

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

LEHRSTUHL ATMOSPHERISCHE UMWELTFORSCHUNG

Stickoxidmessungen in der Tropopausenregion
an Bord eines Linienflugzeugs:
Großräumige Verteilung und Einfluss des Luftverkehrs

Dissertation
angefertigt am Institut für Physik der Atmosphäre
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

Greta Stratmann
aus Wilhelmshaven

München 2013

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl Atmosphärische Umweltforschung

**Stickoxidmessungen in der Tropopausenregion
an Bord eines Linienflugzeugs:
Großräumige Verteilung und Einfluss des Luftverkehrs**

Greta Annabell Stratmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. I. Kögel-Knabner

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. H.-P. Schmid, Ph.D.
2. Univ.-Prof. Dr. A. Menzel
3. apl. Prof. Dr. M. Dameris
(Ludwig-Maximilians-Universität München)

Die Dissertation wurde am 14.05.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 18.11.2013 angenommen.

Kurzfassung

Als Vorläufergase von Ozon nehmen Stickoxide eine zentrale Rolle in der Atmosphärenchemie ein. Die großräumige Verteilung von Stickoxiden in der UTLS ist jedoch noch nicht hinreichend bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Stickoxidklimatologie erstellt, die einen großen Bereich der Erde abdeckt. Die Messungen wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor durchgeführt. Dieser ist mit zwei Kanälen zur gleichzeitigen Messung von NO_y und NO bzw. NO_2 ausgestattet und wird zusammen mit weiteren Messinstrumenten einmal im Monat für vier Flüge an Bord eines A340-600 im Rahmen des CARIBIC Projekts (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) eingesetzt. Insgesamt wurden 235 Flüge ausgewertet, die zwischen Mai 2005 und März 2012 stattfanden. Die Messungen umfassen ein Gebiet zwischen 125°W - 142°E und 70°N - 35°S . Die Messhöhe beträgt 500 hPa bis 180 hPa. Die im Labor bestimmte Empfindlichkeit betrug durchschnittlich 15 pmol mol^{-1} im NO -Kanal und 14 pmol mol^{-1} im NO_y -Kanal. Der Gesamtfehler der NO_y bzw. NO Messung ist konzentrationsabhängig und beträgt bei 1 nmol mol^{-1} ca. 6,5 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das CARIBIC NO/NO_y -Instrument um einen NO_2 Photolysekonverter erweitert. Neben der Charakterisierung im Labor wurde der NO_2 Konverter während erster Messflüge erprobt. Die Konversionseffizienz beträgt unter typischen Messbedingungen 40 - 50 %. Der Gesamtfehler der NO_2 Messung ist konzentrationsabhängig und beträgt bei 1 nmol mol^{-1} ca. 13 %. Seit 2010 wird der NO_2 Konverter erfolgreich im Rahmen von CARIBIC eingesetzt.

Die NO_y sowie die NO Mischungsverhältnisse zeigen eine klare saisonale und regionale Abhängigkeit. In den Regionen Nordatlantik, Nordamerika, Nordasien und Europa sind die NO_y Mischungsverhältnisse generell höher als in den Regionen Südasien, Südatlantik und Südamerika. Die troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse in den Regionen Nordatlantik, Nordasien und Europa weisen ausgeprägte Maxima in den Sommermonaten ($0,92$ - $1,35 \text{ nmol mol}^{-1}$) und Minima in den Wintermonaten ($0,28$ - $0,46 \text{ nmol mol}^{-1}$) auf. Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse in den Regionen Nordamerika, Nordatlantik, Europa und Nordasien weisen im Frühjahr und Sommer Maxima ($1,40$ - $2,29 \text{ nmol mol}^{-1}$) und im Herbst Minima ($0,98$ - $1,34 \text{ nmol mol}^{-1}$) auf. Auch die NO Mischungsverhältnisse zeigen ausgeprägte Jahressgänge sowie regionale Unterschiede. In den Regionen Nordatlantik und Europa weisen die troposphärischen Mischungsverhältnisse Maxima ($0,19$ - $0,23 \text{ nmol mol}^{-1}$) in den Sommermonaten und Minima ($0,05$ - $0,11 \text{ nmol mol}^{-1}$) in den Wintermonate auf. Die Jahressgänge der stratosphärischen NO Mischungsverhältnisse sowie die NO Mischungsverhältnisse der restlichen Regionen lassen sich nicht zusammenfassend beschreiben. Diese Arbeit erweitert die bisherigen Kenntnisse über die großräumige NO und NO_y Verteilung in der UTLS Region.

Da der Ausgangspunkt der Messflüge Frankfurt ist, konnte erstmals eine sieben Jahre umfassende NO und NO_y Zeitreihe über Europa erstellt werden. Die NO_y sowie NO Mischungsverhältnisse zeigen gleiche Jahressgänge über den gesamten Zeitraum. Dies spricht für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da gleiche Verteilungsmuster nicht nur einmal, sondern über mehrere Jahre hinweg beobachtet werden.

Mit Hilfe von Trajektorien und einem Flugverkehrsemissionskataster wurde der Einfluss des Flugverkehrs auf die gemessene Stickoxidverteilung untersucht. In der Troposphäre der nördlichen Regionen trägt der Flugverkehr im Jahresmittel 12 %, und in den südlichen Regionen 4 % zum NO_y Mischungsverhältnis bei. Zudem zeigt der Flugverkehrsbeitrag einen Jahresgang mit Minima im Sommer und Frühling und Maxima im Herbst und Winter. Das Flugverkehrs- NO_y Signal liegt deutlich unterhalb der natürlichen Variabilität der Messwerte und ist nur durch Analysen nachweisbar. Da die Ozonbildung durch NO_x nichtlinear von der Stickoxidhintergrundkonzentration abhängt, hilft die vorliegende Stickoxidklimatologie bei der Berechnung der Klimawirksamkeit von Luftverkehrs- NO_x .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Der vertikale Aufbau der Atmosphäre	7
2.2	Troposphärische Transportprozesse	8
2.3	Die Tropopausenregion und ihre Austauschprozesse	10
2.4	Stickoxidquellen und -senken	13
2.5	Stickoxidchemie	14
2.5.1	Stickoxid-Reaktionszyklen	14
2.5.2	Stickoxid-Ozon-Chemie	19
3	Instrumentierung und Methodik	23
3.1	Das CARIBIC Projekt	23
3.2	Das CARIBIC-Stickoxidmesssystem	24
3.2.1	Messprinzip Chemilumineszenz	25
3.2.2	Das CARIBIC Stickoxidmesssystem	27
3.2.3	Konversion von NO_y	28
3.2.4	Einlassleitungen	30
3.3	Auswertung der Messdaten	35
3.3.1	Bestimmung der Systemeigenschaften des CLD	35
3.3.2	Bestimmung der Konversionseffizienz des Konverters	37
3.3.3	Offsetbestimmung	39
3.3.4	Auswertungsroutine	42
3.4	Messunsicherheit	44
3.4.1	Genauigkeit der Empfindlichkeitsbestimmung	45
3.4.2	Unsicherheit der Bestimmung der Mischungsverhältnisse im Flug	47
3.4.3	Zusammensetzung der Gesamtunsicherheit	49
3.4.4	Weitere Fehler	50
4	Aufbau eines NO_2 Messsystems für CARIBIC	53
4.1	Messprinzip der NO_2 Messung	53
4.2	Der CARIBIC BLC	55
4.2.1	Der Blue Light Converter (BLC)	55
4.2.2	Konversionseffizienz	56
4.2.3	Querempfindlichkeiten mit anderen Spurengasen	59
4.3	NO_2 Messgenauigkeit	66
4.3.1	NO_2 Berechnung	66
4.3.2	Vergleich zwischen NO_2 Messungen und NO_2 Berechnungen	68
5	Großräumige Stickoxidverteilung in der UTLS	77
5.1	Datengrundlage: Der CARIBIC Stickoxiddatensatz	77
5.2	Einteilung der Daten	78
5.2.1	Regionale und saisonale Stickoxidquellen	78

5.2.2	Einteilung in troposphärische und stratosphärische Werte	80
5.3	Regionale und saisonale NO und NO _y Verteilung	83
5.3.1	Saisonalität der Stickoxidmischungsverhältnisse in der UTLS Region	84
5.3.2	Detaillierte Jahresgänge	95
5.3.3	Jahresgänge der Regionen Südamerika, Südatlantik und Afrika	107
5.4	Untersuchung der Stickoxidherkunft mit CO als Tracer	108
5.4.1	Fallstudie Biomasseverbrennung: Flug Ghuangzhou - Frankfurt, 19. Oktober 2006	108
5.4.2	Regionale und saisonale Streudiagramme von NO _y und CO	111
5.5	Vergleiche mit Ergebnissen anderer Projekte	120
5.5.1	NOXAR Projekt	120
5.5.2	MOZAIC Projekt	122
6	Einfluss von Flugverkehrsemissionen auf die Stickoxidverteilung in der UTLS	125
6.1	Das AERO2K Emissionskataster	130
6.2	Das Trajektorienmodell TRAJKS	133
6.3	Methodik	134
6.4	Ergebnisse und Diskussion	137
7	Zusammenfassung und Ausblick	153
A	Anhang	159
A.1	CARIBIC Projekt	159
A.2	Flugübersicht	160
A.3	Streudiagramme von CO und NO/NO _y	165
	Abbildungsverzeichnis	171
	Tabellenverzeichnis	177
	Literaturverzeichnis	177

1 Einleitung

Stickstoff (N) ist in seiner Form als Distickstoff (N_2) die am häufigsten vorkommende Komponente in der Luft. Distickstoff ist aufgrund der Dreifachbindung beider N-Atome reaktionsträge. Ist die Aktivierungsenergie jedoch hoch genug, wie etwa bei Verbrennungsprozessen z. B. in Flugzeugtriebwerken oder in Blitzkanälen, wird das Stickstoffmolekül dissoziiert und zu Stickstoffoxid (auch Stickoxid, NO) oxidiert. Stickoxid wird innerhalb von Minuten durch Ozon (O_3) zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert. NO und NO_2 werden aufgrund ihrer Reaktivität zu NO_x zusammengefasst. Die Summe aller reaktiven Stickoxidverbindungen wird NO_y genannt. Diese kann organische und anorganische Komponenten aufweisen. Hierzu gehören neben NO und NO_2 z. B. auch Hydrogennitrat (Salpetersäure, HNO_3), Peroxyacetylnitrat ($C_2H_3NO_5$, auch: PAN), Hydrogennitrit (HNO_2) und Distickstoffpentoxid (N_2O_5). Eine der häufigsten Stickoxidverbindungen stellt HNO_3 dar. Es wird aus der Reaktion von NO_2 mit dem Hydroxyl-Radikal OH gebildet und ist gleichzeitig die wichtigste Senke für NO_y , da es durch Auswaschen aus der Atmosphäre entfernt werden kann. Stickoxide und weitere Moleküle wie bspw. Kohlenstoffdioxid (CO_2), Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Ozon werden als Spurengase bezeichnet. Sie haben nur einen geringen Anteil an der Zusammensetzung der Luft (Volumenanteil ca. 0,04 %), können aber infolge ihrer hohen Reaktivität oder ihrer Absorptionseigenschaften erheblich in die Chemie der Atmosphäre oder den Strahlungshaushalt eingreifen. Die Menge an Spurengasen wird häufig in Volumenmischungsverhältnissen (Volume mixing ratio, VMR) angegeben. Mischungsverhältnisse sind dimensionslos und bezeichnen das Verhältnis vom Volumen des Spurengases zu dem Gesamtvolumen. Typischerweise werden die Einheiten in nmol/mol (auch ppb=parts per billion= 10^{-9}) oder pmol/mol (auch ppt=parts per trillion= 10^{-12}) angegeben. Typische NO_y Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion der mittleren Breiten betragen 0,5 nmol/mol, typische NO Mischungsverhältnisse betragen dort ca. 0,1 nmol/mol.

Besonders im Hinblick auf die Ozonmischungsverhältnisse haben Stickoxide eine zentrale Bedeutung. NO_x wird u.a. bei Verbrennungsprozessen (z. B. aus Industrie und Straßenverkehr) emittiert. Durch NO_x katalysierte Photochemie ist die Quelle für Ozon in der Troposphäre. Ozon am Erdboden ist aufgrund seiner starken Oxidationskraft gesundheitsschädlich für Tiere und Menschen. Eine Belastung der Luft durch hohe Ozonkonzentrationen, ein sogenannter photochemischer Smog, wurde erstmals in den 1950er Jahren in Los Angeles nachgewiesen (Haagen-Smit, 1952). In der Atmosphäre finden sich die höchsten Ozonmischungsverhältnisse in der Stratosphäre in 15 - 30 km Höhe. Das Ozon in der Stratosphäre absorbiert fast die komplette schädliche UV Strahlung zwischen 280 nm und 320 nm und ermöglicht somit Leben auf der Erde. Aufgrund dieser Absorption entsteht der typische Temperaturverlauf der Stratosphäre. Neben seiner Funktion als UV-Absorber in der Stratosphäre und seiner Toxizität am Erdboden ist Ozon auch ein Treibhausgas. Treibhausgase absorbieren in bestimmten Wellenlängenintervallen die langwellige, vom Erdboden abgestrahlte Wärmestrahlung und emittieren diese wieder. Die Erdoberfläche kann in den jeweiligen Wellenlängenbereich nicht ungehindert in den Weltraum abstrahlen. Durch diesen Effekt beträgt die globale Durchschnittstemperatur der Erde $15^\circ C$. Ohne den Treibhauseffekt läge diese bei $-18^\circ C$. Die wichtigsten Treibhausgase sind Wasserdampf (H_2O), Kohlenstoffdioxid, Methan, Distickstoffoxid (N_2O), Ozon und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Die fortschreitende Industrialisierung trägt dazu bei, dass die Mischungsverhältnisse einiger Treibhausgase ansteigen. Im Kyoto-Protokoll haben sich daher zahlreiche Staaten verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen zu verringern.

Der Tropopausenregion, die Region zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre, kommt bezüglich des Treibhauseffektes eine besondere Rolle zu. Zum einen hängt die Reaktivität vieler Gase mit der Temperatur zusammen. In der Tropopause liegt das Temperaturminimum der Troposphäre und der Stratosphäre. Ist es kälter, laufen chemische Reaktionen langsamer ab, d.h. die Lebensdauer der Spurengase ist größer. Zum anderen hängt die emittierte Gesamtstrahlung des Moleküls von seiner Temperatur ab. Gasmoleküle absorbieren die vom warmen Erdboden kommende Strahlung und reemittieren die Strahlung entsprechend ihrer niedrigeren Temperatur. Es kommt zur Erwärmung der Atmosphäre. Stickoxide zählen zwar nicht zu den Treibhausgasen, sind aber wichtige Vorläufergase von Ozon und beeinflussen das Mischungsverhältnis von Methan. In der Stratosphäre wirken Stickoxide als Katalysator beim Ozonabbau (Crutzen, 1970). In den letzten 30 Jahren kam es zu einer Abnahme der Dicke der Ozonschicht (z. B. Solomon, 1999, und darin enthaltene Literatur). Diese Abnahme lässt sich auch in globalen Beobachtungen der Zusammensetzung der Atmosphäre durch Satelliten nachweisen. Zu einer besonders starken Abnahme kommt es über der Antarktis. Dieser als Ozonloch bekannte Effekt ist eine Folge besonderer meteorologischer Bedingungen und einer veränderten Zusammensetzung der Atmosphäre (Farman et al., 1985). Stickoxide haben, neben Schwefeloxiden, auch einen Einfluss auf den sauren Regen. HNO_3 ist wasserlöslich und wird durch Regen ausgewaschen, welcher als saurer Regen Pflanzen und Böden schädigt. Durch Schlagwörter wie anthropogener Treibhauseffekt, Ozonloch und saurer Regen sind die Spurengase ins öffentliche Interesse gerückt, und nehmen im Bericht des Weltklimarates (Solomon et al., 2007) eine wichtige Rolle ein.

Beobachtungen und Messungen von Spurengasen gibt es bereits seit vielen Jahren. Im Laufe der Jahre sind die Methoden immer genauer und die Messungen umfangreicher geworden. Selbst geringste Spurengasmischungsverhältnisse bis in den pmol/mol Bereich können heute bis in die oberen Atmosphärenschichten gemessen werden. Zum Einsatz kommen in situ Messverfahren auf Bodenmessstationen (z. B. Gilge et al., 2010), die sich häufig auf Bergen oder in Küstennähe befinden, damit die beobachteten Daten nicht von Verschmutzungen beeinflusst werden. Schiffe kommen als Messplattform zum Einsatz, um die marine Grenzschicht beproben zu können (z. B. Lelieveld et al., 2004). Auch Ballone (z. B. Ridley und Howlett, 1974; Renard et al., 1996) oder ein Wagon der transsibirischen Eisenbahn von Moskau nach Wladiwostok (Crutzen et al., 1998) dienen als Messplattformen. Sogar Raketen werden eingesetzt und ermöglichen Messungen bis in hohe Atmosphärenschichten (z. B. Schlager und Arnold, 1990). Auch bodengebundene Fernerkundung (z. B. Lidar) oder Satellitenmessungen werden genutzt, um ein möglichst umfangreiches Bild der atmosphärischen Zusammensetzung zu gewinnen (z. B. Tesche et al., 2009; Martin et al., 2003). Der Einsatz von Flugzeugen als Messplattform ermöglicht Messungen von der Grenzschicht bis in eine Höhe von ca. 20 km. Zudem wurden und werden numerische Modelle entwickelt, die die Zusammensetzung der Atmosphäre und deren Änderungen abbilden, um zugrunde liegende Prozesse zu erforschen.

Am Institut für Physik der Atmosphäre (IPA) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) wird seit vielen Jahren die Atmosphäre hinsichtlich ihrer Spurengaszusammensetzung untersucht. Um wissenschaftliche Fragestellungen, wie z. B. den Flugverkehr, Gewitter oder den Ferntransport von Luftmassen betreffend, zu beantworten, wurde und wird eine Vielzahl von Instrumenten entwickelt bzw. eingesetzt. Diese werden auf zahlreichen Kampagnen mit Forschungsflugzeugen, wie z. B. FALCON und HALO, oder auch an Bodenmessstationen, wie dem Schneefernerhaus auf der Zugspitze, eingesetzt. Da Stickoxide eine wichtige Rolle hinsichtlich der Beantwortung der wissenschaftlichen Fragestellung einnehmen, wurden und werden sie in zahlreichen Kampagnen gemessen. Der Einfluss von Flugzeugabgasen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre des Nordatlantischen Flugkorridors wurde während POLINAT 1 und 2 (Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor) in den Jahren 1994/1995 und 1997 untersucht (z. B. Schumann et al., 2000). Der Einfluss von Gewittern auf die NO_x Produktion

wurde z. B. während TROCCINOX (Tropical Convection, Cirrus, and Nitrogen Oxides Experiment) in Brasilien 2004 untersucht (z. B. Huntrieser et al., 2008). Der Einfluss des afrikanischen Monsuns war Gegenstand der AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) Kampagne im Jahr 2006 (z. B. Redelsperger et al., 2006). Der stratosphärische Ozonverlust über der Arktis wurde während RECONCILE (Reconciliation of essential process parameters for an enhanced predictability of arctic stratospheric ozone loss and its climate interactions) im Jahr 2010 erforscht und der Einfluss von Gewittern wurde im mittleren Westen der USA während DC3 (Deep Convective Clouds and Chemistry) im Jahr 2012 untersucht. Neben diesen Kampagnen gibt es noch zahlreiche weitere, die zur Beantwortung aktueller wissenschaftlicher Fragestellungen beitragen.

Am IPA werden die Stickoxidkomponenten NO , NO_2 und NO_y mittels Chemilumineszenz gemessen. In Verbindung mit Konvertern wird NO_2 (z. B. Schlager et al., 1997; Schulte et al., 1997) und NO_y (z. B. Ziereis et al., 2000) detektiert. Unter Verwendung zusätzlicher Filter kann HNO_3 gemessen werden (Schäuble et al., 2009). Mittels Massenspektrometrie (IT-CIMS, ion trap chemical ionization mass spectrometer) wird PAN und HNO_3 gemessen (Fiedler et al., 2009; Jurkat et al., 2010; Roiger et al., 2011). Die Chemilumineszenztechnik stellt eines der etabliertesten Verfahren dar, welches schon seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich in der Atmosphärenforschung eingesetzt wird (z. B. Fontijn et al., 1970) und sich für den Einsatz auf Flugzeugen eignet. Neben der Chemilumineszenz gibt es noch weitere Messverfahren, wie bspw. laserbasierte Messtechniken wie die Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenz (TPLIF) (Sandholm et al., 1990). Messkampagnen, die sich einer bestimmten Fragestellung widmen, sind jedoch nicht in der Lage, längerfristige Trends aufzudecken und/oder eine großräumige Klimatologie von Spurengasen zu erzeugen, da diese in einem bestimmten Zeitrahmen (einige Wochen) und an eine bestimmte Region gebunden sind. Daher ist die Verteilung und Variabilität des Stickoxidmischungsverhältnisses immer noch nicht gut bekannt, vor allem im Bereich der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre (UTLS, upper troposphere/lower stratosphere). Ein Grund hierfür ist, dass die Stickoxidmischungsverhältnisse durch Quellen und Senken, ihre Lebensdauer und durch Transportprozesse bestimmt sind, welche ihrerseits eine Variabilität aufweisen. Bisherige Messungen zeigen eine große Variabilität der NO_y Verteilung (Emmons et al., 1997). Regelmäßige Beobachtungen der NO_y Verteilung der UTLS Region zusammen mit weiteren Spurengasen helfen, die Chemie der UTLS Region besser zu verstehen (Volz-Thomas et al., 2005). Satellitenfernerkundung ermöglicht zwar, die NO_2 Mischungsverhältnisse in Säulen der Troposphäre zu bestimmen (Richter und Burrows, 2002), die vertikale Auflösung erlaubt jedoch noch nicht, speziell die UTLS Region untersuchen zu können (Volz-Thomas et al., 2005). Zur Bestimmung der Verteilung und der Variabilität von Stickoxiden in der UTLS Region eignen sich Messungen, die über einen langen Zeitraum stattfinden und eine große geographische Abdeckung haben. Kommerzielle Flugzeuge als Messplattform eignen sich für diese Fragestellung, da so regelmäßig über einen langen Zeitraum und über lange Strecken im Bereich der UTLS Daten gemessen werden können (Brenninkmeijer et al., 2007).

Schon in den 60er Jahren wurden kommerzielle Flugzeuge zur Untersuchung der Atmosphäre genutzt (z. B. Seiler und Junge, 1969). Dazu wurde Luft aus dem Belüftungssystem der Kabinen auf CO und O_3 Mischungsverhältnisse untersucht. Dies war möglich, da zu dieser Zeit Ozon nicht aus der Kabinenluft gefiltert wurde. In den 70er Jahren folgte das Projekt GASP (Global Atmospheric sample Projekt) der NASA (z. B. Falconer und Holdeman, 1976). In den 90er Jahren kamen das CONTRAIL (Comprehensive Observation Network for Trace gases by Airliner) Projekt von JAL (Japan Airline) zur Treibhausgasmessung dazu (z. B. Matsueda und Inoue, 1996). Während NOXAR (Measurements of Nitrogen Oxides and ozone along Air Routes) wurden zwischen 1995 und 1996 mit einer B-747 der Swiss Air O_3 und NO_x Messungen durchgeführt (z. B. Brunner et al., 2001). Im Rahmen von MOZAIC (Measurements of Ozone and water vapour by in-service airCraft), mit den beteiligten Fluglinien Lufthansa, Air France, Sabena und Austrian Airlines, wurde und wird seit 1994 O_3 , CO , NO_y und die Feuchte gemessen (z. B. Volz-Thomas et al., 2005).



Abbildung 1.1: A340-600 mit CARIBIC-Einlassmast und Messcontainer. Koordiniert wird das Projekt vom MPI Mainz. Beteiligt sind 14 Institute aus 7 europäischen Ländern. (Quellen: Lufthansa; S. Weber)

Im Rahmen des CARIBIC (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container, <http://www.caribic-atmospheric.com>) Projektes wird seit Dezember 2004 monatlich ein Luftfrachtcontainer mit einem vollautomatisierten Messinstrument in der Ladebucht eines von Lufthansa betriebenen Airbus A340-600 installiert (s. Abbildung 1.1). CARIBIC ist ein Projekt mit deutschen und europäischen Partnern und wird vom Max Planck Institut in Mainz (MPI Mainz) koordiniert. Beteiligt sind außerdem 14 weitere Institute aus 7 europäischen Ländern. Das IPA ist für die Stickoxidmessungen verantwortlich.

Außen am Flugzeugrumpf ist ein Einlass (=Einlassmast) angebracht. Über Probengas- und Aerosolleitungen ist dieser mit dem Messcontainer verbunden, so dass die Außenluft beprobt werden kann. Der A340-600 ist ein Langstreckenflugzeug. Mit dem CARIBIC Container an Bord fliegt er nach Nordamerika (Denver, Houston, Orlando, Chicago, Vancouver und Toronto), Südamerika (Bogota, Caracas, Buenos Aires, Sao Paulo und Santiago de Chile), Afrika (Kapstadt und Johannesburg) und Asien (Guangzhou, Osaka, Manila, Bangkok, Kuala Lumpur und Chennai). Während dieser Interkontinentalflüge in der UTLS Region werden, u. a., die Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid und die Familie aller reaktiven Stickoxidverbindungen, Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff (O₂), Quecksilber (Hg), der Wassergehalt (H₂O, gasförmig und gesamt) und die Partikelanzahl (mit Durchmessern > 4 nm, > 12 nm und > 18 nm) gemessen. Die Oberflächenbeschaffenheit und die elementare Zusammensetzung von Aerosolpartikeln sowie der Nachweis von Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Treibhausgasen (auch die isotope Zusammensetzung von CO₂) wird durch das Sammeln von Luftproben untersucht. In Brenninkmeijer et al. (2007) wird die Instrumentierung im Detail beschrieben. Außerdem werden meteorologische Daten entlang des Flugwegs für jeden Flug vom Niederländischen Meteorologischen Institut (KNMI, Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut) berechnet.

Die Nutzung eines Luftfrachtcontainers erlaubt es, diese Vielzahl an Messinstrumenten parallel betreiben zu können. Durch die umfangreiche Ausstattung kann die Chemie der UTLS Region untersucht werden. CARIBIC schließt somit die Lücke zwischen satellitengestützten Messungen, Messkampagnen mit Forschungsflugzeugen und Bodenmessungen (Brenninkmeijer et al., 2007). Bevor der Container in seiner heutigen Form operierte, wurde er während CARIBIC 1 (1997-2002) in anderer Form auf einer Boeing 767 der Fluggesellschaft LTU eingesetzt (Brenninkmeijer et al., 1999). Der Container war kleiner und besaß eine andere Instrumentierung.

Limitierende Faktoren ziviler Flugzeuge als Messplattform sind die Flughöhe und die Messregion. Die Messhöhe ist durch die Reiseflughöhe vorgegeben, und die Messregion ist durch die planmäßige Flugverbindung definiert. Hier hat das MPI Mainz ein Mitspracherecht bei der Auswahl der

Strecken. Die Entscheidung für eine Strecke liegt jedoch letztendlich bei der Lufthansa. Die wissenschaftlichen Ziele des CARIBIC Projektes liegen in der Untersuchung von Austauschprozessen der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre, in der Quantifizierung der Häufigkeit, Intensität und des Einflusses von vertikalem Transport, der die obere Troposphäre erreicht, und der Erstellung eines umfassenden Spurenstoffdatensatzes. Gerade umfangreiche Datensätze, die eine Vielzahl von Spurengasen und anderen Messgrößen beinhalten, sind speziell für die Validierung und Verbesserung unterschiedlicher Modelle von Bedeutung. Sie erlauben Fortschritte im Verständnis, wie z. B. der Ozontransport aus der Stratosphäre durch die Tropopause abläuft (Zahn et al., 2000), oder ein besseres Verständnis der komplexen Transport- und Chemieprozesse der UTLS Region, besonders im Hinblick auf den Einfluss von anthropogenen Emissionen vom Erdboden oder von Flugzeugen. Auch die Verteilung von Aerosolen, deren Größenverteilung und Zusammensetzung, ist von großer wissenschaftlicher Relevanz, da Aerosole den Strahlungsantrieb beeinflussen und in der Wolkenbildung eine wichtige Rolle spielen (Hermann et al., 2003; Papaspiropoulos et al., 2002).

Bisher existiert keine lückenlose großräumige und langjährige Stickoxidklimatologie der UTLS Region. Es wurden zwar viele Messkampagnen zu diesem Thema durchgeführt, jedoch stellen diese immer nur punktuelle Messungen dar. Einige Kampagnen von 1983 bis 1996 wurden von Emmons et al. (1997) zu einer Klimatologie zusammengefasst. Obwohl 27 Messkampagnen berücksichtigt werden, bei denen mindestens eine Stickoxidkomponente gemessen wurde, sind immer noch viele Lücken vorhanden. Durch die zahlreichen Messkampagnen und durch Modellstudien (z. B. Jaffe et al., 1997) ist bekannt, dass es regionale und saisonale Unterschiede in den Stickoxidmischungsverhältnissen der Tropopausenregion gibt. Wie diese jedoch im Detail aussehen, und vor allem, welche Hintergrundmischungsverhältnisse genau vorherrschen, ist nicht bekannt. Umfangreiche Datensätze sind der NOXAR Datensatz (NO_x) (z. B. Brunner et al., 2001), der MOZAIC Datensatz (NO_y) (z. B. Volz-Thomas et al., 2005) und der CARIBIC Datensatz (NO und NO_y).

CARIBIC Flüge finden häufig nachts statt. Nachts liegt das komplette NO_x als NO_2 vor, da NO_2 aufgrund der fehlenden Sonnenstrahlung nicht zu NO photolysiert werden kann. Um diese nächtliche Messlücke zu schließen werden seit 2010 zusätzlich NO_2 Messungen im Rahmen von CARIBIC durchgeführt.

Eine wichtige Frage ist, welchen Einfluss der Flugverkehr auf das Stickoxidmischungsverhältnis der UTLS Region hat. Der Flugverkehr gehört zu den am stärksten wachsenden Wirtschaftssektoren. Nach Prognosen der großen Flugzeughersteller wird das jährliche Flugverkehrsaufkommen, gemessen in Personenkilometern, in den nächsten 20 Jahren weltweit weiterhin um 4,7 % (Airbus, 2012) bis 5 % pro Jahr (Boeing, 2012) ansteigen. Angesichts dieser hohen Wachstumsraten gibt es Bestrebungen, die NO_x Emissionen des Flugverkehrs vom Wachstum des Flugverkehrs zu entkoppeln (ACARE, 2011). Der Flugverkehr wirkt durch verschiedene Mechanismen auf den globalen Strahlungsantrieb¹. Derzeit hat der Flugverkehr einen Anteil von 3,5 % am anthropogenen globalen Strahlungsantrieb (Lee et al., 2009). Dieser Strahlungsantrieb wird durch CO_2 Emissionen, Emissionen von NO_x , aber auch durch Kondensstreifen und Kondensstreifen-Zirren verursacht (Minnis et al., 2004; Burkhardt und Kärcher, 2011). Die Stickoxidemissionen des Flugverkehrs haben einen bedeutenden Anteil an der gesamten Klimawirkung des Luftverkehrs. NO_x führt unter anderem zu einer Erhöhung der Mischungsverhältnisse von Ozon und OH (Hydroxyl-Radikalen). Das gebildete Ozon bewirkt einen positiven Strahlungsantrieb. Durch das zusätzliche OH sinkt die Methanlebensdauer, was wiederum einen negativen Strahlungsantrieb zur Folge hat. Modelle legen nahe, dass NO_x Emissionen für ca. 25% des durch den Flugverkehr verursachten Strahlungsantriebs verantwortlich sind (Lee et al., 2009). Die Modelle zeigen auch, dass es eine große Unsicherheit bezüglich der Ozonbildung durch NO_x gibt, was u.a. daran liegt, dass NO_x Hin-

¹Netto Strahlungsflussdichte in W/m^2 an der Tropopause

tergrundkonzentrationen nicht hinreichend bekannt sind (Stevenson und Derwent, 2009; Holmes et al., 2011). Um den Einfluss des aus dem Flugverkehr stammenden NO_x auf den Strahlungsantrieb zu bestimmen, muss das NO_x Mischungsverhältnis der oberen Troposphäre möglichst gut bekannt sein (Holmes et al., 2011; Brasseur et al., 1996; Koike et al., 2000).

Beim Durchfliegen von Flugzeugabgasen kommt es zu einem starken, kleinskaligen Anstieg der Stickoxidkonzentration. Verbunden mit Aerosol-, SO_2 und/oder CO_2 Messungen können diese Anstiege Abgasstrahlen von Flugzeugen zugeordnet werden (Schlager et al., 1997). Je älter der Abgasstrahl wird, desto mehr verliert er seine eindeutigen Zuordnungsmerkmale. Stickoxide können nicht mehr eindeutig Flugzeugabgasen zugeordnet werden. Aus diesem Grund müssen zur Untersuchung von Stickoxiden aus dem Flugverkehr Kataster herangezogen werden, die Flugbewegungen und, je nach Kataster, die emittierten Spurengase wie NO_x enthalten. Bisherige Studien, die den Einfluss von Flugverkehrs- NO_x auf das Stickoxidverhältnis der UTLS Region untersuchen, nutzen chemische Transportmodelle oder gekoppelte Chemie-Klimamodelle, in denen der NO_x Hintergrund modelliert und unter zusätzlicher Nutzung von Katastern der Flugverkehrseffekt untersucht wird. In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz gewählt. Der Einfluss des Flugverkehrs wird auf die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen und ausgewerteten Stickoxidmischungsverhältnisse mit einer einfachen Methode abgeschätzt.

Trotz jahrelanger intensiver Stickoxidforschung gibt es offene Fragen. Die Verteilung und Variabilität der Stickoxidverteilung in der Tropopausenregion, welche die Atmosphärenchemie beeinflusst, ist nicht vollständig bekannt. Da das Stickoxidmischungsverhältnis nicht genau bekannt ist, sind Berechnungen zum Einfluss des Flugverkehrs auf die Atmosphärenchemie mit Unsicherheiten behaftet. In dieser Arbeit werden folgende Fragen beantwortet:

- Wie sieht die großräumige Verteilung von NO_y und NO in der UTLS Region aus? Sind anhand des CARIBIC Stickoxiddatensatzes saisonale und geographische Unterschiede erkennbar? Sind die CARIBIC Stickoxidmessungen vergleichbar mit anderen Messungen?
- Wie groß ist der Einfluss des Flugverkehrs auf die Stickoxidmischungsverhältnisse in der UTLS? Ist dieser anhand des Stickoxiddatensatzes, eines Flugverkehrskatasters und Rückwärtstrajektorien abzuschätzen?

Zudem wird das CARIBIC Stickoxidmesssystem

- um einen Photolysekonverter zur NO_2 Messung erweitert. Der Konverter wird im Labor hinsichtlich seiner Systemeigenschaften experimentell untersucht und erstmals während der CARIBIC Flüge eingesetzt. Die gemessenen Daten werden hinsichtlich ihrer Qualität überprüft.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut. In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit erklärt. In Kapitel 3 wird die Messmethode erläutert, die Auswertung der Rohdaten beschrieben sowie eine Fehlerrechnung durchgeführt. Kapitel 4 widmet sich dem Aufbau des NO_2 Messinstruments. Seine Arbeitsweise und Genauigkeit werden diskutiert. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der geographischen und saisonalen NO_y und NO Verteilung. In Kapitel 6 wird der Einfluss des Flugverkehrs auf das Stickoxidmischungsverhältnis mit Hilfe eines Flugverkehrskatasters untersucht. Kapitel 7 liefert eine Zusammenfassung der Arbeit, beantwortet die eingangs gestellten Fragen und gibt einen Ausblick auf weiterführende Fragestellungen und Forschungsansätze.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre

Aufgrund ihres charakteristischen Temperaturprofils lässt sich die Atmosphäre in verschiedene Schichten einteilen (vgl. Abbildung 2.1. Das Profil wurde mit dem MSISE-90 Modell berechnet. Dies ist unter http://ccmc.gsfc.nasa.gov/modelweb/models_home.html abzurufen. Labitzke et al. (1985); Hedin (1991)). Vom Erdboden bis in ca. 10 km Höhe erstreckt sich die Troposphäre. Hier wird die Luft durch langwellige Strahlung vom Erdboden und durch die warme Erdoberfläche erwärmt. Die erwärmten Luftpakete expandieren beim Aufstieg trocken- oder feuchtadiabatisch und kühlen ab. Die Troposphäre ist durch eine Temperaturabnahme mit der Höhe charakterisiert. In der oberen Troposphäre führen die niedrigen Temperaturen zu einer fast vollständigen Kondensation des Wasserdampfes. Angrenzend befindet sich die Tropopause. Sie zeichnet sich durch einen weitestgehend konstanten Temperaturverlauf mit der Höhe aus. Durch die unterschiedliche Mächtigkeit der Troposphäre aufgrund von Temperaturunterschieden am Boden kann sich die Tropopause am Äquator in 18 km Höhe, und an den Polen in 9 km Höhe befinden.

Die Stratosphäre ist durch einen Temperaturanstieg mit der Höhe gekennzeichnet, und daher stabil geschichtet. Die Temperatur der Stratosphäre wird durch das Strahlungsgleichgewicht zwischen Absorption von UV-Strahlung durch O_3 und O_2 und Emission von Infrarotstrahlung durch CO_2 und O_3 bestimmt. Der Temperaturanstieg mit der Höhe ergibt sich durch die zunehmende Absorption kurzwelliger Strahlung in der oberen Stratosphäre durch Ozonmoleküle. Aufgrund der stabilen Schichtung endet der adiabatische Aufstieg troposphärischer Luftmassen an der Tropopause. Die Obergrenze der Stratosphäre wird als Stratopause bezeichnet. Sie ist durch ein Temperaturmaximum gekennzeichnet. Da die Luftdichte mit zunehmender Höhe immer geringer wird, sind oberhalb der Stratopause nur noch wenige Moleküle vorhanden, die UV-Strahlung absorbieren können. Daher nimmt die Temperatur bis in eine Höhe von ca. 100 km ab. Diese Schicht wird als Mesosphäre bezeichnet. Sie stellt gleichzeitig die oberste Atmosphärenschicht dar, in der die Luft eine konstante stoffliche Zusammensetzung aufweist. Bis in ca. 800 km schließt sich die Thermosphäre an. Hier absorbieren die Gase kurzwellige UV-Strahlung und Röntgenstrahlung. Die Temperatur nimmt zu, allerdings ist die Luftdichte hier so gering, dass die mittlere freie Weglänge Kilometer beträgt und es kaum zum Energieaustausch der einzelnen Teilchen kommt. Die Exosphäre schließlich wird als obere Grenze der Erdatmosphäre betrachtet. Hier können schnelle, ungeladene Atome in den Weltraum entweichen. Allerdings ist größte Anteil der Atome geladen und wird durch das Erdmagnetfeld zurückgehalten.

Das Temperaturprofil der Atmosphäre besitzt aufgrund der Saisonalität der Strahlungscharakteristika einen Jahresgang.

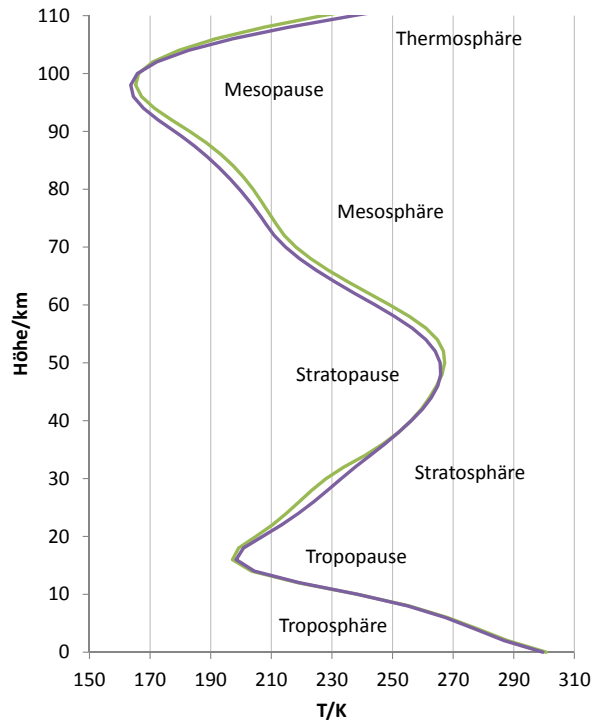


Abbildung 2.1: Verlauf des vertikalen Temperaturprofils der Atmosphäre mit der Höhe. Berechnet mit dem MSISE-90 Modell für den 1.1.2000 (grün) und für den 1.6.2000 (lila) bei 45° N und 12° E. Aufgrund der Saisonalität der Strahlungscharakteristika weist das Temperaturprofil einen Jahresgang auf.

2.2 Troposphärische Transportprozesse

Transportprozesse verlagern in der Atmosphäre freigesetzte Spurengase in andere Regionen und führen zu einer Vermischung mit der Umgebungsluft. Die Prozesse werden durch Schwerkraft, Druckgradientkraft, Corioliskraft und Reibungskraft gesteuert und unterscheiden sich in ihren zeitlichen und räumlichen Skalen und ihrer Effizienz.

Die Hauptursachen für die Zirkulation in der Atmosphäre sind die differentielle Erwärmung der Erdoberfläche und der Atmosphäre sowie die Erhaltung des Drehimpulses. Aufgrund der Erwärmung durch starke Sonneneinstrahlung am Äquator steigt die Luft am Erdboden auf und kühlt adiabatisch ab. Es kommt zur Freisetzung latenter Wärme, wodurch der Auftrieb verstärkt wird. Der Anstieg kann bis zum Temperaturminimum an der Tropopause erfolgen. Am Boden bildet sich ein Tief aus, die äquatoriale Tiefdruckrinne. Die trockene Luft in der Höhe fließt in nördliche und südliche Richtung und sinkt bei ca. 30° N bzw. S, ab. Am Boden bildet sich das sogenannte Subtropenhoch (subtropischer Hochdruckgürtel). In der Grenzschicht strömt die Luft zum Äquator (Passatwinde). Diese nehmen über den Ozeanen feuchte Luft auf und steigen wieder am Äquator auf. Die Winde verlaufen aufgrund der geostrophischen Ablenkung nicht direkt in NS, bzw. SN Richtung. Diese Zirkulation wird als Hadley-Zelle (Passatzzone) bezeichnet.

Über den Polen sinken die aufgrund der negativen Strahlungsbilanz kalten Luftmassen ab und fließen Richtung Äquator. Die Luftströmungen werden geostrophisch abgelenkt. Bei ca. 60° N bzw. S, steigt die Luft wieder auf, es kommt zur Ausbildung des Mittelbreitentiefs (subpolare Tiefdruckrinne).

Zwischen Hadley- und Polarzelle kommt es zur Ausbildung der Westwindzone (Ferrell-Zirkulation). Diese erstreckt sich vom Subtropenhoch bis zum Mittelbreitentief und führt warme, äqua-

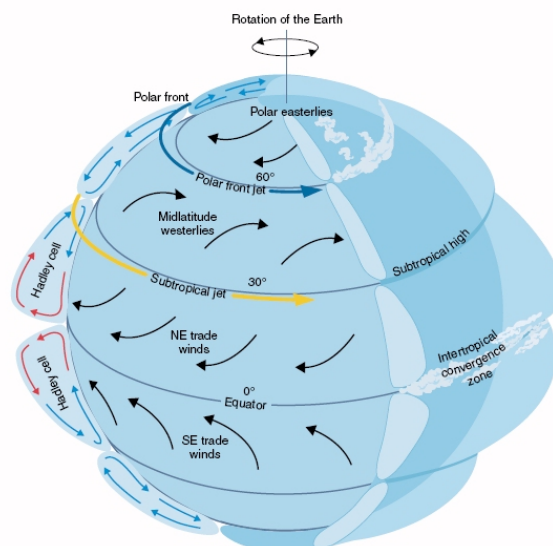


Abbildung 2.2: Globale atmosphärische Zirkulation. Zur Verfügung gestellt vom Space Science and Engineering center der University of Wisconsin-Madison (<http://cimss.ssec.wisc.edu/sage/oceanography/lesson3/concepts.html>)

toriale Luftmassen zu den Polregionen. Sie zeichnet sich durch absinkende Luftmassen im Subtropenhoch und aufsteigende Luftmassen im Mittelbreitentief aus. Am Boden kommt es zu SW bzw. NW Winden. Hierbei handelt es sich nicht um eine geschlossene Zirkulation, sondern um eine Zirkulation, die nur im Mittel vieler Einzelprozesse zu erkennen ist. Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über die globale Zirkulation.

Der meridionale Temperaturgradient ist zwischen der Polar- und der Ferrel-Zelle am größten. Hier, wo die feuchte, warme Luft aus der Westwindzone auf die trockenen, kalten, polaren Ostwinde trifft, bildet sich der polare Jetstream. Dieser führt zu einer Ausgleichsbewegung zwischen den unterschiedlich temperierten Regionen. Durch Störungen im Jetstream kommt es zur Ausbildung sogenannter Rossby-Wellen. Auch an der Grenze der Hadley-Zelle zur Westwindzone bildet sich ein Jetstream aus, der sogenannte subpolare Jetstream. Aufgrund des geringeren Temperaturgefälles ist er nicht so stark ausgeprägt.

Transportprozesse der Troposphäre unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Größenordnung und ihrer Zeitskala. Kleinskalige Turbulenzen spielen sich innerhalb von Sekunden bis Minuten ab. Hochreichende Konvektionen (wie z. B. bei Cumulonimbuswolken) sind aufgrund ihrer horizontalen und vertikalen Ausdehnung in der Lage, Luftmassen aus der Grenzschicht innerhalb von Stunden in die obere Troposphäre zu transportieren. Durch dynamische Tiefs (Zyklone) können Luftmassen aus der Grenzschicht innerhalb von Tagen bis Wochen in die obere Troposphäre transportiert werden. Aufsteigende Warmluftströmungen in einer extratropischen Zyklone, die sogenannten atmosphärischen warmen Förderbänder (WCB, warm conveyor belts), treten an Kaltfronten der atmosphärischen Grenzschicht auf (Eckhardt et al., 2003, und darin enthaltene Referenzen) und steigen innerhalb weniger Tage bis in die obere Troposphäre auf.

Erdumspannende planetare Wellen (Rossby-Wellen), verursacht durch einen mäandrierenden Jetstream, sind in der Lage, Spurengase in weit von ihrem Ursprungsort entfernte Gebiete zu transportieren.

Die Verteilung von Spurengasen wird durch ihre Lebensdauer, durch die Verteilung und Stärke ihrer Quellen und durch die relevanten Transportzeitskalen kontrolliert. Aufgrund hoher Windgeschwindigkeiten dauert eine Erdumrundung entlang der mittleren Breitengrade der freien Troposphäre ca. zwei bis drei Wochen. Der meridionale Transport ist aufgrund geringerer Windge-

schwindigkeiten kleiner und ein Austausch von Luftmassen aus den mittleren Breiten mit den Tropen oder Polarregionen dauert in etwa ein bis zwei Monate. Der interhemisphärische Transport dauert ca. ein Jahr (Seinfeld und Pandis, 1998). Typische Zeitskalen für Vertikaltransporte sind wenige Tage innerhalb der Grenzschicht, vom Erdboden bis in die freie Troposphäre ca. eine Woche und bis zur Tropopause ca. einen Monat. Kommt es zur Ausbildung von hochreichenden Konvektionen oder von Fronten, kann sich diese Transportzeit auf wenige Stunden verkürzen.

2.3 Die Tropopausenregion und ihre Austauschprozesse

Die Dynamik der Atmosphäre hat einen zentralen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Tropopausenregion. Diese stellt die Grenze zwischen der gut durchmischten Troposphäre und der stabil geschichteten Stratosphäre dar (Holton et al., 1995). Diese Region ist aber keineswegs eine scharfe Grenze, sondern vielmehr eine Mischungsschicht aus stratosphärischer und troposphärischer Luft. Dies wird bei Korrelationen von troposphärischen mit stratosphärischen Spurengasen sichtbar, deren Mischungsverhältnisse weder reinen troposphärischen noch reinen stratosphärischen Charakter besitzen (Kunz et al., 2009; Zahn, 2001; Hoor et al., 2004). Aufgrund ihrer dynamischen und chemischen Komplexität ist die Tropopausenregion eine wenig dokumentierte und verstandene Region der Atmosphäre (Brenninkmeijer et al., 2007). Es gibt unterschiedliche Ansätze um die Tropopause zu definieren:

- Die thermische Tropopause ist durch die Weltorganisation für Meteorologie (World Meteorological Organisation, WMO) definiert als Region, in der die Temperaturabnahme mit der Höhe 0,2 K/100 m oder weniger beträgt, und das mittlere Temperaturgefälle innerhalb der folgenden 2 km diesen Gradienten nicht überschreitet.
- Die chemische Tropopause resultiert aus dem Charakter der Tropopause als Transportbarriere. Sie orientiert sich an bestimmten Grenzwerten von Spurengasmischungsverhältnissen, die typischerweise hauptsächlich in der Stratosphäre (O_3) und in der Troposphäre vorkommen (CO) (Pan et al., 2004; Gettelman et al., 2011).
- Die dynamische Tropopause ist definiert als Region, in der die potentielle Wirbelstärke (potential vorticity, PV²) einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Typischerweise werden Werte zwischen 1,5 PVU und 4 PVU herangezogen (Hoskins et al., 1985, schlagen 2 PVU vor). Die PV vereint dynamische und thermodynamische Eigenschaften und wird in adiabatischer und reibungsfreier Umgebung erhalten. Diese nimmt aufgrund der steigenden statischen Stabilität der Stratosphäre mit der Höhe zu.

Die dynamische und die thermische Tropopausendefinition stimmen großräumig in den Extratropen gut überein, kleinskalig gibt es aber systematische Unterschiede (Stohl et al., 2003, und darin enthaltene Literatur). Bethan et al. (1996) haben die chemische und thermische Tropopausendefinition untersucht und herausgefunden, dass im Durchschnitt die chemische Tropopause 800 m unterhalb der thermischen Tropopause liegt.

Die Tropopausenregion wird in die extratropische Übergangsschicht ((ExTL³); z. B. Gettelman et al., 2011) und in die tropische Übergangsschicht ((TTL⁴); z. B. Fueglistaler et al., 2009) eingeteilt. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Lage der Tropopausenregion und Transportwege. Oberhalb der Isentrope von 380 K befindet sich die freie Stratosphäre (blau), die kaum von

²Einheit: PVU, potential vorticity unit. $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K kg}^{-1}$

³extratropical transition layer

⁴tropical transition layer

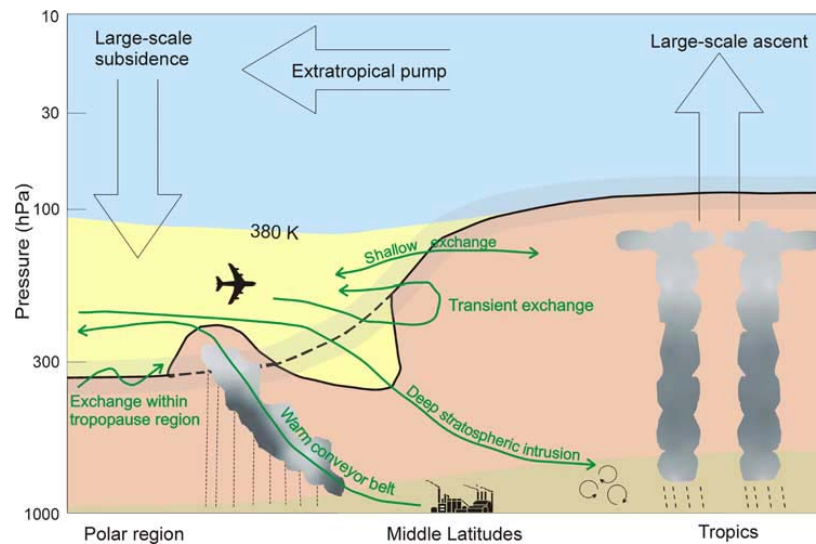


Abbildung 2.3: Globaler Massenaustausch durch die Tropopause (aus: Stohl et al. (2003), Nachdruck mit Genehmigung durch John Wiley & Sons, Inc.). schwarze Linie: mittlere Lage der Tropopause. Blau: Freie Stratosphäre. Gelb: untere Stratosphäre. Rot: Freie Troposphäre. Braun: atmosphärische Grenzschicht. Breite Pfeile: globaler Massentransport. Schmale Pfeile: Transport von Luftmassen durch die extratropische Tropopause. Nähere Erläuterung im Text.

Austauschprozessen durch die Tropopause beeinflusst wird. Im Bereich der extratropischen Tropopause schließt sich an die freie Troposphäre (rot) die untere Stratosphäre an (gelb).

Für die Austauschprozesse in den Extratropen zwischen Stratosphäre und Troposphäre existieren mehrere Begriffe. Hierzu gehört TST⁵, STT⁶ und STE⁷. Um Missverständnisse bezüglich der Prozesse zu vermeiden, raten Stohl et al. (2003), STE für Austauschprozesse zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre in jeweils beide Richtungen, TST nur für Transport von der Troposphäre in die Stratosphäre und STT nur für Transport von der freien Stratosphäre in die untere Stratosphäre zu verwenden. Der Transport durch die Tropopause findet entlang der Isentropen, welche die Tropopause kreuzen und teilweise in der Troposphäre und teilweise in der Stratosphäre liegen, statt.

TST und SST sind Gegenstand mehrerer Forschungsarbeiten. Sprenger und Wernli (2003) haben eine Klimatologie des STE der Nordhalbkugel erstellt. Sie fanden global einen nur sehr schwachen Jahresgang des TST. Der Jahresgang des Netto-Austauschs (STT-TST) unterscheidet sich daher kaum vom SST Jahresgang. Dieser zeigt einen Jahresgang auf der Nordhalbkugel mit einem Maximum im Winter/Frühling und einem Minimum im August/September (Sprenger und Wernli, 2003; Appenzeller et al., 1996).

Hegglin et al. (2006) haben einen eindeutigen Jahresgang von Spurengasen, die hauptsächlich in der Stratosphäre vorkommen, mit den höchsten Werten im Frühling und den geringsten im Herbst gefunden. Dieser ist an die Brewer-Dobson Zirkulation gekoppelt.

⁵troposphere stratosphere transport

⁶stratosphere troposphere transport

⁷stratosphere troposphere exchange

Direkt über der Tropopause bildet sich aufgrund von Transportprozessen von der Troposphäre in die Stratosphäre eine Mischungsschicht (Hoor et al., 2003). Hoor et al. (2004) haben herausgefunden, dass diese im Sommer etwas ausgeprägter ist als im restlichen Jahr. Im Sommer ist somit der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre etwas stärker. Im Bereich des subtropischen Jetstreams ist die Schicht ca. 2-3 km mächtig (Pan et al., 2004). Aufgrund der Jahresgänge im TST und STT ist die Mischungsschicht manchmal stärker durch stratosphärische, und manchmal stärker durch troposphärische Luftmassen beeinflusst. Während der Wintermonate, bis hinein in den Frühling, gelangt stratosphärische Luft aus großen Höhen in die untere Stratosphäre (Engel et al., 2006). Während der Sommermonate bis zum Herbst findet in der unteren Stratosphäre ein Luftmassenaustausch mit troposphärischer Luft statt (Hoor et al., 2004). In den Frühlingsmonaten ist die untere Stratosphäre somit durch photochemisch gealterte stratosphärische Luftmassen, im Herbst durch jüngere troposphärische Luftmassen aus der tropischen Tropopause geprägt (Hegglin et al., 2006).

Sprenger und Wernli (2003) haben Unterschiede in der geographischen Verteilung von SST und TST gefunden. STT tritt hauptsächlich in den Sturmgebieten über dem Atlantik und dem Pazifik im Frühling, Herbst und Winter, sowie über dem Mittelmeerraum im Frühling und Winter auf. Im Sommer hingegen tritt STT hauptsächlich über den Kontinenten, besonders über Südosteuropa sowie Zentralasien auf. TST zeigt weniger Saisonalität und tritt das ganze Jahr über auf, hauptsächlich über Südgrönland und den Aleuten. Durch diabatische und adiabatische Prozesse, wie hochreichender Konvektion in Gewitterzellen, Turbulenz in der Nähe des Polar- und Subpolarjets oder Transport entlang von Isentropen durch die Tropopause hindurch, findet ein Luftmasseneintrag in die Stratosphäre statt (z. B. Hegglin et al., 2004).

In der TTL erfolgt ein Eintrag von troposphärischen Luftmassen (mit Wasserdampf und anthropogenen Emissionen) in die Stratosphäre durch die aufsteigende Luft in den Tropen. Der größte Anteil aufsteigender Luft fließt zwar innerhalb der Troposphäre in die Extratropen ab, ein Teil aber bewegt sich durch die tropische Tropopause, erreicht Höhen bis zu 18 km und fließt in die großskalige, meridionale Zirkulation ein (vgl. Abbildung 2.3, dicke Pfeile). Die Luftmassen werden innerhalb der Stratosphäre in die Extratropen transportiert und sinken in den mittleren und höheren Breiten bis in die Troposphäre ab (Stohl et al., 2003, und darin enthaltene Literatur). Ein einfaches Modell für diesen Vorgang liefert die Brewer-Dobson Zirkulation (Brewer, 1949). Diese wird von Rossby-Wellen und Schwerewellen angetrieben, welche in der extratropischen mittleren Atmosphäre brechen. Hinweise auf diese Zirkulation ergaben sich dadurch, dass das Ozonmischungsverhältnis der polaren Stratosphäre höher ist als in der tropischen Stratosphäre, obwohl hier aufgrund der Photolyse des Sauerstoffs die Ozonproduktion ihr Maximum hat.

Es wird zwischen dem hochreichenden und dem flachen Ast der stratosphärischen Zirkulation unterschieden. Der hochreichende Ast erreicht die obere Stratosphäre oder Mesosphäre. Der flache Ast transportiert Luft aus den Tropen in die Extratropen, wo es zum STE kommt. Die Transportdauer des hochreichenden Astes liegt bei mehreren Jahren, und die des flachen Astes bei einem Jahr oder weniger (Birner und Bönisch, 2011). Angetrieben werden die Äste durch planetare Wellen unterschiedlicher Skalen (Plumb, 2002).

Nach Rosenlof et al. (1997) kann die Stratosphäre in drei Abschnitte eingeteilt werden. Der erste Abschnitt ist die „Overworld“, deren Massentransport durch das Brechen planetarer Wellen in der Stratosphäre angetrieben wird. Daran anschließend befindet sich die „tropically controlled transition region“, bestehend aus relativ jungen Luftmassen, die durch die tropische Tropopause in die Stratosphäre gelangt sind und durch das Brechen synoptischer- oder planetarer Wellen in der subtropischen unteren Stratosphäre angetrieben werden. Der dritte Abschnitt ist die „lowermost stratosphere“, in der adiabatischer STE in die untere Stratosphäre stattfinden kann. Eine Einteilung der unteren Stratosphäre in drei Regionen wurde von Hoskins (1991) vorgenommen.

Die untere Stratosphäre kann somit in die Overworld, die Region, in der die Isentropen oberhalb der Tropopause verlaufen, der Middleworld, wo die Isentropen die Tropopause kreuzen, und die Underworld, in der die isentropischen Flächen durch den Erdboden geschnitten werden, eingeteilt werden.

Der STT ist langsam, da die Luft diabatisch abkühlen muss. Daneben gibt es noch Tropopausenfalten (stratosphärische Intrusionen), die erhebliche Masse an stratosphärischer Luft in die Tropopause überführen können. Aus der Stratosphäre gelangt trockene, ozonhaltige Luft in die Troposphäre. Das eingetragene Ozon aus der Stratosphäre beeinflusst die Chemie der Troposphäre und den Strahlungstransport. In welchem Ausmaß genau ist allerdings nach jahrelanger Forschung noch nicht geklärt (Stohl et al., 2003).

Eine wichtige Rolle kommt der UTLS bezüglich der Strahlungsbilanz der Erde zu. Gerade die Tropopausenregion reagiert auf zusätzliche Treibhausgase sensibel. In der UTLS ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen die Lebensdauer von Spurengasen erhöht. Zum anderen zeigen Untersuchungen z. B. von Lacis et al. (1990), dass der Strahlungsantrieb durch Ozon von dessen vertikaler Verteilung abhängt. Die Treibhauswirkung in der kalten Tropopausenregion ist aufgrund der zunehmenden Temperaturdifferenz zwischen Erdoberfläche und der Absorptionsschicht strahlungswirksamer Spurengase höher als in der unteren Troposphäre (Johnson et al., 1992; Lacis et al., 1990). Die Treibhausgase absorbieren die langwellige vom Erdboden emittierte Strahlung. Da die abgegebene Gesamtstrahlung eines Körpers von seiner Temperatur abhängt (Stefan-Boltzmann-Gesetz), reemittieren die Gasmoleküle in der kalten Tropopausenregion die thermische Strahlung entsprechend ihrer Temperatur. Die nicht reemittierte, absorbierte Strahlung führt zu lokaler Erwärmung.

Im Hinblick auf O_3 ist die NO_x Chemie von besonderer Bedeutung. NO_x wirkt als Katalysator bei der O_3 Bildung. Pro NO_x Molekül wird in der oberen Troposphäre mehr Ozon gebildet als in der unteren Troposphäre (Davis et al., 1996). Wie viel O_3 pro NO_x Molekül produziert wird hängt stark von den Stickoxidquellen (aufgrund der Emissionshöhen) und dem Hintergrund NO_x Mischungsverhältnis ab (Dahlmann et al., 2011).

2.4 Stickoxidquellen und -senken

Um ein besseres Verständnis der Chemie der oberen Troposphäre zu erlangen, ist es unerlässlich, die Stickoxidverteilung zu kennen. Stickoxide werden durch zahlreiche natürliche und anthropogene Quellen emittiert. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 2.1. Die Quellstärke wird in Tg Stickstoff (N) pro Jahr angegeben. Die Quellen unterscheiden sich regional und saisonal stark voneinander. Stickoxide werden zum Großteil durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe in der Grenzschicht emittiert (28,5 Tg/a). Bei einer Verbrennung treten hohe Temperaturen auf, so dass der Luftstickstoff oxidiert werden kann (thermisches NO_x , Zeldovich Mechanismus). Zusätzlich kann Stickstoff aus dem Verbrennungsmaterial stammen (Brennstoff NO_x), oder bei der Verbrennung gebildete Radikale führen zur Oxidation des Luftstickstoffs (promptes NO_x , Fenimore Mechanismus). Durch jährlich wiederkehrende Waldbrände (natürlich oder durch Menschen herbeigeführt) werden weitere Stickoxide (10 Tg/a) emittiert. Eine weitere Quelle stellt die Emission von Stickstoff durch Bakterienaktivität in Böden dar (5,5 Tg/a). Die lokalen Quellen in der oberen Troposphäre sind der Luftverkehr (0,7 Tg/a) und Blitze (5 Tg/a). Bei Blitzen wird durch hohe Aktivierungsenergie N_2 oxidiert.

In der Stratosphäre ist das langlebige Distickstoffmonoxid (N_2O) vom Boden, welches die Stratosphäre erreicht, die Hauptquelle für NO (Crutzen, 1979). N_2O ist nach N_2 die häufigste Stick-

Tabelle 2.1: Globale atmosphärische Stickoxidquellen. (Werte aus: Olivier et al. (2005); Benkovitz et al. (1996); Eyers et al. (2005); Martin et al. (2006); Grewe und Dameris (1996); Stohl et al. (2003). Zitiert nach: Schumann und Huntrieser (2007).)

	Quellstärke/(Tg/a)
Fossile Brennstoffe	28,5
Biomasseverbrennung	10,0
Blitze	5,0
mikrobielle Aktivität in Böden	5,5
Flugverkehr	0,7
stratosphärischer Eintrag	0,4

stoffverbindung in der Atmosphäre. Es ist nicht reaktiv, wirkt als Treibhausgas und hat eine Lebensdauer von ca. 150 Jahren. N_2O hat anthropogene, z. B. landwirtschaftliche Böden, und natürliche Quellen, wie z. B. Ozeane. N_2O reagiert mit angeregtem Sauerstoffatomen ($O(^1D)$) zu NO (Gl. (2.2)).

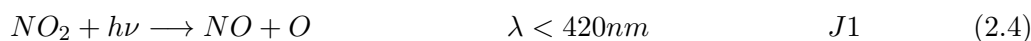


Durch Reaktionen von NO_2 mit OH entsteht HNO_3 (näheres in Abschnitt 2.5.1), die häufigste NO_y Komponente in der Stratosphäre.

2.5 Stickoxidchemie

2.5.1 Stickoxid-Reaktionszyklen

Stickoxide spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, insbesondere im Hinblick auf Ozon. N_2 und N_2O reagieren unter Normalbedingungen in der Troposphäre und Tropopausenregion nicht mit anderen Molekülen. Um N_2O zu spalten, wie in der Stratosphäre (vgl. Gl. (2.1)), wäre energiereiche UV-Strahlung nötig. Die entsprechenden Spektralbereiche der Sonnenstrahlung werden jedoch bereits in der Stratosphäre von O_3 und O_2 absorbiert. In der troposphärischen Photochemie spielt N_2O daher keine Rolle. NO hingegen reagiert innerhalb weniger Minuten mit Ozon zu NO_2 . NO_2 wird photolytisiert und über die Reaktion mit O_2 bildet sich wieder Ozon.



M bezeichnet ein Molekül, welches als Stoßpartner dient und überschüssige Energie abführt (üblicherweise N_2 , O_2 und H_2O). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k können beispielsweise beim NIST⁸ Chemical and Kinetic Database oder beim IUPAC⁹ Subkomitee for Gas Kinetic Evaluation Data nachgeschlagen werden. Wenn nicht anders angegeben, stammen die in dieser Arbeit genutzten Werte aus Atkinson et al. (2004). Die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Gl. (2.3) lautet, in Form der modifizierten Arrhenius-Gleichung, $k1 = 1,4 * 10^{-12} e^{-10,89/RT}$ in $cm^3/Molekül s$ mit T als Temperatur in K und R als allgemeine Gaskonstante in $kJ/mol K$.

⁸National Institute of Standards and Technology, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

⁹International Union of Pure and Applied Chemistry, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

Bei Gl. (2.3) handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. Da das Ozonmischungsverhältnis in 10 km Höhe bei einem Druck von 240 hPa zwei bis drei Größenordnungen über dem NO Mischungsverhältnis liegt, kann näherungsweise von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen werden. Die integrierte Geschwindigkeitsgleichung lautet in diesem Fall

$$[NO]_t = [NO]_0 e^{-k_1[O_3]t} \quad (2.6)$$

mit $[NO]_t$ als Mischungsverhältnis von NO zur Zeit t und $[NO]_0$ als Mischungsverhältnis von NO zur Zeit $t=0$. Die Lebensdauer einer Spezies, also die Zeit, nach der das Mischungsverhältnis auf $1/e$ abgesunken ist, wird mit

$$\frac{1}{k_1[O_3]} \quad (2.7)$$

berechnet. Bei einer Temperatur in der oberen Troposphäre von -40 °C, einem Druck von 240 hPa und einem O_3 Mischungsverhältnis von 130 nmol/mol bedeutet dies, dass gemäß Gl. (2.3) die Lebensdauer von NO 377 s beträgt. Die Photolyseraten J können z. B. mit dem Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model v4.1 (Madronich et al., 2002) auf der Homepage der Chemical Processes and Regional Modeling Group des NCAR¹⁰ unter <http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/> berechnet werden. Diese ist vom Sonnenzenitwinkel, der Jahreszeit, der Untergrundalbedo, der Höhe und der sich darüber befindlichen Ozonsäule abhängig. Für den 1. Juni 2012 um 12 Uhr über Deutschland, einer Untergrundalbedo von 0,1, einer Höhe von 12 km und einer Ozonsäule von 300 DU beträgt die Photolyserate J_1 in Gl. (2.4) 0,0119 1/s. Unter diesen Bedingungen beträgt die NO_2 Lebensdauer 84 s. Um 18 Uhr beträgt die Photolyserate \approx 0,00504 1/s. Die NO_2 Lebensdauer erhöht sich somit auf 198 s.

Atomarer Sauerstoff ist hoch reaktiv und reagiert innerhalb Bruchteilen einer Sekunde mit Sauerstoffmolekülen (Gl. (2.5)).

In der oberen Troposphäre laufen diese Reaktionen, bei denen netto kein Ozon gebildet oder abgebaut wird (man spricht auch von einem photochemischen Gleichgewicht) tagsüber innerhalb von Minuten ab. Aufgrund der schnellen Reaktionen innerhalb dieses Gleichgewichts werden NO und NO_2 zu NO_x ($NO_x=NO + NO_2$) zusammengefasst. Nachts kommt es zu keinem Zerfall von NO_2 zu NO, daher liegt NO_x nachts ausschließlich als NO_2 vor.

Innerhalb von Minuten (photochemisch aktive untere Troposphäre) bis Tagen (kalte obere Troposphäre) wird NO_x zu langlebigeren reaktiven Stickoxidkomponenten oxidiert (Jaeglé et al., 1998; Bradshaw et al., 2000). Die Reaktionen werden schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt und im Folgenden näher erläutert. Die Summe aller reaktiven Stickoxidverbindungen und organischer Nitrate wird als NO_y ($NO_y=NO_x + HNO_3 + PAN + HONO + N_2O_5 + HO_2NO_2 + NO_3 + \dots$) bezeichnet. Zur NO_y Familie gehören Stickoxidverbindungen, deren Oxidationsstufe größer 2 ist. Die Lebensdauer von NO_y ist abhängig von dessen Zusammensetzung und der Lebensdauer der einzelnen Spezies. Die häufigsten NO_y Verbindungen sind HNO_3 , NO_x und PAN. Abbildung 2.5 zeigt NO_y Profile und Profile der einzelnen NO_y Bestandteile, die im Juli/August 2004 über Nordamerika an Bord des NASA DC8 Forschungsflugzeugs in unverschmutzter (60 bis 90 nmol/mol CO) und in verschmutzter Umgebung (90 bis 240 nmol/mol CO) gemessen wurden (Singh et al., 2007). In unverschmutzter Umgebung macht NO_x in der UTLS Region mit ca. 500 pmol/mol den größten Teil vom NO_y (ca. 1000 pmol/mol) aus. HNO_3 und PAN tragen mit ca. 200 pmol/mol in etwa zu gleichen Teilen zum NO_y bei. Auch in verschmutzter Umgebung besteht NO_y (ca. 1500 pmol/mol) zum Großteil aus NO_x (ca. 700 pmol/mol). Der Anteil vom PAN am NO_y ist ca. doppelt so groß wie der von HNO_3 . HNO_3 wird aus der Reaktion von OH mit NO_2 gebildet.



Bei Reaktionen 3. Ordnung ist k vom Druck abhängig. Bei hohen Drücken ist k unabhängig von

¹⁰National Center for Atmospheric Research, Boulder

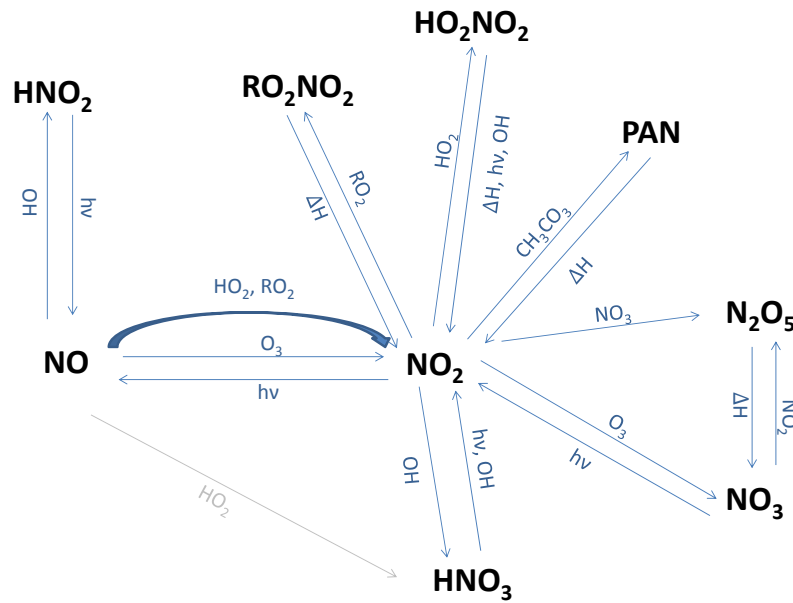


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der wichtigsten Stickoxidreaktionen in der oberen Troposphäre. R bezeichnet einen organischen Rest, wie z. B. CH_3 . ΔH steht für Enthalpieänderungen.

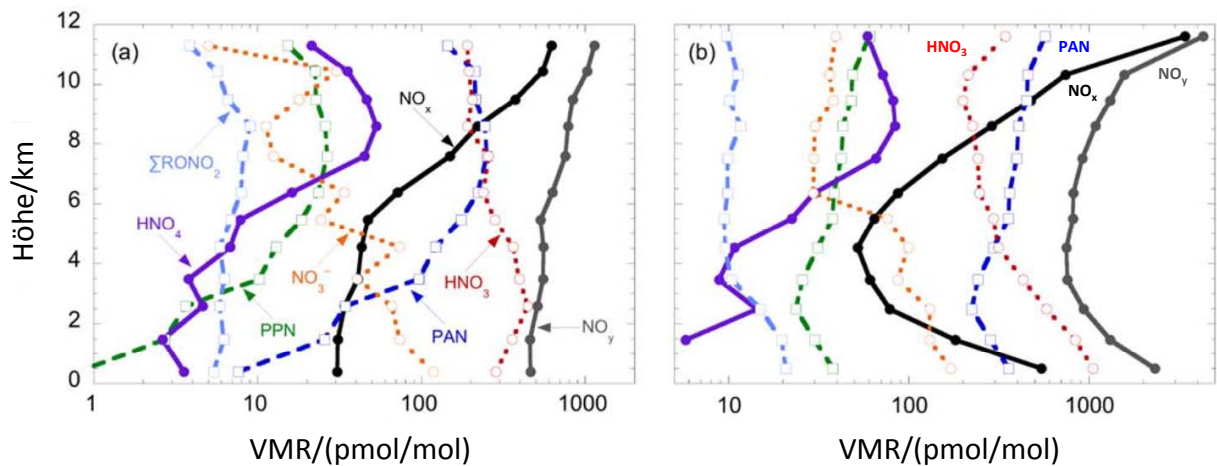


Abbildung 2.5: NO_y Profile in (a) unverschmutzter Umgebung (60 bis 90 nmol/mol CO) und (b) verschmutzter Umgebung (90 bis 240 nmol/mol CO). Gemessen im Juli/August 2004 über Nordamerika an Bord des NASA DC8 Forschungsflugzeug. (aus: Singh et al. (2007), leicht veränderter Nachdruck mit Genehmigung durch John Wiley & Sons, Inc.)

M und $k_3 = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{Molek\u00fcle s}$ zwischen 200 und 400 K.

Das OH Radikal ist sehr reaktiv und f\u00fcr die Oxidationszyklen der meisten Spurengase verantwortlich. Die Produkte der Oxidation k\u00f6nnen durch Deposition aus der Atmosph\u00e4re entfernt werden. Daher wird OH oft als „Waschmittel der Atmosph\u00e4re“ bezeichnet. Es entsteht bei der Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Wasserdampf (auf die OH Bildung wird in Abschnitt 2.5.2 n\u00e4her eingegangen).

Die Lebensdauern der NO_y Komponenten sind stark abh\u00e4ngig von der Temperatur und von ihrer Wasserl\u00f6slichkeit. Generell ist die wichtigste NO_y Senke die Deposition von wasserl\u00f6slichem HNO_3 . Nur ein Teil des an der Erdoberfl\u00e4che gebildeten HNO_3 erreicht die obere Troposph\u00e4re (Stohl et al., 2002; Miyazaki et al., 2003). W\u00e4hrend des Transports in gr\u00f6\u00dfere H\u00f6hen wird HNO_3 innerhalb von 1-3 Tagen ausgewaschen (Miyazaki et al., 2003). In der trockeneren Tropopausenregion kann die Lebensdauer von HNO_3 auf Monate ansteigen (Ehhalt et al., 1992). Neben der nassen und trockenen Deposition sind auch die Reaktionen



eine Senke f\u00fcr HNO_3 . Aufgrund der langsamen Geschwindigkeit beider Reaktionen spielen diese aber nur eine untergeordnete Rolle. k_4 betr\u00e4gt $1,5 \cdot 10^{-13} (\text{T}/298 \text{ K}) \text{ cm}^3/\text{Molek\u00fcle s}$. Ausgehend von den Umgebungsbedingungen, die f\u00fcr Gl. (2.4) angenommen wurden (1. Juni 2012 um 12 Uhr \u00fcber Deutschland, einer Untergrundalbedo von 0,1, einer H\u00f6he von 12 km und einer Ozons\u00e4ule von 300 DU), betr\u00e4gt $J_2 = 7,990 \cdot 10^{-07} \text{ 1/s}$, so dass die Lebensdauer von HNO_3 gem\u00e4\u00df Gl. (2.9) ca. 14 Tage in der oberen Troposph\u00e4re betr\u00e4gt.

Seit Kurzem ist auch eine weitere m\u00f6gliche Reaktion von NO mit Hydroperoxyd (HO_2) bekannt, die zur HNO_3 Bildung f\u00fchrt (Butkovskaya et al., 2005; Chen et al., 2009).



Diese Reaktion wird allerdings vom IUPAC und JPL¹¹ noch nicht offiziell aufgenommen, da es bez\u00fcglich des Ablaufs der Reaktion noch Unsicherheiten gibt. Gottschaldt et al. (2013) haben den Einfluss der Reaktion auf die $\text{HO}_x\text{-NO}_x$ -Chemie mit einem globalen Atmosph\u00e4renmodell untersucht. Zwei verschiedenen Parametrisierungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurden herangezogen. Durch die Reaktion sinkt die Oxidationskapazit\u00e4t der Atmosph\u00e4re, wodurch sich die Methanlebensdauer bei Ber\u00fccksichtigung einer Feuchteabh\u00e4ngigkeit der Geschwindigkeitskonstante gegen\u00fcber einer Atmosph\u00e4re ohne Gl. (2.11) um ca. 50 % erh\u00f6ht.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Reaktion auf den durch Luftverkehrs- NO_x bedingten Strahlungsantrieb auswirkt. Das durch den Flugverkehr emittierte NO_x f\u00fchrt zu einer Zunahme von O_3 und OH. Das zus\u00e4tzliche Ozon f\u00fchrt zu einem positiven, das zus\u00e4tzliche OH hingegen zu einem negativen Strahlungsantrieb, da die Lebensdauer des strahlungsaktiven CH_4 abnimmt. In einer Atmosph\u00e4re mit Gl. (2.11) sind w\u00e4rmende und k\u00fchlende Effekte durch Luftverkehrs- NO_x st\u00e4rker als in einer Atmosph\u00e4re ohne diese Reaktion. Die Bilanz ist in Richtung der negativen Strahlungsantriebe verschoben. Der Netto-Strahlungsantrieb h\u00e4ngt vom betrachteten Zeitraum und der angenommenen Entwicklung der Luftverkehrs-Emissionen ab. Bei langfristig konstanten Emissionen in einer Atmosph\u00e4re ohne Gl. (2.11) ist er w\u00e4rmend und in einer Atmosph\u00e4re mit Gl. (2.11) k\u00fchlend.

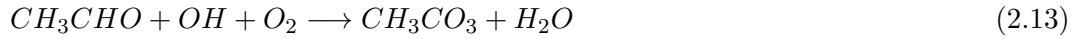
Durch die Reaktion von NO_2 mit O_3 k\u00f6nnen sich Nitratradikale (NO_3) bilden



¹¹Jet Propulsion Laboratory, NASA

Diese Reaktion läuft jedoch langsam ab. k_5 beträgt $1,4 * 10^{-13} e^{-20,45/R * K} \text{ cm}^3/\text{Moleküle s}$ mit R in kJ/mol K . Bei einer Temperatur von -40°C beträgt $k_5 \approx 3,64 * 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{Moleküle s}$. Die Lebensdauer von NO_2 gemäß Gl. (2.12) in der oberen Troposphäre beträgt Tage bis Wochen. NO_3 spielt eine wichtige Rolle in der nächtlichen Atmosphärenchemie. Es oxidiert organische Kohlenwasserstoffe (z. B. Isopren, Alkene) und reichert sich aufgrund seiner hohen Photolyserate im sichtbaren Spektralbereich nur nachts an (Wayne et al., 1991).

In Anwesenheit von organischen Spurengasen bilden sich das Peroxyacetylnitrat PAN und weitere Alkylnitrate direkt nach der NO_x Emission (z. B. Alvarado et al., 2010). PAN ist das häufigste Alkylnitrat (Singh et al., 1986). Die Hauptsenke für PAN ist der thermische Zerfall (Moxim et al., 1996). Die Lebensdauer von PAN am Erdboden bei ca. 15°C beträgt wenige Stunden, in der oberen Troposphäre allerdings bis zu mehrere Monate. Auf die Berechnung der thermischen Lebensdauer wird in Abschnitt 4.2.3.2 eingegangen (Thermischer Zerfall in einem Photolysekonverter). PAN ist zudem wasserunlöslich und kann über lange Strecken in der kalten, oberen Troposphäre, weit von seinem Ursprungsort entfernt transportiert werden. Zerfällt es, greift das NO in die Atmosphärenchemie ein. PAN wird daher auch als Reservoirverbindung bezeichnet. Die Bildung erfolgt in einem ersten Schritt über die Reaktion von NO_2 mit Peroxyradikalen (RO_2 , R bezeichnet einen organischen Rest) zu Peroxynitrat. Das bei der PAN Bildung benötigte Acetylperoxyradikal (CH_3CO_3) entsteht durch die Reaktion von Acetaldehyd (CH_3CHO) mit OH und O_2 .



CH_3CO_3 entsteht zudem nachts aus der Reaktion von CH_3CHO mit NO_3 .



CH_3CO_3 wiederum reagiert mit NO_2 zu PAN.



Des Weiteren können NO_3 und NO_2 eine reaktive Stickoxidverbindung bilden, das Distickstoffpentoxid (N_2O_5).

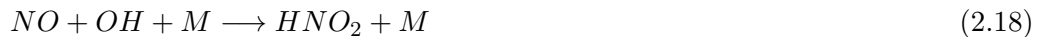


N_2O_5 ist thermisch instabil und zerfällt innerhalb weniger Minuten bis Sekunden in der Grenzschicht. In der oberen Troposphäre beträgt die Lebensdauer mehrere Tage (die genaue Berechnung erfolgt in Abschnitt 4.2.3.2) Eine weitere N_2O_5 Senke stellt die heterogene Reaktion an wässrigen Aerosolen zu HNO_3 und anschließender Deposition dar.

Peroxosalpetersäure (HO_2NO_2) entsteht durch die Reaktion von NO_2 mit HO_2 .



HO_2NO_2 ist thermisch instabil und besitzt ähnliche Lebensdauern wie N_2O_5 (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Die Bildung von Hydrogennitrit (HNO_2 , auch: salpetrige Säure) erfolgt in der Gasphase oder heterogen durch die Reaktion von NO mit OH .



HNO_2 besitzt eine hohe Photolyserate und kann sich daher nur nachts in größeren Mengen ansammeln (Logan et al., 1981). Auf die atmosphärischen HNO_2 Mischungsverhältnisse wird in Abschnitt 4.2.3 kurz eingegangen. Diese betragen in der Grenzschicht wenige pmol/mol (Zhang

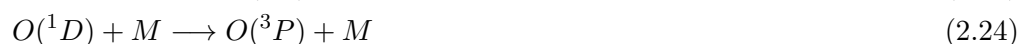
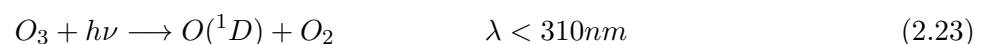
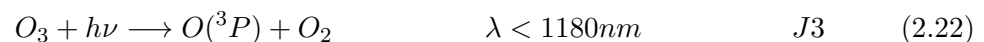
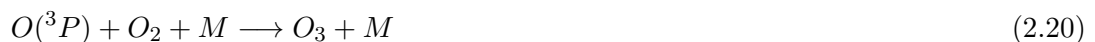
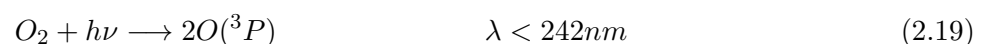
et al., 2009). Eine Abnahme mit zunehmender Höhe wurde beobachtet. Da nachts kein NO vorhanden ist und tagsüber HNO_2 durch Photodissoziation abgebaut wird, reichert sich HNO_2 nur bei Sonnenauf- und -untergang an und kann hier durch anschließende Photodissoziation die Hauptquelle für OH sein (Platt und Perner, 1980; Alicke et al., 2003).

Weitere Stickstoffverbindungen sind Ammoniak (NH_3), Amine (R-NH_2), Nitrile (R-CN und HCN) und organische Nitro- und Nitrosoverbindungen (R-NO_x). Diese zählen nicht zu den reaktiven Stickoxidverbindungen und haben daher keinen Einfluss auf die NO_x oder NO_y Zyklen.

2.5.2 Stickoxid-Ozon-Chemie

Ozon hat eine wichtige Funktion im Erdsystem. Es absorbiert in der Stratosphäre fast die komplette für viele Lebewesen gefährliche UV-Strahlung zwischen 280-320 nm. In der Grenzschicht allerdings führt es aufgrund seiner starken Oxidationsfähigkeit z. B. zu Reizungen der Atemwege und zu Pflanzen- und Materialschäden. Durch die Absorption langwelliger Strahlung und seiner Langlebigkeit in der oberen Troposphäre trägt es zum Treibhauseffekt bei (Lacis et al., 1990). Seine Absorptionsbande im langwelligen Bereich bei 9,6 μm liegt im sogenannten atmosphärischen Fenster von H_2O und CO_2 zwischen 9 - 13 μm .

Kurzweilige Strahlung mit $\lambda \leq 240$ nm dissoziiert molekularen Sauerstoff (O_2) in atomaren Sauerstoff im Grundzustand ($\text{O}({}^3P)$) (Gl. (2.19)). Durch die Reaktion von $\text{O}({}^3P)$, O_2 und M bildet sich Ozon (Gl. (2.20)).

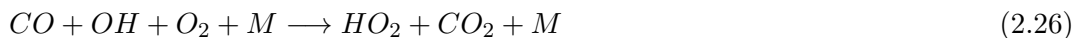


Ozon wird nicht nur gebildet, sondern zerfällt durch die Reaktion mit atomaren Sauerstoff (Gl. (2.21)), und durch Dissoziation (Gl. (2.22) und Gl. (2.23)), in dessen Folge sich wieder molekularer Sauerstoff im Grundzustand und im angeregten Zustand ($\text{O}({}^1D)$) bildet. $\text{O}({}^1D)$ wird durch Stoßreaktionen mit anderen Molekülen zu $\text{O}({}^3P)$ umgewandelt (Gl. (2.24)), so dass durch Gl. (2.20) wieder O_3 gebildet wird. Dieses Zusammenspiel von Ozonab- und aufbau, der sogenannte Chapman Mechanismus, wurde von S. Chapman vorgeschlagen (Chapman, 1930). Die Ozonbildung ist in der tropischen Stratosphäre aufgrund der UV-Einstrahlung am höchsten. Eine Senke für den atomaren Sauerstoff und Ozon stellt Gl. (2.21) dar. Ob Gl. (2.20) oder Gl. (2.21) überwiegt, hängt von vielen Faktoren, wie der Höhe, der Jahreszeit oder der geographischen Breite ab. Die Lebensdauer von O_3 in der unteren Stratosphäre beträgt ca. 30 min (wenn $J_3=4,886 \cdot 10^{-04}$ 1/s, bzw. $k_6=1,15 \cdot 10^{-15}$ $\text{cm}^3/\text{Molekül s}$). Ein Teil der $\text{O}({}^1D)$ Atome (wenige %, limitiert durch den Wasserdampfgehalt) bildet OH.

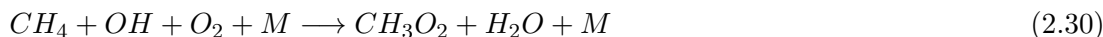


Gl. (2.25) trägt einerseits zum Ozonabbau bei, da atomarer Sauerstoff nicht mehr für die Ozonbildung zur Verfügung steht. Andererseits führen weitere Reaktionen, in die OH eingeht, zum Ozonaufbau. In der Troposphäre ist die Ozonchemie stark an die HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$) und NO_x Zyklen gekoppelt. Laufen die Gl. (2.3) bis Gl. (2.5) ab, wird netto kein Ozon gebildet oder ab-

gebaut. Wird nun allerdings NO_2 gebildet, ohne dass hierfür O_3 zerstört wird, kommt es zum Ozonaufbau. Die Ozonproduktion soll hier am Beispiel der CO Oxidation gezeigt werden.



Stickoxide katalysieren die Ozonbildung, so dass netto CO_2 und O_3 aus CO und molekularem Sauerstoff gebildet wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k7$ beträgt $3,6 \cdot 10^{-12} e^{2,24/RT}$ $\text{cm}^3/\text{Molekül s}$. Über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. CH_4 , können ebenfalls Ozonbildungsmechanismen in Gang gesetzt werden.



Anschließend laufen Gl. (2.27) bis Gl. (2.29) ab. Auch hier wird ein Ozonmolekül erzeugt, ohne dass vorher ein Ozonmolekül zerstört wurde. OH kann den Zyklus mit den Gleichungen 2.26 bis 2.29 mehrfach durchlaufen. Da durch ein OH Molekül mehrfach HO_2 Moleküle erzeugt werden können (s. Gl. (2.26) und 2.27), können durch Gl. (2.25) mehr Ozonmoleküle erzeugt als abgebaut werden.

Eine weitere wichtige Reaktion stellt der Abbau von Methan in diesem Zusammenhang dar. Durch Gl. (2.27) verschiebt sich das Verhältnis zu OH, so dass vermehrt CH_4 oxidiert werden kann. NO_x hat somit indirekt einen Einfluss auf den Methanabbau.

Ist wenig NO vorhanden (bis ca. 0,025 nmol/mol, Groß et al. (1998)), gewinnen die Reaktionen



an Bedeutung, welche Ozonsenken darstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k9$ beträgt $1,7 \cdot 10^{-12} e^{-7,82/RT}$ $\text{cm}^3/\text{Molekül s}$.

Sowohl ozonabbauende als auch ozonaufbauende Prozesse nehmen in der Troposphäre mit zunehmender Höhe ab (Jacob et al., 1996; Davis et al., 1996). Die bedeutendste ozonabbauende Reaktion ist die Bildung von OH (Gl. (2.25)). Diese nimmt mit steigender Höhe ab, da der Wasserdampfgehalt mit der Höhe abnimmt. Die Ozonbildung nimmt ebenfalls mit der Höhe ab, da das HO_x Mischungsverhältnis mit der Höhe abnimmt und somit weniger NO_2 gebildet wird, welches zum Ozonaufbau führt (Gl. (2.28) und Gl. (2.29)). Da die Netto-Ozonzerstörung schneller mit der Höhe abnimmt als die Ozonbildung, dominiert mit steigender Höhe die Ozonbildung den Ozonabbau (Jacob et al., 1996; Davis et al., 1996).

Da in der Stratosphäre atomarer Sauerstoff vorliegt, tragen Stickoxide über folgende Zyklen zum

Ozonabbau bei:



Diese katalytischen Ozonabbauzyklen werden neben NO_x auch durch natürliches HO_x (Gl. (2.34) und Gl. (2.33)) initiiert. Daneben tragen auch Halogenkohlenwasserstoffe (z. B. FCKWs) zur Ozonzerstörung bei. Mit X und XO als Radikale (neben NO z. B. Cl und Br), lauten ganz allgemein die katalytisch ozonzerstörenden Reaktionszyklen



Diese Zyklen können sich so lange wiederholen, bis X aus der Atmosphäre entfernt wird. NO_x wirkt demnach als Katalysator, der die Ozonzerstörung vorantreibt.

Der Zusammenhang zwischen dem NO Mischungsverhältnis und der Ozonbildung wurde u.a. von Groß et al. (1998) und Ehhalt und Rohrer (1995) untersucht. Sie haben mit einem photochemischen Boxmodell die Netto-Ozonproduktion in einer sich im stationären Zustand befindenden, oberen Troposphäre der mittleren nördlichen Breiten berechnet (vgl. Abbildung 2.6). Nicht berücksichtigt wurden Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC, non methane hydro carbons), Chlorchemie und heterogene Chemie. Dargestellt sind in Abhängigkeit des NO_x Mischungsverhältnisses das HO_x Mischungsverhältnis, die Ozonbildungsrate (aufgrund Gl. (2.27) und Gl. (2.31)), die Ozonabbaurate (aufgrund Gl. (2.33), Gl. (2.34) und Gl. (2.37)) und die Netto-Ozonproduktion. Abbildung 2.6 (a) zeigt, dass bei zunehmendem NO_x Mischungsverhältnis (bis ca. 0,2 nmol/mol) das OH Mischungsverhältnis zunimmt. Mit zunehmendem NO Mischungsverhältnis wird HO_2 in OH umgewandelt (Gl. (2.27)). Steigt das NO_x Mischungsverhältnis weiter an, wird eine OH Anreicherung unterdrückt. Die Bildung von Salpetersäure über die Reaktion von NO und OH (Gl. (2.8)) überwiegt. Abbildung 2.6 (b) zeigt die Ozonbildungsrate in Abhängigkeit vom Stickoxidmischungsverhältnis für HO_2 und CH_3O_2 . Die höchsten Ozonbildungsraten werden bei NO_x Mischungsverhältnissen zwischen ca. 0,1 und 0,8 nmol/mol erreicht. Die Ozonbildung erfolgt aufgrund Reaktionen von NO mit Peroxyradikalen (Gl. (2.27) und Gl. (2.31)), initiiert durch die Oxidationszyklen von CO und CH_4 . Die Ozonbildungsrate durch $NO + HO_2$ überwiegt. Abbildung 2.6 (c) zeigt die Ozonabbaurate in Abhängigkeit vom NO Mischungsverhältnis für verschiedene Prozesse. Diese wird dominiert durch die Reaktionen $O_3 + OH$ (Gl. (2.34)) und $O_3 + HO_2$ (Gl. (2.33)). Die Verlustrate nimmt bei $NO_x > 1$ nmol/mol ab, da dann Reaktionen der CO und CH_4 Oxidationszyklen überwiegen. Abbildung 2.6 (d) zeigt die Netto-Ozonproduktionsrate in Abhängigkeit vom NO Mischungsverhältnis. Bei NO_x Mischungsverhältnissen bis 0,02 nmol/mol wird Ozon abgebaut. Die Reaktion von HO_2 mit O_3 überwiegt (Gl. (2.33)). Steigt das NO_x Mischungsverhältnis weiter an, dominiert die Reaktion von HO_2 mit NO (Gl. (2.27)), so dass Reaktionszyklen in Gang gesetzt werden, bei denen es zur Ozonproduktion kommt. Übersteigt das NO_x Mischungsverhältnis 0,3 nmol/mol, überwiegt die HO_x Abnahme aufgrund HNO_3 Bildung

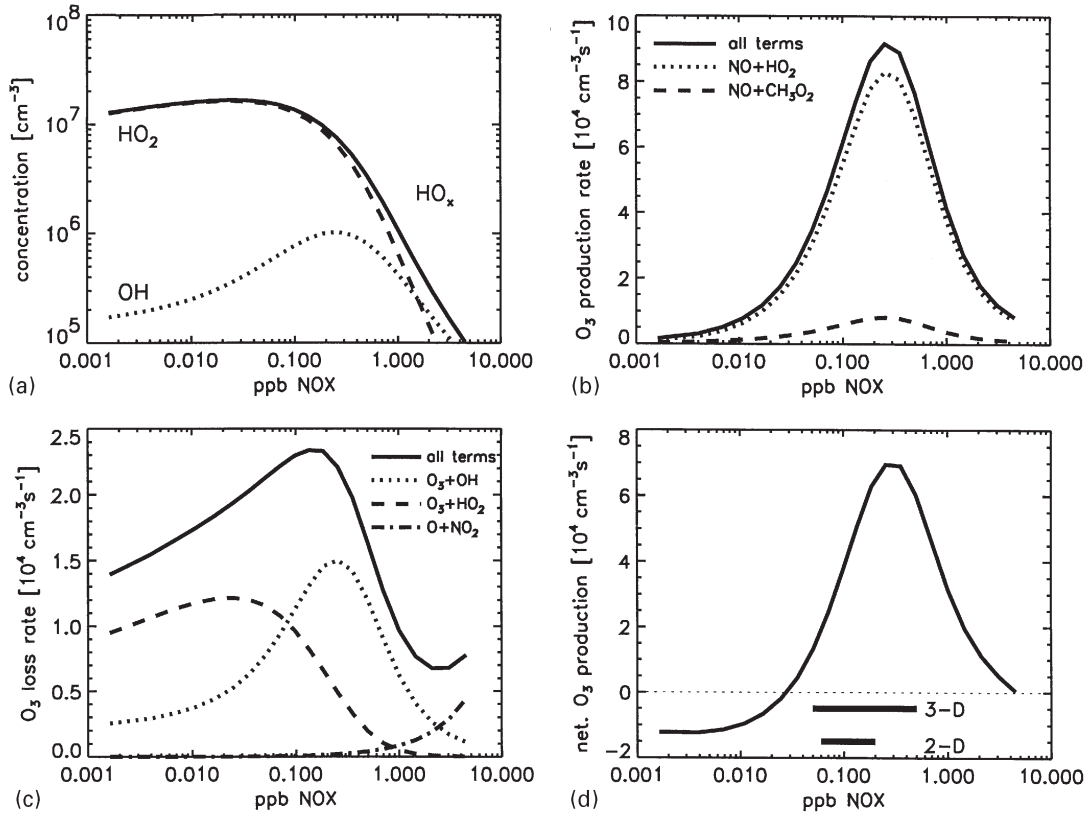


Abbildung 2.6: Ozonproduktions- und abbauraten der oberen Troposphäre der mittleren Breiten im stationären Zustand, berechnet mit einem photochemischen Boxmodell. In Abhängigkeit der NO_x ($= NO + NO_2 + 2N_2O_5 + NO_3 + HO_2NO_2$) Mischungsverhältnisse sind (a) das HO_x Mischungsverhältnis, (b) die Ozonproduktionsrate, (c) die Ozonabbauraten und (d) die Netto-Ozonproduktion dargestellt. Die schwarzen Balken in (d) bezeichnen typische NO_x Bereiche aus Modellberechnungen. (Nachdruck aus: Grooß et al. (1998), mit Genehmigung durch Elsevier)

(Gl. (2.8)), was zu einer Abnahme der Ozonbildungsrate führt.

Im Hinblick auf die NO_x -abhängigen Ozonbildungsraten spielen langlebige NO_y Spezies eine wichtige Rolle. Werden diese in wenig verschmutzte Regionen (mit geringen NO_x Mischungsverhältnissen, wie beispielsweise über den Ozeanen) transportiert, und findet dann eine Rückwandlung zu NO_x statt, erhöht sich das NO_x Mischungsverhältnis, so dass es zu verstärkter Ozonproduktion kommen kann (Moxim et al., 1996).

3 Instrumentierung und Methodik

3.1 Das CARIBIC Projekt

CARIBIC (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container, <http://www.caribic-atmospheric.com>) ist ein wissenschaftliches Projekt mit deutschen und europäischen Partnern. Das Ziel dieses Projektes ist die Aufzeichnung und Untersuchung chemischer und physikalischer Prozesse in der Atmosphäre. Seit Dezember 2004 wird monatlich ein Luftfrachtcontainer mit einem vollautomatisierten Messinstrument in der Ladebucht eines von Lufthansa betriebenen Langstreckenflugzeugs (Airbus A340-600) installiert. Ein Einlassmast außen am Flugzeugrumpf ist durch Probengasleitungen mit dem Messcontainer verbunden, so dass die Außenluft beprobt werden kann. Während eines einzigen Interkontinentalflugs werden mehr als 60 Parameter gleichzeitig gemessen. Es sind 12 Institute aus sieben europäischen Ländern an den Messungen beteiligt. CARIBIC wird vom Max Planck Institut in Mainz (MPI Mainz) koordiniert. Weitere beteiligte Institute sind das Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. (TROPOS), das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), die East Anglia Universität (UEA, Großbritannien), das Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut (KNMI, Niederlande), die Universität Lund (U-LUND, Schweden), die Universität Bern (U-Bern, Schweiz), das Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Frankreich), das Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG), das Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg (IUP) und das Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Belgien).

Zu den gemessenen Parametern zählen O_3 (z. B. Zahn et al., 2000, A. Zahn, KIT), Stickstoffoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und die Familie aller reaktiven Stickoxidverbindungen (NO_y), CO (Scharffe et al., 2012, D. Scharffe, MPI), CO_2 (I. Xueref-Remy, LSCE), O_2 (M. Leuenberger, U-Bern), Hg (Slemr et al., 2009, R. Ebinghaus, HZG), der Wassergehalt (H_2O , gasförmig und gesamt) (A. Zahn, KIT) und die Partikelanzahl (mit Durchmessern > 4 nm, > 12 nm und > 18 nm) (Hermann und Wiedensohler, 2001, M. Hermann, TROPOS). Zudem befinden sich ein optischer Partikelzähler (OPC, optical particle counter) (Rauthe-Schöch et al., 2012, M. Hermann, TROPOS) und ein Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS, zur Messung flüchtiger organischer Verbindungen VOC) (Sprung und Zahn, 2010, A. Zahn, KIT) an Bord. Die Oberflächenbeschaffenheit und die elementare Zusammensetzung von Aerosolpartikeln (z. B. Nguyen et al., 2006, B. Martinsson, U-Lund), sowie der Nachweis von Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Treibhausgasen (CO , H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6) (Schuck et al., 2009, C. Brenninkmeijer, MPI) wird durch das Sammeln von Luftproben untersucht. Flüchtige, sauerstoffhaltige Bindungen (wie z. B. Methanol, Ethanol and Aceton) können mit Hilfe von Adsorptionsröhrchen nachgewiesen werden. Im Einlassmast sind drei differenzielle optische Absorptionsspektrometer (DOAS) (Dix et al., 2009, U. Platt, IUP) zur Bestimmung von Spurengasen sowie eine Videokamera montiert (Brenninkmeijer et al., 2007, M. Hermann, TROPOS). Außerdem werden meteorologische Daten entlang des Flugwegs für jeden Flug berechnet (P. van Velthoven, KNMI). Eine Zusammenstellung der Institute, der Messinstrumente und der gemessenen Parameter befindet sich in Tabelle A.1 im Anhang A.1 .

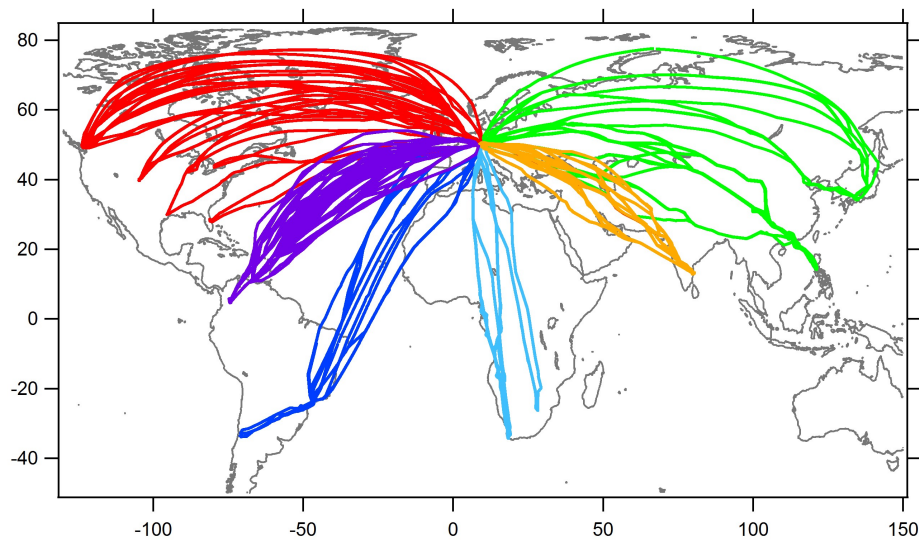


Abbildung 3.1: CARIBIC Flugrouten von Mai 2005 bis März 2012. Zielflughäfen sind Denver/USA, Houston/USA, Orlando/USA, Chicago/USA, Vancouver/Kanada, Toronto/Kanada (rot), Bogota/Kolumbien, Caracas/Venezuela (lila), Sao Paulo/Brasilien, Santiago de Chile/Chile (blau), Kapstadt/Südafrika, Johannesburg/Südafrika (hellblau), Guangzhou/China, Manila/Philippinen, Osaka/Japan (grün) und Chennai/Indien (orange).

CARIBIC wird in seiner heutigen Form seit 2004 eingesetzt (Brenninkmeijer et al., 2007). Vorher, von 1997 bis 2002, fand CARIBIC 1 statt (Brenninkmeijer et al., 1999). Hier wurde der Container in anderer Form (ein kleinerer Container, andere Instrumentierung) auf einer Boeing 767 der Fluggesellschaft LTU eingesetzt.

Im Monatsrhythmus finden jeweils vier Langstreckenflüge von Frankfurt aus in verschiedene Regionen der Erde statt. Zielflughäfen befinden sich in Nordamerika, Südamerika, Afrika und Asien (s. Abbildung 3.1). Tabelle A.2 im Anhang listet alle Städte auf, die mit CARIBIC angefliegen werden. Eine Auflistung aller Flüge, die in dieser Arbeit untersucht werden, findet sich im Anhang A.2 in Tabelle A.3. Auf der CARIBIC Homepage ist eine Liste mit Flügen vorhanden, die monatlich aktualisiert wird. Bis Mai 2012 wurden ca. 270 Flüge durchgeführt. Insgesamt wurden während 2310 Flugstunden 2030802 km zurückgelegt (Stand April 2013, CARIBIC Homepage). Das MPI Mainz schlägt in Absprache mit den Partnern und Lufthansa Routen vor, auf denen CARIBIC eingesetzt werden soll. Die letzte Entscheidung liegt bei Lufthansa. Die für CARIBIC ausgewählten Routen sind in ihrer Distanz durch die begrenzte Speicherkapazität von Gasen, die für das Messsystem benötigt werden, begrenzt. Gleichzeitig sollte die Distanz so groß sein, dass das gesamte Potential des Containers ausgeschöpft werden kann.

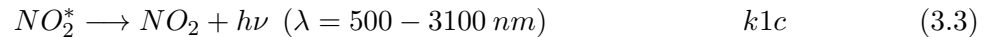
3.2 Das CARIBIC-Stickoxidmesssystem

Physikalische Grundlage der bei CARIBIC verwendeten Stickoxid Messmethode ist die Chemilumineszenz (CL). Dieses Verfahren nutzt die Freisetzung von Lichtquanten nach einer chemischen Reaktion zwischen NO und O₃. Es wird seit vielen Jahren für NO Messungen in der Atmosphäre eingesetzt und ist etabliert (z. B. Ridley und Howlett, 1974; Kley und McFarland, 1980; Ziereis et al., 2000; Schlager et al., 1997; Volz-Thomas et al., 2005). Johnston und Crosby (1954) haben die Reaktionskinetik zwischen NO und Ozon untersucht und nachgewiesen, dass es sich um

eine bimolekulare Reaktion handelt. Greaves und Garvin (1959) haben entdeckt, dass bei dieser Reaktion Strahlung emittiert wird. Clyne et al. (1964) haben gezeigt, dass sowohl NO_2 als auch energetisch angeregtes NO_2 (NO_2^*), welches unter Emission von Licht wieder in den Grundzustand übergeht, entsteht. Sie haben damit die Grundlage für die NO-Messung mittels Chemilumineszenz geschaffen. Von Fontijn et al. (1970) wurde diese erstmals zur Messung von NO und O_3 eingesetzt. Seit den 90er Jahren werden CLDs zur Messung von Stickoxiden auf verschiedenen Forschungsflugzeugen am DLR-IPA eingesetzt (z. B. Schulte und Schlager, 1996; Feigl et al., 1999; Schumann et al., 2000; Ziweis et al., 2000). Neben dem CARIBIC-CLD sind noch weitere CLDs am DLR-IPA im Einsatz, die auf den Forschungsflugzeugen HALO, Falcon und Geophysica eingesetzt werden. Neben der Chemilumineszenz gibt es noch weitere Verfahren, um Stickoxide zu messen. Hierzu gehören laserbasierte Verfahren, wie bspw. das von Sandholm et al. (1990) eingesetzte PF/TP-LIF (photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence) Verfahren. Die komplizierte Methode ist allerdings für den Einsatz in einem vollautomatisch operierenden Luftfrachtcontainer nicht geeignet.

3.2.1 Messprinzip Chemilumineszenz

Durch die Reaktion von NO mit O_3 bildet sich neben NO_2 und O_2 (Gl. (3.1)) zu einem Teil auch angeregtes NO_2^* und O_2 (Gl. (3.2)). Das angeregte NO_2^* Molekül emittiert Strahlung zwischen 500 und 3100 nm (Maximum bei 1200 nm), und geht wieder in seinen Grundzustand über (Gl. (3.3)). Die Energie kann auch über Stoßreaktionen mit anderen Molekülen (Gl. (3.4)), wie bspw. N_2 , O_2 und H_2O abgegeben werden (Drummond et al., 1985).



Gl. (3.1) und Gl. (3.2) bestimmen die Lebensdauer von NO, Gl. (3.2) und Gl. (3.3) sind für die Erzeugung eines chemilumineszenten Signals verantwortlich und Gl. (3.4) beschreibt das Quenchen des angeregten NO_2^* Moleküls.

Fontijn et al. (1970) haben eine Messmethode entwickelt, die es aufgrund der Chemilumineszenzreaktion von NO_2 erlaubt, NO nachzuweisen. Die optimalen Betriebsparameter von Chemilumineszenzdetektoren (ein Prototyp wurde 1972 erstellt und diente als Vorlage vieler kommerziell hergestellter Detektoren) wurden von Steffenson und Stedman (1974) untersucht. Ein CLD besteht im Wesentlichen aus einer Hauptreaktionskammer (auch Hauptkammer, HK) und aus einem Photoelektronenvervielfacher (auch Photomultiplier, PM). In der Hauptreaktionskammer wird Ozon (in Vol.-%) dem Probegas beigemischt, da das in der Probenluft enthaltene Ozon nicht ausreichend ist, um ein messbares CL Signal zu detektieren. Das CL Signal wird mit einem PM detektiert. Treffen die Photonen auf die Photokathode des PMs werden Elektronen herausgeschlagen. Durch mehrere hintereinander liegende Dynoden und elektrische Hochspannung (Sekundärelektronenvervielfacher) wächst die Anzahl der Elektronen. Ein elektronischer Zähler detektiert den elektrischen Impuls, der durch die Absorption der Elektronen an der Anode entsteht.

Kinetik und Mechanismen der NO- O_3 Reaktion sowie das Verhältnis zwischen Aufenthaltsdauer der Moleküle in der Reaktionskammer zu ihrer Lebensdauer bestimmen im Wesentlichen den Aufbau des CLDs (Steffenson und Stedman, 1974). Wenn alle angeregten NO_2 Moleküle, die in die Reaktionskammer gelangen, Photonen emittieren, gilt

$$I_{tot} = f_{NO} \quad (3.5)$$

mit I_{tot} als Signalstärke in Photonen pro s^{-1} und f_{NO} als NO Massenfluss in die Reaktionskammer in Moleküle s^{-1} (Steffenson und Stedman, 1974). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von NO mit Ozon wurde in Abschnitt 2.5.1 angegeben (k1). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k1a und k1b, sowie der Anteil von NO_2^* , der nicht durch Quenching abreagiert (k1c), sind z. B. durch Clough und Thrush (1967) sowie Schurath et al. (1981) gemessen worden. Bei 20°C, einer typischen Reaktionskammertemperatur während der Messung, ist $k1a=1,48 \cdot 10^{-14}$ $cm^3/Moleküle\ s$, $k1b=3,73 \cdot 10^{-15}$ $cm^3/Moleküle\ s$, und $k1c/k1d=1,24 \cdot 10^{13}$ $Moleküle/cm^3$. Als Stoßpartner werden nur N_2 und O_2 betrachtet (Schurath et al., 1981).

Von den NO Molekülen, die in die Reaktionskammer gelangen, reagiert der Anteil $1 - e^{-\tau_r/\tau_{NO}}$ mit O_3 zu NO_2 . τ_{NO} bezeichnet die Lebensdauer von NO mit $1/(k1a+k1b)[O_3]$, und τ_r (s) die Aufenthaltszeit in der Kammer. Diese wird bestimmt durch die Kammergröße und durch die Flussrate in die Reaktionskammer. Somit ergibt sich $\tau_r = Ad[M]/F$ mit A als Querschnitt (cm^2) und d als Länge der Reaktionskammer (cm). $[M]$ bezeichnet die Moleküldichte in der Kammer ($Moleküle/cm^3$) und F den Gesamtfluss ($Moleküle/s$).

Nur der Anteil $k1b/(k1a+k1b)$ reagiert zu energetisch angeregtem NO_2 . Bei einer Temperatur von 20°C beträgt der Anteil ca. 20 %. Aufgrund von Stoßreaktionen mit anderen Molekülen in der Reaktionskammer (Gl. (3.4)) beträgt der photonenemittierende Anteil des angeregten NO_2 $k1c/(k1c+k1d[M])$. Bei 20°C und einem Druck von 6 hPa innerhalb der Reaktionskammer emittieren nur in etwa 0,02 % der gebildeten NO_2 Moleküle Licht.

Da ein Teil der NO Moleküle die Reaktionskammer wieder verlässt ohne überhaupt reagiert zu haben, nur ein Teil des NO zu angeregtem NO_2 reagiert, und zudem durch Quenching nur ein Teil dieser angeregten NO_2 Moleküle Photonen emittiert, verändert sich die Anzahl der emittierten Photonen aus Gl. (3.5) zu

$$I_{tot} = f_{NO} \frac{k1b}{k1a + k1b} \frac{k1c}{k1c + k1d [M]} (1 - e^{-\tau_r/\tau_{NO}}). \quad (3.6)$$

Allerdings werden nicht alle emittierten Photonen detektiert. I_{tot} wird durch die Geometrie sowie die Reflektionseigenschaften der Kammer (β) und durch die Empfindlichkeit des Photomultipliers (α) abgeschwächt.

Bei Drücken oberhalb 0,5 hPa wird die Reaktion Gl. (3.3) vernachlässigbar klein gegenüber Gl. (3.4). Somit ergibt sich das detektierte NO-Signal aus

$$Signal = \frac{f_{NO}}{[M]} \alpha \beta \frac{k1b}{k1a + k1b} \frac{k1c}{k1d} (1 - e^{-\tau_r/\tau_{NO}}) \quad (3.7)$$

mit $Signal$ als das vom PM detektierte NO Signal in Zählereignissen pro Sekunde (cps, counts per second). Fasst man die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und die Gerätekenngößen zu der Empfindlichkeit E des CLDs zusammen, so erhält man

$$Signal = E [NO] \quad (3.8)$$

mit $[NO]$ als Volumenmischungsverhältnis von NO (nmol/mol). Die Empfindlichkeit wird durch Kalibrieren des Instruments bestimmt (s. Abschnitt 3.3.1).

Neben der Chemilumineszenzreaktion von NO mit O_3 (S_{NO}) können noch weitere Reaktionen auftreten, die ein Signal im Photomultiplier hervorrufen können. Diese interferierenden Signale S_{int} können die Folge chemilumineszenter Reaktionen anderer atmosphärischer Spezies mit der Reaktionskammeroberfläche oder mit an der Oberfläche adsorbierten Stoffen sein. Ein Rotfilter vor dem Photomultiplier filtert Strahlung mit Wellenlängen > 630 nm heraus, welche durch interferierende Reaktionen anderer Moleküle entsteht. Ein weiteres zusätzliches Signal am Photomultiplier stellt der Dunkelstrom dar (S_{dun}). Als Dunkelstrom werden Signale bezeichnet, die durch Selbstauslösung entstehen. Da der Dunkelstrom wärmeabhängig ist, wird der PM stark heruntergekühlt.

Damit es angesichts der anliegenden Hochspannung zu keiner Vereisung des Photomultipliers oder zu Überschlügen durch feuchte Luft kommt, wird der Photomultiplier mit Trockengas umspült. Zudem ist der Dunkelstrom höhen- und Breitengradabhängig. Mit zunehmender Höhe und zunehmender Breite nimmt die kosmische Strahlung zu, welche zusätzliche Signale am PM erzeugt (Drummond et al., 1985).

Signale durch einen mit anderen Spezies kontaminierten Ozongasfluss können um eine Größenordnung verringert werden, indem der Ozonstrom befeuchtet wird (Drummond et al., 1985). Die wasserlöslichen kontaminierenden Spezies werden durch die Befeuchtung ausgewaschen. Weitere Vorteile der Befeuchtung des Ozongasstroms ergeben sich dadurch, dass sich Wassermoleküle an der Reaktionskammerwand anlagern und Wandreaktionen verringert werden (Drummond et al., 1985). Die am PM registrierte Gesamtintensität S_{ges} setzt sich somit zusammen aus

$$S_{ges} = S_{NO} + S_{dun} + S_{int}. \quad (3.9)$$

Um interferierende Signale bestimmen zu können, wird üblicherweise eine Vorkammer (VK) vor die Hauptkammer geschaltet (Drummond et al., 1985). Dies bedeutet, dass der Ozongasstrom abwechselnd in die Hauptkammer und in die Vorkammer geleitet wird. Da die Reaktion $NO-O_3$ um etwa zwei Größenordnungen schneller abläuft als andere chemilumineszente Reaktionen mit Ozon, reagieren in der Hauptkammer nur noch die interferierenden Moleküle. Wird das Ozon in die Vorreaktionskammer geleitet, findet in der Hauptkammer kaum Lichtquantenemission von NO_2^* statt. Im VK-Modus werden vom PM nur noch interferierende und Dunkelstromanteile (S_{int} und S_{dun}) detektiert. Diese können vom Hauptkammer-Signal abgezogen werden, so dass man nur das Signal erhält, welches durch Chemilumineszenz von angeregtem NO_2 stammt (ca. 80 % des Signals). Dieses ist direkt proportional zu dem im Probengas enthaltenen NO.

Durch den Ozonfluss und die Aufenthaltszeit in der Reaktionskammer kann eingestellt werden, welcher Anteil des im Probengas enthaltenen NO mit Ozon reagiert. Je mehr NO-Moleküle mit Ozon reagieren, desto höher ist die Empfindlichkeit des Instruments. Interferierende CL Signale anderer Spezies nehmen ab einem bestimmten Ozonmischungsverhältnis quadratisch zu, die Empfindlichkeit des CLDs steigt aber nur noch minimal (Drummond et al., 1985). Durch die Reduzierung des zugeführten Ozons wird zwar die Empfindlichkeit um etwa 15 % verschlechtert, dafür wird aber S_{int} um einen Faktor 3 verringert (Drummond et al., 1985). Ein Teil der NO-Moleküle sollte daher nicht mit Ozon reagieren (NAN, Nicht Abreagiertes NO).

3.2.2 Das CARIBIC Stickoxidmesssystem

Das CARIBIC Stickoxidmessinstrument befindet sich in einem Luftfrachtcontainer (s. Abbildung 3.2), der sich auf dem hintersten Stellplatz im Frachtraum eines Airbus A340-600 befindet. Kernstück des CARIBIC Stickoxidmessinstruments ist der Chemilumineszenzdetektor SR 79501 der Firma EcoPhysics (s. Abbildung 3.3). Dieser ist optimiert für den Einsatz an Bord von Flugzeugen. Er zeichnet sich durch geringes Gewicht (< 80 kg), hohe Empfindlichkeit und geringen Stromverbrauch (< 800 W) aus. Der CLD ist $44 \times 73 \times 47$ cm groß, besitzt zwei komplett getrennte Kanäle für die gleichzeitige Messung von NO, oder unter Verwendung von Konvertern von NO mit NO_y bzw. NO_2 , und hat einen Messbereich bis 50 nmol/mol. Im Wesentlichen besteht der CLD pro Kanal aus einer Vor- und Hauptreaktionskammer (Volumen 220 bzw. 320 cm³) und einem Photomultiplier. Durch den Probengas-Einlass strömt das Gas, angesaugt durch eine Vakuumpumpe, in den CLD. Die Druckregelung am Eingang erfolgt mit einem Nadelventil. Das Probengas gelangt in die Vorkammer und dann in die Hauptkammer. Die Flussregelung erfolgt durch eine kritische Düse vor beiden Hauptkammern. Der Druck in der Hauptreaktionskammer beträgt ca. 8 hPa. Dieser ist so gering eingestellt um Quenchreaktionen von angeregtem NO_2^* mit



Abbildung 3.2: Offener Luftfrachtcontainer mit CARIBIC Messinstrumenten. Oranger Rahmen: NO_y Instrument. (Quelle: S. Weber)

anderen Molekülen zu vermeiden.

In einem Ozongenerator wird Ozon durch stille Entladung erzeugt. Hierfür werden zwei Elektroden durch ein Dielektrikum voneinander isoliert. Eine Spannung wird angelegt und ein starkes elektrisches Feld entsteht. Reiner Sauerstoff (Praxair GmbH) wird durch dieses Feld geleitet. Die Sauerstoffmoleküle werden durch die hohe Spannung dissoziiert, so dass atomarer Sauerstoff mit einem Sauerstoffmolekül zu einem Ozonmolekül reagieren kann. Mittels Magnetventilen wird der befeuchtete Ozon/Sauerstoffgasstrom abwechselnd in die Vorkammer oder in die Hauptkammer geleitet. Die Zugabe des Ozons in die Reaktionskammern wird über eine kritische Düse geregelt, die gewährleistet dass der Ozon/Sauerstoff Massenfluss konstant ist. Mit einer kritischen Düse können Flüsse mit einer hohen Stabilität eingestellt werden. Ist der Druck vor der Düse mindestens doppelt so groß wie der Ausgangsdruck hinter der Düse, erreicht das Gas an der engsten Stelle Schallgeschwindigkeit. Selbst wenn der Eingangsdruck erhöht wird, kann die Schallgeschwindigkeit nicht überschritten werden und der Massenfluss bleibt konstant. Das Ozonmischungsverhältnis beträgt einige Vol-% im Sauerstoffstrom. Um dieses möglichst konstant zu halten, wird der Ozongenerator bei einem geregelten Druck von 750 hPa betrieben. Im CLD ist die Aufenthaltszeit des Probgases in der Kammer so eingestellt, dass ca. 97 % des NO mit Ozon reagiert.

Aufgrund der Wärmeabhängigkeit des Dunkelstroms wird der PM auf ca. $-28\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Um Überschlüge zu vermeiden wird der Photomultiplier mit Trockengas umspült. Hierbei handelt es sich um Außenluft, welche durch zwei Trockengaspatronen des Herstellers Drierite (gefüllt mit Kieselgel bzw. CaSO_4) zu den Photomultipliern geführt wird. Laut Hersteller wird bei Temperaturen zwischen $25\text{ }^\circ\text{C}$ und $30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Trocknung des Spülgasflusses auf $0,005\text{ mg H}_2\text{O pro Liter}$ erreicht. Zusammen mit dem Spülgas aus den Trockenpatronen für die Photomultiplier gelangt das Probgas beider Kanäle zum Probgasausgang. Bei Messungen während eines Flugs oder im Labor beträgt der Gasfluss (Normvolumenfluss, entspricht dem Massenfluss bei Standardbedingungen) durch das Instrument $3,2\text{ l/min}$ ($1,6\text{ l/min pro Kanal}$).

3.2.3 Konversion von NO_y

Eine gängige Form der NO_y Messung basiert auf der Reduktion der höher oxidierten Spezies zu NO mit Hilfe eines Reduktionsgases an einer Metalloberfläche (Bollinger et al., 1983). Zu NO konvertiertes NO_y kann anschließend mit einem Chemilumineszenzdetektor nachgewiesen werden. Die Konverteroberfläche bindet die Sauerstoffatome der NO_y Verbindungen. Diese reagieren anschließend mit dem Reduktionsmittel, so dass die Oberfläche weitere Sauerstoffatome binden

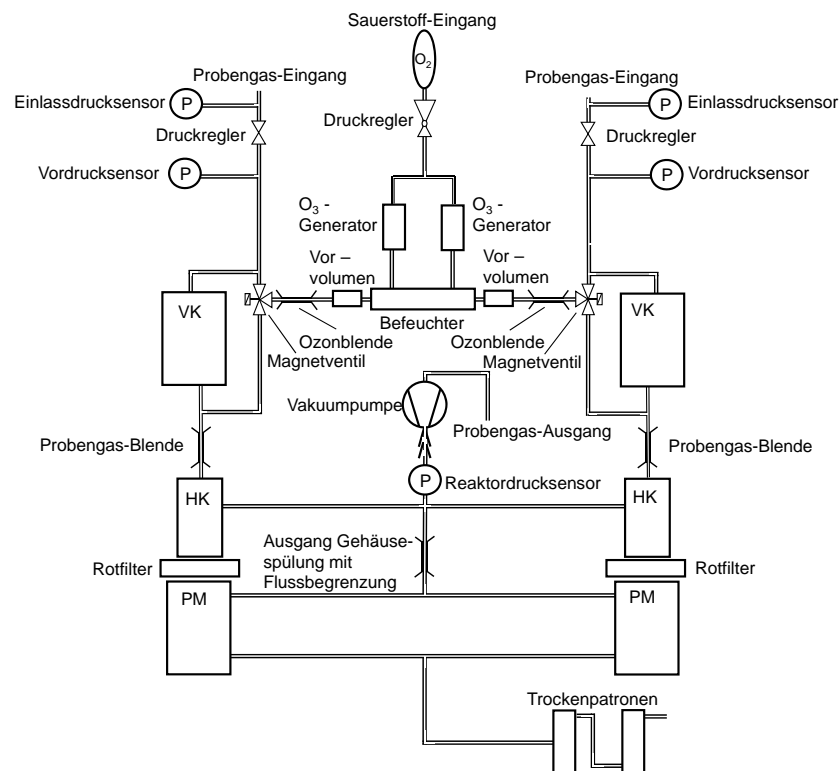


Abbildung 3.3: Gasflussschema CLD SR 79501 (in Anlehnung an: ECO PHYSICS Handbuch, 2000).

kann (Bollinger et al., 1983).

Kriterien für den Einsatz dieser Messtechnik in der Atmosphäre sind die nahezu komplette Reduktion von NO_y zu NO über den erwarteten Mischungsverhältnisbereich, Linearität der Konversionseffizienz und geringe Interferenzen mit anderen Gasen. Umfangreiche Laborstudien wurden von Fahey et al. (1985) durchgeführt. Massive Rohre aus Gold, Nickel und rostfreiem Stahl wurden als Katalysatoren eingesetzt und die Konversionseffizienz von NO_y Mischungsverhältnissen zwischen 0,1 nmol/mol bis 100 nmol/mol und bei Temperaturen zwischen 25 °C und 500 °C getestet. Hierbei hat sich Gold als am besten geeignet herausgestellt. Ähnliche Untersuchungen gab es von Bollinger et al. (1983). Hier wurden mit Gold bzw. Blei überzogene Quarzröhren untersucht. Auch hier hat sich Gold gegenüber den anderen Materialien bewährt. Um eine hohe Konversionseffizienz zu erlangen, sollte jedes Molekül in Berührung mit der Goldoberfläche kommen. Turbulente Flüsse in den Leitungen sind daher von Vorteil.

Neben dem Katalysatormaterial wurde auch der Einfluss der Temperatur untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass bei Temperaturen ab 300 °C eine nahezu vollständige Konversion der NO_y Komponenten erreicht wurde und mögliche Interferenzen gering sind (Bollinger et al., 1983; Fahey et al., 1985). Bei höheren Temperaturen nimmt die Konversion interferierender Signale zu. Die Konversionseffizienz der häufigen NO_y Bestandteile NO_2 , HNO_3 und N_2O_5 ist bis ca. 90 hPa druckunabhängig (bei einem Goldkonverter mit einer Konvertertemperatur von 300 °C, einem konstanten Fluss von 1 slpm) und liegt bei > 90 % (Fahey et al., 1985).

Ohne Reduktionsmittel würde die Konversion von reaktiven Stickstoffverbindungen zu NO wesentlich langsamer und nicht vollständig ablaufen. Als Reduktionsmittel kommen CO und H_2

(Wasserstoff) in Frage. Mit beiden Gasen werden bezüglich der Konversionseffizienz ähnliche Ergebnisse erzielt (Kliner et al., 1997). Leichte Vorteile von H_2 gegenüber CO ergeben sich aus der Reinheit des erhältlichen Wasserstoffs. Das CO aus Prüfgasflaschen muss durch Filter von verunreinigenden Stoffen vor Gebrauch gereinigt werden. Dies entfällt bei H_2 . Zudem ist H_2 nicht toxisch und wird bei dem Konversionsprozess in H_2O umgewandelt. Zusätzliches H_2O hat den Vorteil, dass der Anteil interferierender Substanzen leicht unterdrückt wird (Fahey et al., 1985). Der Einsatz von CO als Reduktionsmittel ist aufgrund seiner toxischen Eigenschaften im Rahmen von CARIBIC nicht erlaubt. Für das hochentzündliche H_2 gibt es die Möglichkeit der Speicherung in Metallhydrid-Patronen. Durch Reaktionen von Metall oder der Metallegierung im Inneren des Speichers mit dem Wasserstoff bildet sich eine Metallhydridverbindung. Durch leichte Wärmezufuhr wird der Wasserstoff wieder abgegeben. Als Wärmezufuhr reicht die Wärme im Container aus, die durch den Betrieb der Messinstrumente produziert wird. Die Speichergröße ist so ausgelegt, dass sich kein explosives Gasgemisch im Inneren des Containers bilden kann.

Feigl (1998) hat im Rahmen seiner Doktorarbeit experimentell die optimalen Betriebsbedingungen von NO_y -Goldkonvertern ermittelt, die am IPA eingesetzt werden. Diese sind abhängig von der Konvertertemperatur, dem Massenfluss und der Aufenthaltszeit im Konverter. Im CARIBIC NO_y -Messinstrument wird daher ein auf 300 °C beheiztes Goldrohr (999er Gold, Länge 60 cm, \varnothing 0,64 cm) als Konverter eingesetzt. Als Reduktionsmittel dient Wasserstoff (99,999 %, Air Liquide) aus einem Metallhydridspeicher (Volumen 75 ml, mit 10 bar gefüllt). Diese Einstellungen bieten einen guten Kompromiss zwischen Konversionseffizienz und der Vermeidung von Querempfindlichkeiten. Die Konversion bei Drücken $> 100\text{ hPa}$ beträgt ca. 100 %.

Neben den NO_y Spezies werden auch andere Spezies im Goldkonverter zu NO umgewandelt. Als hauptsächliche Verursacher dieser Interferenzen wurden Cyanwasserstoff (HCN), Acetonitril (CH_3CN) und Ammoniak (NH_3) ausgemacht (Kliner et al., 1997). HCN wird mit H_2 als Reduktionsmittel bei ca. 50 hPa und einer Temperatur im Goldkonverter von 300 °C zu 85 % konvertiert (Kliner et al., 1997). Volz-Thomas et al. (2005) haben bei einer Temperatur von 300 °C und H_2 als Reduktionsmittel eine HCN Konversionseffizienz von 100 % gemessen. Für NH_3 und CH_3CN fanden sie vernachlässigbare Konversionseffizienzen von $< 1\text{ %}$.

Die Mischungsverhältnisse von HCN, einem Indikator für Biomasseverbrennung (Li et al., 2003), betragen in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre etwa $0,2\text{ nmol/mol}$ (Li et al., 2000, 2003). CH_3CN , auch ein Indikator für Biomasseverbrennung, weist Mischungsverhältnisse von ca. $0,1$ bis $0,2\text{ nmol/mol}$ auf (Li et al., 2003; Knop und Arnold, 1987). Die NH_3 Mischungsverhältnisse reichen von $0,05\text{ nmol/mol}$ in wenig verschmutzten Gebieten (Ayers und Gras, 1980) bis zu 30 nmol/mol in stark verschmutzten Gebieten (Farmer und Dawson, 1982). Für N_2O wurde keine signifikante Konversion festgestellt (Fahey et al., 1985). Wie groß der Einfluss interferierender Spezies ist, hängt von dem NO_y Mischungsverhältnis und dem Mischungsverhältnis der interferierenden Spezies ab. In stark verschmutzten Gebieten oder in der Stratosphäre überwiegt das NO_y Mischungsverhältnis generell die Mischungsverhältnisse von HCN, NH_3 und CH_3CN . In der oberen Troposphäre, wenn die NO_y Mischungsverhältnisse ähnlich hoch sind wie die HCN, NH_3 und CH_3CN Mischungsverhältnisse, können Interferenzen dieser Gase eine große Unsicherheit in die Messung bringen (Kliner et al., 1997).

3.2.4 Einlassleitungen

HNO_3 macht in der UTLS Region einen großen Anteil von NO_y aus (Neuman et al., 2001; Singh et al., 2007). HNO_3 adsorbiert aufgrund seiner starken Polarität an Oberflächen vieler gängiger Materialien, die in Messinstrumenten zur Untersuchung der Atmosphäre eingesetzt werden (Neuman et al., 1999). Dies gestaltet die Messung von NO_y schwierig, da durch Adsorption und

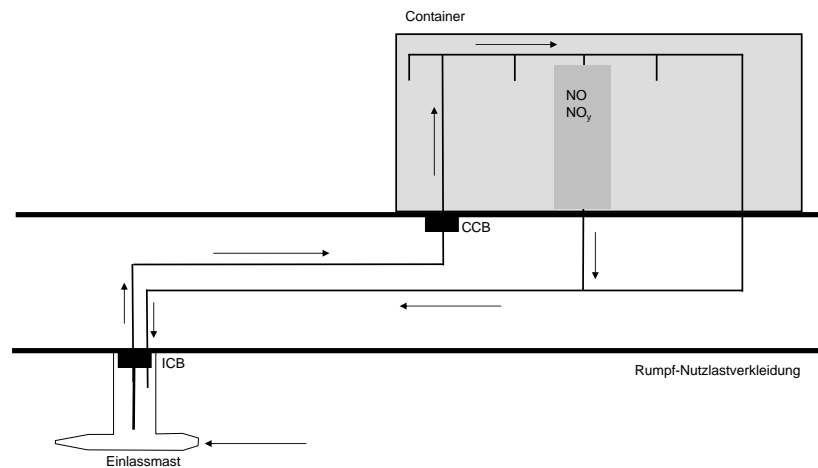


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Verlaufs der Einlassleitungen im Flugzeugrumpf.

Desorption von HNO_3 von der Oberfläche der Probengasleitungen Messungen verfälscht werden können. Neuman et al. (1999) haben den Einfluss unterschiedlicher Materialien auf Wandreaktionen von HNO_3 untersucht. Es wurde festgestellt, dass auf beheiztem (20 °C bis 40 °C) Perfluoralkoxy-Polymeren (PFA) nur 5 % des HNO_3 adsorbiert wurde. Bei rostfreiem Stahl wurden Verluste $> 70\%$ festgestellt. PFA ist beständig gegen fast alle Chemikalien und weist eine hohe Temperaturfestigkeit auf. Der Einsatzbereich reicht von -200 °C bis 260 °C . Um Wandreaktionen so gering wie möglich zu halten, sollte daher PFA eingesetzt werden. Zudem muss die Aufenthaltszeit des Probengases in den Leitungen so kurz wie möglich sein. Dies wird durch hohe Flüsse und kurze Leitungen erreicht. Eine kurze Aufenthaltsdauer ist zudem wünschenswert, damit möglichst wenig NO und NO_2 Moleküle chemisch reagieren, bevor sie in die Konverter gelangen bzw. mit dem CLD detektiert werden.

Da das Probengas, bedingt durch die Lage des Containers im Flugzeugrumpf, einen Weg von ca. 5 m in den Leitungen zurücklegt bis es am CLD ankommt, werden im Folgenden die Einlassleitungen mit der Aufenthaltsdauer der Probenluft beschrieben sowie der Probengaslauf im Instrument selbst. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des CARIBIC-Einlassleitungssystems. Der Container befindet sich im Flugzeugrumpf auf dem hintersten Stellplatz im vorderen Frachtraum. Der Einlassmast (s. Abbildung 3.5) befindet sich an der Unterseite des A340-600 kurz vor der Rumpfverkleidung (belly fairing, Verkleidung des Rumpfes am Übergang zu den Tragflügeln) und beherbergt drei Rohre, jeweils eines für Aerosole, Spurengase und Wasser (Gasphase sowie Gesamt-Wasser). Wichtig ist, dass die Messung der Partikel und Spurengase nicht durch den Einlass verfälscht wird. Das bedeutet, dass Rohrleitungen aus geeigneten Materialien genutzt werden, und dass die Probenluft nicht durch das Flugzeug beeinflusst wird. Daten über die Grenzschicht zwischen Flugzeughülle und umströmender Luft wurden von Airbus zur Verfügung gestellt. Sie ergeben, dass eine repräsentative Messung erfolgen kann, wenn die Achse des Aerosolsammelrohrs 30 cm von der Flugzeughülle entfernt ist. Der Einlassmast ist ca. 50 cm lang (Länge des Aerosolrohrs), 30 cm hoch und, inklusive Wasser- und Spurengasrohr, ca. 14 cm breit. Er wiegt ca. 3,5 kg und ist aus Edelstahl, Aluminium und PFA hergestellt.

Vom Spurengasrohr im Einlassmast führt eine mit PFA ausgekleidete Probengasleitung aus rostfreiem Stahl zum Inlet Connector Bracket (ICB, hier sind die Rohre innerhalb des Einlassmasts mit den Probengasleitungen im Flugzeugrumpf verbunden) (s. Abbildung 3.4). Von hier aus führt eine beheizte Leitung aus PFA zum Container Connector Bracket (CCB, die Leitungen im Rumpf enden hier und werden für einen Messflug über Schnellverbinder mit den Leitungen im Container

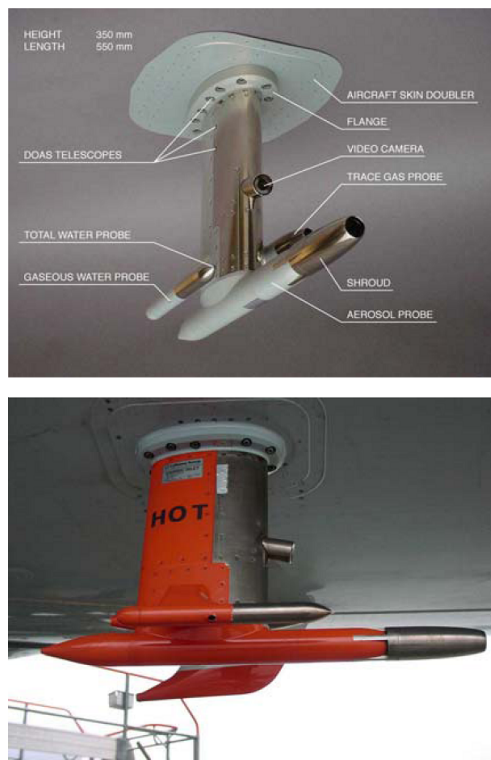


Abbildung 3.5: Einlassmast (aus: Brenninkmeijer et al. (2007))

Tabelle 3.1: Aufenthaltszeiten in den Einlassleitungen

	Länge/cm	AußenØ/cm	Volumen/cm ³	Aufenthaltszeit/s
Einlass bis ICB	50	1,27	45	0,03
ICB bis CCB	170	1,91	386	0,26
CCB bis T-Stück	190	1,91	431	0,29
T-Stück bis Anschluss	80	0,95	35	0,02
insg.			897	0,60

verbunden). Vom CCB führt eine Leitung aus PFA in den Container. An einem T-Stück führt eine Leitung aus PFA zum Anschluss des NO_y Messinstrument. Alle Leitungen besitzen eine Wandstärke von 0,1 cm. Der Volumenfluss durch die Einlassleitungen wird durch eine Blende im Einlassmast geregelt und beträgt 80 - 100 l/min.

Die Längen, Außendurchmesser und Volumina der einzelnen Leitungsabschnitte sowie die Aufenthaltszeit bei einem Volumenfluss von 90 l/min des Probengases in den Leitungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es ergibt sich eine Gesamtaufenthaltszeit der Probenluft vom Einlassmast bis zum NO_y Instrument von ca. 0,6 s.

Die Aufenthaltszeit der Probenluft vom Einlassmast bis zum CLD beinhaltet nicht nur die Aufenthaltszeit in den Leitungen vom Flugzeugrumpf bis zum Instrument, sondern auch die Aufenthaltszeit im Stickoxidinstrument. Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Gaslaufplan im CARIBIC Stickoxidmesssystem. Mit Hilfe einer Scrollpumpe wird ein Normvolumenfluss von 3,2 l/min angesaugt. Das Probengas strömt vom Probeneinlass am NO_y Instrument durch eine ca. 30 cm lange PFA Leitung. Der Probengasstrom wird aufgeteilt. Pro Kanal strömen 1,6 l/min durch die Leitungen. Die Leitung für die NO und NO_2 Bestimmung (A-Kanal) führt über einen Photolysekonverter (Volumen 115 cm³, s. Kapitel 4) zum CLD, die für die NO_y Bestimmung (B-Kanal) über einen Goldkonverter (Volumen 27 cm³). Der Goldkonverter wurde in Abschnitt 3.2.3 vor-

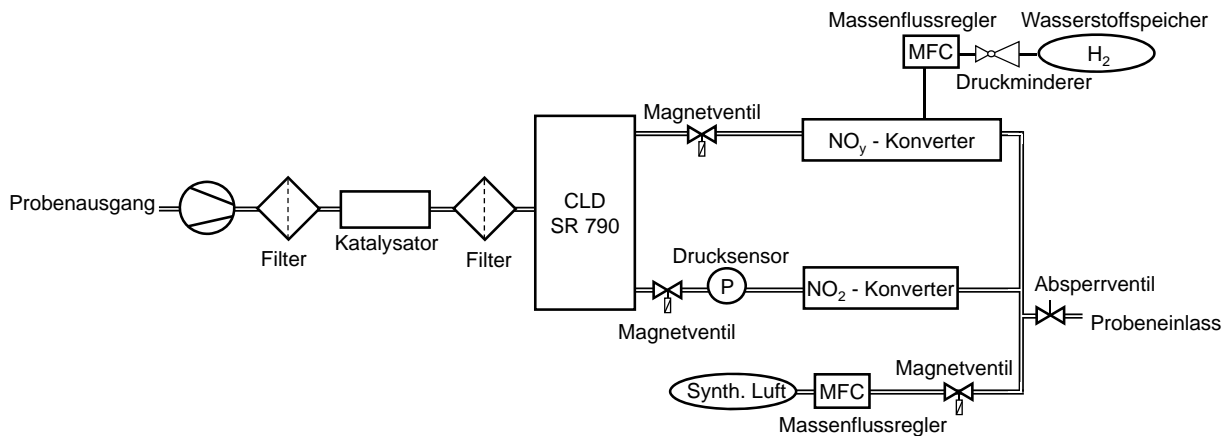


Abbildung 3.6: Gasflussschema des CARIBIC NO_y Messsystems.

gestellt. Er ist seit Beginn der Stickoxidmessungen im Rahmen von CARIBIC Bestandteil des Instruments. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Stickoxidinstrument im April 2010 um einen Photolysekonverter erweitert. NO_2 wird mit Hilfe einer Lampe photolytisch zu NO konvertiert und kann anschließend mit dem CLD detektiert werden. Der Photolysekonverter wurde in den NO -Kanal integriert. Der Konverter wird in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt.

Nach der Detektion im CLD wird das Probengas durch Filter und einen Katalysator geleitet um das zugesetzte Ozon zu entfernen. Das Gas gelangt in die Auslassleitung des Containers und wird auf ähnlichem Weg wie es in den Container gelangt ist wieder zum Einlassmast geführt, wo es zurück in die Atmosphäre gelangt.

Der Normvolumenfluss lässt sich in einen Volumenstrom umrechnen:

$$V_x = V_n \frac{p_n T_x}{p_x T_n} \quad (3.10)$$

wobei

V_x	= Volumenstrom bei Messbedingungen / (l/min)
V_n	= Volumenstrom unter Normalbedingungen / (l/min)
p_x	= Druck bei Messbedingungen / hPa
p_n	= Druck bei Normalbedingungen / hPa
T_x	= Temperatur bei Messbedingungen / K
T_n	= Temperatur bei Normalbedingungen / K

Für einen durchschnittlichen Druck von 300 hPa und eine Temperatur im Gerät von 40 °C (das Innere des Containers wird durch die Instrumente stark erwärmt), ergibt ein Normvolumenfluss von 3,2 l/min ein Volumenstrom von 12,40 l/min.

Die Längen sowie Durchmesser der Leitungen beider Kanäle, die Volumina der Konverter, die Gesamtvolumina und die daraus resultierenden Aufenthaltszeiten sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Diese Angaben beziehen sich auf das Leitungssystem innerhalb des NO_y Instruments bis hin zur jeweiligen Probengasblende im CLD. Im NO_y Instrument beträgt die Aufenthaltszeit der Probenluft im NO/NO_2 -Kanal 1,34 s und im NO_y -Kanal 0,24 s.

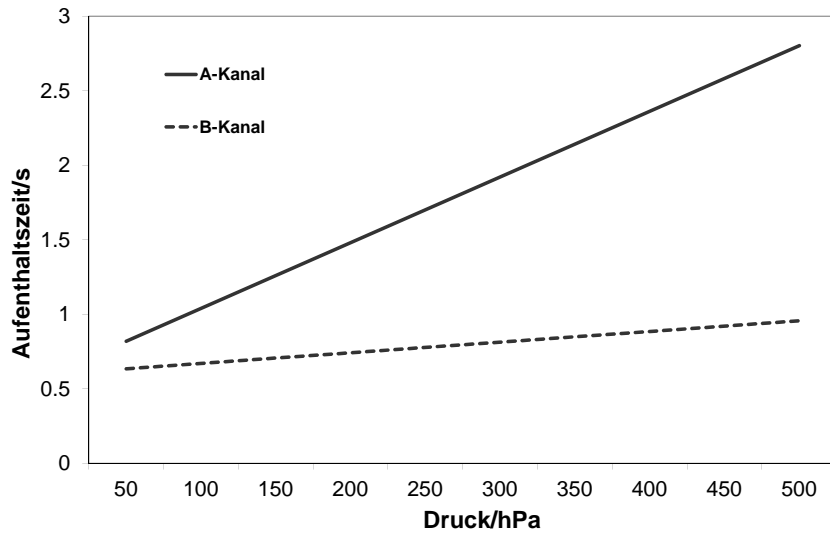


Abbildung 3.7: Druckabhängige Gesamtaufenthaltszeiten der Probenluft vom Einlassmast bis zum CLD.

Tabelle 3.2: Aufenthaltszeiten in den Leitungen innerhalb des Instruments

	Länge(insg.)/ cm	AußenØ/ cm	Konvertervol./ cm ³	Vol.(insg.)/ cm ³	Aufenthaltszeit/ s
NO/NO ₂ -Kanal	175	0,64	115	141	1,34
NO _y -Kanal	125	0,64	9	27	0,24

Ausgehend von einem Volumenfluss außerhalb des Messinstruments von 90 l/min sowie einem Volumenfluss von 12,4 l/min innerhalb des Instruments (bei einem Druck von 300 hPa und einer Temperatur von 40 °C), benötigt die Probenluft vom Einlass bis zum Detektor im NO/NO₂-Kanal ca. 2 s und ca. 0,8 s zum Detektor im NO_y-Kanal (s. Abbildung 3.7). Die längere Aufenthaltszeit im NO/NO₂-Kanal wird durch den Photolysekonverter bestimmt. Wandeffekte werden durch die komplette Auskleidung mit PFA und durch Beheizen der Leitung vom ICB zum CCB auf 40 °C so gut wie möglich reduziert.

NO kann mit Ozon zu NO₂ reagieren. Somit würde im NO-Modus das NO Mischungsverhältnis unterschätzt werden. Durch kurze Aufenthaltszeiten kann die Umwandlungsrate von NO zu NO₂ minimiert werden. Im NO₂-Modus hingegen würde demnach das NO₂ Mischungsverhältnis überschätzt werden. Nach der integrierten Geschwindigkeitsgleichung (Gl. (2.6)) ergibt sich bei einer Temperatur von 40 °C im Instrument, 300 hPa, 0,5 nmol/mol NO und 130 nmol/mol Ozon, dass 1,5 % NO nach 0,8 s umgewandelt, und 3,2 % nach 1,7 s umgewandelt werden. NO₂ zerfällt durch Photolyse zu NO und O. Generell kann davon ausgegangen werden, dass kein Licht in die Leitungen fällt. Selbst bei einer Photolyserate von 0,009 1/s würden in 1,7 s bei einem NO₂ Mischungsverhältnis von 0,5 nmol/mol nur 1,5 % NO₂ zerfallen. Thermisch zerfällt NO₂ erst ab einer Temperatur von 200 °C. Somit hat die Umwandlung von NO und NO₂ innerhalb der Einlassleitung keinen großen Einfluss.

3.3 Auswertung der Messdaten

3.3.1 Bestimmung der Systemeigenschaften des CLD

Die Signalstärke am Detektor in Abhängigkeit von dem NO-Mischungsverhältnis im Probengas (Empfindlichkeit des CLDs) wird durch Kalibrierungen bestimmt. Hierbei werden Gasflüsse mit bekannten NO-Mischungsverhältnissen auf das Gerät gegeben. Ein Nullluftgenerator (PAG, Pure Air Generator) von EcoPhysics erzeugt stickoxidfreies Gas (Nullgas oder Zero Air, ZA). Der Hersteller gibt an, dass das verbleibende $\text{NO}_x < 10 \text{ pmol/mol}$ beträgt. Ein Prüfgaserzeuger der Firma Ansyco erzeugt durch dynamische Verdünnung Gasgemische. Dabei wird NO aus einer Prüfgasflasche (Air Liquide, $3 \mu\text{mol/mol}$) mit dem vom PAG erzeugte Nullgas (Trägergas) vermischt. Bei bekannten Flüssen des Prüf- und des Trägergases (durch Massenflussregler, Mass Flow Controller, MFC, eingestellt) können Gemische verschiedener NO-Mischungsverhältnisse hergestellt werden. Da das NO Mischungsverhältnis in der Gasflasche bekannt ist, kann berechnet werden, wie hoch das NO Mischungsverhältnis im Kalibriergas ist.

$$[\text{NO}] = \frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}} + M_{\text{ZA}}} [\text{NO}]_{\text{Flasche}} \quad (3.11)$$

wobei

$$\begin{aligned} [\text{NO}] &= \text{Volumenmischungsverhältnis NO / (nmol/mol)} \\ M_{\text{NO}} &= \text{Massenfluss NO / (l/min)} \\ M_{\text{ZA}} &= \text{Massenfluss Nullgas / (l/min)} \\ [\text{NO}]_{\text{Flasche}} &= \text{NO Volumenmischungsverhältnis in Prüfgasflasche / (nmol/mol)} \end{aligned}$$

Bei Beaufschlagung mit Nullgas ist festzustellen, dass trotz NO-freier Luft ein Signal detektiert wird. Dieses resultiert möglicherweise aus Verunreinigungen des Nullgases oder des Ozon/Sauerstoffstroms. Die Differenz des Messsignals bei Beaufschlagung mit Nullgas zwischen Hauptkammer und Vorkammer wird als Offset bezeichnet. Er beträgt im NO/NO₂-Kanal ca. 7 pmol/mol und im NO_y-Kanal ca. 65 pmol/mol (Stand 9.1.2012). Höhere Offsets im NO_y-Kanal resultieren vermutlich aus der Desorption von Stickoxidverbindungen von der Goldoberfläche des Konverters (Feigl, 1998). Der Offset muss bei der Berechnung der NO Mischungsverhältnisse berücksichtigt werden.

Nacheinander wird Kalibriergas, mit NO Mischungsverhältnissen wie sie in der Atmosphäre vorkommen könnten (zwischen 2 bis 8 nmol/mol), auf das Instrument gegeben (Mehrpunktkalibrierung). Da das Kalibriergasgemisch drucklos auf das Gerät gegeben wird, wird mehr Gas als benötigt produziert, um zu verhindern, dass Umgebungsluft in das Gerät gelangt. Der Überschuss strömt ab. Das Bestimmtheitsmaß von Empfindlichkeit und NO-Mischungsverhältnis beträgt 0,999.

Mit Gl. (3.12) wird bestimmt, wie hoch der Anteil des nicht abreagierten NO (NAN, s. Abschnitt 3.2.1) bei einem bestimmten NO Mischungsverhältnis ist.

$$\text{NAN} = \frac{VK - VK_{\text{ZA}}}{HK - HK_{\text{ZA}}} \quad (3.12)$$

wobei

$$HK = \text{Zählrate Hauptkammermodus bei Zugabe NO-haltiger Luft / cps}$$

HK_{ZA}	= Zählrate Hauptkammermodus bei Zugabe von Nullgas /cps
VK	= Zählrate Vorkammermodus bei Zugabe NO-haltiger Luft /cps
VK_{ZA}	= Zählrate Vorkammermodus bei Zugabe von Nullgas /cps

NAN beträgt ca. 2 % in beiden Kanälen (Stand 5.1.2012). Da nicht das komplette NO mit O₃ reagiert, ist die Zählrate im Vorkammermodus höher. Die Zählraten müssen daher bezüglich des NAN korrigiert werden. Die korrigierte Vorkammerzählrate wird als effektiver Untergrund (UG_{eff}) bezeichnet.

$$UG_{eff} = \frac{VK - NAN(HK - Off)}{1 - NAN} \quad (3.13)$$

Das Antwortverhalten des CLD ist linear in Bezug auf die Beaufschlagung mit NO. Das Verhältnis aus Zählrate (HK Zählrate abzüglich des Offsets und des effektiven Untergrunds) und beaufschlagtem NO Mischungsverhältnis ergibt die Empfindlichkeit.

$$E = \frac{HK - Off - UG_{eff}}{[NO]} \quad (3.14)$$

Zur Auswertung der Flugdaten werden die Mittelwerte der Empfindlichkeit und die des NANs aus Kalibrierungen vor und nach einem Flug herangezogen. Typische Empfindlichkeiten liegen bei 15 Zählereignissen pro Sekunde pro pmol/mol NO im NO/NO₂-Kanal, und bei 14 Zählereignissen pro pmol/mol NO im NO_y-Kanal.

Die Nachweisgrenze (NWG) bezeichnet den geringsten detektierbaren Messwert. Im Falle des CLD bezeichnet die NWG das geringste NO Mischungsverhältnis, welches zuverlässig (größer zwei Standardabweichungen über der Nullluftmessung) nachgewiesen werden kann. Sie ergibt sich aus dem zufälligen Fehler des Signals bei Nullluftmessungen. Dieser kommt durch die zufällige Verteilung von Selbstausslösungen von Elektronen an der Photokathode zustande und kann durch die Standardabweichung bestimmt werden. Diese Schwankungen in der Zählrate sind poissonverteilt, d.h. die Standardabweichung ist gleich der Wurzel aus dem Mittelwert der Zählrate μ

$$\sigma_{\mu} = \sqrt{\mu}. \quad (3.15)$$

Bei einer Unsicherheit von 2σ bedeutet dies für die Abweichung der Zählraten vom Mittelwert δHK mit HK als Zählrate und t als Zeitintervall

$$\delta HK = \pm 2 \sqrt{\frac{HK}{t}}. \quad (3.16)$$

Gl. (3.16) gilt auch für die Berechnung von δVK . In diesem Fall werden die Vorkammerzählraten VK herangezogen. Da das NO Mischungsverhältnis proportional zur Differenz zwischen den Zählraten im Vor- und Hauptkammermodus ist, muss für die Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) auch die Unsicherheit der Zählraten in beiden Moden einfließen. Es gilt

$$NWG = \frac{2}{E} \left(\sqrt{\frac{HK}{t_{HK}}} + \sqrt{\frac{VK}{t_{VK}}} \right) \quad (3.17)$$

mit

E	= Empfindlichkeit /cps/(pmol mol ⁻¹)
t_{HK}	= Integrationszeit Hauptkammermodus /s
t_{VK}	= Integrationszeit Vorkammermodus /s

Das bedeutet, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % Zählereignisse in diesem Unsicherheitsbereich liegen. Für das CARIBIC Messinstrument bedeutet dies, dass die NWG des NO/NO₂-Kanals bei einer Integrationszeit von 1 s, einer Empfindlichkeit von 16 cps/(pmol/mol), einer HK Zählrate von 770 cps und einer VK Zählrate von 648 cps bei 7 pmol/mol liegt. Die NWG im NO_y-Kanal beträgt 8 pmol/mol, bei einer Integrationszeit von 1 s, einer Empfindlichkeit von 15 cps/(pmol/mol), einer HK Zählrate von 1474 cps und einer VK Zählrate von 478 cps (Stand 10.1.2012). Bei einer Integrationszeit von 10 s verringert sich die NWG im NO/NO₂-Kanal auf 2 pmol/mol, und im NO_y-Kanal auf 3 pmol/mol. Bei dieser Bestimmung wird die Schwankungsbreite des Offsets nicht mit berücksichtigt, weshalb die tatsächliche NWG einige pmol/mol schlechter ist als die berechnete.

3.3.2 Bestimmung der Konversionseffizienz des Konverters

Die NO_y- und NO₂-Messung beruht auf der Umwandlung von reaktiven Stickoxiden im Gold bzw. Photolysekonverter zu NO, bevor ihr Anteil mit dem CLD bestimmt wird. Um feststellen zu können, zu welchem Anteil NO_y und NO₂ konvertiert werden, muss regelmäßig die Konversionseffizienz überprüft werden. Hierzu wird mit Hilfe des Prüfgaserzeugers durch Gasphasentitration (GPT) NO₂ erzeugt. Eine UV-Lampe in der Kalibriereinheit erzeugt Ozon. In einem Mischvolumen reagiert das Ozon mit dem NO im Kalibriergas zu NO₂ (vgl. Gl. (3.1)). Betrachtet man das Verhältnis der Zählraten im Kanal mit Konverter ohne und mit Beaufschlagung von NO₂-haltigem Gas, erhält man die Konversionseffizienz. Für den NO_y-Kanal genügt es, diese mit NO₂ zu bestimmen, da andere NO_y Verbindungen wie HNO₃, N₂O₅ und PAN gleichermaßen konvertiert werden (Fahey et al., 1985). Die Konversionseffizienz ist wie folgt bestimmbar:

$$KE = \frac{NO_{2-konv}}{NO_2}. \quad (3.18)$$

NO_{2-konv} ist das im Konverter zu NO konvertierte NO₂ in nmol/mol. NO₂ ist das bei der Gasphasentitration entstandene NO₂ in nmol/mol.

Da während der Gasphasentitration nicht das gesamte NO mit dem Ozon zu NO₂ reagiert, muss dieses sogenannte Rest-NO zusätzlich vom NO während der Beaufschlagung mit NO und vom NO₂ während der Gasphasentitration abgezogen werden. Schematisch dargestellt in Zählraten ist der Ablauf für die NO_y Konversionseffizienz in Abbildung 3.8. Zuerst wird Nullluft auf das Instrument gegeben (ZA Modus). Dann wird durch dynamische Verdünnung NO aus der Prüfgasflasche mit der Nullluft gemischt. NO wird detektiert (NO Modus). Die höheren Zählraten im NO-Kanal haben ihren Ursprung in der höheren Empfindlichkeit des Photomultipliers in diesem Kanal. Wird nun mittels Gasphasentitration NO₂ erzeugt, sinken die Zählraten im NO-Kanal (GPT Modus). Die Differenz der Zählrate vom NO Modus und GPT Modus entspricht im NO-Kanal dem gebildeten NO₂. Das detektierte Signal im NO_y-Kanal im GPT Modus entspricht dem im Goldkonverter zu NO konvertiertem NO₂. Um die Konversionseffizienz zu bestimmen, muss vom gebildeten sowie vom konvertierten NO₂ noch das Rest-NO subtrahiert werden. Die NO₂ Konversionseffizienz wird auf die gleiche Weise bestimmt. Die experimentellen Schritte müssen allerdings nacheinander durchgeführt werden, da im NO(/NO₂)-Kanal das konvertierte NO₂ (Photolyselampe eingeschaltet, NO₂ wird gemessen), sowie das gebildete NO₂ und das Rest-NO gemessen werden (Photolyselampe ist ausgeschaltet, NO wird gemessen). Während der Messungen in Reiseflughöhe liegt der Druck zwischen ca. 200 - 300 hPa. Abbildung 3.9 zeigt, dass die NO₂ Konversionseffizienz des Goldkonverters im NO_y-Kanal in diesem Bereich zwischen 96 und 100 % liegt (vgl. auch Abschnitt 3.2.3). Sinkt der Druck unter 120 hPa kommt es zu einem Abfall

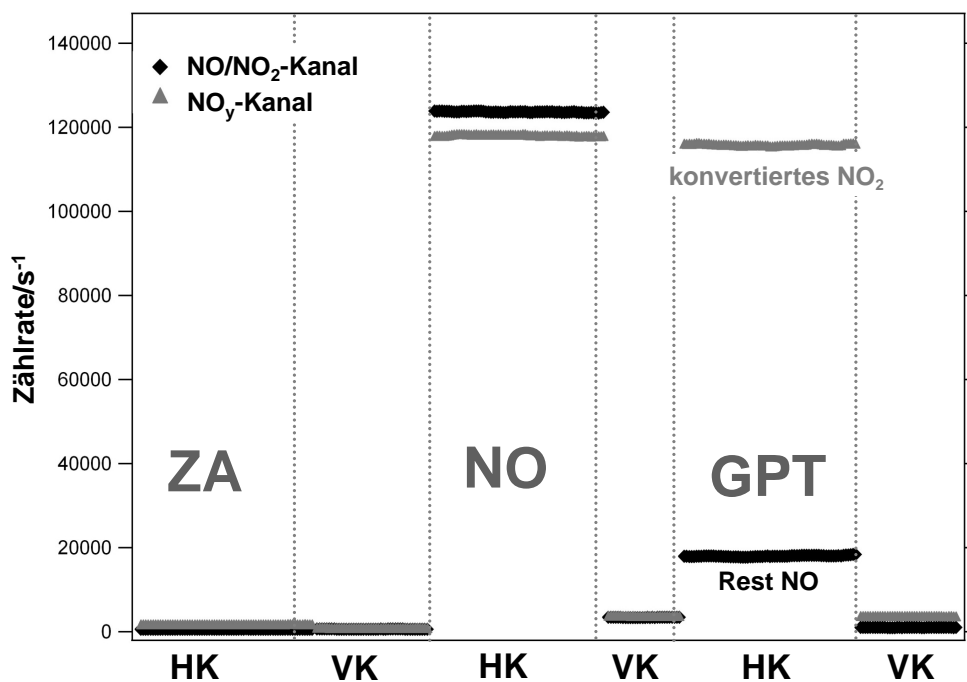


Abbildung 3.8: Bestimmung der Konversionseffizienz von NO_2 mittels eines Goldkonverters. ZA: Zählrate bei Beaufschlagung mit Nullgas im Vor- sowie Hauptkammermodus. NO: Zählrate bei Beaufschlagung mit NO im Vor- sowie Hauptkammermodus. GPT: Zählrate bei Beaufschlagung mit NO_2 im Vor- sowie Hauptkammermodus.

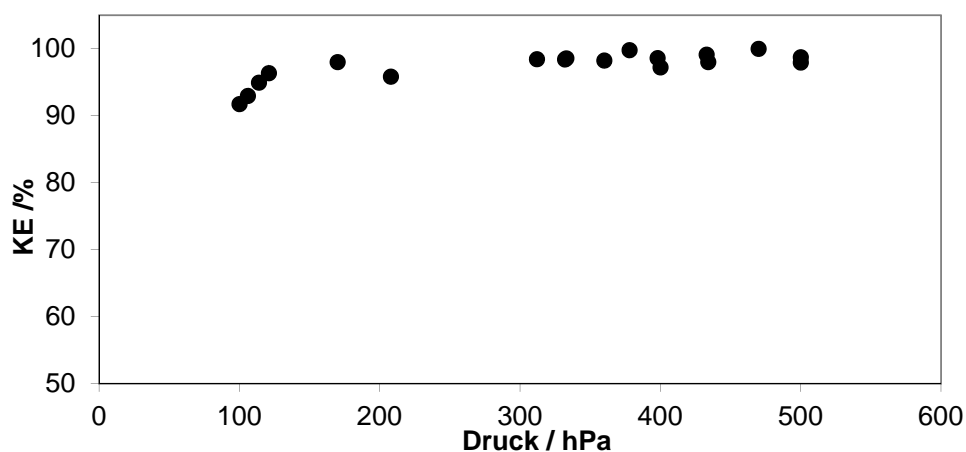


Abbildung 3.9: NO_2 Konversionseffizienz des Goldkonverters im NO_y -Kanal in Abhängigkeit vom Druck. Die Messungen erfolgten zwischen Juli 2010 und Oktober 2011.

der Konversionseffizienz. Dies liegt an Verunreinigungen des Goldrohrs, die bei geringen Drücken eine größere Rolle spielen (Fahey et al., 1985). Eine stärkere Verunreinigung des Goldrohrs führt zur Verminderung der Konversionseffizienz bei allen Drücken. Ist dies der Fall, wird das Goldrohr auf ca. 400 °C erhitzt. Leichte Kontaminationen lösen sich von der Oberfläche. Genügt dies nicht, wird das Goldrohr ausgebaut und mit einem anionischen, chemischen Reinigungsmittel (Firma Alconox, Inc.) in Verbindung mit bidestilliertem Wasser und einer Reagenzglasbürste gereinigt und mit synthetischer Luft getrocknet. Auf die Konversionseffizienz des NO₂ Konverters wird in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.

3.3.3 Offsetbestimmung

Zur Auswertung der Zählraten im NO/NO₂- und NO_y-Kanal muss der Offset des Messsystems bekannt sein. Dieser wird zur Berechnung der Empfindlichkeit während der Kalibrierung im Labor bestimmt. Für die Auswertung der im Flug gewonnenen Messdaten hingegen wird der Offset genutzt, der während der Flüge bestimmt wird (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Da während eines Messflugs andere (Umgebungs)Bedingungen herrschen als im Labor, ist es von Vorteil, die Gerätekenngößen unter Messbedingungen so genau wie möglich zu bestimmen. Prüfgas mit bekanntem NO Mischungsverhältnis kann im Rahmen von CARIBIC aus Platz- und Gewichtsgründen nicht zur Kalibrierung während eines Messflugs zur Überprüfung der Empfindlichkeit herangezogen werden. Zudem ist die Empfindlichkeit eine stabile Kenngröße. Dies bestätigt sich durch Messungen im Labor vor und nach den Flügen. Der variable Offset hingegen wird im Flug bestimmt. Hierzu wird in regelmäßigen Abständen für einige Minuten Nullgas aus einer Prüfgasflasche auf das Gerät gegeben. Die letzte Minute der Nullluftzugabe erfolgt im Vorkammermodus. Zwar stellt der Offset eine Gerätekenngöße dar, die sich generell in Tropopausenhöhe nicht von der im Labor unterscheiden sollte, allerdings können Leitungseffekte (Adsorption von Molekülen an der Wandoberfläche, die zu einem späteren Zeitpunkt wieder desorbiert werden), oder interferierende Signale, die es am Boden nicht gibt, auftreten. Durch Heizen der Einlassleitung und der Verwendung eines geeigneten Materials (PFA Leitungen, s. Abschnitt 3.2.4) sollen Leitungseffekte verhindert bzw. vermindert werden.

Trotzdem sollte nicht davon ausgegangen werden, dass die Leitungen gänzlich unbeeinflusst sind. Einen Hinweis hierfür liefert die Offsetbestimmung. Während die Differenz zwischen den im Labor und den im Flug gemessenen Offsets im NO/NO₂-Kanal (NO) im Durchschnitt um die 80 cps betrug (10.2010-06.2011), lag die Differenz der Offsets im NO_y-Kanal bei durchschnittlich etwa 1000 cps, in Einzelfällen sogar bei 10000 cps. Die Ursache könnte in der Desorption von NO_y Komponenten von den Leitungen liegen, während synthetische Luft auf das Instrument gegeben wird. Dafür spricht auch die langsame Abnahme der Zählraten in der Zeit der Nullluftzugabe (s. Abbildung 3.10). Im NO/NO₂-Kanal erfolgt die Abnahme der Zählraten schnell direkt nach dem Umschalten, hier werden die Messungen scheinbar nicht von Leitungseffekten beeinflusst. Bis Juni 2011 wurde alle zwei Stunden während eines Flugs für 5 Minuten Nullgas auf das Gerät gegeben. Die Dauer der Zugabe ist zeitlich beschränkt, da im Messcontainer aus Platzgründen nur eine 2 Liter Gasflasche (ergibt unter Messbedingungen ca. 400 Liter Nullluft) mit synthetischer Luft für die CARIBIC NO_y Messung mitgeführt werden kann. Nach 5 minütiger Nullluftzugabe befindet sich die Zählrate des NO_y-Kanals noch im Absinken (s. Abbildung 3.10). Dies könnte der Grund für die höheren Offsets im Flug (im Gegensatz zu den Offsets aus Laborbestimmungen) sein. Um das weitere Abfallen der Zählrate zu simulieren, wurde mit einer Exponentialfunktion ($y = y_0 + Ae^{R_0 x}$) die abfallende Zählratenkurve extrapoliert. Die abfallenden Zählraten nach Umschalten auf Nullluft beschreiben den Anfang der Kurve (A), die letzte Zählrate vor Umschalten auf die Vorkammermessung beschreibt das Ende der Kurve. Der extrapolierte Grenzwert y_0 ist

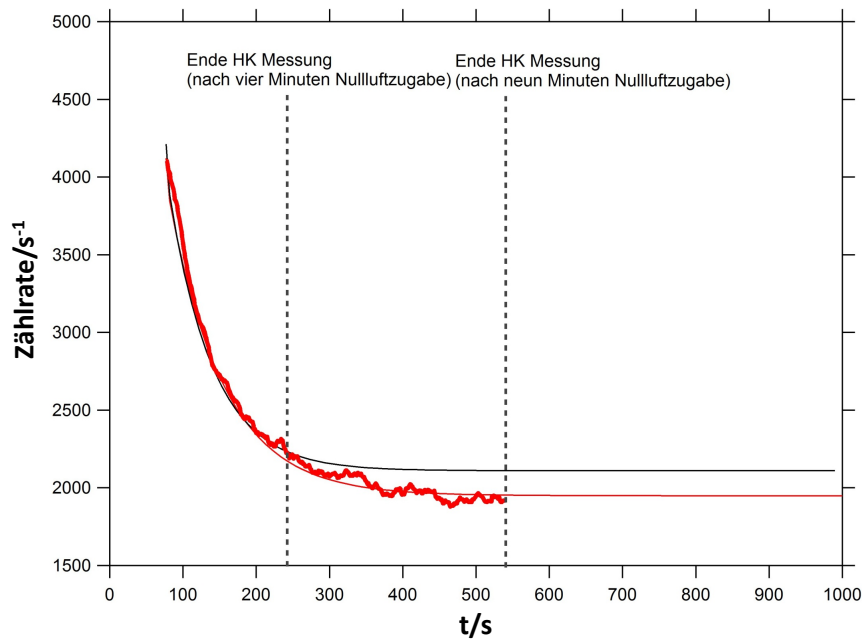


Abbildung 3.10: Extrapolation der HK Zählraten bei Beaufschlagung mit Nullluft. Rot (dick): HK Zählraten während Nullluftzugabe. Rot (dünn): Extrapolation der Zählraten bei neunminütiger Nullluftzugabe. Schwarz: Extrapolation der Zählraten bei vierminütiger Nullluftzugabe.

der Messwert, nach dem es zu keiner weiteren Abnahme kommt.

Die Probleme dieser Vorgehensweise liegt in der Annahme, dass es sich bei der Abnahme der Zählrate im zeitlichen Verlauf um eine Exponentialfunktion handelt. Außerdem können mit dieser Methode einige Offsets nicht bestimmt werden, da die Zählraten nur sehr langsam sinken und keinen exponentiellen Verlauf vermuten lassen. Aufgrund dieses Problems wurde die Nullluftzugabe während der Flüge ab Juni 2011 von jeweils 4 x 5 Minuten auf 2 x 10 Minuten pro Flug umgestellt. Die absinkenden Zählraten während einer 10 minütigen Nullluftmessung sowie die extrapolierten Exponentialfunktionen (ausgehend von einer 5 und einer 10 Minuten dauernden Nullluftzugabe) sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Sie verdeutlichen den Unterschied, der sich durch die längere Nullluftzugabe ergibt. Werden die Zählraten nach vier Minuten Nullluftzugabe extrapoliert, wird eine höhere Zählrate nach der Extrapolation erzielt, als tatsächlich gemessen wird. Extrapoliert man die Zählraten auf Basis von neun Minuten, kommt es kaum zu einem weiteren Absinken gegenüber der letzten ermittelten Zählrate. Ein weiteres Absinken der Zählrate kann somit ausgeschlossen werden. Einige extrapolierte Zählraten sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Bestimmung des Offsets bei fünf Minuten Nullluftzugabe überschätzt den Offset. Nach der Extrapolation mit Hilfe einer Exponentialfunktion liegt er nahe an dem Offset, der auch bei zehn Minuten Nullluftzugabe ermittelt wird. Allerdings ist es nicht immer nach vier Minuten möglich, eine Exponentialfunktion an die Zählraten anzupassen. Einige Nullluftmessungen wären somit unbrauchbar.

Nach der zehn minütigen Zugabe von Nullgas ist der Offset im Durchschnitt 65 % geringer als nach der fünf minütigen Zugabe. Eine Extrapolation der Zählraten nach neun Minuten liefert keinen noch geringeren Offset. Da die gemessenen Offsets nach der Zugabe von zehn Minuten Nullgas die stabilsten Werte liefern, wurde die Zugabe von Nullgas ab Juni 2011 von vier mal fünf Minuten auf zwei mal zehn Minuten pro Flug umgestellt (s. Abbildung 3.12).

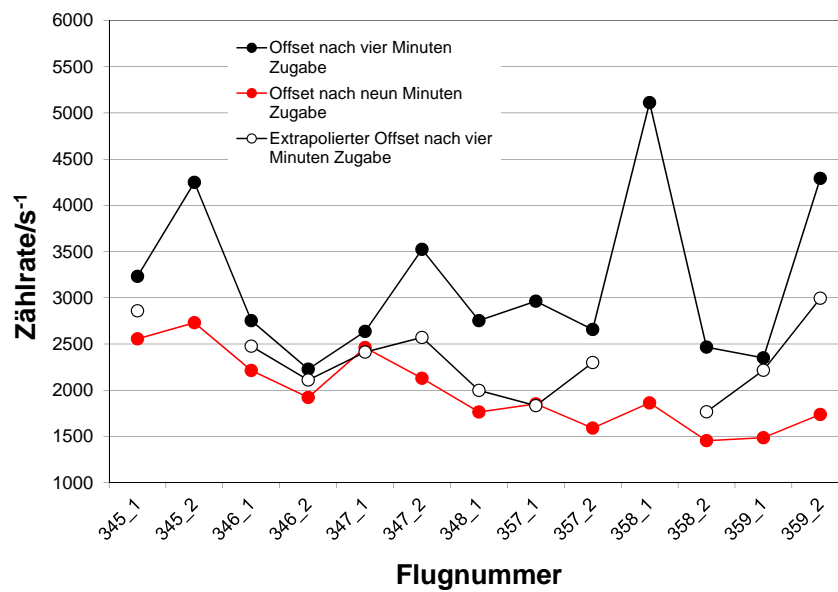


Abbildung 3.11: Ergebnisse der Offsetbestimmungen im NO_y -Kanal einiger Flüge zwischen Juni und September 2011. Der Zusatz 1 bzw. 2 gibt an, ob es sich um die erste oder zweite Nullluftmessung während eines Flugs handelt.

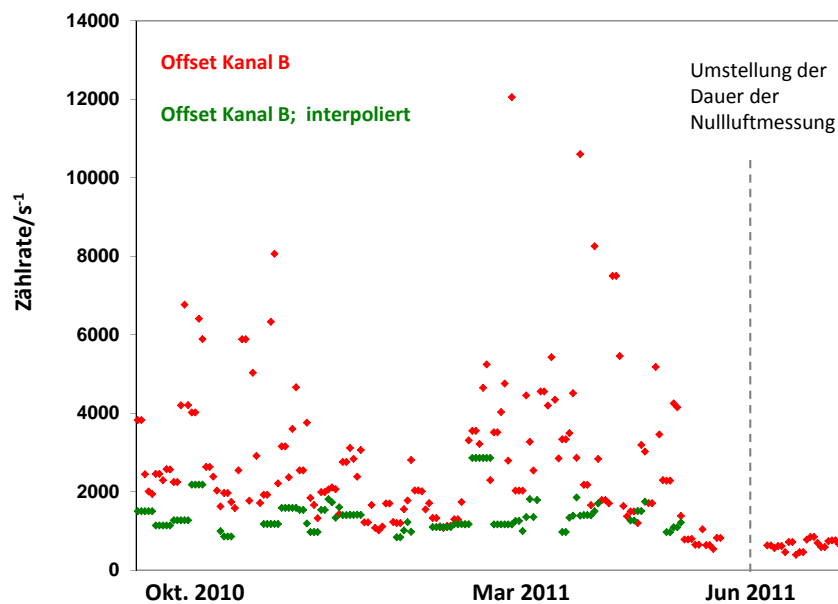


Abbildung 3.12: Offsets im NO_y -Kanal für die Flüge zwischen Oktober 2010 und Oktober 2011. Bis Mitte 2011 wurde der Offset viermal pro Flug für jeweils fünf Minuten bestimmt. Danach zweimal pro Flug für jeweils zehn Minuten. grün: extrapolierte Offsets nach fünf Minuten Nullluftmessung.

3.3.4 Auswertungsroutine

Um die vom NO_y Messinstrument detektierten Signale in Mischungsverhältnisse umzurechnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Auswerterroutine in IGORPro (Wavemetrics) geschrieben. Vor und nach jedem Flug wird das Instrument im Labor kalibriert, um die Empfindlichkeit und das NAN zu ermitteln. Für die Umrechnung der Zählraten in Mischungsverhältnisse werden die Mittelwerte dieser beiden Kalibrierungen herangezogen.

Zwischen den im Flug ermittelten Offsets wird linear interpoliert. Vor der ersten Offsetbestimmung gilt der erste Offset, nach der zweiten Offsetbestimmung gilt der zweite Offset. So ist jedem Messwert während eines Flugs ein Offset zugeordnet.

Zur Untergrundbestimmung (S_{dun} und S_{int} , vgl. Abschnitt 3.2.1) werden die Zählraten beider Kanäle in Hauptkammer- und Vorkammermodus getrennt. Alle zehn Minuten wird im Flug eine Vorkammermessung von jeweils einer Minute Länge durchgeführt. Zwischen den Vorkammermessungen wird interpoliert, um von den Hauptkammermessungen subtrahiert werden zu können. In Abbildung 3.13 sind die Bereiche, die zur Mittelwertbildung herangezogen werden, schematisch dargestellt. MW_{VK} bezeichnet den Mittelwert über 20 Sekunden Länge während der Vorkammermessungen. MW_{HK} bezeichnet den Mittelwerte über jeweils 20 Sekunden Länge vor und nach der Vorkammermessung. Der UG_{eff} (s. Gl. (3.13)) wird an jeder Stelle einer Vorkammermessung bestimmt und linear über den gesamten Flug interpoliert (s. Abbildung 3.13).

Die Zählraten können dann nach Gl. (3.19) in Mischungsverhältnisse $[X]$ umgewandelt werden.

$$[X] = \frac{HK - Off - UG_{eff}}{E} \quad (3.19)$$

Bei den NO_y und den NO_2 Messungen müssen die Konversionseffizienzen des NO_y und des NO_2 Konverters berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Für die NO_y Mischungsverhält-

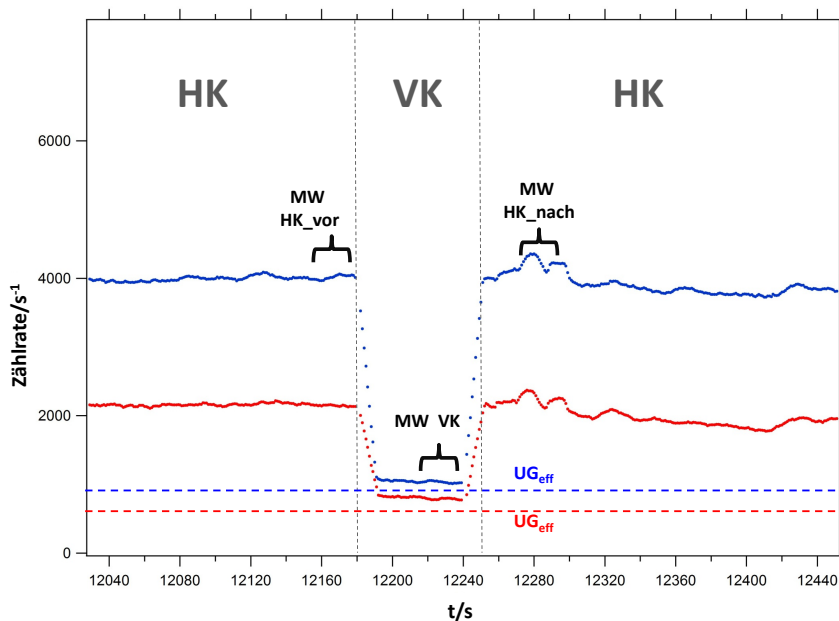


Abbildung 3.13: Zählraten im NO/NO_2 - und NO_y -Kanal mit schematischer Darstellung der Mittelwertbildung und des Untergrunds. Blau: Zählrate NO/NO_2 -Kanal. Rot: Zählrate NO_y -Kanal. Gestrichelte Linien: Untergrund

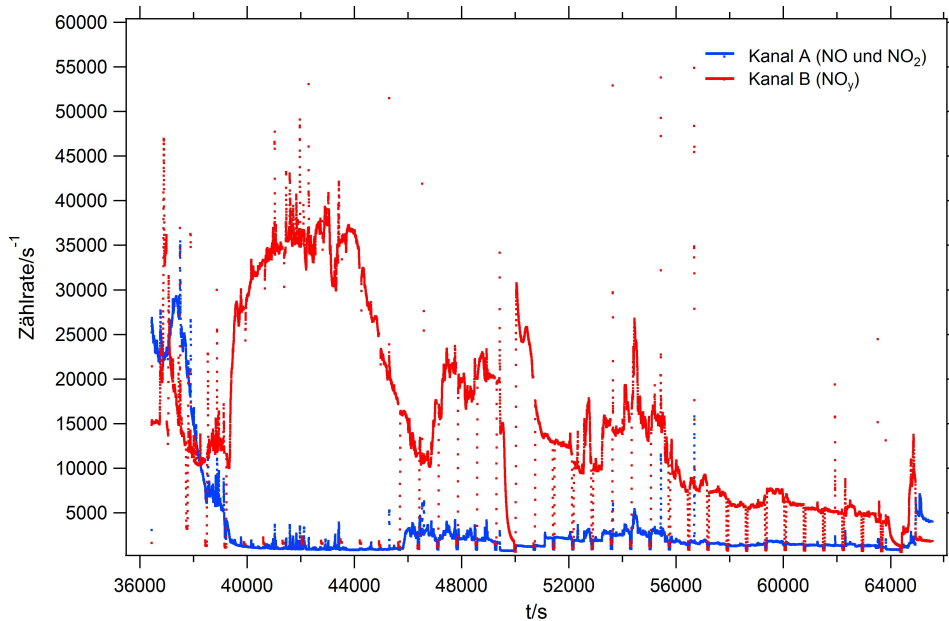


Abbildung 3.14: Rohdaten der Zählereignisse für einen Flug am 16. Jan 2012 von Frankfurt nach Chennai/Indien.

nisse $[NO_y]$ und für die NO_2 Mischungsverhältnisse $[NO_2]$ gilt

$$[NO_y] = \frac{[NO_{y_c}] - [NO]}{KE_{NO_y}} + [NO] \quad (3.20)$$

$$[NO_2] = \frac{[NO_c] - [NO]}{KE_{NO_2}}. \quad (3.21)$$

mit $[NO_{y_c}]$ als Rohsignal (konvertierte NO_y Moleküle und NO Moleküle), also das Mischungsverhältnis im NO_y Kanal, bevor die Konversionseffizienz berücksichtigt wird, und $[NO_c]$ als Rohsignal (konvertierte NO_2 Moleküle und NO Moleküle), also das Mischungsverhältnis im NO_2 Kanal, bevor die Konversionseffizienz berücksichtigt und $[NO]$ subtrahiert wird.

Abbildung 3.14 zeigt die Rohdaten beider Kanäle für einen Flug am 16. Jan 2012 von Frankfurt nach Chennai. Die regelmäßigen Einbrüche in den Zählraten entstehen durch die Vorkammermessungen. Bei 50000 s und 64000 s wird Nullluft auf das Instrument gegeben. Zu Beginn des Flugs sind die Zählraten beider Kanäle verhältnismäßig hoch und sinken im Verlauf des Flugs allmählich. Dies liegt an der Kühlung des Photomultipliers. Ist dieser noch nicht abgekühlt, kommt es vermehrt zur Selbstausslösung von Elektronen, die anschließend detektiert werden. Nach Anwendung der beschriebenen Auswerterroutine erhält man die NO , NO_y und NO_2 Mischungsverhältnisse entlang des Flugwegs (vgl. Abbildung 3.15).

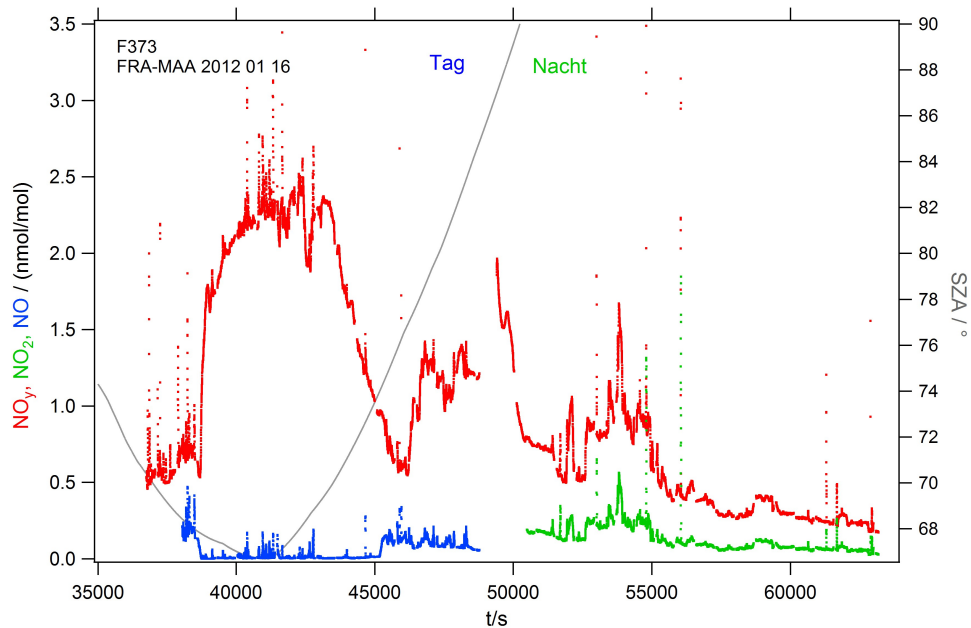


Abbildung 3.15: NO , NO_2 und NO_y Mischungsverhältnisse, bestimmt auf dem Flug am 16. Jan 2012 von Frankfurt nach Chennai/Indien (s. Abbildung 3.14). Ab einem SZA $> 90^\circ$ wird NO_2 gemessen.

3.4 Messunsicherheit

Messwerte weisen generell Messabweichungen auf. Hierzu gehören objektive (unabhängig vom Beobachter) sowie subjektive (abhängig vom Beobachter) Fehler. Subjektive Fehler treten aufgrund der digitalen Aufzeichnung nicht auf. Die objektiven Messabweichungen können wiederum systematischer oder zufälliger Natur sein. Systematische Messabweichungen resultieren aus dem Messverfahren. Sie rufen eine konstante Messabweichung vom wahren Messwert hervor und sind auch durch mehrmaliges Messen nicht zu eliminieren. Somit schlagen sie sich auch bei der Mittelwertbildung nieder. Zufällige Messabweichungen resultieren aus der Zufallsstreuung der Messwerte. Durch mehrmaliges Messen und Mittelwertbildung kann ihr Einfluss verringert werden.

Unsicherheiten, die sich auf die Bestimmung der Stickoxidmischungsverhältnisse auswirken, sind

- die Bestimmung der Empfindlichkeit
- die Zählstatistik im Hauptkammermodus
- die Zählstatistik im Vorkammermodus
- die Bestimmung des NAN
- die Bestimmung der Konversionseffizienz
- die Bestimmung des Offsets und
- Querempfindlichkeiten.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die hier aufgeführten Unsicherheiten zur Gesamtunsicherheit der Daten beitragen.

3.4.1 Genauigkeit der Empfindlichkeitsbestimmung

Die Empfindlichkeit des CLDs wird vor und nach einem Messflug im Labor bestimmt (s. Gl. (3.14)). Für die Auswertung der Messdaten werden die Mittelwerte der Gerätekenngößen aus beiden Kalibrierungen herangezogen. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Empfindlichkeit setzt sich zusammen aus der Unsicherheit bei der Kalibriergasherstellung, der Unsicherheit der Offset- und NAN-Bestimmung sowie der Zählstatistik.

Das Gesetz der linearen Fehlerfortpflanzung wird angewendet.

$$\delta f = \left| \frac{\partial f}{x} \delta x \right| + \left| \frac{\partial f}{y} \delta y \right| + \left| \frac{\partial f}{z} \delta z \right| + \dots + \left| \frac{\partial f}{n} \delta n \right| \quad (3.22)$$

Durch partielles Ableiten von Gl. (3.14) erhält man den Fehler der Empfindlichkeit δE .

$$\delta E = \frac{1}{[NO](1 - NAN)} \left[|\delta HK| - |\delta off| - |\delta VK| + \left| \frac{HK - VK - Off}{1 - NAN} \delta NAN \right| - \left| \frac{HK - VK - Off}{NO} \delta NO \right| \right] \quad (3.23)$$

δHK bezeichnet den Fehler der Hauptkammerzählrate, δVK bezeichnet den Fehler der Vorkammerzählrate, δoff bezeichnet den Fehler der Offsetbestimmung, δNAN bezeichnet den Fehler der NAN Bestimmung und $\delta[NO]$ bezeichnet den Fehler bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses im Kalibriergas. Die Bestimmung der einzelnen Fehler wird im Folgenden erläutert.

Das NO Mischungsverhältnis des Kalibriergases wird mit Gl. (3.11) berechnet. Unsicherheiten bei dessen Herstellung ($\delta[NO]$) entstehen durch die Genauigkeiten der Massendurchflussregler (MFC, mass flow controller) die den Nullluft- und den NO-Massenfluss regeln und durch die Reinheit des NO Mischungsverhältnisses in der Prüfgasflasche. Der Fehler der MFC wird vom Hersteller (Brooks Instrument) mit $\pm 0,7\%$ vom eingestellten Messwert zuzüglich $\pm 0,2\%$ vom Messbereichsendwert angegeben. Vom Hersteller wird vorgeschlagen, dass die vom MFC kontrollierten Flüsse im Bereich von 70 % bis 100 % vom Messbereichsendwert liegen sollten. Der MFC für den Nullluftfluss ist auf 6 l/min eingestellt (Messbereichsendwert 10 l/min), der für den NO Fluss zwischen 5 ml/min und 15 ml/min (Messbereichsendwert 20 ml/min). Die Unsicherheit des NO Mischungsverhältnisses in der Prüfgasflasche (Air Liquide, 3 $\mu\text{mol/mol}$) wird vom Hersteller mit $\pm 5\%$ angegeben. Da es sich hier um rein systematische Messabweichungen handelt, wird das Gesetz der linearen Fehlerfortpflanzung angewendet (Gl. (3.22)).

Für Gl. (3.11) ergibt sich somit durch partielles Ableiten die Unsicherheit des Volumenmischungsverhältnisses von NO im Kalibriergas $\delta[NO]$

$$\delta[NO] = \left| \frac{M_{ZA} [NO]_{Flasche}}{(M_{NO} + M_{ZA})^2} \delta M_{NO} \right| + \left| \frac{M_{NO} [NO]_{Flasche}}{(M_{NO} + M_{ZA})^2} \delta M_{ZA} \right| + \left| \frac{M_{NO}}{M_{NO} + M_{ZA}} \delta[NO]_{Flasche} \right| \quad (3.24)$$

mit

$$\begin{aligned} \delta[NO] &= \text{Fehler Volumenmischungsverhältnis NO / (nmol/mol)} \\ \delta M_{NO} &= \text{Fehler Massenfluss NO / (l/min)} \\ \delta M_{ZA} &= \text{Fehler Massenfluss Nullgas / (l/min)} \\ \delta[NO]_{Flasche} &= \text{Fehler NO Volumenmischungsverhältnis in der Prüfgasflasche / (nmol/mol)} \end{aligned}$$

M_{NO} = Massenfluss NO /(l/min)
 M_{ZA} = Massenfluss Nullgas /(l/min)
 $[NO]_{Flasche}$ = NO Volumenmischungsverhältnis in Prüfgasflasche /(nmol/mol)

Abbildung 3.16 zeigt die Unsicherheit bei der Herstellung des Kalibriergases in Abhängigkeit des NO Mischungsverhältnisses. Um Mischungsverhältnisse von ca. 2 - 8 nmol/mol im Kalibriergas zu erzeugen (s. Abschnitt 3.3.1) wird der Nullluftfluss auf 6 l/min und der NO Fluss zwischen 5 ml/min und 15 ml/min eingestellt. Das geringste Mischungsverhältnis im Kalibriergas wird bei Einstellungen mit einem Nullluftfluss von 6 l/min und einem NO Fluss von 5 ml/min erzeugt. Die größte Unsicherheit bei der Erzeugung beträgt daher $\pm 3\%$ (s. Abbildung 3.16, bei 2 nmol/mol NO). Die Unsicherheit bei der Herstellung des Kalibriergases wird durch die Genauigkeit des MFCs kontrolliert, der den NO Fluss regelt. Je geringer der Fluss, desto größer der Fehler.

Des Weiteren wird für die Lösung von Gl. (3.24) δNAN benötigt. Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, werden CLDs so aufgebaut, dass das NO nicht vollständig reagieren kann, da so einige Querempfindlichkeitsreaktionen verhindert werden können. NAN wird durch den O_3/O_2 -Fluss bestimmt (s. Abschnitt 3.2.1). Durch verschiedene Prozesse kann der Fluss durch die kritische Düse, die diesen Fluss regelt, verändert werden. Durch das aggressive Ozon/Sauerstoffgemisch und eventuellen Verschmutzungen im Sauerstoff können Rückstände an der 0,2 mm großen Öffnung der kritischen Düse adsorbiert werden. Zusätzlich können durch das Anschließen der Sauerstoffflaschen Verschmutzungen in die Leitungen gelangen. Das Anschließen der Flaschen geschieht kurz vor dem Flug, da aus Sicherheitsgründen nur Sauerstoffflaschen mitgeführt werden, die Lufthansa zur Verfügung stellt. Durch diese Vorgänge kommt es zu einer Unsicherheit des NAN Anteils, der mit der Anzahl der Flüge zunimmt. Aus diesem Grund sollten die kritischen Düsen regelmäßig gereinigt werden. Daher wird für die Unsicherheit des NANs die Abweichung vom Mittelwert der NAN Bestimmung vor und nach einem Flug herangezogen. Diese Abweichungen liegen von Januar 2012 bis Mai 2012 im Bereich von 4 % bis 28 % im NO/NO₂-Kanal und bei 5 bis 38 % im NO_y-Kanal.

Für δoff aus Gl. (3.23) wird die Abweichung des Mittelwerts vom Offset vor und nach einem Flug herangezogen. Diese liegt in beiden Kanälen bei 20 % bis 30 %.

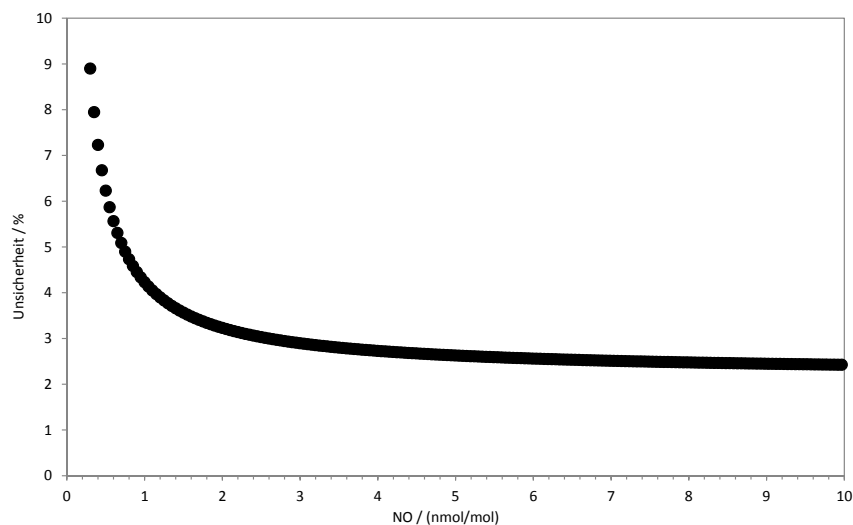


Abbildung 3.16: Unsicherheit des Volumenmischungsverhältnisses des NO-Kalibriergases.

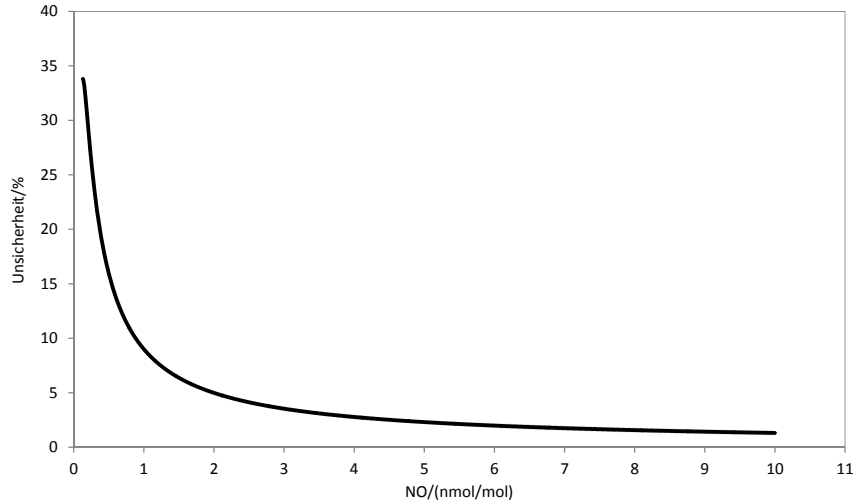


Abbildung 3.17: Unsicherheit bei der Bestimmung der Instrumentempfindlichkeit in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis des Kalibriergases.

Die Unsicherheit in den Zählraten δHK und δVK wird mit Gl. (3.16) berechnet. Aufgrund dieser Unsicherheit in den Zählraten ist der Empfindlichkeitsfehler (Gl. (3.23)) abhängig von den Zählraten und daher von dem beaufschlagten NO Mischungsverhältnis des Kalibriergases.

Abbildung 3.17 zeigt die Gesamtunsicherheit bei der Bestimmung der Empfindlichkeit gemäß Gl. (3.23). Mit zunehmendem NO Mischungsverhältnis des Kalibriergases nimmt der Fehler ab. Die Unsicherheit bei der Empfindlichkeitsbestimmung hängt hauptsächlich (ca. 65 %) von der Unsicherheit in der Kalibriergasherstellung und der statistischen Unsicherheit der Zählraten im Hauptkammermodus (ca. 25 %) ab. Die Unsicherheit der Zählrate im Vorkammermodus, die Unsicherheiten des bestimmten Offsets und des NANs beeinflussen die Empfindlichkeit zusammen nur zu ca. 10 %. Bei niedrigen Mischungsverhältnissen dominiert die Ungenauigkeit des MFC. Bei hohen Mischungsverhältnissen dominiert hingegen die statistische Unsicherheit der Zählraten im Hauptkammermodus.

Bei einem NO Mischungsverhältnis im Kalibriergas von 2,5 nmol/mol beträgt $\delta E \pm 4 \%$, bei 7,5 nmol/mol aufgerundet $\pm 2 \%$. Da das geringste NO Mischungsverhältnis, bei dem kalibriert wird, 2,5 nmol/mol beträgt, wird ein maximaler Fehler von 4 % bei der Bestimmung der Empfindlichkeit angenommen.

3.4.2 Unsicherheit der Bestimmung der Mischungsverhältnisse im Flug

Die Unsicherheit der Empfindlichkeitsbestimmung wird benötigt, um die Unsicherheit der gemessenen Werte während eines Flugs zu bestimmen. Nach Gl. (3.19) ergeben sich die im Flug gemessenen Mischungsverhältnisse als Funktion von HK Zählraten, Offset, Empfindlichkeit und des effektiven Untergrunds. Partiiell abgeleitet nach jeder Größe lässt sich der Fehler der Mischungsverhältnisbestimmung im Flug berechnen.

$$\delta[X] = \frac{1}{[E](1 - NAN)} \left[|\delta HK| - |\delta off| - |\delta VK| + \left| \frac{HK - VK - Off}{1 - NAN} \delta NAN \right| - \left| \frac{HK - VK - Off}{E} \delta E \right| \right] \quad (3.25)$$

δX steht für die Unsicherheit bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses von NO (δNO), NO_{yc} (δNO_{yc}) oder NO_c (δNO_c). δHK bzw. δVK bezeichnet die Unsicherheit der im Flug gemessenen Zählraten. δoff bezeichnet in diesem Fall die Abweichung der im Flug bestimmten Offsets von ihrem Mittelwert (s. Abschnitt 3.3.3). Durchschnittlich betragen die Abweichungen des Offsets vom Mittelwert 27 % im NO/NO₂-Kanal und 10 % im NO_y-Kanal (Stand 01.2012 bis 03.2012). E bezeichnet den Mittelwert der vor und nach dem Flug bestimmten Empfindlichkeit. Die Schwankungen in der Empfindlichkeit vor und nach einem Messflug sind kleiner (teilweise < 2 %) als die mit Gl. (3.23) bestimmte Unsicherheit der Empfindlichkeit. δE bezeichnet daher den (größeren; 4 %) Fehler der Empfindlichkeitsbestimmung im Labor.

Bei der Bestimmung der Mischungsverhältnisse von NO_y (B Kanal) und NO₂ (A Kanal; NO₂ Modus) muss zusätzlich die Unsicherheit der Konversionseffizienz berücksichtigt werden (vgl. Gl. (3.20)). Nach partiellem Ableiten von Gl. (3.18) ergibt sich für den Fehler der Konversionseffizienz für NO_y bzw. NO₂ (δKE_z) allgemein

$$\delta KE_z = \frac{1}{NO_2} \delta NO_{2-konv} + \frac{NO_{2-konv}}{NO_2^2} \delta NO_2. \quad (3.26)$$

Hier ist zu beachten, dass die NO_y Konversionseffizienz im Labor nur für NO₂ bestimmt wird (vgl. Abschnitt 3.3.2). Der Fehler der NO_y Konversionseffizienz könnte daher größer als der angenommene Wert sein. Fahey et al. (1985) geben an, dass die NO_y Komponenten HNO₃, N₂O₅ und PAN mit einer Effizienz > 95 % zu NO konvertiert werden. Die druckabhängige Konversionseffizienz wird regelmäßig im Labor ermittelt (s. Abschnitt 3.3.2). Es treten bei gleichen Drücken über mehrere Monate Unsicherheiten von bis zu 1 % (NO_y KE) bis 3 % (NO₂ KE) auf. Da diese den berechneten Fehler überlagern, werden die experimentell ermittelten Abweichungen als δKE herangezogen.

Der Gesamtfehler für NO_y berechnet sich durch partielles Ableiten von Gl. (3.20) nach

$$\delta NO_y = \frac{1}{KE_{NO_y}} \delta NO_{yc} + \left(1 - \frac{1}{KE_{NO_y}}\right) \delta NO + \frac{[NO] - [NO_{yc}]}{(KE_{NO_2})^2} \delta KE_{NO_y} \quad (3.27)$$

und für NO₂ durch partielles Ableiten von Gl. (3.21). Für die NO₂ Messung werden zwei Fehler angegeben. Einer für Messungen, die tagsüber stattfinden, der andere für Messungen während der Nacht. Da unter Abwesenheit von Licht NO innerhalb weniger Minuten in NO₂ umgewandelt wird (s. Abschnitt 2.5.1) fällt für Messungen nachts der [NO] Term weg. Der Gesamtfehler der NO₂ Messung δNO_{2n} berechnet sich daher mit

$$\delta NO_{2n} = \frac{1}{KE_{NO_2}} \delta NO_c + \frac{[NO_c]}{(KE_{NO_2})^2} \delta KE_{NO_2}. \quad (3.28)$$

Wird NO₂ tagsüber gemessen, gilt für den Gesamtfehler des NO₂ Mischungsverhältnisses δNO_{2d}

$$\delta NO_{2d} = \frac{1}{KE_{NO_2}} \delta NO_c - \frac{1}{KE_{NO_2}} \delta NO + \frac{[NO] - [NO_c]}{(KE_{NO_2})^2} \delta KE_{NO_2}. \quad (3.29)$$

Abbildung 3.18 zeigt den relativen Gesamtfehler der NO, NO_y und NO₂ Messung beispielhaft an Flügen vom 16.01.2012 (δNO_{2n}), 17.01.2012 (δNO_y und δNO) und 06.03.2012 (δNO_{2d}). Die

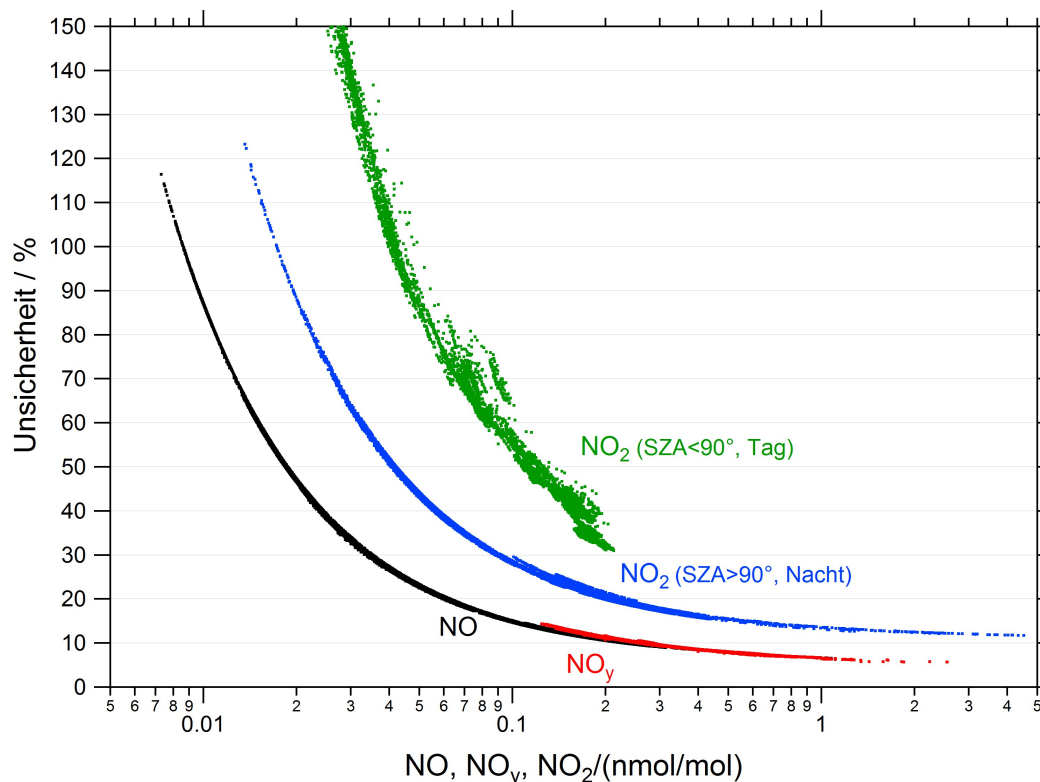


Abbildung 3.18: Relative Messunsicherheit von NO (schwarz), NO_y (rot) und NO_2 (blau: $\text{SZA} > 90^\circ$, Nacht, grün: $\text{SZA} < 90^\circ$, Tag).

Tabelle 3.3: Relative Messunsicherheiten von NO_y , NO_2 und NO aus Abbildung 3.18

nmol/mol	NO	NO_y	NO_2 Nacht	NO_2 Tag
0.05	22.5 %		42.5 %	90 %
0.1	15 %		27.5 %	53 %
0.5	8 %	8 %	15 %	
1	6.5 %	6.5 %	13 %	
2		5.5 %	12.5 %	

Flüge bilden typische Wertebereiche der NO_y , NO und NO_2 Mischungsverhältnisse ab. Tabelle 3.3 fasst die Fehler bei der Bestimmung einiger UTLS-typischer Mischungsverhältnisse zusammen.

3.4.3 Zusammensetzung der Gesamtunsicherheit

Abbildung 3.19 bis Abbildung 3.22 zeigen die Anteile verschiedener Größen am Gesamtfehler der jeweiligen Messung. Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, hängt die Genauigkeit der Messung von einer Reihe von Parametern ab, wie der Empfindlichkeitsbestimmung, der Schwankung der Zählraten, des Offsets und des NANs. Abbildung 3.19 zeigt wie die Einzelfehler zur Gesamtmessgenauigkeit der NO -Messung beitragen. Deren Anteile ändern sich mit dem Mischungsverhältnis. Bei geringen Mischungsverhältnissen wird der Gesamtfehler hauptsächlich durch die Schwankungen der Zählraten ($\delta H K$ und $\delta V K$) sowie durch $\delta o f f$ bestimmt. Mit steigendem Mischungsverhältnis steigt der Einfluss von δE auf den Gesamtfehler. Die Unsicherheit des NANs hat anteilig einen geringen Einfluss von maximal 6 % auf den Gesamtfehler. Bei der Bestimmung der Unsicherheit

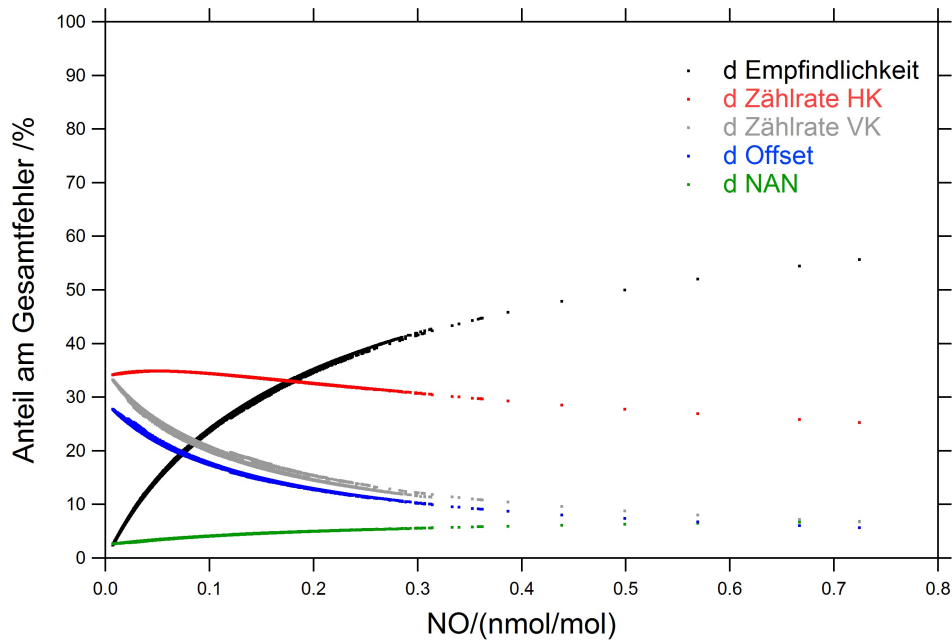


Abbildung 3.19: Anteile der einzelnen Fehler (NAN, Offset, Vorkammerzählrate, Hauptkammerzählrate und Empfindlichkeit) an dem Gesamtfehler des NO Mischungsverhältnisses (δNO).

des NO_y Mischungsverhältnisses wird zusätzlich die Unsicherheit der NO_y Konversionseffizienz berücksichtigt. Die Unsicherheit der Konversionseffizienz sowie die der Unsicherheit in der NO Konzentrationsbestimmung spielen eine untergeordnete Rolle (Abbildung 3.20). Dies liegt an der hohen Effizienz der Konversion, die bei ca. 0,98 liegt und an dem geringen NO Mischungsverhältnis und der daraus resultierenden geringen Fehler (vgl. Gl. (3.27)).

Die Bestimmung der NO_2 Gesamtunsicherheit (nachts) wird zusätzlich durch die Unsicherheit der Konversionseffizienz beeinflusst vgl. (Gl. (3.28) und Abbildung 3.21).

Bei der Bestimmung der NO_y und NO_2 Gesamtunsicherheit tagsüber spielt zusätzlich die Unsicherheit in der Bestimmung des NO Mischungsverhältnisses eine Rolle (s. Gl. (3.27), Gl. (3.29), Abbildung 3.20, Abbildung 3.22). Dies ist der Grund für die Streuung der Gesamtunsicherheit von NO_y und v.a. NO_2 (tagsüber) in Abhängigkeit des jeweiligen Mischungsverhältnisses (s. Abbildung 3.18). Während die Unsicherheiten bei NO allein vom Mischungsverhältnis abhängig sind, streuen die Unsicherheiten der NO_2 Messungen bei konstantem Mischungsverhältnis. Um das NO_2 Mischungsverhältnis zu berechnen wird NO von NO_c subtrahiert, und anschließend durch die Konversionseffizienz dividiert (s. Gl. (3.21)). Trotz unterschiedlichen NO und NO_c Mischungsverhältnissen (und damit einhergehend unterschiedliche Unsicherheiten) kann ein und dasselbe NO_2 Mischungsverhältnis berechnet werden. Bei der NO Bestimmung ist jedem Mischungsverhältnis genau eine Unsicherheit zugeordnet.

Bei der Bestimmung der NO_y und NO_2 Mischungsverhältnisse nachts werden Variationen der Unsicherheit durch Änderung der Konversionseffizienzen verursacht. Die Konversionseffizienz von NO_2 ist davon stärker betroffen als die von NO_y , da sie eine größere Druckabhängigkeit aufweist.

3.4.4 Weitere Fehler

Nach Einbeziehung aller bekannten Unsicherheiten ergibt sich für jeden Messwert ein vom Mischungsverhältnis abhängiger Fehler. Allerdings gibt es noch weitere Unsicherheiten, deren Ein-

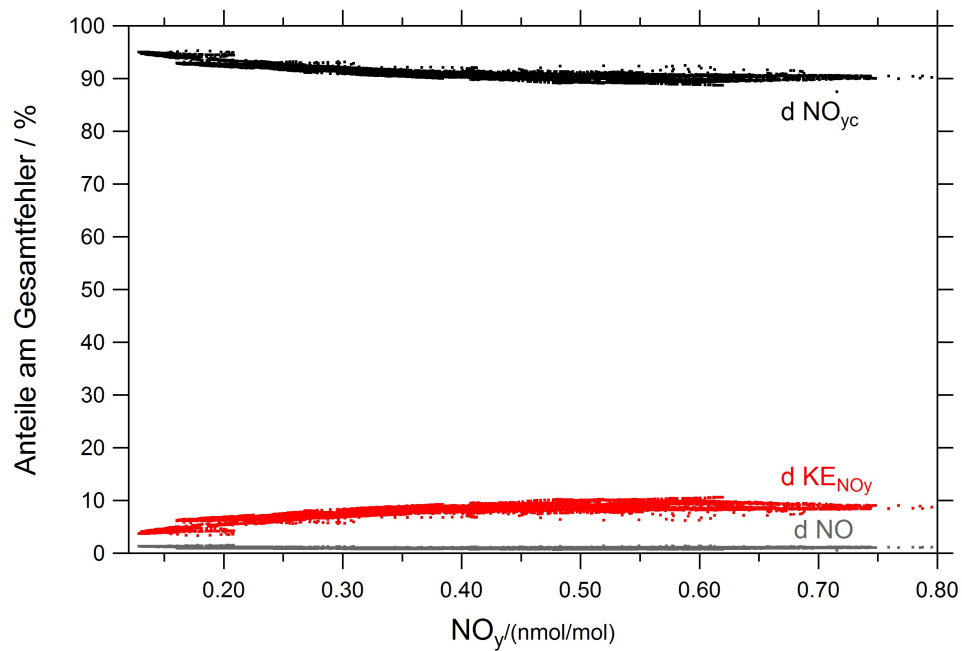


Abbildung 3.20: Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO_{yc} und NO Mischungsverhältnisses und KE_{NOy}) am Gesamtfehler der NO_y Messung (δNO_y).

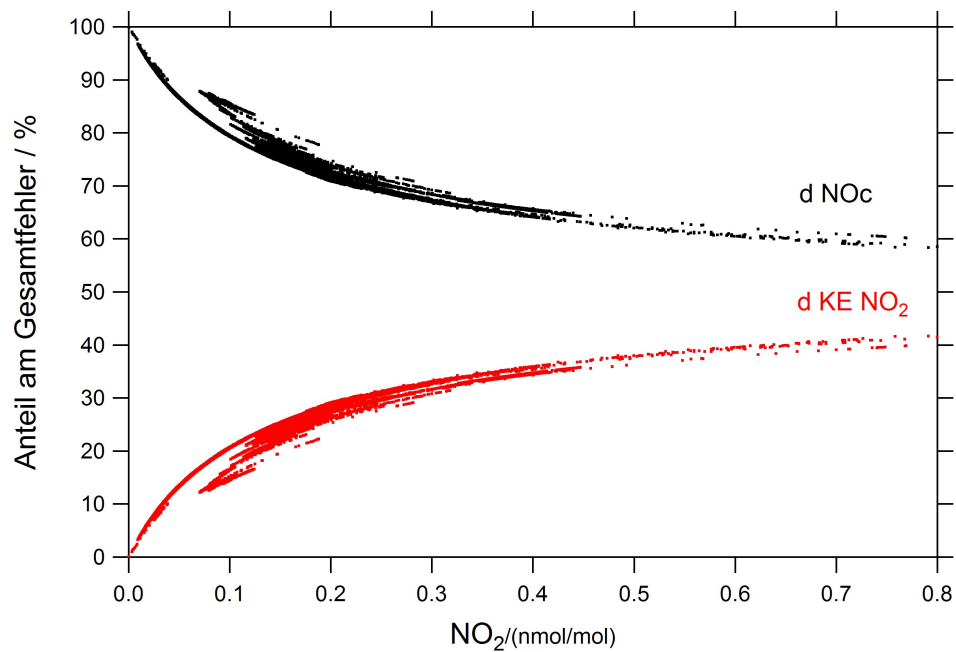


Abbildung 3.21: Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO_c Mischungsverhältnisses und KE_{NO_2}) am Gesamtfehler der NO_2 Messung (Messung nachts; δNO_{2n}).

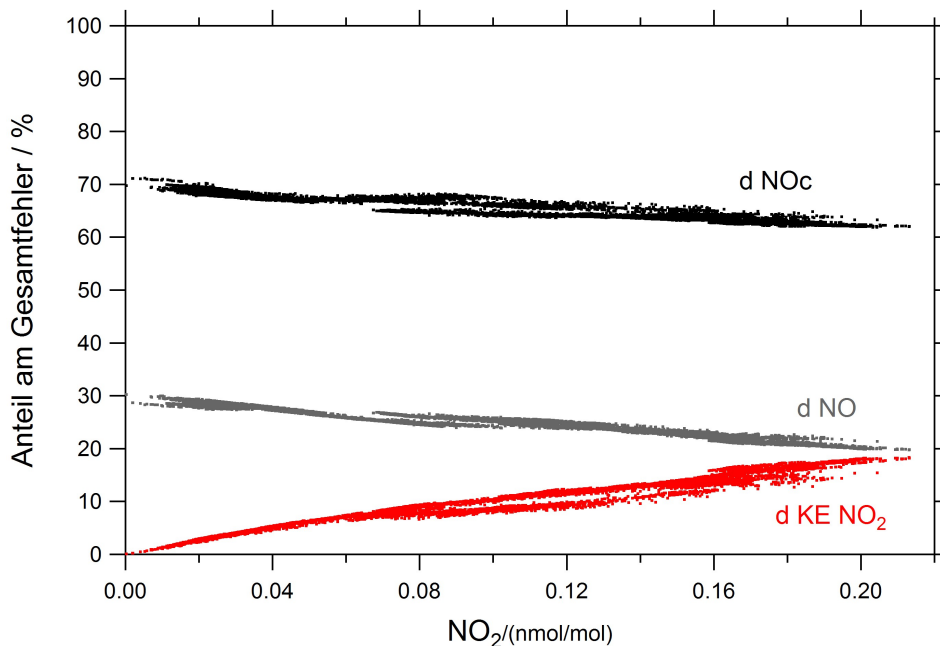


Abbildung 3.22: Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO_c und NO Mischungsverhältnisses und KE_{NO_2}) am Gesamtfehler der NO_2 Messung (Messung tagsüber; δNO_{2d}).

fluss schwierig zu quantifizieren ist. Dies sind Fehler, die durch die Umwandlung von nicht- NO_y oder nicht- NO_2 Molekülen im NO_y oder NO_2 Konverter zustande kommen.

Im NO_y Konverter kann die Umwandlung von NH_3 , CH_3CN und HCN Querempfindlichkeiten hervorrufen. Die Umwandlung von NH_3 und CH_3CN sind wahrscheinlich zu vernachlässigen, nicht aber die von HCN (s. Abschnitt 3.2.3). NO kann in den Leitungen zu NO_2 umgewandelt werden. Der Fehler durch die Umwandlung von NO zu NO_2 innerhalb der Leitungen beträgt wahrscheinlich 1 % bis 3 % (vgl. Abschnitt 3.2.4). Zudem können Leitungsverluste zu weiteren Unsicherheiten im detektierten Signal führen.

Diese Art von Fehlern kann unter Umständen weitaus größere Unsicherheiten in die Messungen bringen, als die, die durch die Fehlerrechnung erfasst wurden.

4 Aufbau eines NO₂ Messsystems für CARIBIC

Nachts wird NO durch die Reaktion mit O₃ vollständig zu NO₂ umgewandelt. Daher konnte nachts vom CARIBIC Stickoxidmesssystem nur NO_y gemessen werden. Um auch zu diesen Zeiten mehr Informationen über die Zusammensetzung der Stickoxide in der UTLS zu erhalten, etwa 55 % aller Flüge finden nachts statt, wurde der NO Kanal um einen Photolysekonverter erweitert und im Labor und während der Messflüge erprobt. Neben der Einstellung, tagsüber NO_y und NO, und nachts NO_y und NO₂ zu messen, kann das Messinstrument auch zur Messung von NO und NO₂ tagsüber eingesetzt werden. Dies ist gerade im Hinblick auf die Photochemie der UTLS Region von großer Bedeutung.

Photolysekonverter photodissoziieren mittels einer Lichtquelle, die im geeigneten Wellenlängenbereich strahlt, NO₂ Moleküle zu NO. NO wird mittels Chemilumineszenz detektiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein NO₂ Konverter für das bestehende CARIBIC Stickoxidmesssystem aufgebaut. Das folgende Kapitel geht zuerst auf die Arbeitsweise des Converters ein. Außerdem wird auf Querempfindlichkeiten, die durch photolytischen oder thermischen Zerfall von nicht-NO₂-Molekülen entstehen können, eingegangen. Im letzten Abschnitt wird die Qualität der NO₂ Messung überprüft, indem gemessenes NO₂ während eines Flugs mit berechnetem NO₂ verglichen wird. Die NO₂ Berechnung erfolgt mit Hilfe eines einfachen photostationären Gleichgewichts zwischen NO₂ Bildung aus NO und O₃, und NO₂ Zerfall aufgrund von Lichtquanten.

4.1 Messprinzip der NO₂ Messung

NO₂ beeinflusst maßgeblich die Ozonchemie in der UTLS Region. Durch katalytische Reaktionszyklen mit NO kommt es zur Ozonbildung in der Troposphäre und zum Ozonabbau in der Stratosphäre (vgl. Abschnitt 2.5.2). Ein bewährtes Verfahren zur NO₂ Messung stellt die Konversion von NO₂ zu NO mit anschließender Detektion mittels eines CLD dar. Die größte Schwierigkeit der NO₂ Messung sind Interferenzreaktionen anderer Stickoxidverbindungen. Diese Verbindungen können im Konverter photolysiert oder durch thermische-, chemische- oder Wandreaktionen ebenfalls zu NO konvertiert werden.

Nach Entdeckung der Chemilumineszenzreaktion von NO₂ und der Entwicklung von Chemilumineszenzdetektoren (Fontijn et al., 1970) wurden erste Systeme zur Bestimmung von NO₂ entwickelt. Sie bestanden aus Molybdän- oder Karbonreaktionskammern (Winer et al., 1974). Diese wurden beheizt, damit durchströmendes NO₂ katalytisch zu NO zerfällt und anschließend mit einem CLD nachgewiesen werden kann. Winer et al. (1974) haben beheizte Metallkonverter hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht und festgestellt, dass neben NO₂ auch weitere Stickoxidverbindungen (PAN, HNO₃) umgewandelt und detektiert werden. Das durch beheizte Metallkonverter bestimmte NO₂ ist daher nicht als Summe von NO und NO₂, sondern als Summe gasförmiger Stickoxide zu bezeichnen (Winer et al., 1974).

Neben der Katalyse stellt die Photolyse mit anschließender Detektion durch einen CLD eine andere Methode der NO₂ Konversion dar. Als Lichtquellen dienen Dampfampfen (Xenon(Xe)- ,

Halogen-Metall- und Quecksilberdampf Lampen (Hg)) oder LEDs (Ryerson et al., 2000; Kley und McFarland, 1980; Parrish et al., 1990; Gao et al., 1994; Sadanaga et al., 2010). Der Vorteil dieser Photolysekonverter besteht in der Aufspaltung der Bindung von NO und O im NO₂ Molekül durch Strahlung der entsprechenden Wellenlänge (ca. 300 nm bis 420 nm). Unter zusätzlicher Verwendung optischer Filter kann der abgestrahlte Wellenlängenbereich der Lampen eingegrenzt werden, so dass die Konversion anderer Stickoxidverbindungen, die auch im abgestrahlten Wellenlängenspektrum der jeweiligen Lampe photodissoziiert werden, reduziert werden kann. Xenondampf Lampen konvertieren NO₂ bei Aufenthaltszeiten von 2 s - 5 s in der Photolysekammer zu 25 % bis 60 % (z. B. Ridley et al., 1994; Parrish et al., 1990; Schlager et al., 1997; Ridley et al., 2000). Metallhalid Lampen erreichen hingegen eine NO₂ Konversion von 56 % bei einer Aufenthaltszeit von 1,1 s (Del Negro et al., 1999). Die Nachteile der Dampf Lampen sind zum einen relativ geringe Konversionseffizienzen von teilweise unter 50 % bei relativ langen Aufenthaltszeiten von 2 s - 6 s in der Photolysekammer (Ryerson et al., 2000, und darin enthaltene Literatur). Zum anderen führt die Erwärmung der Dampf Lampen zur vermehrten Abgabe von Strahlung im Infrarotbereich. Um diesen unerwünschten Effekt zu begrenzen, werden sie gekühlt. Die Lebensdauer einer Dampf Lampe beträgt ca. 200 h bis 1500 h.

Ein weiteres Verfahren stellt die direkte NO₂ Messung (Nachweis von NO₂ ohne Konversion zu NO) mittels flüssigem Luminol (C₈H₇N₃O₂) dar (Wendel et al., 1983; Sluis et al., 2010). Luminol emittiert Licht bei der chemischen Reaktion mit NO₂. Diese Chemilumineszenzreaktion kann mittels einer Photodiode oder einem Photomultiplier aufgezeichnet werden. Daneben gibt es noch zahlreiche weitere indirekte und direkte Methoden, um NO₂ nachzuweisen. Hierzu gehören spektroskopische Methoden wie beispielsweise das von Sandholm et al. (1990) eingesetzte PF/TP-LIF (Photofragmentation Two-Photon Laser-Induced Fluorescence) Verfahren, DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy; Platt und Perner (1980)), das von Li et al. (2004) eingesetzte TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) und das von Lee et al. (2011) eingesetzte TILDAS (Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer) Verfahren oder die von Keabian et al. (2008) angewandte CAPS (Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy) Methode. Die spektroskopischen Verfahren zeichnen sich durch hohe Genauigkeiten und hohe Empfindlichkeiten aus. Allerdings sind die Instrumente teilweise groß, schwer, teuer und aufwendig im Betrieb. Sie erfüllen nicht alle Anforderungen, die an ein flugzeuggetragenes, automatisch betriebenes Messinstrument gestellt werden: geringes Gewicht, geringe elektrische Leistung, kurze Aufenthaltszeiten des Probengases in der Photolysekammer, eine hohe NO₂ Konversionseffizienz und geringe Querempfindlichkeiten. Für automatisierte, flugzeuggetragene Messsysteme wie bei CARIBIC eignet sich die Photolyse von NO₂ mit anschließender Detektion durch den CLD. Sie wird häufig eingesetzt (Demerjian, 2000) und ist einfach in der Handhabung. Da viele Interferenzen dem breiten Wellenlängenbereich der Dampf Lampen geschuldet sind, setzt man seit den 90er Jahren blaue LEDs (Light Emitting Diodes; Leuchtdioden) zur Konversion von NO₂ ein (Sadanaga et al., 2010; Pollack et al., 2010). UV emittierende LEDs bestehen aus Indiumgalliumnitrid (InGaN) oder Galliumnitrid (GaN). Ihr Wirkungsgrad beträgt 20 % (zum Vergleich: Glühbirne 2 %). Daher kann auf den Einbau schwerer Kühlsysteme, wie es bei Dampf Lampen häufig der Fall ist, verzichtet werden. Eine geringere Bandbreite der Strahlung verringert Interferenzen von Gasen, die ähnliche Wirkungsquerschnitte wie NO₂ haben (z. B. HNO₂ und BrONO₂). Auf das Thema Querempfindlichkeiten wird in Abschnitt 4.2.3 ausführlich eingegangen.

Für die CARIBIC NO₂ Messung wurde ein kommerziell verfügbarer Blue Light Konverter (BLC) der Firma Metcon gewählt (s. Abbildung 4.1). Dieser zeichnet sich durch geringes Gewicht (< 1 kg) und geringe Größe (leicht in das bestehende System zu integrieren), eine lange Lebensdauer der LEDs (> 5000 h; ca. 833 CARIBIC Flüge) und geringe Leistung (150 W) aus; wichtige Aspekte bei Flugzeugmessungen. Zwei 395 nm LED-Module, bestehend aus einer Reihe mehrerer LED Chips mit niedriger Verlustleistung, befinden sich an jedem Ende der Photolysezelle. Die

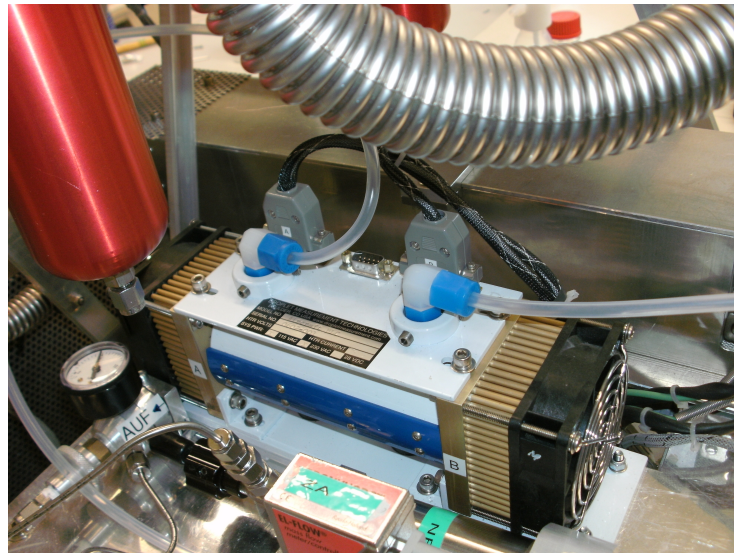


Abbildung 4.1: Metcon Blue Light Photolysekonverter im CARIBIC-Stickoxid-Einschub.

Photolysekammer hat ein geringes Volumen von 115 ml, so dass eine kurze Aufenthaltsdauer (ca. 1,2 - 1,6 s unter Flugbedingungen) der Probenluft in der Kammer gewährleistet werden kann.

Fuchs et al. (2010) haben NO_2 Messungen mit einem BLC (Droplet Measurement Technologies) und mit spektroskopischen Verfahren in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR in Jülich verglichen und fanden Übereinstimmungen aller Verfahren, die in den Bereichen der jeweiligen Fehlergrenzen lagen. Sadanaga et al. (2010) entwickelten einen BLC und erhielten beim Vergleich mit LIF Spektroskopie innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse. Pollack et al. (2010) verglichen drei LEDs. Eine davon ist in einem kommerziellen BLC von Droplet Measurement Technologies integriert. Die Spektren der LEDs des getesteten BLC und der LEDs des auf CARIBIC eingesetzten Konverters von Metcon sind vergleichbar (350 - 420 nm, maximale Intensität bei 395 nm). Sie weisen die geringsten Querempfindlichkeiten zu HNO_2 , BrONO_2 und ClNO_2 auf (näheres zu Querempfindlichkeiten in Abschnitt 4.2.3).

4.2 Der CARIBIC BLC

Um mit dem CARIBIC Stickoxidmesssystem zusätzlich zu NO und NO_y auch NO_2 messen zu können, musste das bestehende Instrument modifiziert werden. Hierzu wurde vor dem CLD im NO -Kanal der Blue Light Konverter eingebaut (s. Abbildung 3.6). In diesem Abschnitt wird untersucht, ob mit dem BLC NO_2 gemessen werden kann, wie verlässlich die Messungen sind und ob diese tagsüber und nachts durchgeführt werden können.

4.2.1 Der Blue Light Converter (BLC)

Hauptbestandteile des Metcon Blue Light Konverters sind die LED Lichtquellen und die Reaktionskammer (s. Abbildung 4.2). Ein Rahmen aus Aluminium hält die einzelnen Bestandteile zusammen. An beiden Enden des Rahmens sind Wärmeableiter angebracht. Sie bestehen aus einem Basisblech und mehreren sogenannten Pins. Ventilatoren führen die erwärmte Luft vom

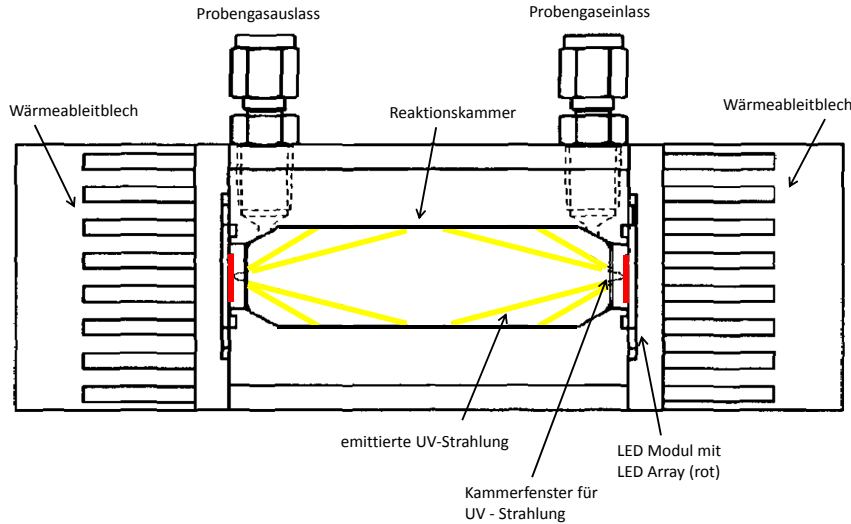


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Blue Light Photolysekonverters (modifiziert nach: Buhr (2007))

Rahmen weg. Innerhalb des Rahmens befindet sich die zylinderförmige Reaktionskammer. Sie ist aus reflektierendem Material gefertigt. Die LED Module sind zwischen den Wärmeableitblechen und den Enden der Reaktionskammer angebracht. Sie bestehen aus einer Halterung und einem Array aus 60 LEDs. An beiden Enden der Reaktionskammer befinden sich Fenster aus Quarzglas, so dass die UV-Strahlung in die Reaktionskammer gelangen kann. Der Probengasstrom gelangt über die Einlassleitung (aus PFA, Swagelock, USA) des Konverters in die Reaktionskammer. Hier wird das NO₂ durch die UV-Strahlung der LED und der diffus reflektierten UV-Strahlung von der Kammeroberfläche zu NO photolysiert. Der Probengasstrom gelangt durch den Auslass zum CLD.

4.2.2 Konversionseffizienz

Das im Probengas enthaltene NO₂ wird von den LEDs bei Wellenlängen von ca. 395 nm in NO und atomaren Sauerstoff aufgespalten. In der Messzelle laufen, wie in der Atmosphäre, die Reaktionen Gl. (2.3) und Gl. (2.4) ab.

Die Änderungsrate von NO₂ innerhalb der Messzelle ergibt sich aus

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -J_1 [NO_2] + k_1 [NO][O_3], \quad (4.1)$$

und von NO aus

$$\frac{d[NO]}{dt} = J_1 [NO_2] - k_1 [NO][O_3]. \quad (4.2)$$

Die Terme mit dem negativen Vorzeichen beschreiben die NO bzw. NO₂ Verlustprozesse. Hierbei bezeichnen [NO], [O₃] und [NO₂] die Konzentrationen von NO, O₃ und NO₂ in der Kammer. k₁ (s. Gl. (2.3)) ist der Ratenkoeffizienten der Reaktion von NO mit O₃. J₁ stellt die Photolyse rate von NO₂ dar und ist das über alle Wellenlängen integrierte Produkt der Flussmenge der Strahlungsquelle ϕ_λ (Photonenfluss in Photonen/(cm² s)), dem leicht temperaturabhängigen NO₂ Absorptionsquerschnitt σ_λ (in cm²/Molekül) und der Quantenausbeute der Photonendissoziation

Q_λ (in Molekül/Photon).

$$J = \int \phi_\lambda \sigma_\lambda Q_\lambda d\lambda \quad (4.3)$$

Aus den Differentialgleichungen Gl. (4.1) und Gl. (4.2) ergeben sich die Geschwindigkeitsgesetze

$$[NO_2](\tau) = \frac{k1[O_3][NO]_0}{J1 + k1[O_3]} [1 - e^{-(J1+k1[O_3])\tau}] + \frac{[NO_2]_0}{J1 + k1[O_3]} [k1[O_3] + J1 e^{-(J1+k1[O_3])\tau}] \quad (4.4)$$

für NO_2 und

$$[NO](\tau) = \frac{k1[O_3][NO]_0}{J1 + k1[O_3]} [J1 + k1[O_3] e^{-(J1+k1[O_3])\tau}] + \frac{J1[NO_2]_0}{J1 + k1[O_3]} [1 - e^{-(J1+k1[O_3])\tau}] \quad (4.5)$$

für NO (Gao et al., 1994). Die Aufenthaltsdauer in der Photolysezelle wird durch τ , die NO sowie NO_2 Konzentration im Probengasfluss beim Eintritt in die Messzelle durch $[NO_2]_0$ und $[NO]_0$ gekennzeichnet. τ kann mit

$$\tau = \frac{VPT_0}{QP_0T} \quad (4.6)$$

mit V als Volumen der Photolysekammer, P als Druck in der Kammer, Q als Massendurchfluss, T als Temperatur in der Kammer und P_0 und T_0 als Standarddruck und -temperatur bestimmt werden.

Die Konversionseffizienz bezeichnet das Verhältnis des zu NO umgewandelten NO_2 (ΔNO_2) zur NO_2 Konzentration des Probengasstroms beim Eintritt in die Messzelle:

$$KE_{NO_2} = \frac{\Delta[NO]}{[NO_2]_0}. \quad (4.7)$$

Der letzte Term in Gl. (4.5)

$$\frac{J1[NO_2]_0}{J1 + k1[O_3]} [1 - e^{-(J1+k1[O_3])\tau}] \quad (4.8)$$

bezeichnet ΔNO_2 (Gao et al., 1994). Die Konversionseffizienz berechnet sich aus

$$KE_{NO_2} = \frac{J1(1 - e^{-(J1+k1[O_3])\tau})}{J1 + k1[O_3]}. \quad (4.9)$$

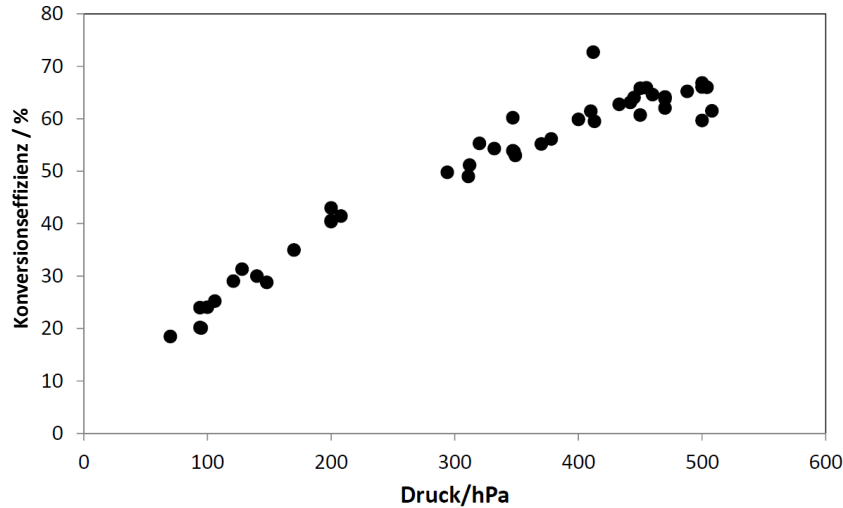


Abbildung 4.3: Druckabhängige NO₂ Konversionseffizienzen. Experimentell bestimmt zwischen November 2009 und Februar 2012.

Der zu NO konvertierte Anteil ist eine Funktion von τ und J_1 und wird durch diese limitiert. Bei einem kommerziell erhältlichen Konverter kann J allerdings nicht beliebig gewählt werden (Kley und McFarland, 1980). LEDs und Dampf lampen zur NO₂ Photolyse wurden gewählt, da sie eine hohe Photolyserate besitzen. In der Atmosphäre beträgt die NO₂ Photolyse bis ca. 0,013 1/s. Da die Photolyserate der UV-Strahlung der LEDs im BLC viel höher ist, kann $k_1[O_3]$ (ca. 0,009 1/s bei 20 °C, 250 hPa und 100 nmol/mol O₃) vernachlässigt werden und Gl. (4.10) vereinfacht sich zu (Kley und McFarland, 1980)

$$KE_{NO_2} = 1 - e^{-J_1\tau}. \quad (4.10)$$

Da die Konversionseffizienz im Labor experimentell ermittelt werden kann, die Photolyserate aber unbekannt ist, kann durch Umstellen der Gleichung nach J_1 die unbekannte Photolyserate der UV-Strahlung der LED berechnet werden. Bei einer Aufenthaltszeit von 1,2 s und einer Konversionseffizienz von 45 % ergibt sich eine Photolyserate von ca. 0,5 1/s.

Die Konversionseffizienz des Blue Light Konverters als Funktion des Drucks wird, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, experimentell ermittelt (s. Abbildung 4.3). Für den Metcon Blue Light Konverter ergeben sich Konversionseffizienzen zwischen 66 % bei einem Druck von 500 hPa und 20 % bei einem Druck von 90 hPa. Typische Drücke während eines Flugs betragen zwischen 200 hPa und 350 hPa, die mittlere Konversionseffizienz von NO₂ liegt in diesem Bereich bei 50 %. Die Druckabhängigkeit resultiert aus der kürzeren Aufenthaltszeit im Konverter bei niedrigen Drücken. Um die Konversionseffizienz mit denen anderer Konverter in der Literatur zu vergleichen, wurde der Druck mit Gl. (4.6) in Aufenthaltszeiten umgerechnet. Abbildung 4.4 zeigt die Konversionseffizienz des BLC und einiger anderer Konverter in Abhängigkeit der Aufenthaltsdauer in der Photolysekammer. Typische Aufenthaltszeiten in der Kammer des BLC auf Flugniveau betragen zwischen 1,2 s und 1,6 s. Zwar erreichen Konverter mit Xenon-Dampflampen (Ridley et al., 2000; Dias-Lalcaca et al., 1998) oder Metall-Halid-Lampen (Del Negro et al., 1999) ähnlich hohe bis höhere Konversionseffizienzen, allerdings ist die benötigte Leistung der Konverter mindestens 2,7 mal so hoch wie die des BLC. Für das Stickoxidmesssystem im CARIBIC Container steht nur eine begrenzte elektrische Leistung zur Verfügung, daher ist eine sparsame Photolyse-lampe nötig. Der Blue Light Konverter benötigt nur 150 W und ist daher für den Einsatz auf

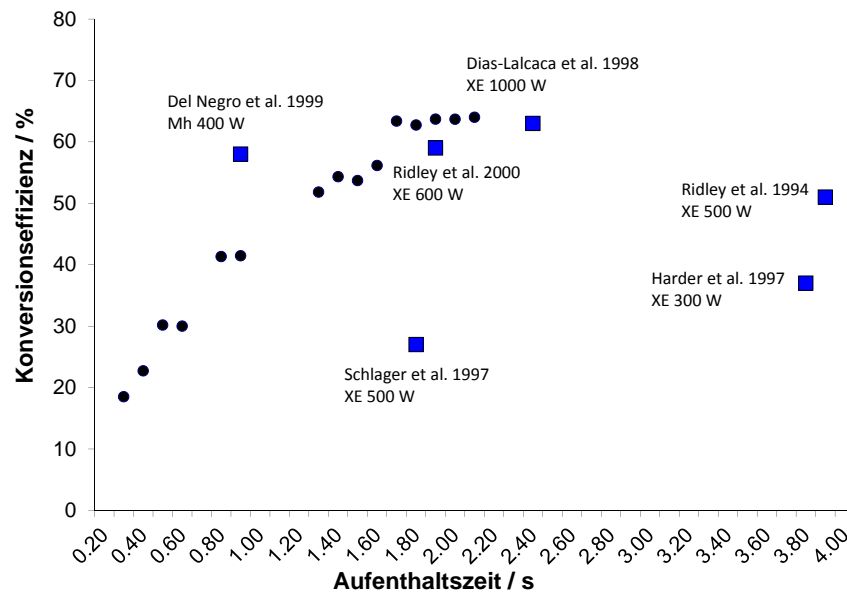


Abbildung 4.4: Konvertereffizienz des BLC in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit in der Photolysekammer im Vergleich mit Konversionseffizienzen anderer Konverter aus der Literatur. Schwarz: BLC. Blau: Konversionseffizienz anderer Konverter aus der Literatur. Xe=Xenon. Mh=Halogen Metall. (Daten aus: Del Negro et al. (1999); Dias-Lalcaca et al. (1998); Ridley et al. (2000); Schlager et al. (1997); Ridley et al. (1994); Harder et al. (1997). Zitiert nach: Ryerson et al. (2000).

CARIBIC geeignet. Es ist keine zusätzliche Hochspannungsquelle nötig, wie z. B. für Xenon-Dampflampen. Hinzu kommt die längere Lebensdauer der LEDs. Zudem ist die Aufenthaltszeit der Probenluft in den anderen gezeigten Konverter oft um ein vielfaches höher. Um mögliche Interferenzen zu vermeiden, und um eine hohe zeitliche Auflösung der Messung zu erreichen, sollte die Aufenthaltszeit so kurz wie möglich sein.

4.2.3 Querempfindlichkeiten mit anderen Spurengasen

Die größte Schwierigkeit der NO_2 Messung liegt in der Umwandlung anderer Spurengase zu NO_2 oder NO im Konverter. Querempfindlichkeiten vergrößern die Unsicherheit der Messung. Mögliche Querempfindlichkeit erzeugende Spurengase sind die Stickoxidverbindungen

- HNO_3 (Hydrogennitrat oder Salpetersäure)
- $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$ ($=\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$) (Peroxyacetylnitrat, PAN)
- NO_3 (Nitratradikal)
- N_2O_5 (Distickstoffpentoxid)
- HONO (Hydrogennitrit oder salpetrige Säure)
- ClONO_2 (Chlornitrat)
- BrONO_2 (Bromnitrat)
- HO_2NO_2 ($=\text{HNO}_4$) (Peroxoalpersäure, PNA)
- $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ (Methylperoxynitrat, MPN)

Diese Verbindungen können durch Photolyse, thermischen Zerfall oder durch Reaktionen an der Konverteroberfläche ebenso wie NO_2 umgewandelt werden (Bradshaw et al., 1999; Gao et al.,

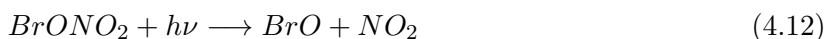
1994; Browne et al., 2011). Das detektierte Signal wäre somit ein Mischsignal, welches nicht allein dem NO₂ zugeordnet werden könnte. Aus diesem Grund werden im Folgenden Querempfindlichkeiten infolge von Photolyse, thermischem Zerfall und Wandreaktionen im Einzelnen diskutiert.

4.2.3.1 Photolytischer Zerfall

Die LEDs im BLC emittieren Licht im Spektralbereich von 385 nm bis 405 nm. Der Anteil der jeweiligen Verbindung, der im vom BLC abgestrahlten Licht zerfällt, hängt vom jeweiligen Wirkungsquerschnitt (hier: Absorptionsquerschnitt) und der Quantenausbeute (QA) ab (s. Gl. (4.3)). Abbildung 4.5 zeigt die Absorptionsquerschnitte möglicher photolytisch interferierender Gase, die Quantenausbeute von NO₂, den Hauptspektralbereich der LED und zum Vergleich den Spektralbereich einer Hg-Dampflampe. Da sich der Spektralbereich der LED nahe am abfallenden Ast der Quantenausbeute befindet, ist zwar die Konversionseffizienz geringer als bei anderen Konvertern, deren Spektralbereiche im Maximalbereich der Quantenausbeute liegen, dafür sind aber die Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen geringer (Pollack et al., 2010).

Damit eine der eingangs genannten Verbindungen Querempfindlichkeiten zur NO₂ Messung erzeugt, müssen der Absorptionsquerschnitt und die Quantenausbeute im Spektralbereich der LED > 0 sein. Diese Voraussetzungen erfüllen NO₃, HNO₂ und BrONO₂ (vgl. Abbildung 4.5). Die Absorptionsquerschnitte von N₂O₅ und ClONO₂ weisen zwar Überlappungen mit dem Absorptionsquerschnitt von NO₂ auf, allerdings ist dieser Bereich so gering, dass Querempfindlichkeiten durch photolytischen Zerfall dieser beiden Gase vernachlässigbar sind. Von HNO₃, PAN, CH₃O₂NO₂ und HO₂NO₂ sind keine Querempfindlichkeiten durch photolytischen Zerfall zu erwarten, da ihre Absorptionsquerschnitte sich nicht im Spektralbereich des NO₂ Absorptionsquerschnitts befinden (Sander et al., 2011).

Im Photolysekonverter können folgende Reaktionen ablaufen (Sander et al., 2011):



Der Beitrag interferierender Gase kann aus dem Verhältnis ihrer Photolyse rate zur Photolyse rate von NO₂ abgeschätzt werden. Durch die Annahme, dass die Quantenausbeute von HONO, BrONO₂ und NO₃ 1 ist, bekommt man eine Obergrenze der Querempfindlichkeit. Durch Integrieren der Wirkungsquerschnitte erhält man Anteile von 6 % BrONO₂, 10 % HONO und 1 % NO₃ an der NO₂ Konversion. Das bedeutet, dass bei 1,6 nmol/mol BrONO₂, 1 nmol/mol HONO und 10 nmol/mol NO₃ ein zusätzliches NO₂ Signal von 0,1 nmol/mol nachgewiesen wird, was in etwa dem Mischungsverhältnis von NO₂ in der Tropopausenregion entspricht.

Im Folgenden wird untersucht, ob die möglicherweise interferierende Spurengase BrONO₂, HONO und NO₃ überhaupt in den erforderlichen Mischungsverhältnissen in der UTLS vorkommen. Atmosphärische Bromverbindungen (Br_y) wurden bisher selten gemessen. BrONO₂ wird innerhalb des sichtbaren Spektralbereichs photolysiert. Seine Lebensdauer beträgt einige Minuten in der oberen Troposphäre. BrONO₂ wird durch die Reaktion $BrO + NO_2 + M \longrightarrow BrONO_2 + M$ gebildet und stellt nachts eine der Hauptreservoirverbindungen für Br_y dar (Lary, 1996). Richter et al. (2002) schätzen aufgrund von DOAS Messungen, dass in der unverschmutzten, gleichmäßig durchmischten Troposphäre die BrO Konzentration 0,75 bis 2 pmol/mol beträgt. Während AASE II (Airborne Arctic Stratospheric Expedition) wurden durchschnittlich 5,4 pmol/mol BrO in der

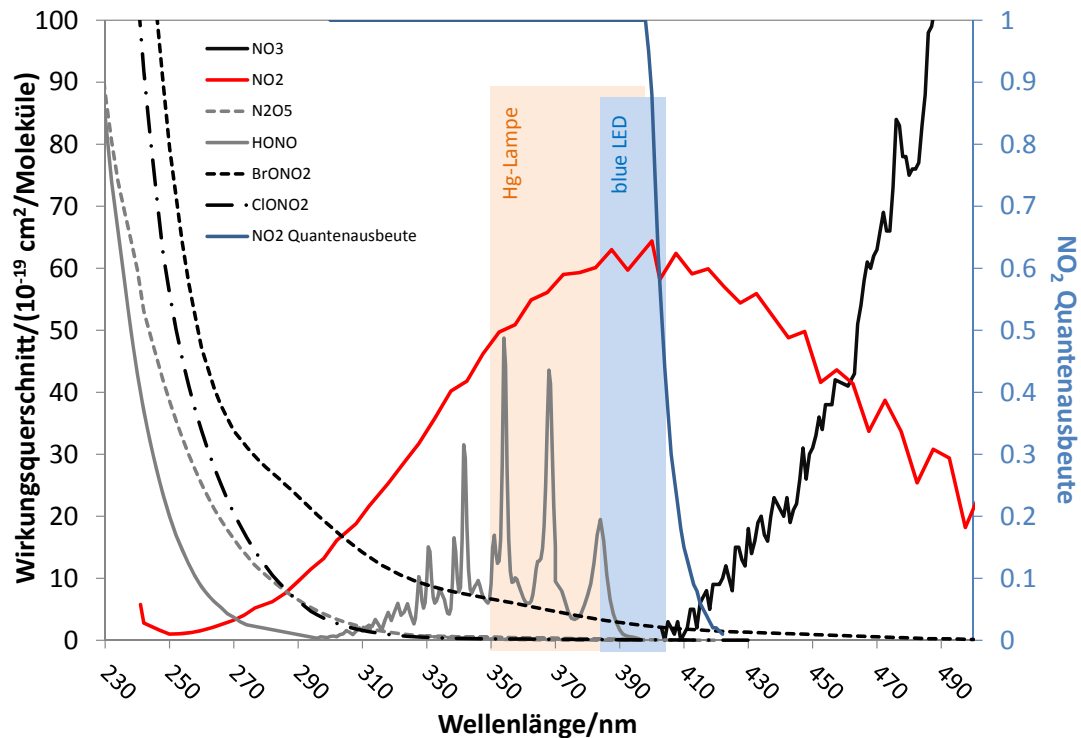


Abbildung 4.5: Arbeitsbereich des NO_2 Konverters, NO_2 -Quantenausbeute und Wirkungsquerschnitte verschiedener Gase. Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeute aus Sander et al. (2011).

arktischen Stratosphäre und den mittleren Breiten gemessen (Avallone et al., 1995). Querempfindlichkeiten durch BrONO_2 sind aufgrund der geringen atmosphärischen Konzentrationen und einer geringen Photolyserate im NO_2 Konverter vernachlässigbar.

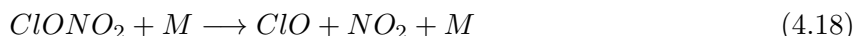
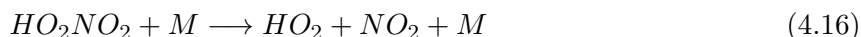
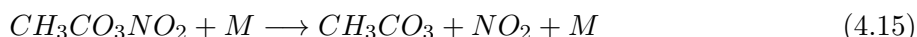
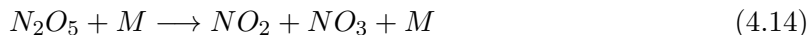
Auch von HONO gibt es nur wenige Messungen in der Tropopausenregion. Die Konzentration ist so gering, dass sie häufig unter der Nachweisgrenze (wenige pmol/mol) der Messinstrumente liegt. Messungen werden häufig in der verschmutzten Stadtgrenzschicht (Ren et al., 2003; Dusanter et al., 2009), oder, wenn in Tropopausenhöhe, in Flugzeugabgasen (Jurkat et al., 2011) durchgeführt. Zhang et al. (2009) haben Vertikalprofile von HONO über bewaldetem Gebiet in Nordamerika bis in 2,5 km Höhe durchgeführt. In der freien Grenzschicht betragen HONO Mischungsverhältnisse 4 pmol/mol bis 17 pmol/mol, wobei eine Abnahme mit zunehmender Höhe beobachtet wird. Querempfindlichkeiten zu HONO sind aufgrund der geringen atmosphärischen Konzentrationen und einer geringen Photolyserate im NO_2 Konverter vernachlässigbar.

Auch von NO_3 existieren wenige Messungen in der freien Troposphäre. Tagsüber wird NO_3 schnell photolysiert. Brown et al. (2007) haben während der NOAA P-3 “New England Air Quality Study“ Kampagne im Sommer 2004 NO_3 bis in 3 km Höhe gemessen. Die Konzentrationen waren extrem gering und ihr Beitrag tagsüber zu NO_y vernachlässigbar und nachts minimal ($< 0,1\%$ für $Z > 1$ km). Carslaw et al. (1997) haben im Frühling und Herbst 1994 in Norfolk/Großbritannien nachts in der Grenzschicht (bis 2500 m) 10 - 25 pmol/mol NO_3 gemessen. Querempfindlichkeiten im NO_2 Konverter sind aufgrund der geringen atmosphärischen Konzentrationen und einer geringen Photolyserate vernachlässigbar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch photolytische Zerfälle nach den Gleichungen Gl. (4.11) bis Gl. (4.13) keine signifikanten Querempfindlichkeiten zu erwarten sind.

4.2.3.2 Thermischer Zerfall

Neben der Photolyse können Querempfindlichkeiten auch durch den Zerfall von thermisch instabilen Verbindungen wie N₂O₅, HO₂NO₂, ClONO₂, CH₃O₂NO₂ und PAN im Photolysekonverter auftreten.



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei thermischen Reaktionen sind abhängig vom Druck. Bei hohen Drücken sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unabhängig von [M], bei niedrigen Drücken sind sie proportional zu [M]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nehmen zu den niedrigen Drücken aufgrund des geringer werdenden Mischungsverhältnisses von [M] ab. k als Funktion von [M] zwischen den beiden Druckbereichen wird als fall-off Kurve bezeichnet. Die Lebensdauer thermisch instabiler Verbindungen beträgt $1/k_{th}$, wobei k_{th} den Reaktionskoeffizienten der jeweiligen Verbindung bezeichnet und mit

$$k_{th} = \frac{k_{lp}[M]}{1 + \frac{k_{lp}[M]}{k_{hp}}} f_c \frac{1}{1 + (\log \frac{k_{lp}[M]}{k_{hp}})^2} \quad (4.19)$$

berechnet werden kann. k_{lp} bezeichnet die Grenzgeschwindigkeitskonstante der jeweiligen Verbindung im Niederdruckbereich, k_{hp} im Hochdruckbereich, [M] die neutralen Stoßpartner (meist Stickstoffmoleküle) und f_c eine Konstante für die Abweichung im Zentrum der Fall-off-Kurve. Die einzelnen Werte können unter <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/> nachgeschlagen werden.

Aufgrund der Wärmeableitbleche und der Ventilatoren des BLCs wird nicht erwartet, dass die LED Module eine starke Erwärmung in der Reaktionskammer verursachen. Allerdings wird die Probenluft in den Einlassleitungen auf 40°C erwärmt (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die Leitungen im NO/NO_y Instrument selbst werden nicht beheizt. Die genaue Temperatur innerhalb der Reaktionskammer ist nicht bekannt, wird aber maximal 313 K, vermutlich einige K unter 313 K, betragen. Abbildung 4.6 zeigt die Lebensdauer möglicher interferierender Gase in Abhängigkeit der Temperatur (s. Gl. (4.19)). PAN und ClONO₂ besitzen im Temperaturbereich der Photolyse-Reaktionskammer (etwa 293 K bis 313 K) Lebensdauern von mehreren 1000 s, d.h., sie werden keine Querempfindlichkeiten erzeugen. Querempfindlichkeiten könnten durch N₂O₅, HO₂NO₂ und CH₃O₂NO₂ verursacht werden. Der Anteil des durch Zerfall gebildeten NO₂ kann mit

$$[NO_2] = [X] e^{-k_{th}\tau} \quad (4.20)$$

abgeschätzt werden. [X] bezeichnet die Konzentration der thermisch instabilen Spezies.

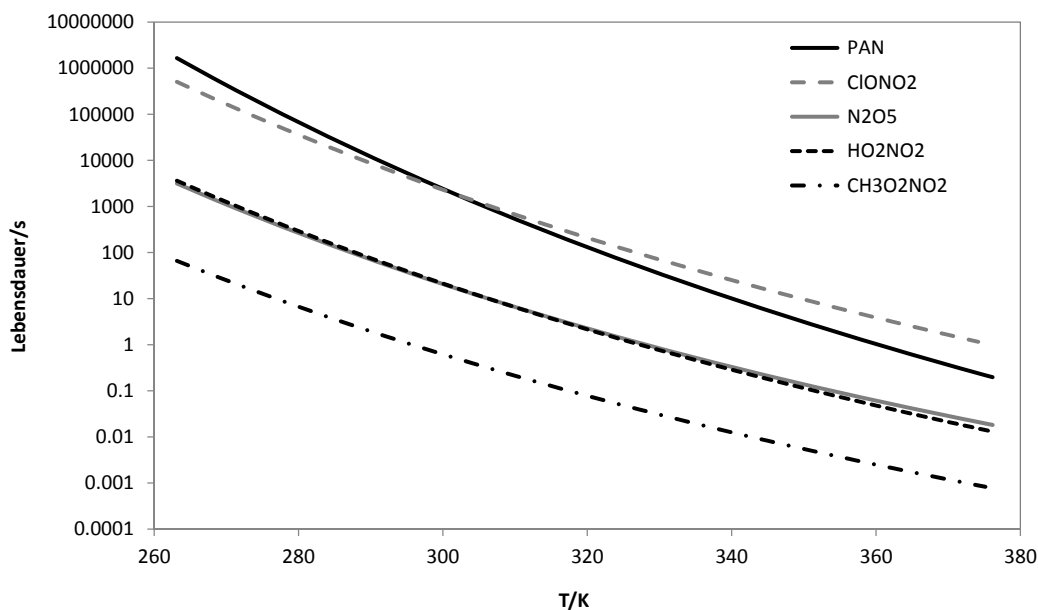


Abbildung 4.6: Lebensdauer thermisch instabiler Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur.

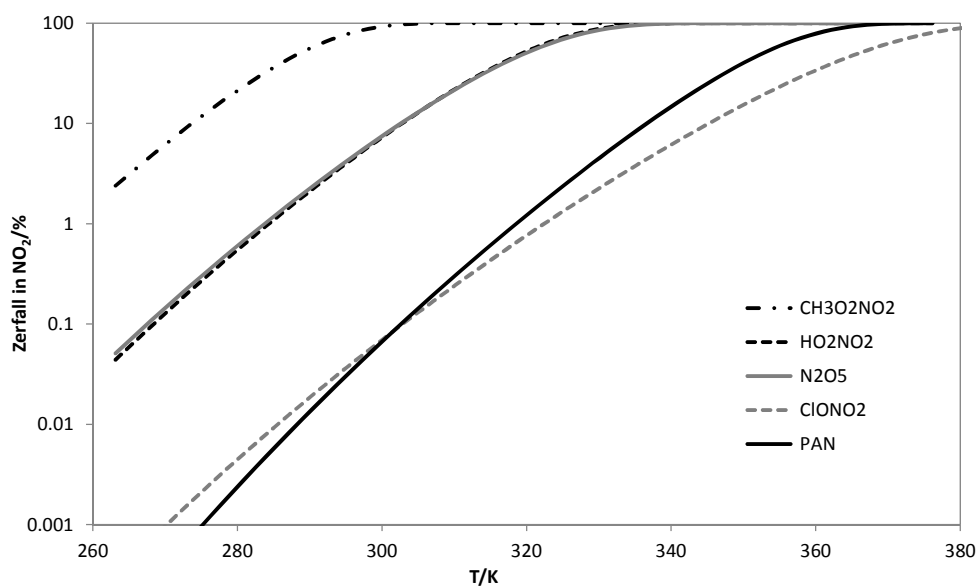


Abbildung 4.7: Zerfall interferierender Spezies zu NO_2 in % als Funktion der Temperatur.

Abbildung 4.7 zeigt die zu NO_2 zerfallenen Beiträge der möglichen interferierenden Spezies zum NO_2 Signal bei einem Druck von 250 hPa und einer Aufenthaltszeit in der Reaktionskammer und den Einlassleitungen von 1,6 s. PAN und ClONO_2 tragen zwischen 20 °C und 40 °C ca. 0,01 % bis maximal 0,4 % zum NO_2 Signal bei. PAN besitzt in der Tropopausenregion Mischungsverhältnisse von ca. 0,3 bis 0,6 nmol/mol auf der Nordhalbkugel, und ca. 0,1 bis 0,23 nmol/mol auf der Südhalbkugel (Moore und Remedios, 2010). Die Chlor Reservoirverbindung ClONO_2 ist von besonderem Interesse bezüglich der Ozonchemie der polaren Stratosphäre. In über 20 km Höhe kann ClONO_2 zwar Mischungsverhältnisse von bis zu wenigen nmol/mol aufweisen, bis in 10 km Höhe ist das Mischungsverhältnis auf ca. 0,05 nmol/mol abgesunken (Messungen im Januar über Kiruna, Wetzal et al. (2010)). Querempfindlichkeiten von PAN und ClONO_2 sind somit vernachlässigbar.

N_2O_5 und HO_2NO_2 zerfallen zu 2,5 % bis 26 % zwischen 20 °C bis 40 °C in NO_2 . $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ zerfällt zu 60 % bis 100 % zwischen 20 °C bis 40 °C in NO_2 . N_2O_5 wurde bisher hauptsächlich in der atmosphärischen Grenzschicht gemessen (Matsumoto et al., 2005; Brown et al., 2003). N_2O_5 hat aufgrund seiner hohen Photolyserate tagsüber nur eine Lebensdauer von wenigen Minuten und bildet sich daher hauptsächlich nachts. Die Konzentration ist gering (wenige pmol/mol in 3 km Höhe, Brown et al. (2007)).

Die Peroxynitrate HO_2NO_2 und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ spielen in der Chemie der kalten Regionen der Atmosphäre (Murphy et al., 2004) oder bei hohen Konzentrationen von Peroxyradikalen und NO_x (Spencer et al., 2009) eine Rolle. Kim et al. (2007b) haben während der INTEX-NA Kampagne (Intercontinental Chemical Transport Experiment - North America) HO_2NO_2 Konzentrationen in 9 km bis 12 km Höhe von 66 pmol/mol bis 41 pmol/mol gemessen. Murphy et al. (2004) haben im Frühling in hohen Breiten in der freien Troposphäre innerhalb der TOPSE (Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox) Kampagne durchschnittlich einen Anteil von 30 % HO_2NO_2 und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ am NO_y bei 230 K gemessen und 7 % bei 250 K (Temperaturen in der Tropopausenregion). Browne et al. (2011) haben im Rahmen der ARCTAS Kampagne (NASA Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites) die höchsten $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ zu NO_x Verhältnisse zwischen 11 km bis 12 km Höhe von 30 %, und von 9 % bei 9,9 km gemessen. Die Konzentrationen betragen im Frühjahr in der arktischen oberen Troposphäre somit ca. 5 pmol/mol bis 15 pmol/mol (Browne et al., 2011). Aufgrund des thermischen Zerfalls von $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ in den Leitungen ihres TD-LIF Instruments geben die Autoren NO_2 Messungen nur als XNO_2 an, d.h. die Summe von NO_2 und den Anteil thermisch instabiler Stickoxidverbindungen. Browne et al. (2011) folgern, dass der Anteil thermisch instabiler Stickoxidverbindungen an der gemessenen NO_2 Konzentration der Grund für hohe Abweichungen früherer NO_2 Messungen von modelliertem NO_2 (Crawford et al., 1996) sein könnte. Bradshaw et al. (1999) hingegen fanden gute Übereinstimmungen zwischen gemessenem NO_2 und modelliertem NO_2 . Hier betrug die Aufenthaltszeit des Probengases von Einlass bis zur Messung nur 40 ms (gemessen wurde mit einem Spektrometer), bei Crawford et al. (1996) hingegen 1 - 4 s. Bei einem Druck von 250 hPa und einer Temperatur von 40 °C zerfallen nach 2 s ca. 100 % $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ zu NO_2 . Nach 40 ms allerdings zerfallen nur noch ca. 23 % $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ in NO_2 . HO_2NO_2 zerfällt unter den gleichen Bedingungen nach 2 s zu ca. 50 % in NO_2 , nach 40 ms nur noch zu ca. 1,3 %.

Querempfindlichkeiten durch thermischen Zerfall sind demnach von HO_2NO_2 und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ zu erwarten. Die N_2O_5 Konzentration ist zu gering, um Querempfindlichkeiten zu erzeugen. NO_2 Messungen im Rahmen von CARIBIC können sowohl tagsüber als auch nachts durchgeführt werden. Stickoxidverbindungen, die aufgrund hoher Photolyseraten nur nachts auftreten, können Querempfindlichkeiten erzeugen. Ihre Konzentrationen sind vermutlich im Verhältnis zu NO_2 gering und haben daher keinen Einfluss auf die Messung. In den kalten Regionen der Atmosphäre können große Querempfindlichkeiten durch die thermisch instabilen Verbindungen $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ und HO_2NO_2 auftreten. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ und HO_2NO_2 Konzentrationen können im Bereich der NO_2 Konzentration liegen und zerfallen unter Messbedingungen komplett zu NO_2 . HO_2NO_2 kann zu 2,5 % bis 26 % unter Messbedingungen zu NO_2 zerfallen. Allerdings gibt es erst wenige $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ und HO_2NO_2 Messungen. Erste Untersuchungen zeigen aber, dass ihr Einfluss auf die Atmosphärenchemie vermutlich größer ist als bisher angenommen (Kim et al., 2007b; Browne et al., 2011).

4.2.3.3 Laboruntersuchung zur HNO_3 Querempfindlichkeit

HNO_3 ist eine der hauptsächlichen Komponenten von NO_y , deren Konzentration vor allem in der unteren Stratosphäre häufig weit über der NO_2 Konzentration liegen kann (Singh et al., 2007). Daher wurde im Labor untersucht, ob es bei der Messung von NO_2 mit dem BLC zu Querempfindlichkeiten mit HNO_3 kommt. Thermischer Zerfall ist nicht zu erwarten, zudem wird HNO_3

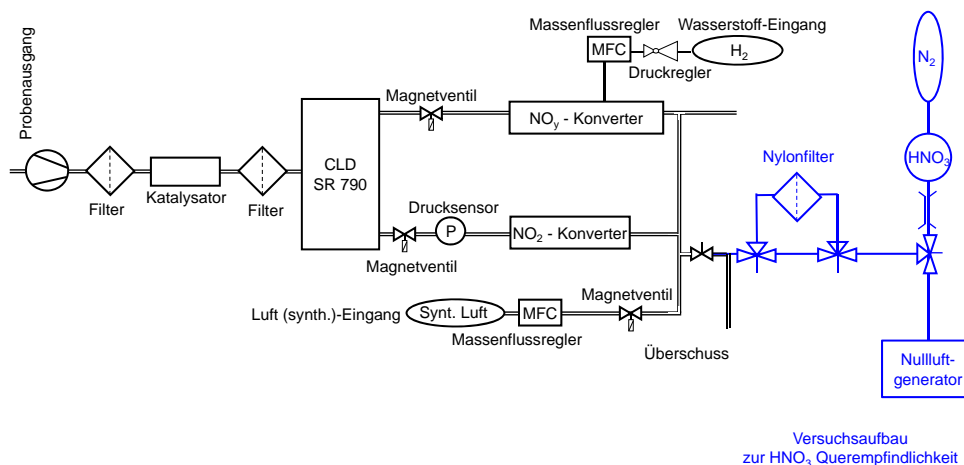


Abbildung 4.8: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Querempfindlichkeit von HNO_3 . Gasflusseschema plus HNO_3 Quelle und Filter.

aufgrund seines Wirkungsquerschnitts nicht im BLC photolysiert. Es wären jedoch beispielsweise Querempfindlichkeiten durch nicht näher bekannte Wandreaktionen denkbar.

Für den Versuch dient ein Permeationsröhrchen als HNO_3 Quelle, welches mit einer HNO_3 -Lösung gefüllt ist. In einem Ofen wird das Röhrchen erwärmt, und gasförmiges HNO_3 diffundiert durch die PFA-Wände. Das HNO_3 wird mit Nullluft gemischt und nach dem Durchlauf durch die Konverter mit dem CLD detektiert. Da neben HNO_3 im Permeationsröhrchen auch NO_2 freigesetzt wird, wird ein für HNO_3 undurchlässiger, aber für NO und NO_2 durchlässiger Nylonfilter genutzt um die ebenfalls erzeugte NO_2 Konzentration separat zu bestimmen (Goldan et al., 1983).

Abbildung 4.8 zeigt schematisch den Aufbau für den Versuch. Es handelt sich um den in Abbildung 3.6 gezeigten Aufbau, ergänzt um die HNO_3 Permeationsquelle und den Nylonfilter. Probengas kann abwechselnd ohne und mit HNO_3 in das Instrument geleitet werden. Durch Ein- bzw. Ausschalten der Photolyselampe des NO_2 Konverters kann NO_2 bzw. NO gemessen werden. Der Goldkonverter ermöglicht die Messung von NO_y . Das erzeugte HNO_3 kann abwechselnd entweder direkt auf das Instrument gegeben werden, oder durch Umschalten der Ventile über den Filter auf das Instrument gegeben werden. Der Versuch wird bei einem Druck zwischen 480 hPa und 500 hPa durchgeführt. Zuerst wird der Nylonfilter auf vollständige Durchlässigkeit für NO und NO_2 getestet. Hierzu werden bekannte NO und NO_2 Konzentrationen auf den CLD ohne und mit Filter gegeben. Die Resultate zeigen, dass NO_2 und NO nicht herausgefiltert werden.

Bei der Zugabe von HNO_3 zum Probengas werden ohne Nylonfilter 0,47 nmol/mol NO , 10,74 nmol/mol NO_y und 1,79 nmol/mol NO_2 detektiert. NO_y setzt sich aus NO , NO_2 und HNO_3 zusammen. Da die NO und NO_2 Konzentrationen bekannt sind, kann die HNO_3 Konzentration ($\text{HNO}_3 = \text{NO}_y - \text{NO} - \text{NO}_2$) mit 8,48 nmol/mol bestimmt werden. Um zu untersuchen, ob im NO_2 -Konverter HNO_3 zu NO_2 umgewandelt wird, wird das Probengas, mit dem Mischungsverhältnis von 8,48 nmol/mol HNO_3 , durch den Nylonfilter geleitet. Das gemessene NO_2 Mischungsverhältnis sollte sich nicht ändern. Es wird 0,46 nmol/mol NO , 2,3 nmol/mol NO_y und 1,8 nmol/mol NO_2 detektiert. Das NO_2 Mischungsverhältnis mit und ohne Filter unterscheidet sich zu 0,01 nmol/mol. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die beiden NO_2 Mischungsverhältnisse überein. Die detektierten 1,8 nmol/mol NO_2 stammen aus der Permeationsquelle, und sind kein zu NO_2 umgewandeltes HNO_3 . Es findet keine Umwandlung von HNO_3 zu NO_2 im Konverter statt.

4.3 NO_2 Messgenauigkeit

Der Photolysekonverter ist seit Juni 2010 fester Bestandteil des CARIBIC Stickoxidmesssystems. Zur Überprüfung auf Plausibilität und der Qualität der NO_2 Messungen während der Flüge wurde mit Hilfe der NO- und Ozonmessungen (A. Zahn, KIT) NO_2 berechnet und mit den gemessenen NO_2 Daten verglichen. Die Berechnung erfolgt unter Annahme eines photostationären Gleichgewichts zwischen NO, O_3 und NO_2 (vgl. Abschnitt 2.5). Diese Form der NO_2 Berechnung wurde u.a. bei Brunner et al. (2001), oder mit umfangreichen Modellen zum photostationären Gleichgewicht bei Bradshaw et al. (1999) und Crawford et al. (1996) angewendet.

4.3.1 NO_2 Berechnung

Unter der Annahme eines Gleichgewichtszustands zwischen NO_2 -Zerfall und NO_2 -Bildung (photostationärer Zustand) über die Reaktion von NO und O_3 , kann die NO_2 Konzentration berechnet werden. Tagsüber laufen die Reaktionen Gl. (2.3) bis Gl. (2.5) ab. Die Bildungsrate von NO, NO_2 und O_3 können durch die Differentialgleichungen

$$d[NO]/dt = -k1[O_3][NO] + J1[NO_2] \quad (4.21)$$

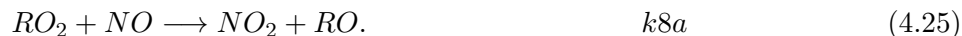
$$d[NO_2]/dt = +k1[O_3][NO] - J1[NO_2] \quad (4.22)$$

$$d[O_3]/dt = -k1[O_3][NO] + J1[NO_2] \quad (4.23)$$

beschrieben werden. Unter Annahme des photostationären Gleichgewichts (Westberg et al., 1971; Ridley et al., 1992) ergibt sich

$$[NO_2] = \frac{k1[NO][O_3]}{J1} \quad (4.24)$$

Neben O_3 können jedoch auch Peroxyradikale wie HO_2 und CH_3O_2 zur NO_2 Bildung beitragen. Dies geschieht über die Reaktionen von HO_2 mit NO (Gl. (2.27), mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k7$), über die Reaktion von CH_3O_2 mit NO (Gl. (2.31), mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k8$) oder auch über die Reaktionen von weiteren organischen Peroxyradikalen (RO_2) mit NO



R bezeichnet einen organischen Rest. Sind die Peroxyradikal-Mischungsverhältnisse gering, überwiegt die Reaktion von NO mit O_3 (Gl. (2.3)). Reichern sie sich allerdings an, treten sie in Konkurrenz zu der Reaktion von NO mit O_3 . Für NO_2 ergibt sich somit

$$[NO_2] = \frac{(k1[O_3] + k7[HO_2] + k8[CH_3O_2] + \sum k8a[RO_2])[NO]}{J1} \quad (4.26)$$

Würde sich die beprobte Atmosphärenregion im photostationären Gleichgewicht befinden und NO₂ nur durch die Reaktion von NO mit O₃ gebildet (einfaches photostationäres Gleichgewicht), ergäbe sich ein Gleichgewichtsverhältnis ϕ von 1,

$$\phi = \frac{J1[NO_2]}{k1[NO][O_3]} = 1. \quad (4.27)$$

Wird NO₂ zusätzlich durch Peroxyradikale gebildet (s. Gl. (4.26)), steigt das Gleichgewichtsverhältnis auf

$$\phi = 1 + \frac{(k7[HO_2] + k8[CH_3O_2] + \sum k8a[RO_2])}{k[O_3]} \quad (4.28)$$

an. Die Konzentration der Peroxyradikale $[PO_2] = [HO_2] + \sum [RO_2]$ kann mit der sogenannten PSSD (Photostationary State Deviation, Abweichung vom photostationären Gleichgewicht) abgeschätzt werden (z. B. Davis et al., 1993; Yang et al., 2004). Unter der Annahme, dass RO₂ hauptsächlich aus C₂H₅O₂ besteht, besitzen die Reaktionskoeffizienten k7, k8 und k8a die gleiche Größenordnung (bei -40 °C ist k7=1,14*10⁻¹¹ cm³/Molekül s, k8=9,51*10⁻¹² cm³/Molekül s und k8a=1,28*10⁻¹¹ cm³/Molekül s (k8a aus Maricq und Szente (1996))). Es ergibt sich nach Umstellung von Gl. (4.28)

$$[PO_2] = [HO_2] + [CH_3O_2] + \sum [RO_2] = \frac{(\phi - 1)k[O_3]}{k7} \quad (4.29)$$

Die Abweichung von $\phi=1$ ist proportional zur Peroxyradikalkonzentration. So kann $[PO_2]$ allein aus der Messung von NO, NO₂, O₃ und der Bestimmung von J berechnet werden. Dies setzt allerdings voraus, dass die Abweichung von $\phi=1$ nur durch Peroxyradikale, und nicht etwa durch eine fehlerbehaftete NO₂ Messung (bzw. NO, O₃ oder J Bestimmung) hervorgerufen wird. Zudem gilt die PSSD Methode nur, wenn die Bedingungen für ein photostationäres Gleichgewicht erfüllt sind, und wenn die NO₂ Bildung nur von Peroxyradikalen und O₃ abhängig ist (Yang et al., 2004). Eine schnelle Änderung von J1 z. B. verletzt das Gleichgewicht. Neben den Peroxyradikalen gibt es noch weitere Spezies, die NO oxidieren können. Hierzu gehören z. B. ClO und BrO. Nach dem bisherigen Wissensstand ist die Konzentration dieser Spezies zu gering, um einen merklichen Einfluss gegenüber O₃ und PO₂ auf die NO₂ Bildung auszuüben (Cantrell et al., 2003).

Um die Plausibilität der NO₂ Messungen zu überprüfen, wurde unter Annahme eines einfachen photostationären Gleichgewichts NO₂ mit Gl. (2.5) berechnet. Die Methode der NO₂ Berechnung wurde von Brunner et al. (2001) angewendet. Die PSSD Methode wird später im Abschnitt nochmal aufgegriffen.

Die Photolyserate von NO₂ wird mit dem Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model v4.1 (Madronich et al., 2002) berechnet. Dies ist auf der Homepage der Chemical Processes and Regional Modeling Group am National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder) abzurufen (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>). Das TUV Modell wurde schon häufig für wissenschaftliche Fragestellungen eingesetzt (Shetter et al., 2002; Singh und Singh, 2004; Phillips und Simpson, 2005).

Die Photolyserate steigt mit abnehmenden Zenitwinkel (SZA), zunehmender Höhe und zuneh-

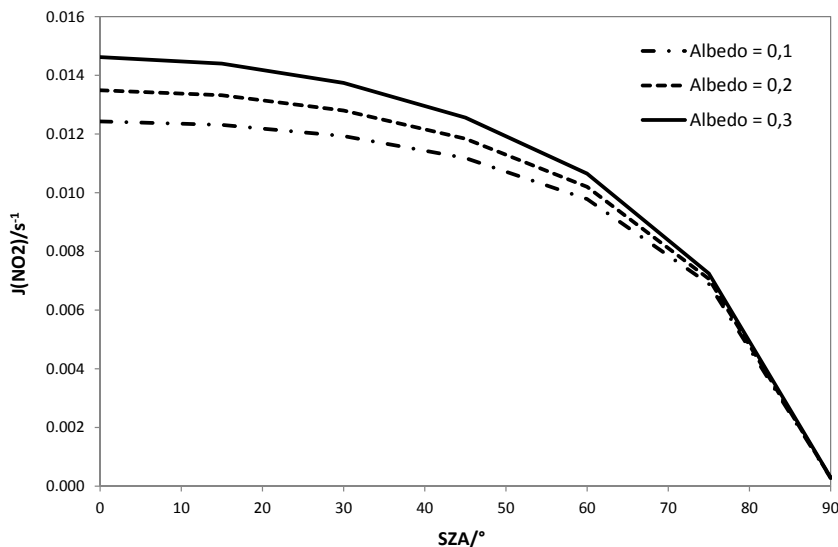


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Photolyserate von NO_2 J_1 vom Sonnenzenitwinkel für verschiedene Albedos, in 11 km Höhe.

mender Albedo. Im Nordsommer ist die Photolyserate bei gleichem SZA, gleicher Albedo und gleicher Höhe infolge der sich über das Jahr verändernden solaren Einstrahlung um ca. 7 % geringer als im Winter. Die Höhe, der solare Zenitwinkel und der Tag sind für die Berechnung der Photolyserate bekannt. Abbildung 4.9 zeigt die Photolyserate bei SZA von 0° bis 90° (in 15° Schritten, dazwischen linear interpoliert) in 11 km Höhe bei unterschiedlichen Albedos. Bei einem SZA von 0° beträgt der Unterschied in der Photolyserate zwischen einer Albedo von 0,1 und 0,3 ca. 13 %. Mit zunehmendem SZA sinkt dieser Unterschied. Für die Albedo werden Werte von 0,1 oder 0,3 gewählt, je nachdem ob der Flug hauptsächlich über Land oder über dem Ozean stattfand. Diese kann sich allerdings stark ändern wenn z. B. eine Wolkendecke überflogen wird.

4.3.2 Vergleich zwischen NO_2 Messungen und NO_2 Berechnungen

Im April 2010 wurde der neu aufgebaute NO_2 Konverter zum ersten Mal auf den CARIBIC Flügen eingesetzt. Das Stickoxidinstrument kann seitdem in zwei Einstellungen eingesetzt werden. Einmal können NO_y und NO (tagsüber) bzw. NO_2 (nachts) simultan gemessen werden. Wird vor dem Flug eingestellt, dass die Probenluft über einen Bypass und nicht durch den Goldkonverter strömt, können NO und NO_2 tagsüber simultan gemessen werden. Nachts wird nur NO_2 gemessen. Die Einstellung, NO_y und NO_2 gleichzeitig zu messen ist nicht möglich, da zur Auswertung der NO_2 und NO_y Daten NO benötigt wird (s. Gl. (3.20) und Gl. (3.21)).

Am 6. (Flug 377) und 7. (Flug 379) März 2012 fanden Flüge von Frankfurt nach Chennai/Indien bzw. von Frankfurt nach Caracas/Venezuela statt. Das Instrument war so eingestellt, dass NO und NO_2 gleichzeitig gemessen wurden. Die Auswertung der Flüge 377 und 379 erfolgt wie in Abschnitt 3.3 beschrieben. Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zeigen die gemessenen Mischungsverhältnisse von NO , NO_2 und NO_x , den Sonnenzenitwinkel, O_3 und das berechnete NO_2 Mischungsverhältnis (NO_2^* , nach Gl. (4.24)).

Abbildung 4.10 zeigt die Daten während des Flugs 377. Der SZA beträgt tagsüber zwischen ca. 60° - 90°. Kleinskalige NO₂ Anstiege, verursacht bspw. beim Durchfliegen von Flugzeugabgasen, wurden manuell entfernt. Die Datenlücke bei ca. 49000 s entstand aufgrund von Nullluftmessungen (vgl. Abschnitt 3.3.3). Ab ca. 50000 s nimmt das NO Mischungsverhältnis aufgrund des steigenden Sonnenzenitwinkels ab, bis kein NO mehr vorhanden ist. NO_x besteht nur noch aus NO₂. Nach Gl. (2.5) wurde entlang des Flugwegs NO₂ berechnet (NO₂^{*}). Bei dieser Berechnung wurden nur Werte mit einem SZA < 85° berücksichtigt. Bei der Bestimmung der Photolyserate wurde eine Albedo von 0,3 angenommen. Durch Videoaufnahmen einer Kamera, die am CARIBIC Einlass angebracht ist, kann überprüft werden, ob sich das Flugzeug in oder über einer Wolke befindet. Es fand auf beiden Flügen ein häufiger Wechsel zwischen leicht bewölkten und wolkenfreien Phasen statt. Bei der folgenden Auswertung wird kein Unterschied zwischen den Bedeckungsgraden gemacht. Es wird von wolkenfreien Situationen ausgegangen.

Im Bereich zwischen ca. 44000 s und 50000 s steigt das Ozonmischungsverhältnis bis auf 400 nmol/mol an. In diesem Bereich werden Luftmassen der unteren Stratosphäre beprobt. Das NO Mischungsverhältnis liegt bis 45000 s oberhalb von NO₂. Bis ca. 50000 s liegt das NO₂ Mischungsverhältnis oberhalb von NO. NO₂^{*} liegt während des gesamten Flugs, teilweise leicht, teilweise bis zu 0,1 nmol/mol, unterhalb des gemessenen NO₂.

Auf dem Flug 379 (Abbildung 4.11) betrug der Sonnenzenitwinkel während des gesamten Flugs zwischen ca. 40° - 60°. Auch bei diesem Flug wurden kleinskalige Erhöhungen im NO₂ manuell entfernt. Für die Bestimmung der Photolyserate wurde eine Albedo von 0,1 angenommen. Nullluftmessungen fanden bei ca. 51000 s und 65000 s statt. Zwischen ca. 50000 s bis 56000 s steigt das Ozonmischungsverhältnis bis auf 400 nmol/mol an, hier wurden Luftmassen der unteren Stratosphäre beprobt. Gemessenes NO₂ liegt während des gesamten Flugs leicht über NO. Nur in dem Bereich, in dem stratosphärische Luftmassen gemessen werden, liegt das NO₂ Mischungsverhältnis deutlich über dem von NO. Das berechnete NO₂ liegt stets unterhalb des gemessenen. Das Mischungsverhältnis beträgt in der Regel weniger als 0,05 nmol/mol.

Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen Streudiagramme von gemessenem NO₂ vs. berechnetem NO₂ sowie von gemessenem NO_x (NO+NO₂) vs. berechnetem NO_x (NO_x^{*}=NO+NO₂^{*}) der Flüge 377 und 379. Das Ozonmischungsverhältnis ist farbcodiert dargestellt. Das Streudiagramm von Flug 377 (Abbildung 4.12) verdeutlicht, dass ca. doppelt so viel NO₂ gemessen wurde wie berechnet. Für einige Werte sind Fehlerbalken angegeben (vgl. Gl. (3.29)). Diese könnten einen Teil der Unterschiede erklären, jedoch nicht alle. Auf die Bestimmung der Fehlerbalken wird später im Text eingegangen. Der Korrelationskoeffizient von NO₂^{*}/NO₂ beträgt 0,74 bzw. 0,84 für NO_x^{*}/NO_x. Da NO₂^{*} nur einen Teil von NO_x^{*} ausmacht, sind die Korrelationskoeffizienten von NO_x vs NO_x^{*} größer, und auch die Abweichung von der 1:1 Linie ist geringer.

Das Streudiagramm von Flug 379 verdeutlicht, dass gemessene und berechnete NO₂ Mischungsverhältnisse stark voneinander abweichen. Fehlerbalken können diese Diskrepanz nicht erklären. Der Korrelationskoeffizient von NO₂^{*}/NO₂ beträgt 0,5 bzw. 0,96 für NO_x^{*}/NO_x.

Tabelle 4.1 listet NO₂/NO₂^{*} Verhältnisse aus der Literatur und für die CARIBIC Flüge 377 und 379 auf. Unter der Voraussetzung eines einfachen photostationären Gleichgewichts und fehlerfreien Eingangsgrößen bei der NO₂ Berechnung (NO, O₃, J) gilt NO₂/NO₂^{*}=1. Für Flug 377 liegt NO₂/NO₂^{*} im Mittel bei einem Wert von ca. 3 in der UT und bei ca. 2 in der LS. Für Flug 379 beträgt das Verhältnis in der UT ca. 21 und in der LS ca. 11. In der Literatur werden NO₂/NO₂^{*} Verhältnisse von 3,3 (Crawford et al., 1996), 1,25 (Chameides et al., 1990), 1,5 (Davis et al., 1993) und 0,93 (Bradshaw et al., 1999) angegeben. Das NO₂/NO₂^{*} Verhältnis von Flug 377 ist mit dem Ergebnis von Crawford et al. (1996) vergleichbar. Deren Messungen wurden innerhalb der GTE PEM-West A (NASA Global Tropospheric Experiment, Pacific Exploratory Mission-West

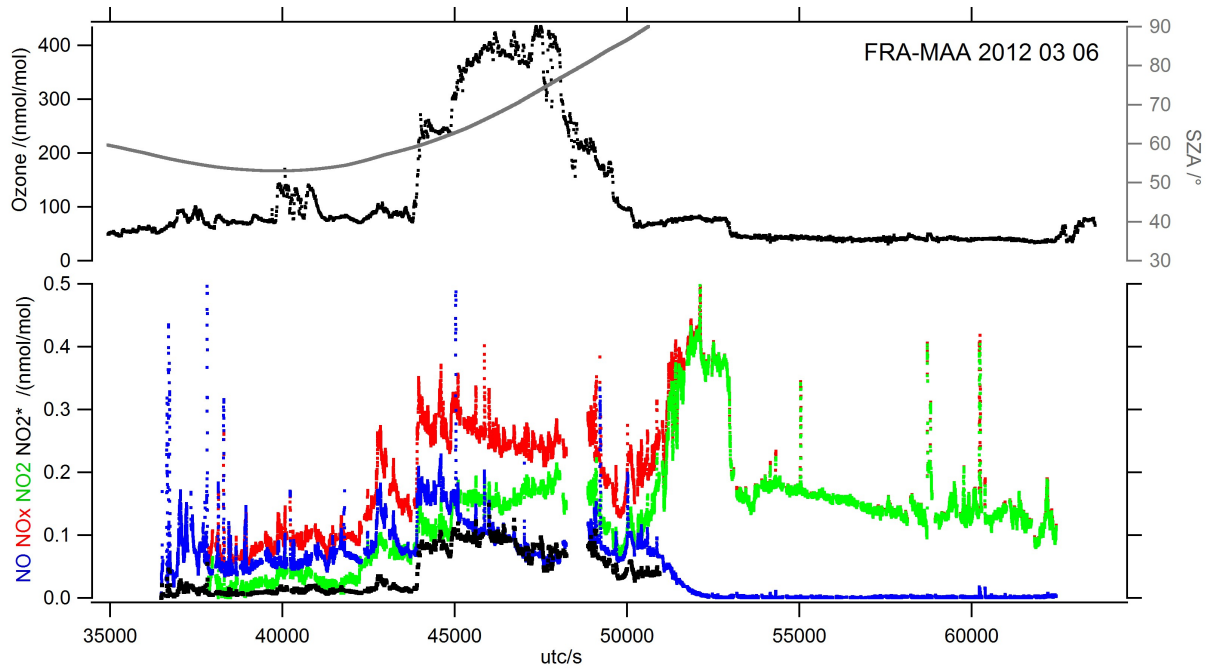


Abbildung 4.10: Mischungsverhältnisse von NO (blau), NO_2 (grün), NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$, rot) und NO_2^* (schwarz) während des Flugs 377 von Frankfurt nach Chennai am 6. März 2012. Der obere Teil zeigt den Sonnenzenitwinkel (grau) und das O_3 Mischungsverhältnis (schwarz).

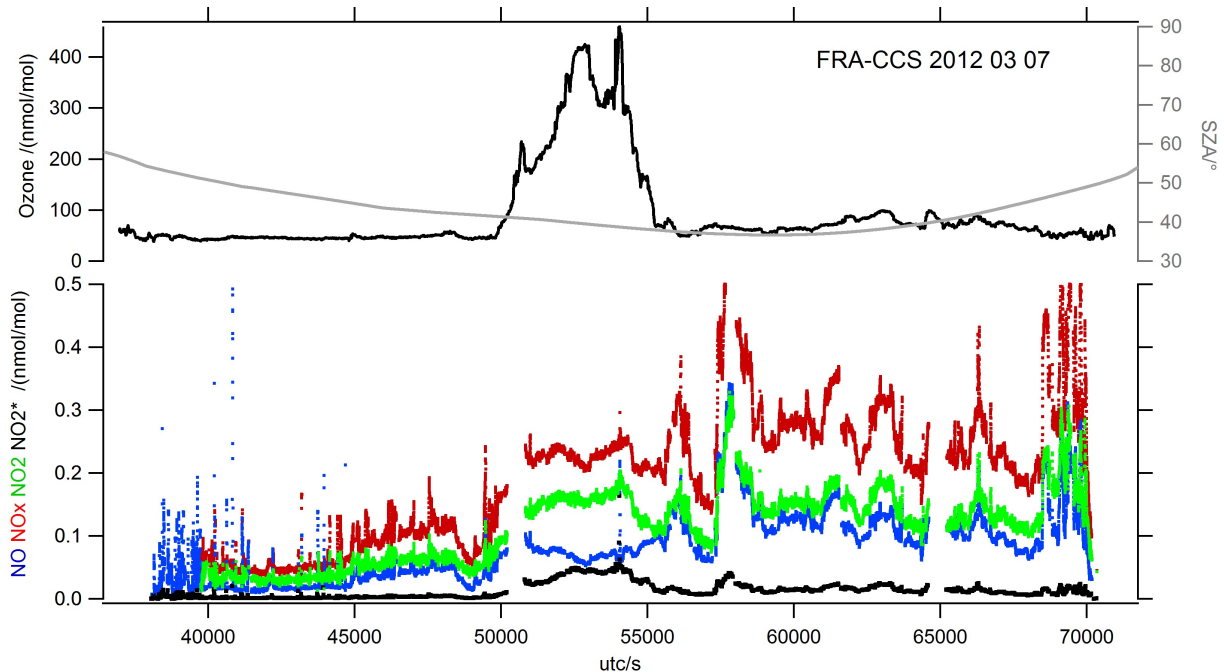


Abbildung 4.11: Mischungsverhältnisse von NO (blau), NO_2 (grün), NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$, rot) und NO_2^* (schwarz) während des Flugs 379 von Frankfurt nach Chennai am 7. März 2012. Der obere Teil zeigt den Sonnenzenitwinkel (grau) und das O_3 Mischungsverhältnis (schwarz).

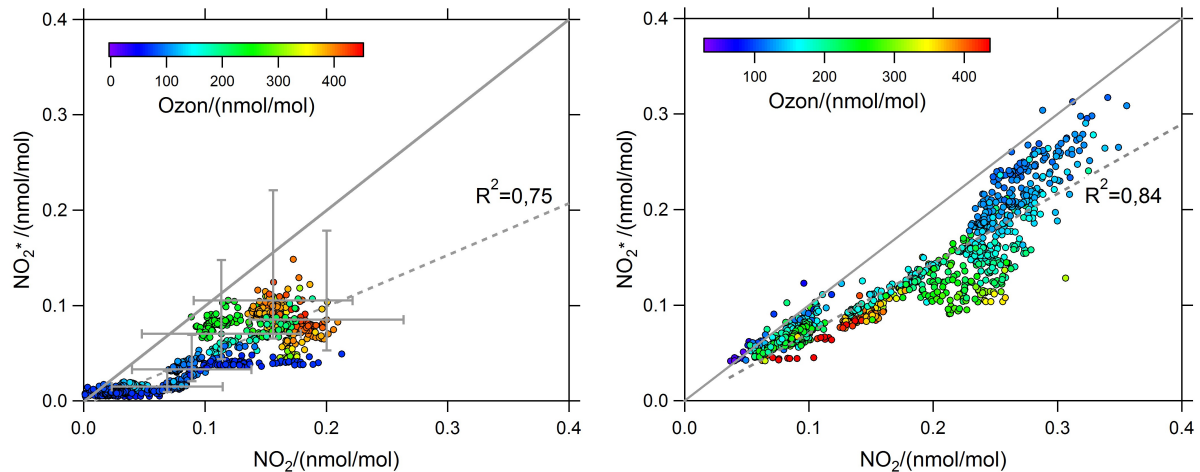


Abbildung 4.12: Flug 377: Streudiagramme von berechnetem NO₂ (NO₂^{*}) und gemessenem NO₂ (links) sowie berechnetem NO_x (NO_x^{*}=NO+NO₂^{*}) und gemessenem NO_x (NO+NO₂) (rechts). Graue Linie: 1 zu 1 Verhältnis. Gestrichelte schwarze Linie: linearer Fit. Erklärung zu den Fehlerbalken siehe Text.

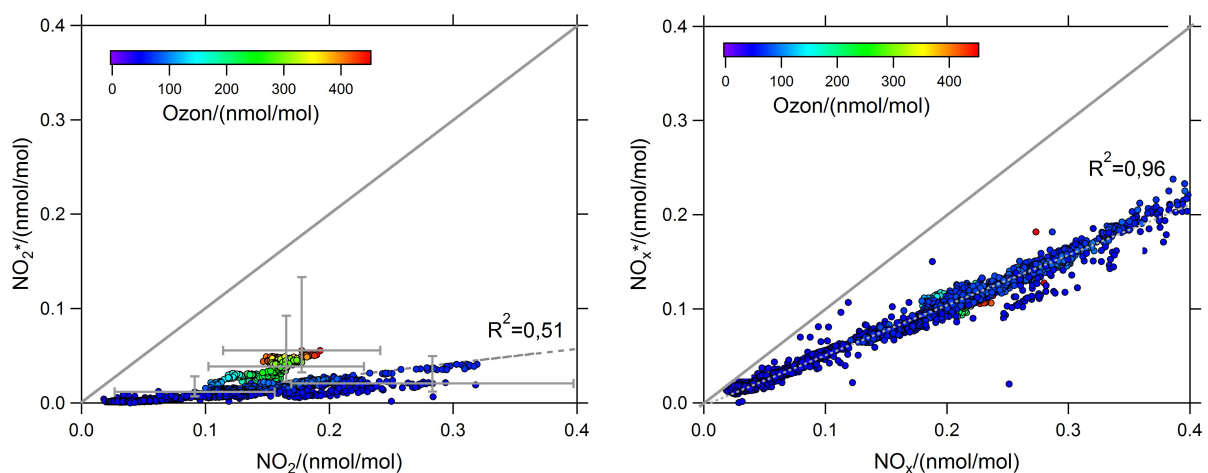


Abbildung 4.13: Flug 379: Streudiagramm von berechnetem NO₂ (NO₂^{*}) und gemessenem NO₂ (links) sowie berechnetem NO_x (NO_x^{*}=NO+NO₂^{*}) und gemessenem NO_x (NO+NO₂) (rechts). Graue Linie: 1 zu 1 Verhältnis. Gestrichelte schwarze Linie: linearer Fit. Erklärung zu den Fehlerbalken siehe Text.

A) Kampagne durchgeführt. Diese fand im September und Oktober 1991 über dem westlichen Pazifik nahe der Ostküste Asiens statt. NO₂ wurde mittels eines spektroskopischen Verfahrens (TP-LIF) ermittelt. Die Aufenthaltszeit der Probenluft im Messsystem betrug 2 s. Wird von einem einfachen photostationären Gleichgewicht ausgegangen, bedeutet ein NO₂/NO₂^{*} Verhältnis > 1, dass entweder zu viel NO₂ gemessen, oder zu wenig NO₂ berechnet wurde. Crawford et al. (1996) gehen von zwei Erklärungsmöglichkeiten für ihr NO₂/NO₂^{*} Verhältnis > 1 aus. Zum einen könnte es an einer unvollständig erfassten Chemie in ihrem photochemischen Modell zur NO₂^{*} Berechnung liegen, oder an Querempfindlichkeiten in ihren NO₂ Messungen. Unzulänglichkeiten im Modell schließen sie aus und führen die Diskrepanz auf Querempfindlichkeiten zurück. Diese Vermutung wird von Bradshaw et al. (1999) untermauert. Sie haben während der PEM Tropics A Kampagne (August bis September 1996 über dem tropischen Pazifik) die gleiche NO₂ Messmethode genutzt, allerdings mit verkürzten Aufenthaltszeiten (40 ms) der Probenluft im Messinstrument. Das von

Tabelle 4.1: NO₂/NO₂* Verhältnisse aus der Literatur und von CARIBIC. Werte aus: ¹Crawford et al. (1996), ²Chameides et al. (1990), ³Davis et al. (1993), ⁴Bradshaw et al. (1999)

	NO ₂ /NO ₂ *
¹ PEM-West A	3,36
² CITE 2	1,25
³ CITE 3	1,5
⁴ PEM West Tropics A	0,93
CARIBIC Flug 377	2,5
CARIBIC Flug 379	13,4

ihnen berechnete NO₂/NO₂* Verhältnis liegt bei 0,93. Lange Aufenthaltszeiten und daraus resultierende Reaktionen mit Molekülen auf der Wandoberfläche, die interferierende NO₂ Signale erzeugen können, werden laut Bradshaw et al. (1999) für die hohen Verhältnisse von Crawford et al. (1996) verantwortlich gemacht.

Auch für die hohen NO₂/NO₂* Verhältnisse bei CARIBIC können entweder zu hohe Werte bei der NO₂ Messung oder Unterschätzung bei der NO₂* Berechnung verantwortlich sein.

Der Fehler von NO₂ Messungen tagsüber liegt bei einem Mischungsverhältnis von 0,05 nmol/mol bei 90 %, und bei einem Mischungsverhältnis von 0,1 nmol/mol bei 53 % (vgl. Abschnitt 3.4.2 und Tabelle 3.3). Hohe Fehler resultieren daher, dass tagsüber NO vom NO₂ Rohsignal (NO_c) subtrahiert werden muss. Die Mischungsverhältnisse von NO und NO_c sind ähnlich, und zudem niedrig (ca. 0,15 nmol/mol), was sich bei der Differenzbildung in einem großen Fehler niederschlägt. Die NO₂ Mischungsverhältnisse von Flug 377 bewegen sich im Bereich von 0,02 bis 0,2 nmol/mol (kurzzeitig bis 0,4 nmol/mol), die von Flug 379 im Bereich von 0,04 nmol/mol bis ca. 0,2 nmol/mol. Mischungsverhältnisse < 0,04 nmol/mol sind mit hohen Unsicherheiten von über 100 % behaftet (vgl. Abbildung 3.18). Da das durchschnittliche NO₂ Mischungsverhältnis auf Flug 377 0,14 nmol/mol und auf Flug 379 0,12 nmol/mol beträgt, wird ein durchschnittlicher Messfehler von 45 % angenommen. Fehler der NO₂ Messung könnten zudem auf Querempfindlichkeiten von thermisch instabilen Spezies zurückzuführen sein. Die Aufenthaltszeiten in der Photolysekammer sind zwar relativ gering (ca. 1,2 s, vgl. Abbildung 4.4), allerdings bietet die Erwärmung des Probengases auf 313 K innerhalb der Einlassleitungen (vgl. Abschnitt 3.2.4 und Abschnitt 4.2.3.2) keine optimalen Bedingungen für die NO₂ Messung. CH₃O₂NO₂ zerfällt bei 313 K innerhalb einer Sekunde vollständig (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Bisherige CH₃O₂NO₂ Messungen von Browne et al. (2011) zeigen ein Mischungsverhältnis im Bereich weniger pmol/mol in der arktischen oberen Troposphäre. Vorausgesetzt, entlang beider Flüge lagen Mischungsverhältnisse von 5 pmol/mol CH₃O₂NO₂ vor, hätte dies auf beiden Flügen einen Einfluss von ca. 4 %. HO₂NO₂ zerfällt bei 313 K innerhalb einer Sekunde zu ca. 20 % zu NO₂ (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Kim et al. (2007b) haben 41 - 66 pmol/mol HO₂NO₂ gemessen. Vorausgesetzt, entlang beider Flüge lagen von 50 pmol/mol HO₂NO₂ vor, hätte dies auf beiden Flügen einen Einfluss von ca. 8 %. Querempfindlichkeiten durch CH₃O₂NO₂ und HO₂NO₂ können die beobachteten Abweichungen nicht erklären. Weitere Querempfindlichkeiten könnten durch nicht berücksichtigte oder nicht bekannte Spezies entstehen.

Zudem gibt es Unsicherheiten bei der rechnerischen Bestimmung von NO₂ (Gl. (2.5)). Hier gehen neben dem Fehler der NO Messung und der O₃ Messung die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Photolyserate ein. Das durchschnittliche NO Mischungsverhältnis beträgt bei beiden Flügen ca. 0,08 nmol/mol. Der Fehler der NO Messung beträgt ca. 18 %. Der Fehler der O₃ Messung beträgt lediglich 2 % (Brenninkmeijer et al., 1999). Die größte Unsicherheit betrifft die Bestimmung der Photolyserate durch das grobe Schätzen der Albedo. Beispielsweise führt ein Überflug über eine Wolke und einer damit verbundenen angenommenen Änderung in der Albedo von 0,3

Tabelle 4.2: Fehler bei der NO₂ Messung und der NO₂ Berechnung für Flug 377 und 379. Annahmen zur Fehlerabschätzung siehe Text.

	δ	F377	F379
NO ₂	NO ₂	± 45 %	± 45 %
	QE	- 12 %	- 12 %
NO ₂ *	NO	± 18 %	± 18 %
	O ₃	± 2 %	± 2 %
	J	- 18 %	- 22 %
	PO ₂	+ 90 %	+ 120 %

(entspricht der Annahme von Flug 377) auf 0,8 bei einer Höhe von 10 km und einem SZA von 60° im März zu einer Zunahme der Photolyserate um ca. 22 %. Das berechnete NO₂ Mischungsverhältnis nimmt in diesem Fall um ca. 18 % ab. Bei einer Änderung der Albedo von 0,1 (entspricht der Annahmen von Flug 379) auf 0,8 ergibt sich eine Zunahme um ca. 28 % in der Photolyserate und eine damit verbundene Abnahme des NO₂ Mischungsverhältnisses um ca. 22 %.

Eine weitere Ursache der Diskrepanz zwischen NO₂ und NO₂* könnte die Annahme einer zu einfachen Chemie bei der NO₂ Berechnung sein. Da sich die Atmosphäre nicht immer im photo-stationären Gleichgewicht befindet, und zudem NO₂ nicht nur aus der Reaktion von NO und O₃ gebildet wird (vgl. Gl. (2.27), Gl. (2.31), Gl. (4.25)) kann NO₂ leicht unterschätzt werden. Unter der Annahme, dass die CARIBIC NO₂ Messungen keinen Fehler besitzen und Querempfindlichkeiten nicht auftreten, würde ϕ von Flug 377 durchschnittlich 2,5 betragen. Demnach beträgt im Durchschnitt [PO₂] (Gl. (4.29)) 68 pmol/mol. Auf Flug 379 beträgt ϕ im Durchschnitt 13,4, was einem [PO₂] Mischungsverhältnis von durchschnittlich 206 pmol/mol entspricht.

Die Peroxyradikale (HO₂+RO₂) werden tagsüber durch die Oxidation von anthropogen oder natürlich emittierten Spurengasen wie CO und CH₄ gebildet. Zanis et al. (1999) haben während der FREETEX Kampagne (Free Tropospheric Experiment) im Frühjahr 1996 an der Messstation Jungfraujoch (3580 m ü. NHN) im Tagesmittel 17,1 pmol/mol PO₂ gemessen. Parker et al. (2009) haben im Spätsommer auf dem Jungfraujoch ein mittleres Mischungsverhältnis der Peroxyradikale von 13 pmol/mol bzw. 19 pmol/mol, wenn nur Tage ohne Schneefall betrachtet werden, gemessen. Andrés-Hernández et al. (2009) fanden im Sommer 2006 während der AMMA Kampagne (African Monsoon and Multidisciplinary Analyses) über der westafrikanischen Monsunregion generell eine hohe Variabilität der Mischungsverhältnisse der Peroxyradikale. Durchschnittliche Mischungsverhältnisse lagen zwischen 20 - 25 pmol/mol. In Luftmassen, die durch Biomasseverbrennung gekennzeichnet waren, fanden sich 60 - 70 pmol/mol. Cantrell et al. (2003) haben im Rahmen der TRACE-P Kampagne (Transport and Chemical Evolution over the Pacific) im Frühling 2001 über dem Pazifik in ca. 7,7 km Höhe zwischen 15 - 40 pmol/mol PO₂ gemessen.

Die Peroxyradikalkonzentration ist von vielen Faktoren abhängig. Um deren Einfluss auf die betrachteten Flüge grob abzuschätzen wird angenommen, dass das PO₂ Mischungsverhältnis 20 pmol/mol betrug. Nach Gl. (4.29) ergeben 20 pmol/mol bei Flug 377 eine Abweichung von 0,9 von ϕ . NO₂* wäre somit 90 % zu gering berechnet worden. Auf Flug 379 würde ein PO₂ Mischungsverhältnis von 20 pmol/mol eine Abweichung von 1,2 von ϕ bedeuten. Somit wäre NO₂* um 120 % zu gering berechnet worden. Die hohen NO₂/NO₂* Verhältnisse aus Tabelle 4.1 können dadurch allerdings nicht erklärt werden.

Tabelle 4.2 fasst die Fehler der NO₂ Messung und der NO₂ Berechnung zusammen. δJ und δPO_2 bezeichnen Fehler, die durch eine falsche Bestimmung der Photolyserate (durch grobes Schätzen der Albedo) oder durch eine von Peroxyradikalen verursachte Abweichung vom einfachen

photochemischen Gleichgewicht zustande kommen. δNO_2 , δO_3 und δNO sind die Fehler der Messungen. δQE bezeichnet den Fehler durch Querempfindlichkeiten aufgrund des thermischen Zerfalls von $CH_3O_2NO_2$ und HO_2NO_2 .

NO₂^{*} setzt sich somit zusammen aus

$$NO_2^* = NO_2 \pm \delta NO \pm \delta O_3 + \delta PO_2 - \delta J \quad (4.30)$$

und NO₂ aus

$$NO_2 = NO_2^* \pm \delta NO_2 - \delta QE \quad (4.31)$$

In Abbildung 4.12 (links) und Abbildung 4.13 sind die Fehler der NO₂ Messung und der NO₂ Berechnung aus Tabelle 4.2 als Fehlerbalken einiger Messwerte dargestellt. Durch die Fehlerbalken in Abbildung 4.12 (links) lassen sich einige Messwerte erklären. Die Diskrepanz zwischen NO₂ und NO₂^{*} in Abbildung 4.13 sind auch unter Berücksichtigung der Fehler nicht zu erklären. Werden die maximalen Fehler der NO₂ Messung auf F377 subtrahiert, verringert sich NO₂/NO₂^{*} von anfangs 2,5 (s. Tabelle 4.1) auf 1,12. Werden dann die maximalen Fehler der NO₂ Berechnung zu NO₂^{*} addiert, verringert sich NO₂/NO₂^{*} auf 1,05. Die eingangs genannten Abweichungen von NO₂/NO₂^{*}=1 würden somit im Bereich der Fehlergrenzen liegen. Werden für F379 die Fehler der NO₂ Messung subtrahiert, verringert sich das Verhältnis von 13,4 (s. Tabelle 4.1) auf 4,71. Werden dann die Fehler der NO₂ Berechnung zu NO₂^{*} addiert, beträgt das Verhältnis 3,85. Auch nach Beaufschlagung bzw. Subtraktion der maximalen angenommenen Fehler liegt das NO₂/NO₂^{*} Verhältnis von F 379 deutlich über $\phi=1$. Einen Unterschied der Auswertemethode zwischen Flug 377 und Flug 379 gibt es nicht. Der einzige Unterschied liegt in den im Flug bestimmten Offsets. Diese betragen im NO₂ Kanal für F377 ca. 15 pmol/mol, und für F379 ca. 6 pmol/mol. Die Unterschiede sind gering. Trotzdem wurde Flug 379 mit den Offsets aus Flug 377 ausgewertet. Es ergaben sich keine Unterschiede, die die Unterschiede von Flug 379 gegenüber 377 erklären könnten. Ein weiterer Grund könnte eine Änderung der Empfindlichkeit des Instruments zwischen den Flügen sein. Vor und nach beiden Flügen wurde eine Kalibrierung durchgeführt, um die Empfindlichkeit des Messinstruments zu bestimmen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Abweichung der Empfindlichkeit vor und nach der Flugperiode vom Mittelwert beträgt im A Kanal 1,3 % und im B Kanal 4,8 %. Dies entspricht den gängigen Schwankungen der Empfindlichkeit. Es sollte daher zu keinen starken Schwankungen in der Empfindlichkeit des Instruments während der Flüge gekommen sein. Die größere Abweichung des Flugs 379 von ϕ gegenüber Flug 377 resultiert daher nicht aus den Parametern, die in die Auswertung der Messdaten eingehen.

Die beiden Flüge fanden jedoch bei unterschiedlichen O₃ Mischungsverhältnissen statt. Während das durchschnittliche Ozonmischungsverhältnis von F377 bei 165,65 nmol/mol liegt, beträgt es für F379 89,45 nmol/mol. Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 zeigen die NO₂/NO₂^{*} Verhältnisse beider Flüge in Abhängigkeit der NO und O₃ Mischungsverhältnisse. Bei NO Mischungsverhältnissen kleiner ca. 0,07 nmol/mol steigt NO₂/NO₂^{*} sowohl bei F377 als auch bei F379 stark an. Bei höheren NO Mischungsverhältnissen sinkt NO₂/NO₂^{*} bei F377 ab und beträgt zwischen ca. 6 und 1,3. Bei F379 beträgt NO₂/NO₂^{*} auch bei NO > 0,07 zwischen 18 und 3,4. NO₂/NO₂^{*} ist auch von O₃ Mischungsverhältnissen abhängig. Unterhalb ca. 100 nmol/mol O₃ steigt NO₂/NO₂^{*} bei beiden Flügen an. Allerdings muss hier beachtet werden, dass NO₂/NO₂^{*} auch bei hohen O₃ Mischungsverhältnissen bei F379 generell höher ist als bei F377. Die NO₂/NO₂^{*} Verhältnisse zeigen bei kleinen NO bzw. O₃ Mischungsverhältnissen eine starke Abhängigkeit von NO und O₃.

Die Ursache der Zunahme des NO₂/NO₂^{*} Verhältnisses bei kleinen NO Konzentrationen könnte ihren Ursprung in Querempfindlichkeiten der NO₂ Messung haben. Der Einfluss von Querempfindlichkeiten macht sich umso stärker bemerkbar, je geringer die NO Konzentration (und somit

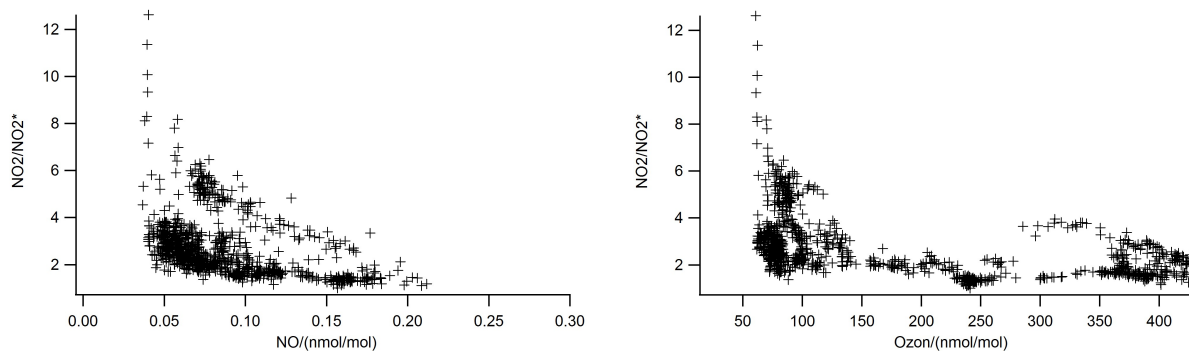


Abbildung 4.14: F377: $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ in Abhängigkeit des NO und des O₃ Mischungsverhältnisses.

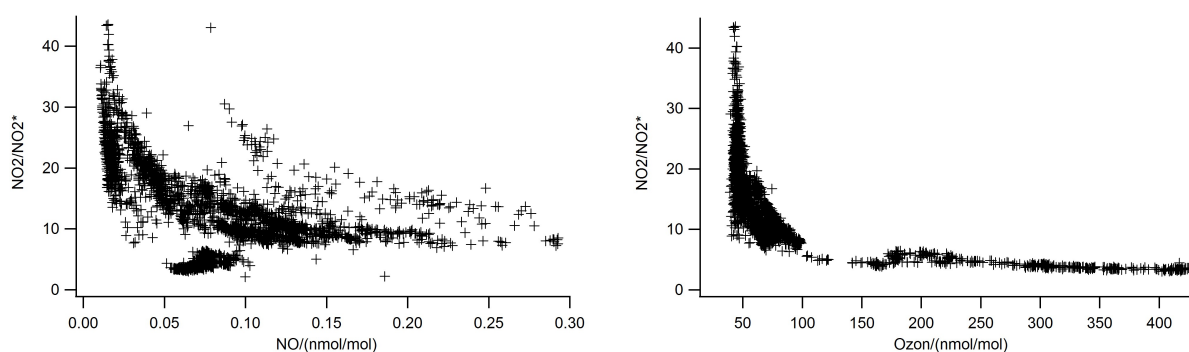


Abbildung 4.15: F379: $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ in Abhängigkeit des NO und des O₃ Mischungsverhältnisses.

die NO₂ Konzentration) ist. Zudem kann sich ein geringes Überschätzen des gemessenen NO₂ gerade bei kleinen NO₂ Konzentrationen stark bemerkbar machen. Ist beispielsweise, unter Voraussetzung eines photostationären Gleichgewichts, wenig (z. B. < 0,05 nmol/mol) NO vorhanden, wird wenig NO₂ berechnet, aber infolge eines systematischen positiven Fehlers ist gemessenes NO₂ größer als das berechnete. Zudem wird der Einfluss anderer NO₂ bildender Prozesse (z. B. durch Peroxyradikale) auf die NO₂ Bildung größer, je geringer die Ozonkonzentration ist. Diese Abhängigkeit von $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ vom NO und O₃ Mischungsverhältnis wurde auch auf vier weiteren Flügen im Juli und August 2011, bei denen tagsüber gleichzeitig NO und NO₂ gemessen wurde, festgestellt. Diese Flüge werden in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert, da der CARIBIC CLD große Schwankungen in der Empfindlichkeit aufwies. Diese wurden durch verschmutzte kritische Düsen verursacht (s. Abschnitt 3.4.1). Die Messdaten konnten daher nicht einwandfrei ausgewertet werden. Sie weisen aber die gleichen Muster auf, die in Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 gezeigt werden. Es kann nicht bestimmt werden, ob es sich bei dem $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ Anstieg bei geringen O₃- und NO Mischungsverhältnissen um Querempfindlichkeiten oder um den Einfluss von Peroxyradikalen handelt. Wird $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ nur berechnet, wenn O₃ > 100 nmol/mol und NO > 0,05 nmol/mol, verringert sich für F377 $\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ auf 2,0 und für F379 auf 4,3, ohne Berücksichtigung der Fehler. Während F377 fanden nur 40 % der Messungen, und während F379 nur 14 % der Messungen innerhalb dieser Grenzen statt. Für höhere O₃ und NO Mischungsverhältnisse stimmen die Messungen besser mit den Rechnungen überein, da der Einfluss durch Peroxyradikale und Querempfindlichkeiten abnimmt. Trotzdem können die Abweichungen von $\phi=1$ nicht erklärt werden. Querempfindlichkeiten könnten hierfür verantwortlich sein. In der oben gemachten Fehlerabschätzung wird zwar ein relativ geringer Fehler von 12 % angegeben, aber nur, weil HO₂NO₂ und CH₃O₂NO₂ Mischungsverhältnisse im pmol mol⁻¹ Bereich angenommen wurden. Ist deren Mischungsverhältnis größer, können größere Fehler auftreten.

Abschließend kann gesagt werden, dass gemessenes NO_2 und berechnetes NO_2 nur für F377 im Bereich der Fehlergrenzen übereinstimmen. Ob dies die Folge einer fehlerhaften NO_2 Messung ist, oder an der Annahme eine einfachen photostationären Gleichgewichts liegt, kann abschließend nicht geklärt werden. Dies liegt auch an dem Umstand, dass nur zwei Flüge für diese Untersuchung zur Verfügung standen. Generell kann gesagt werden, dass je höher die O_3 und NO Mischungsverhältnisse, desto besser stimmen Berechnung und Messung überein, da der Einfluss der Peroxyradikale, und auch der Querempfindlichkeiten, abnimmt.

Um die offenen Fragen zu klären, sollte das CARIBIC Stickoxidinstrument nochmal mit der Einstellung zur gleichzeitigen NO und NO_2 Messung eingesetzt werden. Diese Flüge sollten im Sommer erfolgen, damit die Messungen möglichst lange unter Tageslichtbedingungen stattfinden. Es muss geklärt werden, ob die Diskrepanz in gemessenem NO_2 und berechnetem NO_2 auf Querempfindlichkeiten zurückzuführen ist, oder ob während F379 eventuell spezielle Atmosphärenbedingungen vorherrschten, welche eine genaue Berechnung nicht möglich machte. Bis diese Fragen geklärt sind, wird empfohlen, NO_2 Messungen nur nachts durchzuführen. Querempfindlichkeiten treten zwar auch nachts auf, allerdings sind die NO_2 Mischungsverhältnisse nachts generell höher als tagsüber da das komplette NO_x in Form von NO_2 vorliegt. Zudem muss NO nicht bei der Auswertung berücksichtigt werden, was den Fehler der Messung verringert.

5 Großräumige Stickoxidverteilung in der UTLS

Stickoxide spielen bei der Ozonbildung und dem Ozonabbau eine zentrale Rolle (s. Kapitel 2). Aus diesem Grund ist es unerlässlich, ihre genauen Mischungsverhältnisse in der Atmosphäre zu kennen. Im folgenden Kapitel wird erstmals der CARIBIC NO- und NO_y-Datensatz von 2004 bis 2012 hinsichtlich der Stickoxidverteilung in der Tropopausenregion ausgewertet. Die Daten werden abhängig von ihrer stratosphärischen und troposphärischen Beeinflussung auf regionale und saisonale Unterschiede hin untersucht. Hierzu werden Regionen definiert, um diese Unterschiede herauszuarbeiten. Außerdem findet eine weitere Einteilung in Jahreszeiten statt. Zudem wurden für diese Regionen CO-NO_y Streudiagramme erstellt und NO zu NO_y Verhältnisse gebildet. Diese erlauben eine nähere Charakterisierung der Stickoxide in der UTLS Region.

5.1 Datengrundlage: Der CARIBIC Stickoxidatensatz

Seit Dezember 2004 wird in der Regel einmal im Monat für vier Flüge der CARIBIC Luftfrachtcontainer mit den Messinstrumenten auf einem A 340-600 der Lufthansa installiert (s. Abschnitt 3.1). Die vollautomatisch arbeitenden Messgeräte können bis zu 60 verschiedene Parameter während eines einzigen Flugs gleichzeitig messen. Die Grundlage für die folgenden Auswertungen bildet der Stickoxidatensatz der Flüge von 2005 bis März 2012. Die Flugrouten liegen zwischen 125°W und 142°E und zwischen 70°N und 35°S. Die Messhöhe liegt zwischen 500 hPa und 180 hPa. Der Großteil der Messungen findet allerdings im Bereich der UTLS bei einem Druck von 212 hPa bis 260 hPa statt. Auf der Nordhemisphäre wurden 93,2 % der Daten gemessen, auf der Südhemisphäre 6,8 %. Eine Liste aller in dieser Arbeit betrachteten Flüge mit Datum sowie Start- und Zielflughafen befindet sich im Anhang A.2. Nicht gelistet sind CARIBIC Flüge, bei denen vergessen wurde, den Container einzuschalten, Gasflaschen vor dem Flug aufzudrehen oder aufgrund eines defekten Instruments kein NO_y bzw. NO gemessen wurde. Insgesamt handelt es sich um 271 Flüge, von denen 72 im Frühling, 78 im Sommer, 74 im Herbst und 47 im Winter der Nordhemisphäre stattfanden. Da nicht bei allen 271 Flügen Stickoxide gemessen wurden, fließen nur 235 Flüge in die folgenden Auswertungen ein. Die Flugrouten ändern sich teilweise von Jahr zu Jahr. Während 2005 und 2006 v. a. die Route Frankfurt-Guangzhou mit der anschließenden Route Guangzhou - Manila beflogen wurde, fanden 2007 die meisten Flüge auf der Strecke Frankfurt - Chennai statt. In den darauffolgenden Jahren gab es vermehrt Flüge nach Caracas, Osaka und Vancouver.

Das CARIBIC Stickoxid Messinstrument hat eine zeitliche Auflösung von 1 s (vgl. Abschnitt 3.3). Bei einer Fluggeschwindigkeit von durchschnittlich ca. 900 km/h bedeutet das, dass ca. alle 250 m ein Wert gemessen wird. Zur folgenden Datenauswertung wird, soweit nicht anders erwähnt, mit Mittelwerten über 10 s Messdauer gearbeitet. Diese Mittelwerte werden im weiteren Verlauf als Messwerte bezeichnet. In die Auswertung fließen des Weiteren 10 s Mittelwerte von CO (C.A.M. Brenninkmeijer, MPI) und O₃ (A. Zahn, KIT) ein. Zudem wird die potentielle Wirbelstärke (P. v. Velthoven, KNMI) genutzt. Diese wird basierend auf ECWMF Daten für jeden Flug vom KNMI berechnet.

5.2 Einteilung der Daten

5.2.1 Regionale und saisonale Stickoxidquellen

Um regionale stickoxidemittierende Quellen und Austauschprozesse besser zu erfassen, fand eine Einteilung der Daten in Regionen statt. Die Quellen wurden in Abschnitt 2.4 kurz beschrieben. Im Folgenden soll näher auf deren regionale und saisonale Verteilung eingegangen werden.

Anthropogene Quellen, wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe oder von Biomasse, konzentrieren sich auf der Nordhalbkugel. Saisonale und regionale Strukturen der Stickoxidverteilung, hervorgerufen durch anthropogene Quellen, ergeben sich aus dem Quelltyp und aus zugrundeliegenden Transportmustern. In Nordamerika, Europa und Asien gibt es viel Industrie. In Südamerika und über dem Atlantik hingegen spielen Industrieemissionen keine oder eine geringe Rolle. Jahrgänge in der Verbrennung fossiler Brennstoffe zeigen sich im CO_2 Jahrgang in der Atmosphäre. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe besitzt auf der nördlichen Hemisphäre einen leichten Jahrgang mit einem Maximum im Januar, welches auf das Heizen in den Wintermonaten zurückzuführen ist (Rotty, 1987).

Der Flugverkehr findet zum überwiegenden Teil auf der Nordhalbkugel statt. Dieser weist eine leichte Saisonalität auf. In den (Spät)Sommermonaten erreichen Flugverkehrsemissionen ihr Maximum und nehmen zum Winter hin ab. Im Frühjahr kommt es wieder zu einem Anstieg der Emissionen (vgl. Kapitel 6).

Verbrennung von Biomasse (neben Wald beinhaltet dies Savannen, Grasflächen und landwirtschaftlich genutzte Flächen) treten weltweit das ganze Jahr über auf. Diese können zum einen natürlichen Ursachen wie zum Beispiel Vulkanausbrüche, Selbstentzündung oder Blitzschläge

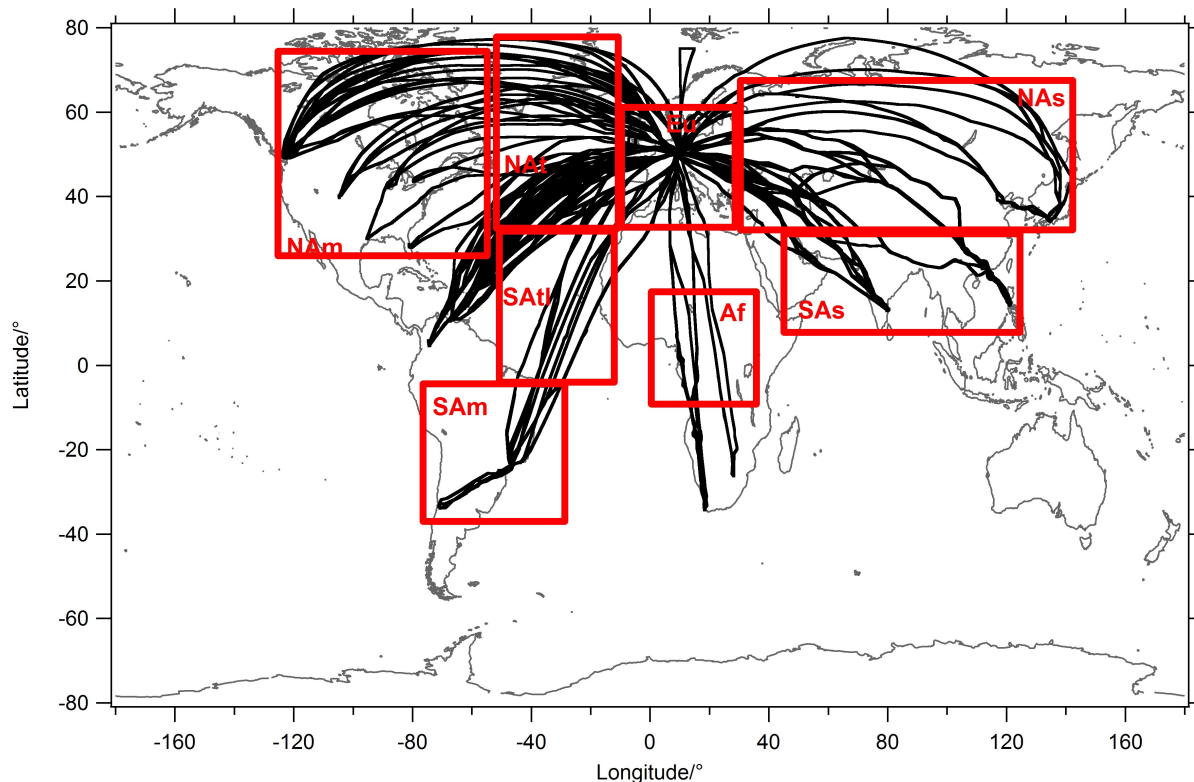


Abbildung 5.1: CARIBIC Flugrouten und Regionsboxen

haben. Letztere sind häufig der Grund für Waldbrände in borealen Regionen (Skinner et al., 1999). Es überwiegt aber die Anzahl der Brände, die durch Menschen verursacht werden. Dies kann durch Unfälle geschehen oder absichtlich aufgrund einer Vielzahl von Gründen (z. B. Landnutzung). Hauptgebiete für Waldbrände sind Nord- sowie Südafrika, Südostasien, Südamerika, Nordeurasien und Nordamerika (Dwyer et al., 2000; Duncan et al., 2003). Neben diesen regionalen Unterschieden weisen die Brände einen Jahresgang bezüglich ihrer Häufigkeit auf. Generell finden auf der Nordhalbkugel die Waldbrände in den Sommermonaten, und auf der Südhalbkugel in den Monaten März, April und Mai statt. In Nordafrika treten die meisten Brände zwischen November und Februar, in Südafrika zwischen Juni und September, in Südostasien zwischen März und April, in Südamerika zwischen August und Oktober, in Nordeurasien zwischen Mai und August und in Nordamerika zwischen Juni und August auf (Dwyer et al., 2000).

Gewitter und damit verbundene NO_x Emissionen durch Blitze kommen fast überall auf der Welt vor. Die Hauptgebiete liegen über den Kontinenten, wie Zentralafrika, Südostasien und Nordaustralien, Südamerika, Nordindien und der Südosten der USA (z. B. Zipser et al., 2006; Schumann und Huntrieser, 2007, und darin enthaltene Literatur). Aufgrund der Tatsache, dass Gewittern ein Aufsteigen feuchter, warmer Luftmassen vorausgeht, ist die Gewitterhäufigkeit auf der Nordhalbkugel in den Sommermonaten, und auf der Südhalbkugel im Dezember, Januar und Februar größer.

Durch turbulente Durchmischung und Transportmechanismen wie Konvektionen gelangen Stickoxide aus Bodenquellen in die Tropopausenregion. Diese Ereignisse treten auf der Nordhalbkugel durch die stärkere Erwärmung der Erdoberfläche vor allem in den Sommermonaten auf. In der Nähe der ITCZ gibt es diese Jahreszeitabhängigkeit nicht. Hier steigen das ganze Jahr über Luftmassen auf (vgl. Abschnitt 2.2).

Grewe (2007) hat mit einem gekoppelten Klima-Chemiemodell (CCM, climate-chemistry model) eine Studie durchgeführt, in welcher hauptsächlich die Ozonvariabilität der oberen tropischen Troposphäre und die Einflüsse auf den Ozontrend der unteren Troposphäre der Nordhalbkugel untersucht wurden. Unter anderem wurde hierbei der Einfluss von NO_x Quellen auf die atmosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse und auf die atmosphärischen O_3 Mischungsverhältnisse untersucht. Die NO_x Quellen sind Blitze, Biomasseverbrennung, Böden, Industrie, Straßenverkehr, Schiffsverkehr, Flugverkehr und stratosphärische Produktion. Die folgenden Ausführungen stammen von Grewe (2007). In der unteren Troposphäre der Nordhalbkugel wird das Ozonmischungsverhältnis hauptsächlich durch Bodenquellen wie Industrie und Straßenverkehr beeinflusst. Zum Teil werden Änderungen im Mischungsverhältnis auch durch Änderungen im stratosphärischen Ozon und dessen Flüsse in die Troposphäre hervorgerufen. In den Tropen beeinflussen hauptsächlich Blitze und Transportprozesse durch die Tropopause das Ozonmischungsverhältnis. Die verschiedenen Quellen leisten je nach Region einen starken oder geringen Beitrag zu dem atmosphärischen NO_y Mischungsverhältnis. Der Einfluss von Blitzen auf das NO_y Mischungsverhältnis in der Tropopausenregion beträgt auf der Nordhalbkugel in etwa 20-25 %, auf der Südhalbkugel hingegen 50-70 %. Industrie und Straßenverkehr haben auf der Nordhalbkugel einen Einfluss von 10-30 %, auf der Südhalbkugel 2-10 %. Biomasseverbrennung und Emissionen von Böden spielen auf der Südhalbkugel eine größere Rolle als auf der Nordhalbkugel. In der Tropopausenregion tragen sie durchschnittlich zwischen 2-10 % zum NO_y Mischungsverhältnis bei. Stickoxide aus dem Schiffsverkehr tragen in der Tropopausenregion ca. 1-5 % zum NO_y Mischungsverhältnis bei. Stickoxide aus dem Flugverkehr beeinflussen das NO_y Mischungsverhältnis der Tropopausenregion der Nordhalbkugel um bis zu 20 %. Auf der Südhalbkugel und in den Tropen beträgt deren Einfluss 1-5 %. Kraus et al. (1997) kommen zu vergleichbaren Ergebnissen. Sie haben mit einem CTM (chemical tracer model) die troposphärische NO_x Verteilung berechnet. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass in den mittleren und hohen Breiten der Nordhalbkugel das NO_x Mischungsverhältnis hauptsächlich durch Quellen am Erdboden (Verbrennung fossiler Brennstoffe) bestimmt wird. In den tropischen Breiten hingegen sind Blitze bis zu 80 % für die NO_x Mischungsverhältnisse verant-

Tabelle 5.1: Einteilung der Regionsboxen

Regionsbezeichnung	Breite		Länge	
Europa	12°W	- 28°E	65°N	- 35°N
Nordasien	30°E	- 142°E	70°N	- 35°N
Südasien	45°E	- 125°E	10°N	- 35°N
Afrika	0°E	- 35°E	20°N	- 8°S
Nordatlantik	12°W	- 53°W	65°N	- 35°N
Südatlantik	12°W	- 53°W	30°N	- 3°S
Nordamerika	125°W	- 55°W	80°N	- 25°N
Südamerika	75°W	- 28°W	3°S	- 35°S

wortlich. Parrish et al. (2004) haben CO als Tracer für anthropogene Verschmutzung genutzt, um die Quellen für die NO_y Mischungsverhältnisse in der UTLS über Nordamerika zu untersuchen. Für 20-31% ihrer beprobten Luftmassen konnten sie die Verbrennung fossiler Brennstoffe, mit anschließendem Aufstieg der Luftmasse in die UTLS, als Quelle ermitteln.

Die regionale Einteilung der CARIBIC Stickoxidaten ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die genauen Regionsgrenzen finden sich in Tabelle 5.1. Die Grenzen wurden entsprechend unterschiedlicher Quellregionen und der Lage der CARIBIC Flugrouten festgelegt.

Die gemessenen NO_y Mischungsverhältnisse sind nicht homogen in den einzelnen Boxen verteilt. Während der Messung in den Boxen wird nur eine räumlich und zeitlich begrenzte Stichprobe genommen, die nur mit Einschränkungen die gesamte Box repräsentiert. Bei Flügen auf der Nordhemisphäre Richtung Westen wird vermieden, im Jetstream zu fliegen, wohingegen der Jetstream von Flugzeugen Richtung Osten genutzt wird. Zudem werden Gewitterzellen umflogen, was unter Umständen zu einer Unterschätzung des NO_y Mischungsverhältnisses führen kann, da gerade durch Blitze Stickoxide produziert werden. Da die Messungen auf einem Linienflugzeug stattfinden, werden Daten in den Hauptflugrouten der Verkehrsflugzeuge gesammelt.

5.2.2 Einteilung in troposphärische und stratosphärische Werte

In Abschnitt 2.3 wurden verschiedene Tropopausendefinitionen vorgestellt. Da die Tropopause den schnellen Luftmassenaustausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre verhindert, kann ihre Luftmassenzusammensetzung stark voneinander abweichen. Anschaulich zeigt dies Abbildung 5.2. Dargestellt sind O_3 Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der CO Mischungsverhältnisse. Die potentielle Wirbelstärke (PV) ist farbcodiert. CO ist ein Tracer für troposphärische Luftmassen, da es bei Verbrennungsprozessen am Erdboden entsteht (Logan et al., 1981, und darin enthaltene Literatur). O_3 ist ein Tracer für stratosphärische Luftmassen, da es hauptsächlich in der Stratosphäre gebildet wird. Bei geringen O_3 Mischungsverhältnissen (ca. < 100 nmol/mol) können die CO Mischungsverhältnisse bis ca. 300 nmol/mol erreichen, während die CO Mischungsverhältnisse bei hohen O_3 Mischungsverhältnissen (ab ca. 100 nmol/mol) gering sind. Die Unterschiede spiegeln sich auch in der PV wieder. Bei hohen CO Mischungsverhältnissen beträgt die PV ca. < 2 PVU, bei geringen CO Mischungsverhältnissen und gleichzeitig hohen O_3 Mischungsverhältnissen beträgt die PV > 3 PVU. Datenpunkte, die weder auf dem stratosphärischen noch auf dem troposphärischen Ast liegen, bilden die Mischungsschicht (s. Abschnitt 2.3). CO und O_3 werden u.a. von Pan et al. (2004) und Zahn et al. (2002) zur Bestimmung der Lage der chemischen Tropopause genutzt.

In Abbildung 5.3 ist NO_y anstelle CO auf der x-Achse aufgetragen. Dargestellt sind alle in den Wintermonaten gemessenen O_3 und NO_y Mischungsverhältnisse. Die PV ist farbcodiert. Bei geringen O_3 Mischungsverhältnissen (ca. < 100 nmol/mol) erreicht NO_y Mischungsverhältnisse zwischen wenigen pmol/mol und mehreren nmol/mol. Ab O_3 Mischungsverhältnissen von ca. 100

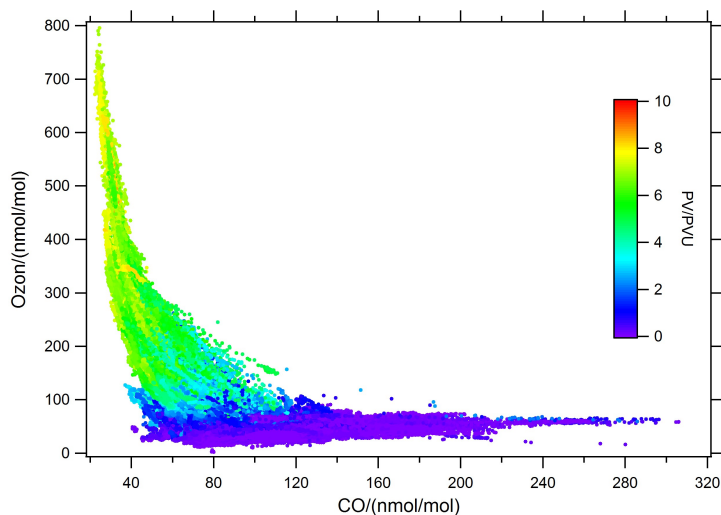


Abbildung 5.2: Streudiagramm von O_3 (A. Zahn, KIT) gegen CO (C.A.M. Brenninkmeijer, MPI). Die PV (P. v. Velthoven, KNMI) ist farbcodiert. Alle Messwerte der Wintermonate von 2005 bis 2012.

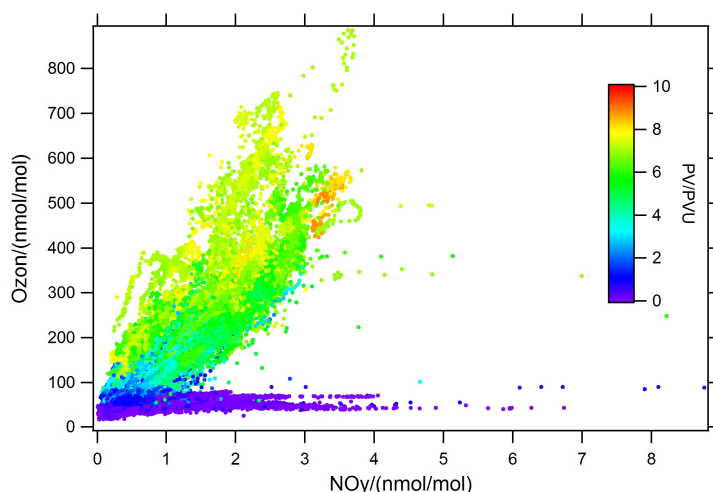


Abbildung 5.3: Streudiagramm von O_3 (A. Zahn, KIT) gegen NO_y . Farbcodiert: PV (P. v. Velthoven, KNMI). Alle Messwerte der Wintermonate von 2005 bis 2012.

nmol/mol sind NO_y und O_3 positiv korreliert. In der Stratosphäre haben NO_y und O_3 die gleichen Quellregionen. Bei einer PVU von < 2 ist das Ozonmischungsverhältnis gering (ca. < 100 nmol/mol). Steigt das Ozonmischungsverhältnis, steigt auch die PV.

Aufgrund des Gradienten der Spurengase an der Tropopause werden die Stickoxidmesswerte in troposphärische und stratosphärische Luftmassen eingeteilt.

Zahn et al. (2002) schlagen eine chemische Methode vor, mit der anhand eines O_3 Grenzwertes, der eine Funktion der Jahreszeit darstellt, die chemische Tropopause der Nordhalbkugel definiert werden kann. Der Grenzwert O_3TP (in nmol/mol) lässt sich mit folgender Sinusfunktion berechnen:

$$O_3TP = 97 + 26 \sin((Day\ of\ year - 30)/365 * 2\pi). \quad (5.1)$$

Das Minimum der Ozontropopause beträgt 71 nmol/mol Anfang November und das Maximum beträgt 123 nmol/mol Anfang Mai. Der Jahresgang geht aus dem saisonal bestimmten abwärts gerichteten O_3 Fluss hervor. Diese Methode ermöglicht, kleinskalige Wechsel zwischen Tropo- und

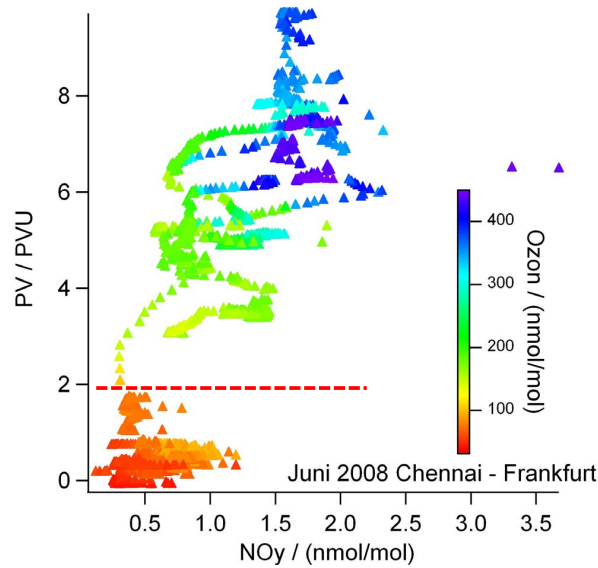


Abbildung 5.4: Flug im Juni 2008 von Chennai nach Frankfurt. Streudiagramm der PV (P. v. Velthoven, KNMI) gegen NO_y . Das Ozonmischungsverhältnis (A. Zahn, KIT) ist farbcodiert. Nähere Erläuterungen im Text.

Stratosphäre zu detektieren. Für die Südhalbkugel existiert eine derartige Methode noch nicht (Slemr et al., 2009). Da in der vorliegenden Arbeit mit 10 s Mittelwerten gearbeitet wird und dies einer räumlichen Auflösung von ca. 2500 m entspricht, können kleinskalige Wechsel nicht aufgelöst werden. Für die Einteilung der CARIBIC Stickoxidaten in troposphärisch und stratosphärische Luftmassen wird die dynamische Tropopausendefinition anhand der PV gewählt. Die potentielle Wirbelstärke wird in vielen wissenschaftlichen Arbeiten zur Unterscheidung genutzt, wie z. B. bei McCormack und Hood (1997), Slemr et al. (2009) und Roiger et al. (2011).

Für diese Arbeit wird eine PV von 2 PVU als Grenze gewählt. Dieser Wert wurde von Hoskins et al. (1985) vorgeschlagen und wird häufig genutzt. Hoerling et al. (1991) wiederum schlagen eine PV von 3,5 als Tropopause vor, da dieser Wert statistisch am besten mit der thermischen Tropopause zusammenpasst. Auf den CARIBIC Datensatz angewendet ergibt die Wahl einer PV von 2 bzw. 4 Unterschiede von wenigen % im Stickoxidmischungsverhältnis. Grundsätzliche Unterschiede in Verteilungsmuster gibt es im Rahmen der folgenden Auswertungen nicht. Am Äquator versagt die Berechnung der PV, da der Coriolisparameter verschwindet, welcher für die Bestimmung der absoluten Wirbelstärke benötigt wird. Da das Flugzeug mit dem CARIBIC Container an Bord sich in durchschnittlicher Reiseflughöhe von ca. 10000 m Höhe befindet, wird südlich von 20°N aufgrund der sich ändernden Tropopausenhöhe ausschließlich in der Troposphäre gemessen.

Ein Vergleich zweier Tropopausendefinitionen (chemisch, nach Zahn et al. (2002), und dynamisch, 2 PVU) ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die Abbildung stellt die PV gegen das NO_y Mischungsverhältnis auf einem Flug von Chennai nach Frankfurt im Juni 2008 dar. Laut der Methode von Zahn et al. (2002) beträgt der Grenzwert der chemischen Tropopause für diesen Flug 114 nmol/mol Ozon (s. Gl. (5.1)). Das Ozonmischungsverhältnis ist farbcodiert dargestellt. Beide Tropopausendefinitionen, dynamisch und chemisch, stimmen bis auf wenige Prozent überein.

Abbildung 5.5 zeigt für alle CARIBIC Flugbewegungen die berechnete PV entlang des Flugwegs in Abhängigkeit von der geographischen Breite. Zwischen ca. 18°N und 25°S beträgt die PV aller Flugbewegungen < 2 PVU. Hier finden alle Flüge in der Troposphäre statt. Insgesamt wurde in ca. 61 % aller Fälle unterhalb von 2 PVU, und in ca. 39 % aller Fälle oberhalb von 2 PVU gemessen.

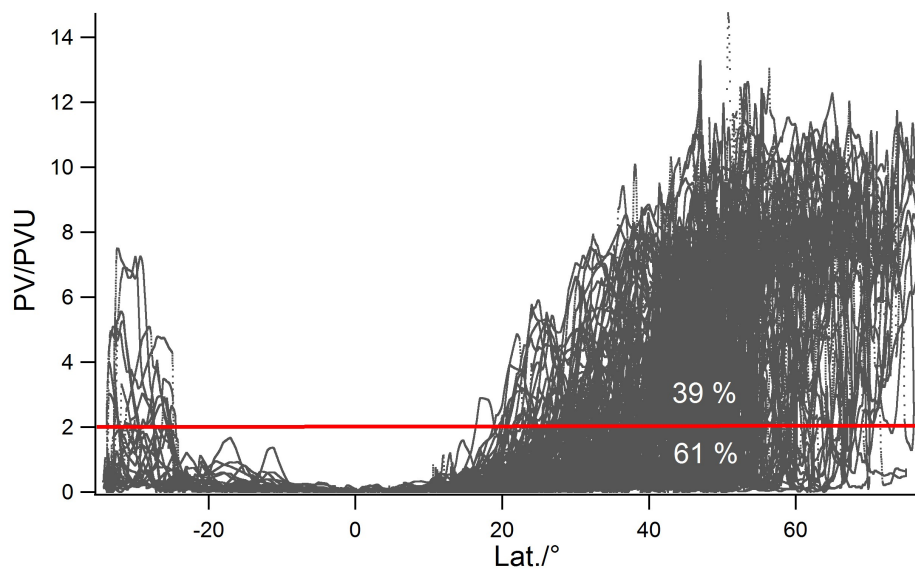


Abbildung 5.5: Berechnete PV (P. v. Velthoven, KNMI) entlang des Flugwegs aller CARIBIC Flugbewegungen in Abhängigkeit von der geographischen Breite. Rote Linie: 2 PVU.

5.3 Regionale und saisonale NO und NO_y Verteilung

In diesem Abschnitt werden die Stickoxidmischungsverhältnisse (NO und NO_y) hinsichtlich ihrer räumlichen und zeitlichen Verteilungsmuster untersucht. Zum ersten Mal wird die Verteilung von NO und NO_y in der UTLS anhand eines Datensatzes gezeigt, welcher sieben Jahre umfasst und einen Großteil der Erde abdeckt. Es gibt zwei weitere umfassende Datensätze, die Stickoxidmessungen enthalten: NOXAR (z. B. Brunner et al., 2001) und MOZAIC (z. B. Marenco et al., 1998). Während NOXAR wurde NO, NO₂ und O₃ an Bord eines Reiseflugzeugs der SwissAir gemessen. Das Ziel war die Untersuchung vom NO_x Einfluss auf die O₃ Chemie der UTLS Region. Allerdings wurde das Projekt nach einem Jahr eingestellt. Im Rahmen von MOZAIC ist ein Flugzeug (von insgesamt fünf) mit einem NO_y und einem CO Instrument ausgestattet. Insgesamt kann auf drei Jahre NO_y Messungen zurückgegriffen werden. Ein Vergleich der Datensätze wird in Abschnitt 5.5 durchgeführt. Neben CARIBIC gibt es keinen weiteren Datensatz, der seit 2002 simultan gemessenes NO und NO_y beinhaltet. Die Verteilungen und Jahrgänge stellen in viel beflogenen Regionen „Hintergrund“ NO und NO_y Mischungsverhältnisse dar, was vorher anhand einzelner Kampagnenmessungen nicht möglich war. Insgesamt fließen 369273 10 s NO_y Mittelwerte und 175492 10 s NO Mittelwerte in die Auswertung ein. NO wurde gleichzeitig mit NO_y gemessen (s. Abschnitt 3.2.2). Da NO nur tagsüber auftritt, gibt es ca. 53 % weniger NO als NO_y Messwerte.

Abschnitt 5.3.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der NO und NO_y Messungen. Die Hauptunterschiede von troposphärischen und stratosphärischen NO und NO_y Mischungsverhältnissen werden aufgezeigt. In Abschnitt 5.3.2 wird genauer auf die Ursachen der Verteilung eingegangen. Hier werden detaillierte NO und NO_y Jahrgänge gezeigt und diskutiert. Da nicht alle Zielflughäfen gleich oft und regelmäßig mit CARIBIC angefliegen werden, können detaillierte Jahrgänge nur für Regionen, in denen genügend Messungen stattfanden, dargestellt werden. Diese Regionen sind Europa, Nordasien, Nordatlantik, Nordamerika und Südasien.

In Abschnitt 5.3.3 werden die NO und NO_y Verteilungen der Regionen diskutiert, für die für detaillierte Jahrgänge nicht genügend Messwerte zur Verfügung stehen. Hier werden die Regionen

Südamerika, Südatlantik und Afrika betrachtet.

In Abschnitt 5.4 werden Streudiagramme von NO_y und CO aller Regionen für die einzelnen Jahreszeiten gezeigt. CO besitzt am Erdboden die gleichen Quellen wie Stickoxide und die Lebensdauer beträgt einige Monate (Stohl et al., 2002). Daher kann CO ein Tracer für die Herkunft von Luftmassen sein. Zusätzlich enthalten die Darstellungen NO/NO_y Verhältnisse, welche Anzeiger für das Luftmassenalter sind. Um den Zusammenhang zwischen NO/NO_y und möglichen Quellen genauer herauszuarbeiten, werden die NO/NO_y Verhältnisse anhand drei verschiedener CO Mischungsverhältnisse unterteilt.

5.3.1 Saisonalität der Stickoxidmischungsverhältnisse in der UTLS Region

Für die Auswertung wurden die Daten zuerst in troposphärische und stratosphärische Messwerte aufgeteilt. Abbildung 5.6 zeigt die globale NO_y Verteilung für die vier Jahreszeiten MAM (Frühling), JJA (Sommer), SON (Herbst) und DJF (Winter). Die linken Abbildungen zeigen troposphärische, die rechten Abbildungen stratosphärische NO_y Mischungsverhältnisse. Die NO_y Mischungsverhältnisse wurden auf $1^\circ \times 1^\circ$ gemittelt. In den hohen Breiten ($> 60^\circ\text{N}$) fanden die Messungen überwiegend in der Stratosphäre statt. Dies ist durch die Lage der Tropopause bedingt, die in den hohen Breiten tiefer liegt als in den Tropen. Aus diesem Grund wird im Bereich zwischen ca. 20°N und 20°S nur troposphärisches NO_y gemessen (s. auch Abbildung 5.5).

In der oberen Troposphäre beträgt das durchschnittliche globale NO_y Mischungsverhältnis im MAM 0,78 nmol/mol, im JJA 0,93 nmol/mol, im SON 0,62 nmol/mol und im DJF 0,47 nmol/mol. In der Stratosphäre beträgt das durchschnittliche globale NO_y Mischungsverhältnis im MAM 2,00 nmol/mol, im JJA 1,74 nmol/mol, im SON 1,23 nmol/mol und im DJF 1,22 nmol/mol. In der Stratosphäre werden generell höhere NO_y Mischungsverhältnisse gemessen als in der Troposphäre. Abbildung 5.7 zeigt die globale NO Verteilung für die vier Jahreszeiten. Genau wie auch in Abbildung 5.6 wurden die NO Messwerte auf $1^\circ \times 1^\circ$ gemittelt. Auch hier ist die Lage der Tropopause für die Verteilung der stratosphärischen und troposphärischen Werte verantwortlich. Es gibt allerdings keinen eindeutigen Unterschied zwischen troposphärischen und stratosphärischen Werten. In der oberen Troposphäre beträgt das durchschnittliche globale NO Verhältnis im MAM 0,20 nmol/mol, im JJA 0,18 nmol/mol, im SON 0,17 nmol/mol und im DJF 0,01 nmol/mol. In der Stratosphäre beträgt das durchschnittliche globale NO Verhältnis im MAM 0,12 nmol/mol, im JJA 0,14 nmol/mol, im SON 0,10 nmol/mol und im DJF 0,08 nmol/mol. Neben der Jahreszeit und der Messhöhe (Troposphäre oder Stratosphäre) sind Stickoxidmischungsverhältnisse zusätzlich von der Region abhängig.

Um die Jahresgänge generell und regionale Unterschiede in den Jahresgängen deutlicher herauszuarbeiten, wurden die Daten in die in Tabelle 5.1 definierten Regionen eingeteilt und gemittelt. Abbildung 5.8 sowie die dazugehörige Tabelle 5.2 zeigen die NO_y Mischungsverhältnisse in den vier Jahreszeiten in allen Regionen, aufgeteilt in troposphärische und stratosphärische Werte. Die (grauen) Boxplots zeigen den Median, die Quartile sowie die 0,1 und 0,9 Quantile. Die roten Sterne stellen die Mittelwerte dar. Die meisten Messwerte wurden in Nordasien und in Europa gemessen. Die geringste Anzahl an Messwerten haben die Regionen Afrika und Südamerika. Die meisten troposphärischen Werte wurden in Südasien und Nordasien gemessen, die meisten stratosphärischen Werte in Nordasien und Europa. Die Anzahl der Werte liegt zum einen an der Anzahl der Flüge, die in der jeweiligen Region stattfanden, zum anderen natürlich an der Größe der Regionen. Die gleichmäßigste Messreihe bietet die Region Europa, da jeder Flug in Frankfurt startet oder endet (abgesehen von den weiterführenden Flügen von Guangzhou nach Manila sowie von Santiago de Chile nach Sao Paulo).

Abbildung 5.8 offenbart Unterschiede in den Medianen der NO_y Mischungsverhältnisse, sowohl

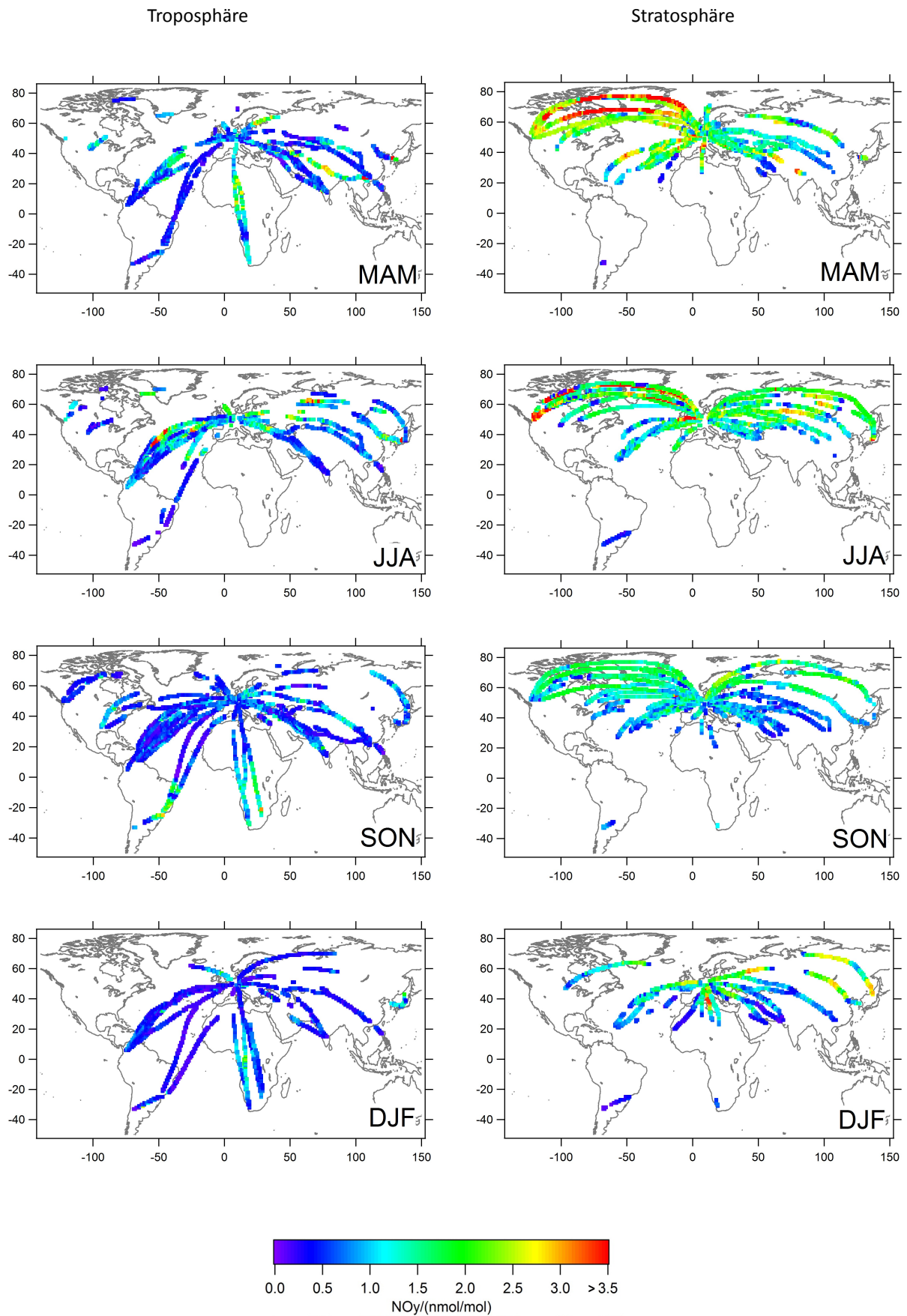


Abbildung 5.6: Geographische NO_y Verteilung aller Messwerte (2005 - 2012) in der Troposphäre (PVU < 2, links) und in der Stratosphäre (PVU > 2, rechts), auf 1° x 1° gemittelt.

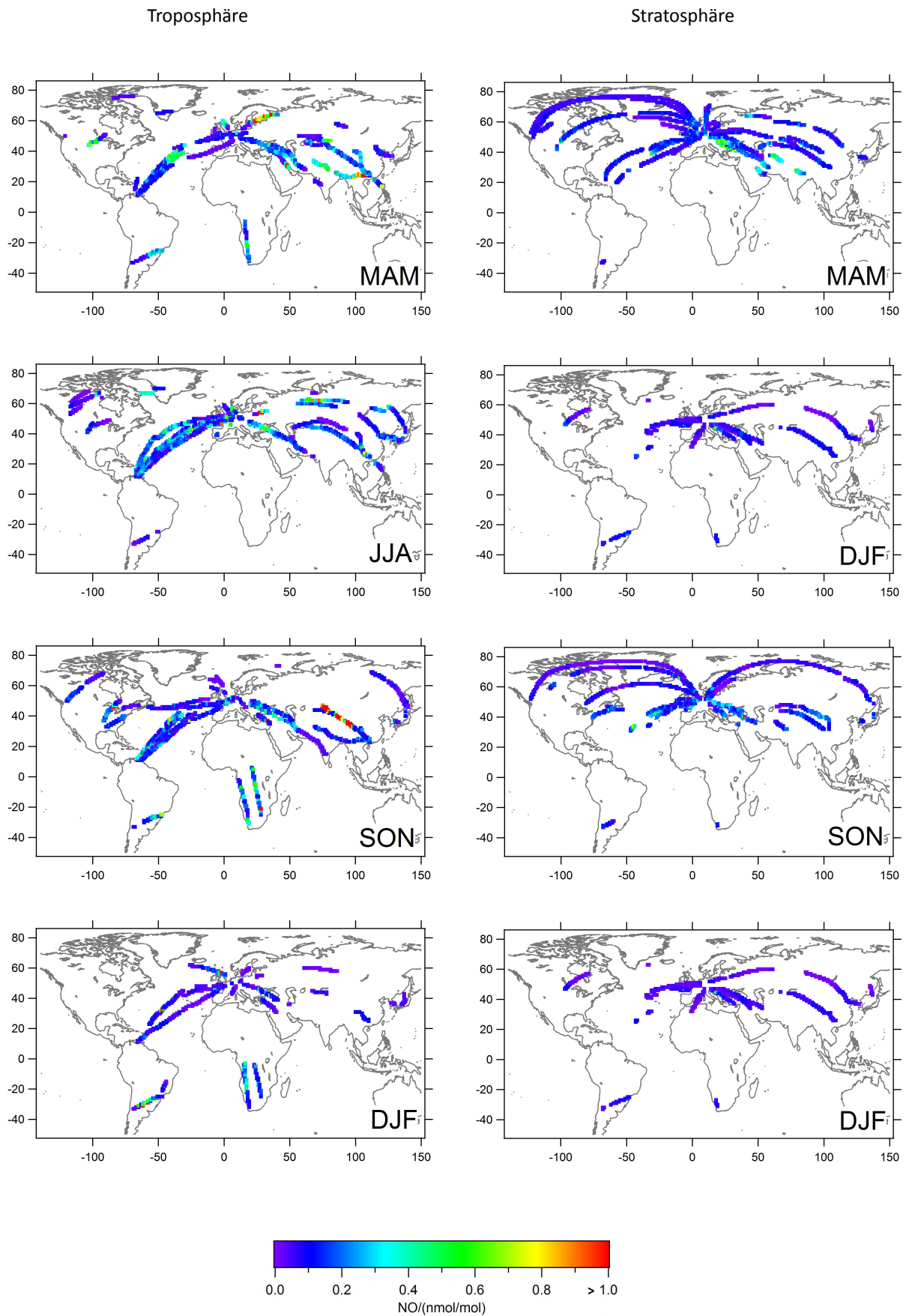


Abbildung 5.7: Geographische NO Verteilung aller Messwerte (2005 - 2012) in der Troposphäre (PVU < 2, links) und in der Stratosphäre (PVU > 2, rechts), auf $1^\circ \times 1^\circ$ gemittelt.

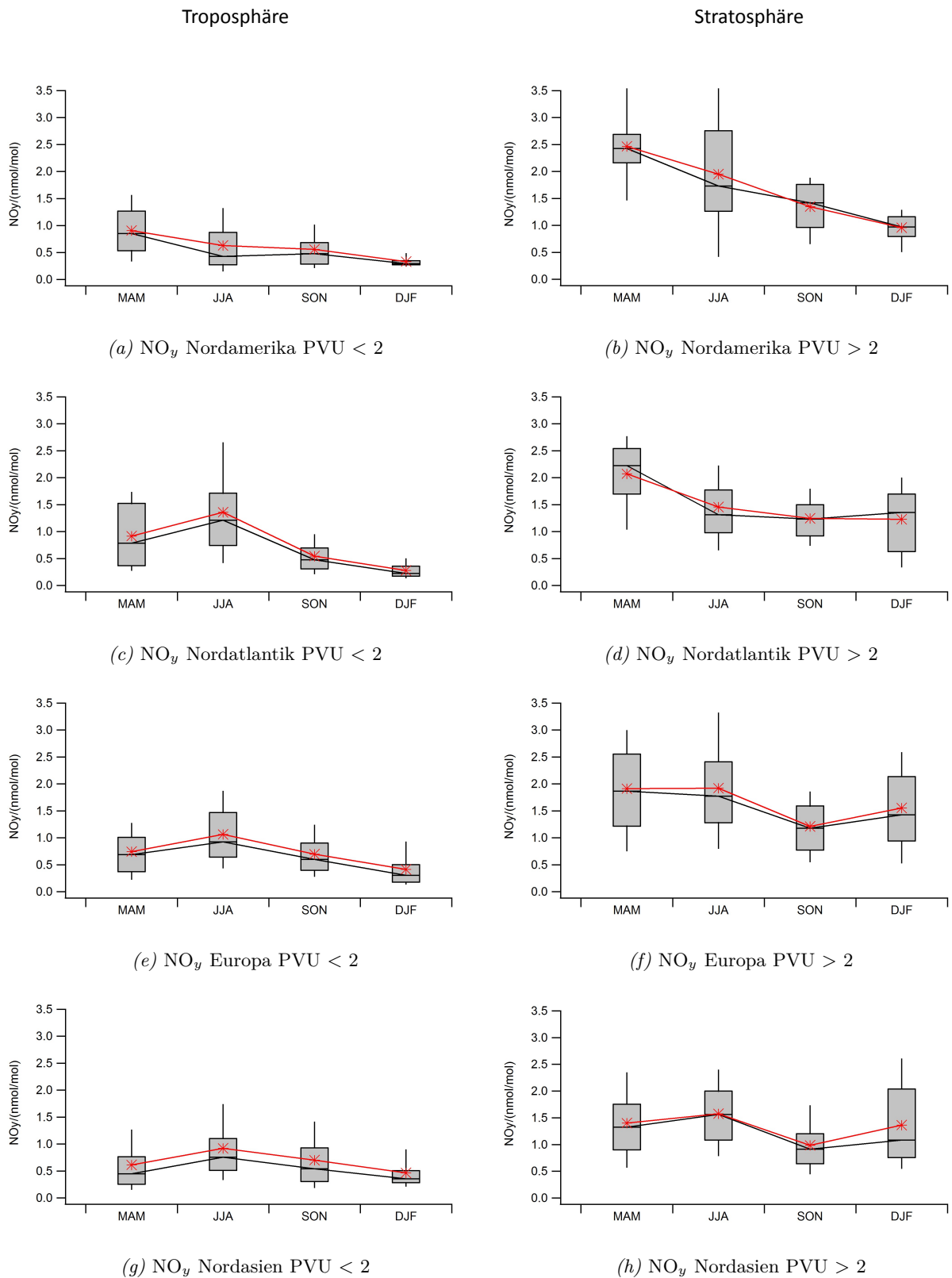


Abbildung 5.8: Mittelwerte und Mediane der NO_y Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen (PVU < 2, links) und stratosphärische Luftmassen (PVU > 2, rechts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median $Q_{0,5}$, die Quartile $Q_{0,25}$ sowie $Q_{0,75}$ und die Dezile $Q_{0,1}$ sowie $Q_{0,9}$.

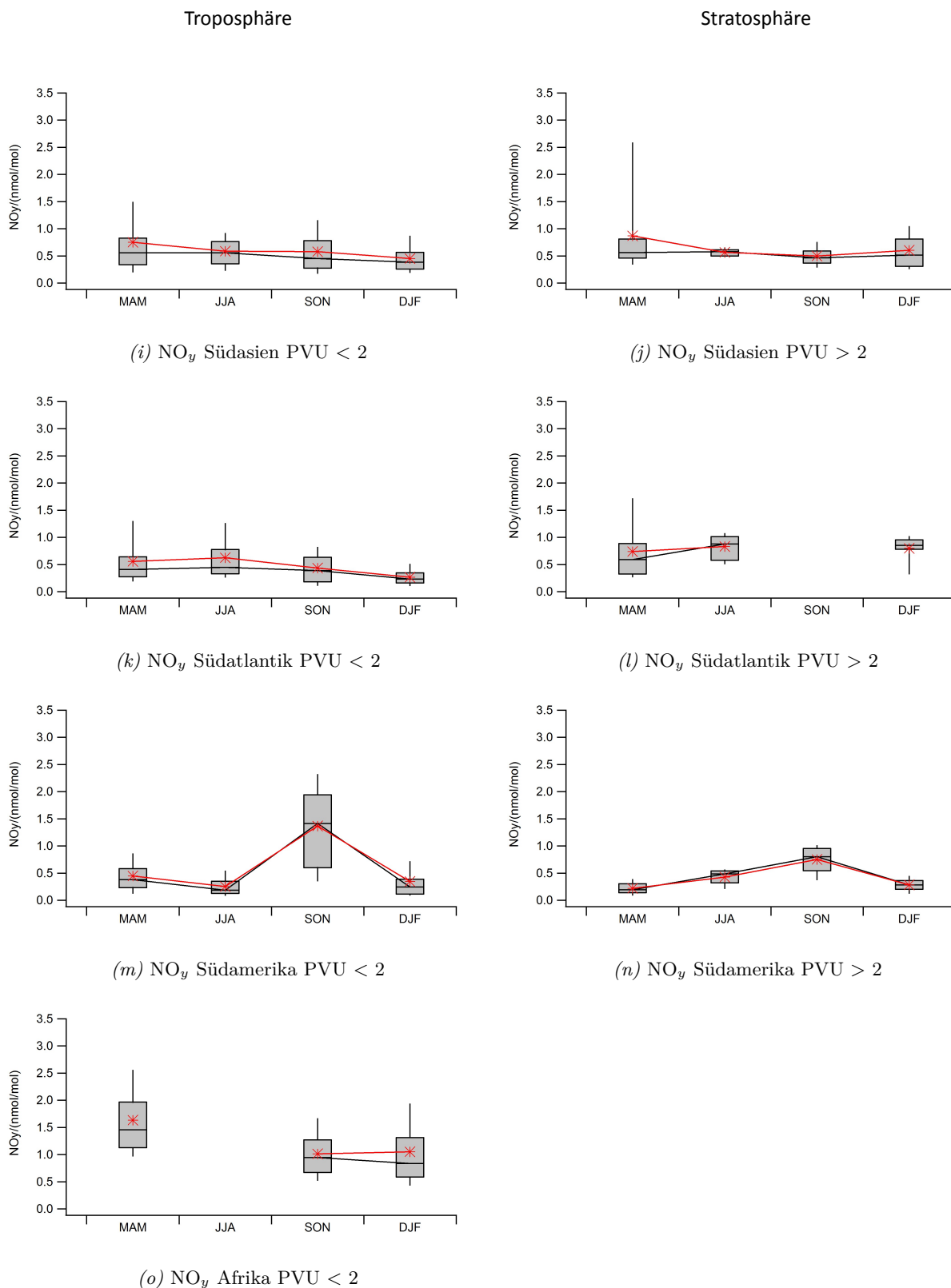


Abbildung 5.8: Mittelwerte und Mediane der NO_y Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen (PVU < 2, links) und stratosphärische Luftmassen (PVU > 2, rechts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median Q_{0,5}, die Quartile Q_{0,25} sowie Q_{0,75} und die Dezile Q_{0,1} sowie Q_{0,9}.

Tabelle 5.2: Mittlere NO_y Mischungsverhältnisse in nmol/mol ± Standardabweichung ($\bar{x} \pm \sigma$), Median (Q_{0,5}) und Anzahl der Messpunkte n (1 Messpunkt = 10 s MW) für troposphärische (PVU < 2) und stratosphärische (PVU > 2) Luft.

Region	Jahreszeit	PVU < 2			PVU > 2		
		n	$\bar{x} \pm \sigma$	Q _{0,5}	n	$\bar{x} \pm \sigma$	Q _{0,5}
Europa	MAM	4867	0,743 ± 0,489	0,688	13335	1,912 ± 0,888	1,867
	JJA	6707	1,064 ± 0,573	0,924	10502	1,921 ± 0,961	1,775
	SON	9440	0,695 ± 0,407	0,602	11400	1,211 ± 0,552	1,177
	DJF	5398	0,412 ± 0,351	0,305	6450	1,553 ± 0,800	1,427
Nordasien	MAM	12369	0,611 ± 0,603	0,446	19510	1,400 ± 0,707	1,325
	JJA	14575	0,921 ± 0,658	0,754	21603	1,577 ± 0,642	1,561
	SON	10342	0,701 ± 0,558	0,539	17923	0,987 ± 0,507	0,912
	DJF	5149	0,464 ± 0,384	0,354	10661	1,363 ± 0,781	1,084
Südasien	MAM	18665	0,751 ± 0,743	0,556	1894	0,869 ± 0,781	0,563
	JJA	15020	0,588 ± 0,355	0,556	42	0,564 ± 0,061	0,577
	SON	16322	0,580 ± 0,452	0,452	1288	0,498 ± 0,212	0,466
	DJF	5457	0,451 ± 0,265	0,385	3195	0,603 ± 0,377	0,514
Afrika	MAM	2017	1,634 ± 0,669	1,455	-	-	-
	JJA	-	-	-	-	-	-
	SON	2750	1,013 ± 0,445	0,945	-	-	-
	DJF	5787	1,051 ± 0,681	0,835	-	-	-
Nordatlantik	MAM	1644	0,919 ± 0,531	0,859	7459	2,291 ± 0,769	2,342
	JJA	7011	1,351 ± 0,834	1,199	8843	1,734 ± 0,962	1,566
	SON	8972	0,542 ± 0,323	0,475	10608	1,319 ± 0,466	1,348
	DJF	3685	0,280 ± 0,172	0,224	3129	1,229 ± 0,618	1,355
Südatlantik	MAM	4957	0,558 ± 0,457	0,408	343	0,739 ± 0,535	0,590
	JJA	3757	0,625 ± 0,468	0,446	338	0,832 ± 0,223	0,877
	SON	5694	0,434 ± 0,289	0,390	-	-	-
	DJF	4163	0,267 ± 0,145	0,231	495	0,797 ± 0,240	0,853
Nordamerika	MAM	689	0,908 ± 0,443	0,854	7460	2,465 ± 0,808	2,427
	JJA	2133	0,629 ± 0,523	0,429	7297	1,950 ± 1,140	1,729
	SON	4888	0,556 ± 0,380	0,479	8411	1,345 ± 0,471	1,418
	DJF	381	0,331 ± 0,100	0,296	1174	0,958 ± 0,286	0,970
Südamerika	MAM	2628	0,449 ± 0,300	0,382	160	0,219 ± 0,117	0,193
	JJA	1280	0,251 ± 0,178	0,184	936	0,428 ± 0,136	0,484
	SON	2435	1,367 ± 0,768	1,416	576	0,751 ± 0,249	0,802
	DJF	4515	0,345 ± 0,378	0,243	544	0,284 ± 0,122	0,282

bezüglich der Region als auch der Jahreszeiten. Generell ist das NO_y Mischungsverhältnis in der Stratosphäre höher als in der Troposphäre. Die höchsten stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse finden sich im Frühjahr in Nordamerika (2,427 nmol/mol), über dem Nordatlantik (2,342 nmol/mol) und in Europa (1,867 nmol/mol). Die niedrigsten stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse finden sich im Winter in Südamerika (0,282 nmol/mol), im Herbst in Südasien (0,466 nmol/mol) und im Sommer in Südamerika (0,484 nmol/mol). Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse der nördlichen Regionen (> 20°N: Nordamerika, Nordatlantik, Europa, Nordasien) sind höher als die der südlichen Regionen (Südamerika, Südatlantik, Südasien).

Beim Vergleich der Abbildungen 5.6 und 5.8 muss beachtet werden, dass die Daten in Abbil-

dung 5.6 auf $1^\circ \times 1^\circ$ gemittelt sind. Im DJF über Nordasien in der Stratosphäre scheint es, als stimme der Wert in den Abbildungen 5.6 und 5.8 (h) nicht überein. Tatsächlich ist es aber so, dass der Großteil der Flüge innerhalb der Region Nordasien zwischen Guangzhou und Frankfurt stattfanden, und hier die Flugstrecke immer auf der gleichen Route verläuft. Der Großteil der Messwerte liegt daher im Bereich von ca. 0,7 und 1,3 nmol/mol, und nicht wie es Abbildung 5.6 vermuten lässt, bei ca. 2,5 nmol/mol. Die höchsten troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse finden sich im Frühjahr in Afrika (1,455 nmol/mol), im Herbst in Südamerika (1,416 nmol/mol), und im Sommer über dem Nordatlantik (1,199 nmol/mol).

Abbildung 5.9 und die dazugehörige Tabelle 5.3 zeigen die NO Mischungsverhältnisse, eingeteilt in Jahreszeiten, Regionen sowie in stratosphärische und troposphärische Werte. Die (grauen) Box-plots zeigen den Median, die Quartile sowie die 0,1 und 0,9 Quantile. Die roten Sterne stellen die Mittelwerte dar. Auch hier sind die meisten Messwerte in der Region Nordasien und Europa vorhanden. Die meisten troposphärischen Werte wurden in den Regionen Nord- und Südasiens gemessen. Stratosphärische Werte wurden am häufigsten in den Regionen Nordasien und Europa gemessen.

Die Maxima der stratosphärischen NO Mischungsverhältnisse befinden sich im Frühling in Südasiens (0,194 nmol/mol), im Sommer in Südamerika (0,159 nmol/mol) und im Sommer in Südasiens (0,155 nmol/mol). Die Minima befinden sich im Winter in Nordamerika (0,039 nmol/mol), im Winter in Europa (0,057 nmol/mol) und im Winter über dem Nordatlantik (0,060 nmol/mol).

Die Maxima der troposphärischen NO Mischungsverhältnisse finden sich im Winter in Afrika (0,198 nmol/mol), im Frühling in Südasiens (0,186 nmol/mol) und im Sommer in Afrika (0,169 nmol/mol). Die niedrigsten troposphärischen NO Mischungsverhältnisse finden sich im Sommer in Südamerika (0,034 nmol/mol), im Winter über dem Nordatlantik (0,040 nmol/mol) und im Winter in Europa (0,050 nmol/mol). Ein ausgeprägter Unterschied in den Mischungsverhältnissen zwischen troposphärischen und stratosphärischen Werten, wie bei NO_y , ist nicht zu erkennen.

Die troposphärischen NO Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik, in Europa und in Nordasiens zeigen einen ausgeprägten Jahresgang mit Maxima im Sommer und Minima im Winter. Die Jahresgänge in den Regionen Südasiens, Südatlantik und Südamerika zeigen einen anderen Verlauf. In den Regionen Südatlantik und Südamerika sind die Maxima im Herbst und die Minima im Sommer zu finden. In der Region Südasiens befindet sich das NO Maximum im Frühling, und das Minimum im Winter. Der Jahresgang der Region Südamerika besitzt ein Minimum in den Monaten JJA.

In Tabelle 5.4 sind Stickoxidmischungsverhältnisse einiger Messkampagnen aufgeführt. Es wird deutlich, dass Stickoxide in der Tropopausenregion eine große Variabilität aufweisen. Mehrtägige Messkampagnen mit einer spezifischen Fragestellung geben immer einen momentanen Ist-Zustand der Atmosphäre wieder.

Trotz unterschiedlicher Voraussetzungen liegen fast alle in Tabelle 5.4 aufgelisteten NO und NO_y Mischungsverhältnisse im Schwankungsbereich der CARIBIC NO und NO_y Mischungsverhältnisse (vgl. Abbildung 5.8, Abbildung 5.9, Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3). Eine Ausnahme bilden lediglich die NO Mischungsverhältnisse, die während CRYTAL-FACE im Juli 2002 über Florida in den Ausläufern eines Gewitters gemessen wurden. Die 2 - 9,5 nmol/mol sind maximale Mischungsverhältnisse, die während der Kampagne gemessen wurden.

Die Mittelwerte aus Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 setzten sich zusammen aus Hintergrund Stickoxiden und aus frisch emittierten Stickoxiden, was auch an dem großen Schwankungsbereich der Daten zu sehen ist. Dadurch, dass über einen langen Zeitraum regelmäßig in den gleichen Regionen gemessen wird, ergibt sich allerdings ein stabiles Hintergrund-Mischungsverhältnis. Emmons et al. (1997) haben aus Stickoxidaten einzelner Messkampagnen eine Klimatologie erstellt. Jedoch schreiben sie, dass es erhebliche Lücken, sowohl räumlich als auch zeitlich, gibt. Sie geben

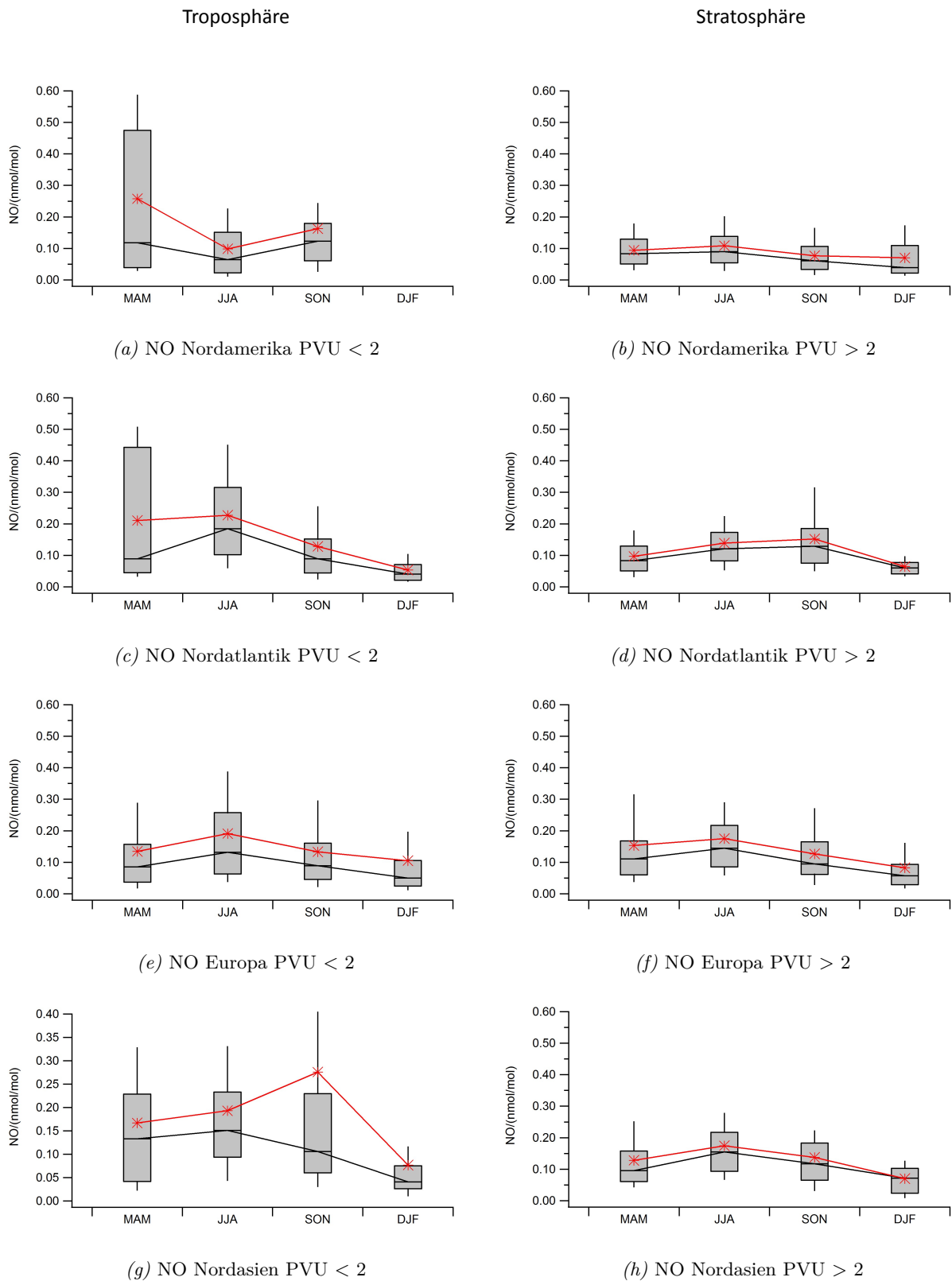


Abbildung 5.9: Mittelwerte und Mediane der NO Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen (PVU < 2, links) und stratosphärische Luftmassen (PVU > 2, rechts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median $Q_{0,5}$, die Quartile $Q_{0,25}$ sowie $Q_{0,75}$ und die Dezile $Q_{0,1}$ sowie $Q_{0,9}$.

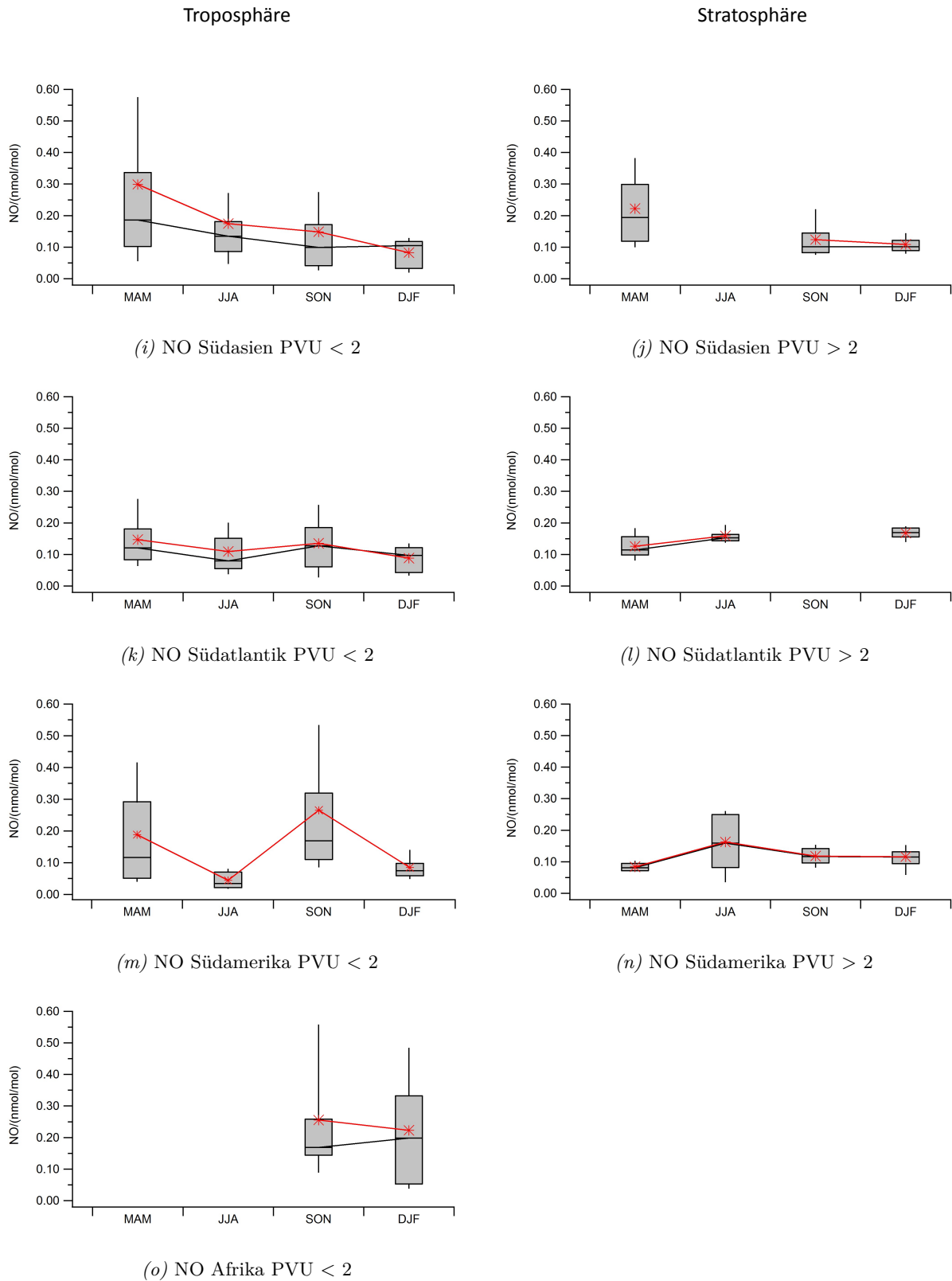


Abbildung 5.9: Mittelwerte und Mediane der NO Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen (PVU < 2, links) und stratosphärische Luftmassen (PVU > 2, rechts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median $Q_{0,5}$, die Quartile $Q_{0,25}$ sowie $Q_{0,75}$ und die Dezile $Q_{0,1}$ sowie $Q_{0,9}$.

Tabelle 5.3: Mittlere NO Mischungsverhältnisse in nmol/mol \pm Standardabweichung ($\bar{x} \pm \sigma$), Median ($Q_{0,5}$) und Anzahl der Messpunkte n (1 Messpunkt = 10 s MW) für troposphärische (PVU < 2) und stratosphärische (PVU > 2) Luft.

Region	Jahreszeit	PVU < 2			PVU > 2		
		n	\bar{x}	$Q_{0,5}$	n	\bar{x}	$Q_{0,5}$
Europa	MAM	3415	0,134 \pm 0,174	0,085	8377	0,153 \pm 0,179	0,111
	JJA	3856	0,191 \pm 0,211	0,132	10379	0,175 \pm 0,184	0,145
	SON	3367	0,133 \pm 0,166	0,089	4685	0,127 \pm 0,109	0,095
	DJF	1959	0,105 \pm 0,225	0,050	3383	0,082 \pm 0,129	0,057
Nordasien	MAM	5529	0,167 \pm 0,172	0,133	9231	0,128 \pm 0,121	0,095
	JJA	9114	0,193 \pm 0,192	0,151	10439	0,175 \pm 0,143	0,155
	SON	3511	0,276 \pm 0,414	0,106	4902	0,137 \pm 0,167	0,117
	DJF	1898	0,077 \pm 0,341	0,041	4718	0,070 \pm 0,050	0,072
Südasien	MAM	5219	0,299 \pm 0,476	0,186	1278	0,222 \pm 0,122	0,194
	JJA	4435	0,174 \pm 0,255	0,135	-	-	-
	SON	4521	0,149 \pm 0,214	0,099	559	0,124 \pm 0,058	0,102
	DJF	543	0,083 \pm 0,043	0,105	863	0,109 \pm 0,033	0,101
Afrika	MAM	-	-	-	-	-	-
	JJA	-	-	-	-	-	-
	SON	569	0,256 \pm 0,233	0,169	-	-	-
	DJF	171	0,223 \pm 0,183	0,198	-	-	-
Nordatlantik	MAM	1862	0,200 \pm 0,203	0,086	4890	0,090 \pm 0,061	0,075
	JJA	5779	0,226 \pm 0,163	0,182	8807	0,144 \pm 0,194	0,117
	SON	4094	0,128 \pm 0,150	0,089	3409	0,127 \pm 0,112	0,093
	DJF	2179	0,054 \pm 0,049	0,040	1154	0,064 \pm 0,032	0,060
Südatlantik	MAM	953	0,147 \pm 0,094	0,121	67	0,126 \pm 0,037	0,114
	JJA	1517	0,109 \pm 0,077	0,080	232	0,159 \pm 0,027	0,153
	SON	2429	0,136 \pm 0,105	0,128	-	-	-
	DJF	1044	0,088 \pm 0,043	0,097	12	0,168 \pm 0,017	0,169
Nordamerika	MAM	555	0,257 \pm 0,252	0,118	4540	0,094 \pm 0,064	0,083
	JJA	2279	0,099 \pm 0,104	0,064	9730	0,108 \pm 0,083	0,090
	SON	2520	0,163 \pm 0,228	0,123	3435	0,077 \pm 0,062	0,061
	DJF	-	-	-	536	0,071 \pm 0,069	0,039
Südamerika	MAM	1147	0,189 \pm 0,170	0,116	96	0,084 \pm 0,014	0,081
	JJA	369	0,046 \pm 0,026	0,036	948	0,163 \pm 0,093	0,159
	SON	832	0,265 \pm 0,270	0,169	477	0,118 \pm 0,029	0,117
	DJF	1085	0,085 \pm 0,0546	0,075	369	0,116 \pm 0,039	0,118

für die obere Troposphäre (bei einer Kampagne wurden Werte der unteren Stratosphäre miterfasst) zwischen 9 - 12 km Höhe 0,10 nmol/mol NO für das globale Mischungsverhältnis an. Das NO_y Mischungsverhältnis beträgt in der gleichen Höhe zwischen 0,10 und 1,00 nmol/mol. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durchschnittlich (über die Jahreszeiten gemittelt) global für die obere Troposphäre 0,47 - 0,93 nmol/mol NO_y und 0,01 - 0,20 nmol/mol NO gemessen. Ein direkter Vergleich der Mittelwerte aus Emmons et al. (1997) und dieser Arbeit kann aufgrund der völlig verschiedenen Regionen, Jahre und Methode der Ermittlung der Mittelwerte nicht angestellt werden. Trotz allem ist eine Übereinstimmung aus Emmons et al. (1997) und dieser Arbeit festzustellen.

Tabelle 5.4: Stickoxidmischungsverhältnisse in nmol/mol aus der Literatur.

¹Japan, 29,5°N-35°N, 3 - 8 km; ²Nordatlantik/Europa nahe Irland, 3 - 7,5 km Höhe; ³Europa; ⁴Florida/USA, oberhalb 10 km, unterhalb Tropopause; ⁵Nordamerika, 10-12 km; ⁶Nordamerika, 6-12 km; ⁷östl. Nordatlantik, 10 - 12 km; ⁸Kansas/USA, > 10 km, Troposphäre; ⁹New Mexico/USA, ca. 10,5 km, durchschnittlich 75 nmol/mol O₃, Troposphäre; ¹⁰Nordatlantik, < 6 km, < 120 nmol/mol O₃; ¹¹Brasilien, < 12,5 km; ¹²Punta Arenas/Chile, Troposphäre; ¹³Burkina Faso, 8 - 12 km.

Kampagne	Datum	Besonderheit	NO, NO _x , NO _y	Referenz
Europa/ Nordasien				
¹ _	02/1983 01-02/1984		NO _y : 0,20	Kondo et al. (1987)
² INTEX-B	05/2006	Plume aus Asien	NO _y (innerh.): 0,6 NO _y (außerh.): 0,3	Fiedler et al. (2009)
³ CONCERT	10-11/2008	Contrails	NO(innerh.): 0,05-0,1 NO(außerh.): < 0,05	Voigt et al. (2010)
Nordamerika/ Nordatlantik				
⁴ SUCCESS	04-05/1996		NO: 0,061±0,045 NO _y : 0,368±0,114	Jaeglé et al. (1998)
⁵ CRYSTAL-FACE	07/2002	Gewitter	NO(innerh.): 2-9,5 NO(außerh.): 0,1-0,2	Ridley et al. (2004)
⁶ INTEX-A	07-08/2004	–	NO _y : 1,04±0,57 NO _x : 0,78±0,90	Singh et al. (2007)
⁷ INTEX-A	07-08/2004	Hintergrund	NO _y : 0,88±0,44	Liang et al. (2007)
⁸ _	07-08/1989		NO: 0,24 NO _y : 0,9	Ridley et al. (1994)
⁹ POLINAT 2	09-11/1997		NO: 0,04-0,18 NO _y 0,31 - 1,03	Ziereis et al. (2000)
¹⁰ SONEX	10-11/1997		NO: 0,104	Crawford et al. (2000)
Südamerika				
¹¹ TROCCINOX	02-03/2004 u. 02/2005	Gewitter	NO _y : 2-2,5	Huntrieser et al. (2007)
¹² INCA	09-10/2000		NO _y : 0,09	Baehr et al. (2003)
Afrika				
¹³ AMMA	08/2006	Monsun	NO _y : bis 2,2 NO: bis 1,2	Andrés-Hernández et al. (2009)

Zwar wurden innerhalb der letzten 16 Jahren eine große Anzahl weiterer Flugzeugmesskampagnen durchgeführt, so dass eine Klimatologie, zusammengestellt aus den heute verfügbaren Messungen, etwas weniger Lücken aufweisen würde. Dennoch bliebe der Umstand, dass Messungen unterschiedlicher Kampagnen, die zur Beantwortung unterschiedlichster Fragestellungen durchgeführt wurden, genutzt werden. Durch die CARIBIC Messungen ist es möglich, eine Stickoxidklimatologie zu erstellen, die eine hohe zeitliche Auflösung hat und einen großen Bereich der Erde abdeckt.

5.3.2 Detaillierte Jahressgänge

Um Jahressgänge und regionale Unterschiede in den NO_y und NO Mischungsverhältnissen besser sichtbar zu machen, wurden die Messwerte gemäß Tabelle 5.1 in die verschiedenen Regionen eingeteilt. In den Regionen, in denen gleichmäßig über die Jahre gemessen wurde, können monatlich aufgelöste Jahressgänge dargestellt werden. Dies gilt für die Regionen Europa, Nordasien, Nordatlantik, Nordamerika und Südamerika.

5.3.2.1 Europa und Nordasien

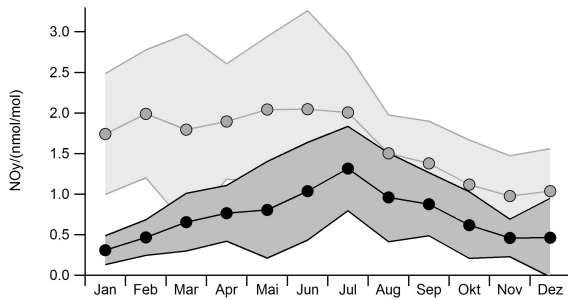
Da sich die Regionen Europa und Nordasien auf der Nordhalbkugel zwischen 35°N und 65 bzw. 70°N befinden, werden die NO und NO_y Jahressgänge sowie die Unterschiede zwischen der Troposphäre und Stratosphäre zusammen diskutiert.

Für die Auswertung der NO und NO_y Mischungsverhältnisse wurden die Messungen in troposphärische und stratosphärische Luftmassen unterteilt (s. Abschnitt 5.2.2). In der Region Europa gibt es 26412 troposphärische NO_y Messwerte, 41687 stratosphärische NO_y Messwerte, 12597 troposphärische NO Messwerte und 26824 stratosphärische NO Messwerte. Abbildung 5.10(a) zeigt den Jahresgang der troposphärischen und stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse. Abbildung 5.10(b) zeigt den Jahresgang der troposphärischen und stratosphärischen NO Mischungsverhältnisse in Europa. Abbildung 5.10(c) und (d) zeigen die Anzahl der Messwerte, die im jeweiligen Monat in die Abbildung einfließen. Troposphärische Werte sind schwarz, stratosphärische Werte sind grau dargestellt.

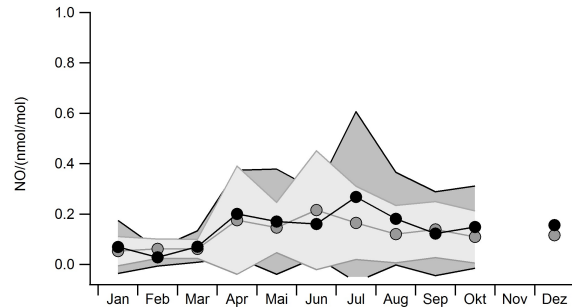
Die NO und NO_y Mischungsverhältnisse zeigen ausgeprägte Jahressgänge. Troposphärische NO_y Mischungsverhältnisse sind ca. 0,5 - 1 nmol/mol niedriger als stratosphärische NO_y Mischungsverhältnisse. Das troposphärische NO_y Maximum befindet sich im Juli und beträgt 1,3 nmol/mol. Das Minimum befindet sich im Januar und beträgt 0,3 nmol/mol. Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse zeigen ein Maximum von Februar bis Juli und betragen 1,8 - 2 nmol/mol. Ein Absinken ist von August bis November erkennbar, bis es im Dezember und Januar wieder zu einem Anstieg kommt.

Der Jahresgang des troposphärischen NO hat mit 0,27 nmol/mol ein Maximum im Juli und mit 0,03 nmol/mol ein Minimum im Februar. Das Maximum des stratosphärischen NO befindet sich im Juni und beträgt 0,22 nmol/mol. Das Minimum befindet sich im Januar mit 0,05 nmol/mol. Es gibt keinen ausgeprägten Unterschied zwischen stratosphärischen und troposphärischen NO Mischungsverhältnissen. In der Region Nordasien gibt es 42435 troposphärische NO_y Messwerte, 69697 stratosphärische NO_y Messwerte, 20052 troposphärische NO Messwerte und 29290 stratosphärische NO Messwerte. Abbildung 5.11 zeigt den Jahresgang des NO_y (a) und NO (b) Mischungsverhältnisses in Nordasien mit der Anzahl der einfließenden Messwerte (c) und (d). Troposphärische Werte sind schwarz, stratosphärische Werte sind grau dargestellt.

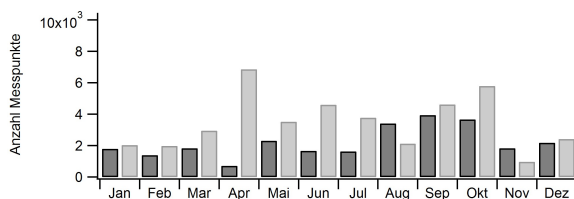
Die NO_y und NO Mischungsverhältnisse weisen einen ausgeprägten Jahresgang auf. Troposphärisches NO_y ist ca. 0,3 - 1,1 nmol/mol niedriger als stratosphärisches NO_y. In der Troposphäre



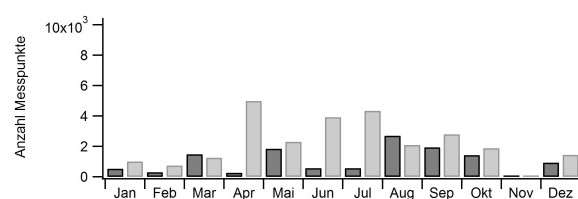
(a) Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse in Europa. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.



(b) Jahresgang der NO Mischungsverhältnisse in Europa. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.



(c) Anzahl der NO_y Messwerte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).



(d) Anzahl der NO Messwerte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).

Abbildung 5.10: Jahresgang der NO_y (a) und NO (b) Mischungsverhältnisse in Europa und die Anzahl der Messwerte (c und d).

befindet sich das NO_y Maximum zwischen Mai und September mit Mischungsverhältnissen zwischen 0,8 und 1,1 nmol/mol. Das Minimum befindet sich im November mit 0,3 nmol/mol NO_y . In der Stratosphäre gibt es ein NO_y Maximum zwischen Mai und August mit Mischungsverhältnissen von 1,6 nmol/mol. Ein weiteres Maximum befindet sich im Februar (1,6 nmol/mol NO_y). Das Minimum der stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse befindet sich mit 0,75 nmol/mol im November.

Der NO Jahresgang weist keinen ausgeprägten Unterschied zwischen Troposphäre und Stratosphäre auf. Zwischen April bis August beträgt troposphärisches NO 0,14 - 2,2 nmol/mol. Stratosphärisches NO beträgt von April bis August zwischen 0,13 und 0,18 nmol/mol. Ein weiteres ausgeprägtes Maximum mit 0,4 nmol/mol hat troposphärisches NO im Oktober.

Die Höhe der stratosphärischen Mischungsverhältnisse hängt stark von der Entfernung zur Tropopause ab. NO_y nimmt mit zunehmender Höhe zu. Die hier dargestellten NO_y Mischungsverhältnisse gelten daher nur für den Bereich der unteren Stratosphäre, in dem gemessen wurde.

Die höheren stratosphärischen Mischungsverhältnisse gegenüber den troposphärischen Werten haben ihre Ursache in der NO_y Bildung durch N_2O und durch die längere Lebensdauer in der Stratosphäre (langsamer ablaufende chemische Reaktionen, keine Auswaschung). Das Treibhausgas N_2O stammt vom Erdboden. Aufgrund seiner langen Lebensdauer (> 100 Jahre) ist es in der Lage, bis in die Stratosphäre transportiert zu werden. NO_y wird vor allem in der mittleren und oberen tropischen Stratosphäre gebildet, wo die Strahlung energiereich ist und N_2O photolytisch aufgespalten werden kann (vgl. Gl. (2.1)). In der unteren Stratosphäre hat NO_y eine lange Lebensdauer. Die Verteilung ist daher hauptsächlich durch Transport in der Stratosphäre bestimmt (Strahan, 1999). Der Transport in der Stratosphäre erfolgt vereinfacht dargestellt

durch die Brewer-Dobson Zirkulation (s. Abschnitt 2.3). Sie beschreibt ein Aufsteigen der Luft in den Tropen, den Transport in größere Höhen und höhere Breitengrade und dem anschließenden Absinken der Luftmassen in die untere Stratosphäre. Jahresgänge im STE (s. Abschnitt 2.3), also im Massenfluss durch die Tropopause, sind im Januar am ausgeprägtesten und nehmen bis zum Sommer hin ab (Appenzeller et al., 1996). Der Jahresgang des stratosphärischen NO_y in Europa weist maximale Mischungsverhältnisse von Januar bis Juli auf. Darauf folgt ein Absinken bis November. Im Dezember beginnt der NO_y Anstieg. Dieses Ergebnis ist mit dem von Hegglin et al. (2006) vergleichbar. Hegglin et al. (2006) haben während der SPURT Kampagne zwischen November 2001 und Juli 2003 NO, NO_y, O₃ und N₂O Messungen in der unteren Stratosphäre über Europa zwischen 30°N und 75°N durchgeführt, um Transportprozesse, die die Spurengasmischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre beeinflussen, zu untersuchen. Sie zeigen u. a., dass der Einfluss der Brewer-Dobson Zirkulation bis in die untere Stratosphäre reicht und dort die Spurengasmischungsverhältnisse beeinflusst. Sie fanden die höchsten NO_y Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre im April (5 nmol/mol NO_y). Die NO_y Mischungsverhältnisse nehmen bis zum Oktober ab. Im Oktober liegt das NO_y Minimum der unteren Stratosphäre (2 nmol/mol NO_y). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit dem Jahresgang der Brewer-Dobson Zirkulation (Hegglin et al., 2006).

Dieser NO_y Jahresgang zeigt sich auch im Wesentlichen in den CARIBIC NO_y Messungen über Europa. Der Unterschied besteht in einer Verschiebung der Minima- und Maximawerte um einen Monat. Während innerhalb der SPURT Kampagne das NO_y Maximum im April gemessen wurde, liegt es bei den während CARIBIC gemessenen Werten im Mai. Das SPURT-NO_y Minimum liegt im Oktober, das CARIBIC-NO_y-Minimum liegt im November. Die höheren NO_y Mischungsverhältnisse während SPURT können mit der Höhe, in der die Messungen stattfanden, erklärt werden. NO_y Mischungsverhältnisse nehmen in der Stratosphäre mit der Höhe zu (vgl. Abbildung 5.3; je höher O₃, d.h. je tiefer in der Stratosphäre, desto höher NO_y). Die Unterschiede in der PV bei den SPURT und CARIBIC Messungen könnten der Grund für die Verschiebung der Maximum- und Minimum Werte sein. Die maximalen und minimalen NO_y Mischungsverhältnisse während SPURT wurden bei 8 - 10 PVU gemessen. Die PV bei den CARIBIC Messungen über Europa in der unteren Stratosphäre liegt im Jahr zwischen 4,3 und 7,1 PVU. Der Jahresmittelwert beträgt ca. 5,8 PVU. Da NO_y während CARIBIC bei niedrigerer PV gemessen wurde, unterscheidet sich auch die Höhe der Mischungsverhältnisse von denen bei SPURT.

Die Unterschiede zwischen hohen stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnissen und demgegenüber relativ niedrigen troposphärischen NO_y Mischungsverhältnissen zeigen, dass die Tropopause eine Transportbarriere darstellt. NO_y in der Stratosphäre kann allerdings auch aus der oberen Troposphäre stammen und durch TST in die untere Stratosphäre gelangen, z. B. bei hochreichenden Konvektionen (Roiger et al., 2011), Gewittern (Hegglin et al., 2004) und durch den Transport entlang der Isentopen von der tropischen Tropopausenregion in die extratropische untere Stratosphäre. Dieser Austausch ist in den Sommermonaten am größten (Hoor et al., 2004). Zudem können Flugzeuge Stickoxide direkt in die untere Stratosphäre emittieren.

Auch in Nordasien ist der Einfluss absinkender, NO_y haltiger Luftmassen auf das Mischungsverhältnis der unteren Stratosphäre zu erkennen, wenn auch nicht so eindeutig wie in Europa. Die höchsten stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse kommen von Januar bis August vor (abgesehen von dem Einbruch im März), die niedrigsten von September bis Dezember. Das Maximum zieht sich einen Monat länger hin als in Europa. Ein Grund hierfür könnte die regionale Verteilung der Messwerte innerhalb der Nordasienregion sein. Der Großteil der Daten wurde zwischen ca. 40°N und 45°N auf den Flügen nach Guangzhou gemessen. In Abbildung 5.1 ist dies zu erahnen. Fast alle Flüge nach Guangzhou verlaufen auf fast exakt der gleichen Route. Dies ist an dem Zusammenlaufen mehrere Flüge zu erkennen, in etwa in der Mitte des unteren Bereichs der Box. Der Großteil der Flüge innerhalb der Region Nordasien verläuft daher weiter südlich als die

Flüge der Region Europa. Die Brewer Dobson Zirkulation hat in den niedrigeren Breiten nicht den gleichen Einfluss wie in den höheren Breiten. Zudem stellt die Tropopause eine Mischungsschicht dar. Mit der Einteilung in troposphärische und stratosphärische Werte wird ein Schnitt bei 2 PVU gemacht. Da die meisten Werte im südlichen Bereich der Nordasienregion gemessen wurden, ist die PVU im Mittel niedriger als in der Europaregion (ca. 5,1 PVU), in der alle Flüge gleichmäßig verteilt sind (vgl. auch Abbildung 5.5). Die maximalen stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse sind in Europa ca. 0,5 nmol/mol höher als die maximalen stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse in Nordasien. Der Abstand der NO_y Messungen zur Tropopause ist im Mittel bei den Messungen über Nordasien niedriger als über Europa. Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse in Nordasien sind daher enger mit dem troposphärischen NO_y Jahresgang verbunden als dies in der Region Europa der Fall ist.

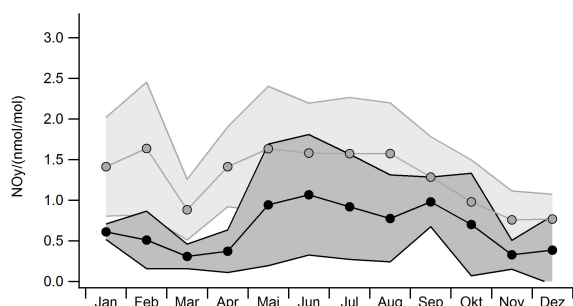
Da die Tropopause eine Transportbarriere bildet, muss dem Jahresgang der troposphärischen Mischungsverhältnisse die Saisonalität der Quellen und der Zirkulation in der Troposphäre zugrunde liegen. Die troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse sind aufgrund der kürzeren Lebensdauer und anderer Quellen niedriger als die stratosphärischen.

Die Jahresgänge beider Regionen weisen charakteristische Muster auf. Das NO_y Maximum in Europa und Nordasien befindet sich in den Sommermonaten. Dies ist durch die größere Turbulenz der Atmosphäre in den warmen Monaten zu erklären. Durch erhöhte konvektive Aktivität gelangt mehr Verschmutzung aus der Grenzschicht die obere Troposphäre. Zudem ist auf der Nordhalbkugel die Blitzaktivität im Sommer größer als im Winter (Schumann und Huntrieser, 2007). Grewe et al. (2001) geben an, dass Blitze neben Verschmutzungen vom Boden die Hauptursache für hohe Stickoxidmischungsverhältnisse in der Tropopausenregion der nördlichen Breiten sind. Außerdem kommt es in Europa/Eurasien und Nordamerika in den Sommermonaten am häufigsten zu Waldbränden (Dwyer et al., 2000).

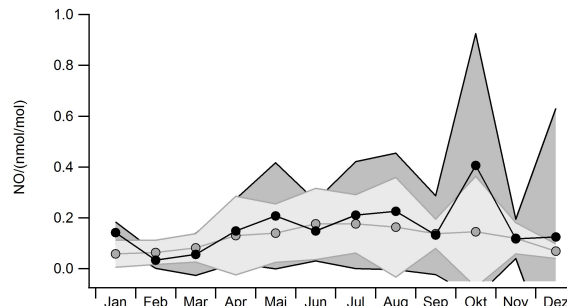
Die Quellen, die troposphärisches NO_y in Europa und Nordasien beeinflussen sind vielfältig. Stickoxidquellen sind Industrie, Waldbrände, Gewitter und Flugverkehr. Das troposphärische NO_y ist daher eine Mischung aus Stickoxiden unterschiedlicher Herkunft. Der genaue Ursprungsort des NO_y könnte für jeden einzelnen Flug bestimmt werden. Für das durchschnittliche Mischungsverhältnis einer Region sind einzelne Quellen nicht aufzuschlüsseln. In Abschnitt 5.4.2 wird mit Hilfe von CO Messungen eine grobe Unterscheidung nach möglichen Quellen vorgenommen.

Die NO Mischungsverhältnisse in Europa und Nordasien zeigen keinen ausgeprägten Unterschied zwischen troposphärischen und stratosphärischen Werten. Im Durchschnitt liegen die stratosphärischen NO Mischungsverhältnisse wenige nmol/mol unterhalb der troposphärischen Mischungsverhältnisse. In Europa ist der stratosphärische NO Jahresmittelwert 0,01 nmol/mol niedriger als der troposphärische. In Nordasien ist der stratosphärische NO Jahresmittelwert 0,05 nmol/mol niedriger als der troposphärische. Die Mischungsverhältnisse von NO in der Stratosphäre im Gegensatz zu NO_y in der Stratosphäre sind niedrig. Der NO Gradient an der Tropopause ist kleiner als der NO_y Gradient. NO wird aus der Troposphäre eingetragen, was aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer nur in geringen Mengen vorkommt, da NO während des Transports in andere Stickoxidverbindungen konvertiert wird. NO in der Stratosphäre stammt aus der Photolyse von N_2O , HNO_3 und aus Quellen, die direkt in die untere Stratosphäre emittieren, wie der Flugverkehr. Wird NO durch Photolyse von N_2O oder HNO_3 gebildet, reagiert es mit O_3 zu NO_2 , und anschließend zu einer langlebigeren NO_y Spezies. Das aus der Troposphäre eingemischte NO wiederum ist abhängig von den Quellen, welche ihrerseits eine Saisonalität aufweisen. Die Ursachen für die Jahresgänge entsprechen denen der NO_y Mischungsverhältnisse.

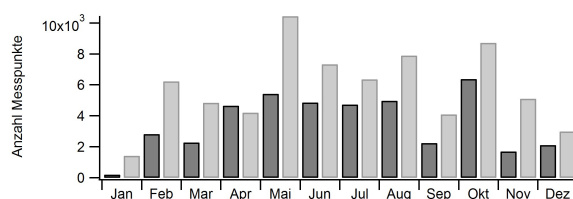
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die NO_y Mischungsverhältnisse der unteren Stratosphäre der mittlern Breiten durch Transport in der Stratosphäre und dessen Saisonalität bestimmt sind. In der Troposphäre hingegen ist hauptsächlich die Saisonalität der Quellen zusammen mit



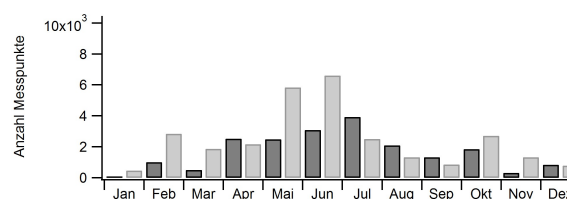
(a) Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse in Nordasien. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.



(b) Jahresgang der NO Mischungsverhältnisse in Nordasien. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.



(c) Anzahl der NO_y Messwerte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).



(d) Anzahl der NO Messwerte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).

Abbildung 5.11: Jahresgang der NO_y (a) und NO (b) Mischungsverhältnisse in Nordasien und die Anzahl der Messwerte (c und d).

der Saisonalität der Transportmuster für die NO und NO_y Jahresgänge verantwortlich. Aufgrund der Datendichte in der Region Europa kann nicht nur der Jahresgang als Monatsmittelwerte aller Jahre, sondern alle einzelnen Jahresgänge der sieben Jahre, in denen gemessen wurde, dargestellt werden. Zum ersten Mal wird eine siebenjährige Zeitreihe von NO_y und NO in der UTLS gezeigt. Bodenmessstationen führen zwar jahrelange Messungen von Spurengasen durch (z. B. Pandey Deolal et al., 2012, langjährige NO_y Messreihe der Messstation auf dem Jungfrauojoch 3580 m ü. M.), für die Tropopausenregion gibt es eine mehrjährige Zeitreihe bisher nicht. Abbildung 5.12(a) zeigt die NO_y Messreihe, Abbildung 5.12(b) zeigt die der Anzahl der einfließenden Messwerte. Rote Kreuze stellen die troposphärischen, schwarze Kreuze die stratosphärischen Werte dar. Lücken in der Messreihe resultieren aus Wartungsarbeiten am Flugzeug und Wartungsarbeiten am Messcontainer. Ganz klar zu erkennen sind Maxima der troposphärischen Werte in den Sommermonaten und Minima in den Wintermonaten. Die Maxima der stratosphärischen Werte sind zu den Frühlingsmonaten hin verschoben. Die Messreihe der stratosphärischen NO_y Werte liegt generell über der troposphärischen Messreihe. Die gleichförmige Messreihe spiegelt auch die Reproduzierbarkeit des Jahresgangs und somit die Qualität der Daten wieder. Muster werden nicht nur einmal erkannt, sondern über sieben Jahre hinweg. Zur besseren Sichtbarkeit wurde eine Sinusfunktion an die Werte angepasst. Diese lautet für die troposphärischen Werte

$$[NO_y tr]_{sin} = 0,749 + 0,375 * \sin(0,524 * Monat + 4,781) \quad (5.2)$$

und für die stratosphärischen Werte

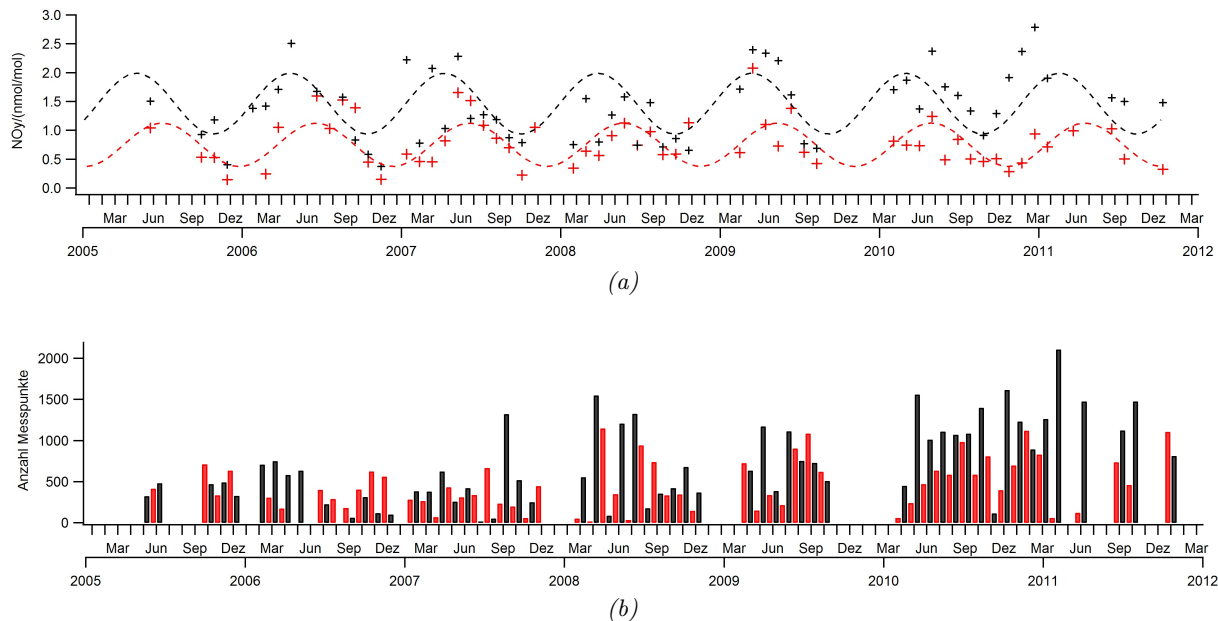


Abbildung 5.12: Siebenjährige Zeitreihe mit NO_y Monatsmittelwerten in Europa (a) und Anzahl der Messpunkte (b). Rote Kreuze: troposphärische Luftmassen (< 2 PVU). Schwarze Kreuze: stratosphärische Luftmassen (> 2 PVU).

$$[\text{NO}_y \text{ st}]_{\text{sin}} = 1,462 + 0,527 * \sin(0,524 * \text{Monat} + 5,718). \quad (5.3)$$

Abbildung 5.13 zeigt in der gleichen Darstellungsart die siebenjährige Zeitreihe des NO Mischungsverhältnisses in Europa (a) mit dazugehöriger Messstatistik (b). Wenn auch nicht ganz so eindeutig wie in Abbildung 5.12, sieht man auch hier, dass die höheren NO Mischungsverhältnisse in den Sommermonaten zu finden sind und die niedrigen in den Wintermonaten. Es gibt keinen ausgeprägten Unterschied zwischen troposphärischen und stratosphärischen Werten, wobei die troposphärischen leicht erhöht gegenüber den stratosphärischen sind. Der geringe NO Gradient an der Tropopause ist dadurch zu erklären, dass NO keine größeren Quellen in der Stratosphäre besitzt (NO in der Stratosphäre stammt aus der Photolyse von N_2O , aus der Photolyse von HNO_3 und aus Quellen, die direkt in die untere Stratosphäre emittieren, wie der Flugverkehr). Zur besseren Sichtbarkeit wurde auch hier eine Sinusfunktion an die Werte angepasst. Diese lautet für die troposphärischen Werte

$$[\text{NO tr}]_{\text{sin}} = 0,144 + 0,056 * \sin(0,524 * \text{Monat} + 4,820) \quad (5.4)$$

und für die stratosphärischen Werte

$$[\text{NO st}]_{\text{sin}} = 0,121 - 0,048 * \sin(0,524 * \text{Monat} + 1,536). \quad (5.5)$$

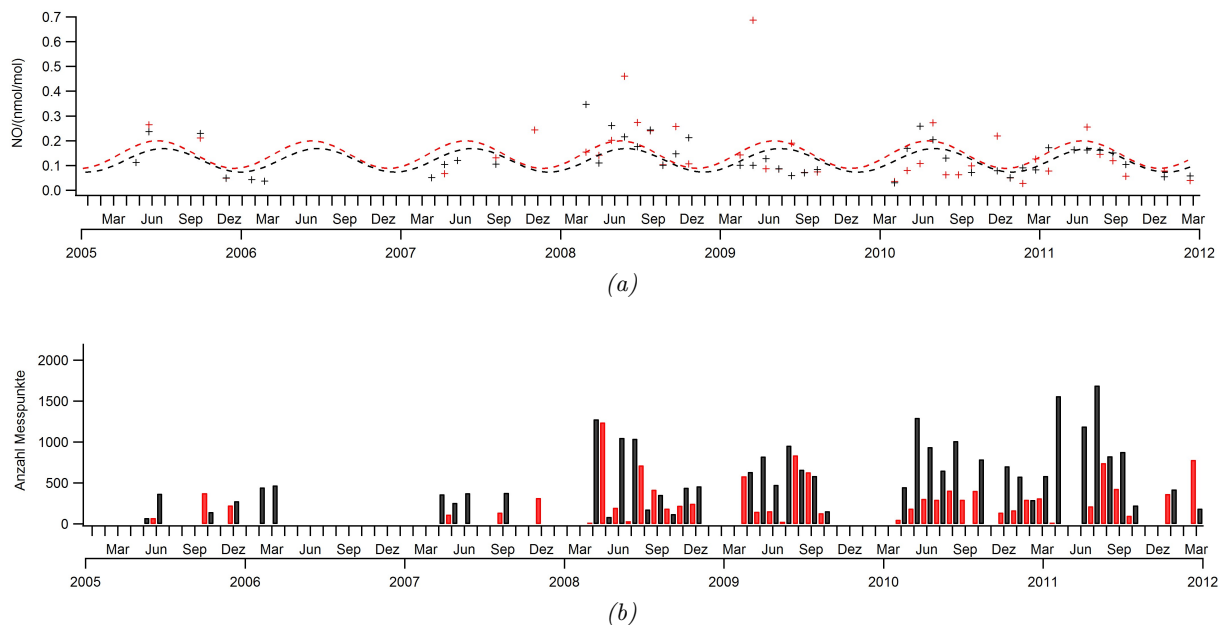


Abbildung 5.13: Siebenjährige Zeitreihe mit NO Monatsmittelwerten in Europa (a) und Anzahl der Messpunkte (b). Rote Kreuze: troposphärische Luftmassen (< 2 PVU). Schwarze Kreuze: stratosphärische Luftmassen (> 2 PVU).

5.3.2.2 Nordatlantik und Nordamerika

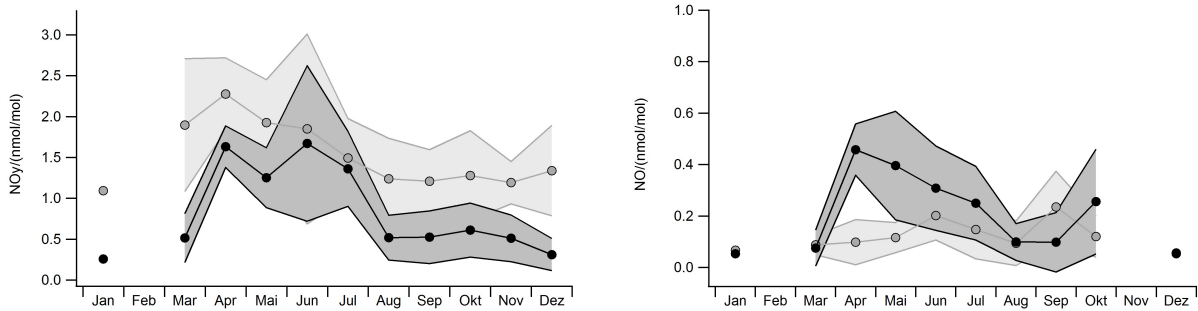
Abbildungen 5.14 (a) und (b) zeigen den Jahresgang der troposphärischen und stratosphärischen NO_y und NO Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik. In Abbildung 5.14 (c) und (d) ist die Anzahl der einfließenden Messwerte dargestellt. Im Februar gibt es keine NO und NO_y Messwerte über dem Nordatlantik. Insgesamt fließen 21312 troposphärische NO_y Messwerte, 30039 stratosphärische NO_y Messwerte, 13914 troposphärische NO Messwerte und 18260 stratosphärische NO Messwerte in die Abbildung ein.

Troposphärisches und stratosphärisches NO_y weist ausgeprägte Jahresgänge auf. Stratosphärisches NO_y steigt von Dezember bis April an. Im April hat der Jahresgang sein Maximum mit 2,28 nmol/mol NO_y. Bis August sinkt das NO_y Mischungsverhältnis auf 1,24 nmol/mol ab. Von August bis November beträgt NO_y ca. 1,20 nmol/mol. Das troposphärische NO_y weist ein ausgeprägtes Maximum von April bis Juli mit Mischungsverhältnissen zwischen 1,25 nmol/mol bis 1,67 nmol/mol. Das Minimum des troposphärischen NO_y befindet sich im Januar. Das NO_y Mischungsverhältnis beträgt hier 0,26 nmol/mol. Stratosphärisches NO_y ist gegenüber troposphärischen NO_y um 0,20 bis 1,00 nmol/mol erhöht. Bei der Betrachtung des NO_y Jahresgangs des troposphärischen NO_y sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass im April und Mai nur ca. 300 Messpunkte vorhanden sind.

In den Monaten Februar und November ist über dem Nordatlantik kein NO gemessen worden. Das stratosphärische NO Mischungsverhältnis im Dezember beträgt mit 0,056 nmol/mol fast genauso viel wie das troposphärische NO Mischungsverhältnis (0,054 nmol/mol) und ist daher in Abbildung 5.14 (b) nicht zu erkennen.

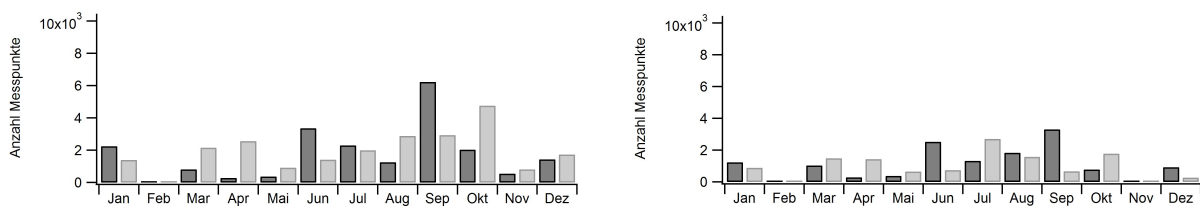
Das stratosphärische NO Mischungsverhältnis über dem Nordatlantik weist einen leichten Jahresgang auf. Es kommt von Dezember (0,056 nmol/mol NO) bis Juni (0,20 nmol/mol NO) zu einem leichten Anstieg der NO Mischungsverhältnisse. Im Juli und August sinkt das Mischungsverhältnis leicht ab. Im September gibt es ein weiteres Maximum mit 0,25 nmol/mol NO.

Troposphärisches NO weist einen ähnlichen Jahresgang wie troposphärisches NO_y über dem Nord-



(a) Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.

(b) Jahresgang der NO Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU). Schattierungen: Standardabweichung.



(c) Anzahl der NO_y Messpunkte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).

(d) Anzahl der NO Messwerte. Schwarz: troposphärische Werte (< 2 PVU). Grau: stratosphärische Werte (> 2 PVU).

Abbildung 5.14: Jahresgang der NO_y (a) und NO (b) Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik und die Anzahl der Messwerte (c und d).

atlantik auf. Das Maximum befindet sich im April (0,46 nmol/mol NO). Bis September sinkt NO bis auf 0,09 nmol/mol ab. Im Oktober kommt es zu einem erneuten NO Anstieg (0,26 nmol/mol NO). Eine leichte Zunahme im Oktober weisen auch die troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse auf. Das NO Minimum befindet sich im Dezember/Januar mit jeweils 0,054 nmol/mol.

Abbildung 5.15 (a) zeigt den NO_y Jahresgang in Nordamerika in der Troposphäre und in der Stratosphäre. Abbildung 5.15 (b) zeigt die Anzahl der einfließenden Messpunkte. Insgesamt fließen 8091 troposphärische NO_y Messwerte und 24342 stratosphärische NO_y Messwerte in die Abbildung ein. Da es für 4 Monate keine stratosphärischen und für 6 Monate keine troposphärischen NO Messwerte in Nordamerika gibt, wird auf die Darstellung des NO Jahresgangs verzichtet. NO Mischungsverhältnisse in Nordamerika, eingeteilt in Jahreszeiten, sind in Abschnitt 5.3.1 in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse liegen ca. 0,41 bis 1,94 nmol/mol oberhalb der troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse. Die höchsten stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse befinden sich im April und Juni (2,57 bzw. 3,25 nmol/mol). Bis September kommt es zu einem Absinken bis auf 1,18 nmol/mol NO_y. Im Oktober kommt es erneut zu einem Anstieg auf 1,57 nmol/mol. Das Minimum befindet sich im November (0,66 nmol/mol NO_y). Den gleichen Verlauf im Jahresgang zeigt das troposphärische NO_y. Die höchsten NO_y Mischungsverhältnisse befinden sich im April und Juni (0,91 bzw. 1,30 nmol/mol). Im Juli und August sinkt das Mischungsverhältnis auf 0,36 nmol/mol ab, bis es im September und Oktober erneut zu einem leichten Anstieg kommt. Das Minimum befindet sich mit 0,25 nmol/mol im November.

Einen Unterschied zu den NO_y Mischungsverhältnissen in Europa und Nordasien (s. Abschnitt

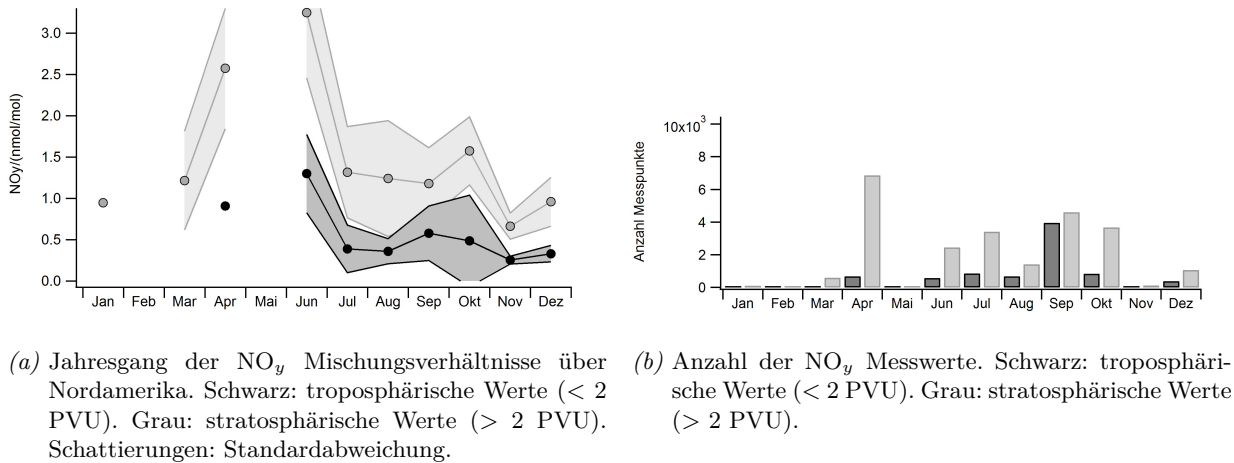
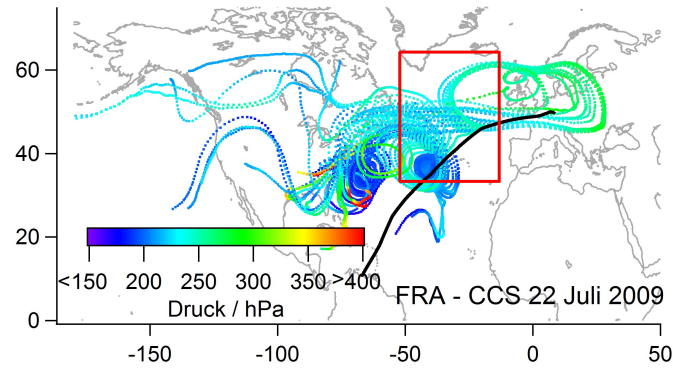


Abbildung 5.15: Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse (a) über Nordamerika, sowie die Anzahl der Messwerte.

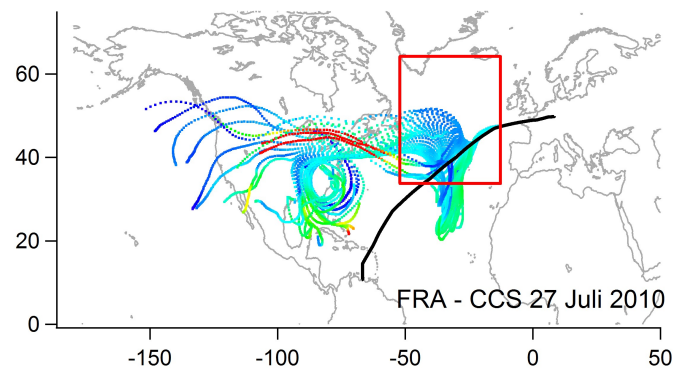
5.3.2.1) stellt der steile NO_y Anstieg der troposphärischen Werte über dem Nordatlantik von März auf April (von 0,51 auf 1,63 nmol/mol) und der steile NO_y Abfall der troposphärischen Werte über dem Nordatlantik von Juni auf Juli (1,30 auf 0,38 nmol/mol) und über Nordamerika von Juli auf August (1,36 auf 0,52 nmol/mol) dar. Der Anstieg der stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse ist in den Monaten Januar und März in Nordamerika nur durch ca. 300 Messwerte dokumentiert. Der NO_y Abfall hingegen ist in beiden Regionen mit einer hohen Anzahl von Messwerten gut dokumentiert. Der auffälligste Unterschied der troposphärischen NO_y Jahresgänge über dem Nordatlantik und über Nordamerika besteht darin, dass das Maximum in den Sommermonaten in Nordamerika bis Juni reicht, über dem Nordatlantik bis Juli.

Die Jahresgänge der NO_y Mischungsverhältnisse der Regionen Nordamerika und Nordatlantik werden hinsichtlich ihrer ähnlichen Nord-Süd Ausdehnung (80°N bzw. 65°N bis 25°N bzw. 35°N) zusammen diskutiert. Zudem ist die Region Nordatlantik, eine Region ohne Bodenquellen, aufgrund der Westwinddrift von der Region Nordamerika beeinflusst.

Die stratosphärischen NO_y Jahresgänge der Regionen Europa und Nordatlantik ähneln sich sowohl im Verlauf als auch in der Höhe der NO_y Mischungsverhältnisse. Die NO_y Mischungsverhältnisse sind von März bis Juli gegenüber September bis November erhöht. Hier zeigt sich, wie in Europa, der Jahresgang der Brewer-Dobson Zirkulation. Allerdings befindet sich das NO_y Minimum über dem Nordatlantik im Januar. Dies könnte durch den Verlauf der Flugrouten innerhalb der Region Nordatlantik zu erklären sein. Im Januar stammen die Daten von insgesamt vier Flügen, die Caracas und Bogota zum Ziel hatten. Die Flugrouten befinden sich im südlichen Teil der Regionsbox. Die Lage der Tropopause bedingt, dass je weiter südlich geflogen wird, desto weniger tief finden die Messungen in der Stratosphäre statt. Dies ist auch in Abbildung 5.5 erkennbar. Die PV der Messungen nimmt mit Nähe zu den Tropen ab. Da NO_y Mischungsverhältnisse innerhalb der Stratosphäre mit sinkender PV abnehmen, ist das mit CARIBIC gemessene stratosphärische NO_y Mischungsverhältnis im Januar über dem Nordatlantik geringer. Es ist wichtig zu beachten, dass die Höhe der stratosphärischen Mischungsverhältnisse immer von der Lage der Flugrouten und der Entfernung zur Tropopause abhängig ist. Um die Jahresgänge darzustellen, wurden Regionen gewählt, die sich über große Gebiete erstrecken. Die Flüge sind nicht homogen innerhalb der Regionen verteilt. NO_y Signaturen in der Stratosphäre sind möglicherweise durch die heterogene Flugstreckenverteilung verwischt. Allerdings ist dies nur eine mögliche Erklärung. Im Juni und November stammen die gemessenen Daten über dem Nordatlantik und über Nordamerika auch von Flügen nach Südamerika. Hier sind keine besonders niedrigen stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse zu beobachten. Auch über Nordamerika und dem Nordatlantik ist



(a)



(b)

Abbildung 5.16: Flüge von Frankfurt nach Caracas im Juli 2009 und 2010. Die Trajektorien sind entlang des Flugwegs nur für den Bereich der Nordatlantikbox angegeben. Der Druck ist farbcodiert. Die zugrunde liegenden Trajektorien stammen von P. v. Velthoven, KNMI. Die rote Box stellt die Grenzen der Nordatlantikregion aus Tabelle 5.1 dar.

das stratosphärische NO_y Mischungsverhältnis hauptsächlich durch den Jahresgang der Brewer-Dobson Zirkulation zu erklären. Die geringen Mischungsverhältnisse im Januar und März sind nur durch eine geringe Anzahl von Messungen dokumentiert. Ein Jahresgang im stratosphärischen NO_y über Nordamerika mit höheren Werten im Frühling (April) und Frühsommer (Juni) gegenüber Herbst und Winter ist, trotz weniger Werte, zu erkennen.

Jaeglé et al. (1998) haben während SUCCESS (Subsonic aircraft: Cloud and Contrail Effects Special Study) im April/Mai 1996 in den USA ermittelt, dass NO_y in der oberen Troposphäre hauptsächlich aus der Grenzschicht stammt und durch Konvektion in die UTLS Region transportiert wurde. Blitze und Flugverkehrsemissionen tragen nur zu einem kleinen Teil bei. Orville et al. (2002) haben die Daten des North American Lightning Detection Network (NALDN) von 1998 bis 2000 ausgewertet und die größte Blitzdichte über der Küste des Golf von Mexiko und über Florida gefunden. Stickoxidmessungen anderer Arbeiten zeigen eine stark erhöhte NO_y Konzentration im Sommer der USA, hervorgerufen durch die Blitzaktivität an der Südküste (Brunner et al., 2001; Cooper et al., 2009). Cooper et al. (2009) haben berechnet, dass Blitze über der Ostküste der USA im Sommer die Quelle für über 80 % der Stickoxide sind. Starke NO_y Erhöhungen im Sommer sind in den CARIBIC Daten nicht zu finden. Gewitter treten in den USA hauptsächlich in den Sommermonaten im Südosten auf. Dort fanden keine CARIBIC Flüge statt

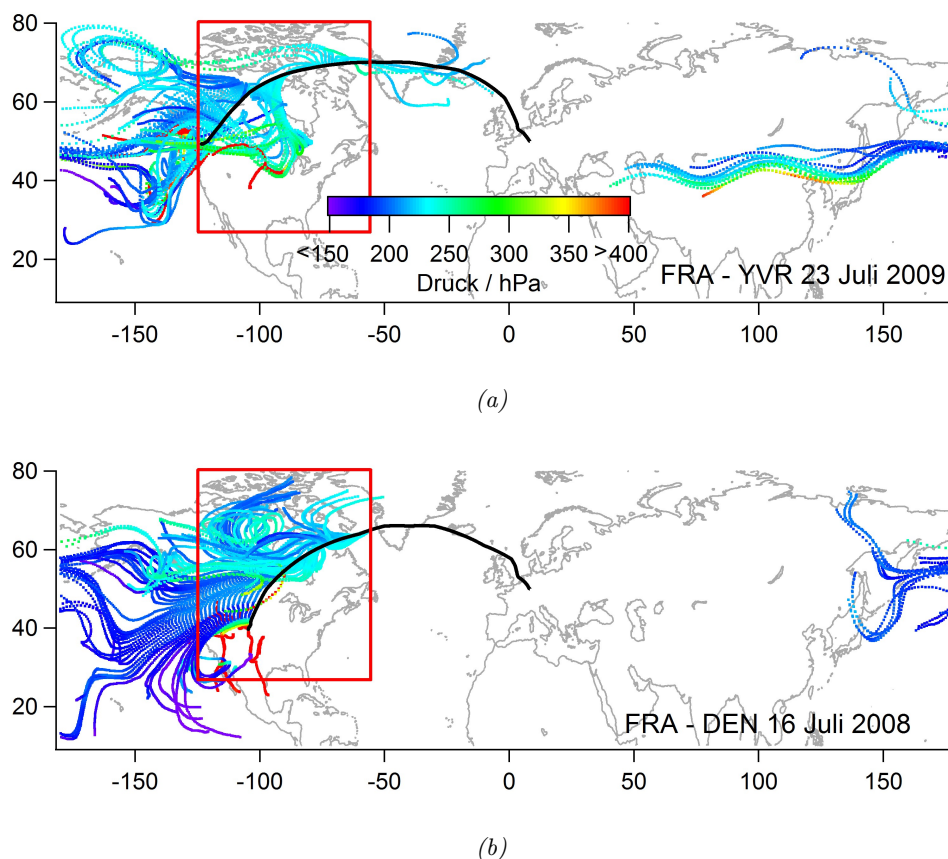


Abbildung 5.17: Flüge von Frankfurt nach Denver im Juli 2008 und 2009. Die Trajektorien sind entlang des Flugwegs nur für den Bereich der Nordamerikabox angegeben. Der Druck ist farbcodiert. Die zugrunde liegenden Trajektorien Daten stammen von P. v. Velthoven, KNMI. Die rote Box stellt die Grenzen der Nordamerikaregion aus Tabelle 5.1 dar.

(Flüge nach Orlando und Huston fanden im März und im September statt). Das NO_y Maximum der CARIBIC Messungen befindet sich in den Monaten April und Juni. Im Juli und August sind die Mischungsverhältnisse vergleichsweise niedrig. Ein Grund hierfür ist, dass das Hauptmessgebiet über Nordamerika bei CARIBIC nicht die Ostküste ist, sondern aufgrund der Flüge nach Vancouver der nördliche Teil der Regionsbox. Hier ist das Gewitteraufkommen nicht so hoch wie z. B. über Florida (Orville et al., 2002; Zipser et al., 2006; Cooper et al., 2009; Ridley et al., 2004). Stickoxide über Nordamerika können zudem aus Asien stammen. Liang et al. (2007) haben Spurengasmessungen, die während INTEX-A (Intercontinental Chemical Transport Experiment - North America Phase A) zwischen Juli und August 2004 über Nordamerika gemessen wurden, bezüglich ihrer Herkunft untersucht. Sie ordneten 7 % der untersuchten Luftmassen Verschmutzungen aus Asien zu. Jaffe et al. (1999) haben nachgewiesen, dass Verschmutzungen, die zwischen März und April 1997 am Cheeka Peak Observatory im Nordwesten der USA gemessen wurden, aus Asien stammen. Dort stiegen die Luftmassen bis in die freie Troposphäre auf und wurden innerhalb von ca. sechs Tagen nach Nordamerika transportiert.

Ein Unterschied der ansonsten ähnlichen NO_y Jahrgänge über Nordamerika und über dem Nordatlantik ist, dass der NO_y-Abfall über Nordamerika von Juni auf Juli, über dem Nordatlantik aber einen Monat später, von Juli auf August, stattfindet.

Flüge nach Nordamerika im Juni hatten Vancouver/Kanada und Denver/USA als Ziel. Die Flug-

routen verlaufen daher in hohen Breiten. Die Messwerte über dem Nordatlantik im Juli wurden hauptsächlich auf Flugstrecken nach Caracas/Venezuela gemessen. Die Luftmassen, die über dem Nordatlantik vermessen wurden haben daher vermutlich einen anderen Ursprung, als die Luftmassen, die über Nordamerika vermessen wurden. Abbildung 5.16 zeigt beispielhaft anhand zweier Flüge nach Caracas im Juli (2009 und 2010) die Herkunft der Luftmassen anhand von Trajektorien, die im Bereich der Nordatlantikbox auf die CARIBIC Flugroute treffen. Diese stammen vom Nordamerikanischen Kontinent, von der Ostküste Nordamerikas, von Nordatlantik und teilweise auch aus Europa (s. Abbildung 5.16 (a)). Abbildung 5.17 zeigt beispielhaft anhand zweier Flüge nach Denver die Herkunft der Luftmassen, die in der Nordamerikabox auf den CARIBIC Flugweg treffen. Diese stammen aus dem Nordwesten des Nordamerikanischen Kontinents, und vom Pazifik. Teilweise stammt die Luft aus Asien. Die Ursprungsorte der beprobten Luftmassen in den Regionen Nordatlantik und Nordamerika unterscheiden sich also stark. Über dem Nordatlantik gibt es keine Bodenquellen (außer dem Schiffsverkehr, dessen Einfluss aber relativ gesehen zu anderen Quellen gering ist (Grewe, 2007)). Lokale Quellen sind Gewitter, Flugverkehr und Eintrag aus der Stratosphäre. Dass NO_y im Juli über dem Nordatlantik, im Gegensatz zu Nordamerika, erhöht ist, könnte an lokalen Quellen wie Blitzen liegen. Crawford et al. (2000) haben während SONEX (Subsonics Assessment Ozone and Nitrogen Oxides Experiment) im Oktober und November 1997 über dem Nordatlantik, erhöhte NO_y Mischungsverhältnisse Blitzen zugeordnet, obwohl das Blitzaufkommen in diesen Monaten gering ist. Zudem können Stickoxide aus Blitzen im Sommer aus dem Südosten der USA über den Nordatlantik transportiert werden. Die Trajektorien in Abbildung 5.16 (a) und (b) zeigen, dass die vermessen Luftmassen teilweise aus dem Südosten der USA stammen.

5.3.2.3 Südasien

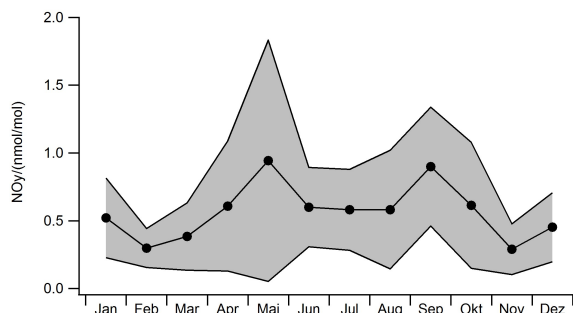
Abbildung 5.18 zeigt den Jahresgang des NO_y (a) und NO (b) Mischungsverhältnisses in Südasien. Die Anzahl der einfließenden NO_y bzw. NO Datenpunkte ist in 5.18 (c) bzw. (d) dargestellt. Aufgrund der geringen Datenmenge bei stratosphärischen Werten (ca. 6400 NO_y Werte und ca. 2700 NO Werte) sind nur troposphärische Werte dargestellt. Insgesamt fließen 55464 troposphärische NO_y Messwerte und 14718 troposphärische NO Messwerte in die Abbildungen ein.

NO_y zeigt einen ausgeprägten Jahresgang, welcher sich von denen in Europa, Nordasien, Nordamerika und dem Nordatlantik unterscheidet. Es gibt zwei Maxima. Diese befinden sich im Mai (0,94 nmol/mol) und im September (0,89 nmol/mol). Dazwischen sinken die Mischungsverhältnisse auf 0,58 nmol/mol im Juli ab. Minima befinden sich im November (0,29 nmol/mol) und im Februar (0,30 nmol/mol).

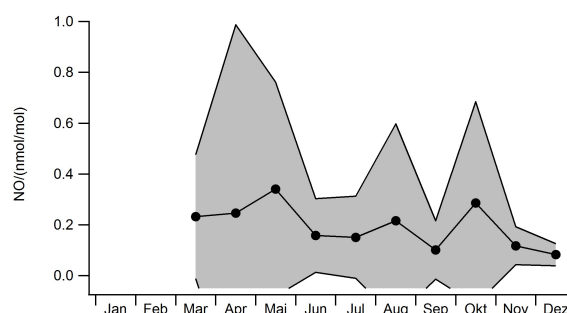
Der NO Jahresgang weist einen ähnlichen Verlauf auf. Das Maximum befindet sich mit 0,34 nmol/mol im Mai. In den Sommermonaten kommt es zu einem NO Abfall (0,15 nmol/mol im Juli). Ein weiteres Maximum befindet sich im Oktober (0,29 nmol/mol). Der auffälligste Unterschied zu dem Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse ist das niedrige NO Mischungsverhältnis im September. Das Minimum befindet sich im Dezember (0,08 nmol/mol).

Die Doppelspitze im NO_y Jahresgang könnte mit dem Monsun in diesem Gebiet zusammenhängen. In den Sommermonaten, von Juni bis September, kommt es aufgrund labiler Atmosphärenschichtung zu lang anhaltenden, ausgeprägten Regenfällen (z. B. Krishnamurti und Bhalme, 1976). In dieser Zeit wird ein erheblicher Teil von Verschmutzungen der Grenzschicht in die Tropopause-region transportiert (Schuck et al., 2010; Baker et al., 2011). Da einige NO_y Verbindungen wasserlöslich sind, kommt es zu Auswaschungen, und es kann sich kein Maximum in den Sommermonaten, wie z. B. in Nordasien, ausbilden. Stohl et al. (2002) haben berechnet ¹², dass aufgrund

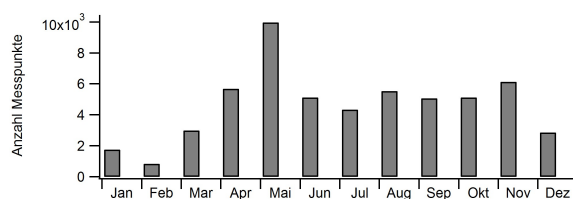
¹²auf Basis von NARE (North Atlantic Regional Experiment) Daten, Frühling 1996 und Herbst 1997.



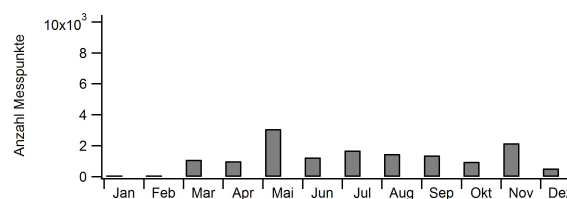
(a) Jahresgang der troposphärischen (< 2 PVU) NO_y Konzentration über Südasien. Schattierung: Standardabweichung.



(b) Jahresgang der troposphärischen (< 2 PVU) NO Konzentration über Südasien. Schattierung: Standardabweichung.



(c) Anzahl der troposphärischen (< 2 PVU) NO_y Messpunkte. PVU.



(d) Anzahl der troposphärischen (< 2 PVU) NO Messpunkte.

Abbildung 5.18: Jahresgang der NO_y (a) und NO (b) Konzentrationen über Südasien und die Anzahl der Messpunkte (c) und (d).

nasser Deposition nur 3 - 5 % des am Boden emittierten NO_y Höhen von 3 km erreichen. Die Jahresgänge sind mit den Ergebnissen von Brunner et al. (2001) vergleichbar. Der NO_x Jahresgang, der während NOXAR gemessen wurde, weist auch erhöhte NO_x Mischungsverhältnisse im Frühling und Herbst gegenüber NO_x während der Sommermonate über Südostasien auf. Brunner et al. (2001) verbinden dieses Ergebnis mit dem Monsun. Da NO_x nicht wasserlöslich ist, erklären sie diesen Umstand durch die hohen Temperaturen, welche die Oxidation von NO_x zu HNO₃ aufgrund hoher OH Konzentrationen begünstigen. Warme Temperaturen, hohe Luftfeuchtigkeit und Niederschlag tragen vermutlich zur Auswaschung der wasserlöslichen NO_y Komponente HNO₃ bei.

Brunner et al. (2001) schreiben, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von einigen chemischen Transportmodellen aufgrund von Blitzen und Konvektion ein Maximum im Sommer in dieser Region berechnet wird (z. B. Berntsen und Isaksen, 1999). Bodenmessstationen in Indien wiederum detektieren NO_x Minima im Sommer (Lal et al., 2000). Durch die starken Hebungsvorgänge während der Monsunzeit wird also NO_x arme Luft in die Tropopausenregion transportiert. Ein Teil hiervon wird über die Umwandlung zu HNO₃ ausgewaschen. In der Tropopausenregion in den Sommermonaten mit CARIBIC gemessenes NO und NO_y ist daher eine Mischung aus NO_x aus Blitzen, und zu einem kleinen Teil aus NO_y, welches bis in die Tropopause transportiert wird.

5.3.3 Jahresgänge der Regionen Südamerika, Südatlantik und Afrika

Für die Regionen Südamerika, Südatlantik und Afrika sind nicht genügend gleichmäßig über das Jahr verteilte Messungen vorhanden, um monatlich aufgelöste Jahresgänge darzustellen. Daher werden in diesem Abschnitt die Jahresgänge, aufgelöst in Jahreszeiten, aus den Abbildungen 5.8 und 5.9 diskutiert.

Das Maximum der troposphärischen (1,42 nmol/mol) sowie der stratosphärischen (0,80 nmol/mol) NO_y Mischungsverhältnisse über Südamerika befindet sich im SON (s. Abbildung 5.8 (m) und (n)). Die Messungen im SON sind durch einen Waldbrand im Oktober 2005 über Brasilien beeinflusst. Dass die gemessenen Spurengase (während des Flugs waren neben den Stickoxiden u. a. auch CO und Quecksilbermischungsverhältnisse erhöht) von einem Waldbrand stammen, ist von Ebinghaus et al. (2007) bestätigt. Sie haben die Messwerte im Hinblick auf freigesetztes gasförmiges Quecksilber untersucht, welches in Waldbrandplumes stark erhöht ist. In Südamerika treten Waldbrände hauptsächlich im Spätsommer und im Herbst auf (Dwyer et al., 2000). Das Maximum des troposphärischen NO liegt auch im SON (0,17 nmol/mol, s. Abschnitt 5.3.1 (m)).

Troposphärische NO_y Mischungsverhältnisse über dem Südatlantik (s. Abbildung 5.8 (k)) zeigen nur einen leichten Jahresgang. Das Maximum liegt im JJA (0,45 nmol/mol). Das Minimum liegt im DJF (0,23 nmol/mol). Der stratosphärische NO_y Jahresgang (s. Abbildung 5.8 (l)) kann aufgrund fehlender Messungen im SON nicht vollständig abgebildet werden. Die höchsten stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse kommen im JJA vor (0,88 nmol/mol). Aufgrund der Grenzen der Region Südatlantik und der Lage der Tropopause befinden sich alle in der Stratosphäre gemessenen Werte zwischen ca. 20°N - 30°N. Demzufolge gibt es nur wenige hundert Datenpunkte, die den Verlauf des (unvollständigen) Jahresgangs dokumentieren.

Die einzige Stickoxidquelle am Boden in der Region Südatlantik ist der Schiffsverkehr. Weitere Quellen sind Blitze, und der Transport aus Gebieten, die Verschmutzungen enthalten. Die nächstgelegenen Landregionen sind Mittel- und Südamerika und nordwest Afrika. Von beiden Regionen sind wenig Stickoxide aus der Industrie zu erwarten. Allerdings sind es Regionen, in denen es häufig und langanhaltend zu Waldbränden kommt (Dwyer et al., 2000).

In der Region Afrika (s. Abbildung 5.8 (o) und Abbildung 5.9 (o)) werden aufgrund der Lage der Tropopause nur Daten in der Troposphäre gemessen. Da nicht in jeder Saison Flüge nach Afrika stattfanden, gibt es im JJA keine NO_y Messwerte und im MAM und JJA keine NO Werte. Das Maximum der NO_y Mischungsverhältnisse liegt im MAM (1,46 nmol/mol). Dies ist zudem das höchste Mischungsverhältnis aller Regionen und aller Jahreszeiten. Es gibt nur wenige hundert NO Messwerte über Afrika, aber auch hier ist das Maximum (0,198 nmol/mol im DJF) das höchste aller Regionen und Jahreszeiten. Die Region befindet sich in den Tropen und ist das ganze Jahr über durch aufsteigende Luftmassen vom Boden beeinflusst. So gelangen ständig frische Verschmutzungen vom Boden in die Tropopausenregion. Außerdem ist dies ein Gebiet mit einem hohen Gewitteraufkommen (Schumann und Huntrieser, 2007, und darin enthaltene Literatur). Zudem treten das ganze Jahr über Savannenbrände auf (Dwyer et al., 2000). Der Flugverkehr spielt in dieser Region eine untergeordnete Rolle.

5.4 Untersuchung der Stickoxidherkunft mit CO als Tracer

5.4.1 Fallstudie Biomasseverbrennung: Flug Ghuangzhou - Frankfurt, 19. Oktober 2006

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, haben unterschiedliche Quellen einen Einfluss auf die Stickoxidkonzentrationen der Tropopausenregion. Anthropogene Verschmutzungen aus Bodenquellen werden durch Konvektion in höhere Atmosphärenschichten verlagert, während Stickoxide aus Blitzen oder Flugzeugen direkt in diese Region emittiert werden. Um Stickoxide in der UTLS aus Bodenemissionen nachzuweisen, können Korrelationen mit CO herangezogen werden. CO ist ein langlebiges Spurengas (global gemittelte Lebensdauer ca. 2 Monate, Edwards et al. (2004)) und hat am Erdboden teilweise die gleichen Quellen wie Stickoxide. CO ist daher

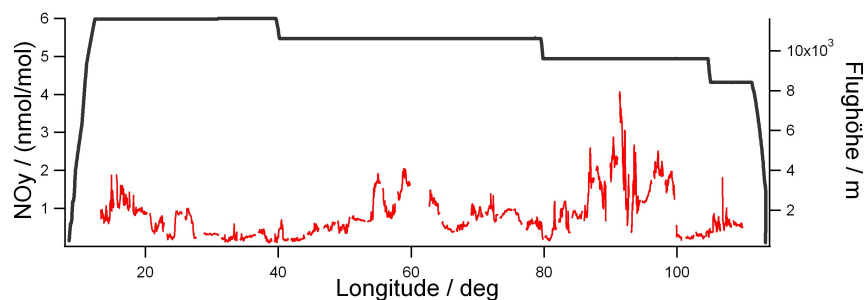


Abbildung 5.19: NO_y Mischungsverhältnisse auf einem Flug von Guangzhou nach Frankfurt am 19. Oktober 2006.

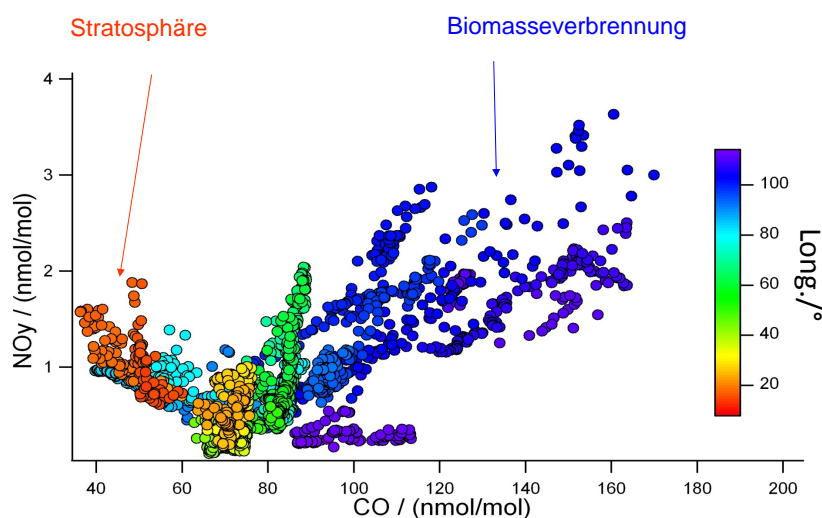


Abbildung 5.20: Korrelation von CO und NO_y auf einem Flug von Guangzhou nach Frankfurt am 19. Oktober 2006. Die geographische Länge ist farbcodiert.

ein Indikator für Luftmassen aus der Grenzschicht. Es entsteht als Produkt bei unvollständigen Verbrennungsprozessen. Die Hauptquellen von CO sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe und von Biomasse (Pétron et al., 2004). Hierzu gehören neben Waldbränden auch Savannenbrände, der Einsatz von Biotreibstoff und Müllverbrennung (Pétron et al., 2004). Eine weitere Quelle stellt die unvollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen dar (Pétron et al., 2004). Eine Senke für CO ist die Reaktion mit OH zu CO_2 (s. Gl. (2.26)). CO weist in der Grenzschicht einen Jahresgang mit Maxima im Winter/Frühjahr (Feb./März) und einem Minimum im Sommer (Juli/Aug.) auf (Novelli et al., 1998). In der UTLS Region treten das CO Maximum (März) und das CO Minimum (September) ca. 5 Wochen später auf (Zahn et al., 2002). Der CO Jahresgang ist eine Folge des OH Jahresgangs und der anthropogenen Quellen.

Abbildung 5.19 zeigt die NO_y Zeitreihe eines Flugs im Oktober 2006 von Guangzhou nach Frankfurt. Während die NO_y Mischungsverhältnisse den Flug über zwischen 1 - 2 nmol/mol betragen, steigt das Mischungsverhältnis im Bereich von ca. 80°E bis 100°E auf bis zu 3,5 nmol/mol an. Abbildung 5.20 zeigt die CO- NO_y Korrelation des Flugs. Die CO Messungen werden vom MPI Mainz durchgeführt (Brenninkmeijer et al., 2007). Die Längengrade sind farbcodiert. NO_y aus der Stratosphäre ist durch eine Antikorrelation mit CO zu erkennen. CO in der Stratosphäre stammt aus dem Methanabbau durch OH. Die Senke ist, wie in der Troposphäre, die Reaktion

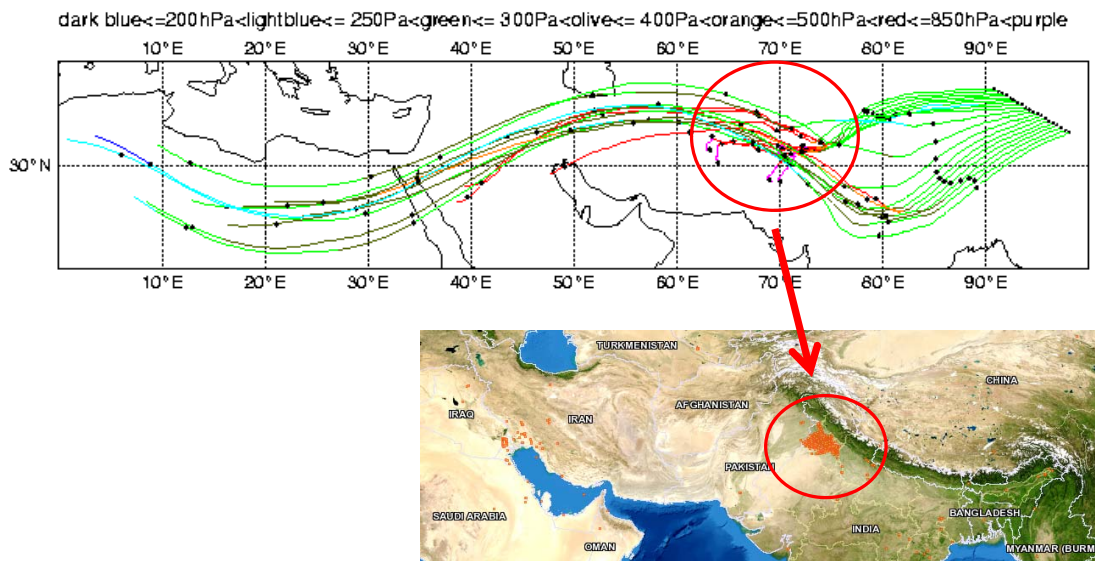


Abbildung 5.21: Fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (P. v. Velthoven, KNMI) für einen Teilabschnitt des Flugs am 20. Oktober 2006 von Ghuangzhou nach Frankfurt. MODIS Firemap vom 15.-16.10.2006. MODIS Firemap von <http://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>. Rückwärtstrajektorien abzurufen unter http://www.knmi.nl/samenw/campaign_support/CARIBIC/.

mit OH zu CO₂. CO Hintergrundmischungsverhältnisse in der Stratosphäre betragen zwischen 8 - 15 nmol/mol (Hoor et al., 2004, und darin enthaltene Literatur). Oberhalb der Tropopause sind aufgrund des Transports von der Troposphäre durch die Tropopause die CO Mischungsverhältnisse höher (Hoor et al., 2004). Mit zunehmendem Abstand zur Tropopause sinken die CO Mischungsverhältnisse.

NO_y Konzentrationen mit mittleren CO Konzentrationen (ca. 100 nmol/mol) deuten auf NO_y aus Gewittern, Industrie oder Flugzeugabgasen hin (Jaeglé et al., 1998). Eine gute, positive Korrelation ist ein Indikator für Biomasseverbrennung (Andreae und Merlet, 2001). Um die Herkunft der Luftmassen zu untersuchen, werden Rückwärtstrajektorien (P. v. Velthoven, KNMI) herangezogen. Abbildung 5.21 zeigt einen Abschnitt des Flugwegs mit den dazugehörigen Rückwärtstrajektorien der Luftmasse, die vermessen wurde. Diese werden entlang des Flugwegs alle drei Minuten berechnet. Der Weg der Luftmasse wird für fünf Tage berechnet. In der Abbildung ist der Flugweg des Bereichs mit den erhöhten NO_y Mischungsverhältnissen zwischen 90 - 100°E (s. auch Abbildung 5.19) als schwarze Punktlinie zu erkennen. Der Druck, bei dem sich die Trajektorie befindet, ist farbcodiert. Rottöne deuten darauf hin, dass sich die Trajektorien in der Grenzschicht befindet, während die Trajektorie sich bei Blau- und Grüntönen in der UTLS befindet. Bei ca. 70°E, ca. drei Tage, bevor die Luftmasse am CARIBIC Flugweg gemessen wird, wird Luft vom Erdboden aufgenommen. Dies wird durch die Rottöne der Trajektorien verdeutlicht. Auf der Modis Firemap (<http://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>) wird drei bis vier Tage vor dem Flug (15.-16.10.2006) in Haryana und Punjab (Indien) Biomasseverbrennung angezeigt. Die Trajektorien, die in dieser Region Kontakt mit der Grenzschicht hatten, führen genau zu dem Abschnitt des Flugwegs (ca. 90 - 100°E), bei dem NO_y mit CO korreliert (s. Abbildung 5.20). Das NO_y/CO Verhältnis beträgt hier 0,01. Dies ist ein typisches NO_y/CO Verhältnis für Biomasseverbrennung. Bei Biomasseverbrennung betragen NO_y/CO Verhältnisse zwischen 0,008 - 0,1 (Buhr et al., 1995, zitiert nach Stohl et al. (2002)). Bei anthropogenen Emissionen betragen NO_y/CO Verhältnisse zwischen 0,06 - 1,2 (Parrish et al., 1991, zitiert nach Stohl et al. (2002)).

5.4.2 Regionale und saisonale Streudiagramme von NO_y und CO

Fünf Quellen sind hauptsächlich für erhöhte NO_y Konzentrationen in der UTLS Region verantwortlich. Hierzu zählen Blitze, der Flugverkehr, Transport aus der Stratosphäre, Biomasseverbrennung und die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Stickoxide aus Waldbränden und aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe gelangen durch konvektive Prozesse in die UTLS Region (Jaeglé et al., 1998). Um Stickoxide aus Bodenquellen nachzuweisen, können Streudiagramme von CO und NO_y herangezogen werden. Das langlebige CO ist ein Tracer für anthropogene Verschmutzung. Das CO zu NO_y Verhältnis hängt von den CO und NO_y Hintergrundmischungsverhältnissen, vom CO/ NO_y Verhältnis der Emissionen, von Verlust- und Alterungsprozessen der Luftmasse, die sich unterschiedlich auf das NO_y und CO Mischungsverhältnis auswirken und von der Verdünnung mit Umgebungsluft ab (Parrish et al., 1991; Stohl et al., 2002).

Abbildungen 5.22 bis 5.29 zeigen CO- NO_y Streudiagramme, eingeteilt in die unterschiedlichen Regionen (s. Tabelle 5.1) und Jahreszeiten. Die Daten umfassen einen CO Wertebereich von 30 - 450 nmol/mol CO und 0,05 - 6,00 nmol/mol NO_y . In der Stratosphäre sind NO_y und CO in der Regel antikorreliert. Trotzdem gibt es einige Bereiche mit hohen NO_y und hohen CO Mischungsverhältnissen, die eine PV > 2 PVU aufweisen und daher der Stratosphäre zugeordnet werden würden. Diese sind bspw. in Abbildung 5.24 in den Monaten MAM bei ca. 100 nmol/mol CO und bei ca. 4,7 nmol/mol NO_y . Im MAM über Europa beträgt die PV dieser Werte 6 PVU (nicht dargestellt). Ozonmesswerte sind für diesen Fall nicht verfügbar. Diese Werte befinden sich wahrscheinlich in der Mischungsschicht zwischen stratosphärischer und verschmutzter troposphärischer Luft. Ähnliche Fälle finden sich bei Jaeglé et al. (1998). Dies kann durch konvektive Wolken, die bis in die untere Stratosphäre reichen (Fischer et al., 2003; Poulida et al., 1996), oder durch Tropopausenfalten erklärt werden.

Das NO_x zu NO_y Verhältnis ist ein Indikator für das Alter einer Luftmasse bezüglich ihrer Verschmutzung. Stickoxide werden in Form von NO emittiert. Nach wenigen Minuten stellt sich ein photochemisches Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 ein (s. Abschnitt 2.5.1). NO und NO_2 werden daher zu NO_x zusammengefasst. Je höher das NO_x zu NO_y Verhältnis ist, desto frischer ist die Verschmutzung. In gealterten Luftmassen ist das NO_x zu NO_y Verhältnis kleiner, da NO_x in weitere NO_y Spezies konvertiert wurde. Wie schnell die Konversion von NO_x zu NO_y ist, hängt auch von dem NO/ NO_x Verhältnis ab, da NO_2 mit OH zu HNO_3 reagiert (Jaeglé et al., 1998). Das NO/ NO_x Verhältnis ist wiederum abhängig von der Photolyserate, der Temperatur und dem O_3 Mischungsverhältnis. Das NO zu NO_y Verhältnis ist in allen Abbildungen farbcodiert. Wurde kein NO gemessen, sind die Werte grau dargestellt.

Bei Verbrennungsprozessen oder Blitzen wird NO gebildet. Die NO Lebensdauer beträgt in der UTLS wenige Minuten, bevor es sich mit NO_2 und O_3 im photochemischen Gleichgewicht befindet (s. Abschnitt 2.5.1). Die NO_x Lebensdauer beträgt in der UTLS Region einige Tage. NO_x wird wiederum in eine weitere, langlebigere NO_y Komponente umgewandelt. Besteht NO_y zum großen Teil aus NO, handelt es sich um sehr frische Verschmutzung. Würde das gesamte NO_y als NO vorliegen, ist die Verschmutzung so jung, dass NO noch nicht zu NO_2 konvertiert wurde. In Tabelle 5.5 ist NO/ NO_y in den einzelnen Regionen, unterteilt in Jahreszeiten sowie in troposphärische und stratosphärische Luftmassen, zusammengefasst.

Die Streudiagramme aller Regionen zeigen, dass es sich um gut durchmischte Luftmassen, die sich nicht bestimmten Quellen zuordnen lassen, handelt. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauer von CO und NO_y lösen sich Korrelationen, wie in Abschnitt 5.4.1, mit der Zeit auf. Gut zu erkennen sind jedoch Antikorrelationen von NO_y und CO bei den stratosphärischen Luftmassen. Die NO/ NO_y Verhältnisse sind in der Stratosphäre niedrig. Die Ursache hierfür sind die wenigen NO Quellen in der Stratosphäre (Flugverkehr, HNO_3 Photolyse), und die kurze Lebensdauer. NO_y besteht in der Stratosphäre der nördlichen Regionen aus 5 % bis 18 % NO. In Südasien und über dem Südatlantik trägt NO zwischen 15 % und 29 % zum stratosphärischen NO_y bei (s. Ab-

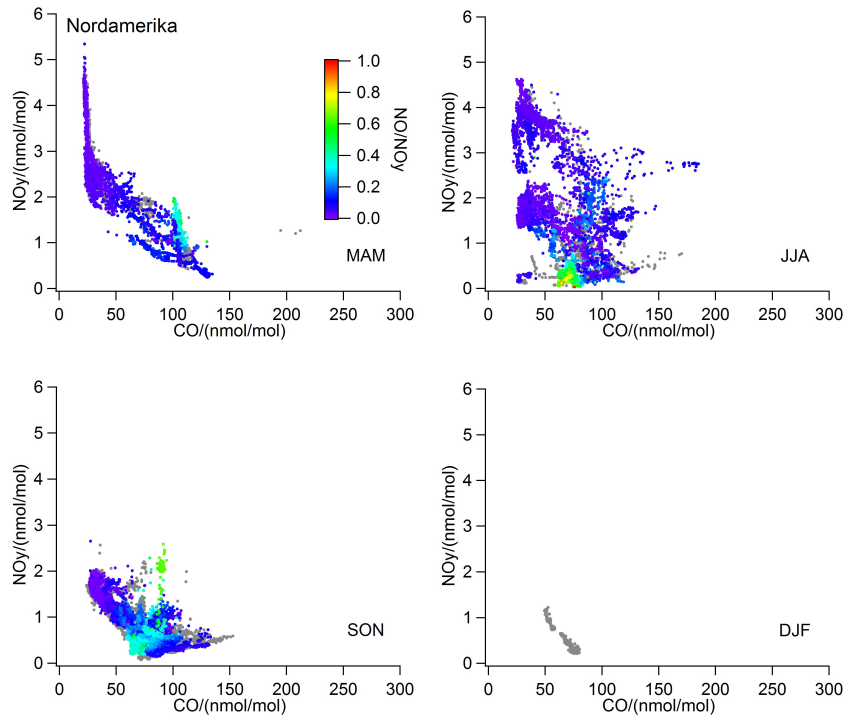


Abbildung 5.22: Streudiagramme von CO und NO_y in Nordamerika für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

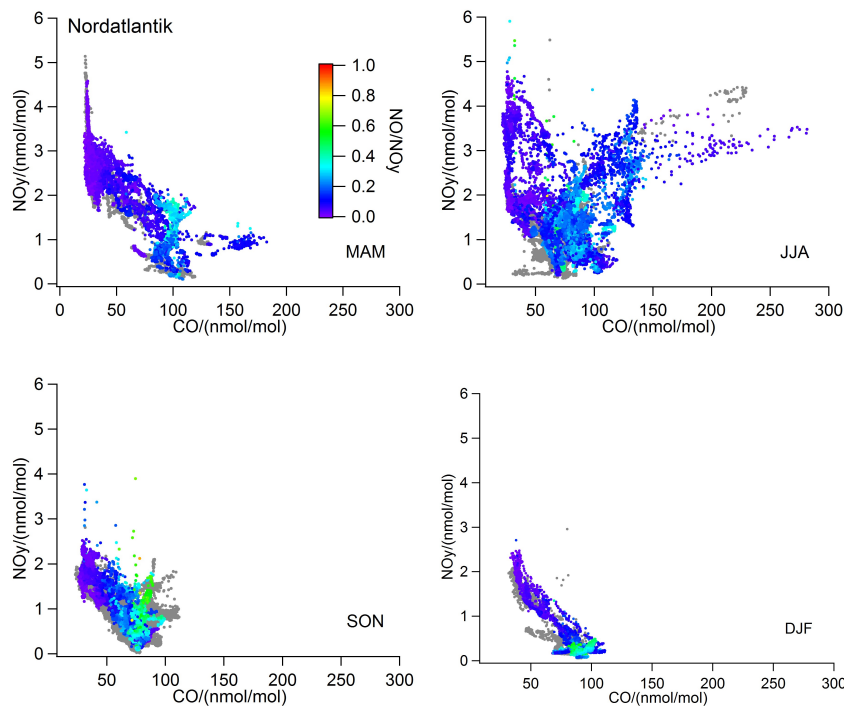


Abbildung 5.23: Streudiagramme von CO und NO_y über dem Nordatlantik für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

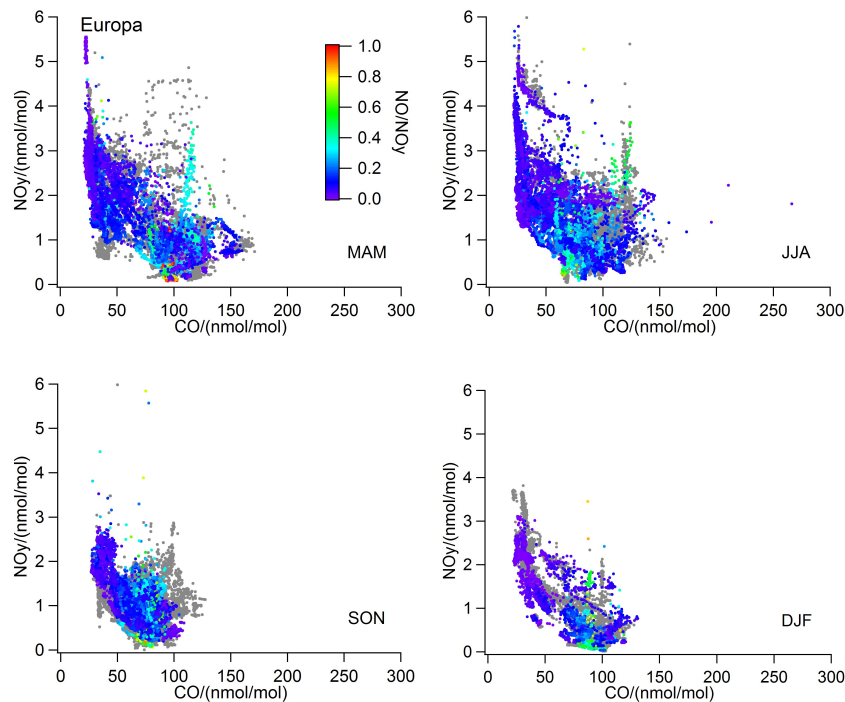


Abbildung 5.24: Streudiagramme von CO und NO_y in Europa für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

bildungen 5.26 und 5.27). Über Südamerika (s. Abbildung 5.28) in der Stratosphäre betragen die Verhältnisse hingegen zwischen 17 % bis 38 %. Allerdings sollte hier von einer Mischungsschicht, anstatt von Stratosphäre gesprochen werden. Die stratosphärischen Werte wurden aufgrund der Lage der Tropopause nur südlich von 23°S gemessen. Die PV während der Flüge beträgt hier im Mittel im MAM und DJF 2,9 PVU. Der Abstand zur Tropopause ist gering. Im JJA und SON beträgt die PV im Mittel 4,1. Die Abbildung 5.26 verdeutlicht, dass keine klaren stratosphärischen Signaturen vorhanden sind. Zudem fanden jeweils nur zwei Flüge (JJA, SON) bzw. nur ein Flug (MAM, DJF), auf denen NO gemessen wurde, pro Jahreszeit statt. Zudem gehörten, wenn zwei Flüge stattfanden, beide Flüge zur gleichen Flugperiode. Die Messungen sind daher nicht als unabhängig voneinander zu betrachten.

Auffällig sind die Regionen, in denen hohe CO Mischungsverhältnisse ($> 100 \text{ nmol/mol}$) auftreten und CO und NO_y korrelieren. CO- NO_y Korrelationen finden sich im Sommer, Herbst und Winter in der Nordasienbox (Abbildung 5.25), in allen Jahreszeiten in der Südasiabox (Abbildung 5.26), im Frühling und Herbst in der Südatlantikbox (Abbildung 5.27), im Herbst in der Südamerikabox (Abbildung 5.28) und in allen Jahreszeiten in der Afrikabox (Abbildung 5.29). Diese positiven Korrelationen sind ein Indikator dafür, dass es sich um frisch verschmutzte Luftmassen aus der Grenzschicht handelt. Die CO- NO_y Korrelation hat sich noch nicht aufgelöst. In Afrika kommt es das ganze Jahr über zu Savannenbränden (Dwyer et al., 2000), daher korreliert NO_y auch in jeder Jahreszeit positiv mit CO (Abbildung 5.29). Auch im Herbst in der Südamerikabox kommt es zu einer ausgeprägten positiven CO- NO_y Korrelation (Abbildung 5.28). Im Herbst wurde nur während zwei Flügen am 5. Oktober 2005 innerhalb der Südamerikabox gemessen. Dass diese CARIBIC Flüge starkem Waldbrandeinfluss ausgesetzt waren, wurde von Ebinghaus et al. (2007) anhand von Hg Messungen nachgewiesen.

In Asien kommt es das gesamte Jahr über zu ausgeprägten Wald- und Savannenbränden (Dwyer

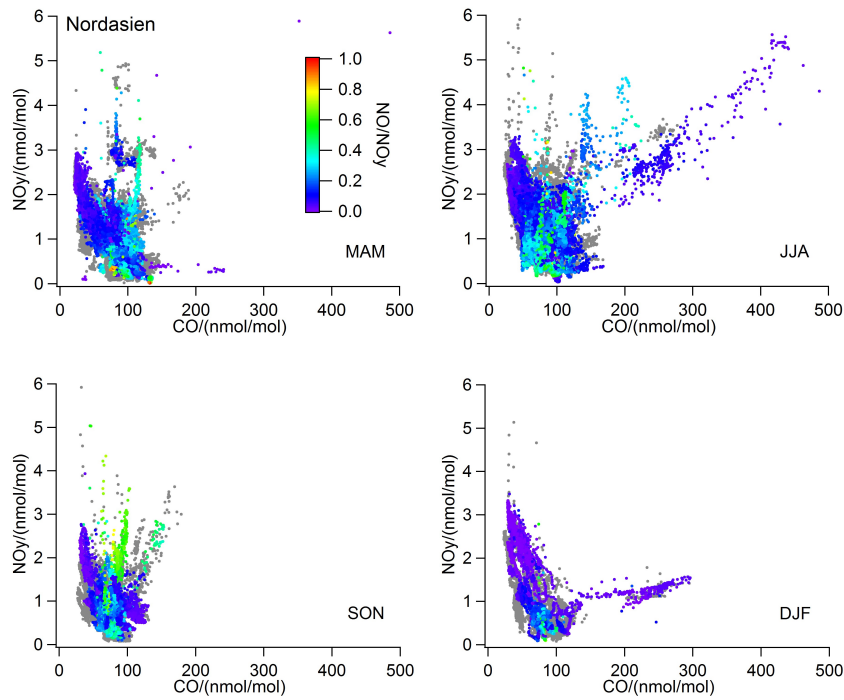


Abbildung 5.25: Streudiagramme von CO und NO_y in Nordasien für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

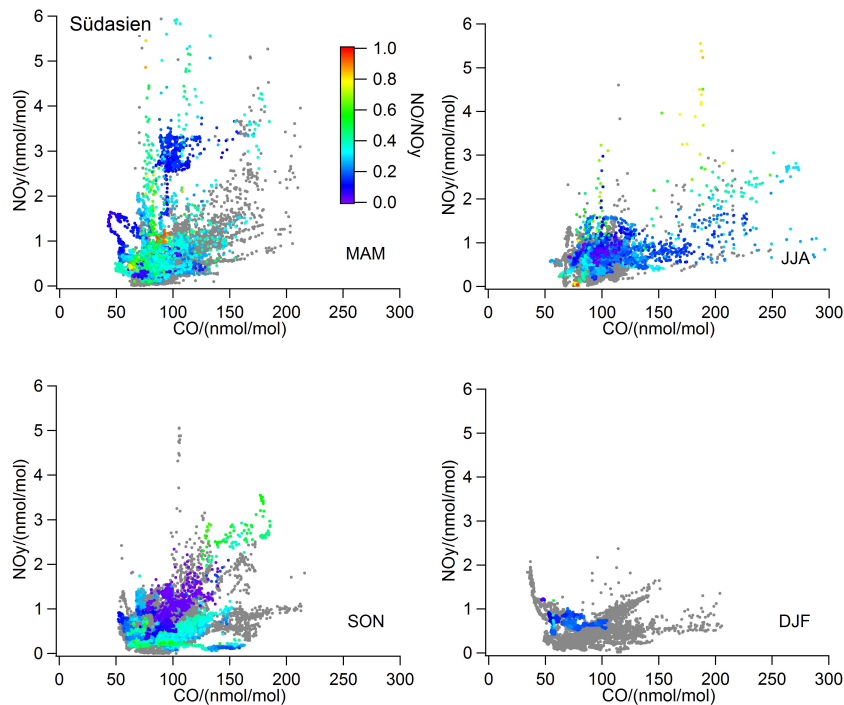


Abbildung 5.26: Streudiagramme von CO und NO_y in Südasien für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

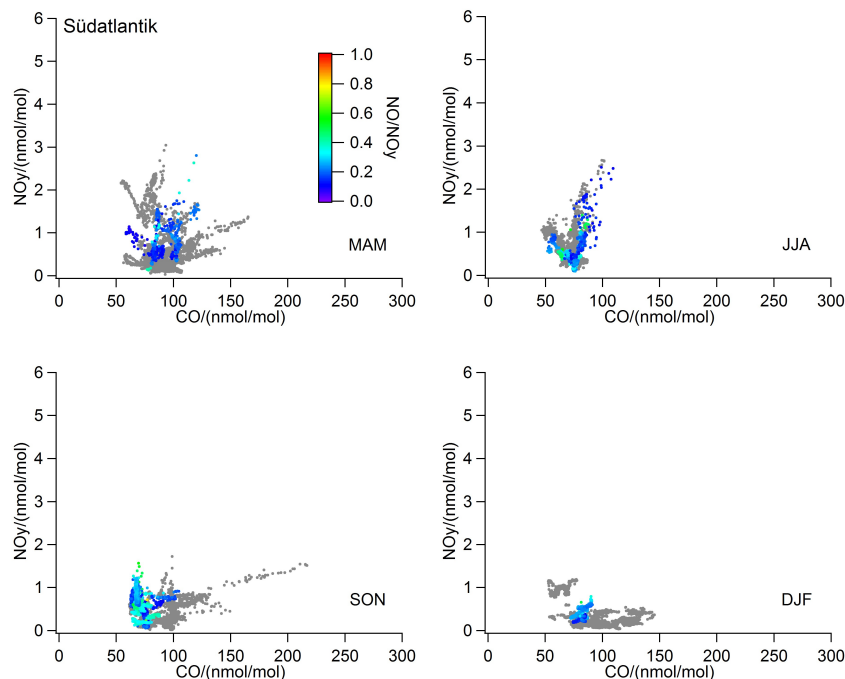


Abbildung 5.27: Streudiagramme von CO und NO_y über dem Südatlantik für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

et al., 2000). Lai et al. (2010) haben auf vier CARIBIC Flügen im April 2007 fünf Plumes (Luftmassen, in denen erhöhte Spurengase gemessen werden) mit erhöhten Mischungsverhältnissen von CO, CO_2 , CH_4 , NMHCs und Halogenkohlenwasserstoffen detektiert. Diese konnten hauptsächlich Biomasse- bzw. Biotreibstoffverbrennung zugeordnet werden, wobei auch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und städtische Verschmutzungen (nachgewiesen durch den anthropogenen Tracer C_2Cl_4) zu den Plumes beigetragen haben. Die Plumes stammen von der südostasiatischen Halbinsel. CO- NO_y Korrelationen im Frühjahr über Südasien können somit Verbrennungsprozessen am Erdboden von Biomasse bzw. Biotreibstoff zugeordnet werden. Steigt das NO_y Mischungsverhältnis an, nicht aber das CO Mischungsverhältnis, ist dies ein Indikator für Stickoxidquellen, die kein CO emittieren, wie Blitze oder die Verbrennung von Treibstoff in Flugzeugtriebwerken. Auffällig ist, dass diese Ereignisse häufig ein hohes NO/NO_y Verhältnisse zwischen 0,3 (z. B. im Frühling in Europa, Abbildung 5.24) und 0,9 (z. B. im Frühling in Südasien, Abbildung 5.26) aufweisen. Besteht fast das gesamte NO_y aus NO, handelt es sich um eine sehr frische Verschmutzung. Hier handelt es sich um kleinskalige Peaks, wie etwa beim Durchfliegen von Flugzeugabgasen (s. Kapitel 6). Die höchsten durchschnittlichen troposphärischen NO/NO_y Verhältnisse gibt es in den Winter- und in den Frühlingsmonaten in Südamerika (0,385 - 0,393), in den Frühlingsmonaten in Südasien (0,332) und in den Sommermonaten in Nordamerika (0,438). Die niedrigsten NO/NO_y Verhältnisse finden sich in den Wintermonaten in Nordasien (0,083), in den Herbstmonaten in Afrika (0,122) und in den Frühlingsmonaten in Nordamerika (0,127). Die gleichen Inhalte wie Abbildungen 5.22 bis 5.29 anders dargestellt (CO vs NO/NO_y) zeigen Abbildung A.1 bis Abbildung A.8 im Anhang A.3. Die CO Abhängigkeit hoher NO/NO_y Verhältnisse wird in der Art der Darstellung deutlicher. Um einen Zusammenhang zwischen dem NO/NO_y Verhältnis und dem CO Mischungsverhältnis herauszuarbeiten, wurden NO/NO_y Verhältnisse für drei CO Mischungsverhältnis gebildet. Stohl et al. (2002) geben anhand von Daten der NARE Kampagne einen CO Hintergrund von 120 nmol/mol im Frühjahr und von 70 nmol/mol im Herbst an. In den Abbildungen A.1 bis A.8 im Anhang A.3 ist deutlich zu erkennen, dass NO/NO_y Verhältnisse

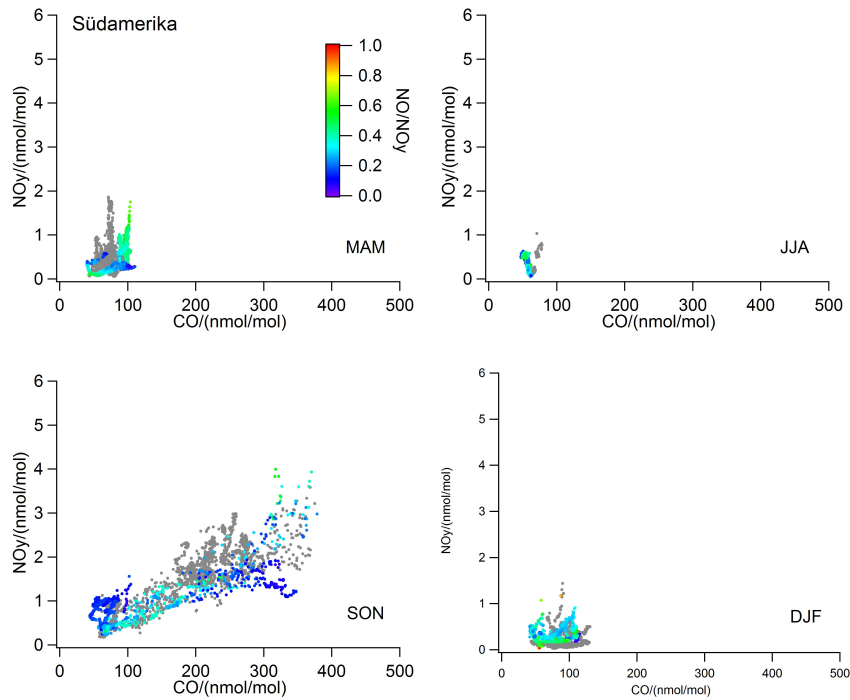


Abbildung 5.28: Streudiagramme von CO und NO_y in Südamerika für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

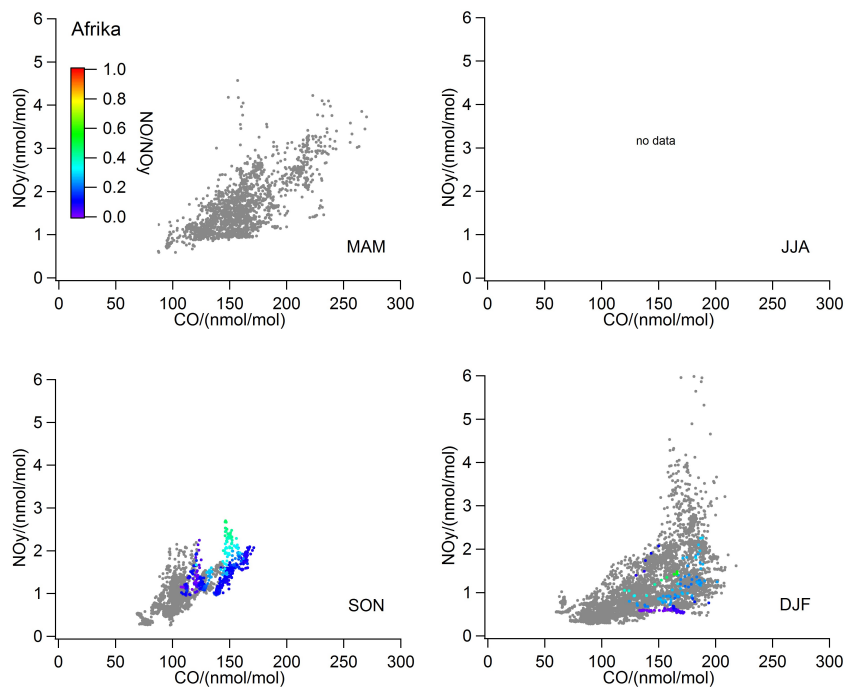


Abbildung 5.29: Streudiagramme von CO und NO_y in Afrika für die einzelnen Jahreszeiten. Das NO/NO_y Verhältnis ist farbcodiert dargestellt. Gibt es keine NO Messwerte, ist der Wert grau dargestellt.

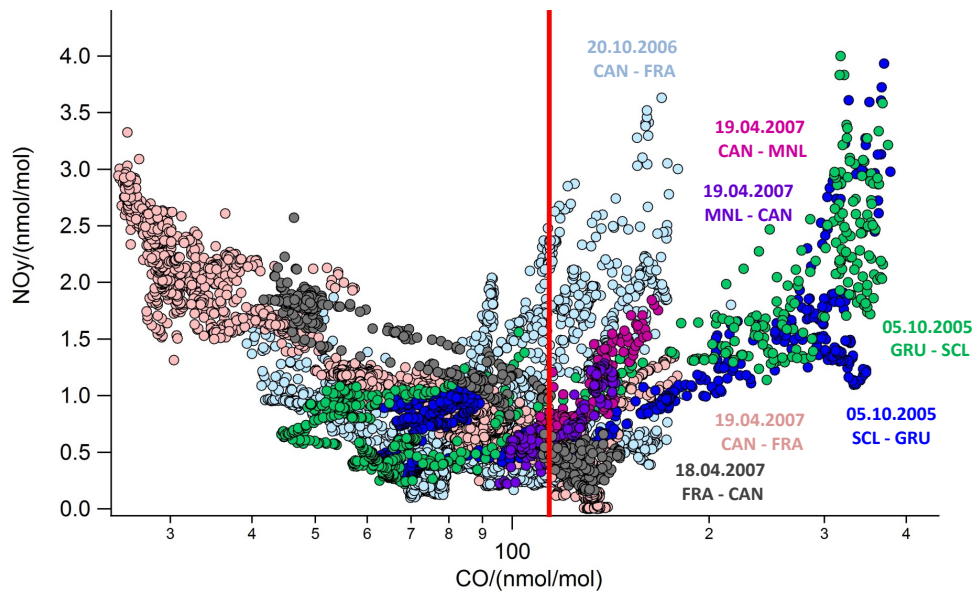


Abbildung 5.30: CO-NO_y Streudiagramme von CARIBIC Messungen zwischen Okt. 2005 und Apr. 2007, bei denen Luftmassen aus der Grenzschicht detektiert wurden. FRA=Frankfurt. GRU=Sao Paulo, Brasilien. SCL=Santiago de Chile, Chile. CAN=Guangzhou, China.

> 0,4 bei CO Mischungsverhältnissen zwischen 50 - 120 nmol/mol auftreten. Hohe Verhältnisse deuten an, dass es sich um frische Verschmutzungen handelt. Die Grenzen für mittlere (Hintergrund) CO Mischungsverhältnisse wurden daher bei 50 und 120 nmol/mol CO gezogen. CO-NO_y Antikorrelationen (zu erkennen bei den Abbildungen 5.22 bis 5.29) und geringe NO/NO_y Verhältnisse deuten auf stratosphärische Luftmassen hin. Diese weisen CO Mischungsverhältnisse < 50 nmol/mol auf. Die Grenzen wurden daher von 0 - 50 nmol/mol CO, 50 - 120 nmol/mol CO und > 120 nmol/mol CO gewählt. Dies ist eine grobe Einteilung, da CO von der Jahreszeit abhängig ist (z. B. Zahn et al., 2002).

Das NO/NO_y Verhältnis für verschiedenen CO Mischungsverhältnisse wurde nur gebildet, wenn jeweils mehr als 100 Messwerte zur Verfügung standen. Abbildung 5.31 zeigt NO zu NO_y Verhältnisse für die Regionen Nordamerika, Nordatlantik, Europa, Nordasien und Südasien. Die Luftmassen mit den mittleren CO Mischungsverhältnissen besitzen über Europa, Nordamerika, dem Nordatlantik, in Nordasien außer in den Monaten MAM und in Südasien im den Monaten JJA und SON die höchsten NO zu NO_y Verhältnisse (ca. 0,1 - 0,3). Allerdings sind die Unterschiede zu den NO zu NO_y Verhältnissen mit CO Mischungsverhältnissen > 120 nmol/mol nicht stark ausgeprägt. Die niedrigsten Verhältnisse weisen Luftmassen mit den geringsten CO Mischungsverhältnissen auf, also die stratosphärischen Luftmassen. Die durchgehend höchsten NO/NO_y Mischungsverhältnisse weist die Region Südasien von MAM bis SON auf. Die Verhältnisse beider CO Bereiche (50 - 120 nmol/mol und > 120 nmol/mol) beträgt ca. 0,3. Ähnlich hohe Verhältnisse treten sonst nur im MAM bei CO > 120 nmol/mol in Nordasien und im SON bei 50 - 120 nmol/mol CO über dem Südatlantik auf. In Nordasien wird dieser Umstand hauptsächlich durch eine Luftmasse hervorgerufen, die zwar hohe CO Mischungsverhältnisse besaß, aber generell wenig Stickoxide. Dadurch, dass der gesamte Datensatz betrachtet wird und die Grenzen nicht individuell, sondern für alle Daten gleichermaßen gesetzt werden, kommt es zu einer Vermischung des Signals. Unterschiede könnten genauer herausgearbeitet werden, wenn Einzelflüge untersucht werden. Abbildung 5.30 zeigt die Streudiagramme der Flüge, auf denen nachgewiesen wurde, dass die Luftmassen teilweise vom Boden stammen. Für die Flüge im Okt. 2010 wurde dies von Ebinghaus et al. (2007) nachgewiesen. Aufgrund von Hg Messungen konnte den Luftmassen ein

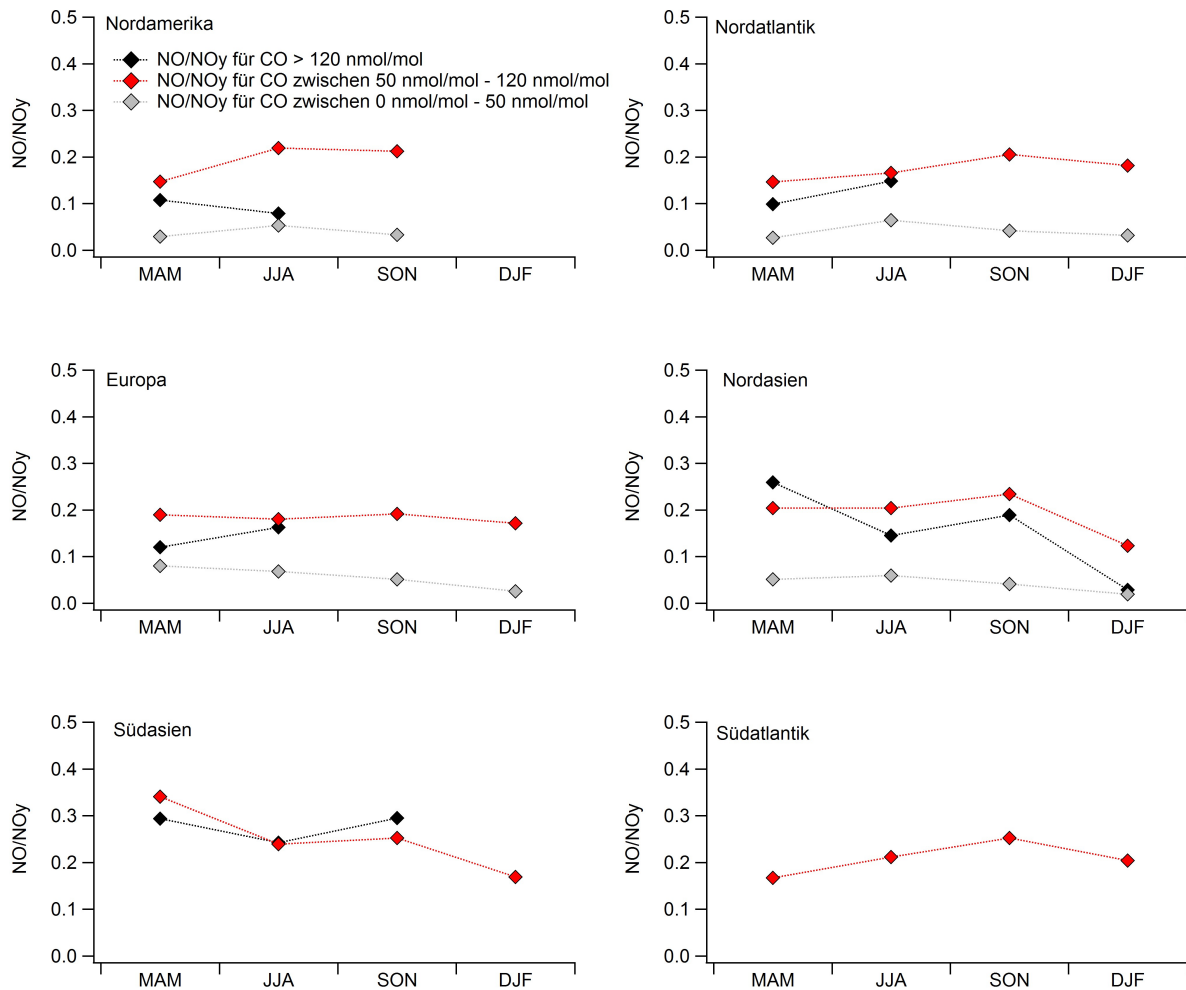


Abbildung 5.31: NO/NO_y in den Regionen Nordamerika, Nordatlantik, Europa, Nordasien und Südatlantik bei $CO < 50 \text{ nmol/mol}$ (grau), $CO 50 - 120 \text{ nmol/mol}$ (rot) und $CO > 120 \text{ nmol/mol}$ (schwarz).

Waldbrandeinfluss nachgewiesen werden. Für die Flüge im April 2006 haben Lai et al. (2010) nachgewiesen, dass es sich bei den Luftmassen mit hohen CO Mischungsverhältnissen (bis $\sim 180 \text{ nmol/mol}$) um Luftmassen aus der Grenzschicht handelt (hauptsächlich Biomasseverbrennung). Für den Flug im Okt. 2006 wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, dass die Luftmassen Kontakt zur Grenzschicht hatten (s. Abschnitt 5.4.1). Aufgrund dieser sieben Flüge wird angenommen, dass, wenn $CO > 120 \text{ nmol/mol}$ ist, die Luft aus der Grenzschicht stammt. Anteilig an den gesamten NO_y Messungen betrifft dies wenige % der Daten. Für Europa, Nordamerika und dem Nordatlantik trifft dies auf 2 - 7 % zu. Für Nordasien trifft dies auf 1 - 5 % der Daten zu. In Südasien wurden 7 - 10 % der NO_y Daten bei CO Mischungsverhältnisse von $> 120 \text{ nmol/mol}$ gemessen.

Dass nur wenige Prozent aller beprobten Luftmassen nach der oben getroffenen Annahme vom Erdboden stammen, und diese in Europa, Nordatlantik und Nordamerika und teilweise in Nordasien und Südasien kleinere NO/NO_y Verhältnisse aufweisen als Messungen mit mittleren CO, ist ein erster Hinweis darauf, dass diese nicht die Hauptquelle für Stickoxide in der Tropopausenregion sind. Die geringen Verhältnisse zeigen zudem an, dass die Luftmassen schon prozessiert

Tabelle 5.5: NO zu NO_y Verhältnisse. n: Anzahl der Messpunkte (1 Messpunkt = 10 s MW).
 $\bar{x} \pm \sigma$: Mittelwert \pm Standardabweichung. Q_{0,5}: Median

		PVU < 2			PVU > 2		
Region	Jahreszeit	n	$\bar{x} \pm \sigma$	Q _{0,5}	n	$\bar{x} \pm \sigma$	Q _{0,5}
Europa	MAM	2606	0,250 \pm 0,200	0,202	8260	0,095 \pm 0,102	0,056
	JJA	2835	0,198 \pm 0,132	0,180	7857	0,121 \pm 0,105	0,081
	SON	3295	0,198 \pm 0,177	0,148	4685	0,118 \pm 0,114	0,084
	DJF	1562	0,207 \pm 0,167	0,165	3102	0,108 \pm 0,158	0,052
Nordasien	MAM	5156	0,255 \pm 0,158	0,266	9226	0,105 \pm 0,091	0,080
	JJA	8720	0,237 \pm 0,157	0,212	10439	0,137 \pm 0,097	0,119
	SON	3511	0,246 \pm 0,184	0,227	4901	0,185 \pm 0,137	0,163
	DJF	1737	0,132 \pm 0,144	0,083	4052	0,069 \pm 0,068	0,040
Südasien	MAM	5219	0,349 \pm 0,180	0,332	1278	0,290 \pm 0,188	0,226
	JJA	4435	0,247 \pm 0,149	0,213	-	-	-
	SON	4519	0,258 \pm 0,144	0,271	559	0,272 \pm 0,086	0,255
	DJF	332	0,185 \pm 0,012	0,182	835	0,157 \pm 0,043	0,159
Afrika	MAM	-	-	-	-	-	-
	JJA	-	-	-	-	-	-
	SON	569	0,155 \pm 0,097	0,122	-	-	-
	DJF	171	0,213 \pm 0,117	0,257	-	-	-
Nordatlantik	MAM	1390	0,215 \pm 0,108	0,203	4826	0,044 \pm 0,039	0,032
	JJA	4425	0,194 \pm 0,092	0,184	6021	0,089 \pm 0,071	0,068
	SON	4094	0,216 \pm 0,118	0,194	3408	0,110 \pm 0,095	0,074
	DJF	2177	0,207 \pm 0,119	0,180	1154	0,060 \pm 0,048	0,045
Südatlantik	MAM	415	0,167 \pm 0,061	0,150	67	0,170 \pm 0,041	0,179
	JJA	1166	0,209 \pm 0,098	0,188	174	0,256 \pm 0,072	0,243
	SON	2429	0,252 \pm 0,094	0,233	-	-	-
	DJF	1044	0,202 \pm 0,051	0,212	-	-	-
Nordamerika	MAM	555	0,217 \pm 0,147	0,127	4521	0,051 \pm 0,051	0,033
	JJA	1291	0,394 \pm 0,369	0,438	5611	0,076 \pm 0,077	0,056
	SON	2520	0,236 \pm 0,134	0,228	3435	0,080 \pm 0,079	0,050
	DJF	-	-	-	536	0,107 \pm 0,097	0,056
Südamerika	MAM	1147	0,361 \pm 0,124	0,393	96	0,362 \pm 0,120	0,334
	JJA	396	0,297 \pm 0,066	0,293	914	0,347 \pm 0,158	0,436
	SON	832	0,253 \pm 0,091	0,260	477	0,178 \pm 0,055	0,161
	DJF	1085	0,373 \pm 0,149	0,385	369	0,384 \pm 0,066	0,358

wurden, d. h. NO in weitere NO_y Spezies umgewandelt wurde. Stohl et al. (2002) haben mit FLEXPART, einem Lagrangschen Partikelausbreitungsmodell, und NO_y Messungen der NARE Kampagne (März-April 1996/Sept.-Okt. 1997, Nordamerika) berechnet, dass in situ gebildetes NO_x in der UTLS Region die Hauptquelle für Stickoxide darstellt. Bei CARIBIC wurde der Großteil der Daten bei mittleren CO Mischungsverhältnissen (50 - 120 nmol/mol, Hintergrund) gemessen. Dass hier außerdem die höchsten NO/NO_y Verhältnisse gemessen wurden kann als Hinweis gedeutet werden, dass der Großteil der Stickoxide aus lokalen Quellen stammt. Um diese Vermutung zu untermauern, müssen allerdings genauere Analysen aller Einzelflüge durchgeführt werden.

5.5 Vergleiche mit Ergebnissen anderer Projekte

Neben dem CARIBIC Projekt gibt und gab es weitere Projekte, bei denen Stickoxide auf Linieneinflugzeugen gemessen werden. Hierzu zählen das NOXAR und das MOZAIC Projekt. Während bei NOXAR NO_x gemessen wurde, wurde bei MOZAIC NO_y gemessen. Die beiden Datensätze werden im Folgenden mit dem CARIBIC Datensatz verglichen.

5.5.1 NOXAR Projekt

Zwischen Mai 1995 und Mai 1996 wurden im Rahmen des NOXAR (Swiss Nitrogen Oxides and Ozone along Air Routes) Projektes NO , NO_2 und Ozon an Bord eines Swissair Linienflugzeugs (B747-357) gemessen (Brunner et al., 2001). Insgesamt fanden 543 Flüge statt, davon 269 nach Nordamerika, 145 nach Südostasien und 129 nach Nordostasien. NO und NO_2 (nach der photolytischen Konversion in NO) wurden mit CLDs der Firma EcoPhysics gemessen. Alle 20 min wurde der Offset bestimmt, und alle drei Stunden wurde im Flug automatisch eine Sensitivitätsbestimmung durchgeführt. Die Auflösung beträgt zwei Minuten. Da in Brunner et al. (2001) der NO_x Datensatz veröffentlicht ist, hat D. Brunner den NO Datensatz am 25. Juni 2010 für den Vergleich mit dem CARIBIC Datensatz zur Verfügung gestellt. Dieser Datensatz und die CARIBIC NO Daten wurden in die Regionen aus Brunner et al. (2001) eingeteilt. Insgesamt gibt es vier Regionen: Europa/Asien (40°N - 65°N , 10°E - 120°E), S/E Asien (10°N - 30°N , 70°E - 120°E), östlicher Nordatlantik (40°N - 60°N , 10°W - 40°W), östliches Nordamerika (35°N - 60°N , 60°W - 100°W). Abbildung 5.32 zeigt die NOXAR sowie CARIBIC Flugrouten und die Einteilung der Regionen. Für den Vergleich werden nur Datenpunkte mit einer $\text{PV} < 2$ verwendet.

Der CARIBIC Datensatz beinhaltet 235 Flüge von 2005 bis 2012.

Abbildung 5.33 zeigt die Mittelwerte und Mediane der NO Mischungsverhältnisse in den vier Regionen. Tabelle 5.6 fasst die Ergebnisse aus Abbildung 5.33 zusammen. Tabelle 5.7 zeigt die Anzahl der Datenpunkte, die in die Abbildung eingegangen sind. Diese sind allerdings nicht direkt vergleichbar. Während bei NOXAR Mittelwerte über 2 min gebildet werden mussten, werden bei CARIBIC Mittelwerte über 10 s gebildet. Der Verlauf der Jahresgänge stimmt über Europa/Asien und über dem Nordatlantik überein, auch wenn die Mischungsverhältnisse voneinander

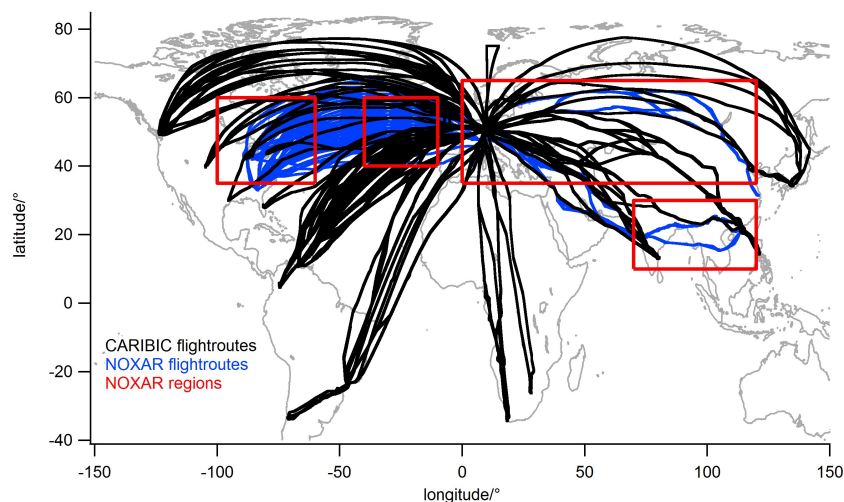


Abbildung 5.32: CARIBIC (2005-2012) und NOXAR (1995/1996) Flugrouten sowie die Vergleichsregionen.

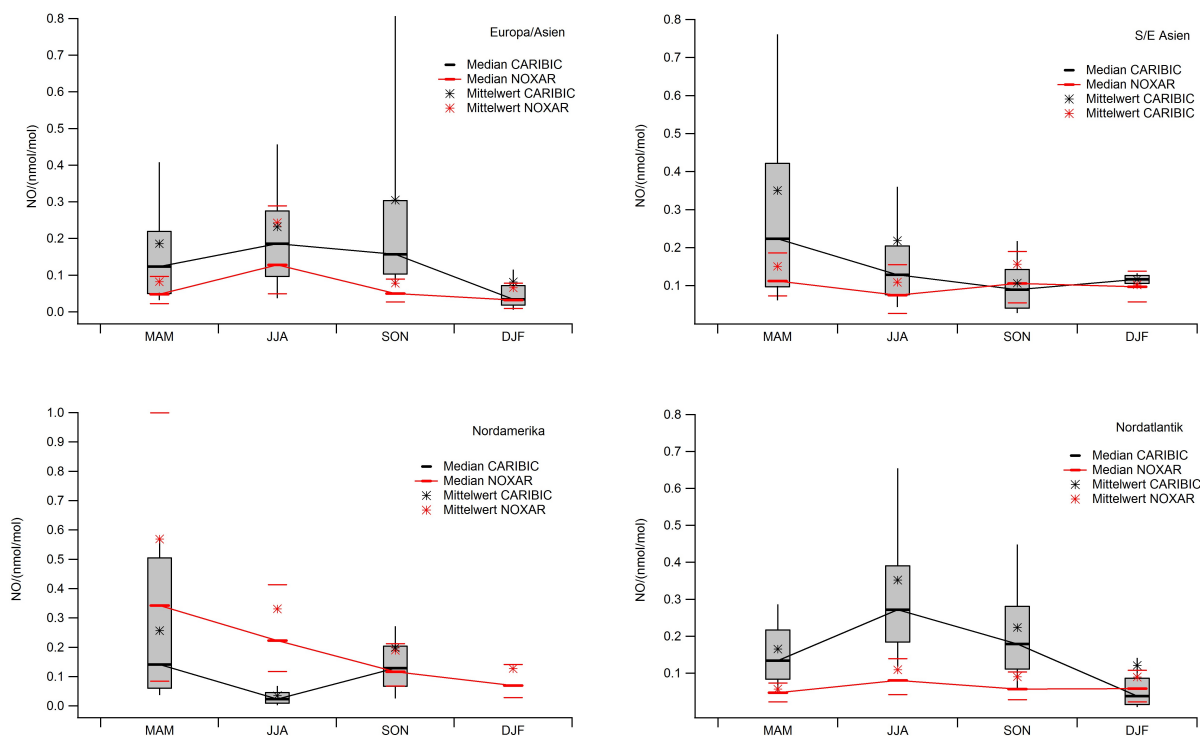


Abbildung 5.33: Vergleich der bei NOXAR und der bei CARIBIC gemessenen NO Mischungsverhältnisse. Grau/schwarz: CARIBIC, Rot: NOXAR. Dicke Querstriche: Median. Dünne Querstriche bzw. Boxplotgrenzen: Quartile. Sterne: Mittelwerte. Die CARIBIC NO_y Boxplots enthalten neben dem Median noch das 0,1 Quantil und das 0,9 Quantil. Übersichtshalber wurden auf Boxplots, 0,1 Quantil und 0,9 Quantil der NOXAR NO Mischungsverhältnisse verzichtet.

Tabelle 5.6: NO Mittelwerte (\bar{x}), Mediane ($Q_{0,5}$) in nmol/mol und Abweichung der NOXAR Werte von CARIBIC Werten in % für Daten mit $\text{PVU} < 2$.

	\bar{x} CARIBIC	\bar{x} NOXAR	$Q_{0,5}$ CARIBIC	$Q_{0,5}$ NOXAR	\bar{x} Abw.	$Q_{0,5}$ Abw.
Europa/Asien						
MAM	0,185	0,082	0,124	0,048	-56 %	-61 %
JJA	0,232	0,243	0,186	0,128	+5 %	-31 %
SON	0,305	0,078	0,157	0,05	-74 %	-68 %
DJF	0,081	0,065	0,034	0,032	-20 %	-6 %
S/E Asien						
MAM	0,350	0,151	0,224	0,112	-57 %	-50 %
JJA	0,218	0,109	0,128	0,075	-50 %	-42 %
SON	0,107	0,156	0,090	0,106	47 %	18 %
DJF	0,116	0,102	0,117	0,097	-12 %	-17 %
Nordamerika						
MAM	0,256	0,569	0,141	0,343	122 %	143 %
JJA	0,035	0,330	0,023	0,223	840 %	853 %
SON	0,198	0,189	0,129	0,116	-4 %	-10 %
DJF		0,127		0,069		
Nordatlantik						
MAM	0,165	0,057	0,134	0,047	-66 %	-65 %
JJA	0,352	0,109	0,272	0,080	-69 %	-71 %
SON	0,223	0,090	0,179	0,057	-60 %	-68 %
DJF	0,121	0,090	0,038	0,058	-26 %	53 %

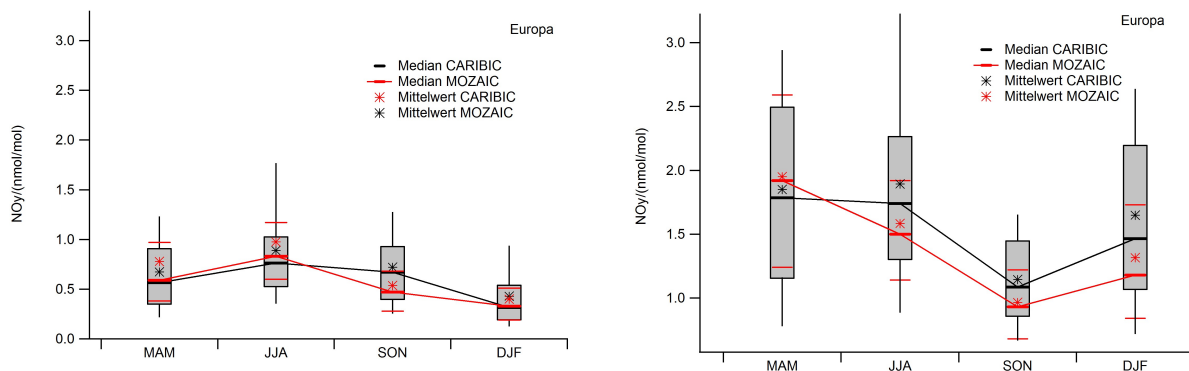
Tabelle 5.7: Anzahl der in Tabelle 5.6 einfließenden Datenpunkte. Ein Datenpunkt von NOXAR repräsentiert ein zweiminütiges Messintervall und ein CARIBIC Datenpunkt ein Messintervall von 10 s.

	n CARIBIC	n NOXAR
Europa/Asien		
MAM	4855	1500
JJA	5861	1152
SON	2261	907
DJF	1801	398
SE/Asien		
MAM	2885	1047
JJA	1610	1235
SON	2573	1001
DJF	243	915
Nordamerika		
MAM	264	242
JJA	280	1323
SON	1455	1303
DJF	0	134
Nordatlantik		
MAM	2136	460
JJA	1799	1395
SON	1337	1153
DJF	895	405

abweichen. In den meisten Fällen liegen die NOXAR Mediane im Quartilbereich der CARIBIC Mischungsverhältnisse. Eine Ausnahme bildet hier der Nordatlantik. Im Frühling, Sommer und Herbst überschneiden sich nicht einmal die Quartilbereiche. Ein Grund hierfür könnten Unterschiede der Flugroutenverläufe sein. Bei Flügen über den Nordatlantik während NOXAR waren hauptsächlich Städte im Osten Nordamerikas das Ziel und somit wird die Regionsbox fast gleichmäßig ausgefüllt. Die Ziele der Transatlantikflüge bei CARIBIC sind hauptsächlich Vancouver und Caracas, wobei Caracas deutlich häufiger das Ziel ist. Die Mehrzahl der Flüge findet somit im südlichen und im nordöstlichen Teil der Box statt. Eine weitere starke Abweichung ($> 120\%$) der Mittelwerte und Mediane gibt es im Frühjahr und im Sommer über Nordamerika. Brunner et al. (2001) erklären die hohen Werte (die höchsten NO Mischungsverhältnisse aller Regionsboxen) mit erhöhter Blitzaktivität und konvektiven Hebungsvorgängen verschmutzter Luftmassen aus der Grenzschicht in diesem Gebiet. Cooper et al. (2009) haben herausgefunden, dass über 80 % des sommerlichen NO_x der oberen Troposphäre über der östlichen und südlichen USA aus Blitzen stammt. Für die Unterschiede zu den CARIBIC Werten kommen die geographischen Unterschiede in Frage. Die CARIBIC Routen verlaufen weiter nördlich und überqueren selten die Ostküste der USA.

5.5.2 MOZAIC Projekt

Im Rahmen des MOZAIC Projektes (Measurements of Ozone and Water Vapor aboard Airbus In-service Aircraft, www.iagos.fr) werden seit 1994 Spurengase auf kommerziellen Flugzeugen gemessen (Marengo et al., 1998). Auf insgesamt fünf Flugzeugen des Typs A340-300 der Fluggesellschaften AirFrance, Lufthansa, Sabena, Air Namibia und Austrian sind vollautomatische Messinstrumente installiert, die O_3 , CO, NO_y und die relative Feuchte messen. Von 1994 bis 2002 wurde Ozon und die relative Feuchte gemessen. 2002 kam ein NO_y Messinstrument dazu, welches bis 2005 auf einem Flugzeug eingesetzt wurde. Das Instrument ist ein CLD mit



(a) NO_y Werte, gemessen bei einer Ozonkonzentration < 97 nmol/mol (b) NO_y Werte, gemessen bei einer Ozonkonzentration > 97 nmol/mol

Abbildung 5.34: Vergleich der bei MOZAIC und der bei CARIBIC gemessenen NO_y Mischungsverhältnisse. Grau/schwarz: CARIBIC, Rot: MOZAIC. Dicke Querstriche: Median. Dünne Querstriche bzw. Boxplotgrenzen: Quartile. Sterne: Mittelwerte. Die CARIBIC NO_y Boxplots enthalten neben dem Median noch das 0,1 Quantil und das 0,9 Quantil. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden auf Boxplots, 0,1 Quantil und 0,9 Quantil der MOZAIC NO_y Mischungsverhältnisse verzichtet. (a) zeigt troposphärische Werte, (b) stratosphärische Werte.

Tabelle 5.8: NO_y Mittelwerte (\bar{x}), Mediane ($Q_{0,5}$) in nmol/mol und Abweichung der MOZAIC Werte von CARIBIC Werten in %

	\bar{x} CARIBIC	\bar{x} MOZAIC	$Q_{0,5}$ CARIBIC	$Q_{0,5}$ MOZAIC	\bar{x} Abw.	$Q_{0,5}$ Abw.
Troposphäre						
MAM	0,674	0,778	0,566	0,590	+15 %	+4 %
JJA	0,890	0,975	0,763	0,830	+7 %	+9 %
SON	0,720	0,535	0,670	0,470	-26 %	-30 %
DJF	0,430	0,401	0,317	0,330	-7 %	+4 %
Stratosphäre						
MAM	1,850	1,949	0,124	1,920	+5 %	+8 %
JJA	1,892	1,582	0,186	1,500	-16 %	-14 %
SON	1,145	0,966	0,157	0,930	-16 %	-14 %
DJF	1,648	1,316	0,034	1,180	-20 %	-19 %

einem Goldkonverter (Volz-Thomas et al., 2005). Alle 4 bis 6 Wochen wurde das Instrument gewartet. Kalibrierungen werden während der Flüge durchgeführt. Für den Vergleich des MOZAIC NO_y Datensatzes mit den CARIBIC NO_y Datensatz wurden alle in der Europa-Box vorhandenen, auf eine Minute gemittelten MOZAIC NO_y Daten die unterhalb 500 hPa gemessen wurden, herangezogen. Die MOZAIC Daten können nach der Beantragung eines Zugangs von <http://www.iagos.fr/extract/> heruntergeladen werden. Die in Abbildung 5.8 (Europa) dargestellten NO_y Daten werden zu dem Vergleich herangezogen. Die 235 CARIBIC Flüge werden mit ca. 1400 MOZAIC Flügen verglichen. Um die Daten in troposphärisch und stratosphärisch beeinflusst zu unterteilen, wurde das Ozonmischungsverhältnis genutzt, da die PV nicht im MOZAIC Datensatz enthalten ist. Als Grenzwert wurde 97 nmol/mol Ozon gewählt.

Bei dem Vergleich zwischen CARIBIC NO_y (2005-2012) und MOZAIC NO_y (2002-2005) werden Daten unterschiedlicher Jahre und unterschiedlicher Flugrouten verglichen. Die Daten werden innerhalb geographischer Grenzen in troposphärisch und stratosphärisch beeinflusste Luftmassen

Tabelle 5.9: Anzahl der in Tabelle 5.8 einfließenden Datenpunkte. Ein Datenpunkt von MOZAIC repräsentiert ein einminütiges Messintervall und ein CARIBIC Datenpunkt ein Messintervall von 10 s.

	n CARIBIC	n MOZAIC
Troposphäre		
MAM	4416	11095
JJA	5220	8153
SON	6047	14446
DJF	4665	12830
Stratosphäre		
MAM	12899	22155
JJA	11954	13995
SON	3372	10735
DJF	5263	17324

unterteilt und jahreszeitlich gemittelt. Abbildung 5.34 zeigt den Vergleich. Dargestellt sind die NO_y Jahresgänge in der Europa-Box. Beide Datensätze weisen ähnliche Jahresgänge auf. Die Mediane liegen jeweils immer im Bereich der Quartile des anderen Datensatzes. Tabelle 5.8 listet die troposphärischen und stratosphärischen Mittelwerte und Mediane der CARIBIC und MOZAIC NO_y Mischungsverhältnisse in allen Jahreszeiten, sowie die Abweichungen der MOZAIC NO_y Mischungsverhältnisse von den CARIBIC NO_y Mischungsverhältnissen in %, auf. Im Mittel betragen die Abweichungen der troposphärischen Mittelwerte 14 %, und die Abweichungen der troposphärischen Mediane 12 %. Die Abweichungen der stratosphärischen Mischungsverhältnisse betragen jeweils ca. 14 %. Tabelle 5.9 listet die Anzahl der Messpunkte, die herangezogen wurden, auf. Diese Zahlen sind nicht direkt vergleichbar. Während die CARIBIC Daten 10 s Mittelwerte sind, handelt es sich bei den MOZAIC Daten um 1 min Mittelwerte. Die Übereinstimmung der CARIBIC und der MOZAIC NO_y Messungen sind sehr gut.

6 Einfluss von Flugverkehrsemissionen auf die Stickoxidverteilung in der UTLS

In den Triebwerken der Flugzeuge werden bei der Verbrennung des Treibstoffs¹³ Gase und Partikel freigesetzt. Die vollständige Verbrennung erzeugt zusammen mit Luft als Oxidationsmittel CO_2 und H_2O . Produkte der unvollständigen Verbrennung sind CO , Kohlenwasserstoffe, Ruß und weitere Partikel. Die hohen Temperaturen bei der Verbrennung des Treibstoffs sind in der Lage, O_2 und das dreifach gebundene N_2 aus der Umgebungsluft zu spalten, so dass zusätzlich zu den genannten Emissionen NO entsteht. Direkt hinter dem Triebwerk stellt NO mit ca. 80 - 90 % den größten Anteil am NO_y dar. Ca. 5 - 20 % liegen als NO_2 vor (Voigt et al., 2012). In dem jungen Abgasstrahl kann NO_x mit OH reagieren und HNO_2 bzw. HNO_3 bilden (Kärcher et al., 1996, s. Gl. (2.8)). Durch Schwefel im Treibstoff kann zusätzlich SO_2 und SO_3 entstehen, welches zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert wird und zur Partikelbildung beitragen kann (Kärcher und Fahey, 1997). Die Produkte der vollständigen Verbrennung sind proportional zu der Menge des verbrannten Treibstoffs. Die Produkte der unvollständigen Verbrennung hingegen hängen u. a. von Triebwerkeigenschaften und von dem Betriebszustand (Start, Landung, Reiseflug) ab (Lee et al., 2010).

Stickoxide aus dem Flugverkehr greifen in die Chemie der Atmosphäre ein. In der Troposphäre führen sie zur Produktion von O_3 , was einen positiven Strahlungsantrieb zur Folge hat. Änderungen im O_3 und CO führen zur OH Bildung, was wiederum einen Einfluss auf langlebiges CH_4 hat (s. Abschnitt 2.5.2). CH_4 wird abgebaut, was einen negativen Strahlungsantrieb zur Folge hat (z. B. Sausen et al., 2005). Eine Abnahme im langlebigen CH_4 führt zu einer Abnahme im sogenannten langlebigen troposphärischen O_3 (Holmes et al., 2011, und darin enthaltene Literatur). Der negative Strahlungsantrieb durch die Abnahme im CH_4 und im langlebigen O_3 hebt zu großen Teilen den positiven Strahlungsantrieb, verursacht durch O_3 Bildung, auf (z. B. Köhler et al., 2008). Des Weiteren hat CH_4 einen zusätzlichen Einfluss auf den Strahlungsantrieb, da bei der Oxidation von CH_4 Wasserdampf entsteht, welcher einen Einfluss auf den Strahlungsantrieb besitzt (15 - 20 % vom CH_4 Strahlungsantrieb). Mit einer CH_4 Abnahme geht auch eine Abnahme im Wasserdampfgehalt einher, was zusätzlich kühlend wirkt. Aufgrund der komplexen Chemie sind große Unsicherheiten bei der Berechnung des Strahlungsantriebs die Folge. Lee et al. (2010) bezeichnen den momentanen Kenntnisstand über den Strahlungsantrieb durch Stickoxide aus dem Flugverkehr als mittel bis gering. Holmes et al. (2011) schlussfolgern in ihrer Studie, dass die Unsicherheiten in den Modellen teilweise durch die wenig bekannte NO_x Klimatologie zustande kommen. Um genauere Aussagen über den Strahlungsantrieb durch den Flugverkehr treffen zu können ist es daher notwendig, einen großen Datensatz mit statistisch aussagekräftigen Stickoxiddmessungen zur Verfügung zu haben.

Auch in der Stratosphäre führt NO_x zu einem Methanabbau, und abhängig von der Höhe zur Ozonproduktion oder -zerstörung (Lee et al., 2010). Modelle zeigen, dass NO_x in der Stratosphäre oberhalb 20 km immer zu einem Ozonabbau führt (Lee et al., 2010, und darin enthaltene Literatur). Abbildung 6.1 zeigt Änderungen im Strahlungsantrieb, die durch den Flugverkehr hervorgerufen werden. CO_2 ruft durch einen positiven Strahlungsantrieb die größte Änderung hervor. NO_x greift über O_3 Bildung und CH_4 Abbau in den Strahlungsantrieb ein. Durch O_3

¹³Kerosin, eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe plus Verunreinigungen durch Schwefel

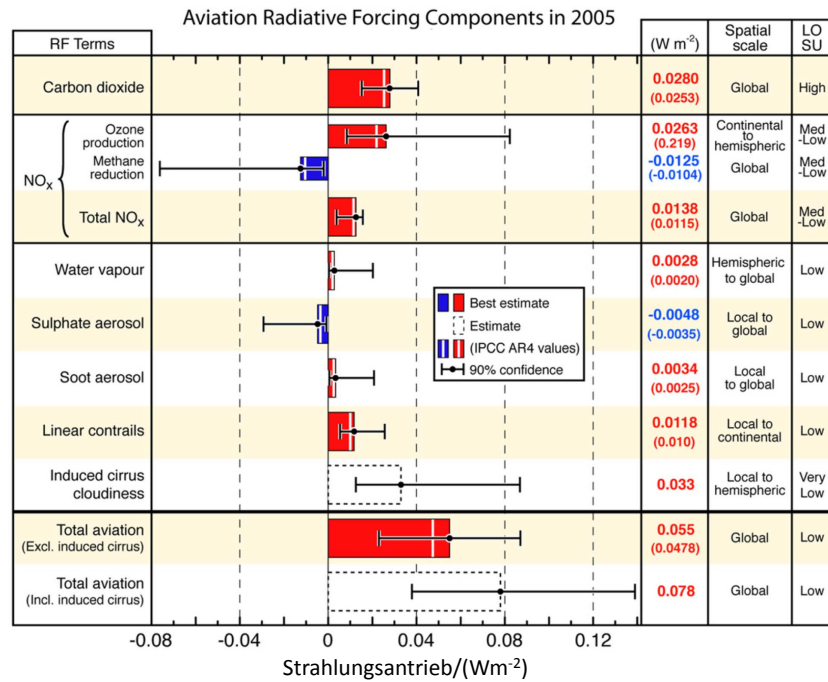


Abbildung 6.1: Änderungen im Strahlungsantrieb, hervorgerufen durch den Flugverkehr (leicht veränderter Nachdruck aus: Lee et al. (2009), mit Genehmigung durch Elsevier).

Bildung kommt es zu einem positiven Strahlungsantrieb, und durch den CH₄ Abbau zu einem negativen Strahlungsantrieb. Insgesamt führt NO_x aus dem Flugverkehr in der Studie von Lee et al. (2009) zu einem positiven Strahlungsantrieb von 0,0138 W/m², was nach bisherigem Kenntnisstand den zweitgrößten Effekt des Flugverkehrs auf den Strahlungsantrieb ausmacht. Arbeiten, die den durch Flugverkehr induzierten Strahlungsantrieb berechnen, sind abhängig davon, welche Annahmen (bspw. Hintergrund NO_x, Methanabbauprozesse, berücksichtigte chemische Reaktionen (Butkovskaya et al., 2005)) getroffen werden.

Weitere Änderungen im Strahlungsantrieb werden durch H₂O, Sulfataerosole, Ruß, linienförmige Kondensstreifen und Kondensstreifen-Zirren (Zirren, welche ihren Ursprung in Kondensstreifen haben) hervorgerufen. Nach bisherigem Kenntnisstand und ohne den Einfluss der Kondensstreifen-Zirren trägt der Flugverkehr zu einer Änderung des Strahlungsantriebs von 0,055 W/m² bei, was ca. 3,5 % des gesamten anthropogenen Strahlungsantriebs entspricht (Lee et al., 2009). Flugverkehrs-NO_x trägt somit ca. 25 % zur Änderung des Strahlungsantriebs durch den Flugverkehr bzw. ca. 0,88 % zum gesamten anthropogenen Strahlungsantrieb bei.

Der Flugverkehr gehört zu den am stärksten wachsenden Wirtschaftssektoren. Im Jahr 2011 gab es mehr als 3 Milliarden Fluggäste (Airbus, 2012). Seit 1980 wächst der zivile Luftverkehr jährlich um 5 %, was einer Verdoppelung alle 15 Jahre entspricht. Nach Prognosen der großen Flugzeughersteller wird das jährliche Flugverkehrsaufkommen, gemessen in Personenkilometern, in den nächsten 20 Jahren weltweit weiterhin um 4,7 % pro Jahr (Airbus, 2012) bis 5 % pro Jahr (Boeing, 2012) ansteigen. Angesichts dieser hohen Wachstumsraten einerseits und politisch definierten Reduktionszielen andererseits, hat sich die europäische Luftverkehrswirtschaft unter dem Dach von ACARE¹⁴ das Ziel gesetzt, u.a. die NO_x Emissionen des Flugverkehrs vom Wachstum des Flugverkehrs zu entkoppeln (ACARE, 2011).

Stickoxide aus dem Flugverkehr waren und sind häufig Gegenstand von Forschungsarbeiten (z. B. McElroy et al., 1974; Schulte und Schlager, 1996; Schumann, 1997; Grewe et al., 2002; Köhler

¹⁴Advisory Council for Aeronautics Research in Europe

et al., 2008; Stevenson und Derwent, 2009; Cariolle et al., 2009). Schumann (1997) hat im Rahmen von AERONOX (The impact of NO_x emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes 8-15 km) gezeigt, dass der Flugverkehr die hauptsächliche Quelle für NO_x bei 200 hPa in den mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre darstellt. Im Sommer ist der relative Beitrag aufgrund der stärkeren Konvektion in der Atmosphäre und höherer Blitzaktivität geringer. Allerdings trägt das vom Flugverkehr emittierte NO_x vor allem in den Sommermonaten zu einer Erhöhung der O_3 Konzentration in der UTLS Region um wenige Prozent bei, im nordatlantischen Flugkorridor bis zu 10 % (Schumann, 1997).

Köhler et al. (2008) haben mit chemischen Transportmodellen und einem Strahlungstransfermodell den Einfluss von NO_x Emissionen aus dem Flugverkehr auf die Atmosphäre untersucht. Gegenstand der Untersuchung war der Einfluss der Emissionshöhe, der geographischen Lage und der Höhe der NO_x Emissionen auf die Atmosphäre. Sie fanden Erhöhungen in den globalen O_3 Jahresmittelwerten um 6 mmol/mol und eine Abnahme der CH_4 Lebensdauer um 3 %.

Grewe et al. (2002) untersuchten mit einem vollständig gekoppelten Klima-Chemie Modell den Einfluss des Flugverkehrs auf die Atmosphäre und fanden Stickoxiderhöhungen von 30 - 40 % und eine Erhöhung des Ozonmischungsverhältnisses um 3 - 4 % in der nördlichen Hemisphäre.

Grewe (2007) hat den Beitrag verschiedener Quellen auf die atmosphärischen Stickoxidmischungsverhältnisse und die dadurch hervorgerufenen Änderungen der Ozonmischungsverhältnisse untersucht. Der Flugverkehr trägt im nordatlantischen Flugkorridor im Jahresmittel 10 % zu dem Stickoxidmischungsverhältnis bei. Außerhalb des Flugkorridors beträgt der Beitrag 1 - 5 %.

Neben den Arbeiten, die dem Flugverkehrs- NO_x einen wärmenden Effekt zuschreiben, gibt es Arbeiten, die dem Flugverkehr nur einen geringen Effekt bezüglich des Strahlungsantriebs bzw. einen kühlenden Effekt beimessen. Holmes et al. (2011) haben unter Berücksichtigung der Effekte des kurzlebigen O_3 , des langlebigen CH_4 und des langlebigen O_3 einen Strahlungsantrieb von $4,5 \pm 4,5 \text{ mW}^2$ berechnet. Würde zusätzlich der Effekte des Wasserdampfs (über CH_4) berücksichtigt werden, verschiebt sich der Strahlungsantrieb weiter zu Null (Holmes et al., 2011). Allerdings würde dann auch die Unsicherheit zunehmen.

Gottschaldt et al. (2013) haben bei der Berechnung des Flugverkehrs- NO_x Einflusses die HNO_3 Reaktion (Butkovskaya et al. (2005), s. Gl. (2.11)) berücksichtigt und herausgefunden, dass die Reaktion wärmende und kühlende Effekte des Luftverkehrs- NO_x verstärkt. Die Strahlungsantriebsbilanz ist unter Berücksichtigung der Reaktion in Richtung negativer Strahlungsantriebe verschoben.

Schulte und Schlager (1996) haben im Juli 1992 und im Mai 1993 in Süddeutschland gleichzeitig CO_2 und NO in den Abgasfahnen von kommerziellen Kurz- bis Mittelstreckenflugzeugen gemessen, um deren NO_x Emissionsindex ($\text{EI}(\text{NO}_x)^{15}$) zu bestimmen. Zusammen mit dem gut bekannten $\text{EI}(\text{CO}_2)$ kann der $\text{EI}(\text{NO}_x)$ berechnet werden. Dieser betrug 6,4 - 11,7 g/kg.

Schlager et al. (1997) haben während der POLINAT (Pollution From Aircraft Emissions in the North Atlantic Flight Corridor) Kampagne im November 1994 über dem östlichen Bereich des nordatlantischen Flugkorridors NO , NO_2 , HNO_3 , SO_2 , O_3 und H_2O gemessen. Mit Hilfe von Radar und Windmessungen konnten einzelne Abgasstrahlen bestimmten Flügen zugeordnet und deren Alter sowie Emissionsindizes bestimmt werden.

Neben Untersuchungen zum lokalen und globalen Einfluss des Flugverkehrs auf die Atmosphäre sind auch mikrophysikalische Prozesse und die Chemie innerhalb des Abgasstrahls Gegenstand von Untersuchungen (Kärcher et al., 1996; Voigt et al., 2010; Jurkat et al., 2011).

Während in diversen Messkampagnen (z. B. Schulte und Schlager, 1996; Schlager et al., 1997; Voigt et al., 2010; Jurkat et al., 2011) gezielt in Flugzeugabgasen gemessen wurde, durchfliegt der A360-400 mit dem CARIBIC Container an Bord zufällig Flugzeugabgasfahnen. Diese werden als

¹⁵ $\text{EI}(\text{NO}_x)$ gibt an, welche Masse an Stickoxiden pro Masse verbranntem Treibstoff emittiert wird. Den aus NO und NO_2 in variablem Mischungsverhältnis bestehenden NO_x Molekülen wird dabei die Molmasse von NO_2 zugeordnet (ICAO, 1981).

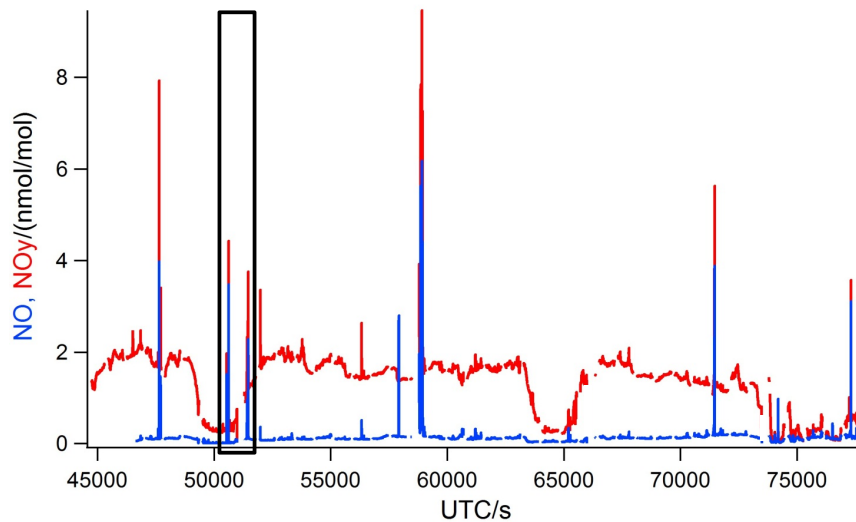


Abbildung 6.2: NO und NO_y Mischungsverhältnisse während eines Flugs von Frankfurt nach Denver im Juli 2008. Durchflogene Flugzeugabgase sind als kurzzeitige Erhöhungen der NO und NO_y Mischungsverhältnisse zu erkennen.

kurzzeitiger starker Anstieg in den NO bzw. NO_2 und NO_y Mischungsverhältnissen sowie in der Partikelkonzentration sichtbar. Sie dauern im Mittel zwischen 2 s und 15 s, abhängig davon, wie der Abgasstrahl zur Flugrichtung liegt, und reichen von wenigen nmol/mol bis über 10 nmol/mol . Ein Beispiel für das Durchfliegen solch gealterter Flugzeugabgase zeigt Abbildung 6.2. Zu sehen sind die NO und NO_y Zeitreihen auf einem Flug von Frankfurt nach Denver im stark frequentierten nordatlantischen Flugkorridor im Juli 2008.

Abbildung 6.3 zeigt vergrößert den schwarz umrandeten Ausschnitt von Abbildung 6.2. Neben den NO und NO_y Mischungsverhältnissen ist auch NO/NO_y , CO sowie die Anzahl von Partikeln mit einem Durchmesser $> 12 \text{ nm}$ (M. Hermann, TROPOS) dargestellt. Da fast alle Kohlenstoffatome zu CO_2 oxidiert werden, sind CO Emissionen in Flugzeugabgasen vernachlässigbar gering (Schulte und Schlager, 1996). Es wird daher kein Anstieg von CO gemessen. Ein Indikator für das chemische Alter der Verschmutzung ist das NO zu NO_y Verhältnis. Je geringer das Verhältnis ist, desto mehr NO wurde schon in eine andere NO_y Komponente umgewandelt. Der NO -Anteil am NO_y von 40 % (bei ca. 51400 s) bis 90 % (bei ca. 50600 s) deutet auf frische Verschmutzungen hin. Zusammen mit der ansteigenden Partikelanzahl ist dies ein Hinweis auf einen Flugzeugabgasstrahl (z. B. Schlager et al., 1997). Blitze stellen eine Quelle für NO dar und könnten ein weiterer Auslöser für den Anstieg im NO/NO_y Verhältnis sein (Huntrieser et al., 2008). Ein Vergleich der Flugroute des diskutierten Flugs mit Blitzdaten vom World Wide Lightning Location Network (WWLLN, <http://wwlln.net>) für die Zeit während des Flugs zeigt jedoch, dass Blitze für die im ersten Viertel des Flugs detektierten Anstiege bei einer geographischen Länge von ca. 8°W bis 13°W nicht als Auslöser in Frage kommen (vgl. Abbildung 6.4).

Diese während der CARIBIC Flüge häufig auftretenden kleinskaligen Erhöhungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Vielmehr ist von Interesse, wie groß der Einfluss des Flugverkehrs auf die globale Stickoxidverteilung ist. Im vorangegangenen Kapitel wurden die Quellen für die Stickoxide in der UTLS diskutiert. Um genauere Aussagen über den Flugverkehr als Quelle treffen zu können, werden Informationen über die Höhe und die Verteilung der NO_x Emissionen aus dem Flugverkehr benötigt. Diese sind in speziellen Katastern beinhaltet. In Abschnitt 6.1 wird hierauf eingegangen.

Es gibt eine Vielzahl von Modellstudien, die den Einfluss des Flugverkehrs auf die Stickoxide in der Atmosphäre abschätzen. Bisher wurde dem Flugverkehrs- NO_x eine wärmende Wirkung

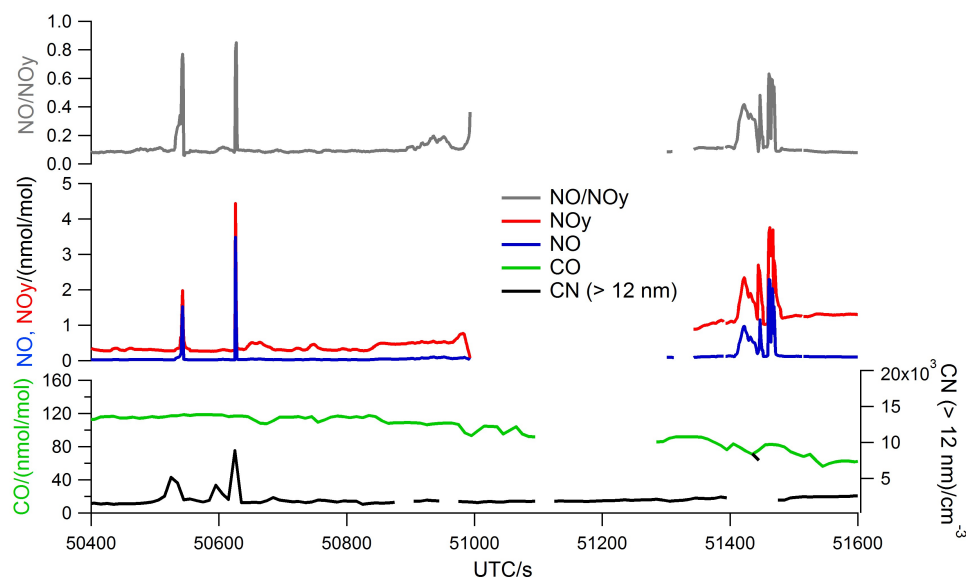


Abbildung 6.3: Flug von Frankfurt nach Denver im Juli 2008. Vergrößerung aus Abbildung 6.2. Durchflogenen Flugzeugabgase sind als kurzzeitige Anstiege von NO_y , NO und der Partikelkonzentration $> 12 \text{ nm}$ deutlich bei 50600 s und 51400 s erkennbar. Die CO Messungen stammen vom MPI Mainz. Die Partikelmessungen stammen vom TROPOS Leipzig.

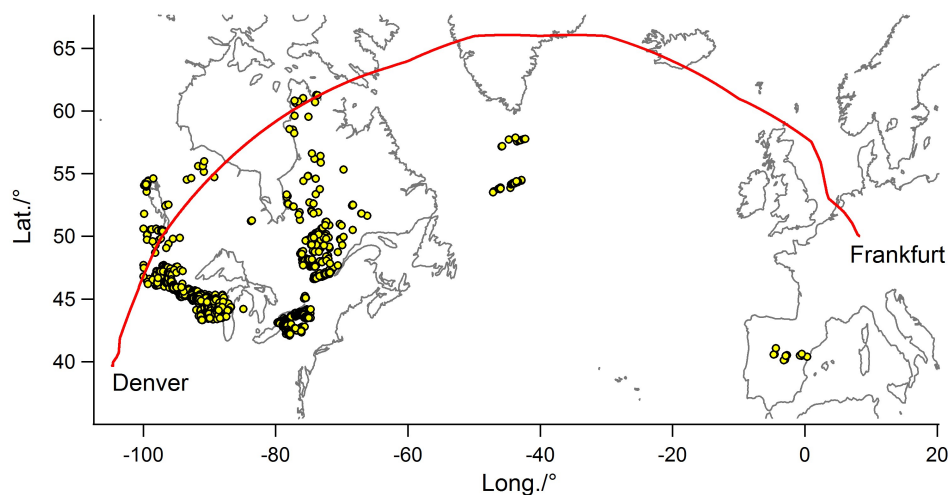


Abbildung 6.4: Flugroute von Frankfurt nach Denver im Juli 2008 mit Informationen über Blitze während des Flugs. Gelbe Punkte: Blitze während des Flugs. Rote Linie: Flugroute. Die Blitzpositionsdaten stammen vom World Wide Lightning Location Network (<http://wwlln.net>).

zugeschrieben, was allerdings aufgrund aktueller Arbeiten in Frage gestellt wird. Ein großer Teil der Unsicherheit bezüglich der Flugverkehrs- NO_x Wirkung basiert auf dem unsicheren NO_x Hintergrund. Das Hintergrund NO_x hat aufgrund der Nichtlinearität der NO_x - O_3 Chemie (s. Abschnitt 2.5.2, Abbildung 2.6) einen großen Anteil an der Unsicherheit. Messungen können dazu beitragen, die Unsicherheiten zu reduzieren.

In Modellstudien wird die Chemie der Atmosphäre modelliert und mit zusätzlichen Katastern oder festen Zugaben von Flugverkehrs- NO_x der Flugverkehrseinfluss untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss des Flugverkehrs auf die bei CARIBIC gemessenen Stickoxidmischungsverhältnisse untersucht. Hierfür wird der Weg, den die Luft genommen hat bevor sie am Flugweg gemessen wird, über mehrere Tage verfolgt. Mit Hilfe eines Flugverkehrsemissionskatasters wird untersucht, wo und wie viel NO_x entlang des Wegs aufgenommen wurde. Grundlage für die Auswertung ist das AERO2K Flugverkehrsemissionskataster und der umfangreiche CARIBIC Stickoxid Datensatz.

6.1 Das AERO2K Emissionskataster

Emissionskataster (oder Emissionsmodelle) enthalten Angaben über Flugverkehrsemissionen, Treibstoffverbrauch und geflogene Strecke. Sie werden hauptsächlich zur Nutzung in chemischen Transportmodellen (CTM, chemical transport model) oder gekoppelten Chemie-Klimamodellen (CCM, Chemistry Climate Models) erstellt (Lee et al., 2010). Die Emissionskataster beinhalten in der Regel Angaben über NO_x , CO_2 , SO_2 , Partikel, H_2O , CO und Kohlenwasserstoffe. Da der Flugverkehr kontinuierlich zunimmt, müssen die Kataster regelmäßig aktualisiert werden. Flugverkehrsemissionen für das Jahr 1992 sind bspw. im NASA Kataster aufgeführt (Baughcum et al., 1996). Flugverkehrskataster für das Jahr 2000 sind bspw. TRADEOFF (z. B. Gauss et al., 2006) und SAGE (Kim et al., 2007a). Dem Emissionskataster AERO2K liegen die Flugverkehrsemissionen des Jahres 2002 zugrunde (Eyers et al., 2005). Es beinhaltet Flugverkehrsemissionen für ein Jahr, stündlich aufgelöst in Gitterboxen der Größe $1^\circ \times 1^\circ \times 500$ ft (ca. 3 Mio. Gitterzellen). Die Höhe wird in Flugflächen (FL, flight level) angegeben ($1 \text{ FL} = 500 \text{ ft}$)¹⁶. Eine genaue Beschreibung des AERO2K Emissionskatasters findet sich in Eyers et al. (2005). In diesem Abschnitt werden zusammenfassend die wichtigsten Punkte aus Eyers et al. (2005) aufgeführt.

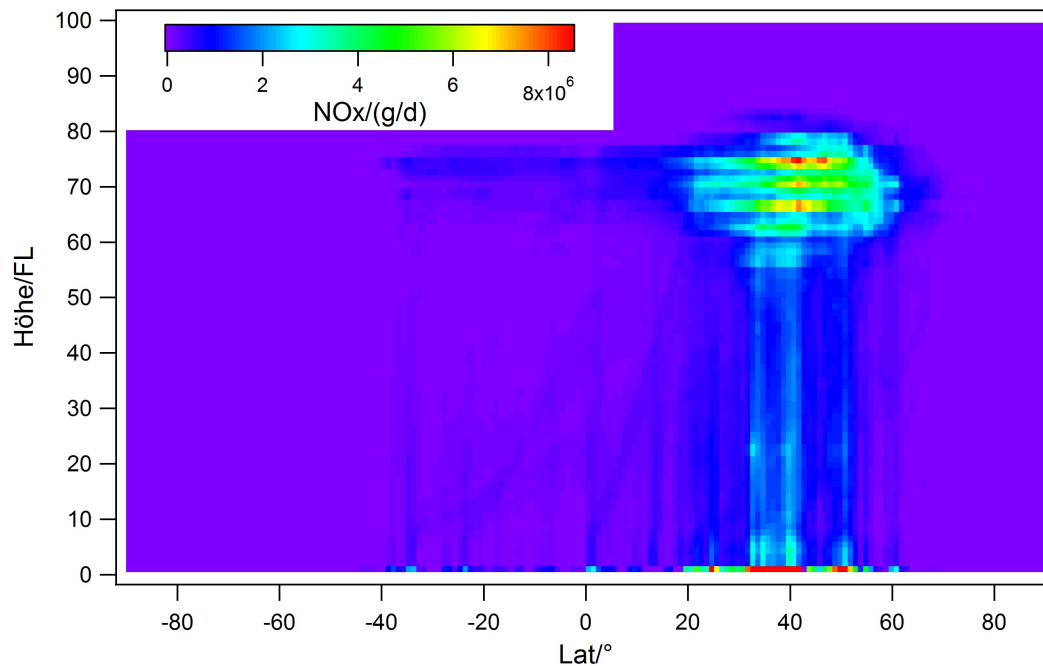
Flugbewegungen, die aus Informationen unterschiedlicher Quellen zusammengetragen werden, liegen der Berechnung von Flugverkehrsemissionen zugrunde. Diese beinhalten für die zivile Luftfahrt durch Radar aufgezeichnete Flugdaten für Nordamerika und Europa, welche den genauen Verlauf des Flugwegs angeben. Flugwege, die nicht durch Radar aufgezeichnet wurden, wurden mit Hilfe von Flugplandaten interpoliert. Sichtflüge können nicht berücksichtigt werden.

Damit das Kataster repräsentativ für die jährlichen, globalen Emissionen vom Flugverkehr ist, werden saisonale, wöchentliche und tägliche Schwankungen im Flugverkehrsaufkommen berücksichtigt. Repräsentative Monate für den Jahresgang des Flugverkehrs wurden aufgrund von veröffentlichten Daten des CFMU (central flow management - Eurocontrol) für das Gebiet der Mitgliedsstaaten der Europäischen Zivilluftfahrt Konferenz (ECAC, European Civil Aviation Conference) abgeleitet. Demnach kann der Jahresgang des Flugverkehrsaufkommens in vier Abschnitte eingeteilt werden. Der erste Abschnitt ist durch den Anstieg des Flugverkehrsaufkommens von Dezember bis März gekennzeichnet. Der zweite Abschnitt, April bis Juni, ist durch einen weiteren Anstieg mit einer etwas höheren Steigung gekennzeichnet. In den Sommermonaten Juli bis Oktober, der dritte Abschnitt, gibt es nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Mona-

¹⁶Nicht zu verwechseln mit FL, die in der Luftfahrt genutzt werden. Hier werden Flächen mit jeweils 100 ft Mächtigkeit, die sich über dem Druck der Standardatmosphäre befinden, als FL bezeichnet.

Tabelle 6.1: Repräsentative Monate und Tage im AERO2K Kataster (aus: Eyers et al. (2005)).

2002	Feb	Apr	Jun	Sept	Okt	Dez
Montag	4.	8.	10.	9.	7.	2.
Dienstag	5.	9.	11.	10.	8.	3.
Mittwoch	6.	10.	12.	11.	9.	4.
Donnerstag	7.	11	13.	12.	10.	5.
Freitag	8.	12.	14.	13.	11.	6.
Samstag	9.	13.	15.	14.	12.	7.
Sonntag	10.	14.	16.	15.	13.	8.
stellvertretend von-bis	21.12.-20.03.	21.3.-5.5.	6.5.-20.6	21.6.-20.9	21.9.-25.11.	26.11.-20.12.

Abbildung 6.5: Vertikalschnitt der über alle Längengrade aufsummierten NO_x Emissionen am 16. Juni 2002 im AERO2K Kataster.

ten. Die Monate Oktober bis Dezember sind durch eine Abnahme des Flugverkehrsaufkommens gekennzeichnet. Aufgrund dieser Informationen wurden die Monate Februar, April, Juni, September, Oktober und Dezember zur Darstellung des Jahresgangs im AERO2K Katasters gewählt. Tabelle 6.1 zeigt die repräsentativen Tage, die im AERO2K Kataster enthalten sind.

Da es starke Variationen beim wöchentlichen Flugverkehrsaufkommen innerhalb eines Monats gibt, wurden die Wochen willkürlich gewählt. Es handelt sich immer um die zweite Woche im Monat. Nur im Dezember wurde die erste Woche gewählt.

Auf Basis der Flugbewegungen kann der Treibstoffverbrauch abgeleitet werden. Hierfür muss jeder Flugbewegung ein Flugzeug und eine Triebwerksart zugeordnet werden. Es wurden 40 Flugzeugtypen gewählt, die in ihren Eigenschaften wie Leistung, Treibstoffverbrauch und Emissionen weitestgehend die globale Flugflotte repräsentieren. Dazu gehören große Düsenflugzeuge, Regionaldüsenflugzeuge, Turbopropflugzeuge und Business Flugzeuge (Bizjets). Der Treibstoffverbrauch der ausgewählten Typen wurde mit dem PIANO Modell (<http://www.lissys.demon.co.uk/>) berechnet. Der Treibstoffverbrauch wird während des Starts, im Steigflug, im Reiseflug, im Steigflug während des Flugs (step climb), im Sinkflug und während der Landung berechnet. Zusammen mit dem Emissionsindex für NO_x (EI NO_x) können die NO_x Emissionen berechnet werden. Ab-

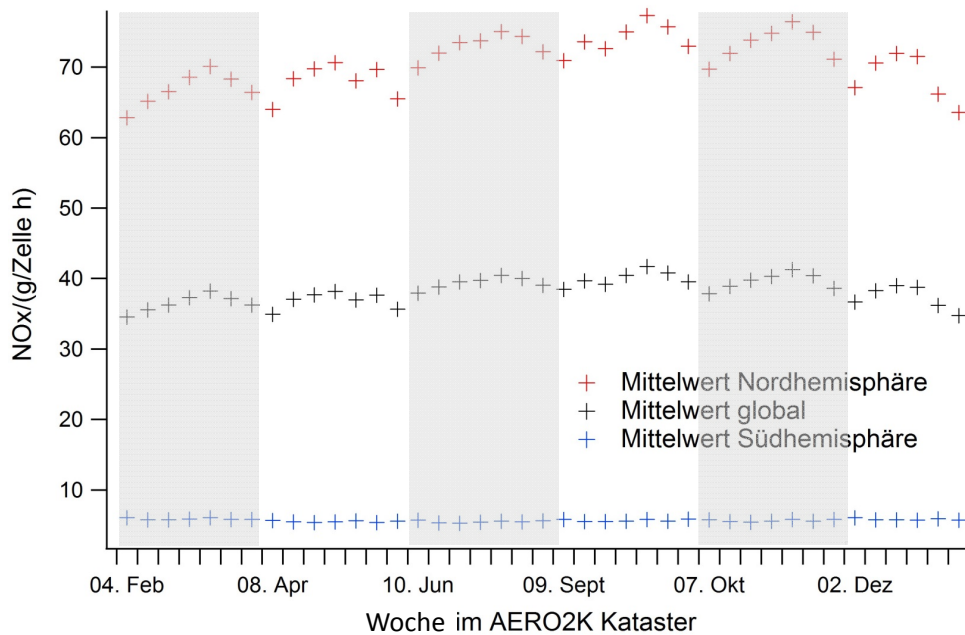


Abbildung 6.6: Jahresgang der durchschnittlichen NO_x Emissionen im AERO2K Kataster in Gramm pro Gitterzelle pro Stunde. Zur Mittelwertbildung wurden auch die Gitterzellen herangezogen, in denen im AERO2K Kataster keine NO_x Emissionen vorhanden sind. Abgebildet sind die globalen Mittelwerte (schwarz), die der Nordhemisphäre (rot) und die der Südhemisphäre (blau).

Tabelle 6.2: Zurückgelegte Strecke, Treibstoffverbrauch und Emissionen im AERO2K Kataster (aus: Eyers et al. (2005)).

	zivile Luftfahrt	militärische Luftfahrt	gesamt
geflogene km / 10^3 mio. NM	17,9	n/a	n/a
Treibstoffverbrauch / Tg	156	19,5	176
CO_2 Emissionen / Tg	492	61	553
H_2O Emissionen / Tg	193	24,1	217
CO Emissionen / Tg	0,507	0,647	1,15
NO_x Emissionen / Tg	2,06	0,178	2,24
HC Emissionen / Tg	0,063	0,066	0,129
Ruß Emissionen / Tg	0,0039	n/a	n/a
Partikel Emissionen / Tg	$4,03 \times 10^{25}$	n/a	n/a

Abbildung 6.5 zeigt einen über alle Längengrade aufsummierten Vertikalschnitt der NO_x Emissionen für den 16. Juni 2002. Die Emissionen sind am Erdboden und in einer Höhe von ca. 10,5 km (ca. FL 70) der nördlichen Breiten, wo der Großteil des Flugverkehrs stattfindet, am höchsten. Die Bildung der Mittelwerte erfolgt über alle Gitterzellen.

Abbildung 6.6 zeigt die durchschnittlichen NO_x Emissionen pro Gitterzelle und pro Stunde im Jahresgang. Das Maximum der NO_x Emissionen befindet sich im September.

Neben dem Kataster für 2002 gibt es zusätzlich ein Zukunftsszenario für 2025. Die Zunahme des Flugverkehrs und technische Verbesserungen basieren auf Schätzungen von Airbus und dem UK DTI (UK Department of Trade and Industrie). Global ergibt sich eine Zunahme im Flugverkehr um einen Faktor 2,6, im Kerosinverbrauch von 2,1 und im emittierten NO_x um 1,6. Die Ergebnisse repräsentieren einen Mittelwert aus einem Szenario mit starkem Wachstum des Flugverkehrsaufkommens und gleichzeitigem Einsatz NO_x -reduzierender Technologie im zukünftigen Triebwerk.

Außerdem gibt es zusätzlich zu den Emissionen des zivilen Flugverkehrs im AERO2K Kataster einen weiteren Datensatz, welcher die Beiträge militärischer Luftfahrt beinhaltet. Hier kann nur ein jährlicher Beitrag des verbrauchten Treibstoffs berücksichtigt werden, da es für militärische Flüge keine Aufzeichnungen über genaue Flugbewegungen sowie über Emissionsmessungen bei der Zulassung der Triebwerke gibt. Der Anteil militärischer Flüge am gesamten Treibstoffverbrauch beträgt laut AERO2K 11 %.

Bei der Erstellung des Katasters kann es laut Eyers et al. (2005) zu einer erheblichen Anzahl von Fehlern kommen. Zusammenfassend geben sie an, dass die Emissionen wahrscheinlich leicht unterschätzt werden. Die Hauptergebnisse der Studie sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

6.2 Das Trajektorienmodell TRAJKS

Neben dem Kataster, das die NO_x Emissionen an einem bestimmten Ort ausgibt, werden Informationen über den Weg, den eine Luftmasse¹⁷ genommen hat, bevor sie mit dem CARIBIC Stickoxidmessinstrument erfasst wird, benötigt. Diese Informationen liefern Rückwärtstrajektorien, die den Weg des Luftpakets beschreiben. Die Rückwärtstrajektorien werden vom KNMI mit dem Modell TRAJKS (Scheele et al., 1996) berechnet. Für jeden CARIBIC Flug werden in Abständen von drei Minuten entlang des Flugwegs fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien berechnet (abzurufen unter http://www.knmi.nl/samenw/campaign_support/CARIBIC/).

Eine Beschreibung des Trajektorienmodells wird in Scheele et al. (1996) gegeben. In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten Punkte aus Scheele et al. (1996) zusammengefasst werden. Die Trajektorie eines Luftpakets wird berechnet, indem die horizontale und die vertikale Verschiebung des Luftpakets während eines vorgegeben Zeitschritts (hier $\delta_t=1\text{h}$) betrachtet wird (Scheele et al., 1996). Das iterative Schema nach Pettersen und Namias (1940) wird genutzt, um die Verschiebung während eines Zeitschritts ($t, t+\text{dt}$) im dreidimensionalen Raum zu berechnen.

$$X_{n+1} = X_0 + 0,5(v(X_0, t) + v(X_n, t + \delta t))\delta t \quad (6.1)$$

mit

X_0 = Ortsvektor des Luftpakets zur Zeit t
 X_n = n te iterative Näherung des Ortsvektors zur Zeit $t+\text{dt}$
 $v(X, t)$ = dreidimensionaler Windvektor an Position X zur Zeit t .

Ist der horizontale Abstand zwischen X_n und X_{n+1} kleiner als 300 m und der relative vertikale Abstand (Druck) $(p_{n+1} - p_n)/p_{n+1}$ kleiner als 1:10000, endet der Iterationsprozess (Scheele et al., 1996).

Das in das Modell eingehende Windfeld stammt vom europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (European Centre for Medium-Range Weather Forecast, ECMWF). Hier werden alle 6 Stunden meteorologische Messdaten, bspw. von Bodenmessstationen, Radiosondenaufstiegen und Satelliten, erfasst. Aus diesen Daten werden alle 12 Stunden (0 Uhr und 12 Uhr) Vorhersageläufe gestartet, die im Abstand von 3 Stunden (seit Ende 2012 einstündige Vorhersagen)

¹⁷Um Vorgänge in der Atmosphäre zu beschreiben wird in der Meteorologie häufig der Begriff Luftpaket verwendet. Hier handelt es sich um ein Luftvolumen, das groß genug ist, um Windgeschwindigkeit, Druck, Dichte eindeutig zu definieren, aber sehr klein im Verhältnis zur gesamten Atmosphäre oder dem zu betrachtenden Luftraum.

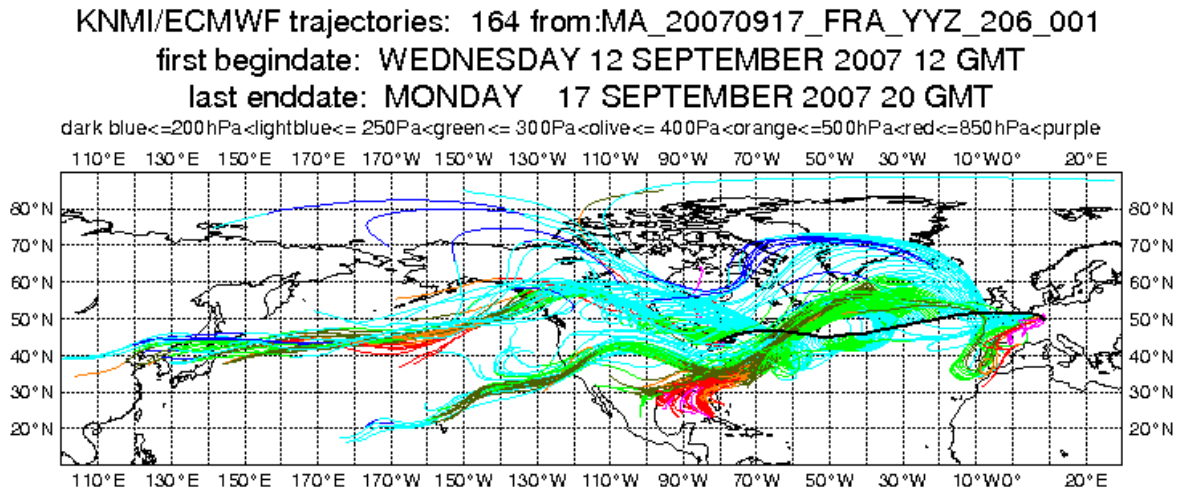


Abbildung 6.7: Rückwärtstrajektorien (P. v. Velthoven, KNMI) entlang des Flugs am 17.09.2007 von Frankfurt nach Toronto. Der Druck ist farblich kodiert. Abbildung abzurufen unter http://www.knmi.nl/samenw/campaign_support/CARIBIC/

ausgegeben werden. Für die Trajektorienrechnung wird eine Interpolation im dreidimensionalen Raum ausgeführt, die horizontal (Längen- und Breitengrade) und vertikal ($\log(p)$) linear ist. Die drei naheliegendsten Zeitschritte, die in den ECMWF Daten vorhanden sind, werden kubisch interpoliert. TRAJKS wurde zur Bestimmung der Luftmassenherkunft während wissenschaftlicher Messkampagnen mehrfach genutzt, z. B. während der INDOEX (Indian Ocean Experiment) Kampagne (Williams et al., 2002) oder für Forschungsthemen innerhalb des CARIBIC Projektes (Baker et al., 2011; Weigelt et al., 2009; Heue et al., 2011). Andere bekannte Modelle zur Trajektorienberechnung sind FLEXPART (Stohl et al., 2005), HYSPLIT (Draxler und Rolph, 2003) und LAGRANTO (Wernli und Davies, 1997). Stohl et al. (2001) haben drei Trajektorienmodelle (LAGRANTO, TRAJKS und FLEXTRA) miteinander verglichen. Die Art der Interpolation zwischen den Zeitschritten hat einen Einfluss auf die Ergebnisse. Nutzen alle drei Modelle lineare Interpolation im dreidimensionalen Raum, sind die Unterschiede in den mittleren Weglängen zwischen Start- und Endpunkt der Trajektorien nach 48 Stunden ca. 2 %. Abbildung 6.7 zeigt das Ergebnis einer Trajektorienrechnung für einen Flug von Frankfurt nach Toronto am 17. September 2007. Der Farbverlauf gibt den Druck der Trajektorien an. Bei Rottönen befinden sich die Trajektorien in der Grenzschicht, bei Blau- und Grüntöne befinden sie sich in höheren Schichten.

6.3 Methodik

Um den Anteil des Flugverkehrs an den gemessenen Stickoxidmischungsverhältnissen zu untersuchen, werden NO_y Daten aus fünf Jahren (2006-2011) CARIBIC Messungen (s. Kapitel 5), das AERO2K Flugverkehrs-Emissionskataster aus dem Jahr 2002 (s. Abschnitt 6.1) und fünf Tage Rückwärtstrajektorien (s. Abschnitt 6.2) genutzt. Das Kataster beinhaltet zwar Flugbewegungen und Emissionen aus dem Jahr 2002, aber die Flugstrecken sind im Wesentlichen die gleichen, auch 11 Jahre später. Lediglich die Anzahl der Bewegungen hat zugenommen, so dass die tatsächlichen Emissionen für den Zeitraum dieser Studie (2006-2011) wahrscheinlich höher sind.

Der Weg eines Luftpaket entlang der Trajektorien wird durch das AERO2K Gitter verfolgt (s. Abbildung 6.8). Trifft das Luftpaket in dem Gitter auf Flugverkehrsemissionen, werden die hier

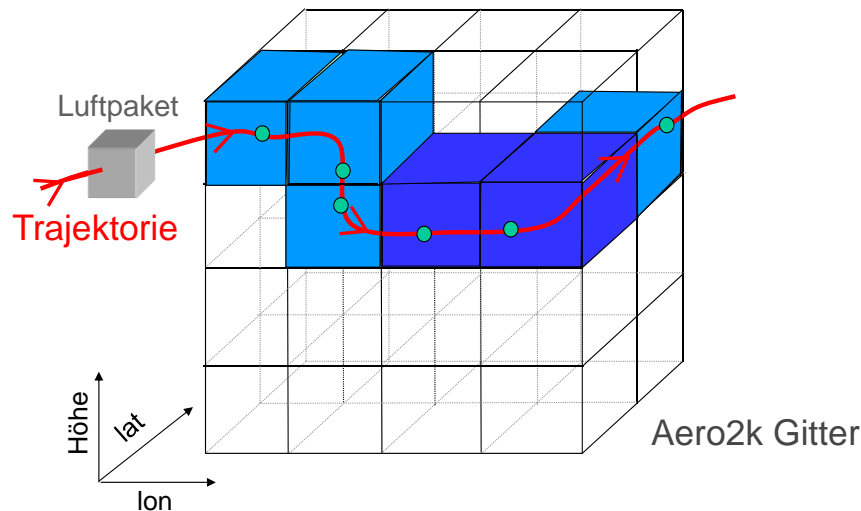


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung zur Aufnahme von Flugverkehrs- NO_x in ein Luftpaket entlang von Trajektorien im AERO2K Kataster. Dunkelblaue Gitterzelle: NO_x Emission vorhanden. Grüne Punkte: Trajektorienpositionen.

emittierten Stickoxide summiert und am Ende der Trajektorie, am CARIBIC Flugweg, in Volumenmischungsverhältnisse umgerechnet. Die berechneten Stickoxidmischungsverhältnisse aus dem Flugverkehr werden am Startpunkt der Trajektorie, also am Flugweg, mit den hier gemessenen Stickoxidaten verglichen. Dies geschieht unter der Annahme, dass Stickoxide weder durch Auswaschung, noch durch Ausmischung innerhalb der Luftpakete entfernt werden. Entscheidend ist die NO_x Lebensdauer entlang der Trajektorie, vom Aufnahmezeitpunkt in das Luftpaket bis zum CARIBIC Flugweg. Flugverkehrs- NO_x stammt vorwiegend aus der UTLS Region, wo die Lebensdauer einige Tage beträgt. Reagiert NO_x weiter, bleibt es innerhalb der NO_y Stickoxidfamilie erhalten. NO_y besitzt in der Tropopausenregion eine Lebensdauer von mehreren Tagen bis Wochen (s. Abschnitt 2.5.1). Verlust durch Auswaschungsprozesse können somit während des (maximal) fünf Tage andauernden Transports vernachlässigt werden. Obwohl keine Verlustprozesse zu erwarten sind, kann nur die Obergrenze des beitragenden NO_x ermittelt werden.

Zuerst werden die Höhenangaben beider Datensätze angepasst. Die Höhenangaben in den Trajektorien sind in hPa angegeben. Die Höhenangaben im AERO2K Kataster sind in Flugflächen angegeben, wobei die Differenz zwischen zwei Flugflächen 500 ft beträgt. Eysers et al. (2005) raten, ab der ersten Flugfläche von 500 ft auf Flächen mit 1000 ft Abstand zu interpolieren.

Für die Umrechnung der Höhenangaben der Trajektorien in Flugflächen wird die Höhenformel nach Luftfahrtstandard herangezogen. Bei einer Temperaturabnahme von $0,0065 \text{ K/m}$ lautet sie

$$p = p_a \frac{T_a}{T_a + L_a(h - h_a)}^{\frac{Mg}{R L_a}} \quad (6.2)$$

mit

- p_a = Druck der Standardatmosphäre, 1013,25 hPa
- L_a = Temperaturabnahme mit der Höhe, $0,0065 \text{ K/m}$
- T_a = Standardtemperatur, 288,15 K
- h = Höhe über Meeresniveau in m
- h_a = Höhe an Schichtunterseite in m

M	= mittlere Masse der Atmosphärgase, 0,02896 kg/mol
g	= Schwerebeschleunigung der Erde, 9,80665 m/s ²
R	= allgemeine Gaskonstante, 8,31432 J/K mol

Bei Drücken unterhalb von 226,32 hPa kommt es zu keiner Temperaturabnahme mit der Höhe (s. Abschnitt 2.1) und die Formel lautet

$$p_{<226,3 \text{ hPa}} = p_b e^{\frac{-g M(h-h_b)}{R T_b}} \quad (6.3)$$

mit

p_b	= Druck in Standardatmosphäre bei Drücken < 226,32 hPa, 226,32 hPa
T_b	= Standardtemperatur bei Drücken < 226,32 hPa, 216,65 K
h_b	= 11000 m

Nach Einsetzen der bekannten Parameter und Umstellung nach der Höhe erhält man

$$h = 44330,77 \text{ m} \left(1 - \frac{p}{1013,25 \text{ hPa}}\right)^{0,190263} \quad (6.4)$$

und für Drücke < 226,32 hPa, da es hier zu keiner Temperaturabnahme kommt,

$$h_{<226,3 \text{ hPa}} = 11000 \text{ m} + 6341,6 \ln\left(\frac{226,32 \text{ hPa}}{p}\right) \quad (6.5)$$

Im AERO2K Kataster werden die NO_x Emissionen (NO_{xC}) in Gramm pro Gitterzelle pro Stunde angegeben. Das Volumen der Gitterzellen nimmt vom Äquator zu den Polen hin ab. Zur Bestimmung des Zellvolumens wird die horizontale Gitterzellenfläche A mit

$$A = \cos \varphi r^2 \left(\frac{\pi}{180}\right)^2 \quad (6.6)$$

berechnet, wobei r den mittleren Erdradius und φ den Breitengrad bezeichnet. Mit der bekannten Zellhöhe h_Z von 1000 ft ergibt sich mit

$$V_Z = A h_Z \quad (6.7)$$

das Zellvolumen V_Z . Das Luftpaket besitzt eine konstante Größe. Pro Gitterzelle wird NO_{xC} mit V_Z gewichtet.

$$NO_{xZ} = NO_{xC} V_Z \quad (6.8)$$

Zudem muss die Aufenthaltszeit des Trajektorienluftpakets in einer Gitterbox t_{ad} ermittelt werden. Die zeitliche Entfernung zwischen den Trajektorienpositionen (s. Abbildung 6.8) entspricht einer Stunde. Die Geschwindigkeit entlang der Trajektorie zwischen zwei Positionen wird als konstant angenommen. Aufgrund dieser Annahme werden die Trajektorienpositionen linear interpoliert. Da die Lage der Gitterzellengrenzen bekannt ist, kann die Aufenthaltsdauer des Luftpakets in den einzelnen Gitterzellen t_{ad} bestimmt werden.

NO_{xZ} wird mit t_{ad} gewichtet und vom Startpunkt der Trajektorie bis zum Trajektorienende (am

CARIBIC Flugweg) aufsummiert.

$$NOx_{ges} = \sum_{k=m}^n (NOx_Z * t_{ad})_k \quad (6.9)$$

Am CARIBIC Flugweg wird NOx_{ges} in Mischungsverhältnisse umgerechnet. Dafür muss die Stoffmenge von NOx_{ges} (NOx_n) bestimmt werden. In Modellen liegt emittiertes NO_x , wenn nicht anders angegeben, als NO_2 vor (ICAO, 1981). Die Molmasse von NO_2 (M_{NO_2}) beträgt 46,01 g/mol. Die Stoffmenge wird mit

$$NOx_n = \frac{NOx_{ges}}{M_{NO_2}} \quad (6.10)$$

berechnet. Mit der Zustandsgleichung idealer Gase wird die Stoffmenge von Luft (L_n) in dem Luftpaket ermittelt.

$$L_n = \frac{p * V_Z}{R * T} \quad (6.11)$$

Das Mischungsverhältnis $[NO_x]$ von NOx_{ges} am Ausgangspunkt der Trajektorie wird mit

$$[NO_x] = \frac{NOx_n}{L_n} \quad (6.12)$$

berechnet.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien und dem Flugverkehrsemissionskataster wurde untersucht, welchen Beitrag der Flugverkehr auf das Stickoxidbudget der Tropopausenregion hat. Für die Untersuchung wurden 157 CARIBIC Messflüge ausgewählt, die zwischen 2006 und 2011 durchgeführt wurden. Die, verglichen zur Anzahl der Flüge bei der Auswertung der großräumigen Stickoxidverteilung (s. Kapitel 5), geringere Anzahl der Flüge erklärt sich dadurch, dass hier Anschlussflüge der Strecke Frankfurt Ghuangzhou (Ghuangzhou-Manila) und der Strecke Frankfurt Sao Paolo (Sao Paolo-Santiago de Chile) nicht berücksichtigt wurden. Zudem werden nur Flüge ab 2006 betrachtet. In den Frühlingsmonaten MAM fanden 42, in den Sommermonaten JJA 46, in den Herbstmonaten SON 44 und in den Wintermonaten DJF 25 Flüge statt. Die Ziele der Flüge finden sich in Tabelle 6.3.

Zielflughäfen in Südostasien sind Ghuangzhou (China) und Osaka (Japan). Zielflughafen in Indien ist Chennai. Angeflogene Flughäfen in Nordamerika sind Denver, Houston, Chicago und Orlando in den USA, sowie Toronto und Vancouver in Kanada. Angeflogene Flughäfen in Südamerika sind Caracas (Venezuela), Bogota (Kolumbien), Sao Paulo (Brasilien) und Buenos Aires (Argentinien). In Südafrika werden Flughäfen in Kapstadt und Johannesburg angeflogen.

Mit Hilfe der vorgestellten Methodik kann der Aufnahmeort (Gitterzelle im AERO2K Datensatz,

Tabelle 6.3: Anzahl der Flüge pro Strecke, die zur Auswertung herangezogen wurden.

Flüge zwischen Frankfurt und	MAM	JJA	SON	DJF
Südostasien	14	15	11	8
Indien	8	9	10	4
Südamerika	8	14	10	5
Nordamerika	8	8	10	1
Afrika	4	-	3	6

in der NO_x Emission in g/h vorhanden sind) des NO_x für jeden Flug und für jede Trajektorie bestimmt werden. Abbildung 6.9 und Abbildung 6.11 zeigen dies beispielhaft anhand zweier Flüge. Abbildung 6.9 zeigt den Flug am 20. März 2006 von Frankfurt nach Sao Paulo mit den dazugehörigen fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien. Sind NO_x Emissionen in einer Gitterzelle vorhanden, wurden diese mit der Größe und der Aufenthaltsdauer in der Gitterzelle (t_{ad}) gewichtet und mit einem farb- und größencodierten Symbol gekennzeichnet. Werden diese aufgenommen NO_x Emissionen aufsummiert und am CARIBIC Flugweg in ein Mischungsverhältnis umgerechnet (s. Gl. (6.12)), können Vergleiche des gemessenen CARIBIC- NO_y und AERO2K- NO_y ¹⁸ für jeden einzelnen Flug erstellt werden. Da emittierte Stickoxide aus dem Flugverkehr zuerst hauptsächlich in Form von NO_x vorliegen und im Laufe der Zeit in langlebigere NO_y Komponenten umgewandelt werden, wird mit gemessenem NO_y verglichen. Eine andere Möglichkeit wäre es, anhand der gemessenen NO Werten NO_2 zu berechnen (s. auch Abschnitt 4.3.1). Da allerdings nur tagsüber NO gemessen wird, gibt es ca. nur halb so viele NO Messwerte wie NO_y Messwerte. Abbildung 6.10 zeigt die NO_y Zeitreihe für den Flug, das am Flugweg ankommende NO_y aus dem Flugverkehr und deren Verhältnis.

In dem ersten Drittel des Flugwegs kommen die Trajektorien hauptsächlich von Westen (entlang der Westwindzone). Die Luftmassen stammen daher aus Gebieten, mit viel Flugverkehr, wie dem Nordamerikanischen Kontinent und dem nordatlantischen Flugkorridor. Weiter südlich gibt es weniger Flugverkehr (s. auch Abbildung 6.5). Dies lässt sich gut in Abbildung 6.10 erkennen. Während des erstens Drittel des Flugwegs beträgt das durchschnittliche Mischungsverhältnis des berechneten Flugverkehrs- NO_x 0,034 nmol/mol. Während des restlichen Flugs beträgt es ca. 0,005 nmol/mol. Das Verhältnis von Flugverkehrs- NO_y und CARIBIC- NO_y beträgt entlang des ersten Drittels des Flugwegs ca. 10 %, und entlang des restlichen Flugwegs ca. 1,3 %.

Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 zeigen, wie Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10, das aufgenommene NO_x pro Gitterzelle entlang des Flugwegs, das berechnete NO_x Mischungsverhältnis aus dem Flugverkehr, das NO_y Mischungsverhältnis sowie deren Verhältnis für den Flug am 17. September 2007 von Frankfurt nach Toronto. Hier liegt das Hauptursprungsgebiet fast aller Trajektorien in der Westwindzone. Flugverkehrsemissionen werden im nordatlantischen Flugkorridor, über Nordamerika und zu einem kleinen Teil über der Ostküste Asiens aufgenommen. Das durchschnittliche Mischungsverhältnis des Flugverkehrs- NO_y entlang des gesamten Flugwegs beträgt 0,075 nmol/mol. Im Durchschnitt trägt das Flugverkehrs- NO_y bis zu 18,5 % zum gemessenen NO_y bei. Die beiden Beispiele verdeutlichen, dass der Einfluss vom Flugverkehr stark von der jeweiligen Region abhängt.

In Abbildung 6.13 sind die Flugverkehrs- NO_y Mischungsverhältnisse an den CARIBIC Flugwegen, gemittelt auf $1^\circ \times 1^\circ$, für die einzelnen Jahreszeiten dargestellt. Es sind keine ausgeprägten Jahregänge zu erkennen. Das globale durchschnittliche Flugverkehrs- NO_y Mischungsverhältnis im Frühling beträgt 0,05 nmol/mol, im Sommer 0,05 nmol/mol, im Herbst 0,06 nmol/mol und im Winter 0,04 nmol/mol. Eine deutliche Breitengradabhängigkeit ist zu erkennen. Im Jahresmittel betragen die NO_y Mischungsverhältnisse südlich von 30°N 0,01 nmol/mol. Nördlich von 30°N betragen die NO_y Mischungsverhältnisse im Jahresmittel 0,06 nmol/mol.

Die Beiträge vom Flugverkehrs- NO_y für jeden einzelnen CARIBIC Flug zu bestimmen, ist aufgrund der Grenzen der hier vorgestellten Methode schwierig. Der AERO2K Datensatz bildet nicht die tatsächlichen Flugverkehrsemissionen zum Zeitpunkt der CARIBIC Flüge ab, sondern gemittelte Emissionen in Gitterzellen, berechnet für das Jahr 2002. Hinzu kommt die große Variabilität der NO_y Mischungsverhältnisse entlang des Flugwegs. Das gemessene NO_y ist eine Mischung von Stickoxiden unterschiedlichster Quellen und Transportmuster, so dass ein Vergleich mit dem

¹⁸AERO2K- NO_y bzw. Flugverkehrs- NO_y bezeichnet die am CARIBIC Flugweg ankommenden Stickoxide aus dem AERO2K Kataster.

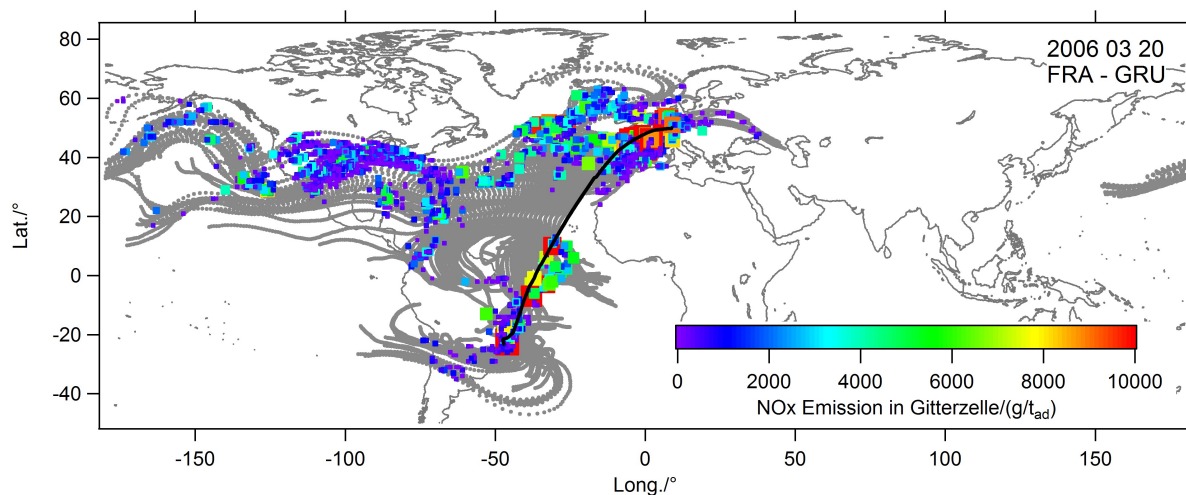


Abbildung 6.9: CARIBIC Flug (Flugroute in schwarz) im März 2006 von Frankfurt nach Sao Paulo mit dazugehörigen fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (grau). Die AERO2K- NO_x Emission (g pro Aufenthaltsdauer t_{ad}) entlang der Trajektorien in den jeweiligen Gitterzellen, die NO_x Emissionen enthalten, sind farb- und größencodiert.

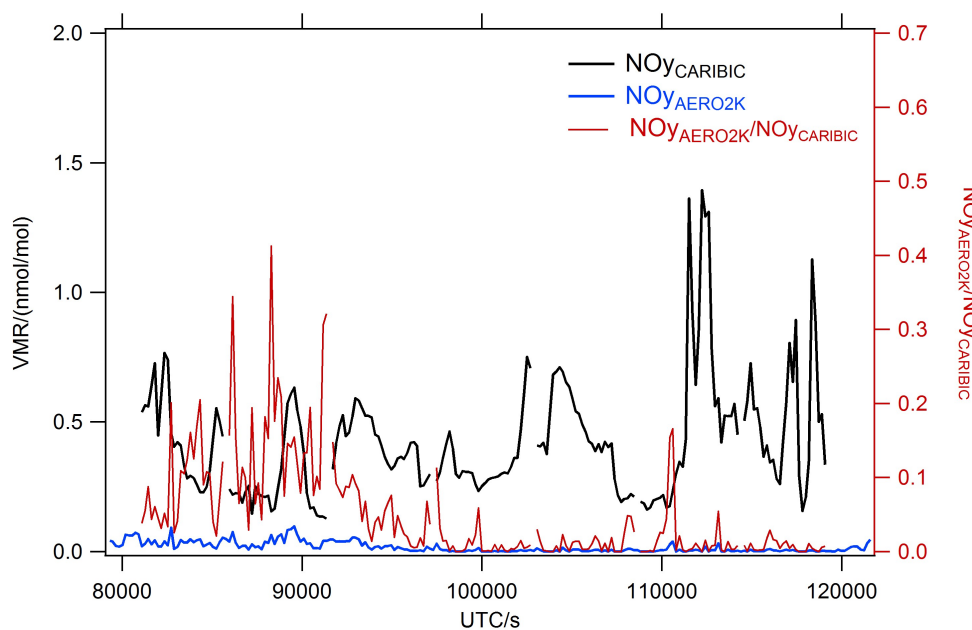


Abbildung 6.10: Zeitreihe von CARIBIC- NO_y (schwarz), AERO2K- NO_y (blau) und deren Verhältnis (rot) entlang des Flugs im März 2006 von Frankfurt nach Sao Paulo.

AERO2K- NO_y , dessen Mischungsverhältnis zudem im Gegensatz zum gemessenen NO_y gering ist, schwierig ist.

Um Jahrgänge und Unterschiede in den Regionen besser sichtbar und die Aussagen belastbarer zu machen, wurde das berechnete Flugverkehrs- NO_y in die aus Kapitel 5 bekannten Regionen eingeteilt (s. Abbildung 6.14).

Es sind ausgeprägte Unterschiede in den Regionen sowie Jahrgänge erkennbar. Über das Jahr gemittelt beträgt das am CARIBIC Flugweg ankommende NO_y Mischungsverhältnis in Nordamerika 0,03 nmol/mol, über dem Nordatlantik 0,07 nmol/mol, in Europa 0,08 nmol/mol, in

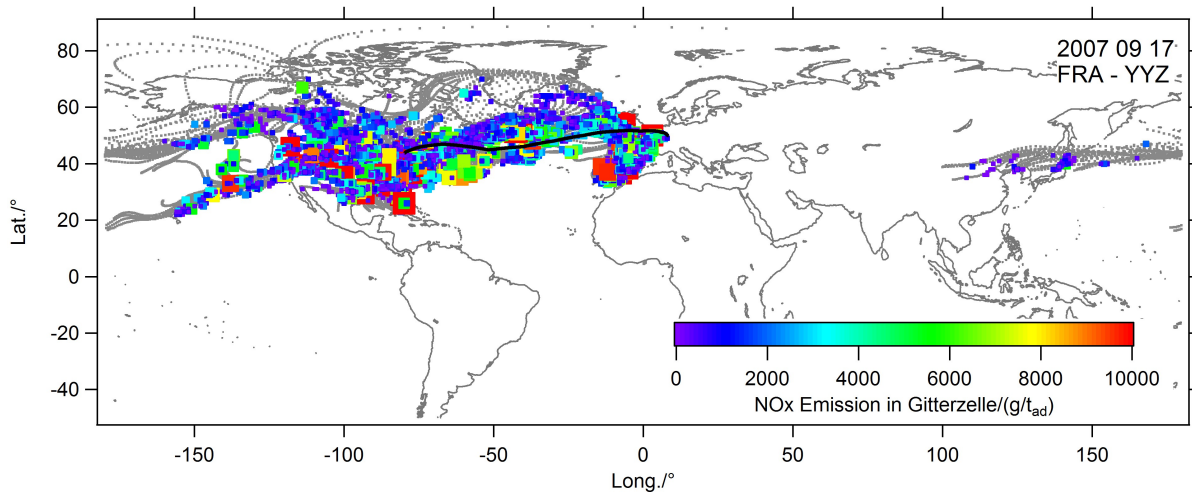


Abbildung 6.11: CARIBIC Flug (Flugroute in schwarz) im September 2007 von Frankfurt nach Toronto mit dazugehörigen fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (grau). Die AERO2K- NO_x Emission (g pro Aufenthaltsdauer t_{ad}) entlang der Trajektorien in den jeweiligen Gitterzellen, die NO_x Emissionen enthalten, sind farb- und größencodiert.

Nordasien 0,06 nmol/mol, in Südamerika 0,01 nmol/mol, über dem Südatlantik 0,02 nmol/mol und in Südasien 0,02 nmol/mol.

Die Unterschiede in den Regionen ergeben sich durch die Lage der Flugverkehrsemissionen im Kataster und durch den Verlauf der Trajektorien, die in der jeweiligen Regionsbox ankommen. Das geringere NO_y Mischungsverhältnis über Nordamerika, einer Region mit viel Flugverkehr, gegenüber dem Mischungsverhältnis über dem Nordatlantik kann mit dem Verlauf der Trajektorien erklärt werden. Die Luftpakete, welche an CARIBIC Flugwegen auf der Nordhemisphäre ankommen, stammen häufig aus der Westwindzone. Luftpakete, die am Flugweg über dem Nordatlantik ankommen, stammen daher vom nordatlantischen Flugkorridor und vom Nordamerikanischen Kontinent. Luftpakete, die am Flugweg über Nordamerika ankommen, stammen zwar z.T. vom nordamerikanischen Kontinent, größtenteils aber vom pazifischen Ozean, einer Region, in der weniger Flugverkehr als über Nordamerika oder dem Nordatlantik stattfindet.

Südlich von 20° N findet generell weniger Flugverkehr statt, weshalb die NO_y Mischungsverhältnisse in den südlichen Regionen (Südatlantik, Südamerika, Südasien) geringer sind als in den nördlichen Regionen. Die Jahrgänge in Nordamerika, über dem Nordatlantik, in Europa und über dem Südatlantik zeigen Maxima im Sommer und Herbst und Minima im Frühling und Winter. In Nordasien und Südasien ist kein eindeutiger Jahrgang zu erkennen. In Südamerika fanden nicht in allen Jahreszeiten Flüge statt, so dass kein vollständiger Jahrgang gezeigt werden kann. In Europa beträgt die Differenz zwischen maximalem und minimalem NO_y Mischungsverhältnis ca. 33 %, über dem Nordatlantik ca. 30 %, in Nordamerika ca. 41 % und über dem Südatlantik ca. 62 %. Der Jahrgang im Flugverkehrs- NO_y resultiert aus dem Jahrgang des AERO2K Datensatzes (s. Abbildung 6.6) und aus den Trajektorienpositionen, bei denen NO_x aufgenommen wurde. Die Trajektorienpositionen wiederum hängen stark von den Flugwegen und den jeweiligen herrschenden meteorologischen Verhältnissen ab, welche den Verlauf der Trajektorien bestimmen. Ob und wie viel NO_x Emissionen in den einzelnen Gitterzelle aufgenommen werden, ist zusätzlich abhängig von dem Wochentag. In Abbildung 6.6 ist der Wochen- und Jahrgang des emittierten NO_x pro Gitterzelle gezeigt. Allein der mittlere NO_x Jahrgang der Gitterzellen der gesamten Nordhemisphäre unterscheidet sich in seinem Maximum (Freitag im September) um 20 % von seinem Minimum (Sonntag im Dezember).

Diese Ergebnisse sind schwer mit anderen Untersuchungen vergleichbar, da in der Regel zusätz-

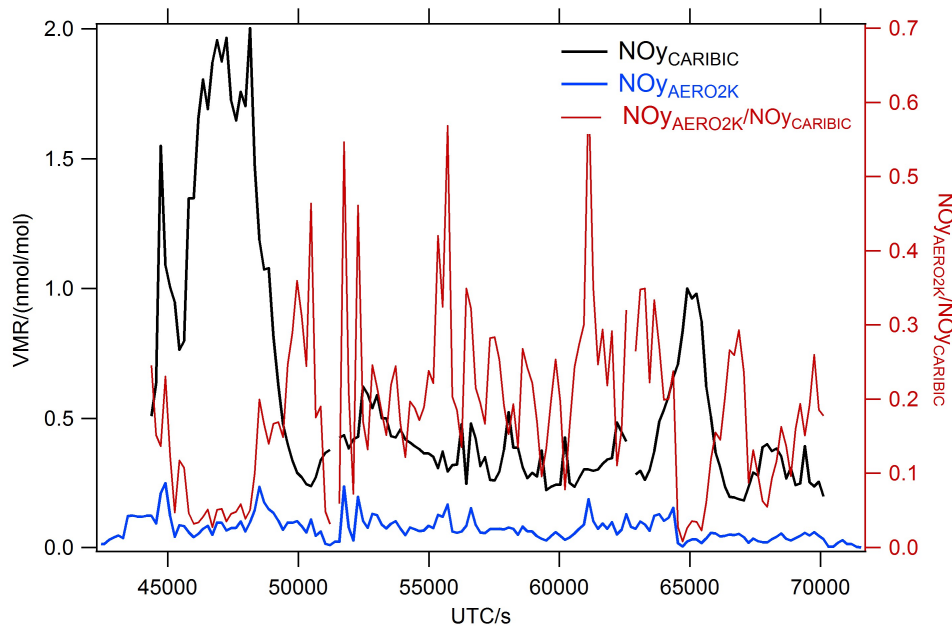


Abbildung 6.12: Zeitreihe von CARIBIC- NO_y (schwarz), AERO2K- NO_y (blau) und deren Verhältnis (rot) entlang des Flugs im September 2007 von Frankfurt nach Toronto.

liches NO_x aus dem Flugverkehr berechnet wird. Hier werden NO_y Mischungsverhältnisse vorgestellt, da dass emittierte NO_x teilweise entlang der Trajektorien schon zu weiteren NO_y Spezies oxidiert wurde. Kraabøl et al. (2002) haben mit einem 3-D CTM den Einfluss von NO_x aus dem Flugverkehr auf die NO_x und O_3 Mischungsverhältnisse untersucht. Sie haben berechnet, dass im Januar über den USA, dem nordatlantischen Flugkorridor und Europa 30 - 78 pmol/mol NO_x aus dem Flugverkehr stammen. In dieser Studie stammen 28 - 59 pmol/mol NO_y über Nordamerika, über dem Nordatlantik und über Europa aus dem Flugverkehr. In der Größenordnung stimmen die Werte überein, jedoch würde NO_x in dieser Studie unterhalb des NO_y liegen. Zudem muss beachtet werden, dass die hier berechneten Mischungsverhältnisse nur an den CARIBIC Flugwegen gelten und nicht einen Mittelwert der ganzen Region widerspiegeln. Im Juli berechnen Kraabøl et al. (2002) geringeres Flugverkehrs- NO_x im Gegensatz zum Januar (30 - 54 pmol/mol). Sie erklären den Rückgang durch HNO_3 Bildung (aufgrund höherer OH Mischungsverhältnisse im Sommer) und durch stärkeren vertikalen Transport, der zu einer Verdünnung der Luftmassen führt. In dieser Studie ist hingegen eine Zunahme in den Sommermonaten, gegenüber den Wintermonaten, zu verzeichnen. Dies liegt einerseits daran, dass keine Chemie in Form von HNO_3 Bildung, berücksichtigt wird, da davon ausgegangen wird, dass emittiertes NO_x innerhalb der NO_y Familie erhalten bleibt. Der Jahresgang im NO_y in dieser Studie ist hauptsächlich durch den Jahresgang der Emissionen im AERO2K Kataster hervorgerufen.

Durch Bildung der Verhältnisse von Flugverkehrs- NO_y und gemessenem NO_y erhält man den maximalen Anteil des Flugverkehrs- NO_y am gemessenem NO_y . Abbildung 6.15 stellt die Verhältnisse dar, eingeteilt in Verhältnisse mit troposphärischem NO_y und Verhältnisse mit stratosphärischem NO_y . Global betrachtet betragen die $\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ Verhältnisse in der Troposphäre im Frühling 0,09, im Sommer 0,06, im Herbst 0,10 und im Winter 0,06. In der Stratosphäre betragen die Verhältnisse im Frühling 0,05, im Sommer 0,06, im Herbst 0,08 und im Winter 0,07. Abbildung 6.15 zeigt, dass es deutliche Unterschiede hinsichtlich der Regionen gibt. Zur weiteren Analyse werden die NO_y Messungen sowie das am Flugweg ankommende AERO2K- NO_y in Regionen und Jahreszeiten eingeteilt und anschließend die Verhältnisse gebildet. Die Verhältnisse in den Regionen sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Anzahl der einfließenden Datenpunkte,

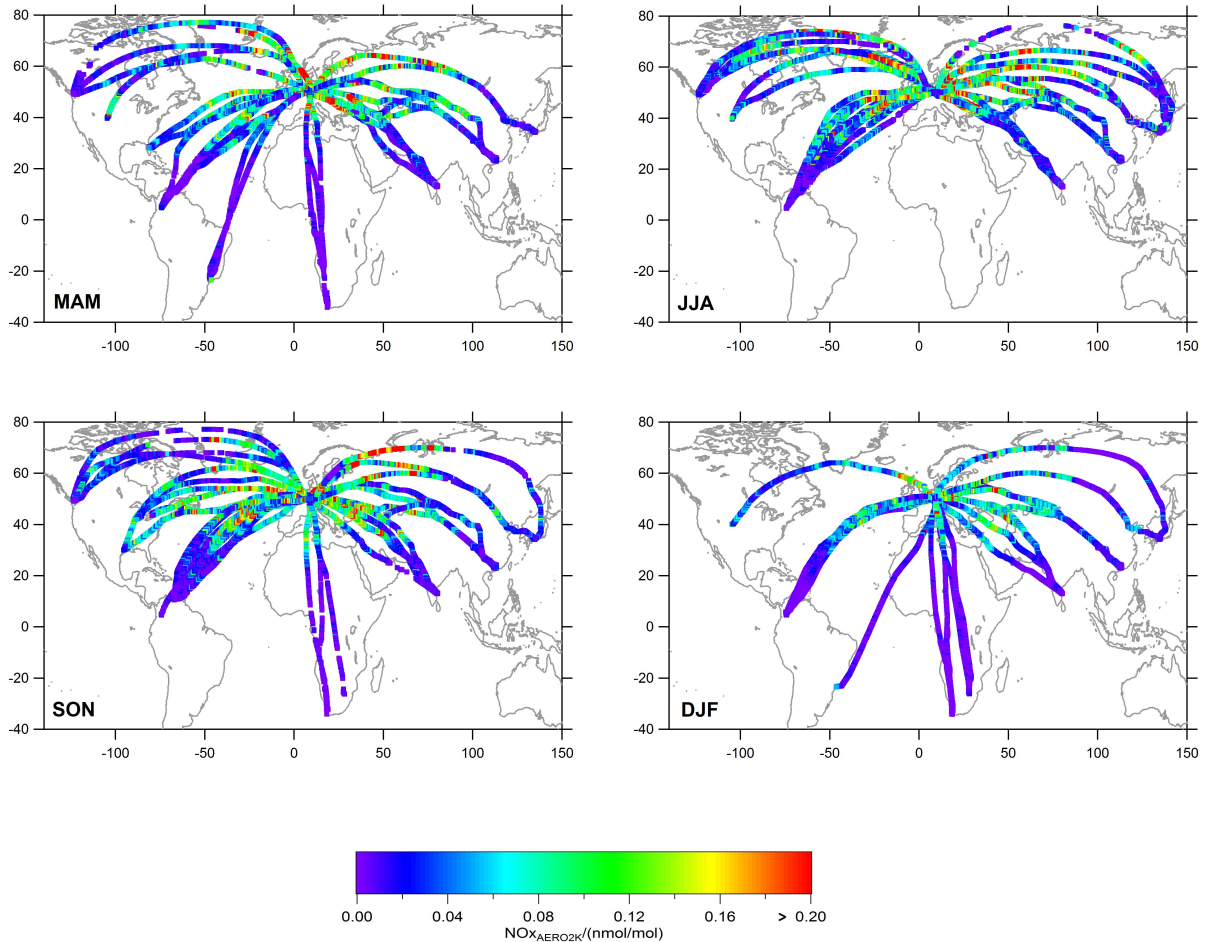


Abbildung 6.13: AERO2K- NO_y in nmol/mol entlang der CARIBIC Flugwege.

die mittleren Verhältnisse sowie die Standardabweichungen sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Für den Südatlantik und Südamerika sind aufgrund der geringen Datendichte > 2 PVU nur troposphärische Werte dargestellt. Im Winter gibt es über Nordamerika keine troposphärischen Werte. Ohne Unterteilung in troposphärische und stratosphärische Verhältnisse trägt Flugverkehrs- NO_y im Jahresmittel in Europa 11 %, in Nordasien 9 %, über dem Nordatlantik 10 %, in Nordamerika 7 %, in Südasien 5 %, über dem Südatlantik 4 % und in Südamerika 3 % zum gemessenen NO_y bei. In den südlichen Regionen ist der Einfluss des Flugverkehrs geringer als in den nördlichen Regionen. Werden die Anteile unterteilt in Anteile am troposphärischen und am stratosphärischen NO_y , zeigt sich, dass $\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ in der Troposphäre immer über $\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ in der Stratosphäre liegt. Dies ist durch die höheren NO_y Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre zu erklären (s. z. B. Abschnitt 5.3.2.1).

Die Jahresgänge in den Verhältnissen resultieren aus den Jahresgängen der gemessenen NO_y Mischungsverhältnisse (s. Abschnitt 5.3.1) und aus den leichten Jahresgängen der Flugverkehrs- NO_y Mischungsverhältnisse an den Flugwegen. Die Jahresgänge der gemessenen NO_y Mischungsverhältnisse resultieren aus den unterschiedlichen Quellen, aus dem Transport und aus dem STE (s. Abschnitt 5.3).

Im Sommer hat der Flugverkehr über dem Nordatlantik und in Nordasien mit 7 % bzw. 5 % den geringsten Einfluss auf das troposphärische NO_y Mischungsverhältnis. Dies ist mit den ausgeprägten Maxima der NO_y Mischungsverhältnisse im Sommer zu erklären (s. Abschnitt 5.3.2.1). In Europa ist der Einfluss des Flugverkehrs auf das troposphärische NO_y Mischungsverhältnis im

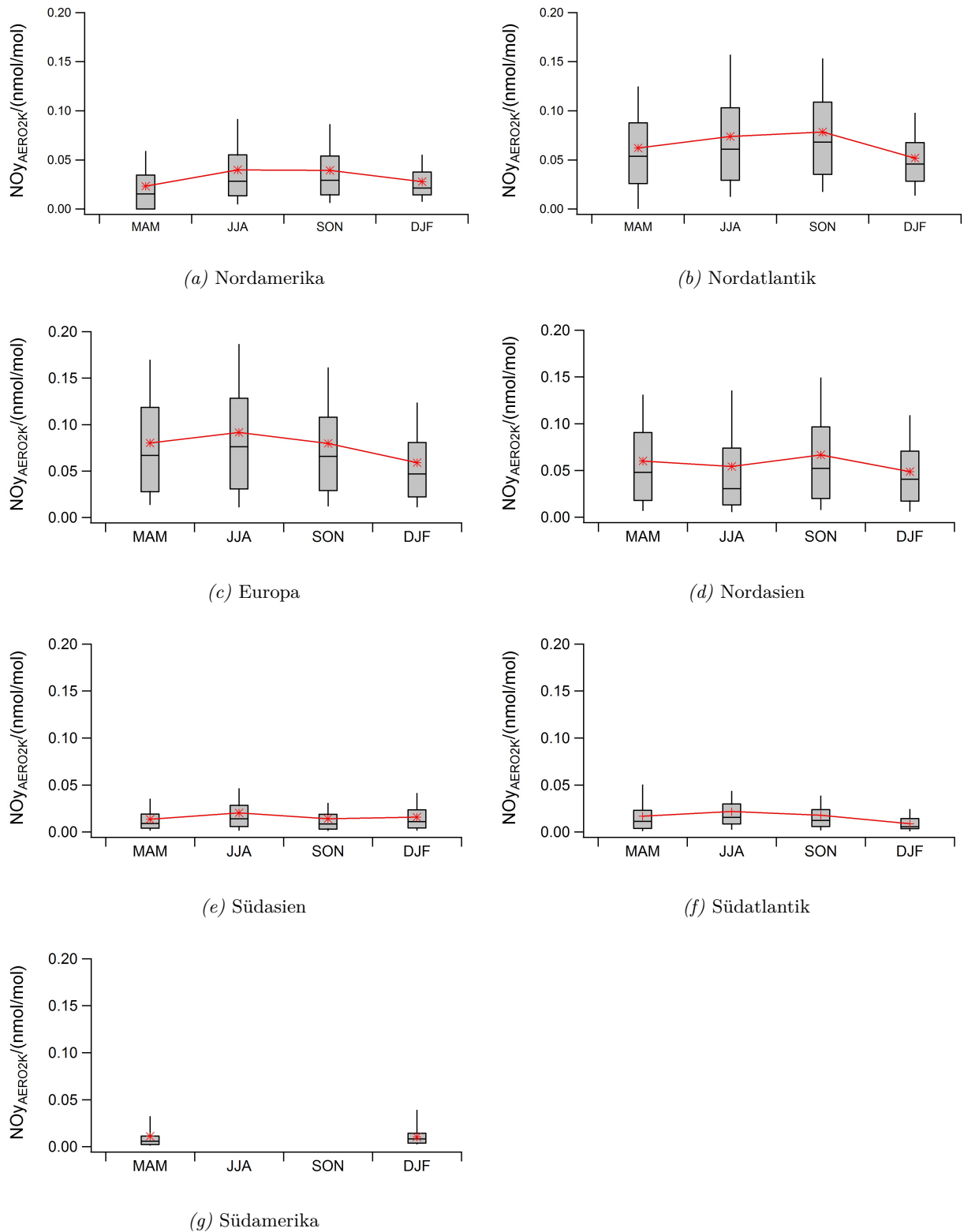


Abbildung 6.14: Jahresgänge von AERO2K-NO_y in nmol/mol entlang der CARIBIC Flugwege in den einzelnen Regionen.

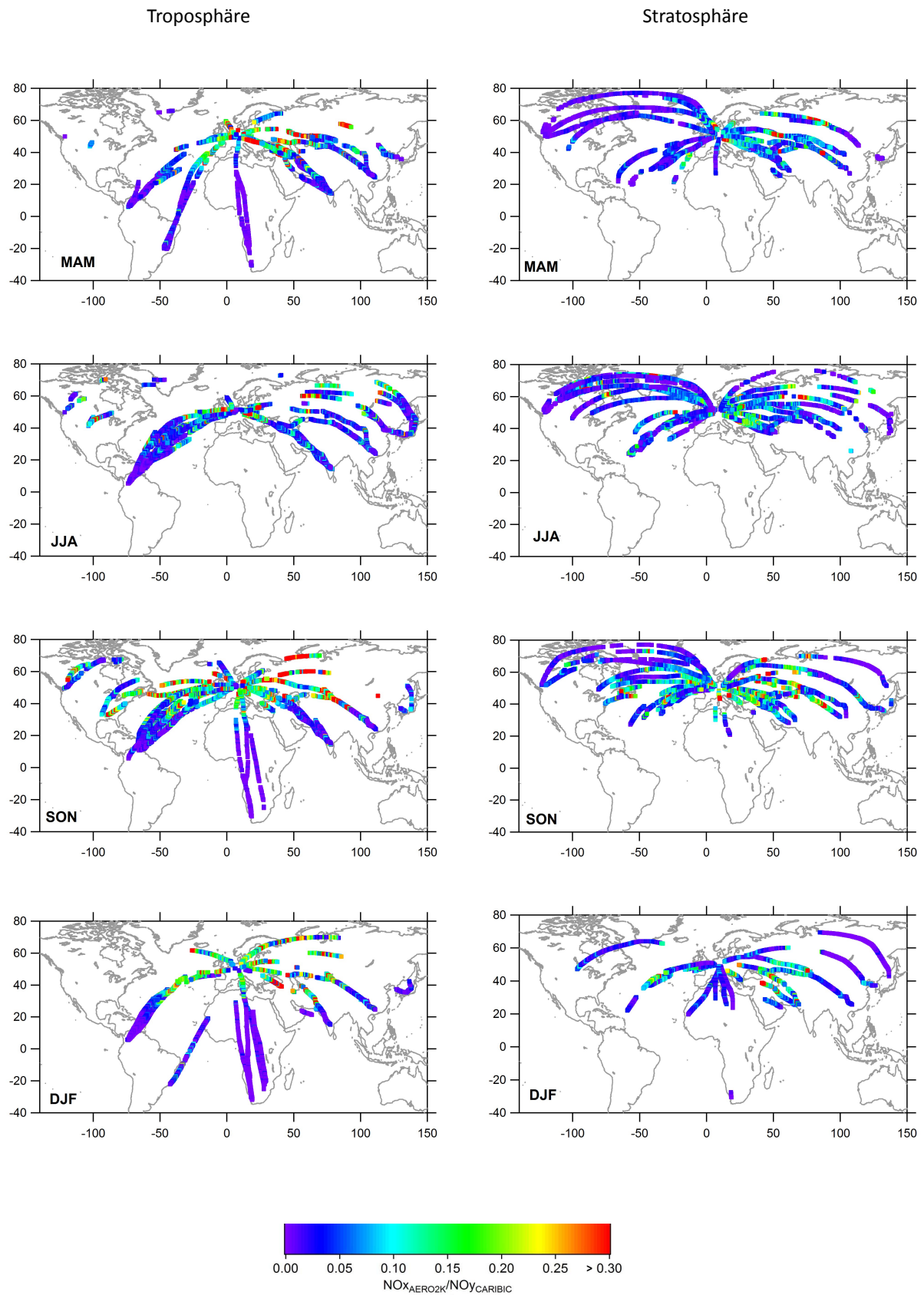


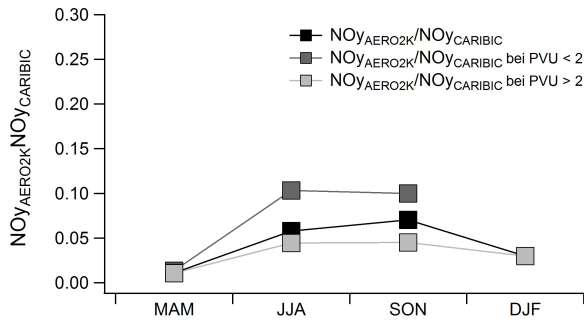
Abbildung 6.15: Verhältnis $NO_{y_{AERO2K}}/NO_{y_{CARIBIC}}$. Links: Werte < 2 PVU. Rechts: Werte > 2 PVU.

Sommer und Herbst mit jeweils 13 % am geringsten. Europa hat auch im Sommer ein ausgeprägtes NO_y Maximum, allerdings nimmt das AERO2K-NO_y Mischungsverhältnis an den Flugwegen im Herbst gegenüber dem Sommer leicht ab, so dass $\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ fast unverändert bleibt. In Nordamerika hat Flugverkehrs- NO_y mit 1 % im Frühling den geringsten Anteil am NO_y . Dies ist durch das NO_y Maximum im Frühling zu erklären (s. Abschnitt 5.3.2.1). Der Jahresgang des Flugverkehrs- NO_y besitzt zwar generell einen Einfluss auf den $\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ Jahresgang, den dominierenden Faktor stellt allerdings der Jahresgang des gemessenen NO_y dar. Den größten Einfluss in der Troposphäre hat der Flugverkehr im Herbst und Winter über dem Nordatlantik (16 % bzw. 15 %), im Frühling und Winter in Europa (22 % bzw. 16 %) und im Herbst und Winter in Nordasien (17 % bzw. 14 %). Der geringste Einfluss ist im Frühling und Winter in Südamerika (2 % bzw. 4 %), im Frühling und Sommer über dem Südatlantik (jeweils 4 %), im Frühling und Sommer in Südasien (3 % bzw. 4 %) und im Frühling in Nordamerika (1 %) festzustellen.

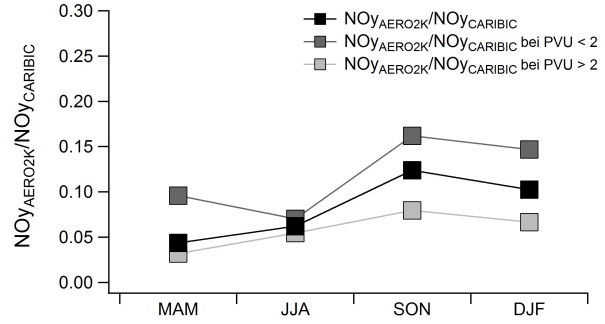
Grewe (2007) hat mit einem gekoppelten Chemie-Klimamodell berechnet, welchen Beitrag unterschiedliche Stickoxidquellen an dem NO_y Budget haben. Gemittelt über alle Längengrade und über die Jahre von 1990 bis 1999 ergaben sich in der Tropopausenregion nördlich von 30°N Beiträge von 5 % - 20 %. In der Tropopausenregion zwischen 30°S und 30°N trägt NO_x aus dem Flugverkehr zu 1 % - 10 % zum NO_y bei. Dies hat wiederum zur Folge, dass NO_x aus dem Flugverkehr zu 1 % - 2 % für das Ozon in der Tropopausenregion verantwortlich ist. Die Ergebnisse von Grewe (2007) decken sich bezüglich des Flugverkehrsanteil am NO_y gut mit den Beiträgen, die in der hier vorliegenden Arbeit berechnet wurden.

Allein durch Messungen ist der Flugverkehrseinfluss auf die großräumige NO_y Verteilung nicht zu erkennen. In Tabelle 5.2 sind die NO_y Mittelwerte aller Regionen und aller Jahreszeiten zusammengefasst. Die Standardabweichung von troposphärischem NO_y beträgt mindestens 30 % vom Mittelwert (DJF Nordamerika, $< 2 \text{ PVU}$). Die mittlere Standardabweichung aller Troposphärischen NO_y Mittelwerte beträgt 67,5 % vom Mittelwert. Die Abweichung beträgt in Europa 54 - 85 % und über dem Nordatlantik zwischen 30 - 83 %. Dies verdeutlicht die große Variabilität der NO_y Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion. Bei den stratosphärischen Werten beträgt die Standardabweichung über alle Regionen und Jahreszeiten im Mittel 45,2 % vom NO_y Mittelwert. Die geringste Standardabweichung in der Troposphäre beträgt im JJA über dem Südatlantik 26,8 % vom NO_y Mittelwert. Die geringeren Standardabweichungen in der Stratosphäre gegenüber denen in der Troposphäre sind durch die geringere Quellvariabilität zu erklären. In Anbetracht dieser großen natürlichen Variabilität der NO_y Mischungsverhältnisse ist es nicht möglich, den großräumigen Einfluss vom Flugverkehr in den Messungen zu erkennen. Selbst im MAM in Europa in der Troposphäre, wo der größte Einfluss des Flugverkehrs berechnet wurde (ca. 23 %), beträgt die Standardabweichung vom Mittelwert 65,8 %.

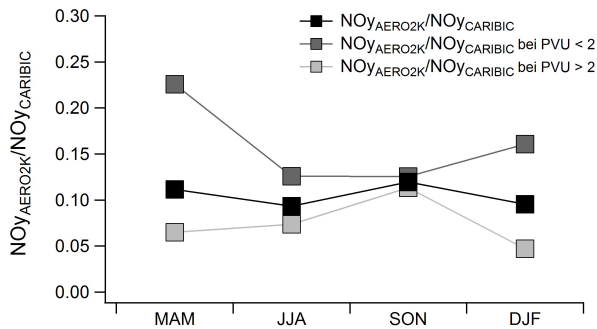
Die Frage, wie groß der Beitrag vom Flugverkehrs- NO_x auf das NO_x Mischungsverhältnis der Tropopausenregion ist, ist besonders im Hinblick auf die Ozonproduktion von Bedeutung. Die Ozonproduktionsrate für NO_x aus dem Flugverkehr ist höher als die für NO_x vom Boden (Industrie, Böden). NO_x aus dem Flugverkehr besitzt pro Molekül einen größeren Einfluss auf die Ozonbildung als NO_x von Bodenquellen, da es in größeren Höhen emittiert wird (Myhre et al., 2011). Aufgrund vermehrter UV Strahlung, geringerer Hintergrund NO_x Mischungsverhältnisse und längerer Ozonlebensdauern, bildet 1 NO_x Molekül aus dem Flugverkehr 50 Moleküle Ozon. Ein Molekül NO_x aus Bodenquellen hingegen bildet 10 - 30 Moleküle Ozon (Dahlmann et al., 2011). Zusätzliches NO_x kann, je nach NO_x Hintergrundkonzentration (s. Abbildung 2.6), zu einem Anstieg der Ozonproduktion führen. Gebildetes Ozon führt zu einem Anstieg im Strahlungsantrieb. Emittiertes NO_x und das Ozon wiederum führen durch den hervorgerufenen Anstieg im OH zu einer Abnahme von CH_4 (s. Abschnitt 2.5), was zu einem negativen Strahlungsantrieb führt.



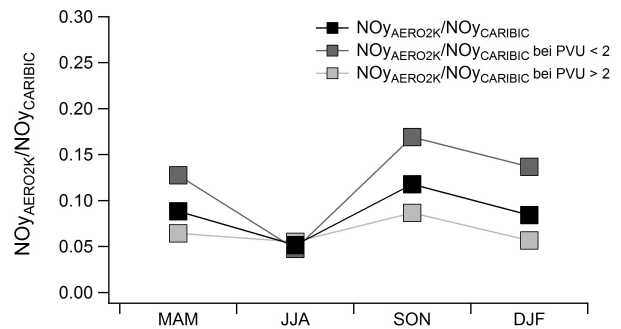
(a) Nordamerika



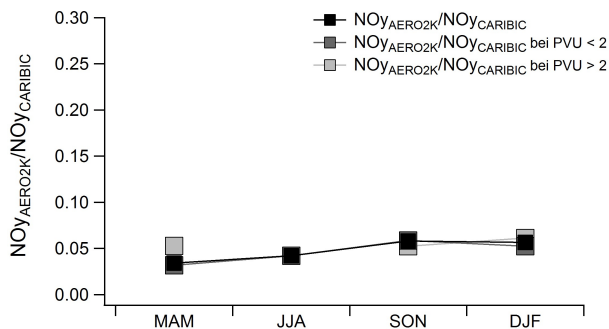
(b) Nordatlantik



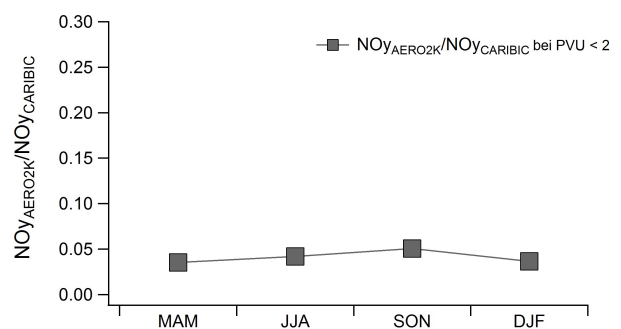
(c) Europa



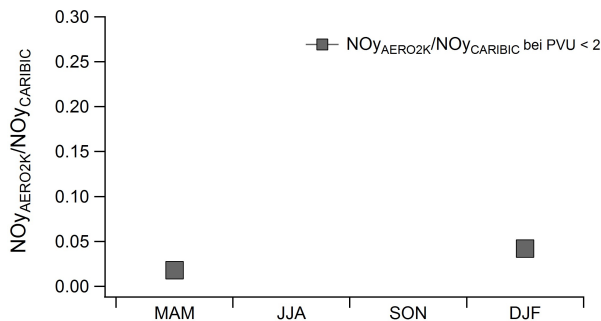
(d) Nordasien



(e) Südasien



(f) Südatlantik



(g) Südamerika

Abbildung 6.16: $NO_{yAERO2K}/NO_{yCARIBIC}$ Verhältnisse in den einzelnen Regionen. Die Standardabweichungen sind in Tabelle 6.4 angegeben.

Tabelle 6.4: $NO_y_{AERO2K}/NO_y_{CARIBIC}$ Verhältnisse bei $PVU < 2$, $PVU > 2$ und gesamt. n : Anzahl der Messpunkte (1 Messpunkt = 3 min MW). \bar{x} gibt den Mittelwert, σ die Standardabweichung an.

Region	Jahreszeit	PVU < 2		PVU > 2		gesamt	
		n	$\bar{x} \pm \sigma$	n	$\bar{x} \pm \sigma$	n	$\bar{x} \pm \sigma$
Europa	MAM	288	0,23±0,35	708	0,07±0,07	996	0,11±0,21
	JJA	407	0,13±0,13	681	0,07±0,07	1088	0,09±0,10
	SON	534	0,13±0,11	531	0,11±0,12	1065	0,12±0,11
	DJF	242	0,16±0,13	332	0,05±0,05	574	0,10±0,11
Nordasien	MAM	787	0,13±0,34	1278	0,06±0,10	2065	0,09±0,23
	JJA	971	0,05±0,07	1134	0,06±0,06	2105	0,05±0,06
	SON	570	0,17±0,19	932	0,09±0,09	1502	0,12±0,14
	DJF	328	0,14±0,13	623	0,06±0,07	951	0,08±0,10
Südasiien	MAM	924	0,03±0,05	113	0,05±0,06	1037	0,03±0,05
	JJA	867	0,04±0,06	0	-	867	0,04±0,06
	SON	535	0,06±0,60	62	0,05±0,04	597	0,06±0,60
	DJF	207	0,05±0,08	180	0,06±0,06	387	0,06±0,07
Nordatlantik	MAM	71	0,10±0,08	311	0,03±0,04	382	0,04±0,06
	JJA	445	0,07±0,06	473	0,05±0,04	918	0,06±0,06
	SON	533	0,16±0,15	456	0,08±0,07	989	0,12±0,13
	DJF	150	0,15±0,11	183	0,07±0,06	333	0,10±0,10
Südatlantik	MAM	282	0,04±0,05	24	0,04±0,04	306	0,04±0,05
	JJA	185	0,04±0,06	22	0,04±0,04	207	0,04±0,06
	SON	177	0,05±0,06	0	-	177	0,05±0,06
	DJF	69	0,04±0,04	6	0,0,1±0,62	75	0,04±0,04
Nordamerika	MAM	48	0,01±0,03	494	0,01±0,02	542	0,01±0,02
	JJA	141	0,10±0,13	479	0,04±0,07	620	0,06±0,09
	SON	310	0,10±0,09	361	0,05±0,06	671	0,07±0,08
	DJF	0	-	80	0,03±0,02	80	0,03±0,02
Südamerika	MAM	93	0,02±0,03	0	-	93	0,02±0,03
	JJA	0	-	0	-	0	-
	SON	0	-	0	-	0	-
	DJF	53	0,04±0,05	0	-	53	0,04±0,05

Wie in Abbildung 2.6 gezeigt wird, hängt die Ozonproduktionsrate nichtlinear vom NO_x Mischungsverhältnis ab. Zusätzliches, durch den Flugverkehr emittiertes NO_x in Regionen, die NO_x gesättigt sind, bringt keinen weiteren Anstieg der Ozonproduktionsrate mit sich. Wird hingegen NO_x in Regionen emittiert, in denen sich die NO_x Mischungsverhältnisse im Bereich ansteigender Ozonbildungsraten befinden, steigt die Ozonbildungsrate weiter an.

Je nachdem, in welcher Spezies das NO_y in dieser Studie vorliegt, kann diese einen Einfluss auf die Ozonproduktion haben. Liegt es als NO_x vor, kann dies zu einem Anstieg der Ozonproduktionsrate führen. Liegt es als PAN vor, kann es über weite Strecken transportiert werden, in wärmeren Regionen zu NO_x zerfallen und dort zur Ozonproduktion beitragen. Liegt es als HNO_3 vor trägt es nicht zur Ozonbildung bei, sondern wird innerhalb einiger Tage bis Wochen durch Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Um Aussagen darüber treffen zu können, wie viel NO_x aus dem Flugverkehr potentiell zur Ozonproduktion am CARIBIC Flugweg beitragen kann, muss bekannt sein, in welcher Form das am Flugweg ankommende AERO2K- NO_y vorliegt. In Abschnitt 2.5 wird auf die Lebensdauer von Stickoxidkomponenten, welche in der Atmosphärenchemie eine wichtige

Rolle spielen, eingegangen. Direkt nach der Emission von NO_x am Flugzeugtriebwerk liegt dies zu 80 - 90 % als NO , zu 10 - 20 % als NO_2 und wenigen Prozent als HNO_2 und HNO_3 vor (Voigt et al., 2010; Kärcher et al., 1996). Die Lebensdauern von NO und NO_2 betragen zwar nur wenige Minuten in der oberen Troposphäre (s. Abschnitt 2.5), allerdings bleiben sie innerhalb ihrer NO_x Familie erhalten. Die NO_x Lebensdauer beträgt in der oberen Troposphäre einige Tage. Jaeglé et al. (1998) haben mit einem chemischen Box Modell, basierend auf NO Daten der SUCCESS Kampagne im April-Mai 1996 in den USA für NO_x in 9 - 11 km Höhe Lebensdauern von 4 - 8 Tagen gegenüber der Konversion zu HNO_3 berechnet. Auch in Bradshaw et al. (2000) ist die Umwandlung von NO_x in andere NO_y Spezies mit einem chemischen Boxmodell berechnet worden. In 10 km Höhe (bei wolkenfreier Umgebung, senkrechtem Sonnenstand und der Freisetzung von 1 nmol/mol NO) sind nach einem Tag noch ca. 70 % NO_x vorhanden. Ca. 20 % wurden zu HNO_3 umgewandelt, und der Rest zu N_2O_5 , HO_2NO_2 und PAN. Nach 2 Tagen liegen noch 55 % als NO_x vor, nach drei Tagen ca. 50 %, nach vier Tagen ca. 40 % und nach 4,5 Tagen ca. 38 %. Davon ausgehend, dass die NO_x Umwandlung in andere NO_y Spezies weiter stetig abnimmt, würden nach 5 Tagen noch ca. 37 % als NO_x vorliegen. Eine Umwandlung von HNO_3 zurück zu NO_x (s. Gl. (2.9) und Gl. (2.10)) beträgt reaktionskinetisch in der oberen Troposphäre mehrere Tage. Damit PAN gebildet werden kann, müssen organische Spurengase vorhanden sein. Die Bildung erfolgt daher hauptsächlich in der Grenzschicht. In dieser Studie stammen nur 7 - 8 % aller Trajektorienpositionen, bei denen NO_x aufgenommen wurde, aus Regionen mit Drücken > 500 hPa. Unter der Annahme, dass die NO_x Abnahme wie in Bradshaw et al. (2000) abläuft, und das jeweils ca. 7 % der Emissionen an jedem Tag nie in Form von NO_x vorlagen (aufgrund von PAN Bildung am Erdboden oder der schnellen Umwandlung zu HNO_3 am Erdboden, aufgrund höheren Temperaturen und höheren OH Mischungsverhältnissen), liegen noch 58 % der Flugverkehrsemissionen als NO_x vor. Nicht berücksichtigt werden kann hier die jahreszeitlich abhängige Umwandlung. Zum Beispiel wird in den Sommermonaten, wenn höhere OH Mischungsverhältnisse vorkommen, NO_x schneller zu HNO_3 umgewandelt.

Um das $\text{NO}_{x\text{AERO2K}}/\text{NO}_{x\text{CARIBIC}}$ Verhältnis abzuschätzen, muss zusätzlich bekannt sein, in welcher Form das gemessene NO_y in den Regionen vorliegt. Um das NO_x Mischungsverhältnis in dieser Arbeit zu bestimmen, wird NO_2 aus den NO (s. Abschnitt 5.3.1) und O_3 (A. Zahn, KIT) Messungen berechnet. Die Berechnung erfolgte wie auch schon in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Unter Annahme eines einfachen photostationären Gleichgewichts wird mit Hilfe der O_3 und NO Daten NO_2 berechnet. Die Photolyseraten wurden mit dem TUV Modell (Madronich et al. (2002), s. auch Abschnitt 4.3.1) modelliert. Die Photolyserate unterliegt einem Tages- und Jahresgang, und weist regionale Unterschiede auf. Da NO Mittelwerte einer Jahreszeit einer Region betrachtet werden, wurde auch eine mittlere Photolyserate angenommen. Diese ist der Mittelwert der Photolyserate um 10, 13 und 16 Uhr im Januar (für DJF), April (für MAM), Juli (für JJA) und Oktober (für SON) in der geographischen Mitte der jeweiligen Region. In der Region Europa beträgt die Photolyserate zwischen $1,25 \cdot 10^{-02}/\text{s}$ („Tagesmittelwert“ Juli) und $5,07 \cdot 10^{-03}/\text{s}$ („Tagesmittelwert“ Winter), und in der Region Nordatlantik beträgt sie zwischen $1,14 \cdot 10^{-02}/\text{s}$ („Tagesmittelwert“ Juli) und $4,74 \cdot 10^{-03}/\text{s}$ („Tagesmittelwert“ Winter). Für die Region Europa wurde eine Albedo von 0,3, für die Region Nordatlantik eine Albedo von 0,1 angenommen.

NO_x^* bezeichnet das berechnete NO_2^* plus das gemessene NO . Da Peroxyradikale und Änderungen der Photolyserate (bspw. aufgrund einer Änderung in der Albedo aufgrund dichter Wolkendecke) nicht berücksichtigt werden können, gilt NO_x^* nur in erster Näherung (s. auch Abschnitt 4.3.1). Die Regionen Europa und Nordatlantik wurden zur Bestimmung des $\text{NO}_{x\text{CARIBIC}}^*/\text{NO}_{x\text{AERO2K}}$ Verhältnis ausgewählt, da sie aufgrund des hohen Flugverkehrsaufkommens interessant sind. Abbildung 6.17 zeigt NO_x^* für die Regionen Europa und Nordatlantik. Die Jahresgänge entsprechen im Wesentlichen denen von NO (s. Abschnitt 5.3.1 (c) und (e)), erhöht um NO_2^* .

NO_2^* beträgt in der Troposphäre in Europa durchschnittlich 18 % vom NO_x^* , was in sehr guter Übereinstimmung für $\text{NO}_2^*/\text{NO}_x^*$ Verhältnisse von Brunner et al. (2001) steht. Die $\text{NO}_x^*/\text{NO}_y$

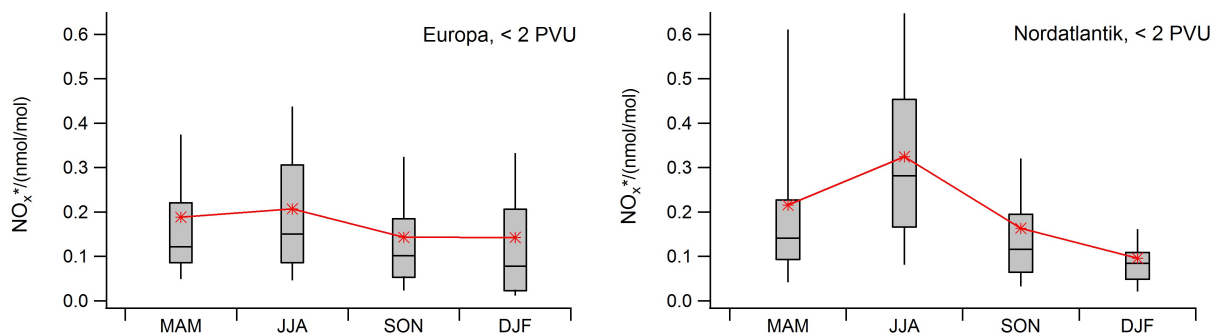


Abbildung 6.17: Mittelwerte und Mediane der berechneten NO_x^* Mischungsverhältnisse der Regionen Europa und Nordatlantik für troposphärische Luftmassen ($PVU < 2$). $NO_x^* = NO$ gemessen + NO_2 berechnet (unter Annahme eines einfachen photostationären Gleichgewichts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median $Q_{0,5}$, die Quartile $Q_{0,25}$ sowie $Q_{0,75}$ und die Dezile $Q_{0,1}$ sowie $Q_{0,9}$.

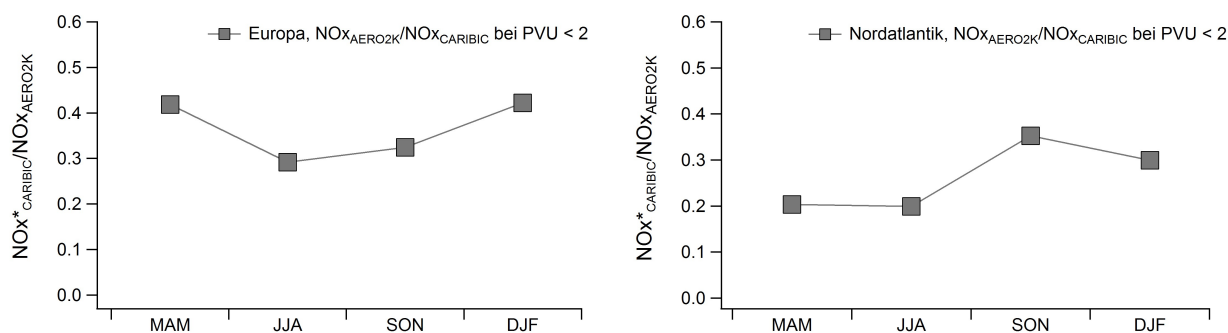


Abbildung 6.18: Verhältnis von $NO_x^*_{CARIBIC}$ zu $NO_x^*_{AERO2K}$. $CARIBIC-NO_x^*$ ist die Summe aus gemessenem NO und berechnetem NO_2 . $NO_x^*_{AERO2K}$ ist der als NO_x vorliegende Teil vom $AERO2K-NO_y$.

Verhältnisse betragen über Europa zwischen 20 - 29 %, und über dem Nordatlantik zwischen ca. 24 - 30 %. Diese Berechnung ist eine erste Näherung und sollte in weiterführenden Arbeiten mit einem umfangreichen Photochemiemodell bestätigt werden. Abbildung 6.18 zeigt den $AERO2K-NO_x$ Anteil am NO_x^* . Bei der Verhältnisbildung wurden Verhältnisse größer 1 entfernt, da diese offensichtlich Mängel in der Methodik zeigen. Wurde kein NO_x am $CARIBIC$ Flugweg gemessen, kann auch kein NO_x aus dem Flugverkehr dort vorliegen. Dieser Fehler könnte auf die Trajektorienberechnung, oder auf das Flugverkehrskataster zurückzuführen sein. Da, wie weiter oben im Text schon einmal erwähnt wurde, einzelne Werte nicht verglichen werden können und daher Mittelwerte gebildet werden, ist dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Abbildung 6.18 zeigt die $NO_x^*_{CARIBIC}/NO_x^*_{AERO2K}$ Verhältnisse der Regionen Europa und Nordatlantik in der Troposphäre. $NO_x^*_{AERO2K}$ ist der in Form von NO_x vorliegende Beitrag zum $AERO2K-NO_y$. Weiter oben im Text wurde abgeschätzt, dass ca. 58 % des NO_y_{AERO2K} als NO_x vorliegen. $NO_x^*_{CARIBIC}/NO_x^*_{AERO2K}$ zeigt wie auch $NO_y_{CARIBIC}/NO_y_{AERO2K}$ (vgl. Abbildung 6.16 (b) und (c)) einen Jahresgang mit Minima im Sommer und Maxima im Win-

ter (Europa) bzw. Herbst (Nordamerika). Da $\text{NO}_x_{\text{AERO2K}}$ 42 % geringer ist als $\text{NO}_y_{\text{AERO2K}}$, $\text{NO}_x_{\text{CARIBIC}}$ hingegen ca. 70 % geringer ist als $\text{NO}_y_{\text{CARIBIC}}$, ist $\text{NO}_x^*_{\text{CARIBIC}}/\text{NO}_x_{\text{AERO2K}}$ größer als $\text{NO}_y_{\text{CARIBIC}}/\text{NO}_y_{\text{AERO2K}}$. Der Flugverkehr leistet in Europa einen Beitrag zwischen 32 - 42 % zum NO_x Mischungsverhältnis. Über dem Nordatlantik leistet der Flugverkehr einen Beitrag zwischen 20 - 35 % zum NO_x Mischungsverhältnis. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit anderen Studien. Grewe et al. (2002) berechnen mit einem Chemie-Klimamodell, dass Flugverkehrs NO_x in den nördlichen Breiten in der Tropopausenregion im Jahresmittel zu 30 - 40 % zum NO_x beiträgt.

Um den Beitrag zur Ozonproduktion abzuschätzen sind die die Absolutwerte des NO_x Hintergrund und des NO_x aus dem Flugverkehr von Bedeutung.

Modellrechnungen von Grooß et al. (1998) (s. Abschnitt 2.5.2, Abbildung 2.6) zeigen, dass die Ozonproduktion bei NO_x Mischungsverhältnissen zwischen 0,2 - 0,3 nmol/mol am größten ist. Ab 0,3 nmol/mol führt ein weiterer Anstieg im NO_x zu keinem weiteren Anstieg in der Ozonproduktion. Je nachdem, welche NO_x Hintergrundkonzentration vorherrscht, führt zusätzliches vom Flugverkehr emittiertes NO_x zu einem Ozonanstieg. CARIBIC- NO_x^* beträgt im Mittel 0,14 nmol/mol (SON und DJF) bis 0,21 nmol/mol (JJA) in Europa (s. Abbildung 6.17). Zusätzliches NO_x aus dem Flugverkehr führt zu einem weiteren Anstieg in der Ozonproduktionsrate. Im Sommer über dem Nordatlantik beträgt CARIBIC- NO_x^* im Mittel 0,32 nmol/mol. Zusätzliches emittiertes NO_x führt hier zu keinem weiteren Anstieg der Ozonproduktion. In beiden Regionen in allen Jahreszeiten liegt NO_x in Bereichen, in denen O_3 gebildet wird.

Die Ergebnisse dieser Studie sind mit einer großen Unsicherheit behaftet. Im Kataster sind Emissionen von 2002 enthalten. Studien und Vorhersagen zeigen, dass der Flugverkehr seitdem angestiegen ist. Die Flugverkehrsemissionen sind daher für 2006 - 2011, die Jahre, in denen die Rechnungen durchgeführt wurden, wahrscheinlich um einige Prozent zu niedrig angegeben. Zudem muss beachtet werden, dass die Methode den Flugverkehrs- NO_y Transport stark vereinfacht darstellt. Es werden innerhalb der verfolgten Luftmasse keine chemischen Prozesse, keine Verlustprozesse und keine Ausmischungen berücksichtigt. Die Ergebnisse zeigen somit den maximalen Beitrag des Flugverkehrs zum NO_y Mischungsverhältnis. Auch wenn diese Studie mit Unsicherheiten behaftet ist, so stellt sie doch die erste Untersuchung dar, welche den lokalen Einfluss vom Flugverkehr auf gemessene Stickoxide benennt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass der Flugverkehr in der Troposphäre der nördlichen Regionen im Jahresmittel zu 12 % zum NO_y beiträgt, und in den südlichen Regionen zu 4 %. Zudem zeigt der Beitrag einen Jahresgang mit Minima im Sommer (Nordatlantik, Europa, Nordasien), Minima im Januar (Nordamerika, Südasien, Südatlantik), und Maxima im Herbst und Winter (alle Regionen, außer Nordamerika, hier Maximum im Sommer). Die Jahresgänge sind hauptsächlich auf die Jahresgänge der Stickoxidkonzentrationen der UTLS Region zurückzuführen. Die eingangs gestellte Frage, ob durch die kombinierte Nutzung von Trajektorien und einem Flugverkehrskataster der Einfluss von Flugverkehrsemissionen auf das gemessenen NO_y zu erkennen ist, wurde mit Hilfe einer einfachen Bestimmung des ankommenden Flugverkehrs- NO_y am Flugweg beantwortet. Für einzelne Flüge birgt die Methode zu viele Unsicherheiten, um die Frage beantworten zu können. Daher wurde gemessenes NO_y und Flugverkehrs- NO_y regional und saisonal gemittelt. Die natürlichen Schwankungen im Hintergrund NO_y sind in jeder Region zu jeder Jahreszeit größer als das Flugverkehrs- NO_y . Ferner wurde abgeschätzt, ob zusätzliches NO_x zu einer Zunahme der Ozonproduktion führt. Hierzu wurde NO_x aus gemessenem NO und O_3 für die Regionen Europa und Nordatlantik berechnet. In beiden Regionen führt zusätzliches NO_x zur Ozonproduktion (nach einem Modell von Grooß et al. (1998)). Im Nordatlantik im Sommer ist Hintergrund- NO_x sogar so hoch, dass der kritische Wert von 0,3 nmol/mol NO_x überschritten wird und zusätzliches NO_x zu keinem weiteren Anstieg der Ozonproduktion führt. Dies kann als

erste Näherung betrachtet werden. Für eine genauere Analyse sollte NO_2 mit einem umfangreichen photochemischen Modell berechnet werden und die Ozonproduktion mit einem Boxmodell basierend auf den NO_x Mischungsverhältnissen bestimmt werden. Es zeigt sich trotz allem, dass man sich in Europa und dem Nordatlantik in der NO_x Region mit der höchsten Ozonproduktionsrate befindet.

Der Vorteil dieser Untersuchung liegt darin, dass die Hintergrund NO_y bzw. NO_x Mischungsverhältnisse besser bekannt sind als in Modellen. Allerdings ist zur Bestimmung des Flugverkehrs- NO_y eine einfache Methodik genutzt worden. Die Bestimmung des Flugverkehrs- NO_y wird daher in Modellrechnungen wahrscheinlich genauer bestimmt. Um die Vorteile beider Methoden zu nutzen, sollten diese kombiniert werden. Die Modelle könnten mit Hilfe der Messungen evaluiert werden, um den unsicheren Stickoxidhintergrund verlässlicher darzustellen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Als Vorläufergase von Ozon nehmen Stickoxide eine zentrale Rolle in der Atmosphärenchemie ein. Ozon absorbiert die für Lebewesen schädliche UV-Strahlung in der Stratosphäre. Zudem ist Ozon ein Treibhausgas. Aufgrund des Temperaturminimums zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre, der Tropopause, reagiert diese Region besonders empfindlich auf eine Änderung in der Spurengaszusammensetzung. Zwar wurde in einer Reihe von Messkampagnen die Verteilung der Stickoxide untersucht, jedoch fanden diese Messkampagnen immer in einem begrenzten Zeitrahmen an bestimmten Orten und mit spezieller Fragestellung statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals anhand eines umfangreichen Stickoxid Datensatzes, der weite Teile der Erde abdeckt, charakteristische Merkmale bezüglich regionaler und saisonaler Gegebenheiten herausgearbeitet. Die Messungen wurden im Rahmen des CARIBIC Projekts (Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container) mit einem Chemilumineszenzdetektor durchgeführt. Dieser ist mit zwei Kanälen ausgestattet und Bestandteil eines Luftfrachtcontainers, welcher eine Vielzahl vollautomatisch arbeitender Messgeräte enthält. Ein Kanal ist mit einem Goldkonverter ausgestattet. Durch Beheizen der Goldoberfläche und unter zusätzlichem Einsatz von H_2 als Reduktionsgas werden NO_y Spezies katalytisch zu NO reduziert. NO und NO_y werden simultan mit einer hohen Auflösung und einer hohen Empfindlichkeit gemessen. Der Messcontainer wird einmal im Monat für vier Flüge an Bord eines Lufthansa Airbus A360-400 installiert. Durch die zahlreichen Langstreckenflüge konnte ein umfassender Stickoxid Datensatz gewonnen werden, welcher mehrere Jahre umfasst und eine breite geographische Abdeckung besitzt. In dieser Arbeit wurden Stickoxidmessungen von Mai 2005 - März 2012 von insgesamt 235 Flüge ausgewertet. Die Messungen umfassen ein Gebiet zwischen 125°W und 142°E und 70°N und 35°S . Die Messhöhe liegt zwischen 500 hPa und 180 hPa. In der Nordhemisphäre wurden 93,2 % der Daten gemessen, in der Südhemisphäre 6,8 %.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden regelmäßig im Labor die Systemeigenschaften des Stickoxidmesssystems ermittelt, beurteilt und zur Auswertung der im Flug gewonnen Daten herangezogen. Die experimentell im Labor bestimmte Empfindlichkeit schwankt leicht von Flug zu Flug und beträgt im NO-Kanal durchschnittlich 15 pmol mol^{-1} und im NO_y -Kanal durchschnittlich 14 pmol mol^{-1} . Da der im Labor ermittelte Offset von dem im Flug ermittelten Offset im NO_y -Kanal abweicht, wurde die Dauer der Offsetbestimmung im Flug von fünf auf zehn Minuten verlängert und die daraus resultierenden Vorteile analysiert. Zudem wurde untersucht, welchen Einfluss die Länge der Einlassleitungen auf die Messungen hat. Bei atmosphärischen Messungen sollten Einlassleitungen möglichst kurz sein, um chemische Reaktionen oder Zerfälle des beprobten Gases zu vermeiden. Trotz der Länge der Leitungen von ca. 4,9 m beträgt die Aufenthaltszeit in den Leitungen aufgrund hoher Flüsse unter typischen Messbedingungen nur 0,8 s (NO_y Messung) bzw. 2 s (NO und NO_2 Messung). Eine Umwandlung von NO zu NO_2 in den Leitungen, bevor es zur Detektion kommt, kann somit nur zu 1,1 % bzw. 2,7 % stattfinden. Der Gesamtfehler der NO_y bzw. NO Messung ist konzentrationsabhängig und beträgt bei 1 nmol mol^{-1} im Mittel 6,5 %. Die Konversionseffizienz des Goldkonverters beträgt im Mittel 97 %.

Mit der Durchführung und Auswertung der Stickoxidmessungen sollten folgende wissenschaftliche Fragen untersucht werden:

- Wie sieht die großräumige Verteilung von NO_y und NO in der UTLS Region aus? Sind anhand des CARIBIC Stickoxid Datensatzes saisonale und geographische Unterschiede erkennbar? Wie vergleichen sich die CARIBIC Stickoxidmessungen mit anderen Messungen?
- Wie groß ist der Einfluss des Flugverkehrs auf die Stickoxidverteilung in der UTLS? Kann dieser anhand des Stickoxid Datensatzes, eines Flugverkehrskatasters und der Analyse von Rückwärtstrajektorien abgeschätzt werden?

Zudem sollte das CARIBIC Stickoxidmesssystem

- um einen Photolysekonverter zur NO_2 Messung erweitert werden. Der Konverter sollte im Labor hinsichtlich seiner Systemeigenschaften experimentell untersucht werden und erstmals während der CARIBIC Flüge eingesetzt werden. Die gemessenen Daten sollten einer Qualitätsüberprüfung unterzogen werden.

Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Großräumige NO und NO_y Verteilung

Um die großräumige Stickoxidverteilung hinsichtlich ihrer regionalen und saisonalen Variationen zu untersuchen, wurden insgesamt 231 Flüge von Mai 2005 bis März 2012 analysiert. Um regionale und saisonale Abhängigkeiten herauszuarbeiten, wurde eine Einteilung der Daten in Regionen (Nordamerika, Südamerika, Nordatlantik, Südatlantik, Europa, Afrika, Nordasien, Südasien) und Jahreszeiten vorgenommen. Die Grenzen der Regionen wurden aufgrund der regional unterschiedlich verteilten Stickoxidquellen ausgewählt. Da Stickoxide einen Gradienten an der Tropopause aufweisen, wurden die Daten in troposphärische und stratosphärische Mischungsverhältnisse eingeteilt. Aufgrund der Verteilung der Flugstrecken weisen die einzelnen Regionen unterschiedliche Datendichten auf.

Die gemessenen NO sowie die NO_y Verteilungen zeigen eine klare saisonale sowie regionale Abhängigkeit. Troposphärische NO_y Mischungsverhältnisse in den Regionen Nordatlantik, Nordasien und Europa weisen ausgeprägte Maxima in den Sommermonaten ($0,92 - 1,35 \text{ nmol mol}^{-1}$) und Minima in den Wintermonaten ($0,28 - 0,46 \text{ nmol mol}^{-1}$) auf. Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse in den Regionen Nordamerika, Nordatlantik, Europa und Nordasien weisen im Frühjahr und Sommer Maxima auf ($1,40 - 2,29 \text{ nmol mol}^{-1}$). Deren niedrigsten NO_y Mischungsverhältnisse werden im Herbst beobachtet ($0,98 - 1,34 \text{ nmol mol}^{-1}$). In den Regionen Südasien, Südatlantik und Südamerika sind die NO_y Mischungsverhältnisse generell niedriger als in den vorher genannten Regionen. In Südasien treten die höchsten troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse im Frühjahr auf ($0,75 \text{ nmol mol}^{-1}$). Die Region Südatlantik hat ein leichtes Maximum im (Nord-)Sommer ($0,63 \text{ nmol mol}^{-1}$) und die Region Südamerika hat ein ausgeprägtes Maximum im Südfrühling ($1,37 \text{ nmol mol}^{-1}$), eindeutig geprägt durch Waldbrände im September 2005 in Brasilien. Die Region Afrika weist den höchsten troposphärischen Jahresmittelwert auf ($1,23 \text{ nmol mol}^{-1}$). Die NO_y Mischungsverhältnisse der unteren Stratosphäre liegen in der Regel einige hundert pmol mol^{-1} über den troposphärischen Mischungsverhältnissen. Die charakteristischen Jahresgänge des troposphärischen NO_y sind durch die Saisonalität der Stickoxidquellen sowie durch die bessere Durchmischung der Atmosphäre in den Sommermonaten zu erklären. Die stratosphärischen NO_y Mischungsverhältnisse sind aufgrund der längeren Lebensdauer höher als die troposphärischen NO_y Mischungsverhältnisse. Die Jahresgänge im stratosphärischen NO_y sind durch Transportprozesse in der Stratosphäre bestimmt.

Auch die NO Mischungsverhältnisse zeigen ausgeprägte Jahresgänge sowie regionale Unterschiede. In den Regionen Nordatlantik und Europa weisen die Sommermonate Maxima in troposphärischen

Mischungsverhältnissen auf (0,19 - 0,23 nmol mol⁻¹). In den restlichen Regionen lassen sich die Jahresgänge nicht zusammenfassend beschreiben. Einige Regionen weisen Maxima im Frühling (Südasiens, Nordamerika), andere im Herbst auf (Nordasien, Südatlantik). Da NO Bestandteil von NO_y bzw. die Ausgangsverbindung jeder NO_y Spezies ist, ist auch hier die Saisonalität der Quellen für die Jahresgänge verantwortlich. Die NO Mischungsverhältnisse weisen keine ausgeprägten Unterschiede zwischen troposphärischen und stratosphärischen Werten auf. Dies ist durch die kurze Lebensdauer von NO zu erklären.

Da alle Flüge in Frankfurt starten oder enden, konnte erstmals eine sieben Jahre umfassende NO und NO_y Zeitreihe für die UTLS über Europa erstellt werden. Die NO_y sowie NO Mischungsverhältnisse zeigen gleiche Jahresgänge über den gesamten Zeitraum der Messungen. Dies spricht für die Qualität der Daten und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Muster werden nicht nur einmal, sondern über mehrere Jahre hinweg beobachtet. Zudem sind über Nord- und Südasiens sowie über Nordamerika und dem Nordatlantik genügend Messungen vorhanden, um detaillierte Jahresgänge anzugeben. Eine Besonderheit weisen die NO_y Mischungsverhältnisse über Südasiens auf. Anstatt ein Maximum im Sommer auszubilden, kommt es zu einer Abnahme der NO_y Mischungsverhältnisse. Dies ist durch starke Regenfälle während der Monsunzeit zu erklären, die Anteile vom wasserlöslichen NO_y aus der Atmosphäre auswaschen.

Es wurden Vergleiche mit Stickoxidmessungen anderer Messkampagnen auf Reiseflugzeugen (NOXAR (NO) und MOZAIC (NO_y)) durchgeführt. Bei einem Vergleich zwischen troposphärischen NO Mischungsverhältnissen von NOXAR und CARIBIC über Europa/Asien, Südasiens, Nordamerika und dem Nordatlantik finden sich Übereinstimmungen der Jahresgänge. Allerdings gibt es teilweise große Abweichungen der Absolutwerte. Ein Vergleich von NO_y Mischungsverhältnissen über Europa aus dem MOZAIC Datensatz mit dem CARIBIC NO_y Datensatz zeigt gute Übereinstimmungen (Abweichungen von 4 - 30 % in der Troposphäre und 8 - 19 % in der Stratosphäre). Anhand der CARIBIC Daten ist zum ersten Mal eine NO und NO_y Klimatologie erstellt worden, die sieben Jahre Messungen berücksichtigt und somit einen entscheidenden Beitrag zur Kenntnis über den Stickoxidhintergrund liefert. Da die Ozonbildung nichtlinear von der Stickoxidhintergrundkonzentration abhängt, helfen die Ergebnisse dieser Arbeit bei der Berechnung der Klimawirksamkeit von Flugverkehrs-NO_x.

Einfluss des Flugverkehrs

Der Flugverkehr beeinflusst die Stickoxidverteilung in der UTLS Region. Mit Hilfe von Rückwärts-trajektorien und eines Flugverkehrsemissionskatasters wurde der Einfluss des Flugverkehrs auf die großräumige gemessene Stickoxidverteilung untersucht. Der Flugverkehr in der Troposphäre der nördlichen Regionen trägt im Jahresmittel 12 % und in den südlichen Regionen 4 % zum NO_y Mischungsverhältnis bei. Zudem zeigt der Beitrag einen Jahresgang mit Minima im Sommer (Nordatlantik, Europa, Nordasien), Minima im Januar (Nordamerika, Südasiens, Südatlantik), und Maxima im Herbst und Winter (alle Regionen, außer Nordamerika, hier Maximum im Sommer). Mit Hilfe gemessener NO und O₃ Daten wurde für die Regionen Europa und Nordatlantik NO_x berechnet. In beiden Regionen befindet sich das NO_x Mischungsverhältnis in Bereichen, in denen es zur Ozonproduktion kommt.

Erweiterung des Stickoxidinstruments um einen NO₂ Konverter

Mit dem CARIBIC Stickoxidinstrument wird NO und NO_y gemessen. Da nachts das gesamte NO_x in Form von NO₂ vorliegt, konnte bisher nachts nur NO_y gemessen werden. Um diese nächtliche Messlücke zu schließen wurde im Rahmen dieser Arbeit das CARIBIC NO/NO_y-Instrument um einen NO₂ Konverter erweitert. Eine UV-Lampe im Konverter photolysiert NO₂ zu NO, welches anschließend mittels Chemilumineszenz nachgewiesen wird. Seit 2010 wird der NO₂ Konverter erfolgreich im Rahmen von CARIBIC eingesetzt.

Vor seinem Einsatz wurde der NO₂ Konverter im Labor getestet und die Konversionseffizienz

experimentell ermittelt. Diese beträgt unter typischen Messbedingungen zwischen 40 und 50 %. Der Gesamtfehler der NO_2 Messung ist konzentrationsabhängig und beträgt bei 1 nmol mol^{-1} ca. 13 %. Die größte Schwierigkeit bei NO_2 Messungen sind Querempfindlichkeiten anderer Stickoxidverbindungen, die im Konverter zu NO photolysiert und fälschlicherweise als NO_2 Signal detektiert werden. Im Labor wurde experimentell nachgewiesen, dass durch HNO_3 , eine häufige Stickoxidverbindung, keine Querempfindlichkeiten zu erwarten sind. Weitere mögliche Querempfindlichkeiten wurden benannt und diskutiert. Durch thermischen Zerfall sind Querempfindlichkeiten von HO_2NO_2 und $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ möglich. Diese Verbindungen wurden bisher nur in kalten, arktischen Regionen der Atmosphäre gemessen, wo sie allerdings in ähnlichen Größenordnungen wie NO_2 auftreten können. Diese Verbindungen sind daher in der Lage, Interferenzreaktionen im NO_2 Konverter hervorzurufen.

Neben Untersuchungen im Labor wurde der NO_2 Konverter während erster Messflüge erprobt. Zur Überprüfung der Qualität der NO_2 Messungen wurden diese mit berechnetem NO_2 verglichen. Hierzu wurde der NO_2 Konverter auf zwei Flügen tagsüber eingesetzt, damit gleichzeitig NO und NO_2 gemessen werden konnte. Unter Annahme eines einfachen photostationären Gleichgewichts wurden mit Hilfe der NO und O_3 Messungen und modellierter Photolysraten das NO_2 Mischungsverhältnis berechnet. Zwischen berechnetem und modelliertem NO_2 gibt es Diskrepanzen, die teilweise auf den großen Fehler der NO_2 Messung tagsüber (53 % bei $0,1 \text{ nmol mol}^{-1}$), auf Querempfindlichkeiten und auf die vereinfacht betrachtete Photochemie zurückzuführen sind. Für eine weitere Überprüfung sollten weitere Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wird geraten, den NO_2 Konverter nur nachts einzusetzen, da durch das fehlende NO , welches tagsüber zur Auswertung der Daten herangezogen werden muss, der Fehler der Messung bei $0,1 \text{ nmol mol}^{-1}$ auf 29 % sinkt. Seit 2010 misst das NO_2 Instrument im Rahmen von CARIBIC die nächtlichen NO_x Mischungsverhältnisse.

Ausblick

Mit den in dieser Arbeit gewonnenen CARIBIC Stickoxidmessungen steht erstmals ein umfangreicher Datensatz zur Verfügung, der einen großen Bereich der UTLs Region abdeckt und zeitlich hoch aufgelöst ist. Ein repräsentativer umfassender Datensatz ist von zentraler Bedeutung für die Modellevaluierung und Weiterentwicklung von Klima-Chemiemodellen. Jedoch gibt es noch Regionen und Jahreszeiten, für die noch keine bzw. erst wenige Messungen vorliegen. Damit auch für diese Regionen belastbare Angaben über die Stickoxidmischungsverhältnisse gemacht werden können, soll das CARIBIC Stickoxidmesssystem weiterhin regelmäßig eingesetzt werden.

Die Systemeigenschaften des NO_2 Konverters sollten in Bezug auf mögliche Interferenzreaktionen weiterer Spurengase untersucht werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Flügen, die zur Qualitätsbestimmung der Daten genutzt wurden, überwogen vergleichsweise geringe O_3 und NO Mischungsverhältnisse, was sich erschwerend auf die Qualitätsprüfung der Messungen ausgewirkt hat. In Zukunft sollten weitere gleichzeitige Messungen von NO und NO_2 durchgeführt werden.

Mit den Auswertungen dieser Arbeit wurde die Basis geschaffen, die für weitergehende Untersuchungen genutzt werden können. Dies könnten bspw. die Untersuchung von Austauschprozessen durch die Tropopause oder Untersuchungen zum Einfluss des Polarwirbels auf die stratosphärischen Stickoxidmischungsverhältnisse sein. Für diese Auswertungen können die gleichzeitig gemessenen Daten, wie etwa Ozon, nützliche Informationen liefern.

Die in dieser Arbeit ausgewerteten Daten sollten in Verbindung mit Modellen genutzt werden. Der CARIBIC Datensatz bietet ein wichtiges Instrument zur Evaluierung von Modellen. Diese Arbeit kann einen Beitrag leisten, die bestehenden Unsicherheiten im Stickoxidhintergrund von Modellen zu verringern. Im Rahmen des DLR Projekts ESMVal wurden die Daten bereits zu

Vergleichen herangezogen. Zudem können mit Hilfe von Modellen Prozesse, die der Stickoxidverteilung zugrunde liegen, untersucht werden.

Mit einem detaillierten photochemischen Modell kann für den gesamten Datensatz NO_2 berechnet werden. In Verbindung mit einem chemischen Boxmodell kann auf dieser Basis das Ozonbildungspotential in der UTLS Region abgeschätzt werden.

A Anhang

A.1 CARIBIC Projekt

In Tabelle A.1 sind alle Institute aufgelistet, die im Rahmen von CARIBIC Messungen durchführen. Daneben sind die eingesetzten Instrumente, sowie die zu messenden Spurengase, aufgelistet. Luftproben werden vom UEA¹⁹ auf Halogenkohlenwasserstoffe untersucht, von der Universität Lund auf die Oberflächenbeschaffenheit und elementare Zusammensetzung von Aerosolpartikeln und vom IRMM²⁰ auf die CO₂ Isotopenzusammensetzung.

¹⁹University of East Anglia, Norwich, Großbritannien

²⁰Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien

²¹Leibniz Institute for Tropospheric Research, Leipzig

²²Condensation Particle Counter

²³Optical Particle Counter

²⁴Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Heidelberg

²⁵Differential Optical Absorption Spectroscopy

²⁶Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, Frankreich

²⁷Max-Planck-Institute for Chemistry, Atmospheric Chemistry Division, Mainz

²⁸Vacuum Ultraviolet Resonance Fluorescence

²⁹Triggered Retrospective Air Collector

³⁰Institute for Meteorology and Climate Research, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe

³¹Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry

³²Laser Photoacoustic Spectroscopy

³³Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

³⁴Helmholtz Zentrum Geesthacht, Geesthacht

³⁵Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy

³⁶Physik Institute, University of Bern, Bern, Schweiz

³⁷DLR, Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen

³⁸Chemilumineszenz, Goldkonverter, LED Photolysekonverter

Tabelle A.1: CARIBIC: Partner, Instrumente und gemessene Parameter

Institut	Instrument	gemessene Spezies
TROPOS ²¹	CPC ²²	Aerosolpartikelkonzentration
TROPOS	OPC ²³	Größenverteilung von Aerosolpartikeln
TROPOS	Videokamera	Wolken
IUP ²⁴	DOAS ²⁵	NO ₂ , SO ₂ , BrO, O ₃ , O ₄
LSCE ²⁶	IR spectroscopy	CO ₂
MPIC ²⁷	VUV fluorescence ²⁸	CO
MPIC	TRAC ²⁹ /HIRES (GHG)	GHG(CH ₄ , CO ₂ , N ₂ O, SF ₆), NMHC
KIT-IMK ³⁰	UV Photometer und CLD	O ₃
KIT-IMK	PTR-MS ³¹	VOCs - Aceton, Methanol, Azetonitrile
KIT-IMK	Taupunktspiegel und LPAS ³²	H ₂ O, gasförmig und gesamt
KIT-IMK	TDLAS ³³	H ₂ O Isotope, CO ₂ , CH ₄
HZG ³⁴	CVAFS ³⁵	Hg
U-Bern ³⁶	Electrochemical cells	O ₂
DLR-IPA ³⁷	CLD ³⁸	NO, NO ₂ , NO _y

Tabelle A.2: Zielflughäfen der CARIBIC Flüge

Stadt	
Denver	USA
Houston	USA
Orlando	USA
Chicago	USA
Vancouver	Kanada
Toronto	Kanada
Bogota	Kolumbien
Caracas	Venezuela
Buenos Aires	Argentinien
Sao Paulo mit Anschlussflug nach Santiago de Chile	Brasilien bzw. Chile
Kapstadt	Südafrika
Johannesburg	Südafrika
Guangzhou mit Anschlussflug nach Manila	China bzw. Philippinen
Osaka	Japan
Bangkok	Thailand
Kuala Lumpur	Malaysia
Chennai	Indien

In Tabelle A.2 sind alle Städte, die mit CARIBIC angefliegen werden, aufgelistet.

A.2 Flugübersicht

Tabelle A.3: Liste aller CARIBIC Flüge von 2005 bis 2012, auf denen Stickoxide gemessen wurden. Die Flugnummer bezeichnet die Nummer des CARIBIC Flugs. MAA = Chennai, Indien. CPT = Kapstadt, Südafrika. MCO = Orlando, USA. CCS = Caracas, Venezuela. YVR = Vancouver, Kanada. DEN = Denver, USA. ORD = Chicago, USA. KIX = Osaka, Japan. JNB = Johannesburg, Südafrika. BOG = Bogota, Kolumbien. GRU = Sao Paulo, Brasilien. SCL = Santiago de Chile, Chile. CAN = Guangzhou, China.

Flugnummer	Ziel	Start	Landung
2005			
110	FRA - CAN	19.05.2005	20.05.2005
111	CAN - MNL	20.05.2005	20.05.2005
112	MNL - CAN	20.05.2005	20.05.2005
113	CAN - FRA	20.05.2005	21.05.2005
114	FRA - GRU	20.06.2005	21.06.2005
115	GRU - SCL	21.06.2005	21.06.2005
116	SCL - GRU	21.06.2005	21.06.2005
117	GRU - FRA	21.06.2005	22.06.2005
126	FRA - GRU	04.10.2005	05.10.2005
127	GRU - SCL	05.10.2005	05.10.2005
128	SCL - GRU	05.10.2005	05.10.2005
129	GRU - FRA	05.10.2005	06.10.2005
130	FRA - CAN	14.11.2005	15.11.2005
131	CAN - MNL	15.11.2005	15.11.2005
132	MNL - CAN	15.11.2005	15.11.2005
133	CAN - FRA	15.11.2005	16.11.2005

134	FRA - GRU	14.12.2005	15.12.2005
137	GRU - FRA	15.12.2005	16.12.2005
<hr/>			
2006			
138	FRA - GRU	20.02.2006	21.02.2006
139	GRU - SCL	21.02.2006	21.02.2006
140	SLC - GRU	21.02.2006	21.02.2006
141	GRU - FRA	21.02.2006	22.02.2006
142	FRA - GRU	20.03.2006	21.03.2006
143	GRU - SCL	21.03.2006	21.03.2006
144	SLC - GRU	21.03.2006	21.03.2006
145	GRU - FRA	21.03.2006	22.03.2006
146	FRA - CAN	27.04.2006	28.04.2006
147	CAN - MNL	28.04.2006	28.04.2006
148	MNL - CAN	28.04.2006	28.04.2006
149	CAN - FRA	28.04.2006	29.04.2006
150	FRA - CAN	29.05.2006	30.05.2006
151	CAN - MNL	30.05.2006	30.05.2006
152	MNL - CAN	30.05.2006	30.05.2006
153	CAN - FRA	30.05.2006	31.05.2006
154	FRA - CAN	05.07.2006	06.07.2006
155	CAN - MNL	06.07.2006	06.07.2006
156	MNL - CAN	06.07.2006	06.07.2006
157	CAN - FRA	06.07.2006	07.07.2006
158	FRA - CAN	31.07.2006	01.08.2006
159	CAN - MNL	01.08.2006	01.08.2006
160	MNL - CAN	01.08.2006	01.08.2006
161	CAN - FRA	01.08.2006	02.08.2006
162	FRA - CAN	07.09.2006	08.09.2006
163	CAN - MNL	08.09.2006	08.09.2006
164	MNL - CAN	08.09.2006	08.09.2006
165	CAN - FRA	08.09.2006	09.09.2006
166	FRA - CAN	19.10.2006	20.10.2006
167	CAN - MNL	20.10.2006	20.10.2006
168	MNL - CAN	20.10.2006	20.10.2006
169	CAN - FRA	20.10.2006	21.10.2006
170	FRA - CAN	14.11.2006	15.11.2006
171	CAN - MNL	15.11.2006	15.11.2006
172	MNL - CAN	15.11.2006	15.11.2006
173	CAN - FRA	15.11.2006	16.11.2006
174	FRA - CAN	13.12.2006	14.12.2006
175	CAN - MNL	14.12.2006	14.12.2006
176	MNL - CAN	14.12.2006	14.12.2006
177	CAN - FRA	14.12.2006	15.12.2006
<hr/>			
2007			
178	FRA - CAN	05.02.2007	06.02.2007
179	CAN - MNL	06.02.2007	06.02.2007
180	MNL - CAN	06.02.2007	06.02.2007
181	CAN - FRA	06.02.2007	07.02.2007
182	FRA - CAN	06.03.2007	07.03.2007
183	CAN - MNL	07.03.2007	07.03.2007
184	MNL - CAN	07.03.2007	07.03.2007

185	CAN - FRA	07.03.2007	08.03.2007
186	FRA - CAN	18.04.2007	19.04.2007
187	CAN - MNL	19.04.2007	19.04.2007
188	MNL - CAN	19.04.2007	19.04.2007
189	CAN - FRA	19.04.2007	20.04.2007
190	FRA - CAN	22.05.2007	23.05.2007
191	CAN - MNL	23.05.2007	23.05.2007
192	MNL - CAN	23.05.2007	23.05.2007
193	CAN - FRA	23.05.2007	24.05.2007
194	FRA - CAN	21.06.2007	22.06.2007
195	CAN - MNL	22.06.2007	22.06.2007
196	MNL - CAN	22.06.2007	22.06.2007
197	CAN - FRA	22.06.2007	23.06.2007
198	FRA - CAN	17.07.2007	18.07.2007
199	CAN - MNL	18.07.2007	18.07.2007
202	FRA - CAN	14.08.2007	15.08.2007
203	CAN - MNL	15.08.2007	15.08.2007
204	MNL - CAN	15.08.2007	15.08.2007
205	CAN - FRA	15.08.2007	16.08.2007
206	FRA - YYZ	17.09.2007	18.09.2007
207	YYZ - FRA	18.09.2007	18.09.2007
208	FRA - IAH	18.09.2007	18.09.2007
209	IAH - FRA	18.09.2007	19.09.2007
210	FRA - CAN	24.10.2007	25.10.2007
211	CAN - MNL	25.10.2007	25.10.2007
212	MNL - CAN	25.10.2007	25.10.2007
213	CAN - FRA	25.10.2007	26.10.2007
214	FRA - CAN	13.11.2007	14.11.2007
215	CAN - MNL	14.11.2007	14.11.2007
216	MNL - CAN	14.11.2007	14.11.2007
<hr/>			
2008			
<hr/>			
224	FRA - CAN	26.03.2008	27.03.2008
225	CAN - MNL	27.03.2008	27.03.2008
226	MNL - CAN	27.03.2008	27.03.2008
227	CAN - FRA	27.03.2008	28.03.2008
228	FRA - MAA	23.04.2008	23.04.2008
229	MAA - FRA	23.04.2008	24.04.2008
230	FRA - MAA	24.04.2008	24.04.2008
231	MAA - FRA	24.04.2008	25.04.2008
232	FRA - MAA	28.05.2008	28.05.2008
233	MAA - FRA	28.05.2008	29.05.2008
234	FRA - MAA	29.05.2008	29.05.2008
235	MAA - FRA	29.05.2008	30.05.2008
236	FRA - MAA	18.06.2008	18.06.2008
237	MAA - FRA	18.06.2008	19.06.2008
238	FRA - MAA	19.06.2008	19.06.2008
239	MAA - FRA	19.06.2008	20.06.2008
240	FRA - MAA	15.07.2008	15.07.2008
241	MAA - FRA	15.07.2008	16.07.2008
242	FRA - DEN	16.07.2008	16.07.2008

243	DEN - FRA	16.07.2008	17.07.2008
244	FRA - MAA	13.08.2008	13.08.2008
245	MAA - FRA	13.08.2008	14.08.2008
246	FRA - MAA	14.08.2008	14.08.2008
247	MAA - FRA	14.08.2008	15.08.2008
248	FRA - MAA	10.09.2008	10.09.2008
249	MAA - FRA	10.09.2008	11.09.2008
250	FRA - MAA	11.09.2008	11.09.2008
251	MAA - FRA	11.09.2008	12.09.2008
252	FRA - MAA	15.10.2008	15.10.2008
253	MAA - FRA	15.10.2008	16.10.2008
254	FRA - MAA	14.11.2008	14.11.2008
255	MAA - FRA	14.11.2008	15.11.2008
256	FRA - MAA	15.11.2008	15.11.2008
257	MAA - FRA	15.11.2008	16.11.2008
258	FRA - MAA	11.12.2008	11.12.2008
259	MAA - FRA	11.12.2008	12.12.2008
260	FRA - MAA	12.12.2008	12.12.2008
261	MAA - FRA	12.12.2008	13.12.2008
<hr/>			
2009			
<hr/>			
264	FRA - MCO	12.03.2009	12.03.2009
265	MCO - FRA	13.03.2009	13.03.2009
266	FRA - CCS	22.04.2009	22.04.2009
267	CCS - FRA	22.04.2009	23.04.2009
268	FRA - YVR	23.04.2009	23.04.2009
269	YVR - FRA	23.04.2009	24.04.2009
270	FRA - DEN	26.05.2009	26.05.2009
271	DEN - FRA	26.05.2009	27.05.2009
272	FRA - KIX	27.05.2009	27.05.2009
273	KIX - FRA	28.05.2009	28.05.2009
274	FRA - CCS	23.06.2009	23.06.2009
275	CCS - FRA	23.06.2009	24.06.2009
278	FRA - CCS	22.07.2009	22.07.2009
279	CCS - FRA	22.07.2009	23.07.2009
280	FRA - YVR	23.07.2009	23.07.2009
281	YVR - FRA	23.07.2009	24.07.2009
282	FRA - CCS	26.08.2009	26.08.2009
283	CCS - FRA	26.08.2009	27.08.2009
284	FRA - YVR	27.08.2009	27.08.2009
285	YVR - FRA	27.08.2009	28.08.2009
286	FRA - CCS	23.09.2009	23.09.2009
287	CCS - FRA	23.09.2009	24.09.2009
288	FRA - YVR	24.09.2009	24.09.2009
289	YVR - FRA	24.09.2009	25.09.2009
290	FRA - CPT	27.10.2009	28.10.2009
291	CPT - FRA	28.10.2009	29.10.2009
292	FRA - ORD	29.10.2009	29.10.2009
293	ORD - FRA	29.10.2009	30.10.2009
<hr/>			
2010			
<hr/>			
294	FRA - FRA	20.04.2010	20.04.2010

295	FRA - FRA	16.05.2010	16.05.2010
296	FRA - FRA	19.05.2010	19.05.2010
297	FRA - CCS	22.06.2010	22.06.2010
298	CCS - FRA	22.06.2010	23.06.2010
299	FRA - KIX	23.06.2010	23.06.2010
300	KIX - FRA	24.06.2010	24.06.2010
301	FRA - CCS	27.07.2010	27.07.2010
302	CCS - FRA	27.07.2010	28.07.2010
303	FRA - KIX	28.07.2010	28.07.2010
304	KIX - FRA	29.07.2010	29.07.2010
305	FRA - CCS	25.08.2010	25.08.2010
306	CCS - FRA	25.08.2010	26.08.2010
307	FRA - KIX	26.08.2010	26.08.2010
308	KIX - FRA	27.08.2010	27.08.2010
309	FRA - CCS	22.09.2010	22.09.2010
310	CCS - FRA	22.09.2010	23.09.2010
311	FRA - KIX	23.09.2010	23.09.2010
312	KIX - FRA	24.09.2010	24.09.2010
313	FRA - CCS	20.10.2010	20.10.2010
314	CCS - FRA	20.10.2010	21.10.2010
315	FRA - KIX	21.10.2010	21.10.2010
316	KIX - FRA	22.10.2010	22.10.2010
317	FRA - JNB	14.11.2010	15.11.2010
318	JNB - FRA	15.11.2010	16.11.2010
319	FRA - BOG	16.11.2010	17.11.2010
321	FRA - CPT	12.12.2010	13.12.2010
322	CPT - FRA	13.12.2010	14.12.2010
323	FRA - BOG	14.12.2010	15.12.2010
324	BOG - FRA	15.12.2010	15.12.2010
<hr/>			
2011			
325	FRA - JNB	18.01.2011	19.01.2011
326	JNB - FRA	19.01.2011	20.01.2011
327	FRA - BOG	20.01.2011	21.01.2011
328	BOG - FRA	21.01.2011	21.01.2011
329	FRA - CPT	24.02.2011	25.02.2011
330	CPT - FRA	25.02.2011	26.02.2011
331	FRA - KIX	26.02.2011	27.02.2011
332	KIX - FRA	27.02.2011	27.02.2011
333	FRA - CPT	20.03.2011	21.03.2011
334	CPT - FRA	21.03.2011	22.03.2011
335	FRA - BOG	22.03.2011	23.03.2011
336	BOG - FRA	23.03.2011	23.03.2011
337	FRA - CCS	18.04.2011	18.04.2011
338	CCS - FRA	18.04.2011	19.04.2011
339	FRA - YVR	19.04.2011	19.04.2011
340	YVR - FRA	19.04.2011	20.04.2011
345	FRA - YVR	15.06.2011	15.06.2011
346	YVR - FRA	15.06.2011	16.06.2011
347	FRA - BOG	16.06.2011	17.06.2011

348	BOG - FRA	17.06.2011	17.06.2011
349	FRA - CCS	20.07.2011	20.07.2011
350	CCS - FRA	20.07.2011	21.07.2011
351	FRA - YVR	21.07.2011	21.07.2011
352	YVR - FRA	21.07.2011	22.07.2011
353	FRA - CCS	16.08.2011	16.08.2011
354	CCS - FRA	16.08.2011	17.08.2011
355	FRA - YVR	17.08.2011	17.08.2011
356	YVR - FRA	17.08.2011	18.08.2011
357	FRA - CCS	20.09.2011	20.09.2011
358	CCS - FRA	20.09.2011	21.09.2011
359	FRA - YVR	21.09.2011	21.09.2011
360	YVR - FRA	21.09.2011	22.09.2011
361	FRA - CCS	24.10.2011	24.10.2011
362	CCS - FRA	24.10.2011	25.10.2011
363	FRA - YVR	25.10.2011	25.10.2011
364	YVR - FRA	25.10.2011	26.10.2011
<hr/>			
2012			
<hr/>			
373	FRA - MAA	16.01.2012	16.01.2012
374	MAA - FRA	16.01.2012	17.01.2012
375	FRA - CCS	17.01.2012	17.01.2012
376	CCS - FRA	17.01.2012	18.01.2012
377	FRA - MAA	06.03.2012	06.03.2012
379	FRA - CCS	07.03.2012	07.03.2012

A.3 Streudiagramme von CO und NO/NO_y

Die folgenden Abbildungen A.1 bis A.8 zeigen Streudiagramme von NO zu NO_y Verhältnissen und CO in unterschiedlichen Regionen, eingeteilt in Jahreszeiten. Die dargestellten Informationen finden sich auch in Abschnitt 5.4.2 in den Abbildungen 5.22 bis 5.29, allerdings als Streudiagramme von NO_y und CO, mit farbcodiertem NO/NO_y Verhältnis. In den folgenden Darstellungen ist die Abhängigkeit von NO/NO_y und CO klarer zu erkennen.

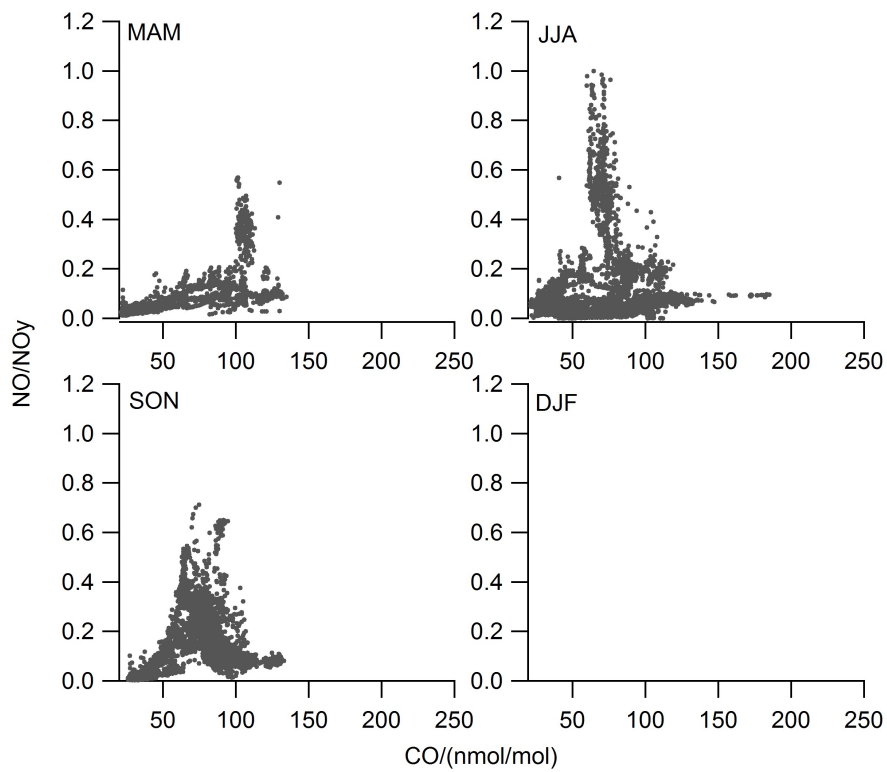


Abbildung A.1: Nordamerika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

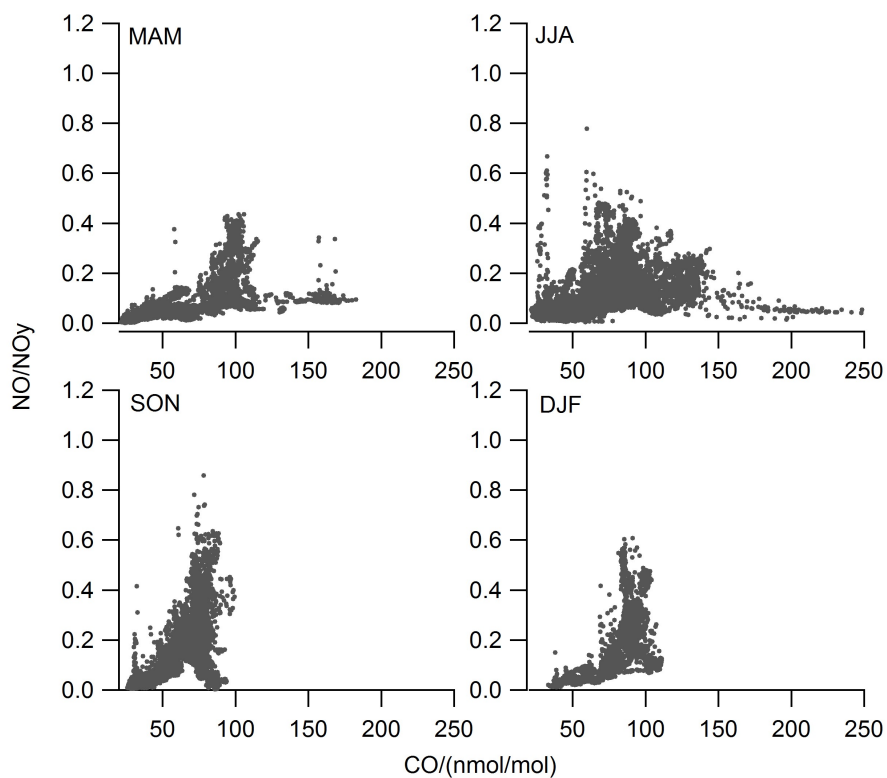


Abbildung A.2: Nordatlantik: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

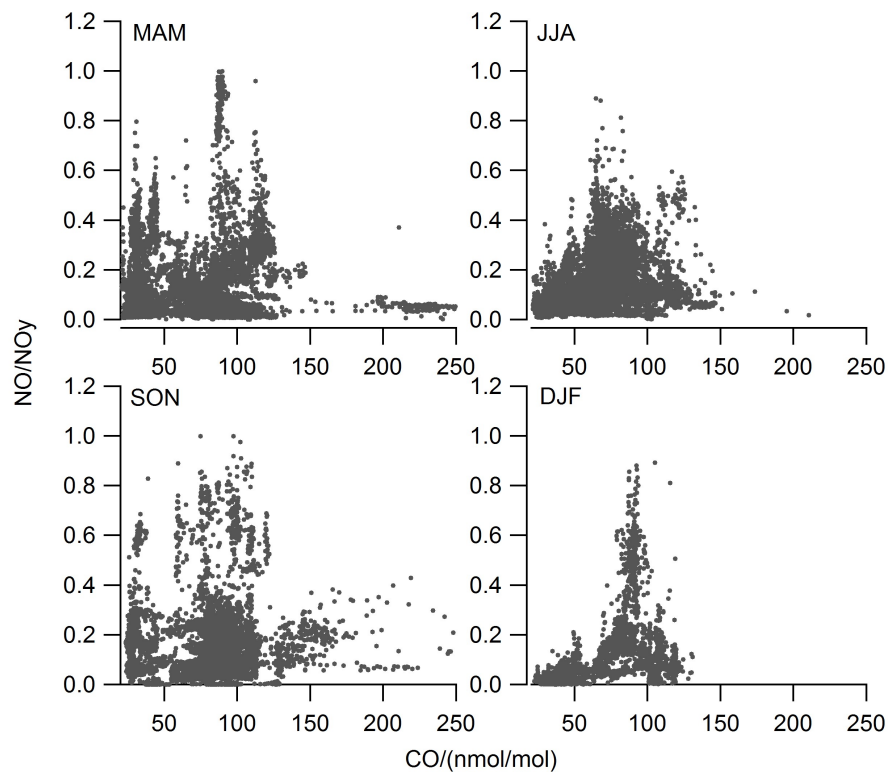


Abbildung A.3: Europa: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

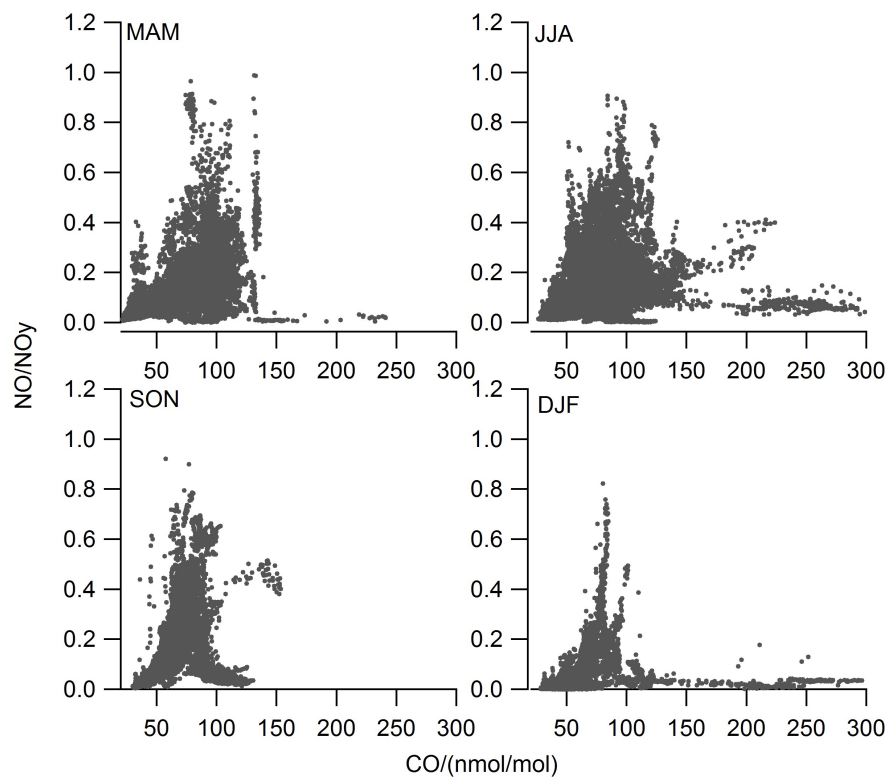


Abbildung A.4: Nordasien: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

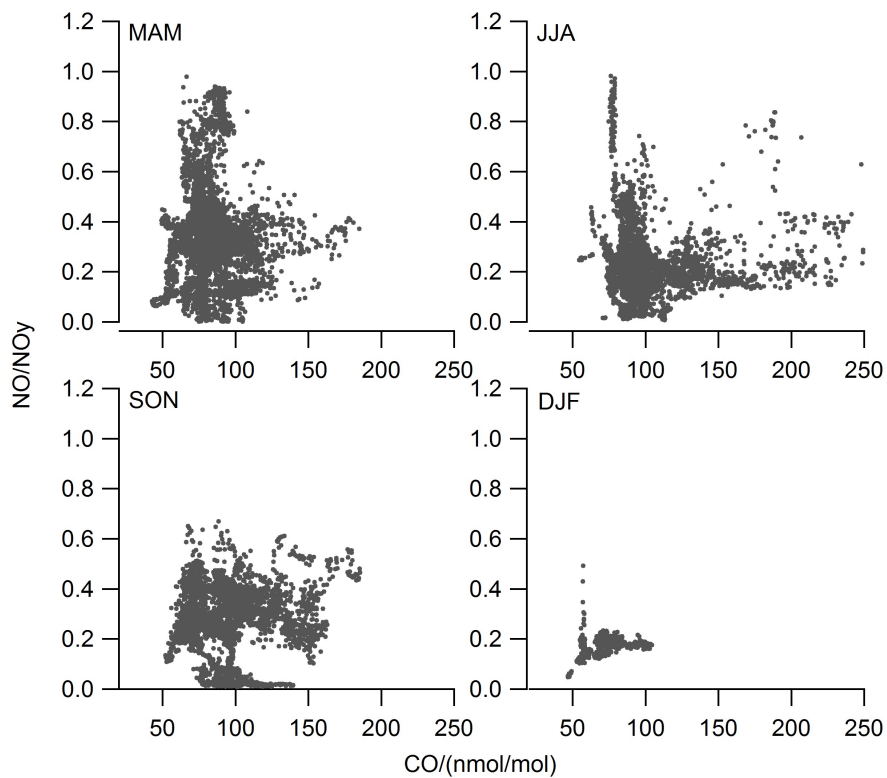


Abbildung A.5: Südasien: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

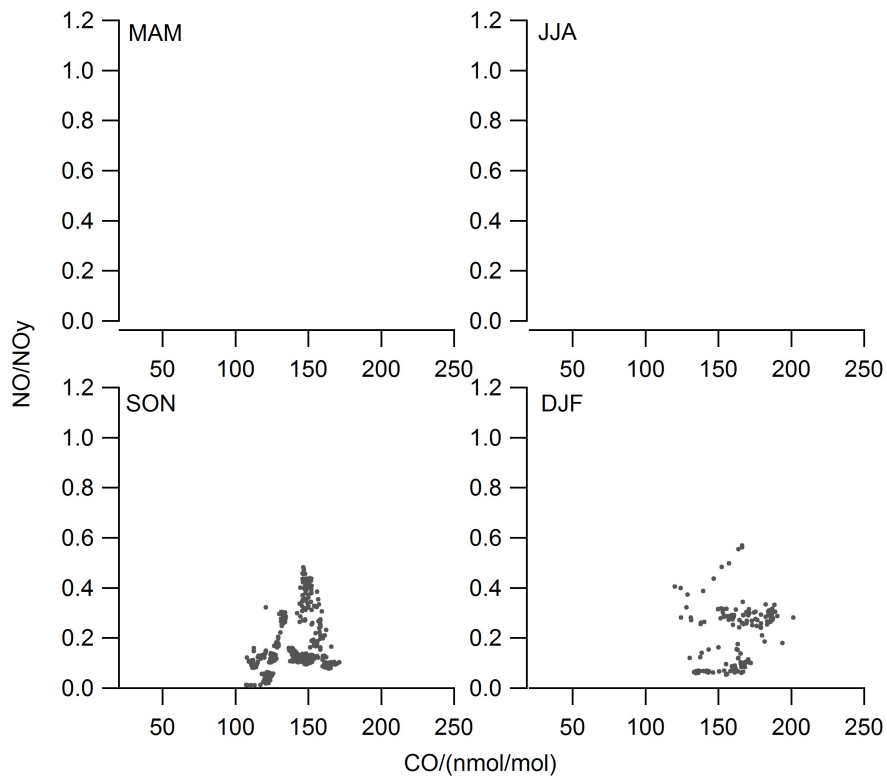


Abbildung A.6: Afrika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

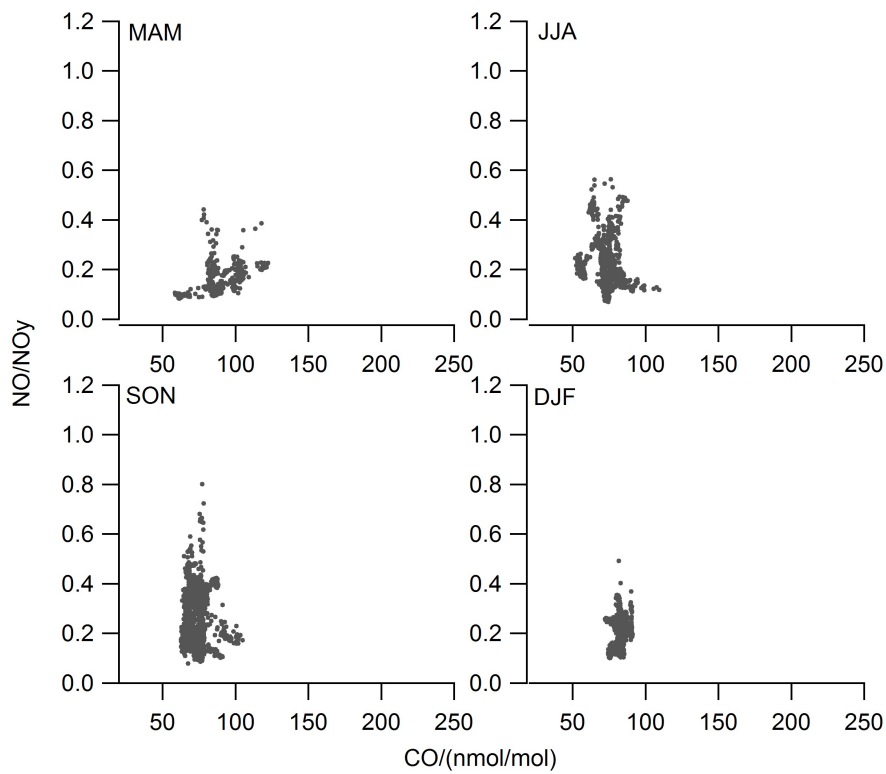


Abbildung A.7: Südatlantik: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

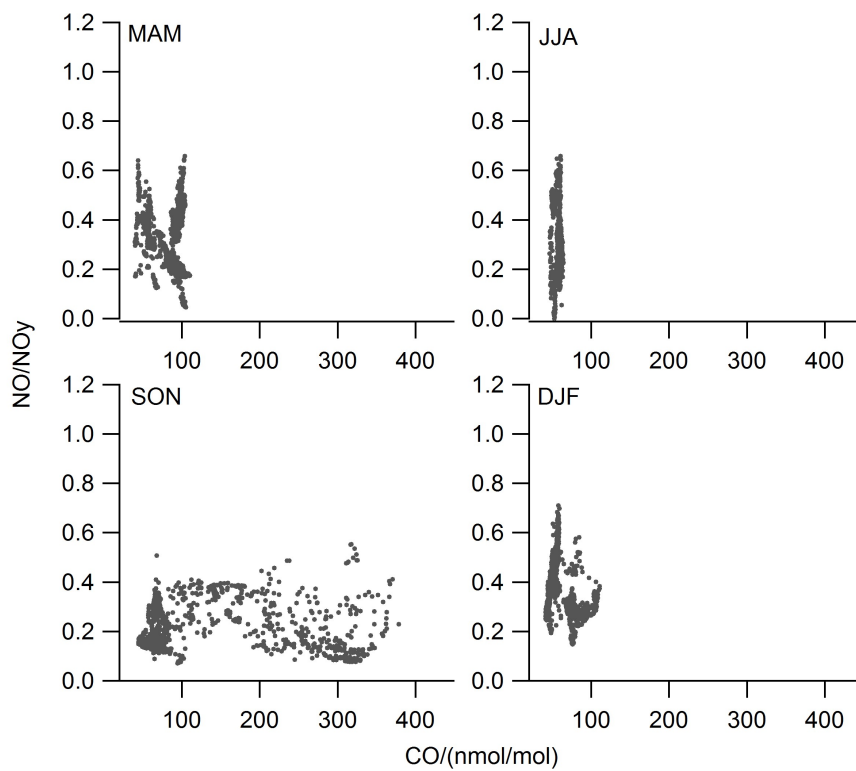


Abbildung A.8: Südamerika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.

Abbildungsverzeichnis

1.1	A340-600 mit CARIBIC-Einlassmast und Messcontainer.	4
2.1	Verlauf des vertikalen Temperaturprofils der Atmosphäre mit der Höhe. Berechnet mit dem MSISE-90 Modell für den 1.1.2000 (grün) und für den 1.6.2000 (lila) bei 45°N und 12°E. Aufgrund der Saisonalität der Strahlungscharakteristika weist das Temperaturprofil einen Jahresgang auf.	8
2.2	Globale atmosphärische Zirkulation. Zur Verfügung gestellt vom Space Science and Engineering center der University of Wisconsin-Madison (http://cimss.ssec.wisc.edu/sage/oceanography/lesson3/concepts.html)	9
2.3	Globaler Massenaustausch durch die Tropopause (aus: Stohl et al. (2003), Nachdruck mit Genehmigung durch John Wiley & Sons, Inc.).	11
2.4	Schematische Darstellung der wichtigsten Stickoxidreaktionen in der oberen Troposphäre.	16
2.5	NO _y Profile über Nordamerika (aus: Singh et al. (2007), leicht veränderter Nachdruck mit Genehmigung durch John Wiley & Sons, Inc.).	16
2.6	Ozonproduktions- und abbauraten der oberen Troposphäre der mittleren Breiten, berechnet mit einem photochemischen Boxmodell (Nachdruck aus: Grooß et al. (1998), mit Genehmigung durch Elsevier).	22
3.1	CARIBIC Flugrouten von Mai 2005 bis März 2012.	24
3.2	Offener Luftfrachtcontainer mit CARIBIC Messinstrumenten (Quelle: S. Weber).	28
3.3	Gasflussschema CLD SR 79501 (in Anlehnung an: ECO PHYSICS Handbuch, 2000).	29
3.4	Schematische Darstellung des Verlaufs der Einlassleitungen im Flugzeugrumpf.	31
3.5	Einlassmast (aus: Brenninkmeijer et al. (2007))	32
3.6	Gasflussschema des CARIBIC NO _y Messsystems.	33
3.7	Druckabhängige Gesamtaufenthaltszeiten der Probenluft vom Einlassmast bis zum CLD.	34
3.8	Bestimmung der Konversionseffizienz von NO ₂ mittels eines Goldkonverters.	38
3.9	NO ₂ Konversionseffizienz des Goldkonverters im NO _y -Kanal in Abhängigkeit vom Druck.	38
3.10	Extrapolation der HK Zählraten bei Beaufschlagung mit Nullluft.	40
3.11	Ergebnisse der Offsetbestimmungen im NO _y -Kanal einiger Flüge zwischen Juni und September 2011.	41
3.12	Offsets im NO _y -Kanal für die Flüge zwischen Oktober 2010 und Oktober 2011.	41
3.13	Zählraten im NO/NO ₂ - und NO _y -Kanal mit schematischer Darstellung der Mittelwertbildung und des Untergrunds.	42
3.14	Rohdaten der Zählereignisse für einen Flug am 16. Jan 2012 von Frankfurt nach Chennai/Indien.	43
3.15	NO, NO ₂ und NO _y Mischungsverhältnisse, bestimmt auf dem Flug am 16. Jan 2012 von Frankfurt nach Chennai/Indien.	44
3.16	Unsicherheit des Volumenmischungsverhältnisses des NO-Kalibriergases.	46
3.17	Unsicherheit bei der Bestimmung der Instrumentempfindlichkeit in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis des Kalibriergases.	47

3.18	Relative Messunsicherheit von NO, NO _y und NO ₂	49
3.19	Anteile der einzelnen Fehler (NAN, Offset, Vorkammerzählrate, Hauptkammerzählrate und Empfindlichkeit) an dem Gesamtfehler des NO Mischungsverhältnisses (δNO).	50
3.20	Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO _{yc} und NO Mischungsverhältnisses und KE _{NO_y}) am Gesamtfehler der NO _y Messung (δNO_y).	51
3.21	Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO _c Mischungsverhältnisses und KE _{NO₂}) am Gesamtfehler der NO ₂ Messung (Messung nachts; δNO_{2n}).	51
3.22	Anteile der einzelnen Größen (Bestimmung des NO _c und NO Mischungsverhältnisses und KE _{NO₂}) am Gesamtfehler der NO ₂ Messung (Messung tagsüber; δNO_{2d}).	52
4.1	Metcon Blue Light Photolysekonverter im CARIBIC-Stickoxid-Einschub.	55
4.2	Schematischer Aufbau des Blue Light Photolysekonverters (modifiziert nach: Buhr (2007)).	56
4.3	Druckabhängige NO ₂ Konversionseffizienzen. Experimentell bestimmt zwischen November 2009 und Februar 2012.	58
4.4	Konversionseffizienz des BLC in Abhängigkeit der Aufenthaltszeit in der Photolysekammer (Daten aus: Del Negro et al. (1999); Dias-Lalcaca et al. (1998); Ridley et al. (2000); Schlager et al. (1997); Ridley et al. (1994); Harder et al. (1997). Zitiert nach: Ryerson et al. (2000).	59
4.5	Arbeitsbereich des NO ₂ Konverters, NO ₂ -Quantenausbeute und Wirkungsquerschnitte verschiedener Gase. Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeute aus Sander et al. (2011).	61
4.6	Lebensdauer thermisch instabiler Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur.	63
4.7	Zerfall interferierender Spezies zu NO ₂ in % als Funktion der Temperatur.	63
4.8	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Querempfindlichkeit von HNO ₃ . Gasflussschema plus HNO ₃ Quelle und Filter.	65
4.9	Abhängigkeit der Photolyserate von NO ₂ J1 vom Sonnenzenitwinkel für verschiedene Albedos, in 11 km Höhe.	68
4.10	Mischungsverhältnisse von NO, NO ₂ , NO _x (NO ₂ +NO) und NO ₂ [*] während des Flugs 377 von Frankfurt nach Chennai am 6. März 2012.	70
4.11	Mischungsverhältnisse von NO, NO ₂ , NO _x (NO ₂ +NO) und NO ₂ [*] während des Flugs 379 von Frankfurt nach Chennai am 7. März 2012.	70
4.12	Flug 377: Streudiagramme von berechnetem NO ₂ (NO ₂ [*]) und gemessenem NO ₂ sowie berechnetem NO _x (NO _x [*] =NO+NO ₂ [*]) und gemessenem NO _x (NO+NO ₂).	71
4.13	Flug 379: Streudiagramme von berechnetem NO ₂ (NO ₂ [*]) und gemessenem NO ₂ sowie berechnetem NO _x (NO _x [*] =NO+NO ₂ [*]) und gemessenem NO _x (NO+NO ₂).	71
4.14	F377: NO ₂ /NO ₂ [*] in Abhängigkeit des NO und des O ₃ Mischungsverhältnisses.	75
4.15	F379: NO ₂ /NO ₂ [*] in Abhängigkeit des NO und des O ₃ Mischungsverhältnisses.	75
5.1	CARIBIC Flugrouten und Regionsboxen	78
5.2	Streudiagramm von O ₃ (A. Zahn, KIT) gegen CO (D. Scharffe, MPI). Alle Messwerte der Wintermonate von 2005 bis 2012.	81
5.3	Streudiagramm von O ₃ (A. Zahn, KIT) gegen NO _y . Alle Messwerte der Wintermonate von 2005 bis 2012.	81
5.4	Flug im Juni 2008 von Chennai nach Frankfurt. Streudiagramm der PV (P. v. Velthoven, KNMI) gegen NO _y	82
5.5	Berechnete PV (P. v. Velthoven, KNMI) entlang des Flugwegs aller CARIBIC Flugbewegungen in Abhängigkeit von der geographischen Breite.	83
5.6	Geographische NO _y Verteilung in der Troposphäre und in der Stratosphäre.	85
5.7	Geographische Verteilung von gemessenen troposphärischen und stratosphärischen NO Mischungsverhältnissen.	86

5.8	Mittelwerte und Mediane der NO_y Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische Luftmassen ($\text{PVU} > 2$).	87
5.8	Mittelwerte und Mediane der NO_y Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische Luftmassen ($\text{PVU} > 2$).	88
5.9	Mittelwerte und Mediane der NO Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische Luftmassen ($\text{PVU} > 2$).	91
5.9	Mittelwerte und Mediane der NO Mischungsverhältnisse aller Regionen für troposphärische Luftmassen ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische Luftmassen ($\text{PVU} > 2$).	92
5.10	Jahresgang der NO_y und NO Mischungsverhältnisse in Europa und die Anzahl der Messwerte.	96
5.11	Jahresgang der NO_y und NO Mischungsverhältnisse in Nordasien und die Anzahl der Messwerte.	99
5.12	Siebenjährige Zeitreihe mit NO_y Monatsmittelwerten in Europa und Anzahl der Messpunkte.	100
5.13	Siebenjährige Zeitreihe mit NO Monatsmittelwerten in Europa und Anzahl der Messpunkte.	101
5.14	Jahresgang der NO_y und NO Mischungsverhältnisse über dem Nordatlantik und die Anzahl der Messwerte.	102
5.15	Jahresgang der NO_y Mischungsverhältnisse (a) über Nordamerika, sowie die Anzahl der Messwerte (b).	103
5.16	Flüge von Frankfurt nach Caracas im Juli 2009 und 2010 mit dazugehörigen Trajektorien.	104
5.17	Flüge von Frankfurt nach Denver im Juli 2008 und 2009 mit dazugehörigen Trajektorien.	105
5.18	Jahresgang der NO_y und NO Konzentrationen über Südasien und die Anzahl der Messpunkte.	107
5.19	NO_y Mischungsverhältnisse auf einem Flug von Ghuangzhou nach Frankfurt am 19. Oktober 2006.	109
5.20	Korrelation von CO und NO_y auf einem Flug von Ghuangzhou nach Frankfurt am 19. Oktober 2006.	109
5.21	Fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (P. v. Velthoven, KNMI) für einen Teilabschnitt des Flugs am 20. Oktober 2006 von Ghuangzhou nach Frankfurt und MODIS Firemap vom 15.-16.10.2006.	110
5.22	Streudiagramme von CO und NO_y in Nordamerika für die einzelnen Jahreszeiten.	112
5.23	Streudiagramme von CO und NO_y über dem Nordatlantik für die einzelnen Jahreszeiten.	112
5.24	Streudiagramme von CO und NO_y in Europa für die einzelnen Jahreszeiten.	113
5.25	Streudiagramme von CO und NO_y in Nordasien für die einzelnen Jahreszeiten.	114
5.26	Streudiagramme von CO und NO_y in Südasien für die einzelnen Jahreszeiten.	114
5.27	Streudiagramme von CO und NO_y über dem Südatlantik für die einzelnen Jahreszeiten.	115
5.28	Streudiagramme von CO und NO_y in Südamerika für die einzelnen Jahreszeiten.	116
5.29	Streudiagramme von CO und NO_y in Afrika für die einzelnen Jahreszeiten.	116
5.30	CO - NO_y Streudiagramme von CARIBIC Messungen zwischen Okt. 2005 und Apr. 2007, bei denen Luftmassen aus der Grenzschicht detektiert wurden.	117

5.31	NO/NO _y in den Regionen Nordamerika, Nordatlantik, Europa, Nordasien und Südatlantik bei CO < 50 nmol/mol (grau), CO 50 - 120nmol/mol (rot) und CO > 120 nmol/mol (schwarz).	118
5.32	CARIBIC (2005-2012) und NOXAR (1995/1996) Flugrouten sowie die Vergleichsregionen.	120
5.33	Vergleich der bei NOXAR und der bei CARIBIC gemessenen NO Mischungsverhältnisse.	121
5.34	Vergleich der bei MOZAIC und der bei CARIBIC gemessenen NO _y Mischungsverhältnisse.	123
6.1	Änderungen im Strahlungsantrieb, hervorgerufenen durch den Flugverkehr (leicht veränderter Nachdruck aus: Lee et al. (2009), mit Genehmigung durch Elsevier).	126
6.2	NO und NO _y Mischungsverhältnisse während eines Flugs von Frankfurt nach Denver im Juli 2008. Durchflogene Flugzeugabgase sind als kurzzeitige Erhöhungen der NO und NO _y Mischungsverhältnisse zu erkennen.	128
6.3	Flug von Frankfurt nach Denver im Juli 2008. Vergrößerung aus Abbildung 6.2.	129
6.4	Flugroute von Frankfurt nach Denver im Juli 2008 mit Informationen über Blitze während des Flugs. Die Blitzpositionsdaten stammen vom World Wide Lightning Location Network (http://wwlln.net).	129
6.5	Vertikalschnitt der über alle Längengrade aufsummierten NO _x Emissionen am 16. Juni 2002 im AERO2K Kataster.	131
6.6	Jahresgang der durchschnittlichen NO _x Emissionen im AERO2K Kateaster.	132
6.7	Rückwärtstrajektorien (P. v. Velthoven, KNMI) entlang des Flugs am 17.09.2007 von Frankfurt nach Toronto. Abbildung abzurufen unter http://www.knmi.nl/samenw/campaign_support/CARIBIC/	134
6.8	Schematische Darstellung zur Aufnahme von Flugverkehrs-NO _x in ein Luftpaket entlang von Trajektorien im AERO2K Kataster. Dunkelblaue Gitterzelle: NO _x Emission vorhanden. Grüne Punkte: Trajektorienpositionen.	135
6.9	CARIBIC Flug (Flugroute in schwarz) im März 2006 von Frankfurt nach Sao Paulo mit dazugehörigen fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (grau). Die AERO2K-NO _x Emission (g pro Aufenthaltsdauer t _{ad}) entlang der Trajektorien in den jeweiligen Gitterzellen, die NO _x Emissionen enthalten, sind farb- und größencodiert.	139
6.10	Zeitreihe von CARIBIC-NO _y (schwarz), AERO2K-NO _y (blau) und deren Verhältnis (rot) entlang des Flugs im März 2006 von Frankfurt nach Sao Paulo.	139
6.11	CARIBIC Flug (Flugroute in schwarz) im September 2007 von Frankfurt nach Toronto mit dazugehörigen fünf-Tage-Rückwärtstrajektorien (grau). Die AERO2K-NO _x Emission (g pro Aufenthaltsdauer t _{ad}) entlang der Trajektorien in den jeweiligen Gitterzellen, die NO _x Emissionen enthalten, sind farb- und größencodiert.	140
6.12	Zeitreihe von CARIBIC-NO _y (schwarz), AERO2K-NO _y (blau) und deren Verhältnis (rot) entlang des Flugs im September 2007 von Frankfurt nach Toronto.	141
6.13	AERO2K-NO _y in nmol/mol entlang der CARIBIC Flugwege.	142
6.14	Jahresgänge von AERO2K-NO _y in nmol/mol entlang der CARIBIC Flugwege in den einzelnen Regionen.	143
6.15	Verhältnis NO _{yAERO2K} /NO _{yCARIBIC} . Links: Werte < 2 PVU. Rechts: Werte > 2 PVU.	144
6.16	NO _{yAERO2K} /NO _{yCARIBIC} Verhältnisse in den einzelnen Regionen. Die Standardabweichungen sind in Tabelle 6.4 angegeben.	146
6.17	Mittelwerte und Mediane der berechneten NO _x * Mischungsverhältnisse der Regionen Europa und Nordatlantik für troposphärische Luftmassen (PVU < 2). NO _x * = NO gemessen + NO ₂ berechnet (unter Annahme eines einfachen photostationären Gleichgewichts). Rote Sterne: Mittelwerte. Boxplots enthalten den Median Q _{0,5} , die Quartile Q _{0,25} sowie Q _{0,75} und die Dezile Q _{0,1} sowie Q _{0,9}	149

6.18	Verhältnis von $\text{NO}_x^*_{\text{CARIBIC}}$ zu $\text{NO}_x_{\text{AERO2K}}$. CARIBIC-NO_x^* ist die Summe aus gemessenem NO und berechnetem NO_2 . $\text{NO}_x_{\text{AERO2K}}$ ist der als NO_x vorliegende Teil vom AERO2K-NO_y	149
A.1	Nordamerika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	166
A.2	Nordatlantik: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	166
A.3	Europa: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	167
A.4	Nordasien: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	167
A.5	Südasiens: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	168
A.6	Afrika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	168
A.7	Südatlantik: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	169
A.8	Südamerika: Streudiagramm des CO Mischungsverhältnisses vs. dem NO/NO_y Verhältnis für die einzelnen Jahreszeiten.	169

Tabellenverzeichnis

2.1	Globale atmosphärische Stickoxidquellen. (Werte aus: Olivier et al. (2005); Benkovitz et al. (1996); Eyers et al. (2005); Martin et al. (2006); Grewe und Dameris (1996); Stohl et al. (2003). Zitiert nach: Schumann und Huntrieser (2007).)	14
3.1	Aufenthaltszeiten in den Einlassleitungen	32
3.2	Aufenthaltszeiten in den Leitungen innerhalb des Instruments	34
3.3	Relative Messunsicherheiten von NO_y , NO_2 und NO aus Abbildung 3.18	49
4.1	$\text{NO}_2/\text{NO}_2^*$ Verhältnisse aus der Literatur und von CARIBIC.	72
4.2	Fehler bei der NO_2 Messung und der NO_2 Berechnung für Flug 377 und 379.	73
5.1	Einteilung der Regionsboxen	80
5.2	Mittlere NO_y Mischungsverhältnisse in $\text{nmol/mol} \pm \text{Standardabweichung } (\bar{x} \pm \sigma)$, Median ($Q_{0,5}$) und Anzahl der Messpunkte n (1 Messpunkt = 10 s MW) für troposphärische ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische ($\text{PVU} > 2$) Luft.	89
5.3	Mittlere NO Mischungsverhältnisse in $\text{nmol/mol} \pm \text{Standardabweichung } (\bar{x} \pm \sigma)$, Median ($Q_{0,5}$) und Anzahl der Messpunkte n (1 Messpunkt = 10 s MW) für troposphärische ($\text{PVU} < 2$) und stratosphärische ($\text{PVU} > 2$) Luft.	93
5.4	Stickoxidmischungsverhältnisse in nmol/mol aus der Literatur.	94
5.5	NO zu NO_y Verhältnisse.	119
5.6	NO Mittelwerte (\bar{x}), Mediane ($Q_{0,5}$) in nmol/mol und Abweichung der NOXAR Werte von CARIBIC Werten in % für Daten mit $\text{PVU} < 2$.	121
5.7	Anzahl der in Tabelle 5.6 einfließenden NO Datenpunkte.	122
5.8	NO_y Mittelwerte (\bar{x}), Mediane ($Q_{0,5}$) in nmol/mol und Abweichung der MOZAIC Werte von CARIBIC Werten in %	123
5.9	Anzahl der in Tabelle 5.8 einfließenden Datenpunkte.	124
6.1	Repräsentative Monate und Tage im AERO2K Kataster (aus: Eyers et al. (2005)).	131
6.2	Zurückgelegte Strecke, Treibstoffverbrauch und Emissionen im AERO2K Kataster (aus: Eyers et al. (2005)).	132
6.3	Anzahl der Flüge pro Strecke, die zur Auswertung herangezogen wurden.	137
6.4	$\text{NO}_{y\text{AERO2K}}/\text{NO}_{y\text{CARIBIC}}$ Verhältnisse bei $\text{PVU} < 2$, $\text{PVU} > 2$ und gesamt. n : Anzahl der Messpunkte (1 Messpunkt = 3 min MW). \bar{x} gibt den Mittelwert, σ die Standardabweichung an.	147
A.1	CARIBIC: Partner, Instrumente und gemessene Parameter	159
A.2	Zielflughäfen der CARIBIC Flüge	160
A.3	Liste aller CARIBIC Flüge von 2005 bis 2012, auf denen Stickoxide gemessen wurden.	160

Literaturverzeichnis

ACARE (2011). ACARE Flightpath 2050.

Airbus (2012). Global Market Forecast 2012-2031.

Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Pätz, H.-W., Schäfer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A., und Platt, U. (2003). OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D4):PHO 3–1–PHO 3–17.

Alvarado, M. J., Logan, J. A., Mao, J., Apel, E., Riemer, D., Blake, D., Cohen, R. C., Min, K.-E., Perring, A. E., Browne, E. C., Wooldridge, P. J., Diskin, G. S., Sachse, G. W., Fuelberg, H., Sessions, W. R., Harrigan, D. L., Huey, G., Liao, J., Case-Hanks, A., Jimenez, J. L., Cubison, M. J., Vay, S. A., Weinheimer, A. J., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Flocke, F. M., Pollack, I. B., Wennberg, P. O., Kurten, A., Crouse, J., Clair, J. M. S., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Yantosca, R. M., Carouge, C. C., und Le Sager, P. (2010). Nitrogen oxides and PAN in plumes from boreal fires during ARCTAS-B and their impact on ozone: an integrated analysis of aircraft and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10(6):15325–15377.

Andreae, M. O. und Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cy.*, 15(4):955–966.

Andrés-Hernández, M. D., Kartal, D., Reichert, L., Burrows, J. P., Meyer Arnek, J., Lichtenstern, M., Stock, P., und Schlager, H. (2009). Peroxy radical observations over West Africa during AMMA 2006: photochemical activity in the outflow of convective systems. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(11):3681–3695.

Appenzeller, C., Holton, J. R., und Rosenlof, K. H. (1996). Seasonal variation of mass transport across the tropopause. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101h(D10):15071–15078.

Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Jenkin, M., Rossi, M., und Troe, J. (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:1461–1738.

Avallone, L. M., Toohey, D. W., Schauffler, S. M., Pollock, W. H., Heidt, L. E., Atlas, E. L., und Chan, K. R. (1995). In situ measurements of BrO During AASE II. *Geophys. Res. Lett.*, 22(7):831–834.

Ayers, G. P. und Gras, J. L. (1980). Ammonia gas concentrations over the Southern Ocean. *Nature*, 284(5756):539–540.

Baehr, J., Schlager, H., Ziereis, H., Stock, P., van Velthoven, P., Busen, R., Ström, J., und Schumann, U. (2003). Aircraft observations of NO, NO_y, CO, and O₃ in the upper troposphere from 60°N to 60°S - Interhemispheric differences at midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 30(11):–.

- Baker, A. K., Schuck, T. J., Slemr, F., van Velthoven, P., Zahn, A., und Brenninkmeijer, C. A. M. (2011). Characterization of non-methane hydrocarbons in Asian summer monsoon outflow observed by the CARIBIC aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(2):503–518.
- Baughcum, S., Tritz, T., Henderson, S., und Pickett, D. (1996). Scheduled Civil Aircraft Emission Inventories for 1992: Database Development and Analysis. *NASA, Langley Research Center, Hampton, VA, USA*, (NASA/CR-1996-4700).
- Benkovitz, C. M., Scholtz, M. T., Pacyna, J., Tarrasón, L., Dignon, J., Voldner, E. C., Spiro, P. A., Logan, J. A., und Graedel, T. E. (1996). Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, 101(D22):29239–29253.
- Berntsen, T., T. K. und Isaksen, I. S. A. (1999). Effects of lightning and convection on changes in tropospheric ozone due to NO_x emissions from aircraft. *Tellus B*, 51(4):766–788.
- Bethan, S., Vaughan, G., und Reid, S. J. (1996). A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 122(532):929–944.
- Birner, T. und Bönisch, H. (2011). Residual circulation trajectories and transit times into the extratropical lowermost stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(2):817–827.
- Boeing (2012). Boeing Current Market Outlook 2012-2031.
- Bollinger, M. J., Sievers, R. E., Fahey, D. W., und Fehsenfeld, F. C. (1983). Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and n-propyl nitrate to nitric oxide by a gold-catalyzed reduction with carbon monoxide. *Anal. Chem.*, 55(12):1980–1986.
- Bradshaw, J., Davis, D., Crawford, J., Chen, G., Shetter, R., Müller, M., Gregory, G., Sachse, G., Blake, D., Heikes, B., Singh, H., Mastromarino, J., und Sandholm, S. (1999). Photo-fragmentation two-photon laser-induced fluorescence detection of NO_2 and NO : Comparison of measurements with model results based on airborne observations during PEM-Tropics A. *Geophys. Res. Lett.*, 26(4):471–474.
- Bradshaw, J., Davis, D., Grodzinsky, G., Smyth, S., Newell, R., Sandholm, S., und Liu, S. (2000). Observed distributions of nitrogen oxides in the remote free troposphere from the Nasa Global Tropospheric Experiment Programs. *Rev. Geophys.*, 38(1):61–116.
- Brasseur, G. P., Müller, J.-F., und Granier, C. (1996). Atmospheric impact of NO_x emissions by subsonic aircraft: A three-dimensional model study. *J. Geophys. Res.*, 101(D1):1423–1428.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Crutzen, P., Boumard, F., Dauer, T., Dix, B., Ebinghaus, R., Filipi, D., Fischer, H., Franke, H., Frieß, U., Heintzenberg, J., Helleis, F., Hermann, M., Kock, H. H., Koepfel, C., Lelieveld, J., Leuenberger, M., Martinsson, B. G., Miemczyk, S., Moret, H. P., Nguyen, H. N., Nyfeler, P., Oram, D., O’Sullivan, D., Penkett, S., Platt, U., Pucek, M., Ramonet, M., Randa, B., Reichelt, M., Rhee, T. S., Rohwer, J., Rosenfeld, K., Scharffe, D., Schlager, H., Schumann, U., Slemr, F., Sprung, D., Stock, P., Thaler, R., Valentino, F., van Velthoven, P., Waibel, A., Wandel, A., Waschitschek, K., Wiedensohler, A., Xueref-Remy, I., Zahn, A., Zech, U., und Ziereis, H. (2007). Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(18):4953–4976.

- Brenninkmeijer, C. A. M., Crutzen, P. J., Fischer, H., Güsten, H., Hans, W., Heinrich, G., Heintzenberg, J., Hermann, M., Immelmann, T., Kersting, D., Maiss, M., Nolle, M., Pitscheider, A., Pohlkamp, H., Scharffe, D., Specht, K., und Wiedensohler, A. (1999). CARIBIC - Civil Aircraft for Global Measurement of Trace Gases and Aerosols in the Tropopause Region. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 16(10):1373–1383.
- Brewer, A. W. (1949). Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 75(326):351–363.
- Brown, S. S., Dubé, W. P., Osthoff, H. D., Stutz, J., Ryerson, T. B., Wollny, A. G., Brock, C. A., Warneke, C., de Gouw, J. A., Atlas, E., Neuman, J. A., Holloway, J. S., Lerner, B. M., Williams, E. J., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Angevine, W. M., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., und Ravishankara, A. R. (2007). Vertical profiles in NO_3 and N_2O_5 measured from an aircraft: Results from the NOAA P-3 and surface platforms during the New England Air Quality Study 2004. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D22):–.
- Brown, S. S., Stark, H., Ryerson, T. B., Williams, E. J., Nicks, D. K., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., und Ravishankara, A. R. (2003). Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO_3 , N_2O_5 , NO_2 , NO , and O_3 . *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D9):–.
- Browne, E. C., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Apel, E., Hall, S. R., Huey, L. G., Mao, J., Spencer, K. M., Clair, J. M. S., Weinheimer, A. J., Wisthaler, A., und Cohen, R. C. (2011). Global and regional effects of the photochemistry of $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$: evidence from ARCTAS. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(9):4209–4219.
- Brunner, D., Staehelin, J., Jeker, D., Wernli, H., und Schumann, U. (2001). Nitrogen oxides and ozone in the tropopause region of the Northern Hemisphere: Measurements from commercial aircraft in 1995/1996 and 1997. *J. Geophys. Res.*, 106(D21):27673–27699.
- Buhr, M., Parrish, D., Elliot, J., Holloway, J., Carpenter, J., Goldan, P., Kuster, W., Trainer, M., Montzka, S., McKeen, S., und Fehsenfeld, F. (1995). Evaluation of ozone precursor source types using principal component analysis of ambient air measurements in rural Alabama. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100(D11):22853–22860.
- Buhr, M. P. (2007). Patent US 7238328 B2: Solid-state light source photolytic nitrogen diode converter. 3. Jul 2007.
- Burkhardt, U. und Kärcher, B. (2011). Global radiative forcing from contrail cirrus. *Nature Clim. Change*, 1(1):54–58.
- Butkovskaya, N. I., Kukui, A., Pouvesle, N., und Le Bras, G. (2005). Formation of Nitric Acid in the Gas-Phase $\text{HO}_2 + \text{NO}$ Reaction: Effects of Temperature and Water Vapor. *J. Phys. Chem. A*, 109(29):6509–6520. PMID: 16833996.
- Cantrell, C. A., Edwards, G. D., Stephens, S., Mauldin, R. L., Zondlo, M. A., Kosciuch, E., Eisele, F. L., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Hall, S., Flocke, F., Weinheimer, A., Fried, A., Apel, E., Kondo, Y., Blake, D. R., Blake, N. J., Simpson, I. J., Bandy, A. R., Thornton, D. C., Heikes, B. G., Singh, H. B., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Jacob, D. J., Avery, M. A., Barrick, J. D., Sachse, G. W., Olson, J. R., Crawford, J. H., und Clarke, A. D. (2003). Peroxy

- radical behavior during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) campaign as measured aboard the NASA P-3B aircraft. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D20):–.
- Cariolle, D., Caro, D., Paoli, R., Hauglustaine, D. A., Cuénot, B., Cozic, A., und Paugam, R. (2009). Parameterization of plume chemistry into large-scale atmospheric models: Application to aircraft NO_x emissions. *J. Geophys. Res.*, 114(D19):D19302–.
- Carslaw, N., Carpenter, L. J., Plane, J. M. C., Allan, B. J., Burgess, R. A., Clemitshaw, K. C., Coe, H., und Penkett, S. A. (1997). Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D15):18917–18933.
- Chameides, W. L., Davis, D. D., Bradshaw, J., Sandholm, S., Rodgers, M., Baum, B., Ridley, B., Madronich, S., Carroll, M. A., Gregory, G., Schiff, H. I., Hastie, D. R., Torres, A., und Condon, E. (1990). Observed and model-calculated NO_2/NO ratios in tropospheric air sampled during the NASA GTE/CITE-2 field study. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 95(D7):10235–10247.
- Chapman, S. (1930). A theory of upper atmospheric ozone. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 103(3):–.
- Chen, C., Shepler, B., Braams, B., und Bowman, J. (2009). Quasiclassical trajectory calculations of the $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaction on a global potential energy surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:4722–4727.
- Clough, P. N. und Thrush, B. A. (1967). Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone. *Trans. Faraday Soc.*, 63:915–925.
- Clyne, M. A. A., Thrush, B. A., und Wayne, R. P. (1964). Kinetics of the Chemiluminescent Reaction between Nitric Oxide and Ozone. *Trans. Faraday Soc.*, 60:359–370.
- Cooper, O. R., Eckhardt, S., Crawford, J. H., Brown, C. C., Cohen, R. C., Bertram, T. H., Wooldridge, P., Perring, A., Brune, W. H., Ren, X., Brunner, D., und Baughcum, S. L. (2009). Summertime buildup and decay of lightning NO_x and aged thunderstorm outflow above North America. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 114(D1):–.
- Crawford, J., Davis, D., Chen, G., Bradshaw, J., Sandholm, S., Gregory, G., Sachse, G., Anderson, B., Collins, J., Blake, D., Singh, H., Heikes, B., Talbot, R., und Rodriguez, J. (1996). Photostationary state analysis of the NO_2 -NO system based on airborne observations from the western and central North Pacific. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D1):2053–2072.
- Crawford, J., Davis, D., Olson, J., Chen, G., Liu, S., Fuelberg, H., Hannan, J., Kondo, Y., Anderson, B., Gregory, G., Sachse, G., Talbot, R., Viggiano, A., Heikes, B., Snow, J., Singh, H., und Blake, D. (2000). Evolution and chemical consequences of lightning-produced NO_x observed in the North Atlantic upper troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D15):19795–19809.
- Crutzen, P. (1979). The role of NO and NO_2 in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 7:443–472.
- Crutzen, P. J. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 96(408):320–325.
- Crutzen, P. J., Elansky, N. F., Hahn, M., Golitsyn, G. S., Brenninkmeijer, C. A. M., Scharffe,

- D. H., Belikov, I. B., Maiss, M., Bergamaschi, P., Röckmann, T., Grisenko, A. M., und Sevostyanov, V. M. (1998). Trace Gas Measurements Between Moscow and Vladivostok Using the Trans-Siberian Railroad. *J. Atmos. Chem.*, 29:179–194.
- Dahlmann, K., Grewe, V., Ponater, M., und Matthes, S. (2011). Quantifying the contributions of individual NO_x sources to the trend in ozone radiative forcing. *Atmos. Environ.*, 45(17):2860–2868.
- Davis, D. D., Chen, G., Chameides, W., Bradshaw, J., Sandholm, S., Rodgers, M., Schendal, J., Madronich, S., Sachse, G., Gregory, G., Anderson, B., Barrick, J., Shipham, M., Collins, J., Wade, L., und Blake, D. (1993). A photostationary state analysis of the NO_2 -NO system based on airborne observations from the subtropical-tropical North and South Atlantic. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 98(D12):23501–23523.
- Davis, D. D., Crawford, J., Chen, G., Chameides, W., Liu, S., Bradshaw, J., Sandholm, S., Sachse, G., Gregory, G., Anderson, B., Barrick, J., Bachmeier, A., Collins, J., Browell, E., Blake, D., Rowland, S., Kondo, Y., Singh, H., Talbot, R., Heikes, B., Merrill, J., Rodriguez, J., und Newell, R. E. (1996). Assessment of ozone photochemistry in the western North Pacific as inferred from PEM-West A observations during the fall 1991. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D1):2111–2134.
- Del Negro, L. A., Fahey, D. W., Gao, R. S., Donnelly, S. G., Keim, E. R., Neuman, J. A., Cohen, R. C., Perkins, K. K., Koch, L. C., Salawitch, R. J., Lloyd, S. A., Proffitt, M. H., Margitan, J. J., Stimpfle, R. M., Bonne, G. P., Voss, P. B., Wennberg, P. O., McElroy, C. T., Swartz, W. H., Kusterer, T. L., Anderson, D. E., Lait, L. R., und Bui, T. P. (1999). Comparison of modeled and observed values of NO_2 and JNO_2 during the Photochemistry of Ozone Loss in the Arctic Region in Summer (POLARIS) mission. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D21):26687–26703.
- Demerjian, K. L. (2000). A review of national monitoring networks in North America. *Atmos. Environ.*, 34(12–14):1861–1884.
- Dias-Lalcaca, P., Brunner, D., Imfeld, W., Moser, W., und Staehelin, J. (1998). An Automated System for the Measurement of Nitrogen Oxides and Ozone Concentrations from a Passenger Aircraft: Instrumentation and First Results of the NOXAR Project. *Environ. Sci. Technol.*, 32(20):3228–3236.
- Dix, B., Brenninkmeijer, C. A. M., Frieß, U., Wagner, T., und Platt, U. (2009). Airborne multi-axis DOAS measurements of atmospheric trace gases on CARIBIC long-distance flights. *Atmos. Meas. Tech.*, 2(2):639–652.
- Draxler, R. R. und Rolph, G. D. (2003). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring.
- Drummond, J. W., Volz, A., und Ehhalt, D. H. (1985). An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements. *J. Atmos. Chem.*, 2(3):287–306.
- Duncan, B. N., Martin, R. V., Staudt, A. C., Yevich, R., und Logan, J. A. (2003). Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by satellite observations. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D2):ACH 1–1–ACH 1–22.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., Molina, L. T., Baker, A., Meinardi, S.,

- Blake, D., Sheehy, P., Merten, A., Zhang, R., Zheng, J., Fortner, E. C., Junkermann, W., Dubey, M., Rahn, T., Eichinger, B., Lewandowski, P., Prueger, J., und Holder, H. (2009). Measurements of OH and HO₂ concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 2: Model comparison and radical budget. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(18):6655–6675.
- Dwyer, E., Pinnock, S., Gregoire, J.-M., und Pereira, J. M. C. (2000). Global spatial and temporal distribution of vegetation fire as determined from satellite observations. *Int. J. Remote Sens.*, 21(6-7):1289–1302.
- Ebinghaus, R., Slemr, F., Brenninkmeijer, C. A. M., van Velthoven, P., Zahn, A., Hermann, M., O’Sullivan, D. A., und Oram, D. E. (2007). Emissions of gaseous mercury from biomass burning in South America in 2005 observed during CARIBIC flights. *Geophys. Res. Lett.*, 34(8):L08813.
- Eckhardt, S., Stohl, A., Wernli, H., James, P., Forster, C., und Spichtinger, N. (2003). A 15 Year Climatology of Warm Conveyor Belts. *J. Climate*, 17:218–237.
- ECO PHYSICS (2000). CLD 790 SR. Handbuch, München.
- Edwards, D. P., Emmons, L. K., Hauglustaine, D. A., Chu, D. A., Gille, J. C., Kaufman, Y. J., Pétron, G., Yurganov, L. N., Giglio, L., Deeter, M. N., Yudin, V., Ziskin, D. C., Warner, J., Lamarque, J.-F., Francis, G. L., Ho, S. P., Mao, D., Chen, J., Grechko, E. I., und Drummond, J. R. (2004). Observations of carbon monoxide and aerosols from the Terra satellite: Northern Hemisphere variability. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D24):–.
- Ehhalt, D. H. und Rohrer, F. (1995). The impact of commercial aircraft on tropospheric ozone. In Brandy, A., editor, *The Chemistry of the Atmosphere – Oxidants and Oxidation in the Earth’s Atmosphere, 7th BOC Priestley Conference, Lewisburg, Pennsylvania, 1994*. Seiten 105–120, Royal Soc. of Chem., London, 1995.
- Ehhalt, D. H., Rohrer, F., und Wahner, A. (1992). Sources and Distribution of NO_x in the Upper Troposphere. *J. Geophys. Res.*, 97(D4):3725–3738.
- Emmons, L., Carroll, M., Hauglustaine, D., Brasseur, G., Atherton, C., Penner, J., Sillman, S., II, H. L., Rohrer, F., Wauben, W., Velthoven, P. V., Wang, Y., Jacob, D., Bakwin, P., Dickerson, R., Doddridge, B., Gerbig, C., Honrath, R., Hübler, G., Jaffe, D., Kondo, Y., Munger, J., Torres, A., und Volz-Thomas, A. (1997). Climatologies of NO_x and NO_y: A comparison of data and models. *Atmos. Environ.*, 31(12):1851–1904.
- Engel, A., Bönisch, H., Brunner, D., Fischer, H., Franke, H., Günther, G., Gurk, C., Hegglin, M., Hoor, P., Königstedt, R., Krebsbach, M., Maser, R., Parchatka, U., Peter, T., Schell, D., Schiller, C., Schmidt, U., Spelten, N., Szabo, T., Weers, U., Wernli, H., Wetter, T., und Wirth, V. (2006). Highly resolved observations of trace gases in the lowermost stratosphere and upper troposphere from the Spurt project: an overview. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(2):283–301.
- Eyers, C. J., Addleton, D., Atkinson, K., Broomhead, M. J., Christou, R., Elliff, T., Falk, R., Gee, I., Lee, D., Marizy, C., Michot, S., Middel, J., Newton, P., Norman, P., Plohr, M., Raper, D., und Stanciou, N. (2005). AERO2K Global Aviation Emissions Inventories for 2002 and 2025. *QinetiQ for European Commission under Contract No. G4RD-CT-2000-00382, Farnborough, Hampshire, GU14 0LX*.
- Fahey, D., Eubank, C., Hübler, G., und Fehsenfeld, F. (1985). Evaluation of a catalytic reduction

- technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, 3(4):435–468.
- Falconer, P. D. und Holdeman, J. D. (1976). Measurements of atmospheric ozone made from a Gasp-equipped 747 airliner: Mid-March, 1975. *Geophys. Res. Lett.*, 3(2):101–104.
- Farman, J. C., Murgatroyd, R. J., Silnickas, A. M., und Thrush, B. A. (1985). Ozone photochemistry in the antarctic stratosphere in summer. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 111(470):1013–1025.
- Farmer, J. C. und Dawson, G. A. (1982). Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res. Oceans*, 87(C11):8931–8942.
- Feigl, C. (1998). *Aufbau und Charakterisierung eines Meßsystems für NO , NO_2 und NO_y : Laboruntersuchungen und Einsatz in der unteren arktischen Stratosphäre*. Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Feigl, C., Schlager, H., Ziereis, H., Curtius, J., Arnold, F., und Schiller, C. (1999). Observation of NO_y uptake by particles in the Arctic tropopause region at low temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 26(14):2215–2218.
- Fiedler, V., Nau, R., Ludmann, S., Arnold, F., Schlager, H., und Stohl, A. (2009). East Asian SO_2 pollution plume over Europe – Part 1: Airborne trace gas measurements and source identification by particle dispersion model simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14):4717–4728.
- Fischer, H., de Reus, M., Traub, M., Williams, J., Lelieveld, J., de Gouw, J., Warneke, C., Schlager, H., Minikin, A., Scheele, R., und Siegmund, P. (2003). Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(3):739–745.
- Fontijn, A., Sabadell, A. J., und Ronco, R. J. (1970). Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone. Implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants. *Anal. Chem.*, 42(6):575–579.
- Fuchs, H., Ball, S. M., Bohn, B., Brauers, T., Cohen, R. C., Dorn, H.-P., Dubé, W. P., Fry, J. L., Häsel, R., Heitmann, U., Jones, R. L., Kleffmann, J., Mentel, T. F., Müsgen, P., Rohrer, F., Rollins, A. W., Ruth, A. A., Kiendler-Scharr, A., Schlosser, E., Shillings, A. J. L., Tillmann, R., Varma, R. M., Venables, D. S., Villena Tapia, G., Wahner, A., Wegener, R., Wooldridge, P. J., und Brown, S. S. (2010). Intercomparison of measurements of NO_2 concentrations in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the NO_3Comp campaign. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(1):21–37.
- Fueglistaler, S., Dessler, A. E., Dunkerton, T. J., Folkins, I., Fu, Q., und Mote, P. W. (2009). Tropical tropopause layer. *Rev. Geophys.*, 47(1):RG1004–.
- Gao, R. S., Keim, E. R., Woodbridge, E. L., Ciciora, S. J., Proffitt, M. H., Thompson, T. L., Mclaughlin, R. J., und Fahey, D. W. (1994). New photolysis system for NO_2 measurements in the lower stratosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 99(D10):20673–20681.
- Gauss, M., Isaksen, I. S. A., Lee, D. S., und Søvde, O. A. (2006). Impact of aircraft NO_x emissions on the atmosphere – tradeoffs to reduce the impact. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(6):1529–1548.

- Gettelman, A., Hoor, P., Pan, L. L., Randel, W. J., Hegglin, M. I., und Birner, T. (2011). The extratropical upper troposphere and lower stratosphere. *Rev. Geophys.*, 49(RG3003):–.
- Gilge, S., Plass-Duelmer, C., Fricke, W., Kaiser, A., Ries, L., Buchmann, B., und Steinbacher, M. (2010). Ozone, carbon monoxide and nitrogen oxides time series at four alpine GAW mountain stations in central Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(24):12295–12316.
- Goldan, P. D., Kuster, W. C., Albritton, D. L., Fehsenfeld, F. C., Connell, P. S., Norton, R. B., und Huebert, B. J. (1983). Calibration and tests of the filter-collection method for measuring clean-air, ambient levels of nitric acid. *Atmos. Environ.*, 17(7):1355–1364.
- Gottschaldt, K., Voigt, C., Jöckel, P., Righi, M., Deckert, R., und Dietmüller, S. (2013). Global sensitivity of aviation NO_x effects to the HNO_3 -forming channel of the $\text{HO}_2 + \text{NO}$ reaction. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(9):3002–3025.
- Greaves, J. C. und Garvin, D. (1959). Chemically Induced Molecular Excitation: Excitation Spectrum of the Nitric Oxide Ozone-System. *J. Chem. Phys.*, 30:348–349.
- Grewe, V. (2007). Impact of climate variability on tropospheric ozone. *Sci. Total Environ.*, 374(1):167–181.
- Grewe, V., Brunner, D., Dameris, M., Grenfell, J., Hein, R., Shindell, D., und Staehelin, J. (2001). Origin and variability of upper tropospheric nitrogen oxides and ozone at northern mid-latitudes. *Atmos. Environ.*, 35(20):3421–3433.
- Grewe, V. und Dameris, M. (1996). Calculating the global mass exchange between stratosphere and troposphere. *Ann. Geophys.*, 14:431–442.
- Grewe, V., Dameris, M., Fichter, C., und Sausen, R. (2002). Impact of aircraft NO_x emissions. Part 1: Interactively coupled climate-chemistry simulations and sensitivities to climate-chemistry feedback, lightning and model resolution. *Meteorol. Z.*, 11(3):177–186.
- Groß, J.-U., Brühl, C., und Peter, T. (1998). Impact of aircraft emissions on tropospheric and stratospheric ozone. Part I: chemistry and 2-D model results. *Atmos. Environ.*, 32(18):3173–3184.
- Haagen-Smit, A. J. (1952). Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *J. Ind. Eng. Chem.*, 44(6):1342–1346.
- Harder, J. W., Williams, E. J., Baumann, K., und Fehsenfeld, F. C. (1997). Ground-based comparison of NO_2 , H_2O , and O_3 measured by long-path and in situ techniques during the 1993 Tropospheric OH Photochemistry Experiment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D5):6227–6243.
- Hedin, A. E. (1991). Extension of the MSIS Thermospheric Model into the Middle and Lower Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 96:1159.
- Hegglin, M. I., Brunner, D., Peter, T., Hoor, P., Fischer, H., Staehelin, J., Krebsbach, M., Schiller, C., Parchatka, U., und Weers, U. (2006). Measurements of NO , NO_y , N_2O , and O_3 during SPURT: implications for transport and chemistry in the lowermost stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(5):1331–1350.

- Hegglin, M. I., Brunner, D., Wernli, H., Schwierz, C., Martius, O., Hoor, P., Fischer, H., Parchatka, U., Spelten, N., Schiller, C., Krebsbach, M., Weers, U., Staehelin, J., und Peter, T. (2004). Tracing troposphere-to-stratosphere transport above a mid-latitude deep convective system. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(3):741–756.
- Hermann, M., Heintzenberg, J., Wiedensohler, A., Zahn, A., Heinrich, G., und Brenninkmeijer, C. A. M. (2003). Meridional distributions of aerosol particle number concentrations in the upper troposphere and lower stratosphere obtained by Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container (CARIBIC) flights. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D3):–.
- Hermann, M. und Wiedensohler, A. (2001). Counting efficiency of condensation particle counters at low-pressures with illustrative data from the upper troposphere. *J. Aerosol Sci.*, 32(8):975–991.
- Heue, K.-P., Brenninkmeijer, C. A. M., Baker, A. K., Rauthe-Schöch, A., Walter, D., Wagner, T., Hörmann, C., Sihler, H., Dix, B., Frieß, U., Platt, U., Martinsson, B. G., van Velthoven, P. F. J., Zahn, A., und Ebinghaus, R. (2011). SO₂ and BrO observation in the plume of the Eyjafjallajökull volcano 2010: CARIBIC and GOME-2 retrievals. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(6):2973–2989.
- Hoerling, M. P., Schaack, T. K., und Lenzen, A. J. (1991). Global objective tropopause analysis. *Mon. Weather Rev.*, 119:1816–1831.
- Holmes, C. D., Tang, Q., und Prather, M. J. (2011). Uncertainties in climate assessment for the case of aviation NO. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108(27):10997–11002.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., und Rood, R. B. (1995). Stratosphere-Troposphere Exchange. *Rev. Geophys.*, 33:403–439.
- Hoor, P., Fischer, H., Lange, L., Lelieveld, J., und Brunner, D. (2003). Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O₃ correlation from in situ measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D5):ACL 1–1–ACL 1–11.
- Hoor, P., Gurk, C., Brunner, D., Hegglin, M. I., Wernli, H., und Fischer, H. (2004). Seasonality and extent of extratropical TST derived from in-situ CO measurements during SPURT. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(5):1427–1442.
- Hoskins, B. J. (1991). Towards a PV- Θ view of the general circulation. *Tellus A*, 43(4):27–35.
- Hoskins, B. J., McIntyre, M. E., und Robertson, A. W. (1985). On the use and significance of isentropic potential vorticity maps. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 111(40):877–946.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Roiger, A., Lichtenstern, M., Schumann, U., Kurz, C., Brunner, D., Schwierz, C., Richter, A., und Stohl, A. (2007). Lightning-produced NO_x over Brazil during TROCCINOX: airborne measurements in tropical and subtropical thunderstorms and the importance of mesoscale convective systems. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(11):2987–3013.
- Huntrieser, H., Schumann, U., Schlager, H., Höller, H., Giez, A., Betz, H.-D., Brunner, D., Forster, C., Pinto Jr., O., und Calheiros, R. (2008). Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROCCINOX: implications for NO_x production. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(4):921–953.

- ICAO (1981). International Civil Aviation Organization Annex 16: Environmental Protection, Volume II – Aircraft Engine Emissions.
- Jacob, D. J., Heikes, E. G., Fan, S.-M., Logan, J. A., Mauzerall, D. L., Bradshaw, J. D., Singh, H. B., Gregory, G. L., Talbot, R. W., Blake, D. R., und Sachse, G. W. (1996). Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D19):24235–24250.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Wang, Y., Weinheimer, A. J., Ridley, B. A., Campos, T. L., Sachse, G. W., und Hagen, D. E. (1998). Sources and chemistry of NO_x in the upper troposphere over the United States. *Geophys. Res. Lett.*, 25(10):1705–1708.
- Jaffe, D., Anderson, T., Covert, D., Kotchenruther, R., Trost, B., Danielson, J., Simpson, W., Berntsen, T., Karlsdottir, S., Blake, D., Harris, J., Carmichael, G., und Uno, I. (1999). Transport of Asian air pollution to North America. *Geophys. Res. Lett.*, 26(6):711–714.
- Jaffe, D. A., Berntsen, T. K., und Isaksen, I. S. A. (1997). A global three-dimensional chemical transport model: 2. Nitrogen oxides and nonmethane hydrocarbon results. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D17):21281–21296.
- Johnson, C., Henshaw, J., und McInnes, G. (1992). Impact of aircraft and surface emissions of nitrogen oxides on tropospheric ozone and global warming. *Nature*, 355(6355):69–71.
- Johnston, H. S. und Crosby, H. J. (1954). Kinetics of the Fast Gas Phase Reaction between Ozone and Nitric Oxide. *J. Chem. Phys.*, 22(4):689–692.
- Jurkat, T., Voigt, C., Arnold, F., Schlager, H., Aufmhoff, H., Schmale, J., Schneider, J., Lichtentern, M., und Dörnbrack, A. (2010). Airborne stratospheric ITCIMS measurements of SO_2 , HCl , and HNO_3 in the aged plume of volcano Kasatochi. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115(D2):–.
- Jurkat, T., Voigt, C., Arnold, F., Schlager, H., Kleffmann, J., Aufmhoff, H., Schäuble, D., Schaefer, M., und Schumann, U. (2011). Measurements of HONO , NO , NO_y and SO_2 in aircraft exhaust plumes at cruise. *Geophys. Res. Lett.*, 38(10):–.
- Kärcher, B. und Fahey, D. W. (1997). The role of sulfur emission in volatile particle formation in jet aircraft exhaust plumes. *Geophys. Res. Lett.*, 24(4):389–392.
- Kärcher, B., Hirschberg, M. M., und Fabian, P. (1996). Chemical evolution of aircraft exhaust species at cruising altitudes. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D10):15169–15190.
- Kebabian, P. L., Wood, E. C., Herndon, S. C., und Freedman, A. (2008). A Practical Alternative to Chemiluminescence-Based Detection of Nitrogen Dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 42(16):6040–6045.
- Kim, B. Y., Fleming, G. G., Lee, J. J., Waitz, I. A., Clarke, J.-P., Balasubramanian, S., Malwitz, A., Klima, K., Locke, M., Holsclaw, C. A., Maurice, L. Q., und Gupta, M. L. (2007a). System for assessing Aviation’s Global Emissions (SAGE), Part 1: Model description and inventory results. *Transport. Res. D: Tr. E.*, 12(5):325–346.
- Kim, S., Huey, L. G., Stickel, R. E., Tanner, D. J., Crawford, J. H., Olson, J. R., Chen, G., Brune, W. H., Ren, X., Leshner, R., Wooldridge, P. J., Bertram, T. H., Perring, A., Cohen, R. C., Lefer,

- B. L., Shetter, R. E., Avery, M., Diskin, G., und Sokolik, I. (2007b). Measurement of HO₂NO₂ in the free troposphere during the Intercontinental Chemical Transport Experiment - North America 2004. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D12):–.
- Kley, D. und McFarland, M. (1980). Chemiluminescence detector for NO and NO₂. *Atmos. Technol.*, 12:63–69.
- Kliner, D. A. V., Daube, B. C., Burley, J. D., und Wofsy, S. C. (1997). Laboratory investigation of the catalytic reduction technique for measurement of atmospheric NO_y. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D9):10759–10776.
- Knop, G. und Arnold, F. (1987). Atmospheric acetonitrile measurements in the tropopause region using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Planet. Space Sci.*, 35(2):259–266.
- Köhler, M. O., Rädcl, G., Dessens, O., Shine, K. P., Rogers, H. L., Wild, O., und Pyle, J. A. (2008). Impact of perturbations to nitrogen oxide emissions from global aviation. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(D11):–.
- Koike, M., Kondo, Y., Ikeda, H., Gregory, G. L., Anderson, B. E., Sachse, G. W., Blake, D. R., Liu, S. C., Singh, H. B., Thompson, A. M., Kita, K., Zhao, Y., Sugita, T., Shetter, R. E., und Toriyama, N. (2000). Impact of aircraft emissions on reactive nitrogen over the North Atlantic Flight Corridor region. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D3):3665–3677.
- Kondo, Y., Matthews, W., Iwata, A., Morita, Y., und Takagi, M. (1987). Aircraft measurements of oxides of nitrogen along the eastern rim of the Asian continent: Winter observations. *J. Atmos. Chem.*, 5(1):37–58.
- Kraabøl, A. G., Berntsen, T. K., Sundet, J. K., und Stordal, F. (2002). Impacts of NO_x emissions from subsonic aircraft in a global three-dimensional chemistry transport model including plume processes. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D22):ACH 22–1–ACH 22–13.
- Kraus, A. B., Rohrer, F., Grobler, E., und Ehhalt, D. (1997). The global tropospheric distribution of NO_x estimated by a three-dimensional chemical tracer model. *Fuel and Energy Abstracts*, 38(2):115–115.
- Krishnamurti, T. N. und Bhalme, H. N. (1976). Oscillations of a Monsoon System. Part I. Observational Aspects. *J. Atmos. Sci.*, 33(10):1937–1954.
- Kunz, A., Konopka, P., Müller, R., Pan, L. L., Schiller, C., und Rohrer, F. (2009). High static stability in the mixing layer above the extratropical tropopause. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 114(D16):–.
- Labitzke, K., Barnett, J. J., und Edwards, B. (1985). *Handbook MAP 16*. SCOSTEP, University of Illinois, Urbana.
- Lacis, A. A., Wuebbles, D. J., und Logan, J. A. (1990). Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 95(D7):9971–9981.
- Lai, S. C., Baker, A. K., Schuck, T. J., van Velthoven, P., Oram, D. E., Zahn, A., Hermann, M., Weigelt, A., Slemr, F., Brenninkmeijer, C. A. M., und Ziereis, H. (2010). Pollution events

- observed during CARIBIC flights in the upper troposphere between South China and the Philippines. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(4):1649–1660.
- Lal, S., Naja, M., und Subbaraya, B. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in india. *Atmos. Environ.*, 34(17):2713–2724.
- Lary, D. J. (1996). Gas phase atmospheric bromine photochemistry. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D1):1505–1516.
- Lee, B., Wood, E., Zahniser, M., McManus, J., Nelson, D., Herndon, S., Santoni, G., Wofsy, S., und Munger, J. (2011). Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO₂ via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers. *Appl. Phys. B*, 102:417–423.
- Lee, D., Pitari, G., Grewe, V., Gierens, K., Penner, J., Petzold, A., Prather, M., Schumann, U., Bais, A., Bernsten, T., Lachetti, D., Lim, L., und Sausen, R. (2010). Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation. *Atmos. Environ.*, 44(37):4678–4734.
- Lee, D. S., Fahey, D. W., Forster, P. M., Newton, P. J., Wit, R. C., Lim, L. L., Owen, B., und Sausen, R. (2009). Aviation and global climate change in the 21st century. *Atmos. Environ.*, 43(22–23):3520–3537.
- Lelieveld, J., van Aardenne, J., Fischer, H., de Reus, M., Williams, J., und Winkler, P. (2004). Increasing Ozone over the Atlantic Ocean. *Science*, 304(5676):1483–1487.
- Li, Q., Jacob, D. J., Bey, I., Yantosca, R. M., Zhao, Y., Kondo, Y., und Notholt, J. (2000). Atmospheric hydrogen cyanide (HCN): Biomass burning source, ocean sink? *Geophys. Res. Lett.*, 27(3):357–360.
- Li, Q., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Heald, C. L., Singh, H. B., Koike, M., Zhao, Y., Sachse, G. W., und Streets, D. G. (2003). A global three-dimensional model analysis of the atmospheric budgets of HCN and CH₃CN: Constraints from aircraft and ground measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D21):–.
- Li, Y. Q., Demerjian, K. L., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., McManus, J. B., und Herndon, S. C. (2004). Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide at Whiteface Mountain using a dual tunable diode laser system. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D16):–.
- Liang, Q., Jaeglé, L., Hudman, R. C., Turquety, S., Jacob, D. J., Avery, M. A., Browell, E. V., Sachse, G. W., Blake, D. R., Brune, W., Ren, X., Cohen, R. C., Dibb, J. E., Fried, A., Fuelberg, H., Porter, M., Heikes, B. G., Huey, G., Singh, H. B., und Wennberg, P. O. (2007). Summertime influence of Asian pollution in the free troposphere over North America. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D12):–.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., und McElroy, M. B. (1981). Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res. Oceans*, 86(C8):7210–7254.
- Madronich, S., Flocke, S., Zeng, J., Petropavlovskikh, I., und Lee-Taylor, J. (2002). *Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV) version 4.1*. National Center for Atmospheric Research, P.O. Box 3000, Boulder, Colorado 80307.

- Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K., Pyle, J., Poschmann, G., Von Wrede, R., Hume, C., und Cook, T. (1998). Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, an overview. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D19):25631–25642.
- Maricq, M. M. und Szente, J. J. (1996). Kinetics of the Reaction between Ethylperoxy Radicals and Nitric Oxide. *J. of Phys. Chem.*, 100(30):12374–12379.
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Chance, K., Kurosu, T. P., Palmer, P. I., und Evans, M. J. (2003). Global inventory of nitrogen oxide emissions constrained by space-based observations of NO₂ columns. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D17):–.
- Martin, R. V., Sioris, C. E., Chance, K., Ryerson, T. B., Bertram, T. H., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Neuman, J. A., Swanson, A., und Flocke, F. M. (2006). Evaluation of space-based constraints on global nitrogen oxide emissions with regional aircraft measurements over and downwind of eastern North America. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(D15):–.
- Matsueda, H. und Inoue, H. Y. (1996). Measurements of atmospheric CO₂ and CH₄ using a commercial airliner from 1993 to 1994. *Atmos. Environ.*, 30(10–11):1647–1655. Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry.
- Matsumoto, J., Imai, H., Kosugi, N., und Kajii, Y. (2005). In situ measurement of N₂O₅ in the urban atmosphere by thermal decomposition/laser-induced fluorescence technique. *Atmos. Environ.*, 39(36):6802–6811.
- McCormack, J. P. und Hood, L. L. (1997). The frequency and size of ozone “mini-hole” events at northern midlatitudes in February. *Geophys. Res. Lett.*, 24(21):2647–2650.
- McElroy, M. B., Wofsy, S. C., Penner, J. E., und McConnell, J. C. (1974). Atmospheric Ozone: Possible Impact of Stratospheric Aviation. *J. Atmos. Sci.*, 31(1):287–304.
- Minnis, P., Ayers, J. K., Palikonda, R., und Phan, D. (2004). Contrails, Cirrus Trends, and Climate. *J. Climate*, 17(8):1671–1685.
- Miyazaki, Y., Kondo, Y., Koike, M., Fuelberg, H. E., Kiley, C. M., Kita, K., Takegawa, N., Sachse, G. W., Flocke, F., Weinheimer, A. J., Singh, H. B., Eisele, F. L., Zondlo, M., Talbot, R. W., Sandholm, S. T., Avery, M. A., und Blake, D. R. (2003). Synoptic-scale transport of reactive nitrogen over the western Pacific in spring. *J. Geophys. Res.*, 108(D20):8788–.
- Moxim, W. J., Levy, H., I., und Kasibhatla, P. S. (1996). Simulated global tropospheric PAN: Its transport and impact on NO_x. *J. Geophys. Res.*, 101(D7):12621–12638.
- Murphy, J. G., Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Day, D. A., Rosen, R. S., Cantrell, C., Shetter, R. E., Lefer, B., und Cohen, R. C. (2004). Measurements of the sum of HO₂NO₂ and CH₃O₂NO₂ in the remote troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(2):377–384.
- Myhre, G., Shine, K., Rädcl, G., Gauss, M., Isaksen, I., Tang, Q., Prather, M., Williams, J., van Velthoven, P., Dessens, O., Koffi, B., Szopa, S., Hoor, P., Grewe, V., Borken-Kleefeld, J., Berntsen, T., und Fuglestedt, J. (2011). Radiative forcing due to changes in ozone and methane caused by the transport sector. *Atmospheric Environment*, 45(2):387–394.

- Neuman, J., Gao, R., Fahey, D., Holecek, J., Ridley, B., Walega, J., Grahek, F., Richard, E., McElroy, C., Thompson, T., Elkins, J., Moore, F., und Ray, E. (2001). In situ measurements of HNO_3 , NO_y , NO , and O_3 in the lower stratosphere and upper troposphere. *Atmos. Environ.*, 35(33):5789–5797.
- Neuman, J. A., Huey, L. G., Reyerson, T. B., und Fahey, D. W. (1999). Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1133–1136.
- Nguyen, H. N., Gudmundsson, A., und Martinsson, B. G. (2006). Design and Calibration of a Multi-Channel Aerosol Sampler for Tropopause Region Studies from the CARIBIC Platform. *Aerosol Sci. Tech.*, 40(8):649–655.
- Novelli, P. C., Masarie, K. A., und Lang, P. M. (1998). Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D15):19015–19033.
- Olivier, J. G. J., Van Aardenne, J. A., Dentener, F. J., Pagliari, V., Ganzeveld, L. N., und Peters, J. A. H. W. (2005). Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends and spatial distribution of key sources in 2000. *Environmental Sciences*, 2(2-3):81–99.
- Orville, R. E., Huffines, G. R., Burrows, W. R., Holle, R. L., und Cummins, K. L. (2002). The North American Lightning Detection Network (NALDN) – First Results: 1998 – 2000. *Mon. Wea. Rev.*, 130(8):2098–2109.
- Pan, L. L., Randel, W. J., Gary, B. L., Mahoney, M. J., und Hints, E. J. (2004). Definitions and sharpness of the extratropical tropopause: A trace gas perspective. *J. Geophys. Res.*, 109(D23103):–.
- Pandey Deolal, S., Brunner, D., Steinbacher, M., Weers, U., und Staehelin, J. (2012). Long-term in situ measurements of NO_x and NO_y at Jungfraujoch 1998–2009: time series analysis and evaluation. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(5):2551–2566.
- Papapiropoulos, G., Martinsson, B. G., Zahn, A., Brenninkmeijer, C. A. M., Hermann, M., Heintzenberg, J., Fischer, H., und van Velthoven, P. F. J. (2002). Aerosol elemental concentrations in the tropopause region from intercontinental flights with the Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container (CARIBIC) platform. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D23):AAC 3–1–AAC 3–14.
- Parker, A. E., Monks, P. S., Wyche, K. P., Balzani-Lööv, J. M., Staehelin, J., Reimann, S., Legreid, G., Vollmer, M. K., und Steinbacher, M. (2009). Peroxy radicals in the summer free troposphere: seasonality and potential for heterogeneous loss. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6):1989–2006.
- Parrish, D. D., Hahn, C. H., Fahey, D. W., Williams, E. J., Bollinger, M. J., Hübler, G., Buhr, M. P., Murphy, P. C., Trainer, M., Hsie, E. Y., Liu, S. C., und Fehsenfeld, F. C. (1990). Systematic variations in the concentration of NO_x (NO Plus NO_2) at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 95(D2):1817–1836.
- Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., Neuman, J. A., Roberts, J. M., Williams, J., Stroud, C. A., Frost, G. J., Trainer, M., Hübler, G., Fehsenfeld, F. C., Flocke, F., und Weinheimer, A. J. (2004). Fraction and composition of NO_y transported in air masses lofted from the North American continental boundary layer. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D9):–.

- Parrish, D. D., Trainer, M., Buhr, M. P., Watkins, B. A., und Fehsenfeld, F. C. (1991). Carbon monoxide concentrations and their relation to concentrations of total reactive oxidized nitrogen at two rural U.S. sites. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 96(D5):9309–9320.
- Pétron, G., Granier, C., Khattatov, B., Yudin, V., Lamarque, J.-F., Emmons, L., Gille, J., und Edwards, D. P. (2004). Monthly CO surface sources inventory based on the 2000 – 2001 MOPITT satellite data. *Geophys. Res. Lett.*, 31(21):–.
- Petterssen, S. und Namias, J. (1940). Weather analysis and forecasting: a textbook on synoptic meteorology. *McGraw-Hill Book Company, inc.*
- Phillips, G. J. und Simpson, W. R. (2005). Verification of snowpack radiation transfer models using actinometry. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110(D8):–.
- Platt, U. und Perner, D. (1980). Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by differential optical absorption in the near UV. *J. Geophys. Res. Oceans*, 85(C12):7453–7458.
- Plumb, R. A. (2002). Stratospheric Transport. *J. Meteor. Soc. Japan*, 80(4B):793–809.
- Pollack, I. B., Lerner, B. M., und Ryerson, T. B. (2010). Evaluation of ultraviolet light-emitting diodes for detection of atmospheric NO₂ by photolysis - chemiluminescence. *J. Atmos. Chem.*, 65:111–125.
- Poulida, O., Dickerson, R. R., und Heymsfield, A. (1996). Stratosphere-troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex: 1. Observations. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D3):6823–6836.
- Rauthe-Schöch, A., Weigelt, A., Hermann, M., Martinsson, B. G., Baker, A. K., Heue, K.-P., Brenninkmeijer, C. A. M., Zahn, A., Scharffe, D., Eckhardt, S., Stohl, A., und van Velthoven, P. F. J. (2012). CARIBIC aircraft measurements of Eyjafjallajökull volcanic clouds in April/May 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(2):879–902.
- Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., und Polcher, J. (2006). African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An International Research Project and Field Campaign. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 87(12):1739–1746.
- Ren, X., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R. L., Oligier, A., Simpas, J. B., Brune, W. H., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., He, Y., Zhou, X., und Gao, H. (2003). OH and HO₂ Chemistry in the urban atmosphere of New York City. *Atmos. Environ.*, 37(26):3639–3651.
- Renard, J.-B., Pirre, M., Robert, C., Moreau, G., Huguenin, D., und Russell, J. M. (1996). Nocturnal vertical distribution of stratospheric O₃, NO₂ and NO₃ from balloon measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101(D22):28793–28804.
- Richter, A. und Burrows, J. (2002). Tropospheric NO₂ from GOME measurements. *Adv. Space Res.*, 29(11):1673–1683.
- Richter, A., Wittrock, F., Ladstätter-Weissenmayer, A., und Burrows, J. (2002). Gome measurements of stratospheric and tropospheric BrO. *Adv. Space Res.*, 29(11):1667–1672.

- Ridley, B., Ott, L., Pickering, K., Emmons, L., Montzka, D., Weinheimer, A., Knapp, D., Grahek, F., Li, L., Heymsfield, G., McGill, M., Kucera, P., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Schultz, M., und Brasseur, G. (2004). Florida thunderstorms: A faucet of reactive nitrogen to the upper troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D17):–.
- Ridley, B., Walega, J., Montzka, D., Grahek, F., Atlas, E., Flocke, F., Stroud, V., Deary, J., Gallant, A., Boudries, H., Bottenheim, J., Anlauf, K., Worthy, D., Sumner, A., Splawn, B., und Shepson, P. (2000). Is the Arctic Surface Layer a Source and Sink of NO_x in Winter/Spring? *J. Atmos. Chem.*, 36:1–22.
- Ridley, B. A. und Howlett, L. C. (1974). An instrument for nitric oxide measurements in the stratosphere. *Rev. Sci. Instrum.*, 45(6):742–746.
- Ridley, B. A., Madronich, S., Chatfield, R. B., Walega, J. G., Shetter, R. E., Carroll, M. A., und Montzka, D. D. (1992). Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 97(D10):10375–10388.
- Ridley, B. A., Walega, J. G., Dye, J. E., und Grahek, F. E. (1994). Distributions of NO , NO_x , NO_y , and O_3 to 12 km altitude during the summer monsoon season over New Mexico. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 99(D12):25519–25534.
- Roiger, A., Schlager, H., Schäfler, A., Huntrieser, H., Scheibe, M., Aufmhoff, H., Cooper, O. R., Sodemann, H., Stohl, A., Burkhart, J., Lazzara, M., Schiller, C., Law, K. S., und Arnold, F. (2011). In-situ observation of Asian pollution transported into the Arctic lowermost stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21):10975–10994.
- Rosenlof, K. H., Tuck, A. F., Kelly, K. K., Russell, J. M., und McCormick, M. P. (1997). Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D11):13213–13234.
- Rotty, R. M. (1987). Estimates of seasonal variation in fossil fuel CO_2 emissions. *Tellus B*, 39B(1-2):184–202.
- Ryerson, T. B., Williams, E. J., und Fehsenfeld, F. C. (2000). An efficient photolysis system for fast-response NO_2 measurements. *J. Geophys. Res.*, 105(D21):26447–26461.
- Sadanaga, Y., Fukumori, Y., Kobashi, T., Nagata, M., Takenaka, N., und Bandow, H. (2010). Development of a Selective Light-Emitting Diode Photolytic NO_2 Converter for Continuously Measuring NO_2 in the Atmosphere. *Anal. Chem.*, 82(22):9234–9239.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Barker, J. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Wine, P. H., Abbatt, J. P. D., Burkholder, J., Kolb, C. E., Moortgat, G. K., Huie, R. E., und Orkin, V. L. (2011). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 17. Jpl publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.
- Sandholm, S. T., Bradshaw, J. D., Dorris, K. S., Rodgers, M. O., und Davis, D. D. (1990). An airborne compatible photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence instrument for measuring background tropospheric levels of NO , NO_x , and NO_2 . *J. Geophys. Res. Atmos.*, 95(D7):10155–10161.

- Sausen, R., Isaksen, I., Grewe, V., Hauglustaine, D., Lee, D. S., Myhre, G., Kohler, M. O., Pitari, G., Schumann, U., Stordal, F., und Zerefos, C. (2005). Aviation radiative forcing in 2000: An update on IPCC (1999). *Meteorol. Z.*, 14(4):555–561.
- Scharffe, D., Slemr, F., Brenninkmeijer, C. A. M., und Zahn, A. (2012). Carbon monoxide measurements onboard the CARIBIC passenger aircraft using UV resonance fluorescence. *Atmos. Meas. Tech.*, 5(7):1753–1760.
- Schäuble, D., Voigt, C., Kärcher, B., Stock, P., Schlager, H., Krämer, M., Schiller, C., Bauer, R., Spelten, N., de Reus, M., Szakáll, M., Borrmann, S., Weers, U., und Peter, T. (2009). Airborne measurements of the nitric acid partitioning in persistent contrails. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(21):8189–8197.
- Scheele, M. P., Siegmund, P. C., und Van Velthoven, P. F. J. (1996). Sensitivity of trajectories to data resolution and its dependence on the starting point: In or outside a tropopause fold. *Meteorol. Appl.*, 3(3):267–273.
- Schlager, H. und Arnold, F. (1990). Measurements of stratospheric gaseous nitric acid in the winter arctic vortex using a novel rocket-borne mass spectrometric method. *Geophys. Res. Lett.*, 17:433–436.
- Schlager, H., Konopka, P., Schulte, P., Schumann, U., Ziereis, H., Arnold, F., Klemm, M., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., und Ovarlez, J. (1997). In situ observations of air traffic emission signatures in the North Atlantic flight corridor. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(D9):10739–10750.
- Schuck, T. J., Brenninkmeijer, C. A. M., Baker, A. K., Slemr, F., von Velthoven, P. F. J., und Zahn, A. (2010). Greenhouse gas relationships in the Indian summer monsoon plume measured by the CARIBIC passenger aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(8):3965–3984.
- Schuck, T. J., Brenninkmeijer, C. A. M., Slemr, F., Xueref-Remy, I., und Zahn, A. (2009). Greenhouse gas analysis of air samples collected onboard the CARIBIC passenger aircraft. *Atmos. Meas. Tech.*, 2(2):449–464.
- Schulte, P. und Schlager, H. (1996). In-flight measurements of cruise altitude nitric oxide emission indices of commercial jet aircraft. *Geophys. Res. Lett.*, 23(2):165–168.
- Schulte, P., Schlager, H., Ziereis, H., und Schumann, U. (1997). NO_x emission indices of subsonic long-range jet aircraft at cruise altitude: In situ measurements and predictions. *J. Geophys. Res.*, 102(D17):21431–21442.
- Schumann, U. (1997). The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes – results from the AERONOX project. *Atmos. Environ.*, 31(12):1723–1733.
- Schumann, U. und Huntrieser, H. (2007). The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(14):3823–3907.
- Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Ovarlez, J., Kelder, H., Hov, Ø., Hayman, G., Isaksen, I. S. A., Staehelin, J., und Whitefield, P. D. (2000). Pollution from aircraft emissions in the North Atlantic flight corridor: Overview on the POLINAT projects. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D3):3605–3631.

- Schurath, U., Lippmann, H. H., und Jessor, B. (1981). Temperature Dependence of the Chemiluminescent Reaction (1), $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2(^2\text{A}_1; ^2\text{B}_{1,2}) + \text{O}_2$, and Quenching of the Excited Product. *Bunsenges. Phys. Chem.*, 85(8):807–813.
- Seiler, W. und Junge, C. (1969). Decrease of carbon monoxide mixing ratio above the polar tropopause. *Tellus*, 21(3):447–449.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. *John Wiley & Sons, INC., Toronto, Canada*.
- Shetter, R. E., Cinquini, L., Lefer, B. L., Hall, S. R., und Madronich, S. (2002). Comparison of airborne measured and calculated spectral actinic flux and derived photolysis frequencies during the PEM Tropics B mission. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(D2):PEM 6–1–PEM 6–12.
- Singh, H. B., Salas, L., Herlth, D., Kolyer, R., Czech, E., Avery, M., Crawford, J. H., Pierce, R. B., Sachse, G. W., Blake, D. R., Cohen, R. C., Bertram, T. H., Perring, A., Wooldridge, P. J., Dibb, J., Huey, G., Hudman, R. C., Turquety, S., Emmons, L. K., Flocke, F., Tang, Y., Carmichael, G. R., und Horowitz, L. W. (2007). Reactive nitrogen distribution and partitioning in the North American troposphere and lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D12):–.
- Singh, H. B., Salas, L. J., und Viezee, W. (1986). Global distribution of peroxyacetyl nitrate. *Nature*, 321(6070):588–591.
- Singh, S. und Singh, R. (2004). High-altitude clear-sky direct solar ultraviolet irradiance at Leh and Hanle in the western Himalayas: Observations and model calculations. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D19):–.
- Skinner, W. R., Stocks, B. J., Martell, D. L., Bonsal, B., und Shabbar, A. (1999). The Association Between Circulation Anomalies in the Mid-Troposphere and Area Burned by Wildland Fire in Canada. *Theor. Appl. Climatol.*, 63:89–105.
- Slemr, F., Ebinghaus, R., Brenninkmeijer, C. A. M., Hermann, M., Kock, H. H., Martinsson, B. G., Schuck, T., Sprung, D., van Velthoven, P., Zahn, A., und Ziereis, H. (2009). Gaseous mercury distribution in the upper troposphere and lower stratosphere observed onboard the CARIBIC passenger aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6):1957–1969.
- Sluis, W. W., Allaart, M. A. F., PETERS, A. J. M., und Gast, L. F. L. (2010). The development of a nitrogen dioxide sonde. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(6):1753–1762.
- Solomon, S. (1999). Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Rev. Geophys.*, 37:275–316.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M., und Miller, H., editors (2007). *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Spencer, K. M., McCabe, D. C., Crounse, J. D., Olson, J. R., Crawford, J. H., Weinheimer, A. J., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Cantrell, C. A., Hornbrook, R. S., Mauldin III, R. L., und Wennberg, P. O. (2009). Inferring ozone production in an urban atmosphere using measurements of peroxy nitric acid. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(11):3697–3707.

- Sprenger, M. und Wernli, H. (2003). A northern hemispheric climatology of cross-tropopause exchange for the ERA15 time period (1979-1993). *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D12):–.
- Sprung, D. und Zahn, A. (2010). Acetone in the upper troposphere/lowermost stratosphere measured by the CARIBIC passenger aircraft: Distribution, seasonal cycle, and variability. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115(D16):–.
- Steffenson, D. M. und Stedman, D. H. (1974). Optimization of the operating parameters of chemiluminescent nitric oxide detectors. *Anal. Chem.*, 46(12):1704–1709.
- Stevenson, D. S. und Derwent, R. G. (2009). Does the location of aircraft nitrogen oxide emissions affect their climate impact? *Geophys. Res. Lett.*, 36(17):–.
- Stohl, A., Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Collins, W., Feichter, J., Frank, A., Forster, C., Gerasopoulos, E., Gäggeler, H., James, P., Kentarchos, T., Kromp-Kolb, H., Krüger, B., Land, C., Meloen, J., Papayannis, A., Priller, A., Seibert, P., Sprenger, M., Roelofs, G. J., Scheel, H. E., Schnabel, C., Siegmund, P., Tobler, L., Trickl, T., Wernli, H., Wirth, V., Zanis, P., und Zerefos, C. (2003). Stratosphere-troposphere exchange: A review, and what we have learned from STACCATO. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D12):–.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., und Wotawa, G. (2005). Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9):2461–2474.
- Stohl, A., Haimberger, L., Scheele, M. P., und Wernli, H. (2001). An intercomparison of results from three trajectory models. *Meteorological Applications*, 8(2):127–135.
- Stohl, A., Trainer, M., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., und Parrish, D. D. (2002). Export of NO_y from the North American boundary layer during 1996 and 1997 North Atlantic Regional Experiments. *J. Geophys. Res.*, 107(D11):4131–.
- Stohl, A., Wernli, H., James, P., Bourqui, M., Forster, C., Liniger, M. A., Seibert, P., und Sprenger, M. (2003). A New Perspective of Stratosphere Troposphere Exchange. *Bull. AMS*, 84:1565–1573.
- Strahan, S. E. (1999). Climatologies of lower stratospheric NO_y and O_3 and correlations with N_2O based on in situ observations. *J. Geophys. Res.*, 104:30463–30480.
- Tesche, M., Ansmann, A., Müller, D., Althausen, D., Mattis, I., Heese, B., Freudenthaler, V., Wiegner, M., Esselborn, M., Pisani, G., und Knippertz, P. (2009). Vertical profiling of Saharan dust with Raman lidars and airborne HSRL in southern Morocco during SAMUM. *Tellus B*, 61(1):144–164.
- Voigt, C., Jurkat, T., Schlager, H., Schäuble, D., Petzold, A., und Schumann, U. (2012). Aircraft emissions at cruise and plume processes. In Schumann, U., editor, *Atmospheric Physics*, Research Topics in Aerospace, Seiten 675-692. Springer Berlin Heidelberg.
- Voigt, C., Schumann, U., Jurkat, T., Schäuble, D., Schlager, H., Petzold, A., Gayet, J.-F., Krämer, M., Schneider, J., Borrmann, S., Schmale, J., Jessberger, P., Hamburger, T., Lichtenstern, M., Scheibe, M., Gourbeyre, C., Meyer, J., Kübbeler, M., Frey, W., Kalesse, H., Butler, T., Lawrence, M. G., Holzäpfel, F., Arnold, F., Wendisch, M., Döpelheuer, A., Gottschaldt, K.,

- Baumann, R., Zöger, M., Sölch, I., Rautenhaus, M., und Dörnbrack, A. (2010). In-situ observations of young contrails – overview and selected results from the CONCERT campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(18):9039–9056.
- Volz-Thomas, A., Berg, M., Heil, T., Houben, N., Lerner, A., Petrick, W., Raak, D., und Pätz, H.-W. (2005). Measurements of total odd nitrogen (NO_y) aboard MOZAIC in-service aircraft: instrument design, operation and performance. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(3):583–595.
- Weigelt, A., Hermann, M., van Velthoven, P. F. J., Brenninkmeijer, C. A. M., Schlaf, G., Zahn, A., und Wiedensohler, A. (2009). Influence of clouds on aerosol particle number concentrations in the upper troposphere. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 114(D1):–.
- Wendel, G. J., Stedman, D. H., Cantrell, C. A., und Damrauer, L. (1983). Luminol-based nitrogen dioxide detector. *Analytical Chemistry*, 55(6):937–940.
- Wernli, B. H. und Davies, H. C. (1997). A lagrangian-based analysis of extratropical cyclones. I: The method and some applications. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 123(538):467–489.
- Westberg, K., Cohen, N., und Wilson, K. W. (1971). Carbon Monoxide: Its Role in Photochemical Smog Formation. *Science*, 171:1013–1015.
- Wetzel, G., Oelhaf, H., Kirner, O., Ruhnke, R., Friedl-Vallon, F., Kleinert, A., Maucher, G., Fischer, H., Birk, M., Wagner, G., und Engel, A. (2010). First remote sensing measurements of ClOOCl along with ClO and ClONO_2 in activated and deactivated Arctic vortex conditions using new ClOOCl IR absorption cross sections. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(3):931–945.
- Williams, J., Fischer, H., Wong, S., Crutzen, P. J., Scheele, M. P., und Lelieveld, J. (2002). Near equatorial CO and O_3 profiles over the Indian Ocean during the winter monsoon: High O_3 levels in the middle troposphere and interhemispheric exchange. *J. Geophys. Res.*, 107(D19):8007–.
- Winer, A. M., Peters, J. W., Smith, J. P., und Pitts, J. N. (1974). Response of commercial chemiluminescent $\text{NO} - \text{NO}_2$ analyzers to other nitrogen-containing compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 8(13):1118–1121.
- Yang, J., Honrath, R. E., Peterson, M. C., Parrish, D. D., und Warshawsky, M. (2004). Photostationary state deviation - estimated peroxy radicals and their implications for HO_x and ozone photochemistry at a remote northern Atlantic coastal site. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D2):–.
- Zahn, A. (2001). Constraints on 2-Way Transport across the Arctic Tropopause Based on O_3 , Stratospheric Tracer (SF_6) Ages, and Water Vapor Isotope (D, T) Tracers. *J. Atmos. Chem.*, 39(3):303–325.
- Zahn, A., Brenninkmeijer, C. A. M., Asman, W. A. H., Crutzen, P. J., Heinrich, G., Fischer, H., Cuijpers, J. W. M., und van Velthoven, P. F. J. (2002). Budgets of O_3 and CO in the upper troposphere: CARIBIC passenger aircraft results 1997–2001. *J. Geophys. Res.*, 107(D17):4337–.
- Zahn, A., Brenninkmeijer, C. A. M., Maiss, M., Scharffe, D. H., Crutzen, P. J., Hermann, M., Heintzenberg, J., Wiedensohler, A., Güsten, H., Heinrich, G., Fischer, H., Cuijpers, J. W. M., und van Velthoven, P. F. J. (2000). Identification of extratropical two-way troposphere-

- stratosphere mixing based on CARIBIC measurements of O₃, CO, and ultrafine particles. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D1):1527–1535.
- Zanis, P., Monks, P. S., Schuepbach, E., und Penkett, S. A. (1999). On the relationship of HO₂ + RO₂ with j(O¹D) during the Free Tropospheric Experiment (FREETEX '96) at the Jungfraujoch Observatory (3580 m above sea level) in the Swiss Alps. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D21):26913–26925.
- Zhang, N., Zhou, X., Shepson, P. B., Gao, H., Alaghmand, M., und Stirm, B. (2009). Aircraft measurement of HONO vertical profiles over a forested region. *Geophys. Res. Lett.*, 36(15):–.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., van Velthoven, P. F. J., und Slemr, F. (2000). Distributions of NO, NO_x, and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61°N during POLINAT 2. *J. Geophys. Res.*, 105(D3):3653–3664.
- Zipser, E. J., Liu, C., Cecil, D. J., Nesbitt, S. W., und Yorty, D. P. (2006). Where are the most intense thunderstorms on Earth? *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 87(8):1057–1071.