
Zusammenfassung

Troposphärisches Ozon ist in hohen Konzentrationen schädlich für Mensch und Umwelt. Zudem ist es ein Treibhausgas, dessen Erhöhung durch anthropogene Emissionen der Vorläufersubstanzen zur globalen Erwärmung beiträgt. Für die atmosphärische Chemie ist Ozon entscheidend, da es selbst ein Oxidationsmittel für andere Spurengase und außerdem der Hauptvorläufer für alle anderen oxidierenden Substanzen, z.B. dem äußerst reaktiven OH Radikal, ist.

Wegen dieser umfassenden Bedeutung ist es wichtig, die chemischen Bildungsprozesse des troposphärischen Ozons zu verstehen. Nötige Vorläufer für die photochemische Bildung sind die hauptsächlich anthropogen emittierten Stickoxide NO_x und die sowohl biogen als auch anthropogen emittierten flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Der prinzipielle Ablauf und die allgemeinen Zusammenhänge der photochemischen Ozonproduktion sind inzwischen recht gut verstanden. Im Speziellen bestehen aber durchaus noch große Unsicherheiten, die weiter erforscht werden müssen, um eine fundierte Vorhersage auf kurzen und langen Zeitskalen bezüglich der zu erwartenden Ozonwerte, beispielsweise für eine Warnung der Bevölkerung oder zur Klimaforschung, machen zu können.

In der Atmosphären Simulationskammer SAPHIR können chemische Prozesse der Troposphäre frei von physikalischen Einflüssen, also Transport- oder Mischprozessen und unbekanntem Quellen und Senken, unter Umgebungsbedingungen für Spurengaskonzentrationen, Beleuchtungsverhältnissen, Druck und Temperatur durchgeführt werden. Um die komplexen, die Spurengaskonzentrationen betreffenden Prozesse in der Atmosphäre zu verstehen, sind aber auch Feldmessungen unabdingbar. Für deren Interpretation müssen mittels Modellberechnungen die chemischen Umwandlungen von den physikalisch bedingten Änderungen unterschieden werden. Der Test solcher Modellansätze ist nur unter kontrollierten physikalischen Bedingungen möglich, wie sie die SAPHIR Kammer zur Verfügung stellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Ansätze zur Vorhersage der photochemischen Ozonproduktion gegenüber SAPHIR Kammerexperimenten getestet, welche sich stark in Bezug auf die benötigten Eingangsgrößen und den rechnerischen Aufwand unterscheiden. Zunächst wurden die Vorhersagen kompletter zeitabhängiger Modellläufe auf Basis des 'Master Chemical Mechanism', einem auf dem aktuellen Wissensstand basierendem Chemiemechanismus, zum ersten Mal in atmosphärisch relevanten Spurengaskonzentrationen untersucht. Diese Modellläufe benötigen wenige Eingangsgrößen und erfordern einen hohen numerischen Aufwand. Der neu entwickelte 'Erster Abbau Schritt' Ansatz hingegen benötigt viele gemessene Eingangsgrößen, um dann mit Hilfe einfacher Arithmetik die Ozonproduktion zu bestimmen. Einen

weiteren neuen, noch einfacheren Ansatz stellt die dritte Methode dar, die basierend auf gemessenen OH Konzentrationen und OH Lebensdauern eine Abschätzung der Ozonproduktion erlaubt.

Als Ausgangskohlenwasserstoff der SAPHIR Experimente wurden Isopren und dessen Abbauprodukte Methacrolein und Methyl Vinyl Keton verwendet. Die Wahl fiel unter anderem deshalb auf das von der Vegetation emittierte Isopren, da es global gesehen der mengenmäßig meistemittierte und daher in vielen Regionen der dominierende Vorläuferkohlenwasserstoff für die Ozonproduktion ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Methacrolein Abbau eingehender untersucht. Dabei zeigten auf dem Master Chemical Mechanism basierende Modellrechnungen starke Abweichungen zwischen gemessenem und modelliertem NO_x . Diese Diskrepanzen konnten teilweise erklärt und auf Fehler im Master Chemical Mechanism zurückgeführt werden.