel am geeignetsten, da ihre Untersuchungen die einzigen direkten Messungen von $k_{2.8}$ bei verschiedenen Temperaturen (236K - 358K) sind und den troposphärischen Druckbereich abdecken:

$$k^\circ(T) = k^\circ_{(300\text{K})} (T/300\text{K})^{-n}$$

$$k^\infty(T) = k^\infty_{(300\text{K})} (T/300\text{K})^{-m}$$

mit

$$k^\circ_{(300\text{K})} = (4.5 \pm 1.1) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad n = 3.4 \pm 1.3$$

$$k^\infty_{(300\text{K})} = (1.65 \pm 0.15) \times 10^{-12} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad m = 0.4 \pm 0.05$$

$$F_{\text{cent}} = 0.565 - 0.000697 \times T$$

Die Unsicherheit für den Zahlenwert von $k_{2.8}$ wird von Kircher et al. [1984] mit maximal 10 % angegeben.

A-2 Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Jülich-1990

LP-DOAS Meßergebnisse und wichtige Resultate begleitender Parameter

Tabelle A.1: - $[NO_3]$, $[NO_2]$ und $[O_3]$ mit Hilfe von LP-DOAS über die Meßstrecke gemessen
 - $[O_3]$ mit Hilfe lokalen Ozonmonitoren (HORIBA) am unteren Ende der Meßstrecke gemessen
 - β mit Hilfe eines Nephelometers am unteren Ende der Meßstrecke gemessen
 - relative Feuchte (r.F.) und Temperatur (T) in 50 m Höhe
 - $[N_2O_5]$, $\tau_{ges}(N_2O_5)$, $\tau_{ges}(NO_3)$ nach Gleichungen 2.4 bis 2.7 berechnet

Datum / Zeit	$[NO_3]$	$[NO_2]$	$[O_3]$	$[NO]$	r.F. -50m	β	T	$\tau_{ges}(NO_3)$	$\tau_{ges}(N_2O_5)$	$[N_2O_5]$
	Molek.xcm ⁻³	Molek.xcm ⁻³	Molek.xcm ⁻³	Molek.xcm ⁻³	%	m ⁻¹	K	s	s	Molek.xcm ⁻³
30.Jul. 17:48	4.83E+07	8.25E+10	1.68E+12	-	36	6.16E-05	299	11	3	1.39E+07
30.Jul. 17:58	6.27E+07	8.81E+10	1.69E+12	-	36	6.22E-05	299	13	9	4.48E+07
30.Jul. 18:07	1.07E+08	8.66E+10	1.66E+12	-	36	6.02E-05	299	23	40	1.86E+08
30.Jul. 18:16	1.17E+08	8.57E+10	1.71E+12	-	36	5.69E-05	299	24	43	2.11E+08
30.Jul. 18:26	5.79E+07	8.56E+10	1.67E+12	-	36	5.63E-05	299	13	7	3.17E+07
30.Jul. 18:35	2.31E+08	8.75E+10	1.62E+12	-	37	5.57E-05	299	51	134	6.02E+08
30.Jul. 18:44	1.26E+08	7.96E+10	1.62E+12	-	37	5.48E-05	299	30	56	2.35E+08
30.Jul. 18:54	2.61E+08	6.92E+10	1.63E+12	-	37	5.50E-05	299	98	209	5.58E+08
30.Jul. 19:03	6.95E+08	7.52E+10	1.60E+12	-	37	5.49E-05	299	191	511	1.86E+09
30.Jul. 19:13	4.22E+08	9.73E+10	1.47E+12	-	38	5.48E-05	299	83	278	1.42E+09
30.Jul. 19:22	4.35E+08	1.31E+11	1.26E+12	-	38	5.74E-05	299	89	422	2.05E+09
30.Jul. 19:31	6.82E+08	1.71E+11	1.24E+12	-	40	6.06E-05	298	118	773	4.47E+09
30.Jul. 19:41	9.97E+08	1.75E+11	1.25E+12	-	41	6.34E-05	298	171	1192	6.94E+09
30.Jul. 19:50	1.32E+09	1.47E+11	1.30E+12	-	41	6.61E-05	298	274	1620	7.83E+09
30.Jul. 20:00	1.70E+09	1.25E+11	1.29E+12	-	42	6.93E-05	298	436	2215	8.63E+09
30.Jul. 20:09	2.04E+09	1.10E+11	1.02E+12	-	42	6.93E-05	298	862	3892	9.22E+09
30.Jul. 20:18	2.38E+09	1.15E+11	8.15E+11	-	42	6.80E-05	298	1207	5777	1.14E+10
30.Jul. 20:28	2.61E+09	1.19E+11	7.72E+11	-	44	6.42E-05	297	1073	5354	1.30E+10
30.Jul. 21:17	2.83E+09	2.28E+11	2.44E+11	-	47	7.82E-05	296	1942	19752	2.88E+10
30.Jul. 21:34	3.06E+09	2.85E+11	2.26E+11	-	49	8.64E-05	296	2633	35114	4.08E+10

30.Jul. 21:53	3.75E+09	3.89E+11	1.95E+11	-	50	9.30E-05	296	1817	33917	7.00E+10
30.Jul. 22:11	3.39E+09	5.00E+11	1.60E+11	-	53	9.93E-05	295	1106	27530	8.42E+10
30.Jul. 22:29	3.10E+09	6.37E+11	1.15E+11	-	54	1.04E-04	295	1177	37145	9.77E+10
30.Jul. 22:46	2.97E+09	6.25E+11	2.32E+11	-	53	1.09E-04	295	640	18943	8.80E+10
30.Jul. 23:04	2.93E+09	5.72E+11	1.82E+11	-	56	1.12E-04	295	775	20994	7.93E+10
30.Jul. 23:22	2.38E+09	5.94E+11	2.78E+11	-	60	1.07E-04	294	371	10690	6.85E+10
30.Jul. 23:40	1.51E+09	5.88E+11	4.24E+11	-	68	1.15E-04	293	180	5963	4.99E+10
30.Jul. 23:57	1.36E+09	5.28E+11	2.74E+11	-	69	1.28E-04	293	305	9399	4.19E+10
31.Jul. 00:15	1.30E+09	4.65E+11	1.84E+11	-	69	1.56E-04	293	719	22098	4.01E+10
31.Jul. 00:33	2.04E+09	4.63E+11	1.81E+11	-	67	1.59E-04	293	992	28595	5.89E+10
31.Jul. 01:09	1.37E+09	5.89E+11	2.91E+11	-	68	1.38E-04	292	261	11465	6.02E+10
31.Jul. 01:26	1.20E+09	5.82E+11	2.66E+11	-	69	1.38E-04	292	273	12055	5.29E+10
31.Jul. 01:44	1.28E+09	6.85E+11	3.88E+11	-	69	1.39E-04	293	164	8726	6.78E+10
31.Jul. 02:02	7.45E+08	6.31E+11	3.55E+11	-	70	1.45E-04	293	113	5488	3.63E+10
31.Jul. 02:20	8.14E+08	6.36E+11	3.66E+11	-	70	1.40E-04	292	124	6131	4.03E+10
31.Jul. 02:38	5.80E+08	6.50E+11	3.36E+11	-	74	1.62E-04	291	88	4742	3.13E+10
31.Jul. 02:56	8.75E+07	6.36E+11	2.95E+11	-	77	1.56E-04	291	16	846	4.56E+09
31.Jul. 03:13	2.07E+08	5.81E+11	3.20E+11	-	80	1.72E-04	291	42	2178	1.08E+10
31.Jul. 03:31	4.33E+07	5.56E+11	2.86E+11	-	81	1.78E-04	290	10	445	1.95E+09
31.Jul. 03:49	8.78E+06	5.94E+11	2.60E+11	-	82	1.82E-04	290	2	42	1.72E+08
31.Jul. 04:43	5.21E+07	6.48E+11	1.94E+11	-	85	2.20E-04	290	16	968	3.16E+09
31.Jul. 05:00	3.62E+07	6.69E+11	2.09E+11	-	85	2.22E-04	290	10	600	2.19E+09
31.Jul. 05:36	3.84E+07	9.57E+11	2.41E+11	-	85	2.08E-04	290			3.23E+09
03.Au. 20:24	6.25E+09	3.81E+11	1.60E+12	9.84E+08	26	7.21E-05	303			5.32E+10
03.Au. 20:38	3.98E+09	4.65E+11	1.13E+12	8.25E+08	26	7.33E-05	302	165	1763	4.25E+10
03.Au. 20:53	1.84E+09	4.20E+11	1.23E+12	1.01E+09	27	7.25E-05	302	90	884	1.81E+10
03.Au. 21:21	2.65E+09	4.31E+11	1.07E+12	6.64E+08	28	7.12E-05	301	378	4097	2.87E+10
03.Au. 21:52	4.01E+09	5.63E+11	9.31E+11	8.27E+08	30	7.53E-05	300	534	8242	6.18E+10
03.Au. 22:22	5.69E+09	4.19E+11	1.03E+12	3.77E+08	30	7.43E-05	300	402	4613	6.52E+10

03.Au. 22:50	5.64E+09	3.37E+11	1.28E+12	-	32	7.45E-05	299	758	7474	5.56E+10
03.Au. 23:16	5.72E+09	3.12E+11	1.39E+12	6.47E+08	34	7.57E-05	298	680	5813	4.88E+10
03.Au. 23:43	4.32E+09	2.53E+11	1.50E+12	5.25E+08	34	7.66E-05	298	560	4702	3.62E+10
04.Au. 00:10	3.56E+09	2.19E+11	1.52E+12	9.57E+08	35	7.73E-05	297	299	1986	2.36E+10
04.Au. 00:37	3.48E+09	1.78E+11	1.60E+12	2.54E+09	37	7.79E-05	297	684	3619	1.84E+10
04.Au. 01:04	3.25E+09	1.82E+11	1.56E+12	1.13E+09	36	8.07E-05	297	642	3784	1.92E+10
04.Au. 01:31	3.07E+09	2.41E+11	1.49E+12	7.28E+08	37	9.66E-05	297	492	4052	2.53E+10
04.Au. 01:57	2.83E+09	2.39E+11	1.43E+12	5.73E+08	39	1.14E-04	296	499	4664	2.65E+10
04.Au. 02:24	2.82E+09	1.70E+11	1.50E+12	2.87E+08	41	1.02E-04	295	693	4965	2.02E+10
04.Au. 02:51	2.78E+09	1.31E+11	1.43E+12	4.31E+08	41	8.33E-05	295	950	5290	1.55E+10
04.Au. 03:18	2.90E+09	1.21E+11	1.41E+12	4.57E+08	40	8.16E-05	295	1043	5283	1.47E+10
04.Au. 03:45	2.69E+09	1.12E+11	1.43E+12	4.26E+08	41	8.03E-05	295	793	4078	1.38E+10
04.Au. 04:12	1.46E+09	1.35E+11	1.60E+12	1.35E+09	41	7.98E-05	295	303	1685	8.11E+09
04.Au. 04:39	4.51E+08	1.48E+11	1.54E+12	4.24E+09	41	7.64E-05	295	103	632	2.77E+09
04.Au. 05:06	1.89E+08	1.42E+11	1.52E+12	7.33E+09	41	7.57E-05	295	55	336	1.15E+09
04.Au. 05:33	3.15E+08	1.49E+11	1.54E+12	1.42E+10	42	7.40E-05	295	86	501	1.83E+09
04.Au. 06:00	1.74E+08	1.91E+11	1.40E+12	1.88E+10	42	7.22E-05	296			1.15E+09
04.Au. 16:46	7.22E+07	7.13E+10	2.18E+12	-	28	9.83E-05	307			-6.52E+06
04.Au. 16:56	1.86E+08	7.91E+10	2.08E+12	-	28	9.78E-05	307	29	22	1.38E+08
04.Au. 17:06	1.78E+08	8.69E+10	2.25E+12	-	28	9.94E-05	306	23	17	1.35E+08
04.Au. 17:16	1.76E+08	1.04E+11	2.35E+12	-	28	1.02E-04	306	18	16	1.53E+08
04.Au. 17:26	1.46E+08	1.29E+11	2.25E+12	-	29	1.03E-04	306	13	12	1.36E+08
04.Au. 17:37	1.82E+08	1.45E+11	2.24E+12	-	29	1.03E-04	306	30	54	3.34E+08
04.Au. 17:47	2.91E+08	1.71E+11	2.18E+12	-	29	1.03E-04	306	40	97	6.99E+08
04.Au. 17:57	2.63E+08	1.97E+11	2.10E+12	-	29	1.04E-04	306	33	92	7.32E+08
04.Au. 18:07	3.77E+08	2.12E+11	2.04E+12	-	30	1.05E-04	306	46	145	1.20E+09
04.Au. 18:18	4.15E+08	2.51E+11	1.91E+12	-	30	1.05E-04	306	45	170	1.59E+09
04.Au. 18:28	4.30E+08	3.06E+11	1.92E+12	-	30	1.04E-04	305	38	179	2.02E+09
04.Au. 18:52	7.77E+08	3.92E+11	1.77E+12	-	30	1.03E-04	305	61	400	5.07E+09

04.Au. 19:03	1.15E+09	3.58E+11	1.55E+12	-	30	1.05E-04	305	122	741	6.99E+09
04.Au. 19:14	1.65E+09	3.27E+11	1.66E+12	-	31	1.02E-04	305	187	1055	9.31E+09
04.Au. 19:24	2.23E+09	3.22E+11	1.57E+12	-	31	1.03E-04	304	290	1638	1.26E+10
04.Au. 19:35	2.95E+09	3.59E+11	1.41E+12	-	32	1.07E-04	304	363	2323	1.89E+10
04.Au. 19:45	3.26E+09	5.00E+11	1.26E+12	-	33	1.11E-04	304	282	2607	3.02E+10
04.Au. 21:20	3.37E+09	2.67E+11	1.65E+12	-	44	1.71E-04	300	228	1804	2.67E+10
04.Au. 21:46	3.84E+09	2.32E+11	1.49E+12	1.30E+09	46	1.81E-04	300	350	2579	2.83E+10
04.Au. 22:12	4.42E+09	2.86E+11	1.26E+12	1.07E+10	46	1.86E-04	299	363	3485	4.24E+10
04.Au. 22:37	3.55E+09	3.70E+11	1.18E+12	1.37E+09	48	1.93E-04	299	226	2934	4.60E+10
04.Au. 23:03	2.51E+09	4.82E+11	7.90E+11	8.93E+08	49	1.93E-04	298	192	3542	4.63E+10
04.Au. 23:34	2.43E+09	4.92E+11	7.35E+11	8.20E+08	51	2.11E-04	298	217	4172	4.67E+10
05.Au. 00:04	3.37E+09	3.98E+11	9.36E+11	8.70E+08	52	2.10E-04	297	304	5153	5.71E+10
05.Au. 00:35	3.69E+09	4.14E+11	1.43E+12	9.52E+08	52	2.33E-04	297	205	3525	6.35E+10
05.Au. 01:06	4.80E+09	3.84E+11	1.53E+12	8.99E+08	54	2.34E-04	296	269	4566	8.15E+10
05.Au. 01:36	4.74E+09	3.39E+11	1.27E+12	8.49E+08	55	2.33E-04	296	345	5235	7.20E+10
05.Au. 02:07	4.32E+09	3.51E+11	1.03E+12	7.20E+08	57	2.28E-04	296	389	6589	7.31E+10
05.Au. 02:37	4.71E+09	4.16E+11	9.60E+11	7.73E+08	58	2.24E-04	296	397	8085	9.59E+10
05.Au. 03:08	5.03E+09	4.51E+11	1.03E+12	7.64E+08	60	2.24E-04	295	351	7853	1.13E+11
05.Au. 03:39	4.60E+09	4.55E+11	5.75E+11	1.33E+09	62	2.40E-04	295	504	11980	1.09E+11
05.Au. 04:09	2.82E+09	4.40E+11	8.18E+11	2.10E+09	64	2.42E-04	294	209	4612	6.22E+10
05.Au. 04:40	2.47E+07	4.59E+11	1.12E+12	6.50E+09	61	2.42E-04	295			-1.08E+08
05.Au. 17:47	1.94E+07	8.81E+10	1.03E+12	-	67	5.35E-05	293			-3.28E+07
05.Au. 18:13	3.43E+07	1.33E+11	1.09E+12	-	69	6.05E-05	292	9	28	1.08E+08
05.Au. 19:33	3.39E+08	8.12E+10	9.82E+11	5.75E+08	66	3.64E-05	292	173	1260	2.47E+09
05.Au. 19:59	4.69E+08	6.49E+10	9.02E+11	2.60E+08	68	3.84E-05	291	319	1982	2.92E+09
05.Au. 20:26	4.32E+08	3.74E+10	8.28E+11	1.09E+08	70	3.05E-05	291	540	2028	1.62E+09
05.Au. 20:52	4.72E+08	2.37E+10	7.99E+11	8.78E+07	68	1.95E-05	290	1302	3368	1.22E+09
05.Au. 21:19	6.21E+08	3.16E+10	8.37E+11	3.20E+08	68	1.98E-05	290	949	3425	2.24E+09
05.Au. 21:45	4.92E+08	3.36E+10	7.54E+11	5.22E+08	71	2.51E-05	290	773	3112	1.98E+09

05.Au. 22:12	6.13E+08	4.34E+10	7.72E+11	4.52E+08	74	2.76E-05	289	906	5068	3.43E+09
05.Au. 22:38	7.26E+08	7.34E+10	7.42E+11	2.60E+08	76	3.24E-05	289	539	5280	7.12E+09
05.Au. 23:05	5.80E+08	8.25E+10	7.41E+11	2.50E+08	79	3.40E-05	288	402	4616	6.66E+09
05.Au. 23:32	7.74E+08	9.06E+10	7.46E+11	2.49E+08	81	3.43E-05	288	490	6649	1.05E+10
05.Au. 23:57	6.28E+08	1.24E+11	7.13E+11	1.71E+08	80	3.36E-05	287	299	5704	1.20E+10
06.Au. 00:25	7.64E+08	1.12E+11	6.85E+11	1.45E+08	80	3.14E-05	287	458	8195	1.37E+10
06.Au. 00:51	8.29E+08	1.09E+11	6.65E+11	3.64E+08	82	3.37E-05	287	480	8634	1.49E+10
06.Au. 01:18	7.07E+08	1.58E+11	6.29E+11	1.65E+08	84	3.57E-05	286	299	8179	1.93E+10
06.Au. 01:45	6.95E+08	1.75E+11	5.80E+11	2.78E+08	85	3.54E-05	286	294	9440	2.23E+10
06.Au. 02:11	6.19E+08	1.73E+11	5.24E+11	4.56E+08	87	3.89E-05	286	282	9384	2.06E+10
06.Au. 02:38	4.30E+08	1.84E+11	4.38E+11	3.71E+08	89	4.79E-05	285	227	8133	1.54E+10
06.Au. 03:05	4.72E+08	1.98E+11	3.90E+11	2.97E+08	91	5.42E-05	285	270	10579	1.85E+10
06.Au. 03:31	3.82E+08	2.26E+11	3.04E+11	1.09E+09	91	5.74E-05	285	230	10311	1.71E+10
06.Au. 03:58	2.67E+08	2.69E+11	2.49E+11	6.37E+09	91	6.60E-05	285	184	9714	1.41E+10
06.Au. 04:25	4.56E+08	3.19E+11	1.71E+11	1.20E+10	91	6.65E-05	285			2.76E+10
07.Au. 21:04	1.13E+08	7.23E+11	1.60E+11	3.15E+09	77	5.38E-05	287			1.11E+10
07.Au. 21:25	1.70E+08	4.63E+11	1.42E+11	5.11E+09	78	5.11E-05	287	113	7731	1.16E+10
07.Au. 21:46	1.85E+08	5.36E+11	2.03E+11	6.44E+09	77	5.17E-05	287	81	6274	1.44E+10
07.Au. 22:08	5.52E+08	5.22E+11	2.06E+11	4.62E+09	74	5.54E-05	288	275	21195	4.25E+10
07.Au. 22:29	9.06E+08	4.96E+11	3.53E+11	7.23E+09	74	5.59E-05	287	220	16316	6.72E+10
07.Au. 22:51	6.26E+08	5.65E+11	1.65E+11	9.72E+09	79	5.77E-05	287	256	22499	5.51E+10
07.Au. 23:12	5.90E+08	5.32E+11	1.76E+11	3.13E+10	81	5.87E-05	286	258	21640	4.95E+10
07.Au. 23:34	5.21E+08	6.01E+11	1.78E+11	4.51E+10	88	5.59E-05	285			5.27E+10
09.Au. 17:53	9.97E+07	2.05E+11	1.36E+12	4.72E+09	42	1.04E-04	297			6.16E+08
09.Au. 18:11	8.07E+07	2.37E+11	1.26E+12	3.74E+09	43	9.96E-05	297	9	59	5.41E+08
09.Au. 18:29	1.04E+08	2.97E+11	1.16E+12	2.66E+09	44	9.80E-05	297	10	100	1.05E+09
09.Au. 18:48	1.86E+08	3.28E+11	1.23E+12	1.47E+09	44	9.70E-05	297	16	212	2.48E+09
09.Au. 19:06	7.85E+08	3.49E+11	1.32E+12	8.02E+08	44	9.74E-05	297	61	1007	1.31E+10

09.Au. 19:24	1.37E+09	3.70E+11	1.28E+12	4.15E+08	47	9.68E-05	296	105	1928	2.53E+10
09.Au. 19:42	2.16E+09	3.09E+11	1.16E+12	4.82E+08	46	1.03E-04	296	230	3629	3.40E+10
09.Au. 20:00	3.03E+09	2.95E+11	1.68E+12	4.98E+08	46	1.01E-04	296	506	7576	4.53E+10
09.Au. 20:18	3.86E+09	4.24E+11	1.29E+12	4.75E+08	47	1.05E-04	296	492	10644	8.36E+10
09.Au. 20:36	3.49E+09	4.63E+11	1.14E+12	2.47E+08	49	1.09E-04	295	387	9476	8.54E+10
09.Au. 20:55	2.72E+09	5.33E+11	1.13E+12	2.86E+08	53	1.16E-04	294	237	6829	7.84E+10
09.Au. 21:13	8.60E+08	6.14E+11	5.89E+11	3.06E+08	56	1.22E-04	293	69	2441	3.04E+10
09.Au. 21:31	7.96E+08	6.94E+11	3.79E+11	2.22E+08	58	1.26E-04	293	104	4296	3.29E+10
09.Au. 21:49	9.18E+08	6.93E+11	2.86E+11	3.73E+08	61	1.29E-04	293	159	6859	3.96E+10
09.Au. 22:07	7.86E+08	6.50E+11	2.64E+11	3.66E+08	62	1.29E-04	292	165	6647	3.17E+10
09.Au. 22:25	1.16E+09	6.57E+11	4.26E+11	2.81E+08	60	1.28E-04	293	147	5656	4.48E+10
09.Au. 22:44	1.13E+09	7.05E+11	3.44E+11	5.20E+08	62	1.32E-04	293	157	6855	4.93E+10
09.Au. 23:02	9.97E+08	7.31E+11	2.97E+11	3.80E+08	62	1.33E-04	292	157	7314	4.66E+10
09.Au. 23:20	1.03E+09	6.82E+11	3.44E+11	3.86E+08	63	1.30E-04	292	160	7519	4.84E+10
09.Au. 23:39	1.24E+09	6.20E+11	4.61E+11	5.14E+08	63	1.30E-04	292	157	7415	5.84E+10
09.Au. 23:57	1.09E+09	5.55E+11	4.12E+11	2.59E+08	63	1.26E-04	292	168	7771	5.06E+10
10.Au. 00:15	9.27E+08	5.96E+11	2.89E+11	3.57E+08	63	1.24E-04	292	181	9521	4.87E+10
10.Au. 00:34	5.57E+08	6.93E+11	2.03E+11	4.56E+08	66	1.24E-04	291	141	9156	3.62E+10
10.Au. 00:52	6.79E+08	6.55E+11	1.94E+11	3.57E+08	67	1.25E-04	291	217	12716	3.97E+10
10.Au. 01:10	8.58E+08	5.60E+11	4.05E+11	3.87E+08	68	1.21E-04	291	152	7217	4.08E+10
10.Au. 01:29	1.21E+09	5.11E+11	5.09E+11	3.01E+08	68	1.24E-04	291	176	7403	5.09E+10
10.Au. 01:47	1.09E+09	5.49E+11	3.95E+11	2.14E+08	70	1.28E-04	290	175	8075	5.05E+10
10.Au. 02:06	8.00E+08	6.39E+11	2.87E+11	3.17E+08	70	1.28E-04	291	151	7950	4.22E+10
10.Au. 02:24	7.60E+08	7.19E+11	2.90E+11	4.95E+08	70	1.30E-04	290	136	8820	4.93E+10
10.Au. 02:42	7.76E+08	6.76E+11	2.42E+11	9.66E+08	71	1.31E-04	290	183	11703	4.96E+10
10.Au. 03:01	8.64E+08	6.00E+11	3.21E+11	7.70E+08	72	1.48E-04	290	164	9746	5.14E+10
10.Au. 03:19	5.08E+08	6.16E+11	2.77E+11	5.23E+08	72	1.52E-04	290	109	6746	3.14E+10
10.Au. 03:38	6.42E+08	5.89E+11	1.74E+11	5.58E+08	75	1.58E-04	290	232	14410	3.98E+10
10.Au. 03:56	3.78E+08	5.78E+11	1.27E+11	6.74E+08	77	1.58E-04	290	172	10866	2.39E+10
10.Au. 04:52	8.33E+07	7.65E+11	5.41E+11	1.53E+10	73	1.22E-04	289	8	619	6.47E+09

10.Au. 05:29	2.56E+08	8.29E+11	6.01E+11	4.73E+10	71	9.32E-05	290	20	1886	2.37E+10
10.Au. 05:47	1.40E+08	8.95E+11	6.19E+11	1.20E+11	69	9.18E-05	290	10	948	1.34E+10
10.Au. 06:43	4.35E+07	8.29E+11	5.35E+11	1.48E+11	69	9.14E-05	290			3.23E+09
10.Au. 18:40	1.39E+08	2.63E+11	5.68E+11	2.37E+09	59	1.12E-04	295			2.01E+09
10.Au. 19:35	8.80E+08	2.01E+11	5.46E+11	4.91E+08	61	1.28E-04	295	336	4183	1.10E+10
10.Au. 20:03	1.44E+09	2.30E+11	6.57E+11	5.44E+08	61	1.28E-04	294	348	5051	2.09E+10
10.Au. 20:30	1.27E+09	2.41E+11	7.14E+11	2.92E+08	63	1.30E-04	294	252	3986	2.00E+10
10.Au. 20:58	1.29E+09	3.18E+11	6.70E+11	5.22E+08	65	1.47E-04	293	221	4794	2.81E+10
10.Au. 21:25	1.57E+09	4.59E+11	3.33E+11	4.16E+08	67	1.57E-04	293	353	11240	5.01E+10
10.Au. 21:53	1.08E+09	5.23E+11	1.50E+11	4.36E+08	72	1.74E-04	292	423	16162	4.14E+10
10.Au. 22:20	9.78E+08	5.46E+11	1.91E+11	2.33E+11	74	1.87E-04	292	355	14128	3.90E+10
10.Au. 22:47	1.35E+09	6.16E+11	4.89E+10	3.60E+11	73	2.00E-04	292	1999	91334	6.18E+10
10.Au. 23:14	1.25E+09	6.11E+11	8.45E+10	6.64E+11	78	2.06E-04	291	712	31869	5.58E+10
10.Au. 23:41	8.60E+08	4.63E+11	7.45E+10	6.33E+11	79	2.15E-04	291	627	20826	2.86E+10
11.Au. 00:36	3.33E+08	4.40E+11	0.00E+00	2.29E+11	82	2.27E-04	291	387	12117	1.04E+10
11.Au. 01:03	6.15E+08	2.98E+11	0.00E+00	2.78E+10	82	2.41E-04	291	1390	29596	1.31E+10
11.Au. 02:25	5.02E+08	2.40E+11	6.44E+10	6.94E+08	82	2.42E-04	291	3236	55378	8.58E+09
11.Au. 02:52	9.97E+08	2.27E+11	5.53E+11	5.75E+08	80	2.37E-04	291	289	4703	1.62E+10
11.Au. 03:19	6.43E+08	2.24E+11	5.89E+11	6.35E+08	81	2.16E-04	291	174	2813	1.04E+10
11.Au. 03:48	1.01E+09	2.85E+11	5.20E+11	8.14E+08	84	2.12E-04	290	247	6264	2.55E+10
11.Au. 04:15	4.55E+08	3.15E+11	7.30E+11	5.93E+09	87	2.15E-04	289	67	1737	1.18E+10
11.Au. 04:43	9.34E+07	2.75E+11	8.23E+11	2.00E+10	88	2.12E-04	289	15	267	1.70E+09
11.Au. 05:11	1.30E+08	2.51E+11	8.47E+11	2.97E+10	87	1.97E-04	290			2.25E+09
11.Au. 20:57	5.81E+09	1.99E+11	1.75E+12	-	44	7.69E-05	299			3.97E+10
11.Au. 21:03	5.41E+09	2.72E+11	1.71E+12	-	45	7.76E-05	298	314	2994	5.16E+10
11.Au. 21:10	5.10E+09	2.78E+11	1.40E+12	-	46	7.82E-05	298	293	2939	5.11E+10
11.Au. 21:23	2.15E+09	3.20E+11	1.32E+12	-	53	8.02E-05	296	135	1826	2.91E+10
11.Au. 21:29	2.64E+09	3.28E+11	1.39E+12	-	54	8.45E-05	296	254	3803	3.95E+10

11.Au. 21:36	3.63E+09	3.39E+11	1.47E+12	-	55	9.03E-05	296	325	5503	6.13E+10
11.Au. 21:48	4.84E+09	3.00E+11	1.46E+12	-	52	9.42E-05	297	447	6016	6.53E+10
11.Au. 21:55	5.33E+09	2.85E+11	1.42E+12	-	51	9.34E-05	297	500	6082	6.49E+10
11.Au. 22:14	6.36E+09	2.75E+11	1.40E+12	-	50	9.20E-05	297	652	7853	7.66E+10
11.Au. 22:21	6.93E+09	2.65E+11	1.14E+12	-	50	9.09E-05	297	835	9861	8.19E+10
11.Au. 22:27	6.81E+09	2.34E+11	1.38E+12	-	50	8.86E-05	297	541	5702	7.17E+10
11.Au. 22:40	5.16E+09	2.48E+11	1.22E+12	-	50	8.72E-05	297	434	5003	5.94E+10
11.Au. 22:47	5.03E+09	2.62E+11	1.26E+12	-	50	8.81E-05	297	499	6156	6.20E+10
11.Au. 22:53	5.21E+09	2.67E+11	1.18E+12	-	51	8.89E-05	297	528	6815	6.72E+10
11.Au. 23:06	4.71E+09	2.77E+11	1.03E+12	-	54	8.97E-05	296	521	7068	6.39E+10
11.Au. 23:12	4.83E+09	2.81E+11	9.75E+11	-	55	9.10E-05	296	609	8590	6.81E+10
11.Au. 23:19	4.87E+09	3.23E+11	1.13E+12	-	55	9.29E-05	296	443	7165	7.88E+10
11.Au. 23:32	4.91E+09	3.32E+11	1.10E+12	-	56	9.28E-05	295	429	7239	8.28E+10
11.Au. 23:38	4.75E+09	3.44E+11	1.07E+12	-	57	9.38E-05	295	409	7284	8.46E+10
11.Au. 23:45	4.72E+09	3.56E+11	1.04E+12	-	59	9.53E-05	295	392	7441	8.96E+10
11.Au. 23:57	4.10E+09	3.92E+11	1.10E+12	-	63	9.98E-05	294	298	6395	8.80E+10
12.Au. 00:04	4.08E+09	4.44E+11	1.01E+12	-	64	1.03E-04	294	293	7378	1.03E+11
12.Au. 00:11	3.86E+09	4.79E+11	8.79E+11	-	64	1.06E-04	294	292	7999	1.06E+11
12.Au. 00:24	3.70E+09	4.79E+11	1.01E+12	-	64	1.06E-04	294	269	7574	1.04E+11
12.Au. 00:30	3.95E+09	4.79E+11	1.09E+12	-	64	1.06E-04	294	267	7570	1.12E+11
12.Au. 00:37	3.88E+09	4.79E+11	1.20E+12	-	64	1.14E-04	294	225	6423	1.11E+11
12.Au. 00:50	3.72E+09	4.66E+11	1.01E+12	-	66	1.18E-04	293	291	7852	1.01E+11
12.Au. 00:57	4.24E+09	4.77E+11	9.31E+11	-	67	1.22E-04	293	345	9465	1.16E+11
12.Au. 01:04	4.06E+09	4.58E+11	9.97E+11	-	65	1.26E-04	294	293	7805	1.08E+11
12.Au. 01:17	4.11E+09	4.22E+11	1.12E+12	-	65	1.31E-04	294	294	6688	9.37E+10
12.Au. 01:31	4.25E+09	4.00E+11	1.15E+12	-	67	1.40E-04	293	310	6839	9.36E+10
12.Au. 01:44	4.16E+09	3.70E+11	1.15E+12	-	64	1.43E-04	294	313	6493	8.63E+10
12.Au. 01:51	3.96E+09	3.36E+11	1.18E+12	-	64	1.42E-04	294	305	5644	7.33E+10
12.Au. 01:57	3.71E+09	3.59E+11	1.12E+12	-	64	1.37E-04	294	284	5569	7.27E+10
12.Au. 02:18	3.22E+09	3.37E+11	1.17E+12	-	69	1.32E-04	293	246	3699	4.85E+10

12.Au. 02:38	2.73E+09	2.83E+11	1.12E+12	-	72	1.33E-04	292	243	3181	3.58E+10
12.Au. 02:51	1.96E+09	5.13E+11	1.03E+12	-	80	1.28E-04	291	119	3464	5.71E+10
12.Au. 03:12	2.15E+09	3.97E+11	1.32E+12	-	79	1.34E-04	291	133	3086	4.97E+10
12.Au. 03:19	1.79E+09	3.64E+11	1.35E+12	-	78	1.34E-04	291	127	2713	3.83E+10
12.Au. 03:32	2.74E+09	2.66E+11	1.33E+12	-	73	1.37E-04	292	312	5176	4.55E+10
12.Au. 03:45	2.98E+09	2.52E+11	1.37E+12	-	73	1.39E-04	292	287	4573	4.75E+10
12.Au. 03:58	2.46E+09	2.42E+11	1.14E+12	-	71	1.41E-04	292	262	3913	3.67E+10
12.Au. 04:05	2.18E+09	1.99E+11	1.19E+12	-	71	1.43E-04	293	259	3334	2.80E+10
12.Au. 04:12	1.81E+09	1.62E+11	1.23E+12	-	69	1.45E-04	293	243	2436	1.82E+10
12.Au. 04:25	1.17E+09	1.47E+11	1.43E+12	-	68	1.53E-04	293	137	1142	9.79E+09
12.Au. 04:32	5.35E+08	1.22E+11	1.37E+12	-	67	1.53E-04	293	76	437	3.07E+09
12.Au. 04:38	3.99E+08	9.81E+10	1.32E+12	-	67	1.51E-04	293			

A-3 LP-DOAS-Messungen auf der Kollerinsel-1991

Tabelle A.2: LP-DOAS Meßergebnisse und wichtige Resultate begleitender Messungen während Koller-1991:

- $[\text{NO}_3]$ und $[\text{NO}_2]$ mit Hilfe von LP-DOAS über die Meßstrecke gemessen
- $[\text{O}_3]$ mit Hilfe lokalen Ozonmonitoren (HORIBA) entlang der Meßstrecke gemessen
- β mit Hilfe eines Nephelometers entlang der Meßstrecke gemessen (2 m Höhe)
- relative Feuchte (r.F.) und Temperatur (T) in 2 m Höhe
- $[\text{N}_2\text{O}_5]$, $\tau_{\text{ges}}(\text{N}_2\text{O}_5)$, $\tau_{\text{ges}}(\text{NO}_3)$ nach Gleichungen 2.4 bis 2.7 berechnet

Datum	Zeit	$[\text{NO}_3]$ cm^{-3}	$[\text{NO}_2]$ cm^{-3}	$[\text{O}_3]$ cm^{-3}	Temp. $^{\circ}\text{C}$	r.F. %	Neph. m^{-1}	$\tau(\text{NO}_3)$ s	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ cm^{-3}	$\tau(\text{N}_2\text{O}_5)$ min
März		$\times 10^8$	$\times 10^{11}$	$\times 10^{11}$			$\times 10^{-4}$		$\times 10^{10}$	
6. - 7.	19:27	< 0.42	5.9	5.4	13	61	1.4	< 6	< 0.34	< 8
	20:39	1.3	9.5	6.2	13	62	1.40	10	2.0	25
	21:39	1.8	4.4	6.4	12	58	1.70	28	1.5	40
	22:52	2.4	3.6	6.0	12	59	1.90	51	1.7	60
	0:19	< 0.42	4.4	3.5	10	72	2.1	< 13	< 0.43	< 21
	1:39	< 0.42	5.3	1.7	9	74	2.3	< 23	< 0.6	< 54
9. - 10.	19:58	1.2	3.4	4.7	10	88	1.45	38	1.1	53
	21:30	1.5	4.0	3.2	9	90	1.60	56	1.8	113
	23:11	1.5	3.0	3.4	9	95	2.45	77	1.5	122
	00:34	2.1	3.3	2.7	8	97	3.70	120	2.4	227
	01:31	< 0.42	5.2	1.8	8	97	3.8	< 22	< 0.72	< 65
	03:07	0.88	3.9	2.1	8	97	3.50	55	1.2	122
10.-11.	03:57	< 6.5	3.7	2.2	8	97	3.5	< 41	< 0.80	< 83
	18:43	2.8	3.1	11	12	58	3.80	37	1.8	39
	20:25	0.66	12	0.52	8	75	4.00	53	2.8	375

A-4 Tabelle der LP-DOAS-Messungen in Alert-1992

Tabelle A.3: Überblick über alle LP-DOAS-Messungen von [BrO], [O₃], [HONO] und [CH₂O] in Alert-1992. Die mit "L" gekennzeichneten Meßwerte geben nur Maximalkonzentrationen an.

START	STOP	[O ₃]	[BrO]	HONO	[CH ₂ O]
GMT	GMT	ppb	ppt	ppt	ppt
19.4.92 12:15	20.4.92 18:43	3.5 L	16.9	16 L	423 L
18.4.92 9:20	19.4.92 5:42	3.1 L	3.9 L	16 L	1451 L
16.4.92 20:56	17.4.92 3:02	46.4	9.4	64 L	907 L
15.4.92 19:47	16.4.92 13:51	48.4	0.8 L	64 L	726 L
15.4.92 0:05	15.4.92 13:13	48.5	4.4 L	64 L	181 L
14.4.92 5:08	14.4.92 12:05	46.9	2.2 L	128 L	423 L
13.4.92 20:33	14.4.92 4:58	43.5	6.6	160 L	726 L
12.4.92 20:43	13.4.92 13:17	34.5	2.9 L	192 L	726 L
11.4.92 18:11	12.4.92 13:30	76.3	6.6 L	32 L	3024 L
10.4.92 20:49	11.4.92 14:04	41.8	13.8	128 L	1693 L
10.4.92 2:08	10.4.92 12:53	21.6	13.0	53 L	181 L
7.4.92 20:28	8.4.92 0:25	22.1	2.9 L	85 L	1814 L
7.4.92 13:41	7.4.92 15:48	36.4	8.5	107 L	1209 L
7.4.92 1:00	7.4.92 13:00	38.6	8.4	53 L	363 L
3.4.92 4:36	3.4.92 9:23	35.5	3.7 L	320 L	1814 L
2.4.92 21:51	3.4.92 4:06	38.6	4.4 L	245 L	726 L

A-5 Glättungs-Hochpaßfilter

Starke interferierende breitbandige Strukturen in den Alert-Meßspektren (siehe Kapitel 5.5.4), machten es notwendig ein Hochpaßfilter anzuwenden, um die etwa 8x schmälere spektrale Strukturen der BrO-Absorption der Spektrenauswertung zugänglich zu machen (Abbildung 5.7). Zu diesem Zweck wurden in einer ersten Stufe die breitbandigen Strukturen mit Hilfe einer Dreiecksglättung präpariert. Hierbei wird bei einem einzelnen Glättungsschritt der i-te Kanal des Ausgangsspektrums nach Gleichung A.1 mit seinen Nachbarkanälen gemittelt:

$$x_i = \frac{1}{4}(2x_i^o + x_{i-1}^o + x_{i+1}^o) \quad (\text{A.1})$$

Dabei sind x_i^o der Inhalt des i-ten Kanals vor der Glättung und x_i der Inhalt nach der Glättung. Eine Anzahl N Glättungsschritte wird in Folge angewandt um das Ausgangsspektrum auf die breitbandigen Strukturen zu reduzieren. In einem zweiten Schritt wird das Ausgangsspektrum $F^{(0)}(x)$ durch das präparierte breitbandige Spektrum dividiert ($= G(N) \cdot F^{(n-1)}(x)$). Diese Abfolge wird n-mal wiederholt bis die breitbandige Struktur ausreichend gedämpft ist.

$$F^{(n)}(x) = \frac{F^{(n-1)}(x)}{G(N) \cdot F^{(n-1)}(x)}, \quad n \geq 1 \quad (\text{A.1})$$

$F^{(n)}(x)$ ist das Meßspektrum nach der n-ten Anwendung des Glättungsverfahrens, und $F^{(n-1)}(x)$ das Ausgangsspektrum für die n-te Anwendung.

Die Wirkung dieses Verfahrens ist in Abbildung A.1 für drei verschiedene Linienbreiten dargestellt:

- (a) Ausgangslinien: 4 Kanäle, 12 Kanäle und 36 Kanäle Halbwertsbreite
- (b) nach N = 1 Anwendungen mit n = 5 Glättungsschritten pro Anwendung
- (c) nach N = 1 Anwendungen mit n = 50 Glättungsschritten pro Anwendung
- (d) nach N = 1 Anwendungen mit n = 500 Glättungsschritten pro Anwendung
- (e) nach N = 2 Anwendungen mit n = 500 Glättungsschritten pro Anwendung
- (f) nach N = 4 Anwendungen mit n = 500 Glättungsschritten pro Anwendung
- (g) nach N = 7 Anwendungen mit n = 500 Glättungsschritten pro Anwendung

Es deutlich zu erkennen, daß bei wenigen Glättungsschritten (5 Glättungsschritte für (b)) die Dämpfung für alle Strukturen hoch ist. Bei einmaliger Anwendung von 500 Glättungsschritten ist die 4 Kanäle breite Struktur nur um 10% gedämpft. Dagegen wurde die 36 Kanäle breite Struktur um 96% abgeschwächt. Die Breite der BrO-Banden entspricht etwa der mittleren Linie mit 12 Kanälen. Nach einmaliger Anwendung wird diese um etwa 30 % geschwächt. Die 36 Kanäle breite Linie kann relativ zu den beiden schmälere Linien noch weiter gedämpft werden, in dem die Anzahl der Anwendungen erhöht wird. Abbildung A.2 zeigt den Dämpfungsfaktor für die drei Linien nach mehrfacher Anwendung der Glättungsprozedur.

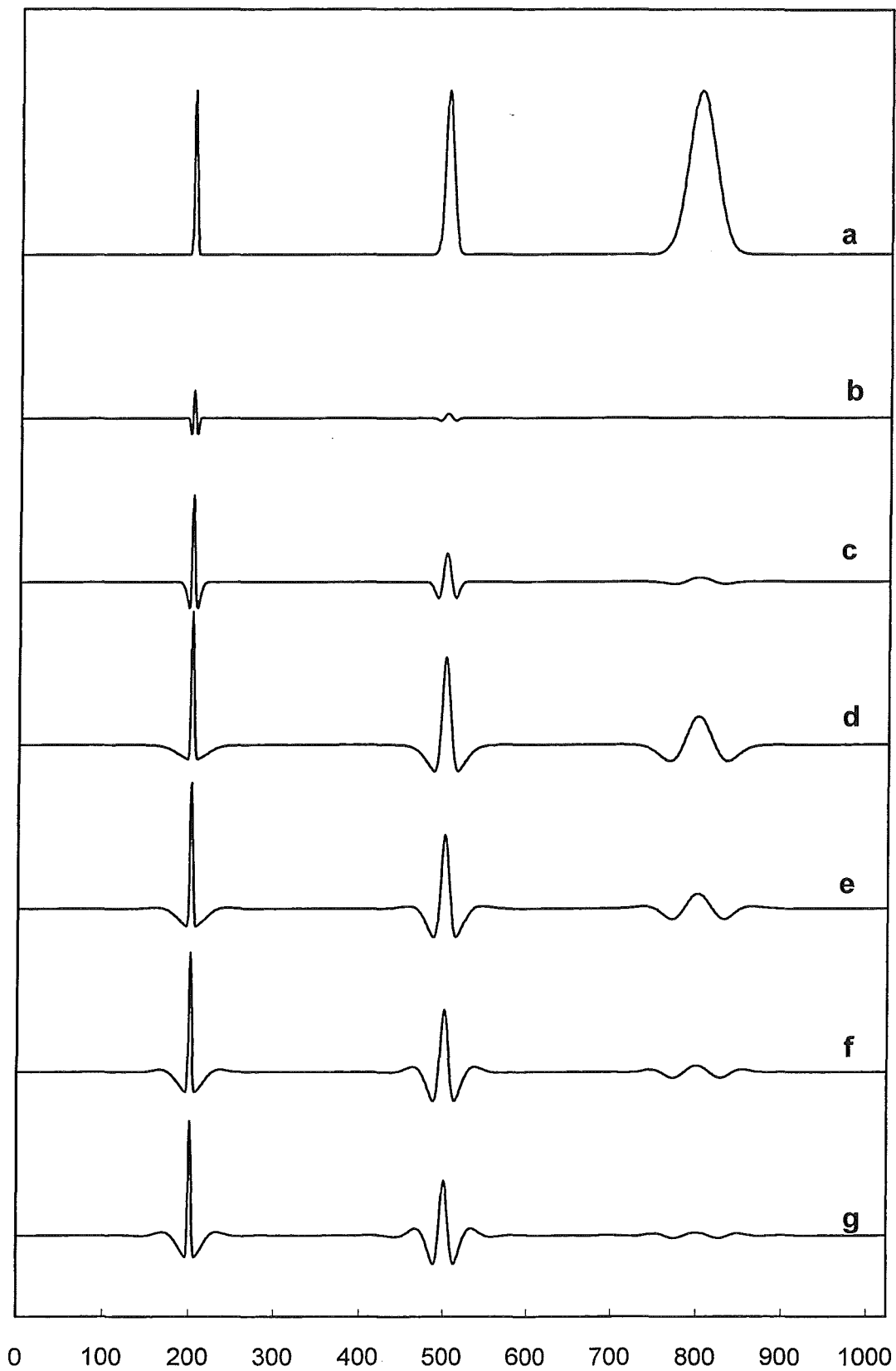


Abbildung A.1: Wirkung des Glättungs-Hochpaßfilters auf eine 4-, 12- und 36-Kanal breite Struktur siehe Text.

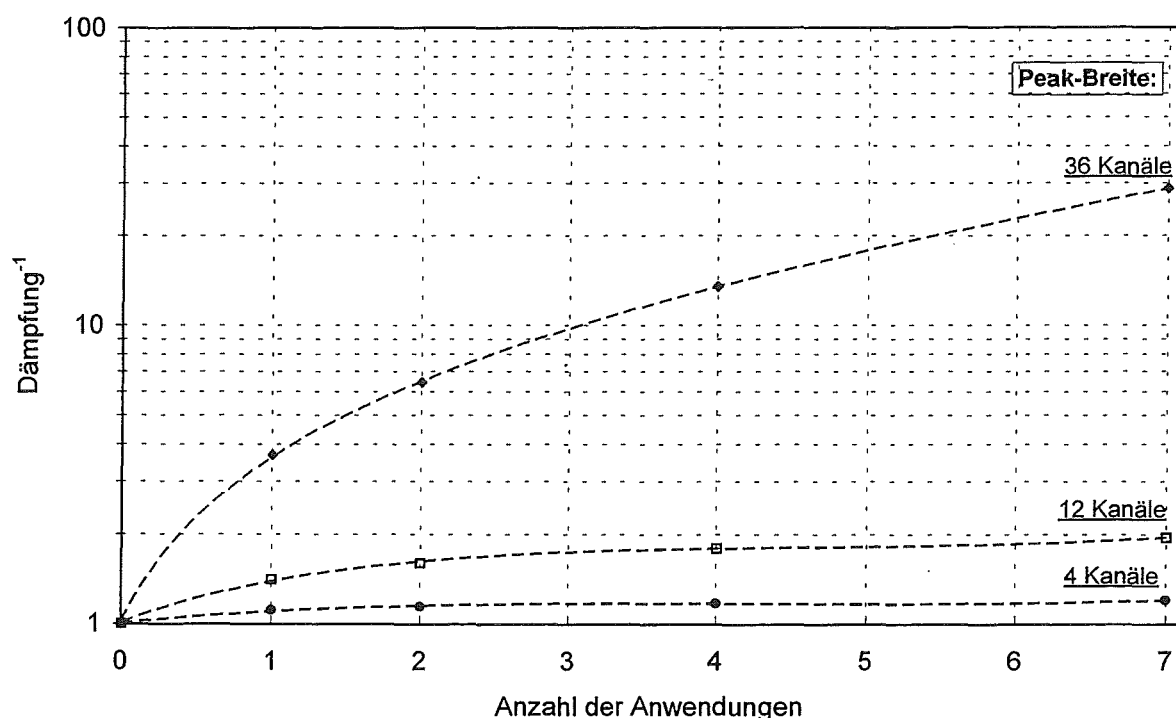
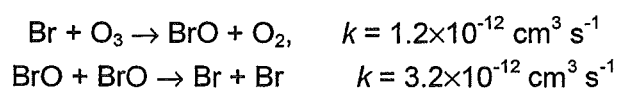


Abbildung A.2: Einfluß der des Glättungsfilters ($n=500$) auf die drei verschiedenen Linienbreiten in Abhängigkeit von der Anzahl der Anwendungen des Filters.

A-6 Modellierung des BrO_x -Schemas

Die Modellierung des BrO_x -katalysierten Ozonabbaus (siehe Abbildung 8.7) wurde mit Hilfe des Programmpakets ACUCHEM durchgeführt, das die numerische Lösung von Differentialgleichungen für chemische Reaktionen des Typs 0-ter bis 2-ter Ordnung erlaubt.

Die beiden Reaktion in Reaktionsschema I (Kapitel 3.2.1.1) wurden wie folgt eingesetzt:



Die Initialbedingungen waren $[\text{BrO}]_0 = 0$, $[\text{Br}]_0 = 7.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $[\text{O}_3]_0 = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Das zeitliche Integrationsintervall betrug 1 ms.

(ACUCHEM (1986): "Computer Program for Modeling Complex Reaction Systems" by Walter Braun and John T. Herron, Chemical Kinetics Division, and David Kahaner Scientific Computing Division, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Md 20899).

A-7 Temperaturabhängigkeit heterogener Reaktionen

Im Kapitel 2 wurde für die Berechnung der heterogenen Reaktionskonstanten (pseudo-erster Ordnung) die Formel nach *Fuchs und Sutugin* [1971] verwendet:

$$\frac{1}{k_{\text{het}}} = \frac{1}{4\pi \cdot R_a \cdot D_g} + \frac{3}{4\pi \cdot \bar{v}_g \cdot R_a^2} + \frac{1-\gamma}{\pi \cdot \bar{v}_g \cdot R_a^2 \cdot \gamma} \quad (2.2)$$

k_{het} = pseudo-erste Ordnung Reaktionskonstante

R_a = Radius des Aerosolteilchens

D_g = Diffusionskonstante des Moleküls in Luft

$\bar{v}_g$ = mittlere thermische Geschwindigkeit des Moleküls

γ = Akkommodationskoeffizient

Die Gleichung läßt sich in der folgenden Form darstellen:

$$\frac{1}{k_{\text{het}}} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_C}$$

mit

(A.2)

$$k_D = 4\pi \cdot R_a \cdot D_g$$

$$k_C = \bar{v}_g \cdot \pi \cdot R_a^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \right)^{-1}$$

Für Werte von $\gamma = (0.05 - 0.5)$ (wie in Jülich gefunden) kann der Ausdruck in der Klammer in Gleichung A.2 ohne großen Fehler durch $1/\gamma$ ersetzt werden. In Analogie zum stoßtheoretischen Ansatz für eine bimolekulare Reaktion (siehe z. B. *Moore et al.* [1986]) kann k_C geschrieben werden wie:

$$k_C = \bar{v}_g \cdot \sigma_{\text{eff}} \quad \text{wobei} \quad \sigma_{\text{eff}} = \gamma \cdot \sigma_{\text{geometrisch}}(\text{Aerosol}) \quad (A.3)$$

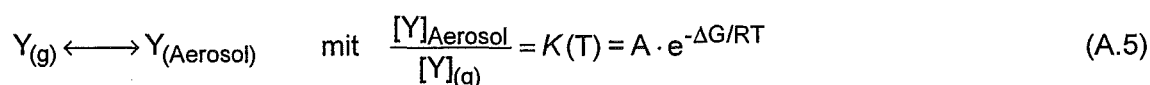
σ_{eff} ist der effektive Reaktionsquerschnitt der heterogenen Reaktion und $\sigma_{\text{geometrisch}}(\text{Aerosol}) = R_a^2 \pi$. Damit wird γ zum Proportionalitätsfaktor zwischen dem geometrischen Aerosolquerschnitt und dem effektiven Reaktionsquerschnitt.

Nach der Stoßtheorie für eine chemische Reaktion resultiert die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten aus der Temperaturabhängigkeit der Maxwell-Boltzmann-verteilten Molekülgeschwindigkeiten zu:

$$k_C = A \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (A.4)$$

Dabei ist $A = (8kT / \pi\mu)^{1/2}$. A ist typischerweise für troposphärisch-chemische Reaktionen in einem engen Temperaturbereich als Konstante anzusehen (es gilt der empirische Arrhenius-Ansatz).

Zusätzlich muß noch eine Temperaturabhängigkeit von γ beachtet werden. Damit wird berücksichtigt, daß die Eigenschaften des Aerosols (genauer σ_{eff} relativ zum angesetzten $\sigma_{\text{geometrisch}}(\text{Aerosol})$) sich mit der Temperatur ändert und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül $[X]$ bei einem Stoß mit dem Aerosolteilchen einen Phasenübergang vollzieht. Als zugrunde liegender Prozeß kann angenommen werden, daß andere kondensierbare Gase $[Y]$ mit fallender Temperatur zunehmend an Aerosolen kondensieren und $[X]$ (z.B. NO_3) auf den Aerosolteilchen mit $[Y]_{\text{Aerosol}}$ reagiert.



Die Gase $[Y]_{(g)}$ sind mit der kondensierten Phase $[Y]_{(\text{Aerosol})}$ in einem Gleichgewicht. Die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten wird durch die Reaktionsenthalpie (unter isothermen und isobaren Bedingungen genauer durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG_f) beschrieben. Als Gase kommen eine ganze Reihe von Substanzen in Betracht. Beispielsweise existiert ein solches Gleichgewicht (A.5) zwischen $[\text{SO}_2]_{(g)}$ und $[\text{HSO}_3]_{(\text{Aerosol})}$. Auch flüchtige reaktive organische Verbindungen könnten sich auf den Aerosolen niederschlagen und dort mit $[X]$ reagieren. Darüber hinaus führt die Kondensation von Wasserdampf zu einer Vergrößerung der Aerosoloberfläche (gegenüber der als konstant angesetzten Fläche von $\pi \times R_a^2$). So vergrößert sich die Aerosoloberfläche typischer kontinentaler Aerosole (belasteter Gebiete) um mehr als einen Faktor 2, wenn die relative Luftfeuchte (als Folge sinkender Temperatur) von 60 % auf 90% steigt.

Die Temperaturabhängigkeit von γ ergibt sich nun aus der Temperaturabhängigkeit von $[Y]_{(\text{Aerosol})}$:

$$\gamma \propto e^{-\Delta G/RT} \stackrel{!}{=} e^{-E_\gamma/RT} \quad (\text{A.6})$$

Die Gleichungen A.3, A.4 und A.6 können zusammengefaßt werden zu:

$$k_C = A' \cdot R_a^2 \pi \cdot e^{-(E_a + E_\gamma)/RT} \quad (\text{A.7})$$

Der Energieterm $E_\gamma (= \Delta G_f)$ kann in diesem Zusammenhang als eine "Bildungsenthalpie" des effektiven Reaktionsquerschnittes σ_{eff} interpretiert werden. A' ist eine Proportionalitätskonstante in Analogie zu A in Gleichung A.4. Der Diffusionsterm k_D in Gleichung A.2 ist nur schwach temperaturabhängig ($\sqrt{1/T}$) und wird gegenüber der Temperaturabhängigkeit in Gleichung A.7 vernachlässigt. Damit geht die Temperaturabhängigkeit von k_{het} im wesentlichen auf die Temperaturabhängigkeit von k_C zurück. Untersucht man die empirische Temperaturabhängigkeit von γ (siehe Kapitel 7), ohne die Kenntnis von E_a , so wird nur $E_\gamma' = E_\gamma + E_a$ anstelle von E_γ empirisch bestimmt.

Literaturverzeichnis

- Abatt J. P. D. (1994): "Heterogeneous reaction of HOBr with HBr and HCl on ice surfaces at 228 K", *Geophys. Res. Lett.* 11, 665-668
- Anlauf K. G., Mickle R. E., Trivett N. B. A., (1994): "Measurement of ozone during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.* 99, 25,345-25,354
- Atkinson R., Winer A.M., Pitts J.N. Jr., (1986): "Estimation of night-time N₂O₅ concentration from ambient NO₂ and NO₃ radical measurements and the role of N₂O₅ in the night-time chemistry". *Atmos. Environ.* 20, 331-339
- Atlas E. L., Li M.-S., Standley L. J., Hites R. A., (1992): "Natural and anthropogenic organic compounds in the global atmosphere", in *"Global atmospheric change"* by C. N. Hewitt and W. T. Sturges (ed.), Elsevier Science Publishers, London.
- Axelsson H., Galle B., Gustavsson K., Ragnarsson P., Rudin M., (1990): "A transmitting / receiving telescope for DOAS-measurements using retroreflector technique", *Digest of topical meetings on optical remote sensing of the atmosphere* 4, 641-644.
- Baldwin A. C., Golden, D. M., (1979): "Heterogeneous atmospheric reactions: Sulfuric acid aerosols as tropospheric sinks", *Science*, 206, 562-563
- Barnes I., Bastian V., Becker K. H., Overath R. D., (1991): "Kinetic studies of the reactions of IO, BrO and ClO with dimethylsulfide", *Int. J. Chem. Kin.*, 23, 579-591
- Barrie L. A., (1993): "Features of polar regions relevant to tropospheric ozone chemistry", in *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions* by H. Niki and K. H. Becker (ed.), Springer Verlag, Berlin
- Barrie L. A., Bottenheim J. W., (1991): "Sulphur and nitrogen pollution in the arctic troposphere", in *"Pollution in the arctic atmosphere"* by W. T. Sturges (ed.), Elsevier Science Publishers, London.
- Barrie L. A., Bottenheim J. W., Hart W. R., (1994b): "Polar sunrise experiment 1992 (PSE 1992)", *J. Geophys. Res.* 99, 25,313-25,314
- Barrie L. A., Bottenheim J. W., Schnell R. C., Crutzen P. J., Rasmussen R. A., (1988): "Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere", *Nature* 334, 138-141

- Barrie L. A., Staebler R., Toom D., Georgi B., den Hartog G., Landsberger S., Wu. D., (1994a): "Arctic aerosol size-segregated chemical observations in relation to ozone depletion during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.* 99, 25,439-25,455
- Bartels H., Fuchs H., Jurksch G., Melchior J., Süssenguth G., (1982): "Klimatologische Beschreibung des Oberrheingrabens im Hinblick auf Abwärmeprobleme - Abwärmeprojekt Oberrheingraben Teil I", *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, 160, Selbstverlag Deutscher Wetterdienst, Offenbach/Main.
- Bass A. M., Paur R. J., (1985): "The ultraviolet cross section of ozone: I. The measurements", in *proc. of the Quadrennial Ozone Symposium, Haldikidi, Greece*, by Zerferos C., Ghazi A. (ed.), 606 - 616, D. Reidel, Hingham, Mass.
- Behnke W., Krüger H.-U., Scheer V., Zetzsch C., (1991): "Formation of atomic Cl from sea spray via photolysis of nitryl chloride: Determination of the sticking coefficient of N_2O_5 on NaCl aerosol", *J. Aerosol Sci.* 22, 609-612
- Behnke W., Krüger H.-U., Scheer V., Zetzsch C., (1992): "Formation of ClNO_2 and HONO in the presence of NO_2 , O_3 , and wet NaCl-aerosols", *J. Aerosol Sci.* 23, 933-936
- Behnke W., Scheer V., Zetzsch C., (1993): "Formation of ClNO_2 and HNO_3 in the presence of N_2O_5 and wet pure NaCl- and wet mixed NaCl/ Na_2SO_4 -aerosols", *J. Aerosol Sci.*, 24, 115-116
- Berg W.W., Sperry P.D., Rahn K. A., Gladney E. S., (1983): "Atmospheric Bromine in the Arctic", *J. Geophys. Res.* 88, 6719-6736.
- Biggs P., Brown A. C., Carnosa-Mas. C., Carpenter P. Monks P. S., Wayne R. P., (1990a): "The reactions of NO_3 with atoms and radicals", in *Proc. of 5th European Symposium "Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants"* Restelli G., Angeletti G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Biggs P., Carnosa-Mas. C., Joseph M., Monks P. S., Wayne R. P., (1990b): "The self-reactions of the NO_3 radical", in *Proc. of 5th European Symposium "Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants"* Restelli G., Angeletti G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Bleilebens D., (1994): "Reaktionskinetische Untersuchungen zur Nachtchemie von Stickoxiden", Diplomarbeit, Universität Bonn
- Bongartz A., Kames J., Welter F., Schurath U., (1991): "Near-uv absorption cross section and trans/cis equilibrium of nitrous acid", *J. Phys. Chem.* 95, 1076-1082
- Bottenheim J. W., Gallant A. J., Brice K. A., (1986): "Measurement of NO_y species and O_3 at 81°N latitude", *Geophys. Res. Lett.*, 13, 113-116

- Bottenheim J. W., Barraie L. A., Atlas E., (1990): "Partitioning of nitrogen oxides in the lower arctic troposphere during spring 1988", *7th symposium of the commission for atmospheric chemistry and global pollution on the chemistry of global atmosphere*, Chamrousse 1990
- Bottenheim J. W., Barrie L. A., Atlas E., Heidt L. E., Niki H., Rasmussen R. A., Shepson P. B., (1990): "Depletion of lower tropospheric ozone during arctic spring: The Polar Sunrise Experiment 1988", *J. Geophys. Res.* 95, 18,555-18,568.
- Bojkov R. D., Zerefoß C. S., Dimitrios S. B., Ziomas I. C. Bais A. F., (1993): "Records of low total ozone during northern winters of 1992 and 1993", *Geophys. Res.. Let.* 20, 1351-1354.
- Bradley R. S., Keimig F. T., (1993): "Recent Changes in the North American arctic Boundary layer in winter", *J. Geophys. Res.* 98, 8851-8858.
- Brassington D. J. (1981): "Tunable dye laser measurements of the SO₂ absorption spectrum between 290 and 317 nm", *Central Electricity Research Laboratories*, Leatherhead, Surrey
- Brauers T. (1990): "Messungen freier Radikale in der maritimen Atmosphäre", Dissertation, Universität Heidelberg
- Burrows J. P., Tyndall G. S., Moortgat G. K., (1985): "Absorption spectrum of the reactions of NO₃ with NO₂, Cl and several stable atmospheric speziees at 298 K", *Journal*, 11, 1234-1234.
- Chambers R. M., Heard A. C., Wayne R. P. (1992): "Inorganic gas-phase Reactions of the nitrate radical: I₂ + NO₃ and I + NO₃", *J. Phys. Chem*, 96, 3312-3331.
- Charlson R. J., Covert D. S., Larson T. V., (1984): "Observation of the effect of humidity on light scattering by aerosols", in *Hygroscopic Aerosols* by L. H. Ruhnke and A. Deepak (ed.), Deepak Publishing, Hampton Virginia
- Canosa-Mas C. E., Fowles M., Houghton P. J., Wayne R. P., (1987): "Absolute absorption cross-section on NO₃", *Chem. Soc., Faraday Trans.2* , 83, 1465-1474
- Cantrell C. A., Davidson J. A., McDaniel A. H., Shetter R. E., Calvert J. G., (1988): "The equilibrium constant for N₂O₅ ↔ NO₂ + NO₃: Absolut determination by direct measurement from 243 to 397 K", *J. Chem. Phys.*, 88, 4997-5008.
- Cantrell C. A., Davidson J. A., Shetter R. E., Anderson B. A., Calvert J. G., (1987): "Reactions of NO₃ and N₂O₅ with molecular species of possible atmospheric interest", *Journal*, 11, 1234 -1234.

- Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G., Tyndall S. G., Orlando J. J. (1993): "Measurement of rate coefficients for the unimolecular decomposition of N_2O_5 ", *J. Phys. Chem.*, 97, 9141-9148.
- Chambers R. M., Heard A. C., Wayne R. P., (1992): "Inorganic gas-phase reactions of the nitrate radical - $\text{I}_2 + \text{NO}_3$ and $\text{I} + \text{NO}_3$ " *J. Phys. Chem.* 96, 3321 - 3331
- Chameides L., (1986): "Possible role of NO_3 in the nighttime chemistry of a cloud", *J. Geophys. Res.* 91, 5331-5337
- Cicerone R. J., Heidt L. E., Pollock W. H., (1988): "Measurements of atmospheric methyl bromide and Bromoform", *J. Geophys. Res.* 93, 3745-3749
- Class TH., Ballschmiter K., (1988): "Chemistry of organic traces in air, VII: Sources and distribution of bromo- and Bromochloromethanes in marine air and surfacewater of the atlantic ocean", *J. Atmos. Chem.* 6, 35-64
- Claude H., Schönborn F., Steinbrecht W., Vandersee W., (1994): "New evidence for ozone depletion in the upper stratosphere ", *J. Geophys. Res.* 21, 2409 - 2412
- Cox R. A., Barton R. A., Ljungstrom E., Stocker D. W., (1984): "The reactions of CL and CIO with the NO_3 radical", *Chem. Phys. Let.* 3, 228-232
- Crowley J. N., Burrows J. P., Moortgat G. K., Poulet G. Le Bras G., (1990a): "Room temperature rate coefficient of the reaction CH_3O_2 and NO_3 ", *Int. J. Chem. Kin.* 22, 673-681
- Crowley J. N., Bauer D., Burrows J. P., Moortgat G. K., Poulet G. Le Bras G., (1990b): "Laboratory studies of the gas phase reaction between NO_3 and simple peroxy radicals", *Xith International Symposium on Gas Kinetics*, Assisi, Italy, 2-7 Sept.
- Crutzen P. J., Zimmerman P. H., (1991): "The changing photochemistry of the troposphere", *Tellus*, 43AB, 136-151
- Davidson J. A., Cantrell C. A., McDaniel A. H., Shetter R. E., Madronich S., Calvert J. G., (1988): "Visible-ultraviolet absorption cross section for NO_2 as a function of temperature", *J. Geophys. Res.*, 93, 7105-7122
- Davidson J. A., Cantrell C. A., Shetter R. E., McDaniel A. H., Calvert J. G., (1990): "The NO_3 -radical decomposition and NO_3 scavenging in the troposphere", *J. Geophys. Res.* 95, 13,963-13,969.
- Davis H. F., B. Kim., Johnston H. S., Lee Y. T., (1993): "Dissociation energy and photochemistry of NO_3 ", *J. Phys. Chem.*, 97, 2172-2180

- de Serves C., (1994): "Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the arctic troposphere", *J. Geophys. Res.* 99, 25,391-25,398
- DeMore W.B., Sander S.P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J., (1992): "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation number 10", *JPL-Publications*, Pasadena CA
- DeMore W.B., Sander S.P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J., (1994): "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation number 11", *JPL-Publications*, Pasadena CA
- denHartog G., (1992): persönliche Mitteilung
- Dibb J. E., Meeker L. D., Finkel R. C., Southon J. R., Caffé M. W., Barrie L. A., (1994): "Estimation of the stratospheric input to the arctic troposphere: ^7Be and ^{10}Be in aerosols at Alert, Canada", *J. Geophys. Res.* 99, 12,855-12,864.
- Dobis O., Benson S. W., (1995): "Kinetics of chlorine atom reaction with hydrogen bromide", *J. Phys. Chem.*, 99, 4986-4991
- Ewig F., Hoffmann A., Zellner R., (1988): "An experimental and computational study of the reaction of NO_3 radicals with Cl and HO", *Xth International Symposium on Gas Kinetics*, Swansea, UK, 24. -29. July
- Fan S.-M., Jacob D. J. (1992): "Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols", *Nature* 11, 522-524.
- Fenter F. F., Calos F., Rossi M. J., (1994): "Kinetics of nitric acid uptake by salt", *J. Phys. Chem.* 98, 9801-9810
- Fezer F., Seitz R., (1977): "Klimatologische Untersuchungen im Rhein-Neckar-Raum", *Heidelberger Geographische Arbeiten*, 47, Selbstverlag des Geographischen Instituts der Universität Heidelberg.
- Fiedler F. (1982): "Atmospheric circulation", in *Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere*, Jaeschke W. and Georgii H. W. (ed.) Reidel, Norwell, Mass., 119-154
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., (1986): "Atmospheric chemistry", John Wiley & Sons, New York.
- Finlayson-Pitts B. J., and Johnson S. N., (1988): "The reaction of NO_2 with NaBr: Possible source of BrNO in polluted marine atmospheres", *Atmos. Environ.* 22, 1107-1112.

- Finlayson-Pitts B. J., Livingston F. E., Berko H. N., (1990): "Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the arctic spring", *Nature* 343, 622-625
- Fuchs N. A., Sutugin A. G., (1971): "High dispersiv aerosols", in *Int. Revies of Aerosol Physics and Chemistry* 2,
- Gölz C., Janssen C., Platt U., (1993): "Long-path differential optical absorption spectroscopy: Measurements during the 1993 FIELDVOC campaign", *Proc. of 6th European Symposium "Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutats"* Restelli G., Angeletti G. (ed.), Kluver Academic Publishers, Dordrecht
- Gölz C., Janssen C., Platt U., (1994): "NO₃-Initiated nighttime radical chemistry: Observation and 1D modell calculations", *submitted to J. Atmos. Environ*
- Gomer T., Platt U., (1993): MFC, PC-Programm zur Aufnahme und Bearbeitung von DOAS Spektren, unveröffentlicht, Universität Heidelberg
- Graham R. A., Johnston H. S., (1978): "Photochemistry of NO₃, and the kinetics of the N₂O₅ - O₃ system", *J. Phys. Chem.*, 82, 254-1268
- Gruzdev A. N., Sitnov S. A.,(1993): "Tropospheric ozone annual variation and possible troposphere-stratosphere coupling in the arctic and antarctic from ozone soundings at Resolute and Amundsen-Scott station", *Tellus* 45B, 89-98.
- Hanson D. R., Ravishankara A. R., (1991): "Reaction Probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on 40% to 70% sulfuric acid solutions ", *J. Geophys. Res.*, 96, 17307-17314
- Hausmann M., Ritz D., Platt U., (1992): "A new coaxial 'long-path-DOAS'-system: First application to BrO measurements in the artic troposphere", in *Proc. Europ. Opt. Soc.: "Optical Methods in Atmospheric Chemistry"* by H. Schiff and U. Platt (ed.), Berlin 22 -24 June 1992
- Hausmann M., Rudolf T., Platt U., (1993): "Spectroscopic measurements of bromine oxide, ozone, and nitrous acid in Alert" in *Global Environmental Change* by H. Niki and K. H. Becker (ed.), Springer Verlag, New York
- Hausmann M., Platt U., (1994): "Spectroscopic measurements of bromine oxide and ozone in the high arctic during Polar Sunrise Experiment 1992", *J. Geophys. Res.*, 99, 25399-25413
- Heintz F., Stutz J., Platt U., Flentje H., Dubois R.,(1994): "NO₃ lifetime and possible depletion mechanisms measured at Cap Arkona (Island Rügen)", *Proc. EUROTRAC Symp. "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere"*, Borrell P. M. (ed.), Garmisch Partenkirchen, SPB Academic Publishing, The Hague

- Heintz F., (1996): "Langzeitmessungen von NO₃-Radikalen mittels DOAS in Kap Arkona (Insel Rügen) ", Dissertation, Universität Heidelberg
- Heinz G., (1986): "Messungen der Diffusionskonstanten von in Wasser gelösten Gasen mit einem modifiziertem Barrerverfahren", Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Harker A. B., Drauss D. R., (1981): "Kinetics of heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide over the temperature range 214-263 K", Fed. Aviat. Admin. Publ. FAA-EE-81-3, Rockwell Int. Sci. Cent., Thousand Oaks, CA
- Honrath R. E., Jaffe D. A., (1992): "The seasonal cycle of nitrogen oxide in the arctic troposphere at Barrow, Alaska", *J. Geophys. Res.* 97, 20,615-20,630.
- Hopper J. F., Hart W., (1994): "Meteorological aspects of the 1992 Polar Sunrise Experiment", *J. Geophys. Res.* 99, 25,3154-25,329
- Hopper J. F., Worthy D. E. L., Barrie L. A., Trivett N. B. A., (1994): "Atmospheric observation of aerosol black carbon, carbon dioxide, and methane in the arctic", *Atmos. Environ.* 28, 3047-3054
- Jobson B. T., Niki H., Yokouchi Y., Bottenheim J., Hopper F., Leitch R., (1994): "Measurements of C₂-C₆ hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry", *J. Geophys. Res.* 99, 25,355-25,369
- Johnson J. E., Gammon R. H., Larson J., Bates T. S., Oltmans S. J., Framer J. C., (1990): "Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian oceans: Latitudinal gradients and diurnal cycles", *J. Geophys. Res.* 95, 11847-11856
- Johnston H. S., Cantrell C. A., Calvert J. G. (1986): "Unimolecular Decomposition of NO₃ to form NO and O₂ and a review of N₂O₅/NO₃ kinetics", *J. Geophys. Res.* 91, 5159-5172
- Kahl J. D., Schnell R. C., (1993): "Tropospheric temperature trends in the arctic: 1958 - 1986", *J. Geophys. Res.* 98, 12,825-12,838
- Kawa S. R., Pearson R., (1989): "Ozone budget from the dynamics and chemistry of marine stratocumulus experiment", *J. Geophys. Res.* 94, 9809-9817.
- Khalil M. A. K., Rasmussen R. A., Gunawardena R., (1993): "Atmospheric methyl bromide: Trends and global mass balance", *J. Geophys. Res.* 98, 2887-2896.
- Kieser B. N., Sideris T., Niki H., Bottenheim J. W., Leitch W. R., (1993): "Spring 1989 observations of tropospheric chemistry in the Canadian high arctic", *Atmos. Environ.* 27, 2979.
- Kircher C. C., Margitan J. J., Sander S. P., (1984): "Pressure and temperature dependence of the reaction NO₂ + NO₃ + M → N₂O₅ + M", *J. Phys. Chem.* 88, 4370-4375

- Kircher W., Welter F., Bongartz A., Kames J., Schweighoefer S., Schurath U., (1990): "Trace gas exchange at the air/water interface: Measurement of mass accommodation coefficient", *J. Atmos. Chem.*, 10, 427-449
- Larson N., Knudson B., Mikkelsen J. S., Jörgenson T. S., Eriksen P., (1994): "Ozone depletion in the arctic stratosphere in early 1993", *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1609-1614
- Laternus F., (1993): "Formation and release of low-molecular weight halogenated hydrocarbons by macroalgae from polar regions", *The Reports on Polar Research*, 132, Alfred Wegener Institut, Bremerhaven
- Law K. S., Pyle J. A., (1993): "Modeling trace gas budgets in the troposphere. 1. Ozone and odd nitrogen ", *J. Geophys. Res.*, 98, 18,377-18,399
- Le Bras G. (1993): "Reactions of BrO radicals relevant to polar chemistry", in *"The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions"* by H.Niki, K. H. Becker (eds.), 397 - 404, NATO ASI-series, Springer Verlag, Berlin.
- Le Bras G., Platt U., (1995): "A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalyzed destruction of tropospheric ozone in the arctic", *Geophys. Res. Lett.* 22, 599-602
- Lelieveld J, Crutzen P. J., (1991): "The role of clouds in tropospheric photochemistry", *J. Atmos. Chem.*, 12, 229-267
- Levi H., Mahlmann J. D., Moxim W. J., (1985): "Tropospheric ozone: The role of transport", *J. Geophys. Res.*, 90, 3753-3772.
- Leu M. T., (1988): "Heterogeneous Reaction of N₂O₅ with H₂O and HCl on ice surface: Implications for antarctic ozone depletion", *J. Geophys. Res.*, 91, 7889-7895.
- Li S.-M., (1994): "Equilibrium of particulate nitrite with gas phase HONO: Tropospheric measurements in the high arctic during polar sunrise", *J. Geophys. Res.* 99, 25,469-25,478
- Li S.-M., Winchester J. W., Kahl J. D., Oltmans S. J., Schnell S. R., Sheridan P. J., (1990): "Arctic boundary layer ozone variation associated with nitrate, bromine, and meteorology: A case study", *J. Geophys. Res.*, 95, 22,433-22,440
- Li S.-M., Yokouchi Y., Barrie L. A., Muthuramu K., Shepson B. P., Bottenheim J. W., Sturges W. T., Landsberger S., (1994): "Organic and inorganic bromine compounds and their composition in the arctic troposphere during polar sunrise", *J. Geophys. Res.* 99, 25,415-25,428

- Lightfoot P. D., Cox R. A., Crowley J. N., Destriau M., Haymann G. D., Jenkin M. E., Moortgat G. K., Zabel F., (1992): "Organic peroxy radicals: Kinetics Spectroscopy and tropospheric chemistry", *Atmos. Environ.*, 26A, 1805-1961
- Logan J. A., (1985): "Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence", *J. Geophys. Res.*, 90, 10463-10482
- Madronich S. (1990): siehe: Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le Bras G., Moortgat G. K., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H., (1991): "The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere", *Atmos. Environ* 25A, 1-203
- Magnotta F., Johnston H. S., (1980): "Photodissociation quantum yields for the NO₃ free radical.", *Geophys. Res. Let.*, 7, 768-722
- Maier U., Süssenguth G., Jurksch G., Bartels H., (1984): "Ergebnisse kleinaerologischer Aufstiege Modellgebiet Oberrheingraben - Abwärmeprojekt Oberrheingraben Teil III", *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, 167, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach/Main.
- Malko M. W., Troe J., (1982): "Analysis of the unimolecular reaction $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$ ", *Int. J. Chem. Kin.*, XIV, 399 - 416
- Mauldin III R. L., Wahner A., Ravishankara A. R., (1993): "Kinetics and mechanism of the self-reaction of the BrO radical", *J. Phys. Chem.*, 97, 7585-7596
- McConnell J. C., Henderson G. S., Barrie L. A., Bottenheim J., Niki H., Langford C. H., Templeton E. M. J., (1992): "Photochemical bromine production implicated in arctic boundary-layer ozone depletion", *Nature* 355, 150-152
- McConnell J. C., und Henderson G. S., (1993): "Ozone depletion during polar sunrise", in *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions* by H. Niki and K. H. Becker (ed.), Springer Verlag, Berlin
- McInnes L. M., Covert D. S., Quinn P. K., Germani M. S. (1994): "Measurements of chlorine depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from the remote boundary layer", *J. Geophys. Res.* 99, 8257 - 8268.
- Meller R. (1990): Messungen CH₂O Absorptionsquerschnitte von 224 - 376 nm (296 K) MPI-Mainz, unveröffentlicht
- Mellouki A., Talukdar R. K., Schmoltnr A.-M., Gierczak T., Mills M. J., Solomon S. Ravishankara A. R. (1992): "Atmospheric lifetimes and ozone depletion potentials of methyl bromide (CH₃Br) and dibromomethane (CH₂Br₂)", *Geophys. Res. Let.*, 19, 2059-2062

- Mellouki A., Poulet G., Le Bras G., (1987): "Upper limit of the rate constants for the reactions of N_2O_5 with OH, HO_2 , CL, and ClO", *J. Geophys. Res.* 92, 4217-4221.
- Mellouki A., Poulet G., Le Bras G., Singer R., Burrows J. P., Moortgat G. K., (1989): "Discharge flow kinetic study of the reactions of NO_3 with Br, BrO, HBr, and HCl", *J. Phys. Chem.* 93, 8017-8021
- Mellouki A., Le Bras G., Poulet G., (1988): "Kinetics of the reaction of NO_3 with OH and HO_2 ", *J. Phys. Chem* 92, 2229-2234.
- Mellouki A., Tulukdar R., Howard C. J., (1994): "Kinetics of the reactions of HBr with O_3 and HO_2 : The yield of HBr from $\text{HO}_2 + \text{BrO}$ ", *J. Geophys. Res.* 99, 22,949-22,954.
- Mentel T., Wahner A., (1996): "A Study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber: The fate of NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , and O_3 at different humidities", submitted to Atmospheric Environment
- Mickle R. E., Bottenheim J. W., Leitch W. R., Evans W., (1989): "Boundary layer ozone depletion during AGASP-II", *Atmos. Environ* 23, 2443-2449
- Mihelcic D., Klemp D., Muegen P., H. W. Pätz, Volz-Thomas A., (1993): "Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland", *J. Atmos. Chem.* 16, 313-335
- Moore R. M., Zafiriou O. C., (1993): "Photochemical production of methyl iodide in seawater", *J. Geophys. Res.*, 99, 16415-16420
- Moore J. M., Hummel D. O., Trafara G., Holland-Moritz K., (1993): "Physikalische Chemie", Walter de Gruyter & Co., Berlin
- Moortgat G. K., Meller R., Schneider W., (1993): "Temperatur dependence (256-296 K) of the absorption cross section of bromoform in the wavelength range 285 - 360 nm", in *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions* by H. Niki and K. H. Becker (ed.), Springer Verlag, Berlin
- Mozurkewich M., Calvert J. G., (1988): "Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols", *J. Geophys. Res.*, 93, 15,899 - 15,896.
- Mozurkewich M., (1995): "Mechanisms for the release of halogens from sea salt particles by free radical reactions", *J. Geophys. Res.*, 100, 14199-14207
- Murayama S., Nakazawa T., Tanaka M., Aoki S., Kawaguchi S., (1992): "Variations of tropospheric ozone concentration over Syowa Station, antarctica", *Tellus*, 44b, 262-272
- Noxon J. F., Norton R. B., Marovich E., (1980): " NO_3 in the troposphere", *Geophys. Res. Let.*, 7, 125-128

- Oltmanns S. J., Komhyr W. D., (1986): "Surface ozone distribution and variations from 1973-1984 measurements at the NOAA eophysical monitoring for Climate Change Baseline Observatories", *J. Geophys. Res.* 91, 5229-5236
- Oltmanns S. J., Schnell R. C., Sheridan P. J., Peterson R. E., Li S.-M., Winchester J. W., Trans P. P., Sturges W., T., Kahl D. J., Barrie L. A., (1989a): "Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high arctic", *Atmos. Environ.* 23, 2431-2441.
- Oltmanns S. J., Levi II H., (1994): "Surface ozone measurements from a global network", *Atmos. Environ.*, 28, 9 - 24
- Oltmanns S. J., Raatz W. E., Komhyr W. D., (1989c): "On the transfer of stratospheric ozone into the troposphere near the north pole", *J. Atmos. Chem* 9, 245-253
- Oltmanns S. J., Sheridan P. J., Schnell R. C., Peterson R. E., Winchester J. W., Barrie L. A., Kahl J. D., Komhyr W. D., (1989b): "Springtime surface ozone fluctuations at high arctic latitudes and their possible relationship to atmospheric bromine", in *proc. of the Quadrennial Ozone Symposium "Ozone in the atmosphere" by Bojkov R. D., Fabian P. (ed)*, 498-501, Deepak Publishing, Hampton.
- Orlando J. J., Tyndall G. F., Moortgat G. K., Calvert J., (1993): "Quantum yields for the NO₃ photolysis between 570 and 635 nm", *J. Phys. Chem*, 97, 10996-11000
- Penkett S.A., Jones B. M. R., Rycroft M. J., Simmons D. A., (1985): "An interhemispheric comparison of concentrations of bromine compounds in the atmosphere", *Nature* 318, 550-553.
- Penkett S. A., Jones B. M. R., Rycroft M. J. Simmons D. A., (1985): "An interhemispheric comparison of the concentrations of bromine compounds in the atmosphere", *Nature* 318, 550-553.
- Perner D., Schmeltekopf A., Noxon J., Winkler R. H., Zimmermann P., Greenberg J., (1984): "Oxidation of natural hydrocarbons by NO₃", *E.E.C COST 61A Meeting. "Oxidation Reaction in the Troposphere*, Orleans 1984
- Pfeilsticker K., (1996): „On the temperature dependence of the NO₂ differential cross section at 448 nm: Implications for stratospheric NO₂ column amount measurement using zenith-sky light DOAS-technique“, in Vorbereitung
- Peter T., (1994): "The stratospheric ozone layer - an overview", *Environ. Pollution* 83, 69-79.
- Plane J. M. C., Nien C.-F., (1991): "A study of nighttime NO₃ chemistry by differential optical absorption spectroscopy", *SPIE proc* 1433, 8-20
- Platt U. (1989): Programmbeschreibung MF55, unveröffentlicht

- Platt U. Heinz F., (1994): "Nitrate Radicals in Tropospheric Chemistry", *Israel J. Chem.* 34, 289-300
- Platt U., (1986): "The origin of nitrous nitric acid in the atmosphere", in *"Chemistry of multiphase atmospheric systems"* by W. Jaeschke (ed.), 299 - 319, NATO ASI-series, Springer Verlag, Berlin.
- Platt U., (1994): "Differential optical absorption spectroscopy (DOAS)", in *"Air Monitoring by Spectroscopic Techniques"*, by Sigrist M. W. (ed.), John Wiley & Sons, Inc., N.Y.
- Platt U., (1996): "The 'Mystery' of the 'arctic tropospheric ozone hole'?", in Vorbereitung
- Platt U., Janssen C., (1995): "Observation and role of the free radicals NO_3 , ClO , BrO , and IO in the troposphere", *Faraday Discussions*, 100, in press
- Platt U., LeBras G., Poulet G., Burrows J. P., Moortgat G., (1990): "Peroxy radicals from night-time reaction of NO_3 with organic compounds", *Nature*, 348, 147-149
- Platt U., Perner D., (1980): "Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption", *Geophys. Res. Let.* 7, 89-92.
- Platt U., Perner D., (1983): "Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy", in *Optical and Laser Remote Sensing*, 39, by D. K. Killinger and A. Mooradian (ed.), 95 - 105, Springer Verlag New York,
- Platt U., Perner D., Pätz H., (1979): "Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by differential optical absorption", *J. Geophys. Res.*, 84, 6329-6335
- Platt U., Perner D., Schröder J., Kessler C., Toenissen, (1981): "The diurnal variation of NO_3 ", *J. Geophys. Res.* 86, 11,965-11,970
- Platt U., Perner D., Semke S., (1988): "Observation of nitrate radical concentrations and lifetimes in tropospheric air", in *proc. of the Quadrennial Ozone Symposium "Ozone in the atmosphere"* by Bojkov R. D., Fabian P. (ed), 512-515, Deepak Publishing, Hampton.
- Platt U., Winer A. M., Biermann H., Atkinson R., Pitts J. N. (1984): "Measurement of nitrate radical concentrations in continental air", *Environ. Science. Techn.* 18, 365-368.
- Poulet G., Oirre M., Maguin F., Ramaroson R., Le Bras G., (1992): "Role of the $\text{BrO} + \text{HO}_2$ reaction in the stratospheric chemistry of bromine", *Geophys. Res. Let.*, 19, 235 - 238
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., (1992): "Numerical Recipes", Cambridge University Press.

- Raatz W. E., (1991): "The climatology and meteorology of arctic air pollution", in *"Pollution in the arctic atmosphere"* by W. T. Sturges (ed.), 13- 41, Elsevier Science Publishers, London.
- Ravishankara A. R., Mauldin R. L., (1986): "Temperature dependence of the NO₃ cross section in the 662 nm region", *J. Geophys. Res.*, 91, 8709-8712
- Reifenhäuser W., Heumann K. G., (1992): "Determination of methyl iodine in the antarctic atmosphere an the south polar sea", *Atmos. Environ*, 26A, 2905-2911
- Roedel W., (1992): "Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre", Springer Verlag, Berlin.
- Rudich Y., Talukdar K. R., Fox W. R., Ravishankara A. R., (1995): "Reactive uptake of NO₃ on pure water and ionic solutions", *submitted to J. Geophys. Res*
- Rudolf T. (1993): "Beschreibung und Charakterisierung einer Lang-Pfad-DOAS-Apparatur und eine Analyse des Auswerteverfahrens", Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Russels A. G., Cass G. R., Seinfeld J. H., (1986): "On some aspects on the night-time atmospheric chemistry", *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1167-1172
- Sanders S. P., Watson R. T., (1981): "Kinetics and mechanismen of the disproportionation of BrO radicals", *J. Phys. Chem.* 85, 4000-4007.
- Sanders S. P., (1986): "Temperature of the NO₃ absorption spectrum", *J. Phys. Chem.*, 90, 4135 - 4142.
- Sanders S. P., Kircher C. C., (1986): "Temperature dependence of the reaction NO + NO₃ --> 2NO₂", *Chem. Phys. Let.*, 126, 149 - 152.
- Schall C., Heumann K. G., (1993): "GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in arctic seawater and air samples", *Fres. J. Anal. Chem.* 346, 717-722.
- Schell R. C., Liu S. C., Oltmans S. J., Stone R. S., Hofmann D. J., Dutton E. G., Deshler T., Sturges W. T., Harder J. W., Sewell S. D., Trainer M., Harries J. M., (1991): "Decrease of summer tropospheric ozone concentration in antarctica", *Nature* 351, 726-729.
- Schneider W., Moortgat G. K., Tyndall G. S., Burrows J. P. (1987): "Absorption cross-section of NO₂ in the uv and visible region (200 - 700 nm) at 298 K", *J. Photochem. and Photobiol.* 40, 195-217
- Seinfeld J. H., (1986): "Atmospheric chemistry and physics of air pollution", John Wiley & Sons, New York.
- Singh H. B., Kanakidou M., (1993): "An investigation of the atmospheric sources and sinks of methyl bromide", *Geophys. Res. Let.* 20, 133-136.

- Singh H. B., Herlth D., O'Hara D., Zahnle K., Bradshaw J. D. Sandholm S. T. Talbot R., Crutzen P. J., Kanakidou M., (1992): "Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at northern high latitudes", *J. Geophys. Res.*, 97, 16,523-16,530
- Sohn M., (1995): "Smogkammer-Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Stickoxid-Nachtchemie unter besonderer Berücksichtigung der Wandreaktionen", Diplomarbeit, Universität Marburg
- Sturges W. T., Cota G. F., Buckley P. T., (1992): "Bromoform emission from arctic ice algae", *Nature* 358, 660-662.
- Sturges W. T. (ed.) (1991): "Pollution of the arctic atmosphere", Elsevier Science Publishers, London
- Sturges W. T., (1989): Comment on: "The reaction of NO₂ with NaBr: Possible source of BrNO in polluted marine atmospheres, by Finnlayson Pitts and Johnson", *Atmos. Environ.*, 23, 1167-1168
- Sturges W. T., Sullivan C. W., Schnell R. C., Heidt L. E., Pollock W. H., (1993): "Bromoalkane production by antarctic ice algae", *Tellus* 45B, 120-126
- Sturges W. T., Barrie L. A., (1988): "Chlorine, bromine and iodine in arctic aerosols", *Atmos. Environ.*, 22, 1179-1194
- Sturges W. T., Schnell R. C., Dutton G. S., Garcia R. S., Lind J. A., (1993): "Spring measurements of tropospheric bromine at barrow, Alaska", *Geophys. Res. Let.*, 20, 201-204.
- Sturges W. T., Schnell R. C., Landsberger S., Oltmanns S. J., Harries J. M., Li S.-M., (1993): "Chemical and meteorological influences on surface ozone destruction at Barrow, Alaska, during spring 1989", *Atmos. Environ* 27A, 2851-2863
- Stutz J. (1991): "Charakterisierung von Photodiodenzeilen zur Messung stratosphärischer Spurenstoffe", Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Svedrup G. M. Spicer C. W., Ward C. F., (1987): "Investigation of the gas phase reaction of dinitrogen pentoxide with water vapor", *J. Geophys. Res.* 88, 6673-6682.
- Taalas P., Kyrö E., Supperi A., Tafuri V., Ginzburg M., (1993): "Vertical distribution of tropospheric ozone in antarctica and the european arctic", *Tellus* 45B, 106-109
- Thomas K., Volz-Thomas A., Kley D., (1993): "Zur Wechselwirkung von NO₃-Radikalen mit wässrigen Lösungen: Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten", *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 2755

- Thorn R. P., Daykin E. P., Wine P. H., (1993): "Kinetics of the BrO + NO₂ association reaction. Temperature and pressure dependence in the falloff regime", *Int. J. Chem. Kin.*, **25**, 521-537
- Toumi R., (1994): "BrO as a sink for dimethylsulphide in the marine atmosphere", *Geophys. Res. Lett* **21**, 117-120.
- Trivett N. B. A., Hudec V., Worthy D. E. J., Ernst D., (1993): "Cadadian Baseline program, Greenhouse gases," *Can. Baseline Prog. Rep.* **93-1**, Atmos. Environ. Service Canada, Toronto
- Turnipseed A. A., Birks J. W., Calvert J. G., (1990): "Kinetics of the BrO + BrO reaction", *J. Phys. Chem.* **94**, 7477-7482
- Unold W. (1995): "Bodennahe Messungen von Halogenoxiden in der Arktis", Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Van Doren J. M., Watson L. R., Davidovits P., Worsnop D. R., Zahniser M.S., Kolb C. E., (1990): "Temperatur dependence of the uptake coefficient at 298 K for the NO₂ + NO₃ ↔ N₂O₅ by water droplets", *J. Phys. Chem.* **88**, 3095-3098
- Verhees P., (1986): "On the atmospheric chemistry of NO₂-O₃ systems ", Dissertation, Universität Wageningen, Niederlande
- Volz A., Kley D., (1988): "Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century", *Nature* **332**, 240-242
- Wahner A., Ravishankara A. R., Dander S. P., Friedl R. R., (1988): "Absorption cross section of BrO between 312 and 385 nm at 298 and 223 K", *Chem. Phys. Lett.* **152**, 507-512.
- Wängberg I., (1993): "Mechanisms and products of the reactions of NO₃ with cyclalkenes", *J. Atmos. Chem*, **17**, 229-248
- Wängberg, Ljungstrom E., Olsson B. R. E., Davidson J., [1992] A,B,C, (1992): "Temperatur dependence of the reaction NO₃ + NO₂ → NO + NO₂ + O₂ in the range from 296 to 332 K", *J. Phys. Chem*, **96**, 7640-7645.
- Warneck P., (1988): "Chemistry of natural atmospheres", Academic Press Inc, San Diego
- Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le Bras G., Moortgart G. K., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H., (1991): "The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere", *Atmos. Environ* **25A**, 1-203
- Wayne R. P., Poulet G., Biggs P., Burrows J. P., Cox R. A., Crutzen P. J., Hayman G. D., Jenkin M. E., Le Bras G., Moortgart G. K., Platt U., Schindler R. N., (1995): "Halogen

oxides: Radicals, sources reservoirs in the laboratory and in the atmosphere ", *Atmos. Environ* 29, 2677-2881

Weseley M. L., Cook D. R., Williams R. M., (1981): "Field measurements of small ozone fluxes to snow, wet bare soil, and lake water", *Boundary Layer Meteorol.* 20, 459-471.

Winkler P., Brylka S., Wagenbach D., (1992): "Regular fluctuations of surface ozone at the Georg-von-Neumayer station, antarctica", *Tellus* 44B, 33-40

Worsnop D. R., Zahniser M. S., Kolb C. E., Gardner J. A., Watson R. L., Van Doren J. M., Jayne J. T., Davidovits P., (1989): "Temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂ on aqueous surfaces", *J. Phys. Chem.* 93, 1159-1172

Worthy D. E. J., Trivett N. B. A., Hopper J. F., Bottenheim J. W., Levin I., (1994): "Analysis of the long-range transport at Alert, Northwest Territories, during the Polar Sunrise Experiment", *J. Geophys. Res.* 99, 25,329-25,344

Yokouchi Y., Akimoto H., Barrie L. A., Bottenheim J. W., Anlauf K., Jobson B. T., (1994): "Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the arctic atmosphere during the 1992 Polar Sunrise Experiment", *J. Geophys. Res.* 99, 25,379-25,390

Zetsch C., Behnke W., (1992): "Hetrogeneous photochemical sources of atomoc Cl in the troposphere", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 488-493

Zetsch C., Benke W., (1993): "Hetrogegneous reactions of chlorine compounds", *NATO-ASI Series Subseries I "Global Environmental Change"*, 7, by Niki H. and Becker K. H. (ed.) Springer Verlag, Berlin

Danksagung

Der Autor dankt herzlich

- den Arbeitsgruppen des ICG-3 für die Überlassung ihrer Meßresultate der Jülich-Kampagne 1990
- Herrn Dr. T. Brauers (KFA-Jülich) für die technische Unterstützung beim Aufbau des Experimentes während der Jülich Kampagne 1990
- den Herren Dr. D. Ritz (ehemals Universität Paris) und Dr. T. Kindler (ehemals Paul-Scherrer-Institut) für ihren "frostigen" Einsatz während der Kampagne Kollerinsel-1991
- der Familie Rupp (Agrarbetrieb Kollerhof) und dem Staatlichen Liegenschaftsamt Heidelberg für die Bereitstellung ihrer Scheune beziehungsweise der Erlaubnis für Messungen auf der Kollerinsel
- dem MPI in Mainz, für die leihweise Überlassung eines Nephelometers während der Kampagne Koller-1991 und für die Überlassung digitalisierter Absorptionsquerschnittsdaten
- Herrn Wieser (Biologische Untersuchungsanstalt der BASF-Ludwigshafen) für die Überlassung der Thermo-Hygrographen-Aufzeichnungen auf der Kollerinsel
- den Kapagnenteilnehmern des "Polar Sunrise Experiment", insbesondere den Herren Dr. L. Barrie, Dr. N. Trivett und Dr. J. Bottenheim (Atmospheric Environment Service, Kanada), für ihre gastfreundliche Aufnahme und technische Unterstützung in der kanadischen Polarstation.

Jül-3232

Mai 1996

ISSN 0944-2952