

Untersuchungen
zur
troposphärischen Photochemie
am
GAW-Observatorium Izana

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Mathias Zöllner
geb. in Arnstadt

Mainz, 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2008

**Meinen Eltern
und
Jessica
gewidmet**

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden Fragestellungen der troposphärischen Ozonproduktion, des photostationären Gleichgewicht des $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ -Systems, des Einflusses von heterogenen Reaktionen an Mineralstauboberflächen und der Bedeutung lokaler anthropogener Emissionen für Spurengasmessungen an einem Gebirgsobservatorium untersucht. Dazu wurde insbesondere ein atmosphärenchemisch-meteorologischer Datensatz ausgewertet, welcher während der Feldmesskampagne MINATROC II im Juli/August 2002 am Global Atmosphere Watch (GAW) Observatorium Izana (2360m über NN) auf Teneriffa gewonnen wurde. Der Datensatz enthält Messdaten von Aerosolen, Spurengasen, Strahlungsgrößen und meteorologischen Parametern.

Eine dichte Sahara-Staubwolke passierte die Messstation zwischen dem 28. und 31.07.2002. Die Mischungsverhältnisse von O_3 , H_2O_2 , NO_x und RO_x zeigten während dieses Ereignisses Abnahmen zwischen 10% und 50%. Insbesondere infolge der Reduktion von NO und HO_2 wurde eine deutliche Verringerung der Netto-Ozon-Produktion in der Staubwolke berechnet. Die Bewertung der verschiedenen Terme der Ozonproduktion bzw. -vernichtung zeigte relativ geringe Beiträge der einzelnen photochemischen Verlustreaktionen am Ozonbudget.

Im Rahmen einer Boxmodellstudie, welche die Eingangsdaten von MINATROC II verwendete, wurde ein Vergleich zwischen Simulation und Messung kurzlebiger Spurengase angestellt. Die Modellrechnungen weisen darauf hin, dass die reduzierten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in der Sahara-Staubwolke unter Berücksichtigung heterogener Reaktionen von HO_2 bzw. H_2O_2 an Stauboberflächen erklärt werden können.

Die Betrachtungen zum photostationären Gleichgewicht des $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ -Systems ergeben hauptsächlich stark überhöhte Leighton-Verhältnisse. Die Abweichungen der Messdaten vom photostationären Gleichgewichtszustand sind dabei zum Verschmutzungsgrad der Atmosphäre antikorreliert. Eine Reihe potentieller Einflüsse auf das $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ -System wurde diskutiert, wobei gezeigt werden konnte, dass das bisherige Betrachtungsmodell nicht ausreicht, um die beobachteten Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht zu erklären.

Während für die Nachtmessungen von MINATROC II Bedingungen der freien Troposphäre vorlagen, waren die Messungen am Tage von der Kopplung zwischen photochemischer Aktivität und thermisch getriebener Hangströmung betroffen. Die zum Messort gelangte anthropogen beeinflusste Grenzschichtluft konnte dabei auf maximalen Mischungsanteilen zwischen 15% und 85% quantifiziert werden. Abschließend wurden verschiedene Aspekte der Quellen und der Verteilung anthropogener Verschmutzungen auf Teneriffa im Zusammenhang der zuvor behandelten Fragen diskutiert.

Abstract

Within this doctoral thesis, several questions of tropospheric ozone production, photostationary state of the $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ system, influence of heterogeneous reactions at mineral dust surfaces, and the influence of local anthropogenic emissions on trace gas measurements at a mountain observatory have been investigated. An atmospheric-chemical and meteorological dataset, taken during the field campaign MINATROC II in July/August 2002 at the Global Atmosphere Watch (GAW) observatory Izana (2360m above sea level) on Tenerife, was analyzed for this purpose. The dataset contains measurements of aerosols, trace gases, radiation, and meteorological parameters.

A dense Saharan dust plume passed the observatory between July 28 and July 31, 2002. The mixing ratios of O_3 , H_2O_2 , NO_x , and RO_x showed a decrease by 10% to 50% during this event. Significant decrease of the net ozone production in the mineral dust cloud was calculated in particular due to the reduction of NO and HO_2 . The evaluation of different terms of the ozone production and depletion showed relatively small contributions of the photochemical loss reactions to the ozone budget.

A box model study, which was based on data of MINATROC II was used for a comparison of simulated and measured short-lived trace gas species. The calculations indicate that the reduced H_2O_2 mixing ratios in the Saharan dust plume can be explained by including the heterogeneous reactions of HO_2 or H_2O_2 on the surface of dust particles.

Investigations on the photostationary state of the $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ system show in general highly elevated Leighton ratios. Deviations of the measured data from the photostationary state are anti-correlated to the degree of atmospheric pollution. Several potential influences affecting the $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ system were discussed. It could be shown that the recent discussion model is not sufficient to explain the observed deviations from the photostationary state.

While free tropospheric conditions were present during the nightly data collection of MINATROC II, the daytime measurements were affected by the coupling of photochemical activity and thermal upslope flow. Anthropogenic polluted air from the planetary boundary layer could be mixed into the atmosphere around the observatory with maximum contributions of 15% to 85%. Finally different aspects of sources and dispersion of anthropogenic pollution on the island of Tenerife were discussed in context of the previously debated questions.

Inhaltsverzeichnis

0. Einleitung	1
1. Beschreibung des Datensatzes der Messkampagne MINATROC II	3
1.1 Messgrößen und Instrumentierung	3
1.2 Meteorologische Besonderheiten während MINATROC II	7
1.2.1 Mineralstaub-Ereignisse	7
1.2.2 Ferntransport-Ereignis	8
1.3 Beobachtungen während MINATROC II	11
2. Betrachtungen zum photostationären Gleichgewicht des NO₂-NO-O₃-RO_x-Systems während der Messkampagne MINATROC II	19
2.1 Korrigierte und unkorrigierte Leighton-Verhältnisse während MINATROC II	21
2.2 Abweichungen vom PSG in Abhängigkeit anderer Größen	22
2.3 Betrachtungen zur Fortpflanzung der Einzelfehler	26
2.4 Weiterführender OCTA-Datenvergleich	28
2.5 Betrachtung zeitlich höher aufgelöste Stickoxidmessungen während MINATROC II	29
2.5.1 Einfluss der Stickoxid-Mittelwertbildung auf die Berechnung der PSG-Abweichungen	29
2.5.2 Betrachtung der Stickoxid-Verhältnisse der zeitlich hoch aufgelösten Daten	30
2.5.3 Einfluss des zeitlichen Versatzes zwischen den NO- und NO ₂ -Messungen auf die PSG-Abweichungen	31
2.5.4 Betrachtung eines zeitlich höchst aufgelösten Fallbeispiels mit niedrigen NO _x -Mischungsverhältnissen	33
2.5.5 Betrachtung eines zeitlich höchst aufgelösten Fallbeispiels mit hohen NO _x -Mischungsverhältnissen	34
2.6 Abschätzung photochemischer Ungleichgewichtseffekte	35
2.6.1 Ungleichgewichtseffekte außerhalb des Einlasssystems	35
2.6.2 Ungleichgewichtseffekte innerhalb des Einlasssystems	35
2.7 Bemerkungen zur Zuordnung der PSG-Abweichung zu charakteristischen meteorologischen Situationen	37
2.8 Effekte bei niedrigen Sonnenständen	38
2.9 Abschätzung möglicher Spurengas-Interferenzen	40
2.9.1 Einfluss zusätzlicher Oxidantien	40
2.9.2 Einfluss von Querempfindlichkeiten und zusätzlicher NO ₂ -Quellen	42
2.10 Gesamtbetrachtung möglicher Einzeleffekte der PSG-Abweichung	46

3. Vergleich von Beobachtungen und Modellberechnungen der Spurengasreduktion innerhalb einer dichten Sahara-Mineralstaubwolke während MINATROC II	47
3.1 Boxmodell-Rechnungen	48
3.1.1 Eingangsparmeter	49
3.2 Gasphasenchemie	50
3.2.1 Referenzlauf	51
3.2.2 Sensitivitätssimulationen	52
3.2.2.1 Isopren	53
3.2.2.2 Methylhydroperoxid	54
3.2.2.3 Isopren und Methylhydroperoxid	55
3.2.2.4 HCHO-Trockendeposition	56
3.2.2.5 Diskussion der Sensitivitätsstudie	57
3.2.3 Simulation von Wasserstoffperoxid	58
3.3 Heterogene Chemie	59
3.3.1 Heterogene Aufnahmereaktionen	59
3.3.2 Ergebnisse der Berechnungen mit heterogener Chemie	61
4. Diskussion der photochemischen Ozon-Produktion und –Zerstörung während MINATROC II	63
4.1 Mechanismus und Hauptterme der photochemischen Ozon-Produktion und –Zerstörung	63
4.2 Abschätzung und Vergleich der Netto-Ozon-Produktions-Raten während MINATROC II	65
4.3 Vergleich der Ozon-Produktion bzw. -Zerstörung zwischen staubbeladener und staubfreier Atmosphäre	71
5. Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzungen auf die Messungen an Izana	75
5.1 Abschätzungen zum Mechanismus der thermisch getriebenen Grenzschichteinmischung	75
5.1.1 Abschätzung der Oberflächen-Energiebilanz auf Teneriffa	76
5.1.1.1 Strahlungsbilanz	76
5.1.1.2 Bodenwärmestrom	79
5.1.1.3 Latenter und fühlbarer Wärmestrom	79
5.1.2 Mächtigkeit der thermisch transportierten Luftschicht	80
5.2 Charakterisierung der Einmischungsstärke von Grenzschichtluft an Izana	82
5.2.1 Mischungsparameter als Maß der Einmischungsstärke	82
5.2.2 Charakterisierung der Einmischungsstärken während MINATROC II	83
5.2.3 NO _x -Hintergrund-Mischungsverhältnisse und Mischungsverhältnisse in Quellennähe	86

5.2.4 Einfluss der Einmischung verschmutzter Grenzschichtluft auf CO-Langzeitmessungen	89
5.3 Quellen und Verteilungsmuster anthropogener Verschmutzungen in der Inselgrenzschicht	92
5.3.1 Charakterisierung der Messortumgebung und der Stickoxid-Quellen Teneriffas	92
5.3.2 Strömungsmuster innerhalb der Inselgrenzschicht	95
5.3.3 Verteilung der anthropogenen Stickoxid-Emissionen	97
Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	103
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage	109
Literaturverzeichnis	211

Einleitung

Die vorliegende Dissertation entstand am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut). Die zugrunde liegenden Daten wurden hauptsächlich im Rahmen des von der Europäischen Union im 5. Forschungsrahmenprogramm (EVK2-CT-1999-00003) finanzierten Atmosphärenforschungsprojektes MINATROC gewonnen.

Zum MINATROC-Projekt und der MINATROC II - Feldmesskampagne

MINATROC (MINeral dust And TROpospheric Chemistry) wurde schwerpunktmäßig konzeptioniert, um die Effekte luftchemischer heterogener Reaktionen an mineralischem Aerosol innerhalb der Troposphäre zu studieren.

Mineralstaub ist eine bedeutende natürlich auftretende Aerosol-Komponente, deren Quellgebiete zunehmender anthropogener Beeinflussung unterliegen. Mineralisches Aerosol wird durch die Wirkung des Oberflächenwindes auf frisch gebrochene trockene Bodenoberflächen freigesetzt und teilweise in großen Staubwolken über erhebliche Distanzen bis zu einigen tausend Kilometern Entfernung transportiert. Die weltweit größten Produzenten atmosphärischen Mineralstaubes stellen die Wüsten und wüstenähnlichen Gebiete im nördlichen Afrika und in Asien dar. Die globale Quellstärke kann dabei auf etwa 1000Tg bis 3000Tg Mineralstaub pro Jahr geschätzt werden (d'Almeida, 1987; Jonas et al. 1985; Ginoux et al., 2001). Das entspricht etwa 30% bis 50% der gesamten troposphärischen Aerosol-Massenproduktion (Andreae et al., 1986; Penner et al., 2001; Umann, 2004).

Seine spezifische Relevanz bezog das MINATROC-Projekt aus der räumlichen Nähe der Mineralstaub-Quellgebiete zu industrialisierten Regionen im südlichen Europa und nördlichen Afrika, wie auch im ostasiatischen Raum, die mit der schnell zunehmenden anthropogenen Emission atmosphärischer Verschmutzungen ein besonderes Interesse an der Wechselwirkung zwischen Klima, Spurengasen und mineralischem Aerosol begründen.

Im Rahmen des MINATROC-Projektes wurden drei Arten von Forschungsaktivitäten kombiniert:

1. Eine Serie von Laborexperimenten diente der Quantifizierung ausgesuchter Wechselwirkungen zwischen Spurengasen und Mineralstaub.
2. Feldexperimente sollten den Einfluss mineralischen Aerosols auf die troposphärische Chemie unter realen atmosphärischen Bedingungen untersuchen.
3. Es wurden globale Modellstudien durchgeführt, welche die Ergebnisse der beiden ersten Aktivitäten zusammenbringen sollten.

Einleitung

Das erste Feldexperiment MINATROC I fand von Mai bis Juli 2000 auf dem Monte Cimone, einem Berg im Apennin in Italien statt. Wesentliche Ergebnisse dieser Messkampagne können unter anderem bei Fischer et al. (2003) oder Hanke et al. (2003) gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit werden in erster Linie Beobachtungen des zweiten Feldexperimentes MINATROC II diskutiert und ausgewertet, welches im Juli und August 2002 am Izana-Observatorium auf der Insel Teneriffa durchgeführt wurde.

Das Izana-Observatorium ist Teil des Global Atmosphere Watch (GAW) Netzwerkes der World Meteorological Organisation (WMO) und wird vom Nationalen Spanischen Meteorologischen Institut (damals INM) betrieben. Die Station befindet sich auf einem Bergkamm der Insel Teneriffa in 2360m Höhe über Meeressniveau auf etwa 28°18' nördlicher Breite und 16°29' westlicher Länge.

Zwischen dem 15. Juli und dem 14. August 2002 wurden hier kampagnenartig Messungen von Aerosolen, Spurengasen, Strahlungsgrößen und meteorologischen Parametern durchgeführt. Während dieser Periode ließ sich der Einfluss von Mineralstaub auf die Chemie insbesondere der unteren Troposphäre sehr gut studieren, weil hier neben verschiedenen kleineren Sahara-Staubwolken eine sehr intensive Wolke mineralischen Sahara-Staubes zwischen dem 28. und dem 31. Juli 2002 untersucht werden konnte.

In den folgenden Kapiteln soll zunächst allgemeinen Fragestellungen der troposphärischen Photochemie zum photostationären Gleichgewicht des $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ -Systems und zur photochemischen Ozon-Produktion bzw. -Zerstörung nachgegangen werden, weil der umfangreiche Datensatz der Messkampagne MINATROC II hervorragende Voraussetzungen für die Bearbeitung von offenen Problemen zu diesen Grundlagenthemen bietet.

Die Möglichkeit des Vergleichs zwischen staubarmen und staubbelasteten Luftmassen innerhalb des Messkampagnen-Zeitraums erweitert den Wert des Datensatzes in besonderer Weise. Kapitel 3 widmet sich diesem Punkt gezielt im Rahmen einer Boxmodell-Studie. Kapitel 5 behandelt den Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzungen auf die Messungen an Izana vornehmlich unter meteorologischen Gesichtspunkten. Es wird damit ein wichtiges allgemeines Problem der Auswertung von MINATROC II bearbeitet, das allgemein sehr häufig die Messungen an Gebirgsobservatorien betrifft.

Jeweils zu Beginn der einzelnen Kapitel wird die notwendige inhaltliche Einführung in das behandelte Thema gegeben.

Kapitel 1

Beschreibung des Datensatzes der Messkampagne MINATROC II

1.1 Messgrößen und Instrumentierung

Neben dem Satz meteorologischer Messungen des GAW Observatoriums Izana (Lufttemperatur, Luftdruck, relativer Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung) wurden insbesondere Messungen von Spurengasen und Aerosolgrößen durch verschiedene Institute während der MINATROC II – Feldmesskampagne durchgeführt.

Die Instrumente zur Messung der atmosphärischen Spurengase wurden dabei zum überwiegenden Teil vom Max-Planck-Institut für Chemie Mainz unter Nutzung von zwei Mess-Containern betrieben. Das Einlasssystem der untersuchten Probenluft war grundsätzlich an einem Mast auf dem Dach eines dieser Mess-Container in etwa 4m Höhe über dem Erdboden platziert. Tabelle 1.1 listet die Instrumente zusammen mit den ihnen zugehörigen Unsicherheiten und Nachweisgrenzen auf. Im Folgenden sollen die wichtigsten Messverfahren der in dieser Arbeit analysierten Messgrößen mit einigen Kenndaten nochmals kurz benannt werden.

Zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse der Summe aller reaktiven Stickoxidverbindungen (NO_y) wurden diese in einem beheizten Gold-Konverter in Gegenwart von Kohlenmonoxid zu Stickstoffmonoxid konvertiert und unter Nutzung eines Chemo-Lumineszenz-Detektors (ECOPHYSICS CLD 770AL) nachgewiesen. Der Gold-Konverter war direkt am Einlass montiert, so dass zusätzliche Einlasseffekte in weiteren Messgas-Leitungen vermieden werden konnten (Lange et al., 2002).

Ein weiteres Chemolumineszenz-Instrument mit zwei Messkanälen wurde am zentralen Einlasssystem betrieben und genutzt, um Stickstoffmonoxid (NO) allein oder mittels eines photolytischen Konverters zusammen mit Stickstoffdioxid (NO_2) zu bestimmen. Die mit Hilfe eines Null-Luft-Generators CAP60 Headline Filters erzeugte Null-Luft und Kalibrationsgas wurden den Stickoxid-Messsystemen direkt am Einlass mehrmals täglich zugegeben, um sowohl die Umwandlungseffizienz der Konverter, als auch die Empfindlichkeit der Detektoren zu bestimmen. Als unmittelbare Kalibrationsgase dienten dabei mit Null-Luft gemischte Gasströme aus dem NO eines Transfer-Kalibrationsgases (Messer Griesheim, Deutschland; zertifiziert sowie Laborvergleich mit „NIST Tracable Standard“) und NO_2 , erzeugt durch Gasphasen-Titration (Ansyco GPT).

Das Umgebungs-Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid wurde bei einer initialen Zeitauflösung von 4 min mittels eines in-situ-Gaschromatographen mit HgO-Gas-Reduktions-Detektor gemessen. Das Instrument wurde alle 6 Stunden unter Nutzung von Kalibrationsgas (NOAA secondary standard, Genauigkeit 4.2%, Reproduzierbarkeit 1.5%) kalibriert.

Kapitel 1: Beschreibung des Datensatzes der Messkampagne MINATROC II

Spurengas bzw. Größe	Messprinzip	Instrument	Messunsicherheit ^a	Nachweisgrenze ^a
O ₃	UV-Absorption	Ansyco 41M	<5%	1ppbv
CO	Gaschromatographie (GC/HgO)	Thermo-Electron	5%	
NO	Chemilumineszenz-Detektion (CLD)	ECOPHYSICS CLD 790SR	3%	8pptv
NO ₂	CLD und photolytischer Konverter (PLC)	ECOPHYSICS CLD 790SR und PLC 760	nachts: 8%, tags: 20%	24pptv
NO _y	CLD und thermische Konversion unter Zugabe von Kohlenmonoxid	ECOPHYSICS CLD 770AL und Au-Konverter	1% für 1 σ Rauschen bei 30 min konst. Konzentration, 5,5% Gesamtunsicherheit	
HCHO	Fluoreszenz-Detektion (Hantzsch-Reaktion)	Aero Laser AL4021	5%	23pptv
H ₂ O ₂	Fluoreszenz-Detektion (duale Enzym-Technik)	Aero Laser AL2001CA	20%	60pptv
CH ₃ OOH	Fluoreszenz Detektion	AL2001CA	100% ^b	60pptv
RO _x	Chemischer Verstärker und Photolumineszenz-Detektion	PERCA und Luminox LMA-3	30–40%	2pptv
Aceton, Methanol, Isopren	Protonen-Transfer-Reaktions-Massen-Spektrometer (PTR-MS)		<28%	55pptv, 213pptv, 46pptv
Propan, Butan	Gaschromatographie-Massen-Spektrometer (GC-MS)	Agilent GC-MS 6890/5973	<15%	3pptv
Terpene	2-D-Gaschromatographie (GCxGC-FID)	Agilent GC-MS 6890 ZOEJETS	7%	0,1 bis 0,5pptv
J(O ¹ D)	Filterradiometer (zweiteilig aufwärts und abwärts schauend)	METCON	für Sonnenzenitwinkel: <60°: 20% 60° bis 70°: 30%	8*10 ⁻⁷ Hz
J(NO ₂)	Filterradiometer (zweiteilig aufwärts und abwärts schauend)	METCON	für Sonnenzenitwinkel: <60°: 10% 60° bis 70°: 20%	8*10 ⁻⁷ Hz

^a Messunsicherheit und Nachweisgrenze der 30 min Mittel
^b Hier ist die abgeschätzte Unsicherheit für CH₃OOH angegeben, die sich aus dem Signal der Organischen Peroxide ergibt, wenn diese mit einer Sammlungseffizienz von 60% und vollständig aus CH₃OOH zusammengesetzt angenommen werden.

Tab. 1.1: Instrumentierung der Spurengas- und Strahlungsmessungen des MPI Chemie Mainz während MINATROC II mit Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen

Zur Messung der Peroxiradikale (RO_x) ist ein chemischer Radikal-Verstärker (PERCA), basierend auf dem Design von Hastie et al. (1991) verwendet worden. Das Gerät war in einer thermisch isolierten und auf 15°C regulierten Box (Perner et al., 1999) auf dem Dach eines der Mess-Container in etwa 3m Höhe über Grund mit einem eigenen Einlass in dieser Höhe aufgebaut. Die Kettenlänge des chemischen Radikal-Verstärkers wurde mittels Photolyse von Wasser als Quelle für HO_2 -Radikale bestimmt (Schultz et al., 1995). Wie Mihele & Hastie (1998) gezeigt haben, ist die Kettenlänge eines PERCA-Instrumentes abhängig von der Konzentration des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses der Umgebungsluft. Deshalb wurde die Länge der Verstärkungs-Kettenreaktion im Labor als Funktion des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses bestimmt und zur Korrektur der Feldmessungen genutzt.

Die Ozon-Mischungsverhältnisse wurden mit einer initialen Zeitauflösung von einer Minute durch UV-Absorptionsmessungen (Ansyco 41M) bestimmt. Zum Vergleich standen die Ozon-Messwerte des GAW-Observatoriums Izana zur Verfügung, die ebenfalls durch ein UV-Absorptionsmessverfahren generiert wurden.

Um Formaldehyd (HCHO) zu messen, wurde ein Flüssigkeits-Fluoreszenz-Detektor (AERO Laser Modell AL 4021) genutzt, wie er bei Kormann et al. (2003) beschrieben ist. Für die Bestimmung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wurde ein zweites Flüssigkeits-Fluoreszenz-Instrument betrieben (AERO Laser Modell AL 2001CA). Dieses Gerät besitzt zwei parallele Kanäle, welche es ermöglichen, zwischen H_2O_2 und organischen Peroxiden zu unterscheiden (Lazrus et al., 1986). Ohne Kenntnis der spezifischen Peroxid-Zusammensetzung in der Atmosphäre kann jedoch keine Quantifizierung der organischen Peroxide stattfinden. Wenn aber angenommen wird, dass Methylhydroperoxid (CH_3OOH) das in der Atmosphäre am meisten vorhandene organische Peroxid ist und die Sammlungs-Effizienz für CH_3OOH etwa 60% beträgt, dann kann eine obere Grenze des CH_3OOH -Mischungsverhältnisses angegeben werden, bei dessen Interpretation jedoch äußerste Vorsicht geboten ist.

Die Kalibration von beiden Flüssigkeits-Fluoreszenz-Detektoren wurde sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase durchgeführt. HCHO-Kalibrationsgas wurde unter Nutzung eines VICI Metronics Permeationsröhrchens produziert, welches bei einer Temperatur von 80°C arbeitete. Für H_2O_2 wurde eine selbstgebaute Permeationsquelle verwendet. Diese bestand aus einem semipermeablen Polyethylen-Röhrchen, welches in einer gesättigten H_2O_2 -Umgebung (Glasflasche mit einer kleinen Menge 30%iger H_2O_2 -Lösung konstanter Temperatur von 30°C) platziert war. Null-Luft (CAP60 Headline Filters) wurde wieder mit dem Kalibrations-Gasstrom gemischt, so dass bei einem HCHO-Mischungsverhältnis von 13,3ppbv bzw. bei einem H_2O_2 Mischungsverhältnis von 5,9ppbv kalibriert werden konnte. Alle 4 bis 6 Stunden wurde Kalibrations-Gas ebenfalls zur Ansaugluft an der Spitze des Ansaug-Masten hinzugegeben, um so die Verluste von HCHO und H_2O_2 in der Ansaugleitung in die Kalibrierung mit einzubeziehen. Um die Stabilität des Instrumentes zu testen, wurden zusätzliche Flüssigkalibrationen einmal pro Tag mit $1\mu\text{M}$ HCHO- und H_2O_2 -Lösung durchgeführt. Laboruntersuchungen der gleichen Art zeigten, dass etwa 7.5% des H_2O_2 , jedoch keine messbare Menge HCHO in der Ansaugleitung verloren gehen (de Reus et al., 2005).

Messungen einer Reihe von flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOC) wurden unter Nutzung eines Protonen-Transfer-Reaktion-Massenspektrometers (PTRMS) durchgeführt. Innerhalb des Gerätes werden dabei organische Verbindungen durch den Protonen-Transfer mit H_3O^+ -Ionen chemisch ionisiert und die Produkte massenspektrometrisch detektiert (Lindinger et al., 1998). Insbesondere die Isopren-Mischungsverhältnisse des PTRMS sind jedoch wegen einer Querempfindlichkeit zu anderen Substanzen mit gleicher Masse als obere Grenze anzusehen (Williams et al., 2001).

Weitere Details zur Messtechnik und Kalibrationsprozedur sind bei Salisbury et al. (2003) bzw. Salisbury et al. (2006) zu finden.

Für die Messung von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMHC) wurden während MINATROC II alle 3 bzw. 6 Stunden Proben in elektropolierten rostfreien Stahlbehältern gesammelt. Deren Inhalt wurde anschließend im Labor des Max-Planck-Institutes in Mainz unter Nutzung eines Gaschromatograph-Massenspektrometers (GC-MS) analysiert. Entsprechend dem Aufbau des GC-MS-Systems wurden nur Kohlenwasserstoffe mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen analysiert. Zusätzliche Details über die Sammlung der Proben, das GC-MS-System und die Kalibrationsprozedur lassen sich Gros et al. (2003) entnehmen.

Der größte Teil der Aerosolmessungen im Rahmen der Messkampagne wurde in einem mobilen Laborfahrzeug des Joint Research Centre, Ispra, Italien durchgeführt. Dabei wurden Größenverteilungen des trockenen Aerosols im Größenbereich von 6 bis 600nm Durchmesser gemessen, wozu ein spezieller Vienna-Typ-Differential-DMA (differential mobility analyser) mit einem TSI CPC Modell 3010 - Partikelzähler (Thermo Systems Inc. Condensation Particle Counter) verwendet wurde.

Die Anzahl-Größenverteilung der Partikel des „coarse mode“ wurde mittels eines Optischen Teilchenzähler (OPC, GRIMM Model 1.108) in 15 Größenklassen von 300nm bis 10µm Durchmesser bestimmt. Es sei dazu bemerkt, dass das gemessene Aerosol hierbei nicht getrocknet wurde. Jedoch kann für niedrige relative Feuchten (<60%), wie sie typischerweise während der Messkampagne beobachtet wurden, der gemessene Aerosol-Durchmesser als Trockendurchmesser angesehen werden. Die Kombination der Daten beider Instrumente ergibt eine Aerosol-Größenverteilung zwischen 6nm und 10µm. Die Gesamt-Aerosol-Oberfläche bzw. das Gesamt-Aerosol-Volumen wurden auf dieser Basis berechnet. Die Gesamt-Aerosol-Masse PM10 wurde *in situ* mit einem TEOM-System (tapered element oscillating microbalance) bei einer Gesamtunsicherheit von 15% bestimmt.

Zur Bestimmung der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ war je ein aufwärts schauendes Filtrerradiometer (METCON) direkt auf dem Dach eines der Mess-Container in ungefähr 3m Höhe über Grund aufgebaut. Die zugehörigen abwärts gerichteten baugleichen Filtrerradiometer befanden sich 1,5m über dem Untergrund neben dem entsprechenden Container.

Zur Modellierung weiterer Photolysefrequenzen wurde das Tropospheric Ultraviolet-Visible Strahlungsmodell (TUV, Version 4.1) entsprechend Madronich & Flocke (1998) benutzt, in dessen Ausgangsdatensatz insbesondere noch Messungen der Gesamtozonsäule eingingen. Diese wurden am Observatorium Izana mit einem Dobson-Spektrometer gewonnen.

Messungen von Terpenen wurden mittels 2-D-Gaschromatographie durchgeführt und sind ausführlich in der Arbeit von Bartenbach (2005) beschrieben. HNO_3 - und SO_2 -Mischungsverhältnisse wurden von einer Gruppe des Max-Planck-Instituts für Kernphysik Heidelberg massenspektrometrisch untersucht und sind ausführlich bei Umann (2004) beschrieben.

1.2 Meteorologische Besonderheiten während MINATROC II

Die meteorologische Situation der kanarischen Inseln ist gewöhnlich dominiert von der Strömung um eine subtropische Antizyklone deren Zentrum sich im Bereich der Azoren befindet (Carslaw et al., 1997). Die Variationen der Position dieses synoptischen Wirbels bestimmen dabei im Allgemeinen den Ursprung der Luftmassen die an Izana eintreffen. Eine detaillierte Analyse der meteorologischen Situation an den einzelnen Kampagnetagen findet sich im Anhang.

Den während MINATROC II beobachteten Luftmassen konnten dementsprechend auf der Basis von Rückwärtstrajektorien-Rechnungen vier Ursprungs- bzw. Prägungsregionen zugeordnet werden:

- Nordatlantik,
- Zentralatlantik,
- tropisches Afrika und
- Sahara-Region.

Die Trajektorien-Rechnungen wurden mit dem HYSPLIT-Modell (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory; <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) ausgeführt.

1.2.1 Mineralstaub-Ereignisse

Es wurden verschiedene Episoden identifiziert, in welchen Luftmassen aus der Sahara-Region und aus dem tropischen Afrika große Mengen an Mineralstaub enthielten. In Abbildung 1.1 ist das relative Aerosol-Volumen für den Kampagnenverlauf dargestellt. Es stellt äquivalent zur Aerosol-Massenkonzentration ein charakteristisches Maß für die Belastung einer Luftmasse mit großen Aerosol-Partikeln dar, wie hier typischerweise mit Mineralstaub-Partikeln.

Die stärkste Sahara-Staubwolke passierte den Messort zwischen dem 28.07.2002 um etwa 16:45UTC und dem 31.07.2002 um etwa 15:15UTC. Die PM10-Aerosol-Massenkonzentration erreichte hierbei Werte um etwa $500\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Aerosol-optische-Dicke betrug dabei bis zu 0,95. In Luftmassen welche nicht von Sahara-Staub beeinflusst waren lagen diese Werte jeweils unter $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. unter 0,5.

Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Aerosol-Index-Darstellungen des satellitengestützten TOMS-Instruments (Total Ozone Mapping Spectrometer, <http://jwocky.gsfc.nasa.gov/eptoms/ep.html>) zeigt, dass diese Staubwolke ihren Ursprung im westlichen Algerien und der Grenzregion zu Mali und Mauretanien hatte. Rückwärtstrajektorien-Rechnungen legen nahe, dass die Luftmasse etwa 2,5 bis 3 Tage vor ihrer Ankunft an Izana etwas weiter südwestlich in Mauretanien aus einer Höhe von etwa 500m bis 1500m über Grund auf die Messhöhe von ungefähr 2500m angehoben wurde. LIDAR-Messungen während MINATROC II zeigen, dass die Sahara-Staubwolke sich bis ca. 7000m Höhe ausdehnte (G. P. Gobbi, persönliche Kommunikation, 2003).

Fünf weitere kleinere Mineralstaub-Ereignisse können zwischen dem 22.07. und 23.07.2002, zwischen dem 25.07. und 26.07.2002, zwischen dem 05.08. und 07.08.2002, zwischen dem 09.08. und 10.08.2002 und zwischen dem 12.08. und 13.08.2002 identifiziert werden.

Die Betrachtungen zum Einfluss von Mineralstaub auf die Photochemie der unteren Troposphäre in dieser Arbeit konzentrieren sich jedoch im Wesentlichen auf das Haupt-Mineralstaub-Ereignis vom 28.07. bis 31.07.2002. Die Neben-Mineralstaub-Ereignisse wurden in der statistischen Analyse als staubarme Luftmassen behandelt.

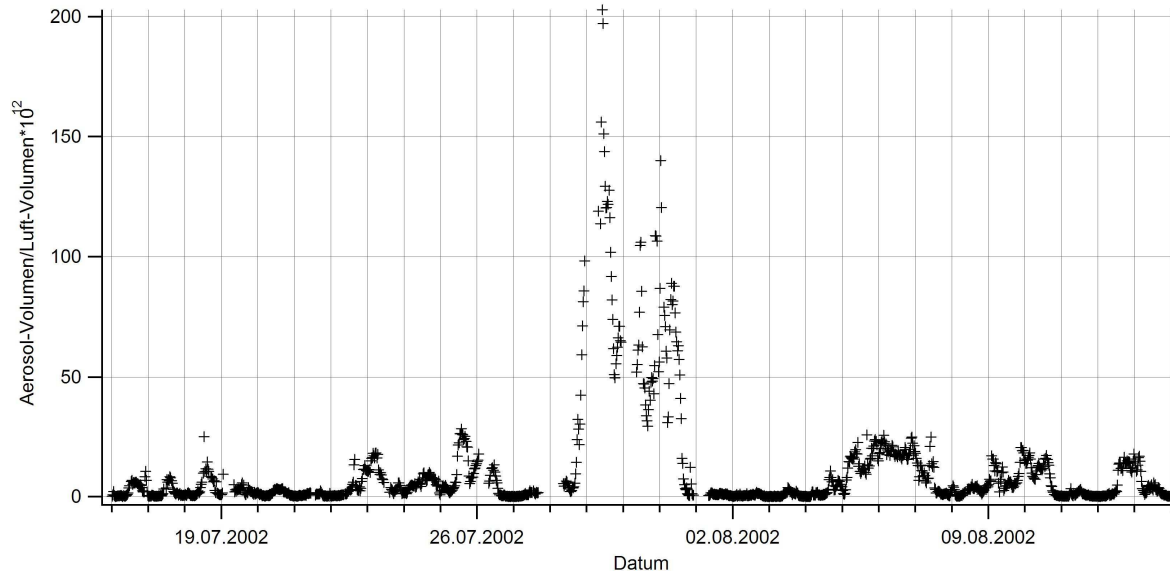


Abb. 1.1 Zeitserie des relativen Aerosol-Volumens in $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ während MINATROC II

1.2.2 Ferntransport-Ereignis

Ein anderes besonders interessantes Luftmassenereignis wurde insbesondere während der ersten beiden Kampagnetage von MINATROC II beobachtet. Es zeichnete sich durch ungewöhnlich hohe Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid in der nächtlichen freien Troposphäre aus, die von hohen Ozon- und NO_y -Mischungsverhältnissen begleitet wurden.

Die HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien weisen darauf hin, dass die entsprechende Luftmasse vom nordamerikanischen Kontinent über den Nordatlantik und weiter über die westliche Iberische Halbinsel nach Izana geführt wurde. Da sie sich dabei nur relativ kurz über dem europäischen Festland aufhielt und während dessen oberhalb der kontinentalen Grenzschicht verblieb, kann der Einfluss dieser Quellregion als gering eingestuft werden.

Rechnungen mit dem Partikel-Dispersions-Modell FLEXPART (Version 5.0), die freundlicherweise von Caroline Forster (damals TU München; <http://zardozi.nilu.no/~andreas/flextra+flexpart.html>) ausgeführt und zur Verfügung gestellt wurden, bestätigen die Aussagen der HYSPLIT-Rechnungen und führen darüber hinaus. In Abbildung 1.2 sind die Ergebnisse dieser FLEXPART-Modellierung für den 17.07.2002 graphisch dargestellt. Die Graustufen markieren dabei die relativen Aufenthaltszeiten der Luftpakete der troposphärischen Säule am gegebenen Ort. Als Luftmassen-Einzugsbereich für Teneriffa ist ergänzend zur Trajektorienanalyse für den Zeitraum von etwa ein bis drei Wochen vor dem Eintreffen an Izana das nordöstliche Kanada mit einer relativ langen Aufenthaltszeit zu identifizieren.

In den Zeitraum dieses Aufenthaltes fallen durch Blitzschläge ausgelöste Waldbrände, besonders zwischen dem 05. und 09.07.2002 im zentralen Quebec, von denen etwa 2500km² boreale Waldfläche betroffen waren (Colarco et al., 2004). Diese Quellengröße entspricht etwa dem langjährigen Mittel der gesamtjährlichen Waldbrandfläche der kanadischen Provinz Quebec (Canadian Forest Fire Situation Report 2002, <http://fire.cfs.nrcan.gc.ca/fireport/archives-eng.php>).

Teile der Verbrennungswolke wurden bei der Passage der US-amerikanischen Ostküste in die planetarische Grenzschicht eingemischt und führten dort zu einer drastischen Verschlechterung der Luftqualität (Colarco et al., 2004).

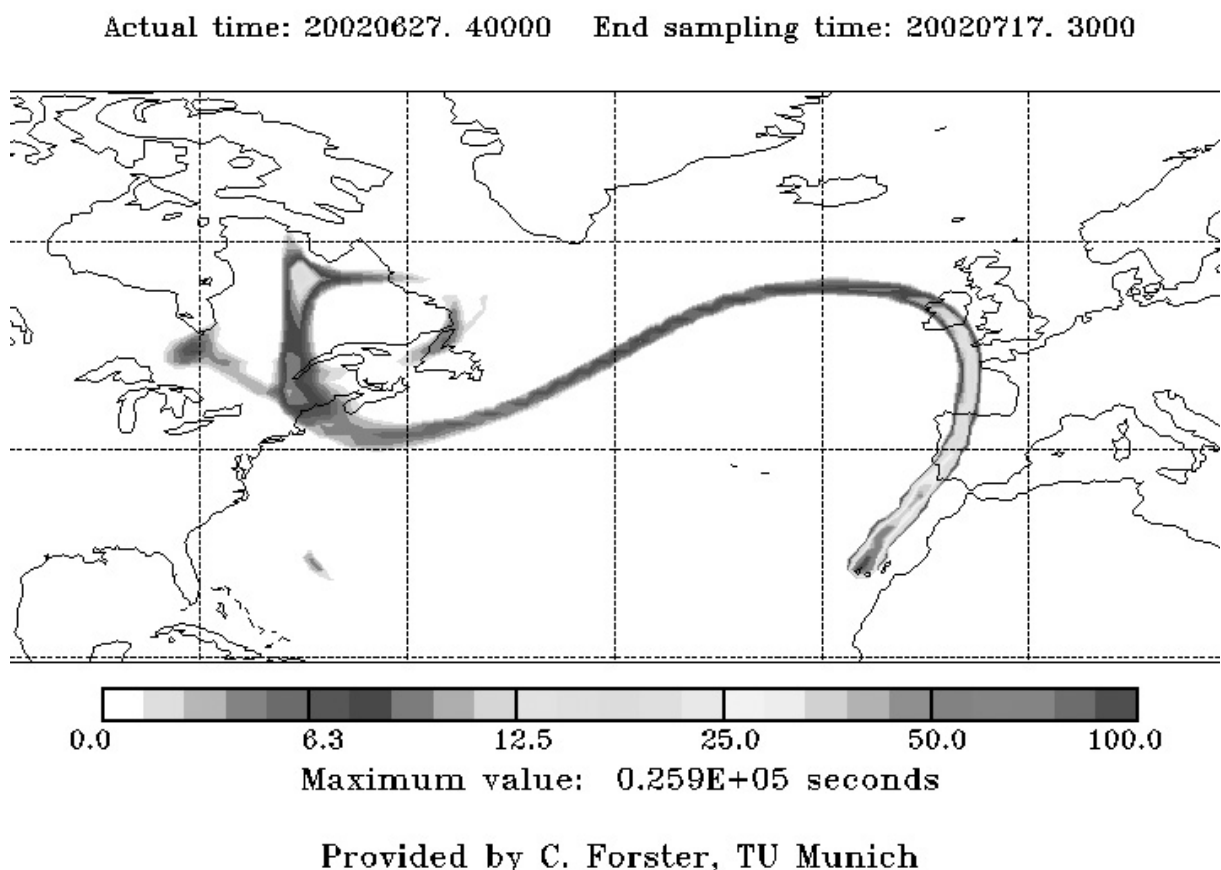


Abb. 1.2 FLEXPART-Modellrechnung der Luftmassenursprungsregion für Teneriffa am 17.07.2002 (die Graustufen markieren relative Aufenthaltszeiten der Luftpakete am gegebenen Ort) (C. Forster, pers. Kommunikation, 2004)

Der Aerosol-Index (AI) der Analysen der TOMS-Messungen besitzt bereits am 06.07.2002 vom südlichen Quebec bis ins US-amerikanische Connecticut Werte über dem Skalenend-Index von 4,5. Am 08.07.2002 ist die zugehörige Rußwolke mit Zugrichtung Südost ca. 500km vor der Ostküste der USA zu finden. Am 11.07. befindet sie sich deutlich verkleinert, aber noch immer mit AI > 4,5, schon ca. 2000km östlich der nordamerikanischen Küste (http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols_v8.html).

Der Ferntransport der entsprechenden Biomassen-Verbrennungs-Wolke ist somit auch durch Satellitendaten belegt und kann klar als Ursache der beobachteten Spurengaserhöhungen angesehen

werden. Die starke Verlagerung einer quer über den Nordatlantik transportierten Wolke nach Süden, bis zu den kanarischen Inseln, ist dabei besonders ungewöhnlich.

Die Messungen an Izana ergaben innerhalb der Ferntransport-Wolke maximale Mischungsverhältnisse für Ozon von etwa 100ppbv und für NO_y von knapp 4ppbv, wobei das Verhältnis NO_y/NO_x auf einen Wert von ca. 18 anstieg, was eine sehr stark photochemisch gealterte Luftmasse anzeigt. Der nur sehr geringe Anstieg des Aerosol-Teilchenvolumens ist ebenfalls als Indiz des hier auf charakteristische Depositionszeiten bezogenen relativ hohen Luftmassenalters zu werten. Wasserstoffperoxid erreicht als Folge erhöhter HO_2 -Produktion bei hohem CO-Angebot Werte bis etwa 4ppbv. Das Maximum des CO-Mischungsverhältnisses wurde am 16.07.2002 gegen 22:00UTC mit ca. 290ppbv beobachtet. Das Tagesmittel betrug am 17.07.2002 etwa 180ppbv.

Die Betrachtung der Messungen des satellitengestützten MOPITT-Instruments zeigt deutlich die Kohlenmonoxid-Wolke wenige Tage nach ihrer Entstehung am 08.07.2002 vor der Ostküste der USA. In der Druckfläche 850hPa werden dabei jedoch nur etwa 250ppbv CO gemessen, in 700hPa nur etwa 200ppbv, was jedoch noch immer etwa dem doppelten Julimittel des Jahres 2002 in dieser Region entspricht (<http://web.eos.ucar.edu/mopitt/data/index.html>).

1.3 Beobachtungen während MINATROC II

Die Mischungsverhältnisse einer Auswahl von Spurengasen, die gemessenen Photolysefrequenzen, die Aerosol-Teilchenzahl- und -Volumen-Dichte sowie meteorologische Parameter sind in Abbildung 1.3a und 1.3b dargestellt. Kontinuierliche in-situ-Messungen wurden zwischen dem 16.Juli und dem 15.August 2002 durchgeführt.

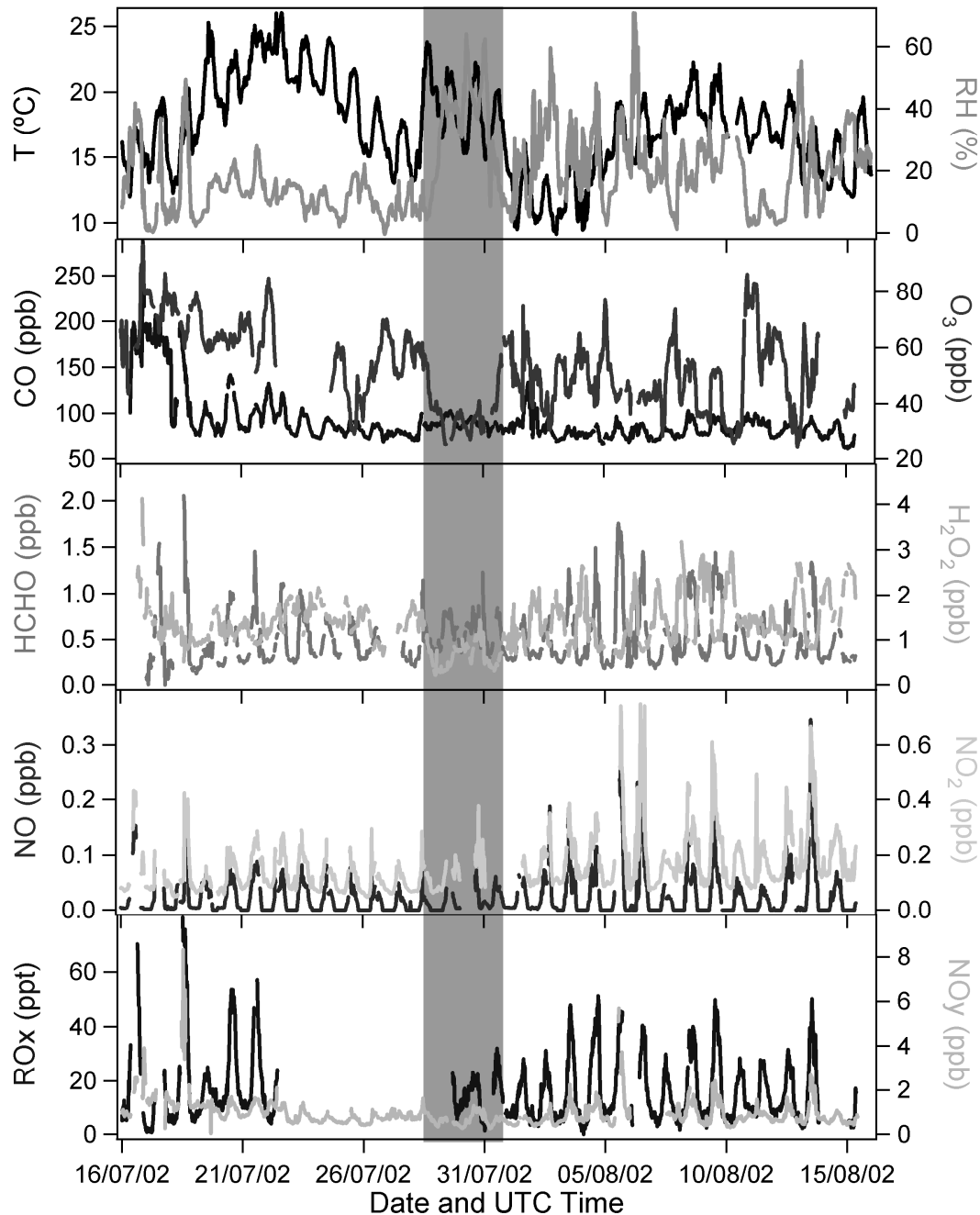


Abb. 1.3a Zeitserien von Messwerten meteorologischer Parameter und von Spurengasmischungsverhältnissen während MINATROC II; grau markiert ist das Haupt-Mineralstaub-Ereignis

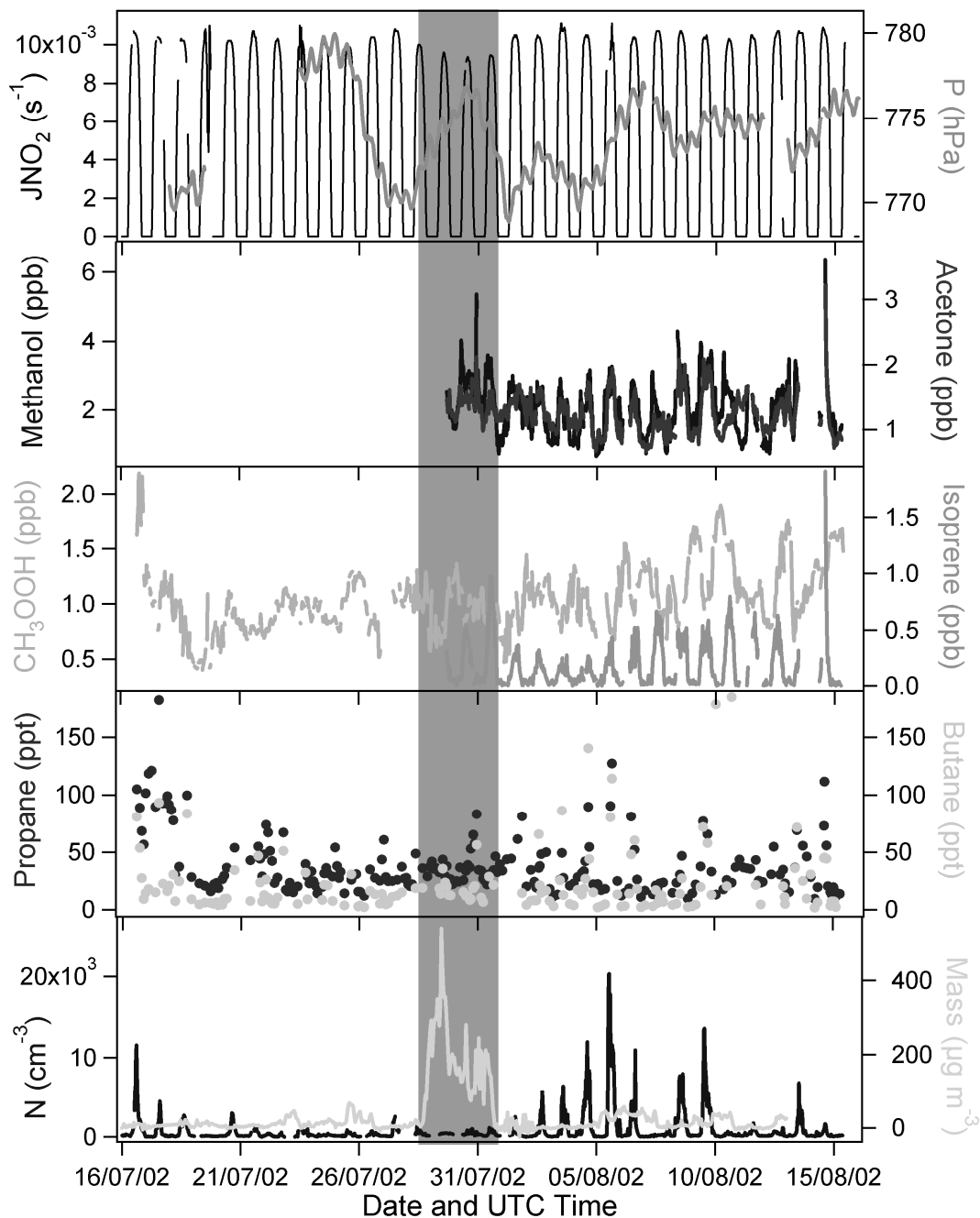


Abb. 1.3b Zeitserien von Messwerten des Luftdruckes, der $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenz, verschiedener Spurengasmischungsverhältnisse sowie von Aerosolparametern während MINATROC II; grau markiert ist das Haupt-Mineralstaub-Ereignis

Infolge Instrumentenkalibrierungen gibt es einige kurze Lücken im Datensatz. Eine Verzögerung beim Transport des Kalibrationsgases zur Messstation behinderte die RO_x -Messungen zwischen dem 22. Juli und dem 29. Juli 2002. Überdies konnten infolge von Problemen am Einlasssystem keine zuverlässigen Messungen von Benzen und Toluol und anderen Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen vor dem 29. Juli erfolgen. Der Datensatz wurde insgesamt auf 30 min Mittelwerte reduziert.

Abbildung 1.4 zeigt gemittelte Tagesgänge ausgewählter Messgrößen von MINATROC II inklusive Standardabweichungen mit der Differenzierung innerhalb bzw. außerhalb des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses. Für die meisten Spurengase und die Aerosol-Teilchenzahldichte wurde hier allgemein ein sehr ausgeprägter Tagesgang beobachtet.

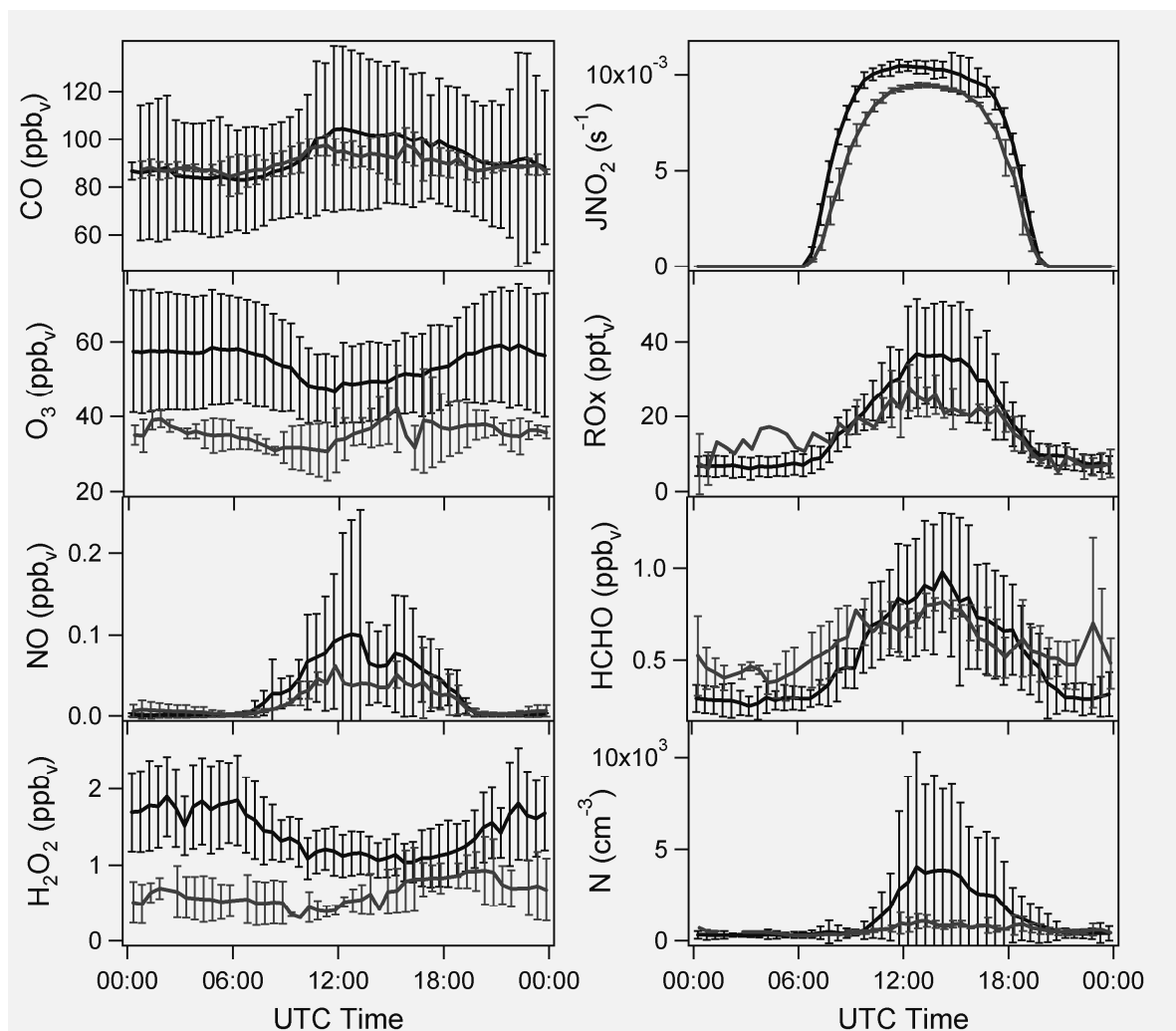


Abb. 1.4 Gemittelte Tagesgänge mit 1σ -Standardabweichung ausgewählter Messwerte von verschiedenen Spurengasmischungsverhältnissen, der $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenz sowie der Aerosol-Teilchenzahldichte während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses (helle Linie) und außerhalb des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses (dunklere Linie)

Dieser Tagesgang wird hauptsächlich von der lokalen Luftzirkulation in der Umgebung des Messortes verursacht und ist typisch für hohe Berglagen. Am Tage fließt die Luft infolge Oberflächenerwärmung als Hangaufwind zum Messort. Hangabwinde führen die Luft während der Nacht bedingt durch die Abkühlung der Berghänge ins Tal (Zaveri et al., 1995). Daraus folgend werden grundsätzlich nachts freie troposphärische Luftmassen und während des Tages durch anthropogene Verschmutzung aus der planetarischen Grenzschicht beeinflusste Luftmassen beobachtet. Detaillierter wird der Spurengas-transport in diesem Zusammenhang in Kapitel 5 diskutiert.

Für die statistische Analyse der Daten wurden zwischen den Bedingungen der Hangauf- bzw. Hangab-Strömung unterschieden. Hangaufwind-Strömung konnten anhand einer starken Zunahme der Aerosol-Teilchenzahl-Konzentration identifiziert werden. Allgemein wurde danach zwischen Tag (Hangaufwind-Strömung) von 07:00 bis 21:00UTC und Nacht (Hangabwind-Strömung) von 21:00 bis 07:00UTC unterschieden. Mittelwerte und Standardabweichungen der Tag- und der Nachtwerte für ausgewählte beobachtete Größen sind in der folgenden Tabelle 1.1 aufgelistet.

	Tag	Nacht	Tag	Nacht
	staubarm	staubarm	staubbelastet	staubbelastet
Temperatur (°C)	18,2±3,5	15,8±3,3	20,0±1,6	17,2±1,6
Feuchte (%)	19±11	16±12	35±13	37±15
CO (ppbv)	96±27	87±29	92±6	87±3
Ozon (ppbv)	52±12	58±15	35±6	36±3
HCHO (ppbv)	0,65±0,32	0,29±0,08	0,64±0,14	0,47±0,16
H ₂ O ₂ (ppbv)	1,24±0,38	1,72±0,55	0,64±0,28	0,61±0,25
CH ₃ OOH (ppbv) ¹	1,0±0,26	1,1±0,34	0,93±0,16	0,99±0,21
NO _x (ppbv)	0,26±0,20	0,10±0,04	0,17±0,07	0,11±0,05
NO _y (ppbv)	1,14±0,75	0,77±0,38	0,74±0,24	0,51±0,20
RO _x (pptv) ²	43±16	–	28±6	–
Methanol (ppbv)	2,35±0,66	1,40±0,43	2,8±0,5	2,3±0,8
Aceton (ppbv)	1,34±0,31	1,05±0,23	1,4±0,13	1,3±0,24
Isopren (ppbv)	0,27±0,21	0,03±0,02	0,35±0,26	0,05±0,02
Propan (pptv)	41±25	22±11	38±15	34±18
Butan (pptv)	35±37	13±31	15±6	24±28
Teilchenzahldichte (cm ⁻³)	1463±2451	261±186	551±230	364±119
Aerosolfläche (µm ² /cm ³)	27±23	16±16	152±86	155±54
Aerosolvol. (µm ³ /cm ³)	3,8±4,1	3,4±4,7	50±29	55±19
Aerosolmasse (µg/m ³)	13±14	12±16	186±116	199±61

Tab. 1.1 Mittelwerte und Standardabweichungen der Tag- und der Nachtwerte für ausgewählte beobachtete Größen

¹ Die angegebenen Werte für CH₃OOH stellen nur obere Grenzwerte der atmosphärischen Mischungsverhältnisse dar.

² Für RO_x sind die durchschnittlichen Tagesmaxima-Mischungsverhältnisse angegeben.

Tabelle 1.1 unterscheidet daneben so wie auch Abbildung 1.4 zusätzlich zwischen Luftmassensituationen mit bzw. ohne stärkere Mineralstaubbelastung.

Einige Spurengase zeigen eine besonders signifikante Veränderung während der Staubbekämpfung. Die auffälligste Veränderung in den Zeitreihen ist die Abnahme des Ozon-Mischungsverhältnisses von etwa 65ppbv vor Beginn auf weniger als 35ppbv während des Staubereignisses. Gleichzeitig wurden Abweichungen beim H₂O₂-Mischungsverhältnis beobachtet. In Luftmassen der freien Troposphäre (nachts) betrug das durchschnittliche H₂O₂-Mischungsverhältnis 0,61±0,25ppbv während der Staubperiode, wohingegen es sonst mit 1,72±0,55ppbv deutlich höher lag.

Leider sind keine RO_x-Messungen für die erste Hälfte der Staubperiode verfügbar. Es wurden jedoch in der zweiten Hälfte des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses deutlich geringere RO_x-Spitzenwerte als für den Rest der Messkampagne beobachtet. Die Maxima betragen am 30. Juli bzw. 31. Juli jeweils 23pptv bzw. 32pptv. Das Mittel der RO_x-Spitzenwerte an staubarmen Tagen lag bei 43±16pptv.

Darüber hinaus wurde ein Unterschied in den NO_x-Mischungsverhältnissen zwischen staubbelasteten und staubarmen Luftmassen gefunden, welcher die Folge eines unterdrückten Transportes von Grenzschichtluft zur Messstation während des Staubereignisses sein könnte. Während des Tages (Hangaufwind) wurden im Mittel 0,17ppbv NO_x innerhalb der Staubwolke und 0,26ppbv NO_x in staubarmen Luftmassen gemessen. Ein zusätzlicher und vielleicht wichtigerer Effekt könnte der heterogene Verlust von HNO₃ und N₂O₅ an Staubpartikeln sein, welcher indirekt NO_x entfernt.

Obwohl ein starker Rückgang der HNO₃-Mischungsverhältnisse in der Mineralstaubwolke beobachtet wurde (Umann, 2004), der auch den Erwartungen nach Ergebnissen anderer Untersuchungen entspricht (z.B. Dentener et al., 1996 oder Hanke et al., 2003), wurde keine entsprechend signifikante Veränderung im NO_y-Mischungsverhältnis gemessen. Es ist stark zu vermuten, dass dies daran liegt, dass innerhalb des thermisch-katalytischen NO_y-Konverters neben der Summe der gasförmigen Stickoxid-Verbindungen auch Nitrate vom Aerosol freigesetzt und in das gemessene NO_y umgewandelt werden. Alastuey et al. (2005) geben eine mittlere Nitrat-Konzentration im Gesamtaerosol für das Haupt-Mineralstaub-Ereignisses während MINATROC II von 2,9±4,0µg/m³ an. Bezogen auf vollständige Konversion zum Stickstoffmonoxid entspräche dies unter den Umgebungsbedingungen von Izana etwa 1,4±1,9ppbv NO_y.

Im Vergleich mit der relativen Feuchte an den staubarmen Tagen der Kampagne ist die mittlere relative Feuchte während der Sahara-Staub-Episode mit 35% und Spitzenwerten bis zu 60% relativ hoch. Die Betrachtung der zugehörigen quasikonservativen Wasserdampf-Mischungsverhältnisse während der entsprechenden Warmluft-Episode ergibt jedoch Werte, wie sie auch für meteorologische Stationen in der Sahara typisch und hier damit plausibel sind.

Während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses konnte weiterhin eine Abschwächung der Tagesgänge von Aceton und Methanol beobachtet werden. Dabei traten während der Nacht erhöhte Mischungsverhältnisse auf, was sich auf das veränderte nächtliche Windmuster zurückführen lässt. Auf der anderen Seite wurden erhöhte Isopren-Mischungsverhältnisse in der Mineralstaub-Wolke am Tage gefunden. Dies weist auf einen größeren Einfluss lokaler biogener Emissionen während des Mineralstaub-Ereignisses hin. In den Mischungsverhältnissen von HCHO und CO wurde dabei keine signifikante Änderung beobachtet.

Insgesamt erscheint es sehr schwierig, genauer zu differenzieren, wie stark die Einmischung anthropogen verschmutzter Luft aus den urbanen Gebieten Teneriffas jeweils für die Luftmassen mit bzw. ohne Mineralstaubbelastung ist. Problematisch wirkt sich dabei insbesondere aus, dass Gebirgsanströmung, solare Einstrahlung und thermische Schichtung in komplexer Weise wechselwirken und teilweise gegensätzliche Einzelwirkungen haben. Einmischungsindikatoren wie Aerosol-Teilchen-Anzahl-dichten oder Wasserdampf-Mischungsverhältnisse sind besonders während des Mineralstaub-Ereignisses sehr stark von der Luftmasse beeinflusst.

Bemerkenswerterweise ist die mittlere Aerosol-Teilchenzahldichte tagsüber in den staubfreien Luftmassen höher als während des Mineralstaub-Ereignisses. Das lässt sich zum einen durch die reduzierte Einmischung von Grenzschichtluft in die Staubwolke erklären. Aufgrund der stark unterschiedlichen Größenverteilung der Aerosole in Grenzschichtluft und Mineralstaubwolken, mit mehr kleinen Partikeln in frisch anthropogen verschmutzter Luft, geht eine kleinere Teilchenzahl während der Staubeignisse mit einer deutlich höheren Teilchen-Oberfläche und einem noch stärker erhöhten Teilchen-Volumen bzw. einer erhöhten Teilchen-Masse während des Mineralstaub-Ereignisses einher. Innerhalb der Mineralstaub-Wolke sind zum zweiten die kleineren Partikel vermutlich durch die größeren Sahara-Staub-Aerosole entfernt worden.

Die Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ sind in der Staubwolke infolge Absorption und Streuung solarer Strahlung durch Aerosol etwas herabgesetzt. Die durchschnittlichen Photolyseraten am Tage reduzierten sich jedoch für $J(\text{NO}_2)$ nur um 15%, für $J(\text{O}^1\text{D})$ nur um 17% verglichen mit dem Rest der Kampagne.

Ein Vergleich von beobachteten Spurengas-Mischungsverhältnissen mit Messungen, die während der ersten MINATROC-Kampagne am Mt. Cimone im Juni 2000 (Fischer et al. 2003) bzw. während der OCTA-Kampagne an Izana im Juli und August 1993 (Fischer et al. 1998) durchgeführt wurden, ist in Tabelle 1.2 dargestellt.

	Izana	Mt. Cimone ²	Izana ³
Messkampagne	MINATROC II	MINATROC I	OCTA
Zeitraum	Juli/August 2002	Juni 2000	Juli/August 1993
Ozon (ppbv)	52/59	56/60	38/40
CO (ppbv)	88/78	119/118	92/89
NO _x (pptv)	210/95	267/197	76/47
NO _y (ppbv)	0,95/0,66	0,90/1,0	0,52/0,39
HCHO (ppbv)	0,58/0,29	1,4/1,1	1,4/1,1
H ₂ O ₂ (ppbv)	1,17/1,63	nicht verfügbar	2,1/2,4
RO _x (pptv) ¹	43	31	65

Tab. 1.2 Vergleich der Tages- und Nacht-Zentralwerte (Tag/Nacht) ausgewählter Spurengas-Mischungsverhältnisse während MINATROC II (Izana, Juli/August 2002, für staubarme Luftmassen), MINATROC I (Mt. Cimone, Juni 2000) und OCTA (Izana, Juli/August 1993)

¹ Für RO_x wurde der Mittelwert der mittäglichen Mischungsverhältnisse verwendet.

² Fischer et al. (2003); ³ Fischer et al. (1998)

Die Mt. Cimone-Station befindet sich in 2165m über dem Meeresniveau am höchsten Berg des norditalienischen Apennin (44°11'N und 10°42'E). Aufgrund seiner Lage im südlichen Europa repräsentieren die beprobten Luftmassen dort weitestgehend kontinentale Hintergrundbedingungen. An beiden Messorten, Izana und Mt. Cimone, wurden ähnliche Ozon-Mischungsverhältnisse beobachtet, während die CO- und NO_x-Mischungsverhältnisse an Izana etwas niedriger lagen. Das weist auf die größere Entfernung dieses Messortes von anthropogenen Verschmutzungsquellen hin, obwohl auch dort lokale bzw. kontinentale Verschmutzung vorlag. Die HCHO-Mischungsverhältnisse, die an Izana gemessen wurden, waren jedoch viel niedriger als die am Mt. Cimone.

Interessant ist auch der Vergleich der Daten von MINATROC II mit den Messungen der OCTA-Feldmesskampagne, die ebenfalls am Izana-Observatorium im Juli/August 1993 stattfand. Während MINATROC II wurden dabei etwas höhere Ozon- und NO_x -Mischungsverhältnisse und viel niedrigere HCHO- und H_2O_2 -Mischungsverhältnisse beobachtet. Dies scheint mit einem Trend zunehmenden Ozons, der leeseitig des westlichen Afrika beobachtet wurde (Lelieveld et al., 2004), konsistent zu sein. Der Median des nächtlichen CO-Mischungsverhältnisses lag im Jahre 2002 etwa 9ppbv niedriger als im Jahre 1993. Dies stimmt weitgehend mit dem CO-Trend von $-0,92 \pm 0,15$ ppbv/Jahr überein, der großräumig in der unteren Troposphäre der nördlichen Hemisphäre beobachtet wurde (Novelli et al., 2003). Die beobachteten RO_x -Mischungsverhältnisse waren unter Berücksichtigung der relativ großen Unsicherheit der RO_x -Messungen bei beiden Kampagnen recht ähnlich.

Kapitel 2

Betrachtungen zum photostationären Gleichgewicht des $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x\text{-Systems}$ während der Messkampagne MINATROC II ¹

In diesem Kapitel sollen die beobachteten Abweichungen der Messungen von NO_2 , NO , O_3 , RO_2 und $J(\text{NO}_2)$ vom photostationären Gleichgewicht (PSG), welches sich aus den Reaktionen (R2.1), (R2.2) und (R2.3) ergibt, diskutiert werden.



Zur Charakterisierung der Abweichungen vom photostationären Zustand werden hier das Leighton-Verhältnis Φ (unkorrigiert) nach Gleichung (G2.2) und das mit den gemessenen bzw. modellierten RO_x -Mischungsverhältnissen (unter Verwendung der Näherung $[\text{RO}_2] \approx [\text{RO}_x]$) korrigierte Leighton-Verhältnis Φ^* nach Gleichung (G2.3) betrachtet.

$$\Phi = \frac{J(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2]}{k_{\text{NO}+\text{O}_3} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]} \quad (\text{G2.2})$$

$$\Phi^* = \frac{J(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2]}{k_{\text{NO}+\text{O}_3} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + k_{\text{NO}+\text{RO}_x} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{RO}_x]} \quad (\text{G2.3})$$

Bevor aber auf die Messergebnisse von MINATROC II eingegangen wird, soll ein kurzer Überblick vorangegangener Studien zu diesem Thema gegeben werden.

Volz et al. (1988) berechneten für Messungen auf dem Berg Schauinsland (Deutschland) Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse aus den Abweichungen des einfachen photostationären Gleichgewichts. Sie stellten dabei eine starke Überschätzung gegenüber den RO_x -Messungen fest. Bei Ridley et al. (1992), die sich auf Messungen am Mauna Loa (Hawaii) bezogen, lag das aus der PSG-Abweichung abgeschätzte RO_x nur etwa 10% über den Boxmodell-Ergebnissen.

Cantrell et al. (1992) sahen eine gute Übereinstimmung zwischen dem RO_x des korrigierten PSG und der Boxmodellierung. Davis et al. (1993) beobachteten bei Flugzeugmessungen auf der Nordhemisphäre, die bis maximal 40°N reichten, NO_2/NO -Verhältnisse, welche zwischen 70% und 200% höher lagen als die ihrer Modellierungen. Auf der Südhemisphäre bis maximal 12°S ergab sich innerhalb von 6% eine gute Übereinstimmung mit den Modellergebnissen.

¹ Der Inhalt dieses Kapitels befindet sich zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit in Vorbereitung auf eine Veröffentlichung in ACP.

Hauglustaine et al. (1996) stellten für Messungen am Mauna Loa Observatorium (Hawaii) im Herbst 1991 sowie im Winter, Frühjahr und Sommer 1992 Leighton-Verhältnisse zwischen 1,5 und 2 bei hohen Sonnenständen und abhängig von der Jahreszeit fest. Daraus wurden RO_x -Mischungsverhältnisse zwischen etwa 25pptv und 70pptv abgeleitet. Gemessen wurden RO_x -Mischungsverhältnisse von 20pptv bis 25pptv im Mittagsmaximum. Die Modellergebnisse unterschätzten allgemein das Leighton-Verhältnis und überschätzten generell die Mischungsverhältnisse von HO_2 und RO_x , woraus geschlossen wurde, dass möglicherweise Verlustprozesse dieser Verbindungen vorliegen, die im Modell nicht berücksichtigt wurden. Es wurde gezeigt, dass bei hohen Sonnenständen das Leighton-Verhältnis für $NO_x > 50$ pptv NO_x -unabhängig war. Unterhalb von 50pptv NO_x nahm das Leighton-Verhältnis mit ansteigenden Stickoxid-Mischungsverhältnissen ab. Aus der Korrelation von Leighton-Verhältnis und der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Mischungsverhältnisse von Wasser und Ozon wurde gefolgert, dass es Oxidantien geben mag, die neben der RO_x -Chemie NO in NO_2 umwandeln.

Schultz (1996) berechnete aus den Messdaten der OCTA-Kampagne vom August 1993 auf Izana unter Annahme des photostationären Gleichgewichts (PSG) gemäß Gleichung (G2.1) die Mischungsverhältnisse der Peroxiradikale.

$$[RO_2] = \frac{J(NO_2) \cdot [NO_2]}{k_{NO+RO_2} \cdot [NO]} - \frac{k_{NO+O_3} \cdot [O_3]}{k_{NO+RO_2}} \quad (G2.1)$$

Diese verglich er mit ebenfalls während der Kampagne gewonnenen RO_2 -Messdaten eines MIESR-Instrumentes (Matrix-Isolation and Electron-Spin-Resonance) und eines chemischen Verstärkers. Er kam wie bereits vorherige Studien auch (Volz et al., 1988; Ridley et al., 1992) zu einer signifikanten Überschätzung der Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse durch PSG-Berechnung gegenüber der direkten Messung. Es muss aus heutiger Sicht dazu noch angemerkt werden, dass auch die Messungen mittels chemischen Verstärkers die RO_x -Mischungsverhältnisse aufgrund einer später festgestellten Querempfindlichkeit zu Wasser überschätzt haben dürften. Es soll schon hier bemerkt werden, dass die Richtung der aufgetretenen Abweichungen qualitativ mit denen übereinstimmt, die in dieser Arbeit für die MINATROC II – Messkampagne festgestellt wurden.

Schultz (1996) zeigte weiter, dass die Abweichungen vom PSG während OCTA im Rahmen der erheblichen Fehlerschranken der Stickoxidmessungen nicht signifikant sind. Er musste aus Gründen der gerätebedingten Nachweisgrenze seine Betrachtungen dabei auf Messungen mit NO_x -Werten größer als 300pptv beschränken. Durch die mit wesentlich erhöhter Genauigkeit und Zeitauflösung während MINATROC II durchgeführten Stickoxidmessungen können die Ergebnisse der OCTA-Kampagne somit wertvoll erweitert werden. Die sonstige Vergleichbarkeit der Messbedingungen stellt dabei einen besonders nützlichen Begleitumstand dar. Da sich, wie noch gezeigt werden wird, gerade bei niedrigen NO_x -Mischungsverhältnissen eine besonders starke Abweichung vom photostationären Gleichgewicht ergibt, stellt die Nachweisgrenze der Untersuchungen von Schultz (1996) eine erhebliche Limitierung dar, die insbesondere die Betrachtung der ungestörten Verhältnisse in der freien Troposphäre betrifft.

2.1 Korrigierte und unkorrigierte Leighton-Verhältnisse während MINATROC II

Zur Charakterisierung der Abweichung der MINATROC II – Messungen vom photostationären Zustand werden hier zur allgemeinen statistischen Analyse die 30min-Mittel der Einzelgrößen verwendet, wobei für Stickoxide und Photolysefrequenzen Zentralwerte (Median) und für Ozon und Peroxiradikale arithmetische Mittelwerte zugrunde liegen. Die mögliche Auswirkung dieser unterschiedlichen Mittel soll später diskutiert werden. Die Daten in den Tabellen 2.1 und 2.2 sind nach den Selektionskriterien der Größe der $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenz und des NO_x -Mischungsverhältnis separiert worden. Für Messpunkte mit $J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ kann angenommen werden, dass sie am Tage nahe dem photoaktinischen Maximum liegen. Die Variationen in den Leighton-Verhältnissen werden hier nicht auf größere Messfehler der Photolysefrequenz bei niederen Sonnenständen oder instationäre Strahlungseffekte zurückzuführen sein. Für Messpunkte in den angegebenen NO_x -Klassen sind unterschiedliche Verschmutzungsgrade anzunehmen. Gerade die NO_x -Klasse mit Mischungsverhältnissen unter 300ppbv konnte in der Studie von Schultz (1996) nicht berücksichtigt werden und entspricht zu einem wesentlichen Teil frei troposphärischen Verhältnissen. Die NO_x -Klasseneinteilung kann außerdem Hinweise darauf geben, ob systematische NO_x -Messfehler direkt zu fehlerhaften Leighton-Verhältnissen führen.

	un-selekt.	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 1: $\text{NO}_x \leq 0,3\text{ppb}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 2: $0,3\text{ppb} < \text{NO}_x \leq 0,6\text{ppb}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 3: $\text{NO}_x > 0,6\text{ppb}$
Arithm. Mittel	3,04	3,17	3,63	2,59	1,94
Standardabw.	1,57	1,32	1,42	0,59	0,68
Maximum	9,92	8,62	8,62	4,85	4,88
75%-Quartil	3,89	3,88	4,36	2,94	2,08
Median	2,69	2,92	3,56	2,55	1,83
25%-Quartil	1,94	2,18	2,65	2,21	1,65
Minimum	0,26	0,96	0,96	1,38	0,96
Anzahl	569	316	194	95	27

Tab. 2.1 Leighton-Verhältnis Φ (unkorrigiert)

	un-selekt.	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 1: $\text{NO}_x \leq 0,3\text{ppb}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 2: $0,3\text{ppb} < \text{NO}_x \leq 0,6\text{ppb}$	$J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ und NO_x -Klasse 3: $\text{NO}_x > 0,6\text{ppb}$
Arithm. Mittel	2,34	2,41	2,91	2,01	1,29
Standardabw.	1,30	1,14	1,30	0,43	0,21
Maximum	8,61	7,39	7,39	3,23	1,72
75%-Quartil	3,00	2,96	3,81	2,30	1,40
Median	2,02	2,16	2,77	2,01	1,28
25%-Quartil	1,46	1,52	1,89	1,75	1,17
Minimum	0,24	0,83	0,83	1,05	0,86
Anzahl	385	217	117	75	25

Tab. 2.2 Leighton-Verhältnis Φ^* (korrigiert)

Es wird deutlich, dass bis auf wenige Werte die Leighton-Verhältnisse grundsätzlich weit über dem theoretischen Idealwert von 1 liegen. Die ebenfalls hohen korrigierten Leighton-Verhältnisse zeigen, dass die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Peroxiradikalen allein die Abweichung vom einfachen photostationären Gleichgewicht nicht erklären kann. So wird in NO_x -Klasse 1 lediglich eine Reduzierung des Leighton-Verhältnisses um etwa 25% erreicht, was noch immer drastisch vom Idealwert abweicht. Jedoch ist zu beachten, dass in NO_x -Klasse 3 knapp 45% Reduktion schon relativ nah an das ideale Leighton-Verhältnis führen.

Die starken Variationen der Leighton-Verhältnisse werden erwartungsgemäß durch die Selektion der Photolysefrequenzen etwas reduziert, sind aber besonders für geringe Stickoxid-Mischungsverhältnisse mit etwa 40% Standardabweichung vom Mittelwert noch immer erheblich. Für hohe Stickoxid-Werte, die mit starken Verschmutzungsgraden assoziiert sind, sinkt sowohl die Variation, als auch der Mittelwert der Leighton-Verhältnisse signifikant.

2.2 Abweichungen vom PSG in Abhängigkeit anderer Größen

Die zuvor diskutierte Abhängigkeit geht auch deutlich aus Abbildung 2.1 hervor. Hier sind die korrigierten Leighton-Verhältnisse über dem Mischungsverhältnis von NO_x aufgetragen. Dabei sind jeweils drei Größenklassen der in das korrigierte Leighton-Verhältnis eingehenden Variablen NO_2/NO , Ozon- und Peroxiradikal-Mischungsverhältnis unterschieden, um deren unterschiedliche Bedeutung für die Abweichung vom PSG zu diskutieren. Es wurde eine allgemeine Einschränkung auf Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2) > 0,009 \text{ Hz}$ vorgenommen, wodurch diese Größe im Vergleich als nahezu konstant betrachtet werden kann.

Allgemein wird deutlich, dass auch für geringe Verschmutzungsgrade kleine Leighton-Verhältnisse beobachtet werden, wobei sogar ein Minimum erreicht wird, welches jedoch nur bedingt als statistisch signifikant betrachtet werden kann. Nach unten scheint die Punktmenge generell durch eine Konstante mit dem Wert 1 begrenzt zu sein. Die entsprechende obere Einhüllende ist die Kurve des reziproken NO_x -Mischungsverhältnisses.

Nach Einzelgrößen klassifiziert, ist eine vertikale Strukturierung der NO_2/NO -Klassen festzustellen, welche einer positiven Korrelation entspricht. Für $\text{NO}_2/\text{NO} \leq 3$ bleibt das korrigierte Leighton-Verhältnis weitgehend unabhängig vom Verschmutzungsgrad bzw. vom NO_x -Level. Ein Verhältnis NO_x/NO größer als 5 tritt fast nur unterhalb der 300pptv NO_x -Mischungsverhältnis-Grenze auf, was überwiegend Verhältnissen der freien Troposphäre entspricht. Hier werden so gut wie keine korrigierten Leighton-Verhältnisse unterhalb von 2 beobachtet.

Niedrige Ozon-Mischungsverhältnisse finden sich bei hohen Leighton-Verhältnissen nahe der oberen Einhüllenden, wohingegen besonders hohe Ozon-Werte zum Teil auch bei niedriger Verschmutzung im Bereich des idealen Leighton-Verhältnisses gefunden werden. Für die RO_x -Klassen lässt sich kein systematischer Zusammenhang feststellen.

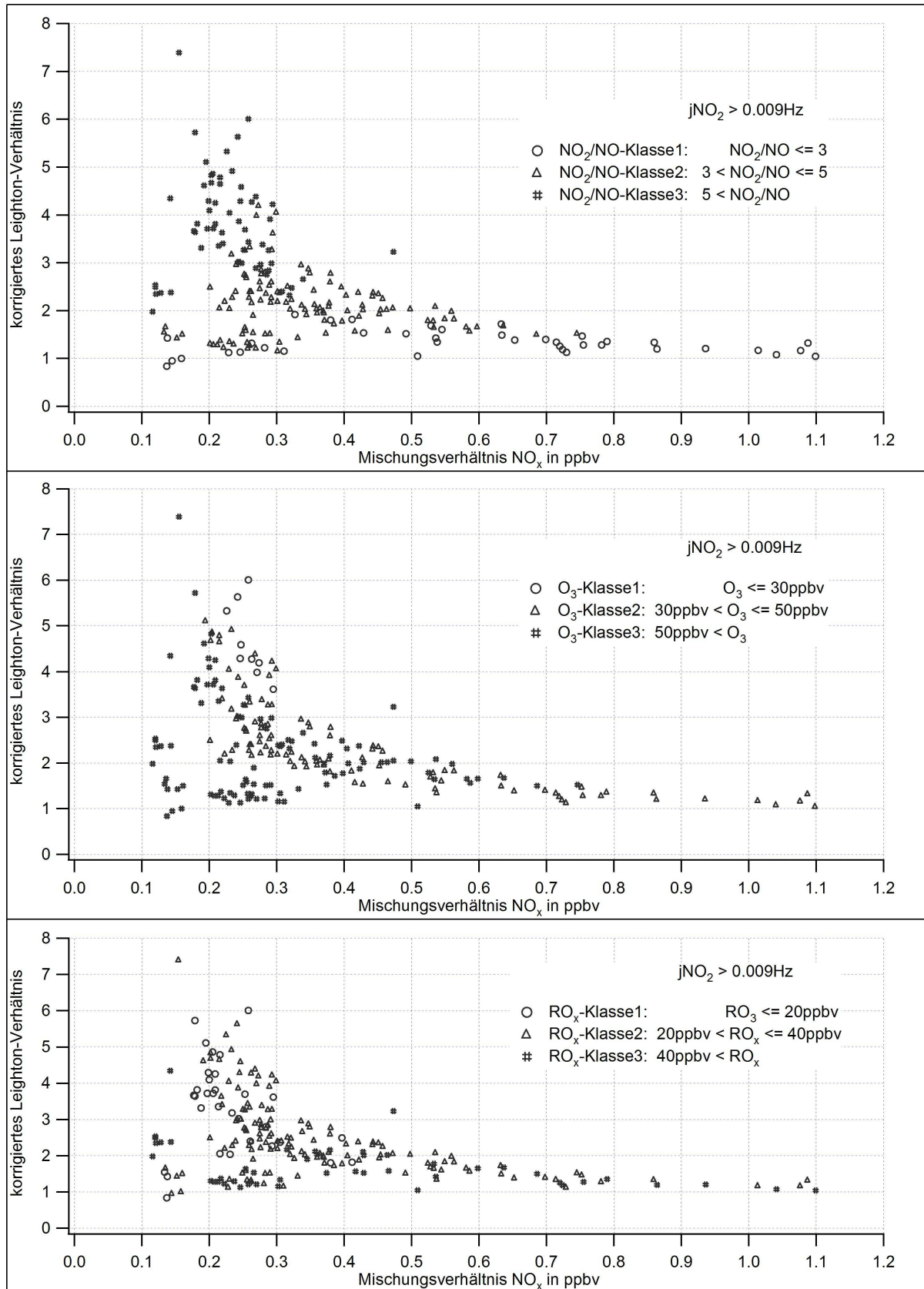


Abb. 2.1 Korrigierte Leighton-Verhältnisse über dem Mischungsverhältnis von NO_x

In den Abbildungen 2.2 und 2.3 ist das korrigierte Leighton-Verhältnis jeweils über dem Ozon- und dem RO_x -Mischungsverhältnis aufgetragen.

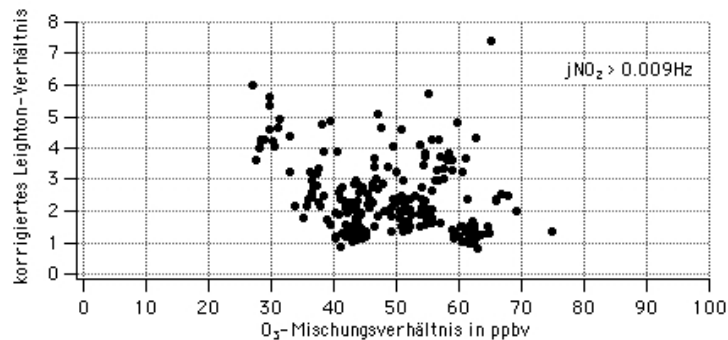


Abb. 2.2 Korrigiertes Leighton-Verhältnis über dem O_3 -Mischungsverhältnis

Es ist dabei keine signifikante Korrelation feststellbar, die über den gemeinsamen Zusammenhang zu unterschiedlichen starken Einmischungsstärken von Grenzschichtluft bzw. unterschiedliche Verschmutzungsgrade hinausgeht. Das bedeutet, dass Änderungen der entsprechenden Größen nicht systematisch zu einer zugehörigen Veränderung im Leighton-Verhältnis führen, weil sie vermutlich schnell von anderen Größen des Quasi-Gleichgewichts kompensiert werden.

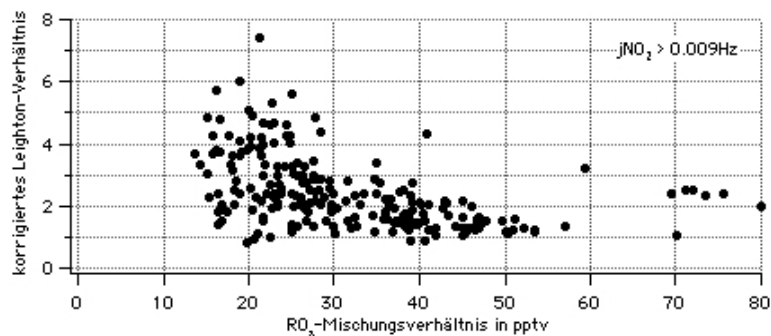


Abb. 2.3 Korrigiertes Leighton-Verhältnis über dem RO_x -Mischungsverhältnis

Vollkommen anders sieht dies in Abbildung 2.4 aus, wo das korrigierte Leighton-Verhältnis über dem Verhältnis NO_2/NO aufgetragen ist. Die starke positive Korrelation bedeutet hier, dass systematische Abweichungen vom angenommenen photostationären Gleichgewicht direkt von Variationen im NO_2/NO -Verhältnis begleitet werden und in dieser Größe somit vermutlich auch die Ursache der Abweichungen zu suchen ist.

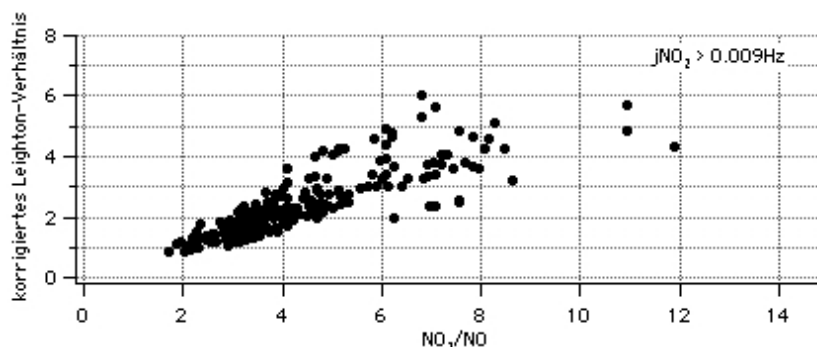


Abb. 2.4 Korrigiertes Leighton-Verhältnis über dem Verhältnis NO_2/NO

Es kann dabei jedoch noch nicht geklärt werden, ob die starke Abhängigkeit des Leighton-Verhältnisses direkt von einer Verschiebung des NO_2/NO -Verhältnisses herrührt, welches bei höheren NO_x -Werten weniger zum Tragen kommt, so dass dort das PSG besser erfüllt ist oder ob hier zusätzliche Effekte wirken, die analog zum NO_x -Mischungsverhältnis mit der anthropogenen Verschmutzung korreliert sind.

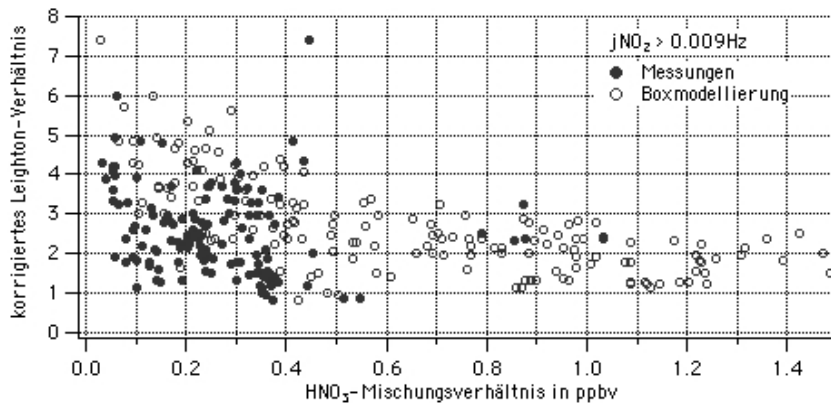


Abb. 2.5 Korrigiertes Leighton-Verhältnis über dem Mischungsverhältnis von HNO_3

In Abbildung 2.5 ist das korrigierte Leighton-Verhältnis über dem Mischungsverhältnis von HNO_3 aufgetragen. Der Zusammenhang, der sich für die modellierten Werte ergibt, deutet sehr stark auf eine Abhängigkeit vom Verschmutzungsgrad der Atmosphäre, wie er bereits im NO_x -Vergleich festgestellt wurde. Zu den gemessenen HNO_3 -Mischungsverhältnissen besteht praktisch keine sichtbare Korrelation. Eine solche hätte gegebenenfalls auf Querempfindlichkeiten der NO_2 -Messung und daraus folgenden Fehlern der NO_2/NO -Verhältnisse hinweisen können.

Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Mineralstaub-Belastung und der Abweichung vom photostationären Gleichgewicht ist in Bezug auf die Zielstellungen des MINATROC-Projektes besonders interessant und soll zum Abschluss dieses Abschnitts diskutiert werden. In Abbildung 2.6 sind das Leighton-Verhältnis und die Aerosol-Volumendichte über der Zeitachse aufgetragen.

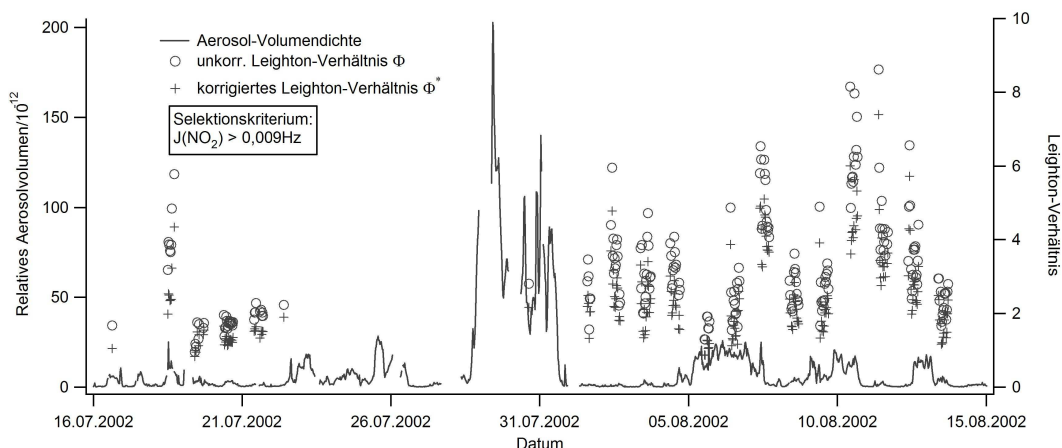


Abb. 2.6 Zeitreihen von Leighton-Verhältnis und Aerosol-Volumendichte

Zur Datenselektion wurde wieder das Kriterium $J(\text{NO}_2) > 0,009\text{Hz}$ herangezogen, um instationäre Strahlungseffekte als Ursache für Abweichungen auszuschließen. Aufgrund von Datenausfällen, insbesondere im ersten Kampagnenteil bis einschließlich der Phase des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses, sind hier nur wenige Datenpunkte zur Überprüfung des betrachteten Zusammenhangs bei

maximaler Mineralstaubbelastung verfügbar. Bei Erweiterung des Selektionsbereiches bis $J(\text{NO}_2) > 0,005\text{Hz}$ zeigen sich während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses Leighton-Verhältnisse im unteren, jedoch nicht im minimalen Bereich, etwa zwischen 2 und 4. Während des Neben-Mineralstaub-Ereignisses zwischen dem 05.08. und 07.08.2002 fallen jedoch ausgesprochen niedrige Leighton-Verhältnisse nahe 1 auf, die auch nur teilweise mit einer stärker verschmutzten Luftmasse assoziiert werden können.

In Abbildung 2.7 sind die Leighton-Verhältnisse über den reaktiven Aerosol-Oberflächendichten aufgetragen. Hier zeigt sich allgemeiner der Zusammenhang, dass hohe Mineralstaubbelastungen mit vergleichsweise niedrigen Leighton-Verhältnissen verbunden sind. Insbesondere treten im mittleren Bereich der reaktiven Oberflächendichten zwischen etwa 30 und $70\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ keine Leighton-Verhältnisse über 4 auf, was für höhere Oberflächendichten wieder der Fall ist.

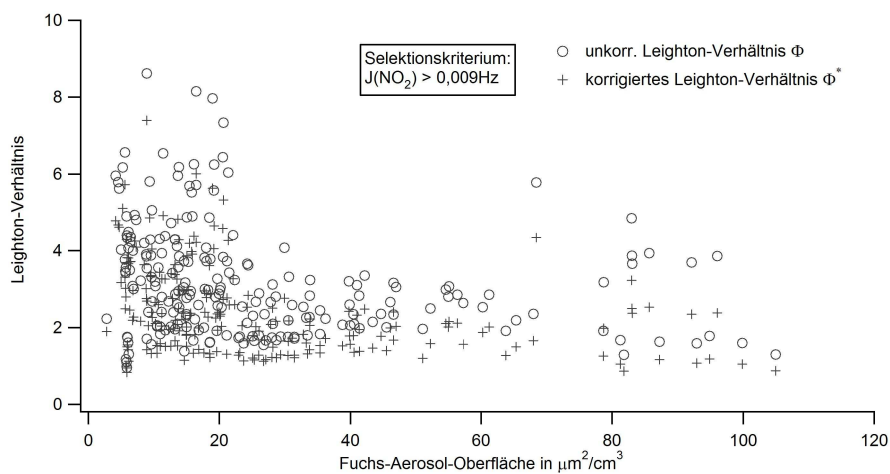


Abb. 2.7 Leighton-Verhältnis über der reaktiven Aerosol-Oberflächendichte

Eine Wirkung von Mineralstaub auf die Abweichung vom photostationären Gleichgewicht lässt sich damit nicht belegen, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Mögliche Effekte, die in diesem Zusammenhang die Wechselwirkung zwischen Aerosol- und Gas-Phase der Stickoxidkomponenten, beispielsweise im Sinne einer Umwandlung von NO_2 zu Nitrat-Aerosol betreffen, sind dabei denkbar.

2.3 Betrachtungen zur Fortpflanzung der Einzelfehler

Hier soll kurz betrachtet werden, inwieweit eine Fehlerfortpflanzung der Einzelmessgrößen eine Abweichung vom photostationären Gleichgewicht vortäuschen kann. Dabei ist von folgenden relativen Einzelfehlern auszugehen:

$J(\text{NO}_2)$:	10% für Sonnenzenitwinkel $< 60^\circ$
NO_2 :	20%
NO :	3%
Ratenkoeffizienten:	15%
Ozon:	5%
RO_x :	40%

In die Gleichung für das korrigierte Leighton-Verhältnis (G2.3) gehen die ersten drei Größen linear bzw. reziprok ein. Ozon und RO_x machen im Produkt mit dem entsprechenden Ratenkoeffizienten grob jeweils etwa gleiche Anteile aus, so dass in erster Näherung deren halber Fehler in die quadratische Fehlersumme einfließen kann. Die Quadratwurzel der quadratischen Fehlersumme ergibt dann einen relativen Gesamtfehler des korrigierten Leighton-Verhältnisses von etwa 35%. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der PSG-Abweichung bei hohen NO_x -Werten.

Durch die Voraussetzung hoher Sonnenstände in den Hauptbetrachtungen des Kapitels und die damit verbundene relative Höhe der Messwerte (Selektion nach $J(NO_2)$ -Photolysefrequenzen $> 0,009\text{Hz}$) erübrigt sich die gesonderte Einbeziehung der Nachweisgrenzen in die Fehleranalyse.

Was jedoch explizit betrachtet werden soll, ist die für die Stickoxid-Messungen angegebene Offset-Messunsicherheit. Sie beträgt für NO 8ppbv und beim NO_2 24ppbv und kann bei niedrigen NO_x -Mischungsverhältnissen zu entsprechenden Verschiebungen des NO_2/NO -Verhältnisses führen.

Um den möglichen Effekt dieser Offsets abzuschätzen, werden gemäß eines theoretischen PSG NO_x -abhängige NO - und NO_2 -Mischungsverhältnisse abgeschätzt, mit dem entsprechenden Offset beaufschlagt und anschließend zur Berechnung eines Offset-korrigierten Leighton-Verhältnisses herangezogen. Da der Zusammenhang zwischen korrigiertem Leighton-Verhältnis und dem Verhältnis NO_2/NO gemäß den bisherigen Betrachtungen hauptsächlich vom Ozon- und RO_x -Mischungsverhältnis abhängt, sollen die Extremwerte dieser Größen als Grenzen der Abschätzung dienen. Es ergibt sich bei einer $J(NO_2)$ -Photolysefrequenz von $0,01\text{Hz}$ für niedrige Ozon- bzw. RO_x -Werte von 30ppbv bzw. 30pptv ein Verhältnis NO_2/NO von 1,4mal dem korrigierten Leighton-Verhältnis. Für hohe Ozon- bzw. RO_x -Werte von 80ppbv bzw. 80pptv ergibt sich das Verhältnis NO_2/NO etwa zu 3,7mal dem korrigierten Leighton-Verhältnis. In Abbildung 2.8 sind die Kurven für die entsprechenden Fälle neben den auf Messwerten beruhenden korrigierten Leighton-Verhältnissen eingetragen.

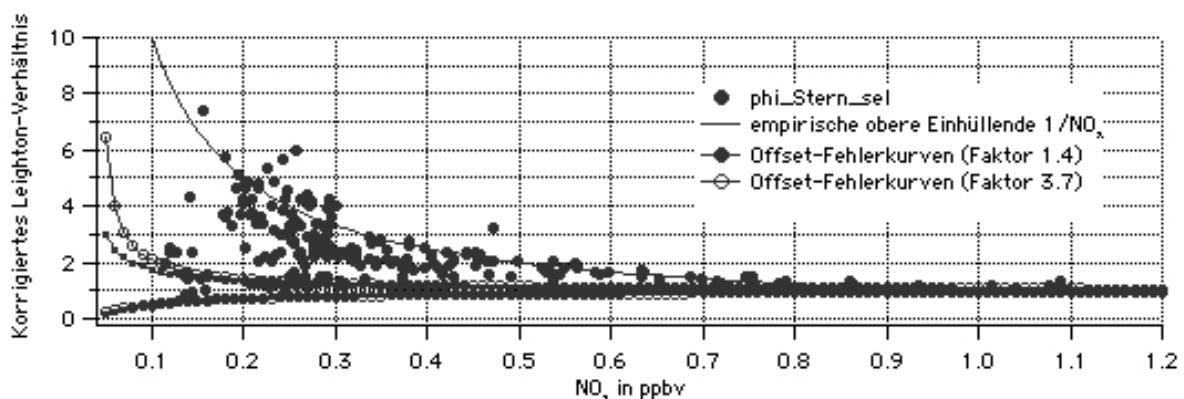


Abb. 2.8 Fehlerkurven des korrigierten Leighton-Verhältnisses über dem NO_x -Mischungsverhältnis

Die dabei mit eingeflossene Annahme, dass die maximalen Offsets der NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnisse in entgegengesetzter Richtung das Verhältnis verstärken, ist ebenfalls eine Extremannahme. Insbesondere aufgrund des Zusammenhangs der Messung der beiden Stickoxid-Komponenten ist viel eher davon auszugehen, dass ein möglicher Offset im Verhältnis teilweise kompensiert wird.

Trotz der genannten Extremabschätzungen ist zu erkennen, dass die möglichen Offset-Fehler die starken Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht bei weitem nicht erklären können und weit unter der empirischen Grenzkurve des reziproken NO_x -Mischungsverhältnisses liegen.

2.4 Weiterführender OCTA-Datenvergleich

Die Messdaten der OCTA-Kampagne vom 16.08.1997 bis 21.08.1997 auf Izana wurden genutzt, um einen direkten Vergleich für die Auswertung von MINATROC II am gleichen Messort vorzunehmen. Es liegen dabei Stundenmittel zugrunde, die bezüglich der Uhrzeit (10:00 bis 16:00UTC) und bezüglich des Stickoxid-Mischungsverhältnisses (200pptv bis 400pptv) selektiert wurden. Dafür kann im Rahmen der Vergleichsgenauigkeit von einer konstanten $\text{J}(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenz von 0,01Hz ausgegangen werden. Die Mischungsverhältnisse von Ozon und RO_x variierten jeweils etwa zwischen 45ppbv und 57ppbv bzw. zwischen 16pptv und 47pptv mit Mittelwerten bei 51ppbv bzw. 28pptv. Die Mischungsverhältnisse von NO bzw. NO_2 variierten jeweils zwischen etwa 53pptv und 110pptv bzw. 284pptv und 159pptv mit Mittelwerten bei 73pptv bzw. 218pptv. Die sich daraus ergebenden korrigierten Leighton-Verhältnisse sind in Abbildung 2.9 zu sehen.

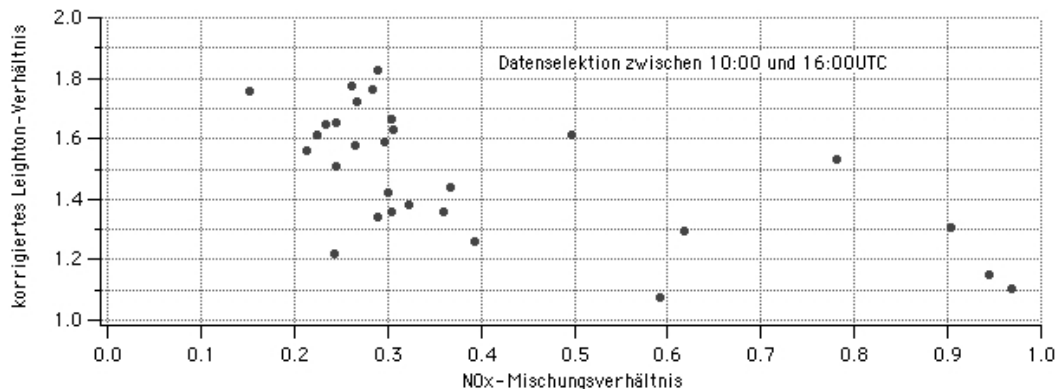


Abb. 2.9 Korrigierte Leighton-Verhältnisse der OCTA-Messkampagne

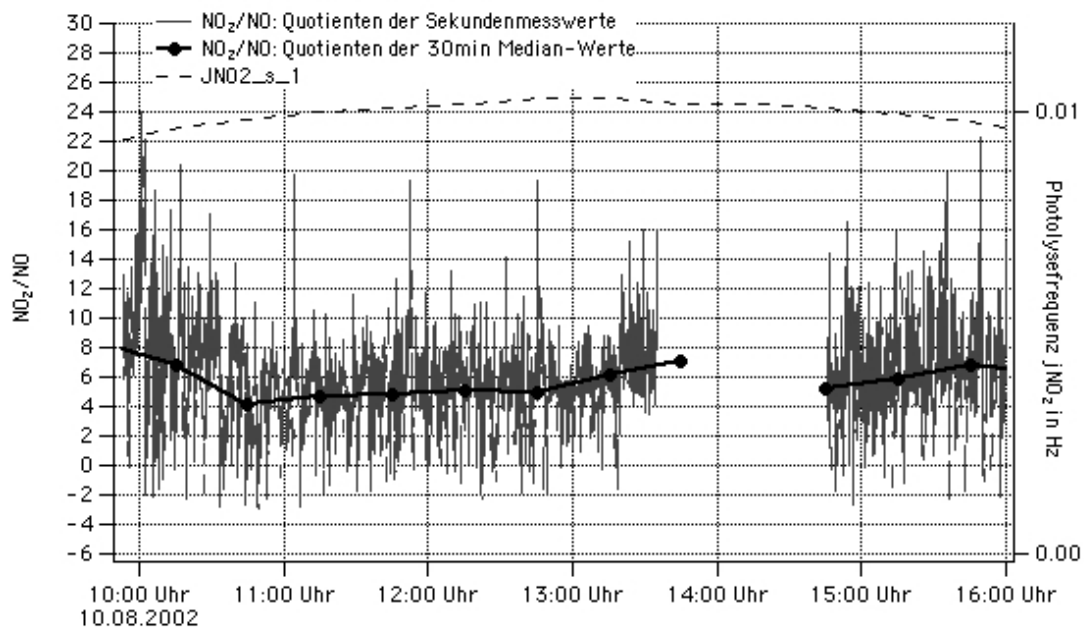
Der Median- bzw. Mittelwert der korrigierten Leighton-Verhältnisse liegt für Messpunkte zwischen 200pptv und 400pptv NO_x bei 1,58 bzw. 1,54 und damit deutlich unter den entsprechenden selektierten Werten bei MINATROC II. Dort beträgt der Mittel- bzw. Median-Wert der korrigierten Leighton-Verhältnisse zwischen 200pptv und 400pptv NO_x und zwischen 10:00 und 16:00UTC jeweils 2,69 bzw. 2,53. Die Betrachtung der Median-Werte der Stickoxid-Mischungsverhältnisse verweist mit etwa 50pptv NO und 221pptv NO_2 darauf, dass dies vor allem auf die niedriger gemessenen NO-Werte zurückzuführen ist.

2.5 Betrachtung zeitlich höher aufgelöste Stickoxidmessungen während MINATROC II

In den folgenden Unterabschnitten soll den beobachteten starken Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht von Seiten höherer zeitlicher Auflösung der Stickoxid-Mischungsverhältnisse, die eine wesentliche Erweiterung der MINATROC II – Messkampagne gegenüber den Betrachtungen von Schultz (1996) für die OCTA-Kampagne darstellen, nachgegangen werden.

2.5.1 Einfluss der Stickoxid-Mittelwertbildung auf die Berechnung der PSG-Abweichungen

In Abbildung 2.10 ist am Fallbeispiel des 10.08.2002 ein Zeitreihenvergleich der NO_2/NO -Verhältnisse aufgetragen, berechnet jeweils aus 30min Median-Werten bzw. aus sekundlich aufgelösten Messwerten.



Beispieltag mit starken Abweichungen vom PSG

Abb. 2.10 Zeitlich aufgelöste NO_2/NO -Verhältnisse am Fallbeispiel des 10.08.2002

Das ausgewählte Beispiel ist ein Tag mit geringer Einmischung von Grenzschichtluft und entsprechend niedrigem Verschmutzungsgrad. Im betrachteten Zeitraum ist $J(\text{NO}_2)$ größer als $0,009\text{Hz}$ und variiert dementsprechend wenig. Die gemittelten NO_x -Werte liegen zwischen etwa 200pptv und 300pptv . Die aus den Zentralwerten berechnet korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen zwischen etwa $3,5$ und 6 . Die Ozon-Mischungsverhältnisse, welche nicht zeitlich höher aufgelöst vorliegen, bewegen sich zwischen 26ppbv und 36ppbv . Hier ist im Kontext der berechneten Ozon-Produktionsraten und der durchschnittlichen vertikalen Ozon-Gradienten, die aus Radiosondierungen bekannt sind und einmischungsbedingt eine Rolle spielen könnten, allerdings auch nicht mit stärkeren schnellen Fluktuationen des Ozons zu rechnen. Die 30-Minuten-Mittelwerte der gemessenen RO_x -Mischungsverhältnisse liegen etwa zwischen 15pptv und 30pptv . Auch dafür sind keine verwertbaren höher aufgelösten Daten verfügbar.

In Abbildung 2.10 gibt es Bereiche, die trotz erheblicher Fluktuationen deutlich bei besonders hohen NO_2/NO -Verhältnissen liegen, wie etwa zwischen $13:20$ und $13:35\text{UTC}$. In anderen Bereichen, wie dem

folgend näher aufgelöst, sind kleine Verhältnisse und Schwankungen bis unter Null zu finden. Insgesamt ist zu erkennen, dass die aus den aufgelösten Daten berechneten NO_2/NO -Verhältnisse noch geringfügig höher liegen, als die aus den Zentralwerten berechneten, so dass die Mittelwertbildung keinen Beitrag zur Erklärung der starken PSG-Abweichungen liefern kann.

2.5.2 Betrachtung der Stickoxid-Verhältnisse der zeitlich hoch aufgelösten Daten

In Abbildung 2.11 ist der Zeitraum zwischen 11:00 und 12:00UTC höher aufgelöst dargestellt. Der Median des NO_2/NO -Verhältnisses der sekundlich aufgelösten Daten zwischen 11:00 und 12:00UTC (Abb. 2.11b) liegt bei 5,0. Das arithmetische Mittel beträgt 4,8 bei einer Standardabweichung von 2,6.

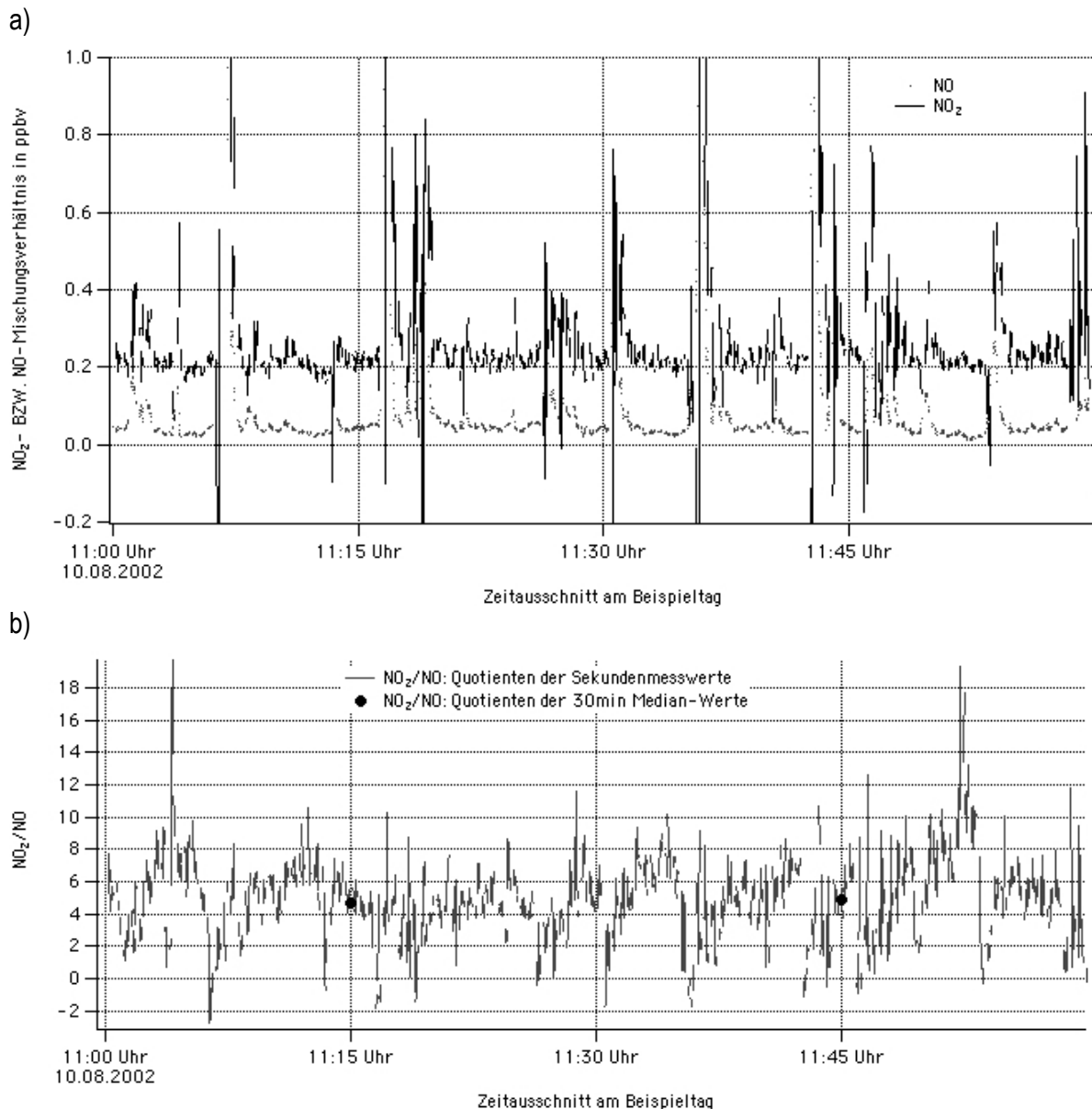


Abb. 2.11 Hoch aufgelöste Zeitreihen am Fallbeispiel des 10.08.2002 der
(a) NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnisse und
(b) NO_2/NO -Verhältnisse

Die Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ liegt während dieses Zeitraumes bei $0,01\text{Hz}$ ($\pm 2\%$) und die Mischungsverhältnisse von Ozon bei 29ppbv ($\pm 10\%$) und von RO_x bei 19pptv ($\pm 20\%$). Somit ergibt sich für diesen Zeitraum der mittlere Zusammenhang:

$$\Phi^*_{10.08.02,10:00-11:00\text{UTC}} = 0,83 \cdot \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

Daraus resultiert ein entsprechend hohes mittleres korrigiertes Leighton-Verhältnis um 4.

Die NO_2/NO -Verhältnisse der 30min-Zentralwerte im genannten Zeitraum (jeweils 11:15 bzw. 11:45UTC) liegen mit 4,6 bzw. 4,8 gut im Bereich der Mittel der aufgelösten Verhältnisse. Die bereits erwähnten starken Schwankungen zeigen sich besonders auf der Zeitskala weniger Minuten. Sie rühren sowohl von Schwankungen der NO -, als auch der NO_2 -Mischungsverhältnisse her und reichen von leicht negativen Werten bis zu NO_2/NO -Verhältnissen größer als 10. Die negativen Werte ergeben sich rechnerisch aus dem Messverfahren der Bestimmung der NO_2 -Mischungsverhältnisse und sollen Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung sein.

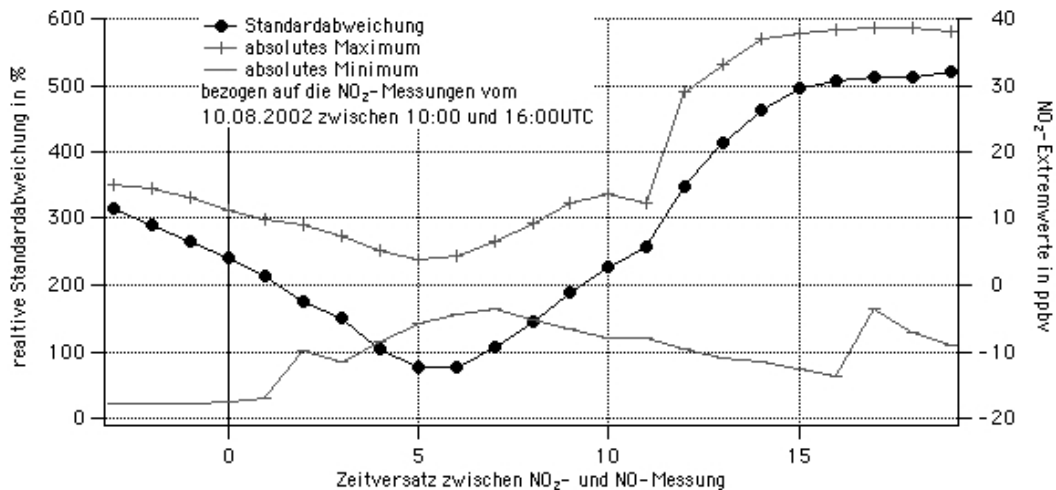
2.5.3 Einfluss des zeitlichen Versatzes zwischen den NO - und NO_2 -Messungen auf die PSG-Abweichungen

Die Bestimmung der NO_2 -Mischungsverhältnisse der Umgebungsluft mittels eines photolytischen Konverters (PLC) und Chemolumineszenzdetektion (CLD) setzt eine parallele Messung der NO -Mischungsverhältnisse voraus, da ursprüngliches NO und umgewandeltes NO vom Detektor nicht unterschieden werden können und so nur rechnerisch durch Differenzbildung auf die ursprünglichen NO_2 -Werte zurückgeschlossen werden kann. Da sowohl die NO -, als auch die NO_2 -Mischungsverhältnisse in Sekundenauflösung parallel von zwei getrennten CLD-Kanälen gemessen wurden, konnte das Verfahren unter Berücksichtigung der Konversionseffizienz des verwendeten photolytischen Konverters entsprechend angewandt werden. Zeitverschiebungen, die sich aus dem verlängerten Weg der bezüglich NO_2 untersuchten Luft durch den PLC ergeben, wurden dabei nicht berücksichtigt. Steigt die Stickoxidkonzentration z.B. infolge eines herannahenden Verschmutzungs-Plumes mit hohem Konzentrationsgradienten rasch an, so kann die genannte Differenzbildung im Zusammenhang mit der verspäteten Registrierung des NO_2 -Anstieges zu negativen Werten bei der NO_2 -Berechnung führen.

Anhand der hoch aufgelösten Stickoxid-Daten vom 10.08.2002 zwischen 10:00 und 16:00UTC soll beispielhaft gezeigt werden, welchen Einfluss dieser Zeitversatz auf die Mittelwertbildung ausübt. Dazu wurden die NO_2 -Mischungsverhältnisse mit einem variablen Zeitversatz der zugehörigen NO -Mischungsverhältnisse zwischen -3 und $+18$ Sekunden neu berechnet. Die daraus jeweils bestimmten Mittelwerte sind über dem Zeitversatz in Abbildung 2.12 eingetragen. Bei 5 und 6 Sekunden Zeitversatz der NO_2 - nach der NO -Messung ist in der Standardabweichung der NO_2 -Mischungsverhältnisse ein deutliches Minimum zu erkennen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die genauere zeitliche Zuordnung der realen Peaks von NO und NO_2 in geringerem Maße zu rechnerisch erzeugten Ausreißern des errechneten NO_2 -Mischungsverhältnisses führt. Entsprechend nähern sich die absoluten Maxima und Minima des NO_2 -Mischungsverhältnisses beim genannten Zeitversatz signifikant einander an, wenn auch die Erzeugung negativer Werte dadurch nicht völlig unterbunden wird. Die rechnerisch erzeugten positiven und negativen Ausreißer mitteln sich teilweise gegenseitig heraus.

Genauer am konkreten Beispiel betrachtet, führt der Zeitversatz aber auch zu einer Verringerung des arithmetischen Mittels von 280ppbv auf 265ppbv. Dies mag einen Hinweis auf einen systematischen Fehler von Messsystemen mit geringerer Zeitaufösung geben, bei welchen der Mittlungsprozess physikalisch, etwa durch Mischung von Luft unterschiedlicher Spurenstoffbelastung bzw. durch einen verlängerten Messprozess vollzogen wird.

a)



b)

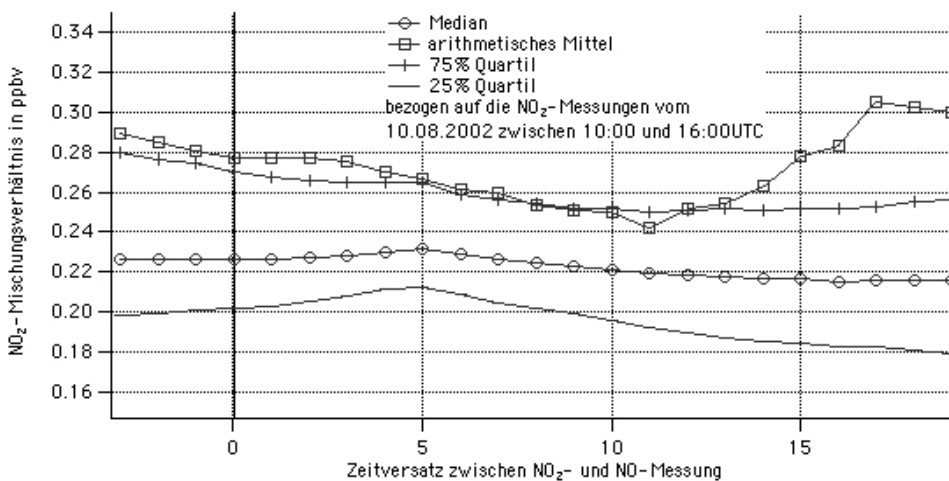


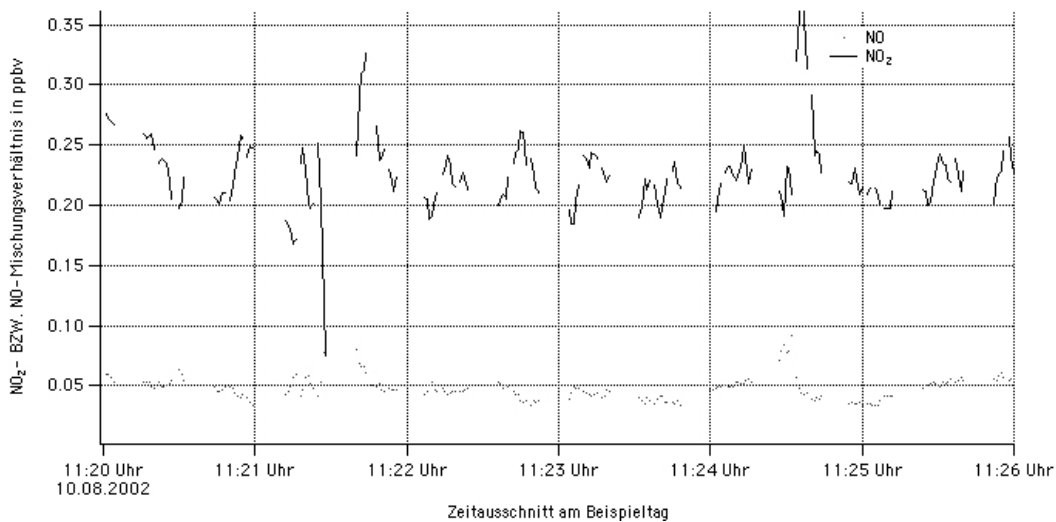
Abb.2.12 (a) Minimum, Maximum und relative Standardabweichung sowie (b) Median, arithmetisches Mittel und Quartile der NO_2 -Mischungsverhältnisse am 10.08.2002 im Zeitraum 10:00 bis 16:00UTC in Abhängigkeit eines angenommenen Zeitversatzes in Sekunden für Laufzeitdifferenzen zwischen den beiden CLD-Kanäle jeweils für den NO- und den NO_2 -Messprozess

Der Zentralwert, der per se weniger stark auf Ausreißer reagiert und sonst ausschließlich für die Stickoxide Verwendung fand, nimmt jedoch sogar leicht zu. Diese Zunahme verstärkt prinzipiell die Abweichung vom photostationären Gleichgewicht. Sie liegt hier jedoch in einer Größenordnung, die für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

2.5.4 Betrachtung eines zeitlich höchst aufgelöster Fallbeispiels mit niedrigen NO_x -Mischungsverhältnissen

Ein nochmals tieferer Blick in die Zeitauflösung der Beispieldaten in Abbildung 2.13a offenbart Bereiche, die über wenige Minuten hinweg keinen starken Fluktuationen der Stickoxide ausgesetzt sind und bei insgesamt niedrigen NO_x -Werten als weitgehend gut durchmischte Luft der freien Troposphäre angesehen werden können. Als solcher kann der Bereich von 11:22 bis 11:24UTC gewertet werden. Das NO_2 -Mischungsverhältnis bewegt sich hier gleichmäßig zwischen etwa 200pptv und 250pptv. Das NO -Mischungsverhältnis liegt zwischen etwa 40pptv und 50pptv.

a)



b)

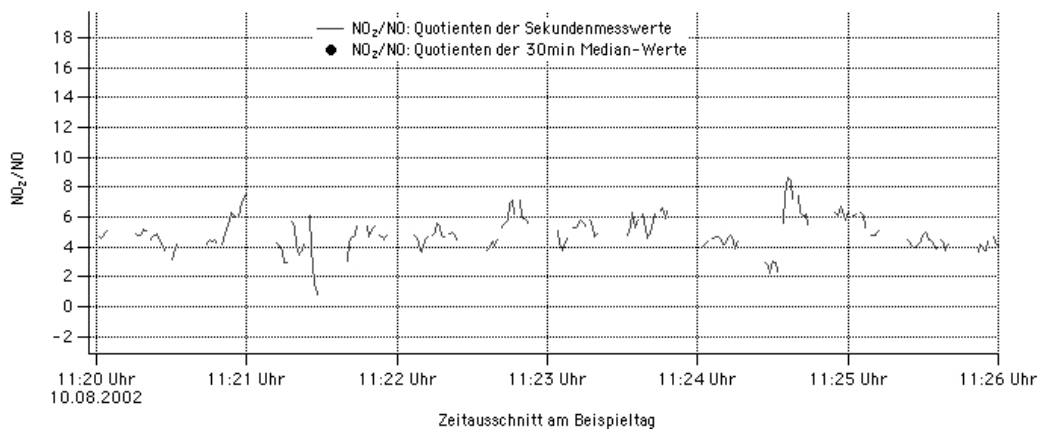


Abb. 2.13 Höchst aufgelöste Zeitreihen am Fallbeispiel des 10.08.2002 der (a) NO - bzw. NO_2 -Mischungsverhältnisse und (b) NO_2/NO -Verhältnisse

Die dazugehörigen zeitlich höchst aufgelösten NO_2/NO -Verhältnisse sind in Abbildung 2.13b zu sehen. Sie bewegen sich schwerpunktmäßig zwischen 4 und 6 ohne stärkere Ausreißer im Sekundenbereich aufzuweisen. Die entsprechenden korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen mit 3.3 bis 5.0 im Bereich der bisherigen Charakterisierung der Abweichung vom photostationären Gleichgewicht. Das zeigt wiederum, dass Effekte der Zeitauflösung die festgestellten PSG-Abweichungen nicht begründen

können. Insbesondere die Verhältnisse in der ungestörten freien Troposphäre scheinen dabei den diskutierten Abweichungen des photostationären Gleichgewichts zugrunde zu liegen.

2.5.5 Betrachtung eines zeitlich höchst aufgelöster Fallbeispiels mit hohen NO_x -Mischungsverhältnissen

In Abbildung 2.14 ist an einem Fallbeispiel vom 06.08.2002 die Passage eines anthropogenen Verschmutzungs-Plumes im Verlauf der zeitlich höchst aufgelöste Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 sowie des NO_2/NO -Verhältnisses gezeigt. Die NO_2 -Daten sind dabei mit einem Versatz von 5 Sekunden zeitkorrigiert. Es zeigt sich zunächst einmal, dass der NO -Verlauf recht gleichmäßig und im Gegensatz zum NO_2 -Verlauf ohne Sprünge erfolgt. Bei Ozon- bzw. RO_x -Mischungsverhältnissen, die um etwa 45ppbv bzw. 40pptv liegen und bei $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen von ca. 0.01Hz, sind NO_2/NO -Verhältnisse vor dem verschmutzungsbedingten NO -Anstieg im Bereich von 2 bis 5 anzu-treffen. Im Plume-Maximum wird mit NO_2/NO -Verhältnissen <2 fast das photostationäre Gleichgewicht erreicht. Am Ende des gewählten Zeitausschnittes steigt das NO_2/NO -Verhältnis noch einmal auf ca. 9. Dies erfolgt aufgrund eines Anstiegs des NO_2 -Mischungsverhältnisses weitgehend unabhängig vom NO -Verlauf.

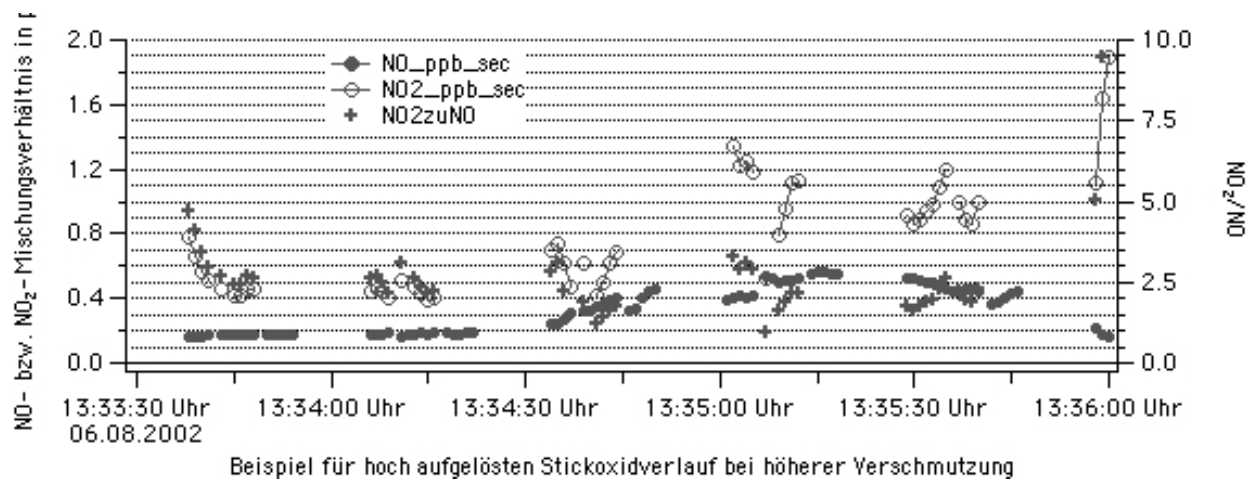


Abb. 2.14 Verlauf der zeitlich höchst aufgelöste Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 sowie des NO_2/NO -Verhältnisses am Fallbeispiel beim Passieren eines anthropogenen Verschmutzungs-Plumes am 06.08.2002

Die Annäherung an das photostationäre Gleichgewicht im Verschmutzungs-Plume ist konsistent mit der allgemein beobachteten Abhängigkeit der PSG-Abweichungen vom NO_x -Mischungsverhältnis. Sie könnte zum einen durch den geringeren relativen Einfluss von unberücksichtigten den PSG störenden Prozessen, zum anderen aber auch durch Ungleichgewichtseffekte in Quellennähe hervorgerufen sein. Da Stickoxide insbesondere im Straßenverkehr zum überwiegenden Teil als NO emittiert werden (Carlaw & Beevers, 2004), sollte Quellennähe wie beobachtet zu einer Verringerung des Leighton-Verhältnisses führen.

2.6 Abschätzung photochemischer Ungleichgewichtseffekte

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt mit der Betrachtung eines Verschmutzungs-Plumes die Frage der Ungleichgewichtseffekte durch Quellennähe angesprochen wurde, soll in diesem Abschnitt insbesondere betrachtet werden, welche Rolle Ungleichgewichtseffekte infolge von Strahlungsinhomogenitäten für die beobachteten Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht spielen können. Dafür wurden mit einfachen Kinetik-Modellen verschiedene Zeitverläufe des NO_2/NO -Verhältnisses bei unterschiedlich angenommenen Oxidationsbedingungen berechnet.

2.6.1 Ungleichgewichtseffekte außerhalb des Einlasssystems

Wird von 100% NO_2 -Anteil im NO_x als Startwert, $J(\text{NO}_2)$ von 0,009Hz und Mischungsverhältnissen für Ozon von 30ppbv und für RO_x von 30pptv ausgegangen, so ist bereits nach etwa 40 Sekunden ein Leighton-Verhältnis von 2 erreicht. Innerhalb dieser Zeit hat ein Luftpaket bei einer angenommenen Windgeschwindigkeit von 10m/s eine Strecke von 400m zurückgelegt. Im Radius von 400m um den Messort kann bezüglich Inhomogenitäten des aktinischen Strahlungsflusses von einer weitgehend ungestörten Umgebung ausgegangen werden.

Als größere Störung des Strahlungsflusses ist in der weiteren Stationsumgebung insbesondere der Baumbewuchs anzusehen. Bohn (2006) beobachtete in dichtem Baumbestand Abnahmen der $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen auf unter 10% der Werte im Baumkronenbereich. Durch eine derartige Abnahme sollte sich das photostationäre Gleichgewicht massiv in Richtung NO_2 verschieben. Dies entspricht qualitativ der Richtung, in der auch die hauptsächlichen Abweichungen während MINATROC II beobachtet wurden. Der zur Station Izana am Nächsten gelegene dichte Baumbestand ist jedoch mehr als 1500m entfernt. Nach 150 Sekunden (bei 10m/s Windgeschwindigkeit) ist aber das berechnete Leighton-Verhältnis bereits auf 1,05 abgesunken, so dass sich daraus kaum beobachtbare Effekte ableiten lassen.

Für angenommene Mischungsverhältnisse von 80ppbv Ozon und 80pptv RO_x vergehen gerade einmal knapp 20 Sekunden bis zur Erreichung des Leighton-Verhältnisses von 2 und nach 150 Sekunden beträgt die berechnete Abweichung vom PSG gerade noch etwa 1‰.

2.6.2 Ungleichgewichtseffekte innerhalb des Einlasssystems

Hier soll unter Berücksichtigung des Strömungsprofils in der Ansaugleitung möglichst allgemeingültig abgeschätzt werden, wie stark der Effekte der photochemischen Gleichgewichtsverschiebung zwischen NO_2 und NO im abgedunkelten Einlasssystem der Stickoxidmessung ist. Konkret liegt den Rechnungen der Innendurchmesser des typisch verwendeten $\frac{1}{4}$ Zoll PTFE-Schlauches von 2.2mm zugrunde.

Die sich für Luft ergebende Reynolds-Zahl liegt dabei bis zu einem Volumenstrom von etwa 4 bis 5l/min unterhalb einer kritischen Reynolds-Zahl von 2320. Deshalb wird das parabelförmige Geschwindigkeitsprofil der laminaren Rohrströmung als Grundlage der Abschätzung betrachtet. Das Geschwindigkeitsprofil einer turbulenten Rohrströmung, das sich analytisch weniger einfach beschreiben lässt, sollte jedoch aufgrund des flacheren Verlaufes durch Impulsaustausch quer zur Strömungsrichtung bezüglich der betrachteten Effekte noch unterhalb der laminaren Abschätzung liegen.

In Abbildung 2.15 ist für einen beispielhaften Volumenstrom von 1l/min neben dem modellmäßig angenommenen Geschwindigkeitsprofil auch der relative Volumenstrom und die Aufenthaltszeit eines Strömungspartikels im entsprechenden Abstand bei einem Meter Schlauchlänge für das genannte Schlauchmaß eingetragen.

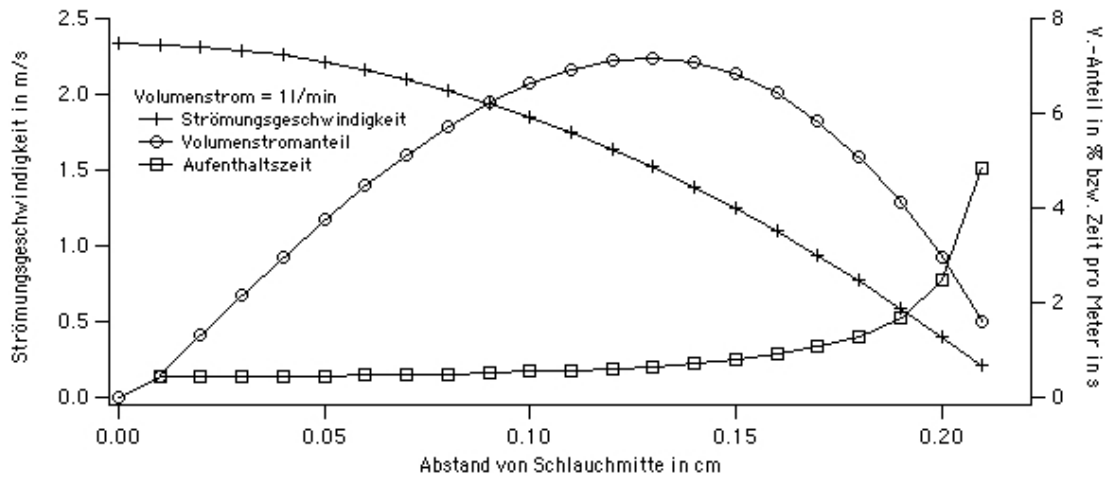


Abb. 2.15 Modellmäßig angenommenes Geschwindigkeitsprofil, relativer Volumenstrom und Aufenthaltszeit eines Strömungspartikels bei 1m Schlauchlänge und einem Volumenstrom von 1l/min in Abhängigkeit vom Abstand von der Mitte des Schlauchquerschnitts

Der betrachtete Effekt folgt vor allem aus der zur Schlauchwand hin quadratisch reziprok ansteigenden Aufenthaltszeit. Diese führt infolge stark reduzierter aktinischer Strahlung innerhalb des Schlauches bei weiter vorhandener reaktiver Wirkung von Ozon und Peroxiradikalen zur Verschiebung des photostationären Gleichgewichts in Richtung höherer Leighton-Verhältnisse. Wie stark sich dieser Aufenthaltseffekt unter Berücksichtigung des radiusabhängigen relativen Volumenstromes und der vereinfachten Kinetik-Annahmen, mit konstanten Mischungsverhältnissen für Ozon und RO_x , auf das Verhältnis NO_2/NO auswirkt, wurde mittels eines einfachen Mehrschichtenmodells simuliert.

Dabei ergeben sich für Ausgangsparameter von 80ppbv Ozon und 60pptv RO_x bei einem Volumenstrom von 1l/min und einer Schlauchlänge von 1m etwa 4% Zunahme des Leighton-Verhältnisses. Bei gleichen Mischungsverhältnissen und 5m Schlauchlänge liegt die Abweichung schon bei 25%. Für die MINATROC II – Messungen liegt die Schlauchlänge zwar im 5m-Bereich, jedoch betrug der Volumenstrom etwa 5l/min. Da Schlauchlänge und Volumenstrom im linearen Verhältnis stehen, ist den Schlaucheffekten somit bezüglich der konkreten Stickoxid-Messungen während MINATROC II mit etwa 4% Abweichung vom photostationären Gleichgewicht nur ein sehr kleiner Anteil beizumessen.

2.7 Bemerkungen zur Zuordnung der PSG-Abweichung zu charakteristischen meteorologischen Situationen

Sollen die typischen Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht charakteristischen meteorologischen Situationen zugeordnet werden, so lässt sich dabei allgemein folgendes feststellen:

- Die Abweichung vom photostationären Gleichgewicht fällt generell bei höheren NO_x -Mischungsverhältnissen schwächer aus. Entsprechend ist an Tagen mit herabgesetzter Schichtungsstabilität und verstärkter Einmischung von verschmutzter Grenzschichtluft das PSG besser erfüllt.
- Umgekehrt werden in ungestörteren Situationen mit Bedingungen, die weitgehend denen der freien Troposphäre entsprechen, besonders große Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht beobachtet.
- Niedrige Leighton-Verhältnisse in der Nähe von 1 bei gleichzeitig niedrigen NO_x -Mischungsverhältnissen werden nur an den ersten vier Kampagnentagen beobachtet. Die Datenqualität, insbesondere für die NO_2 -Messungen, ist jedoch aufgrund von Problemen bei der Kalibration in dieser Phase der Messkampagne stark herabgesetzt und mit gewissen Unsicherheiten behaftet.
- Die Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht sind bei erhöhter Mineralstaubbelastung eher leicht reduziert.
- Die höchsten Leighton-Verhältnisse werden während eines Luftmassenwechsels beobachtet, der deutlich verringerte Ozon-Mischungsverhältnisse mit sich bringt.

2.8 Effekte bei niedrigen Sonnenständen

Bisher wurde das photostationäre Gleichgewicht nur für näherungsweise konstante $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen größer als 0.009Hz untersucht. Die Bereiche niedriger Sonnenstände sollen im Blickpunkt der folgenden Betrachtungen stehen.

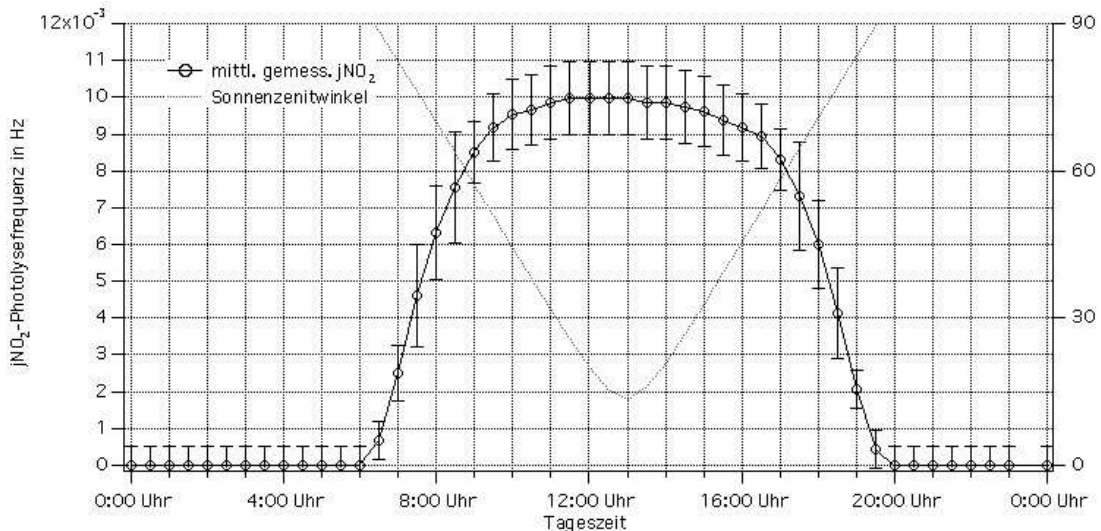


Abb. 2.16 Gemittelter Tagesgang von $J(\text{NO}_2)$ und Tagesgang des Sonnenzenitwinkels

In Abbildung 2.16 sind der gemittelte Tagesgang von $J(\text{NO}_2)$ mit Fehlerbalken sowie der Sonnenzenitwinkel eingetragen. Der Bereich $J(\text{NO}_2) > 0.009\text{Hz}$ reicht von etwa 09:30 bis 16:30UTC. Zwischen etwa 20:00 und 06:00UTC ist von $J(\text{NO}_2)$ gleich Null auszugehen.

Während der zwischenzeitlichen zweimal dreieinhalb Stunden, von 06:00 bis 09:30UTC bzw. von 16:30 bis 20:00UTC sind verschiedene Effekte für die Betrachtung des photostationären Gleichgewichts maßgeblich:

- der systematische Fehler der Filtrradiometermessung steigt mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel,
- der systematische Fehler des NO_2/NO -Verhältnisses steigt für abnehmende $J(\text{NO}_2)$ durch Annäherung an die Nachweisgrenze des NO ,
- innerhalb des Mittelungszeitraumes des Hauptdatensatzes von 30 Minuten erfolgt eine rasche Änderung der Photolysefrequenz, welche im Verhältnis zur Zeitkonstante des PSG zu sehen ist,
- die Zeitkonstante des PSG nimmt mit kleiner werdendem $J(\text{NO}_2)$ zu, so dass auch instationäre Effekte zunehmend eine Rolle spielen können,
- der Verschmutzungsgrad durch Einmischung verschmutzter Grenzschicht ist bei niedrigen Sonnenständen durch geringere thermische Konvektion geringer.

Kapitel 2: Betrachtungen zum photostationären Gleichgewicht

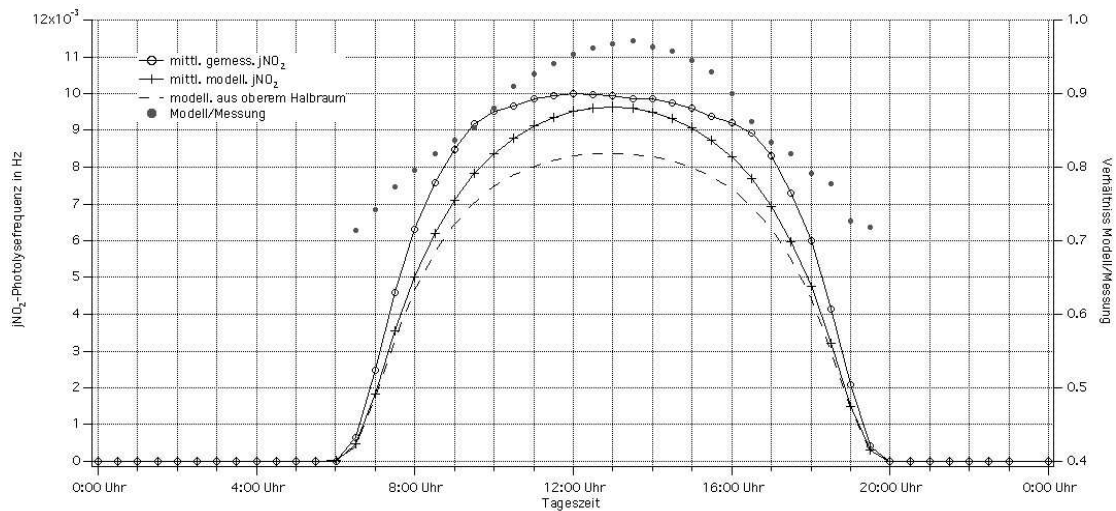


Abb. 2.17 Mittlere gemessene bzw. TUV-modellierte $J(\text{NO}_2)$ -Tagesgänge sowie das Verhältnis aus Modell und Messung

Zur Betrachtung möglicher Messfehler bei niederen Sonnenständen über die Messgerätespezifikation hinaus, wurde ein $J(\text{NO}_2)$ -Vergleich über den Kampagnenzeitraum mit dem Tropospheric Ultraviolet-Visible Strahlungsmodell (TUV, Version 4.1) (Madronich & Flocke, 1998) angestellt. Die Mittelwerte der berechneten Größen sind den gemessenen in Abbildung 2.17 entgegengestellt. Es zeigt sich darin, dass bei niederen Sonnenständen das Strahlungstransfermodell etwa 25% niedrigere Photolysefrequenzen bestimmt als die Messungen ergeben haben. Im Rahmen der Instrumentenfehler kann dies als reale systematische Abweichung der Messungen diskutiert werden und könnte einen entsprechenden Beitrag zur Verringerung der PSG-Abweichungen bei niedrigen Sonnenständen leisten.

Die Verhältnisse in Abbildung 2.18 widersprechen jedoch dieser Annahme. Hier sind die korrigierten Leighton-Verhältnisse für 2 Klassen von $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen (zwischen 0.002Hz und 0.005Hz bzw. zwischen 0.005Hz und 0.009Hz) eingetragen. Die Messpunkte mit kleineren Photolysefrequenzen liegen tendenziell auch bei kleineren Leighton-Verhältnissen. Es liegt nahe, dies damit zu erklären, dass systematische Fehler der Photolysefrequenz im Rahmen der Messungenaugkeit bei niedrigen Sonnenständen zu einer Unterschätzung des Leighton-Verhältnisses führen.

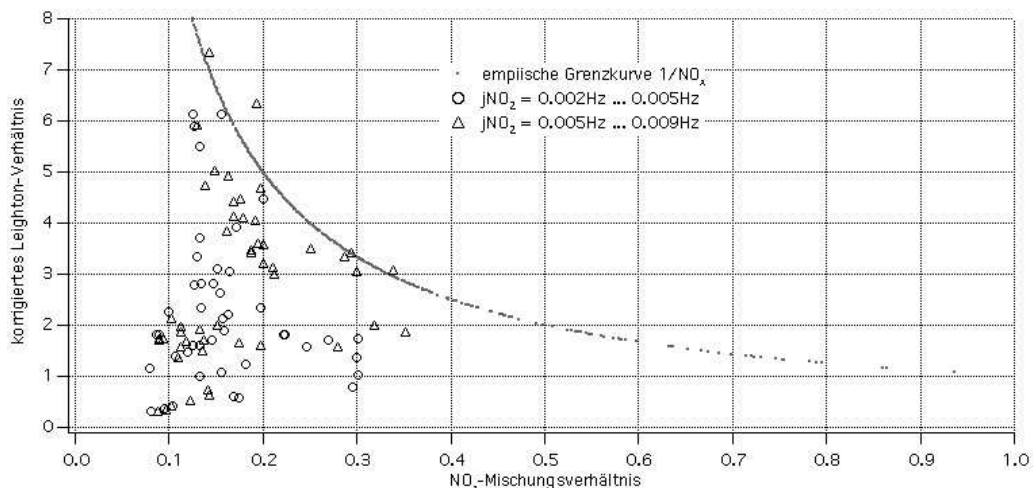


Abb. 2.18 Korrigierte Leighton-Verhältnisse für $J(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen zwischen 0.002Hz und 0.005Hz bzw. zwischen 0.005Hz und 0.009Hz

2.9 Abschätzung möglicher Spurengas-Interferenzen

Weitere Reaktionen mit Spurengasen, die so wie auch Ozon und Peroxiradikale Stickstoffmonoxid durch Abgabe eines Sauerstoffatoms zu Stickstoffdioxid aufoxidieren, könnten möglicherweise Abweichungen vom betrachteten photostationären Gleichgewicht erklären. Hier kommen insbesondere Halogenide in Betracht, deren potentieller Einfluss im folgenden Unterabschnitt beleuchtet werden soll.

Weiterhin könnten aber auch Querempfindlichkeiten bei der NO₂-Messung oder schnelle, bislang unberücksichtigte NO₂-Quellen eine Erhöhung des NO₂-Umgebungsmischungsverhältnisses vor-täuschen und dadurch PSG-Abweichungen begründen. Deshalb sollen derartige Prozesse anschließend diskutiert werden.

2.9.1 Einfluss zusätzlicher Oxidantien

Der mögliche Effekt von Halogeniden soll durch den Vergleich mit der Reaktivität von Ozon und RO_x abgeschätzt werden. Für ein unkorrigiertes Leighton-Verhältnis von 1 ergibt sich allgemein:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k_{NO+O_3} \cdot [O_3]}{j(NO_2)}, \quad (G2.4)$$

für ein korrigiertes Leighton-Verhältnis von 1 erweitert sich (G2.4) zu:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k_{NO+O_3} \cdot [O_3] + k_{NO+RO_x} \cdot [RO_x]}{j(NO_2)}. \quad (G2.5)$$

Entsprechend additiv fließen auch die Produkte weiterer Geschwindigkeitskonstanten und Mischungsverhältnisse zusätzlicher NO-Reaktionspartner, welche NO₂ bilden, bei einem entsprechend zusätzlich erweiterten photostationären Gleichgewicht in den rechten Term von (G2.5) ein. Sollen also zusätzliche Oxidantien eine Erklärung für die oft weit mehr als 100% vom Wert 1 abweichenden korrigierten Leighton-Verhältnisse liefern, so sollten deren Produkte aus Mischungsverhältnis und entsprechender Geschwindigkeitskonstanten wenigstens in der Größenordnung derer von Ozon und RO_x liegen.



Gemäß der Reaktionen (R2.2) bis (R2.5) wären analog zu (G2.4) entsprechend den Geschwindigkeitskonstanten nach Atkinson et al. (2004 bis 2007) folgende Spurengas-Mischungsverhältnisse der einzelnen Oxidantien erforderlich, um mit $J(\text{NO}_2)$ von 0,01Hz und einem mittleren Druck am Messort von 775hPa ein NO_2/NO Verhältnis von 1 zu erreichen:

Bei 0°C:	42.1 ppbv	Ozon,
	45.7 pptv	HO_2 ,
	51.5 pptv	CH_3O_2 ,
	22.7 pptv	IO bzw.
	21.6 pptv	BrO

sowie bei 30°C:	29.0 ppbv	Ozon,
	56.0 pptv	HO_2 ,
	65.1 pptv	CH_3O_2 ,
	28.1 pptv	IO bzw.
	26.3 pptv	BrO.

Ozon, HO_2 und CH_3O_2 sind als Vergleichsgrößen aufgeführt, sie wurden vorher ausführlicher in die Betrachtungen einbezogen. Für IO liegen Messungen von Allan et al. (2000) in der maritimen Grenzschicht auf Teneriffa, Mace Head (Irland), und Cape Grim (Tasmania) vor. Am Tage wurden dabei Mischungsverhältnisse bis maximal 4pptv registriert. Dieses Maximum entspricht deutlich weniger als 20% der reaktiven Wirkung des am Messort beobachteten Ozons. Außerdem muss im Falle anzunehmender maritimer Quellen von deutlich darunter liegenden IO-Mischungsverhältnissen am Messort Izana ausgegangen werden.

Saiz-Lopez et al. (2006) erhalten bei Messungen in der maritimen Grenzschicht vor Mace Head IO-Maxima zwischen 2,5pptv und 10,8pptv. Dort ebenfalls beschriebene BrO-Messungen erreichen Mischungsverhältnisse bis maximal 6pptv, was auf ähnlich geringe Effekte wie beim IO schließen lässt.

Hypothetisch erhöhte Werte von IO oder BrO sollte außerdem Ozonzerstörung mit sich bringen. Die beobachteten Ozon-Mischungsverhältnisse an Izana lassen aber einen Schluss auf derart aktive Halogenchemie ebenso wenig zu wie die Auswertung der Ozonsondierungen von Santa Cruz de Tenerife. Allenfalls die während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses signifikant reduzierten Ozon-Mischungsverhältnisse bei hohen korrigierten Leighton-Verhältnissen, die ihrerseits jedoch nur wenig über dem Mittel des Restdatensatzes liegen, ließen sich mit verstärkter Halogenchemie in Übereinstimmung bringen. Generell sind jedoch die für Bedingungen der weitgehend ungestörten freien Troposphäre beobachteten starken Abweichungen des photostationären Gleichgewichts wiederum ein Beleg dafür, dass Halogenide keinen wesentlichen allgemeinen Beitrag zur Erklärung der hohen Leighton-Verhältnisse liefern können.

Die oben für die Temperaturen 0°C und 30°C angegebenen Mischungsverhältnisse zur Erlangung gleicher Reaktivität geben zusätzlich einen Eindruck vom Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten auf die theoretische Lage des photostationären Gleichgewichts. Die beobachteten PSG-Abweichungen könnten auch dadurch nicht erklärt werden. Für Ozon und RO_x ist der Temperatureffekt zwar nicht unerheblich, er wurde jedoch bei den vorherigen Rechnungen bereits berücksichtigt.

2.9.2 Einfluss von Querempfindlichkeiten und zusätzlicher NO₂-Quellen

Grundsätzlich spielt es für den hier betrachteten Effekt keine Rolle, ob beispielsweise Stickstoffverbindungen kurz vor dem Messprozess in NO₂ umgewandelt werden, wie dies etwa für PAN oder PNA vorstellbar ist und dabei im Grunde einen Ungleichgewichtseffekt erzeugen oder ob während des Messprozesses, etwa durch Umwandlung von Alkylnitrat oder HNO₃ im photolytischen Konverter zusätzliches NO erzeugt wird, welches anschließend fälschlicherweise mit NO identifiziert wird, das vermeintlich durch Konvertierung von NO₂ entstanden ist. Ausgehend von einer mittleren Konversions-effizienz des PLC von 30% ist der zweite Prozess allerdings etwa mit Faktor 3 effektiver.

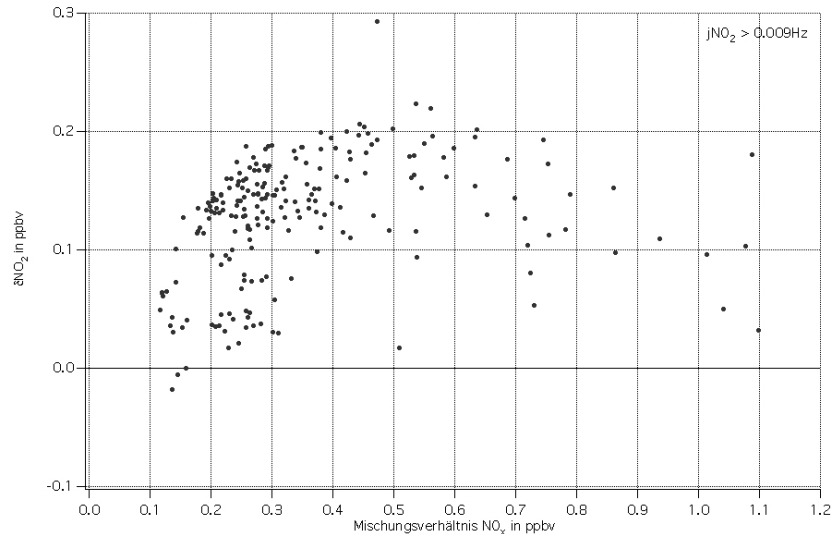


Abb. 2.19 Mischungsverhältnis des Überschuss-NO₂ ($= NO_{2_Mess.} - NO_{2_PSG}$) über dem NO_x-Mischungsverhältnis

In Abbildung 2.19 ist das Mischungsverhältnis des Überschuss-NO₂, das sich aus der Differenz von gemessenem und PSG-NO₂ ergibt, über dem NO_x-Mischungsverhältnis aufgetragen. Es zeigt sich eine Korrelation zwischen beiden Größen positiven Anstiegs unterhalb von 500pptv NO_x und negativen Anstiegs für NO_x-Mischungsverhältnisse die darüber liegen. Der weitaus größte Teil der Datenpunkte liegt bei Überschuss-NO₂-Mischungsverhältnissen zwischen 100pptv und 200pptv. Entsprechend sollten zusätzliche NO₂-Quellen bzw. Querempfindlichkeiten auch Effekte in dieser Größenordnung begründen, um einen relevanten Beitrag zur Erklärung der PSG-Abweichungen liefern zu können.

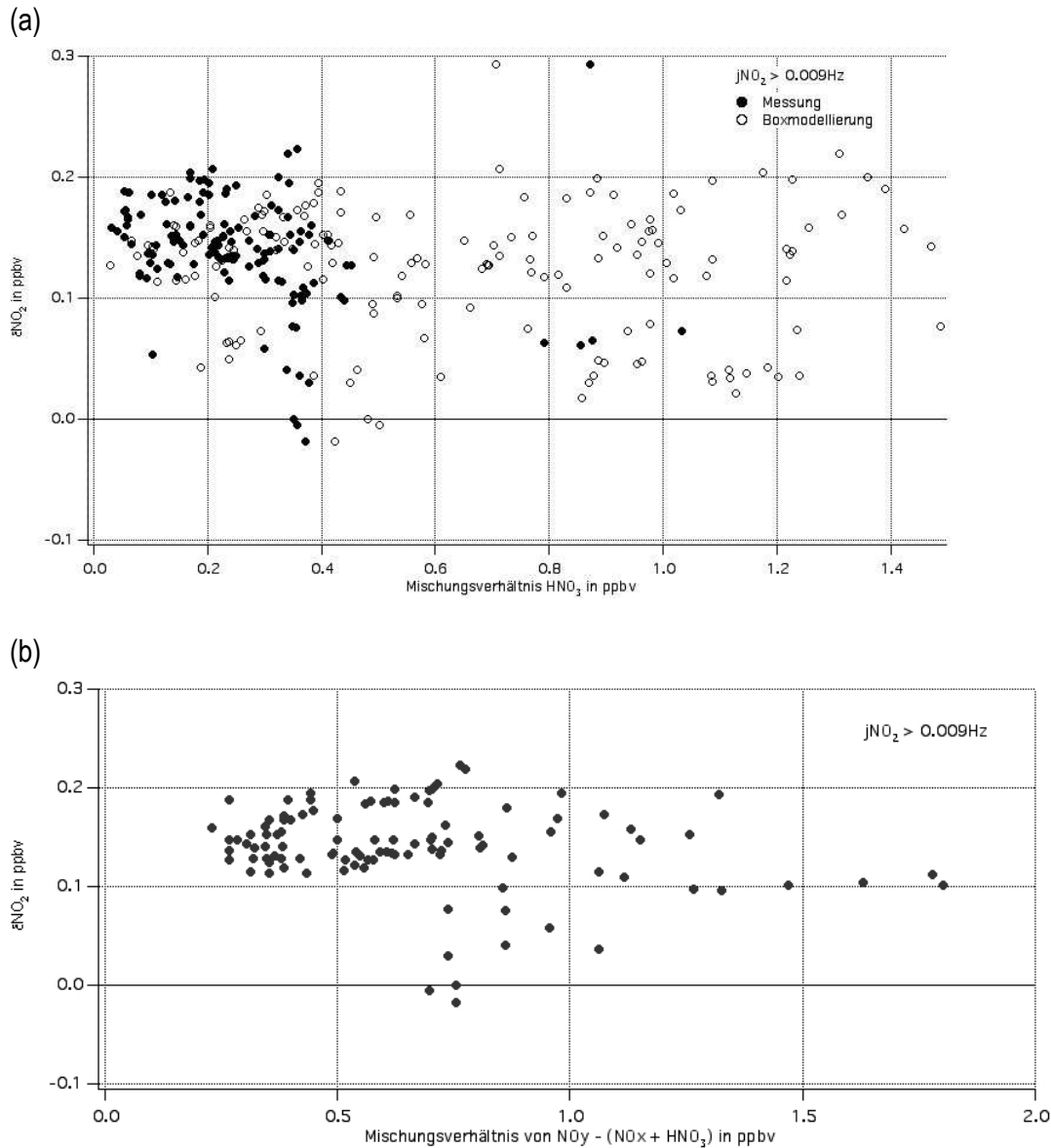


Abb. 2.20 Mischungsverhältnis des Überschuss- NO_2 ($= \text{NO}_{2_Mess.} - \text{NO}_{2_PSG}$) über den gemessenen bzw. modellierten HNO_3 -Mischungsverhältnissen (a) und über der Differenz $\text{NO}_y - \text{NO}_x - \text{HNO}_3$ (b)

In Abbildung 2.20a ist das Überschuss- NO_2 -Mischungsverhältnis jeweils über den gemessenen und den modellierten HNO_3 -Mischungsverhältnissen dargestellt. Auch wenn keine Photolyse von HNO_3 in der Gasphase im PLC zu erwarten ist, wäre doch eine Umwandlung durch heterogene Wandeffekte im Inneren des photolytischen Konverters denkbar. HNO_3 -Mischungsverhältnisse um 400pptv müssten mit einer Effizienz von 25% in NO_2 bzw. von etwa 8% in NO umgewandelt werden, um 100pptv NO_2 vorzutauschen. Die nicht erkennbare Korrelation in Abbildung 2.20a spricht jedoch gegen eine Querempfindlichkeit der NO_2 -Messung gegenüber Salpetersäure.

Die nur sehr schwache Korrelation zwischen dem Mischungsverhältnis des Überschuss- NO_2 und der Differenz aus NO_y , NO_x und HNO_3 , wie in Abbildung 2.20b zu sehen, spricht kaum für die Umwandlung weiterer NO_y -Bestandteile, wie beispielsweise von Alkylnitrat, innerhalb des photolytischen Konverters. Da hier allerdings etwa das Doppelte der Mischungsverhältnisse der Ausgangssubstanzen

verglichen mit HNO_3 beobachtet wird, würden bereits Konversionseffizienzen um 12% zum NO_2 bzw. 4% zum NO hin signifikante Abweichungen bei der Bewertung des photostationären Gleichgewichts liefern. Da das Rest- NO_y jedoch vermutlich recht heterogen und mit unterschiedlichen photochemischen Stabilitäten zusammengesetzt ist, sind die letztgenannten Effizienzen nur schwer konkret auswertbar.

Ein weiteres Argument gegen den Effekt derartiger Quersensitivitäten des PLC-CLD-Systems für NO_2 -Messungen ist das positive Ergebnis eines Vergleichs mit einem TDLAS-System während der OCTA-Messkampagne 1993 auf Izana (Zenker et al., 1998).

Schnelle Fluktuationen zeigen sich besonders in den hochaufgelösten Messdaten der NO_2 -Mischungsverhältnisse, jedoch kaum in denen des NO . Das ist in den Abbildung 2.13 und 2.14 deutlich zu sehen gewesen. Daraus ergibt sich die Frage, ob schnelle äußere NO_2 -Quellen am Messort vorliegen könnten, die beispielsweise im Rahmen der atmosphärischen Turbulenz fluktuieren. Die höheren Stickoxidverbindungen Peroxiacetylnitrat (PAN) und Pernitric Acid (PNA) sind diesbezüglich im Zusammenhang mit der starken temperaturabhängigen Änderung ihrer Lebensdauer im Temperaturbereich von freier Troposphäre und Stations- bzw. Messumgebung als Reservoir für NO_2 interessant. Diese Spurengase sollen deshalb im Folgenden als potentielle Quelle für zusätzliches NO_2 untersucht werden.

Die mittleren Zeiten innerhalb derer eine bestimmte Menge PAN bzw. PNA thermisch spontan auf den Anteil $1/e$ der Ausgangsmenge zerfallen ist, sofern Bildungsreaktionen vernachlässigt werden, wurden unter Verwendung der Reaktionskonstanten nach Atkinson et al. (2006) berechnet und sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Temperatur	PAN-Lebensdauer	PNA-Lebensdauer
-10°C	343 Stunden	500 Sekunden
0°C	50 Stunden	110 Sekunden
10°C	8 Stunden	27 Sekunden
20°C	1,6 Stunden	7 Sekunden
30°C	20 Minuten	2 Sekunden
40°C	4,7 Minuten	0,7 Sekunden

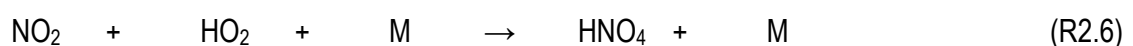
Tab.2.3 Spontane Zerfallszeiten von PAN und PNA für verschiedenen Temperaturen

In Abschnitt 2.6 wurde bereits diskutiert, dass typische Zeiten für die Einstellung des photostationären Gleichgewichts am Tage im unteren Minutenbereich liegen. Im Vergleich mit den Zeiten aus Tabelle 2.3 zeigt das für PAN, dass dies als NO_2 -Quelle bestenfalls für Effekte innerhalb des Messsystems eine Rolle spielen könnte. Hier kann partiell von Temperaturen über 30°C ausgegangen werden. Die Aufenthaltszeiten sind jedoch wiederum so kurz, dass nur in sehr geringem Masse thermische Dekomposition von PAN erfolgen kann. Die PAN-Mischungsverhältnisse müssten erheblich über den Werten vom Überschuss- NO_2 liegen, um einen relevanten Betrag zur Erklärung der PSG-Abweichungen zu liefern.

Aus Messungen während der OCTA-Kampagne 1993 und während des TOR-Projektes zwischen 1990 und 1995 am Messort Izana kann die Größenordnung der für MINATROC II anzunehmenden PAN-Mischungsverhältnisse abgeschätzt werden. Fischer et al. (1998) gibt für Messungen im Juli und August

1993 am Tage Werte zwischen 1pptv und 320pptv mit einem Mittelwert von 40pptv an. Bei Schmitt et al. (1997) findet sich mit Mischungsverhältnissen bis zu 750pptv eine große Breite der Mischungsverhältnisse im Jahresverlauf, jedoch mit einem Minimum etwa im Juli/August. Über die Sommermonate gemittelt werden dabei lediglich Mischungsverhältnisse für PAN von (16 ± 30) pptv angegeben. Damit kann PAN als zusätzliche NO_2 -Quelle während der MINATROC II - Messungen weitgehend ausgeschlossen werden.

Die kurze Lebensdauer von PNA, die bei Temperaturen der Stationsumgebung in der Größenordnung bzw. unterhalb der Zeitkonstanten des PSG liegen, fordern eine andere Methode der Abschätzung. Das Gleichgewichts-Mischungsverhältnis von PNA wird hauptsächlich durch die Dreikörper-Bildungsreaktion (R2.6), die spontane und stark temperaturabhängige Zerfallsreaktion (R2.7), die PNA-OH-Reaktion (R2.8) und die PNA-Photolyse (R2.9) bestimmt.



Aus den Ergebnissen der Boxmodellierung, die im folgenden Kapitel besprochen werden, ergeben sich OH-Mischungsverhältnisse während MINATROC II bis etwa 1pptv. Daraus folgt mit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R2.8) nach Atkinson et al. (2006) eine Oxidations-Frequenz für PNA durch OH von bis zu 10^{-4} Hz. Dies ist weit unter der Größenordnungen der thermischen Dekompositions-Frequenz (Atkinson et al., 2006) gemäß Reaktion (R2.7) für Temperaturen größer als -10°C . Die OH-Reaktion (R2.8) kann somit hier vernachlässigt werden. Die korrigierten TUVR-Strahlungsmodellierungen für MINATROC II ergeben für die Photolyse (R2.9) Photolysefrequenzen bis nur maximal $7 \cdot 10^{-6}$ Hz. Dieser PNA-Abbauweg erweist sich für die folgenden Betrachtungen dadurch ebenso als von untergeordneter Bedeutung.

Da die Druckschwankungen am Messort im Vergleich zu den anderen variablen Größen relativ gering sind, ergibt sich aus den Reaktionen (R2.6) und (R2.7) in erster Linie ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen PNA, NO_2 und HO_2 . Somit kann ausgehend von den Messwerten von Temperatur, NO_2 und RO_x eine obere Abschätzung der PNA-Mischungsverhältnisse getroffen werden.

Zur Grenzwertabschätzung der Eingangsgrößen können hier Mischungsverhältnisse von 500pptv NO_2 und 50pptv HO_2 sowie eine Lufttemperatur von 10°C dienen. Selbst in 3000m Höhe, also mehr als 600m über Stationsniveau, wird bei den Radiosondierungen in der Regel keine niedrigere Temperatur registriert, so dass diese auch unter der Annahme absteigender Luftmassen ein angemessenes Grenzkriterium ist. Die Mischungsverhältnisse gehen linear in die Abschätzung ein und liegen deutlich oberhalb der Tagesmittel. Als Gleichgewichts-Mischungsverhältnis ergeben sich damit nur 57pptv PNA, die potentiell in NO_2 umgewandelt werden können.

Die beobachteten Überschuss- NO_2 -Mischungsverhältnisse im Bereich von 100pptv bis 200pptv lassen sich so nur zum Teil und vor allem nur in Grenzfällen durch die Dekomposition von PNA erklären.

2.11 Gesamtbetrachtung möglicher Einzeleffekte der PSG-Abweichung

Die Reihe der genannten Einzeleffekte kann jeweils allein die beobachteten Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht nicht erklären. Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung dieser Effekte, insbesondere für hohe Sonnenstände gegeben werden.

- Der relative Fehler des korrigierten Leighton-Verhältnisses, der aus der Fortpflanzung der Messfehler der einfließenden Einzelgrößen folgt, beträgt 35%.
- Die Betrachtung eines möglichen Offsetfehlers der NO_2 - bzw. NO-Messung ergibt NO_x -abhängige Fehlerkurven, welche für NO_x -Mischungsverhältnisse größer als 200pptv unterhalb von 50% und für NO_x -Mischungsverhältnisse zwischen 100pptv und 200pptv unterhalb von 100% liegen.
- Ein Zeitversatz zwischen den NO_2 - und den NO-Messungen sollte sich infolge der Mittelung über Zentralwerte nicht auswirken.
- Photochemische Ungleichgewichtseffekte in der Umgebung der Messstation sind als kleiner 5% abgeschätzt worden.
- Photochemische Ungleichgewichtseffekte im Einlasssystem liegen ebenfalls unter 5%.
- Effekte potentieller Reaktionen von NO mit den Halogeniden IO bzw. BrO sollten in der Grenzfall-Abschätzungen zusammen noch immer weniger als 40% Abweichung vom PSG ausmachen.
- PAN und PNA als zusätzlichen NO_2 -Quellen erbringen eine PSG-Gesamtabweichung, die vermutlich unterhalb von 15% liegt.
- Insgesamt ergeben sich somit im unwahrscheinlichen Fall der maximalen Fehleraddition Effekte in der Größenordnung von 150% für NO_x -Mischungsverhältnisse größer als 200pptv und bis 200% für NO_x -Mischungsverhältnisse zwischen 100pptv und 200pptv.
- Oberhalb von 400pptv NO_x liegen auch die Maximalwerte der korrigierten Leighton-Verhältnisse fast ausschließlich unterhalb einer 150%igen Abweichung vom Idealwert.
- Insbesondere unterhalb von 300pptv NO_x liegt eine signifikant hohe Zahl von Messpunkten relativ gleichmäßig verteilt zwischen 200% und 400% Abweichung vom PSG.

Somit kann auch ein Zusammentreffen mehrerer der untersuchten Effekte bestenfalls eine Teilerklärung für die beobachteten Abweichungen vom photostationären Gleichgewicht des NO_2 -NO- O_3 - RO_x -Systems während der Messkampagne MINATROC II liefern.

Kapitel 3

Vergleich von Beobachtungen und Modellberechnungen der Spurengasreduktion innerhalb einer dichten Sahara-Mineralstaubwolke während MINATROC II ¹

Die Wirkung von Aerosol auf die atmosphärische Photochemie war bereits während der letzten Jahrzehnte Gegenstand intensiver Untersuchungen. Beispielsweise führen heterogene Reaktionen an polaren stratosphärischen Wolken zur Zerstörung von stratosphärischem Ozon (Crutzen & Arnold, 1986). Heterogene Reaktionen an Wolkentröpfchen und Aerosolen haben sich als bedeutsam für die troposphärische Chemie herausgestellt (Lelieveld & Crutzen, 1990). Besonderer Nachdruck wurde auch auf Reaktionen mit mineralischem Staubaerosol gelegt (Usher et al., 2003), da diese Partikel eine große Oberfläche für heterogene Reaktionen in der Troposphäre bereitstellen (IPCC, 1996). Während verschiedener Feldmesskampagnen wurde eine Korrelation zwischen hohen Staubbelastungen und niedrigen Ozon- und HNO₃-Konzentrationen beobachtet (de Reus et al., 2000; Hanke et al., 2003; Bonasoni et al., 2004). Die letzteren Autoren haben auch gezeigt, dass staubarme Luftmassen mit Ursprung in Nordafrika signifikant höhere Ozonwerte zeigen als solche die Staub enthalten.

Chemische Boxmodelle sowie globale und regionale chemische Transportmodelle wurden darüber hinaus genutzt, um die Verringerung in den Mischungsverhältnissen von Spurengasen durch heterogene Reaktionen an Mineralstaubaerosol zu berechnen. Die meisten Studien konzentrieren sich allerdings auf Ozon und Stickstoffverbindungen, während nur einige Studien von Effekten des Mineralstaubs auf die Mischungsverhältnisse von OH und HO₂ berichten. Beispielsweise haben Zhang et al. (1994) und Zhang & Carmichael (1999) Simulationen betrieben, um den Verlust von SO₂, NO_x, HO₂ und O₃ durch heterogene Reaktionen auf Mineralstaubaerosol zu untersuchen.

Dentener et al. (1996) gestalteten Simulationen mit einem globalen Chemie-Transport-Modell und berechneten eine Ozonreduktion von bis zu 10% in und nahe Staubquellgebieten. Eine Ozonreduktion von 30% bis 40% in einer Sahara-Staubwolke nahe der afrikanischen Küste, welche der direkten Vernichtung von O₃ durch Staubaerosol bzw. der heterogenen Entfernung von HNO₃ zugeschrieben wird, wurde von de Reus et al. (2000) berechnet. Bauer et al. (2004) berechneten eine Reduktion um 5% im globalen troposphärischen Ozon und schlossen dabei, dass dies hauptsächlich durch die Aufnahme von HNO₃ auf Mineralaerosol und nicht durch direkte Aufnahme von O₃ geschieht. Die HNO₃-Konzentration wurde hier jedoch vom globalen Modell überschätzt, was die Ergebnisse dieser Studie stark beeinflusst haben dürfte.

Bian & Zender (2003) untersuchten den Effekt der reduzierten Photolyseraten und der heterogenen Chemie auf die troposphärischen Spurengas-Mischungsverhältnisse. Sie folgerten, dass beide Prozesse eine kombinierte Abnahme von 0,7% des globalen Ozonmittels, von 11,1% für OH, 5,2% für HO₂ und 3,5% für HNO₃ verursachen. Die Effekte der heterogenen Umwandlungsreaktionen dominieren klar über die reduzierten Photolyseraten.

Tang et al. (2004) gestalteten eine Modellstudie unter Nutzung eines Regional-Scale-Chemie-Transport-Modells und verglichen die Resultate mit Messungen der aerosol-chemischen Zusammensetzung in einer Staubwolke während der ACE-Asia-Messkampagne. Sie untersuchten sowohl die

¹ Dieses Kapitel ist in enger Zusammenarbeit mit Marian de Reus entstanden. Sie hat auch die Boxmodellrechnungen ausgeführt. Wesentliche Teile des Inhalts sind in Koautorenschaft in de Reus et al. (2005) veröffentlicht.

Verringerung der solaren (aktinischen) Strahlung, als auch heterogene Reaktionen am Staubaerosol. Die niedrigen Ozonkonzentrationen in der Staubwolke konnten nur durch heterogene Reaktionen erklärt werden. Es wurde dabei abgeleitet, dass die Reduktion der Photolyseraten stark die Veränderungen in den OH-Konzentrationen bestimmt, wohingegen die starken Abnahmen in den HNO_3 - (bis zu 95%) und in den SO_2 -Konzentrationen (bis zu 55%) aus den heterogenen Reaktionen folgen.

Auch wenn alle besagten Studien einen starken Einfluss von Mineralstaub-Aerosol auf die troposphärische Chemie zeigen, so sind die Resultate doch höchst unterschiedlich. Dies liegt hauptsächlich an der großen Unsicherheit der Aufnahme-Koeffizienten für verschiedene Spurengase auf Mineralstaub-Aerosol. Mehr noch, hat es sich für Boxmodellberechnungen als schwierig erwiesen, realistische Anfangsbedingungen bereitzustellen und für regionale und globale Modelle erscheint der Vergleich mit den Beobachtungen als eine Hauptlimitierung. Hier wird ein anderer Zugang genutzt, indem ein chemisches Boxmodell Verwendung findet, um Messungen innerhalb einer dichten Sahara-Staubwolke während MINATROC II zu analysieren.

Die vom Modell errechneten Gleichgewichtskonzentrationen von RO_x , H_2O_2 und HCHO werden mit den beobachteten Werten verglichen. Für die Modellinitialisierung sind die gemessenen Werte so weit wie möglich genutzt worden. Zusätzlich zum heterogenen Abbau von Ozon und HNO_3 und zur Reduktion der Photolyseraten durch Mineralstaub-Aerosol, worauf schon vorangegangene Studien ausgerichtet waren, konzentriert sich diese auf die Effekte der HO_2 - und H_2O_2 -Aufnahme auf Mineralstauboberflächen.

3.1 Boxmodell-Rechnungen

Um die Photochemie und den Einfluss von Sahara-Staubaerosol auf die Mischungsverhältnisse von Peroxiradikalen, Formaldehyd und Wasserstoffperoxid zu untersuchen, wurden Modellrechnungen mit dem Chemie-Boxmodell MECCA (Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere) durchgeführt. Das chemische Reaktionsschema wurde nach von Kuhlmann et al. (2003) übernommen. Es enthält die detaillierte Chemie der organischen Verbindungen mit bis zu vier C-Atomen und Isopren (Sander et al., 2004). Die Reaktionsraten sind allgemein von der Jet Propulsion Laboratory (JPL) 2003 Datenbank (Sander et al., 2003) übernommen worden. Heterogene Entfernungsreaktionen von HO_2 und H_2O_2 auf Mineralstauboberflächen wurden dem chemischen Reaktionsschema analog zu de Reus et al. (2000) hinzugefügt. Insgesamt sind 67 Verbindungen, 110 chemische Gasphasenreaktionen, 34 Photolysereaktionen und 2 heterogene Entfernungsreaktionen enthalten.

Als Eingangsdaten des Boxmodells wurden die relativ langlebigen Spurengase auf die gemessenen Werte gesetzt, wohingegen die Gleichgewichtskonzentrationen der kurzlebigen Spurengase berechnet wurden. Im Folgenden soll der Fokus auf den Verbindungen Peroxiradikale, Formaldehyd und Wasserstoffperoxid liegen.

3.1.1 Eingangparameter

Da von den 30 Minuten-Mittelwerten der Messdaten ausgegangen wird, ist auch alle 30 Minuten eine Modellsimulation gestartet worden. Jede Simulation wurde mit folgenden Messwerten initialisiert: Temperatur, Druck und den Mischungsverhältnissen von Ozon, Kohlenmonoxid, Wasser, Stickstoffmonoxid, Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid, Azeton, Methanol, Isopren, Propan und Butan. Kurze Datenlücken wurden dabei durch lineare Interpolation gefüllt.

Die Mischungsverhältnisse von HNO_3 sind unter Nutzung des beobachteten NO_z -Mischungsverhältnisses ($\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$) initialisiert worden. Weil NO_y jedoch auch atmosphärisches Nitrat-Aerosol beinhaltet, wäre HNO_3 während des Staubereignisses durch den Ansatz mit NO_z wahrscheinlich stark überschätzt worden. Daher wurde HNO_3 während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses auf Null gesetzt.

Für Methan und Kohlendioxid fanden die Hintergrund-Mischungsverhältnisse des Jahres 2002 mit jeweils 1,75ppmv bzw. 372ppmv Anwendung. Während MINATROC II gab es keine Messungen von Ethan, Ethen und Propen. Daher sind die Mischungsverhältnisse dieser Substanzen am gemessenen Propan unter Annahme mittleren Tagesgänge skaliert worden. Für diese wiederum wurde auf Beobachtungen während der OCTA-Kampagne im Juli/August 1993 auf Izana (Fischer et al., 1998) zurückgegriffen. Während dieser Kampagne lagen die mittleren Verhältnisse von Ethan, Ethen bzw. Propen zu Propan jeweils bei 10, 0,6 bzw. 0,2.

Die gemessenen $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ - und $\text{J}(\text{NO}_2)$ -Photolysefrequenzen sind als Reaktionskonstanten für die Photolysereaktionen von Ozon zu O^1D und NO_2 zu NO genutzt worden. Andere Photolyserate wurden mittels des Tropospheric Ultraviolet-Visible Strahlungsmodells (TUV, Version 4.1) (Madronich & Flocke, 1998) berechnet. Für diese Berechnungen wurde die Gesamtozonsäule, gemessen mit einem Dobson-Spektrometer an der Izana-Station, als Eingangparameter zugrunde gelegt. Für SO_2 , NO_2 , Wolken und aerosol-optische Dicke wurden jedoch Modell-Standardwerte verwendet. Um Bewölkungsüberzüge und die Reduzierung der solaren Strahlung infolge der Sahara-Staubwolke zu berücksichtigen, sind die berechneten Photolyserate mit dem Verhältnis des gemessenen zum berechneten $\text{J}(\text{NO}_2)$ skaliert worden.

Für jeden 30 Minuten-Datenpunkt während der Tagesstunden (Sonnenzenitwinkel $< 70^\circ$) wurde eine Modellsimulation ausgeführt. Die Mischungsverhältnisse der oben aufgeführten Spurengase, von Temperatur, Druck und von den Photolysefrequenzen wurden bei jeder einzelnen Simulation konstant gehalten, während das Modell für 10 Tage lief, um das Erreichen eines Gleichgewichts sicherzustellen. Weil während MINTROC II keine VOC- und Nichtmethan-Kohlenwasserstoff-Daten vor dem 29. Juli 2002 verfügbar waren, wurde hier nur der spätere Teil der Kampagne betrachtet.

3.2 Gasphasenchemie

Vor den Modellsimulationen für den MINATROC II - Datensatz wurden Rechnungen ausgeführt, um die für das Erreichen des Gleichgewichtszustandes verschiedener Verbindungen benötigte Zeit zu bestimmen. Zur lokalen Mittagszeit ist das Gleichgewicht für die Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse innerhalb einer Stunde erreicht. Das Modell muss jedoch mindestens 6 Stunden laufen, um die Formaldehyd-Gleichgewichtskonzentration zu erreichen. Bei höherem Sonnenzenitwinkel dauert es etwas länger, einen Gleichgewichtszustand zu erlangen. Während der Nacht wird der Gleichgewichtszustand für Peroxiradikale und Formaldehyd praktisch nie erreicht. Aus diesem Grund läuft jede Modellsimulation über 10 Tage, um sicherzustellen, dass von einem tatsächlichen Gleichgewichtszustand ausgegangen werden kann. Um Singularitäten während der Nacht zu vermeiden erfolgte eine Beschränkung auf Sonnenzenitwinkel unter 70° (ca. 08:15-18:15UTC).

Innerhalb einer Sensitivitätsuntersuchung wurde das Modell auch genutzt, um das Mischungsverhältnis von Wasserstoffperoxid zu berechnen. Auch hier ist der Gleichgewichtszustand innerhalb von 10 Tagen für Zenitwinkel $< 70^\circ$ erreicht.

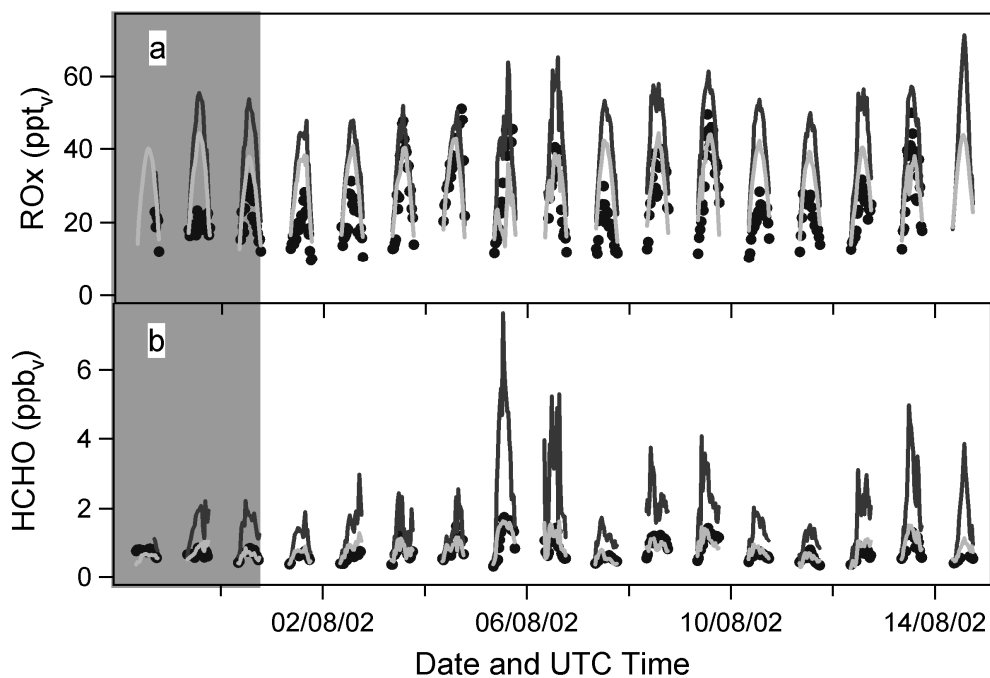


Abb. 3.1 Beobachtete (schwarze Punkte) und modellierte RO_x - und HCHO-Mischungsverhältnisse (dunkle Linien – Referenzlauf, helle Linien – Lauf mit reduzierten Isopren und CH_3OOH -Mischungsverhältnissen; das Mineralstaub-Ereignis am Anfang des dargestellten Zeitraumes ist grau markiert)

3.2.1 Referenzlauf

Das RO_x-Mischungsverhältnis, berechnet vom Modell ohne heterogene Chemie für den Zeitraum vom 29. Juli bis zum 15. August 2002, ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Als RO_x gilt hier die Summe aus HO₂, CH₃O₂, höheren organischen Peroxiradikalen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und Peroxiradikalen die beim Isopren-Abbau gebildet wurden.

Die Hauptbestandteile der modellierten Peroxiradikale sind:

- HO₂ mit 60%,
- CH₃O₂ mit 18% und
- Peroxiradikale aus dem Isopren-Abbau mit 16%.

Die Beiträge weiterer organischer Peroxiradikale am gesamten RO_x sind sehr klein. Im Durchschnitt tragen sie wie folgt zum gesamten modellierten RO_x bei:

- C₂H₅O₂ mit 0,06%,
- C₂H₃O₃ mit 5,6%,
- C₃H₇O₂ mit 0,01%,
- C₃H₆O₂ mit 0,17%,
- C₃H₅O₃ mit 0,08%,
- C₄H₉O₂ mit 0,02% und
- C₄H₉O₄ mit 0,003%.

Das Gesamt-RO_x-Mischungsverhältnis wird vom Modell im Mittel klar überschätzt und das mittlere Verhältnis des berechneten zum beobachteten RO_x-Mischungsverhältnis beträgt 1,70.

Abbildung 3.1b zeigt die berechneten und die gemessenen HCHO-Mischungsverhältnisse. Auch die modellierten HCHO-Mischungsverhältnisse überschätzen die Messungen deutlich. Das modellierte Formaldehyd-Tagesmaximum liegt zwischen 1,5ppbv und 7,5ppbv, während die beobachteten Werte zwischen 0,7ppbv und 1,7ppbv variieren. Das mittlere Verhältnis des berechneten zum beobachteten HCHO-Mischungsverhältnis beträgt 2,29. Es kann jedoch eine gute Korrelation zwischen den beobachteten und den berechneten HCHO-Mischungsverhältnissen gefunden werden.

Werden die Datenpunkte linear gefittet, so beträgt der Korrelationskoeffizient 0,80. Mögliche Gründe für die Überschätzung der HCHO- und der RO_x-Mischungsverhältnisse durch das Boxmodell könnten in einer Unterschätzung der Messwerte von HCHO- und RO_x, einer Überschätzung der Vorläufer-substanzen als Eingabeparameter für die Rechnungen oder in unbekanntem Modellfehlern gesucht werden.

Ein Vergleich beim Formaldehyd mit der OCTA-Messkampagne auf Izana zeigt, dass die Mischungsverhältnisse etwa mit Faktor 2 niedriger liegen als die neun Jahre zuvor beobachteten. Es ist jedoch zu beachten, dass während dieser Kampagne die Messungen wahrscheinlich wegen einer spektralen Interferenz zu CH₄ überschätzt wurden (Fischer et al., 1998). Der entsprechende Vergleich für die Peroxiradikale ergibt unter Berücksichtigung der relativ großen Messunsicherheit weitgehende Übereinstimmung zwischen den Messkampagnen. Der Einfluss der Eingangskonzentrationen verschiedener Vorläufersubstanzen für Formaldehyd und Peroxiradikale soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

3.2.2 Sensitivitätssimulationen

Um den Effekt verschiedener Modelleingangsparameter zu untersuchen, wurden Sensitivitätsstudien durchgeführt, bei welchen das Mischungsverhältnis eines Spurengases auf den Faktor 0,5 gegenüber dem Referenzlauf reduziert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammen gefasst.

	RO _x in pptv	RO _x Model/Mess.	HCHO in ppbv	HCHO Model/Mess.
Referenzlauf	40	1,70	1,81	2,29
Ozon	36	1,52	1,63	2,03
CO	41	1,72	1,86	2,34
H ₂ O	37	1,58	1,69	2,12
NO	38	1,62	1,22	1,55
Methanol	40	1,70	1,80	2,27
Acetone	40	1,69	1,80	2,27
HNO ₃	40	1,70	1,81	2,28
H ₂ O ₂	40	1,67	1,79	2,25
CH ₃ OOH	39	1,65	1,72	2,16
Isopren	36	1,53	1,43	1,83
NMHC	40	1,70	1,81	2,28

Tab. 3.1 Berechnete RO_x und HCHO Mischungsverhältnisse und Verhältnis „Modell zu Messung“ für den Sensitivitätslauf (Mischungsverhältnisse aus Spalte 1 sind mit dem Faktor 0,5 gegenüber dem Referenzlauf reduziert)

Das berechnete RO_x-Mischungsverhältnis ist recht unempfindlich gegenüber Änderungen der Eingangsmischungsverhältnisse der meisten Spurengase. Davon ausgenommen sind Ozon und Wasser als direkten Vorläufersubstanzen von HO₂ sowie Isopren als ein Hauptvorläufer für verschiedene organische Peroxide. Weil höhere organischen Peroxiradikale, die nicht vom Isopren abstammen, nur mit etwa 6% zum Gesamt-Peroxiradikal-Mischungsverhältnis beitragen, haben Änderungen in den Konzentrationen der höheren Kohlenwasserstoffe keinen signifikanten Effekt auf das berechnete RO_x-Mischungsverhältnis.

Das simulierte HCHO-Mischungsverhältnis ist variabler und reagiert besonders empfindlich auf die Eingangskonzentration von NO. Eine Reduktion des NO-Mischungsverhältnisses auf den Faktor 0,5 führt zu einer Abnahme des Formaldehyds um 33%. Bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen ist die HCHO-Produktion hauptsächlich durch die Reaktion von HO₂ mit CH₃O₂ und die folgende Photolyse von CH₃OOH bedingt, während bei höheren NO-Mischungsverhältnissen die HCHO-Produktion durch die schnellere Reaktion von CH₃O₂ mit NO dominiert wird, welche zu einer verstärkten HCHO-Produktion führt.

Das simulierte HCHO-Mischungsverhältnis reagiert außerdem empfindlich auf die Halbierung der Eingangskonzentrationen von Isopren mit 21% Reduktion, von Ozon mit 10% Reduktion, von Wasser mit 7% Reduktion und CH₃OOH mit 5% Reduktion. Isopren und CH₃OOH sind Vorläufer von HCHO. Deshalb resultiert aus der Reduzierung dieser Spurengase direkt eine reduzierte HCHO-Produktion. Ozon und Wasser beeinflussen das HCHO-Mischungsverhältnis durch die Veränderung im OH-Mischungsverhältnis. Wenn die Konzentrationen von Ozon bzw. Wasser reduziert werden, so wird weniger OH über die Reaktion von Wasser mit O(¹D) produziert. Damit ist auch weniger OH für die Zer-

störung der VOCs und besonders von Isopren vorhanden, was wiederum in einer reduzierten Produktion von HCHO resultiert.

Die Sensitivitätsstudien zeigen, dass die RO_x- und HCHO-Mischungsverhältnisse am empfindlichsten auf die Mischungsverhältnisse von NO, Ozon, Wasser, CH₃OOH und Isopren reagieren. Weil die Messungen von Isopren und CH₃OOH die stärkste Unsicherheit haben, werden diese Spurengase hier noch einmal genauer diskutiert.

3.2.2.1 Isopren

Isopren ist ein wichtiges Vorläufergas von Formaldehyd und verschiedenen organischen Peroxiradikalen. Die Isopren-Mischungsverhältnisse, die während MINATROC II beobachtet wurden, waren verglichen mit den Messergebnissen während der OCTA-Kampagne im Juli/August 1993 an Izana (Fischer et al., 1998) recht hoch. Das mittlere Isopren-Mischungsverhältnis außerhalb des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses, betrug (270 ± 206) pptv während des Tages und lag unterhalb der Nachweisgrenze während der Nacht. Dies ist mit Faktor 4,5 höher als das mittlere Isopren-Mischungsverhältnis am Tage, das während OCTA mit (60 ± 124) pptv beobachtet wurde (Fischer et al., 1998).

Um den Effekt von reduzierten Isopren-Mischungsverhältnissen zu studieren, wurde ein Sensitivitätslauf durchgeführt, in welchem die Isopren-Mischungsverhältnisse auf die OCTA-Werte herabskaliert wurden. Für diese Simulation wurden die während MINATROC II beobachteten Isopren-Mischungsverhältnisse mit dem Faktor 1/4,5 multipliziert.

Eine Reduktion des Isopren-Mischungsverhältnisses führt zu Abnahmen der Formaldehyd- und der Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse. Das mittlere Verhältnis der berechneten zu den beobachteten RO_x-Mischungsverhältnissen nimmt von 1,70 im Referenzlauf auf 1,31 im Lauf mit reduziertem Isopren ab.

Der Anteil der Peroxiradikale aus dem Isopren-Abbau am Gesamt-RO_x reduziert sich von 16% auf 9%. Mit relativen Zunahmen von 60% auf 72% beim HO₂ und von 18% auf 26% beim CH₃O₂ bilden diese beiden Radikale weiterhin die Hauptbestandteile des Gesamt-RO_x. Der Anteil anderer organischer Peroxiradikale nimmt damit von etwa 6% auf 2% ab. Der Effekt der Isopren-Reduktion auf das Formaldehyd-Mischungsverhältnis ist noch stärker als bei den Peroxiradikalen. Das Verhältnis der berechneten zu den beobachteten HCHO-Mischungsverhältnissen nimmt von 2,29 im Referenzlauf auf 1,12 im Lauf mit reduziertem Isopren ab.

3.2.2.2 Methylhydroperoxid

Aus den Messungen mit dem H₂O₂-Fluoreszenz-Detektor kann eine obere Grenze für das Mischungsverhältnis von CH₃OOH bestimmt werden. Weil verschiedene Annahmen getroffen werden mussten, um das CH₃OOH-Mischungsverhältnis abzuleiten, hat es wahrscheinlich die höchste Unsicherheit aller im Modell verwendeten Eingabeparameter.

CH₃OOH ist eine wichtige Vorläufersubstanz für Formaldehyd und hat daher einen großen potentiellen Einfluss auf die modellierten HCHO-Mischungsverhältnisse. Deshalb sind einige Sensitivitätsläufe

durchgeführt worden, um den Einfluss von Methylhydroperoxid auf die simulierten RO_x - und HCHO-Mischungsverhältnisse zu bestimmen.

Methylhydroperoxid zeigt einen ähnlichen Tagesgang wie Wasserstoffperoxid mit höheren Mischungsverhältnissen während der Nachtstunden und niedrigeren Werten am Tage. Jedoch ist die Differenz zwischen den Tages- und den Nachtwerten weitaus kleiner als beim Wasserstoffperoxid.

Das mittlere CH_3OOH -Mischungsverhältnis während des Tages lag bei 1,0ppbv, vergleichbar mit CH_3OOH -Mischungsverhältnissen wie sie in der maritimen Grenzschicht der südlichen Hemisphäre beobachtet wurde (Junkermann et al., 1999; Heikes et al., 1996). Dieser Wert liegt jedoch viel höher als die mittleren Mischungsverhältnisse an der zu Izana vergleichbaren Bergstation Mauna Loa auf Hawaii (3,5km über Meeresniveau). Hier wurden während des Sommers Tageswerte von 450pptv beobachtet (Zhou et al., 1996). Auch Flugzeugmessungen in derselben Höhenregion zeigten ein viel niedrigeres CH_3OOH -Niveau. Ein mittleres Mischungsverhältnis von 364pptv wurde zwischen 2km und 4km Höhe über dem nördlichen Pazifik beobachtet (Singh et al., 2004). Auf der anderen Seite zeigten aber Messungen in der unteren freien Troposphäre über dem nordamerikanischen Kontinent mit 1,7ppbv einen viel höheren Median der CH_3OOH -Mischungsverhältnisse (Weinstein-Lloyd et al., 1998). Darüber hinaus lag das beobachtete mittlere Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OOH}$ am Tage zwischen 0,9 und 1,8 in staubarmer Luft, was in guter Übereinstimmung mit den Verhältnissen steht, welche während verschiedener anderer Kampagnen in der unteren freien Troposphäre beobachtet wurde (O'Sullivan et al., 1999).

Es ist anzumerken, dass das innerhalb der Mineralstaubwolke während MINATROC II beobachtete Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Methylhydroperoxid nur zwischen 0,50 und 0,85 lag. Das ist ähnlich den reduzierten Verhältnissen, die in der ITCZ-Region beobachtet und der nassen Deposition von H_2O_2 in Wolken zugeschrieben werden (O'Sullivan et al., 1999).

Um den Effekt der hohen Messunsicherheit von CH_3OOH zu untersuchen, wurde eine Modellsimulation ausgeführt, in welcher die Eingangskonzentration von CH_3OOH mit dem Faktor 0,5 gegenüber dem Referenzlauf versehen wurde. Sowohl Peroxiradikal- als auch Formaldehyd-Mischungsverhältnisse nehmen dabei ab. Das Verhältnis der berechneten zu den beobachteten RO_x -Mischungsverhältnissen reduziert sich von 1,70 auf 1,65. Das Verhältnis der berechneten zu den beobachteten HCHO-Mischungsverhältnissen nimmt von 2,29 auf 2,16 ab.

3.2.2.3 Isopren und Methylhydroperoxid

Die abgeschätzten Methylhydroperoxid- und die beobachteten Isopren-Mischungsverhältnisse scheinen mit den beobachteten RO_x - und HCHO-Mischungsverhältnissen nicht konsistent zu sein. Eine Reduzierung der Isopren-Mischungsverhältnisse auf Werte, wie sie während der vorangegangenen Messkampagne am Izana-Observatorium beobachtet wurden und eine Reduzierung der CH_3OOH -Mischungsverhältnisse auf Werte, wie sie in ähnlichen Höhen in der Atmosphäre anderenorts angetroffen werden, verbessert die Übereinstimmung zwischen den modellierten und den beobachteten Formaldehyd- bzw. Peroxiradikal-Mischungsverhältnissen deutlich.

Das modellierte RO_x -Mischungsverhältnis zeigt nur geringe Variationen von Tag zu Tag verglichen mit den beobachteten Werten. Die Maximalwerte des Peroxiradikal-Mischungsverhältnisses im Tages-

verlauf reichen beim Modell von 36pptv bis 45pptv, während die beobachteten Maximal-Werte zwischen 22pptv und 52pptv variieren. Das Modell unter- bzw. überschätzt das Mittags-Maximum des RO_x-Wertes abwechselnd. Werden alle Datenpunkte während des Tages betrachtet, so ist das mittlere Verhältnis des berechneten zum beobachteten RO_x-Mischungsverhältnis gleich 1,34. Dies zeigt die grundsätzliche Überschätzung des RO_x-Mischungsverhältnisses durch das Boxmodell.

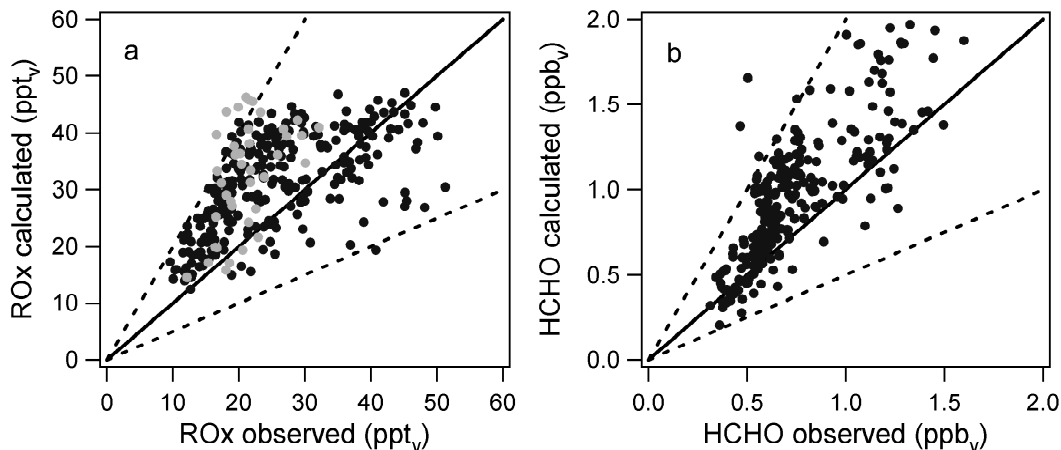


Abb. 3.2a Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten RO_x-Mischungsverhältnissen (a) und HCHO-Mischungsverhältnissen (b) für den Modellauf mit reduziertem Isopren und Methylhydroperoxid (die durchgezogenen Linien stellen das 1:1-Verhältnis dar, die gestrichelten Linien das 1:2- bzw. 2:1-Verhältnis, die hellen Punkte repräsentieren die RO_x-Mischungsverhältnisse während des Mineralstaub-Ereignisses)

Ein detaillierter Vergleich zwischen den beobachteten und den modellierten Peroxiradikal-Mischungsverhältnissen ist in Abb. 3.2a dargestellt. Hier repräsentiert die durchgezogene Linie das ideale 1:1-Verhältnis zwischen modellierten und beobachteten Werten, während die unterbrochenen Linien mit einer Abweichung vom Idealverhältnis mit einem Faktor 2 korrespondieren. Dies entspricht in etwa der Gesamtunsicherheit aller gemessenen Parameter, die als Eingabe für die Modellrechnungen genutzt wurden. Insgesamt konnten 304 Modell-Datenpunkte für den Vergleich mit Messungen genutzt werden. Von diesen stimmen 97% innerhalb des Toleranz-Faktors 2 überein. Eine Korrelationsrechnung zwischen den modellierten und den beobachteten RO_x-Mischungsverhältnissen ergibt einen linearen Korrelationskoeffizienten r von 0,50.

Die Tagesvariation und die absoluten Mischungsverhältnisse von Formaldehyd sind vom Modell insgesamt gut getroffen worden. Im Durchschnitt überschätzt das Modell dennoch das HCHO-Mischungsverhältnis leicht. Das mittlere Verhältnis des berechneten zum beobachteten Mischungsverhältnis beträgt 1,12. Von den 272 verwendeten Datenpunkten liegen 99% der berechneten HCHO-Werte im Bereich des Toleranz-Faktors 2 der beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse (Abb. 3.2b). Überdies ist eine gute Korrelation zwischen den beobachteten und den berechneten HCHO-Mischungsverhältnissen gefunden worden. Der lineare Korrelationskoeffizient r beträgt dabei 0,82.

Wie eben dargestellt wird Formaldehyd allgemein vom Boxmodell leicht überschätzt, obwohl verschiedene Vorläufersubstanzen, wie höhere Kohlenwasserstoffe (mit mehr als 5 C-Atomen), im Reaktionsschema des Modells nicht enthalten sind.

Andere Modellstudien, welche dreidimensionale globale Chemie-Transport- oder Boxmodelle nutzen, haben ebenfalls das HCHO-Budget untersucht. Der Vergleich zwischen modellierten und beobachteten HCHO-Konzentrationen ergibt dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse.

In der maritimen Grenzschicht abgelegener Gebiete (Ayers et al., 1998; Weller et al., 2000) und in der oberen freien Troposphäre (Kormann et al., 2003; Jaegle et al., 2000) tendieren die Modelle dazu, die Konzentration von Formaldehyd zu unterschätzen. Für die Rechnungen in der maritimen Grenzschicht kann dies wenigstens teilweise durch das Fehlen von höheren Kohlenwasserstoffen im Modell erklärt werden. Jedoch reproduziert für die obere Troposphäre die Einführung höherer Kohlenwasserstoffe ebenfalls nicht die beobachteten hohen Konzentrationen. Für die verschmutzte maritime Grenzschicht und die untere freie Troposphäre werden HCHO-Mischungsverhältnisse hingegen im Allgemeinen von den Modellen überschätzt (z.B. Wagner et al., 2002; Zhou et al., 1996). Mögliche Erklärungen für diese Überschätzung sind Defizite in der Betrachtung der trockener Deposition, von Mehrphasen-Chemie an Aerosolen und in Wolken oder der Halogenchemie nahe der Meeresoberfläche.

Auf der anderen Seite fanden Olson et al. (2004) eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und modellierten HCHO-Mischungsverhältnissen zwischen 60pptv und 500pptv in der freien Troposphäre. Bei höheren Formaldehydwerten unterschätzt das Modell hier zunehmend die Messwerte. Dies könnte durch den Transport stark verschmutzter Luftmassen erklärt werden.

3.2.2.4 HCHO-Trockendeposition

Um den Effekt der Trockendeposition zu untersuchen, ist bei den Boxmodellstudien eine sinusförmige Trockendepositionsrate für HCHO eingefügt worden, so wie dies analog für H₂O₂ im folgenden Abschnitt erläutert wird. Ein Maximalwert der Trockendepositionsrate zur Mittagszeit von $8,4 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ ist nötig, um eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten HCHO-Mischungsverhältnissen zu erreichen. Damit ist für HCHO eine höhere Trockendepositionsrate erforderlich, als dies für Wasserstoffperoxid im folgenden Abschnitt anzunehmen ist, um Modell und Messung in Übereinstimmung zu bringen. Ausgehend von den Unterschieden in Löslichkeit und Reaktivität sollte die Geschwindigkeit der trockenen Deposition von H₂O₂ mindestens einen Faktor 2 höher liegen als die von HCHO (L. Ganzeveld, persönliche Kommunikation, 2004). Das deutet darauf hin, dass Trockendeposition die Unterschiede zwischen Modell und Beobachtung nur teilweise erklären kann.

3.2.2.5 Diskussion der Sensitivitätsstudie

Bezug nehmend auf diese Modellanalysen scheinen die gemessenen Isopren- und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse nicht konsistent zusammenzupassen, wird nicht eine nach Maßstäben traditioneller Depositionsmodelle sehr hohe Trockendepositionsrate angenommen. Für andere Kohlenstoffverbindungen sind jedoch durchaus solch hohe Depositionsraten bestimmt worden (Karl et al., 2004). Überdies zeigen Messungen im Amazonas-Bassin, dass es biogene Aufnahme von Formaldehyd im tropischen Wald gibt (Rottenberger et al., 2004).

Es wurde ein biogener Ausgleichspunkt für Formaldehyd bei ungefähr 600pptv gefunden. Das bedeutet, dass bei Mischungsverhältnissen unterhalb von 600pptv Pflanzen Formaldehyd direkt emittieren, wohingegen bei höheren Mischungsverhältnissen, wie dies auch bei MINATROC II der Fall war, direkte Aufnahme stattfindet. Ein solcher Prozess könnte das Isopren/Formaldehyd-Verhältnis stark beeinflussen.

Die Modellergebnisse zeigen klar die Empfindlichkeit und Richtung der Modellantwort auf Variationen im Isopren-Mischungsverhältnis. Eine Reduzierung der Isopren-Mischungsverhältnisse würde zwar eine bessere Übereinstimmung mit den Modelldaten liefern. Es liegen jedoch keine Anzeichen dafür vor, dass diese Messungen stärker als angenommen mit instrumentellen Fehlern behaftet sind. Bei der Bestimmung von Isopren mittels PTR-Massenspektrometrie besteht eine potentielle Interferenz zu 2-Methyl-3-Butenol, welches ebenfalls die Masse 69 besitzt. Auf diese Verbindung folgt jedoch aufgrund ihrer letzten Doppelbindung im ersten Oxidationsschritt ebenfalls Formaldehyd. Ein neuerer Vergleich zwischen dem PTR-Massenspektrometer und GC-FID- und GC-MS-Systemen während einer Messkampagne auf einem bewaldeten Berggipfel im südlichen Deutschland (Hohenpeissenberg) zeigt außerdem sehr gute Übereinstimmung für Isopren.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die in der Boxmodellstudie getroffene Gleichgewichtsannahme im Falle von Isopren und Formaldehyd keine Gültigkeit besitzt. Luft, welche vor Erreichen des Messortes den wenige Kilometer entfernten Wald passiert hat, mag sich bezüglich der genannten Verbindungen noch im Ungleichgewicht befunden haben. Daher zeigt die offensichtliche Diskrepanz zwischen modelliertem und gemessenem Formaldehyd möglicherweise an, dass diese Annahme für diese schnell reagierenden Verbindungen nicht erfüllt ist.

3.2.3 Simulation von Wasserstoffperoxid

Um der Frage nachzugehen, wie gut das Boxmodell die gemessenen H_2O_2 -Mischungsverhältnisse nachvollziehen kann, ist eine Modellsimulation durchgeführt worden, in der H_2O_2 nicht an das gemessene Mischungsverhältnis gebunden war, sondern frei vom Modell berechnet wurde. Dabei wurde der Modellauf mit reduzierten Isopren- und CH_3OOH -Mischungsverhältnissen als Referenz verwendet. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in der folgenden Abbildung 3.3 zu sehen.

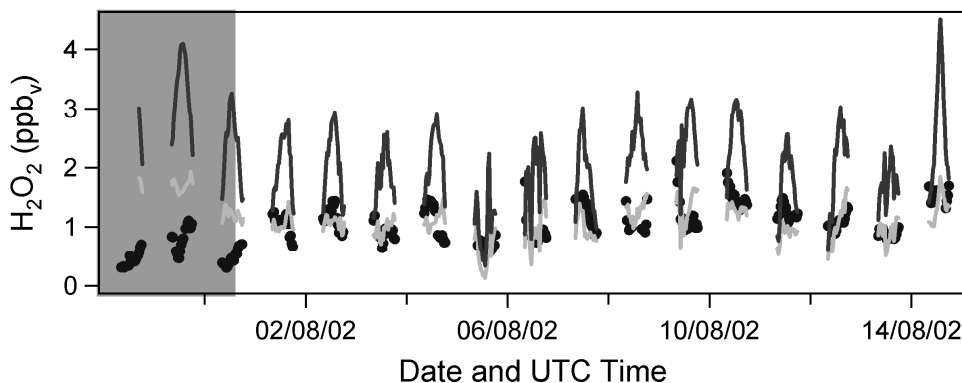


Abb. 3.3 Beobachtete (schwarze Punkte) und modellierte H_2O_2 -Mischungsverhältnisse (dunkle Linien: – ohne Deposition, helle Linien – Modellauf mit Trockendeposition; Mineralstaub-Ereignis am Anfang des dargestellten Zeitraumes ist grau markiert)

Das H_2O_2 -Mischungsverhältnis, das vom Modell berechnet wurde, ist mit dem Faktor 2,16 höher als das beobachtete H_2O_2 -Mischungsverhältnis. Das kommt hauptsächlich daher, dass trockene Deposition von H_2O_2 an Oberflächen im Modell nicht enthalten ist. Dieser Effekt ist am stärksten während des Sahara-Staubereignisses. Wegen der hohen relativen Feuchte, die während dieses Zeitraumes beobachtet wurde, sind relativ hohe H_2O_2 -Mischungsverhältnisse berechnet worden, während erheblich niedrigere Mischungsverhältnisse beobachtet wurden. Werden die Datenpunkte des Staubereignisses aus dem Gesamtdatensatz herausgenommen, so ergibt sich eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten. Für den staubarmen Zeitraum beträgt das mittlere Verhältnis der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse von Modell zu Messung nur noch 1,75.

Um die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den modellierten Werten zu verbessern, wurde eine sinusförmige Trockendepositionsrates für H_2O_2 in das Modell eingeführt, welche zur lokalen Mittagszeit am stärksten ist. Um die Mittagszeit sind die Hangaufwinde und der turbulente Austausch in der Grenzschicht auch besonders stark ausgeprägt. Die trockene Deposition wurde so parametrisiert, dass nach jeder Gleichgewichtsrechnung das Mischungsverhältnis von H_2O_2 entsprechend der verwendeten Depositionsrates reduziert wurde.

Eine mittlere Übereinstimmung der Modell- und Messwerte für H_2O_2 konnte für den staubarmen Zeitraum erreicht werden, wenn eine maximale Trockendepositionsrates von $6,5 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$ zur lokalen Mittagszeit angenommen wurde. Für die komplexe meteorologische Situation an der Messstation mit Mischung von Grenzschichtluft, welche der Trockendeposition ausgesetzt ist und Luft der freien Troposphäre, welche wahrscheinlich kaum durch Trockendeposition beeinflusst wird, ist es schwierig, aus dieser Depositionsrates eine Depositionsgeschwindigkeit zu berechnen.

Aus Abbildung 3.3 wird deutlich, dass auch nach Einbeziehung von Trockendeposition in die Modellrechnungen das H_2O_2 -Mischungsverhältnis während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses noch immer stark überschätzt bleibt. Ein Grund dafür mag die Aufnahme von H_2O_2 bzw. HO_2 auf der Oberfläche des Staubaerosols sein. Dies soll im nächsten Abschnitt untersucht werden.

3.3 Heterogene Chemie

Die Beobachtungen während des Sahara-Staubereignisses zeigen reduzierte Mischungsverhältnisse von RO_x und H_2O_2 . Die reduzierten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse können nicht durch Gasphasenchemie oder durch die Reduzierung der Photolyseraten erklärt werden. Selbst nach Einführung von Trockendeposition überschätzt das Modell stark die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse während des Staubereignisses. Auch die RO_x -Mischungsverhältnisse werden vom Gasphasen-Modell während der Mineralstaub-Periode überschätzt, es gibt jedoch keine klare Beziehung zur Gegenwart von Sahara-Staub.

Um den Einfluss von Sahara-Staub aerosol auf das Mischungsverhältnis von Peroxiradikalen und Wasserstoffperoxid zu untersuchen, sind heterogene Aufnahmereaktionen von HO_2 und H_2O_2 in das Modell integriert worden. Es sei bemerkt, dass eine Reduzierung der photolytisch wirksamen Strahlung durch das Mineralstaub-Aerosol bereits durch die Skalierung der Photolysefrequenzen an den beobachteten $J(NO_2)$ -Werten berücksichtigt wurden.

3.3.1 Heterogene Aufnahmereaktionen

Die Aufnahme einer Gasphasenverbindung j durch Aerosol-Partikel kann nach Heikes & Thompson (1983) beschrieben werden durch einen Pseudo-Erster-Ordnung-Ratenkoeffizienten k_j (s^{-1}):

$$k_j = \int_{r_1}^{r_2} k_{d,j}(r)n(r)dr,$$

wobei $n(r)dr$ (cm^{-3}) die Teilchenzahldichte der Partikeln mit einem Radius zwischen r und $r+dr$ darstellt und $k_{d,j}(r)$ der größenabhängige Massentransferkoeffizient (cm^3s^{-1}) ist, welcher unter Nutzung der Interpolationsgleichung von Fuchs & Sutugin (1970) berechnet werden kann:

$$k_{d,j} = \frac{4\pi D_j V}{1 + Kn(x + 4(1 - \alpha)/3\alpha)}.$$

Dabei stellt D_j (cm^2s^{-1}) den molekulare Gasphasen-Diffusionskoeffizient der Verbindungen j dar. V ist der Ventilationskoeffizient, welcher nahe Eins liegt. Kn ist die dimensionslose Knudsen-Zahl, definiert als Verhältnis der effektiven mittleren freien Weglänge eines Gasmoleküls in Luft λ zum Partikelradius r . α repräsentiert als Massen-Akkommodations-Koeffizient eine dimensionslose Zahl, die definiert ist als das Verhältnis der Anzahl der Moleküle, die von der Oberfläche eines Aerosols adsorbiert werden, zur Anzahl der Kollisionen mit dem Aerosol. x stellt einen Korrekturfaktor für anisotrope Bewegung dar und ist abhängig von der Knudsen-Zahl (Fuchs & Sutugin, 1970).

Im Labor wurden viele Anstrengungen unternommen, um den reaktiven Aufnahme-Koeffizienten γ von verschiedenen atmosphärischen Gasen auf Mineralstaub-Aerosol zu bestimmen (Usher et al., 2003; Hanisch & Crowley, 2003; Underwood et al., 2001). Der reaktive Aufnahme-Koeffizient repräsentiert den Anteil der Molekül-Partikel-Kollisionen, der zum irreversiblen Verlust des Gases führt, womit chemische Reaktionen eingeschlossen sind.

Zur Berechnung der Rate der heterogenen Aufnahme muss der Akkommodationskoeffizient α bekannt sein. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Gasmolekül, welches mit einem Aerosol-Teilchen kollidiert, physisch vom Teilchen aufgenommen wird. Weil hier nicht explizit chemische Reaktionen in der kondensierten Phase betrachtet werden, kann α durch γ substituiert werden. Weil weiterhin γ ein Maß für die Netto-Übertragung der Verbindungen in das Aerosol-Teilchen ist, repräsentiert α eine obere Grenze für γ . Leider sind keine Laborstudien zur Aufnahme des HO₂-Radikals auf Mineralstaub-Aerosol dokumentiert. Es wurden jedoch einige Studien durchgeführt, um die Aufnahme von HO₂ auf verschiedenen anderen Typen von Oberflächen zu bestimmen. So bestimmten beispielsweise Hanson et al. (1992) die Aufnahme von HO₂ auf Wasser- bzw. Schwefelsäure-Oberflächen und fanden reaktive Aufnahme-Koeffizienten, die jeweils größer als 0,01 bzw. 0,05 waren. Cooper & Abbatt (1996) bestimmten Netto-Aufnahmekoeffizienten von HO₂ auf unterkühlten Wasser-Eis- bzw. Schwefelsäure-Oberflächen von jeweils 0,025 bzw. 0,055. Die Gegenwart von freien Cu-Ionen im Aerosol verstärkt nach Mozurkewich et al. (1987) die Aufnahme von HO₂ auf wässrigen Oberflächen signifikant. In einem Review schließt Jacob (2000), dass die Aufnahme von HO₂ durch wässrige Aerosole mit einem γ von 0,1 bis 1 stattfindet und schlägt vor, diesen Prozess mit einem γ von 0,2 in atmosphärenchemische Modelle zu integrieren. Ein solcher Wert für γ wurde auch hier zugrunde gelegt. Jacob (2000) folgert ebenso, dass obwohl der Mechanismus der HO₂-Aufnahme unsicher ist, H₂O₂ vermutlich das Produkt der Umwandlung sein wird.

Ähnlich schwierig sieht die Situation der Laborstudien zur Aufnahme von H₂O₂ auf Oberflächen aus. Worsnop et al. (1989) haben den Massen-Akkommodationskoeffizienten von H₂O₂ auf wässrigen Oberflächen bestimmt und eine starke negative Temperaturabhängigkeit mit einem Aufnahme-Koeffizienten von $0,18 \pm 0,02$ bei 273K herausgefunden. Clegg & Abbatt (2001) geben die Gesamtaufnahme von H₂O₂ auf einer Eis-Oberfläche mit $4 \cdot 10^9$ Molekülen pro cm², bei einem durchschnittlichen Umgebungs-H₂O₂-Mischungsverhältnis von etwa 1ppbv an.

Für den maximalen Aerosol-Oberflächeninhalt von etwa 500 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, der während des Haupt-Saharastaub-Ereignisses während MINATROC II beobachtet wurde, führt das zu einer vernachlässigbaren Abnahme des H₂O₂-Mischungsverhältnisses von deutlich weniger als 1%. Beim Erstellen dieser Arbeit lag keine Kenntnis über Laborstudien zur Aufnahme von H₂O₂ auf Mineralstauboberflächen vor. Deshalb wurden hier unterschiedliche Aufnahmekoeffizienten, beginnend mit dem Wert 0,18 getestet. Die Rate der heterogenen Aufnahme für HO₂ und H₂O₂ ist außerhalb der direkten Boxmodellierung und unter Nutzung der Messwerte von Aerosol-Größenverteilung, Temperatur und Druck berechnet worden. Es wurde der komplette Größenbereich des Aerosols von 6nm bis 10 μm berücksichtigt.

Trajektorien-Analysen zeigen, dass die mit Mineralstaub belasteten Luftmassen etwa 3 Tage von der Quellregion in Afrika (westliches Algerien und Mauretanien) bis zur Messstation unterwegs waren. Daher sind bei der Modellierung die heterogenen Aufnahmereaktionen auch nur für die letzten drei Tage der Simulation aktiviert worden.

3.3.2 Ergebnisse der Berechnungen mit heterogener Chemie

Um den Akkommodationskoeffizienten zu finden, der für die heterogene Aufnahme von H_2O_2 auf Sahara-Staubpartikeln eine mittlere Übereinstimmung der Boxmodellerggebnisse mit den Messungen erbringt, wurde der Koeffizient variiert. Dafür sind alle Datenpunkte ab dem 29. Juli 2002 genutzt worden. Trockendeposition wurde wie oben beschrieben berücksichtigt. Wird der Aufnahmekoeffizient für wässrige Oberflächen mit γ gleich 0,18 verwendet, so verschwindet fast das gesamte H_2O_2 und das mittlere Verhältnis der berechneten zu den gemessenen Mischungsverhältnissen nimmt auf 0,04 ab. Bei einem sehr viel kleineren Akkommodationskoeffizienten von 3×10^{-4} konnte im Mittel das Boxmodell die H_2O_2 -Messungen reproduzieren. Die korrespondierende durchschnittliche Aufnahme rate von H_2O_2 , k_j beträgt während des Haupt-Staubereignisses $8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Die Ergebnisse der Simulation mit diesem Akkommodationskoeffizienten sind in Abbildung 3.4a zu sehen. Von den 265 Datenpunkten lagen 93% der modellierten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse innerhalb des Toleranzfaktors 2 bezüglich der beobachteten Mischungsverhältnisse.

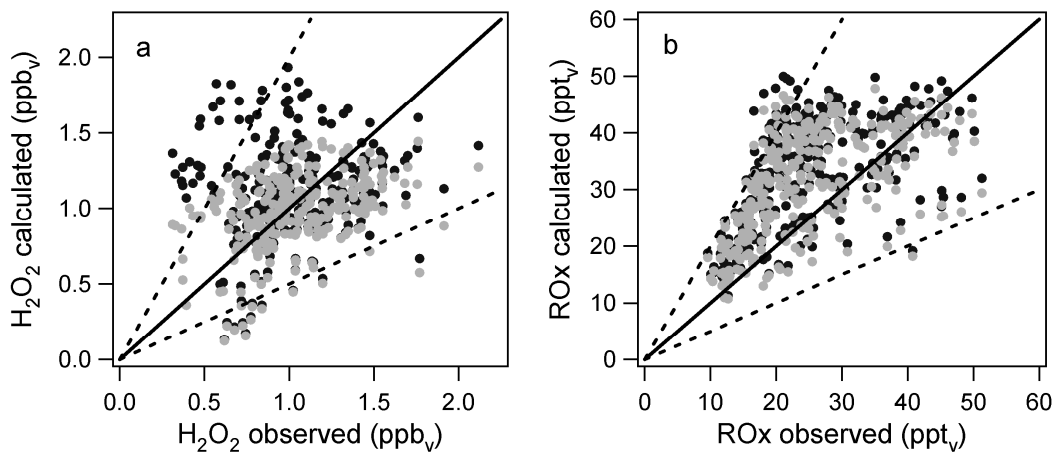


Abb. 3.4a Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten H_2O_2 -Mischungsverhältnissen (a) und RO_x -Mischungsverhältnissen (b) (die dunklen Punkte stehen für die Modellerggebnisse ohne, die hellen Punkte für die Modellerggebnisse mit heterogener Umwandlung bzw. Aufnahme am Sahara-Mineralstaub-Aerosol: a) H_2O_2 ($\gamma = 3 \times 10^{-4}$) und b) HO_2 ($\gamma = 0,2$); die durchgezogenen Linien stellen das 1:1-Verhältnis, die gestrichelten Linien das 1:2- bzw. 2:1-Verhältnis dar)

Der Einfluss der reduzierten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse auf die Peroxiradikale scheint relativ klein zu sein. Das mittlere Verhältnis der berechneten zu den gemessenen RO_x -Mischungsverhältnissen nimmt von 1,38 im Lauf ohne heterogene Aufnahme reaktionen auf 1,36 im Lauf mit heterogener H_2O_2 -Chemie ab. Daher können die reduzierten RO_x -Mischungsverhältnisse, die während des Staubereignisses beobachtet wurden, nicht durch heterogene Entfernung von H_2O_2 an Sahara-Staub erklärt werden.

Deshalb wurde auch der Effekt der direkten heterogenen Aufnahme von HO_2 an Sahara-Staubpartikeln untersucht. Dafür ist entsprechend den Empfehlungen von Jacob (2000) ein Aufnahmekoeffizient von 0,2 angesetzt worden, was bezogen auf die Untersuchung des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses mit einem Ratenkoeffizienten erster Ordnung k_j von $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ korrespondiert.

Es wurden zwei Simulationen durchgeführt. In der ersten Simulation wurde HO₂ durch Staubaerosol irreversibel entfernt, in der zweiten wurde für jedes an der Staubpartikel-Oberfläche aufgenommene HO₂-Radikal ein H₂O₂-Molekül gebildet. Trotz des relativ hohen Aufnahmekoeffizienten führt die heterogene Entfernung von HO₂ nur zu einer geringen Abnahme im RO_x-Mischungsverhältnis. Das mittlere Verhältnis der berechneten zu den gemessenen RO_x-Mischungsverhältnissen nimmt von 1,38 im Lauf ohne heterogene Vernichtungsreaktionen auf 1,30 im Lauf mit heterogener Vernichtung von HO₂ ab (Abb. 6b). Selbst wenn ein Aufnahmekoeffizient von 1 angenommen wird, so überschätzt das Modell noch immer das RO_x-Mischungsverhältnis und es ergibt sich ein mittleres Verhältnis der berechneten zu den gemessenen RO_x-Mischungsverhältnissen von 1,14. Diese relativ kleine Änderung im berechneten RO_x-Mischungsverhältnis zeigt an, dass die heterogene Reaktion der Vernichtung von HO₂ an Oberflächen wesentlich langsamer abläuft als die Produktions- und Abbaureaktionen von HO₂ in der Gasphase.

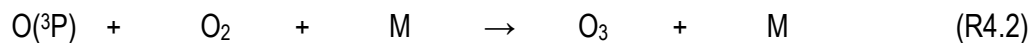
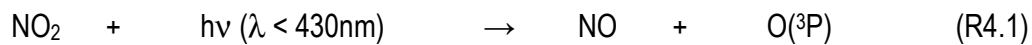
Der Effekt der heterogenen Vernichtung von HO₂ auf das Mischungsverhältnis von H₂O₂ ist hingegen sehr stark. Wenn für HO₂ ein Aufnahmekoeffizient von 0,2 verwendet wird, so sinkt das mittlere Verhältnis der berechneten zu den gemessenen H₂O₂-Mischungsverhältnissen auf 1,04 und somit fast auf den Optimalwert. Auch wenn also kein H₂O₂ während der Aufnahmereaktion von HO₂ an den Sahara-Staubpartikeln gebildet wird, führt allein die Berücksichtigung heterogener Vernichtung von HO₂ zu einer guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Mischungsverhältnissen von Wasserstoffperoxid. Es wird für H₂O₂ ein mittleres Verhältnis von berechneten zu gemessenen Mischungsverhältnissen von 1 erreicht, wenn zusätzlich heterogene Vernichtung von H₂O₂ mit einem Akkommodationskoeffizienten von $7 \cdot 10^{-5}$ im Modell implementiert ist. Wird davon ausgegangen, dass H₂O₂ bei der HO₂-Aufnahme auf der Sahara-Stauboberfläche gebildet wird, so ist das H₂O₂-Mischungsverhältnis verglichen mit dem Lauf ohne heterogene Chemie stark erhöht, während der Effekt auf das RO_x marginal bleibt. Für das Haupt-Mineralstaub-Ereignis werden dabei mehr als 5ppbv H₂O₂ berechnet. Das durchschnittliche Verhältnis der berechneten zu den gemessenen H₂O₂-Mischungsverhältnissen beträgt dabei 1,89. Heterogene Vernichtung von H₂O₂ mit einem Akkommodationskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-3}$ muss dann eingefügt werden, um eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten wiederherzustellen.

Kapitel 4

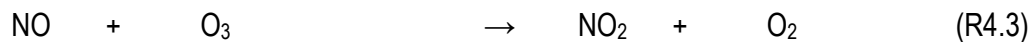
Diskussion der photochemischen Ozon-Produktion und -Zerstörung während MINATROC II ¹

4.1 Mechanismus und Hauptterme der photochemischen Ozon-Produktion und -Zerstörung

Die Oxidation von CO und flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) in Gegenwart ausreichender Mengen Stickoxids ist ein bedeutender Quellmechanismus troposphärischen Ozons (Crutzen, 1973; Chameides und Walker, 1973; Liu et al., 1980). Während des Tages führt aktinisch wirksame Sonnenstrahlung gemäß Reaktion (R4.1) zur Spaltung von NO₂. Die Folgereaktion freier Sauerstoffmoleküle mit Sauerstoffmolekülen (R4.2) führt zur Produktion von Ozonmolekülen.

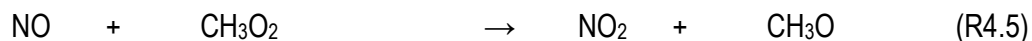
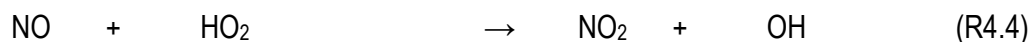


Die anschließende Rückreaktion von NO zu NO₂ erfolgt in der Regel unter Zerstörung der produzierten Ozonmoleküle.

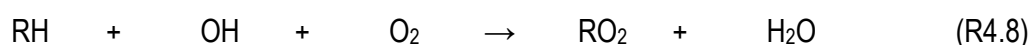
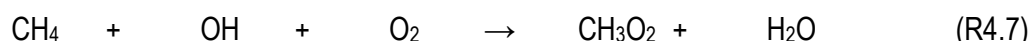
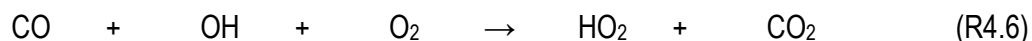


Die Reaktionen (R4.1), (R4.2) und (R4.3) bilden so einen Zyklus, der insgesamt weder Netto-Ozon-Produktion noch zur Netto-Ozon-Zerstörung mit sich bringt.

Die Reaktionen von NO mit Peroxiradikalen, wie z.B. (R4.4) und (R4.5), die durch die CO- bzw. VOC-Oxidation gebildet wurden, stellen jedoch Konkurrenzwege zu (R4.3) dar.



Bei diesen Reaktionen ist das vorher gebildete Ozon nicht beteiligt. Es bleibt erhalten, womit diese Reaktionen de facto eine Ozon-Quelle darstellen. Die Peroxiradikale werden maßgeblich durch photochemische Oxidation von Kohlenmonoxid (R4.6) und Methan (R4.7) und höheren Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen (R4.8) bereitgestellt.

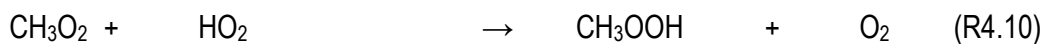
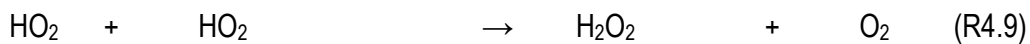


¹ Wesentliche Teile dieses Kapitels waren Inhalt der mündlichen Präsentation des Autors: „Influence of mineral dust on ozone tendency during the MINATROC II measurement campaign at Izana, Summer 2002“ auf dem Symposium der European Geosciences Union (EGU) in Nizza im April 2004.

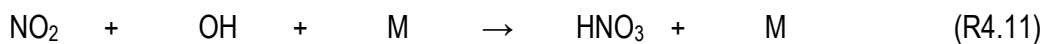
Unter der Annahme, dass die die Ozonbilanz bestimmenden Peroxiradikale zum größten Teil durch HO₂ und CH₃O₂ dargestellt werden, lässt sich die Brutto-Ozon-Produktions-Rate $P(O_3)$ (G4.1) wie folgt abschätzen (Liu et al., 1980).

$$P(O_3) = \{k_{R4.4}[HO_2] + k_{R4.5}[CH_3O_2]\} \cdot [NO] \quad (G4.1)$$

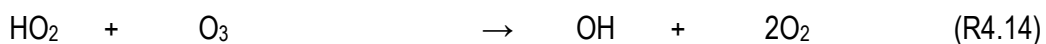
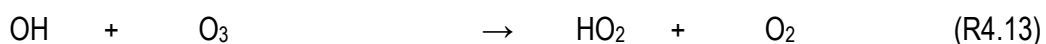
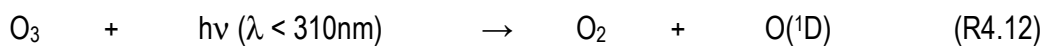
Die Reaktionen (R4.9) und (R4.10) limitieren die Netto-Ozon-Produktion als Abschlussreaktionen der Radikalzyklen durch die Beschränkung der Peroxiradikal-Konzentration besonders bei niedrigen NO_x-Mischungsverhältnissen.



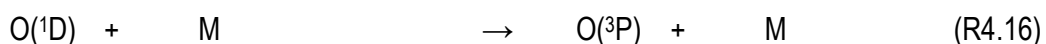
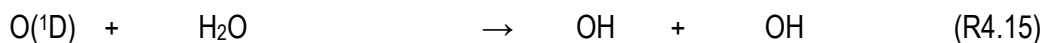
Bei hohen NO_x-Mischungsverhältnissen ist schließlich Beschränkung der NO-Konzentration durch weitere Afoxidierung der Stickoxide zu Salpetersäure nach Reaktion (R4.11) die maßgebliche Begrenzungsreaktion der Netto-Ozon-Produktion.



Als wesentliche Ozon-Verlustprozesse werden hier die Ozon-Photolyse (R4.12) und die Reaktionen von Ozon mit Peroxiradikalen (R4.13) und (R4.14) berücksichtigt.



Die Photolyse (R4.12) führt jedoch nur dann zu einem echten Verlust von Ozon-Molekülen, wenn die gebildeten angeregten Sauerstoffatome mit Wassermolekülen zu OH-Radikalen reagieren, wie dies in Reaktion (R4.15) dargestellt ist.



Der größte Teil der restlichen gebildeten angeregten Sauerstoffatome wird beim Stoß mit Molekülen der Umgebungsluft in Sauerstoffatome im Grundzustand umgewandelt und bildet anschließend durch Reaktion mit Sauerstoffmolekülen wieder Ozon. Aus diesem Grund findet nur der Anteil f der O(^1D)-Atome, die mit H₂O zu OH reagieren (G4.2), bei der Abschätzung der Brutto-Ozon-Verlust-Rate $L(O_3)$ (G4.3) Berücksichtigung.

$$f = \frac{k_{R4.15}[H_2O]}{k_{R4.15}[H_2O] + k_{R4.16}[M]} \quad (G4.2)$$

$$L(O_3) = \{f \cdot j(O^1D) + k_{R4.13}[OH] + k_{R4.14}[HO_2]\} \cdot [O_3] \quad (G4.3)$$

Weitere Ozon-Verlustprozesse wie Trockendeposition, heterogene Reaktionen, Aufnahme von Ozon in Wolkentröpfchen oder Reaktionen mit Alkenen bleiben bei diesem Ansatz unberücksichtigt.

Die Netto-Ozon-Produktionsrate NOP (G4.4) ergibt sich aus der Differenz von Produktions- (G4.1) und Verlustterm (G4.3).

$$NOP = P(O_3) - L(O_3) \quad (G4.4)$$

4.2 Abschätzung und Vergleich der Netto-Ozon-Produktionsraten während MINATROC II

Ausgehend von den Gleichungen (G4.1), (G4.3) und (G4.4) und den zugrunde liegenden Annahmen sollen in diesem Kapitel die Netto-Ozon-Produktionsraten NOP während MINATROC II bestimmt werden. Dafür stehen gemessene, unter weiteren Annahmen abgeschätzte sowie modellierte Ausgangsgrößen zur Verfügung, die unterschiedlich kombiniert und verglichen werden sollen.

Zwei grundsätzliche Ansätze sollen dabei verfolgt werden. Zum Einen wird neben den direkten Messgrößen nur eine Annahme über die relative Zusammensetzung der Peroxiradikale in der NOP-Bestimmung verwendet. Zum Zweiten werden verschiedene Ausgangsgrößen von (G4.1) und (G4.3) durch Boxmodellergebnisse ersetzt.

Der erste Ansatz geht auf Arbeiten von Fischer et al. (2003), Zanis et al. (2000) und Penkett et al. (1997) zurück. Die gemessenen Mischungsverhältnisse von NO und Ozon sowie die gemessenen $j(O^1D)$ -Photolysefrequenzen fließen direkt in (G4.1) bzw. (G4.3) ein. Die Messergebnisse von Wasserdampf, Temperatur und dem mittleren Umgebungsdruck werden für die Bestimmung von f gemäß Gleichung (G4.2) und die entsprechenden Reaktionskonstanten nach Atkinson et al. (2004) benutzt. Bei der Verwendung der gemessenen Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse für die Berechnung der Terme (G4.1) und (G4.3) wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass die beobachteten Peroxiradikale im Wesentlichen aus HO_2 und CH_3O_2 zusammengesetzt sind. Für die Abschätzung des Verteilungsverhältnisses dieser beiden Komponenten $\alpha = HO_2 / (HO_2 + CH_3O_2)$ gibt es verschiedene Anhaltspunkte. Die Abschätzung des OH-Mischungsverhältnisses zur Bestimmung des Verlustterms (G4.3) erfolgt nach der bei Zanis et al. (2000) angegebenen halbempirischen Formel (G4.5). Dieser Ausdruck, der wesentliche Zusammenhänge des Radikalbudgets berücksichtigt, wird dort durch Anpassung an Grenzbetrachtungen für NO-Mischungsverhältnisse von etwa 0 und 1000pptv abgeleitet und im Rahmen einer Boxmodellstudie auch im Bereich dazwischen verifiziert.

$$[OH] = ([HO_2] + [CH_3O_2]) \cdot \frac{2\sqrt{k' \cdot f \cdot j(O^1D) \cdot [O_3]} + k_{R4.14}[O_3] + k_{R4.4}[NO]}{k_{R4.6}[CO] \cdot k_{R4.7}[CH_4] \cdot k_{R4.13}[O_3]} \quad (G4.5)$$

Die drei Terme oberhalb des Bruchstriches stehen jeweils für die OH-Produktion durch Ozon-Photolyse, durch die Reaktion von HO_2 mit Ozon bzw. mit NO.

Im hier vorliegenden Fall fließen so in die OH-Bestimmung mit (G4.5) neben Messergebnissen nur das abgeschätzte Verteilungsverhältnis der Peroxiradikale, das wenig variable Methan-Mischungsverhältnis und der Ersatz-Reaktionskoeffizient k' ein. Für das Methan-Mischungsverhältnis wird der Hintergrundwert für Sommermonate der Nordhemisphäre im Jahre 2002 von etwa 1750ppbv angesetzt. Der Koeffizient k' ergibt sich durch Zusammenfassung der Peroxiradikal-Komponenten OH, HO₂ und CH₃O₂ zum RO_x und symbolische Übertragung einer Ratenkonstante. Seine Ableitung ergibt sich nach Penkett et al. (1997) aus der Radikal-Budgetbetrachtung für Hintergrundbedingungen. Unter Abwesenheit von Stickoxiden und der Annahme der Gleichgewichtsbedingungen für OH, HO₂ und CH₃O₂ heben sich die Summe der Produktions- und Verlustterme folgendermaßen gegeneinander auf.

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} &= 2f \cdot j(O^1D) \cdot [O_3] + k_{R4.14} [HO_2][O_3] \\ &\quad - k_{R4.7} [OH][CH_4] - k_{R4.6} [CO][OH] \approx 0 \end{aligned} \quad (G4.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2]}{dt} &= k_{R4.6} [CO][OH] - k_{R4.14} [HO_2][O_3] \\ &\quad - 2k_{R4.9} [HO_2][HO_2] - k_{R4.10} [CH_3O_2][HO_2] \approx 0 \end{aligned} \quad (G4.7)$$

$$\frac{d[CH_3O_2]}{dt} = k_{R4.7} [CH_4][OH] - k_{R4.10} [CH_3O_2][HO_2] \approx 0 \quad (G4.8)$$

Die Summe der Gleichungen (G4.6), (G4.7) und (G4.8) ergibt das RO_x-Budget.

$$\frac{d[RO_x]}{dt} = 2f \cdot j(O^1D) \cdot [O_3] - 2k_{R4.9} [HO_2]^2 - 2k_{R4.10} [CH_3O_2][HO_2] \approx 0 \quad (G4.9)$$

Durch Umstellung und Ersetzen mit (10) ergibt sich Ausdruck (G4.11).

$$k' = k_{R4.9} \frac{[HO_2][HO_2]}{[RO_x]^2} + k_{R4.10} \frac{[CH_3O_2][HO_2]}{[RO_x]^2} \quad (G4.10)$$

$$\begin{aligned} f \cdot j(O^1D) \cdot [O_3] &= k_{R9} [HO_2][HO_2] + k_{R10} [CH_3O_2][HO_2] \\ &= k' [RO_x]^2 \end{aligned} \quad (G4.11)$$

k' ist somit sowohl nach (G4.12) über das Verhältnis der Peroxiradikal-Komponenten α und die Ratenkonstanten $k_{R4.9}$ und $k_{R4.10}$

$$k' = \alpha^2 k_{R9} + \alpha(1 - \alpha) k_{R4.10} \quad (G4.12),$$

als auch nach (G4.13) über direkte Messgrößen bestimmt.

$$k' = \frac{f \cdot j(O^1D) \cdot [O_3]}{[RO_x]^2} \quad (G4.13).$$

Wird der Wert von k' aus den Messwerten von MINATROC II bestimmt, so ergeben sich sowohl im Kampagnen- als auch in den Tagesverläufen recht starke Schwankungen. Werden nur die Werte für Sonnenzenitwinkel kleiner als 60° , was den relativen Messfehler der $j(O^1D)$ -Messung auf 20% beschränkt, und NO-Mischungsverhältnisse kleiner als 50pptv verwendet, so ergibt sich ein mittleres k' von $(4,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$.

Bei einer Berechnung von k' aus (G4.12) würde sich selbst das maximale k' für $\alpha = 1$ unter den Temperatur- und Feuchtebedingungen der Messkampagne im Mittel nur zu $(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ergeben. Das mittlere Verhältnis α von HO_2 zur Summe aus HO_2 und CH_3O_2 , dass sich aus den Boxmodellrechnungen für MINATROC II ergibt, liegt bei $0,75 \pm 0,04$. Daraus folgt mit (G4.12) $k' = (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$.

Das Einsetzen der individuellen Werte von α aus der Zeitreihe der Boxmodellierung ergibt kaum Unterschiede zur Verwendung des genannten Festwertes von 0,75. Messungen mit dem chemischen Verstärker bzw. dem Matrix-Isolations-Verfahren während der OCTA-Kampagne am gleichen Messort deuten jedoch eher auf gleiche Größenordnungen der Mischungsverhältnisse von HO_2 und CH_3O_2 was mit $\alpha = 0,5$ ein mittleres k' von $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ergibt.

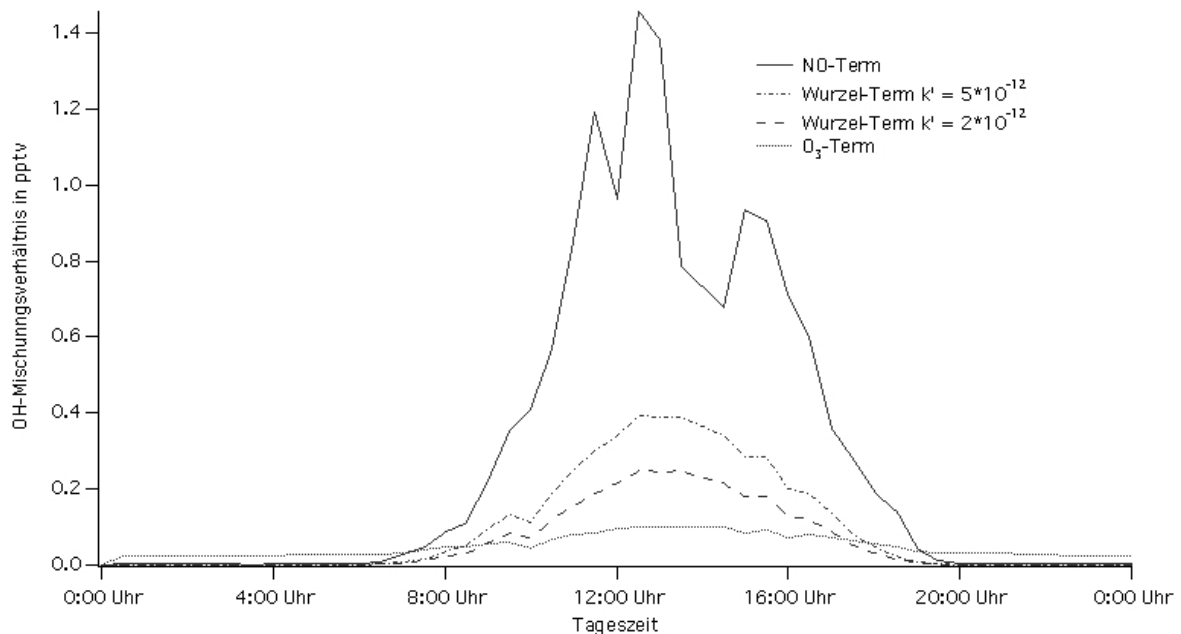


Abb. 4.1 Mittlere Tagesgänge der Mischungsverhältnisse der OH-Komponenten gemäß Gleichung (G4.5)

In Abbildung 4.1 sind die mittleren Tagesgänge der Mischungsverhältnisse der OH-Komponenten gemäß Gleichung (G4.5) für MINATROC II dargestellt. Aufgrund der während der Kampagne am Tage relativ hohen gemessenen NO-Mischungsverhältnisse fällt auch der NO-Term mit Abstand am stärksten aus. Unterschiede, die sich für verschiedene Werte von k' aus der OH-Primärproduktion durch Ozon-Photolyse ergeben, fallen dadurch nicht sehr stark ins Gewicht. Der Ozon-Term ist am Tage am

kleinsten. Da nachts von Null verschiedene RO_x -Mischungsverhältnisse beobachtet werden, sorgt dieser Term aber auch dann noch für OH-Präsenz. Wird über die gesamte Kampagne in der Zeit zwischen 10:00UTC und 18:00UTC gemittelt, so beträgt für $k' = 2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ das durchschnittliche OH-Mischungsverhältnis aus Ozon-Photolyse mit etwa 0,17pptv rund 16% vom Gesamt-OH, während es sich mit $k' = 5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ auf etwa 0,27pptv und 23% vom Gesamt-OH erhöht.

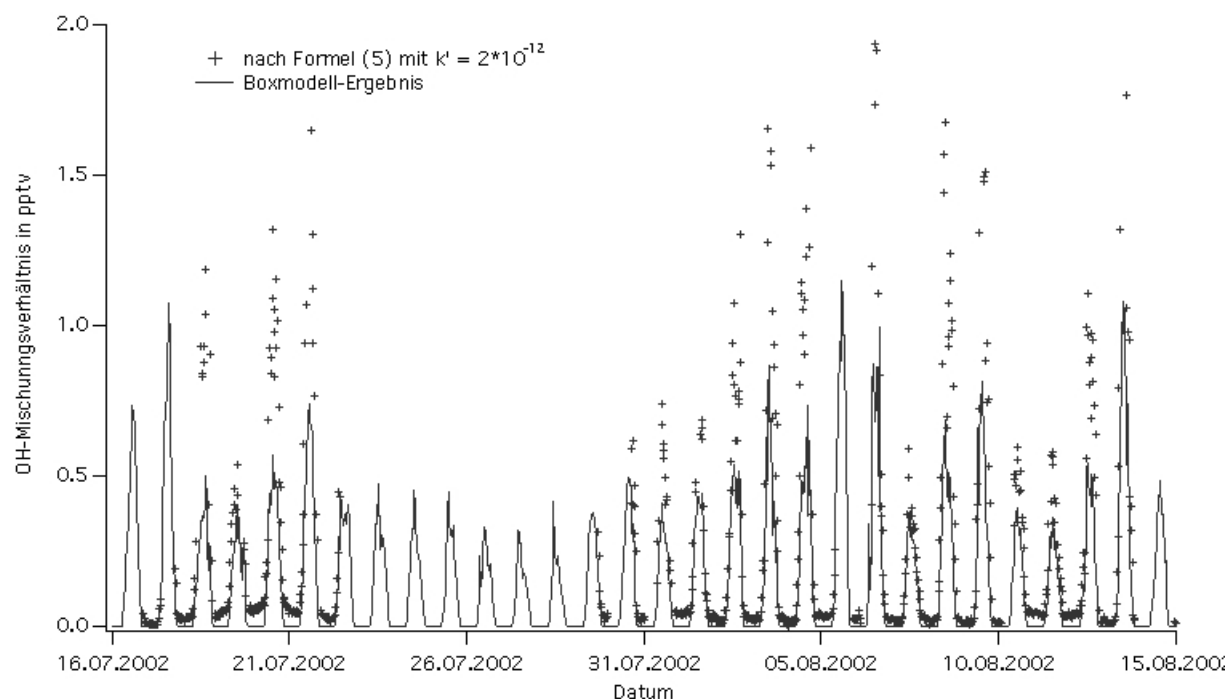


Abb. 4.2 Vergleich der Boxmodellergebnisse und der Ergebnisse nach Gleichung (G4.5) der OH-Mischungsverhältnisse im Kampagnenverlauf

Abbildung 4.2 zeigt einen Vergleich der modellierten und der nach Gleichung (G4.5) berechneten OH-Mischungsverhältnisse im Kampagnenverlauf. Obwohl die Größenordnung der Peroxiradikale im Boxmodell grundsätzlich mit denen der Messungen übereinstimmt und für die Rechnung nach (G4.5) ein vergleichsweise kleiner Wert für k' angesetzt wurde, liegen die modellierten OH-Werte deutlich unter den aus den Messungen abgeschätzten Mischungsverhältnissen. Auf die Berechnung der Netto-Ozon-Produktion hat dies, wie die folgenden Betrachtungen jedoch zeigen werden, nur beschränkten Einfluss.

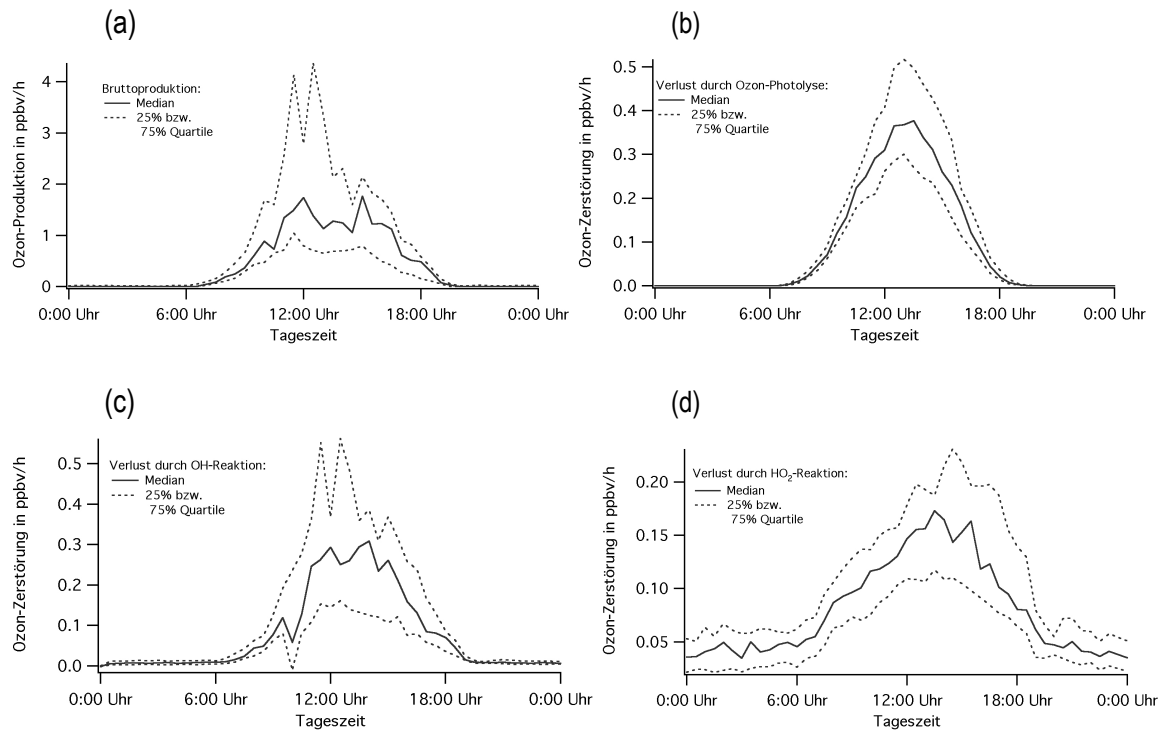


Abb. 4.3 Gemittelte Tagesgänge der Ozon-Produktions- und -Verlust-Terme nach Gleichung (G4.1) und (G4.3)

Abbildung 4.3 zeigt die über die gesamte Kampagne gemittelten Tagesgänge der Ozon-Produktions- und -Verlust-Terme nach Gleichung (G4.1) und (G4.3). In Abbildung 4.3a sind die Produktionsterme der beiden Peroxiradikal-Komponenten bereits zusammengefasst und mit einem an die Boxmodell-ergebnisse angelehnten Verteilungskoeffizienten $\alpha = 0,75$ berechnet. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (R4.4) und (R4.5) jedoch nur wenig unterscheiden, ist der Einfluss dieses Parameters relativ klein. Wird α variiert, so nimmt der Ozon-Produktionsterm von $\alpha = 0$ (RO_2 besteht ausschließlich aus CH_3O_2) bis $\alpha = 1$ (RO_2 besteht ausschließlich aus HO_2) linear lediglich um etwa 10% zu. Auch die zusätzliche Berücksichtigung von Peroxiradikalen aus dem Isopren-Abbau als Bestandteil des gemessenen RO_x führt auch hier wegen der Vergleichbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten nur zu geringen Abweichungen. Daraus folgt, dass der Produktionsterm in erster Näherung jeweils proportional zu den Mischungsverhältnissen von NO und RO_x ist. Die starken Schwankungen, die sich im großen Abstand der Quartil-Kurven ausdrücken, werden vorrangig durch starke Schwankungen im NO-Mischungsverhältnis infolge verschmutzungsbedingter Einmischung von Luft aus Insektallagen hervorgerufen. Dies deutet auch darauf hin, dass die so bestimmten Werte der Ozon-Produktion durch lokale Verschmutzung überschätzt werden. Die mittlere tägliche Ozon-Brutto-Produktion, die jedoch auf beschriebene Weise aus den direkten Messwerten bestimmt werden kann, beträgt 10,6ppbv/Tag.

In Abbildung 4.3b ist der mittlere Tagesgang des Ozon-Verlustes durch Ozon-Photolyse dargestellt. Seine Variation ist relativ gering und aufgrund recht ausgeglichener Strahlungsverhältnisse primär durch Schwankungen im Wasserdampfgehalt der Atmosphäre bedingt. Mit geringem Abstand vor den beiden anderen Verlusttermen stellt dieser den größten Teil der betrachteten mittleren Ozonzerstörung am Messort dar. Die Summe der Medianwerte beträgt mit 2,16ppbv/Tag weniger als 20% des Produktionsterms.

Abbildung 4.3c zeigt den mittleren Tagesgang des Ozon-Verlustes durch die Reaktion mit OH-Radikalen. Den Berechnungen liegt eine dem Verteilungsverhältnis $\alpha = 0,75$ entsprechende Ersatzreaktionskonstante $k' = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ zugrunde. Ein der mittleren Tagessumme von 1,8ppbv entsprechendes Verhältnis von nur etwa 17% des Produktionstermes verweist im Zusammenhang mit den oben ausgeführten Betrachtungen auf die geringe Sensitivität der Netto-Ozon-Produktion von den Annahmen über k' im vorliegenden Fall. Die Verhältnisse verschieben sich etwas, wenn der Produktionsterm unter stickoxidärmeren Bedingungen kleiner ist und sich dadurch der Verlust durch Reaktion mit OH-Radikalen relativ erhöht. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass kleinere NO-Mischungsverhältnisse bei unveränderten RO_x-Werten in Gleichung (G4.5) auch zur Berechnung geringerer OH-Konzentrationen führen.

In Abbildung 4.3d ist der mittlere Tagesgang der Ozon-Zerstörung durch die Reaktion mit HO₂-Radikalen zu sehen. Er hat den breitesten Verlauf und führt aufgrund der nächtlichen Präsenz von HO₂-Radikalen auch zu dieser Zeit für geringe Ozon-Zerstörung innerhalb der Gasphasenchemie. Sein mittlerer Anteil ist mit der Tagessumme von 2,0ppbv fast identisch mit dem des Photolyse-Terms.

Abbildung 4.4 zeigt schließlich den mittleren Tagesgang der Netto-Ozon-Produktionsrate NOP als Summe bzw. Differenz der genannten Terme gemäß (G4.4). Über die gesamte Kampagne gemittelt beträgt die mittlere NOP 4,8ppbv/Tag was immerhin noch 45% der Brutto-Produktion entspricht. Die Schwankungen zwischen den Extremwerten im Kampagnenverlauf sind jedoch erheblich, auch wenn fast nur positive Werte beobachtet werden. Der Vergleich der oberen Quartil-Summen zwischen NOP und Brutto-Produktion zeigt, dass bei starker Verschmutzung mit hohen NO-Mischungsverhältnissen der Produktionsterm besonders stark dominiert. In Tabelle 4.1 sind die Tagessummen und verschiedenen Verhältnisse zwischen ihnen nochmals zusammengefasst.

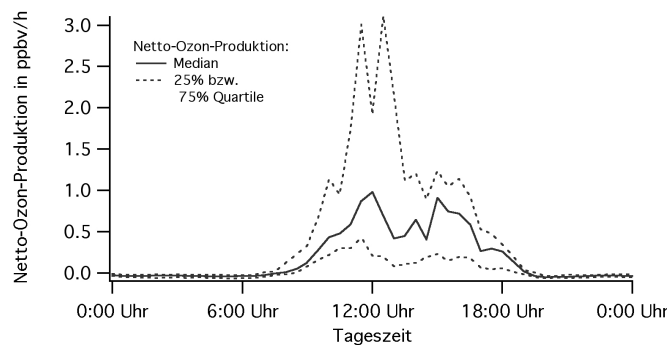


Abb. 4.4 Mittlerer Tagesgang der Netto-Ozon-Produktionsrate NOP als Summe bzw. Differenz der Terme gemäß (G4.4)

	Tagessumme unteres Quartil in ppbv	Tagessumme des Medians in ppbv	Tagessumme oberes Quartil in ppbv	Mediananteil bezogen auf Gesamtverlust	Mediananteil bezogen auf NOP in %
Produktionsterm	5,7	10,6	19,9	180%	221%
Photolyseverlust	1,6	2,1	2,8	36%	44%
O ₃ +OH-Verlust	1,0	1,8	3,0	30%	37%
O ₃ +HO ₂ -Verlust	1,3	2,0	2,7	34%	56%
NOP	1,0	4,8	12,1	81%	100%

Tab. 4.1 Zusammenfassung der Termanteile nach den Gleichungen (G4.1), (G4.3) und (G4.4)

4.3 Vergleich der Ozon-Produktion bzw. -Zerstörung zwischen staubbelasteter und staubfreier Atmosphäre

Im Folgenden sollen die einzelnen Produktions- und Vernichtungsterme innerhalb und außerhalb des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses verglichen werden. Als Haupt-Mineralstaub-Ereignis ist bei den Berechnungen der Zeitraum zwischen dem 28. Juli 2002 um 18:00UTC und dem 31. Juli 2002 um 14:30UTC betrachtet worden.

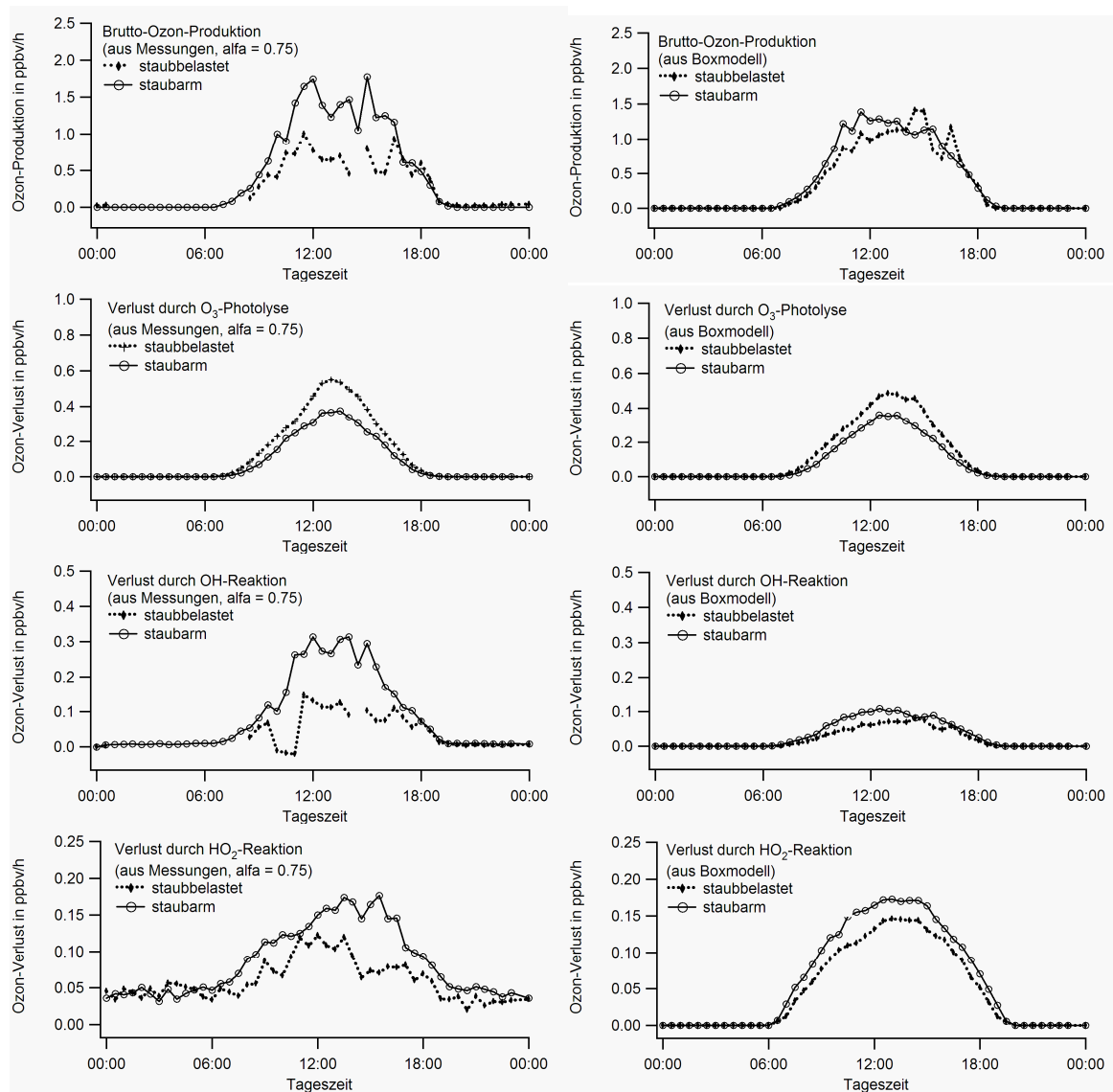


Abb. 4.5 Gemittelte Tagesgänge der Ozon-Produktions- und -Verlust-Term nach Staubbelastung und Bestimmungsmethode differenziert

Die Abbildung 4.5 zeigt die gemittelten Tagesverläufe der bereits für den Gesamtkampagnenverlauf diskutierten Terme nun nach Staubbelastung differenziert und sowohl nach der oben dargestellten Methode aus Messwerten, als auch mit Boxmodell-Ergebnissen für die Peroxiradikale HO₂, CH₃O₂ und OH berechnet.

In Abbildung 4.6 sind die entsprechend bestimmten mittleren Tagesgänge der Netto-Ozon-Produktionsraten zu sehen. Insgesamt ist eine deutliche Verringerung der NOP innerhalb des Staubereignisses festzustellen. Während sich die Mittelwerte der Boxmodellergebnisse von 4,9ppbv/Tag auf 4,2ppbv/Tag reduzieren, ist die Abnahme der aus reinen Messergebnissen abgeleiteten NOP von 5,1ppbv/Tag auf 2,4ppbv/Tag wesentlich größer. Der Vergleich der einzelnen Terme in Abbildung 4.5 führt dies aufgrund der Dominanz des Brutto-Produktionsterms klar auf dessen Abnahme zurück.

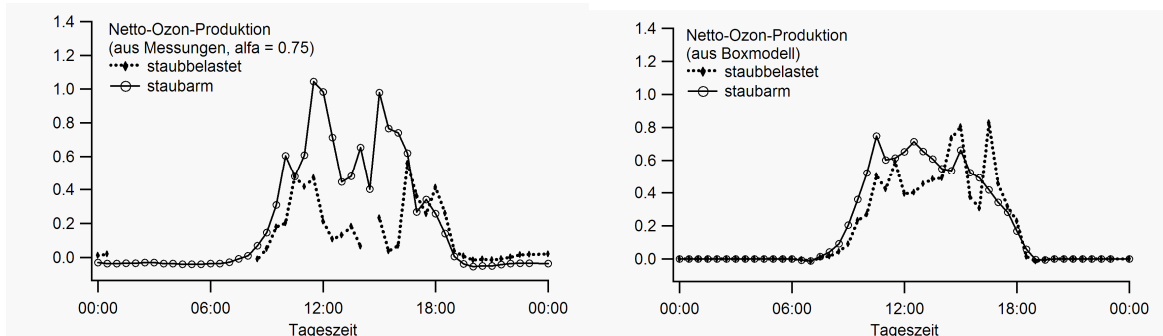


Abb. 4.6 Mittlere Tagesgänge der Netto-Ozon-Produktionsraten nach Staubbelastung und Bestimmungsmethode differenziert

In Abbildung 4.7 sind die mittleren Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO und RO_x ebenfalls unterschieden nach Staubbelastung gezeigt. Die Abnahme der Peroxiradikal- und der Stickoxid-Werte zeigt sich hiernach zusammen für den beschriebenen Rückgang der NOP verantwortlich. Dass der Rückgang in den gemessenen Peroxiradikalen weitaus stärker als in den modellierten ausfällt, ist auch der Grund für den geringeren Effekt im Boxmodell-NOP.

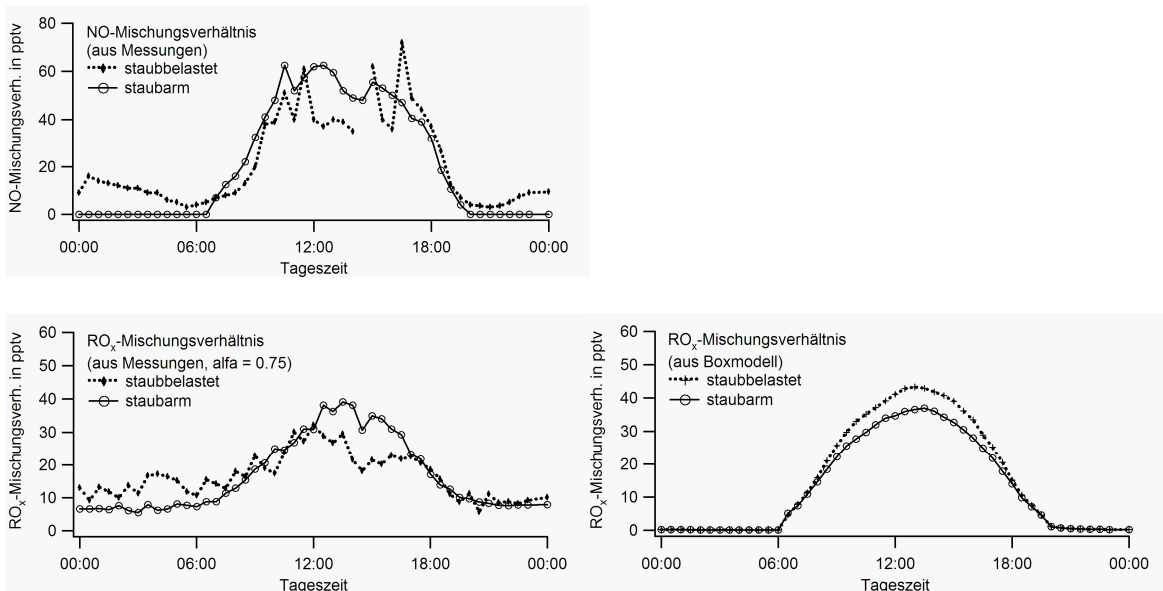


Abb. 4.7 Mittlere Tagesgänge der Mischungsverhältnisse von NO und RO_x nach Staubbelastung und Bestimmungsmethode differenziert

Obwohl die relativ niedrigen RO_x - und NO-Mischungsverhältnisse, die während des Hauptstaub-Ereignisses beobachtet wurden, eine signifikante Reduzierung der Netto-Ozon-Produktionsrate verursachen, bleiben dennoch die Werte positiv. Im Durchschnitt beträgt die Differenz zwischen staubbeladenen und staubarmen Luftmassen im mittleren Ozon-Mischungsverhältnis am Tage 17ppbv. Die entsprechende Differenz in der aus Messgrößen bestimmten Netto-Ozon-Produktionsrate beträgt ca. 2,7ppbv/Tag. Dementsprechend könnte die genannte Mischungsverhältnis-Differenz von 17ppbv nach etwa 6 Tagen erreicht werden. Das geschätzte Alter der staubbeladenen Luftmassen liegt bei 2 bis 3 Tagen. Unter der nicht unstrittigen Annahme, dass die am Messort bestimmte Netto-Ozon-Produktion charakteristisch für die entsprechenden Verhältnisse in der Luftmassenhistorie sind, ließe sich somit etwa die Hälfte des Effektes der Ozonreduzierung durch eine verringerte Netto-Ozon-Produktion erklären lassen.

Ein weiterer möglicher Grund für die niedrigen Ozon-Mischungsverhältnisse, die während des Sahara-Staub-Ereignisses beobachtet wurden, ist heterogene Vernichtung von Ozon an Sahara-Staub-Aerosol. Ozon-Zerstörung an der Oberfläche und Wolken-Aufnahme könnten am Messort ebenfalls wichtig sein. Weil sich jedoch die Wolken- und Oberflächenbedingungen während der Kampagne nicht maßgeblich geändert haben, verursachte dies wahrscheinlich nicht die Differenz der beobachteten Ozon-Mischungsverhältnisse von staubbeladener bzw. staubarmer Luft.

Die Zeitreihe der aus modellierten und aus gemessenen Peroxiradikalen bestimmten NOP ist im Vergleich mit der Zeitreihe der NO-Mischungsverhältnisse in Abbildung 4.8 dargestellt. Hier wird nochmals der Effekt von verschmutzungsbedingten NO-Peaks auf die Ergebnisse der Netto-Ozon-Produktions-Berechnung deutlich.

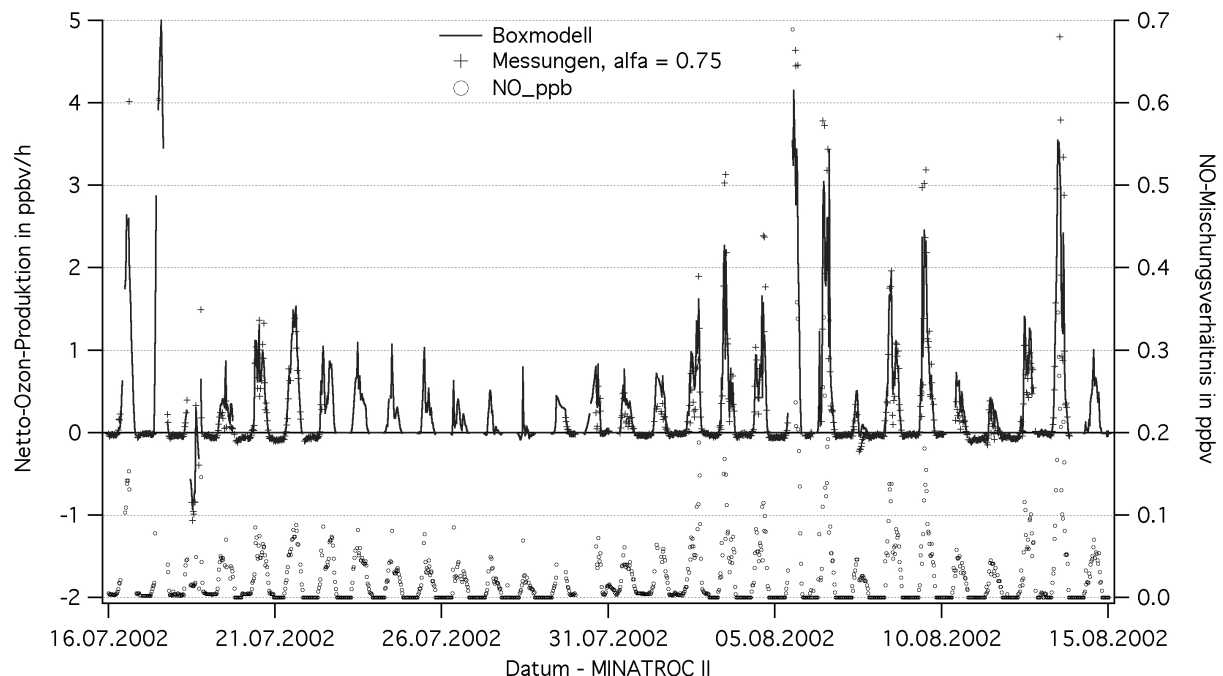


Abb. 4.8 Zeitreihen der Netto-Ozon-Produktion, jeweils berechnet mit den RO_x -Mischungsverhältnissen der Messungen bzw. der Boxmodellierung sowie Zeitreihe der NO-Mischungsverhältnisse

Aufgrund der relativ hohen NO-Mischungsverhältnisse an verschiedenen Tagen während der MINATROC II - Kampagne ist die durchschnittliche Netto-Ozon-Produktionsrate verglichen mit anderen Kampagnen in abgelegenen Gebieten relativ hoch. Die durchschnittliche tägliche NOP liegt zwischen 0,15ppbv/h und 3,7ppbv/h. Das korrespondierende mittlere tägliche NO-Mischungsverhältnis beträgt 27pptv bis 265pptv. Während der MINATROC I - Kampagne am Mt. Cimone lag die mittlere Tages-NOP zwischen -0,1ppbv/h und 0,3ppbv/h bei einem Durchschnitt des mittleren täglichen NO-Mischungsverhältnisses von etwa 40pptv (Fischer et al., 2003). Dies ist vergleichbar mit den Tagen niedrigerer NO-Mischungsverhältnisse auf Izana.

Auf Mauna Loa, einer Bergstation, die auf etwa gleicher Breite wie Izana, jedoch deutlich weiter entfernt von Verschmutzungsquellen liegt, wurde im Mittel Netto-Ozon-Zerstörung beobachtet. Während des Sommers 1992 wurde dort eine mittlere Netto-Ozon-Produktionsrate am Mittag von -0,15ppbv/h bei einem Durchschnitt des NO-Mischungsverhältnisses von 19pptv bestimmt (Cantrell et al., 1996).

Kapitel 5

Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzung auf die Messungen an Izana

In den Spurengasverläufen der Messkampagne MINATROC II fallen ausgeprägte Tagesgänge insbesondere auch bei Substanzen auf, die solche Verläufe nicht als Folge sonnenstandsabhängiger photochemischer Umwandlungen erwarten lassen. In Kapitel 1 wurde bereits einführend darauf eingegangen. In Tabelle 1.1 wurde eine Quantifizierung der Verhältnisse gegeben.

Bei der Betrachtung der staubarmen Luftmassen zeigt sich dabei für das CO-Mischungsverhältnis eine mittlere Zunahme von 87ppbv in der Nacht auf 96ppbv am Tage. Beim NO_y erfolgt ein entsprechender Anstieg von 0,77ppbv auf 1,14ppbv. Eine mittlere Erhöhung der Aerosol-Teilchenzahldichte von etwa 260 auf 1460 Teilchen/cm³ mit ansteigendem Sonnenstand unterstreicht die Beobachtungen der Spurengas-Mischungsverhältnisse. Die mittlere Zunahme im Tagesgang des Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnisses von 3,7‰ auf 5,1‰, aber auch die Tagesgänge von Temperatur und Wind sind meteorologische Indikatoren für intensive lokale bzw. regionale Wechselwirkungen zwischen Boden und Luft.

Auch die Abweichungen zwischen den Radiosonden-Messungen auf Stationsniveau innerhalb der freien Troposphäre und den Stationsmessungen nahe dem Boden lassen deutlich auf den Einfluss bodennaher Effekte während des Tages schließen. Der tageszeitlich variable Einfluss anthropogener Aktivitäten auf Teneriffa infolge thermisch induzierter Hangzirkulation scheint als ausschlaggebender Einflussprozess hier naheliegend. Ähnlich wurden die Verhältnisse auch von Fischer et al. (1998) und Schultz (1996) für die OCTA-Messkampagne 1993 am gleichen Messort dargestellt.

Die unter Mineralstaubeinfluss gedämpften Tagesgänge während MINATROC II sind in diesem Zusammenhang ein wichtiges Argument für den dabei reduzierten Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzungen auf die Messungen an Izana.

Kleissl et al. (2007) beschreiben die Einmischung anthropogen beeinflusster Luft durch Hangaufwinde als ein typisches Problem von atmosphärenchemischen Observatorien, welche aufgrund ihrer Höhenlage häufig als Referenz für die Hintergrundatmosphäre verwendet werden. Sie diskutieren den Einfluss von dynamischen Hangaufwinden auf Messungen am PICO-NARE-Observatorium auf den Azoren und weisen generell darauf hin, welche Bedeutung dem Verständnis des Aufwindmechanismus für die korrekte Interpretation der Messdaten zukommt. Über den lokalen anthropogenen Einfluss hinausgehend benennen sie allgemeiner die Problematik der Einmischung von Luft durch Hangzirkulation und gehen dabei auf die Abhängigkeit der spezifischen Zusammensetzung der Atmosphäre von der Höhe ein.

Unter diesen Gesichtspunkten sollen im vorliegenden Kapitel energetische Abschätzungen zum Mechanismus der thermisch getriebenen Grenzschichteinmischung, die Bestimmung der Einmischungsstärke von Grenzschichtluft in die Stationsumgebung sowie eine Charakterisierung von Quellen und

Verteilungsmustern anthropogener Verschmutzungen auf Teneriffa gegeben werden. Eine Betrachtung zum lokalen anthropogenen Verschmutzungseinfluss auf die Messungen im Rahmen des langjährigen GAW-Kohlenmonoxid-Datensatzes von Izana ergänzt das Kapitel im Hinblick auf die Datengrundlage und verdeutlicht auf andere Weise die Relevanz des Themas.

5.1 Abschätzungen zum Mechanismus der thermisch getriebenen Grenzschichteinmischung

Die Messstation Izana befindet sich den überwiegenden Teil des Jahres oberhalb einer mächtigen Inversionsschicht, welche als Absinkinversion der Passatzone mit den dort typischen Mechanismen der Inversionsverstärkung, infolge bodennaher Turbulenz und bewölkungsbedingter Strahlungsabkühlung, eine große klimatische Stabilität besitzt.

Diese Inversion ist an den meisten Tagen während MINATROC II auch deutlich in den lokalen Radiosondendaten nachweisbar. Sie führt in vielen Fällen über eine vertikale Mächtigkeit von einigen hundert Metern zu stabilen Differenzen der potentiellen Temperatur von 15K und mehr bzw. zu vertikal fühlbaren Temperaturzunahmen von 5K bis 10K innerhalb der Inversionsschicht.

Diese Inversion kann als hohe Temperaturbarriere und somit wirksame Sperrschicht für freie Konvektion am Oberrand der planetarischen Grenzschicht angesehen werden. Eine Analyse der Froude-Zahlen aus den Radiosondendaten gibt Auskunft über die Neigung der großräumigen Anströmung zur dynamischen Über- bzw. Umströmung des Inselgebirges. Sie zeigt deutlich, dass die Kombination von Windgeschwindigkeit, thermischer Schichtungsstabilität und Gebirgshöhe auf Teneriffa in der Regel zu keinem maßgeblichen dynamischen Transport von Grenzschichtluft durch die Inversion hindurch führt.

Der genannte Sperrschichteffekt wird jedoch gestört, wenn der durch eine positive Strahlungsbilanz erwärmte Untergrund die Inversion deformiert und die thermisch stabile Schichtung durch Wärmezufuhr von unten lokal auflöst. Berghänge, die von der Sonne beschienen werden und die Inversion durchstoßen, können in diesem Sinne eine erhebliche Störung darstellen. Entsprechend muss unter Strahlungsbedingungen durch die Ausbildung hangnaher Ausgleichsströmungen auch beim Vorliegen starker Inversionen mit einem Spurenstoffeintrag in höhere Luftschichten gerechnet werden. Dies gilt umso mehr, wenn die Passat-Inversion infolge zusätzlicher synoptischer Störungen weniger stark ausgebildet ist.

Für Spurenstoffuntersuchungen der Hintergrundatmosphäre kann die Einmischung von Grenzschichtluft durch hangnahe Strömung erhebliche Bedeutung erlangen, da auch kleine Einträge von stark anthropogen belasteter Luft zu erheblichen Änderungen der Spurenstoffverhältnisse im Vergleich zur unbelasteten Atmosphäre führen können. Da nachts kein Strahlungsantrieb für den Transport durch die Inversion hindurch vorhanden ist, kann für einige Fragestellungen der Luftchemie auf Nachtmessungen zurückgegriffen werden.

Jedoch sind Untersuchungen auf dem Gebiet der atmosphärischen Photochemie auf Messungen am Tage angewiesen und besonders von der dargestellten Problematik betroffen, weil so häufig anhand der Messdaten nicht mehr zu trennen ist, ob die Veränderung eines Spurenstoff-Mischungsverhältnisses auf Eintrag oder Umwandlung zurückzuführen ist. Für die Analyse der Daten von MINATROC II war dies eine wesentliche Fragestellung.

Grenzschichtluft wird in dem Maße in hangnaher Strömung durch die Inversion hindurch transportiert, in dem die Erwärmung der bodennahen Luftschicht durch Sonnenstrahlung zu einer Überwindung der thermisch stabilen Schichtung führt. Daher widmet sich der folgende Abschnitt etwas ausführlicher der Abschätzung der Energiebilanz der bodennahen Luftschicht.

5.1.1 Abschätzung der Oberflächen-Energiebilanz auf Teneriffa

Die Oberflächen-Energiebilanz ergibt sich als Summe von Strahlungsbilanz, Bodenwärmestrom und den Strömen für latente und fühlbare Wärme. Die einzelnen Terme werden nachfolgend kurz diskutiert. Im Hinblick auf die genannten Effekte des Spurenstofftransportes stehen hier die Größenordnungen und die Variabilität der atmosphärischen Energieumsätze in der Skala der bodennahen hangparallelen Luftschicht im Fokus der Betrachtungen.

5.1.1.1 Strahlungsbilanz

Die Strahlungsbilanz in Bodennähe ist durch die gerichtete Summe der kurzwelligen und langwelligen Strahlungsanteile gegeben.

Die über 24 Stunden gemittelte kurzwellige Einstrahlung auf eine horizontale Fläche ohne Einfluss der Atmosphäre beträgt im Juli/August auf der Breite Teneriffas etwa 450Wm^{-2} . Hauptsächlich durch Extinktion von Wolken und Aerosolen, besonders bei niedrigeren Sonnenständen in den Morgen- und Abendstunden bedingt, ist der Wert an Izana auf etwa 250Wm^{-2} herabgesetzt. In tieferen Lagen der Insel ist bei stärkerer Verschmutzung der dichteren Atmosphäre und infolge lokaler Bewölkung eine weitere Reduktion der Globalstrahlung vorzufinden. Dabei erfahren besonders die nördlichen Inselbereiche, die häufig von Staubewölkung unterhalb der Passat-Inversion beeinflusst sind, erhebliche Variationen. Die mittleren Verhältnisse der Jahre 1971 bis 2000 von diesbezüglich relevanten meteorologischen Kenngrößen (Zahl wolkenfreier Tage und mittlere tägliche Sonnenscheindauer) sind jeweils für Izana und die beiden Flughäfen Tenerife Sur (64m über Meeresniveau, etwa 30km süd-südwestlich von Izana) und Tenerife Norte (617m über Meeresniveau, etwa 25km in nordöstlicher Richtung von Izana) in Tabelle 5.1 wiedergegeben (nach Angaben des Spanischen Wetterdienstes: <http://www.aemet.es/en/elclima/datosclimatologicos/valoresclimatologicos>).

	Globalstrahlung	tägliche Sonnenscheindauer		Anzahl der wolkenlose Tage	
	Tagesmittel	Juli	August	Juli	August
astronomisch	450Wm^{-2}	13,5h	12,8h	31	31
Izana	250Wm^{-2}	11,5h	12,2h	27	24
Tenerife Sur		8,6h	9,3h	19	17
Tenerife Norte		8,5h	8,8h	6	6

Tab. 5.1 Meteorologisch relevante Kenngrößen zum Strahlungshaushalt auf Teneriffa

Als Maximalwert der Globalstrahlung bei Sonnenhöchststand sind an Izana Werte von etwa 1000Wm^{-2} zu erwarten. In Meereshöhe zeigen die agrarmeteorologischen Klimaanalysen für Teneriffa dass die Höchstwerte um 850Wm^{-2} liegen (http://www.agrocabildo.com/frp_dat_agro.htm). Aufgrund des hohen Anteils des direkten gegenüber dem diffusen Anteil der Globalstrahlung bei hohen Sonnenständen ist um die Tagesmitte der abschwächende Effekt besonders durch tiefe Bewölkung sehr stark und erzeugt erheblich mehr Variabilität als der Trübungseinfluss. An der agrarmeteorologischen Station El Rincon (216m über Meereshöhe und etwa 12km nördlich von Izana) werden an Sommertagen mit starker Bewölkung maximale Globalstrahlungswerte von ca. 200Wm^{-2} statt sonst maximal etwa 830Wm^{-2} zur Mittagszeit gemessen.

Da die Strahlungsmenge, die auf einer Fläche deponiert wird, nach einem Kosinus-Gesetz vom Winkel zur Flächennormale abhängt, sind Geländeneigung und -ausrichtung wesentliche Faktoren der lokalen Energiebilanz in Gebirgen. Die von Izana in die Tallagen abfallenden Hänge haben mittlere Neigungswinkel von etwa 10° und mittlere Ausrichtungen nach Nordwest (Orotavatal), nach Ost (in Richtung Guimar) und nach Südost (in Richtung Fasnía). Besonders der Ost-Hang hat einer Reihe steilerer Abschnitte und ist deshalb in der folgenden Abschätzung des Winkeleffektes mit 15° Hangneigung angesetzt worden. Es wurden dabei die Winkel zwischen der direkten Einstrahlung und den Hangflächen für den Tagesverlauf bestimmt und damit die effektiven direkten Strahlungsanteile auf die Hänge ermittelt.

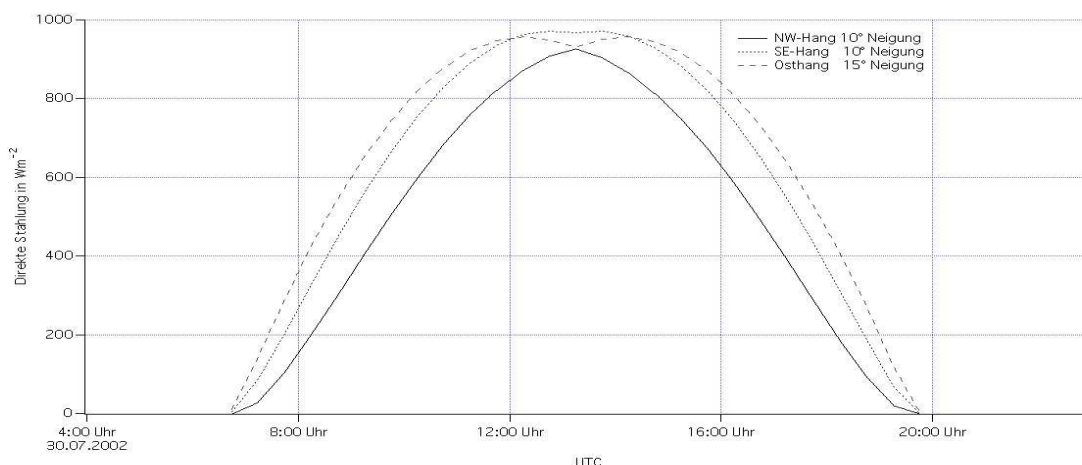


Abb. 5.1 Ergebnisse der Modellierung zur Abhängigkeit des direkten kurzwelligeren solaren Strahlungseintrags auf Hänge verschiedener Ausrichtung und Neigung unterhalb Iznas

In Abbildung 5.1 zeigen sich dabei aufgrund der relativ moderaten mittleren Hangneigung insgesamt keine starken Differenzen in den Einstrahlungsbedingungen. Die Hänge mit Ausrichtung nach Südost bzw. Ost haben jedoch eine signifikante Verbreiterung der Strahlungsverteilung. Diese führt integral über den ganzen Tag, aber besonders in den Vormittags- und Nachmittagsstunden, zu einer Erhöhung des Energieeintrags durch Strahlung am Hang. So ist beispielsweise um 10:00UTC bei wolkenlosem Himmel der direkte Anteil der Globalstrahlung am Ost-Hang gegenüber dem am Nordwest-Hang um 30% erhöht.

Die Neigungs- und Ausrichtungsabhängigkeit des diffusen Anteils der Globalstrahlung ist gering und wird im Rahmen dieser Betrachtungen quantitativ nicht weiter berücksichtigt. Nach Höllermann (1991) macht die diffuse Strahlung für die Ostkanaren an wolkenarmen Tagen im Sommer zur Mittagszeit etwa 25% der Globalstrahlung aus. Sie kann jedoch in Abhängigkeit von Sonnenstand und Himmelszustand

auch höhere Werte annehmen und reduziert dann den Winkelleffekt auf die gesamte Globalstrahlung bezogen entsprechend.

In gebirgigem Gelände können weiterhin in den Morgen- und Abendstunden abrupte Änderungen der Strahlungsbilanz durch Schlagschatten von Geländeerhebungen hervorgerufen werden. Die simulierten Zeiten des Auftretens bzw. Verschwindens dieser Schlagschatten an den Hängen unterhalb Iznas sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Hang	Beginn der direkten Einstrahlung	Abendliches Erscheinen größerer Schlagschatten	Effektive Einstrahlungsdauer
Ost-Hang	07:30UTC	16:30UTC	9h
Südost-Hang	07:30UTC	17:30UTC	10h
Nordwest-Hang	08:00UTC	19:00UTC	11h

Tab. 5.2 Simulierte Zeiten des Auftretens bzw. Verschwindens von Schlagschatten an den Hängen unterhalb Iznas

Die Berücksichtigung realer Geländeerhebungen zeigt besonders für den Ost- und für den Südost-Hang eine deutliche Verkürzung der effektiven Einstrahlungszeit gegenüber den Verhältnissen in Abbildung 5.1, die auf der Simulation der reinen Neigungs- und Ausrichtungsverhältnisse ebener Hangflächen beruhen. In der Tagessumme sollten sich die entsprechenden Orographie-Effekte weitgehend kompensieren. Im Tagesverlauf werden sie aber dazu führen, dass in den Vormittagsstunden erhöhter Eintrag von Sonnenenergie auf die Hangflächen im Südosten und Osten erfolgt, wohingegen in den Abendstunden nur die Nordwestseite noch wesentliche Energieeinträge erhält. Hinzu kommt die bereits erwähnte Staubewölkung auf der Nordseite der Insel, die insgesamt zur strahlungsenergetischen Begünstigung des Südens von Teneriffa führt.

Die reflektierte kurzwellige Strahlung ist der Globalstrahlung mit dem Faktor der Albedo proportional. Diese variiert für die auf Teneriffa anzutreffenden Untergrundverhältnisse grob zwischen etwa 10% für dunklen Boden oder für Wald und 40% für helle und trockene Böden (Bendix, 2004). Abgeschätzt können im Mittel etwa 80% der kurzwelligen Einstrahlung als kurzwellige Bilanz am Boden verbleiben.

Die langwellige Ausstrahlung ist über das Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der Bodentemperatur verknüpft und kann mittags über dunkler trockener Feinerde oder Lavasand Werte bis 700Wm^{-2} erreichen (Höllermann, 1982). An schattigen Plätzen geht sie im Sommer auf Werte unter 400Wm^{-2} zurück. Der Wert der atmosphärischen Gegenstrahlung wird besonders von der Bewölkung beeinflusst und liegt im Sommer bei etwa 300Wm^{-2} bis 400Wm^{-2} , so dass die langwellige Bilanz am Tage etwa zwischen Null und -400Wm^{-2} beträgt.

Höllermann (1991) hat empirisch für die ostkanarischen Inseln einen linearen Zusammenhang abgeleitet, wonach bei Sonnenhöchststand in der Gesamtbilanz etwa 50% bis 75% der Globalstrahlung als positive Strahlungsbilanz in der bodennahen Schicht verbleiben.

5.1.1.2 Bodenwärmestrom

Der Bodenwärmestrom als Teil der bodennahen Energiebilanz ergibt sich aus dem Produkt des vertikalen Temperaturgradienten im Boden und der Wärmeleitfähigkeit des Bodens. Die Böden Teneriffas sind durch den vulkanischen Charakter der Insel geprägt. Der Gesteinsuntergrund, der besonders oberhalb von 2000m Höhe zutage tritt, besteht nördlich von Izana hauptsächlich aus Basalten (Rother et al., 1988), die aufgrund ihrer Kompaktheit mit etwa $2,5\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Südlich und östlich der Messstation sind dagegen neben Basalten und anderen kompakteren Gesteinen beispielsweise auch größere Felder aus Bimsstein zu finden, der mit ca. $0,15\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ eine erheblich niedrigere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Bewachsene Böden und gebrochene Gesteinslagen mit entsprechenden Luftporen erweitern die Bandbreite der auftretenden thermischen Untergrundverhältnisse.

Höllermann (1982) hat bei Messungen nahe El Portillo (2140m) in den Sommermonaten Temperaturabnahmen um bis etwa 30K innerhalb der ersten 10cm unter der Oberfläche festgestellt. Wird dabei von einem luftigen trockenen Untergrund mit einer Wärmeleitfähigkeit um $0,5\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ausgegangen, wie es einem typischen Wert für tonigen Boden mit 5 Vol.-% Wassergehalt entspricht und in Übereinstimmung mit Messwerten von Höllermann (1982) am gleichen Messort für Juli und August ist, so folgt daraus ein maximaler Bodenwärmestrom am Tage von 150Wm^{-2} .

5.1.1.3 Latenter und fühlbarer Wärmestrom

Der Strom latenter Wärme entspricht der Energie, die aufgebracht wird, um Wasser aus Boden und Pflanzen zu verdunsten. Auch diese Größe hängt in komplexer Weise mit anderen Umgebungsbedingungen wie Lufttemperatur, Luftfeuchte, Wind, Bodenfeuchte, Strahlung und Vegetation zusammen und soll deshalb hier nur grob abgeschätzt werden. Den agrarmeteorologischen Klimaanalysen für Teneriffa ist zu entnehmen, dass dort die tägliche potentielle Verdunstung nach Penman im Sommer im Allgemeinen 3 bis 4mm nicht übersteigt. Die tatsächliche Verdunstung kann entsprechend des Feuchteangebots deutlich darunter liegen. Luis et al. (2005) zeigen, dass die mittlere tatsächliche Verdunstung in einem Kiefernbestand auf Teneriffa unabhängig von der Jahreszeit bei etwa 0,8mm/Tag liegt. Die täglichen Messwerte schwanken dabei zwischen etwa 0,1mm/Tag nach längeren Trockenphasen und 1,5mm/Tag unmittelbar nach stärkeren Niederschlägen, so wie sie hauptsächlich im Winter auftreten.

Um 1mm Wassersäule zu verdunsten, ist eine flächenbezogene Verdampfungswärme von 2256kJm^{-2} aufzuwenden. So ist pro Millimeter täglicher Verdunstung im Tagesmittel ein Strom latenter Wärme von 26Wm^{-2} gegeben. Da bei hohen Sonnenständen, wenn Temperatur und Strahlungsflüsse ebenfalls hoch sind, die Verdunstung im Allgemeinen ein Maximum erreicht, ist der momentane latente Wärmestrom entsprechend erhöht. Da jedoch während der Messkampagne MINATROC II keine höheren Niederschlagsmengen auf Teneriffa fielen, wird hier für diesen Betrachtungszeitraum angesichts der von Luis et al. (2005) gemessenen Minimalwerte von vernachlässigbar kleinen latenten Wärmeflüssen ausgegangen.

Der fühlbare Wärmestrom ergibt sich aus der Bilanz der genannten Wärmeflüsse. Unter Abzug eines angenommenen Bodenwärmestromes von 150Wm^{-2} von einer Gesamtstrahlungsbilanz, die mit etwa

70% der Globalstrahlung angenommen wird, ergeben sich an den großen Neigungsflächen unterhalb Izanas im Tagesverlauf Werte des fühlbaren Wärmestromes bis maximal etwa 500Wm^{-2} .

Vor allem durch tiefe Bewölkung unterhalb der Passat-Inversion kann der Wert auch bei hohen Sonnenständen stark reduziert sein. Aber auch die thermischen und reflektorischen Eigenschaften des Bodens rufen unter Umständen erhebliche Variationen hervor. Auch diese Effekte führen im Mittel zu einer thermischen Bevorzugung der östlichen und südöstlichen Hangflächen.

5.1.2 Mächtigkeit der thermisch transportierten Luftschiicht

Der fühlbare Wärmestrom L stellt einen Eintrag in die Energiebilanz der über dem Boden liegenden Luftschiicht dar. Die Energie wird durch molekulare und turbulente Diffusion an die Luft übertragen und erhöht deren Temperatur. Liegt eine solche Luftschiicht auf einem geneigten Hang, so ist thermodynamische Schichtungsstabilität nur gegeben, so lange die Erwärmung nicht zum Erreichen des adiabatischen Temperaturgradienten führt. Ist dies gegeben, so bildet sich nach einem Modell von Vergeiner et al. (1987) und wie in Abbildung 5.2 (aus Bendix, 2004 und nach Colette et al., 2003) dargestellt eine hangnahe Luftschiicht hoher turbulent-kinetischer Energie mit der Mächtigkeit Δz_w heraus, die mit der Geschwindigkeit v hangaufwärts strömt.

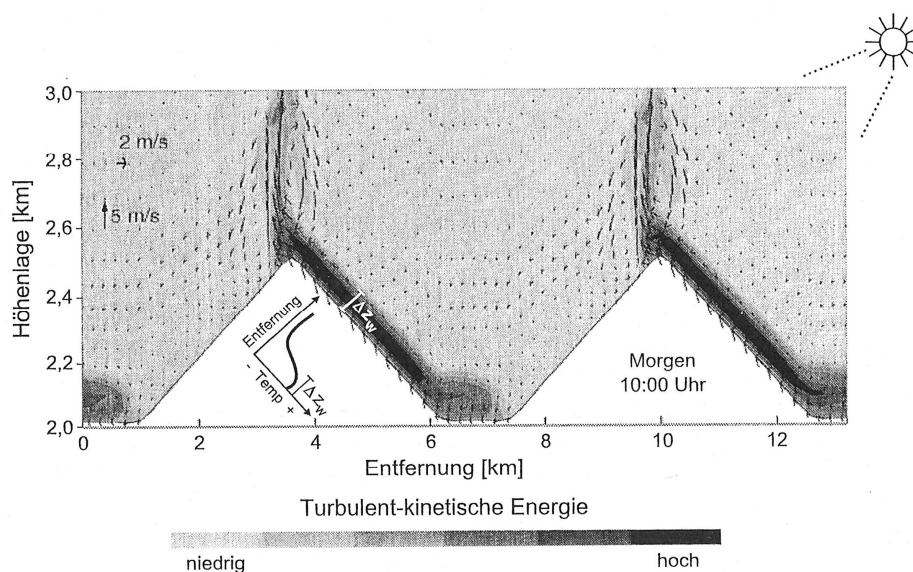


Abb. 5.2 Darstellung des Modells einer thermisch getriebenen hangparallel strömenden Luftschiicht hoher turbulent-kinetischer Energie mit der Mächtigkeit Δz_w (aus Bendix, 2004, nach Colette et al., 2003)

Die Stabilität der ungestörten Umgebungsluft, der auch die Sperrschichtwirkung der Passat-Inversion zuzurechnen ist, wird durch den lokalen Gradienten der potentiellen Temperatur ($d\theta/dz$) beschrieben. Mit der Hangneigung β kann nun der einfache Ausdruck (G5.1) als Bedingung für die Grenze der thermodynamischen Instabilität angegeben werden.

$$\Delta z_w = \frac{L \cdot (1-d)}{\sin \beta \cdot c_p \cdot \rho \cdot d\Theta/dz \cdot v} \quad (\text{G5.1})$$

Die Ausgleichsbewegung in Form der hangparallelen Bewegung der Luftschicht kann dabei als der grundsätzliche Abführungsprozess für die eingetragene Wärme betrachtet werden. Weitere Abführung von Energie erfolgt jedoch auch durch Mischung mit der umgebenden Luft während des Transportes. Der Detrainment-Faktor ($1-d$) fasst die turbulente Mischung quantitativ als relativen Wärmeverlust der Hangschicht. Weiterhin stellen in Gleichung (G5.1) ρ die höhenabhängige Luftdichte und c_p die spezifische Wärmekapazität der hangnahen Luftschicht dar.

Messungen der Windgeschwindigkeit in Hangnähe werden vom agrarmeteorologischen Messnetz Teneriffas ausgeführt (http://www.agrocabildo.com/frp_ana_clima.htm) und wurden freundlicherweise für diese Arbeit in erweiterter Form zur Verfügung gestellt. Sie zeigen in vielen Fällen einen ausgeprägten Tagesgang, wobei tagsüber erwärmte aufströmende Luft und nachts abströmende Kaltluft beobachtet werden kann. Für die unteren und mittleren Hangbereiche des Inselgebirges kann, in Abwesenheit großräumiger Störungen, an Sommertagen grob gemittelt von einer thermisch getriebenen Strömungsgeschwindigkeit von etwa 3m/s ausgegangen werden. Dies entspricht Transportzeiten der Tal-Verschmutzungen zur Station von etwa 1 bis 4 Stunden, wie sie etwa auch von Schultz (1996) aus Betrachtungen des photochemischen Stickoxid-Alters lokaler Verschmutzungen für Izana abgeschätzt wurden. Ein typischer mittlerer Vertikalgradient der potentiellen Temperatur oberhalb der Mischungsschicht Teneriffas ist den Darstellungen der Radiosondierungsprofile im Anhang zu entnehmen und kann mit 20K pro 1000m Höhendifferenz angenommen werden. Unter weiterer Annahmen einer typischen Hangneigung von 10° folgen aus Gleichung (G5.1) eine Schichtdicke von etwa 50m als Größenordnung für eine detrainmentfreie Idealisierung.

Höhe	Fühlbarer Wärmestrom	Detrainment-Faktor (turbulenzabh.)	Hangneigung	Gradient der potentiellen Temperatur	Strömungsgeschwindigkeit	Dicke der hangparallelen Schicht
2500m ... 1500m	600Wm ⁻²	0,7	15°	1K/100m	5m/s	40m
1500m ... 1000m	400Wm ⁻²	0,9	10°	3K/100m	3m/s	20m
1000m ... MSL	200Wm ⁻²	0,5	10°	0,2K/100m	2m/s	110m

Tab. 5.3 Höhenstaffelung der Schichtdickenabschätzung für Bedingungen jeweils unterhalb, in und oberhalb der Passat-Inversion

Eine Höhenstaffelung in Schichten jeweils unterhalb, in und oberhalb der Passat-Inversion, wie sie in Tabelle 5.3 gegeben ist, kann zu einer weiteren Differenzierung der Dicke der hangparallelen aufsteigenden Luftschicht dienen. Es muss jedoch weiterhin beachtet werden, dass fast alle Eingangsgrößen von Gleichung (G5.1) und somit auch der Ergebniswert erheblichen Variationen unterworfen sein können.

Im folgenden Abschnitt soll die Stärke der Einmischung von Grenzschichtluft in die Luft der freien Troposphäre primär anhand der Messungen während MINATROC II direkt abgeschätzt und diskutiert werden.

5.2 Charakterisierung der Einmischungsstärke von Grenzschichtluft an Izana

5.2.1 Mischungsparameter als Maß der Einmischungsstärke

Zur Bestimmung des Anteils der Grenzschichtluft, welcher in die Atmosphäre an der Messstation eingemischt wird, wurde von Schultz (1996) eine Methode vorgeschlagen, die hier folgendermaßen Anwendung findet. Das Wasserdampf-Mischungsverhältnis $[H_2O]_{SC}$, gemessen an der meteorologischen Beobachtungsstation Santa Cruz, wird als repräsentativ für die planetarische Grenzschicht der Insel unterhalb der Passat-Inversion angesehen $[H_2O]_{PBL} \approx [H_2O]_{SC}$. Das Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnis $[H_2O]_{FT}$ der freien Troposphäre auf Stationsniveau ist den Radiosondierungen der aerologischen Station Santa Cruz entnommen. Das Wasserdampf-Mischungsverhältnis von Izana $[H_2O]_{Izana}$ ergibt sich aus den Feuchte-, Temperatur- und Druckmessungen des MINATROC II-Datensatzes.

Der Mischungsparameter p , als Maß der Einmischungsstärke ist dann definiert als:

$$p = \frac{[H_2O]_{Izana} - [H_2O]_{FT}}{[H_2O]_{PBL} - [H_2O]_{FT}} \quad (G5.2).$$

Die Ableitung beruht bei Schultz (1996) auf der Annahme, dass sich dicht oberhalb der Passat-Inversion ein Anteil p Grenzschichtluft, welche die Inversion durchbrochen hat, und ein Anteil $(1-p)$ Luft der freien Troposphäre mischen und anschließend am Hang weiter zur Station transportiert werden. Aber auch die allgemeinere Vorstellung eines Hangaufwindstromes, der unterhalb der Inversion entspringt und oberhalb der Inversion allmählich durch Entrainment mit Luft der freien Troposphäre im Mittel mit einem Anteil von $(1-p)$ gemischt wird, führt zum Ausdruck (G5.2). Die Grenzen dieses Modells liegen vor allem dort, wo die Mischungsräume oberhalb bzw. unterhalb der Inversion von der Homogenität abweichen.

Der ausgeprägte Tagesgang des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses während MINATROC II ist wie bei anderen Spurengasen, die unterhalb der Inversion mit höheren Werten vorliegen, Ausdruck der durch (G5.2) bestimmten Einmischungsstärke. Dabei müssen jedoch noch die Fragen beantwortet werden, ob Verdunstung aus Boden oder Pflanzen den Wasserdampf-Tagesgang an Izana entscheidend mitprägen und ob sich eine Erhöhung der Wasserdampf-Mischungsverhältnisse an Izana auch durch herantransportierte Wolkenluft aus der Inversionsschicht begründen lässt.

Weil oberhalb der Inversion die Luft sehr trocken ist und mögliche Fehler der Abschätzung unterhalb durch die Sättigungsbedingung begrenzt sind, erfolgt hier eine Beschränkung der Betrachtungen auf diesen Raum. Nach Luis et al. (2005) verdunsten dort im Mittel etwa 0,5mm Wasser am Tag. Wird dieser Wert auf einen effektiven Verdunstungszeitraum von 8 Stunden bezogen und wird beim Transport der bodennah herangeführten Luftmassen von einer Verdunstungslaufstrecke von 2km oberhalb der Inversion mit einer Windgeschwindigkeit von 10km/h und einer vertikal konstanten Verteilung des verdunsteten Wassers über 100m ausgegangen, so ergibt sich ein spezifischer Feuchtezuwachs von 0,3g/m³, was einem Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnis von 0,4‰ entspricht. Die gemessenen Tagesgänge liegen etwa eine Größenordnung darüber, so dass die lokale Verdunstung im Mittel hier keine wesentliche Fehlerquelle der mit (G5.2) ausgeführten Mischungsabschätzungen darstellen sollte. Im Falle höherer Feuchteangebote, längerer Verdunstungslaufzeiten und geringerer

vertikaler Verteilungshöhen, kann Evapotranspiration jedoch die Anwendbarkeit der Methode einschränken.

Bezüglich der zweiten Frage soll darauf verwiesen werden, dass die Lufttemperatur im Wolkenniveau in der Regel im Bereich der Variationen der mittleren Grenzschicht-Taupunkte liegt. Luft, welche aus der Wolke austritt, kann als gesättigt und deshalb mit dem Taupunkt dieser Lufttemperatur angenommen werden. Sie ist somit in Bezug auf obige Betrachtungen nicht wesentlich verändert worden.

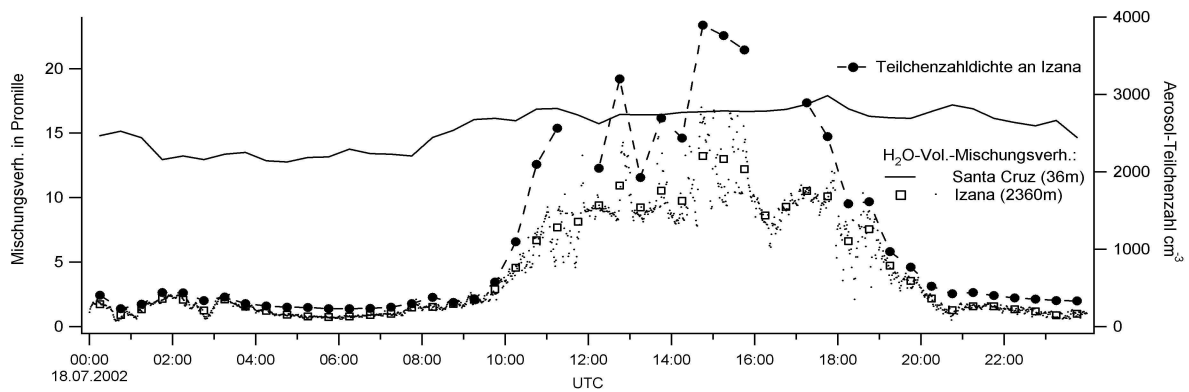
5.2.2 Charakterisierung der Einmischungsstärken während MINATROC II

Weil während MINATROC II täglich nur zwei Radiosonden zur Verfügung standen, können unter direkter Nutzung von (G5.2) auch nur zwei Momentanwerte für den Mischungsparameter pro Tag bestimmt werden. Die Mischungsparameter für die Mittagssondierung (Radiosondenstart etwa 11:15UTC, Steiggeschwindigkeit ca. 300m/min) liegen dabei in den staubarmen Luftmassen zwischen -30% und 65% mit einem Median von 17% (N=28). Die drei Mischungsparameter, die am Tage während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses bestimmt werden konnten, betragen jeweils -30%, 0,8% und 17%, was im Vergleich zum Median bei staubarmer Luft auf weniger von lokaler Verschmutzung beeinflusste Messungen hinweist.

Kann das Wasserdampf-Mischungsverhältnis der freien Troposphäre aus den Nachtmessungen an Izana abgeschätzt und über den Tag als konstant angenommen werden, so lässt sich die oben dargestellte Methode erweitern, um aus dem Wasserdampf-Tagesgang auch den Tagesgang der Einmischungsstärke abschätzen zu können. An 9 von 30 Tagen während MINATROC II ist die großräumige Feuchteadvektion so gering, dass diese Erweiterung Einblick in die zeitliche Entwicklung der Mischungsvorgänge erlaubt.

Der in Abbildung 5.3 gezeigte Fall des 18.07.2002 ist ein Beispiel besonders starker Einmischung von Grenzschichtluft in die Atmosphäre der näheren Stationsumgebung. Er ist jedoch auch allgemeiner exemplarisch für den zeitlichen Verlauf der Einmischung von Grenzschichtluft durch thermische Konvektion an Izana. Es zeigen sich verschiedene Phasen mit quasikonstantem Anstieg von Wasserdampf-Mischungsverhältnis und Mischungsparameter, die vermutlich verschiedenen Moden der thermischen Konvektion entsprechen. Um etwa 09:30UTC beginnt signifikant der erste Anstieg des Mischungsparameters vom Hintergrundwert <15%, der gleichmäßig bis etwa 11:00UTC bei 40% anhält. Dem liegt eine Zunahme im Wasserdampf-Mischungsverhältnis von 2Vol.‰ auf 8Vol.‰ zugrunde. Gleichzeitig steigt die Aerosol-Teilchenzahl etwa von 500 auf 2500 Teilchen/cm³. Von 11:00 bis 13:00UTC ist ein reduzierter Mischungsparameter-Anstieg bis 65% zu beobachten. Das entspricht einer Wasserdampfzunahme auf 10‰. Hier sind allerdings schon stärkere Fluktuationen, mit Spitzenwerten der Minutenmittel von 14 Vol.‰ zu beobachten. Die Teilchenzahldichte wächst dabei bis etwa 3200 Teilchen/cm³. Zwischen 13:00 und 14:30UTC wird ein Plateau erreicht und von 14:30 bis 15:30UTC werden die Maximalwerte der betrachteten Größen mit 75% bis 80% Einmischung beobachtet. Die aufgelösten Wasserdampf-Mischungsverhältnisse reichen vereinzelt bis etwa 17Vol.‰, was 100% Einmischungsstärke innerhalb einzelner thermischer Blasen entspricht. Die Teilchenzahldichte wächst dabei bis etwa 4000 Teilchen/cm³ an. Zwischen 17:00 bis 20:30UTC erfolgt ein Abfall des Mischungsparameters von 60% auf 5% und der Teilchenzahldichte von 3000 auf 500 Teilchen/cm³ in den Bereich der Hintergrundwerte.

a)



b)

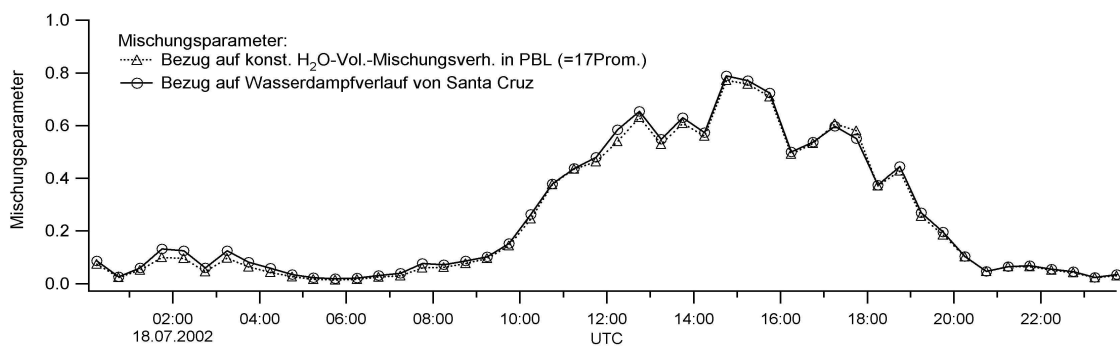
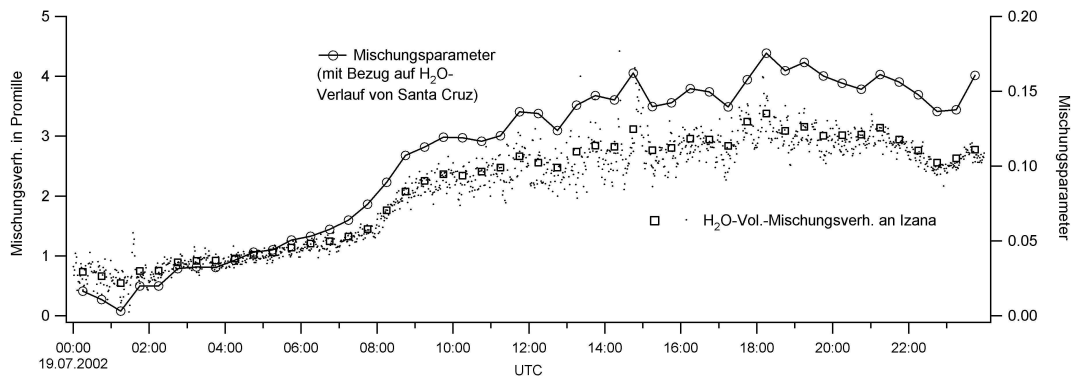


Abb. 5.3 Beispieltag starker Einmischung von Grenzschichtluft in die Atmosphäre an Izana
 (a) Wasserdampf-Mischungsverhältnis von Santa Cruz und von Izana sowie Aerosol-Teilchenzahldichte ($>6\text{nm}$) als weiterer Grenzschichtluft-Indikator
 (b) Mischungsparameter jeweils bezogen auf das Wasserdampf-Mischungsverhältnis von Santa Cruz aus (a) bzw. einen mittleren Wert von 17Vol.‰

In Abbildung 5.3b sind zwei Mischungsparameterkurven eingetragen, die gemäß (G5.2) einmal bezogen auf die gemessenen Wasserdampf-Mischungsverhältnisse von Santa Cruz und einmal bezogen auf einen mittleren Wert von 17Vol.‰ berechnet wurden. Die geringe Differenz beider Kurven, die Folge der großen Unterschiede zwischen $[H_2O]_{PBL}$ und $[H_2O]_{FT}$ in Gleichung (G5.2) ist, deutet auch darauf hin, dass die natürlichen Variationen der Grenzschichtfeuchte nur sehr geringe Auswirkungen auf den Tagesgang des Wasserdampfes an Izana haben.

Am 19.07.2002, der als Beispielfall für geringe Einmischung von Grenzschichtluft in die Atmosphäre an Izana in Abbildung 5.4 dargestellt ist, ergibt sich, bezogen auf die 30min-gemittelten Daten, ein maximaler Mischungsparameter von etwa 15%. Aber auch das ist schon eine obere Abschätzung, weil sich geringe Feuchteadvektion überlagert, wie der Vergleich mit der Wasserdampf-Kurve in Abbildung 5.4a zeigt. In Abbildung 5.4b sind weiterhin die Teilchenzahldichte und das NO_y -Mischungsverhältnis an diesem Tage dargestellt. Beide haben einen sehr geringen Tagesgang um $300 \text{ Teilchen/cm}^3$ bzw. $1,4 \text{ ppbv}$ und kommen damit den ungestörten Hintergrundwerten recht nahe.

a)



b)

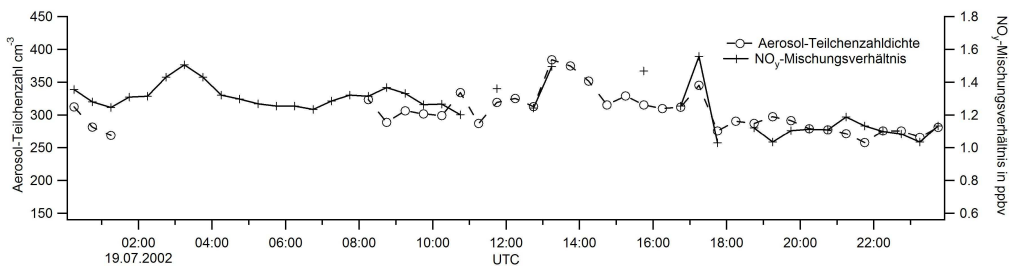


Abb. 5.4 Beispieltag sehr geringer Einmischung von Grenzschichtluft in die Atmosphäre an Izana
 (a) Wasserdampf-Mischungsverhältnis von Izana und zugehöriger Mischungsparameter,
 (b) Aerosol-Teilchenzahldichte (>6nm) und NO_y -Mischungsverhältnis an Izana als weitere Grenzschichtluft-Indikatoren

Bemerkenswert ist, dass gerade zwei Tage in Folge die Extrembeispiele der Einmischungsstärke von MINATROC II liefern. Aber während am 18.07.2002 so gut wie keine Inversion vorhanden war und auch Bewölkung die Einstrahlung kaum behindern konnte, hatte sich zum 19.07.2002 eine mächtige Inversion herausgebildet, die sich strukturiert in mehreren Schichten von etwa 800m Höhe bis praktisch zum Stationsniveau erstreckte. Damit war die Station möglicherweise nicht nur von der Grenzschicht unterhalb der Inversion, sondern auch von der konvektiven Einmischung des Hangbereiches dicht unter ihr abgeschnitten. Außerdem sorgte Bewölkung für Strahlungsabschirmung und eine Windzunahme in der freien Troposphäre für verstärkte Ventilation.

Den Tagen, an denen der Wasserdampf-Verlauf aufgrund geringer großräumiger Feuchteadvektion mit abgeschätzten relativen Fehlern kleiner 50% quantitativ auswertbar ist und die einen qualitativen Verlauf wie für den 18.07.2002 dargestellt zeigen, können folgende maximale Mischungsparameter zugeordnet werden:

16.07.02: 60%, 17.07.02: 65%, 18.07.02: 85%, 19.07.02: 15%, 20.07.02: 35%, 21.07.02: 45%,
 27.07.02: 15%, 03.08.02: 65%, 11.08.02: 20%.

Der mittlere Mischungsparameter beträgt dabei 45% mit einer Standardabweichung von 25%.

Während der Messkampagne OCTA beobachtete Schultz (1996) zwischen dem 14.08. und 21.08.1993 an Izana maximale Mischungsparameter zwischen etwa 30% und 50%.

5.2.3 NO_x-Hintergrund-Mischungsverhältnisse und Mischungsverhältnisse in Quellennähe

Prinzipiell sollte sich aus einer Abschätzung der Hintergrund-Mischungsverhältnisse der freien Troposphäre, den Mischungsparametern und den Messwerten von vor allem photochemisch relativ langsam prozessierten Größen an Izana eine Rückrechnung auf deren Mischungsverhältnisse innerhalb der planetarischen Grenzschicht der Insel unterhalb der Inversion ausführen lassen. Obwohl sich, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, zeitliche Strukturen variabler Einmischungsstärke synchron stark ausgeprägt in verschiedenen Messgrößen wiederfinden, zeigt sich jedoch, dass eine quantitative Übertragung im Allgemeinen wenig plausible Ergebnisse mit extremen Schwankungen der Ergebnisgröße liefert. Zum einen kann eine fortgesetzte Fehlerfortpflanzung der eingehenden Unsicherheiten, zum anderen aber auch die Vielzahl, der bei diesem einfachen Ansatz der vernachlässigten Prozessierungseffekte, dafür verantwortlich gemacht werden.

Die brauchbarsten Ergebnisse sollte eine Rückabschätzung noch zu Zeiten maximaler Grenzschicht-Einmischung liefern, um eine Größenordnung der dortigen Mischungsverhältnisse zu erhalten. Aus den Messwerten vom 18.07.2002, mit einem mittleren maximalen Mischungsparameter von 85%, ergeben sich dadurch etwa Mischungsverhältnisse von 10ppbv NO_y und 200ppbv CO in der verschmutzten planetarischen Grenzschicht. Es muss bei dieser groben Abschätzung zusätzlich beachtet werden, dass im Gegensatz zu den atmosphärischen Quellen des Wasserdampfes, dessen Mischungsverhältnisse Grundlage der Mischungsparameter-Rechnung sind, die Quellen anthropogener Verschmutzung in der Regel kleinere Flächen-, Linien- oder nur Punktquellen sind. Auch sind ihre Emissionsstärken häufig starken zeitlichen Variationen unterworfen. Die Verteilung der emittierten Stoffe ist daher weit weniger homogen, als beim Wasserdampf, was der Hauptgrund für die Abweichungen der getroffenen Abschätzungen von den im Folgenden dargestellten Messungen in Quellennähe sein dürfte.

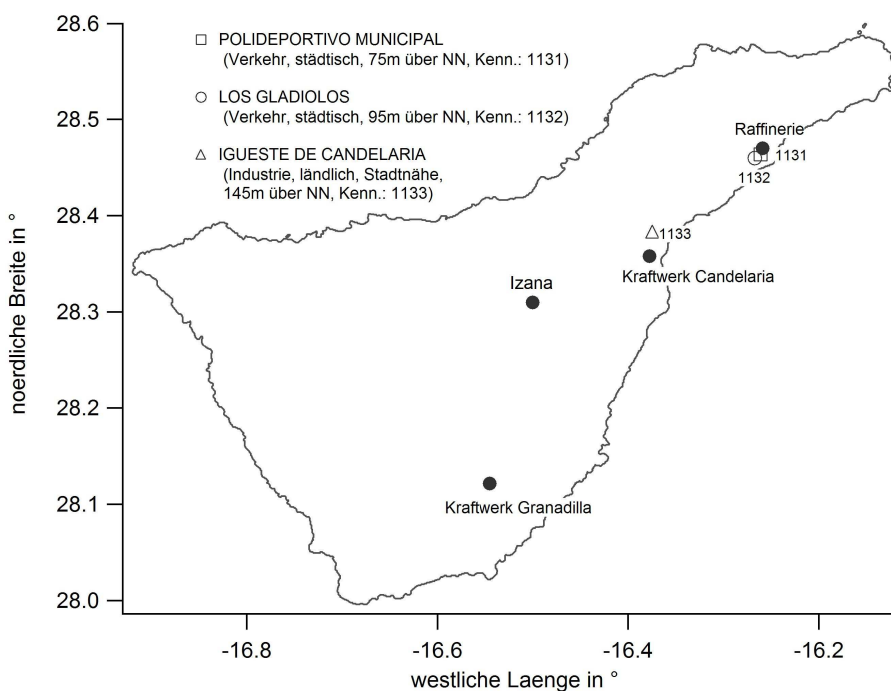


Abb. 5.5 Lage der Messstationen des spanischen Luftüberwachungsnetzwerkes und der drei stärksten industriellen Spurengasquellen Teneriffas (Raffinerie, Kraftwerk Candelaria und Kraftwerk Granadilla)

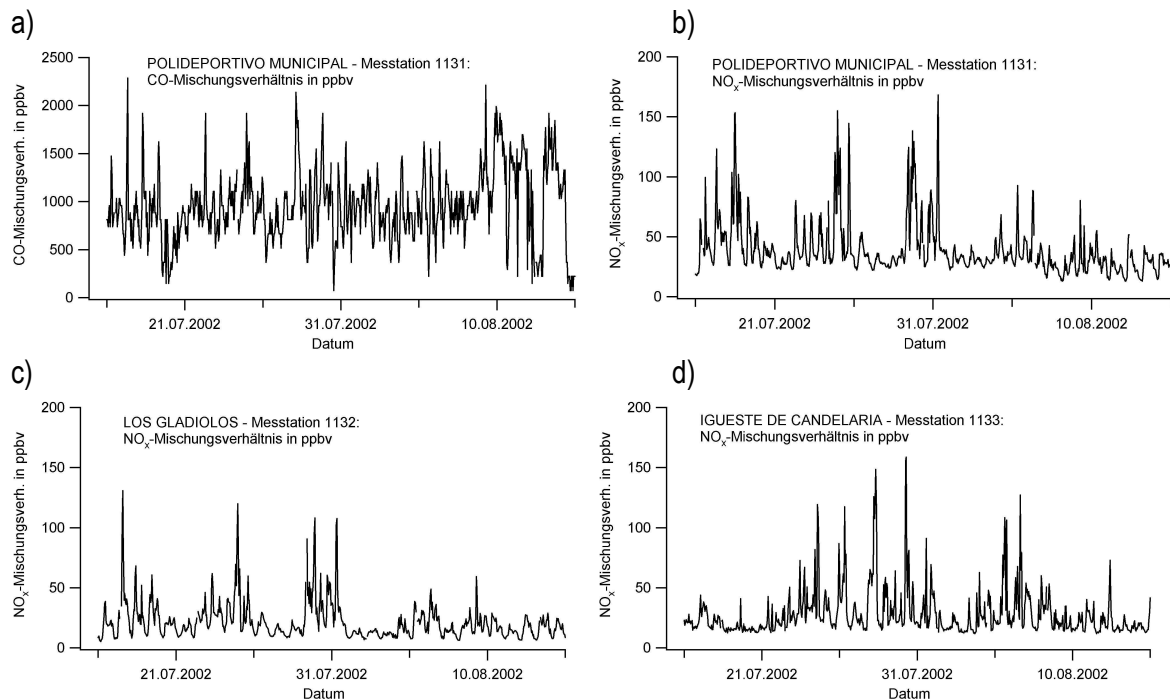


Abb. 5.6 Spurengasmessungen des spanischen Luftüberwachungsnetzwerkes nahe der anthropogenen Verschmutzungsquellen Teneriffas während MINATROC II
(a) CO-Mischungsverhältnis der stadtnahen Messstation POLIDEPORTIOVO MUNICIPAL
(b) NO_x-Mischungsverhältnis der stadtnahen Messstation POLIDEPORTIOVO MUNICIPAL
(c) NO_x-Mischungsverhältnis der stadtnahen Messstation LOS GLADIOLOS
(d) NO_x-Mischungsverhältnis der ländlichen Messstation IGUESTE DE CANDELARIA

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 sind die Positionen von drei Messstationen des spanischen Luftüberwachungsnetzwerkes auf Teneriffa und die zugehörigen Spurengasmessungen von CO bzw. NO_x während des Zeitraumes vom MINATROC II wiedergegeben. Die Daten sind über die europäische Luftgüte-Datenbank AirBase der European Environment Agency (EEA) zugänglich (<http://dataservice.eea.europa.eu/dataservice>). Die Stationen befinden sich auf der südöstlichen Inselseite im urbanen bzw. ländlichen Einflussbereich der anthropogenen Verschmutzungsquellen Teneriffas. Die Messwerte sind insbesondere in Abhängigkeit von Wind, Mischungsraumgröße und Tages- bzw. Wochengang der Quellstärke sehr variabel. Außerdem sind sie aufgrund ihrer Nähe zu den Quellen und ihrer relativ großen Entfernung zu Izana nur bedingt repräsentativ für die Verhältnisse in der an Izana eingemischten Grenzschichtluft. Am nächsten sollten dem noch die NO_x-Messungen der ländlichen Station IGUESTE DE CANDELARIA kommen. Von Peaks abgesehen, variieren die Mischungsverhältnis dort zwischen etwa 10ppbv und 50ppbv NO_x.

Interessant ist aber außerdem, dass die NO_x-Messungen aller drei Stationen während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses signifikant erhöht sind. Das spricht ebenso für reduzierten vertikalen Austausch und damit weniger Einmischung von Grenzschichtluft nach Izana während dieser Luftmassenlage, wie dies bereits zu Beginn des Unterkapitels 5.2.2 die punktuelle Betrachtung der Mischungsparameter ergab.

In Abbildung 5.7 sind zum einen während MINATROC II gemessene nächtliche NO_x -Mischungsverhältnisse dargestellt. Zum anderen sind dazu Ergebnisse der Modellrechnungen der NO_x -Mischungsverhältnisse von MATCH-MPIC (Model of Atmospheric Transport and Chemistry Max-Planck-Institute for Chemistry Version) für den Kampagnenzeitraum und für Koordinaten und Druckniveau von Izana mit eingetragen, die freundlicherweise von Mark Lawrence (MPI Chemie Mainz; http://www.mpch-mainz.mpg.de/~lawrence/MATCH/match_overview.html) gerechnet und zur Verfügung gestellt wurden.

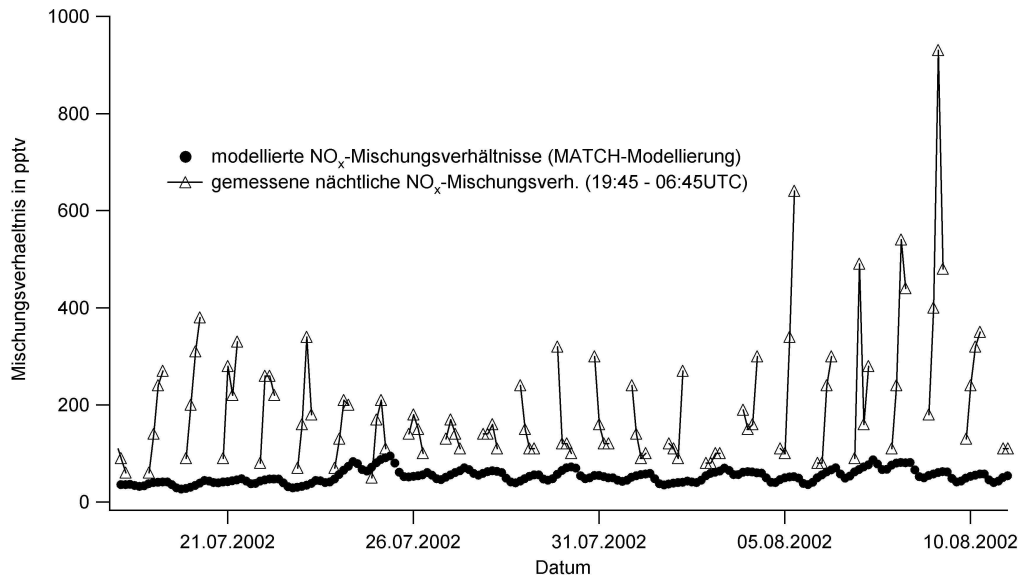


Abb. 5.7 Nächtliche Messwerte und Modellergebnisse von MATCH-MPIC (Model of Atmospheric Transport and Chemistry Max-Planck-Institute for Chemistry Version) der NO_x -Mischungsverhältnisse vom 18.07. – 11.08.2002 während MINATROC II

Im Modell-Messwert-Vergleich fallen zunächst die starken Schwankungen der gemessenen NO_x -Mischungsverhältnisse während der einzelnen Nächte zwischen etwa 50 bis 200pptv, vereinzelt auch bis etwa 500pptv auf. Besonders an den Tagen im mittleren Kampagnenteil ist ein Abfall der im Abstand von 3 Stunden eingetragenen 30min-Mittel der Messwerte im nächtlichen Verlauf deutlich erkennbar. Der 19:45UTC-Wert ist besonders erhöht, weil die Einmischung verschmutzter Grenzschichtluft zu dieser Zeit vermutlich noch nicht abgeklungen ist. Dahingegen ist ein gegensätzlicher Anstiegseffekt im ersten Kampagnenteil zu beobachten, was im Zusammenhang mit durch Ferntransport verschmutzte Luftmassen stehen könnte.

Die nächtlichen Minima der Messwerte liegen zwar fast sämtlich über den MATCH-Ergebnissen, im Allgemeinen jedoch nur wenig von diesen entfernt. Der Bereich zwischen etwa 50 und 150pptv scheint somit eine übereinstimmende Abschätzung der ungestörten NO_x -Hintergrund-Mischungsverhältnisse zu liefern. Auffällig ist weiterhin, dass die Tageswerte der MATCH-Simulation eher unter denen der Nacht liegen, was der zunehmenden Oxidation von NO_2 zu HNO_3 geschuldet ist, den beobachteten Tagesgängen aber selbst an Tagen mit minimaler Einmischung entgegensteht.

5.2.4 Einfluss der Einmischung verschmutzter Grenzschichtluft auf CO-Langzeitmessungen

Da an Izana eine GAW-Station (Global Atmosphere Watch) betrieben wird, um langfristige Trendbeobachtung von Spurenstoffen zu realisieren, stellt sich vor dem in diesem Kapitel diskutierten Hintergrund die Frage, inwieweit die Einmischung verschmutzter Grenzschichtluft Einfluss auf diese Messreihen hat. Zur Untersuchung dieser Frage sind für den vorliegenden Abschnitt die CO-Daten der GAW-Reihe vom 15.11.1991 bis 27.12.2006 analysiert worden, die vom World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG; <http://gaw.kishou.go.jp>) bereitgestellt werden.

Häufig wird dem hier diskutierten Problem an Gebirgsobservatorien begegnet, indem die Probenahmen während der späten Abend- oder Nachtstunden erfolgen. Bis Juni 2002 war das auch auf Izana meist der Fall. Von 704 validierten Probenmessungen erfolgten 89% zwischen 19:00UTC und 06:59UTC. Der Median der Tageszeitverteilung liegt bei etwa 21:00UTC. Ab dem 19.06.2002 fanden die Probenahmen fast ausschließlich am Nachmittag statt. Alle 315 validierten Messungen liegen im Zeitraum 09:00UTC bis 18:00UTC. Der Median der Tageszeitverteilung liegt bei etwa 15:00UTC.

In Tabelle 5.4 sind die Tageszeit-Mittel- bzw. -Zentralwerte um 15:00UTC und 21:00UTC für die CO-Messungen im Rahmen von MINATROC II dargestellt. Es zeigt sich eine signifikante Differenz um etwa 10ppbv zwischen den Nachmittags- und Abendmessungen. Jede Stunde vor 21:00UTC bringt im Mittel der MINATROC II - Messungen grob etwa 2ppbv CO-Zunahme.

MINATROC II	21:00UTC	15:00UTC	Differenz
Median	81,9ppbv	91,7ppbv	9,8ppbv
Arithmetisches Mittel	88,7ppbv	101,5ppbv	12,8ppbv

Tab. 5.4 Tageszeit-Mittel und -Zentralwerte für die CO-Messungen im Rahmen von MINATROC II

In Abbildung 5.8 sind die analysierten GAW-CO-Messwerte von Izana vor und nach Juni 2002 eingetragen. Bis zu deren Umstellung ist in der Trendlinie eine allmähliche mittlere Abnahme von etwa 1ppbv pro Jahr zu erkennen. Danach führt die lineare Regression zu einem erhöhten konstanten Verlauf. Allerdings ist aufgrund der starken jahreszeitlichen Schwankungen der berechnete Trend mit großen Unsicherheiten behaftet. Dennoch scheint ein Effekt der Probenzeitumstellung aufzufallen.

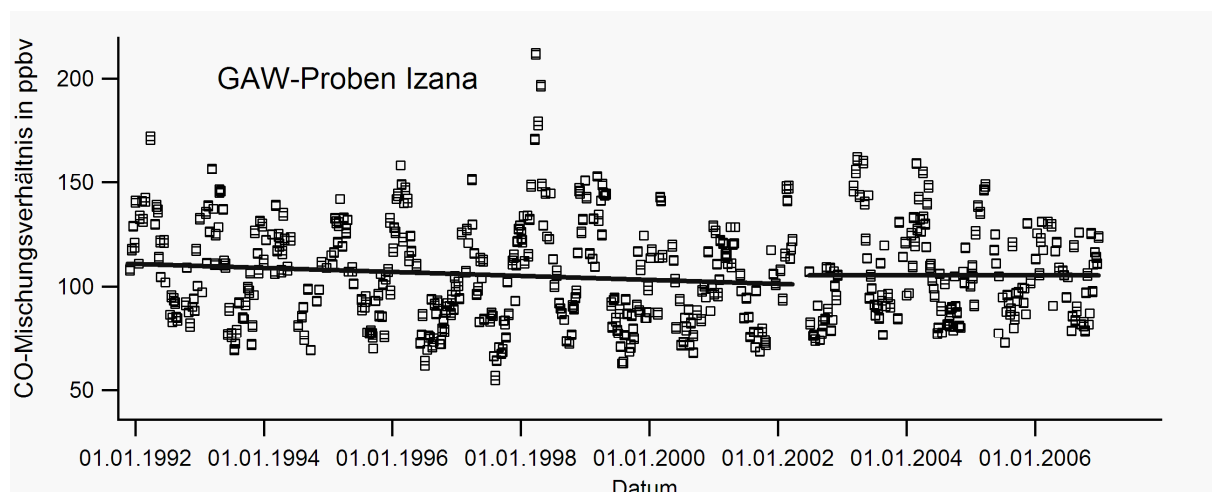


Abb. 5.8 GAW-CO-Zeitreihe von Izana vor und nach Juni 2002

Problematisch an dieser Analyse ist jedoch, dass seit etwa dem Jahre 2000 eine Trendänderung im CO-Mischungsverhältnis auch an anderen GAW-Stationen, wie beispielsweise der Zugspitze, beobachtet und der zunehmenden wirtschaftlichen Entwicklung in Asien zugeschrieben wird (Gilge, 2006).

Um die Daten im Hinblick auf eine Überlagerung einer solchen Trendänderung zu untersuchen, wurde ein zweiter Datensatz von einem ähnlichen GAW-Observatorium vergleichend herangezogen. Geeignet erschien dafür das Mauna Loa – Observatorium (MLO) auf Hawaii. Die Daten sind ebenfalls aus der oben genannten Quelle verfügbar und werden ebenso wie die von Izana durch die NOAA/ESRL Global Monitoring Division bereitgestellt. Für die Situation am MLO werden qualitativ ähnliche, aber quantitativ schwächere Tagesgang-Effekte beschrieben wie für Izana (Kleissl et al., 2007; Fischer et al., 1998; Hahn et al., 1992).

In Tabelle 5.5 sind die Zentralwerte der Tages- und Nachtmessungen von Kohlenmonoxid der Messkampagnen MINATROC II, OCTA (beide an Izana) und MLOPEX II am MLO gezeigt (nach Fischer et al., 1998). Neben dem für CO im Mittel sogar leicht negativen Tagesgang am Mauna Loa fällt weiterhin die geringe Differenz zwischen Tages- und Nachtmessungen an Izana im Jahre 1993 auf, die im Vergleich zu MINATROC II nur etwa ein Viertel beträgt und durch die höheren Mischungsverhältnisse in der Nacht begründet ist. Die MLO-CO-Werte sind allgemein deutlich niedriger, was vor allem auf die abgelegene Position mit weniger synoptischen Lagen, die Spurengas-Ferntransporte hervorrufen, zurückzuführen ist.

Median der Kampagnen-Tagesgänge	Nacht (21:00 – 06:00UTC)	Tag (09:00 - 18:00UTC)	Differenz
MINATROC II 2002	80ppbv	91ppbv	11pbv
OCTA 1993	89ppbv	92ppbv	3ppbv
MLOPEX II 1992	66ppbv	64ppbv	-2ppbv

Tab. 5.5 CO-Mischungsverhältnisse verschiedener Messkampagnen für Tages- und Nachtmessungen

Besonders wertvoll für den Vergleich der GAW-CO-Daten im Hinblick auf den systematischen tageszeitlichen Verschmutzungseinfluss ist aber vor allem die Tatsache, dass am MLO weitgehend unverändert abendliche Probenahmen für den Datensatz herangezogen wurden. Von den insgesamt 1390 für den Zeitraum von November 1991 bis Dezember 2006 verwendeten validierten Daten liegen mehr als 98% zwischen 19:00UTC und 21:00UTC. Die Mittel- und Zentralwerte der Probenahmezeiten in den beiden Teilzeiträumen für Izana und Mauna Loa sind zusammenfassend in Tabelle 5.6 gegeben.

GAW-CO Probenzeit Mittel/Median	11/1991 bis 06/2002	06/2002 bis 12/2006
Izana	19:00/21:00UTC	15:00/15:00UTC
Mauna Loa	19:00/19:00UTC	20:00/20:00UTC

Tab. 5.6 Mittlere Zeiten der Probenahmen in den jeweiligen Betrachtungszeiträumen

In Abbildung 5.9 sind die analysierten GAW-CO-Messwerte von Mauna Loa vor und nach Juni 2002 mit separaten Regressionsgeraden eingetragen. Neben veränderten Trendlinienanstiegen scheint ebenso wie im Izana-Datensatz ein signifikanter Effekt das Jahr 2002 zu markieren.

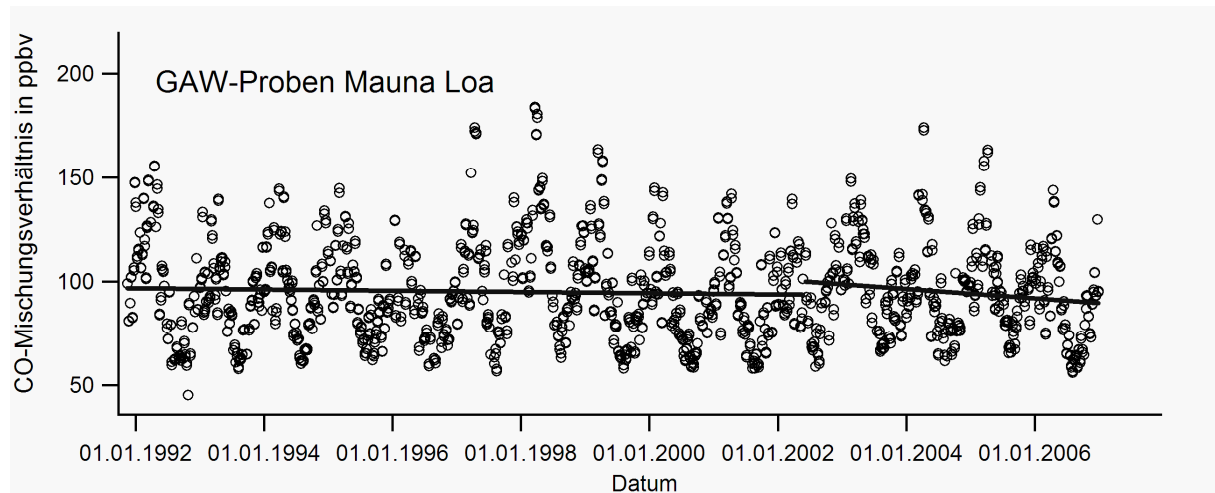


Abb. 5.9 GAW-CO-Mischungsverhältnisse am Mauna Loa - Observatorium vor und nach Juni 2002

Die vollständige Mittelung, jeweils über beide Zeiträume und für beide Datensätze, die in den Tabellen 5.8 bis 5.10 aufgeführt ist, scheint auf den ersten Blick einem besonderen tageszeitlichen Einfluss an Izana zu widersprechen.

arithmetische Mittel-GAW-CO	11/1991 bis 06/2002	06/2002 bis 12/2006	Differenz
Izana (ganzes Jahr)	106,1ppbv	105,5ppbv	-0,6ppbv
Mauna Loa (ganzes Jahr)	95,4ppbv	94,8ppbv	-0,6ppbv
Izana (Juli-August)	82,5ppbv	90,3ppbv	7,8ppbv
Mauna Loa (Juli-August)	69,2ppbv	71,6ppbv	2,4ppbv

Tab. 5.8 Mittelwerte der GAW-CO-Mischungsverhältnisse für verschiedene Zeiträume

Standardabweichung-GAW-CO	11/1991 bis 06/2002	06/2002 bis 12/2006	Differenz
Izana (ganzes Jahr)	24,9ppbv	21,3ppbv	-3,6ppbv
Mauna Loa (ganzes Jahr)	23,9ppbv	22,1ppbv	-1,8ppbv
Izana (Juli-August)	11,3ppbv	13,1ppbv	1,8ppbv
Mauna Loa (Juli-August)	8,1ppbv	9,6ppbv	1,5ppbv

Tab. 5.9 Standardabweichungen der GAW-CO-Mischungsverhältnisse

Median – GAW-CO	11/1991 bis 06/2002	06/2002 bis 12/2006	Differenz
Izana (ganzes Jahr)	104,7ppbv	102,7ppbv	-2,0ppbv
Mauna Loa (ganzes Jahr)	91,4ppbv	93,3ppbv	1,9ppbv
Izana (Juli-August)	84,5ppbv	88,2ppbv	3,7ppbv
Mauna Loa (Juli-August)	67,1ppbv	69,5ppbv	2,4ppbv

Tab. 5.10 Zentralwerte der GAW-CO-Mischungsverhältnisse

Die selektive Betrachtung der Sommermonate Juli und August zeigt jedoch ein anderes Bild. Die Probennahmen gegen 15:00UTC nach dem Juli 2002 ergeben im arithmetischen Mittel 7,8ppbv höhere CO-Mischungsverhältnisse als die nächtlichen Probennahmen im Vergleichszeitraum davor. Die Differenz zwischen den Vergleichszeiträumen ist damit mehr als dreimal so groß wie die des MLO-Datensatzes, der ebenfalls eine Trendumkehr für das Hintergrund-CO bestätigt. Die Standardabweichung der sommerlichen Izana-Messwerte von etwa 12ppbv relativiert die Signifikanz des tageszeitlichen Effektes wieder etwas. Auch fällt die Zentralwert-Differenz mit 3,7ppbv geringer aus als dies beispielsweise die CO-Tagesgangamplituden von MINATROC II etwa erwarten lassen.

In den Wintermonaten scheinen an Izana durch die Probennahmen am Nachmittag im Mittel eher leicht verringerte CO-Mischungsverhältnisse aufzutreten. Dies geht mit einer leichten Reduzierung der Streuung der Daten einher und mag in der dämpfenden Wirkung eingemischter Luft mit weniger variablen Mischungsverhältnissen aus tieferen Atmosphärenschichten, im Vergleich zu tageszeitlich unabhängigen Ferntransporten auf Stationshöhe, begründet liegen.

5.3 Quellen und Verteilungsmuster anthropogener Verschmutzungen in der Inselgrenzschicht

Ergänzend zu den bisherigen Abschätzungen und Diskussionen, die den Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzung auf die Messungen an Izana betreffen, sollen im vorliegenden Abschnitt Hintergründe zu den Quellen und der Verteilung von Spurenstoffen innerhalb der Insel-Grenzschicht gegeben werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Betrachtung der Stickoxide, die eine besondere Rolle sowohl für die in dieser Arbeit betrachteten photochemischen Fragestellungen, als auch als Indikator frischer anthropogener Luftverschmutzung spielen.

5.3.1 Charakterisierung der Messortumgebung und der Stickoxid-Quellen Teneriffas

Teneriffa ist eine der sieben kanarischen Hauptinseln und befindet sich ca. 400km westlich vom afrikanischen Kontinent. Sie hat mit ca. 2050km² etwa 25% der Fläche und mit ca. 800.000 Einwohnern (2002) rund 40% der Bevölkerung der gesamten Kanarischen Inseln. Zusätzlich stehen auf Teneriffa etwa 180.000 Betten für etwa 4.800.000 Touristen pro Jahr (2002) zur Verfügung, so dass sich etwa eine Millionen Menschen gleichzeitig auf der Insel befinden.

Die heimische Bevölkerung lebt zu einem großen Teil in den Ballungsräumen Santa Cruz – La Laguna (ca. 50%) im Nordosten Teneriffas und La Orotava – Puerto de la Cruz (ca. 20%) nördlich von Izana. Der Fremdenverkehr, der einen wesentlichen Wirtschaftsfaktor für Teneriffa darstellt, konzentriert sich besonders im Südwesten der Insel um Arona und Adeje mit ca. 3.600.000 Touristen und 140.000 Betten im Jahre 2002. Im Raum Valle de la Orotava - Puerto de la Cruz findet sich eine zweite, etwas kleinere touristische Hochburg, die 2002 ca. 1.000.000 Touristen mit 35.000 Betten beherbergte (Rodriguez et al. 2008).

Die Messstation Izana befindet sich auf einem Sattel am nördlichen Ende des Orotava-Tales, ca. 10km vom Stadtzentrum La Orotavas entfernt in 2360m Höhe über dem Meeresspiegel. Die Vegetation unterhalb der Station wird von einem Waldgürtel bestimmt, der sich von etwa 800m bis 2000m Höhe erstreckt. Er besteht zum größten Teil aus locker angeordneten kanarischen Kiefern (*pinus canariensis*) und einzelnen Wacholderbüschen (*juniperus cedrus*). Zwischen Waldgürtel und Messstation ist meist

nur spärlich mit Goldregen (*adenocarpus foliolosus*) und weißblühendem Ginster (*spartocytisus supranubium*) steppenartig bewachsener Boden anzutreffen (Schultz, 1996).

Eine Raffinerie und zwei ölbetriebene Kraftwerke befinden sich an der südöstlichen Küste der Insel. Zwei Flughäfen sind jeweils im Nordosten bzw. im Südwesten Teneriffas zu finden. Ein Seehafen gehört zum Großraum Santa Cruz de Tenerife. Im Norden und Nordosten von Teneriffa sind überwiegend landwirtschaftliche Betriebe und Obst-Plantagen zu finden. Jedoch ist auch hier der Straßenverkehr auf Schnellstraßen und im Ballungsgebiet am Fuße des Orotava-Tales als erhebliche Quellen für regionale Luftverschmutzung zu betrachten.

Die Verbrennung fossiler Rohstoffe, die auf Teneriffa im wesentlichen in den Bereichen Verkehr, Ölindustrie und Elektroenergieproduktion erfolgt, soll im Folgenden als Stickoxid-Quellen für Teneriffa genauer quantifiziert und abschätzungsweise der Verbrennung von Biomasse durch Waldbrände und den Emissionen des Bodens gegenübergestellt werden.

Die Elektroenergieproduktion Teneriffas wird im Wesentlichen durch die ölbetriebenen Kraftwerksstandorte Candelaria und Granadilla sichergestellt. Zusammen mit der Raffinerie ist ihre geographische Lage auf der Insel in Abbildung 5.5 dargestellt. Für Erzeugung von jährlich etwa 2,2GWh (Jahr 2000) Elektroenergie werden dabei ca. 520.000t Treibstoff verbraucht. Nach Angaben des European Pollutant Emission Register (EPER; <http://eper.eea.europa.eu/>) wurden im Jahre 2001 von den genannten Standorten etwa folgende Mengen NO_x emittiert:

Raffinerie:	0,8Gg NO ₂ äquiv.
Granadilla:	6,2Gg NO ₂ äquiv.
Candelaria:	2,3Gg NO ₂ äquiv.

Die Abschätzungen zu den NO_x-Emissionen im Transportwesen beruhen auf den statistischen Daten der kanarischen Energiebehörde (Estadísticas Energeticas de Canarias; www.gobiernodecanarias.org) für das Jahr 2000.

Im Straßenverkehr wurden danach etwa 270.000t Benzin, entsprechend 360.000m³ und 190.000t Diesel, entsprechend 225.000m³ verbraucht. Bei einem angenommenen durchschnittlichen Verbrauch von 10l/100km ergibt sich daraus bei 560.000 Kraftfahrzeugen eine täglich pro Kfz gefahrene Strecke von knapp 30km. Unter Verwendung der auf NO₂ bezogenen NO_x-Emissionsfaktoren für den Kraftverkehr Spaniens für das Jahr 2002 (EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook - 3rd edition October 2002, <http://reports.eea.europa.eu/EMEP/CORINAIR3/en/B710vs4.0.pdf>) und für PKW mit Otto- bzw. Diesel-Motor von jeweils etwa 13g/kg bzw. 12g/kg und LKW und Busse mit Dieselmotor von etwa 30g/kg ergeben sich bei einer aus der Verkehrsstatistik abgeleiteten Aufteilung von etwa 4:1 des Dieselverbrauchs PKW zu LKW bzw. Bussen folgende jährliche Emissionen:

PKW (Ottomotor):	3,5GgNO ₂ äquiv.
PKW (Dieselmotor):	1,8GgNO ₂ äquiv.
LKW + Busse (Dieselmotor):	1,1GgNO ₂ äquiv.

Der Straßenverkehr Teneriffas steuert somit ca. $6,4\text{GgNO}_2$ äquiv. zum jährlichen Emissionsbudget der Insel bei.

Im Jahre 2000 wurde an Schiff zwar mit etwa 957.000t Öl rund die doppelte Menge Treibstoff im Vergleich zum Straßenverkehr abgegeben, da Santa Cruz jedoch einen für den Schiffsfernverkehr bedeutenden Atlantikhafen besitzt, ist davon auszugehen, dass ein im Vergleich zum Straßenverkehr vernachlässigbarer Bruchteil davon im Bereich Teneriffas verbrannt wird.

Für den Flugverkehr gilt ähnliches. Mit 351.000t Treibstoff wurden etwa 75% der im Straßenverkehr Teneriffas verbrauchten Menge an den Flugverkehr abgegeben. Jedoch ist hier noch zu beachten, dass die Start- und Steigflugphase besonders energieintensiv und die zurückgelegten Strecken nicht die Längen wie im Schiffsverkehr erreichen. Dazu kann die Abschätzung hier durch die bekannte Zahl der Flugbewegungen konkretisiert werden. Der Nord- und der Südflughafen verzeichneten nach Angaben des Flughafenbetreibers AENA (<http://www.aena.es>) im Jahr 2002 etwa 24.400 bzw. 31.750 Starts und Landungen. Insgesamt waren davon etwa 37.500 Starts mit Flügen zu Fernzielen hauptsächlich auf dem europäischen Kontinent verbunden. Ein typisches Triebwerk für Flugzeuge mit einer Passagierzahl von etwa 150 Personen produziert etwa 40g/s NO_2 äquiv. während der Start- und Steigflugphase (ICAO Engine Exhaust Emissions Databank, <http://www.caa.co.uk>). Bei einer Steiggeschwindigkeit von 10m/s werden bis zur Höhe von Izana etwa 10kg NO_2 äquiv. produziert, so dass jährlich bis zu etwa $0,4\text{Gg}$ NO_2 äquiv. von Flugzeugen in die lokale Atmosphäre Teneriffas emittiert werden.

Die Emission von NO durch Böden ist stark von der Art des Bodens und dessen Wassergehalt abhängig. Die Abschätzung der Quellstärke für Teneriffa bezieht sich auf Untersuchungen von Otter et al. (1999) in der afrikanischen Savanne. Bei 5 Gew.-% Bodenwassergehalt kann danach von NO-Flüssen zwischen etwa 5 und $15\text{ng N}_{\text{äquiv}}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ausgegangen werden. Auf die Masse von NO_2 und die Fläche der gesamten Insel bezogen, würden sich damit Quellstärken von etwa 1 bis 3Gg/a . Die Maximalwerte der angegebenen NO-Flüsse liegen bei höheren Bodenfeuchten um etwa $30\text{ng N}_{\text{äquiv}}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ und sollten eine Grenzabschätzung mit 6Gg NO_2 pro Jahr ergeben. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass 64% der Fläche Teneriffas unterhalb von 1000m Meereshöhe und 35% zwischen 1000m und 2400m Meereshöhe, also etwa zwischen der Inversion und dem Stationsniveau von Izana liegen.

Nach Höllermann (1995) waren auf Teneriffa zwischen 1983 und 1991 im jährlichen Mittel etwa 850ha Waldfläche von Waldbränden betroffen. Wäre diese Waldfläche dabei vollständig abgebrannt, so hätte dies die Vernichtung für etwa 100.000t bis 200.000t Biomasse pro Jahr bedeutet. Eine grobe Übertragung der globalen Verhältnisse nach Andreae (1993) sowie Hao und Liu (1994) ergibt einen Emissionsfaktor von etwa $1,5\text{kg}$ produziertes NO_2 -Äquivalent pro Tonne verbrannter Biomasse, woraus $0,15\text{Gg}$ bis $0,3\text{Gg}$ NO_2 pro Jahr folgen würden. Eine Häufung der Waldbrände im Juli und August mit etwa 50% aller Feuer in diesen beiden Monaten überhöht die Abschätzungen für den Kampagnenzeitraum etwa mit dem Faktor 3. Es muss allerdings bei dieser Abschätzung zum Einen darauf hingewiesen werden, dass bei den meisten Bränden weit weniger als 50%, oft weniger als 20% der vorhandenen Biomasse verbrennen (Höllermann, 1995). Zum Anderen wird der größte Teil der von Waldbränden betroffenen Fläche in einzelnen großen Flächenbränden vernichtet, welche sich eher dekadisch als jährlich wiederholen. So wurden 85% der im oben genannten Zeitraum von 9 Jahren betroffenen Fläche von einem Flächenbrand innerhalb von 6 Tagen generiert. Im Verlauf von MINATROC II gab es keine Hinweise darauf, dass Waldbrände die Spurengas-Messungen beeinträchtigt hätten.

In Tabelle 5.11 ist eine zusammenfassende Übersicht der NO_x-Quellen mit deren abgeschätzter Quellstärke gegeben.

Stickoxid-Quelle auf Teneriffa	Jährliche NO _x -Produktion (in NO ₂ äquiv.-Masse)
Straßenverkehr	6,4Gg
Flugverkehr	< 0,4Gg
Raffinerie	0,8Gg
Kraftwerk Candelaria	2,3Gg
Kraftwerk Granadilla	6,2Gg
Böden (gesamte Insel)	1 bis 6Gg
Biomassenverbrennung	< 0,3Gg

Tab. 5.11 Übersicht der NO_x-Quellenabschätzung für Teneriffa

5.3.2 Strömungsmuster innerhalb der Inselgrenzschicht

Neben der Frage der Stärke der Quellen anthropogener Verschmutzung ist vor allem die der Verteilung der emittierten Spurenstoffe auf Teneriffa von Bedeutung. Dabei spielt die räumliche Lage der Quellen eine ebensolche Rolle wie die Strömungsmuster, welche die Ausbreitung bestimmen. Deshalb soll folgend auf die Charakteristik der Strömung unterhalb der Passat-Inversion Teneriffas, wo sich die Verschmutzungen primär ausbreiten, eingegangen werden. Das lässt als Nächstes einen Aufschluss über die Relevanz von Emissionen aus verschiedenen Teilen der Insel für Izana zu.

Eine mittlere Windverteilung an ausgesuchten Messpunkten ist für Abbildung 5.10 Höllermann (1982) entnommen. Sie zeigt anhand der Länge der Balken in den Windrosen die relativen Häufigkeiten der entsprechenden Windrichtungssektoren. Im Profildiagramm direkt rechts daneben sind für einzelne Stationen mittlere jährliche Windgeschwindigkeiten angegeben.

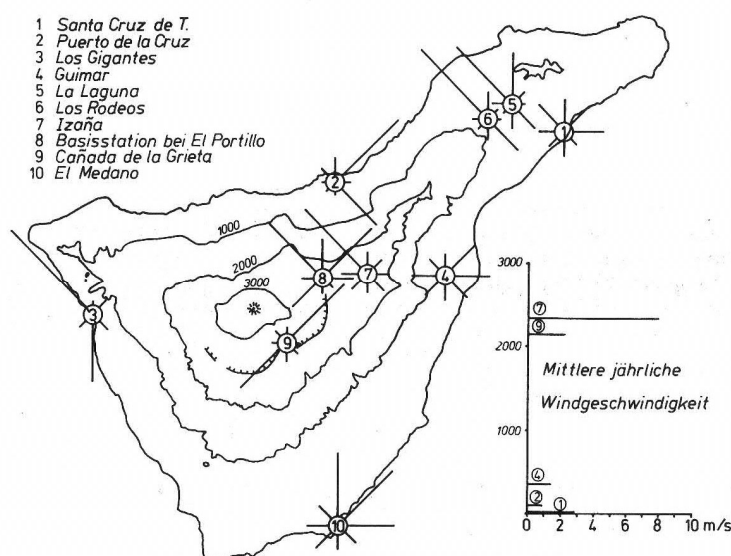


Abb. 5.10 Mittlere Windverteilung an ausgesuchten Messpunkten Teneriffas aus Höllermann (1982)

Charakteristisch ist hier zum einen die oberflächennahe synoptische Grundströmung (Nordost-Passat), die ihren Einfluss besonders an den Stationen Puerto de la Cruz (2), Guimar (4) und El Medano (10)

zeigen kann. Dies spielt eine wichtige Rolle für den Spurenstofftransport besonders innerhalb der südlichen Inselgrenzschicht. Typisch und wichtig für den Transport weiter nach Izana sind zum anderen aber kleinräumigere Windsysteme, welche eine orthogonale Windkomponente erzeugen. Dazu zählt insbesondere das thermisch getriebene Gebirgswindsystem, in Abbildung 5.10 etwa im Orotava-Tal südlich von Puerto de la Cruz (2). Das Land-See-Wind-System, erkennbar an den Windrosen von Santa Cruz (1), Guimar (4) und El Medano (10), führt verschmutzte Grenzschichtluft am Tage unterhalb der Inversion von der Insel weg und saubere Luft aus der maritimen Grenzschicht in Bodennähe zur Insel hin. Die orographische Kanalisierung der Strömung in Nordwest-Südost-Richtung, die im Aguere-Tal bei La Laguna (5) und Los Rodeos (6) zu sehen ist, ist zusätzlich bedeutsam, weil sie insbesondere Ventilation des Ballungszentrums La Laguna/Santa Cruz entscheidend prägt.

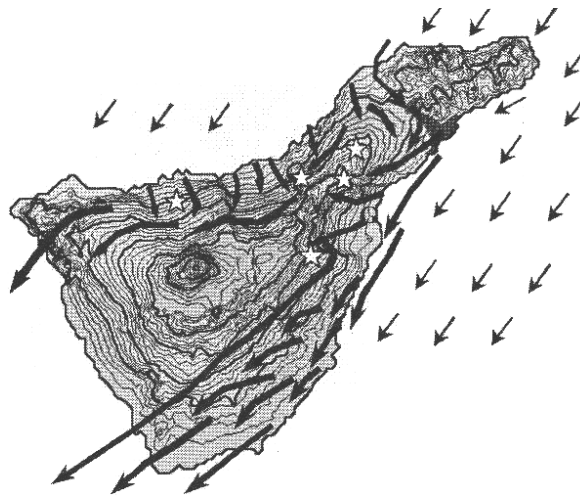


Abb. 5.11 Schema der Strömung innerhalb der Inselgrenzschicht nach Guerra et al. (2004)
(Die dünneren Pfeile zeigen die Passat-Anströmung, die dickeren Pfeile typische Wege verschmutzter Luftmassen unterhalb der Passat-Inversion.)

Deutlicher wird das typische Strömungsmuster innerhalb der Inselgrenzschicht noch in Abbildung 5.11 (nach Guerra et al., 2004). Die dünneren Pfeile stehen darin für die großräumige Passat-Anströmung der Insel. Die dickeren Pfeile geben typische Wege verschmutzter Luftmassen unterhalb der Passat-Inversion wieder. Das dem zugrunde liegende konzeptionelle Modell beruht dabei zum einen auf Messdaten (Bustos et al., 1998; Rodrigues, 1999) und zum anderen auf Strömungsmodell-Rechnungen (Marrero, 1995). Der Passatwind induziert demnach primär eine südwestwärts gerichtete Ausbreitung der Luftverschmutzungen, die im Nordosten Teneriffas emittiert werden. Die verschmutzte Luft steigt am Tage anschließend durch Hangwinde in höhere Lagen der Planetarischen Grenzschicht, soweit sie die als Sperrschicht wirkende Inversion noch nicht durchbricht. Die längeren Pfeile, weiter zur Inselmitte hin, markieren dabei die Linie, an der die Inversion das Inselgebirge berührt.

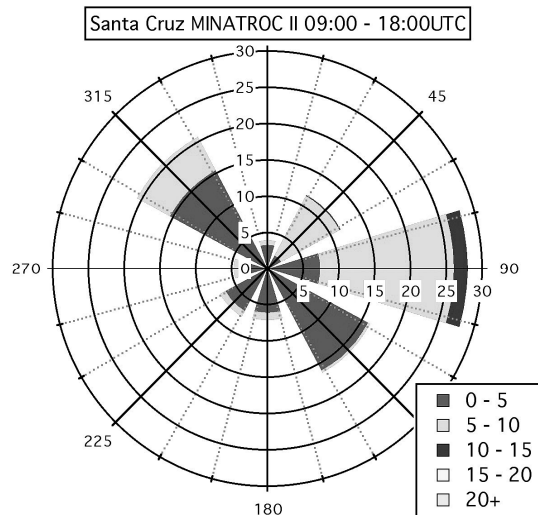


Abb. 5.12 Windverteilungsdiagramm für Santa Cruz während MINATROC II am Tage

Während MINATROC II entsprach die großräumige Strömungssituation weitgehend den Bedingungen des beschriebenen Musters. Der Nordost-Passat blieb relativ stabil. Der Bodenwind im Tal zeigte nur wenige Abweichung nach Nord und vereinzelt schwache Winde aus Nordnordwest, so dass im Wesentlichen von einem einheitlichen Strömungsmuster um die Orographie der Insel mit relativ geringen Windgeschwindigkeiten bis etwa 10m/s ausgegangen werden kann.

Abbildung 5.12 zeigt dazu das Windverteilungsdiagramm für Santa Cruz während der Tagesstunden des Kampagnezeitraumes. Dabei ist in Bestätigung des allgemein beschriebenen Strömungsmusters eine Häufung der nordwestlichen Kanal-Strömung, aber auch eine starke Überlagerung einer östlichen Seewindströmung zu erkennen. Wesentlich daran ist im Kontext der Betrachtungen dieses Kapitels dabei insbesondere die Ausbreitung der Verschmutzungen vom Ballungsraum Santa Cruz/La Laguna in Richtung Izana und der Tallagen unterhalb der Messstation oder aber der Austausch der verschmutzten Luft mit sauberer Luft über dem offenen Ozean.

5.3.3 Verteilung der anthropogenen Stickoxid-Emissionen

Die räumliche Lage von Raffinerie und Kraftwerken als Spurengasquellen war bereits in Abbildung 5.5 zu sehen. Im Zusammenhang mit dem beschriebenen Strömungsmuster zeigt sich darin, dass die Emissionen des Kraftwerks Granadilla allgemein kaum Einfluss auf die Spurengasmessungen an Izana haben. Anders ist es jedoch bei Raffinerie, Kraftwerk Candelaria und dem gesamten urbanen Ballungsraum Santa Cruz/La Laguna, deren Verschmutzungen zu den östlichen und südöstlichen Tallagen unterhalb IZANAs transportiert werden. Nördlich von Izana stellt außerdem der Ballungsraum Puerto de la Cruz/La Orotava eine wesentliche Quelle urbaner Luftverschmutzungen dar, die durch positive Überlagerung von Nordost-Passat und Hangwind am Tage von besonderer Relevanz für die Spurengasmessungen ist. Im Gegensatz zu diesen relativ kleinräumig positionierten Quellen stellt das Straßennetz Teneriffas eine langgestreckte netzförmige Linienquelle dar, deren Verteilungscharakter folgend beschrieben werden soll.

Wie in Abbildung 5.13 zu erkennen, umschließt ein ringförmiges Straßennetz die Insel und verbindet vor allem mit Autobahnen entlang der gesamten Südostflanke (TF-1) und im Norden (TF-5) zwischen Santa

Cruz und Puerto de la Cruz die größeren Städte. Abgesehen von den gebirgigen Randbereichen im Nordwesten und Nordosten Teneriffas liegt der größte Teil des Straßennetzes dabei in Höhenlagen unter 500m über Meeresniveau und nur wenige Kilometer von der Küste entfernt. Einige Straßen überqueren das zentrale Inselgebirge und führen dabei bis in etwas über 2300m Höhe.

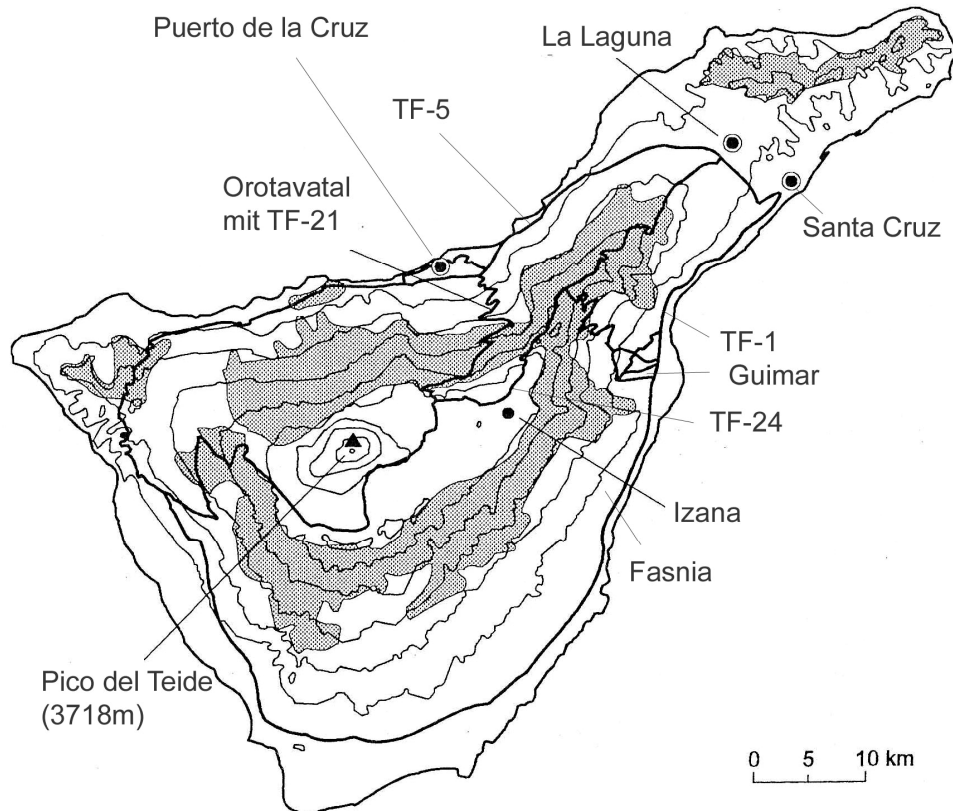


Abb. 5.13 Karte Teneriffas mit der Bezeichnung wichtiger Orte und Straßen (nach Schultz, 1996)

Die Abschätzungen zur Verkehrsdichte auf dem Fernstraßennetz von Teneriffa beruht auf Daten des Intituto Canario de Estadística (ISTAC) (<http://www.gobiernodecanarias.org/istac/estadisticas.html>) für das Jahr 1998.

Das Straßennetz Teneriffas hat eine Gesamtlänge von etwa 1000km Fern- und Landstrassen. Etwa 120 Straßenkilometer davon sind Autobahnen zuzuordnen. Im Mittel werden täglich von Einheimischen und Touristen auf der ganzen Insel mit Kraftfahrzeugen zusammen etwa 6.000.000km Fahrstrecke zurückgelegt. Etwa 3.500.000km davon entfallen auf den Fernverkehr. Der Rest wird innerhalb der Ballungszentren gefahren. Der Gesamtanteil von Lastkraftwagen bzw. Bussen liegt zwischen 4,6% und 8,4% (Quartile) mit einem Zentralwert bei 5,6%. Auf den Fernstrassen nahe Santa Cruz werden Verkehrsdichten bis etwa 150.000 Fahrzeuge pro Tag beobachtet.

Auf die Autobahn TF-1 (Santa Cruz de Tenerife - Los Cristianos, 72km) entfallen 32% der gefahrenen Fernverkehrskilometer der Insel. Ein ca. 10km langer Autobahnabschnitt liegt etwa zwischen den Abfahrten Guimar und Fasnia 12km ost-südöstlich von Izana. Inselfeitig der Autobahn konvergieren hier zum Messort hin die aufsteigenden Hangeinschnitte. Diese können bei Hangwind die Strömung zum Messort kanalisieren, so dass dieser Autobahnabschnitt bei schwachwindigen Strahlungswetterlagen eine ausgezeichnete Lage gegenüber Izana besitzt. Die etwa 32.000 Fahrzeuge (12% davon LKWs oder Busse), die diesen 10km langen Autobahnabschnitt täglich befahren, machen etwa 3,5% des

Kilometeraufkommens der Insel aus. In der Regel führt aber der Nordostwind die Kraftverkehrsemissionen des weiteren Autobahnabschnitts der TF-1 bis Santa Cruz ebenfalls in den Einflussbereich der für Izana maßgeblichen Hangströmung. Dieser ist nahe der Hauptstadt sehr dicht befahren und trägt etwa mit 11,5% zum Kilometeraufkommen Teneriffas bei.

Auf die Autobahn TF-5 (Santa Cruz de Tenerife - La Orotava, 37km) entfallen 24% der gefahrenen Fernverkehrskilometer der Insel. Der wiederum etwa 10km lange Autobahnabschnitt zwischen Santa Ursula und Los Realejos verläuft etwa in 11km bis 13km Entfernung nördlich von Izana und durchquert dabei den Fuß des Orotava-Tales, welches auf der Guimar entgegen gesetzten Hangseite einen wesentlichen Einzugsbereich der anthropogenen Verschmutzung auf der Insel darstellt. Die etwa 25.000 bis 45.000 Fahrzeuge (9% LKW oder Busses), die diesen Autobahnabschnitt täglich befahren, verursachen etwa 4% des Kilometeraufkommens von Teneriffa.

Wenig entfernt von der nördlichen bzw. südlichen Autobahn verläuft quasiparallel eine Landstrasse rund um die Insel, die insgesamt mit etwa 18% am Fahrzeugaufkommen der Insel beteiligt ist. Im Norden sind im genannten Einzugsbereich täglich etwa 15.000 Fahrzeugen (8% LKW oder Busse) unterwegs, im Süden sind es ca. 2.700 (5% LKW oder Busse). Jeweils tragen die Landstrassen so mit zusätzlich etwa 1,5% vom gesamten Fernverkehrsaufkommen zum Verschmutzungseintrag in den genannten Einzugsbereichen bei.

In Serpentina das Orotava-Tal hinauf führt die Landstrasse TF-21 (C-821) von La Orotava nach Granadilla (insgesamt 81km und 1% vom Gesamtverkehrsaufkommen). Die ersten 25km der Strecke, auf denen ein Höhenunterschied von 1400m (bis etwa 1650m Höhe über dem Meeresspiegel) überwunden wird, verlaufen praktisch längs des genannten nördlichen Einzugsbereiches von Izana und führen bis ca. 4km an die Station heran. Auf dieser Strecke sind täglich ca. 1.300 Fahrzeuge unterwegs (4% LKW oder Busse), die nur etwa 0,34% vom Kilometeraufkommen Teneriffas generieren können. Aufgrund der zunehmenden Nähe zur Messstation, zum Teil auch oberhalb der Passat-Inversion, ist dieser Teil des Inselverkehrs aber dennoch von besonderem Interesse. Zu beachten ist hier möglicherweise auch das veränderte Emissionsverhalten der Fahrzeuge in an- bzw. absteigendem Gelände.

Den Gebirgskamm von Nordosten in Richtung Izana allmählich aufsteigend, verläuft von La Laguna nach Portillo de la Villa (knapp 43km und 0,6% des Gesamtverkehrsaufkommen) die Landstrasse TF-24 (C-824). Diese ist von besonderem Interesse, da sie an der nächsten Stelle nur 320m entfernt und 100m tiefer gelegen am Messort vorbeiführt. 660 Fahrzeuge (7% LKW oder Busse) fahren im Mittel täglich an dieser Stelle entlang. Analog zu den bisherigen Überlegungen können hier etwa 500m der Straße nordöstlich dem nächstgelegenen Punkt, der sich westlich vom Messplatz befindet, als unmittelbarer Einzugs-Nahbereich der direkten Hangströmung angesehen werden. Dieser Strecke sind dann mit 330 Fahrzeugkilometern nur 0,0035% der Inselgesamtmenge zuzuordnen. Entscheidend ist hier aber das veränderte Ausbreitungsverhalten der Emissionen in unmittelbarer Nähe zu Izana. Deshalb wird diese Strasse anschließend bei Betrachtung zeitlich aufgelöster Stickoxid-Daten nochmals Beachtung finden.

Etwa 75% des Gesamtverkehrsaufkommens auf den Fernverkehrsstrassen Teneriffas sind bis zu dieser Stelle der Diskussion berücksichtigt worden. Die verbleibenden 25% verteilen sich auf die in größerer Entfernung von der Messstation befindlichen Randbereiche der Insel, welche in der Regel auch nicht in deren direktem Anströmungsbereich liegen.

Nicht erfasst wurden bei den bisherigen Betrachtungen, denen Verkehrszählungsdaten im Fernverkehr zugrunde liegen, jedoch die Emissionsverteilungen der urbanen Verkehrszonen. Der Vergleich der Daten zum verbrauchten Kraftstoff im gesamten Straßenverkehr Teneriffas mit denen der Verkehrszählung im Fernverkehr gibt eine Abschätzung des jeweiligen Kilometeraufkommens und der damit zugeordneten ungefähren Emissionsstärke. Dementsprechend ist jeweils etwa die Hälfte der Verkehrsemissionen dem Fern- bzw. Stadtverkehr zuzuordnen.

Die Verteilung der Aktivitäten in den Ballungsgebieten ist gut in der nächtlichen Beleuchtungssituation Teneriffas aus Satellitenperspektive in Abbildung 5.14 zu erkennen.

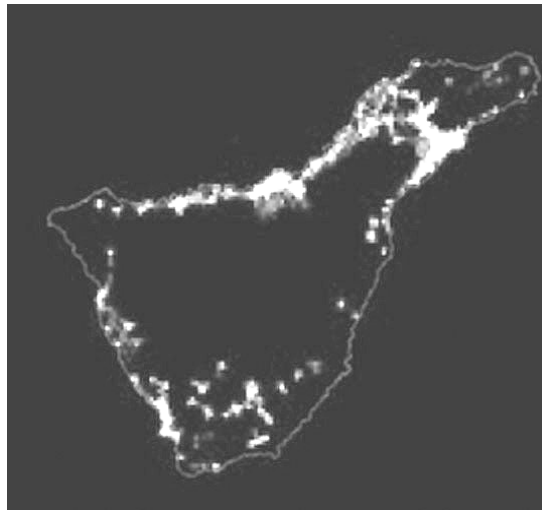


Abb. 5.14 Nächtliche Beleuchtung Teneriffas (aus <http://www.iac.es/proyecto/otpc/images/canary.jpg>)

Werden den Ballungsräumen Santa Cruz/La Laguna im Nordosten der Insel und Puerto de la Cruz/La Orotava nördlich Izanas Emissionsstärken in Relation ihrer relativen Einwohnerzahlen von 50% bzw. 20% zugeordnet, so kann die Verteilung der für Izana relevanten Straßenverkehrsemissionen (unter Bezug auf Tabelle 5.11) wie in Tabelle 5.12 zusammengefasst werden.

Straßenabschnitt bzw. Ballungsraum	Länge bzw. Einwohner	Anteil am Gesamtverkehrs-Kilometeraufkommen	Jährliche NO _x -Produktion (in NO ₂ äquiv.-Masse)
TF-1: Santa Cruz – Guimar	22km	5,8%	0,37Gg
TF-1: Guimar – Fasnia	10km	1,8%	0,11Gg
TF-5: Fuß des Orotava-Tales	10km	2%	0,13Gg
Anteil Ring-Landstrasse	42km	0,8%	0,05Gg
TF-21: Orotava-Tal	25km	0,2%	0,01Gg
TF-24: La Laguna – El Portillo	43km	0,3%	0,02Gg
Santa Cruz/La Laguna	432.000EW	25%	1,60Gg
Puerto de la Cruz/La Orotava	145.000EW	10%	0,64Gg

Tab. 5.12 Übersicht der NO_x-Quellenabschätzung für Teneriffa

Tabelle 5.12 zeigt deutlich die Dominanz der Emissionen der Ballungsräume gegenüber den Strassen. Im Zusammenhang mit der variablen Ventilationssituation wird aber auch quantitativ greifbarer, wie unterschiedlich sich die Spurenstoff-Verhältnisse an Izana auch bei vergleichbarer Einmischungsstärke darstellen können. Ein Eindruck von der prinzipiellen Vergleichbarkeit der Emissionsstärken auf der

Nord- bzw. Südseite des Inselgebirges wird schon bei der Betrachtung der Siedlungsgrößen gegeben, ist hier aber durch Abschätzungen zum Fernverkehr konkretisiert. Inwiefern Emissionen der jeweiligen Seite den Messort Izana tatsächlich erreichen, hängt neben der Hangströmung auch davon ab, ob die großräumige Anströmung einen bodennahen Transport nach Erreichen des Gebirgssattels zulässt oder ein direktes Abwehen des Hangwindes bewirkt.

Schließlich soll noch einmal anhand von Messdaten der Frage nachgegangen werden, in welchem Maße der Straßenverkehr im Nahbereich auf die Station einwirkt. Dazu werden in Abbildung 5.15 zeitlich höher aufgelöste Stickoxiddaten zusammen mit der Windrichtung für das Fallbeispiel des 20.07.2002 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich dabei neben dem in diesem Kapitel häufig diskutierten Tagesgang, der sich gleichermaßen in den 30min-Zentralwerten und den sekundlich aufgelösten Daten zeigt und damit die effektive Unterdrückung von Ausreißern durch Zentralwertbildung demonstriert, eine größere Zahl einzelner Peaks sowohl im NO_y , als auch im NO_x findet. Die deutliche Veränderung im Verhältnis der beiden Mischungsverhältnisse zugunsten des NO_x ist ein Beleg für die Nähe der Quellen. Die NO_x -Peaks haben Stärken in der Größenordnung einiger ppbv dauern wenige Minuten an. Die unverdünnten Emissionen von in Kraftfahrzeugen verwendeten Verbrennungsmotoren ohne Katalysator im mittleren Lastbereich liegt in der Größenordnung einiger Tausend ppmv (Baumbach, 1996). Der Vergleich dieser beiden Größenordnungen ergibt ein Verdünnungsverhältnis von 10^{-6} , was einer plausiblen zweidimensionalen Aufweitung der Abgasfahne von der Quelle zum Messort von Zentimetern auf Dekametern entspricht. Die Anzahldichte mit etwa 3 Peaks/h in den Vormittagsstunden entspricht etwa der Anzahldichte von Lastkraftwagen bzw. Bussen, welche die nahe gelegene TF-24 befahren. Zu dieser Zeit kam der Wind an Izana aus Nordwest, so dass die Emissionen dieser Strasse relativ ungestört innerhalb weniger Minuten die Station erreichen konnten. Mit Winddrehung in Richtung Nordost bis Ost gegen Mittag verschwinden vor allen die NO_x -Peaks, was die Lage von Strasse und Messort klar begründen kann, wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist.

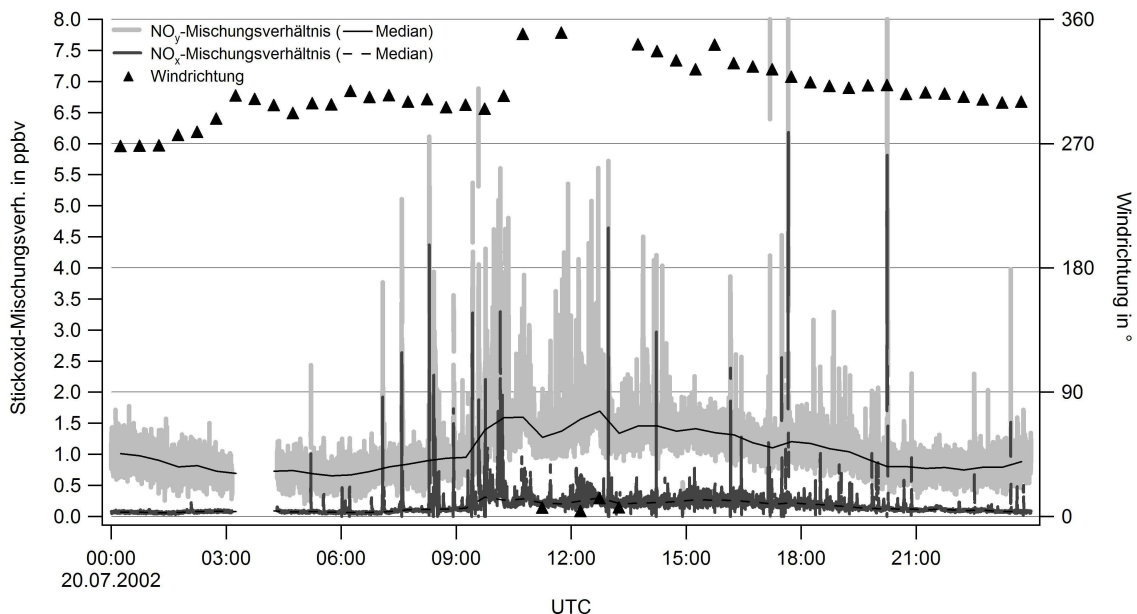


Abb. 5.15 Zeitlich höher aufgelöste Stickoxid-Mischungsverhältnisse und Windrichtung am Fallbeispiel

Das dargestellte Beispiel macht deutlich, inwiefern eine Separation von Quellen verschiedener Entfernungsbereiche an Izana möglich ist und erweitert das Verständnis dafür, in welcher Art verschiedene Quellen anthropogener Verschmutzungen auf den Messort einwirken.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen des Feldexperimentes MINATROC II am GAW-Izana-Observatorium (2360m MSL) auf Teneriffa dargestellt, diskutiert und ausgewertet. Der Datensatz vom 15. Juli bis zum 14. August 2002 enthält Messungen von Aerosolen, Spurengasen, Strahlungsgrößen und meteorologischen Parametern. Ziel der Arbeit war es, diesen besonders umfangreichen Datensatz bezüglich verschiedener Fragestellungen der troposphärischen Photochemie zu untersuchen und dabei insbesondere auch den Einfluss von Mineralstaub zu beleuchten. Dieser ließ sich besonders während einer sehr intensiven Sahara-Staubwolke studieren, welche die Messstation zwischen dem 28.07. und 31.07.02 passierte.

Verschiedene Spurengase zeigten signifikante Effekte während der Staubbelastung. Zu den auffälligsten Veränderungen waren die Abnahmen des O_3 - bzw. des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses von jeweils 65ppbv auf 35ppbv bzw. 1,7ppbv auf 0,6ppbv zu zählen. Weitere Spurengasreduzierungen in der staubbelasteten Luft betrafen mit etwas größeren Unsicherheiten NO_x und RO_x . Die Tages-Mittel der O_3 -, NO_x - bzw. H_2O_2 -Mischungsverhältnisse fielen während des Mineralstaub-Ereignisses jeweils um 33%, 35% bzw. 48%, während das Mittags-Maximum des RO_x -Mischungsverhältnisses verglichen mit den staubarmen Tagen um 47% abnahm. Die Herabsetzung der gemessenen Photolysefrequenzen war mit etwa 15% relativ gering und schien somit nur einen kleinen Anteil an einer potentiell veränderten Photochemie innerhalb der Mineralstaub-Wolke zu haben.

Die Frage nach der Höhe der Spurengas-Mischungsverhältnisse im Ursprungsgebiet der staubbelasteten Luft konnte jedoch im Rahmen von MINATROC II nicht endgültig geklärt werden. Dazu wäre es erforderlich, die Spurengassituation in den Quellgebieten besser zu kennen bzw. künftige Feldmesskampagnen ähnlicher Fragestellungen als Quasi-Lagrangesches-Experiment durchzuführen.

Das photostationäre Gleichgewicht des NO_2 - NO - O_3 - RO_x -Systems während MINATROC II stellte einen Schwerpunkt der Fragestellungen zur troposphärischen Photochemie in der Arbeit dar. Es wurde in der Datenanalyse deutlich, dass bis auf wenige Werte die Leighton-Verhältnisse Φ grundsätzlich weit über dem theoretischen Idealwert von Eins lagen. Auch die Berücksichtigung der Reaktion von NO mit Peroxiradikalen konnte allein die Abweichungen vom einfachen photostationären Gleichgewicht (PSG) im Allgemeinen bei weitem nicht erklären.

Es zeigte sich, dass für hohe NO_x -Werte, assoziiert mit relativ starken Verschmutzungen, sowohl die Variationen, als auch Mittelwerte der Leighton-Verhältnisse signifikant reduziert waren. Die Menge der Datenpunkte der Leighton-Verhältnisse in Abhängigkeit der Stickoxid-Mischungsverhältnisse $\Phi([NO_x])$ war dabei von zwei Einhüllenden, der Konstante $\Phi = 1$ und der Kurve des reziproken NO_x -Mischungsverhältnisses $\Phi \sim 1/[NO_x]$, eingeschlossen. Oberhalb von 400pptv NO_x lagen auch die Maxima der Leighton-Verhältnisse in der Regel unterhalb einer 150%igen Abweichung vom Idealwert. Unterhalb von 300pptv NO_x waren sehr viele Messpunkte gleichmäßig verteilt zwischen 200% und 400% Abweichung vom PSG.

Es waren keine signifikanten Korrelationen zwischen dem Leighton-Verhältnis und jeweils den Mischungsverhältnissen von O_3 , RO_x bzw. HNO_3 feststellbar, die über einen gemeinsamen Zusammenhang zu unterschiedlichen Verschmutzungsgraden hinausgingen. Zwischen Leighton-Verhältnis und dem Verhältnis NO_2/NO war hingegen eine deutliche Korrelation auszumachen, die auf

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

eine ursächliche Verbindung dieser Größe mit den Abweichungen vom PSG hindeutete. Es bleibt dabei jedoch offen, ob diese Abhängigkeit direkt von einer Verschiebung des NO_2/NO -Verhältnisses herührte, welche sich bei höheren NO_x -Werten weniger stark auswirkt oder ob zusätzliche Effekte eine Rolle spielen, die mit dem Maß der anthropogenen Verschmutzung korreliert sind.

Ein Zusammenhang von Mineralstaub-Belastung und PSG-Abweichung, mit ausgesprochen niedrigen Leighton-Verhältnissen, war während eines Neben-Mineralstaub-Ereignisses signifikant. Für das Haupt-Mineralstaub-Ereignis konnten aufgrund von Messausfällen nur weniger Leighton-Verhältnisse im unteren, aber nicht im minimalen Ergebnisbereich berechnet werden.

Halogenide als zusätzliche Oxidantien im Reaktionssystem konnten als Quellen der diskutierten Effekte ausgeschlossen werden. Potentielle Querempfindlichkeiten der NO_2 -Messung zu höheren NO_y -Komponenten erscheinen gemäß den getroffenen Abschätzungen als sehr unwahrscheinlich. Es konnte gezeigt werden, dass Ungleichgewichtseffekte außerhalb und innerhalb des Einlasssystems keinen entscheidenden Beitrag zur Erklärung der beobachteten hohen Leighton-Verhältnisse liefern. Ebenso konnten Offset-Fehler auch bei Messungen mit niedrigen NO_x -Werten die hohen Leighton-Verhältnisse und deren Abhängigkeit vom NO_x -Mischungsverhältnis nicht erklären.

Starke Schwankungen in den zeitlich höher aufgelösten Daten von NO , NO_2 und Φ zeigten sich besonders auf der Zeitskala weniger Minuten und konnten teilweise als Artefakte des Messverfahrens identifiziert werden. Die Verwendung von Zentralwerten bei der Datenreduktion erwies sich als geeignet zur Darstellung der Relationen in den aufgelösten Daten. Somit konnten auch Effekte der Zeitauflösung die festgestellten PSG-Abweichungen nicht begründen. Ein Vergleich mit den Mischungsverhältnissen während der OCTA-Kampagne 1993 an Izana zeigte, dass die dort beobachteten geringeren Abweichungen vom PSG mit Differenzen in den NO -Werten, die aufgrund eines älteren Messsystems im Bereich der Nachweisgrenze lagen, assoziiert waren.

Für tiefere Sonnenständen konnten mit dem Strahlungstransfermodell TUV (Version 4.1, Madronich & Flocke, 1998) etwa 25% niedrigere Photolysefrequenzen bestimmt werden, als bei den Messungen, was auf systematische Fehler der benutzten Filterradiometer im Rahmen ihrer Messungenaugigkeit verweisen könnte.

Der relative Gesamtfehler aus der Fortpflanzung der Einzelmessfehler für das Leighton-Verhältnis betrug 35%, was in guter Übereinstimmung mit der PSG-Abweichung bei hohen NO_x -Werten war. Insgesamt ergaben sich für den unwahrscheinlichen Fall der maximalen Fehleraddition Unsicherheiten in der Größenordnung von 150% bei NO_x -Mischungsverhältnissen über 200pptv und von 200% für NO_x -Mischungsverhältnisse zwischen 100pptv und 200pptv. Auch das Zusammenwirken mehrerer der diskutierten Einzeleffekte konnte somit die beobachteten starken Abweichungen vom angenommenen photostationären Gleichgewicht nicht vollständig erklären.

Eine weitere Suche nach möglichen zusätzlichen Oxidantien zum $\text{NO}_2\text{-NO-O}_3\text{-RO}_x$ -Reaktionssystem scheint angebracht, um die offene Frage des häufig nicht erfüllten photostationären Gleichgewichtes in Reinluftgebieten zu klären.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit bestand in der Analyse einer Boxmodellstudie mit dem MECCA-Chemie-Boxmodell und den Eingangsdaten von MINATROC II. Sie hatte das Ziel des Vergleiches von Simulation und Messung insbesondere bezüglich des Einflusses von Mineralstaub auf die Photochemie von HCHO, H₂O₂ und RO_x.

Die beobachteten RO_x-Mischungsverhältnisse konnten innerhalb des Toleranzfaktors 2 bezüglich der Messwerte reproduziert werden. Jedoch war die Variabilität der modellierten Werte viel geringer als die der beobachteten Mischungsverhältnisse. Die berechneten RO_x-Mischungsverhältnisse schienen unempfindlich auf Änderungen in den Eingangskonzentrationen der meisten Spurengase zu sein. Das galt jedoch nicht für H₂O und O₃, welche im Modell auf die gemessenen Werte festgelegt wurden. Obwohl die RO_x-Mischungsverhältnisse während des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses überschätzt wurden, konnte kein klarer Zusammenhang zur Anwesenheit des Staub-Aerosols nachgewiesen werden.

Die HCHO-Mischungsverhältnisse sind signifikant vom Modell überschätzt worden. Dies könnte wenigstens teilweise durch die Vernachlässigung der Trockendeposition erklärt werden. Die berechneten HCHO-Mischungsverhältnisse reagierten sehr empfindlich auf die Eingangskonzentrationen von Isopren und CH₃OOH. Beide Größen waren dabei großen Messunsicherheiten unterworfen.

Die Modellberechnungen wiesen darauf hin, dass die geschätzten CH₃OOH- und die beobachteten Isopren-Mischungsverhältnisse zu hoch gewesen sein könnten. Es ließ sich jedoch auch die Möglichkeit einer Unterschätzung der beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse nicht ausschließen.

Die beobachteten H₂O₂-Mischungsverhältnisse konnten nur dann mit dem Boxmodell reproduziert werden, wenn hierbei Trockendeposition berücksichtigt wurde. Jedoch wurden die H₂O₂-Mischungsverhältnisse auch unter Berücksichtigung der trockenen Deposition am Boden vom Modell für den Zeitraum des Sahara-Staub-Ereignisses stark überschätzt.

Eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten H₂O₂-Mischungsverhältnissen ergab sich hier durch das Hinzufügen von heterogenen Vernichtungsreaktionen am Mineralstaub für HO₂ und H₂O₂. Ein relativ niedriger H₂O₂-Akkommodationskoeffizient von $5 \cdot 10^{-4}$ war ausreichend, um die beobachteten H₂O₂-Mischungsverhältnisse während des Mineralstaub-Ereignisses zu reproduzieren.

Gute Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtung wurde auch durch die Berücksichtigung heterogener Vernichtung von HO₂ mit einem Akkommodationskoeffizienten von 0,2 erreicht. Wurde jedoch angenommen, dass H₂O₂ während der heterogenen Reaktion von HO₂ am Mineralstaub-Aerosol gebildet wurde, so musste die heterogene Bildung von H₂O₂ aus HO₂ durch zusätzliche heterogene Vernichtung von H₂O₂ mit einem höheren Akkommodationskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-3}$ kompensiert werden, um gute Übereinstimmung zwischen modellierten und beobachteten Werten zu erreichen.

Wird davon ausgegangen, dass die Messungen die Aufnahme von HO₂ bzw. H₂O₂ an Sahara-Staub-Aerosol klar widerspiegeln, so macht dies die Notwendigkeit von Laborstudien zur Aufnahme von HO₂ und H₂O₂ auf Mineral-Staub-Aerosol deutlich.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ein dritter Schwerpunkt der Arbeit lag in der Bestimmung der lokalen Netto-Ozon-Produktion während MINATROC II, was unter Nutzung der gemessenen Mischungsverhältnisse von NO, RO_x, CO und Wasserdampf sowie den gemessenen Photolysefrequenzen J(O¹D) erfolgte. Es wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, wobei einmal neben den direkten Messgrößen nur eine Annahme über die relative Zusammensetzung der Peroxiradikale verwendet wurde und zum anderen verschiedene Ausgangsgrößen durch Boxmodellergebnisse ersetzt wurden. Beide Ansätze lieferten Ergebnisse in guter Übereinstimmung.

Aufgrund relativ hoher NO-Werte an verschiedenen Tagen von MINATROC II war die durchschnittliche Netto-Ozon-Produktionsrate verglichen mit anderen Kampagnen bei Hintergrundbedingungen relativ hoch. Die durchschnittlichen täglichen Netto-Ozon-Produktionsraten betragen 0,15ppbv/h bis 3,7ppbv/h. Die korrespondierenden NO-Mischungsverhältnisse lagen zwischen 27pptv und 265pptv. Die Tagessummen der Zentralwerte der berechneten Tagesgänge der gesamten Messkampagne betragen für den Ozon-Produktionsterm 10,6ppbv und für die Ozon-Verluste durch Photolyse, die Reaktion mit OH bzw. die Reaktion mit HO₂ jeweils 2,1ppbv, 1,8ppbv bzw. 2,0ppbv. Die Netto-Ozon-Produktion belief sich damit im Mittel auf 4,8ppbv/Tag.

Die verringerten Mischungsverhältnisse von RO_x und NO während des Hauptstaub-Ereignisses reduzierten signifikant die berechneten Netto-Ozon-Produktionsraten, blieben jedoch positiv. Die mittlere Differenz zwischen Tagen mit und ohne Staubbelastung betrug 1,4ppbv/Tag. Dies ist etwa fünfmal weniger, als nötig wäre, um die beobachteten Differenzen im Ozon-Mischungsverhältnis durch verringerte Ozonproduktion in der Luftmassenhistorie zu erklären.

Die maximalen täglichen OH-Mischungsverhältnisse wurden in der Größenordnung von etwa 0,5pptv bis 1pptv abgeschätzt.

Die Frage nach der Netto-Ozon-Produktion unter echten Hintergrundbedingungen am Tage ließ sich mit den Daten von MINATROC II nicht beantworten, vornehmlich, weil an Izana photochemische Aktivität mit thermisch getriebener Einmischung von verschmutzter Grenzschichtluft gekoppelt ist. Die daraus folgende lokale Beeinflussung der Messungen kann im Grunde nur durch Flugzeugkampagnen umgangen werden.

Um die thermisch getriebene Einmischung lokaler anthropogener Verschmutzung nach Izana genauer zu verstehen und ihre Stärke zu charakterisieren, wurden verschiedene Untersuchungen im letzten Teil der Arbeit angestellt. Der antreibende fühlbare Wärmestrom an den Hängen unterhalb IZANAs konnte mit Maximalwerten im Tagesverlauf bis zu 500Wm⁻² abgeschätzt werden. Damit ergaben sich als typische Größenordnung der Mächtigkeit einer thermisch getriebenen hangaufgleitenden Schicht einiger Dekameter. Gezielte mikrometeorologische Messungen wären jedoch hilfreich, die Konvektionsmechanismen qualitativ und quantitativ genauer kennenzulernen.

Die Mischungsparameter, die aus den Radiosondendaten täglich für 11:20UTC bestimmt werden konnten, lagen zwischen -30% und 65% mit einem Zentralwert bei 17% in den staubarmen Luftmassen. An den Tagen des Haupt-Mineralstaub-Ereignisses deuteten die Mischungsparameter im Vergleich dazu auf weniger von lokaler Verschmutzung beeinflusste Messungen hin.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Methode der Mischungsparameter-Bestimmung aus Radiosondendaten wurde erweitert, um an geeigneten Tagen aus dem Wasserdampf-Verlauf auf den Tagesgang der Einmischungsstärke zu schließen. An den Tagen, an denen die großräumige Feuchteadvektion ausreichend gering erschien, konnten so maximale Mischungsparameter im Tagesverlauf zwischen 15% und 85% mit einem Mittelwert bei 45% bestimmt werden.

In der Gegenüberstellung von nächtlichen Messwerten und MATCH-Modellergebnissen, wurden die Hintergrund-Mischungsverhältnisse von NO_x zwischen 50 und 150pptv abgeschätzt.

Eine Analyse des GAW-Datensatzes der CO-Mischungsverhältnisse von Izana zeigte mit einer Erhöhung der Trendmessungen von einigen ppbv infolge der Verlegung der Probennahme von einem Nacht- auf einen Nachmittagstermin für die Messungen im Sommer die Relevanz der Problematik lokaler Verschmutzungs-Einmischung für Fragen des Spurengas-Monitorings.

Als wesentliche Stickoxidquellen auf Teneriffa konnten die Kraftwerke und der Straßenverkehr der Insel identifiziert werden. Die NO-Quellstärke des Bodens ist mit größeren Unsicherheiten behaftet, kann aber insbesondere bei höheren Bodenfeuchten unter Umständen an die vorgenannten Quellen heranreichen.

Weitere Studien mit gezielten Messungen zum Einfluss lokaler anthropogener Verschmutzungen auf Reinluftstationen scheinen lohnend, da MINATROC II entsprechend seiner ursprünglichen Zielsetzung für die Beantwortung vieler Einzelfragen zu diesem Thema messtechnisch nicht ausreichend ausgestattet war.

Abschließend kann die Messkampagne MINATROC II im Rahmen der vorliegenden Arbeit als ein erfolgreiches Feldexperiment charakterisiert werden, das eine große Zahl wertvoller Hinweise und einige wichtige ineinander greifende Erkenntnisse zu Grundlagenfragestellungen der troposphärischen Photochemie, zur Wechselwirkung von Mineralstaub und atmosphärischen Spurengasen sowie zur Problematik des lokalen anthropogenen Einflusses an Gebirgsobservatorien aufgezeigt hat.

Anhang

Diskussion der einzelnen Kampagnentage

Im vorliegenden Anhang soll eine ausführlichere Diskussion der einzelnen Kampagnentage mit Beschreibung jeweils relevanter Beobachtungen und Zusammenhänge gegeben werden. Schwerpunkte der Betrachtungen liegen hier auf der Analyse der Luftmassensituation und der Charakterisierung der lokalen meteorologischen Verhältnisse. Die graphischen Darstellungen der Rückwärtstrajektorien, der Radiosondenprofile und einer Auswahl bodengebundener Messgrößen folgen als Block mit jeweils einer Doppelseite pro Tag dem Text.

Die Trajektorien-Rechnungen wurden mit dem HYSPLIT-Modell Version 4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory; <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) und dem FNL-Datensatz ausgeführt. Es wurden für sechs äquidistante Ankunftsniveaus von 400 m bis 2400 m Höhe Rückwärtstrajektorien zum 12:00 UTC Termin jedes Tages gerechnet und im Vertikalplot zusammen mit der Mischungsschichthöhe des Transportmodells eingetragen. Drei Höhen-Niveaus wurden im Horizontalplot dargestellt und in der Diskussion gegebenenfalls mit zeitlich höher aufgelösten Trajektorien-Rechnungen für Izaña verglichen.

Die Darstellung der Vertikalprofile zeigt potentielle und fühlbare Lufttemperatur, Wasserdampf-Volumenmischungsverhältnis, Windgeschwindigkeit und -richtung sowie das Ozon-Mischungsverhältnis, soweit dies gemessen wurde, des jeweiligen Tages von 36 m (Höhe der aerologischen Station Santa Cruz) bis 3000 m über Meeresniveau. Neben den Messungen des 12:00 UTC Termins sind die Sondierungen der Vor- bzw. Folgenacht mit eingetragen, so dass eine Beurteilung der zeitlichen Entwicklung der Profile möglich ist. Weiterhin sind die bodengebundenen Messungen der entsprechenden Größen von Izaña in Stationshöhe im Profil zu finden. Der 30 min Mittelwert der Bodenmessungen, der dem Startzeitpunkt am nächsten liegt, ist durch einen Kreis mittlerer Größe symbolisiert, der vorherigere bzw. nachfolgende Mittelwert jeweils durch einen kleineren bzw. größeren Kreis, so dass auch hier ein zeitlicher Vergleich der Messwerte die Analyse erweitert.

Die jeweiligen Tagesgänge der ausgewählten bodengebundenen Messgrößen sind grundsätzlich als 30 min Mittel gegeben, zum Teil aber durch Minutenmittelwerte ergänzt. Wo angebracht sind die Plots durch die Eintragung der oberen und unteren Quartil-Kurve der gesamten Messkampagne erweitert. Damit wird eine Einordnung der jeweiligen Tagesgänge in die mittleren Kampagnenverhältnisse erleichtert.

Die Darstellung der meteorologischer Messgrößen an Izaña (Temperatur, Wasserdampf und Wind) ist durch Messgrößen aus der Grenzschicht der Insel ergänzt (Lufttemperatur und Bewölkung am Flughafen Los Rodeos, Schichtmitteltemperatur aus dem Druckverhältnis zwischen Santa Cruz und Izaña), so dass zusätzlich meteorologischen Informationen über den Quellraum der lokalen Verschmutzung für Izaña vorliegen. Die dargestellte potentielle Einstrahlung ist eine berechnete Größe, die eine Größenordnung der bewölkungsfreien kurzwelligen Einstrahlung auf den etwa 1:10 geneigten Nordwesthang des Orotava-Tales vermitteln soll.

Weiterhin lassen sich die dargestellten Größen einteilen in:

- Aerosol-Parameter :
 - o Teilchenzahldichte von Partikeln größer als 6nm und
 - o Aerosol-Volumendichte (mit Skalierungsfaktor 200 zur Erleichterung der Darstellbarkeit),

- Photolysefrequenzen:
 - o $J(\text{NO}_2)$ und
 - o $J(\text{O}^1\text{D})$,

- Mischungsverhältnisse photochemisch stärker beeinflusster Spurengase:
 - o NO_x ,
 - o Ozon,
 - o Peroxiradikale und
 - o Peroxide,

- Mischungsverhältnisse von Spurengasen, die photochemisch schwächer beeinflusst sind und als Tracer betrachtet werden können:
 - o NO_y und
 - o Kohlenmonoxid sowie

- abgeleiteter Größen:
 - o NO_z/NO_x als Maß des photochemischen Luftmassenalters,
 - o NO_2/NO und korrigiertes bzw. unkorrigiertes Leighton-Verhältnis als Maß der Abweichung vom photostationären Gleichgewicht und
 - o Netto-Ozon-Produktion (inklusive einzelner Produktions- bzw. Vernichtungsterme und der zum ersten Ozon-Messwert addierten Tagessummenkurve).

Die Messwerte der Peroxiradikale und Peroxide sind durch die Ergebnisse der Boxmodellierung ergänzt.

16.07.2002 (Dienstag)

Die synoptische Situation, die prägend für die luftchemischen Verhältnisse am ersten Kampagnentag ist, wird maßgeblich von einer großflächigen und stabilen Antizyklone über dem zentralen Atlantik geprägt. Auf ihrer gradientstarken Nordseite wird Luft nordamerikanischen und westatlantischen Ursprungs zügig über den Nordatlantik geführt und gelangt auf ihrer Ostseite entlang der Küste Westeuropas in den gradientarmen Südostbereich, der sie mit einer langsamen Südwest-Strömung zu den Kanaren bringt. Entsprechend werden die Trajektorien dicht beieinander innerhalb von zwei bis drei Tagen im großen Bogen quer über den Atlantik geführt, bevor sie Nordspanien und Portugal überstreichend weiter Richtung Teneriffa gelangen. Im vertikalen Trajektorienverlauf fällt dabei besonders das starke Absinken zwischen -72 und -48 Stunden auf, das nach einer kurzen Aufwärtsbewegung etwa 1500 m Höhenverlust innerhalb eines Tages ausmacht und alle gerechneten Höhengniveaus betrifft. Es erfolgt im Leebereich des Kantabrischen Gebirges und ist gewissermaßen die Voraussetzung dafür, dass Luft, die in größerer Höhe sehr schnell über den Atlantik transportiert wurde, die Stationshöhe erreicht. Die bis sieben Tage zurück gerechneten Trajektorien haben insbesondere für das 2000 m Ankunfts-niveau den Osten Kanadas als Ausgangsbereich.

Das Temperaturprofil zeigt eine Hauptinversion in etwa 900 m bis 1000 m Höhe, die zwar einen relativ scharfen, aber nicht sehr starken Temperatursprung zeigt. Weitere kleine Inversionen und Bänder erhöhter Stabilität sind sowohl oberhalb, als auch unterhalb der Hauptinversion ausgebildet. Insgesamt ist die Stabilität der unteren Atmosphäre dabei aber eher gering. Die Abtrennung einzelner Mischungs-räumen erfolgt zwischen diesen Bändern, wie auch das Wasserdampfprofil zeigt. Unterhalb der Hauptinversion deutet die genannte Strukturierung dort auf keine sehr stark ausgebildete konvektive Durchmischung zum Sondierungstermin. Die geringe Taupunktdifferenz in 600 m Höhe macht dabei das Vorhandensein von tiefer Nordstaubewölkung wahrscheinlich. Der Vergleich von Profil- und Stationsmesswerten weist aber ebenso wie Stufen quasikonstanter potentieller Temperatur und quasi-konstanten Wasserdampf-Mischungsverhältnisses zwischen 1000 m und 1500 m bzw. zwischen 1700 m und 2300 m auf stärkere konvektive Aktivität oberhalb der Hauptinversion hin. Der Vergleich der Profile mit denen von Vor- und Nachsondierung deutet auf keine starken advektiven Änderungen.

Tiefe Wolken bedecken besonders in der Morgen- und Mittagsstunden große Teile des Himmel über dem tief gelegenen Nordteil Teneriffas. Die ausgedehnte Staube-wölkung ist im METEOSAT-Bild ebenso zu erkennen, wie sie aus den Beobachtungsdaten der Flugwetterstation Los Rodeos hervorgeht. Die an der agrarmeteorologischen Station El Rincón nahe La Orotava für den Tag gemessene Einstrahlung liegt bei nur etwa 30% des maximal möglichen Tageswertes. Die Temperaturkurve von Los Rodeos zeigt Anstiege am Vormittag und nach etwa 13:00 UTC bei Bedeckungsgraden, die auf 3/8 bis 4/8 zurückgegangen sind. Trotz geringer Inversionsstärke sollte dadurch der konvektive Transport aus dem unteren Talbereich behindert und verzögert werden. Die meteorologischen Messdaten von Izaña deuten allerdings darauf, dass auch oberhalb der Wolkendecke große durch solare Einstrahlung erwärmte Hangflächen Konvektion auslösen konnte. Die Temperatur steigt zwischen 08:00 und 10:30 UTC zügig an. Ein Temperaturplateau bis etwa 16:30 UTC, das sich auch als Signal in den Windrichtungsdaten wiederfindet, zeigt, dass in diesem Zeitraum intensiver konvektiver Austausch stattfindet. Die Windgeschwindigkeit ist insgesamt recht niedrig und sollte bei nordwestlicher bis nördlicher Anströmung die Konvektion nicht behindern. Das Wasserdampf-Mischungsverhältnis steigt mit zunehmender Konvektion grundsätzlich an, lässt sich aber aufgrund der verschiedenen vertikalen Bänder im Feuchteprofil und deren zeitlicher Entwicklung quantitativ keiner genauen Ursprungshöhe zuordnen. Die Maximalwerte von etwa 10‰ belegt jedoch aufgrund sehr

geringer Feuchteadvektion, dass im Nachmittagsverlauf auch ein nicht unerheblicher Teil von Luft aus den unteren Talregionen zur Station gelangt. Das zeigen auch die Spurengas- und Aerosol-Tagesgänge.

Die Teilchenzahldichte erreicht gegen 14:30 UTC ein Maximum, das weit über der Kurve der Quartile liegt. Die Stickoxide sind zwischen 12:00 und 16:00 UTC deutlich erhöht und das Verhältnis NO_2/NO_x markiert diese als photochemisch relativ jung. Bei sehr hohen Peroxiradikal-Mischungsverhältnissen, die auf eine aktive Photochemie in der verschmutzten Grenzschichtluft hinweisen, liegt das korrigierte Leighton-Verhältnis nur knapp über dem Idealwert, wobei jedoch auf erhöhte Unsicherheiten für die NO_2 -Messung aufgrund von Kalibrationsproblemen am Kampagnenanfang hingewiesen werden muss. Die hohen NO - und RO_x -Mischungsverhältnisse sorgen für eine hohe errechnete Netto-Ozon-Produktions-Rate. Bei Werten um 2 ppbv/h wird eine interpolierte Tagessumme von ca. +15 ppbv erreicht. Die Schwankungen im gemessenen Ozon-Mischungsverhältnis liegen mit einer Spanne von etwa 55 ppbv noch weitaus höher. Da hier aber verschiedene Transporteffekte zum Tragen kommen, lassen sich die Schwankungen nur schwer mit der Ozonproduktion vergleichen. Prinzipiell muss angenommen werden, dass insbesondere die Mischung von stickoxidreicher Luft aus niederen Tallagen und Luft aus weniger belasteter Atmosphäre mit hohen Peroxiradikal-Mischungsverhältnissen zur besonderen Erhöhung der Netto-Ozon-Produktion führt. Im konkreten Fall, sind jedoch die hohen RO_x -Werte auch im Zusammenhang mit dem stark erhöhten Kohlenmonoxid als Vorläufersubstanz zu sehen, obwohl die Boxmodellierung dies nicht in der Masse wiedergibt. In den Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnissen spiegeln sich ebenfalls Transportphänomene, wie in den Ozon- und NO_y -Daten zu sehen ist. Kurz vor 10:00 UTC sind bei noch geringer Konvektion die Mischungsverhältnisse von CO und Ozon eher moderat. Die Luft, welche die Station aus der freien Troposphäre erreicht ist weitgehend unbelastet. Tiefere Luftschichten sind jedoch, wie auch die Trajektorienanalyse gezeigt hat, durch Ferntransport vom nordamerikanischen Kontinent schon zeitiger betroffen. Mit zunehmender Konvektion wird Luft dieser tieferen Schichten zunehmend in die Stationsumgebung eingemischt, so dass bereits gegen Mittag CO-Mischungsverhältnisse von knapp 200 ppbv gemessen werden. An NO_y -Werten von unter 2 ppbv wird deutlich, dass diese Verschmutzung keinen rein lokalen Charakter hat. Mit nachlassender Konvektion nimmt der Einfluss der genannten tieferen Luftschichten wieder ab, so dass gegen 21:00 UTC noch etwa 150 ppbv CO gemessen werden. Nun setzt jedoch der horizontale Luftmassenwechsel der freien Troposphäre im Niveau der Station ein, so dass plötzlich das Kohlenmonoxid gegen 22:00 UTC auf das Kampagnemaximum von etwa 290 ppbv ansteigt. In dieser Luftmasse sind auch wieder NO_y und Ozon deutlich erhöht. Außerdem lässt sich eine leichte Erhöhung des Aerosol-Volumens feststellen, was vermutlich in einer Zunahme größerer Russpartikel begründet liegt. Diese können Waldbrände in Quebec (Kanada) zwischen dem 05. und 09.07.02 als Quelle zugeordnet werden. Auffällig sind auch die insgesamt hohen Werte der Peroxide, die beim H_2O_2 grundsätzlich vom Boxmodell getroffen werden, bis der Luftmassenwechsel sie synchron zum CO bis über 4 ppbv ansteigen lässt. ROOH bleibt erwartungsgemäß von diesem Sprung unbeeinflusst und wird insgesamt vom Boxmodell weit unterschätzt.

17.07.2002 (Mittwoch)

Ähnlich wie schon am Vortag wird durch die Strömung auf der Nordseite einer stabilen Antizyklone südlich Grönlands Luft absteigend vom Nordatlantik bzw. vom nordamerikanischen Kontinent nach Osten geführt. Von dort gelangt sie im Strömungsbereich zwischen dieser Antizyklone und einem Gebiet tiefen Drucks oberhalb der Küste Nordwestafrikas weiter zu den kanarischen Inseln. Die

Trajektorien verlaufen für alle gerechneten Höhenstufen horizontal sehr ähnlich und reichen innerhalb von fünf Tagen bis deutlich nördlich 50° N. Sie überqueren dabei die Iberische Halbinsel und streifen die Britischen Inseln. Auffällig ist eine deutliche Verlangsamung der dabei betrachteten Luftpakete nach etwa zwei Tagen. Wird bis sieben Tage zurückgerechnet, so reicht die 2400 m Trajektorie bis dicht vor den amerikanischen Kontinent. Die potentiellen Temperaturen im Trajektorienverlauf zeigen insbesondere für die oberen Höhenstufen beim Erreichen der Iberischen Halbinsel starke Annäherung bei gleichzeitiger kleiner horizontaler Distanz. Ursache für diese Labilisierung ist eine Störung infolge des Überströmens des Kantabrischen Gebirges im Norden Spaniens. Zusammen mit der Einströmung kalter Luftmassen in allen Höhenschichten kann eine damit verbundene labile Umlagerung das Fehlen der Passatinversion im Temperaturprofil des Tages erklären. Der praktisch ohne Vertikalbewegung innerhalb von zwei bis drei Tage vor dem Eintreffen der Trajektorien verlaufende Transport verhindert außerdem die Ausbildung einer Absinkinversion. Die relativ geringe Mischungsschichthöhe unter den Trajektorien lässt den kontinentalen Einfluss West- und Südwesteuropas auf die Luftmassen gering erscheinen. Die unteren Höhengniveaus könnten jedoch dennoch beeinflusst sein und diesen Einfluss lokal konvektiv zur Station transportieren.

Das Temperaturprofil zeigt zwischen etwa 250 m und Stationshöhe praktisch einen isothermen Verlauf und variiert nur wenig zwischen 16°C und 19°C . Im Vergleich zur Vor- und Folgenacht ist keine qualitative Entwicklung zu erkennen. Der Wasserdampfverlauf zeigt entsprechend der fehlenden Passatinversion keine klar abgetrennten Mischungsräume über der Insel. Ein Feuchtemaximum bis etwa 500 m Höhe deutet dennoch auf Bewölkungsneigung und eine gewisse Abgrenzung dieses Höhenbereiches hin. Insgesamt ist die Windgeschwindigkeit im Profil gering, wobei das Inselgebirge in unterschiedlichen Höhen aus ganz verschiedenen Richtungen angeströmt wird. Der Vergleich der Stations- und Profilmesswerte weist insbesondere beim Wasserdampf und der Betrachtung dessen Tagesganges auf ausgeprägte Konvektion hin.

Mäßige Staubewölkung, wie sie im METEOSAT-Bild und von der Station Los Rodeos beobachtet wird, tritt im nördlichen Staubereich des Inselgebirges auf. Sie kann die Einstrahlung darunter etwas reduzieren, so dass an der agrarmeteorologischen Station El Rincón nahe La Orotava in der Tagessumme etwa 70% vom theoretischen wolkenlosen Maximum gemessen werden. Die Konvektion von der Nordseite wird dadurch nur wenig beeinträchtigt und der Konvektionsbeginn nur etwas verzögert. Die Temperatur steigt in Los Rodeos somit recht gleichmäßig bis Mittag um 6 K an, erreicht dann bei verstärktem konvektivem Austausch ein Plateau und überschreitet ihr Maximum gegen 15:00 UTC. An Izaña wird im Temperaturverlauf etwa ein bis zwei Stunden vorher ein Plateau beobachtet. Es weist markante Variationen auf, deren Struktur sich im konvektionsbeeinflussten Wasserdampfverlauf wieder findet. Dieser zeichnet sich durch sehr niedrige Mischungsverhältnisse in den Morgen- und Abendstunden und eine sehr starke Überhöhung, bis nahe an die Mischungsverhältnisse der unteren Inselgrenzschicht, dazwischen aus. Unter Beachtung der horizontalen Feuchtefelder findet dies keine Erklärung in advektiven Änderungen. Somit wird daran die extreme Stärke der Einmischung von Luft aus der planetaren Grenzschicht der unteren Inselregionen in die Messortatmosphäre an diesem Tage deutlich.

So lassen sich auch die ungewöhnlich hohen Stickoxid-Werte erklären, die um das Konvektionsmaximum gegen 14:00 UTC beobachtet werden. Der Wind kommt an der Station hauptsächlich aus südöstlichen Richtungen, so dass auch davon auszugehen ist, dass die verschmutzte Luft ihren Ursprung in dieser Inselregion hat. Aufgrund technischer Störungen sind leider nur wenige Stickoxid-Messungen während der Hauptkonvektionszeit verfügbar. Auffällig ist die aus-

gesprochen große Differenz des sich im NO_z/NO_x -Verhältnis darstellenden photochemischen Luftmassenalters. Die ebenfalls recht hohen NO_y -Mischungsverhältnisse in den Morgen- und Abendstunden um 1,5 ppbv sind entsprechend stark photochemisch gealterter verschmutzter Luft zuzuordnen, wohingegen der lokale Verschmutzungseintrag photochemisch sehr jung ist. Das Ozon-Mischungsverhältnis liegt in der verschmutzten Hintergrundluft mit etwa 80 ppbv konstant relativ hoch. Unter Konvektionseinfluss, geht es deutlich zurück, was mit den geringeren Messwerten im Ozonprofil konsistent ist, aber im Widerspruch zu der mit hohen NO -Mischungsverhältnissen berechneten Netto-Ozon-Produktion steht. Dieser liegen allerdings auch die modellierten und vermutlich überschätzten Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse zugrunde, entsprechende Messwerte sind während der Konvektionszeit leider nicht verfügbar. Es fällt jedoch auf, dass in der verschmutzten Hintergrundluft in den frühen Morgenstunden sehr niedrige RO_x -Werte gemessen werden. Zu Zeiten des konvektiven Verschmutzungsmaximums wird ein Leighton-Verhältnis nahe 1 registriert, wobei wie am Vortag auf mögliche Fehler bei der NO_2 -Messung hingewiesen werden muss. Aerosol-Teilchenzahl und -Volumen zeigen einen konvektionsbedingten Tagesgang und die Peroxid-Mischungsverhältnisse verlaufen sehr flach und weichen weitgehend vom Boxmodell ab. Zwischen 16:00 und 18:00 UTC tritt eine der seltenen Situationen auf, in denen H_2O_2 kleiner Mischungsverhältnisse besitzt als ROOH . Über den restlichen Tag hinweg liegen beide Größen jedoch auch vergleichsweise dicht beieinander. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid schwankt zwischen etwa 150 ppbv und 210 ppbv mit etwas abfallender Tendenz. Da auch besonders hohe Messwerte in den frühen Morgenstunden eindeutig von Konvektion unbeeinflusst sind, liegt wie bereits am Vortag Ferntransport verschmutzter Luftmassen nahe. Grosse Waldbrände in Quebec, die im Einzugsbereich der Rückwärtstrajektorien liegen, sind dabei als Quelle anzusehen. Die Transportzeit der Luftmassen liegt dabei in der Größenordnung von ein bis zwei Woche.

18.07.2002 (Donnerstag)

Ein schwaches Tiefdruckzentrum bleibt quasistationär über den Kanarischen Inseln, während sich in der Umgebung die Gradienten im Isohypsenfeld kontinuierlich verringern. Diese Konstellation führt in besonderem Maße für die höheren gerechneten Trajektorien durch Windreduzierung zu deren Verkürzung und damit einem de facto Wechsel der Luftmassen von nordamerikanisch kontinentaler zu lokal atlantischer Prägung. Die für 12:00 UTC gerechnete 2400 m Trajektorie bleibt dabei während der fünf zurückliegenden Tage deutlich innerhalb eines 500 km Radius um Teneriffa, wohingegen die 800 m Trajektorie im gleichen Zeitraum noch bis Irland reicht. Die Verhältnisse in den unteren Trajektorienniveaus ähneln bezüglich Annäherung der potentiellen Temperaturen und den damit verbundenen Effekten labiler Umlagerung denen des Vortages. In den oberen Niveaus lässt die advektionsarme Situation keine Änderungen in der thermischen Schichtung der Atmosphäre zu. Auf die Vertikalbewegungen der Trajektorien hat die beschriebene Umstellung wenig Einfluss.

Entsprechend ist ähnlich zum Vortag die thermische Stabilität der unteren Troposphäre gering, wie im Temperaturprofil zu erkennen. Gleiches gilt für das Wasserdampfprofil und die Strömungssituation. Auch der Vergleich von Profil- und Stationsmesswerten fällt insbesondere unter Beachtung des weiteren Tagesganges vergleichbar aus.

Die beobachtete Bewölkung ist sehr gering und kaum beeinträchtigend für die Ausbildung von Konvektion. Die registrierte Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón liegt dabei nahe dem theoretisch maximal möglichen Wert. Entsprechend steigt die Temperatur im Tal zügig an

und erreicht schon gegen 12:00 UTC ihr Maximum etwa 4 K bis 5 K über der Schichtmitteltemperatur. Typisch verhält sich auch die Temperatur auf Izaña, die zwischen 08:00 und 12:00 UTC ansteigt, gegen 10:00 UTC konvektionsbedingt leicht ihren Anstieg ändert und sich im Verlaufe des Nachmittags infolge starken konvektiven Ausgleiches nur noch fluktuierend ändert. Ausgehend von Hintergrund-Mischungsverhältnissen um 1‰ bis 2‰ nimmt der Wasserdampf, von Advektion unbeeinflusst, ab 10:00 UTC deutlich zu. Er erreicht gegen 12:00 UTC ein Plateau bei etwas 10‰ und erlangt anschließend mit ca. 14‰ sein Maximum nahe dem mittäglichen Talgrenzschicht-Mischungsverhältnis von etwa 16‰. Schließlich fällt er bis 21:00 UTC wieder auf den Hintergrundwert ab. Dadurch werden sehr scharf die Konvektionszeiten markiert. Der Wind erreicht zwischen 12:00 und 18:00 UTC sein konvektionsbedingtes Minimum, wobei er vollständig von Süd auf Nord dreht und zum Konvektionsmaximum sogar deutlich aus Nordost kommt. Dies entspricht der Modellvorstellung eines Bergwind-systems mit thermisch angetriebener Strömungskonvergenz über dem Nordostkamm des Inselgebirges und gleichzeitig aktiven Aufwindströmen an Südost- und Nordwesthang. Nach 18:00 UTC setzt sich mit zunehmender Windstärke die freie troposphärische Strömung aus Westnordwest durch.

Die Aerosolwerte sind durch den konvektiven Transport deutlich erhöht, liegen aber bei Nordströmung etwas unter den Werten des Vortages bei südlichen Aufwindkomponenten. Die NO_y -Mischungsverhältnisse liegen dahingegen noch über den Messwerten vom Vortag und sind ebenso wie die NO_x -Messungen mit weniger Datenlücken als am Tag zuvor behaftet. Der Vergleich mit den Vortagswerten für das Verhältnis zwischen NO_z und NO_x erscheint während der Nacht plausibel, wohingegen er während des Tages unverständlich paradox wirkt. Bei dem hohen identifizierten Einmischungsgrad frisch anthropogen verschmutzter Luft sollten die NO_x -Werte weitaus höher liegen. Ihr niedriges Niveau, bei gleichzeitig hohem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre und damit verlustreicher Ozonphotolyse, begründet den errechneten Netto-Ozon-Verlust, der sich in der Tagessumme jedoch nur auf etwa $-2,5$ ppbv beläuft. Diese geringe Änderung liegt in der Schwankungsbreite der Ozon-Messwerte nach einem Luftmassenwechsel am frühen Morgen und konvektivem Einfluss im Tagesverlauf und lässt sich somit kaum verifizieren. Die gemessenen Mischungsverhältnisse der Peroxidradikale liegen sowohl weit über der oberen Quartil-Kurve, als auch über den Boxmodell-Ergebnissen. Die Peroxide liegen nahe beieinander und sind relativ hoch. Sie werden vom Tagesverlauf wenig beeinträchtigt und weisen recht große Differenzen zu den Boxmodell-Ergebnissen auf. Die Werte des Leighton-Verhältnisses liegen um 2 bis 3. In den Mischungsverhältnissen des Kohlenmonoxids zeigt sich ein erster Abwärtssprung gegen 02:00 UTC, der den Luftmassenwechsel von nordamerikanisch-kontinentale Beeinflussung auf lokal-atlantischen Einfluss anzeigt. Der erneute Anstieg am Vormittag lässt sich durch konvektive Einmischung von Luft aus geringeren Höhen erklären. Dort hat der Luftmassenwechsel noch nicht stattgefunden. Mit Konvektionsabnahme fallen die CO-Mischungsverhältnisse allmählich wieder auf das Hintergrundniveau ab.

19.07.2002 (Freitag)

Die zügige Entwicklung und Verlagerung eines wenige Tage zuvor nahe der Kanarischen Inseln gelegenen Tiefdruckgebietes sorgte für eine mittelfristige Strömungsumstellung und zwischenzeitlich auf Stationshöhe einfließende Afrikaluft an diesem Tag. Die Betrachtung der über den Tagesverlauf gerechneten Trajektorien verweist auf einen Wechsel von Atlantikluft zu Afrikaluft in Stationshöhe während der Vormittagsstunden und zurück zur Atlantikluft gegen Mitternacht. Die MATCH-Profile zeigen oberhalb von etwa 2000 m eine kontinuierliche Zunahme des Afrika-CO-Tracers im Tagesverlauf. Die Trajektorienrechnungen der Ankunfts-niveaus unterhalb der Stationshöhe machen

ebenso wie die MATCH-Profile den fortgesetzten Einstrom von Luftmassen aus West- und Südwesteuropa deutlich. Der vertikale Trajektorienverlauf deutet auf Mischungsschichteneinfluss für die 800 m Trajektorie im Bereich Spaniens hin, wo zu dieser Zeit Waldbrände für einen verstärkten Spurengaseintrag in die Atmosphäre sorgten.

Die Inversion im Temperaturprofil hat im Vergleich zur Vornacht im unteren Bereich an Schärfe abgenommen. Dafür erstreckt sie sich strukturiert in mehreren Schichten vertikal sehr mächtig von etwa 800 m Höhe bis praktisch zum Stationsniveau. Dies legt nahe, dass die Station an diesem Tag möglicherweise auch von der konvektiven Einmischung des Hangbereiches dicht unterhalb abgeschnitten ist. Der Vergleich von Stations- und Profilmesswerten bekräftigt diese Annahme durch gute Übereinstimmung der Werte von Wasserdampf, Staudruck und Ozon sowie durch eine auffällig starke diabatische Überhöhung der Stationstemperatur, die auf das Fehlen des konvektiven Ausgleiches deutet. Weiterhin ist die Differenz der Windvektoren von Station und freier Anströmung im Tages- und Nachtprofil auffallend ähnlich. Eine geringe Taupunktdifferenz in 800 m Höhe legt die Ausbildung von Staubewölkung im Luvbereich des Inselgebirges nahe.

Bereits am frühen Morgen kann hohe Bewölkung über der Station beobachtet werden, die am Vormittag langsam zunimmt und am Nachmittag den Himmel milchig bedeckt. Zusätzlich behindert tiefe Bewölkung unterschiedlicher Stärke die Erwärmung im Tal, so dass bereit um 11:00 UTC das Temperaturmaximum von nur 20°C an der Station Los Rodeos erreicht wird. An der agrarmeteorologischen Station El Rincón werden dennoch etwa 70% der maximal möglichen Tagessumme der Globalstrahlung registriert. Auch der Verlauf der Temperatur auf Izaña ist bewölkungsbedingt beeinflusst, wird aber dafür weniger stark durch Konvektion gedämpft, so dass trotz relativ hoher Windgeschwindigkeit die genannte relativ hohe Differenz zum Temperaturprofil möglich ist. Das Wasserdampf-Mischungsverhältnis steigt allmählich an, bleibt aber insgesamt sehr niedrig, so dass der Verlauf auch nicht auf konvektiven Feuchtetransport nach dem Radiosondierungstermin hindeutet. Die Verläufe von Windgeschwindigkeit und -richtung sind keinen konvektionstypischen Tagesgängen unterworfen.

Gleiches gilt für die Tagesverläufe der Teilchenzahl und des NO_y -Mischungsverhältnisses. Dahingegen können Veränderungen, die zwischen 06:00 und 09:00 UTC im Wasserdampf, im NO_2/NO_x -Verhältnis, im Ozon und im CO zu beobachten sind als Anzeichen für den beschriebenen Luftmassenwechsel mit stärkerem kontinentalen Einfluss gedeutet werden. Besonders auffällig ist das hohe NO_2/NO_x -Verhältnis mit entsprechend hohen NO_y -Mischungsverhältnissen um 1,3 ppbv in den frühen Morgenstunden, das auf stark gealterte anthropogen verschmutzte Luft hindeutet, was gut zum zeitgleich erhöhten Ozon passen könnte. Die NO_y -Werte bleiben im weiteren Tagesverlauf etwa auf gleichem Niveau und sinken damit auf tageszeitübliche Werte, wodurch bei leicht zunehmenden NO_x -Werten das NO_2/NO_x -Verhältnis deutlich abnimmt. Der bewölkungsbedingte Einbruch in den Photolysefrequenzen zeigt sich auch in geringen Peroxiradikal-Mischungsverhältnissen. Dadurch bleibt die lokale Netto-Ozon-Produktion bis auf einen Ausreißer auch bei Werten unter 0,5 ppbv/h. Integriert über den Tag ergibt dies dennoch etwa 4 ppbv Ozonzunahme. Wollte man die erhöhten Ozon-Werte in den Morgenstunden, die etwa 20 ppbv über denen am Mittag liegen vereinfachend einer entsprechenden Ozonproduktion zuordnen, so wäre 5 Tage Prozessierung anzunehmen, was deshalb besonders interessant erscheint, da es sich hier um eine lokal relativ ungestörter Luftmasse zu handeln scheint. Die Verläufe der Peroxide weichen deutlich von den Boxmodellergebnissen ab, obwohl zumindest um die Mittagsstunden die Größenordnung von ROOH getroffen ist. Sowohl H_2O_2 , als auch ROOH steigen ab etwa 20:00 UTC deutlich an, was seine Erklärung in dem zweiten angenommenen Luftmassenwechsel des

Tages finden könnte. Dazu würde auch der Verlauf des Kohlenmonoxid passen, das zwischen etwa 07:00 und 20:00 UTC erhöht ist, wie dies stärkerer kontinentale Einfluss erwarten lässt.

20.07.2002 (Samstag)

Ein kleines Tiefdruckzentrum, das sich zwei bis drei Tage zuvor in der mittleren Troposphäre direkt über den Kanarischen Inseln befand, bevor es sich nordostwärts verlagernd auflöste, führte auf seiner Westseite die Luft vom östlichen Nordatlantik und von Südwesteuropa nach Süden, die nun von der kräftigen Südwestströmung zwischen einer neuen sich von Norden nähernden Zyklone und dem stabilen Hochdrucksystem über Nordafrika nach Teneriffa verlagert wird. Diese Konstellation ist relativ kurzlebig, so dass sie nur einen Übergangszustand in einer mittelfristigen Strömungsumstellung darstellt. Sie entwickelt sich jedoch langsam genug, so dass gleichzeitig über den Tag hinweg relativ stabile Luftmassenverhältnisse vorliegen. Die Trajektorienrechnungen zeigen in allen Höhenniveaus Luftmassentransport aus Richtung Nordatlantik und Südwesteuropa. Der vertikale Trajektorienverlauf und die Verlauf der potentiellen Temperaturen weist auf stabiles Absinken ohne vertikale Umlagerungen oder signifikanten Mischungsschichtannäherung über dem Atlantik hin. Jedoch reicht die 800 m Rückwärtstrajektorie 5 Tage vor Eintreffen an der Station bis über die Iberische Halbinsel. Dort können am 15.07. und 16.07.2002 aus Satellitendaten Waldbrände identifiziert werden. Die MATCH-Analyse bestätigt das Trajektorienbild, indem sie in Bodennähe eine deutliche Erhöhung des westeuropäischen CO-Tracers zeigt.

Die Temperaturinversion ist mit einem Temperatursprung von 8 K auf nur 80 m Höhe besonders scharf ausgeprägt. Die Gesamterstreckung der Inversion reicht dabei auch nur von 1200 m bis 1300 m. Oberhalb der Inversion sind nur geringe advektive Veränderungen zu beobachten. Unterhalb der Inversion sind die Profiländerungen flächenerhaltend, was auf ausschließlich konvektive Umlagerungen zurückzuführen ist. Der Wasserdampfverlauf zeigt zwei durch die scharfe Inversion besonders gut getrennte homogene Mischungsräume. Eine geringe Taupunktdifferenz deutet auf Staubewölkung an den Nordhängen Teneriffas. Der Wind ist bis zur Stationshöhe eher gering, wobei eine deutliche Abnahme der Windgeschwindigkeit in der freien Troposphäre gegenüber der Vornacht zu beobachten ist. Jedoch erstaunt die starke Abweichung beim Vergleich zwischen Profil und Stationswind, wobei der Windvektorvergleich grundsätzlich eher konvektionstypisch ausfällt. Der Vergleich der Wasserdampf-Werte von freier Troposphäre, planetarischer Grenzschicht und Station lässt grob auf 0 und 30% konvektiv eingemischte Grenzschichtluft im Tagesverlauf schließen.

Die tagesgemittelte Einstrahlung an der Station El Rincón bei La Orotava liegt nur etwa 15% unter dem möglichen Maximalwert. Der Temperaturanstieg an Izaña erfolgt recht zügig nach Einstrahlungsbeginn, erreicht aber schon gegen 10:00 UTC ein Plateau bei etwa 19°C. Die Wasserdampf-Mischungsverhältnisse sind nachts gering und steigen gleichmäßig zwischen 08:00 und 16:00 UTC an. Beides lässt sich mit zunehmender Konvektion ab etwa 09:00 UTC in Übereinstimmung bringen. Das synoptische horizontale Feuchtefeld zeigt Gradienten nur senkrecht zur Inselanströmung, so dass der Wasserdampfanstieg tatsächlich konvektiv bedingt sein sollte. Die Windrichtung weist ebenfalls konvektionstypisch eine Nord-Spitze zwischen 11:00 und 14:00 UTC beim Windgeschwindigkeitsminimum auf. Das NO_z/NO_x-Verhältnis geht mit zunehmender Konvektion von Werten um 10 auf Werte um 5 zurück. Die Aerosol-Teilchendichte zeigt eine Konvektionsspitze um 16:00 UTC. Die Konvektionsindikatoren Teilchendichte, Stickoxiden und Ozon scheinen jedoch nicht vollständig konsistent zu sein. In der Aerosol-Volumendichte ist eine leichte Anhebung zu beobachten. Das NO_y-

Mischungsverhältnis verläuft ab 10:00 UTC relativ dicht entlang der Kurve des oberen Quartils, wohingegen NO_x nahe der unteren Quartil-Kurve eher niedrige Werte aufweist. Die Verläufe von H_2O_2 und ROOH werden vom Boxmodell schlecht reproduziert, wobei die Größenordnung beim H_2O_2 stimmt, nicht aber der Tagesgang. Beim ROOH ist das Modell etwa Faktor 4 zu niedrig. Zwischen etwa 10:00 und 18:00 UTC erfolgt eine Annäherung der Messwerte von H_2O_2 und ROOH. Dies ist auch etwa die Zeit der Erhöhung der Aerosol-Volumendichte. Eine fast konstante Netto-Ozon-Produktionsrate wird während der photochemisch aktiven Zeit mit NO -konformen Peaks vor allem zwischen 09:00 und 14:00 UTC beobachtet. Die Tagessumme der Ozon-Produktion liegt bei ca. 5,5 ppbv. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid zeigt einen deutlichen Tagesgang, der stärker ist, als die Konvektion dies normal erwarten lassen würde.

21.07.2002 (Sonntag)

Trotz der relativ wenig geänderten großräumigen synoptischen Lage, die durch zwei antizyklonale und einen dazwischen liegenden zyklonalen Wirbel im Gebiet zwischen 20° N und 50° N bzw. 60° W und 20° E bestimmt wird, führt die Annäherung des Sattelpunktbereiches südwestlich der Zyklone zu instationären Luftmassenverhältnissen an den Kanarischen Inseln. So wechselt die 5-Tages-Rückwärts-trajektorie auf Stationshöhe ihre Prägung im Tagesverlaufe von nordatlantisch auf westafrikanisch-kontinental. Jedoch weist die Betrachtung eines Ensembles von Trajektorien mit Variation der Anfangsbedingungen darauf hin, dass die genannte Zuordnung mit großen Unsicherheiten behaftet ist.

Im Temperaturprofil ist eine scharfe Inversion zwischen 1300 m und 1600 m zu erkennen, die sich klar von den Inversionen der Vor- bzw. Folgenacht abhebt. Die Existenz einer ausgeprägten Sperrschicht wird vom Wasserdampfprofil unterstrichen. Es zeigt eine gute Durchmischung der Planetarischen Grenzschicht. Die geringe Taupunktdifferenz in Inversionsnähe weist gleichzeitig auf das Vorhandensein von Staubewölkung hin. Qualitativ kann der Überhöhung des Stationsmesswertes über dem Wasserdampf-Profil Konvektion zum Sondierungstermin zugeordnet werden. Der Vergleich von Tages- und Nachtprofilen weist aber auch stärkere Advektionseinflüsse aus. Der gemessene Stationswind legt beim Vergleich mit dem Windprofil zum Sondierungstermin bereits eine beträchtliche Impuls- und Energie-Einmischung aus der Grenzschicht nahe. Der weite vertikale Übergangsbereich im Wasserdampf-Mischungsverhältnis, der sich von der Inversion bis zur Stationshöhe erstreckt, macht allerdings eine Quantifizierung der Grenzschicht-Einmischung durch die Inversion hindurch problematisch.

Die Tagesplots sind beginnend mit den Vormittagsstunden schwierig zu interpretieren, da sich konvektive und advective Einflüsse überlagern. Starke Staubewölkung bis zum Mittag in 800 m bis 1000 m Höhe sollte anfangs die Konvektion noch behindern. Ein rascher Temperaturanstieg an der Station Los Rodeos mit einem Temperaturmaximum bei reduzierter Bewölkung weist jedoch auf das Einsetzen der Konvektion im Tal noch vor 12:00 UTC hin. Der Temperaturverlauf an Izaña ist vergleichsweise flach. Die relativ hohe Windgeschwindigkeit bis zum Vormittag und einsetzende Kaltluftadvektion, wie auch im Temperaturprofil zu erkennen, dürften dafür ursächlich sein. Ein Minimum der Windgeschwindigkeit und eine typische Winddrehung auf Nord kurz vor 12:00 UTC sind meteorologische Indikatoren für ausgeprägte Konvektion. Der Tagesgang im Wasserdampf, dessen Maximum deutlich in den Nachmittagsstunden liegt, kann aber nicht eindeutig dem Konvektionseinfluss zugeordnet werden, da die im horizontalen Feuchtefeld überstrichenen Gradienten in der Größenordnung der beobachteten Schwankung liegen. Die starken Schwankungen in der Windgeschwindigkeit

finden hier keine schlüssige Erklärung. Eine messtechnische Störung kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Die tagesgangbedingten Abweichungen von Aerosol-Teilchenzahl, Stickoxiden und Ozon sind weitere Indikatoren für mäßige bis starke Konvektion. Im Gegensatz zur Konvektionsannahme aus den Bewölkungsdaten setzt diese jedoch bereits am frühen Vormittag ein. Die Mischungsverhältnisse von NO_y sind insgesamt hoch und verlaufen tagesgangtypisch sehr nahe entlang der oberen Quartil-Linie. Gleiches gilt für die Mischungsverhältnisse von Ozon. Die gemessenen Peroxiradikale sind ebenso wie Wasserstoffperoxid luftmassenspezifisch erhöht. Das hohe RO_x -Maximum weist auf eine sehr aktive Photochemie hin. Das ist konsistent zu den Erwartungen aus den gemessenen Photolysefrequenzen und den Wasserdampf-Mischungsverhältnissen. In den abgeleiteten Größen für den photostationären Zustand und die Netto-Ozon-Produktion sind keine Besonderheiten auffällig. Die Netto-Ozon-Produktion folgt im Wesentlichen dem Tagesgang von NO und RO_x . Der starke Tagesgang im Kohlenmonoxid, mit vergleichsweise niedrigen Werten in den frühen Morgenstunden, einem ungleichmäßigen Anstieg, einem Maximum deutlich nach Konvektionsmaximum und einem erneuten Anstieg in der Nacht, ist aufgrund der schwierigen Luftmassensituation an diesem Tag schwer zu erklären.

22.07.2002 (Montag)

Ähnlich wie am Vortag ist die synoptische Gesamtsituation durch keine schnellen Veränderungen geprägt. Die langsame Verlagerung einer Zyklone westlich der iberischen Halbinsel nach Norden und eine damit verbundene allmähliche Ausweitung einer Antizyklone über Nordafrika in Richtung Südwesten vergrößert jedoch die Entfernung des Strömungssattelpunktbereiches zwischen den steuernden Antizyklonen und den Kanarischen Inseln. Infolgedessen ist die Luftmasse, die in Stationshöhe Teneriffa erreicht entsprechend deutlicher afrikanisch-kontinental geprägt als am Tag zuvor. Die Trajektorienanalyse zeigt dies nun auch neben der 2400 m Rückwärtstrajektorie für die 2000 m Rückwärtstrajektorie. Die oberen Trajektorien weisen über Mauretanien und Mali deutliche Mischungsschichtannäherungen auf, was sich auch in den Spurengasverhältnissen widerspiegeln wird. Außerdem kreuzen sich die potentiellen Temperaturverläufe der oberen Trajektorien im Rückwärtsverlauf. Damit sind in der Luftmassenhistorie labile Umlagerungen und vertikale Mischung oberhalb der Inversion begründet.

Im Temperaturprofil ist eine Verstärkung der Inversion durch die kontinental geprägte Afrikaluft deutlich zu erkennen. Die Inversion erstreckt sich von etwa 1100 m bis 1700 m Höhe. Das Wasserdampfprofil ist unterhalb der Inversion gut durchmischt und weitgehend stationär. Oberhalb der Inversion ergeben sich jedoch relativ deutliche Schwankungen innerhalb der vergangenen 12 Stunden. Entsprechend weist der Vergleich der Stationsmesswerte mit den Profilmesswerten zwar zum Sondierungstermin noch auf geringe Konvektion hin, lässt sich aber bedingt durch advective Variationen nicht zur weiteren Quantifizierung über den Tag hinweg heranziehen. Eine geringe Taupunktdifferenz unterhalb der Inversion lässt bei Nordost- bis Nordströmung auf das Vorhandensein von Staubewölkung an den Nordhängen Teneriffas schließen. Die geringe Abweichung des Stations- vom Profilverwind weist auf geringe Konvektion bzw. deren vertikale Beschränkung bis wenige hundert Meter unterhalb der Station zum Sondierungstermin hin.

Bewölkungseinfluss behindert den Beginn der Konvektion nur am frühen Vormittag. Die Temperaturanstiege im Tal und an Izaña verlaufen fast synchron und eine Verringerung des Anstieges

gegen 10:00 UTC mit gleichzeitiger Zunahme der Temperaturfluktuationen deutet auf das Einsetzen der Konvektion. Gleichzeitig sind Hinweise für Konvektion in den Zeitreihen von Windgeschwindigkeit, Stickoxiden und Kohlenmonoxid besonders deutlich. In den frühen Morgenstunden zeugen hohe Werte von Kohlenmonoxid und NO_y bei niedrigen NO_x -Werten vom Zustrom gealterter anthropogen beeinflusster kontinentaler Luft. Diese wird jedoch noch vor Konvektionsbeginn durch stärker maritim beeinflusste Luft abgelöst, die sauberer und feuchter ist.

Ein weiteres Luftmassen-Ereignis mit kontinental stark beeinflusster Luft folgt in den Nachmittags- und Abendstunden, nachdem die konvektive Einmischung von Grenzschichtluft bereits stark abgeklungen ist. Die meteorologischen Messwerte sind zwischen 14:00 und 20:00 UTC davon ebenso betroffen, wie die Messwerte von Aerosol-Volumendichte, Ozon, Stickoxiden, Wasserstoffperoxid und Kohlenmonoxid. Die Netto-Ozon-Produktion erreicht dabei neben einem NO-bedingten Peak am Vormittag ihr Maximum und das Leighton-Verhältnis geht von 3 auf 2 zurück. Außerdem nähert sich das Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnis sehr stark dem praktisch unbeeinflussten Mischungsverhältnis von ROOH an. Der erwähnte Peak in den Stickoxid-Mischungsverhältnissen am Vormittag zeichnet sich in einem besonders hohen Leighton-Verhältnis von etwa 5 aus und besitzt mit einem NO_2/NO_x -Verhältnis von etwa 1 ein sehr geringes photochemisches Alter.

23.07.2002 (Dienstag)

An diesem Tag schreitet der Luftmassenwechsel von zentraler Atlantikluft zu tropischer Afrikaluft vertikal betrachtet nach unten zunehmend voran. Er kann sich dabei in der planetarischen Grenzschicht jedoch noch nicht durchsetzen. Bestimmend für diese Lage sind zwei Antizyklogen, die in den 850 hPa Reanalysekarten identifiziert werden können. Das ausgedehnte und ältere Hochdruckgebiet südlich von Island wandert dabei allmählich weiter ostwärts und sorgt in Bodennähe weiterhin für Nordatlantik-Einfluss. Über dem südlichen Marokko bildet sich jedoch eine neue Antizyklone, die oberhalb der Passatinversion kontinental geprägte Afrikaluft absteigend aus der mittleren Troposphäre heranzführt. In den Rechnungen der 5-Tage-Rückwärtstrajektorien wird dies besonders deutlich. Die oberen Höhenstufen sind bereits 2 bis 3 Tage zuvor kontinental geprägt und reichen bis Mali bzw. Algerien zurück. Die Luftmasse ist dabei etwa 2000 m bis 4000 m abgesunken. Für die 1600 m Trajektorie zeigt sich eine auffällige Annäherung an die modellierte Mischungsschichthöhe über Mali und Mauretanien in etwa 3000 m Höhe, die möglicherweise eine Erklärung für den beobachteten Tagesgangverlauf verschiedener Spurengase liefern kann.

Im Profilverlauf ist eine besonders starke Inversion zwischen 900 m und 1700 m Höhe zu sehen. Ihre Zunahme im Vergleich zum Vortag ist in direktem Zusammenhang mit der oberhalb der planetarischen Grenzschicht einfließenden Warmluft aus Afrika zu betrachten. Die Inversion teilt mit einer potentiellen Temperatur-Barriere von 22 K effektiv die untere Troposphäre, was sich besonders markant im Wasserdampfverlauf widerspiegelt. Die eingetragenen Profile der Vor- und Folgenacht zeigen neben der Entwicklung zu einer Inversionsverstärkung vor allem die anhaltende Stabilität dieses Zustandes. Eine Verschärfung der Inversionsunterkante zur Nacht hin wird besonders in den Verläufen von Temperatur und Staudruck deutlich und verweist auf die Wirksamkeit der Inversionsbarriere. Unterhalb der Inversion zeigen die quasikonstanten Verläufe von Wasserdampf und potentieller Temperatur über einer ca. 150 m mächtigen wärmeren Bodenschicht die Einheitlichkeit des Mischungsraumes an. Bei niedrigen Windgeschwindigkeiten kann kein starker horizontaler Austausch der Grenzschichtluft erfolgen. Froude-

Zahlen, die im gesamten Profilvergleich deutlich unter 1 liegen, lassen keine signifikante dynamische Überströmung der Gebirgskämme erwarten, was die Ausbildung von Staubewölkung begünstigt.

Da vergleichsweise ungestörte Einstrahlung und thermisch geringere Stabilität oberhalb etwa 1300 m vorliegen, ist davon auszugehen, dass in diesem Bereich der aufgeheizte Gebirgshang unterhalb der Station hangnahe Konvektion besonders begünstigt. Die Stationsmesswerte von Wasserdampf, Staudruck, Impuls und potentiellen Temperatur passen unter Berücksichtigung der am Vormittag erfolgten diabatischen Strahlungserwärmung sehr gut zu den Messwerten der Radiosonde zwischen etwa 1300 m und 1600 m Höhe. Dies legt nahe, dass ein erheblicher Anteil der lokal an der Station beprobten Luft aus diesem Höhenbereich stammt. Die geringe Strömungsgeschwindigkeit im Stationsniveau begünstigt dies. Deutlich wird an den Messungen aber auch, dass kein signifikanter Anteil der Luft die Inversion thermisch getrieben durchbricht. Der direkte Vergleich der Windvektoren von Stations- und Radiosondenmessungen zeigt zudem nochmals, dass sich der WSW-Wind der freien Troposphäre am Mittag nicht gegen die Konvektionsströmung aus N durchsetzen kann.

Die kumulative Einstrahlung lag an der agrarmeteorologischen Station El Rincón bei etwa 60% des maximal möglichen Wertes, was in Übereinstimmung mit den Betrachtungen zur nördlichen Staubewölkung steht. Am Flughafen Los Rodeos wurde gleichmäßig über den Tag hinweg ein Wechsel von Sonnenschein, lockerer und dichter Bewölkung in etwa 900 m bis 1000 m Höhe beobachtet. Die Temperatur in Los Rodeos steigt recht gleichmäßig mit etwa 0,7 K/h bis zum Maximum, das etwa 2 K unter der Schichtmitteltemperatur von 24°C etwa ein bis zwei Stunden nach Sonnenhöchststand erreicht wird. Dieser Verlauf dokumentiert die Beibehaltung des Konvektionsmodes ohne Mischungsschicht-Durchbruch. Die Temperatur an Izaña zeigt den einstrahlungsbedingten Beginn des Anstieges über das Nachtniveau kurz vor 08:00 UTC. Das fällt zeitlich mit Anstiegen von Stickoxiden und CO zusammen. Dies deutet auf leicht beginnenden konvektiven Austausch mit der weiteren Stationsumgebung bzw. die Zunahme der Spurenstoff-Quellstärke vor allem durch Straßenverkehr hin. Kurz vor 10:00 UTC stoppt der Temperaturanstieg und geht mit signifikanten Änderungen im Wasserdampf, Wind, Aerosol, Ozon und CO einher. Mit einer Winddrehung leicht über die Nordrichtung hinaus, scheint konvektionsbedingt ein verändertes Strömungsschema wirksam zu werden. Deutlich wird dies auch im zeitlichen Verlauf des Wasserdampfes. Durch einen sehr gradientarmen Verlauf der horizontalen synoptischen Feuchtefelder im Bereich der Kanarischen Inseln können auch die insgesamt niedrigen Wasser-Mischungsverhältnisse im Vergleich mit dem vertikalen Wasserdampfprofil als Konvektionsindikator dienen. Allerdings weisen die abendlichen Wasserdampf-Messwerte auch auf eine spätere Umstellung der großräumigen Feuchteverhältnisse hin. Die insgesamt geringe Windgeschwindigkeit hat ihr Minimum in der Phase der konvektiven Umstellung.

Das Verhältnis NO_2/NO_x zeigt neben dem typischen Tagesgangverlauf mit photochemisch bedingter Verlagerung zum NO_x ein Maximum gegen 05:00 UTC. Es geht mit einem Gesamtanstieg von NO_y und NO_x einher und fällt in die Phase einer leicht erhöhten Aerosol-Volumendichte. Dies lässt auf den Einfluss gealterter anthropogen beeinflusster Afrikaluft schließen, die Stickoxide in der Gasphase oder auf dem Aerosol transportiert. Die Photolysefrequenzen sind durch Cirren nur wenig reduziert, so dass an diesem Tag die photochemische Aktivität voll ausgeprägt ist und die OH-Produktion ihre wesentliche Beschränkung im geringen Wasserdampf-Mischungsverhältnis haben sollte. Die Ozon-Werte steigen im Zuge der Umstellung der Konvektion gegen 10:00 UTC von etwa 40 ppbv gleichmäßig auf 60 ppbv, um dann qualitativ ähnlichen Schwankungen zu unterliegen, wie der Wasserdampf. Die berechnete lokale Netto-Ozon-Produktion kann mit einem Maximum von ca. 1,3 ppbv/h insgesamt nur etwa 6 ppbv Ozonanstieg für den Tag erklären. Den stärksten Term stellt dabei die Reaktion zwischen NO und HO_2 dar.

24.07.2002 (Mittwoch)

Der Übergang zu einer Lage mit primär regional-atlantischer Beeinflussung der Luftmasse in Stationshöhe setzt sich fort. Entscheidend dafür ist ein Rückgang der Gradienten im Isohypsenfeld um die Kanarischen Inseln herum. Dies ist mit der Entwicklung eines abgeschlossenen Hochdruckzentrums im Bereich der Kanaren verbunden. Die Trajektorienanalyse weist zum 12:00 UTC Termin noch Westafrika als Ursprungsregion der 2400 m Trajektorie aus. Die unteren Trajektorien kommen aus Südwest-Europa und wurden dort kontinental beeinflusst. Die mittleren Niveaus reichen nicht weit von den Kanaren weg und bleiben regional-atlantisch geprägt. Im weiteren Tagesverlauf setzt sich diese Situation auch für die oberen Trajektorien bis zum Stationsniveau durch. Der vertikale Trajektorienverlauf zeigt deutlich die Annäherung der 400 m Trajektorie an die Mischungsschicht über dem europäischen Festland und weist damit auf mögliche Spureneinträge hin.

Die besonders kräftige Inversion vom Vortag hat sich durch Warmlufteinfluss etwas in Richtung höherer Temperaturen verschoben und dabei leicht deformiert. Die Gesamtstabilität bleibt mit einer potentiellen Temperaturbarriere von 22 K zwischen der Talgrenzschicht und dem Stationsniveau aber in etwa erhalten. Zwei Mischungsräume zeichnen sich im Wasserdampfprofil daher recht klar ab. Der Vergleich mit dem Folgeprofil weist jedoch auf starke advective Änderungen im Tagesverlauf hin. Deshalb kann der Vergleich von Profil- und Stationsmesswerten nur unmittelbar zum Sondierungstermin Aussagen über einen möglichen konvektiven Eintrag in die Atmosphäre der Stationsumgebung liefern. An den Messwerten von Wasserdampf, Staudruck, Impuls und Ozon zeigen sich dabei konvektionsarme Bedingungen im oberen Mischungsraum gegen 11:30 UTC. Die Windgeschwindigkeit im Profilverlauf ist gering. Es herrscht nördliche Anströmung vor. Die Taupunktdifferenz ist so groß, dass die Ausbildung von Staubewölkung weniger wahrscheinlich ist.

Die Bewölkung, die mit erhöhtem Bedeckungsgrad in den Morgenstunden am Flughafen Los Rodeos registriert wird, hat sich weitgehend aufgelöst, bevor sie bei höheren Sonnenständen die Einstrahlung im Tal stärker behindern kann. Die an der agrarmeteorologischen Station El Rincón gemessene Tagessumme liegt daher mit 75% vom möglichen Maximum auch wieder deutlich höher. Entsprechend stark ist die strahlungsbedingte Erwärmung ab etwa 08:00 UTC an Los Rodeos. Die Temperaturzunahme an Izaña ist zwischen 08:00 und 11:00 UTC ähnlich gleichmäßig, wenn auch wesentlich schwächer. Sie erreicht nach flacherem Anstieg ab etwa 13:00 UTC ein Plateau, an dem die kräftigen Fluktuationen der Minutenwerte auffallen. Bei mäßig starkem Wind deutet dies auf eher schwache Konvektion hin. Auch die Windrichtung, die gewöhnlich sehr empfindlich auf Konvektion reagiert, zeigt zwischen etwa 11:00 und 16:00 UTC nur leicht erhöhtes Rauschen und eine geringe Neigung zur Norddrehung. Der Wasserdampfverlauf ist, wie auch die Analyse der in den MATCH-Daten enthaltenen Feuchtefelder zeigt, von advectiven Änderungen überlagert. Da die spezifische Feuchte in Stationshöhe im Tagesverlauf dabei deutlich abnimmt, ist hiermit keine genauere Quantifizierung von Konvektion möglich. Die Aerosol-Volumendichte der Luftmasse ist für Hintergrundbedingungen relativ hoch. Die Aerosol-Teilchenzahldichte zeigt keine Erhöhung, die deutlich auf Konvektion hinweist. Bei Einmischung von Luft aus Tallagen sollte diese Größe insbesondere beim Fehlen von Staubewölkung erhöht sein.

Auch die Stickoxide sind insgesamt sehr niedrig und verlaufen etwa entlang der unteren Quartil-Kurve, am Nachmittag sogar etwas darunter. Das Verhältnis von NO_z zu NO_x ist zwischen etwa 07:00 und 21:00 UTC deutlich herabgesetzt. Dies kann zum einen auf einen konvektiven Anteil der Stickoxidzunahme am Tage, zum anderen aber auch auf direkte photolytische Rückführung vom NO_z zum NO_x schließen lassen. Die photolytisch wirksame Einstrahlung an Izaña ist am Tage ungestört. Ein kleiner

Stickoxid-Peak kurz nach 12:00 UTC zeigt, mit einem minimalen NO_2/NO_x -Wert von 2, leichte lokale Verschmutzung an. Das Ozon zeigt eher niedrige Werte mit Schwankungen, die sich in ihrer Struktur im Wasserdampfverlauf wieder finden und somit advektiven Charakters zu sein scheinen. Peroxiradikal-Messungen liegen leider nicht vor. Das Leighton-Verhältnis ist unter den geringen Verschmutzungsbedingungen sehr hoch und sollte auch unter Berücksichtigung der Peroxiradikale, die das Boxmodell im Maximum mit etwa 35 pptv errechnet, deutlich über 1 liegen. Der niedrigste 30 min Mittelwert, der zwischen 08:00 und 17:00 UTC, also im Bereich kleinerer Fehler der Photolysefrequenzmessung, beobachtet wird, liegt an der Stelle des genannten lokalen Verschmutzungspeaks. Recht hohe H_2O_2 -Mischungsverhältnisse um 1,5 ppbv werden vom Boxmodell in ihrer Größenordnung zumindest ab etwa 12:00 UTC richtig reproduziert, so dass diese auch nicht auf massiv erhöhte Mischungsverhältnisse von HO_2 als Vorläufersubstanz und Komponente der Peroxiradikale schließen lassen. ROOH wird vom Boxmodell deutlich unterschätzt. Die Netto-Ozon-Produktion ist von einem Peak abgesehen, der an die kurzzeitige lokale Stickoxid-Erhöhung gekoppelt ist, eher niedrig und beträgt in der interpolierten Tagessumme etwa 3 ppbv. Im CO zeigen sich langsame Schwankungen zwischen etwa 75 ppbv und 95 ppbv im Tagesverlauf, die nur schwer erklärt werden können. Ein Übergang zu weniger kontinental beeinflusster Luft sollte grundsätzlich eher zu niedrigeren CO-Werten führen.

25.07.2002 (Donnerstag)

Ein nahe den Kanarischen Inseln gelegenes flaches Hochdruckzentrum verlagert sich allmählich. Dabei kann die synoptische Strömungsrichtung bei relativ kleiner Strömungsgeschwindigkeit zügig umschlagen. Die Rückwärtstrajektorien für die Stationshöhe wechseln im Tagesverlauf auch sehr plötzlich ihre 5 Tage zurück gerechnete Ursprungsregion vom nördlichen Zentralatlantik nach Westafrika. Die Analyse der MATCH-Daten zeigt eine etwas gleichmäßigere, von der Richtung des Effekts aber durchaus konsistente Zunahme des afrikanischen CO-Traces. Unterhalb der Station, bis etwa 1800 m Höhe, ist das Mischungsverhältnis des CO-Traces vom afrikanischen Kontinent zwar absolut betrachtet kleiner, dessen Zunahme im Tagesverlauf jedoch größer als im Stationsniveau. Die Trajektorienanalyse für verschiedene Höhen zum Mittagstermin weist außerdem auf den weiterhin verbleibenden Einfluss westeuropäischer Luftmassen hin. Dies gilt besonders für die unteren Niveaus. Hier nähert sich die 400 m Trajektorie der bodennahen Mischungsschicht sichtbar an.

Im Temperaturprofil ist im Vergleich zum Vortag eine deutliche Abnahme der Stabilität durch Abkühlung oberhalb 1000 m und Warmluftzufluss in der planetaren Grenzschicht erkennbar. Zwei Inversionen mit relativ geringer Barrierewirkung sind noch zwischen etwa 300 m und 350 m sowie zwischen 1200 m und 1600 m Höhe vorhanden. Der Plot der Folgenacht zeigt an, dass im Tagesverlauf auch diese Inversionen abgebaut werden. Ein quasihomogener Mischungsraum im Wasserdampfprofil existiert im Wesentlichen nur oberhalb von 1600 m mit einem relativ hohen Mischungsverhältnis um 7%. Durch advektive Einflüsse reduziert sich dies zum Nachttermin hin. Die im Profil insgesamt hohe Taupunktdifferenz spricht gegen Wolkenbildung. Der Vergleich von Profil- und Stationsmesswerten zeigt zum Sondierungstermin insbesondere die konvektiven Flüsse von Feuchte, Impuls und kinetischer Energie aus dem Höhenbereich zwischen etwa 900 m und 1400 m an. Die Windrichtung ist über das gesamte Profil recht konstant um Nord. In diesem Zusammenhang fällt auch die identische Windrichtung an der Station und in der freien Troposphäre bei gleicher Höhe auf.

Bewölkung wird an diesem Tag von der flugmeteorologischen Beobachtungsstelle Los Rodeos nicht gemeldet. Die an der agrarmeteorologischen Station El Rincón über den Tag aufsummierte solare

Einstrahlung liegt bei etwa 90% des theoretischen Maximums. Im Zusammenhang mit der an den Profildaten beschriebenen geringen Stabilität der unteren Troposphäre wäre somit kräftige Konvektion zu erwarten. Die Temperaturkurve von Los Rodeos steigt entsprechend der ungestörten Einstrahlung auch sehr zügig und stark an und erreicht gegen 10:30 UTC bereits ein ausgeprägtes Plateau bei 28°C, mehr als 2 K über der Schichtmitteltemperatur, die mit einem Abfall um weiter 2 K zwischen 17:00 und 23:00 UTC den beschriebenen weiteren Abbau der thermische Stabilität unterstreicht.

Die Messdaten von Izaña deuten bezüglich der konvektiven Einmischung auf etwas komplizierte Phänomene hin. Im Tagesverlauf der Winddaten gibt es kaum Signale, die auf Konvektion hindeuten. Lediglich eine erhöhte Böigkeit wird in Form verstärkter Fluktuationen der Minutenmittel zwischen etwa 10:00 und 17:00 UTC bei geringer Änderung der Windgeschwindigkeit deutlich. Ähnliches gilt auch für die Variationen der Temperatur, die im genannten Zeitraum auch ein konvektionstypisches Plateau aufweist. Die Wasserdampfdaten sind aufgrund advektiver Einflüsse nicht zur Quantifizierung der Konvektion geeignet. Die Aerosol-Teilchenzahldichte ist zwischen 11:00 und 18:00 UTC nur sehr leicht erhöht, was ebenso wie die geringen Mischungsverhältnisse der Stickoxide gegen verstärkte Konvektion spricht. Eine deutlich Zunahme zwischen 11:00 und 19:00 UTC ist bei der Aerosol-Volumendichte zu verzeichnen. Nach einem Minimum um 19:00 UTC steigt sie erneut signifikant an. Parallel dazu sind gegen 19:00 UTC Signale in den Daten von Temperatur, Wasserdampf, Stickoxiden, Ozon, Peroxiden und etwas verzögert auch im Kohlenmonoxid zu erkennen, die den erwarteten Luftmassenwechsel zu diesem Zeitpunkt sehr wahrscheinlich machen. Es liegt nahe, den starken Tagesgang, der vorher in der Aerosol-Volumendichte zu sehen war, einer verstärkten konvektiven Einmischung von Wüstenstaub-Partikeln aus tiefer gelegenen Luftschichten zuzuordnen. Dort hat der Luftmassenwechsel hin zu kontinental geprägten Afrikaluft möglicherweise früher stattgefunden.

Die Ozon-Mischungsverhältnisse sinken ab 06:00 UTC stufenweise bis 13:00 UTC auf die Hälfte ihrer Ausgangswerte. Die niedrigsten Leighton-Verhältnisse werden bis 17:00 UTC an den Stellen der höchsten Stickoxid-Konzentrationen registriert. Bei insgesamt niedrigen Stickoxid-Werten, liegen sie recht hoch, auch wenn eine RO_x -Korrektur, die aufgrund fehlender Messergebnisse nicht stattfinden kann, noch eine leichte Reduzierung bringen würde. Zu Zeiten hohen relativen Aerosol-Volumens, genauer zwischen 12:00 und 18:00 UTC, sind die Messwerte von H_2O_2 und $ROOH$, die sonst deutlich voneinander abweichen, praktisch identisch. Die Boxmodellierung kann dies nicht erfassen. Die Netto-Ozon-Produktion ist mit einer Tagessumme von etwa 3,5 ppbv eher gering, was den niedrigen Stickoxid-Werten entspricht. Die CO-Mischungsverhältnisse schwanken mit einer Intervallbreite von etwa 30 ppbv im Tagesverlauf und sind Konvektion und Luftmassenwechsel nur unsicher zuzuordnen.

26.07.2002 (Freitag)

Weiterhin befinden sich die Kanaren im Einflussbereich eines sich nun langsam nach Westen verlagernden Hochdruckgebietes. Die dabei sich allmählich von Norden her durchsetzende zyklonale Strömung führt wieder verstärkt atlantische Luft heran. Die Trajektoriensituation zum 12:00 UTC Termin ist sehr ähnlich zu der des Vortages. Wie die Analyse der Zwischentermine zeigt, ist sie nicht stationär geblieben, sondern zu dieser Ausgangslage zurückgekehrt. In diesem Sinne verläuft die Trajektorienentwicklung zeitlich umgekehrt, so dass schließlich wieder atlantisch geprägte Luftmassen die Situation am Messort bestimmen.

Wie der Vergleich des Temperaturprofils mit dem der Vornacht deutlich macht, hat sich der verstärkte Einfluss von Kaltluft in den unteren 800 m erheblich auf die Stabilität der unteren Troposphäre ausgewirkt. Allerdings nimmt diese durch weiteren Kaltluftzustrom in größerer Höhe zur Folgenacht hin wieder etwas ab. Die scharf ausgeprägte Inversion zum Mittagstermin liegt zwischen etwa 800 m und 900 m Höhe und trennt einen unteren Mischungsraum sehr deutlich von der restlichen Troposphäre, wie im Wasserdampfprofil zu sehen ist. Zum Abend hin dehnt sich dieser Mischungsraum mit ansteigender Inversion leicht aus und führt unter Abkühlung zur Reduzierung der Taupunktdifferenz, welche die Entstehung lokaler Bewölkung wahrscheinlich macht. Die Windgeschwindigkeit nimmt im Profil nach oben deutlich zu und hat bei wenig abweichender Windrichtung ungewöhnlicher Weise an der Station höhere Werte als in der freien Troposphäre. Oberhalb der Inversion weht der Wind recht konstant aus Nordwest. Der Vergleich von Stations- und Profilmesswerten deutet nicht auf ausgeprägte Konvektion zum Sondierungstermin. Insbesondere der vertikale Gradient im Staudruck spricht gegen konvektive Mischung mit unteren Luftschichten.

Bewölkung wird über den ganzen Tag hinweg zwischen etwa 600 m und 1000 m MSL in mehreren Schichten mit hohen Bewölkungsgraden beobachtet. Trotzdem erreicht die Tagessumme der solaren Einstrahlung an der Station El Rincón noch fast 70% des maximal möglichen Wertes. Entsprechend der Bewölkungssituation in Los Rodeos steigt die Temperatur dort erst verspätet und auch nur um etwa 5 K. Die Schichtmitteltemperatur bleibt darüber und fällt zum Abend hin allmählich ab. Die Einstrahlung an Izaña ist ungestört, wie der Verlauf der Photolysefrequenzen zeigt. Entsprechend zeitig beginnt der Temperaturanstieg, der allerdings vom zunehmenden Wind gedämpft wird. Weder Temperatur-, noch Winddaten sprechen für Konvektionseinfluss. Die grundsätzliche Abnahme des Wasserdampfes entspricht den Advektionsverhältnissen, wie sie auch das MATCH-Modell wiedergibt. Eine leichte temporäre Erhöhung des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses zwischen etwa 10:00 und 14:00 UTC könnte auf geringe konvektive Einmischung hindeuten, zumal dies in etwa synchron mit entsprechend leichten Signalen in Aerosol-Teilchenzahldichte, NO_y , Ozon und CO stattfindet.

Im Tagesverlauf des relativen Aerosol-Volumens markiert sich gegen 14:00 UTC mit dem Verschwinden der Mineralstaub-Partikel der Rückgang des kontinentalen Einflusses der Afrikaluft. Andere Größen sind währenddessen nicht signifikant beeinflusst. Bei insgesamt sehr niedrigen Stickoxid-Mischungsverhältnissen, tritt das kleinste Leighton-Verhältnisse zwischen 08:00 und 17:00 UTC mit einem Wert knapp unter 2 an der Stelle eines Stickoxid-Peaks auf. Sonst schwanken die unkorrigierten Leighton-Verhältnisse zwischen 2 und 4. Das Ozon zeigt in etwa inversen Verlauf zum Wasserdampf. Die geringe lokale Netto-Ozon-Produktion von etwa 2 ppbv in der Tagessumme liegt mehr als eine Größenordnung unter der gemessenen Ozonzunahme, was unter den herrschenden advektiven Bedingungen nicht verwundert. Eine starke Annäherung von H_2O_2 und ROOH zwischen 10:00 und 14:00 UTC fällt ungefähr mit einem lokalen Maximum des relativen Aerosol-Volumens zusammen. Eine weitere Annäherung zwischen 16:00 und 20:00 UTC sowie eine deutliche Differenz zwischen 00:00 und 02:00 UTC widersprechen jedoch einem eindeutigen Zusammenhang zwischen Aerosol-Volumen und Peroxiden. Die dem zeitlichen Wasserdampf-Gradienten entsprechende Abnahme von H_2O_2 wird zumindest qualitativ vom Boxmodell gut erfasst. Der Verlauf der CO-Mischungsverhältnisse ist ähnlich schlecht nachvollziehbar wie am Vortag.

27.07.2002 (Samstag)

Die temporäre Etablierung einer atlantisch beeinflussten Luftmasse wird insbesondere durch die Lage der Kanarischen Inseln im gradientarmen östlichen Randbereich eines ausgedehnten Hochdruckgebietes über dem nördlichen Zentralatlantik hervorgerufen. Die Rückwärtstrajektorien in Stationshöhe kommen dabei im Tagesverlauf alle aus westlichen Richtungen und legen innerhalb von 5 Tagen etwa 2000 km zurück. Die Rückwärtstrajektorien der unteren Höhenniveaus sind weiter vom europäischen Kontinent beeinflusst, wobei sich dieser Einfluss nun auch in das mittlere Niveau durchgesetzt hat. Die starke Annäherung der potentiellen Temperaturen der Trajektorien zwischen dem 1200 m und dem 2000 m Ankunfts-niveau erfolgt aufgrund der vertikaler Windgradienten räumlich so weit voneinander getrennt, so dass keine labilen Umlagerungsprozesse in der Luftmassengeschichte angenommen werden müssen. Trajektorien-Annäherung an die Mischungsschicht erfolgt nur im Grenzschichtniveau.

Das Temperaturprofil zeigt eine zweistufige Inversion mit eingelagerter Isothermie und trennt damit den quasihomogenen Mischungsraum unterhalb von 1000 m MSL von einem zweiten oberhalb von 1500 m MSL ab. Die geringe Taupunktdifferenz macht das Auftreten von tiefer Bewölkung im Stau-bereich wahrscheinlich. Der Vergleich von Profil- und Stations-Messwerten verweist insbesondere im Staudruckprofil auf Flüsse aus tiefer gelegenen Luftschichten, die jedoch oberhalb der Inversion liegen.

Am Himmel über Los Rodeos wird ganztägig stärkere Bewölkung zwischen etwa 900 m und 1000 m beobachtet, was konsistent ist mit einer relativ niedrigen Tages-Einstrahlungssumme von etwa 45% des Maximalwertes an der agrarmeteorologischen Station El Rincón. Insbesondere wird zwischen etwa 11:00 und 15:00 UTC bei den höchsten Sonnenständen der Himmel über den Tallagen mit 5/8 bis 7/8 Bewölkung bedeckt. Unter zwischenzeitlich aufgelockerter Bewölkung steigt zwischen etwa 08:00 und 09:00 UTC jedoch die Temperatur im Tal und etwa 30 Minuten später auch an Izaña zügig an, um dann ein gestuftes Plateau zu erreichen, dass auf das Vorhandensein mäßiger Konvektion schließen lässt. Die Aerosol-Teilchenzahl verweist ebenso, verstärkt in den Vormittagsstunden und deutlich weniger zwischen etwa 13:00 und 17:00 UTC, auf konvektive Einmischung von Luft aus der Talgrenzschicht. In den Mischungsverhältnissen von Wasserdampf, Stickoxiden und Kohlenmonoxid sind um kurz vor 12:00 UTC leichte Maxima zu erkennen, die ebenfalls diesem konvektiven Ursprung zugeordnet werden können. Insgesamt liegen die Mischungsverhältnisse dieser Substanzen aber eher im Bereich der Bedingungen der freien Troposphäre. In den Morgenstunden zwischen etwa 03:00 und 07:00 UTC gibt es kollektiv leichte Veränderungen der Werte von Wasserdampf, NO_y , Ozon, und Kohlenmonoxid, die bei geringer Windgeschwindigkeit und leichter Temperaturabsenkung auf ein kleines, abgeschlossenes, möglicherweise auch nur lokales Luftmassenereignis schließen lassen. Anschließend steigt das Wasserdampf-Mischungsverhältnis in Stufen, die sich zum Teil im Temperaturverlauf wieder finden, von 1‰ auf 3‰ an. Die sehr geringe Advektion des großräumigen Feuchtefeldes, die insbesondere aus den MATCH-Daten hervorgeht, lässt eine Quantifizierung der Mischungstärke möglich erscheinen. Unter Vernachlässigung weiterer Feuchtequellen und unter der Annahme von Einmischung aus der unteren Inselgrenzschicht, entspricht die Überhöhung des Hintergrundwertes im Tagesverlauf einem zunehmenden Mischungsparameter bis etwa 15%. Auf die Tagesüberhöhungen von NO_y und CO angewandt, ließe sich auf Grenzschicht-Mischungsverhältnisse von 3,4 ppbv NO_y und 127 ppbv CO zurück schließen. Der Fehler dieser Abschätzung sollte dabei allerdings nicht kleiner als mit 100% angesetzt werden. Insbesondere die Annahme des Flusses aus der unteren Inselgrenzschicht ist fraglich und steht im Widerspruch zu den Betrachtungen im Windprofil. Auch ist anzunehmen, dass die Verschmutzung der Inselgrenzschicht größer ist als die abgeleiteten Mischungsverhältnisse nahe legen. Angesichts der austauscharmen Wind- und Inversionssituation unterhalb von 1000 m Höhe gilt dies

umso mehr. Für die nahe Los Rodeos in 580 m Höhe gelegen Station Agüere Valley werden NO_2 -Mischungsverhältnisse an Sonn- und Feiertagen in der Größenordnung von 5 ppbv beobachtet (Rodríguez et al., 2001). Eine stärkere konvektive Einmischung aus leichter verschmutzten Höhenlagen oberhalb der Inversion ist, alternativ zur vollständigen Einmischung aus der Inselgrenzschicht in Erwägung zu ziehen. Der Wind an der Station weht ganztägig aus Richtungen um Ost und besitzt zwischen etwa 07:00 und 17:00 UTC eine leichte Südkomponente, wobei bei leicht erhöhter Windgeschwindigkeit verstärkte Böigkeit in Form von Windrichtungsfluktuationen einen Konvektionshinweis liefert.

Das Ozon-Mischungsverhältnis ist während dieses Zeitraumes etwa um 15 ppbv herabgesenkt und zeigt dabei eine auffällige Differenz zwischen den räumlich getrennten Messungen des Max-Planck-Instituts für Chemie (MPCH Mainz) und der Izaña-Station (INM). Diese Differenz könnte auf spezifische anströmungsbedingte Depositionseffekte hindeuten. Die unkorrigierten Leighton-Verhältnisse liegen bei insgesamt relativ geringen NO_x -Werten im Bereich von 3 bis 5 und typischerweise haben sie ihr Minimum bei den höchsten NO_x -Werten. Die geringe Netto-Ozon-Produktion erreicht etwa eine Tagessumme von 1,2 ppbv.

28.07.2002 (Sonntag)

Die sich um ein Hochdruckzentrum über dem westlichen Nordafrika durchsetzende antizyklonale Strömung bringt wieder zunehmend afrikanisch beeinflusste kontinentale Luft zu den Kanarischen Inseln. Dies wird in der 12:00 UTC Trajektorienrechnung besonders in den höheren Niveaus deutlich. Die in Stationshöhe eintreffende Luftmasse hat sich in diesen Niveaus innerhalb der vergangenen 5 Tage im nahen Bereich süd- bis südwestlich der Kanaren bis hin zur westafrikanischen Küste aufgehalten. Sie ist dabei innerhalb der letzten 3 Tage etwa 2500 m vertikal abgestiegen. Die 5-Tages-Rückwärtstrajektorien der unteren Höhengniveaus reichen noch immer bis kurz vor die Küste Portugals. Entscheidender für den Tagesverlauf an der Station ist aber der Übergang vom atlantischen zum afrikanischen Luftmasseneinfluss, der aus einem Ensemble von über den Tag verteilten Trajektorienrechnungen hervorgeht.

Die dabei oberhalb der Passatinversion einfließende Warmluft kann deutlich im Temperaturprofil identifiziert werden und verstärkt die Barrierewirkung der Inversion. Im Vergleich mit dem Profil der Folgenacht wird aber auch deutlich, dass sich der größte Teil der Inversionsverstärkung erst im späteren Tagesverlauf durchsetzen wird und mit erheblicher Feuchteadvektion in der Höhe verbunden ist. Im Temperaturprofil der Mittagssondierung fällt besonders eine temporäre Inversion zwischen 1900 m und 2000 m auf, unter der sich ein Band mit erhöhtem Wasserdampfgehalt befindet. Dies erschwert eine Zuordnung der an der Station gegenüber der freien Troposphäre erhöhten Wasserdampf-Mischungsverhältnisse zu einem Ursprungsniveau. Auch der Vergleich der Windmessungen liefert keine wesentlichen Zusatzinformationen, die zur genaueren Charakterisierung der Einmischungsverhältnisse dienen könnten.

Die Bewölkungssituation über der Beobachtungsstation Los Rodeos lässt bei geringeren Bedeckungsgraden zu Zeiten höherer Sonnenstände prinzipiell eine kräftige Talerwärmung vermuten. Die kumulative Einstrahlung beträgt an der agrarmeteorologischen Station El Rincón etwa 45% vom möglichen Maximalwert. Sie ist dabei kaum höher als am Vortag. Gleiches gilt für den Temperaturanstieg an Los Rodeos. Ein ausgedehntes Temperaturplateau zwischen 11:00 und 16:00 UTC mag aber ein Anzeichen

für ausgeprägte Konvektion unterhalb der Inversion sein, was in Übereinstimmung mit der Homogenität des unteren Mischungsraumes im Wasserdampfprofil steht. Im Zusammenhang mit der genannten Entwicklung des Temperaturprofils im Tagesverlauf fällt besonders eine fast sprunghafte Zunahme der Schichtmitteltemperatur zwischen 11:00 und 13:00 UTC von etwa 3 K mit weiter leicht ansteigender Tendenz auf. Mit dieser schnellen Zunahme der Stabilität sind gegen 11:00 UTC Effekte beim Wasserdampf, Wind, der Aerosol-Teilchenzahldichte, den Stickoxiden, dem Ozon und dem Kohlenmonoxid verknüpft. Diese verweisen auf ein plötzliches Zusammenbrechen eines starken konvektiven Modes mit entsprechender Veränderung des Einmischungsgrades. Innerhalb von etwa einer Stunde gehen die Werte sehr deutlich zurück, auch wenn das nächtliche Hintergrundniveau nicht ganz erreicht wird. Die Spanne zwischen 08:00 und 10:00 UTC sowie zwischen 12:00 und 16:00 UTC kann als konvektiv gering beeinflusst angesehen werden.

Ab etwa 16:00 UTC wird der erwartete Wechsel zur stärker vom afrikanischen Kontinent beeinflussten Luftmasse, der schon die Erhöhung der Schichtmitteltemperatur bewirkt hat, nun auch im Stationsniveau durch ein ansteigendes Aerosolvolumen deutlich. Das Ozon-Mischungsverhältnis sinkt dabei von etwa 55 ppbv auf unter 40 ppbv ab, wobei nach erfolgtem Luftmassenwechsel mit weiter zunehmendem Aerosol-Volumen nach etwa 20:00 UTC kein weiteres Absinken des Ozon-Wertes verbunden ist. Auffällig ist in den Ozon-Werten auch wieder ähnlich wie am Vortag die systematische Differenz von einigen ppbv zwischen den Ozonmessungen des Observatoriums Izaña und denen des MPI Chemie Mainz bei südöstlichen Winden am Tage. Das unkorrigierte Leighton-Verhältnis bei hohen Sonnenständen variiert zum Teil bedingt durch größere Ozon-Variationen recht stark zwischen etwa 2 und 6. Bei vor allem ab Mittag niedrigen Stickoxid-Mischungsverhältnissen wird das Minimum am Konvektionspeak erreicht. Besonders auffällig an den von der Boxmodellierung nicht erfassten Peroxid-Mischungsverhältnissen ist die starke Abnahme des H_2O_2 und die damit verbundene massive Unterschreitung des weniger stark beeinflussten ROOH mit dem Eintreffen der staubbelasteten Afrikaluft. Die Netto-Ozon-Produktion ist praktisch Null. Kleine positive und negative Fluktuationen heben sich in der Tagessumme auf und nur der bereits genannte Konvektionspeak, der sich auch im NO wieder findet, bringt einen erhöhten Rechenwert. Am Tagesverlauf des Kohlenmonoxid fällt neben einer konvektiven Überhöhung gegen 11:00 UTC bei sonst eher geringen Schwankungen vor allem eine Anhebung des Hintergrundniveaus mit dem Luftmassenwechsel von etwa 70 ppbv bis 75 ppbv auf 85 ppbv bis 90 ppbv auf.

29.07.2002 (Montag)

Eine Antizyklone über dem westlichen Nordafrika, die bereits am Vortag den Übergang zur kontinental geprägten Luftmassensituation einleitete, hat sich verstärkt und transportiert staubbeladene Afrikaluft nach Teneriffa. Das Ensemble der zu verschiedenen Tageszeiten gerechneten Rückwärtstrajektorien belegt die Stabilität dieser Situation über den Tag. Die 5-Tage-Rückwärtsrechnung weist das mittlere bis südliche Algerien bis hin zum westlichen Libyen als Ursprungsregionen aus. Die ebenso für verschiedene Tageszeiten gerechneten Profile des afrikanischen CO-Tracers des MATCH-Modells ergeben zwischen etwa 1500 m und 4500 m Höhe einen kontinuierlich zunehmenden Einfluss der Afrikaluft. Die für den Mittagstermin und verschiedene Höhenstufen gerechneten Rückwärtstrajektorien zeigen, dass die Niveaus oberhalb der Passatinversion einheitlich aus der südlichen Grenzregion zwischen Algerien und Libyen stammen. Die 800 m Trajektorie zeigt weiterhin eine leichte Beeinflussung der unteren Luftschichten durch südwesteuropäisch geprägte Luftmassen. Im Vertikalverlauf der Trajektorien ergibt sich für dieses Niveau allerdings nur eine Annäherung an die recht niedrige

bodennahe Mischungsschicht, wobei die höheren Niveaus die mächtigen Mischungsschichten am Tage über dem afrikanischen Kontinent vollständig durchdringen. Besonders die 2400 m Trajektorie steigt, nachdem sie 72 Stunden vor ihrer Ankunft unter 1000 m MSL gelangte, zügig auf ihr Ankunfts-niveau. Im Verlauf der potentiellen Temperaturen der einzelnen Trajektorienniveaus zeigen sich bis etwa 36 Stunden vor Ankunft erhebliche Annäherungen und Überkreuzungen in den oberen Niveaus. Da die Trajektorien gleichzeitig horizontal fast parallel und synchron verlaufen, ist in der Luftmassengeschichte von starken labilen Umlagerungen auszugehen, die zu einer starken Durchmischung der Luft oberhalb von etwa 1200 m geführt haben muss.

Im Temperaturprofil der Mittagssondierung ist zwischen etwa 950 m und 1000 m Höhe eine scharfe Inversion zu sehen. Die Schicht, die sich darunter bis etwa 500 m Höhe erstreckt, ist quasi-isotherm temperiert. Das weist insbesondere auf das Fehlen konvektiver Durchmischung in dieser Zone hin, auch wenn der vertikale Wasserdampfverlauf hier keine großen Gradienten besitzt. Diese Gradienten sind im Ozonprofil zwischen etwa 700 m und 950 m dafür um so deutlicher. Der Profilvergleich mit der Vor- und Folgenacht zeigt die starken advective Änderungen im Zusammenhang mit dem Einfluss der Afrikaluft im Tagesverlauf. Während es in der ersten Tageshälfte zu leichter Stabilitätsabnahme und dem Einfließen der beschriebenen labil umgelagerten Luftmasse oberhalb von 1000 m Höhe kommt, nimmt die Präsenz dieser Luftmasse bei weiterer Stabilitätsreduzierung in der zweiten Tageshälfte wieder ab. Zwischen 1800 m und 2500 m Höhe zeigt sich im Mittagsprofil die genannte gut durchmischte Luftmasse besonders deutlich durch minimale Schwankungen der potentiellen Temperatur um weniger als 0,2 K. Auch das Wasserdampf-Mischungsverhältnis ist in dem Höhenbereich mit Variationen unterhalb von 0,5‰ außerordentlich konstant, wobei es gleichzeitig sehr feucht ist. Das Ozon-Mischungsverhältnis zwischen 1800 m und 2500 m differiert um etwa 4 ppbv, wobei es nach oben recht gleichmäßig zunimmt. Auch die vertikalen Verteilungen von kinetischer Energie und Impuls sind keinen größeren zeitlichen Variationen unterworfen, nehmen jedoch ähnlich wie das Ozon unterhalb der Inversion beträchtlich ab. Der Vergleich der Stations- und Profilmessungen kann zum Mittagstermin oberhalb von 1000 m Höhe aufgrund der geringen Gradienten keine Auskunft über lokale konvektive Transportprozesse geben. Er schließt jedoch weitestgehend stärkere Transporte aus tiefer gelegenen Schichten aus. Der mit guter Übereinstimmung ausfallende Vergleich zwischen dem Mittags- und dem Nachttermin der Differenzen der Windvektoren von Station und Radiosonde ist ein weiteres Indiz für das Vorherrschen von Bedingungen der freien Troposphäre an der Station während der Mittagssondierung.

Höhere Bedeckungsgrade von Wolken in etwa 600 m bis 800 m und stark eingetrübter Himmel in größeren Höhen behindern über der Beobachtungsstation Los Rodeos hauptsächlich in den Morgen- und Nachmittagsstunden die Einstrahlung. Mit einer Tagessumme der Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón von nur etwa 15% vom möglichen Maximum wird hier allerdings mit Abstand das Kampagnenminimum gemessen. Auf der Südseite Teneriffas, die bei den beobachteten südlichen bis südöstlichen Winden, für konvektive Einflüsse bedeutsamer ist, werden allerdings Tagessummen der Einstrahlung um etwa 70% des möglichen Maximalwertes registriert. Auch dies entspricht jedoch noch immer einer deutlichen Reduzierung. Der Temperaturverlauf an der Beobachtungsstelle Los Rodeos weist zwischen etwa 07:00 und 12:00 UTC eine ungewöhnlich starke Zunahme um 12 K auf, die maßgeblich durch advective Einflüsse bedingt sein muss. Erst zusammen mit dem Temperaturabfall am Nachmittag um etwa 6 K wird die eigentliche Strahlungserwärmung markiert. Das Temperaturmaximum an Los Rodeos liegt deutlich über der Schichtmitteltemperatur. Dies kann jedoch als Folge der speziellen Form der thermischen Barriere im Profil verstanden werden und ist demgemäß kein unmittelbarer Beleg für verringerte thermische Stabilität am Mittag. Temperatur und Feuchte an Izaña sind ebenso den beschriebenen advectiven Einflüssen unterworfen, was es erschwert, ihren Verlauf in

Bezug auf konvektive Effekte zu interpretieren. Die Größen Windgeschwindigkeit und -richtung, Aerosol-Teilchenzahl und NO_y -Mischungsverhältnis sprechen gegen konvektive Einmischung. Die Tagesgänge von Ozon und Kohlenmonoxid verweisen hingegen auf geringe bis mäßige Einmischung im Tagesverlauf. Sie sollten im Zusammenhang mit dem diskutierten Ozonprofil allerdings im Wesentlichen auf den Höhenbereich oberhalb von 1000 m Höhe beschränkt sein und für beide Spurengase auch im Rahmen möglicher advektiv bedingter Änderungen der Luftmassenentwicklung zugeordnet werden können. So beschreibt das MATCH-Modell eine Zunahme des Gesamt-CO-Mischungsverhältnisses von etwa 13 ppbv im Tagesverlauf.

Die beobachtete Abnahme des Kohlenmonoxids ab etwa 16:00 UTC läuft parallel zu einer leichten Zunahme im Ozon-Mischungsverhältnis und geht bei leicht abnehmendem Stickoxid mit einem konstanten, jedoch gegenüber den Vormittagswerten herabgesetzten NO_2/NO_x -Verhältnisse einher. Die am signifikantesten veränderte Größe an diesem Tag ist das Aerosol-Volumen, welches die massive Präsenz mineralischer Staubpartikel in der beprobten Luft dokumentiert. Durch die vertikale Mächtigkeit der Mineralstaubwolke bis etwa 6 km Höhe, wie aus den LIDAR-Messungen hervorgeht und durch leichte Bewölkung oberhalb der Station, sind die Photolysefrequenzen im Maximum etwa 10% gegenüber klarem Himmel herabgesetzt. Auffällig in den Ozonmessungen ist wie bereits an anderen Tagen eine signifikante und sich systematisch im Tagesverlauf verändernde Differenz von über 5 ppbv zwischen den Messungen der Station Izaña und den Messungen des MPI Chemie Mainz bei südöstlichen Winden. Bei insgesamt relativ niedrigen Stickoxid-Mischungsverhältnissen ist die Abweichung vom photostationären Gleichgewicht größer als im Mittel der Vortage, wobei sie erheblich schwankt und bei höheren Sonnständen im Minimum ein unkorrigiertes Leighton-Verhältnisse um 4 und ein korrigiertes Leighton-Verhältnis um 3 aufweist. Über den ganzen Tag hinweg ist H_2O_2 deutlich herabgesetzt und liegt unter den Boxmodell-Werten und ungewöhnlich deutlich unter den ROOH-Mischungsverhältnissen, deren Größenordnung vom Boxmodell recht gut erfasst wird. Die Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse, die an diesem Tag erst ab etwa 16:00 UTC vorliegen, sind im unteren bis mittleren Bereich der Kampagnenmessungen einzuordnen und werden bis auf die Nachtwerte gut vom Boxmodell beschrieben. Die Netto-Ozon-Produktions-Raten können während der Mittags- und frühen Nachmittagsstunden aufgrund fehlender Stickoxid-Werte nicht berechnet werden. Die vorliegenden Werte deuten jedoch auf eine geringe bis mäßige Netto-Ozon-Produktion um etwa 3 ppbv bis 5 ppbv in der Tagessumme.

30.07.2002 (Dienstag)

Trotz der Nordostwärtsverlagerung eines Hochdruckgebietes, das bereits am Vortag afrikanische Luft zu den Kanarischen Inseln führte, bleibt der Einfluss dessen Strömung vom afrikanischen Kontinent erhalten. Entsprechend bleiben auch die Rückwärtstrajektorien im Tagesverlauf deutlich über dem afrikanischen Kontinent, wobei deren 5-Tages-Endpunkte nun eher über dem nördlichen Mali liegen. Das Profil des afrikanischen CO-Tracers im MATCH-Modell zeigt ebenso den konstant hohen Einfluß der afrikanischen Luftmasse, wobei Schwankungen im Tagesverlauf vermutlich vertikalen Veränderungen und Variationen in der großräumigen Strömung relativ zur Lage der CO-Quellen im Modell zuzuordnen sind. Die Rückwärtstrajektorienrechnung für 12:00 UTC weist nun auch für das 800 m Niveau den afrikanischen Kontinent als maßgebliche Beeinflussungsregion aus. Alle Niveaus sind massiv in Mischungsprozesse in der bodennahen Mischungsschicht einbezogen, wie die Darstellungen der vertikalen Trajektorienverläufe und deren potentieller Temperaturen dokumentieren.

Die Inversion im Temperaturprofil hat sich gegenüber der Vornacht wieder deutlich verstärkt und gegenüber dem Vortag vor allem deutlich nach unten verschoben. So herrscht nun oberhalb von 1000 m Höhe ein quasihomogener Mischungsraum vor, wohingegen unterhalb der sich zwischen etwa 500 m und 950 m Höhe erstreckenden Inversion nur zwei dünne Schichten zwischen etwa 100 m und 300 m bzw. 350 m und 500 m Höhe quasihomogene Mischungsverhältnisse zeigen. Nach leichter nächtlicher Austrocknung oberhalb von 1500 m Höhe ist der beträchtliche Wasserdampfgehalt dort nun gegenüber dem Vortag sogar weiter angestiegen. Unterhalb dieser Höhe vollzieht sich aber eine massive Austrocknung noch in der zweiten Tageshälfte, wie der Wasserdampfverlauf der Folgenacht belegt. Der Vergleich der Stations- und Profilmessungen fällt ähnlich wie am Vortag aus und kann aufgrund geringer vertikale Gradienten oberhalb der Inversion, keine Hinweise auf dort ablaufende Transportprozesse liefern. Aufgrund geringer Advektion des großräumigen Feuchtefeldes, lässt sich der geringe Wasserdampf-Tagesgang zur Charakterisierung einer höchstens sehr schwach ausgebildeten Konvektionsentwicklung aus den unteren Tallagen heranziehen. Ähnlich lässt sich mit dem Ozonverlauf argumentieren. Bei östlicher bis südlicher Windrichtung oberhalb der Inversion und allgemein vergleichbaren Bedingungen verweist ein sehr ähnliche Windvektordifferenz zwischen Station und freier Troposphäre auf ähnlich schwache Konvektion wie am Vortag.

Die Tagessummen der Einstrahlung betragen an den agrarmeteorologischen Stationen El Rincón im Norden und Helecho im Süden der Insel jeweils etwa 50% und 75% des möglichen Maximums. Die Temperatur in Los Rodeos liegt bis zu 5 K über der Schichtmitteltemperatur, was temporäre konvektive Transporte durch die Inversion nahe legt. Der Temperaturverlauf entspricht der zunehmenden Störung der Einstrahlungssituation durch Himmelstrübung ab etwa 10:00 UTC ebenso wie der Temperaturverlauf von Izaña. Die LIDAR-Profile zeigen eine Zunahme der optischen Dicke der Staubschicht zu dieser Zeit an. Anderenfalls könnte der stark reduzierte Temperaturanstieg von Izaña ab etwa 10:00 UTC bei erhöhter Variation der Temperatur-Minutenmittel Anzeichen eines leichten konvektiven Ausgleiches sein. Der bereits angesprochene Wasserdampfverlauf markiert gegen 06:00 UTC den Abschluss großräumiger advektiver Änderungen an diesem Tage und spricht mit seinen geringen Variationen im weiteren Verlauf gegen stärkere Transporte aus der Inseltal-Grenzschicht. Dies gilt umso mehr bei Betrachtung der Entwicklungen der Wasserdampf-Profils in der zweiten Tageshälfte. Die Anströmung der Station erfolgt bei erhöhter Windgeschwindigkeit aus Südsüdost, bis die Windrichtung bei stark abnehmender Windgeschwindigkeit auf Nord dreht. Dabei zeigen sich Effekte vor allem in den Mischungsverhältnissen von Wasserdampf, Stickoxiden, Aerosol-Volumen, Ozon, RO_x und CO , die nur zum Teil durch geänderte lokale Anströmung und Windreduktion erklärt werden können.

Trotz Schwankungen im Aerosol-Volumen um etwa den Faktor 4 im Tagesverlauf ist die Anwesenheit von Mineralstaub aus der Sahara für den ganzen Tag charakteristisch. Der Verlauf der Aerosol-Teilchenzahl weist nicht auf konvektiven Transport aus der unteren Insalgrenzschicht hin. Die Photolyseraten sind ähnlich schwach reduziert wie am Vortag, was den deutlich geringeren Effekt von atmosphärischer Trübung auf kurzweilige aktinische Strahlungsflüsse im Vergleich zur Globalstrahlung verdeutlicht. Die Mischungsverhältnisse des NO_y sind bis Mittag eher gering und erfahren ab etwa 12:00 UTC eine Zunahme auf ein quasikonstantes Niveau, welches verglichen mit dem durchschnittlichen Tagesgang zu relativ hohen Werten am Abend führt, die ein geringes photochemische Alter aufweisen. Es zeigen sich gewisse Parallelen in den Strukturen der Kurvenverläufe für NO_y und Ozon. Die Winddrehung am Abend unterstreicht beim Vergleich der Ozon-Messungen vom MPI Chemie Mainz und INM erneut den Einfluss der Windrichtung auf die Differenz der Messwerte, die möglicherweise turbulenzabhängige Depositionseffekte zur Ursache hat. Die Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse steigen von überdurchschnittlichen Nachtwerten ausgehend allmählich, liegen am Tage

erheblich unter dem Mittel und der Boxmodellierung und sinken mit abnehmender photochemischer Aktivität am Abend auf normales Nachtniveau. Das Leighton-Verhältnis, das aufgrund des zunehmenden Fehlers der Photolysefrequenzmessung bei abnehmenden Sonneständen nur bis etwa 17:00 UTC direkt ausgewertet werden kann, liegt bei vergleichbarer Mineralstaub-Situation wie am Vortag deutlich niedriger als da. Es ist mit korrigierten Werten bei etwa 2 aber noch immer weit vom theoretischen Wert entfernt. Die mit eintreffendem Mineralstaub aufgetretene Relation zwischen H_2O_2 und ROOH besteht bis um etwa 16:00 UTC ein temporäres Aerosol-Volumen-Minimum auftritt und kehrt nach einem weiteren Maximum gegen 22:00 UTC zumindest tendenziell zurück. Die Netto Ozon-Produktion kann aufgrund fehlender NO-Messwerte erst ab etwa 15:00 UTC berechnet werden. Die Hochrechnung unter Annahme eines normalen Tagesganges lässt eine Tages-Netto-Produktion von etwa 5 ppbv bis 7 ppbv erwarten, die sich mit den Ozon-Messwerten in Übereinstimmung bringen lässt.

31.07.2002 (Mittwoch)

Von Nordosten her nähert sich die zyklonale Strömung eines Tiefs über Westeuropa. Sie drängt den Südostteil des Hochdruckgebietes, der noch am Vortag recht stabil staubbeladene Afrikaluft zum Messort führte, südwestlich ab. Dies führt zu einem Wechsel der Luftmassensituation. Das Ensemble der über den Tag gerechneten Rückwärtstrajektorien für Ankunftshöhe auf Stationsniveau zeigt den entsprechenden Wandel der Luftmassenursprünge. Während die 00:00 und 03:00 UTC Trajektorien ebenso wie die 15:00, 18:00 und 21:00 UTC Trajektorien noch recht weit auf den afrikanischen Kontinent reichen, werden vor allem die Vormittagsstunden atlantisch lokal geprägt. Aussagekräftiger als die genaue Lage der Trajektorien zu den einzelnen Terminen, ist aber wahrscheinlich deren Streuung. Das MATCH-Modell zeigt einen eher gleichmäßig über den Tag abnehmenden Einfluss des afrikanischen CO-Tracers von etwa 20 ppbv zum 00:00 UTC Termin auf 10 ppbv zum 21:00 UTC Termin in Stationshöhe. Die Mittagsrechnung von Trajektorien für verschiedene Höhenstufen weist darauf hin, dass insbesondere durch unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten auch unterschiedlich beeinflusste Luftmassen in unterschiedlichen Höhen einfließen, was naturgemäß zu Deformationen der Profile in der Ankunftsregion führen wird. Die Verläufe von potentieller Temperatur, Mischungsschicht- und Trajektorienhöhe weisen zwar eher auf thermisch stabile Schichtung hin, die Variabilität der Horizontalverläufe macht aber deutlich, dass dies nur einen kleinen Ausschnitt der Bedingungen darstellt, die im Verlaufe des Tages auftreten können.

Der Vergleich des Tages-Temperaturprofils mit denen der Vor- und Folgenacht dokumentiert den Kaltlufteinfluss unterhalb von etwa 1800 m Höhe. Dieser führt aber trotzdem nur graduell zur Veränderung der mäßigen Stabilität der Atmosphäre unterhalb des Stationsniveaus, da vor allem der indifferente Bereich unterhalb der Station verkürzt wird. Zwischen der potentiellen Temperatur in 500 m Höhe und der im Stationsniveau besteht im Tagesverlauf eine Differenz von etwa 15 K bis 20 K. Im Wasserdampfprofil ergibt sich vor allem in der ersten Tageshälfte eine starke Austrocknung oberhalb von 1500 m Höhe. Es sind aber auch danach noch größere Veränderungen in verschiedenen Feuchtebändern signifikant. Das MATCH-Modell zeigt mit den ihm an dieser Stelle zugrunde liegenden Feuchtefeldern der Reanalysedaten eine sehr viel gleichmäßigere Entwicklung des Feuchteprofils zwischen 1000 m und 3000 m im Tagesverlauf. Der zunehmende Einfluss insgesamt trockenerer Luft wird aber auch hier deutlich. Auch die Abwesenheit einheitlicher Mischungsräume zeigt beim Wasserdampf deutlich, dass an diesem Tag die großräumigen advektiven Einflüsse die lokalen konvektiven übersteigen. Die Variationen der vertikalen Strukturen macht es problematisch den Vergleich der Stations- und Profilmessungen hinsichtlich der konvektiven Einmischungsgröße auszuwerten. So

würden die Verhältnisse beim Wasserdampf auf Einmischung tiefer gelegener trockenerer Luft in das Stationsniveaus schließen lassen, wohingegen der Vergleich beim Ozon auf einmischungsfreie Bedingungen deutet. Die Impuls- und Energievergleiche liefern ebenfalls kein klares Bild bezüglich der vertikalen Flüsse. Der schwache Wind im Profil kommt oberhalb 300 m Höhe durchgängig aus nördlichen Richtungen.

Stärkere Bewölkung in etwa 800 m bis 900 m Höhe wird erst gegen Abend bei tiefen Sonnenständen im von Los Rodeos aus beobachtet. Die Tagessumme der Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón erreicht dennoch nur etwa 65% des möglichen Maximalwertes. Die tageszeitlichen Verläufe von Wasserdampf und Temperatur und vor allem der starke Abfall auch der Schichtmitteltemperatur um fast 6 K im Tagesverlauf verweisen auf die angesprochenen starken advektiven Änderungen. Die Tagesgänge von Aerosol-Teilchenzahl, NO_y und CO zeigen nur geringe Einmischungseffekte. Trotz der Schwierigkeiten, die vertikalen Flüsse genauer zu charakterisieren, ist dieser Tag durch einige sehr auffällige kohärente Änderungen verschiedener Größen recht interessant, die sich vermutlich in erster Linie aus den zügigen horizontalen Änderungen ergeben. So ist vor allem mit einer kurzen Abnahme des Aerosol-Volumens zwischen 05:00 und 06:00 UTC ein gleichgerichteter Effekt im Wasserdampf-Mischungsverhältnis, im CO und etwas leichter auch im NO_y verbunden, wobei sich eine deutlicher Antikorrelation beim Ozon zeigt. Der dauerhafte Abfall des Aerosolvolumens ab etwa 14:00 UTC, der mit dem eigentlichen Luftmassenwechsel verknüpft sein sollte, zeigt genau die gleich gerichteten Effekte bei Wasserdampf, CO und Ozon. Beim NO_y ist, insgesamt sehr niedrigen Mischungsverhältnissen, ein lokales Maximum gegen 16:00 UTC überlagert. Die starken Änderungen im Ozon-Verlauf können durch die kleine Netto-Ozon-Produktion lokal nicht erklärt werden, wohl aber durch Differenzen in der Ozonproduktion über mehrere Tage hinweg in sich abwechselnden Luftmassen, bei unterschiedlichem Verschmutzungsgrad und unterschiedlichem Staubgehalt. Dieser kann sich insbesondere durch Depositionseffekte auf die Mischungsverhältnisse der Ozon- Vorläufer-substanzen auswirken. Die Tagessumme der Netto-Ozon-Produktion beträgt etwa 3 ppbv. Bei niedrigen NO- und RO_x -Werte bleibt bereits der Brutto-Produktions-Term niedrig. Bis etwa 18:00 UTC bleibt H_2O_2 mit sehr niedrigen Mischungsverhältnissen deutlich unter der Boxmodellierung und vor allem unter den Werten des ROOH.

01.08.2002 (Donnerstag)

Ein sich südlich verlagernder Trog im Isohypsenfeld um die Kanarischen Inseln hat schon am Vortag eine neue Luftmassensituation eingeleitet. Die Strömung auf seiner Westseite sorgt nun verstärkt für den Einfluss nordatlantischer Luftmassen. Dadurch verlagern sich die zu verschiedenen Tageszeiten gerechneten Trajektorien für das Stationsniveau nach den Morgenstunden einheitlich in das entsprechend Gebiet. Auch die 12:00 UTC Trajektorien der verschiedenen Höhenstufen verlaufen abgesehen von einer gewissen Spreizung nördlich der Kanaren fast parallel und markieren so die relative Stabilität der neuen Luftmassensituation. Diese ist maßgeblich durch die kräftige Strömung, die einige Tage zuvor über dem Nordatlantik herrschte bedingt. Besonders die 2400 m Trajektorie steigt dicht vor der Küste Neufundlands zügig aus größerer Höhe ab, was in der zu dieser Zeit dort herrschenden Strömung plausibel erscheint, auch wenn numerische Instabilitäten in der Trajektorienberechnung um -120 Stunden herum störende Schwingungen erzeugen. Sonst verweisen die Trajektorien auf eine stabile Luftmassengeschichte, nur im 400 m Niveau gibt es Austausch mit der oberflächennahen maritimen Mischungsschicht. Die MATCH-Modellrechnungen zeigen einen zügigen

Rückgang des afrikanischen und eine entsprechende Zunahme des nordamerikanischen CO-Tracers in Stationshöhe besonders in der ersten Tageshälfte.

Das Temperaturprofil zeigt eine sehr scharfe Inversion zwischen etwa 1400 m und 1500 m Höhe, die in der ersten Tageshälfte gebildet wurde. Als Ursache kann eine Kombination der Absinkbewegung oberer Luftschichten und der besonders starke Einstrom von Kaltluft aus höheren Breiten, welche sich bei geringem Absinken wenig erwärmen konnte, in unteren Luftschichten, angesehen werden. Die dadurch abgetrennten Mischungsräume sind im Mittagsprofil noch unvollständig homogenisiert. Der Vergleich mit dem Folgenacht-Profil zeigt aber vor allem eine kräftige Feuchteadvektion oberhalb von etwa 1500 m Höhe in der zweiten Tageshälfte. Die geringe Taupunktdifferenz an der Unterkante der Inversion macht das Auftreten von Staubewölkung bei insgesamt nördlichen Windrichtungen sehr wahrscheinlich. Höhere Flüsse durch die Inversion hindurch sind aufgrund ihrer Stärke und der vermuteten Einstrahlungsstörung durch Staubewölkung nicht anzunehmen. Die Stations-Messwerte von Wasserdampf, potentieller Temperatur, Ozon und Wind weichen aber erheblich von den Messwerten der freien Troposphäre in Stationshöhe ab und sind mit den Profilwerten dicht oberhalb der Inversion praktisch identisch, so dass von massiven vertikalen Flüssen in der Hanggrenzschicht aus etwa 1500 m Höhe auszugehen ist.

Die erwartete Staubewölkung kann an der Station Los Rodeos in etwas geringerer Höhe beobachtet werden. Sie schränkt die Tagessumme der Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón auf etwa 75% des möglichen Maximums ein und ist vor allem bis etwa 14:00 UTC verstärkt ausgebildet. In der Kurve der Schichtmitteltemperatur zeigen sich der Luftmassenwechsel und die Inversionsausbildung im Tagesverlauf. Der Temperaturverlauf von Izaña verläuft fast parallel, was auf stärkere großräumige Advektion und damit im Zusammenhang stehende vertikale Flüsse oberhalb der Inversion hinweist. Diese über den Tag noch zügigen Schwankungen unterworfenen Prozesse, machen auch die Auswertung des Wasserdampf-Tagesganges schwierig. Eine Erhöhung der Aerosol-Teilchenzahldichte zwischen 13:00 und 15:00 UTC ist ein Hinweis auf konvektionsbedingte zeitweise hangnahe vertikale Transporte durch die Inversion hindurch. Leichte Tagesgänge in insgesamt niedrigen Mischungsverhältnissen der Stickoxide und im Ozon können durch Transportprozesse oberhalb der Inversion erklärt werden. Dies gilt umso mehr, als der Profi-Vergleichswert beim Ozon nahe seinem Tagesgangminimum liegt. Die RO_x-Mischungsverhältnisse liegen am Tage hauptsächlich unterhalb der unteren Quartil-Kurve und unterhalb der Boxmodellergebnisse, die auch zur Berechnung der Netto-Ozon-Produktion verwendet wurden. Entsprechend wäre diese mit einer interpolierten Tagessumme von 4,5 ppbv leicht nach unten zu korrigieren. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen bis 17:00 UTC etwa bei 2, ein niedriger liegender Ausreißer ist durch eine überhöhte Fehlmessung beim Ozon bedingt. Zwischen etwa 14:00 und 21:00 UTC nähern sich die H₂O₂- und ROOH-Mischungsverhältnisse einander deutlich an, sonst liegen die des H₂O₂ oberhalb denen des ROOH und beide Spurengase unterliegen Schwankungen, die vom Boxmodell nicht erfasst werden. Die CO-Mischungsverhältnisse zeigen bis etwa 15:00 UTC mäßige Schwankungen zwischen etwa 80 ppbv und 95 ppbv, um dann zügig auf ein Maximum von etwa 130 ppbv gegen 01:00 UTC anzusteigen und schließlich wieder schnell abzufallen. Eine positive Korrelation fällt zum Ozon auf. Ein Vergleich mit den Trajektorien macht einen verstärkten Einfluss des nordamerikanischen Kontinentes bei diesem Ereignis wahrscheinlich.

02.08.2002 (Freitag)

Auf der Westseite eines Troges vor der nordafrikanischen Atlantikküste wird weiter Nordatlantikluft herangeführt, die einige Tage zuvor von einer stabilen Antizyklone über dem zentralen Nordatlantik in östliche Richtung geführt wurde. So zeigen die über den Tag gerechneten Trajektorien für Stationshöhe bis in die frühen Abendstunden ein stabiles Bild von gleichmäßig aus der westlichen Atlantikregion herantransportierter Luft. Zur Nacht hin verkürzen sich aufgrund verringerter Windgeschwindigkeiten die Trajektorien und reichen innerhalb des 5-Tage Rechenzeitraumes noch bis zu den Azoren. Die 12:00 UTC Trajektorienrechnung für verschiedene Höhenniveaus zeigt ebenso ein recht einheitliches Bild. Die 800 m Trajektorie ist etwas verkürzt und die 400 m Trajektorie hat Berührung mit der maritimen Mischungsschicht des Trajektorienmodells. Die modellierte Annäherung der potentiellen Temperaturen des 400 m und des 800 m Niveaus kann auch in einer leichten Zunahme der potentiellen Temperatur der unteren Luftschichten im Vergleich der Profilmessungen beobachtet werden.

Eine ebenfalls im Profilvergleich mit den Nachtsondierungen feststellbare Feuchteabnahme in den oberen der betrachteten Luftschichten wird in gleicher Größenordnung vom MATCH-Modell beschrieben. Es zeigt trotz recht stabiler Trajektorienlage die nicht vernachlässigbare Variation der Messgrößen durch horizontale Flüsse an. Die Inversion im Temperaturprofil ist, wenn auch nicht so kräftig und hoch gelegen wie am Vortag, mit einer vertikalen Ausdehnung von etwa 100 m noch immer sehr scharf ausgebildet. Sie trennt einen sehr homogenen Mischungsraum unterhalb von etwa 1250 m Höhe vom stärker strukturierten und horizontalen Advektionen unterworfenen Raum darüber. Die sehr geringe Taupunktdifferenz in Inversionsnähe lässt bei Anströmung aus nördlichen Richtungen das Auftreten von Staubewölkung sehr wahrscheinlich werden. Im Vergleich von Stations- und Profilmessungen ergeben sich deutliche Differenzen, die durch stärkere konvektive vertikale Flüsse in der Hanggrenzschicht erklärt werden können. Dabei sind die Differenzen für Wasserdampf und Ozon nicht klar, entweder eher einer hohen Einmischungsstärke aus Höhen dicht oberhalb der Inversion oder eher einer mittleren Einmischungsstärke aus der gut durchmischten Schicht unterhalb der Inversion zuzuordnen. Die Vergleiche von Stations- und Profilmesswerten beim Staudruck und insbesondere bei der Nordost-Komponente des horizontalen Windes verweisen jedoch recht deutlich auf Transportprozesse, welche die Inversion durchdringen müssen.

Die beim Feuchteprofil diskutierte Bewölkungsneigung findet sich in den Beobachtungsdaten der Station Los Rodeos wieder. Sie zeigt über die gesamte einstrahlungsrelevante Zeit des Tages Bedeckungsgrade von 5/8 bis 7/8. Die an der agrarmeteorologischen Station El Rincón registrierte Tagessumme der Globalstrahlung beträgt jedoch etwa 90% des maximal möglichen Wertes. Das Fehlen größerer Wolkenfelder im Bereich der Kanarischen Inseln in den Bildern der METEOSAT- und NOAA-Satelliten sowie der Vergleich der Tages-Einstrahlungssummen anderer agrarmeteorologischen Stationen auf Teneriffa für diesen Tag weisen darauf hin, dass wahrscheinlich die diskutierte Staubewölkung als schmales Wolkenband in Hangnähe ausgebildet war und die Einstrahlung in der küstennahen Talregion nördlich Izañas dadurch kaum beeinflusst wurde. Deshalb scheint auch das Temperaturprofil von Los Rodeos weniger repräsentativ für die Konvektionsentwicklung in der Izaña beeinflussenden Tallagen. Lokale Extrema jeweils zwischen etwa 12:00 und 14:00 UTC bzw. 15:00 und 20:00 UTC in den Mischungsverhältnissen von Wasserdampf, Stickoxiden, Ozon und in der Teilchenanzahldichte weisen auf zwei Konvektionsereignisse mit verstärkte vertikale Flüsse aus dem Tal in der Hanggrenzschicht hin. Beide Ereignisse werden vom Maximum der Schichtmitteltemperatur getrennt und obwohl die Einstrahlung sonnenstandsbedingt beim zweiten Ereignis schon deutlich herabgesetzt ist, scheint es bezogen auf die Teilchenanzahl-Überhöhung etwa mit dem Faktor 3 stärker

zu sein als das erste. Die beim Profilvergleich konstatierten vertikalen Flüsse markieren sich hingegen nur in den Tagesgängen von Wasserdampf, Windgeschwindigkeit und Ozon-Mischungsverhältnis maßgeblich. Die Wasserdampf-Daten legen eine rasche Zunahme der Einmischungsstärke zwischen 09:00 und 10:00 UTC von Null auf etwa 25% und anschließend bis 12:00 UTC konstante Verhältnisse nahe. Unter der durch den zeitlichen Profilvergleich gerechtfertigten Annahme, dass die horizontale Feuchteadvektion am Nachmittag relativ gering ist, kann weiter abgeschätzt werden, dass zwischen 12:00 und 13:00 UTC die Einmischungsstärke auf etwa 35% anwächst, anschließend wieder unter 25% abfällt und ab 16:00 UTC erneut ansteigt, um gegen 17:30 UTC ein Maximum mit etwa 60% Einmischungsstärke zu erreichen. Das zwischen etwa 21:30 und 24:00 UTC zu beobachtende konstante Wasserdampf-Mischungsverhältnis von 6 Promille entspricht beim Vergleich mit dem in den genannten Zeitraum fallenden Nachtprofil noch immer einer Einmischungsstärke von 25%. Erst gegen 04:00 UTC des Folgetages wird das an Izaña gemessene Wasserdampf-Mischungsverhältnis auf den im Profil gemessenen Wert abfallen. Dabei ergeben sich kohärent Änderungen in Windgeschwindigkeit und Ozon. Bezogen auf die zeitliche Struktur der betroffenen Kurven sind die getroffenen Annahmen weitestgehend konsistent und plausibel. Jedoch werfen sowohl der antreibende Mechanismus bei tiefen Sonnständen oder gar nachts, als auch die Größenordnungen der einzelnen Änderung, unter Berücksichtigung der anzunehmenden Fehler, Fragen auf. Die aus dem Wasserdampf-Maximum gegen 17:30 UTC geschlossene Einmischungsstärke würde durch Rückschließung beim gleichzeitigen NO_y -Maximum ein Mischungsverhältnis von etwa 2 ppbv im quasihomogenen Mischungsraum unterhalb der Inversion ergeben. Dies erscheint bei niedriger Windgeschwindigkeit aus Nord in diesem Raum an einem Freitagnachmittag deutlich zu niedrig. Weiterhin sollten stärkere Effekte im CO -Mischungsverhältnis beobachtet werden können. Als Erklärungsversuch könnte der zeitliche Übergang von mittleren Einmischungsstärken durch die Inversion hindurch, zu größeren Einmischungsstärken aus Luftschichten oberhalb der Inversion angenommen werden. Dies könnte sich am Nachmittag vollziehen und würde ebenso im Einklang mit der stark strukturierten Wasserdampfkurve stehen. Die hohe Aerosol-Teilchenzahldichte, die für Einmischung aus höheren Regionen eher untypisch ist, ist im Zusammenhang mit bodennaher Turbulenz aufgrund erhöhter Windgeschwindigkeit oberhalb der Inversion zu sehen.

Eine Erhöhung der Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnisse, die sich am Vorabend als Luftmasseneffekt dargestellt hat, wiederholt sich etwas abgeschwächt in den Morgenstunden bis etwa 06:30 UTC bei ähnlich Werten des NO_2/NO_x -Verhältnisses und erhöhten Ozon- sowie H_2O_2 -Mischungsverhältnissen. Zwischen 08:00 und 19:00 UTC sind die Mischungsverhältnisse des H_2O_2 deutlich herabgesetzt und liegen nahe, zum Teil auch leicht unter den relativ konstant hohen Werten des ROOH. Am Abend erhöht sich unabhängig von erkennbaren Korrelationen das H_2O_2 wieder auf das Niveau der Morgenstunden und weicht damit besonders deutlich von den Boxmodellergebnissen ab. Das Boxmodell überschätzt im Falle des RO_x eher leicht die Messungen, die im unteren Kampagnebereich liegen. Die Leighton-Verhältnisse sind mithin unter Verwendung des Boxmodell- RO_x etwas zu stark korrigiert. Trotzdem unterschreiten sie zwischen 08:00 und 17:00 UTC kaum das Verhältnis 2 und wenn, dann auch nur dort, wo die Stickoxide einmischungsbedingt erhöht sind. Besonders am Vormittag liegen die Leighton-Verhältnisse zum Teil deutlich über dem Wert 4. Die Netto-Ozon-Produktion erreicht mit einer Tagessumme von 7,6 ppbv einen relativ hohen Wert, der maßgeblich durch einen verstärkten Brutto-Produktions-Term bei erhöhten NO -Mischungsverhältnissen am späten Nachmittag hervorgerufen wird und somit nicht als charakteristisch für die Bedingungen in der freien Troposphäre angesehen werden kann.

03.08.2002 (Samstag)

Der Trog der auch am Vortag nordatlantische Luft zu den Kanaren führte, hat sich leicht nach Westen verlagert, sorgt aber dennoch für ein im Wesentlichen unverändertes Strömungsmuster. Das Zentrum des tiefen Luftdruckes liegt dabei so weit von den Kanarischen Inseln entfernt, dass diese sich in einem gradient- und krümmungsarmen Bereich der großräumigen Strömung befinden. Die Trajektorienanalyse zeigt eine vergleichbare Situation wie am Tag zuvor. Die Endpunkte der 5-Tage-Rückwärtstrajektorien wandern im Tagesverlauf von den östlichen Azoren ausgehend bis zum Abend nur etwa 1000 km westwärts und decken so ein vergleichsweise homogenes Gebiet über dem südlichen Nordatlantik ab. Ganz ähnliches gilt für die Trajektorien der einzelnen Höhenstufen. Auch sie liegen sehr dicht beieinander und zeigen insbesondere im oberen Höhenbereich bei mäßiger Absinkbewegung kaum Besonderheiten im Vertikalverlauf der 12:00 UTC Rechnung. Im untersten Höhenniveau kommt es zur Mischungsschichtdurchdringung. Die Analyse der großräumigen horizontalen Feuchteflüsse mit dem MATCH-Modell ergibt in Stationshöhe quasi-advektionsfreie Bedingungen.

Die Feuchteabnahme, die im Wasserdampfprofil unterhalb von 1500 m Höhe zu beobachten ist, wird von den Feuchtefeldern im Modell nur teilweise wiedergegeben. Die Inversion im Temperaturprofil hat sich verglichen mit dem Vortag etwas abgeschwächt und senkt sich im Tagesverlauf unter Verlust an Schärfe zunehmend ab. Dadurch wird das Mischungsraumvolumen unterhalb der Inversion praktisch halbiert, was zu einer Erhöhung der Verschmutzungskonzentrationen führen sollte. Erhöhte Windgeschwindigkeit unterhalb der Inversion verkürzt jedoch die effektive Austauschzeit der Inselgrenzschichtluft und wirkt der Erhöhung der Verschmutzungskonzentrationen entgegen. Im Tagesverlauf nimmt jedoch auch die Windgeschwindigkeit in Bodennähe ab. Der Vergleich von Profil- und Stationsmessungen deutet auf eine quantifizierbare Einmischungsstärke durch die Inversion hindurch, die im Tagesverlauf diskutiert werden soll.

Anders als am Tag zuvor äußert sich der hohe Bedeckungsgrad, der an der Station Los Rodeos beobachtet wird, nun auch deutlich in einer reduzierten Tages-Einstrahlungssumme an der agrarmeteorologischen Station El Rincón bei etwa 40% vom Maximum. Der Vergleich der Einstrahlungssummen anderer agrarmeteorologischer Stationen der Insel zeigt dabei gegenüber dem Vortag eine Verschiebung im Bewölkungsmuster. Hinsichtlich mikrometeorologischer Konvektionsindikatoren ist der Tagesgang der Windrichtung besonders charakteristisch. Bei insgesamt niedriger Windgeschwindigkeit, nimmt diese kurz nach 08:00 UTC schnell weiter ab, womit sich die Fluktuationen der Windrichtung erhöhen. Gegen 10:00 UTC beginnt bei wieder leicht zunehmender Windgeschwindigkeit die Drehung des Windes von Nordwest über Nord auf Ost, die gegen 13:00 UTC abgeschlossen ist. Von einer kurzen Störung gegen 13:30 UTC abgesehen, bleibt diese Windrichtung bis etwa 17:00 UTC erhalten, wo sie bis etwa 18:00 UTC wieder auf ihren Ursprungswert zurückdreht. Aus vertikalen Impulsflüssen im lässt sich dieses Verhalten ebenso wenig erklären, wie aus Änderungen des großräumigen Windfeldes. Vielmehr sollte eine verstärkte Konvergenz thermischer Aufwinde am nordöstlich von Izaña gelegenen Kamm des Inselgebirges bei schwacher Gesamtanströmung diese markante Winddrehung bewirkt haben und damit einen wertvollen Hinweis auf den Luft- und Spurenstofftransport durch thermische Aktivität am Hang liefern. Die höchsten Wasserdampf-Mischungsverhältnisse fallen im betreffenden Zeitraum ebenso an, wie deutlich erhöhte Aerosol-Teilchenzahlen, Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnisse.

Im Ozon-Mischungsverhältnis ist ein typischer Tagesgang durch Einmischung ozonärmerer Luft aus Inseltallagen zu beobachten. Die Überhöhungen des Wasserdampfhintergrund-Mischungsverhältnisses

sprechen für Einmischungsstärken bis zu 65%. Dies würde beim NO_y auf Mischungsverhältnisse unterhalb der Inversion von etwa 3 ppbv und beim Kohlenmonoxid von etwa 90 ppbv zurück schließen lassen. Beide Werte erscheinen trotz einer verschmutzungsärmeren Situation an einem Samstag mit noch relativ hoher Windgeschwindigkeit in Bodennähe sehr niedrig. Bei einer maximal angenommenen Einmischungsstärke von 30%, ergäben sich Mischungsverhältnisse von etwa 6 ppbv beim NO_y und 115 ppbv beim CO, was realistischer erscheint. Es muss jedoch wieder beachtet werden, dass die Annahme der Mischung mit ausschließlich einem homogenen Mischungsreservoir eine grobe Vereinfachung darstellt. Eine Verschmierung der Verhältnisse durch zusätzliche Einmischung aus weniger homogenen Schichten nahe der Inversion, die aufgrund geringerer thermischer Barrieren auch einen leichteren Zugang gewähren, kann die Differenz zwischen den Abschätzungen für Wasserdampf bzw. NO_y und CO möglicherweise erklären. Grundsätzlich kann jedoch an diesem Tag, trotz reduzierter Einstrahlung im Tal, von unterschiedlich Phasen der Einmischung von Luft aus tieferen Lagen zwischen 08:00 und 20:00 UTC ausgegangen werden. Die RO_x -Mischungsverhältnisse liegen im Gegensatz zum Vortag eher im oberen Kampagneniveau und leicht über den Boxmodell-Ergebnissen, wohingegen die Leighton-Verhältnisse sich bei erhöhten Stickoxid-Mischungsverhältnissen gegenüber dem Vortag deutlich reduziert haben und zum Teil dem Wert 1 recht nahe kommen. Die Peroxide zeigen hingegen ein sehr ähnliches Verhalten beim Vergleich. Zwischen etwa 09:00 UTC und 19:00 UTC sind die H_2O_2 - und ROOH-Mischungsverhältnisse fast identisch, in den Stunden reduzierter photochemischer Aktivität ist H_2O_2 deutlich erhöht. Die Netto-Ozon-Produktion erreicht bedingt durch erhöhte NO-Werte in der Tagessumme 8,8 ppbv und liegt damit in der Größenordnung der Niveauehebung in den Ozon-Mischungsverhältnissen zwischen den Morgen- und Abendwerten. Besonders die Abendwerte sind jedoch erhöhten Fluktuationen in gleicher Größenordnung unterworfen. Eine Niveau- und Fluktuationzunahme ist ebenso in den Messwerten von CO und NO_y festzustellen.

04.08.2002 (Sonntag)

Die Lage der großräumigen Strömung hat sich gegenüber den beiden Vortagen kaum verändert. Der Trog nördlich der Kanarischen Inseln hat sich etwas verengt, wodurch sich das dortige Strömungsfeld leicht nach Osten verlagert hat. Das wird auch in den Rechnungen der Trajektorien deutlich, deren 5-Tages-Endpunkte im Tagesverlauf etwa von den westlichen zu den östlichen Azoren wandern und mit dieser geringen Verschiebung eine weit gehend unveränderte und stabile Luftmassenlage dokumentieren. Auch die Trajektorien der einzelnen Höhenstufen zeigen keine große Veränderung und haben untereinander ähnlichen Verlauf.

Eine Zunahme der Feuchte in Stationsniveau, die vom MATCH-Modell wiedergegeben wird, ist im Vergleich der gemessenen Wasserdampfprofile nicht feststellbar. Dort zeigt sich jedoch eine Feuchtezunahme unterhalb der schwach ausgebildeten Inversion während beider Tageshälften. Lediglich eine kleine Sperrschicht zwischen etwa 1000 m und 1050 m Höhe trennt gegen Mittag zwei Mischungsräume, wobei besonders der obere Mischungsraum noch weiter strukturiert ist. Die potentielle Temperatur-Differenz zwischen Inversionsunterkante und Stationsniveau beträgt nur etwa 10 K. Entscheidender dürfte aber sein, dass der potentielle Temperatur-Sprung an der Inversion kaum 3 K beträgt und der Rest der Differenz sich gleichmäßig auf einen Höhenbereich verteilt, der hangnah unter Strahlungseinfluss starker diabatischer Erwärmung unterworfen ist. Zum Abend hin verstärkt sich die Inversion und es bilden sich zwei weitere kleine Inversionen oberhalb der Hauptinversion aus. Der Vergleich von Profil- und Stationsmessungen deutet stark auf kräftige vertikale Flüsse in Hangnähe, die zu lokalen Mischungseffekten führen. Die Wasserdampfmischung soll im Rahmen der Tagesgänge

quantifiziert werden. Bezüglich der Höhenzuordnung der sich mischenden Schichten soll aber hier schon bemerkt werden, dass die Zunahme des Wasserdampfes im Tagesverlauf bis etwa 12‰ nicht ohne Einmischung von Luft aus der unteren Inseलगrenzschiicht erklärt werden kann, solange kein stärkeren Feuchtequellen am Hang in die Bilanz einbezogen werden. Die Flüsse von kinetischer Energie und Impuls sind aufgrund der geringen und im Tagesverlauf weiter abnehmenden Windgeschwindigkeit unterhalb der Station für Mischungsbetrachtungen nur in sofern relevant, als sie den getroffenen Folgerungen nicht widersprechen. Die Messungen deuten darauf hin, dass die thermischen Antriebe des Lokalwindsystems die Windverhältnisse an der Station unter den Bedingungen des Tages stärker prägen als die geringen vertikalen Impuls- und kinetischen Energieflüsse.

Bei geringer Bewölkung im strahlungsrelevanten Teil des Tages beträgt die Tagessumme der Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón etwa 90% des möglichen Maximums. Die Zunahme der Schichtmitteltemperatur dokumentiert die an den Temperaturprofilen diskutierte Inversionszunahme im Tagesverlauf. Temperaturwerte von Los Rodeos deutlich über der Schichtmitteltemperatur weisen wieder auf die geringe Stabilität der unteren Troposphäre hin. Die flache Temperaturkurve von Izaña und ihr quasiparalleler Verlauf mit der Wasserdampfkurve sind Hinweis auf frühzeitig einsetzende konvektive Mischungseffekte an der Station. Ab etwa 07:30 UTC deuten auch die Windmessungen auf das Einsetzen eines thermisch angetriebenen Lokalwindsystems hin, wobei gegen 07:00 UTC zuerst der Wind praktisch zusammenbricht und dann aus Ost bis Ost-Südost allmählich wieder zunimmt. Das leichte Minimum der geringen Südkomponente des Windes um etwa 11:00 UTC kann als einstrahlungsbedingtes Maximum einer Nordwesthang-Strömung in einem konvergenten Strömungssystem thermisch induzierter Aufwinde am nordöstlich von Izaña gelegenen Kamm des Inselgebirges interpretiert werden. Ein synchrones lokales Maximum im NO_x -Mischungsverhältnis stützt diese These. Ab etwa 14:00 UTC bricht unter großräumiger Windabnahme die geordnete Strömungsstruktur zusammen, was jedoch unter fortgesetzter Einstrahlung den konvektiven hangnahen Massentransport nicht einschränkt. Voraussetzung für die Ausbildung dieses Strömungsregimes ist Verlagerung der großräumigen Anströmung von nördlicher auf westliche Richtung mit Wendepunktdurchgang. Diese führt auch dazu, dass die Luftmasse der freien Anströmung mit der des Vortages praktisch identisch ist. Das Maximum der konvektiven Einmischung liegt unter Betrachtung der Tagesgänge von Wasserdampf, Aerosol-Teilchenzahldichte, NO_y , Ozon und CO zwischen etwa 15:00 und 17:00 UTC. Dies ist zwar deutlich nach Sonnenhöchststand, dafür jedoch im Windminimum, so dass bei minimaler Anströmung aus der freien Troposphäre der lokale Effekt voll zum Tragen kommt. Das Wasserdampf-Maximum würde einer Einmischungsstärke von 75% entsprechen.

Das daraus folgende Tal-Grenzschicht-Mischungsverhältnis für NO_y bei etwa 2,5 ppbv und für CO bei etwa 95 ppbv. Da beide Werte auch für einen Sonntag in urbaner Umgebung sehr niedrig erscheinen, aber aufgrund der geringen thermischen Stabilität und der Einstrahlungssituation von nicht vernachlässigbaren Transporten durch die Inversion ausgegangen werden muss, liegt es nahe, dass z.B. Vegetation eine zusätzliche Feuchtequelle darstellt, welche die hohen Wasserdampf-Werte begründet. Eine Einmischungsstärke von 20% im Maximum hätte rückgerechnet Tal-Grenzschicht-Mischungsverhältnisse für NO_y von etwa 7 ppbv und für CO von etwa 150 ppbv zur Folge, was realistischer erscheint. Bei relativ niedrigen Hintergrundwerten in der maritimen Luftmasse sind die durch Einmischung erhöhten Stickoxide auch die Ursache für eine relativ hohe Tagessumme der Netto-Ozon-Produktion von etwa 7 ppbv. Die RO_x -Mischungsverhältnisse liegen bei normal hohen Werten der Photolysefrequenzen im oberen Kampagnenbereich und besonders im Einmischungsmaximum auch über den Boxmodellergebnissen. Das Leighton-Verhältnis nimmt zum Nachmittag hin etwas ab und erreicht Werte knapp unter 2. Es fallen aber auch die Werte über 4 kurz nach 08:00 UTC auf. Die H_2O_2 -

und ROOH-Mischungsverhältnisse nähern sich im Tagesverlauf einander an und das Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnis hat am Abend nach Beendigung der Einmischungssituation ein etwa 10 ppbv niedrigeres Niveau als am Morgen.

05.08.2002 (Montag)

Die Ausweitung einer Antizyklone über Nordafrika nach Westen verändert die großräumige Strömung an den kanarischen Inseln und sorgt für den erneuten Transport afrikanischer Luftmassen nach Teneriffa. Dabei reichen ab etwa 09:00 UTC die Endpunkte der gerechneten 5-Tage-Rückwärts-trajektorien wieder auf den Kontinent und bis ins nördliche Mauretanien. Die 12:00 UTC Rechnung zeigt, dass auch schon untere Höhengniveaus von der Umstellung betroffen sind, die 800 m Trajektorie allerdings weiter atlantische Luft aus dem Raum um die Azoren nach Teneriffa führt.

Eine starke horizontale Feuchteadvktion, die vom MATCH-Modell bis herab in etwa 1000 m Höhe im Rahmen der Luftmassenänderung wiedergegeben wird, ist im Vergleich der Wasserdampfprofile dicht oberhalb des Stationsniveaus erkennbar. Sie betrifft das Stationsniveau selbst im Tagesverlauf aber so gut wie nicht. Die Inversion hat sich seit der Vornacht wieder etwas zurückgebildet, wird sich zur Folgenacht aber wieder verstärken. Eine etwa 1000 m mächtige Quasi-Isothermie bildet gegen Mittag eine Trennschicht, die zwei Mischungsräume gut voneinander separiert. Dies ist im Wasserdampfprofil deutlich zu erkennen, wobei der Vergleich mit den Stationsmesswerten aber auch deutlich auf vertikale Flüsse hinweist, die diese Sperrschicht durchdringen. Dies gilt insbesondere auch für den vertikalen Impulsfluss.

Die beobachtete Bewölkungssituation an der Station Los Rodeos gibt mit etwa 3/8 bis 4/8 mittelhoher Bewölkung zwischen 09:00 und 14:30 UTC eher das wieder, was auch an Izaña die Strahlungssituation beeinflusst. Die an der agrarmeteorologischen Station El Rincón gemessene Tagessumme der Einstrahlung von nur 35% vom Maximum lässt sich nur durch tiefer im gelegene Wolken erklären, die dann unter Umständen auch weniger Einfluss auf die thermische Aktivität in unteren Hanglagen haben. Eine Verringerung des Anstiegs der Temperatur an Izaña gegen 10:00 UTC geht mit einem deutlichen Anstieg des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses und der Aerosol-Teilchenzahl einher. Gegen 11:00 UTC folgt dann ein Temperatureinbruch, der vermutlich durch eine verstärkte konvektive Ausgleichsströmung hervorgerufen wird und das sprunghafte Ansteigen von Aerosol-Teilchenzahl und CO-Mischungsverhältnis bewirkt. Auch der Wind ändert sich in charakteristischer Weise, wobei hier neben einem lokalen Windsystem der vertikale Impulstransport eine größere Rolle zu spielen scheint.

Die maximale Einmischungsstärke, die anhand der Wasserdampfdaten ermittelt werden kann beträgt etwa 60%, woraus sich über die gleichzeitigen NO_y - und CO-Maxima zurückgerechnet Inselgrenzschicht-Mischungsverhältnisse von jeweils etwa 9,5 ppbv bzw. 110 ppbv ergeben. Im Falle des NO_y erscheint das eine realistische Größenordnung, im Falle des CO etwas gering. Insbesondere der Vergleich mit den Vortagen ist aufschlussreich, weil dort bei ähnlichen Wasserdampf- und CO-Werten deutlich niedrigere NO_y -Maxima gemessen wurden. Möglicherweise hat dies mit einer Verschiebung in den Quellverhältnissen zwischen Wochen- und Feiertagen zu tun. Ab etwa 03:00 UTC ist mit einer deutlichen Erhöhung des Aerosol-Volumens die erneute Präsenz von mineralischem Wüstenstaub mit einer starken Ozonabnahme korreliert. Dies steht in krassem Gegensatz zu der infolge der eingemischten Stickoxide stark erhöhten lokalen Netto-Ozon-Produktion von etwa 21,5 ppbv in der Tagessumme. Die RO_x -Mischungsverhältnisse liegen recht hoch und geben in keiner Weise deren

synchron zu den erhöhten Stickoxiden modellierten Einbruch wieder. Ähnlich sieht das Verhalten bei den Peroxiden aus, die sich auf insgesamt mittlerem Level ab etwa 11:00 UTC wieder annähern. Die Leighton-Verhältnisse liegen bei hohen Stickoxid-Mischungsverhältnissen nahe dem Wert 1. Das CO-Mischungsverhältnis scheint im Tagesverlauf ausschließlich durch Einmischung aus der Inselgrenzschicht überhöht zu sein. Die Werte vor 08:00 UTC sind mit denen nach 21:30 UTC weitgehend identisch.

06.08.2002 (Dienstag)

Der westliche Randbereich eines ausgedehnten Hochs über Nordafrika hat sich unter etwas Gradientabschwächung leicht nach Nordwesten verlagert. Für die insgesamt schwache freie Anströmung Teneriffas im Stationsniveau hat dies lediglich eine geringe Westdrehung zur Folge. Die etwas größeren Windgeschwindigkeiten, die jedoch einige Tage zuvor über Westafrika herrschten, haben zu verhältnismäßig lang gestreckten Trajektorien über dem Kontinent geführt. Die Endpunkte der 5-Tage-Rückwärtsrechnungen wandern dabei im Tagesverlauf vom nördlichen Mali über den Nordosten Nigerias bis herab in die nördliche Grenzregion zwischen Ghana und Elfenbeinküste. Diese Verlagerung, weg von Wüstenstaub-Quellregionen, ist nicht konsistent mit der relativ konstant über den Tagesverlauf beobachteten Staubpräsenz, die sich in geringen Schwankungen des hohen Aerosolvolumens zeigt. Die für 12:00 UTC gerechnete 1600 m Trajektorie nimmt ihren Ursprung am 01.08.02 allerdings im Zentrum einer Staubwolke, die in den Aerosol-Index-Daten der Earth-Probe-TOMS-Satellitenmessungen deutlich identifiziert werden kann. Für die Folgetage liegen leider keine Satellitendaten vor. Im Vertikalverlauf zeigen die unterhalb des 2400 m Niveaus gerechneten Trajektorien zumindest teilweise einen aufsteigenden Verlauf aus der bodennahen Mischungsschicht.

Gewisse Unstimmigkeiten zwischen Modellierung und Messung zeigt auch die MATCH-Analyse der Wasserdampfentwicklung, welche zur Beurteilung der horizontalen Feuchteadvektion genutzt wird, um den Wasserdampf-Tagesgang hinsichtlich Konvektion interpretieren zu können. Die im gemessenen Wasserdampfprofil beobachtete Feuchteschicht oberhalb etwa 2300 m, die auch in den Stationsmessungen vor Konvektionsbeginn eindeutig zu identifizieren ist, wird vom MATCH-Modell bis etwa 1200 m Höhe herab, in ihrer zeitlichen Entwicklung jedoch in etwa richtig wiedergegeben. Am Himmel über Izaña macht sich die Kombination von erhöhter Feuchte und Mineralstaub als deutliche Trübung des Himmels bemerkbar. Dies äußert sich in leichter Unruhe der nur wenig herabgesetzten Photolysefrequenzkurven. Im Temperaturprofil ist zum Mittagstermin ähnlich wie am Vortag eine etwa 1000 m mächtige Quasi-Isothermie als bedingt wirksame thermische Sperrschicht ausgebildet. Zum Abend hin bildet sich eine leichte Inversion aus.

Von der Station Los Rodeos werden fast konstant in etwa 850 m Höhe 3/8 bis 4/8 Bewölkung beobachtet. Die Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón wird mit einer gemessenen Tagessumme von etwa 60% des möglichen Maximalwertes relativ stark reduziert. Atmosphärische Trübung und Bewölkung ergänzen sich dabei in ihrer Wirkung. Die Temperatur in Los Rodeos steigt zwischen 08:00 und 12:00 UTC auf das Niveau der Schichtmitteltemperatur an. Bereits vor 08:00 UTC gibt es an Izaña deutliche Anzeichen für Mischungseffekte. So stehen der Rückgang von Feuchte und Windgeschwindigkeit, als auch die Winddrehung im Einklang mit den Profilmessungen unterhalb des Stationsniveaus. Weiteren Strukturen im Tagesgang der genannten Größen zeigen die diskontinuierliche Entwicklung der konvektiven Mischung an. Die komplizierte vertikale Struktur, insbesondere des Wasserdampfprofils macht es jedoch nicht möglich eine Quantifizierung der Ein-

mischungsstärke vorzunehmen. Die Tagesgangmaxima in der Aerosol-Teilchenzahl und der Mischungsverhältnisse von NO_x und CO gegen 14:00 bis 15:00 UTC weisen jedoch auf mittlere bis höhere Einmischungsstärken im Vergleich der Kampagnentage hin. NO_y -Messungen liegen aufgrund eines Gerätedefektes bis auf ein einzelnes 30 min Mittel um 00:15 UTC leider nicht vor. Die NO_x -, CO und Teilchenzahldichte-Erhöhen gegen 08:00 UTC können einem lokalen Effekt, verursacht durch das Dieselaggregat einer nahe der Probennahme tätigen Straßenbaumaschine zugeordnet werden. Bei fast Windstille ist davon auszugehen, dass die Abgase wenige Minuten nach ihrer Produktion den Probeneinlass erreichten. Das unkorrigierte Leighton-Verhältnis beträgt dabei etwa 1,8 und liegt wenig über den Werten, die bei höheren Stickoxid-Mischungsverhältnissen am späten Vormittag gemessen werden. Das Minimum des korrigierten Leighton-Verhältnisses liegt etwa 13% über dem theoretischen Idealwert. Die CO-Erhöhen der beschriebenen lokalen Verschmutzung hebt sich nur wenig aus einem Luftmassenereignis ab, dass sich zwischen etwa 02:00 und 08:00 UTC außerdem noch deutlich in erhöhten H_2O_2 - und in herabgesetzten Ozon-Werten zeigt. Der Vergleich mit der gleichzeitigen Wasserdampferhöhung weist auf eine Zuordnung zu der vertikalen Schicht hin, die bereits mit dem Feuchteprofil diskutiert wurde. Sonst liegen die Ozon-Mischungsverhältnisse recht konstant im Bereich der unteren Quartil-Kurve und geben in keiner Weise die hohen Werte der lokalen Netto-Ozon-Produktion wieder, die sich infolge der erhöhten Stickoxide mit einer Tagessumme von fast 15 ppbv ergeben. Die gemessenen RO_x -Mischungsverhältnisse liegen bis zu einem Rückgang der konvektiven Einmischung kurz vor 16:00 UTC dicht unterhalb der oberen Quartil-Kurve und wenig oberhalb der Boxmodellierung. Anschließend gehen sie diskontinuierlich, wie ansatzweise auch die Boxmodellierungsergebnisse auf Werte der unteren Quartil-Kurve zurück, bevor die gemessenen Nachtwerte wieder deutlich über der Boxmodellierung liegen.

07.08.2002 (Mittwoch)

Bei geringer Veränderung der großräumigen Strömung führt eine leichte südliche Ausweitung einer Antizyklone über Nordafrika zu einer allmählich fortgesetzten Trajektorienverlagerung. Die Endpunkte der 5-Tage-Rückwärtsrechnung wandern dabei im Tagesverlauf nur wenig von Elfenbeinküste nordwestwärts bis an die Südgrenze Mauretaniens. Die mittleren und unteren Trajektorienniveaus der 12:00 UTC Rechnung sind hingegen inzwischen unter atlantischem bzw. westeuropäischem Einfluss. Die in den Stationsmessungen des Aerosol-Volumens bis etwa 12:00 UTC noch immer deutlich feststellbare Mineralstaub-Präsenz kann einer bestimmten Ursprungsregion im Rahmen der Trajektorienanalyse nicht eindeutig zugeordnet werden.

Im Temperaturprofil ist eine verstärkte Inversion zwischen etwa 900 m und 1200 m Höhe mit einer darüber liegenden Quasi-Isothermie von 700 m Mächtigkeit feststellbar. Die Inversion hat sich besonders während der ersten Tageshälfte entwickelt und verändert sich zur Folgenacht hin relativ wenig. Im Wasserdampfprofil ist der Bereich unterhalb der Inversion als homogener Mischungsraum ausgezeichnet. Die Feuchteschicht, die schon am Vortag im oberen Profilverteil diskutiert wurde, hat sich zum Mittagstermin etwas abgesenkt, wird sich im Tagesverlauf aber wieder anheben und senken und so die Stationsmessungen beeinflussen. Sie verhindert erneut eine genauere Quantifizierung der vertikalen Flüsse aus Tallagen zur Station. Mit der Ausbildung der Inversion steht auch die geringe Taupunktdifferenz an ihrer Unterkante in Zusammenhang, die ihrerseits durch Bewölkungszunahme konvektiven Transport aus Tallagen zusätzlich behindert.

Diese Bewölkungszunahme wird auch in den Beobachtungen von der flugmeteorologischen Station Los Rodeos sichtbar, wo über den größten Teil des Tages hinweg 5/8 bis 7/8 Bedeckungsgrad registriert werden. An der agrarmeteorologischen Station El Rincón, äußert sich diese Bewölkung in einer mit auf etwa 45% vom maximal möglichen Wert reduzierten Tages-Einstrahlungssumme. Als an Izaña gemessene Indikatoren für die aus den Schichtungs- und Einstrahlungsverhältnissen erwartete geringe Einmischung von Luft aus Tallagen dienen an diesem Tag vor allem eine recht konstante Windrichtung und die relativ flachen Tagesgänge der Aerosol-Teilchenzahldichte und des NO_x -Mischungsverhältnisses. Veränderungen im CO-Mischungsverhältnis laufen vor allem beim Anstieg zwischen etwa 08:00 und 11:00 UTC und beim sprunghaften Abfall gegen 12:30 UTC synchron zu Veränderungen des Aerosol-Volumens und deuten damit auf Luftmassengrenzeffekte hin. Gerade der plötzliche Rückgang der Aerosol-Volumendichte gegen 12:30 UTC markiert den Austritt aus der Mineralstaubwolke.

Dieser geht mit einem Rückgang des Wassermischungsverhältnisses und einer sprunghaften Zunahme des Ozons einher. Beide Veränderungen lassen sich als scharfe vertikale Luftmassengrenzen in den entsprechenden Profilmessungen des Tages wieder finden. Besonders interessant und auffällig ist in diesem Zusammenhang auch die Abnahme der Stickoxide und Peroxiradikale mit der staubarmen Luftmasse, die sich in einem de facto Verschwinden der Netto-Ozon-Produktion äußert. Bei geringen lokalen Einmischungseffekten sind also Netto-Ozon-Produktion und Ozon-Mischungsverhältnis signifikant antikorreliert. Die leichte, aber signifikante RO_x -Abnahme beim Luftmassenübergang wird weniger stark, aber tendenziell richtig von der HO_2 -Boxmodellierung wiedergegeben. Die gesamte Boxmodell- RO_x -Summe überschätzt deutlich die eher niedrigen Messwerte. Ein nicht sprunghaft verändertes, aber dennoch abnehmendes H_2O_2 -Mischungsverhältnis deutet auch auf eine Abnahme des als H_2O_2 -Vorläufer fungierenden HO_2 mit verschwindendem Staub. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen bei den geringen Stickoxid-Mischungsverhältnissen des Tages deutlich höher als dies sonst im Mittel beobachtet wird. Sie schwanken etwa zwischen 3 und 5, bleiben von den sich sprunghaft verändernden Ozon-Werten aber eher unbeeinflusst, nehmen jedoch nach dem Luftmassenübergang systematisch mit weiter zunehmendem Ozon etwas ab. Eine erneute Zunahme des Aerosols in den späten Abendstunden, welche sich allerdings stärker in der Teilchenzahldichte als im relativen Aerosolvolumen zeigt, was auf deutlich kleinere Partikel hinweist, zeigt weiterhin Korrelationen zu Schichtmittlertemperatur, Lufttemperatur, Wasserdampf, Wind, Stickoxiden, Ozon, Peroxiden und Kohlenmonoxid.

08.08.2002 (Donnerstag)

Die Lage der synoptischen Wirbel im Bereich um die Kanarischen Inseln bleibt vorerst stationär, so dass keine wesentliche Veränderung der großräumigen Strömung erfolgt. In den Morgenstunden befinden sich die Endpunkte der 5-Tage-Trajektorienrechnung noch über dem südwestlichen Mali, gegen Mittag bis Abend ist dann eine Verlagerung zum östlichen Mali erfolgt. Die relativ große Höhe, aus der die Trajektorien absteigen, dürfte ein Grund für die relativ kleine Mineralstaublast der nordwestafrikanischen Luftmasse sein. Die Trajektorien für die Höhenniveaus unterhalb 2000 m bringen ähnlich wie am Vortag maritime Luft aus der Atlantikregion dicht vor der Küste Westeuropas nach Teneriffa.

Im Temperaturprofil ist eine deutliche Inversion zwischen etwa 1100 m und 1200 m Höhe ausgebildet, die jedoch verglichen jeweils mit dem Vor- und Folgenachtprofil etwas in der Stärke reduziert ist. Starke Veränderungen in der Feuchte der freien Troposphäre im Tagesverlauf auf Stationshöhe erschweren es, den Tagesgang des Wasserdampfes an der Station zur Einmischungsanalyse heranzuziehen. Der

insgesamt geringe Wind im Profilausschnitt bis 3000 m Höhe reduziert auch den Informationsgehalt dieser Größe erheblich.

Die Bewölkung, die von Los Rodeos aus beobachtet wird, zeigt bei hohen Sonneständen einige Lücken mit Bedeckungsgraden unter 5/8, welche eine strahlungsbedingte Erwärmung des Talgrundes erlauben. Dennoch ist die Tageseinstrahlungssumme an der agrarmeteorologischen Station El Rincón mit etwa 35% des möglichen Maximums äußerst gering. Dafür ist die Einstrahlung, wie die Messungen andere agrarmeteorologischer Stationen zeigen, auf der Inselfseite vergleichsweise ungestört. Dies äußert sich in einer starken Süddrehung des Windes durch einen thermisch induzierten Aufwind aus dieser Region. Die Zeit zwischen etwa 07:00 und 21:00 UTC ist durch erhöhte Level der Aerosol-Teilchenzahldichte, der Stickoxide und des Kohlenmonoxides geprägt, was auf erhöhte Einmischung von Luft der Inselfgrenzschicht schließen lässt. Überhöhungen der Hintergrundwerte von NO_y um etwa 1,5 ppbv und von CO um etwa 30 ppbv sind dabei zu beobachten. Nach einem ersten Verschmutzungsmaximum kurz vor 12:00 UTC erfolgt ein Rückgang, der sich auch in einem Sprung der errechneten Netto-Ozon-Produktion äußert. Diese ist mit einer Tagessumme von etwa 9,2 ppbv recht hoch, aber passend zur Verschmutzungslage. Ein zweites Einmischungsmaximum ist gegen 15:30 UTC zu erkennen. Die Ozon-Werte sind während der Einmischungsphase etwa um 15 ppbv erhöht, was auf ein Ozonmaximum im Profil unterhalb des Stationsniveaus und verstärkte Ozonproduktion in der verschmutzteren Luft, mit der Ursprungsregion Nordatlantik-Westeuropa, schließen lässt. Die RO_x -Mischungsverhältnisse liegen im oberen Kampagnebereich und zeigen einen deutlichen Einbruch mit dem Rückgang der konvektiven Einmischung gegen 13:00 UTC. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse sind, knapp unter dem Wert 2 liegend und bei hohen Stickoxid-Werten relativ niedrig.

09.08.2002 (Freitag)

Die Schrumpfung eines antizyklonalen Wirbels, der südöstlich der Kanarischen Inseln über Westafrika liegt, bringt mit verstärkter Isohypsenkrümmung wieder zunehmend Luft aus dem Inneren des afrikanischen Kontinents zu den Kanaren. Die Endpunkte der 5-Tage-Rückwärtstrajektorienrechnungen bleiben dabei bis zum frühen Abend über dem mittleren und südlichen Algerien und wandern schließlich bis an die Ostgrenze Nigers, wobei mit vergleichsweise niedrigen Trajektorienhöhen die Staubbeltung der Luftmasse wieder zunimmt. Auch das 1600 m Niveau der 12:00 UTC Trajektorienrechnung verläuft wieder über Westafrika und nur die unteren Luftschichten haben ihren 5-Tages-Ursprung im Nordwesten Europas. Über dem mittleren und südwestlichen Algerien schneidet der Vertikalverlauf der 2400 m Trajektorie auch deutlich die erhöhte Mischungsschicht des Trajektorienmodells.

Im Temperaturprofil ist eine gut ausgeprägte Inversion zwischen etwa 950 m und 1050 m Höhe zu erkennen. Deutliche Veränderungen ergeben sich über den Tagesverlauf im Feuchteprofil oberhalb der Inversion, weshalb dieses erneut nicht zur Quantifizierung der vertikalen Flüsse geeignet ist. Auch der Wind ist noch immer relativ schwach im und unterhalb des Stationsniveaus.

Bewölkung bedeckt nur kurz zwischen 08:30 und 10:00 UTC etwas stärker den Himmel über Los Rodeos. Über den größten Teil des Tages herrschen maximal 1/8 bis 2/8 Bewölkung. An der agrarmeteorologischen Station El Rincón wird dennoch eine stark reduzierte Einstrahlung beobachtet. Die gemessene Tagessumme beträgt etwa 55% vom Maximum, aber ähnlich wie am Vortag ist die Einstrahlung auf der Inselfseite deutlich weniger gestört. Der im Tagesverlauf stark schwankende Wind weht bei insgesamt nicht allzu hoher Geschwindigkeit auch immer wieder aus südlichen Richtungen.

Zwischen etwa 09:00 und 21:00 UTC sind Aerosol-Teilchenzahldichte, Stickoxide und Kohlenmonoxid vermutlich einmischungsbedingt zum Teil erheblich erhöht. Die Hintergrundüberhöhung beträgt beim CO etwa 20 ppbv und beim NO_y etwa 2 ppbv. Die hohen Stickoxide bedingen wieder eine hohe errechnete Netto-Ozon-Produktion von etwa 11 ppbv in der Tagessumme. Zwischen etwa 10:00 und 21:00 UTC heben sich die Ozon-Mischungsverhältnisse von niedrigen Hintergrundwerten stufenartig um rund 15 ppbv auf etwa 50 ppbv ab. Die RO_x-Mischungsverhältnisse liegen im oberen Kampagnenniveau und die korrigierten Leighton-Verhältnisse bei hohen NO_x-Werten nahe und zum Teil knapp unter dem Wert 2. In den Spurengasverhältnissen ist der Tag dem Vortag damit sehr ähnlich. Ab etwa 21:00 UTC erhöht sich merklich das relative Aerosol-Volumen, wobei die meisten Spurengase gleichzeitig auf ihr Hintergrundniveau zurückkehren.

10.08.2002 (Samstag)

Die Kanaren befinden sich nahe dem Sattelpunktbereich zweier leichter Tröge der Isohypsenverteilung im 700 hPa Niveau. Die Ost-West-Strömung im Süden führt dabei die Luft, welche im Stationsniveau ankommen wird, vom afrikanischen Kontinent ein Stück über den Atlantik, bevor der Einfluss der West-Ost-Strömung im Norden sie nach Teneriffa bringt. Im Tagesverlauf ändert sich wenig an den Trajektorienverläufen, deren 5-Tages-Endpunkte einheitlich aus dem Gebiet des östlichen Niger und westlichen Tschad kommen. Während die 1600 m Trajektorie der 12:00 UTC Rechnung durch geringe Windgeschwindigkeit stark verkürzt ist und innerhalb von 5 Tagen nur bis vor die Küste Nord-Mauretaniens reicht, ist die 800 m Trajektorie dahingegen infolge hoher Windgeschwindigkeit im Bogen bis knapp vor Neufundland gestreckt. Bis auf den 5-Tages-Endpunkt liegt die 2400 m Trajektorie im Vertikalverlauf oberhalb der modellierten Mischungsschicht über dem afrikanischen Kontinent, obwohl die Aerosol-Messungen auf Izaña bis etwa 17:00 UTC deutliche Staubbelastung der Luftmasse anzeigen.

Das Temperaturprofil zeigt eine sehr steile und kräftige Inversion in etwa 1000 m Höhe, die sich im Tagesverlauf nur wenig entwickelt. Ähnlich wie an den beiden Vortagen ist jedoch der Wasserdampfverlauf oberhalb der Inversion weder durch einen einheitlichen Mischungsraum bis zur Stationshöhe, noch durch zeitliche Konstanz über den Tag hinweg geprägt. Dies erschwert erneut die Quantifizierung der Einmischungsstärke aus dem Feuchte-Tagesgang. Allerdings lässt sich zum Sondierungstermin insbesondere aus dem Vergleich der Windmessungen an der Station und im Profil abschätzen, dass keine stärkeren vertikalen Flüsse Größen aus tieferen Lagen einmischen.

Im Zeitraum von 02:15 bis 09:45 UTC liegen an diesem Tag keine meteorologischen Daten von Izaña und zwischen 12:00 und 16:00 UTC keine meteorologischen Daten von Los Rodeos vor. Die außerhalb dieser Zeit beobachteten Wolken deuten auf keine maßgebliche Einschränkung der Einstrahlung in Tallagen hin. An der agrarmeteorologischen Station El Rincón wurden mit einer Einstrahlungstagesumme von etwa 70% vom möglichen Maximum gemessen. Der Wind an Izaña weht während des Zeitraumes, für den Daten vorliegen, recht kräftig und mit relativ konstanter Richtung aus Nordwest. Die Erhöhungen von Aerosol-Teilchenzahl, Stickoxiden und Kohlenmonoxid über den Hintergrundwerten im Tagesgang sind gering, weshalb anzunehmen ist, dass auch die konvektive Einmischung über den Tag hinweg entsprechend gering ausfällt. Beim NO_y beträgt die Hintergrund-Überhöhung etwa 0,4 ppbv, beim CO etwa 10 ppbv. Ab etwa 17:00 UTC geht die Staubbelastung, primär sichtbar an der Aerosol-Volumendichte, deutlich zurück. Dabei erhöhen sich signifikant die Mischungsverhältnisse von NO_y, Ozon und CO. Gleichzeitig nimmt auch das photochemische Luftmassenalter in Form des

Verhältnisses NO_2/NO_x zu und zeigt den Übergang zu einer stärker prozessierten Luftmasse an. Entsprechend stark ist der Ozonanstieg von etwa 30 ppbv auf etwa 80 ppbv. Es liegt im Vergleich der Spurengasverläufe nahe, den starken Ozonanstieg ursächlich eher einer erhöhten Ozonproduktion in einer stärker verschmutzten Luftmasse, als dem Rückgang der Staubbelastung zuzuschreiben. Die lokale Netto-Ozon-Produktion wurde in der Tagessumme mit nur etwa 3,5 ppbv berechnet. Auffällig ist auch der Übergang zu einem hohen Nachtlevel des RO_x in der stärker verschmutzten Hintergrundluft. Die Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse lagen am Tage bei geringer lokaler Einmischung im unteren Kampagnenbereich. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse sind sehr hoch und unterschreiten im Bereich hoher Sonnenstände kaum den Wert 4. Trotz erhöhten Aerosol-Volumens in den Morgenstunden ist das H_2O_2 -Mischungsverhältnis zu dieser Zeit deutlich höher als das von ROOH .

11.08.2002 (Sonntag)

Die großräumige Strömung zu den Kanaren wird nach wie vor von einem gradientarmen Bereich des Isohypsenfeldes im Südwesten der Inseln bestimmt. Dort findet die Umlenkung einer weiter südlich gelegenen Ost-West-Strömung nach Norden statt, von wo die Luft in Richtung Südost wieder zu den Kanaren zurückgeführt wird. Die Rückwärtstrajektorien des Stationsniveaus bleiben dabei im Tagesverlauf dicht beieinander und verlagert lediglich ihre 5-Tages-Endpunkte allmählich vom nördlichen Niger ins nördliche Mali. Die unteren Höhenniveaus bringen hingegen Luft aus dem westlichen Nordatlantik, wobei die 1600 m Trajektorie innerhalb von 5 Tagen sogar bis kurz vor Neufundland reicht. Besonders die oberen Trajektorien sind absteigend und ohne Mischungsschichteinfluss.

Im Temperaturprofil ist eine scharfe Inversion in etwa 1000 m Höhe zu sehen, die durch Warmluftzustrom dicht darüber zum Abend hin an Stärke gewinnt. Im Wasserdampfprofil ist vor allem unterhalb der Inversion Veränderung im Tagesverlauf zu erkennen. Im Stationsniveau und darunter, bis zur Inversion, besteht ein mäßig durchmischter Raum, welcher relativ geringen Variationen im Tagesverlauf zu unterliegen scheint. Zum Sondierungstermin deuten die Vergleiche von Stations- und Profilmessungen auf bestenfalls schwache vertikale Flüsse hin. Gerade der vertikale Gradient im Staudruckprofil sollte anderenfalls eventuell vorhandene kinetische Energieflüsse anzeigen.

Bis auf eine kurze Pause zwischen 14:00 und 15:00 UTC mit weniger als 5/8 Bewölkung ist es über der Station Los Rodeos am Tage während hoher Sonnenstände stark bewölkt. Dennoch wird an der agrarmeteorologischen Station El Rincón eine Tagessumme der kurzwelligen Einstrahlung gemessen, die etwa 75% des Maximalwertes entspricht. Die Tagesgänge der meteorologischen und luftchemischen Größen an Izaña deuten allerdings bestenfalls auf mäßige Einmischung von Luft aus Inseltallagen hin. Die Aerosol-Teilchenzahl liegt im mittleren Tagesgangbereich. Die Windgeschwindigkeit ist zwischen etwa 11:00 und 19:00 UTC fast konstant so hoch, wie bereits beim Profilvergleich beschrieben. Die Windrichtung ist fast konstant Nordwest. Der Tagesgang im Wasserdampf liegt im Bereich der Profilveränderungen in Stationshöhe und die Tagesgangüberhöhungen der Mischungsverhältnisse von NO_y und CO sind marginal. Dabei deuten aber insbesondere die vergleichsweise hohen Hintergrundmischungsverhältnisse in den frühen Morgenstunden und eine starke Abnahme des Ozons und des NO_2/NO_x -Verhältnisses zwischen etwa 08:00 und 10:00 UTC darauf hin, dass der Beginn geringere bis mäßiger Einmischung von einem Luftmassenwechsel hin zu weniger verschmutzten Hintergrundbedingungen kaschiert wird. Auch im Verlauf der insgesamt relativ niedrigen RO_x -Mischungsverhältnisse ist ein Übergang zu erkennen. Zwischen etwa 03:00 und 07:00 UTC deuten eine Erhöhung der Stickoxide, der Aerosol-Teilchenzahldichte und des Kohlenmonoxids, bei gleich-

zeitigem Rückgang des NO_z/NO_x -Verhältnisses, auf Verschmutzung durch lokale Quellen hin. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen bei insgesamt eher niedrigen NO_x -Werten im mittleren Bereich um etwa den Wert 3. Die Netto-Ozon-Produktion ist dabei mit einer Tagessumme von etwa 1,6 ppbv eher gering.

12.08.2002 (Montag)

Eine quasistationäre Lage der synoptischen Wirbel bringt auch an diesem Tag keine Veränderung der großräumigen Strömung. Sie führt weiterhin die afrikanische Luftmasse südlich von Teneriffa nach Westen, wo sie im Bogen umgelenkt und schließlich von Nordwesten zu den Kanarischen Inseln geleitet wird. Die Rückwärtstrajektorien haben sich dabei im Vergleich zum Vortag lediglich etwas verkürzt und ihre 5-Tages-Endpunkte liegen nun im Gebiet zwischen dem mittleren Mauretanien und dem westlichen Mali. Ähnlich wie am Vortag reichen die Trajektorien der unteren Höhengniveaus in weitem Bogen bis nah an die nordamerikanische Küste.

Die Inversion im Temperaturprofil ist ähnlich stark, aber deutlich weniger scharf als am Vortag ausgeprägt und erstreckt sich zwischen etwa 1000 m und 1300 m Höhe. Zum Abend hin nimmt ihre Stärke deutlich ab, was mit einer beträchtlichen Zunahme des Wasserdampfes im gesamten betrachteten Profilausschnitt einhergeht. Dabei ist die Taupunktdifferenz zwischen etwa 100 m und 900 m Höhe während der Folgenachtsondierung nahezu Null. Eine deutliche Abnahme des Staudruckes in den Stationsmessungen kurz nach der Radiosondierung deutet auf den unmittelbaren Beginn der Einmischung geringerer kinetischer Energie aus tieferen Schichten der Troposphäre.

Über der Station Los Rodeos wird praktisch den ganzen Tag über stark bewölkter Himmel beobachtet. Die Tagessumme der Einstrahlung beträgt an der agrarmeteorologischen Station El Rincón auch nur etwa 40% vom möglichen Maximalwert. Peaks in den Spurengasmischungsverhältnissen von Stickoxiden und Kohlenmonoxid gegen 12:00 UTC deuten auf diskontinuierliche Einmischungsprozesse aus tieferen Lagen, sofern es sich nicht um lokale Quellen in Stationsnähe handelt. Die Hintergrundüberhöhung beträgt beim NO_y ca. 1 ppbv und beim CO etwa 15 ppbv bei einem geringen NO_z/NO_x -Verhältnis von etwa 2. Überlagert wird dies jedoch von einem neuerlichen Anstieg der Mineralstaubbelastung gegen 13:00 UTC. Sie wird von einem massiven Anstieg im Wasserdampf und einem massiven Rückgang im Ozon-Mischungsverhältnis begleitet. Die staubbelastete Luft weist außerdem leicht erhöhte CO-Mischungsverhältnisse auf. Es ist beim Vergleich der Spurengasverhältnisse allerdings zu beachten, dass sich die Windgeschwindigkeit an der Station stark reduziert und gegen 20:00 UTC praktisch auf Null zurückgeht. Die Peroxiradikal-Mischungsverhältnisse liegen unauffällig im unteren bis mittleren Bereich. Die korrigierten Leighton-Verhältnisse liegen wie qualitativ sehr ähnlich auch an anderen Tagen antikorreliert mit erhöhten Stickoxid-Werten nahe beim Wert 2. Die Netto-Ozon-Produktion ist mit einer Tagessumme von etwa 7,1 ppbv relativ hoch, was in erster Linie durch hohe NO-Werte begründet werden kann.

13.08.2002 (Dienstag)

Mit dem sich nach Westen verlagernden Sattelpunktbereich südlich der Kanarischen Inseln, reißt im Tagesverlauf der Zustrom afrikanischer Luftmassen nach Teneriffa ab. Während die 5-Tage-Rückwärtstrajektorienrechnungen der Morgenstunden noch bis Mail und Mauretanien reichen, bleiben sie ab dem

12:00 UTC Termin im lokalen atlantischen Umfeld Teneriffas. Auch die 1600 m Trajektorie hat sich stark verkürzt, behält aber die Richtung aus Nord kommend bei. Sie reicht noch knapp bis auf Höhe der Iberischen Halbinsel, wohingegen die 800 m Trajektorie sich innerhalb von 5 Tagen beinahe bis Grönland erstreckt.

Im Temperaturprofil ist nur noch eine mäßig starke Inversion zu sehen, die sich von etwa 1100 m bis 1200 m Höhe erstreckt und sich zum Abend etwas anhebt. Dennoch kann diese Inversion zum Mittagstermin einen recht homogenen unteren Mischungsraum im Wasserdampfprofil von einem etwas weniger homogenen Mischungsraum darüber abtrennen. Zum Abend hin verläuft der Übergangsbereich sehr stark. Die starken Differenzen zwischen Stations- und Profilmessungen im Stationsniveau bei Wasserdampf und Wind deuten auf kräftige vertikale Flüsse der entsprechenden Größen schon zum Sondierungstermin.

Der Bedeckungsgrad über Los Rodeos beträgt praktisch über den ganzen Tag hinweg in wechselnden Höhen 5/8 bis 7/8. Entsprechend niedrig ist auch der Wert der Tagessumme der Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón mit etwa 55% vom möglichen Maximum. Die bei der Profildiskussion bereits konstatierten vertikalen Flüsse zeigen sich auch in den Tagesverläufen von Wasserdampf, Aerosol-Teilchenzahldichte, Stickoxiden und CO. Nachdem gegen 06:00 UTC die Staubbelastung wieder stark zurückgegangen ist, ist auch die Feuchte wieder auf niedrige Hintergrundwerte gesunken. Ebenso sind der Rückgang der CO-Werte und ein starker Anstieg der Ozon-Mischungsverhältnisse zeitgleich festzustellen. Zwischen etwa 07:00 und 08:00 UTC schließt sich jedoch unmittelbar ein erneuter Anstieg im Wasserdampf und CO sowie ein erneuter, etwas geringerer Abfall im Ozon an. Diese neuerlichen Veränderungen scheinen jedoch durch zeitig einsetzende vertikale Flüsse aus Inseltallagen bedingt zu sein. Auch die Windrichtung zeigt eine konvektionstypische Nord- bis Ostdrehung. Die maximale 30 min Median Überhöhung der Hintergrundwerte beim NO_y beträgt etwa 2 ppbv, beim CO etwa 20 ppbv. Wie auch sonst häufig bei solch relativ hoher Verschmutzung der Luft an Izaña, liegen die RO_x-Mischungsverhältnisse eher im oberen Bereich. Sehr hoch liegt auch die Netto-Ozon-Produktion mit einer Tagessumme von 17,3 ppbv und sehr niedrig und zum Teil nahe dem Idealwert von 1 liegen die korrigierten Leighton-Verhältnisse.

14.08.2002 (Mittwoch)

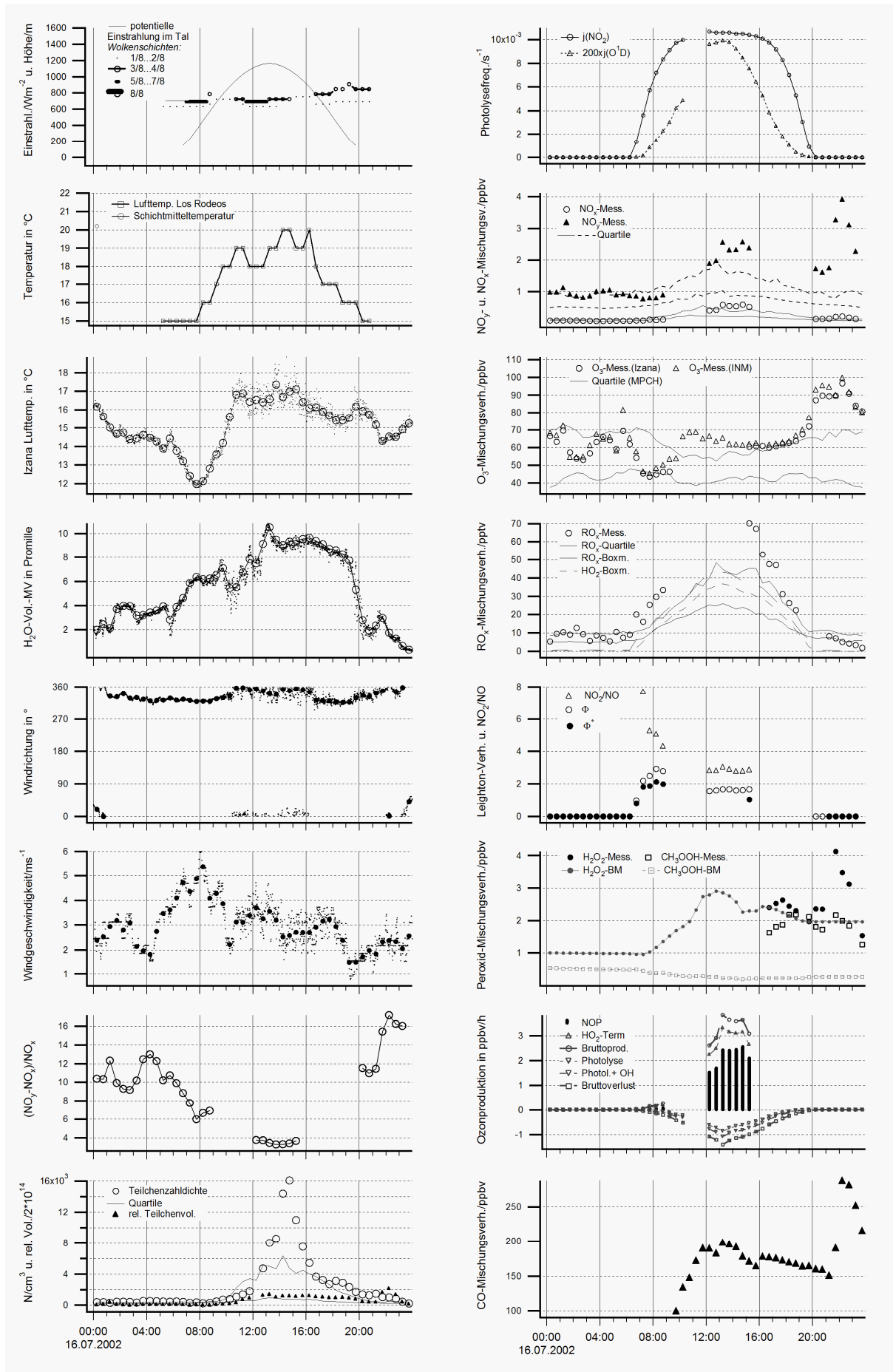
Die synoptische Situation für die Kanarischen Inseln wird an diesem Tag durch einen nahe im Südwesten gelegenen Sattelpunktbereich zwischen zwei östlich bzw. westlich gelegenen ausgedehnten Antizyklonen und zwei nördlich bzw. südwestlich gelegenen Trögen bestimmt. Das Isohypsenfeld im 700 hPa Niveau ist dabei in der Umgebung der Kanaren so gradientarm, dass nur lokale atlantische Luftmassen zur Station geführt werden. Die Endpunkte der 5-Tage-Rückwärtstrajektorien verlagern sich dabei zum Abend hin etwas nach Nordwesten, bleiben aber deutlich vom europäischen Festland entfernt. Auch die Trajektorien der unteren Höhenniveaus erreichen die Iberische Halbinsel nicht ganz. In großem Bogen kommen sie innerhalb von 5 Tagen aus dem nördlichen und nordwestlichen Atlantik nach Teneriffa. Insbesondere bis zum 12:00 UTC Termin fällt für die Trajektorien auf Stationsniveau die beträchtliche Höhe von über 6000 m auf, aus der sie absteigen.

Im Temperaturprofil ist eine kräftige und scharfe Inversion erkennbar, die sich zwischen etwa 1200 m und 1250 m erstreckt. Zum Abend hin wird sie etwas absinken und an Schärfe, jedoch nicht an Stärke verlieren. Im Wasserdampfprofil erscheint der Höhenbereich zwischen etwa 50 m und 1200 m als sehr

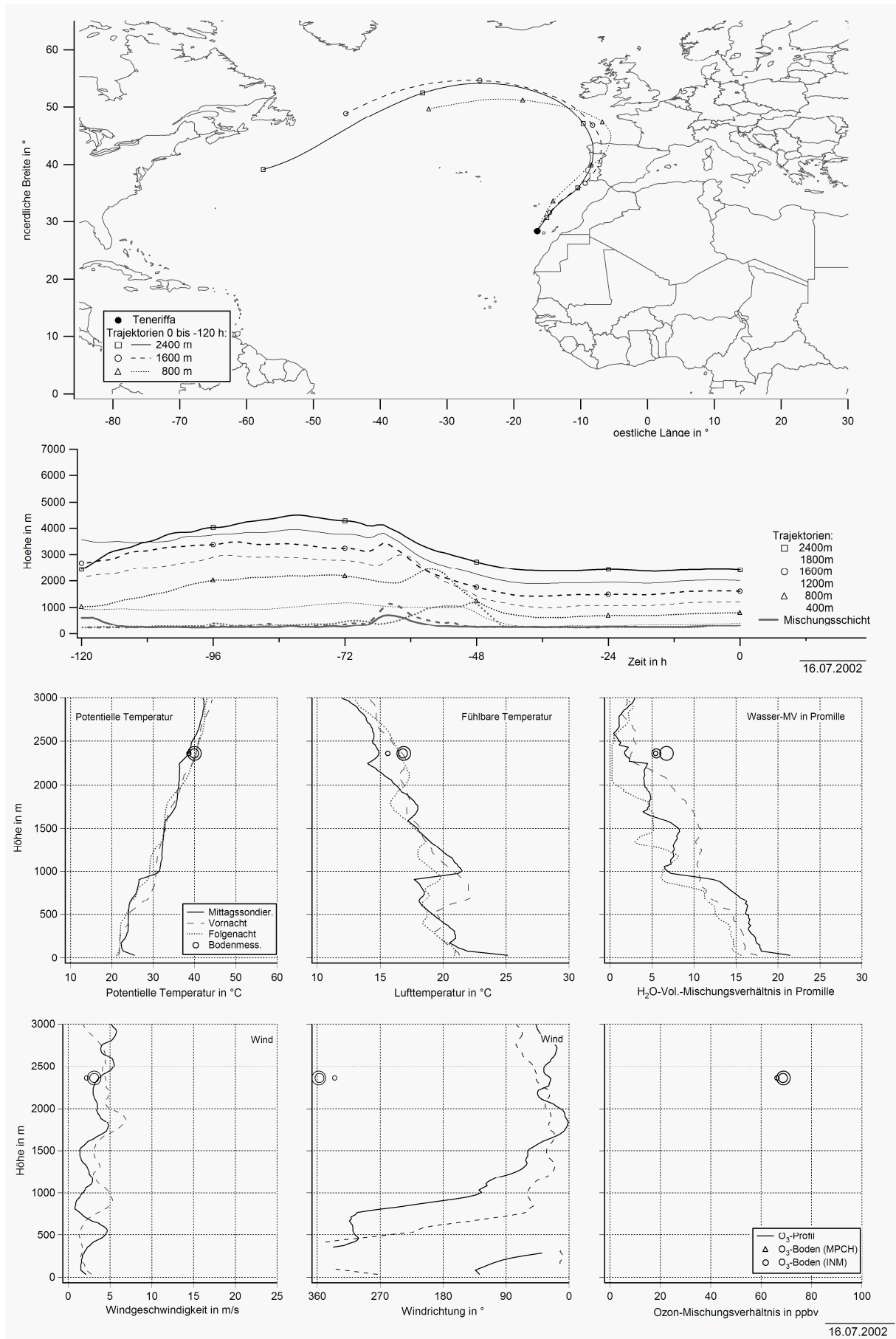
homogener Mischungsraum. Oberhalb der Inversion gibt es eine Schicht mit leicht erhöhter Feuchte unterhalb einer zweiten Inversion zwischen etwa 2300 m und 2700 m. Die Station Izaña befindet sich innerhalb des unteren Bereiches der zweiten Inversion und damit in einer Feuchte-Übergangszone, dadurch wird die Interpretation des Vergleiches von Stations- und Profilmessungen erschwert. Die Windgeschwindigkeiten im betrachteten Profilausschnitt sind gering.

Stationsmessungen des Windes liegen für diesen Tag leider ebenso wenig vor, wie Messungen der Mischungsverhältnisse von RO_x und Ozon. An der Station Los Rodeos wird über den Tag hinweg immer wieder verstärkte Bedeckung zwischen 5/8 und 7/8 in etwa 1000 m Höhe beobachtet, die sich mit größeren Wolkenlücken ablöst. Die Tagessumme der kurzwelligen Einstrahlung an der agrarmeteorologischen Station El Rincón beträgt mit etwa 70% vom theoretisch möglichen Maximum. Die Aerosol-Teilchenzahldichte zeigt besonders am Nachmittag, zwischen etwa 14:00 und 17:00 UTC, eine Erhöhung an, die sich ähnlich auch in den Mischungsverhältnissen von NO_y und CO findet und auf leicht erhöhte Einmischung aus tieferen Lagen der Insel hindeutet. Die NO_y -Level liegen eher im unteren, die von NO_x und CO eher im mittleren Bereich. Die Hintergrundüberhöhung von NO_y liegt etwa bei 0,5 ppbv, die von CO etwa bei 15 ppbv.

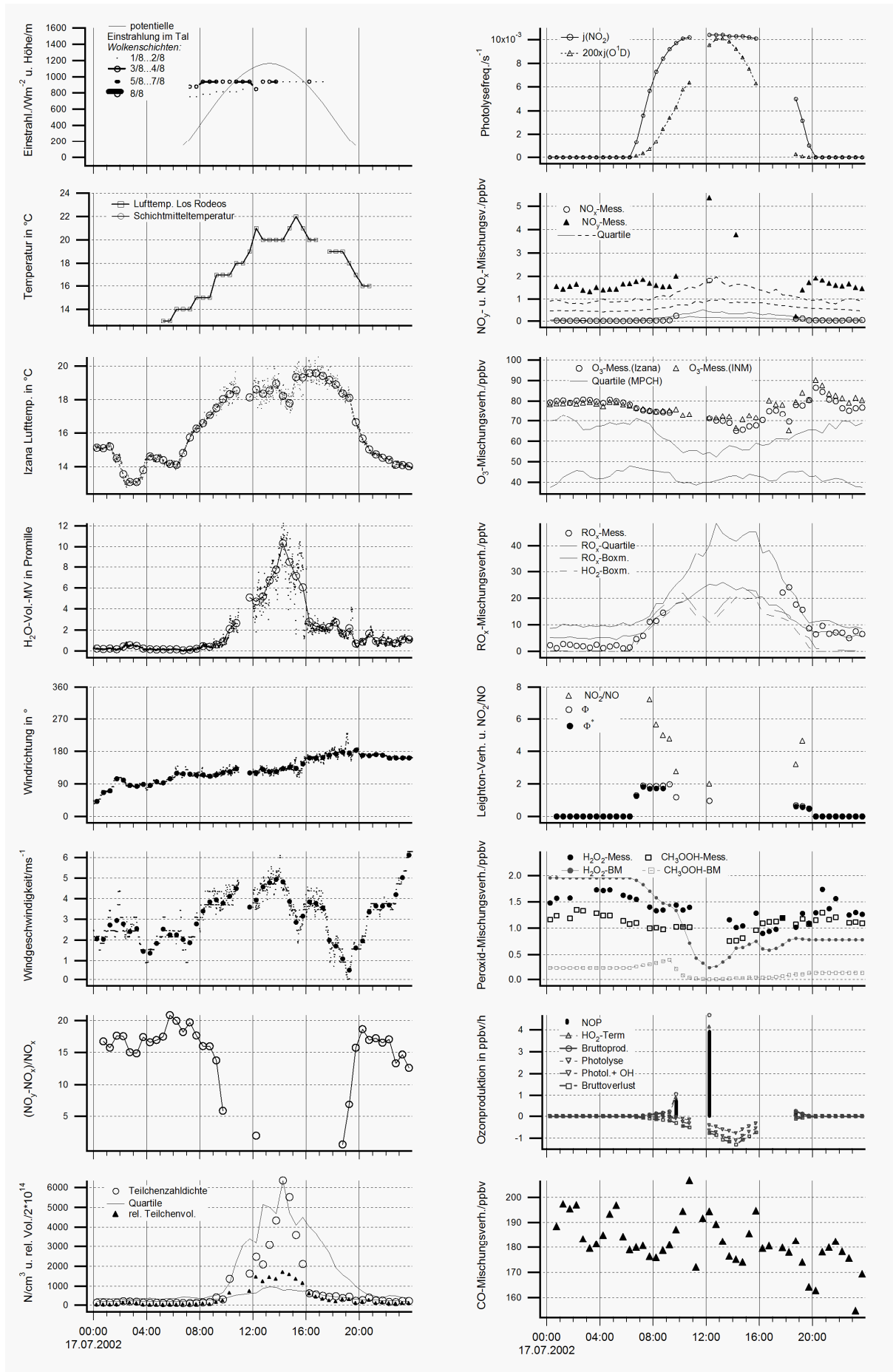
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



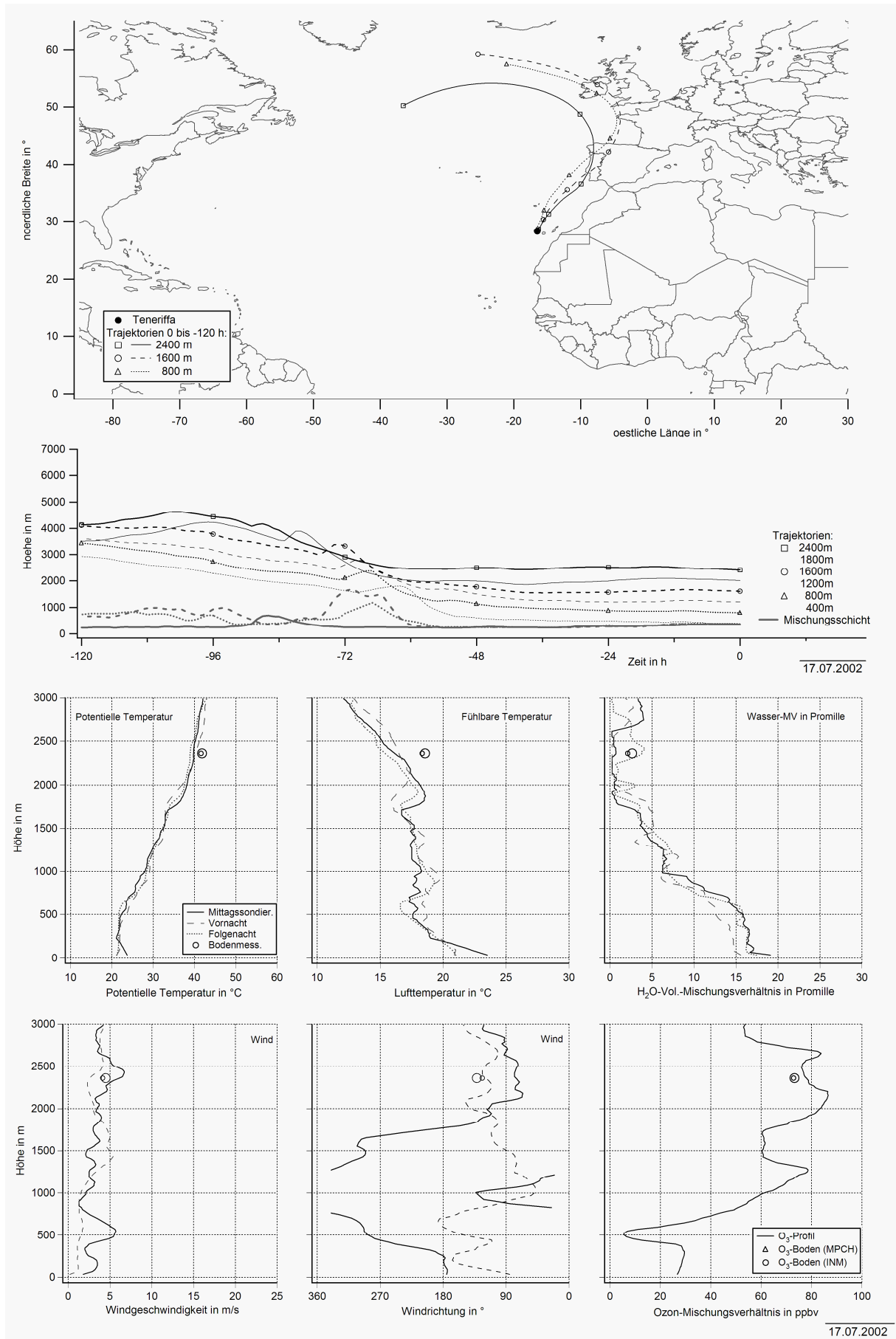
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



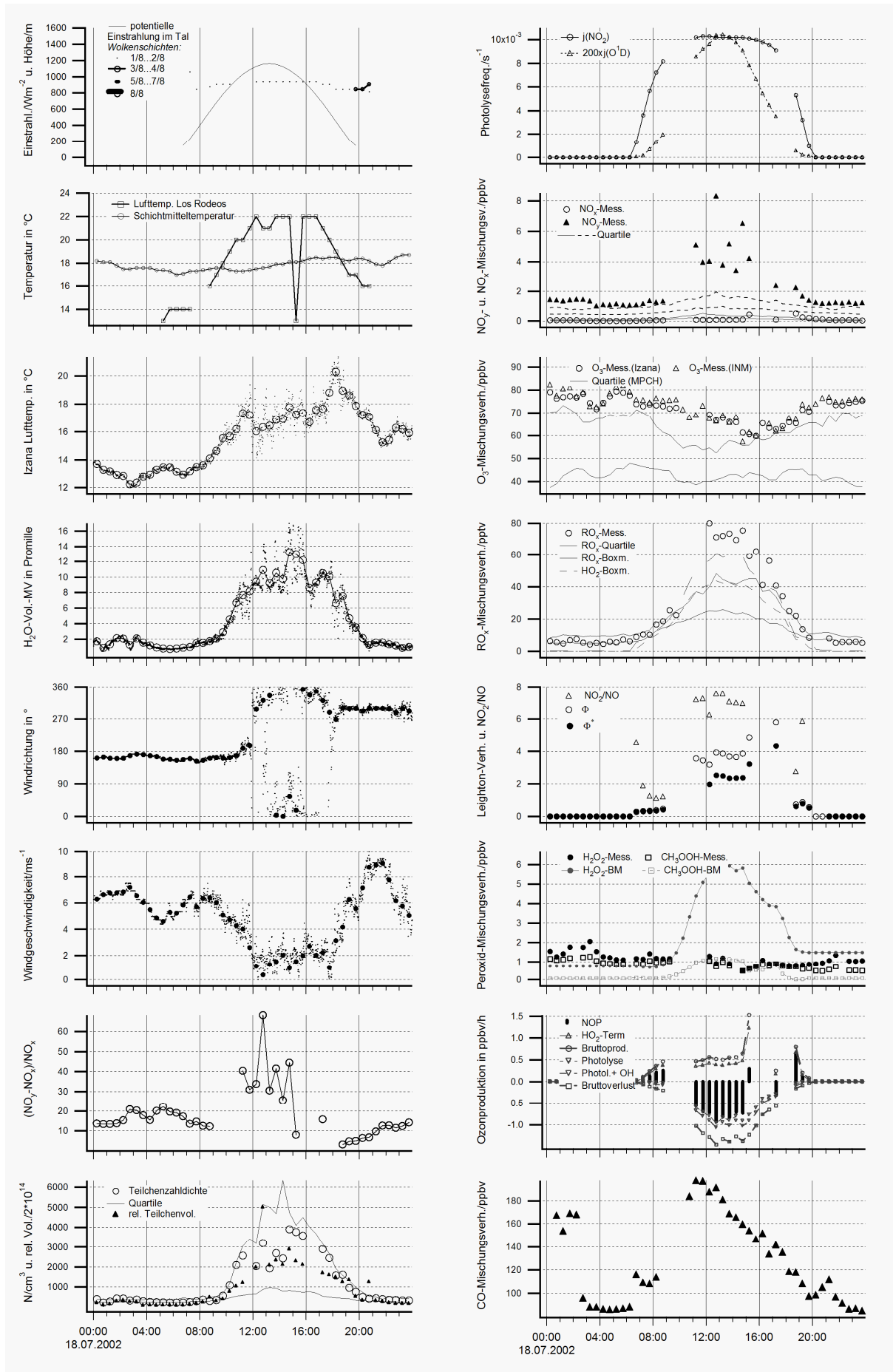
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



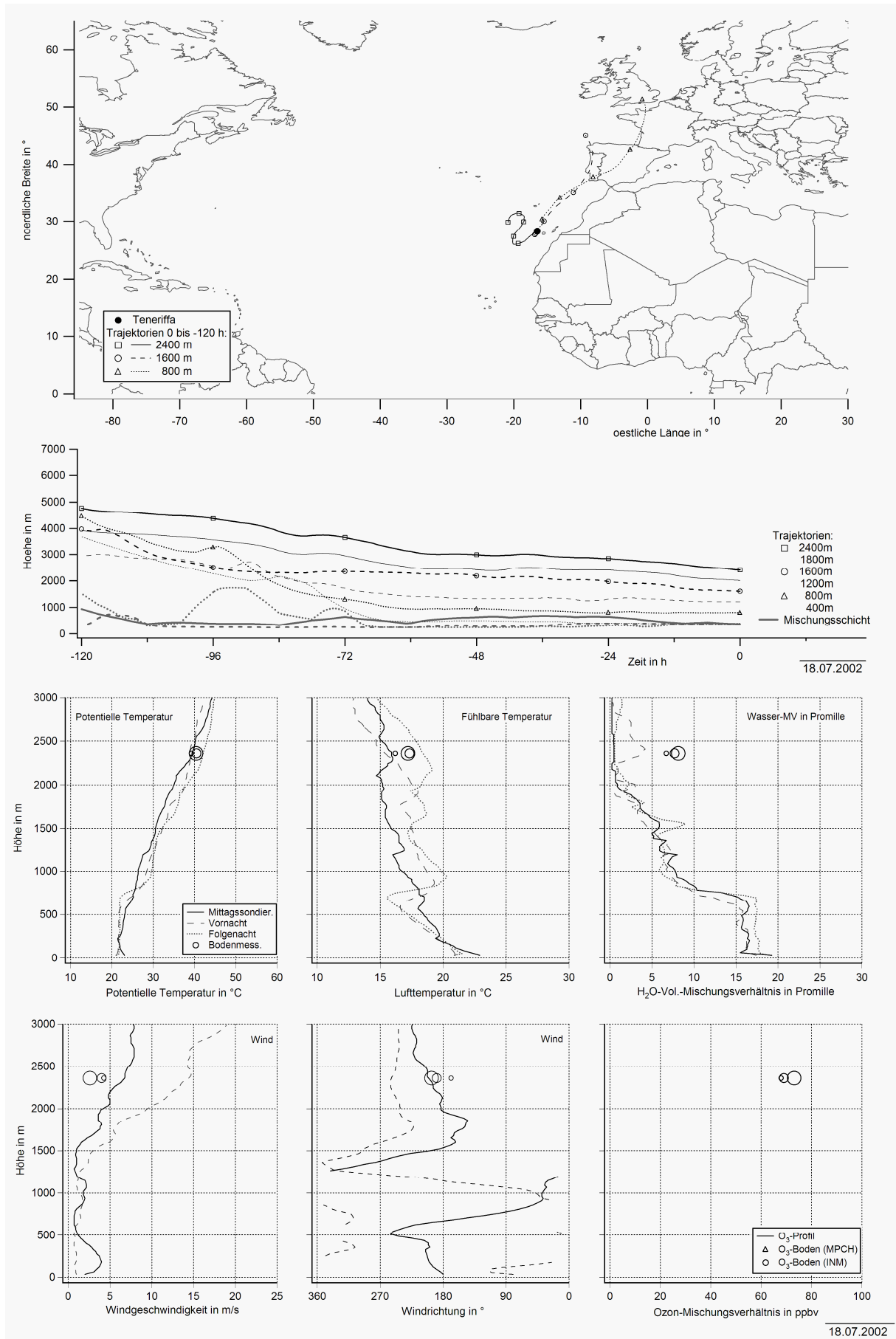
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



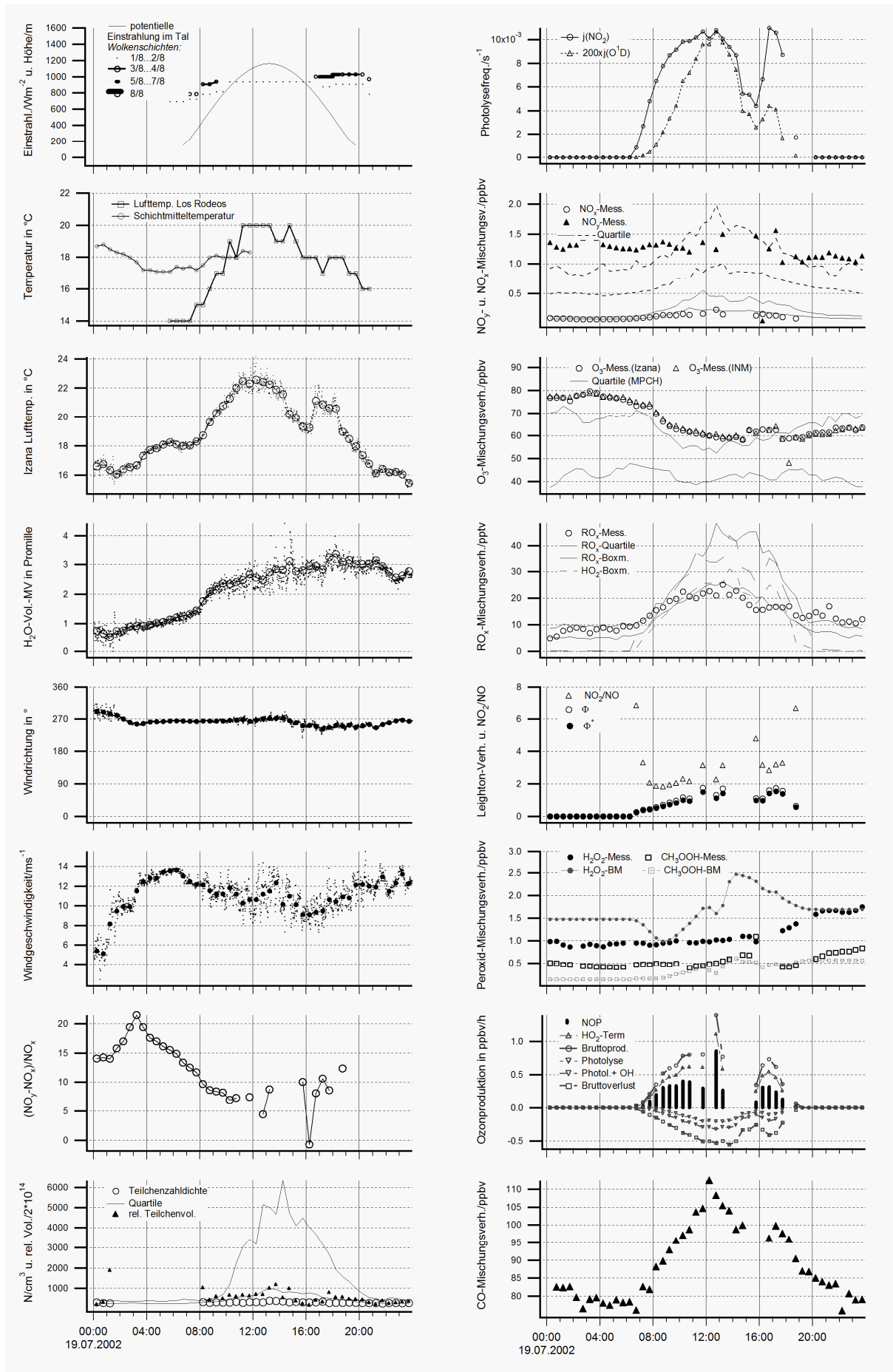
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



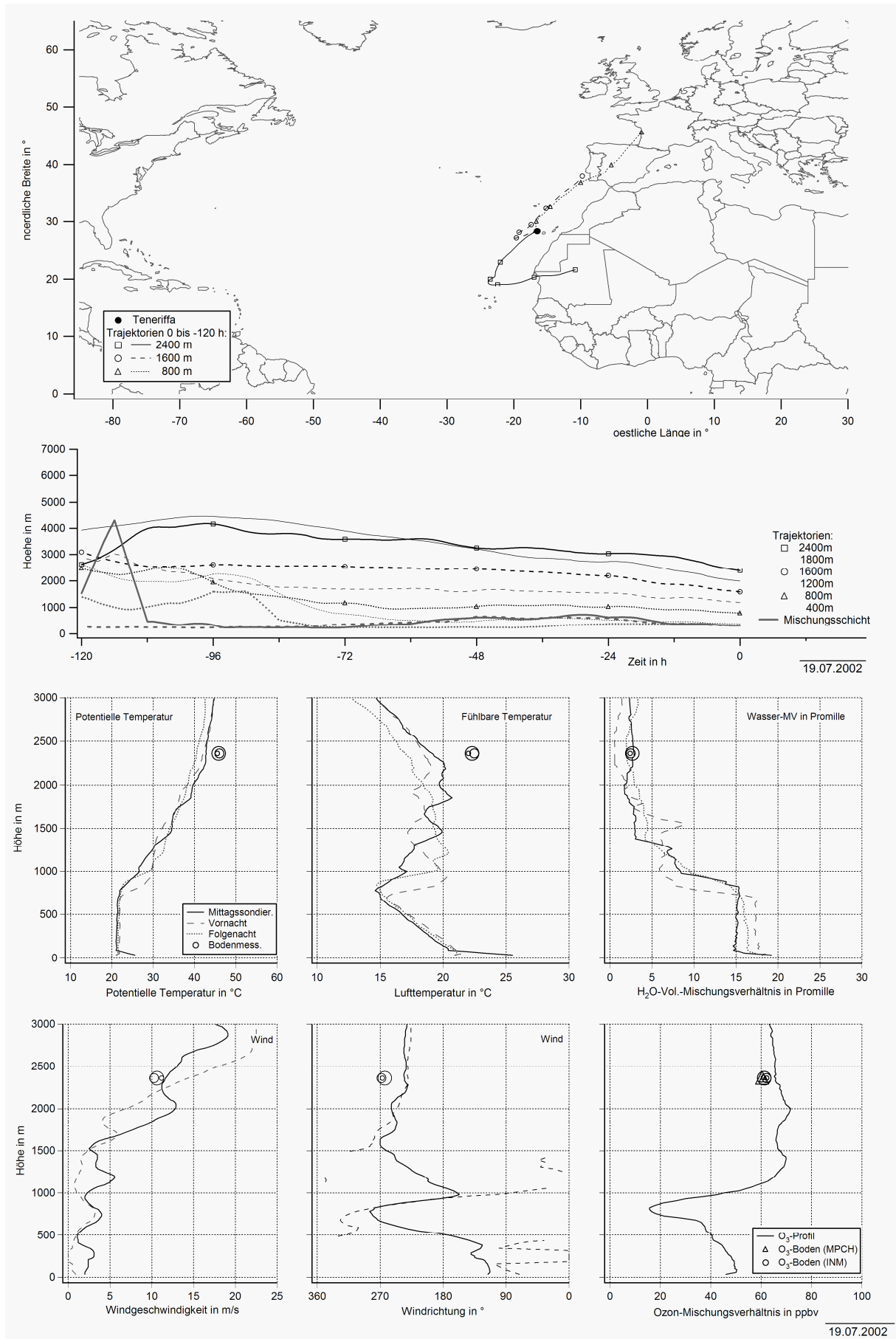
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



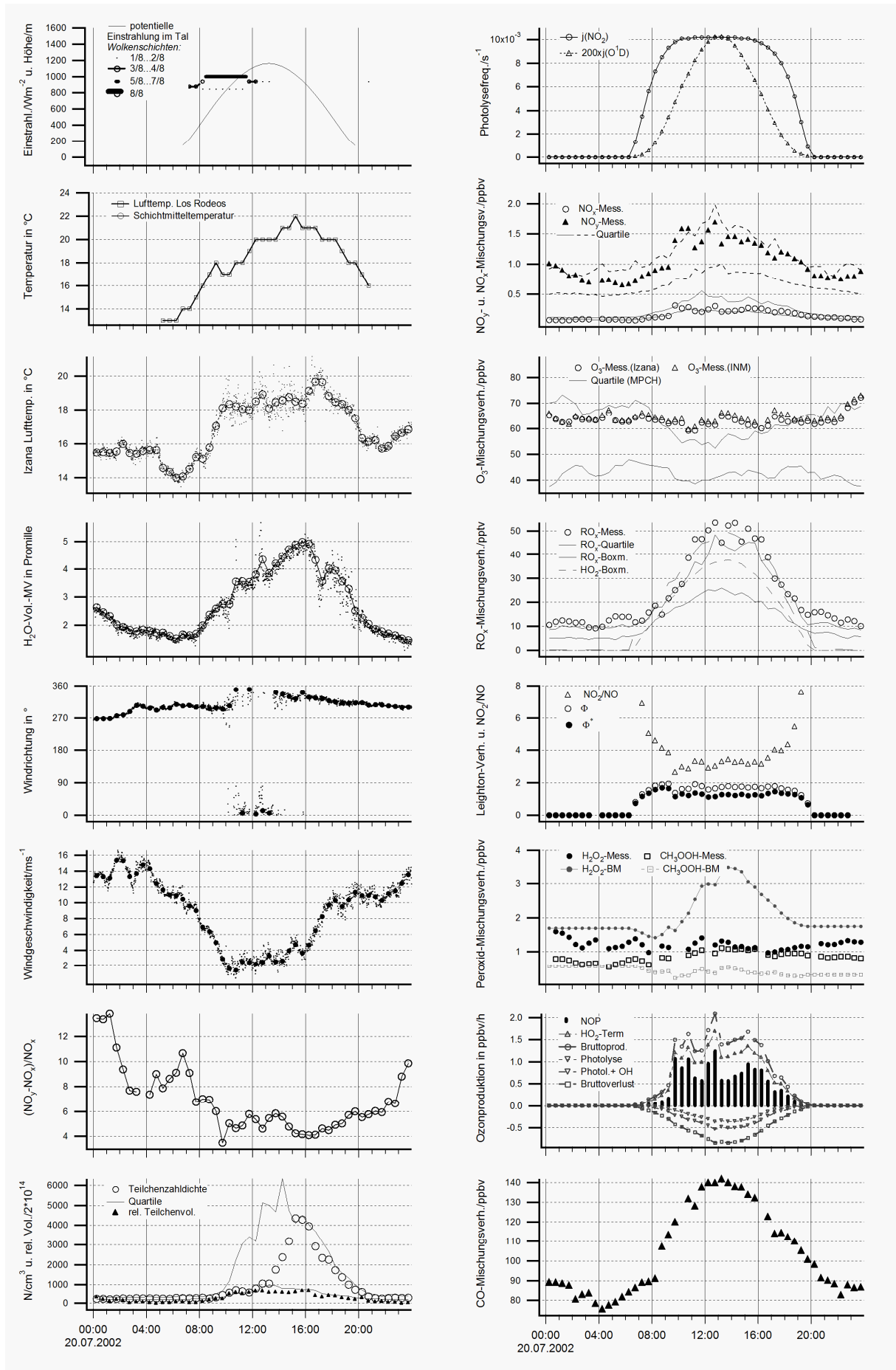
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



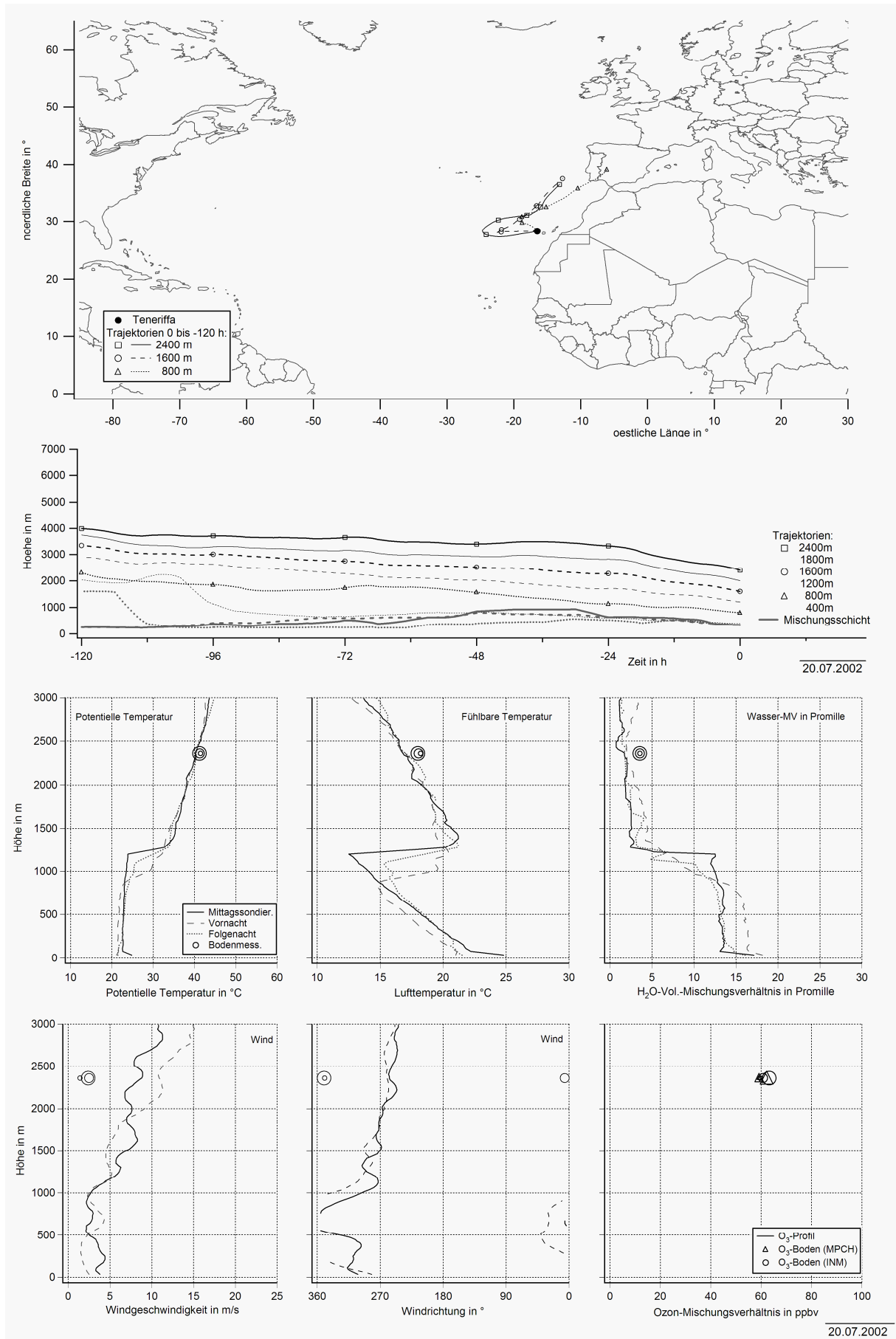
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



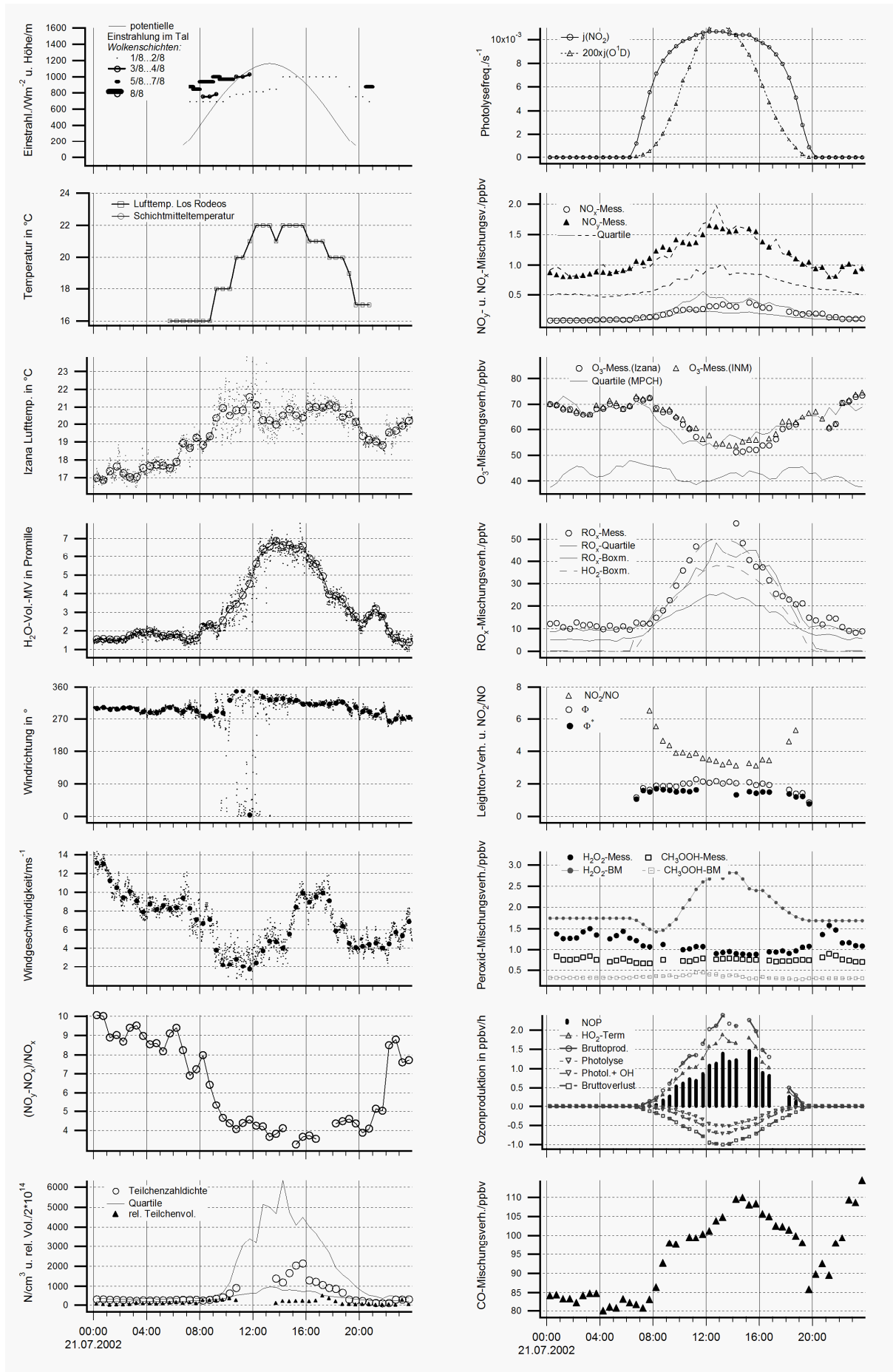
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



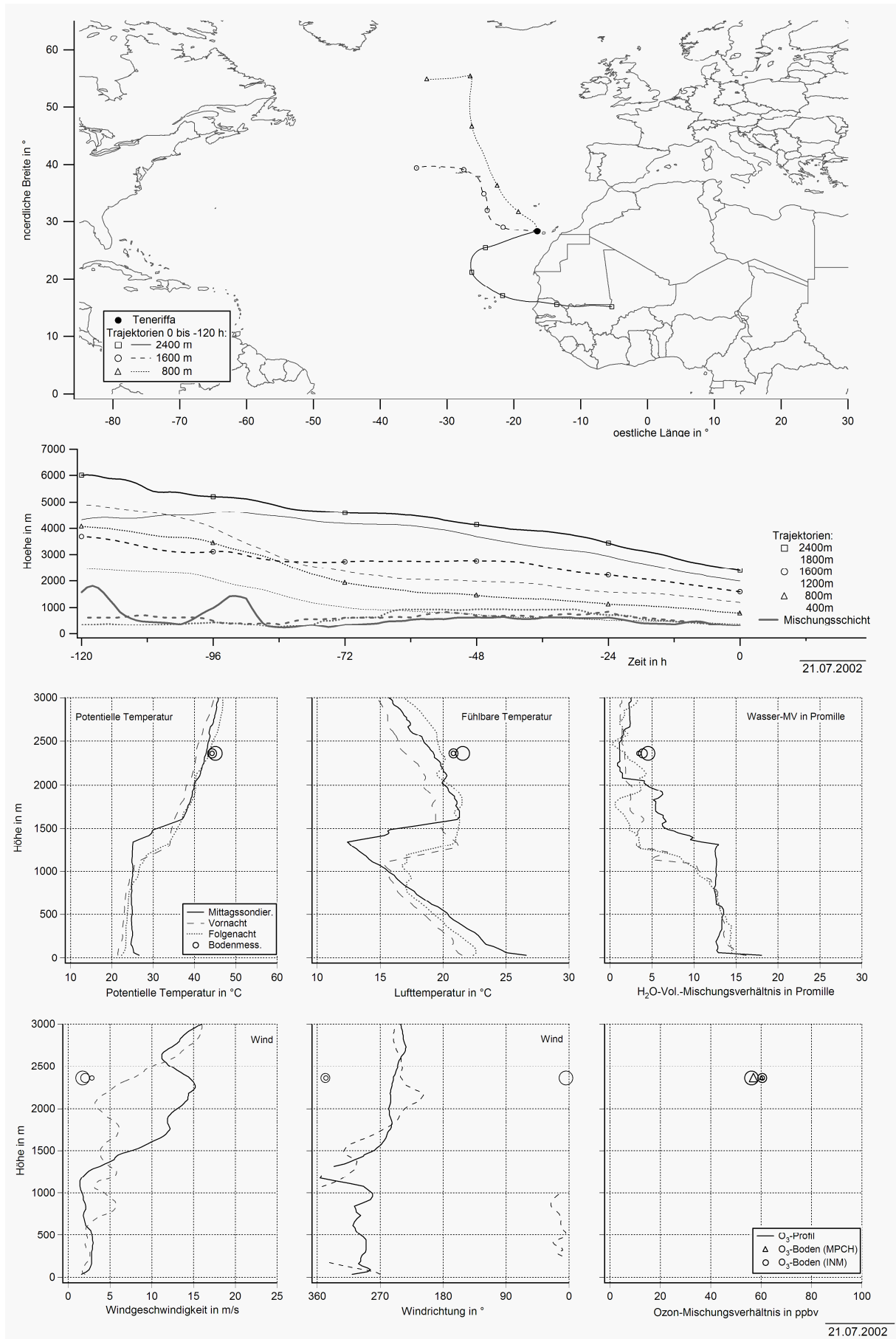
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



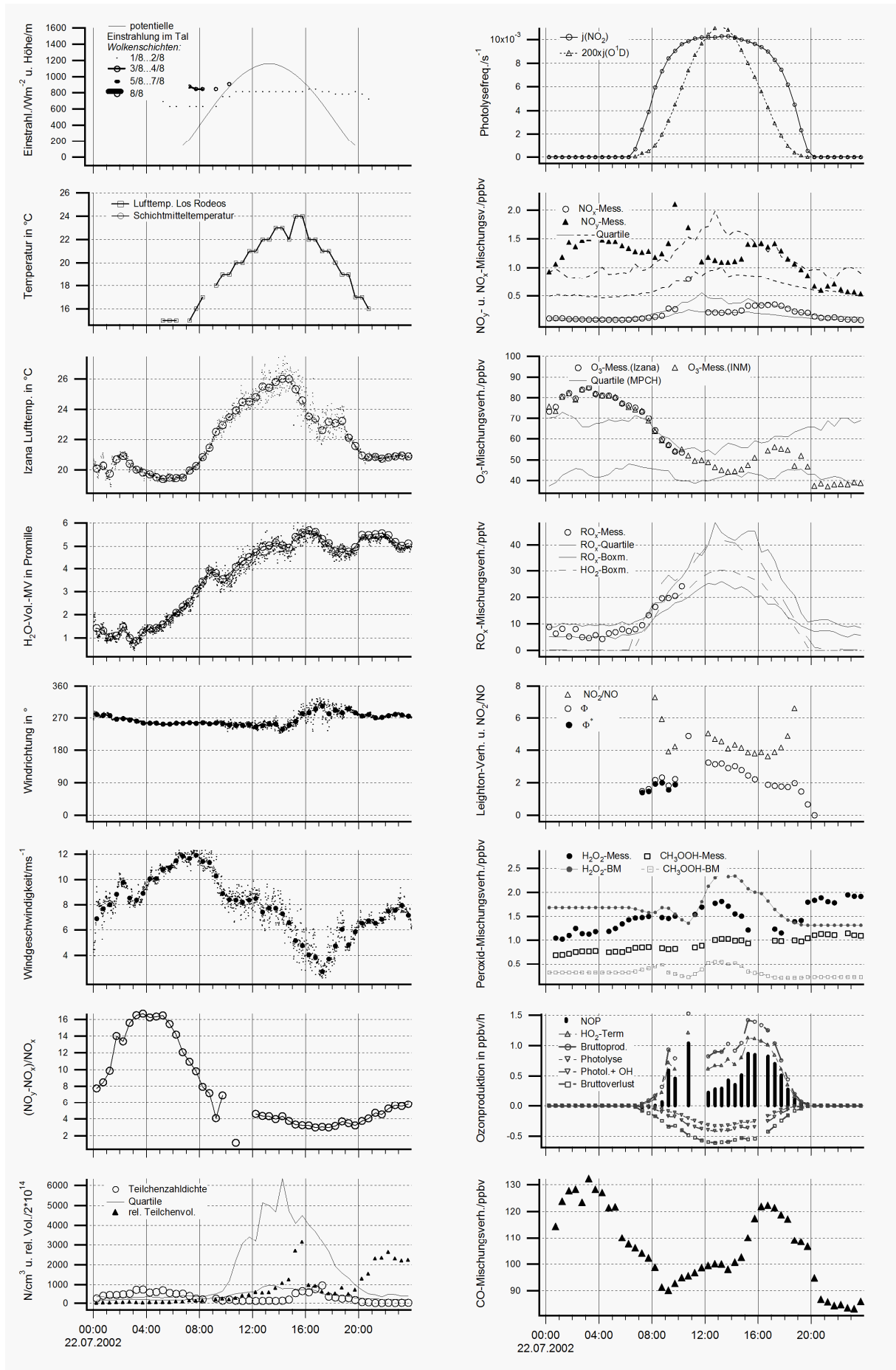
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



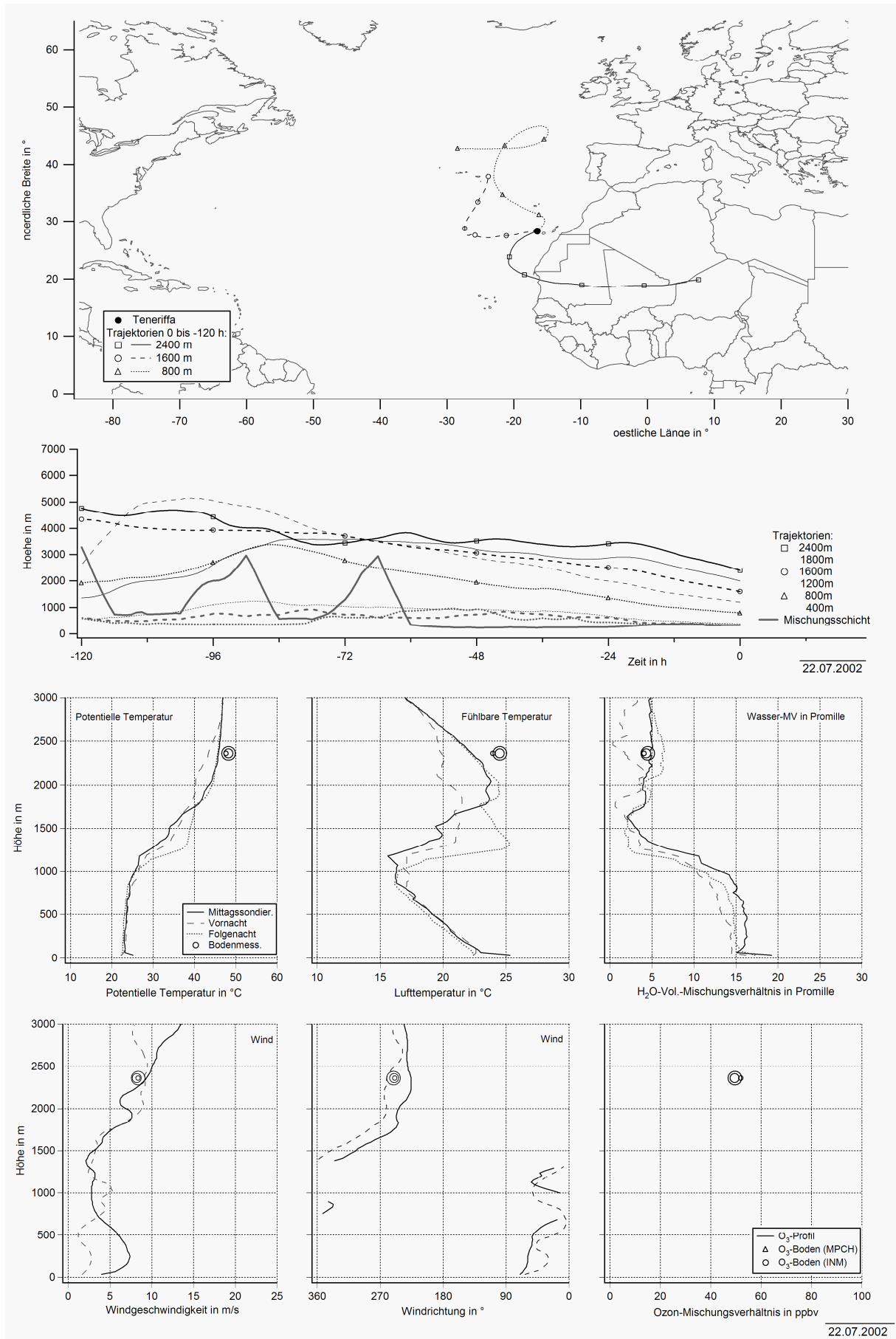
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



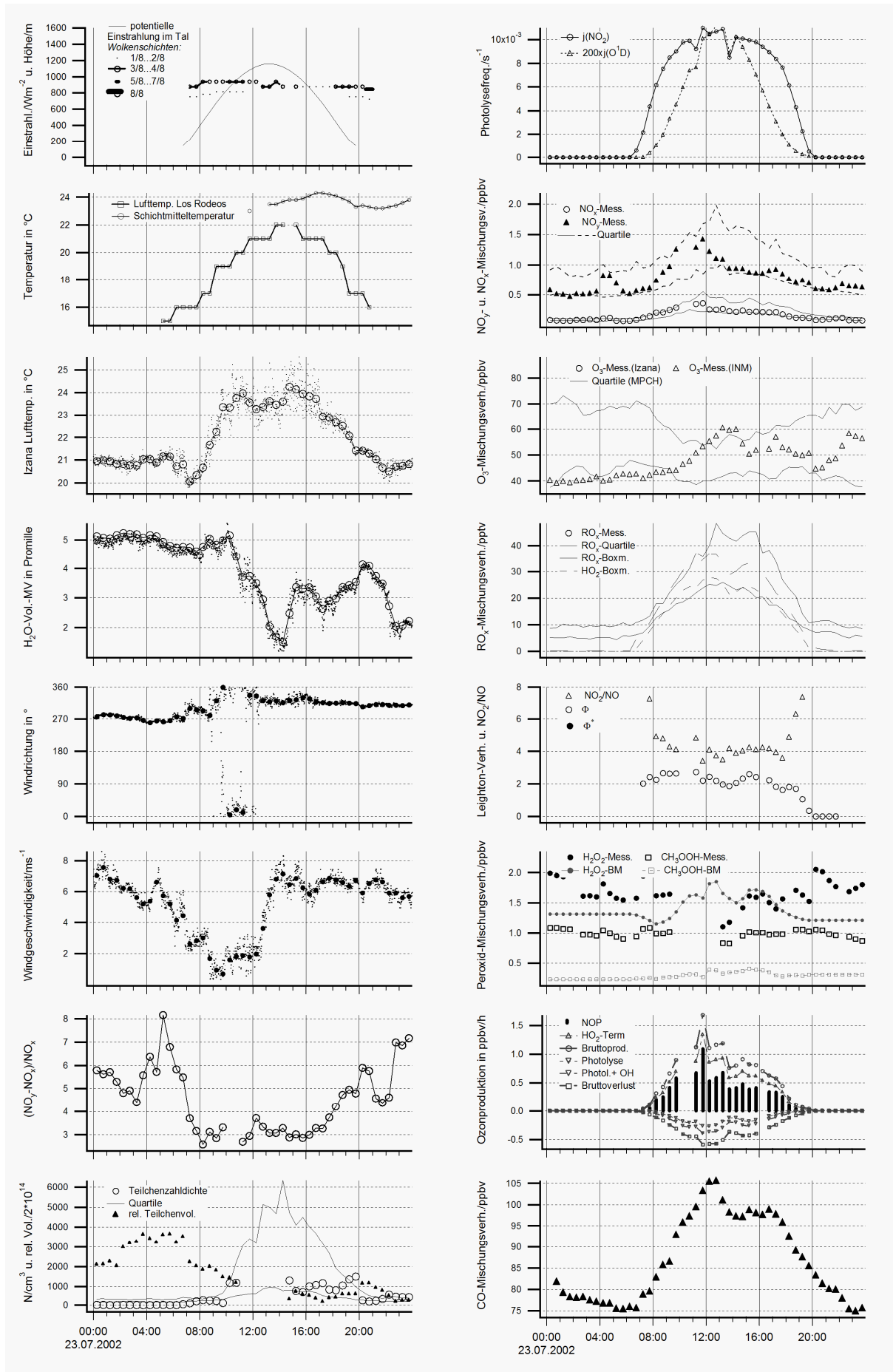
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



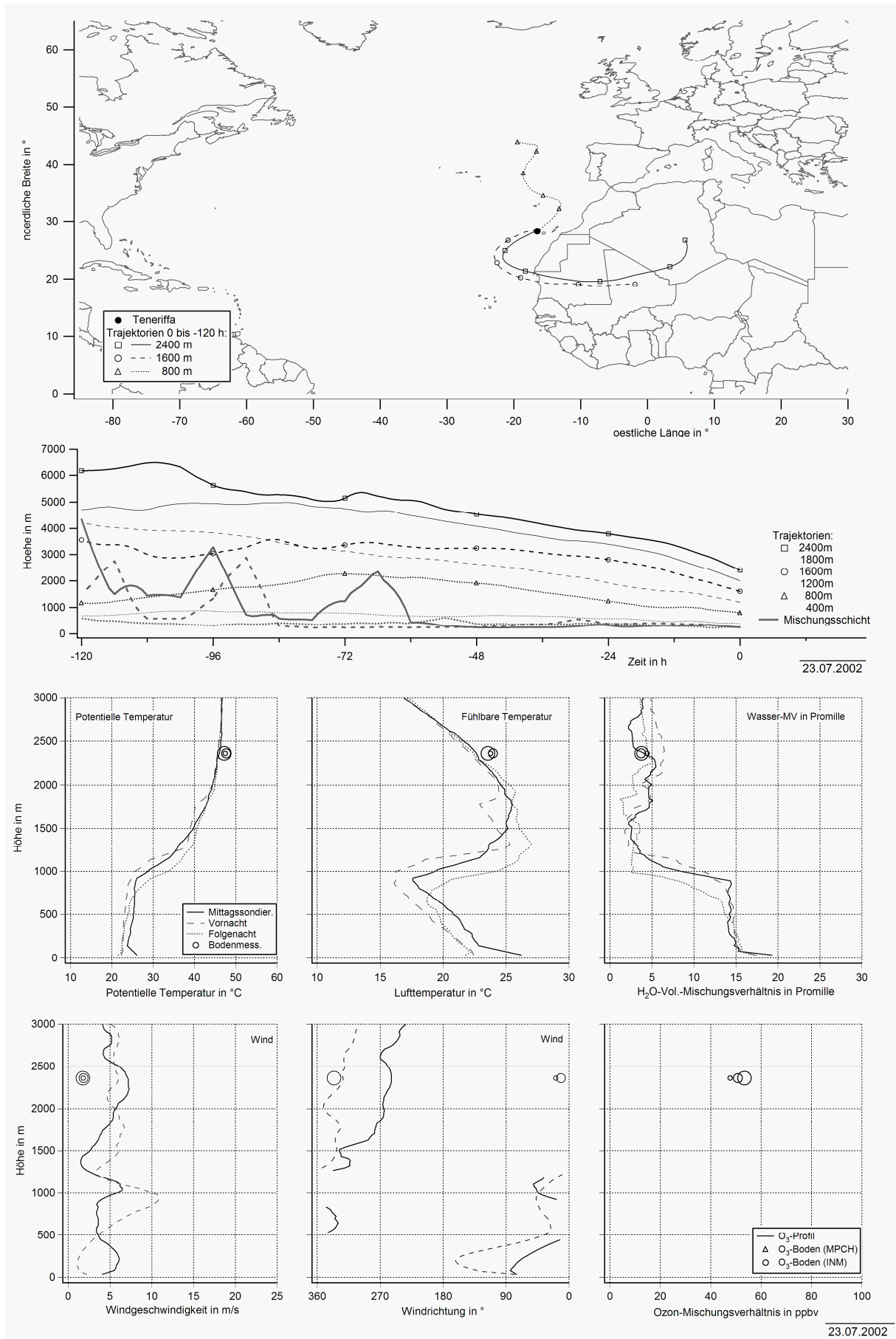
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



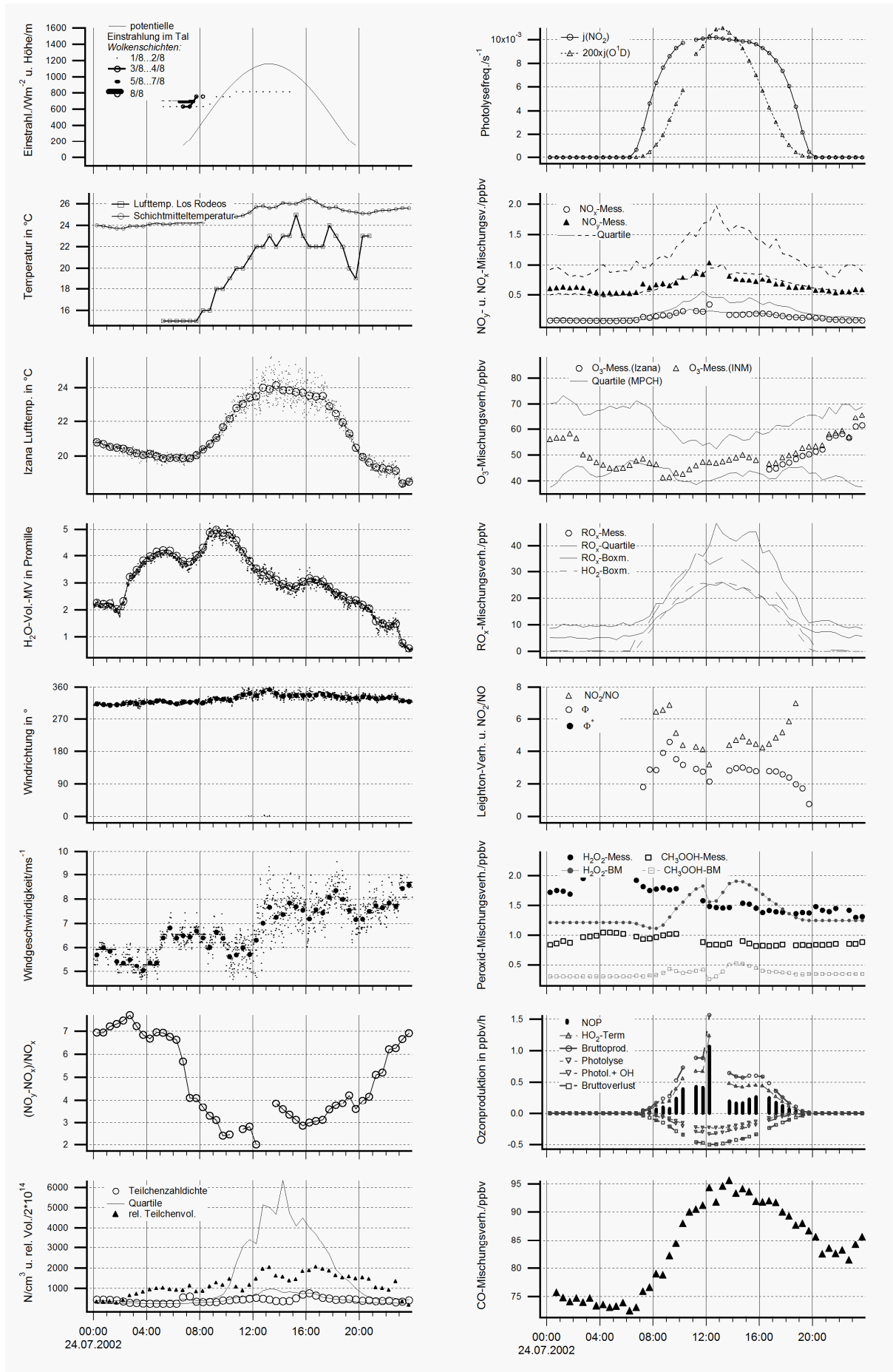
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



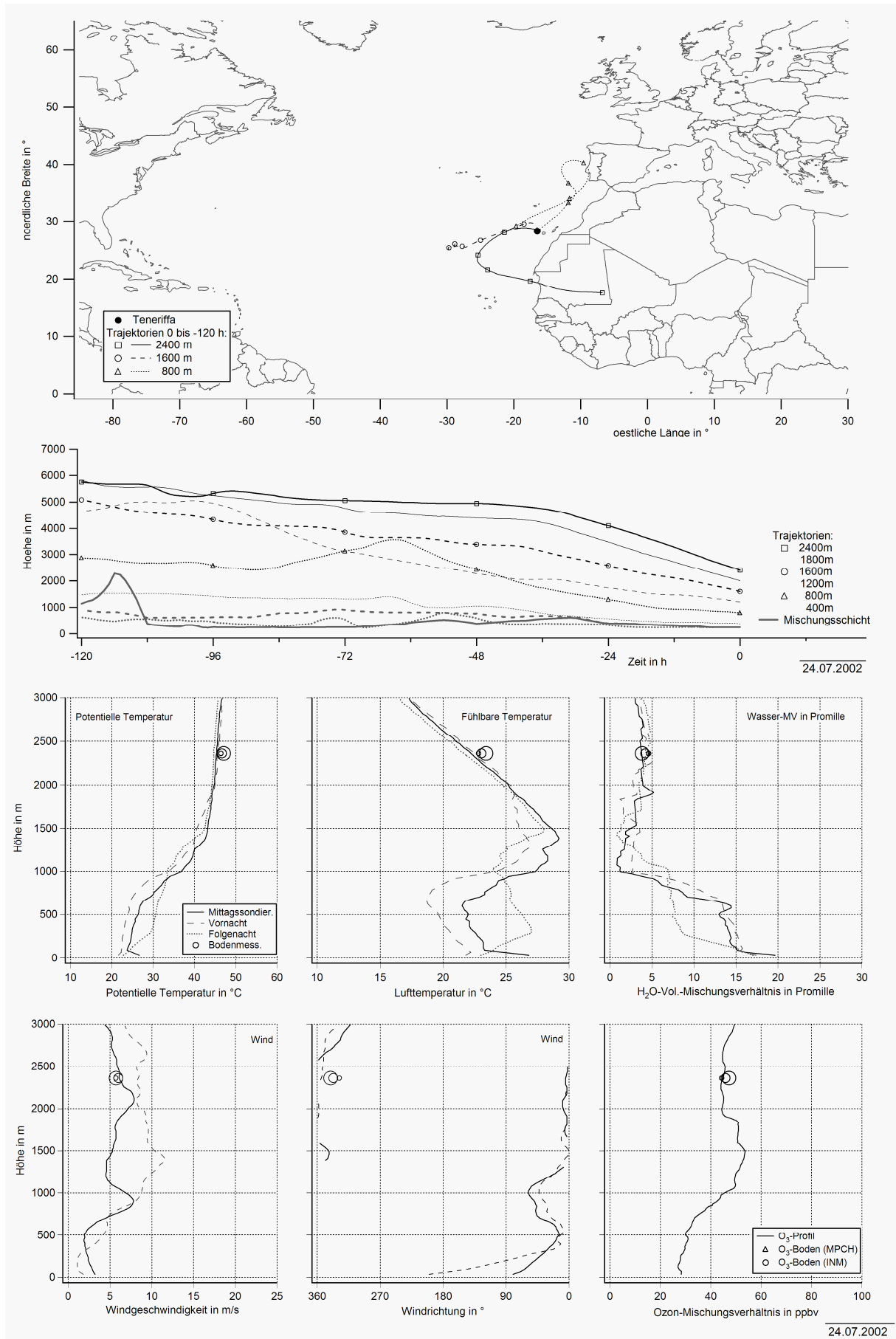
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



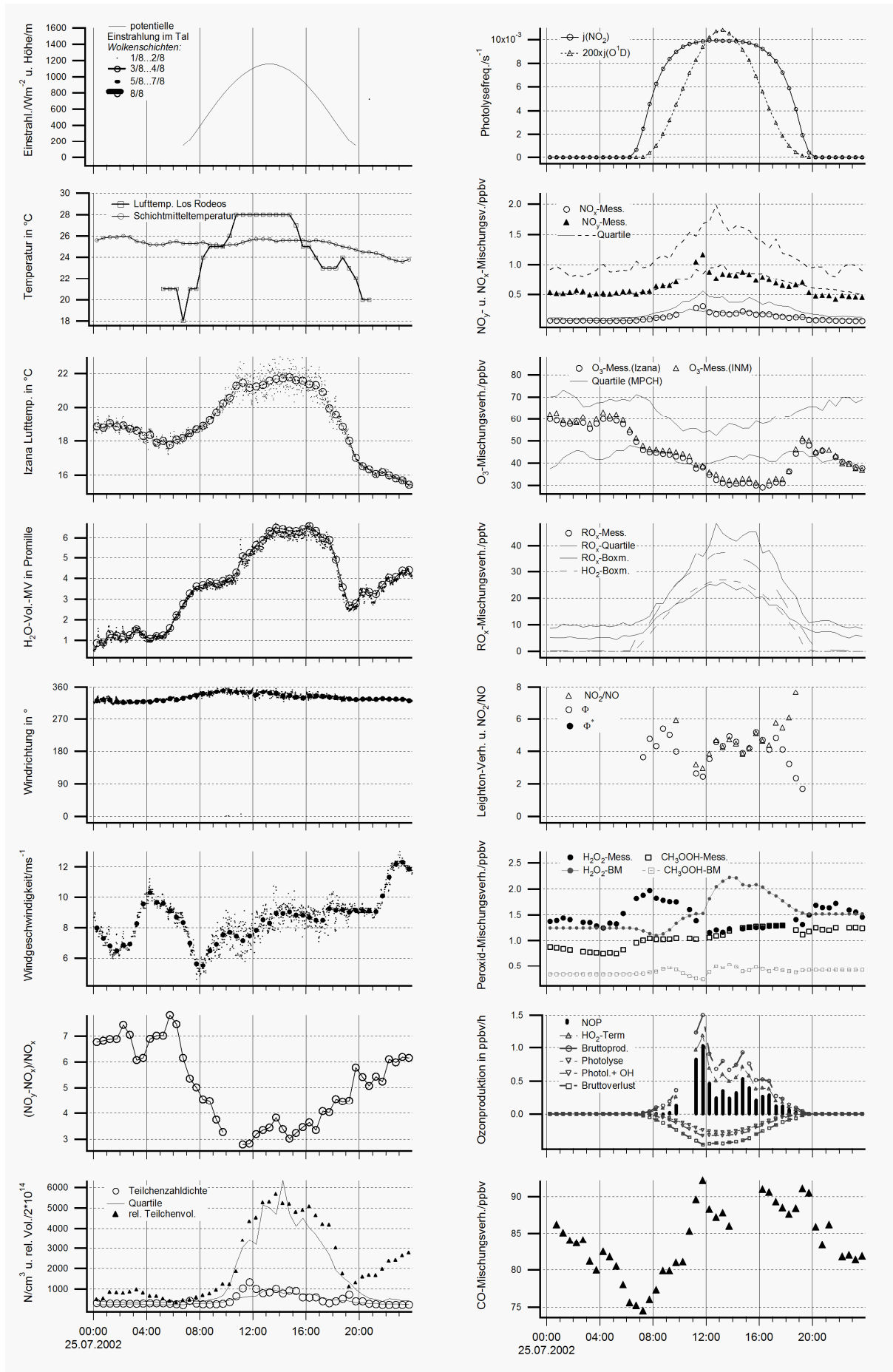
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



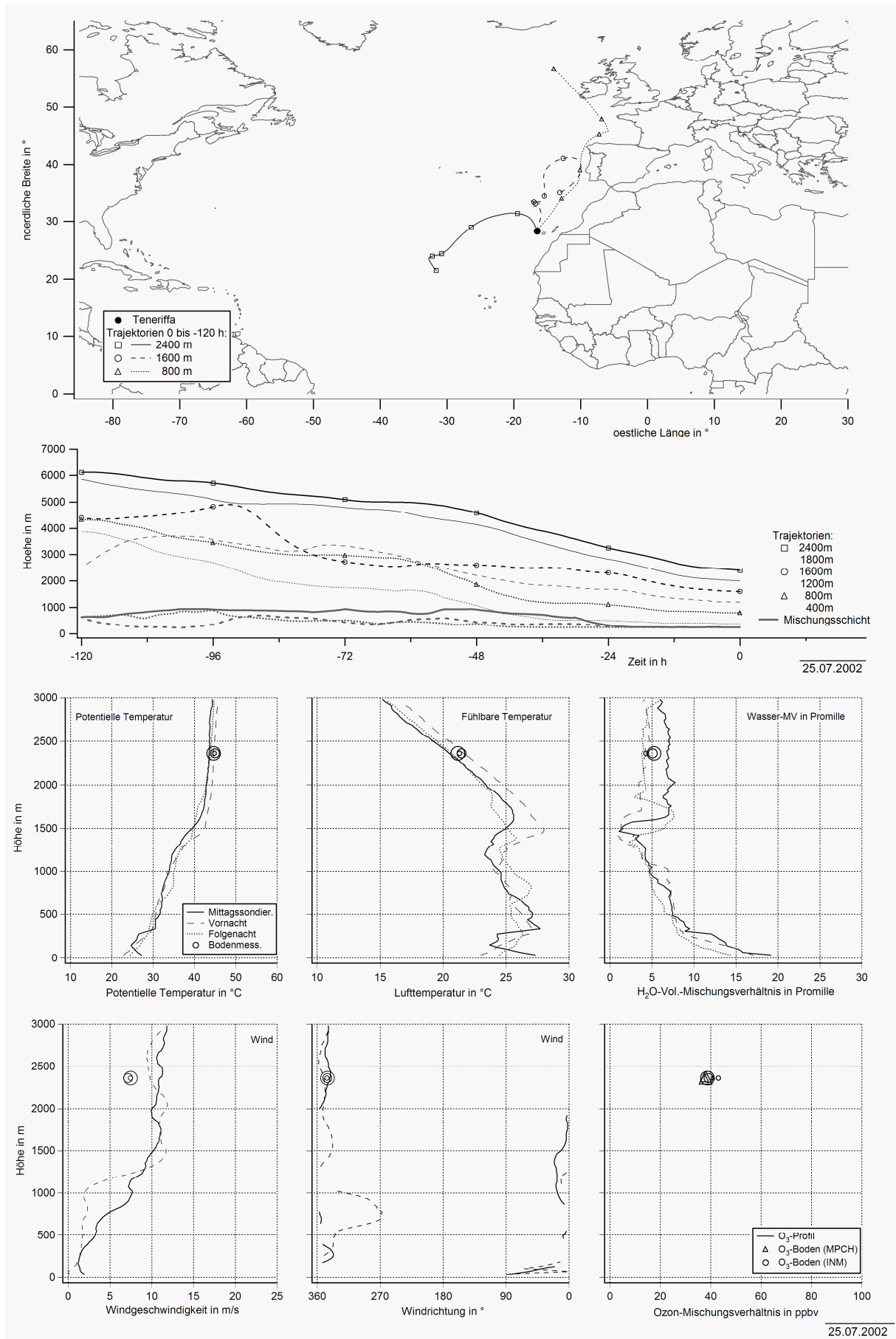
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



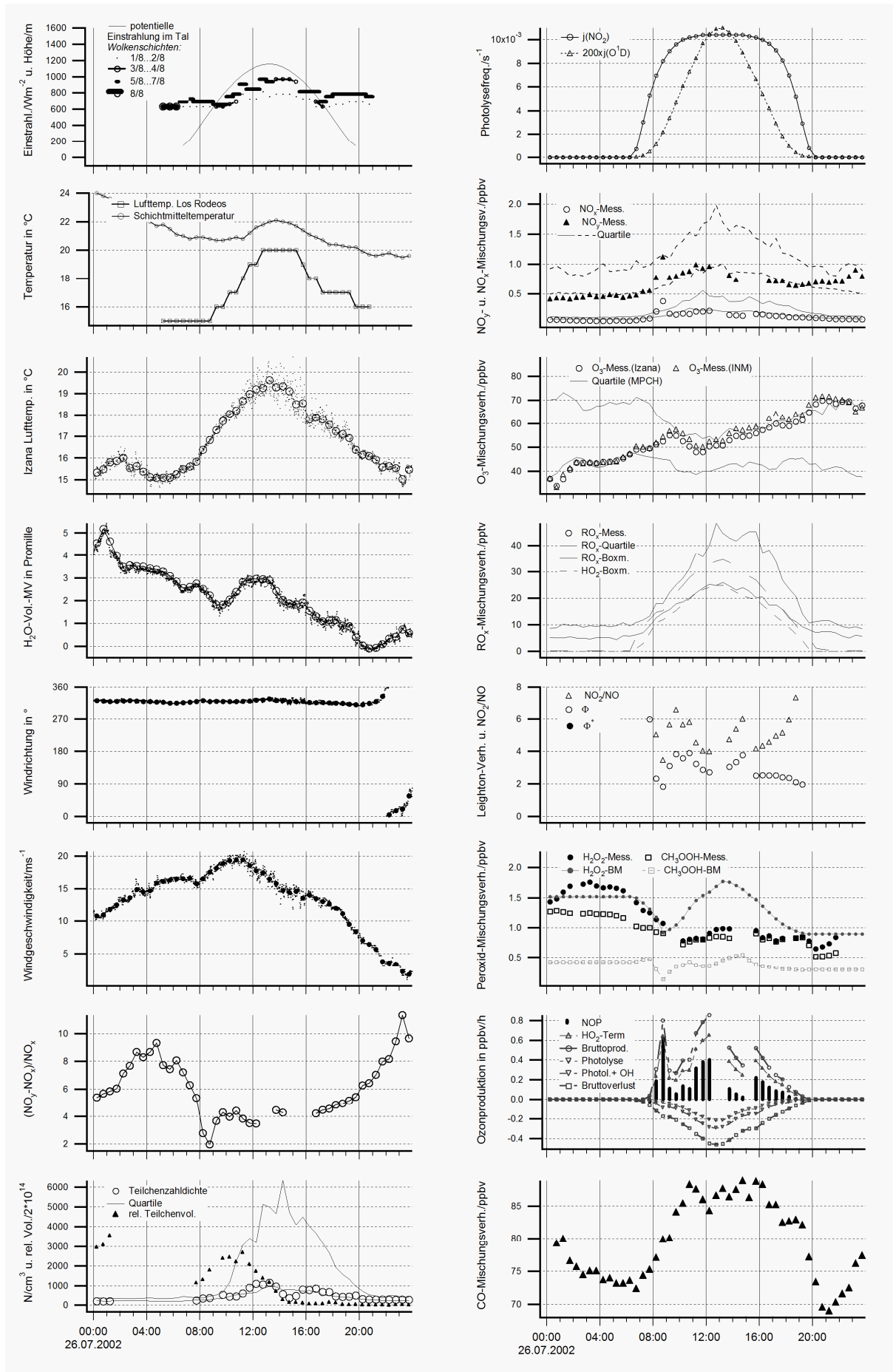
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



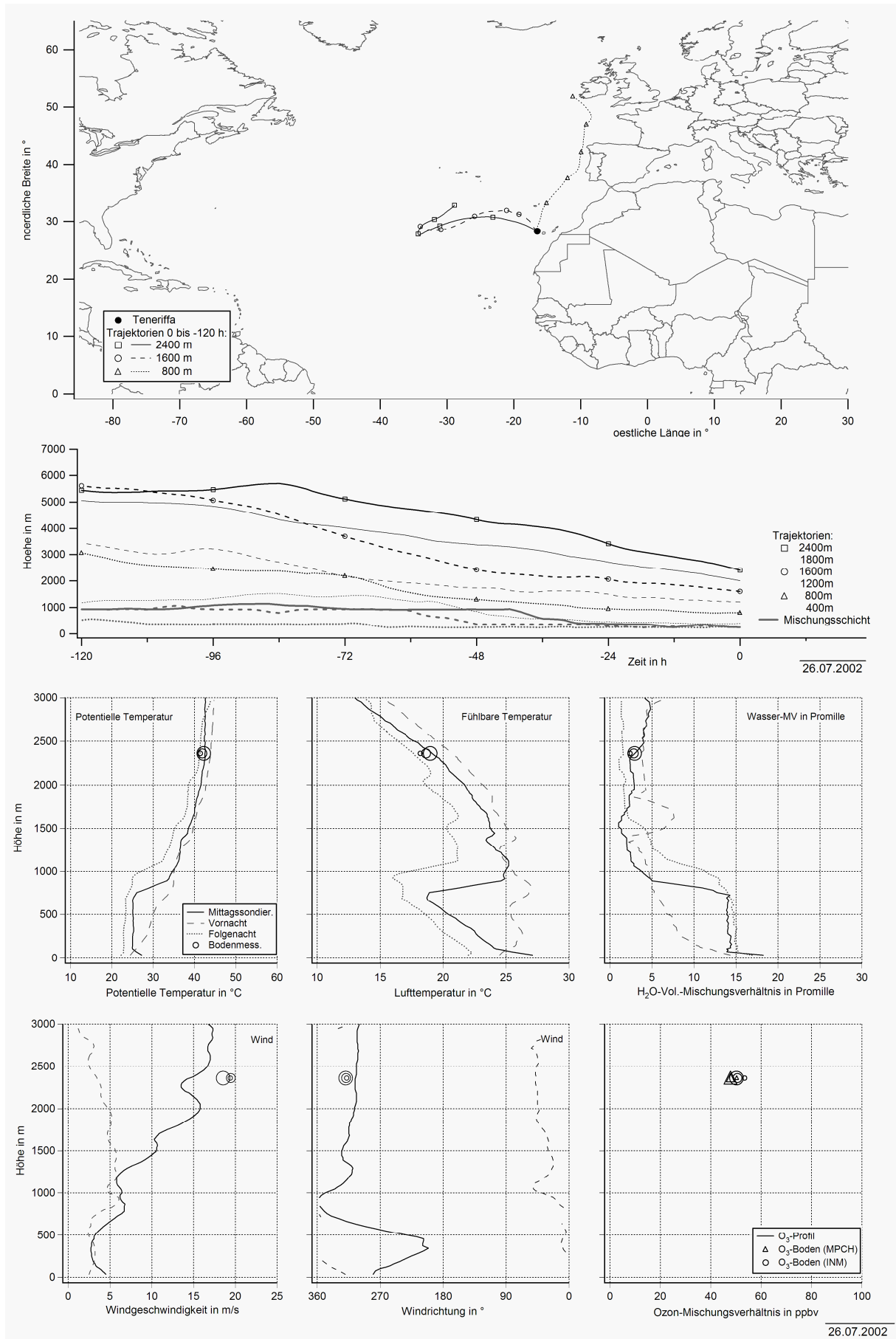
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



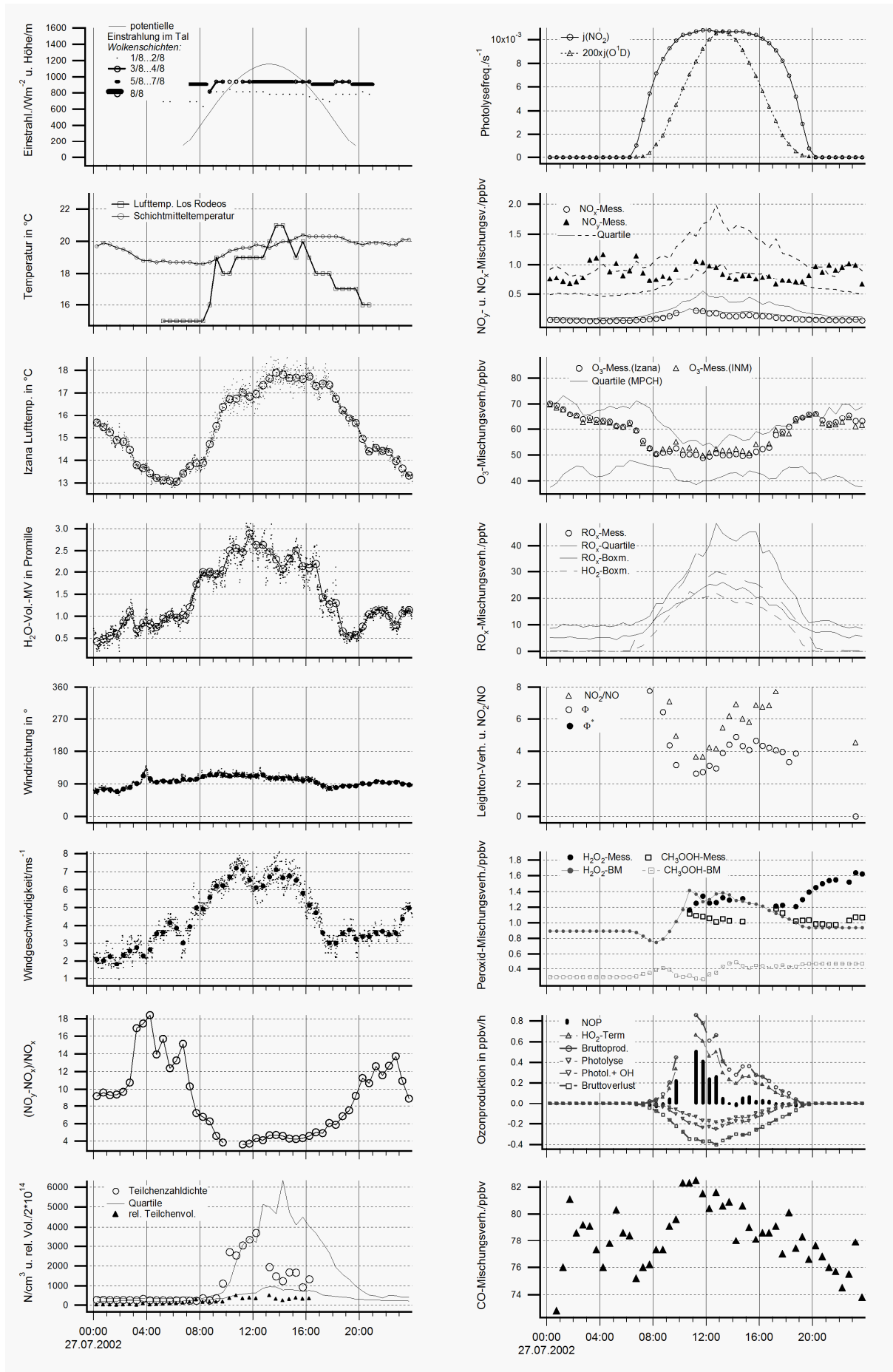
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



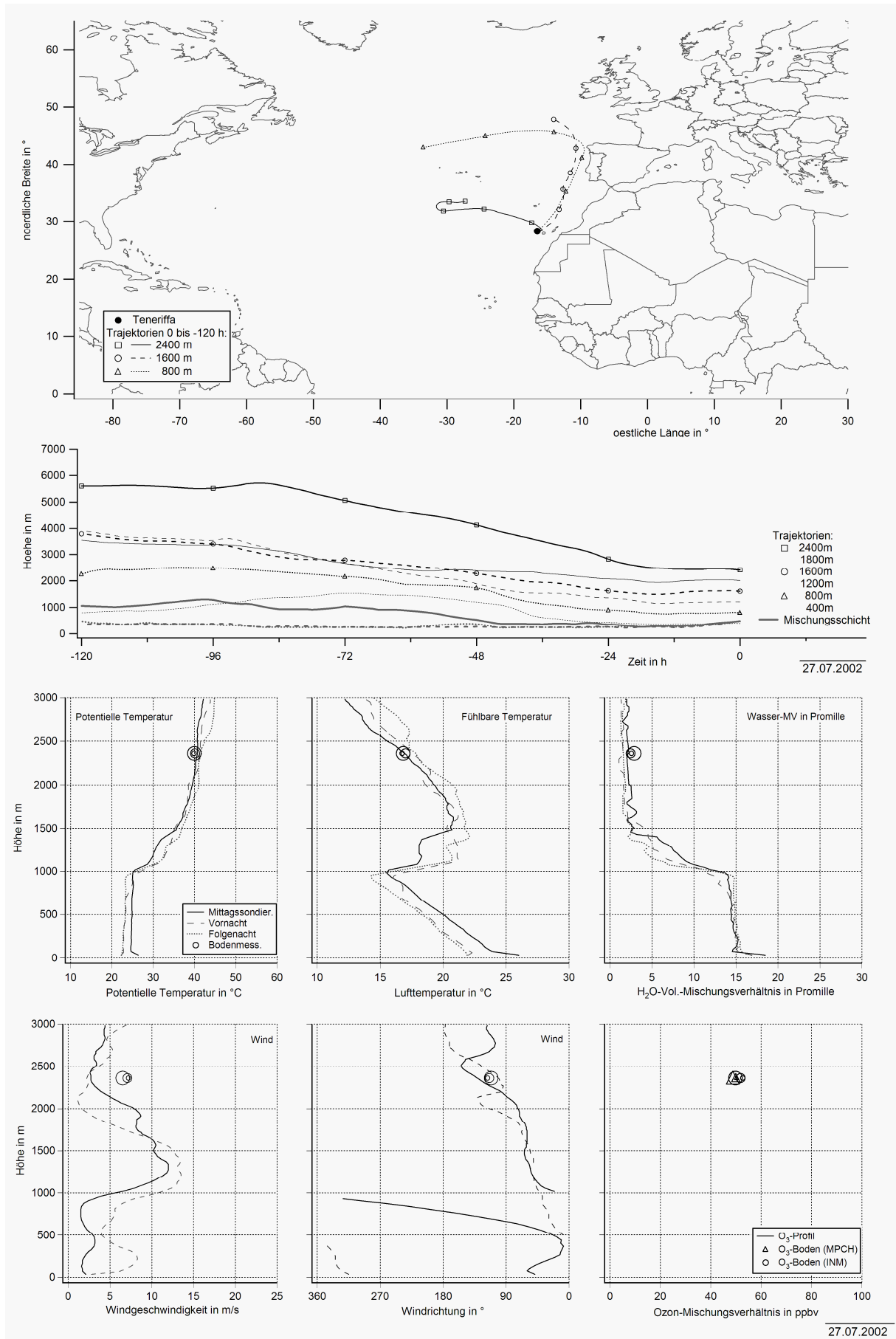
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



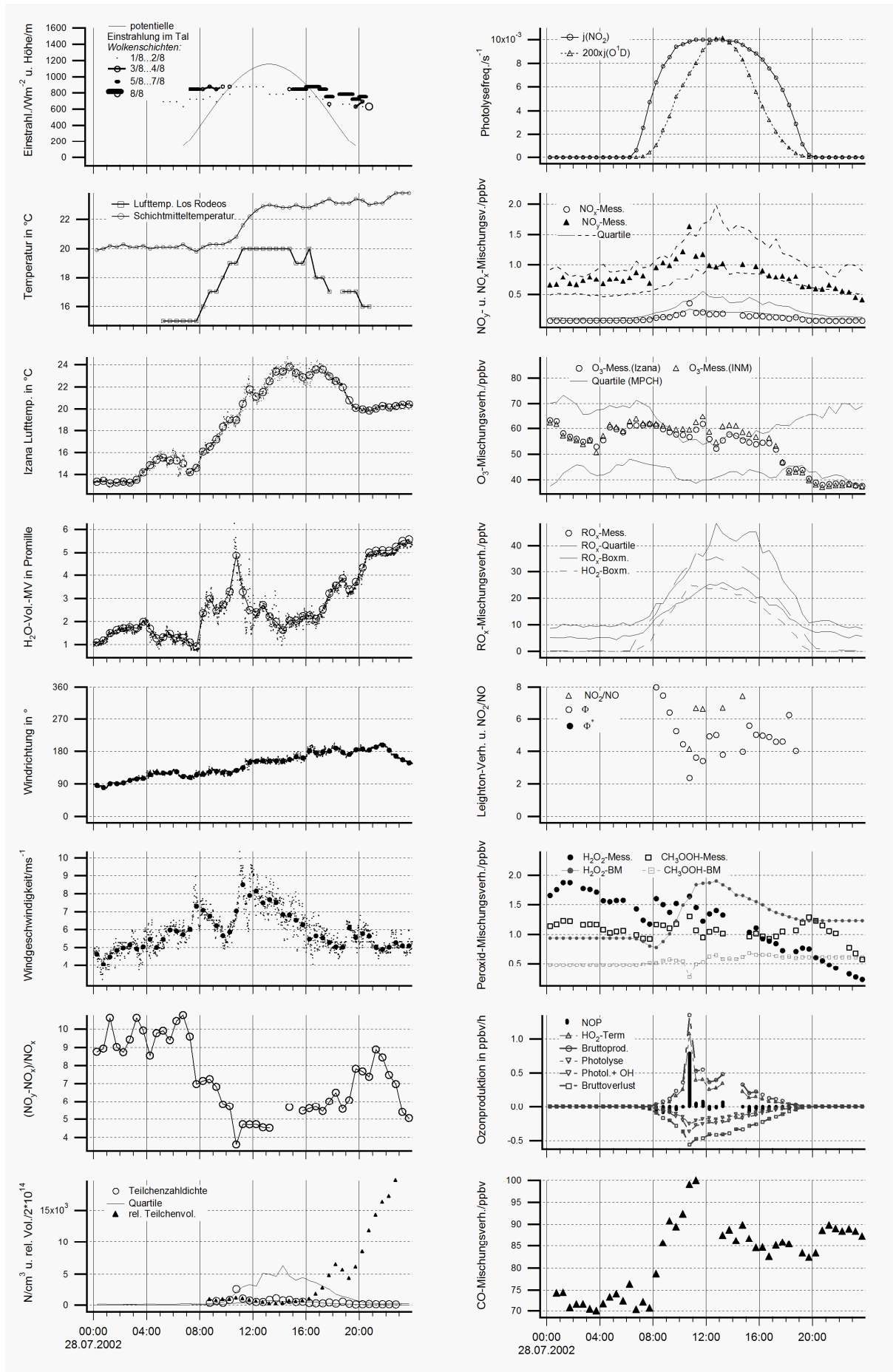
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



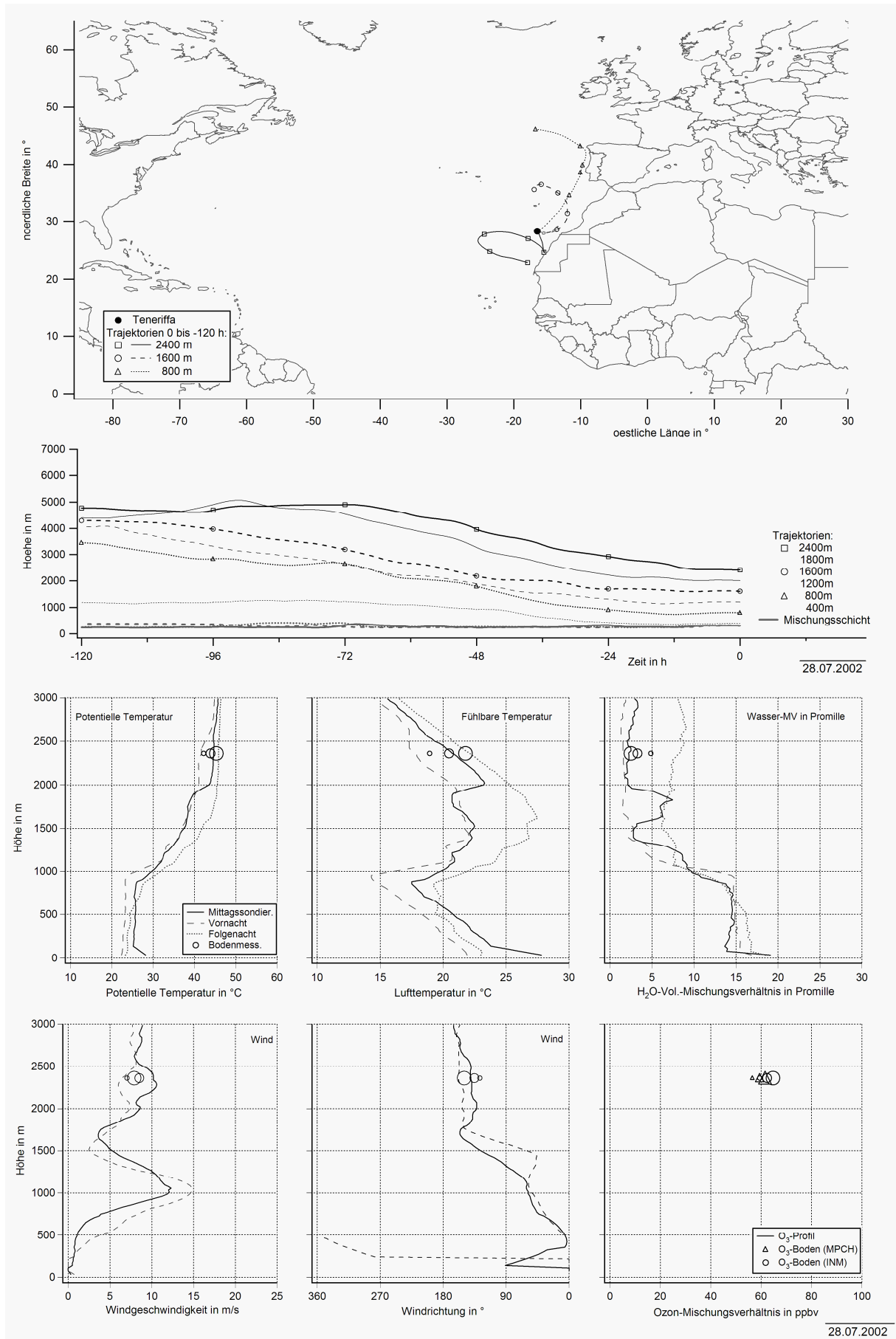
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



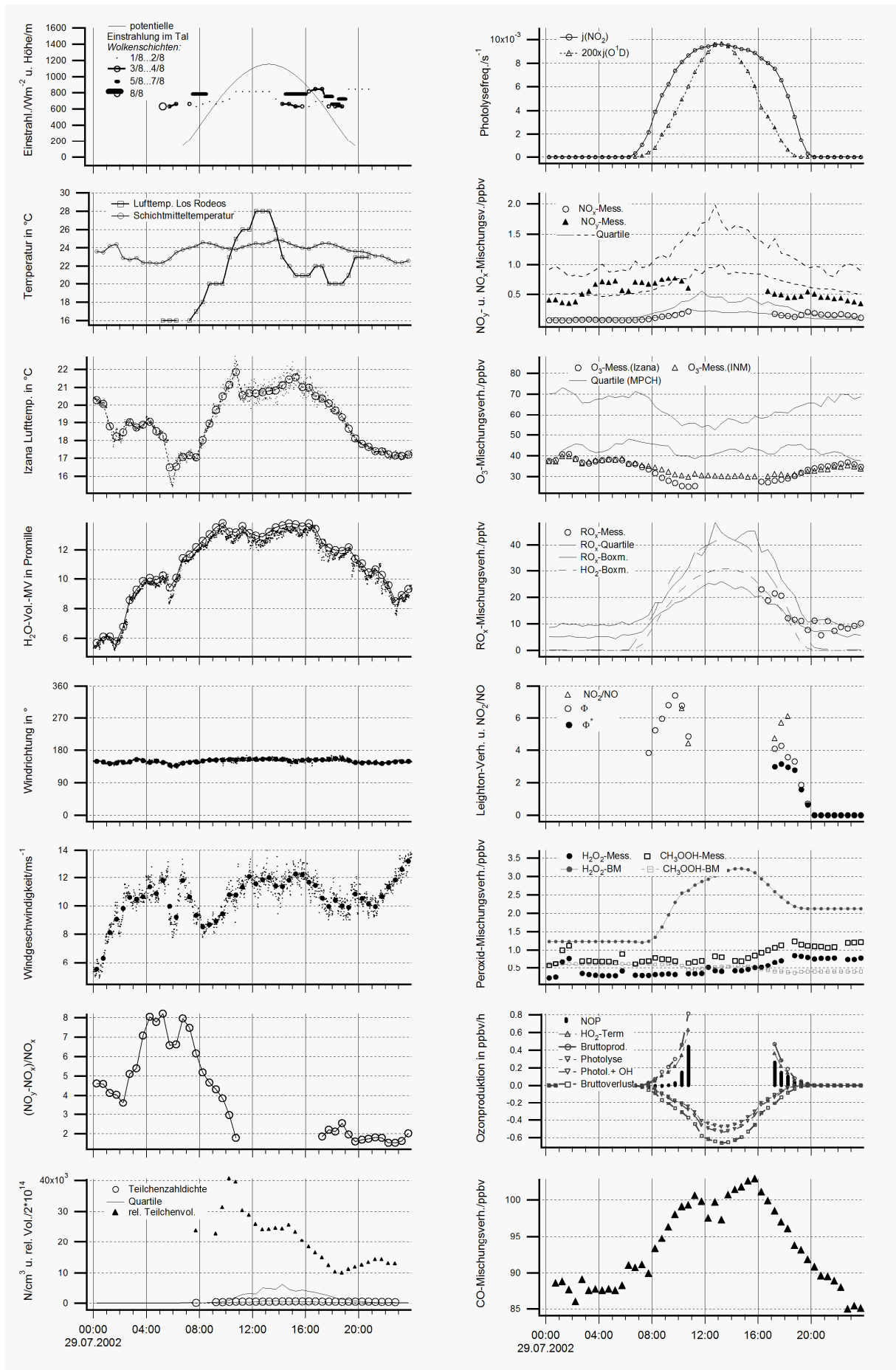
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



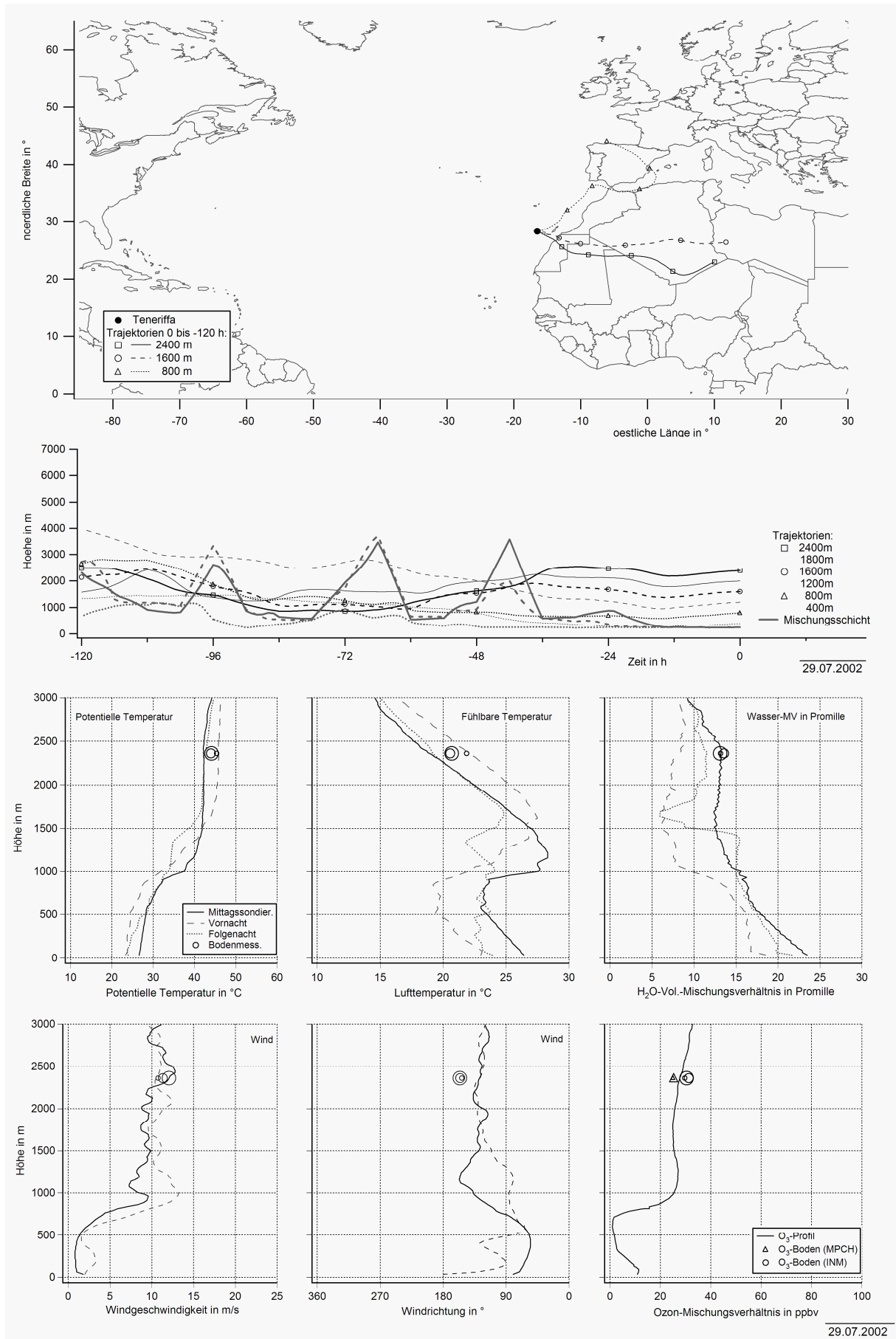
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



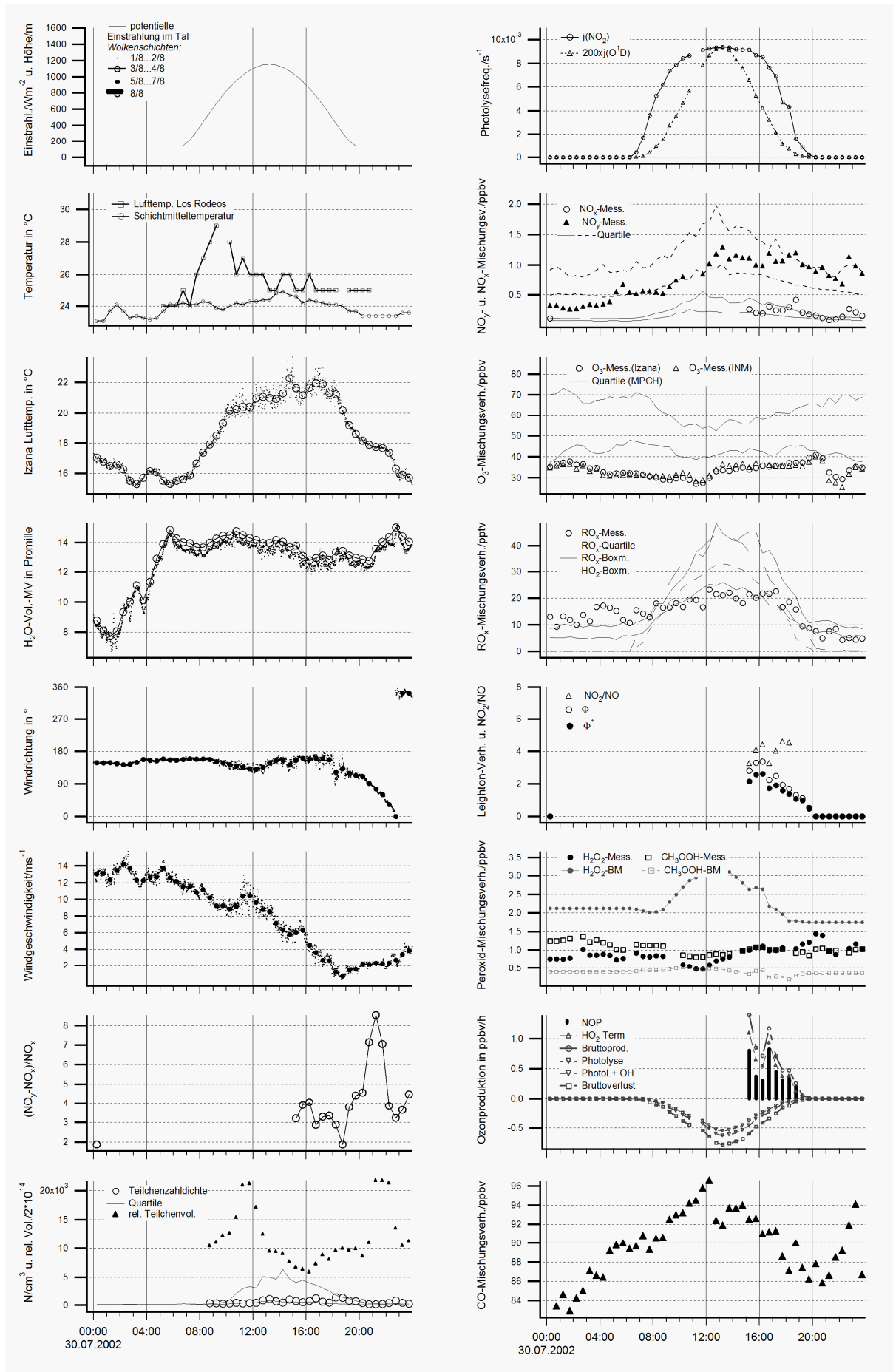
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



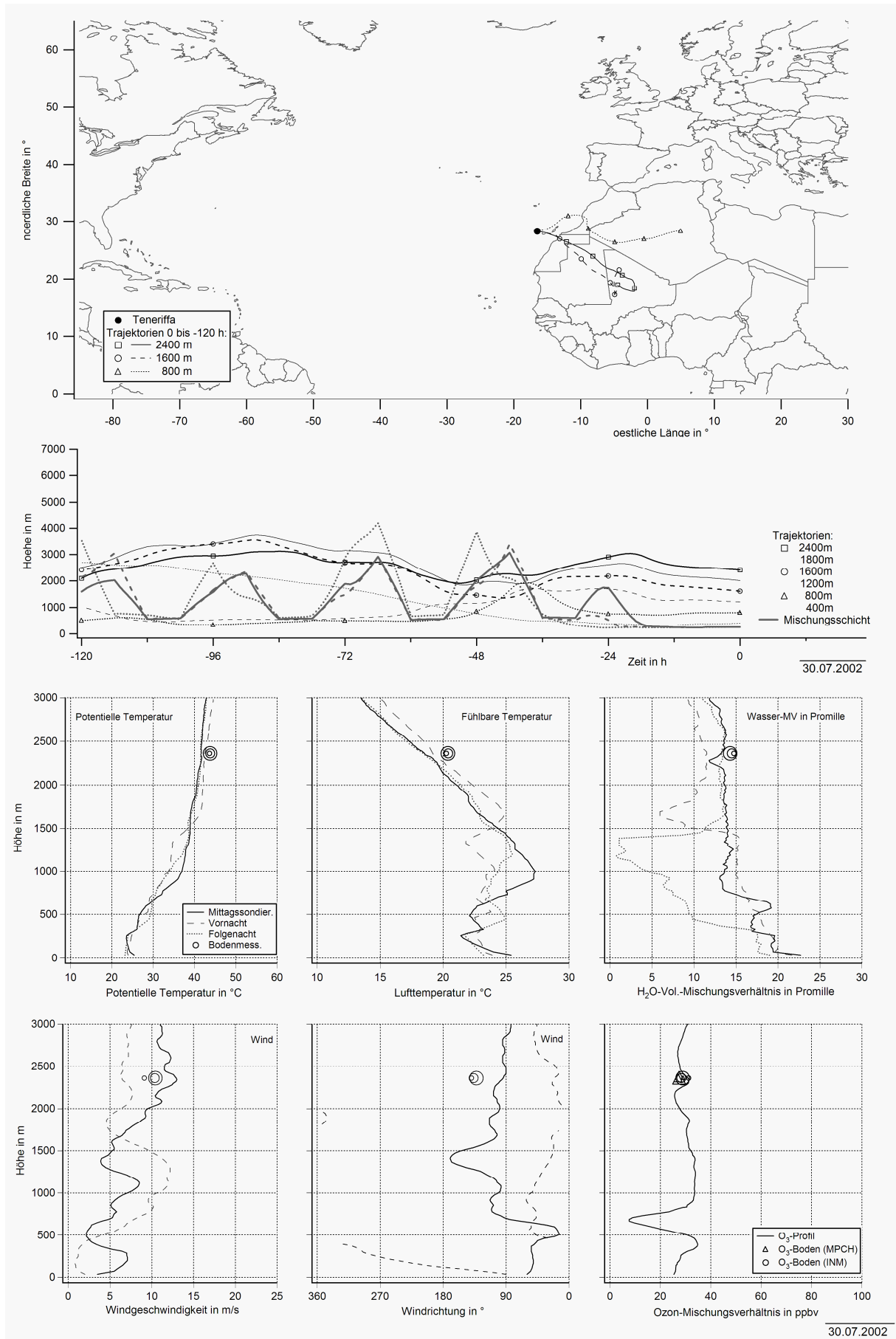
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



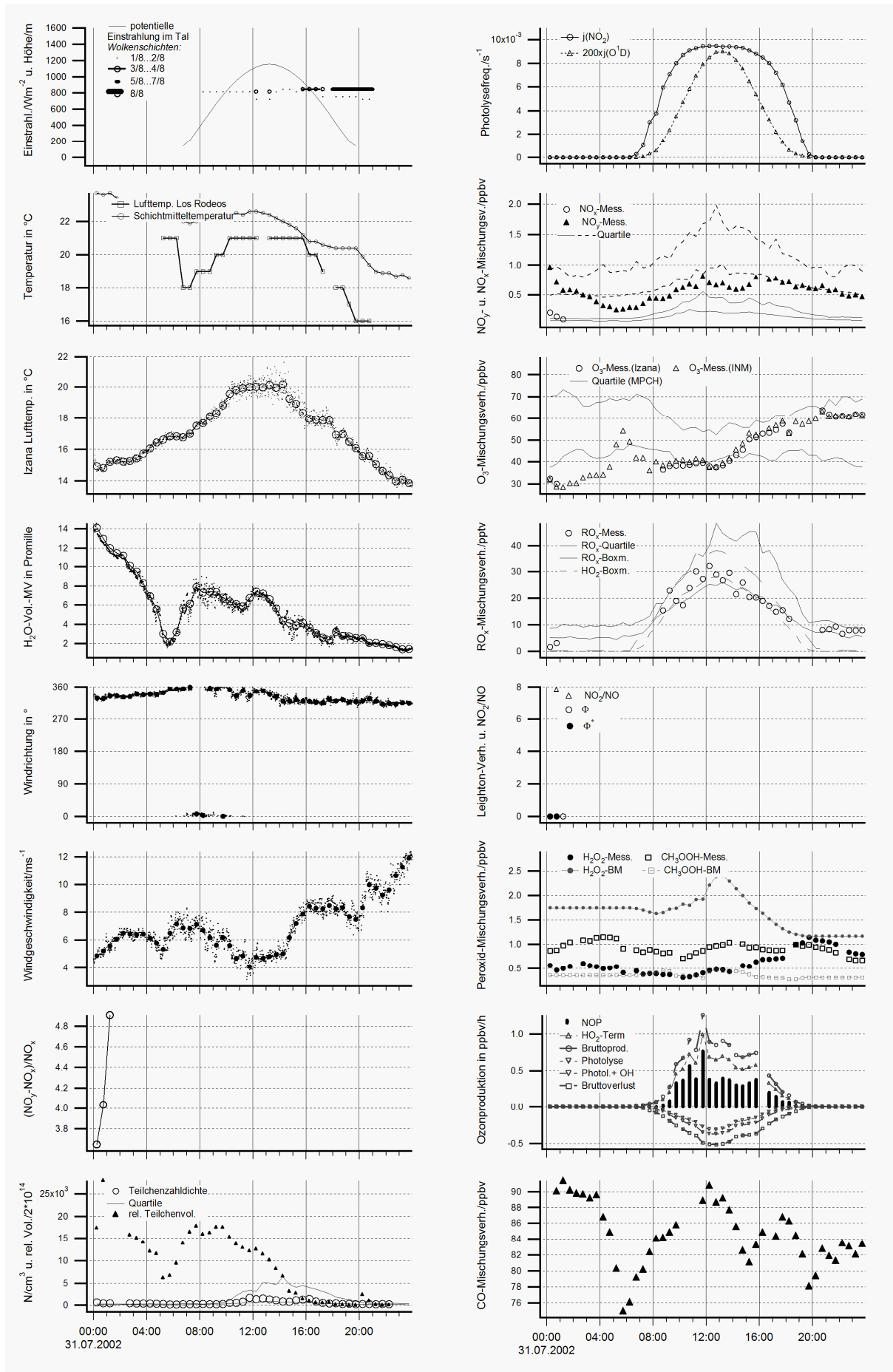
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



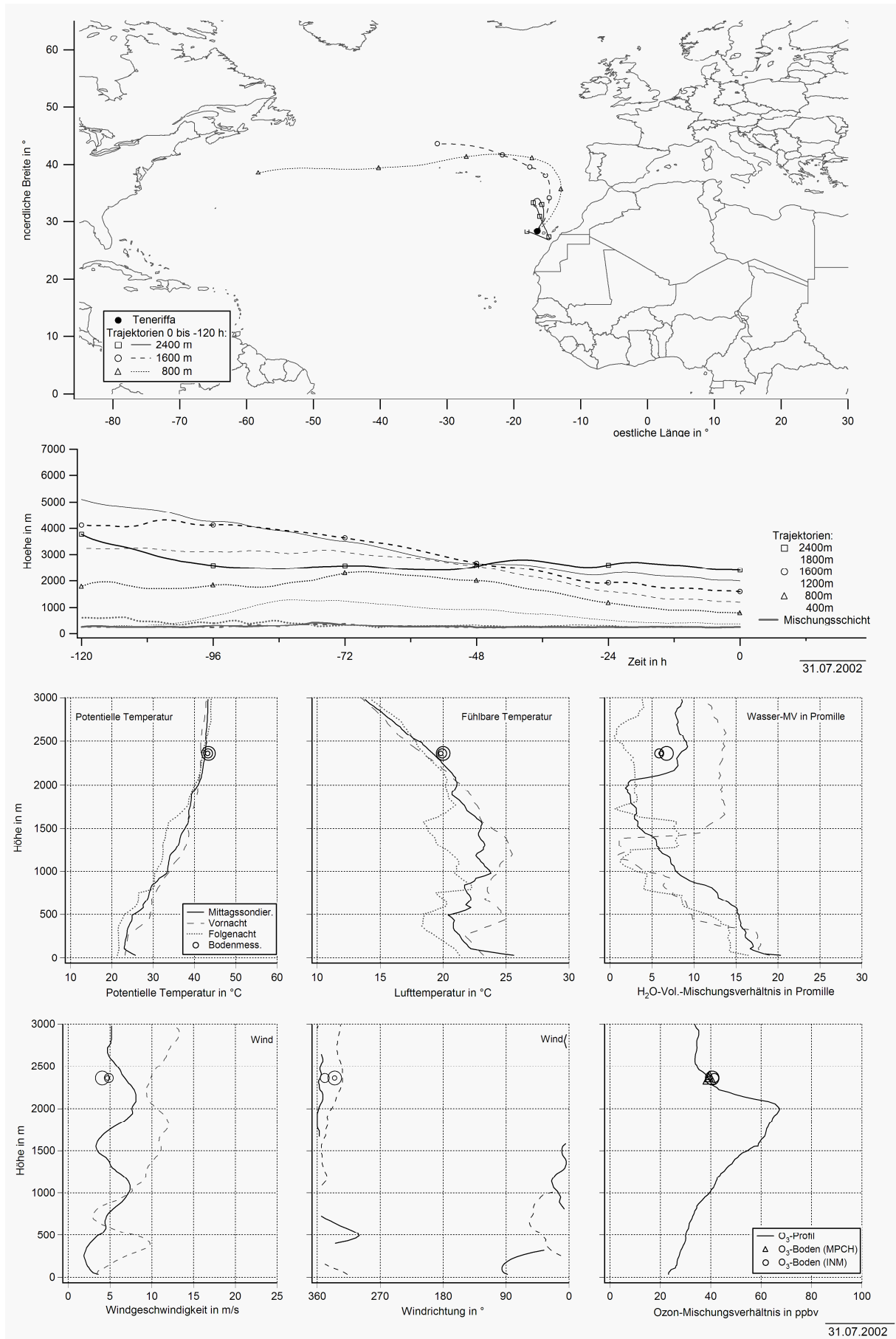
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



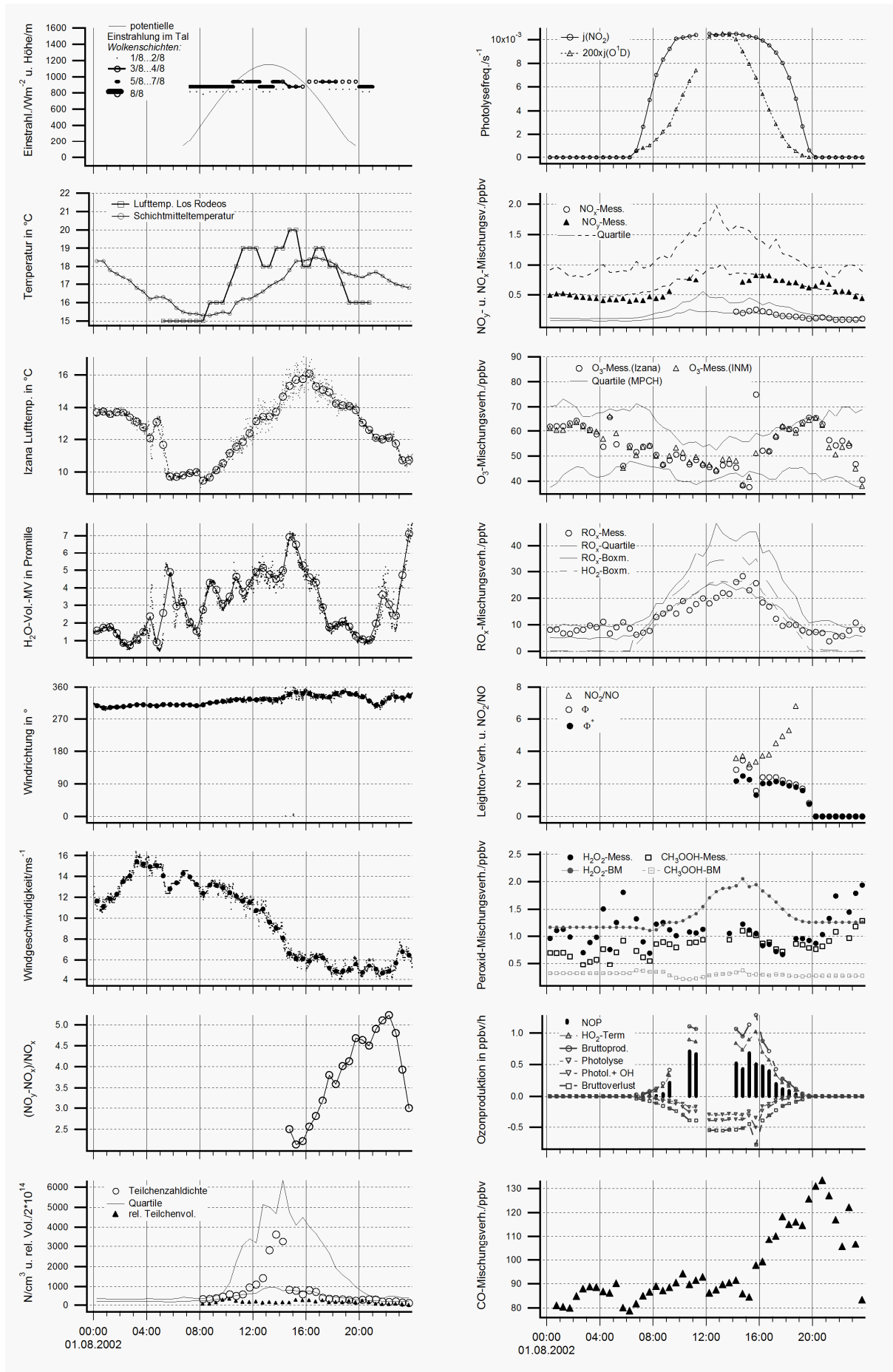
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



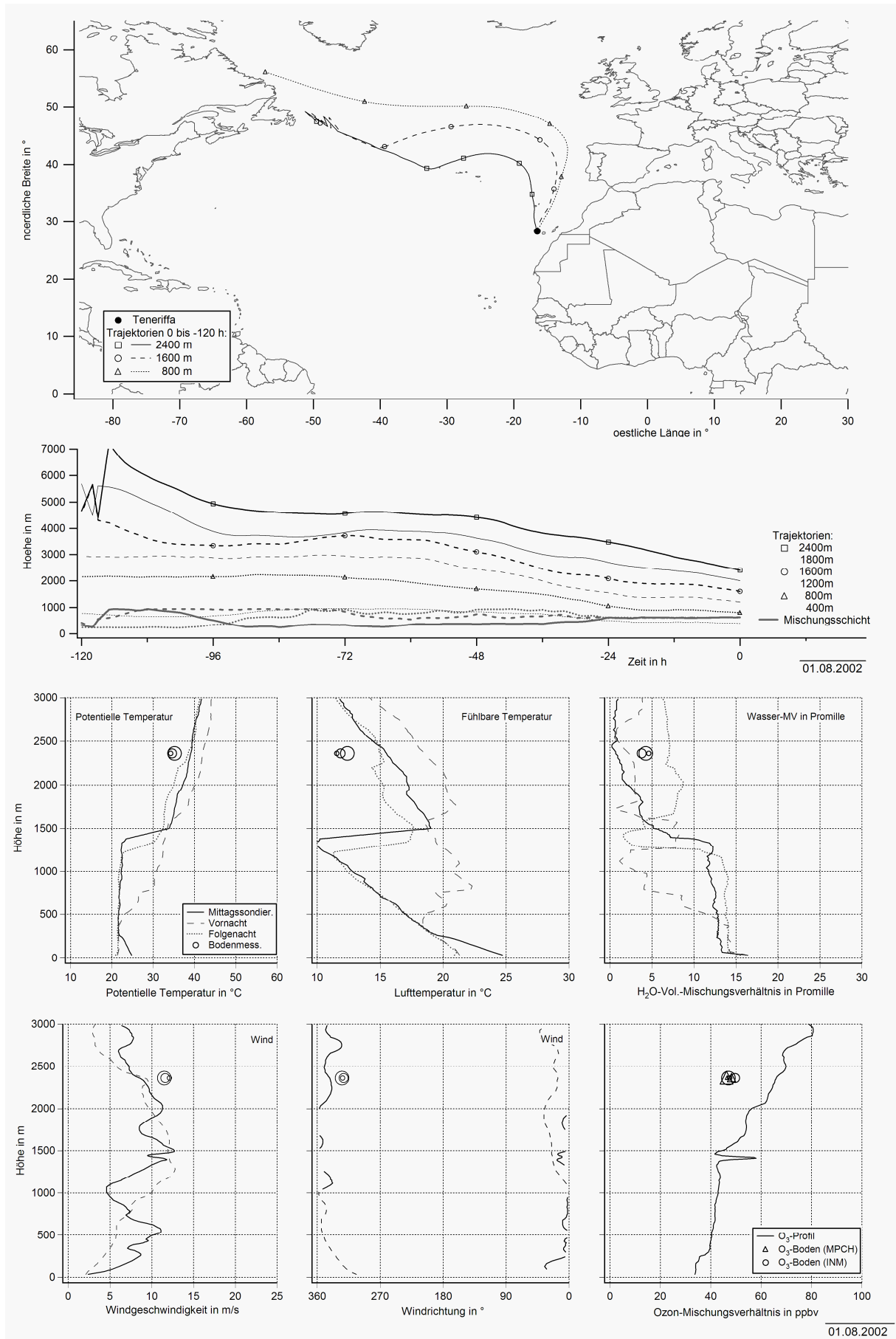
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



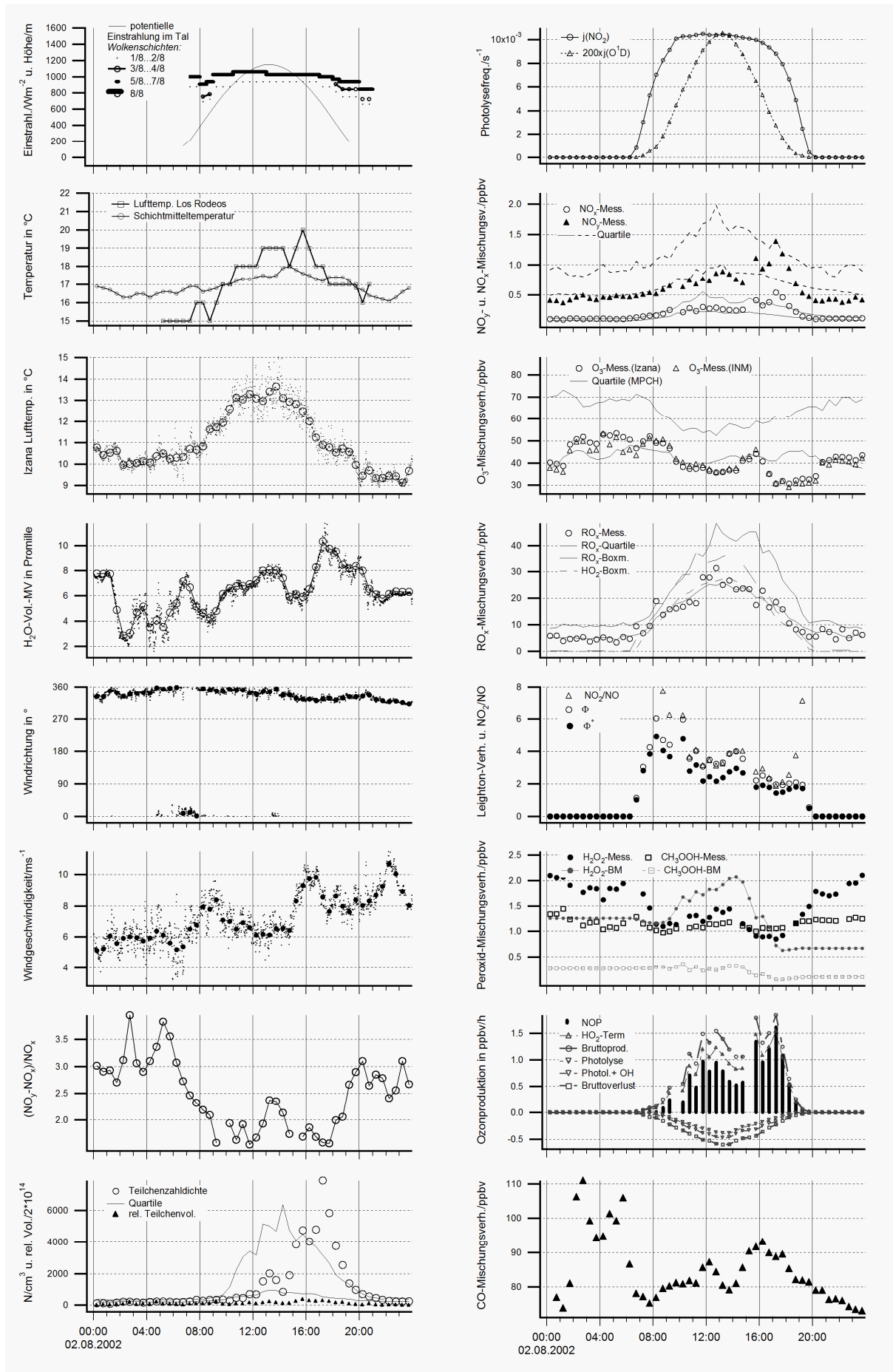
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



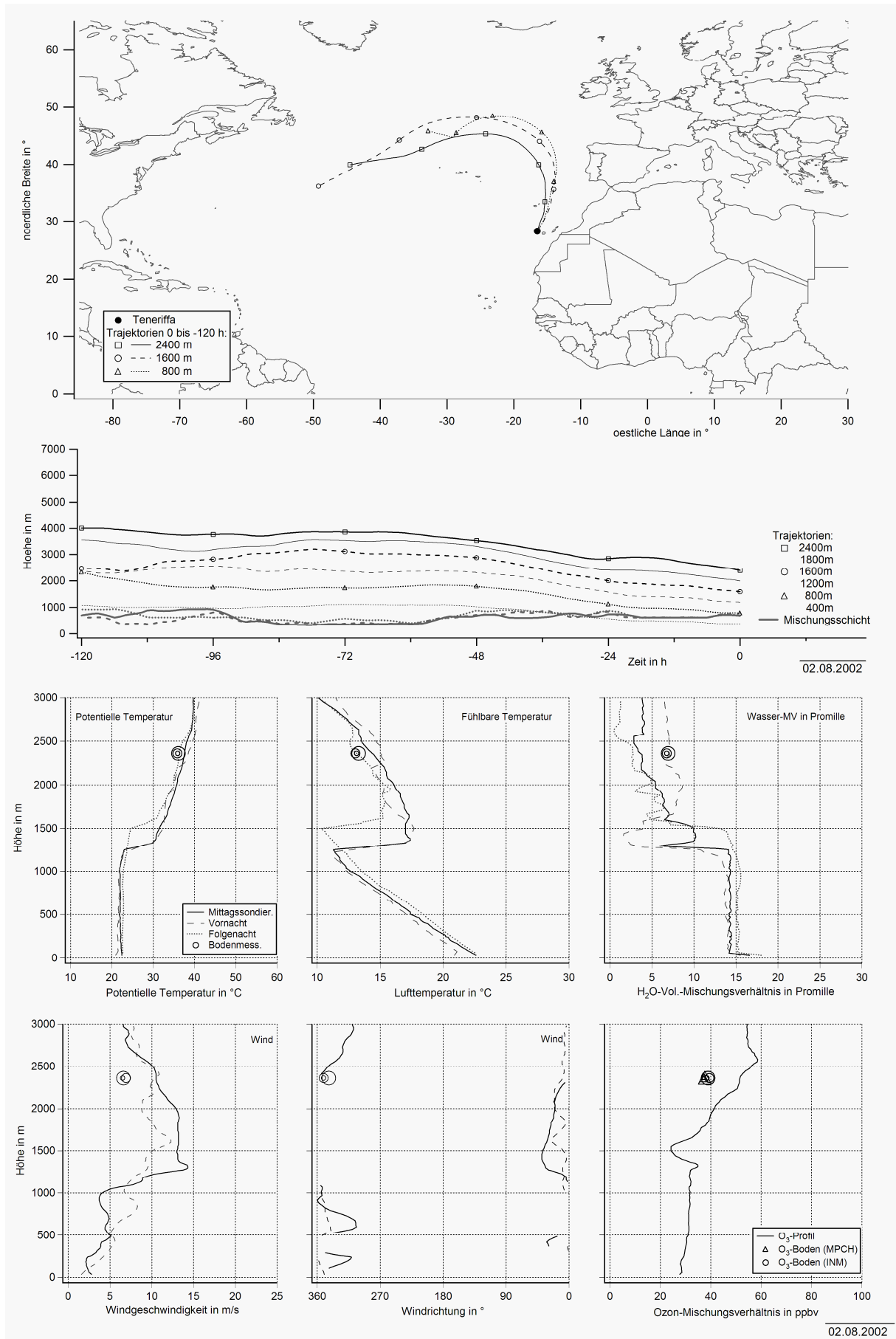
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



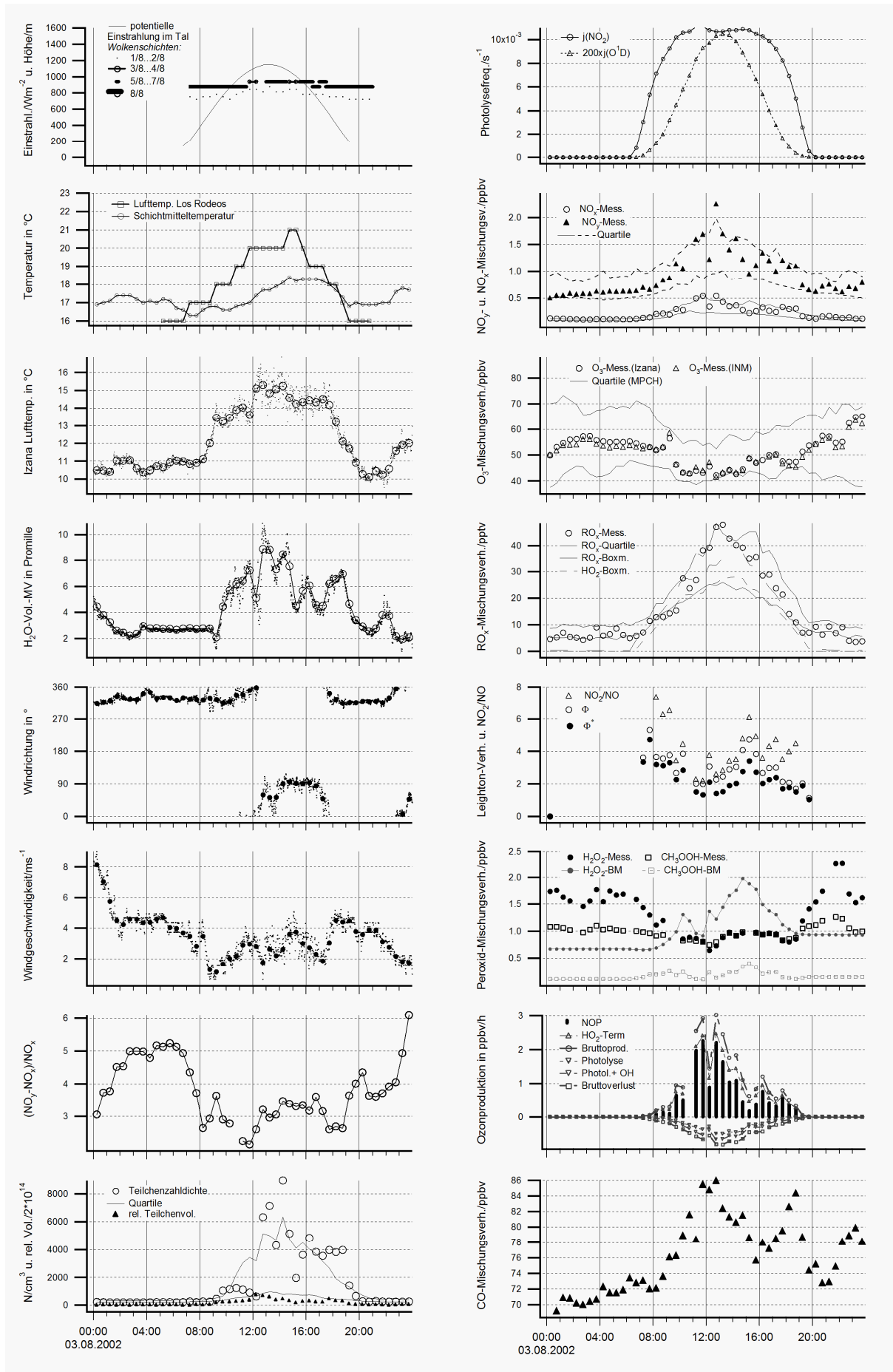
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



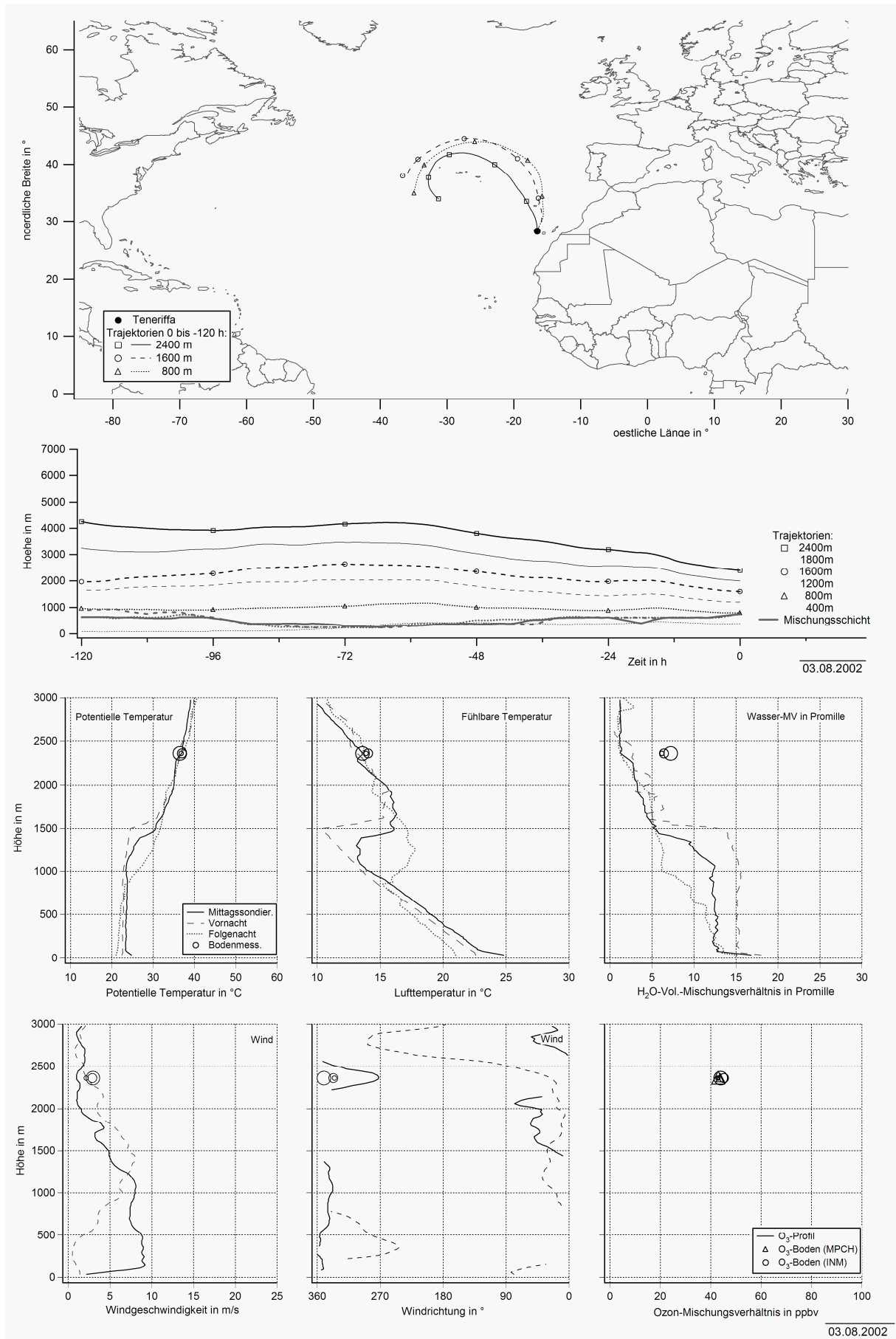
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



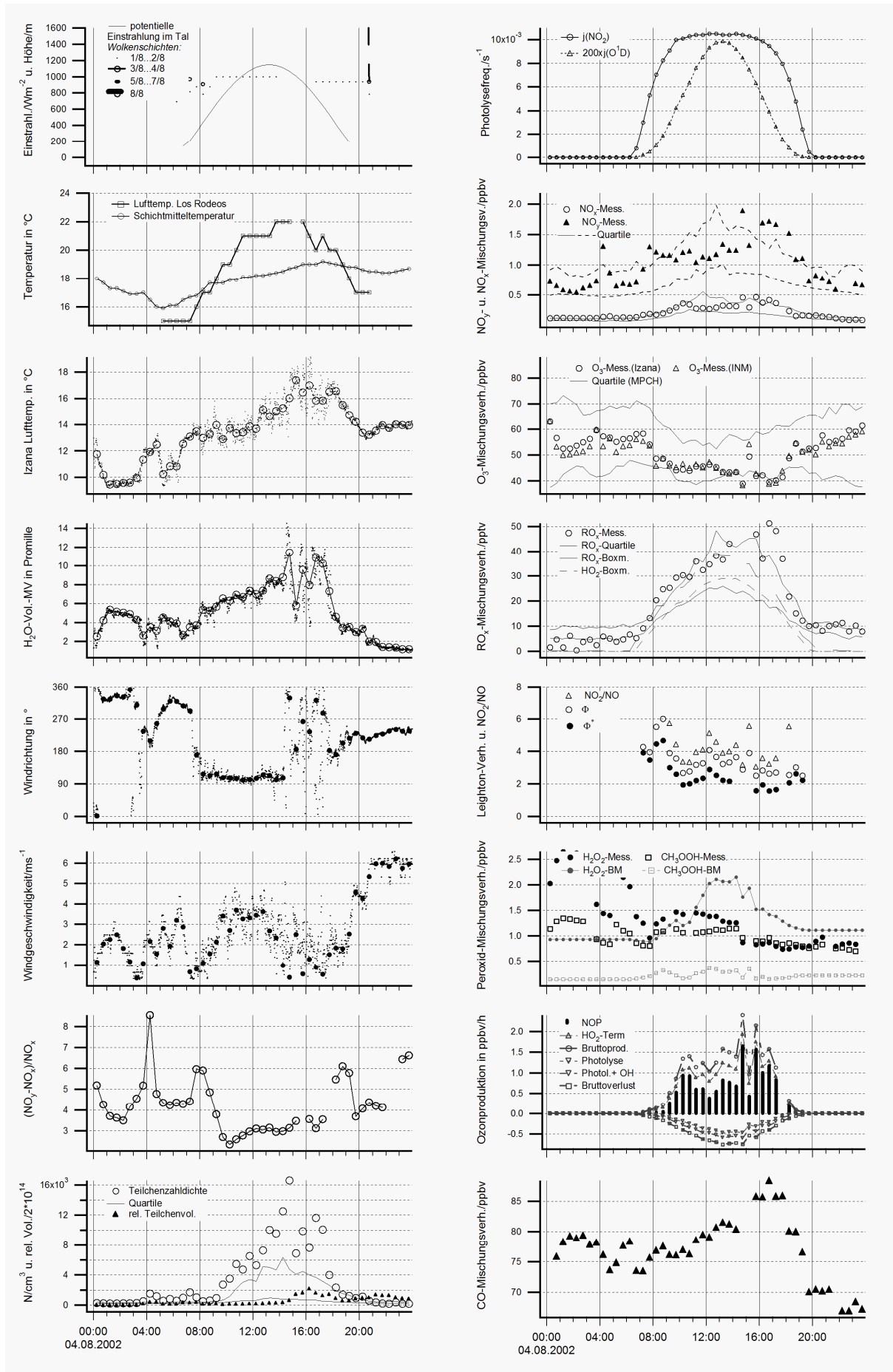
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



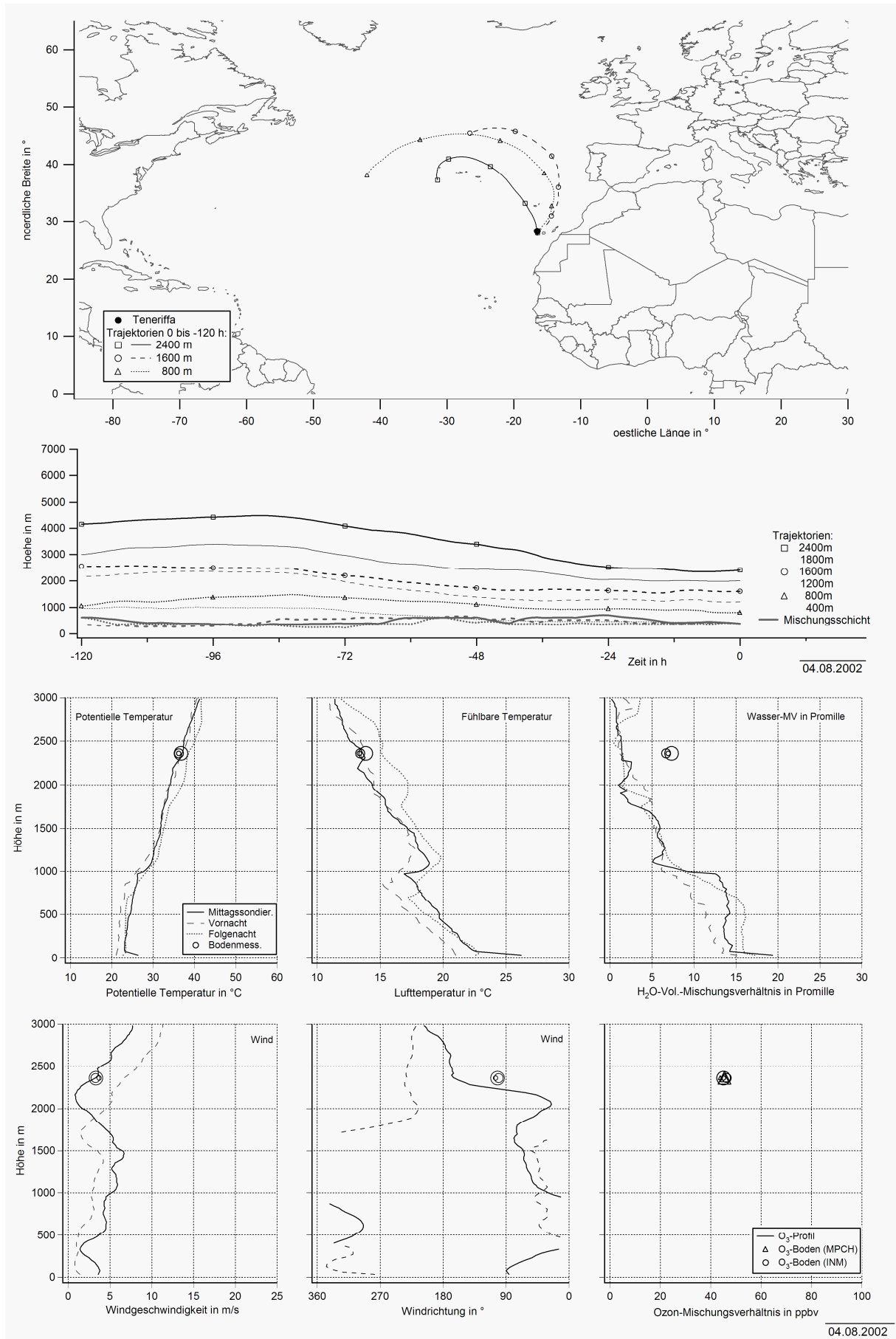
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



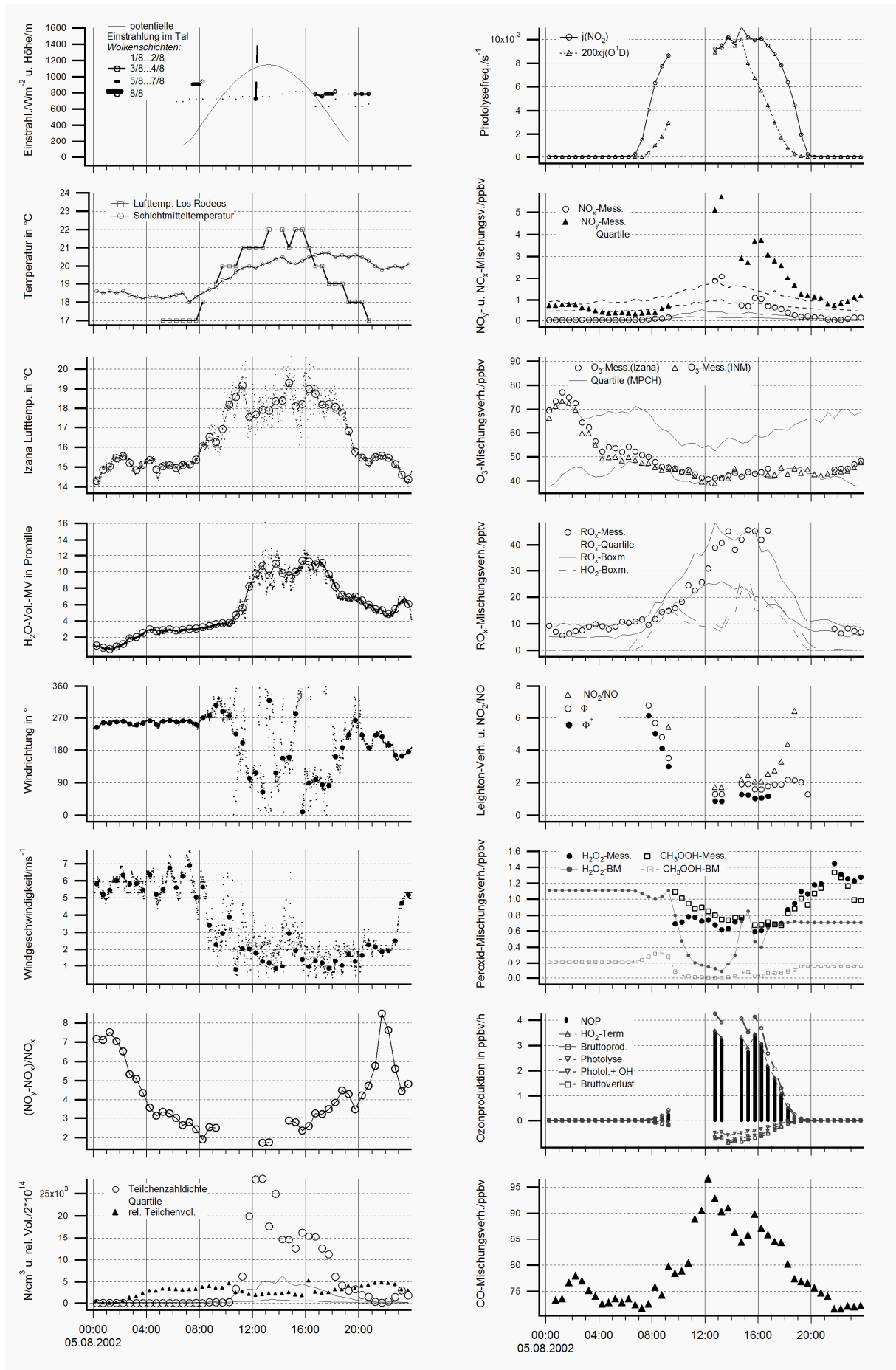
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



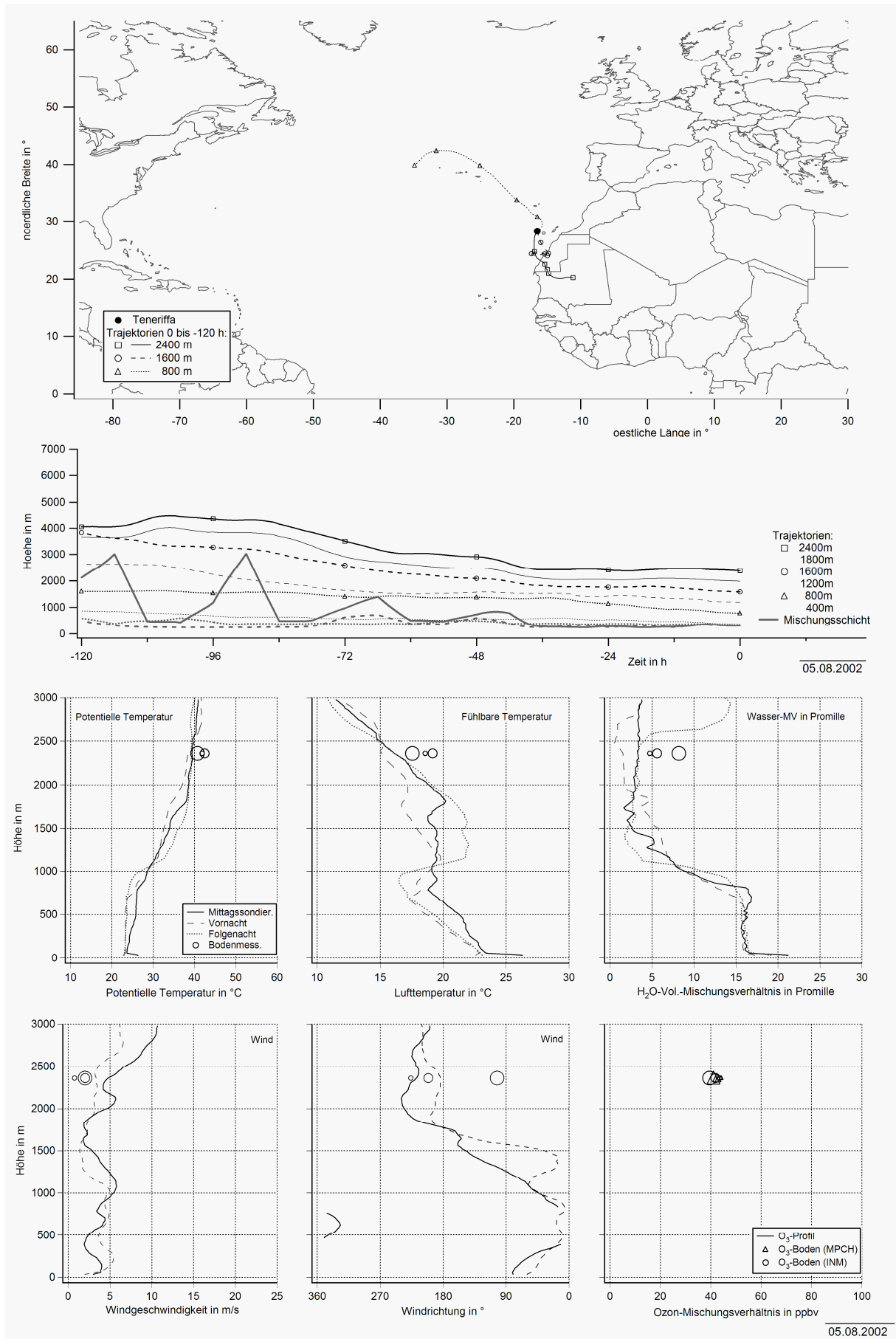
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



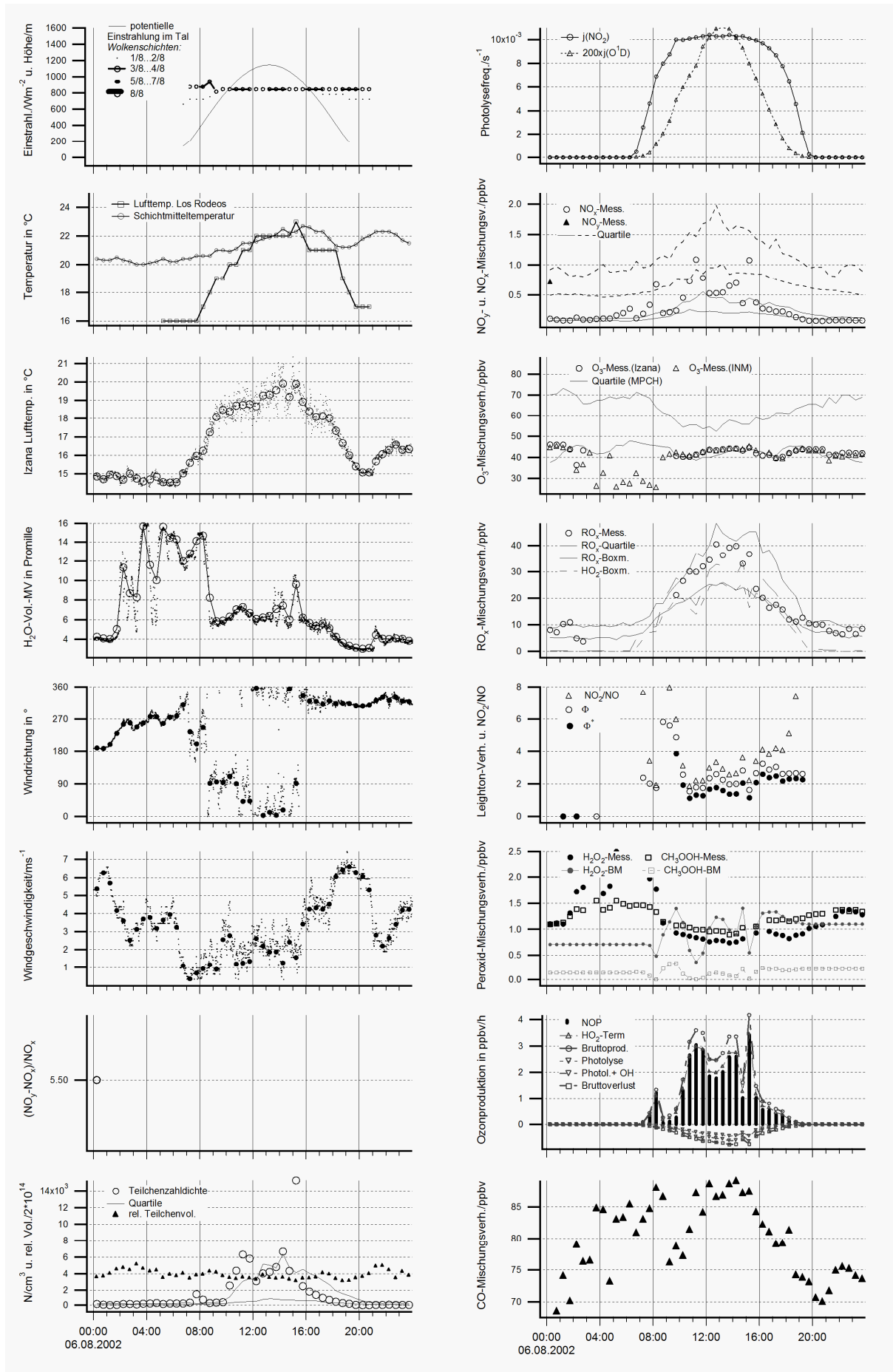
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



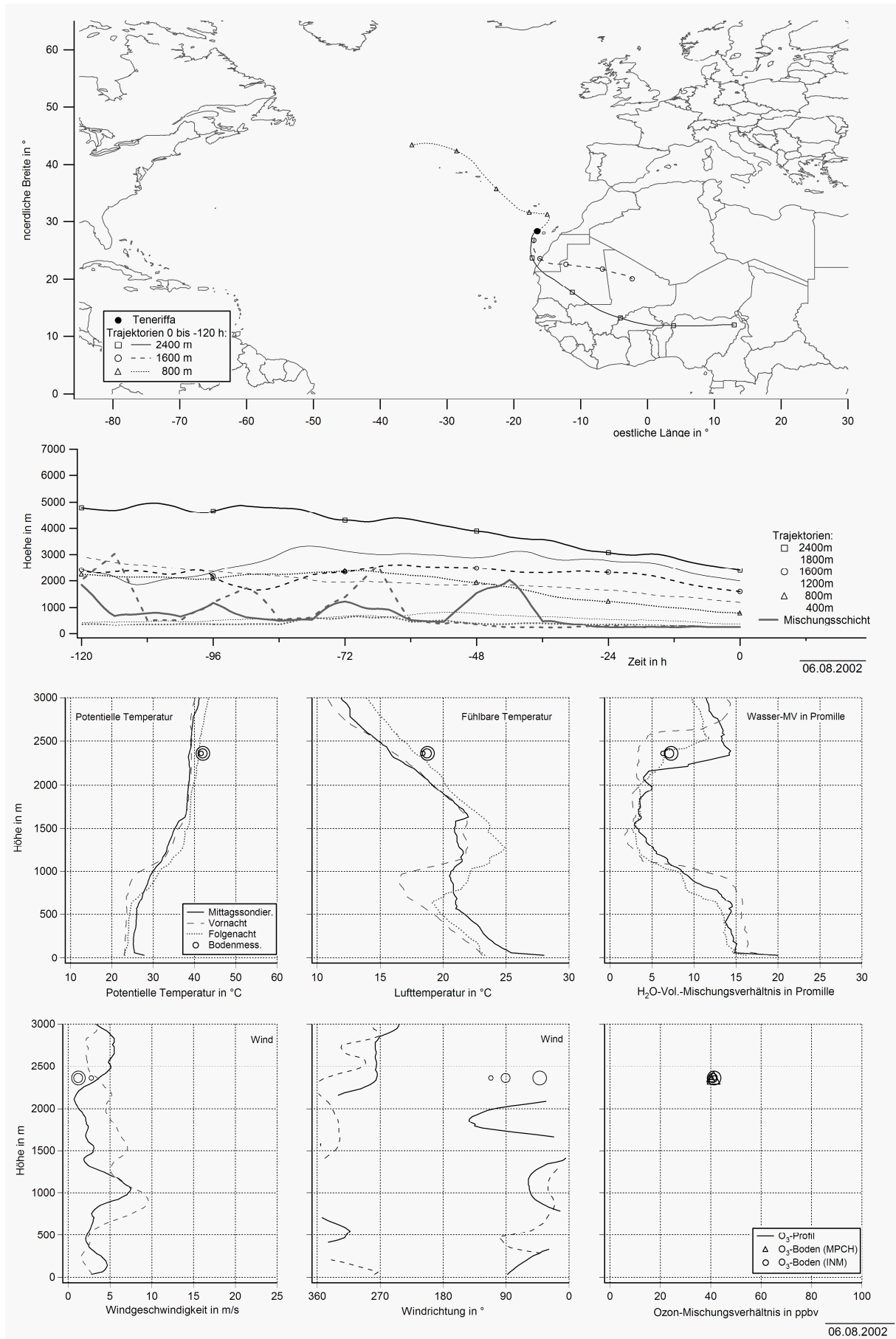
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



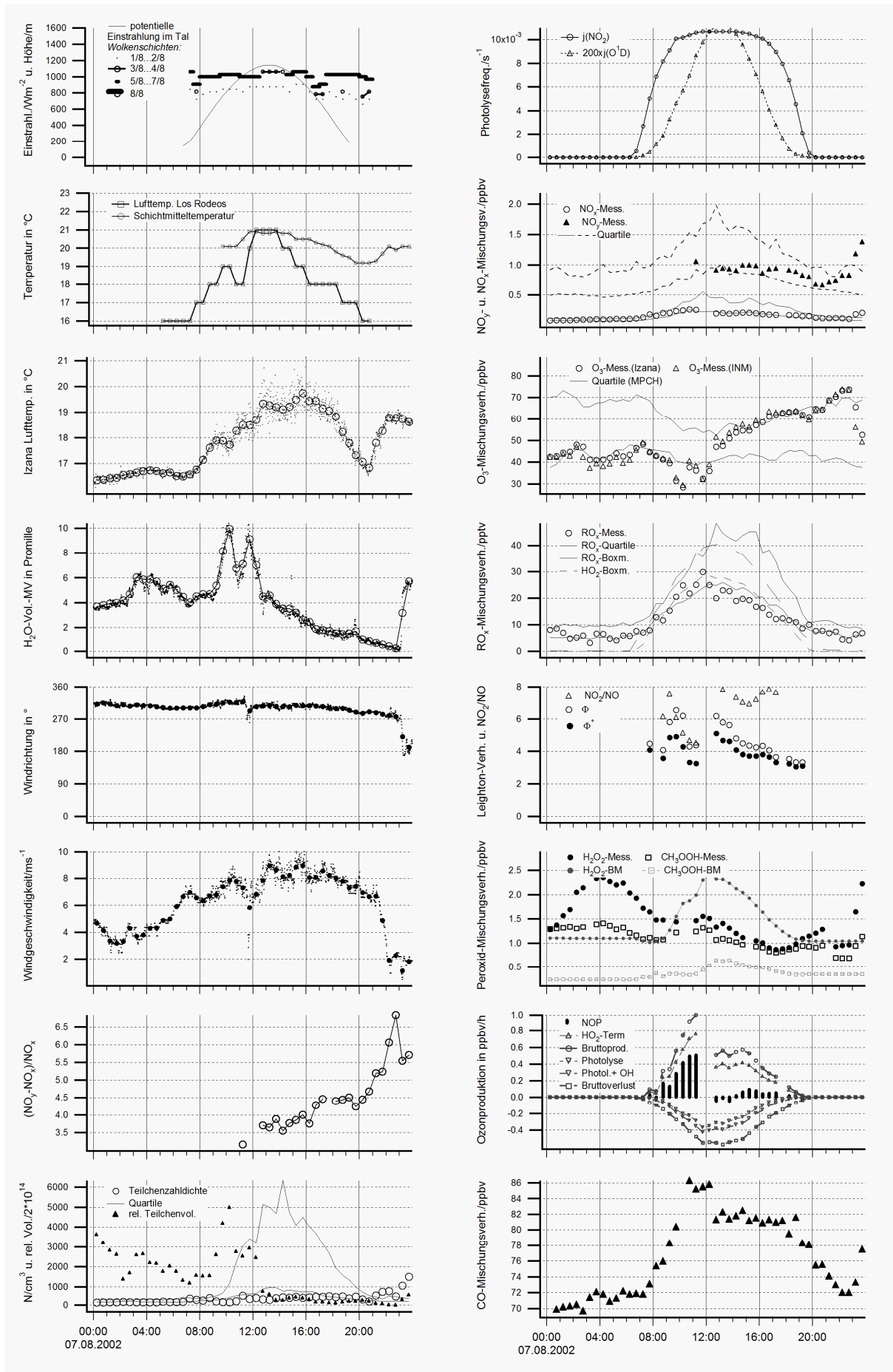
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



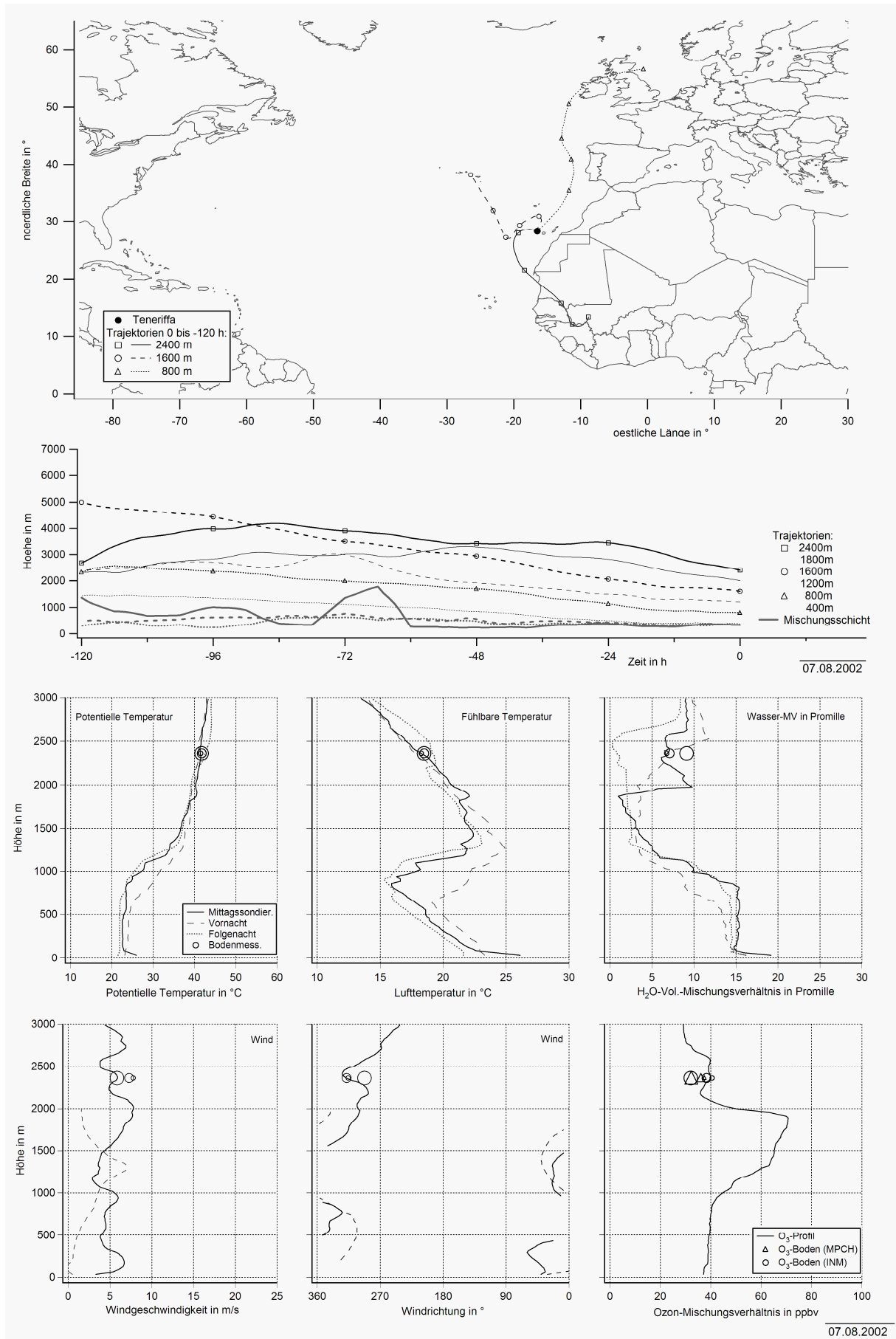
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



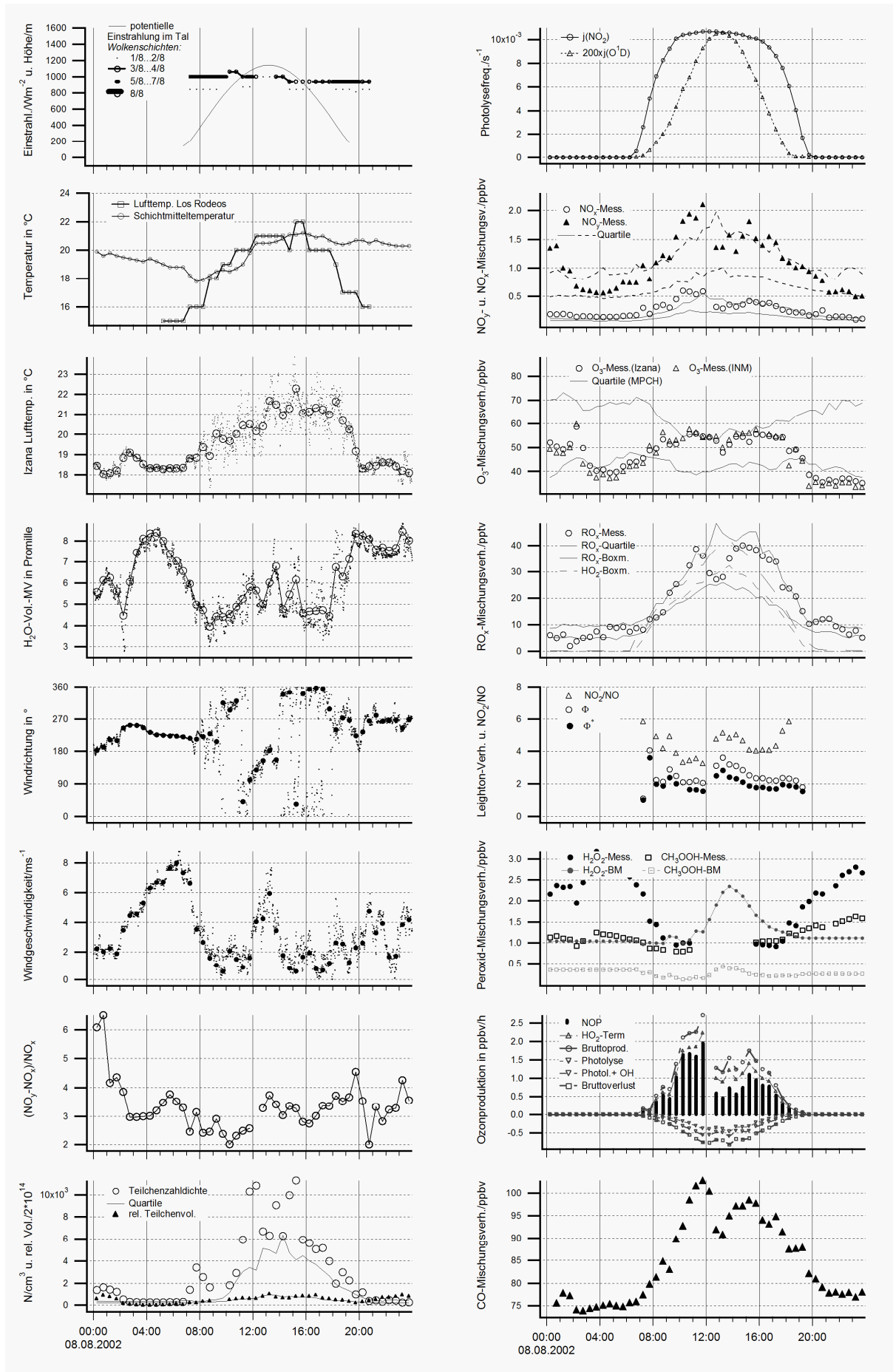
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



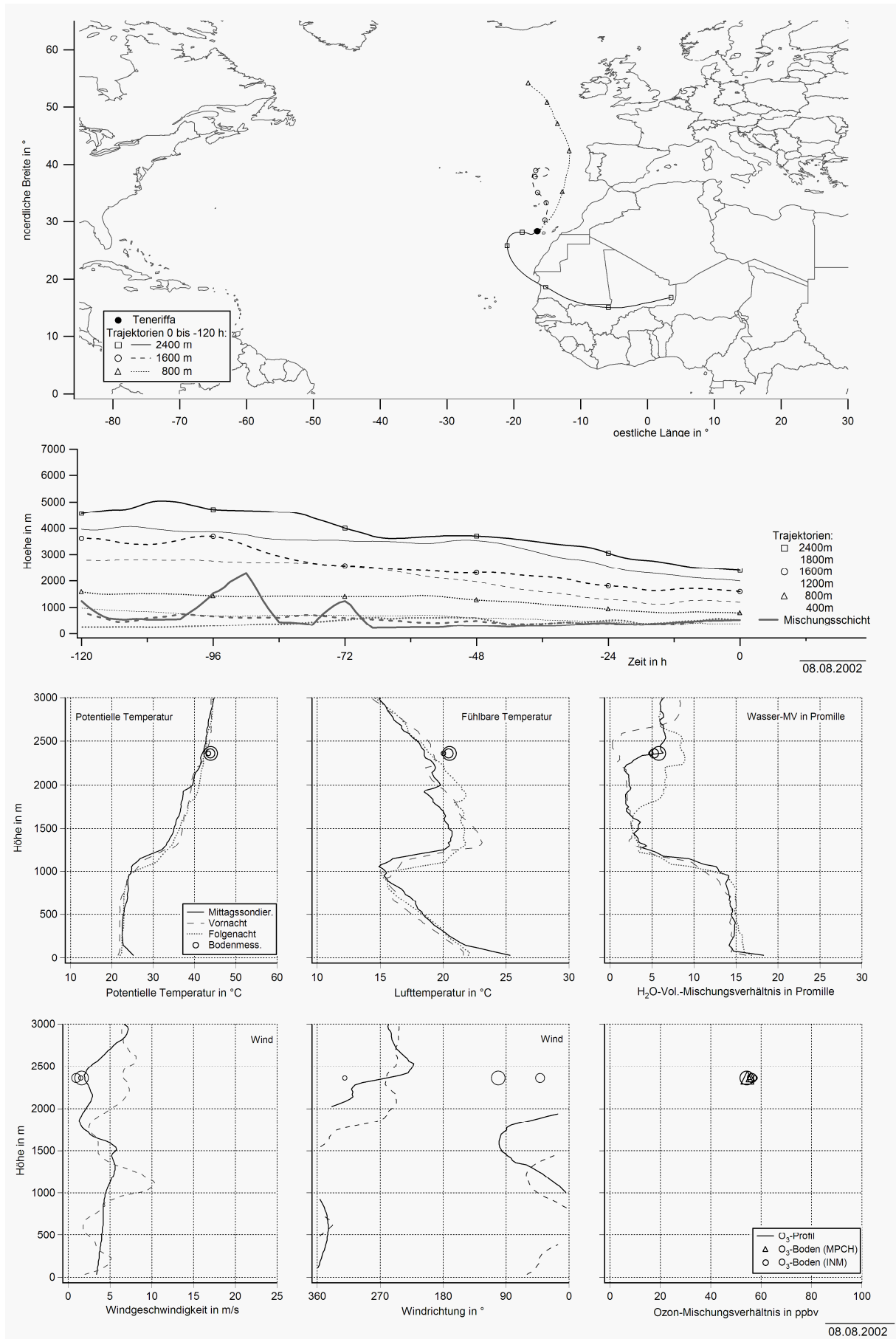
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



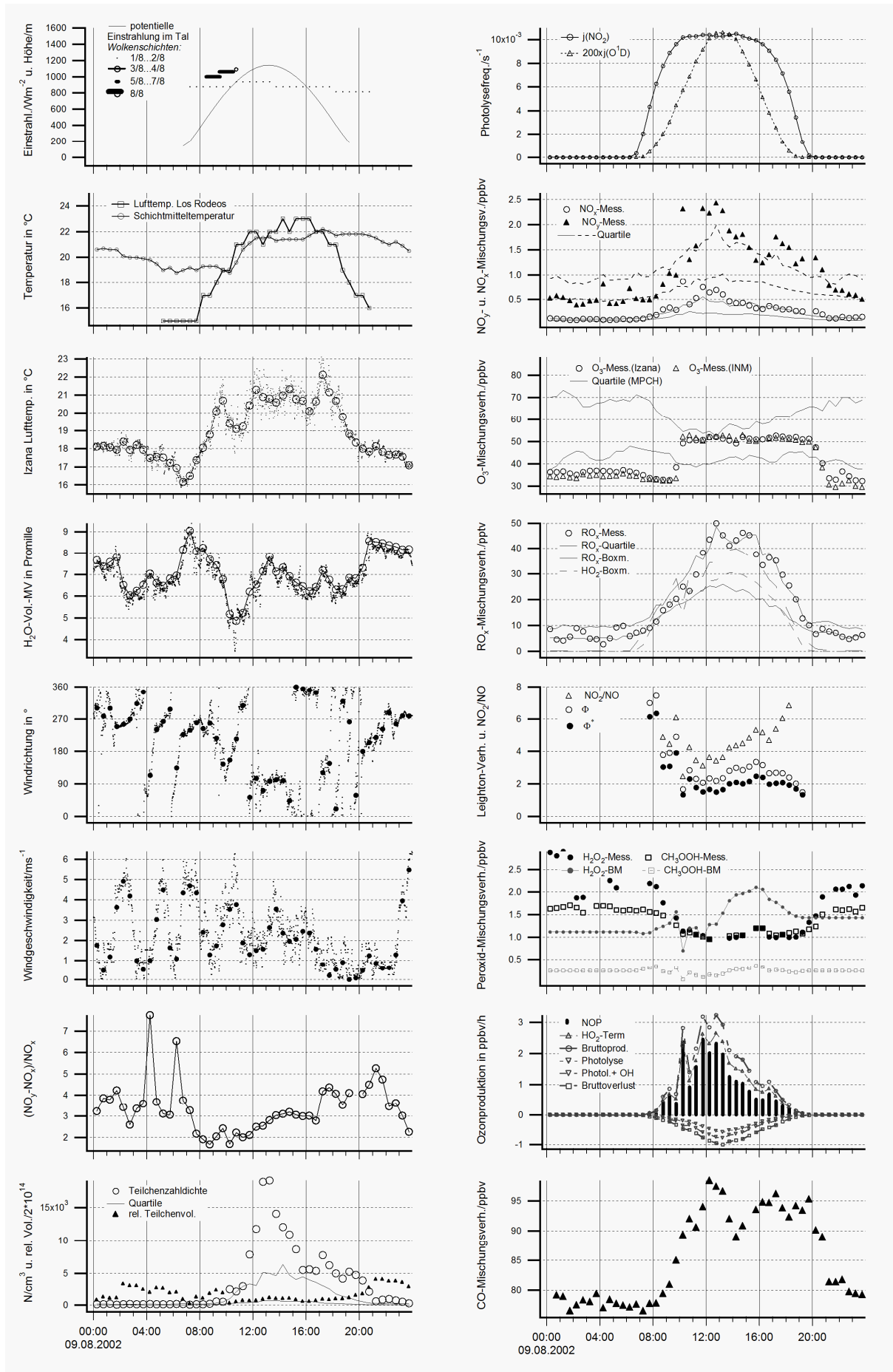
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



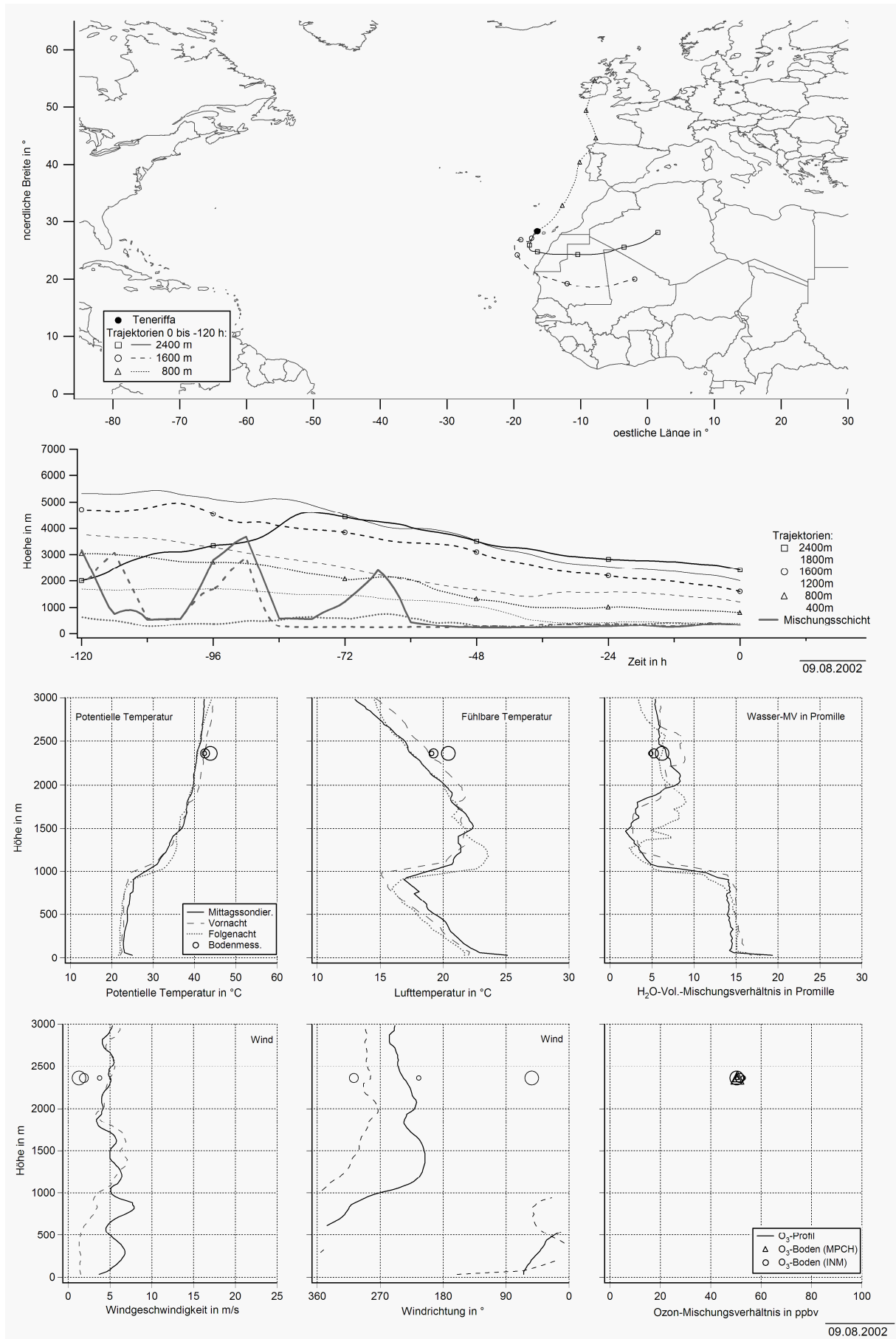
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



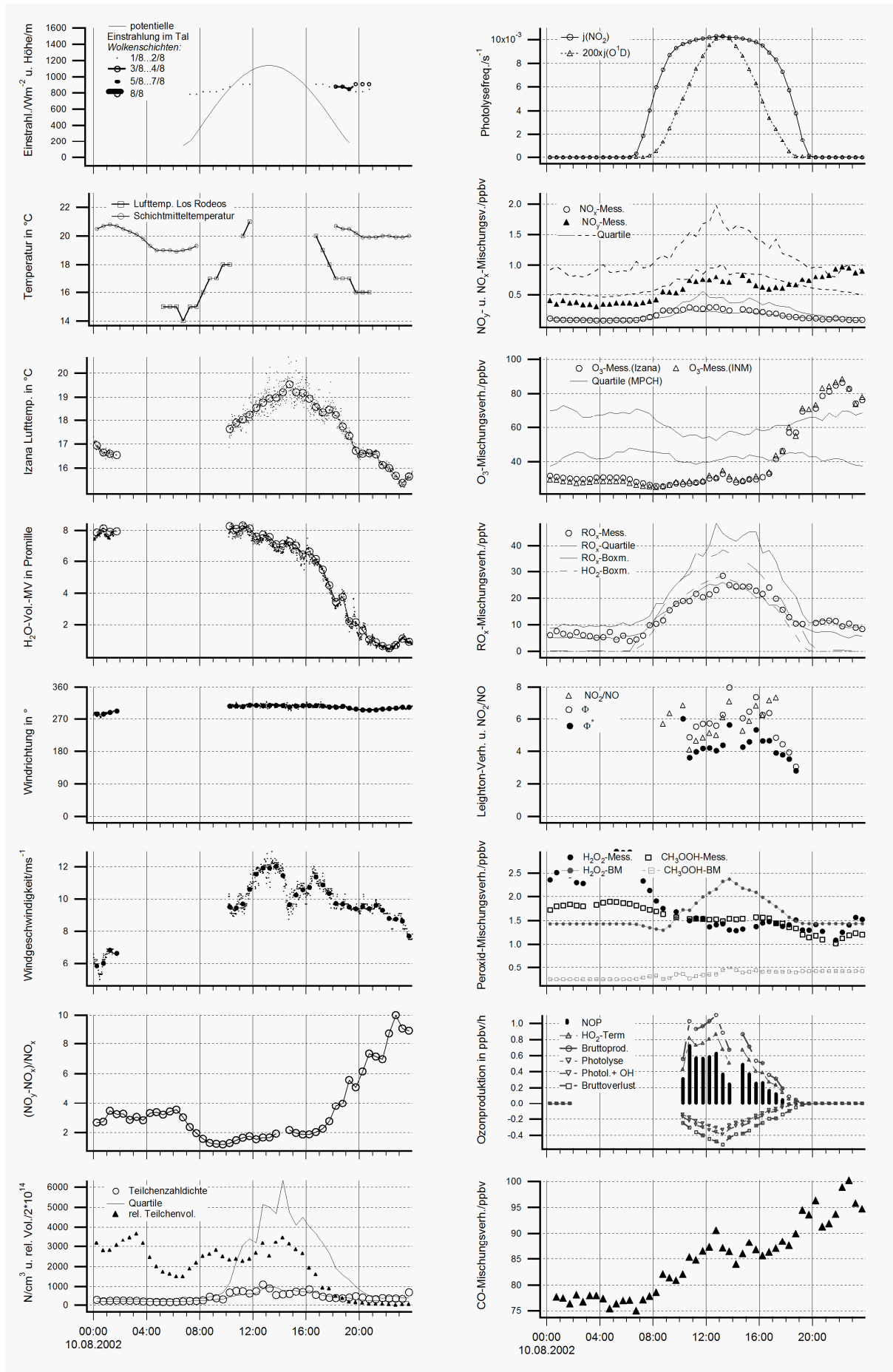
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



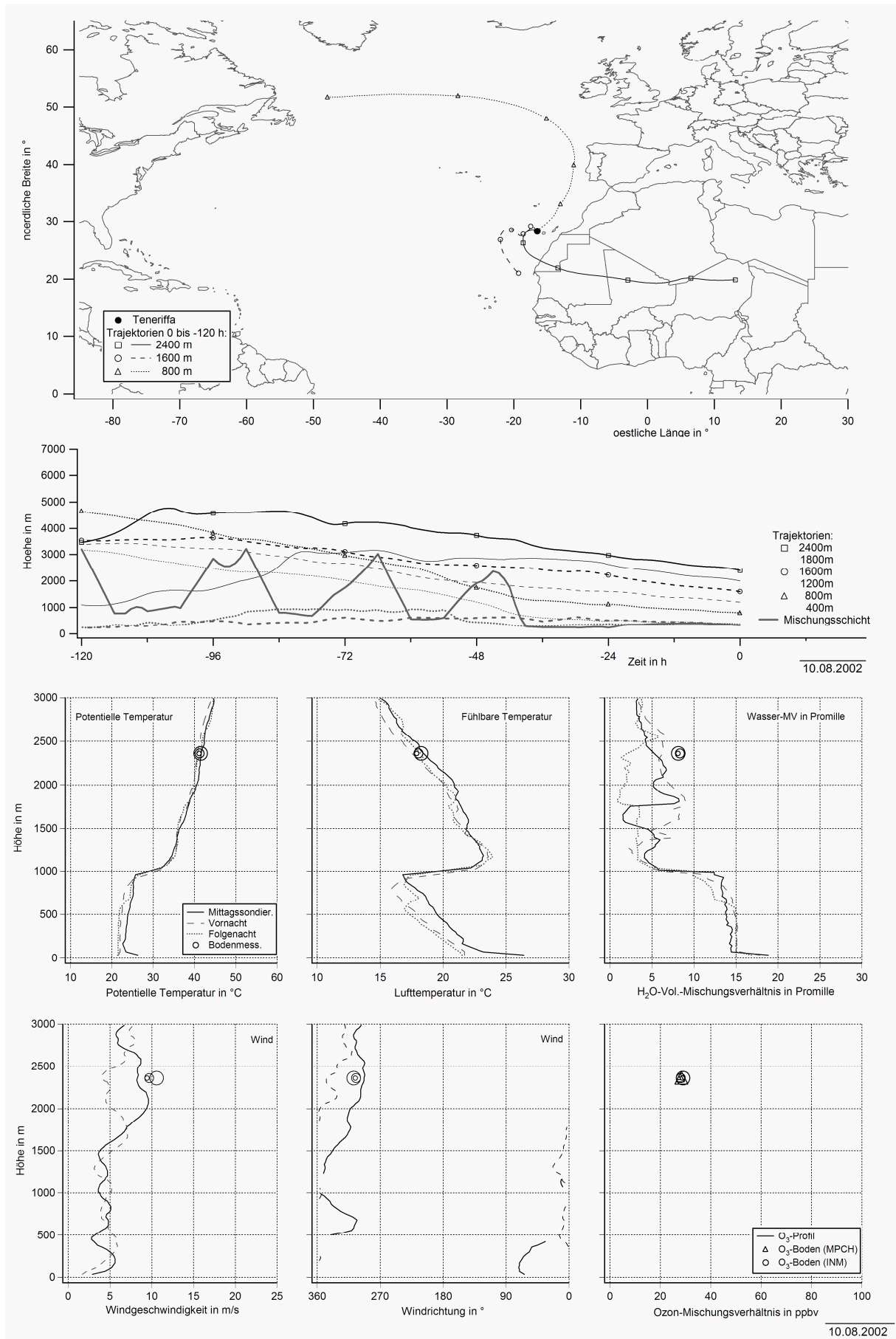
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



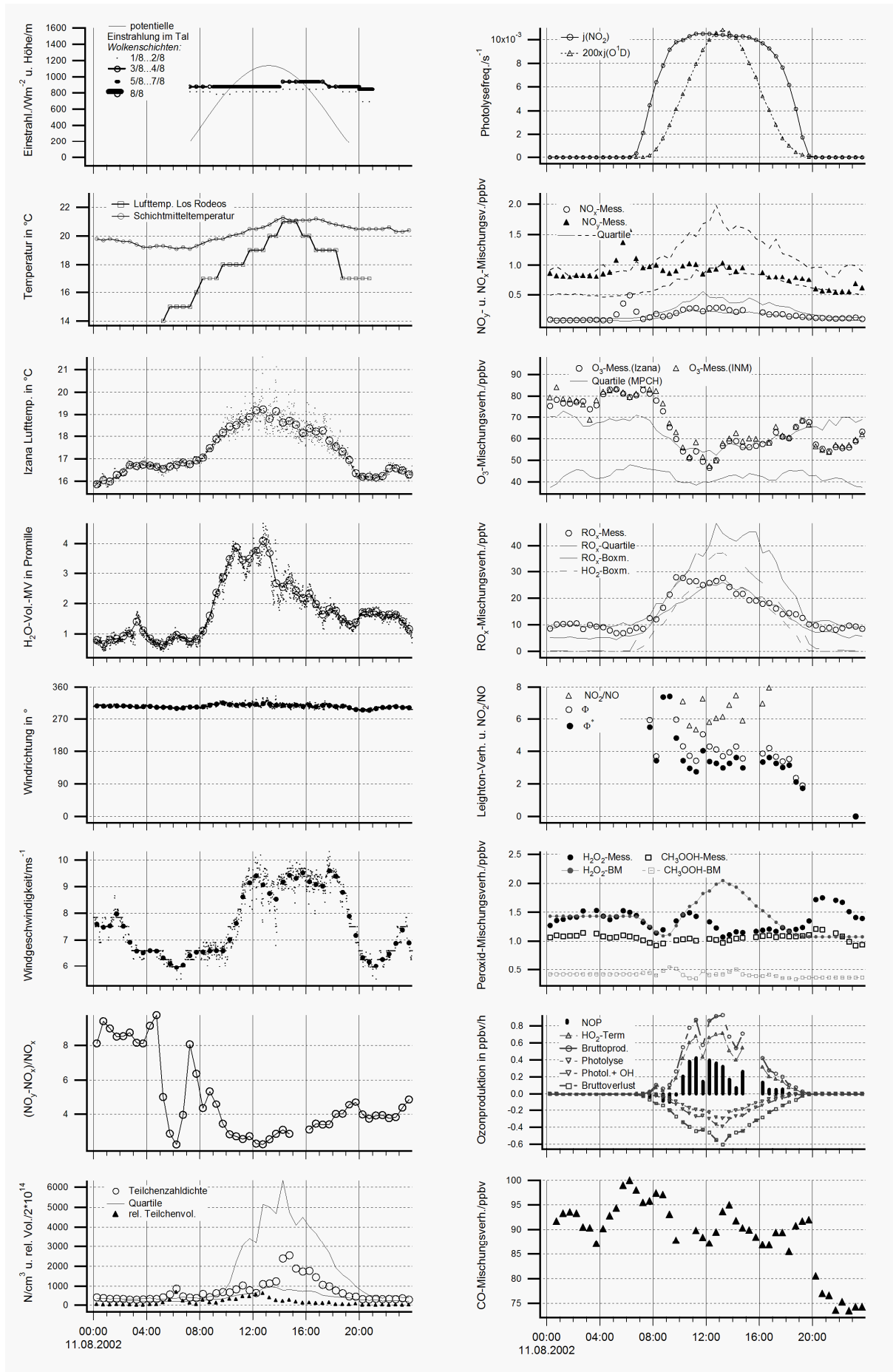
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



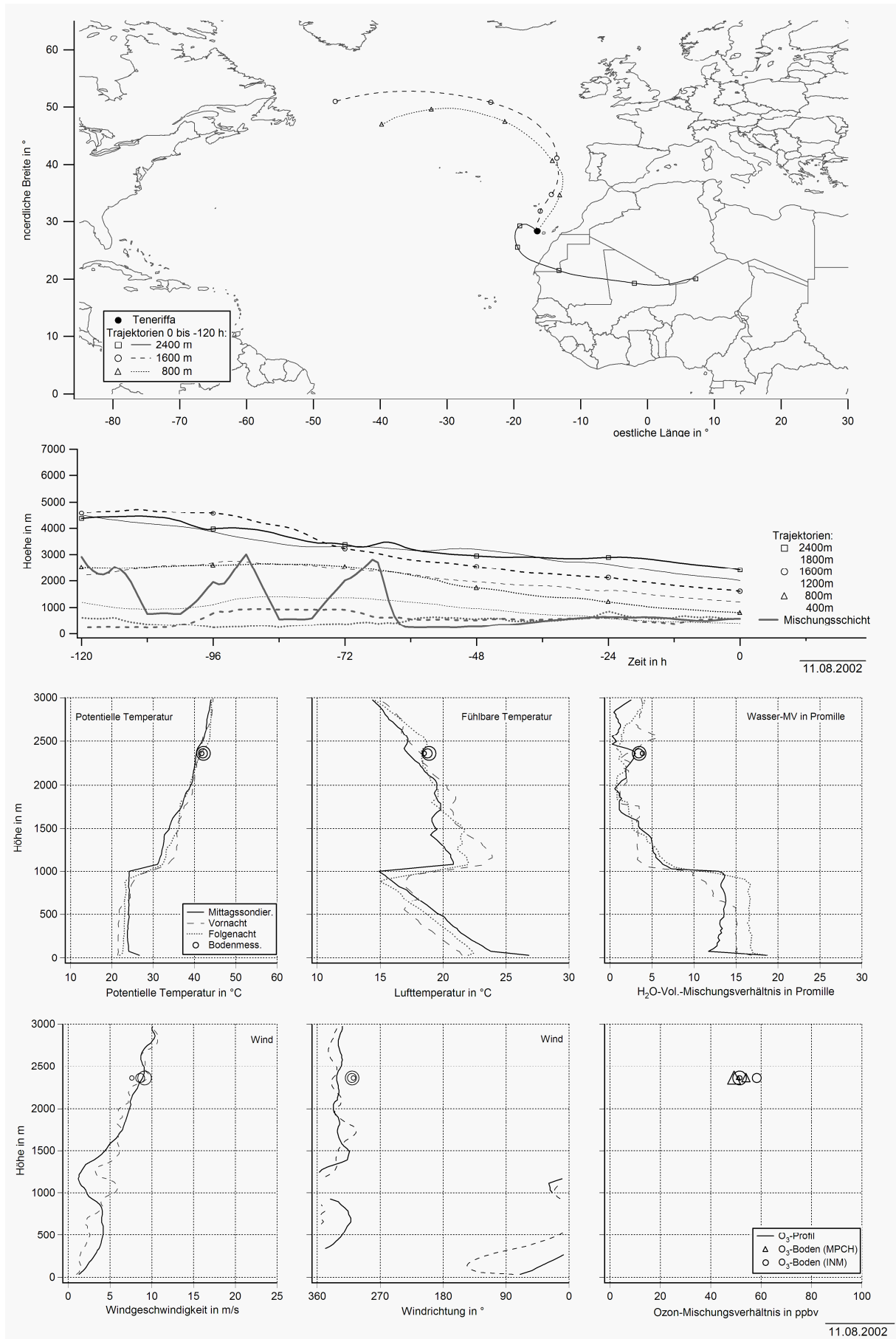
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



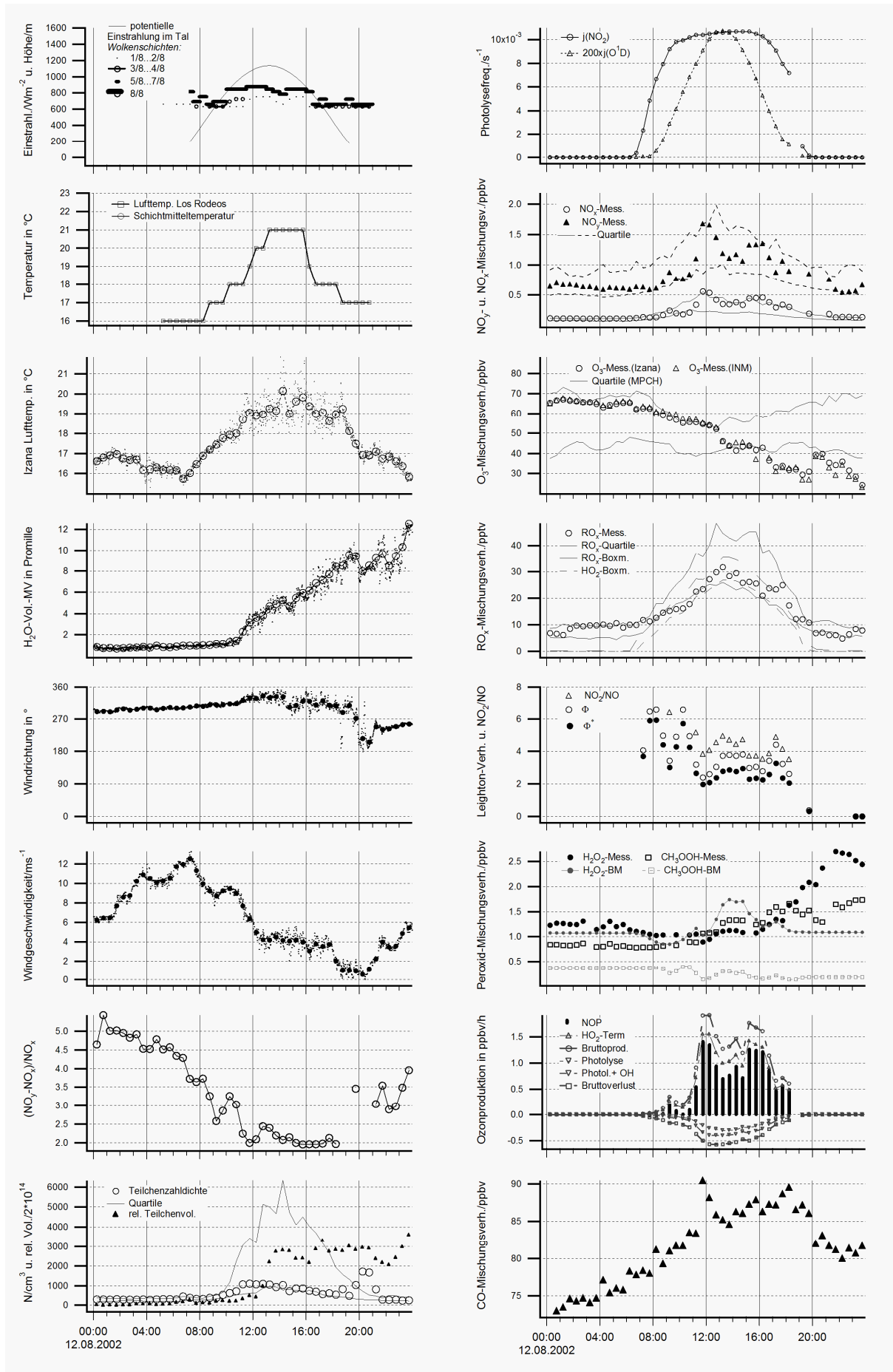
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



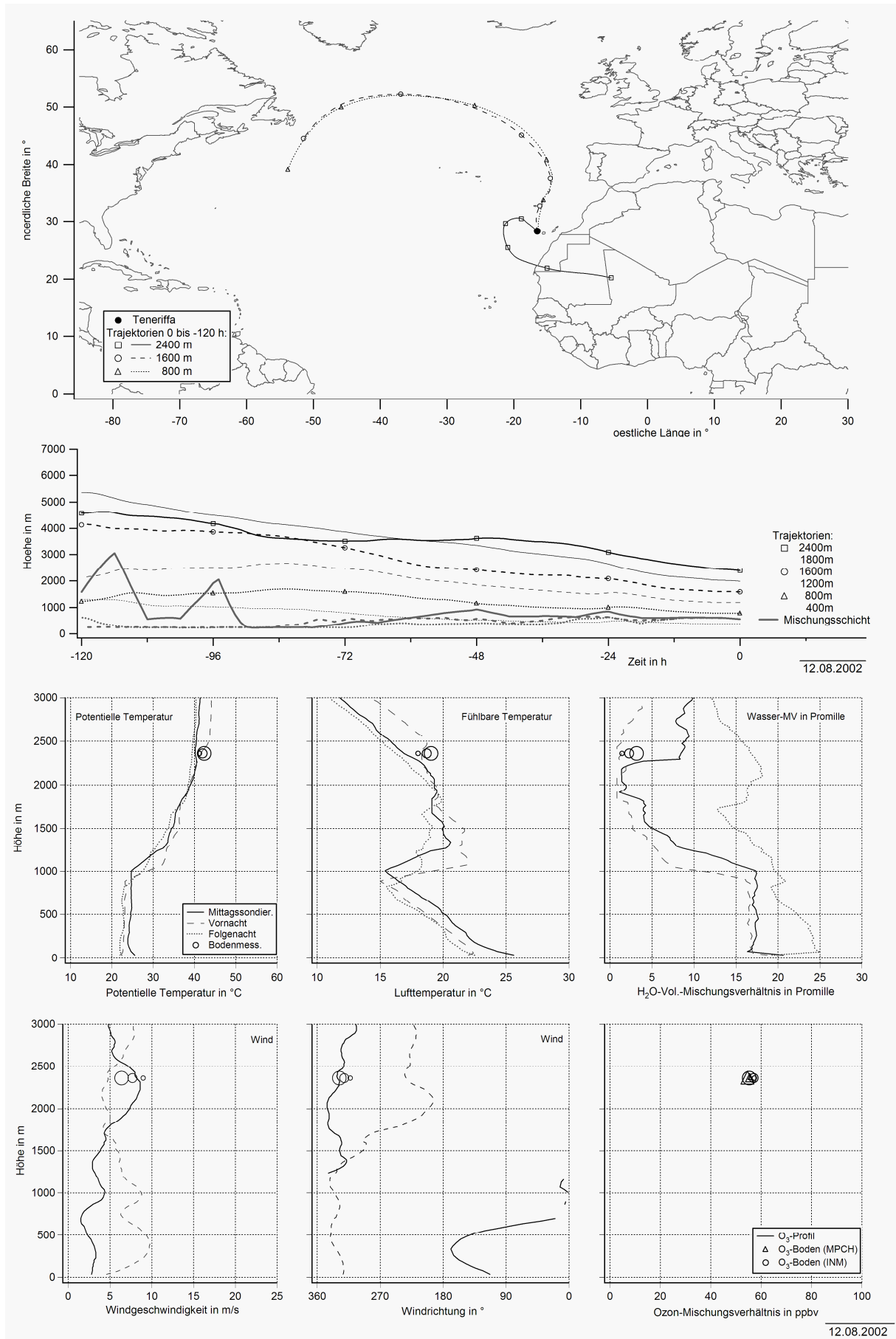
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



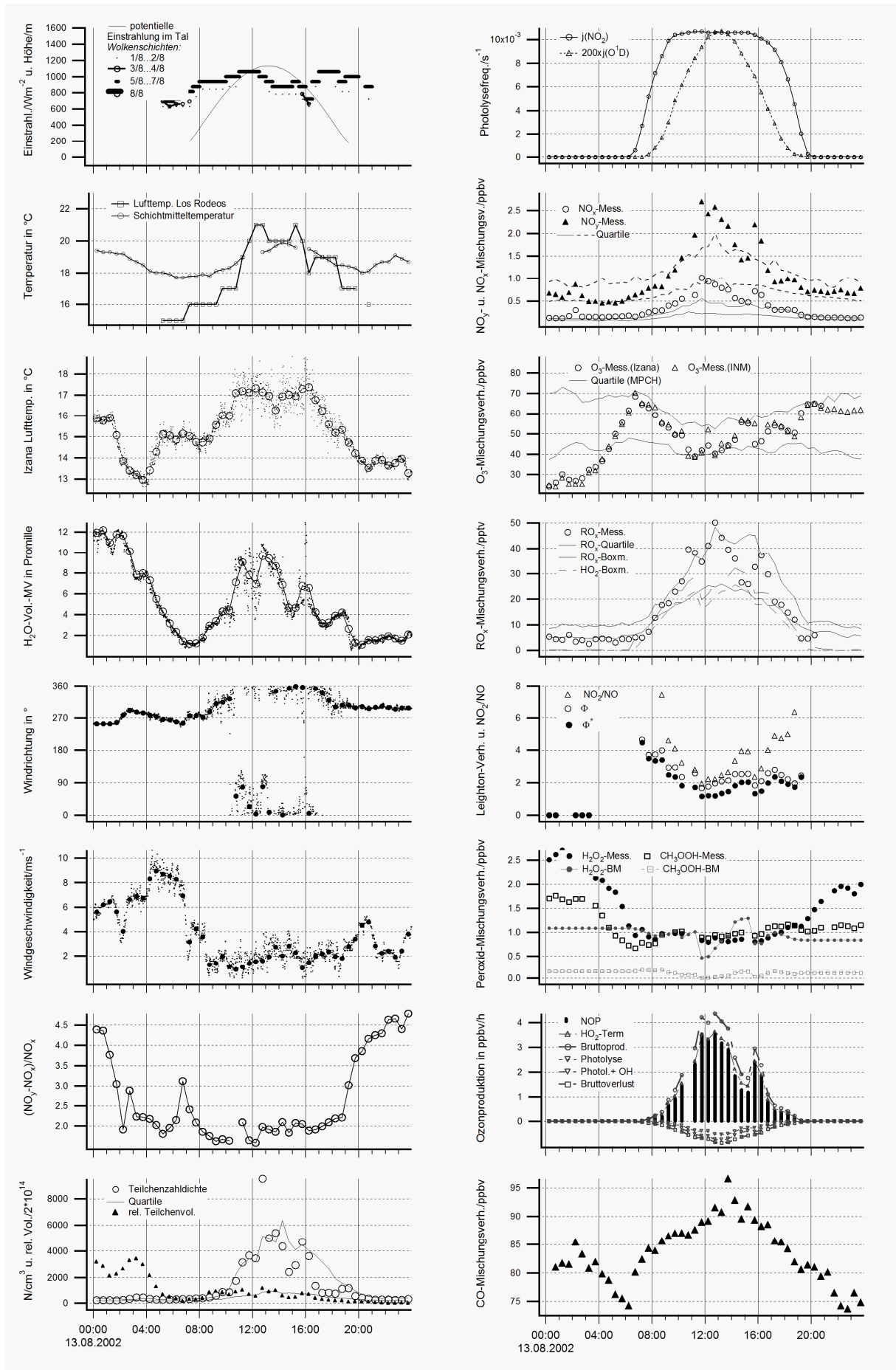
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



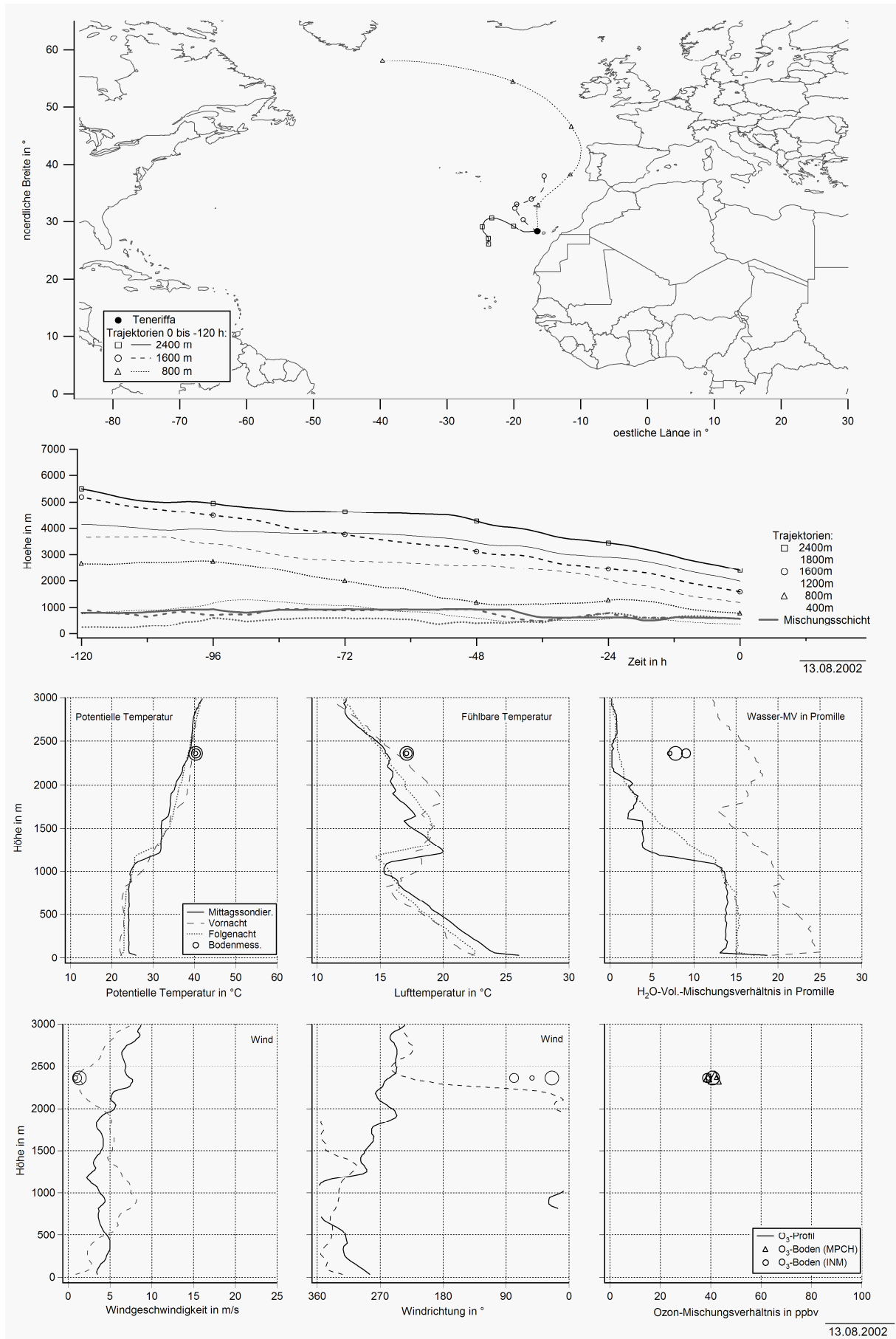
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



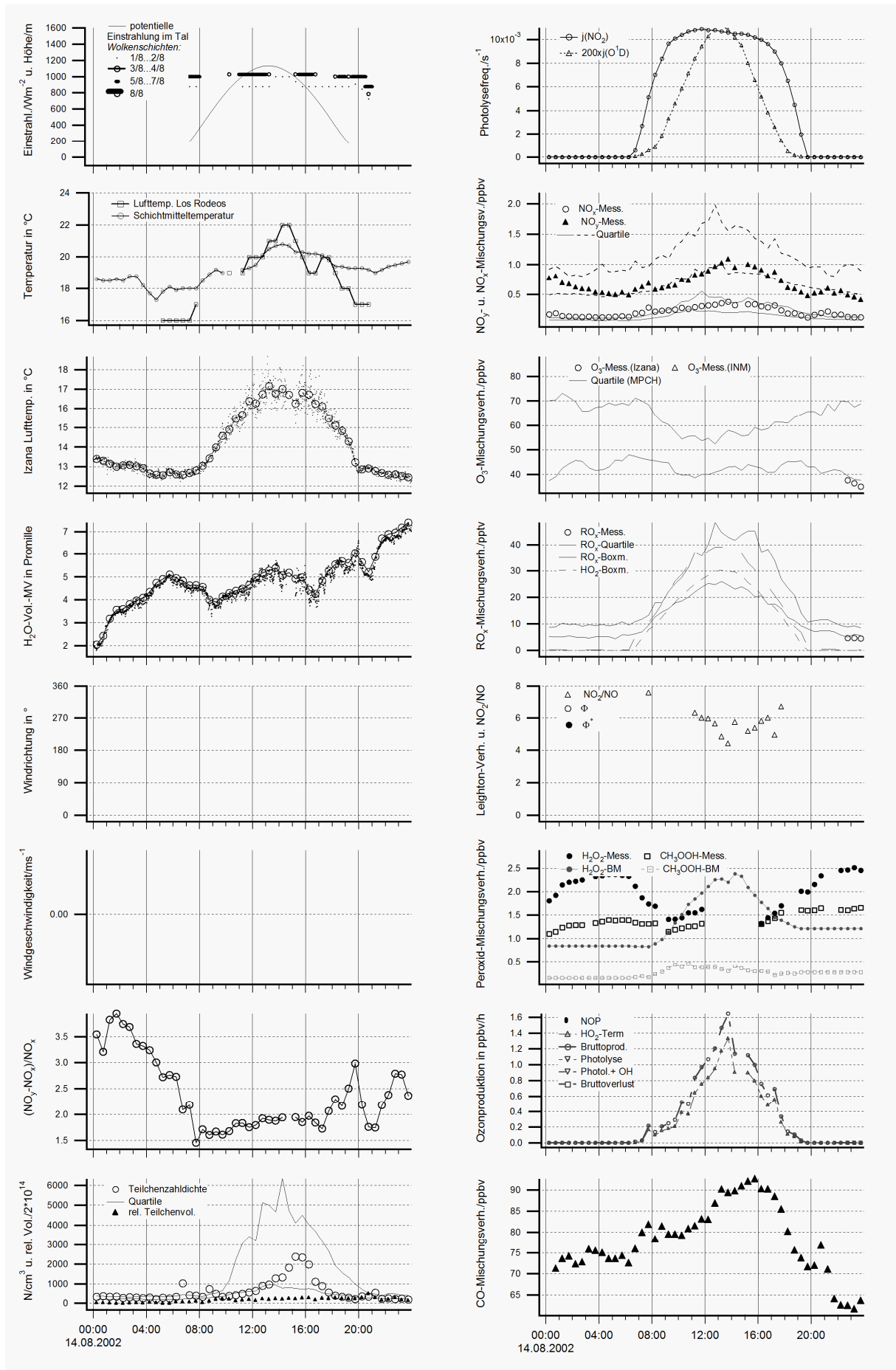
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



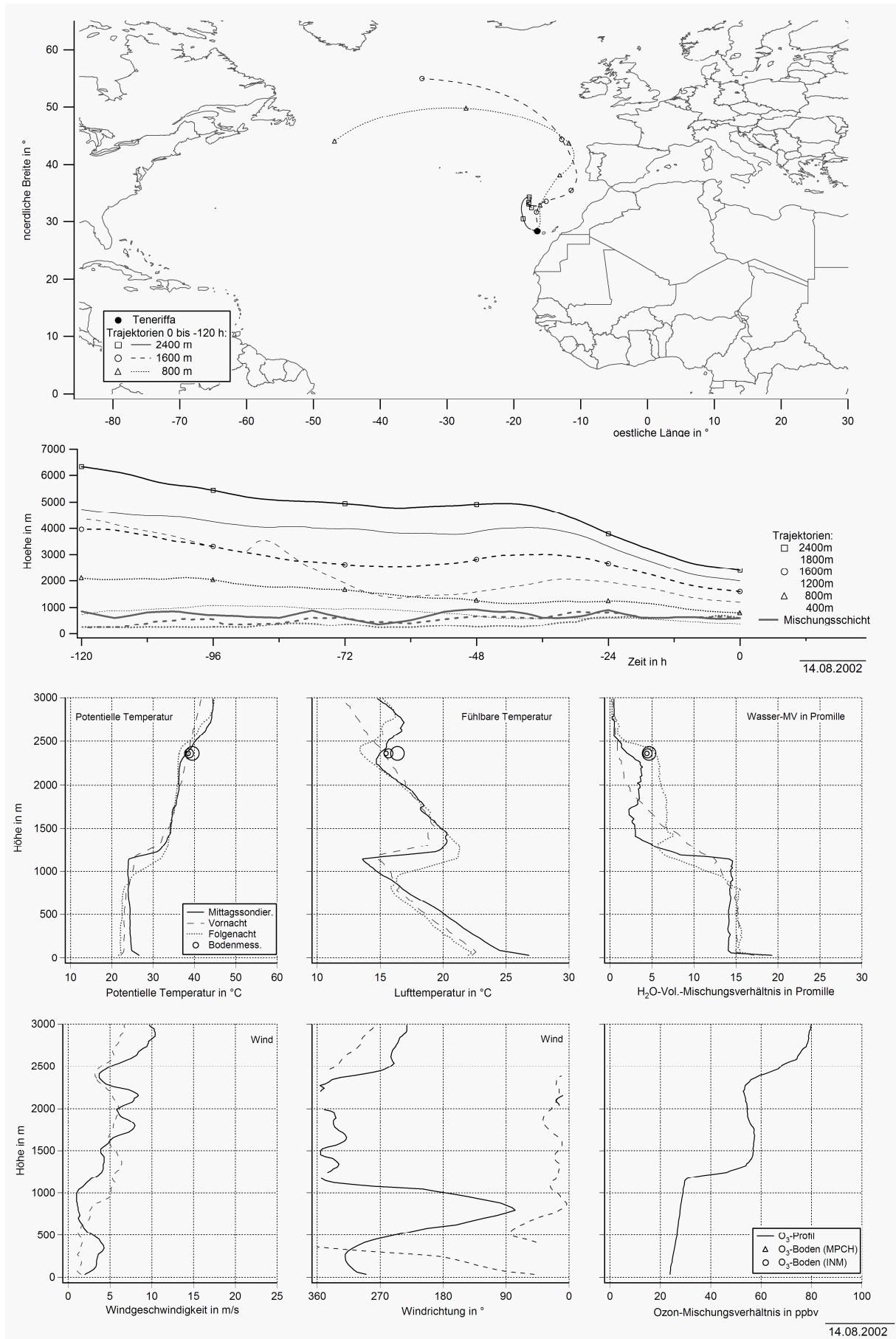
Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



Anhang: Diskussion der einzelnen Kampagnentage



Literaturverzeichnis

Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P. M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J. P., Van Dingenen, R., Putaud, J. P.: Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002), *Atm. Environ.*, 39, 26, 4715-4728, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.04.018, 2005.

Allan, B. J., McFiggans, G., Plane, J. M. C., Coe, H.: Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 105, D11, 14363-14369, 2000.

Andreae, M. O., Charlson, R. J., Bruynseels, F., Storms, H., van Grieken, R., and Maenhaut, W.: Internal mixture of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 232, 1620–1623, 1986.

Andreae, M. O.: Global distribution of fires seen from space, *EOS Trans.* 74, 129, 1993.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: 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, 2004.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625-4055, 2006.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 981-1191, 2007.

Ayers, G. P., Gillet, R. W., Granek, H., de Serves, C., and Cox, R. A.: Formaldehyde production in clean marine air, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 401–404, 1997.

Bartenbach, S.: Application of comprehensive gas chromatography (GCxGC) to measurements of volatile organic species in ambient air, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2005.

Bauer, S. E., Balkanski, Y., Schulz, M., and Haughlustaine, D. A.: Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *J. Geophys. Res.*, 109, D02304, doi:10.1029/2003JD003868, 2004.

Baumbach, G.: *Air Quality Control*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
ISBN 3-540-57992-3.

Bendix, J.: *Geländeklimatologie*, Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Berlin, Stuttgart, 2004.

Literaturverzeichnis

Bian, H. and Zender, C. S.: Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake, *J. Geophys. Res.*, 108, D21, 4672, doi:10.1029/2002JD003143, 2003.

Bohn, B: Solar spectral actinic flux and photolysis frequency measurements in a deciduous forest Source: *J. Geophys. Res.*, 111, D15, 15303, doi: 10.1029/2005JD006902, 2006.

Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Bonafe, U., Evangelisti, F., Stohl, A., Zauli Sajani, S., van Dingenen, R., Colombo, T., and Balkanski, Y.: Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1201–1215, 2004, SRef-ID: 1680-7324/acp/2004-4-1201.

Bustos, J. J., Cuevas, E., Marrero, C., Afonso, S.: Caracterización de las masas de aire en la troposfera libre y en la capa de mezcla en Canarias. In: *Proceeding IX Asamblea de Geodesia y Geofísica*, Aguadulce, Almería (Spain), February 9–13, 1998.

Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Parrish, D. D., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Kuster, W., Williams, E. J., Westberg, H. H., Allwine G., Martin R.: Peroxy-radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations, *J. Geophys. Res.*, 98, 18355-18366, 1993.

Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Gilpin, T. M., and Calvert, J. G.: Peroxy radicals measured during Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2: The data and first analyses, *J. Geophys. Res.*, 101, 14 643–14 652, 1996.

Carslaw, N., Plane, J. M. C., and Coe, H.: Observations of the nitrate radical in the free troposphere at Izaña de Tenerife, *J. Geophys. Res.*, 102, 10613–10622, 1997.

Carslaw D.C. and Beevers S.D: New Directions: Should road vehicle emissions legislation consider primary NO₂. *Atm. Environ.*, 38, 8, 1233-1234, 2004.

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

Clegg, S. M. and Abbatt, J. P. D.: Uptake of gas-phase SO₂ and H₂O₂ by ice surfaces: dependence on partial pressure, temperature and surface acidity, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 6630–6636, 2001.

Colarco, P. R., Schoeberl, M. R., Doddridge, B. G., Marufu, L. T., Torres, O., Welton, E. J.: Transport of smoke from Canadian forest fires to the surface near Washington, D. C.: Injection height, entrainment, and optical properties, *J. Geophys. Res.*, 109, D6, doi: 10.1029/2003JD004248, 2004.

Colette, A., Chow, F. K., Street, R. L.: Title: A numerical study of inversion-layer breakup and the effects of topographic shading in idealized valleys, *Journal Of Applied Meteorology*, 42, 9, 1255-1272, 2003.

Cooper, P. L. and Abbatt, J. P. D.: Heterogeneous interactions of OH and HO₂ radicals with surfaces characteristic of atmospheric particulate matter, *J. Phys. Chem.*, 100, 2249–2254, 1996.

Literaturverzeichnis

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

Crutzen, P. J. and Arnold, F.: Nitric-acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere – a major cause for the springtime ozone hole, *Nature*, 324, 651–655, 1986.

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., Blake, D.: A photostationary state analysis of the NO₂-NO system based on airborne observations from the subtropical/tropical north and south Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 98, 23501-23523, 1993.

d'Almeida, G. A.: On the variability of desert aerosol radiative characteristics, *J. Geophys. Res.*, 92:3017–3026, 1987.

Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., and Crutzen, P. J.: Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J. Geophys. Res.*, 101, 22869–22889, 1996.

de Reus, M., Dentener, F., Thomas, A., Borrmann, S., Ström, J., and Lelieveld, J.: Airborne observations of dust aerosol over the North Atlantic Ocean during ACE-2: indications for heterogeneous ozone destruction. *J. Geophys. Res.*, 105, 15263–15275, 2000.

de Reus, M., Fischer, H., Sander, R., Gros, V., Kormann, R., Salisbury, G., Van Dingenen, R., Williams, J., Zöllner, M., Lelieveld, J.: Observations and model calculations of trace gas scavenging in a dense Saharan dust plume during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1787–1803, 2005, SRef-ID: 1680-7324/acp/2005-5-1787.

Fischer, H., Nktas, C., Parchatka, U., Zenker, T., Harris, G.W., Matuska, P., Schmitt, R., Mihelcic, D., Muesgen, P., Paetz, H.W., Schultz, M., and Volz-Thomas, A.: Trace gas measurements during the Oxidizing Capacity of the Tropospheric Atmosphere campaign 1993 at Izana, *J. Geophys. Res.*, 103, 13505–13518, 1998.

Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, Ch., Königstedt, R., Parchatka, U., Mühle, J., Rhee, T. S., Brenninkmeijer, C. A. M., Bonasoni, P., and Stohl, A.: Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 725–738, 2003, SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-725.

Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G.: *Highly Dispersed Aerosols*, 105 pp., Butterworth-Heinemann, Woburn, Mass., 1970.

Gilge, S.: Measurement of reactive trace gases at Hohenpeissenberg as part of GAW in Fricke, W., Barrie, L. A. and Schleyer R. (Ed.): *WMO - GAW: The German Contribution to the WMO GAW Programme: Upon the 225th Anniversary of GAW Hohenpeissenberg Observatory No. 167*, 2006.

Literaturverzeichnis

Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S. J.: Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.*, 106, 20255–20273, 2001.

Gros, V., Williams, J., van Aardenne, J. A., Salisbury, G., Hofmann, R., Lawrence, M. G., von Kuhlmann, R., Lelieveld, J., Krol, M., Berresheim, H., Lobert, J. M., and Atlas, E.: Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime European outflow (on Crete in 2001), *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1223–1235, 2003,
SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-1223.

Guerra, J. C., Rodriguez, S., Arencibia, M. T., Garcia, M. D.: Study on the formation and transport of ozone in relation to the air quality management and vegetation protection in Tenerife (Canary Islands), *Chemosphere*, 56, 11: 1157-1167, 2004.

Hauglustaine, D. A., Madronich, S., Ridley, B. A., Walega, J. G., Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Hubler, G.: Observed and model-calculated photostationary state at Mauna Loa observatory during MLOPEX 2, *J. Geophys. Res.*, 101, 14681-14696, 1996.

Hahn, C. J., Merrill, J. T. and Mendonca B. G.: Meteorological influences during MLOPEX, *J. Geophys. Res.*, 97, 10291–10309, 1992.

Hanisch, F. and Crowley, J. N.: Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 119–130, 2003,
SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-119.

Hanke, M., Uecker, J., Reiner, T., and Arnold, F.: Atmospheric peroxy radicals: ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and ΣRO₂ and first results, *Int. J. Mass Spectr.*, 213, 91–99, 2002.

Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., Arnold, F., and Bunz, H.: Atmospheric measurements of gas-phase HNO₃ and SO₂ using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Mont Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 417–436, 2003,
SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-417.

Hanson, D. R., Burkholder, J. B., Howard C. J., and Ravishankara, A. R.: Measurement of OH and HO₂ radical uptake coefficients on water and sulphuric acid surfaces, *J. Phys. Chem.*, 96, 4979–4985, 1992.

Hastie, D. R., Weissenmayer, M., Burrows, J. P., and Harris, G. W.: Calibrated chemical amplifier for atmospheric RO_x measurements, *Anal. Chem.*, 63, 2048–2057, 1991.

Hao, W. M., Liu, M. H.: Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 4, 495-503, 1994.

Literaturverzeichnis

Heikes, B. G. and Thompson, A. M.: Effects of heterogeneous processes on NO₃, HONO and HNO₃ chemistry in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 10883–10895, 1983.

Heikes, B., Lee, M., Jacob, D., Talbot, R., Bradshaw, J., Singh, H., Blake, D., Anderson, B., Fuelberg, H., and Thompson, A. M.: Ozone, hydroperoxides, oxides of nitrogen, and hydrocarbon budgets in the marine boundary layer over the South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 101, 24221–24234, 1996.

Höllermann, P.: Studien zur aktuellen Morphodynamik und Geoökologie der Kanareninseln Teneriffa und Fuerteventura; Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1982.

Höllermann, P.: Studien zur physischen Geographie und zum Landnutzungspotential der östlichen Kanarischen Inseln; Erdwissenschaftliche Forschung - Bd. 25, Steiner, Stuttgart, 1991.

Höllermann, P.: Wald- und Buschbrände auf den westlichen Kanarischen Inseln : Ihre geoökologischen und geomorphologischen Auswirkungen; Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1995.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change): Climate change 1995, edited by: Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Callender, B. A., Harris, N., Kattenberg, A., and Maskell, A., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 572 p., 1996.

Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atm. Environ.*, 34, 2131–2159, 2000.

Jaegle, L. Jacob, D. J., Brune, W. H., Faloon, I., Tan, D., Heikes, B. G., Kondo, Y., Sachse, G. W., Anderson, B., Gregory, G. L., Singh, H. B., Poeschel, R., Ferry, G., Blake, D. R., and Shetter, R. E.: Photochemistry of Hox in the upper troposphere at northern latitudes, *J. Geophys. Res.*, 105, 3877–3892, 2000.

Jonas, P., Charlson, R., and Rodhe, H.: Aerosols in Climate Change 1994, edited by Houghton et al. Cambridge Univ. Press, New York, 1995.

Junkermann, W. and Stockwell, W. R.: On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 104, 8039–8046, 1999.

Kleissl J., Honrath, R. E., Dziobak, M. P., Tanner, D., Val Martín, M., Owen, R. C., Helmig D.: Occurrence of upslope flows at the Pico mountaintop observatory: A case study of orographic flows on a small, volcanic island, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S35, doi:10.1029/2006JD007565, 2007.

Kormann, R., Fischer, H., de Reus, M., Lawrence, M., Brühl, C., von Kuhlmann, R., Holzinger, R., Williams, J., Lelieveld, J., Warneke, C., de Gouw, J., Heland, J., Ziereis, H., and Schlager, H.: Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3Dmodel results, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 851–861, 2003,
SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-851.

Literaturverzeichnis

Lange, L., Fischer, H., Parchatka, U., Gurk, C., Zenker, T., and Harris, G. W.: Characterization of an externally mounted catalytic converter for aircraft measurements, *Rev. Scient. Instr.*, 73, 3051–3057, 2002.

Lazrus, A. L., Kok, G. L., Lind, J. A., Gitlin, S. N., Heikes, B. G., and Shetter, R. E.: Automated fluorometric method for hydrogen-peroxide in air, *Anal. Chem.*, 58, 594–597, 1986.

Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, 343, 227–233, 1990.

Lelieveld, J., van Aardenne, J., Fischer, H., de Reus, M., Williams, J., and Winkler, P.: Increasing ozone over the Atlantic Ocean, doi:10.1126/science.1096777, *Science*, 2004.

Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS): Medical applications, food control and environmental research, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 173, 191–241, 1998.

Liu, S.C., Kley, D., McFarland, M., Mahlmann, J. D., and Levi, H.: On the origin of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 85, 7546–7552, 1980.

Luis, V. C., Jimenez, M. S., Morales, D., Kucera, J., Wieser, G.: Canopy transpiration of a Canary islands pine forest, *Agricultural And Forest Meteorology*, 135, 1-4, 117-123, 2005.

Madronich, S., and Flocke, S.: The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in: *Handbook of Environmental Chemistry*, edited by: Boule, P., Springer-Verlag, Heidelberg, 1–26, 1998.

Marrero, C. L.: Modelado num erico de problemas transitorios en fluidos incompresible. Degree dissertation, University of La Laguna, 1995.

Mihele, C. M. and Hastie, D. R.: The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapour, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1911–1913, 1998.

Mozurkewich, M., McMurry, P. H., Gupta, A., and Calvert, J. G.: Mass accommodation coefficient for HO₂ radicals on aqueous particles, *J. Geophys. Res.*, 92, 4163–4170, 1987.

Novelli, P. C., Masarie, K. A., Lang, P. M., Hall, B. D., Myers, R. C., and Elkins, J. W.: Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wildfires, *J. Geophys. Res.*, 108, D15, 4464, doi:10.1029/2002JD003031, 2003.

Olson, J. R., Crawford, J. H., Chen, G., Fried, A., Evans, M. J., Jordan, C. E., Sandholm, S. T., Davis, D. D., Anderson, B. E., Avery, M. A., Barrick, J. D., Blake, D. R., Brune, W. H., Eisele, F. L., Flocke, F., Harder, H., Jacob, D. J., Kondo, Y., Lefer, B. L., Martinez, M., Mauldin, R. L., Sachse, G. W., Shetter, R. E., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Tan, D.: Testing fast photochemical theory during TRACE-P based on measurements of OH, HO₂ and CH₂O, *J. Geophys. Res.*, 109, D15S10, doi:10.1029/2003JD004278, 2004.

Literaturverzeichnis

Otter, L. B., Yang, W. X., Scholes, M. C., Meixner, F. X.: Nitric oxide emissions from a southern African savanna, *J. Geophys. Res.*, 104, D15, 18471-18485, 1999.

O'Sullivan, D. W., Heikes, B. G., Lee, M., Chang, W., Gregory, G. L., Blake, D. R., and Sachse, G. W.: Distribution of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide over the Pacific and South Atlantic Oceans, *J. Geophys. Res.*, 104, 5635–5646, 1999.

Penkett, S. A., Monks, P. S., Carpenter, L. J., Clemitshaw, K. C., Ayers, G. P., Gillet, R. W., Galbally, I. E., and Meyer, C. P.: Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the southern ocean, *J. Geophys. Res.*, 102, 12805–12817, 1997.

Penner, J. E. et al.: Aerosols, their direct and indirect effects, in *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to chemical and physical characteristics*, edited by Houghton, J. T. et al. Cambridge Univ. Press, New York, 2001.

Perner, D., Arnold, T., Crowley, J., Klüpfel, T., Martinez, M., and Seuwen, R.: The measurement of active chlorine in the atmosphere by chemical amplification, *J. Atmos. Chem.*, 34, 9–20, 1999.

Ridley, B. A., Madronich, S., Chatfield, R. B., Walega, J. G., Shetter, R. E., Carroll, M. A., Montzka, D. D.: 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.*, 97, 10375-10388, 1992.

Rodriguez, J. R. O., Parra-Lopez, E., Yanes-Estevez, V.: The sustainability of island destinations: Tourism area life cycle and teleological perspectives. The case of Tenerife, *Tourism Management*, 29, 1, 53-65, 2008.

Rodriguez, S.: Comparison between the ozone variations, associated with long-range- transport, above and below the sub-tropical inversion layer in Tenerife. Degree dissertation, University of La Laguna, Tenerife, Canary Islands, 1999.

Rodriguez, S., Guerra, J., C.: Monitoring of ozone in a marine environment in Tenerife (Canary Islands), *Atm. Environ.*, 35, 10, 1829-1841, 2001.

Rother, A., Rother, F.: *Die Kanarischen Inseln*, DuMont, Köln, 1988.

Saiz-Lopez, A., Shillito, J. A., Coe, H., Plane, J. M. C.: Measurements and modelling of I₂, IO, OIO, BrO and NO₃ in the mid-latitude marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1513-1528, 2006.

Literaturverzeichnis

- Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekousis, M., Sarda-Esteve, R., Berresheim, H., von Kuhlmann, R., Lawrence, M., and Lelieveld, J.: Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July–August 2001, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 925–940, 2003, SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-925.
- Sander, R., Kerkweg, A., Jöckel, P., and Lelieveld, J.: Technical Note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 7167–7180, 2004, SRef-ID: 1680-7375/acpd/2004-4-7167.
- Sander, S. P., Finlayson-Pitts, B. J., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., and Ravishankara, A. R.: Chemical Kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation number 14, JPL Publications 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.
- Schmitt, R., Volz-Thomas, A.: Climatology of ozone, PAN, CO, and NMHC in the free troposphere over the southern north Atlantic, *J. Atmos. Chem.*, 28, 1-3, 245-262, 1997.
- Schultz, M., Heitlinger, M., Mihelcic, D., and Volz-Thomas, A.: Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H₂O and O₂ photolysis at 185 nm, *J. Geophys. Res.*, 100, 18811–18816, 1995.
- Schultz, M.: Die Bedeutung von Stickoxiden für die Ozonbilanz in Reinluftgebieten, Untersuchung der Photochemie in Reinluft anhand von Spurengasmessungen auf Teneriffa, Dissertation, Bergischen Universität Wuppertal, 185 S., 1996.
- Shon, Z., H., Madronich, S., Song, S. K., Flocke, F. M., Knapp, D. J., Anderson, R. S., Shetter, R. E., Cantrell, C. A., Hall, S. R.: Characteristics of the NO-NO₂-O₃ system in different chemical regimes during the MIRAGE-Mex field campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 2275–2309, 2008.
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M., Field, B. D., Jacob, D. J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J. H., Avery, M. A., Sandholm, S., and Fuelberg, H.: Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 109, D15S07, doi:10.1029/2003JD003883, 2004.
- Tang, Y., Carmichael, G. R., Kurata, G., Uno, I., Weber, R. J., Song, C. H., Guttikunda, S. K., Woo, J. H., Streets, D. G., Wei, C., Clarke, A. D., Huebert, B., and Anderson, T. L.: Impacts of dust on regional tropospheric chemistry during the ACE-Asia experiment: A model study with observations, *J. Geophys. Res.*, 109, D19S21, doi:10.1029/2003JD003806, 2004.
- Umann, B.: Atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO₃ und SO₂, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.

Literaturverzeichnis

Underwood, G. M., Li, P., Al-Abadleh, H., and Grassian, V. H.: A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles, *J. Phys. Chem. A*, 105, 6609–6620, 2001.

Usher, C. R., Michel, A. E., and Grassian, V. H., Reactions on mineral dust, *Chem. Rev.*, 103, 4883–4939, 2003.

Vergeiner, I., Dreiseitl, E.: Valley winds and slope winds – observations and elementary thoughts, *Meteorol. Atmos. Phys.* 36, 264–286, 1987.

Volz, A., Mihelcic, D., Müsgen, P., Pätz, H. W., Pilwat, G., Geiss, H., Kley, D.: Ozone production in the Black Forest: Direct measurements of RO₂, NO_x and other relevant parameters. p. 293–302 in *Tropospheric Ozone: Regional and Global Scale Interactions*, I.S.A. Isaksen, ed. NATO ASI Series C, Vol. 227. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co., 1988.

von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., and Rasch, P. J.: A model for studies of tropospheric ozone and non-methane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, 108, D9, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.

Wagner, V., von Glasow, R., Fischer, H., and Crutzen, P. J.: Are CH₂O measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of CH₄ photooxidation?: A model study, *J. Geophys. Res.*, 107, D3, doi:10.1029/2001JD000722, 2002.

Weinstein-Lloyd, J. B., Lee, J. H., Daum, P. H., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., and Newman, L.: Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res.*, 103, 22361–22373, 1998.

Weller, R., Schrems, O., Boddenberg, A., Gäb, S., and Gautrois, M.: Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N–35°S) measured during the Albatross campaign, *J. Geophys. Res.*, 105, 14401–14412, 2000.

Williams, J., Pöschl, U., Crutzen, P. J., Hansel, A., Holzinger, R., Warneke, C., Lindinger, W., and Lelieveld, J.: An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of Surinam, *J. Atmos. Chem.*, 38, 133–166, 2001.

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

Zanis, P., Monks, P. S., Schuepbach, E., and Penkett, S. A.: The role of in situ photochemistry in the control of ozone during spring at the Jungfrauoch (3580masl) – Comparison of model results with measurements, *J. Atmos. Chem.*, 37, 1–27, 2000.

Zaveri, R. A., Saylor, R. D., Peters, L. K., McNider, R., and Song, A.: A model investigation of summertime diurnal ozone behaviour in rural mountainous locations, *Atmos. Environ.*, 29, 1043–1065, 1995.

Literaturverzeichnis

Zenker, T., Fischer, H., Nikitas, C., Parchatka, U., Harris, G. W., Mihelcic, D., Musgen, P., Patz, H. W., Schultz, M., Volz-Thomas, A., Schmitt, R., Behmann, T., Weissenmayer, M., Burrows, J. P.: Intercomparison of NO, NO₂, NO_y, O₃, and RO_x measurements during the oxidizing capacity of the tropospheric atmosphere (OCTA) campaign 1993 at Izana, *J. Geophys. Res.*, 103, D11, 13615-13634, 1998.

Zhang, Y., Sunwoo, Y., Kotamarthi, V., and Carmichael, G. R.: Photochemical oxidant processes in the presence of dust: an evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *J. Appl. Meteorol.*, 33, 813–824, 1994.

Zhang, Y. and Carmichael, G. R.: The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia – a model study, *J. Appl. Meteorol.*, 38, 353–366, 1999.

Zhou, X., Lee, Y. N., Newman, L., Chen, X., and Mopper, K.: Tropospheric formaldehyde concentrations at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, 101, 14711–14719, 1996.