

Austausch von Luftverunreinigungen an der Grenzfläche
Atmosphäre/Erdoberfläche
(Trockene Deposition)

Zwischenbericht für das Umweltbundesamt zum
Teilprojekt 1: Deposition von Gasen

September 1982

Bearbeiter: Prof. Dr. H.Ch. Broecker, Universität Hamburg
Dr. D. Flothmann
Dr. B. Jähne, Universität Heidelberg
Prof. Dr. W. Klöpffer
Dr. Th. Knacker, Universität Frankfurt
Dipl.-Met. E. Marggrander
Dr. U. Platt, Kernforschungsanlage Jülich
Prof. Dr.H. Schaub, Universität Frankfurt
Dr. Wagenbach, Universität Heidelberg

Berater: Prof. Dr. K.O, Münnich, Universität Heidelberg

Projektleiter: Dr. D. Flothmann

Koreferent: Prof. Dr. W. Klöpffer

BleV-R-64.284-2

doi: 10.5281/zenodo.10278

Berichts - Kennblatt

1. Berichtsnummer BleV-R-64.284-2	2.	3.
4. Titel des Berichts Austausch von Luftverunreinigungen an der Grenzfläche Atmosphäre/Erdoberfläche (trockene Deposition)		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Flothmann, D.; Jähne, B.; Klöpffer, W.; Knacker, Th.; Marggrander, E.; Platt, U.; Schaub, H.; Wagenbach, D.		8. Abschlußdatum 31.12.1982
		9. Veröffentlichungsdatum 30.09.1982
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Battelle-Institut e.V. Am Römerhof 35 6000 Frankfurt/Main		10. UFOPLAN - Nr. 104 02 609
		11. Seitenzahl 229
		12. Literaturangaben 20
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33		13. Tabellen und Diagramme 18
		14. Abbildungen 47
15. Zusätzliche Angaben Zwischenbericht zum Teilprojekt 1: Deposition von Gasen		
16. Kurzfassung Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur trockenen Deposition von Schadgasen, insbesondere SO ₂ , über Wasser, unbedecktem Boden, Schnee und Vegetation wurden zusammengestellt, verglichen und bewertet. Einflußfaktoren von Meteorologie und Untergrund wurden analysiert und die Repräsentativität der Daten beurteilt. Die wichtigsten Meßmethoden wurden verglichen. Obwohl die Aussagen aus den experimentellen Daten gegenwärtig lückenhaft und inkonsistent sind, können Empfehlungen für die Modellierung der Depositionsgeschwindigkeit in Ausbreitungsmodellen gegeben werden.		
17. Schlagwörter trockene Deposition, Schadgase, Schwefeldioxid, Modellierung, Wasser, Boden, Schnee, Vegetation		
18. Preis	19.	20.

Übersicht über die Beiträge und Autoren:

- I Zusammenfassung und Empfehlungen für die Modellierung der trockenen Deposition von Gasen, insbesondere SO_2 von Dr. D. Flothmann, Battelle-Institut, Frankfurt/Main
- II Trockene Deposition von Gasen über Wasser (Gasaustausch) von Dr. B. Jähne, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- III Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Trockendepositionsraten atmosphärischer Spurengase von Dr. U. Platt, Institut für Chemie, Kernforschungsanlage Jülich
- IV Trockene Deposition von SO_2 auf Böden von Prof. Dr. W. Klöpffer, Battelle-Institut, Frankfurt/Main
- V Trockendeposition von Schadgasen über Schnee von Dr. D. Wagenbach, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- VI Vergleich und Bewertung von Messungen der Depositionsgeschwindigkeit von Schadgasen über Vegetation von Dr. D. Flothmann und Dipl.-Met. E. Marggrander Battelle-Institut, Frankfurt/Main
- VII Zur Aufnahme von gasförmigen Schadstoffen, insbesondere SO_2 , durch Pflanzen über das Blatt von Prof. Dr. H. Schaub und Dr. Th. Knacker, Botanisches Institut, Universität Frankfurt/Main

II. Trockene Deposition von Gasen über Wasser (Gasaustausch)

1 Einführung; Schichteneinteilung

Am Transport von Gasen von der Atmosphäre ins Meer oder Binnengewässer sind zwei Mechanismen beteiligt: turbulenter und molekularer Transport. In der Atmosphäre und dem Wasserkörper weit weg von der Wasseroberfläche überwiegt der turbulente Transport den molekularen um mehrere Größenordnungen.

Diese Situation ändert sich aber in der Nähe der Grenzfläche Atmosphäre - Wasser. Die Turbulenz kann nicht durch die Phasengrenze greifen, sondern nur bis an sie heranreichen. Daher wird bei Annäherung an die Oberfläche der turbulente Transport abnehmen, und die letzte Strecke muß schließlich auf beiden Seiten der Wasseroberfläche durch molekulare Diffusion überwunden werden. Der Transportwiderstand konzentriert sich daher unmittelbar an der Grenzfläche, und er hängt sowohl von der Turbulenzintensität als auch von der molekularen Diffusionskonstante ab. Es bietet sich daher beiderseits der Wasseroberfläche eine Einteilung in eine turbulente und eine molekulare Grenzschicht an, deren Grenze durch das Verhältnis von turbulenter zu molekularer Diffusionskonstante gegeben ist (Bild 1).

2 Transfargeschwindigkeit und -widerstand; Einfluß der Löslichkeit

"Antreibende Kraft" für den Transport ist ein vorhandener Konzentrationsgradient. Im allgemeinen wird die Flußdichte j dem Gradienten Δc zwischen zwei Punkten proportional sein. Die Proportionalitätskonstante hat die Dimension einer Geschwindigkeit:

$$j = w \cdot \Delta c \quad \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] = \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \cdot \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \right] \quad (1)$$

Sie beschreibt in anschaulicher Weise die Transporteigenschaften zwischen den beiden Meßpunkten. Man kann sich den Spurenstoff mit dieser Geschwindigkeit durch die Meßstrecke geschoben denken.

Die Zeit

$$\tau = \frac{h}{w} \quad h \text{ Schichtdicke} \quad (2)$$

ist dann die Zeit, in der sich die entsprechende Schicht auf einen Konzentrationsprung einstellt. Mit den Formeln (1) und (2) sind auch gleich die Meßmethoden für die Transfargeschwindigkeit gegeben. Entweder muß man die Stromdichte j und die Konzentrationsdifferenz messen oder die Einstellzeit für den Austausch. Die resultierende Transfargeschwindigkeit durch zwei Schichten ergibt sich unter Annahme konstanter Stromdichte (keine Quellen und Senken, Bild 2) mit

$$c_3 - c_1 = (c_3 - c_2) + (c_2 - c_1)$$

und Division durch j zu

$$w_{13}^{-1} = w_{12}^{-1} + w_{23}^{-1} \quad (3)$$

Die resultierende Transfargeschwindigkeit richtet sich infolge der reziproken Addition nach der kleinsten. Sie verhält sich damit analog zu elektrischen Leitwerten $L = 1/R$ bei Hintereinanderschaltung von Widerständen. Damit lassen sich die Schichten auch durch Widerstände

$$R = w^{-1} \quad (4)$$

charakterisieren, die sich bei aufeinanderfolgenden Schichten einfach addieren lassen (vgl. Bild 2).

Beim Vergleich des Transports beiderseits der Grenzfläche muß die Konzentrationsunstetigkeit an der Phasengrenze durch die Löslichkeit der Gase berücksichtigt werden (Bild 1). Es gilt folgendes Gleichgewicht:

$$c_w = \alpha \cdot c_a \quad (5)$$

an der Oberfläche, wobei α die (dimensionslose) Ostwaldsche Löslichkeit darstellt. In Tabelle 3 sind die Löslichkeiten wichtiger Spurengase aufgelistet (siehe auch Bild 16).

Zur Addition der Transfargeschwindigkeit muß man die Konzentration wieder "anpassen". Von der Luftseite her gesehen kann dann der mit $1/\alpha$ multiplizierte Konzentrationsgradient im Wasser nur durch eine um α größere Transfargeschwindigkeit verstanden werden. Also ergibt sich für die resultierende luftseitige Transfargeschwindigkeit:

$$w_{ar}^{-1} = w_a^{-1} + \alpha^{-1} \cdot w_w^{-1} \quad \text{luftseitig} \quad (6)$$

Entsprechend gilt für die wasserseitige resultierende:

$$w_{wr}^{-1} = \alpha \cdot w_a^{-1} + w_w^{-1} \quad \text{wasserseitig} \quad (6a)$$

Konsequenterweise unterscheiden sich die Geschwindigkeiten, mit denen sich der Spurenstoff durch die Luft- oder Wassersäule schiebt, um die Löslichkeit α . Entsprechend Formel (6) bzw. (6a) entscheidet damit die Löslichkeit darüber, ob der Transport luft- oder wasserseitig kontrolliert wird. Hohe Löslichkeiten verschieben den Widerstand auf die Luftseite.

3 Chemische Reaktivität

Chemische Reaktivität kann den Transportprozeß durch eine Schicht nur dann beeinflussen, wenn die Reaktionszeit kleiner ist als die Transportzeit. Im anderen Fall ist das Gas durch die Schicht transportiert, ehe es reagieren kann. Ist die Reaktionszeit τ_r sehr viel schneller als die Transportzeit, so hat sich das chemische Gleichgewicht zwischen Gas und Reaktionsprodukt eingestellt, und beide werden durch die Schicht transportiert. Unter Annahme eines Gleichgewichts der Form



ergibt sich eine um die Konzentration des Reaktionsproduktes erhöhte effektive Löslichkeit von

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha \cdot \left(1 + \frac{[\text{Reaktionspr.}]}{[\text{Gas}]}\right) \quad \tau_r \ll \tau \quad (7)$$

Die beiden Extremfälle bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit werden durch CO_2 und SO_2 dargestellt. Die Hydratisierungsreaktion für CO_2 ist um mehrere Größenordnungen langsamer als die für SO_2 ^{*)}. CO_2 kann außer bei sehr kleinen Windgeschwindigkeiten (entspricht langen Transportzeiten ^{**)} als inertes Gas behandelt werden. Eine Erhöhung der Austauschraten für CO_2 durch chemische Reaktivität ist daher unwesentlich (Hoover und Berkshire, 1969; Quinn und Otto, 1971). Für SO_2 dagegen führt die hohe Reaktionsrate zu einer um Größenordnungen erhöhten Löslichkeit von

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}\right) \quad \text{mit} \quad K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]} \quad (7a)$$

(gültig für pH-Werte < 8).

Sie steigt mit dem pH-Wert von der physikalischen Löslichkeit ($\alpha = 34$ bei 20°C) auf $\alpha_{\text{eff}} \approx 2 \cdot 10^3$ (pH=4, Regen) bzw. auf $\alpha_{\text{eff}} \approx 2 \cdot 10^6$ (pH=7).

$$\begin{array}{lll} *) \quad \tau_r(\text{CO}_2) = 60 \text{ s bei } 20^\circ\text{C} & \text{Kern} & (1960) \\ \quad \tau_r(\text{SO}_2) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ s bei } 20^\circ\text{C} & \text{Eigen et al.} & (1961) \end{array}$$

**) Die Transportzeiten durch die viskose Grenzschicht liegen zwischen 10^{-1} und 10^2 s.

4 Überblick über die wesentlichen Mechanismen für den Gasaustausch

Die Turbulenzintensität bestimmt den Transferwiderstand jeder Schicht: in den turbulenten direkt, in den viskosen über deren Dicke, d.h. den Bereich, in dem die turbulente Diffusionskonstante kleiner wird als die molekulare.

Bei Windstille und sehr kleinen Windgeschwindigkeiten ($U \leq 1$ m/s) findet auch ein Transport statt, wenn Schichtungsinstabilitäten eine freie Konvektion erzeugen. Mit steigender Windgeschwindigkeit geht die freie in eine erzwungene Konvektion über.

Die Turbulenzintensität wird durch die Geschwindigkeitsscherung bestimmt, und es werden mechanische Energie und Impuls ins Wasser übertragen.

Sobald Wellen auf dem Wasser ($U \geq 3$ m/s) auftreten, werden die Transportvorgänge sehr komplex. Zum einen wird Impuls zusätzlich direkt durch Staudruck an den vom Wind als Rauigkeit "gesehenen" hochfrequenten Wellen übertragen. Impuls und Energie fließen teilweise auch in den Aufbau bzw. die Aufrechterhaltung des Wellenfeldes, das seinerseits wieder instabil wird und in Turbulenz zerfällt. Entsprechend den beschriebenen Verzweigungen des Impulsflusses wird luftseitig der Transport von Gasen relativ zum Impulsfluß zurückgehen, während im Wasser die Wellen einen zusätzlichen Transport bewirken können.

Bei hohen Windgeschwindigkeiten schließlich werden durch das Überschlagen von Wellen neue Austauschflächen geschaffen in Form von Gischt (spray) in der Luft und Gasbläschen im Wasser. Die überschlagenden Wellen sind zudem eine neue Turbulenzquelle.

Da bis auf die selten vorkommenden, sehr geringen Windgeschwindigkeiten bzw. die Windstille der Wind Motor der Transportvorgänge ist, bezieht man die Transfergeschwindigkeit vom Wasserkörper bis zur Referenz- bzw. "Meßhöhe" z (im allgemeinen 10 m) mittels Transferkoeffizienten C auf die Windgeschwindigkeit in dieser Höhe U_r

$$C = \frac{w}{U_r} \quad (8)$$

Für den Transport von Impuls (Dragkoeffizient C_D) definiert man entsprechend:

$$C_D = \frac{w}{U_r} = \frac{u_*^2}{U_r^2} \quad \text{mit} \quad u_* = \sqrt{\tau/\rho} \quad \begin{array}{l} \text{Schubspannungs-} \\ \text{geschwindigkeit} \end{array} \quad (9)$$

τ Schubspannung
 ρ Dichte

Zum andern ist es üblich und nützlich, die Transfergeschwindigkeit auf den Impulsfluß zu normieren und einen dimensionslosen Transferwiderstand zu definieren durch:

$$r = \frac{u_*}{w} \quad (10)$$

Im folgenden wird ein Überblick über den Stand der Theorie gegeben, gegliedert nach den einzelnen Mechanismen.

5 Freie Konvektion

Auch bei Windstille und sehr kleinen Windgeschwindigkeiten gibt es einen Austausch, wenn instabile Schichtungen vorliegen (für die Luftseite, wenn Wasseroberflächentemperatur > Lufttemperatur; für die Wasserseite bei Oberflächentemperaturerniedrigung durch Verdunstung). In diesen Fällen entwickelt sich eine freie Konvektion.

Die Instabilität der Schichtung charakterisiert die Rayleigh-Zahl Ra

$$Ra = \frac{g}{\nu} \cdot z^3 \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta T}{D_H}$$

$\alpha = 1/\rho \frac{\partial \rho}{\partial T}$ Wärmeausdehnungs-
koeffizient
 g Fallbeschleunigung
 D_H Diffusionskonstante
für Wärme
 ν kinematische Viskosität

bzw. bei zusätzlichen Wasserdampfgradienten luftseitig

$$Ra = \frac{g}{\nu} \cdot z^3 \left(\alpha \cdot \frac{\Delta T}{D_H} + \gamma \cdot \frac{\Delta p}{D} \right) \quad \gamma = 1/\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{Torr}^{-1} \quad (11)$$

p Wasserdampfpartialdruck

Auch für die freie Konvektion konzentriert sich der Widerstand für den Transport an der Grenzfläche. Dort findet ein ständiges Wechselspiel zwischen dem Aufbau einer stabilen Schichtung durch molekulare Diffusion und deren Abbau durch Konvektion statt.

Der Transport wird üblicherweise durch die Nusseltzahl Nu charakterisiert:

$$Nu = \frac{w}{D} \cdot z \quad (12)$$

Sie bedeutet anschaulich, wieviel dünner die molekulare Grenzschichtdicke

$$z_m = \frac{D}{w}$$

ist als die betrachtete Meßstrecke z. Oder anders ausgedrückt, wieviel effektiver der Transport verglichen mit reiner molekularer Diffusion geschieht.

Katsaros et al. (1977) haben theoretische und experimentelle Resultate zur freien Konvektion zusammengefaßt. Diese Resultate lassen sich alle in der Form

$$Nu = A \cdot Ra^n \quad (13)$$

darstellen, wobei folgende Variationen zu finden sind:

Theorien $n: 0,25 \leq n \leq 0,5$

Experimente $n: 0,28 \leq n \leq 0,35$

Die absoluten Werte unterscheiden sich um weniger als einen Faktor 2.

Ein Exponent von $n = 1/3$ bedeutet, daß die Transfargeschwindigkeit höhenunabhängig ist, was zu erwarten ist, wenn der Transportwiderstand im wesentlichen in der molekularen Grenzschicht liegt.

In jedem Fall geht die Instabilitätsursache nur sehr schwach in die Austauschrate ein. Selbst bei einer Variation von ΔT bzw. Δp um eine Größenordnung ändert sich die Austauschrate nur um einen Faktor 2.

Als typische Austauschraten ergeben sich für den Wärmeaustausch nach Formel (12) mit $A = 0,156$ und $n = 1/3$ (Katsaros et al., 1977)

$$\begin{array}{ll} \text{luftseitig} & w_H = 0,2 \text{ cm/s} \\ \text{wasserseitig} & w_H = 6 \times 10^{-3} \text{ cm/s} \end{array} \quad \text{Wärmeaustauschrate}$$

Im Wasser sind die Diffusionskonstanten für Wärme und Gase sehr verschieden: $D_H/D \approx 100$. Daher ist der Gasaustausch wesentlich langsamer als der Wärmeaustausch. Es wird wasserseitig eine $D^{3/4}$ -Abhängigkeit angenommen (Jähne, 1980). Dann ergibt sich schließlich für den Gasaustausch

$$\begin{array}{ll} \text{luftseitig} & w_g = 0,2 \text{ cm/s} \quad \approx 200 \text{ m/Tag} \\ \text{wasserseitig} & w_g = 2 \times 10^{-4} \text{ cm/s} \quad \approx 0,2 \text{ m/Tag} \end{array} \quad \text{Gasaustausch}$$

Diese Werte sind auch experimentell durch Labormessungen abgesichert (Vogt, 1976 und Jähne, 1980).

6 Gasaustausch bei glatter Wasseroberfläche und neutraler Schichtung

Der Transferwiderstand bis zur Höhe z ergibt sich durch Integration über die zusammengesetzte Diffusionskonstante allgemein zu:

$$r = \frac{u_*}{w} = u_* \cdot \int_0^z \frac{dz'}{D+K_c(z')} \quad \begin{array}{l} D, K_c \\ \text{molekulare bzw.} \\ \text{turbulente Diffusions-} \\ \text{konstante für den} \\ \text{Spurenstoff} \end{array} \quad (14)$$

Außerhalb der viskosen Grenzschicht hat man ein logarithmisches Geschwindigkeitsprofil gleichbedeutend einer linear ansteigenden turbulenten Diffusionskonstante:

$$\text{für Impuls} \quad K_m = \kappa \cdot u_* z \quad \kappa \text{ von Karman-Konstante}$$

für Spurenstoffe

$$K_c = Sc_t \cdot \kappa \cdot u_* z \quad Sc_t = \frac{K_m}{K_c} \text{ turbulente Schmidtzahl}$$

Die verschiedenen Modelle unterscheiden sich durch unterschiedliche Ansätze über die effektive Diffusionskonstante in der viskosen Grenzschicht (siehe Tabelle 1). Eine ähnliche Zusammenstellung findet sich auch bei Merlivat und Coantic (1975).

Theoretisch und experimentell über einen weiten Bereich von Schmidtzahlen abgesichert ist das Modell, das die freie Wasseroberfläche wie eine feste Wand behandelt (Deacon, 1977, und Jähne, 1980). Da Wasser von der Oberfläche infolge der kombinierten Wirkung von Oberflächenspannung und Viskosität nicht in die Tiefe gespült werden kann, gelten für die freie Wasseroberfläche die gleichen Grenzflächenbedingungen wie an der festen Wand (Hasse und Liss, 1980; Jähne, 1980). Das erzwingt unmittelbar an der Grenzfläche in der viskosen Grenzschicht einen Anstieg der turbulenten Diffusionskonstante mit z^3 und die daraus resultierende $Sc^{2/3}$ -Abhängigkeit für hohe Schmidtzahlen.

Alle Modelle ergeben für den Transportwiderstand bei kleinen Schmidtzahlen ähnliche Werte (resultierend aus der Anpassung der Konstanten an das universelle Windprofil), sehr unterschiedliche aber bei höheren (vergl. Tabelle 1). Reynolds Analogie und Sheppards Modell ergeben wegen der viel zu stark ansteigenden turbulenten Diffusionskonstante $\sim z$ viel zu kleine Widerstände. Das Filmmodell überschätzt den Widerstand der viskosen Grenzschicht durch völlige Vernachlässigung der Turbulenz. Das Oberflächenenergiemodell ist nur bei kleinen Schmidtzahlen eine gute Näherung für den Widerstand der viskosen Grenzschicht,

$$r_v = 16 \cdot Sc^{1/2} \quad \text{im Vergleich zu} \quad r_v = 15,2 \cdot Sc^{0,61},$$

weil der Restwiderstand bis zur Oberfläche, die nicht erneuert werden kann, durch die hohe molekulare Diffusion überdeckt wird (Jähne und Münnich, 1980).

Zur weiteren Diskussion müssen zuerst die Schmidtzahlen in Luft und Wasser betrachtet werden (Bild 3 und Tabelle 4). In der Luft liegen sie für alle Spurenstoffe eng beieinander in der Nähe von 0,6 und sind nahezu temperaturunabhängig. Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen für luftseitig kontrollierten Austausch:

- a) Die Transferwiderstände in viskoser und turbulenter Grenzschicht sind bei gleicher Größenordnung gleich wichtig. Transferkoeffizient bzw. Gesamtwiderstand sind abhängig von der Meßhöhe.
- b) Die molekulare Diffusionskonstante der Spurengase und die Temperatur spielen eine untergeordnete Rolle. Bei Abweichung der Schmidtzahl um einen Faktor 2 ergibt sich ein Fehler von $\approx 25\%$. Die Transferkoeffizienten für Wasserdampf können ohne nennenswerten Fehler auf viele (nicht hochmolekulare) Spurengase wie NH_3 , SO_2 , etc. übertragen werden.

Ganz verschieden davon ist die Situation wasserseitig. Wegen der geringen molekularen Diffusion ergeben sich hohe Schmidtzahlen, die zudem infolge des gegenläufigen Temperaturverhaltens von D und ν stark temperaturabhängig sind (von 0 bis 40 °C: \approx Faktor 8). Entsprechend verschieden von dem luftseitigen Austausch ist der wasserseitige:

- a) Der Transferwiderstand in der turbulenten Grenzschicht ist gegenüber dem hohen Widerstand in der viskosen vernachlässigbar. Der Wasserkörper ist bis zur Temperaturgrenzschicht bezüglich der Spurengase wohldurchmischt.
- b) Die Diffusionskonstante bestimmt die Austauschrate wesentlich. Die wasserseitigen Austauschraten variieren stark von Gas zu Gas bis zu einem Faktor 3 ($\text{He} \rightarrow \text{Rn}$) und sind stark temperaturabhängig (0 bis 40 °C : Faktor 4).

Aus Bild 5 lassen sich nocheinmal die geschilderten Verhältnisse ersehen. In doppellogarithmischer Darstellung ist der Transferwiderstand $\frac{u_*}{w}$ gegen die dimensionslose Höhe $z_+ = \frac{z \cdot u_*}{\nu}$ aufgetragen für Schmidtzahlen von 0,3 bis 1 000.

7 Luftseitiger Gasaustausch bei rauher Oberfläche: Einfluß der Wellen

Schon bei recht kleinen Windgeschwindigkeiten werden durch den Wind Wellen auf der Oberfläche angeregt, die wiederum Rauigkeiten für den Wind darstellen. Ragen diese über die viskose Grenzschicht hinaus, so kann Impuls direkt durch Staudruck übertragen werden. Einen entsprechenden Kanal für den Stofftransport gibt es nicht, so daß er hinter dem Impulsaustausch zurückbleibt. Als Rauigkeit werden vom Wind nur die hochfrequenten Wellen gesehen, den langsamen mit großer Wellenlänge "paßt er sich an" (Kondo et al., 1973). Unter 2 m/s Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe ist die See glatt, zwischen 2 und 8 m/s liegt ein Übergangsbereich, und über 8 m/s ist die Wasseroberfläche vollkommen rau (Kondo, 1976). Das Wellenbild und damit die Rauigkeit hängt allerdings nicht nur von der momentanen Windgeschwindigkeit ab, sondern auch von deren Vorgeschichte (wie lange und wie konstant der Wind weht) und von der Überstreichlänge (Fetch) des Windes (Coantic, 1980). Darüber hinaus können Oberflächenfilme wirksam Kapillarwellen dämpfen und über die nichtlineare Wellen-Wellen-Wechselwirkung auch die Entstehung von Gravitationswellen behindern (Wind-Wasser-Kanalmessungen dazu Broecker et al., 1979). In allen bisherigen Modellen wird aber von einer festen Beziehung zwischen Wind und Seerauhigkeit ausgegangen, die aus Messungen (z.B. Kondo et al., 1973) genommen wird.

Die Rauigkeiten beeinflussen den Transport nur in der Nähe der Oberfläche. Wie schon angedeutet, muß ihr Einfluß abhängen von dem Verhältnis der Höhe der Rauigkeitselemente h zu der Dicke der viskosen Grenzschicht z_m , das sich zahlenmäßig in der Rauigkeits-Reynolds-Zahl ausdrückt:

$$Rr = \frac{h_p \cdot u_*}{\nu} \sim \frac{h_p}{z_m} \quad (15)$$

Eine äquivalente Definition benutzt den Nullpunkt z_0 des logarithmischen Profils $u/u_* = \kappa^{-1} \ln z/z_0$ als Maß für die Rauigkeit:

$$Rr_0 = \frac{z_0 \cdot u_*}{\nu}, \quad (15a)$$

wobei $z_0 = \frac{h_p}{15}$ im rauhen Fall (Kondo, 1975).

Alle Modelle für den Einfluß der Rauigkeit auf den Transportwiderstand durch die viskose Grenzschicht haben die Form

$$r_m = A \cdot Rr^{-n} \cdot Sc^m, \quad (16)$$

wobei $0,2 < n < 0,5$ und $0,5 < m < 0,8$ (siehe Zusammenstellung bei Brutsaert, 1975). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen sind geringfügig, weil die offenen Konstanten immer an experimentelle Ergebnisse angepaßt sind.

Bild 7 zeigt einen Vergleich experimenteller Ergebnisse an einem Wind-Wasser-Kanal mit dem Oberflächenerneuerungsmodell für vollkommen rauhe Oberfläche:

$$r_m = A \cdot Rr_0^{-1/4} \cdot Sc^{1/2} \quad (16a)$$

$$A = 9,3 \text{ Liu et al., 1979}$$

$$A = 7,3 \text{ Brutsaert, 1975}$$

(vergleiche Tabelle 1 für glatten Fall)

Die Variationsbreite des Transportwiderstandes in der viskosen Grenzschicht in Abhängigkeit von Rr beträgt etwa einen Faktor 2. Trotzdem bleibt der Transferkoeffizient fast unabhängig von der Windgeschwindigkeit (experimentelle Verifikation: Francey und Garret, 1978, Garret und Hyson, 1975, Modelle siehe Bild 6): Im gleichen Maße, wie die Schubspannungsgeschwindigkeit durch die Rauigkeiten erhöht wird, vermindert sich die Transferge-

schwindigkeit in der viskosen Grenzschicht. Damit ist der Einfluß der Wellen auf den luftseitigen Austausch überhaupt gering, und der genaue Zustand des Wellenbildes spielt eine untergeordnete Rolle.

Die gleichen Aussagen gelten für Oberflächenfilme, die in natürlichen Gewässern keinen wesentlichen zusätzlichen Transportwiderstand bewirken, sondern den Transport nur über die Dämpfung der Wellen beeinflussen (Broecker, 1981).

Offen ist bis heute die Frage, wie weit bei sehr hohen Windgeschwindigkeiten die Transferkoeffizienten doch ansteigen. Durch brechende Wellen erzeugte Gischt könnte die Ursache für einen erhöhten Austausch sein. Es gibt nur wenige experimentelle Hinweise für einen leichten Anstieg (Anderson und Smith, 1981). Es fehlen sowohl Feldmessungen der Gischt, die Grundlage für eine Abschätzung des Effektes sein könnten, als auch Verdunstungsmessungen selbst.

8 Einfluß der Schichtung auf den luftseitigen Gasaustausch

Im Gegensatz zu den Wellen beeinflusst die Schichtung den Transport in großen Höhen. Die Energie der turbulenten Bewegung wird bei stabiler Schichtung aufgezehrt, bei labiler angefacht. Daher nehmen die Transfergeschwindigkeiten bzw. -koeffizienten mit steigender Instabilität zu.

Als Maß für die Schichtungsverhältnisse nimmt man üblicherweise die Fluß-Richardson-Zahl Ri_f , mit der die Energiedissipation der neutralen turbulenten Strömung (log. Windprofil) mit der Leistung verglichen wird, die notwendig ist, um einen Transport gegen die Schichtung aufrecht zu erhalten:

$$Ri_f = \frac{\frac{g}{\theta} \cdot \frac{jH}{C_p}}{u_*^3 / \alpha \cdot z} \quad \begin{array}{l} \theta \text{ potentielle Temperatur} \\ jH \text{ Wärmestromdichte} \end{array} \quad (17)$$

Der Einfluß der Schichtung nimmt daher mit der Höhe zu und mit steigender Windgeschwindigkeit stark ab ($Ri_f \approx a \cdot 1/u_*^2$, da $jH \approx b \cdot u_*$).

Die Richardson-Zahl ist keine einfachen meteorologischen Messungen zugängliche Größe, so daß in Modellen für den Schichtungseinfluß auf die Transferkoeffizienten als Stabilitätsmaß direkt die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Luft genommen wird. Durch Einführung virtueller Temperaturen läßt sich in die Temperaturdifferenz auch der (geringere) Einfluß eines Feuchtigkeitsgradienten auf die Stabilität berücksichtigen (Kondo, 1975):

$$(T_w - T_a)_v = (T_w - T_a) + 0.11(e_s - e) \quad (18)$$

e, e_s Wasserdampfdruck bzw.
Sättigungsdampfdruck
in mbar

Die Ergebnisse zweier Modelle für Wasserdampftransport zeigt Bild 8. Ab moderaten Geschwindigkeiten ($U \geq 3$ m/s) stimmen sie besser als 10 % überein. Die Abweichungen von experimentellen Werten sind geringer als 20 % (Bild 9).

9 Wasserseitiger Gasaustausch unter Einfluß von Wellen

Bei glatter Wasseroberfläche läßt sich, wie in Kapitel 6 durchgeführt, der wasser- und luftseitige Austausch mit den gleichen Modellen behandeln, da die Mechanismen für beide Seiten die gleichen sind. Auch im rauhen Fall unter Einfluß der Wellen wurde versucht, die luftseitigen Konzepte auf den wasserseitigen Austausch anzuwenden (Kondo, 1976, Liu et al., 1979). Da der Widerstand der viskosen Grenzschicht wegen der hohen Schmidtzahlen (vergleiche Kapitel 6) dominierend ist, müßte dann mit dem Einsetzen der Wellen die Austauschrate zuerst leicht ansteigen (max. Faktor 2 bei $U_{10} \approx 6$ m/s und bei steigendem Wind unter die Werte bei glatter Wasseroberfläche fallen (Kondo, 1976, siehe Bild 10).

Das steht in großem Widerspruch sowohl zu Wind-Wasser-Kanal (Bild 11) als auch zu Feldmessungen (Bild 12 und 13). Die Austauschraten steigen bis zu einer Größenordnung über die Werte im glatten Fall, ohne daß bei höheren Windgeschwindigkeiten eine

Verringerung der Überhöhung zu sehen ist. Besonders deutlich wird die Asymmetrie im rauhen Fall, wenn man direkt wasserseitig (CO_2) und luftseitig (H_2O) kontrollierte Austauschraten miteinander vergleicht (Bild 14).

Weiterhin wurde vorgeschlagen, daß durch die Wellen die Dicke der viskosen Grenzschicht periodisch variiert wird, was zu einer Erhöhung des Gasaustausches proportional der mittleren quadratischen Neigung der Wellen führen würde (Witting, 1971; Mc. Intyre 1971). Abgesehen davon, daß dieser Ansatz fraglich ist, weil die Dicke der viskosen Grenzschicht sich nach der Schubspannung auf die Oberfläche einstellt (Hasse und Liss, 1980), liefert er eine bei weitem unzureichende Erhöhung (Jähne, 1980; Deacon, 1981).

Der Einfluß von Wellen auf den Gasaustausch wurde ausführlich auf dem Symposium "Capillary Waves and Gas Exchange" in Trier im Juli 1979 diskutiert. Dabei wurde herausgestellt, daß nur hochfrequente Wellen den Gasaustausch beeinflussen können. Zerfall von Kapillarwellen in Turbulenz oder die Wechselwirkung zwischen Kapillarwellen und der Scherströmung könnten die Ursache für die gefundene Erhöhung des Gasaustausches sein. Theoretische Arbeiten in dieser Richtung stehen noch aus. Die weitere Diskussion muß sich daher auf die experimentellen Resultate beschränken.

Labormessungen

Eine Analyse der neueren Gasaustauschmessungen an Wind-Wasser-Kanälen ergibt folgendes Bild (die älteren Untersuchungen - Downing und Truesdale, 1955; Hoover und Berkshire, 1969; Kanwisher, 1969 - wurden nicht berücksichtigt, da sie an zu kleinen Tanks gemessen wurden bzw. verlässliche Schubspannungsgeschwindigkeiten nicht angegeben werden können):

a) Abhängigkeit von u_*

Der Verlauf der Gasaustauschrate w mit der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* ist an allen Wind-Wasser-Kanälen ähnlich (Bild 11). Mit dem Auftreten von Wellen bei $u_{*a} \approx 10 \text{ cm/s}$ ($U_{10} \approx 3 \text{ m/s}$ bei neutraler Schichtung) wächst die Austauschrate zuerst mit u_*^2 bis u_*^3 stark über die Werte im glatten

Fall an. Ab $u_{*a} \approx 30$ cm/s ($U_{10} \approx 8$ m/s) verlangsamt sich der Anstieg. Die Gasaustauschrate steigt nur noch etwas stärker als linear mit u_{*a} an.

b) Abhängigkeit vom Wellenbild

Die Austauschraten, die an den beiden linearen Kanälen ähnlicher Größe gemessen wurden, sind gleich. Sie sind aber bis zu einem Faktor 3 höher als die an dem kleinen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal in Heidelberg gemessenen Werte. Ursache dafür muß ein unterschiedliches Wellenbild sein. Weitere Aussagen sind zur Zeit erschwert, da keine vergleichbaren Wellenmessungen vorliegen. Die Messungen am ringförmigen Wind-Wasser-Kanal zeigen aber, daß bei stationärem Wellenbild (unbegrenzter Fetch der ringförmigen Rinne) die Werte kleiner sind als bei kurzem Fetch (ringförmige Wasserrinne durch einen Strand geteilt, Jähne 1980). Das deutet daraufhin, daß die Messungen an linearen Wind-Wasser-Kanälen wegen des kurzen Fetch die Austauschraten in der Natur überschätzen und vielmehr eine obere Grenze darstellen.

c) Unter dem Einfluß der Wellen ändert sich die Schmidtzahlabhängigkeit der Gasaustauschrate von $Sc^{2/3}$ im glatten Fall auf $Sc^{1/2}$ (Jähne, 1980). Diese Änderung ist gut mit der mittleren quadratischen Neigung der Wellen korreliert (Bild 15).

Feldmessungen

Die Zahl der bisher durchgeführten Bestimmungen des Gasaustausches in Ozean und Binnengewässern ist beachtlich (Aufstellung in Tabelle 2). Als Tracer dafür wurden ^{14}C , $^3He/T$ und $^{226}Ra/^{222}Rn$ benutzt. Zur Beschreibung der Meßmethoden wird auf die in der Tabelle zitierten Arbeiten verwiesen.

Mit der ^{14}C -Methode ergeben sich über lange Zeiträume gemittelte Gasaustauschraten. Es sind damit "echte", die tatsächlich vorkommenden Bedingungen widerspiegelnde Mittelwerte. Bei den erheblichen Unsicherheiten in der Parametrisierung (s.u.) sind sie damit verlässlicher als mit Hilfe einer Parameterstatistik (Wind-

geschwindigkeitshäufigkeiten) ermittelte. Nach einer Zusammenstellung von Broecker et al. (1974) beträgt die mittlere globale Gasaustauschrate 4,6 m/Tag. Die Fehlergrenzen dieses Wertes dürften etwa bei 30 % liegen.

Die beiden übrigen Methoden ($^3\text{He}/\text{T}$ und $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$) sind zur Parametrisierung des Gasaustausches geeignet, da sie ihn nur über kurze Zeiträume (≤ 14 Tage) integrieren. Die fortgeschrittene Meßtechnik erlaubt es dabei, die Austauschrate auf ≈ 20 % genau zu bestimmen.

Trotzdem sind die meisten Bestimmungen des Gasaustausches unzuverlässig oder zur Parametrisierung unbrauchbar. Im folgenden werden die vorliegenden Meßwerte daraufhin untersucht.

Ozeanmessungen

1) GEOSECS-Werte (Peng et al., 1979)

Die umfangreichsten Daten wurden während des GEOSECS-Programmes 1972 bis 1974 gewonnen. An jeder Station wurde aber nur ein Rn-Profil gemessen und die Gasaustauschrate unter Annahme eines stationären Zustandes bestimmt. Dazu müßte die Windgeschwindigkeit mindestens 4 Tage (durchschnittliche Einstellzeit der mixed layer auf den Gasaustausch, siehe Peng et al., 1979) konstant gemessen sein. Bekannt ist aber der Wind nur bis 2 Tage vor der Probenahme. Bei der Hälfte der Stationen variierte der Wind innerhalb der letzten 2 Tage mehr als 30 %. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Gasaustauschraten nur eine geringe Korrelation mit der Windgeschwindigkeit zeigen (Bild 12 a). Die Streuung verringert sich deutlich bei der Auswahl nur der Stationen mit konstanter Windgeschwindigkeit (Variation < 30 % 2 Tage vor Probenahme, Bild 12 b). Diese GEOSECS-Daten wurden mit zu den übrigen Werten in Bild 12 c übernommen. Es handelt sich um die gleiche Auswahl, wie sie Deacon (1981) getroffen hatte.

2) Längere Zeitserien

Zur verlässlichen Parametrisierung der Gasaustauschraten sind möglichst kontinuierliche Rn-Profile über einen längeren Zeitraum

notwendig. Es gibt nur 4 solcher Zeitreihen. Zwei (BOMEX, Broecker und Peng, 1971, und FGGE, Kromer und Roether, 1980) wurden unter konstanten Passatwinden (≈ 7 m/s) gemessen. Die Gasaustauschraten konnten daher genau gemessen werden (≈ 20 % bzw. 10 % Meßfehler). Die beiden anderen (PAPA, Peng et al. 1974, JASIN, Kromer 1980, und Kromer und Roether 1980) wurden unter stark variierenden Winden gemessen. In der ersten JASIN-Phase konnte mit Hilfe einer Modellrechnung unter Annahme einer bilinearen Windgeschwindigkeitsabhängigkeit eine verlässliche (≈ 20 % Fehler) Parametrisierungskurve bestimmt werden.

In der zweiten JASIN-Phase zeigte sich aber auch, wie stark die Gasaustauschraten durch Inhomogenitäten der mixed layer (Frontendurchzug) und Mischung über die Temperaturgrenzschicht verfälscht werden können (Roether und Kromer, 1980). Besonders auffällig ist die fehlende Erhöhung des Radondefizites bei kurzen Sturmperioden. Offensichtlich geschieht gleichzeitig eine starke Mischung über die Sprungschicht, die den hohen Gasaustausch kompensiert.

Messungen an Binnenseen (Bild 12 d)

Das Hauptproblem dieser Messungen ist eine zuverlässige Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit. Manche Autoren geben überhaupt keine Windgeschwindigkeiten an. Alle angegebenen Windgeschwindigkeiten bis auf die vom Baldegger See wurden auf Landstationen gemessen. Für den Bodensee wurden sie mit Hilfe der Mühleisen-Beziehungen (Mühleisen, 1977) auf Seewinde umgerechnet. Damit ist schon einmal die Windgeschwindigkeit mit Fehlern behaftet.

Hinzu kommt, daß bei häufiger vorkommenden geringeren Windgeschwindigkeiten die Umrechnung in Schubspannungsgeschwindigkeiten wegen der nicht bekannten Schichtung erheblich falsch sein kann (Beispiel: Bodensee Frühjahr 1979: 4,1 m/s mittlerer Wind; u_* (neutral) = 0,25 m/s; u_* (stabil, $\Delta T = 5$ °C) = 0,08 m/s).

Trotz der oben beschriebenen Unsicherheiten lassen sich aus der Zusammenstellung der verlässlichen Feldmessungen (Bild 13) einige interessante Rückschlüsse ziehen:

- a) Das Argument, durch Feldmessungen sei noch keine Windgeschwindigkeitsabhängigkeit verifiziert, läßt sich heute nicht mehr halten. Die Gasaustauschrate steigt mit Sicherheit stärker als proportional mit der Schubspannungsgeschwindigkeit an. Ab $u_{*a} = 0,2$ m/s ($U_{10} \approx 6$ m/s) liegen sie deutlich (typisch Faktor 3) über den Werten des glatten Falls.
- b) Die starke Streuung läßt sich nicht auf Meßfehler allein zurückführen. Sie spiegelt vielmehr den starken Einfluß des Wellenbildes wider. Deutlich wird es besonders durch die Gegenüberstellung der JASIN- mit den BOMEX/FGGE- Werten. Die gegenüber den JASIN-Werten um einen Faktor 2 niedrigeren FGGE- bzw. BOMEX-Werte wurden bei einem Wellenfeld gemessen, das wegen der konstant wehenden Passatwinde in hohem Maße mit dem Wind im Gleichgewicht war (hohes Wave-age). Im JASIN-Gebiet dagegen herrschten räumlich und zeitlich stark variierende Winde vor.
- c) Die an linearen Wind-Wasser-Kanälen (kurzer Fetch, sich aufbauendes Wellenbild) gemessenen Austauschraten scheinen eine obere Grenze für die Werte in der Natur zu sein. Sie liegen eher bei den Gasaustauschraten des ringförmigen Wind-Wasser-Kanals (Wellen im Gleichgewicht mit dem Wind).
- d) Es liegen für keine bisher im Feld gemessenen Gasaustauschraten Wellenspektren bis in den Kapillarbereich vor, die eine weitere Interpretation ermöglichen würden. Völlig offen ist damit auch noch die Frage, wie weit Oberflächenfilme die niederen Gasaustauschraten in der Natur bewirkt haben.

10 Zusammenfassung und Empfehlungen

Im folgenden wird der Stand der Kenntnisse kurz zusammengefaßt. Es wird besonders auf die Lücken hingewiesen, und es werden Empfehlungen für weitere Forschungsarbeiten gegeben.

Welche Schicht kontrolliert den Austausch?

In Bild 16 wird in einem Diagramm die Schmidtzahl im Wasser gegen die Löslichkeit aufgetragen. Eingetragen sind die Werte einer ganzen Reihe von Spurenstoffen. Sie wurden ausgewählt nach TA-Luft 2.4.3 und den Merkblättern über Referenzchemikalien (Klöpffer et al., 1979). Die durchgezogenen Linien stellen α (Sc)-Kurven dar, bei denen der luftseitige Transferwiderstand dem wasserseitigen gleich ist. Oberhalb der oberen gestrichelten Linie bzw. unterhalb der unteren gestrichelten Linie ist der Austausch luft- bzw. wasserseitig kontrolliert. Dabei wurde von folgenden Beziehungen ausgegangen:

luftseitig	$r_a = 31$	(Sc = 0,6)
wasserseitig	$r_w = 12 \text{ Sc}^{2/3}$	glatter Fall
	$r_w = 7 \times \text{Sc}^{1/2}$	rauher Fall

woraus folgt mit $u_{*w} = \sqrt{\rho_a / \rho_w} \cdot u_{*a}$

$r_w = r_a$, wenn	$\alpha = 11 \text{ Sc}^{2/3}$	glatter Fall	
	$\alpha = 6,5 \text{ Sc}^{1/2}$	rauher Fall	(19)

H₂O, SO₂, Wärme- und Impulstransport sind luftseitig, der Transport aller inerten Gase (einschließlich CO₂) ist wasserseitig kontrolliert.

Luftseitiger Gasaustausch

Die Transportkoeffizienten für alle Spurenstoffe lassen sich mit den gängigen Modellen (Bild 8) auf etwa 20 % genau berechnen aus Windgeschwindigkeit, Luft- und Wassertemperatur und der relativen Feuchte. Die Werte für Wasserdampf lassen sich direkt auf SO₂ übertragen. Für Stoffe mit stark abweichenden Schmidt-Zahlen sind nur geringfügige Korrekturen notwendig. Die Variationsbreite des Transferkoeffizienten ist gering und beträgt maximal

einen Faktor ± 2 . Für höhere Windgeschwindigkeiten, bei denen die Stabilität einen geringen Einfluß hat, ist der konstante Wert eine gute Näherung. Bei sehr hohen Windgeschwindigkeiten ist noch offen, wie weit Gischt die Austauschraten erhöht. Hier fehlen vor allem Feldmessungen.

Wasserseitiger Gasaustausch

Die wasserseitigen Austauschraten sind um 2 bis 3 Größenordnungen geringer als die luftseitigen. Sie steigen überproportional mit der Windgeschwindigkeit an und sind stark vom Wellenbild, von der Temperatur und der Diffusionskonstante des Gases abhängig. Die Transportmechanismen unter Einfluß der Wellen sind noch nicht verstanden, deshalb läßt sich nur eine empirische Formel angeben. Sie gibt die Austauschraten nur auf einen Faktor 2 genau an, weil sie nur die Schubspannung und Schmidtzahlabhängigkeit berücksichtigen kann.

Für die wasserseitige Transfergeschwindigkeit ergibt sich aus Bild 13:

$$w = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-2/3} \cdot u_{*a} \quad u_{*a} < u_{*c}$$

$$w = 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-2/3} \cdot u_{*c} + 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-1/2} \cdot (u_{*a} - u_{*c}) \quad u_{*a} > u_{*c}$$

$$u_{*c} = 10 \text{ cm/s} \quad (20)$$

Umgerechnet in luftseitige Transferkoeffizienten ergibt sich

$$C = \alpha \cdot 2,9 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-2/3} \cdot \sqrt{C_D} \quad u_{*a} < u_{*c}$$

$$C = \alpha \cdot \left(2,9 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-2/3} \frac{u_{*c}}{U_{10}} + 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot Sc^{-1/2} \cdot \left(\sqrt{C_D} - \frac{u_{*c}}{U_{10}} \right) \right) \quad u_{*a} > u_{*c}$$

C_D Dragkoeffizient,

(20a)

Von der Atmosphäre gesehen sind natürlich die wasserseitig kontrollierten Austauschraten der Löslichkeit proportional. Die starke Temperaturabhängigkeit wasserseitig kompensiert sich luftseitig gesehen für die meisten Gase weitgehend wegen des gegenläufigen Temperaturverlaufs von α und Sc^{-n} (vergleiche dazu auch Bild 6).

Der Einfluß der Gasblasen auf den Austausch bei hohen Geschwindigkeiten ist ungenau bekannt, scheint aber für Gas hoher Löslichkeit (z.B. CO_2) vernachlässigbar, für Gase geringer Löslichkeit (z.B. He, O_2) nicht dominierend zu sein (Siems, 1980).

Globaler Mittelwert für den Gasaustausch zwischen Atmosphäre und den Weltmeeren ist für CO_2

$$w = 4,6 \pm 30 \% \text{ m/Tag} \quad (21)$$

bzw. für andere wasserseitig kontrollierte Spurenstoffe:

$$w = 4,6 \pm 30 \% \cdot \left(\frac{D}{D_{CO_2}} \right)^{1/2} \text{ m/Tag} \quad (22)$$

oder bei unbekanntem Diffusionskonstanten

$$w = 4,6 \pm 30 \% \cdot \left(\frac{M_{CO_2}}{M} \right)^{1/4} \text{ m/Tag} \quad (22a)$$

M Molekulargewicht

Da der wasserseitige Austausch weitgehend unbekannt ist, sollte hier der Schwerpunkt weiterer Forschungsarbeiten liegen. Im einzelnen sind zu empfehlen:

- a) Theoretische Arbeiten zur Wechselwirkung von Kapillarwellen mit der Scherströmung und zum Zerfall von Wellen in Turbulenz.
- b) Labormessungen zum Gasaustausch zur weiteren Parametrisierung des Einflusses der Wellen auf den Gasaustausch
- c) Feldmessungen zur Parametrisierung des Gasaustausches in Binnenseen und Ozean. Dabei ist besonders wichtig, sowohl

die kompletten mikrometeorologischen Parameter über See als auch die Wellen zu messen. Es fehlen vor allem Austauschraten bei hohen Windgeschwindigkeiten.

- d) Entwicklung von einfachen Wellenmeßmethoden, die geeignet sind, auch auf dem Ozean die für den Gasaustausch geeigneten Parameter zu erfassen.

Tabelle 1: Theorien für den Stoffaustausch beiderseits einer glatten Wasseroberfläche bei neutraler Schichtung.

Modell	Grundannahme	dimensionsloser Transferwiderstand $r=u_*/w$		Referenzen	
		allgemeine Formel	$Sc=0.6$ $(z=10m, u_*=10cm/s)$		$Sc=600$ $u_*=10cm/s$
Reynolds Analogie	nur turbulenter Transport ab $z=z_0$ $K=\alpha u_* z$	$\alpha^{-1} \ln \frac{z}{z_0} = \alpha^{-1} \ln \frac{9zu_*}{v}$	21	21	Monin und Yaglom 1973
Sheppards Modell	$K=D+\alpha u_* z$	$\alpha^{-1} \ln \frac{D+\alpha u_* z}{D}$	25	47	Sheppard 1958
Filmmodell	viskose Grenzschicht mit rein molekularer Diffusion	$11Sc + \alpha^{-1} \ln \frac{zu_*}{11v}$	7+10 =17	6600+10 =6610	Sverdrup 1951 Kitaigorodsky u. Volkov 1965 Liss 1973 Jähne u. Münnich 1980
Oberflächen-erneuerungsmodell	statistische Erneuerung der viskosen Grenzschicht $\tau \sim \frac{v}{u_*^2}$	$16Sc^{1/2} + \alpha^{-1} \ln \frac{zu_*}{47v}$	12+7 =19	392+ 17 =399	Danckwerts 1970 Münnich u. Flothmann 1975 Liu u. Businger 1975, Liu et al. 1979
freie Wasseroberfläche=feste Wand	$K = \alpha v \left(\frac{z}{\xi} - \tanh\left(\frac{z}{\xi}\right) \right)$ $K \sim z^3 \quad z \ll \xi$ $K \sim z \quad z \gg \xi$	$13,6Sc^{2/3} + \alpha^{-1} \ln \frac{zu_*}{30v}$ $Sc > 100: \quad 12,1 \cdot Sc^{2/3} + \alpha^{-1} \ln \frac{z \cdot u_*}{50v}$ $0,6 < Sc < 100: 15,2 \cdot Sc^{0,61} + \alpha^{-1} \ln \frac{z \cdot u_*}{50v}$	11+7 = 18	860+ 17 =867	Brutsaert 1975 Deacon 1977

II-24

Tabelle 2: Zusammenstellung von Feldmessungen zum Gasaustausch

a) Ozean

Gebiet/Projekt	Tracer	T [° C]	Sc	U [m/s]	u _w [m/s]	w [m/d]	w (Sc=600) [m/d]	Literatur und Bemerkungen
Ozean	natuerl. C-14					4,6 ±30%		Broecker u. Peng (1974); Zusammenstellung aus Daten mehrerer Autoren; globale Mittelwerte
Ozean	Bomben-C-14					4,6 ±70%		
GEOSECS 1972-1974	Rn-222	18	1000			2.8	3.6	Peng (1979); Mittelwert aus ueber 100 Stationen
BOMEX 1969	"	25	660	7	0.25	1.9 ±25%	2.0	Broecker u. Peng (1971); konstant wehender Passatwind Mittelwert ueber 14 Tage stark variierende Winde (4 - 18 m/s) Kromer 1979, Kromer u. Roether (1980) stark variierende Winde Parametrisierungskurve aus instationaerer Boxmodellrechnung Kromer u. Roether (1980) konstant wehender Passatwind Weiss et al. (1980)
PAPA 1972 Nordpazifik	"	5	2250	12	0.48	3.6	6.9	
JASIN 1979	"	13	1450	4-12	0.15- 0.5	0.72 ± 0.15* (U-4) + 0.3	30 *(u _w - 0.15 + 0.5	
FGGE 1979	"	27	600	7	0.25	1.8 ±10%	1.8	
Mittelmeer	He-3	10	280	17	0.7	33	23	

b) Binnenseen

ELA 227 8/1970	Rn-222	22	760	0.5-1.5		0.4 ±0.2	0.5	Emerson et al. (1973)
ELA 261/227/304 8/1972	Rn-222	22	760	1.4	0.05	0.2 ±0.1	0.2	Emerson 1975, Messung im limnocorral
ELA 207 8/72	He-3	22	120	1.4	0.05	0.8 ±100%	0.4	Torgersen (1977) limnocorral
ELA 304 8/72	"	22	120	1.4	0.05	1.1 ±100%	0.5	
ELA 227 8/72	"	22	120	1.4	0.05	0.32 ±20%	0.14	
ELA 227 8/73	"	22	120			0.6 ±300%	0.3	
ELA 224	C-14	22	540	3.4	0.11	1.0	1.0	Broecker et al. (1980)
ELA 224	Rn-222	22	820	3.4	0.11	0.6	0.7	
ELA 226	He-3	22	120	3.4	0.11	2.0	0.9	
ELA 226	Rn-222	22	820	3.4	0.11	0.7	0.8	
Bodensee								
11/76-12/76	He-3	8	320	8.5 ¹	0.32	3.9 ±30%	2.8	Fischer (1980)
12/76-1/77	"	5	380	6.0 ¹	0.22	2.2 ±30%	1.8	
12/78-3/79	"	5	380	7.3 ¹	0.27	3.0 ±30%	2.4	
3/79-5/79	"	10	280	6.8 ¹	0.08- 0.25 ²	1.2 ±50%	0.8	
6-7/79, 9-10/79	"	17	170	4.1 ¹	0.15	0.5 ±100%	0.3 0.3	
Lake Erie								
Station A 9/73	He-3	23	120			3.6 ±100%	1.6	Torgersen (1977)
Lake Ontario								
Stat. 63 10/74	He-3	13	230			2.6 ±25%	1.6	"
Stat. 65 10/74	"	12	230			2.1 ±30%	1.3	
Lake Huron								
Stat. 12b 8/74	He-3	19	145			2.6 ±100%	1.3	"
Stat. 24 8/74	"	19	145			4.3 ±100%	2.1	
Stat. 42 8/74	"	19	145			4.5 ±100%	2.2	
Baldegger See								
10/79 - 12/79	He-3	9	290	2.0 ³	0.08 ⁴	1.7	1.2	Imboden et al. (1981)
12/79 - 2/80	"	5	380			1.7 1.0	1.7	

Erlaeuterungen und Anmerkungen:

- U: linear gemittelte Windgeschwindigkeit ueber den Messzeitraum
- u_w: Schubspannungsgeschwindigkeit in Luft berechnet nach der empirischen Formel von Wu (1980):
C = (0.8 + 0.065*U)*10⁻³, u_w = 4C*U
- ¹ Die Winddaten von einer Landstation wurden mit Hilfe der Muehleisenbeziehung (Muehleisen, 1977) auf Seemitte umgerechnet
- ² berechnet unter Annahme einer stabilen Schichtung mit einer Temperaturdifferenz von 5 ° C. Es wurden die Formeln von Kondo (1975) benutzt.
- ³ Winddaten von einer meteorologischen Messboje in Seemitte
- ⁴ berechnet unter Annahme einer labilen Schichtung (4 ° C Temperaturdifferenz)

Tabelle 3 und 4: (Ostwald'sche) Loeslichkeit und Schmidtzahl in reinem Wasser fuer gasfoermige und fluechtige Spurenstoffe

Spurenstoff	Loeslichkeit α					Schmidtzahl $Sc = \nu/D$					
	Temp. [$^{\circ}$ C]	0	10	20	30	40	0	10	20	30	40
He		0.0092	0.0090	0.0089	0.0090	0.0094	510		140		65
CO		0.034	0.028	0.025	0.021	0.019					
O ₂		0.047	0.038	0.032	0.029	0.026	1450	850	470		200
NO		0.071	0.057	0.049	0.043	0.039					
Kr			0.076	0.061	0.052	0.046	2000	1100	670	380	270
Xe			0.16	0.11	0.092	0.077	3000	1400	770	470	305
Rn		0.49	0.33	0.24	0.18	0.16	3150	1600	870	500	300
N ₂ O		1.26	0.88	0.65	0.50	0.40					
CO ₂		1.66	1.20	0.91	0.65	0.52	1860	1010	595	360	240
H ₂ S		4.5	3.4	2.5	2.2	1.8					
SO ₂		80	54	38	30	21					
Ethylen		0.22	0.16	0.13	0.10	0.09			480		
Trichlorethylen				1.9					1000 ¹		
Hexachlorbenzol				5.4					1500 ¹		
Benzol				4.4					800 ¹		
Trichlorbenzol				6.8					1200 ¹		
Ethylacetat				200					850 ¹		
Pentachlorphenol				1.2*10 ³					1500 ¹		
DDT				1.5*10 ³					1700 ¹		
Methanol				7.0*10 ³					510 ¹		
Anilin				8.5*10 ³					870 ¹		
Chloranilin				1.6*10 ⁴					1000 ¹		
Phenol				2.3*10 ⁴					880 ¹		
Atrazin				2.0*10 ⁴					1300 ¹		
DEHP				2.5*10 ⁴					1800 ¹		

Anmerkungen:

Bei chemisch reaktiven Gasen wie SO₂, H₂S und Pentachlorbenzol wurde die physikalische Loeslichkeit angegeben. Die Loeslichkeiten in Meerwasser liegen zwischen 10 und 30% niedriger als die in reinem Wasser, abhaengig von der Temperatur und dem Spurenstoff.

¹ Abschaetzung der Schmidtzahl ueber: $Sc = (M / M(CO_2))^{1/4} * Sc(CO_2)$

Quellen: D'Ans-Lax, Taschenbuch fuer Chemiker und Physiker, Band 1 1967
Kloepffer et al. (1979)
Jaehne (1980)

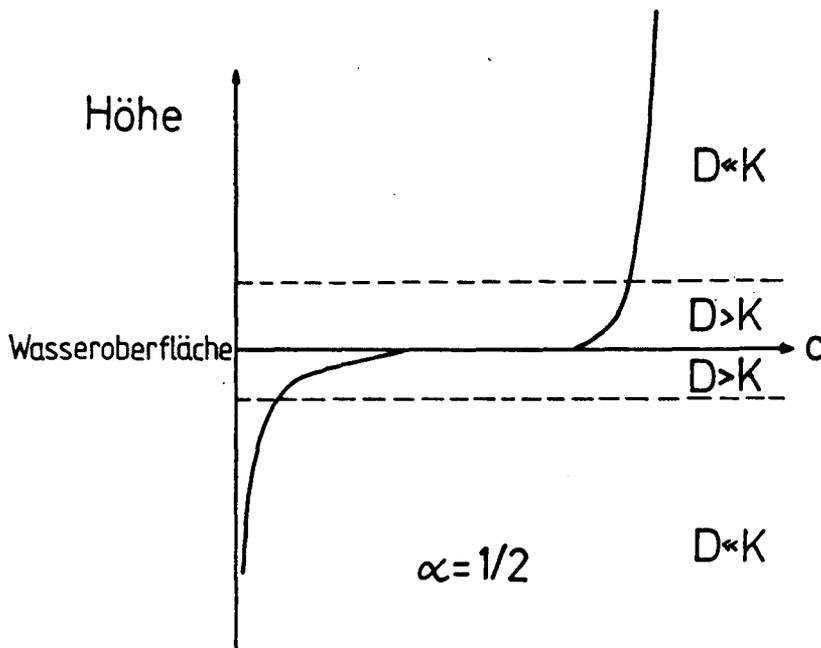


Bild 1: Stofftransport über die Wasseroberfläche. Die Löslichkeit α ist zu 0,5 angenommen. Angedeutet sind die Grenzschichten beiderseits der Wasseroberfläche, in denen die molekulare Diffusionskonstante D die turbulente K übertrifft.

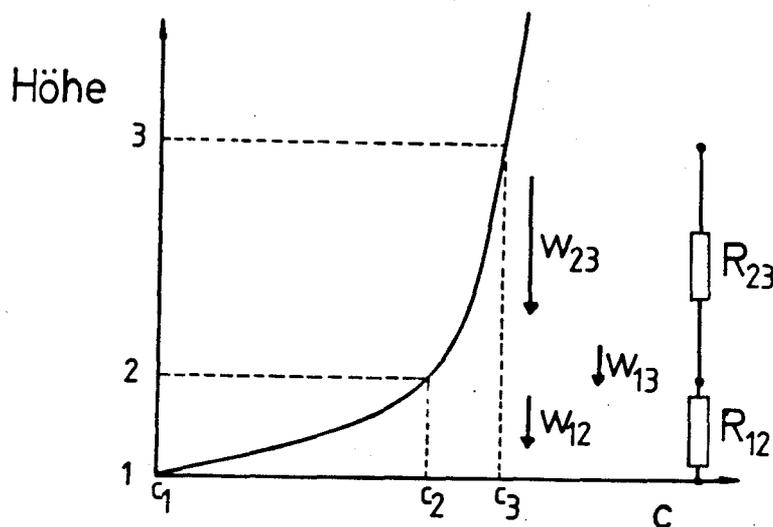


Bild 2: Zur Definition und Addition von Transfervgeschwindigkeiten. Dargestellt ist auch die elektrische Analogie.

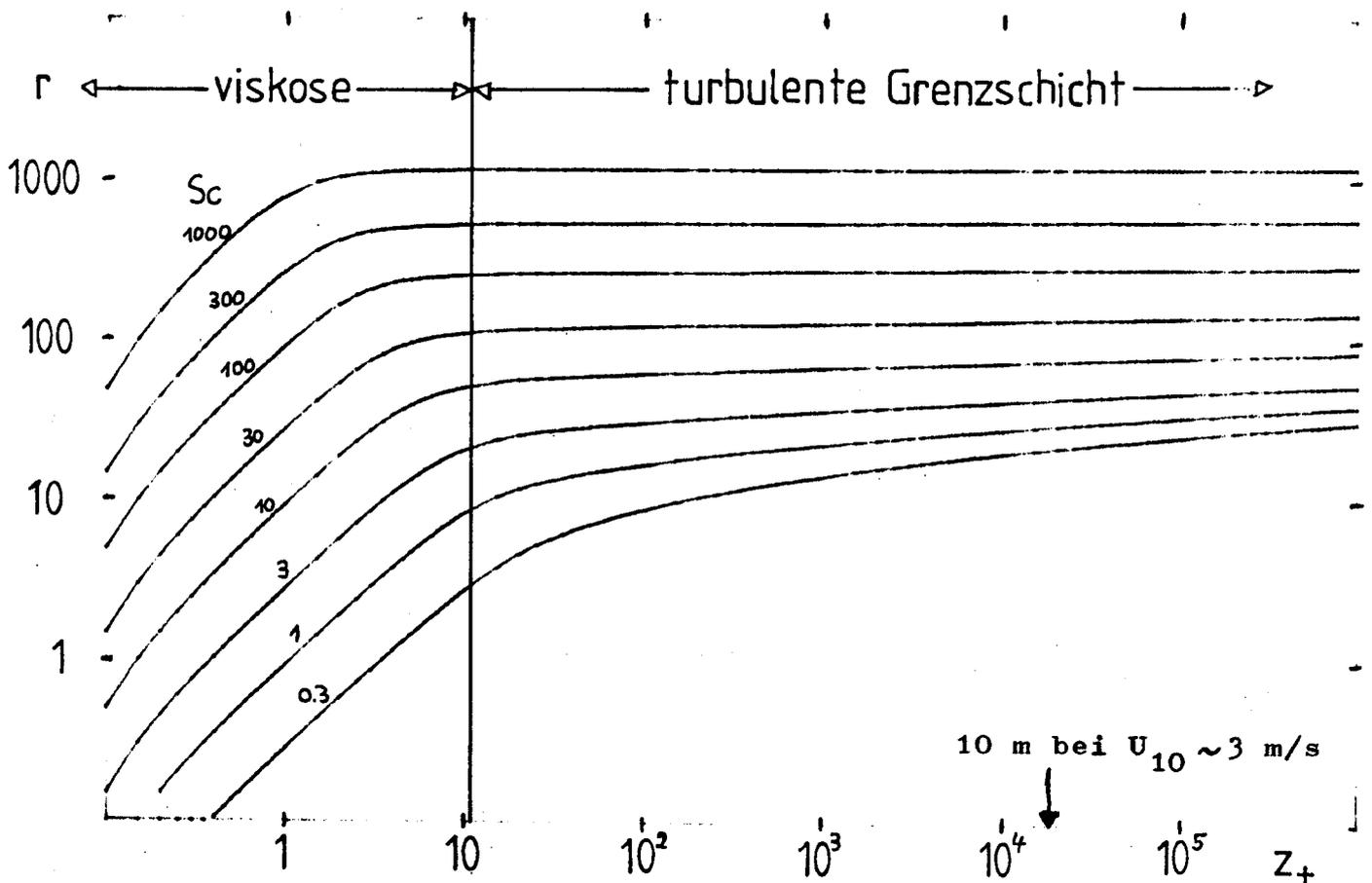
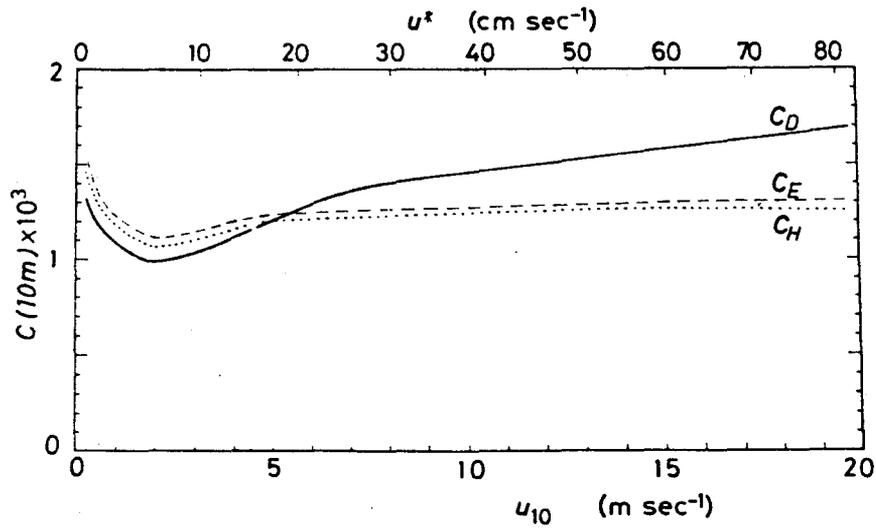
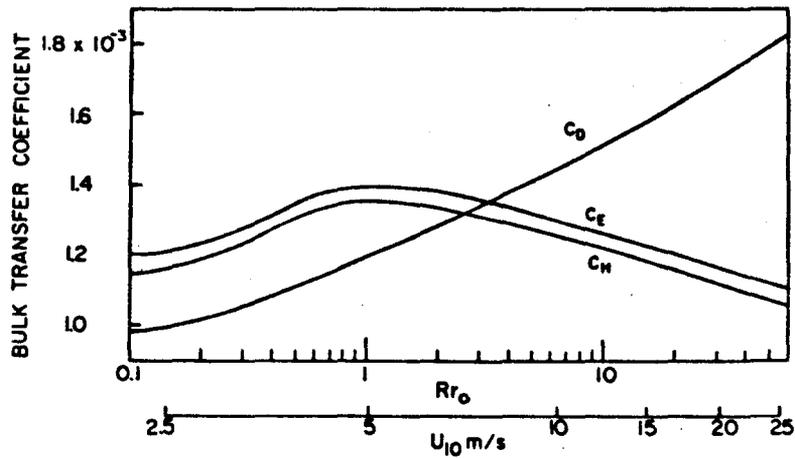


Bild 5: Dimensionsloser Transferwiderstand $r = u_*/w$ als Funktion der dimensionslosen Höhe $z_+ = \frac{u_* \cdot z}{\nu}$ für verschiedene Schmidtzahlen $Sc = \frac{\nu}{D}$ bei glatter Wasseroberfläche. Mit steigender Schmidtzahl verschiebt sich der Transferwiderstand immer näher an die Grenzfläche, bis er schließlich ganz innerhalb der viskosen Grenzschicht liegt. Gleichzeitig nimmt damit der Einfluß der Schmidtzahl auf den Gesamtwiderstand bis zur Meßhöhe zu von $r \sim Sc^{0,2-0,3}$ ($Sc=0,6$) auf $r \sim Sc^{2/3}$ ($Sc > 100$).



(a)



(b)

FIG. 9. Bulk transfer coefficients at neutral condition versus Rr and U_{10} evaluated from the present model.

Bild 6: Transferkoeffizienten für Impuls, Wärme und Wasserdampf bei neutraler Schichtung nach den Modellen von Kondo (1975) (a) und Liu, Katsaros und Businger (1979) (b).

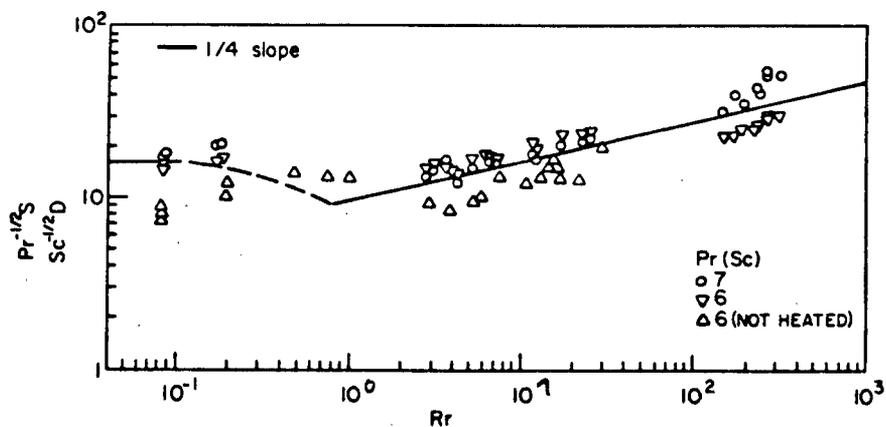


FIG. 5. As in Fig. 3 except for comparison with measurements over wind generated waves by Mangarella *et al.* (1973).

Bild 7: Dimensionsloser Transportwiderstand durch die viskose Grenzschicht als Funktion der Oberflächenrauigkeit. Vergleich von Windkanalmessungen (Mangarella 1973) mit dem Oberflächenerneuerungsmodell (Abb. aus Liu, Katsaros und Businger 1979).

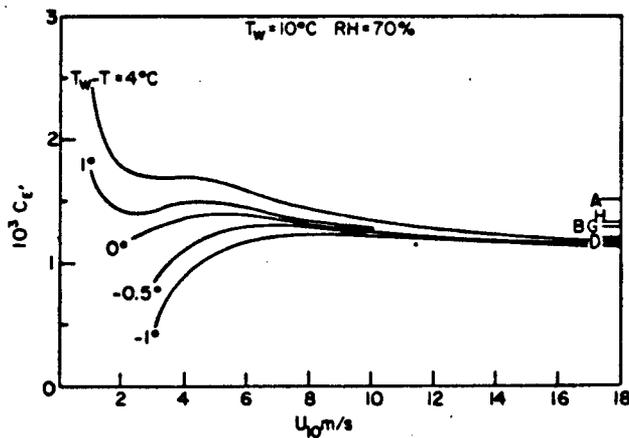
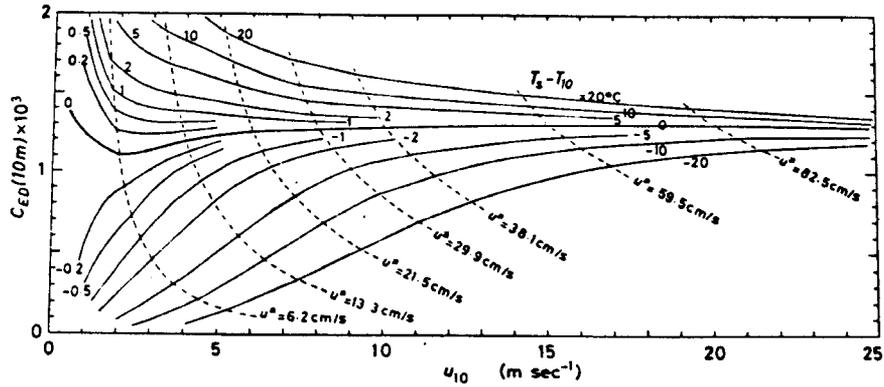
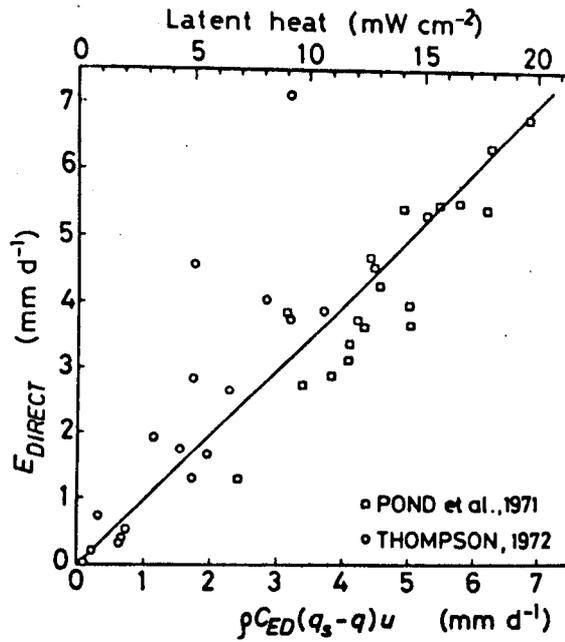


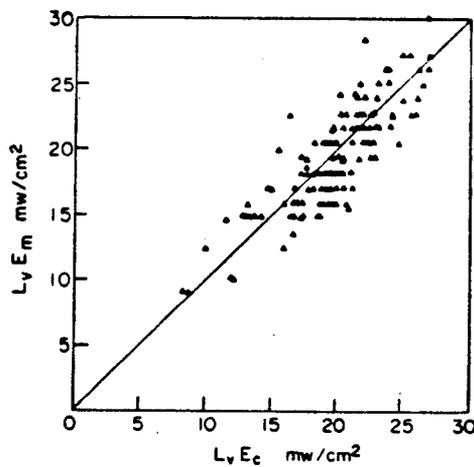
FIG. 14. C_E versus U_{10} evaluated from the present model compared with the results of other studies (symbols are listed in Table 3).

Bild 8: Transferkoeffizient für Wasserdampf ($z \approx 10 \text{ m}$) nach den Modellen von Kondo (1975) und Liu, Katsaros und Businger (1979). Parameter sind die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe und die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Luft.



(a)

(b)



(b)

Bild 9: Vergleich von experimentell bestimmten (y-Achse) und theoretisch berechneten Flußraten (x-Achse) (nach den Modellen aus Bild 8) für Wasserdampf.
 a) aus Kondo (1975)
 b) aus Liu, Katsaros und Businger (1979)

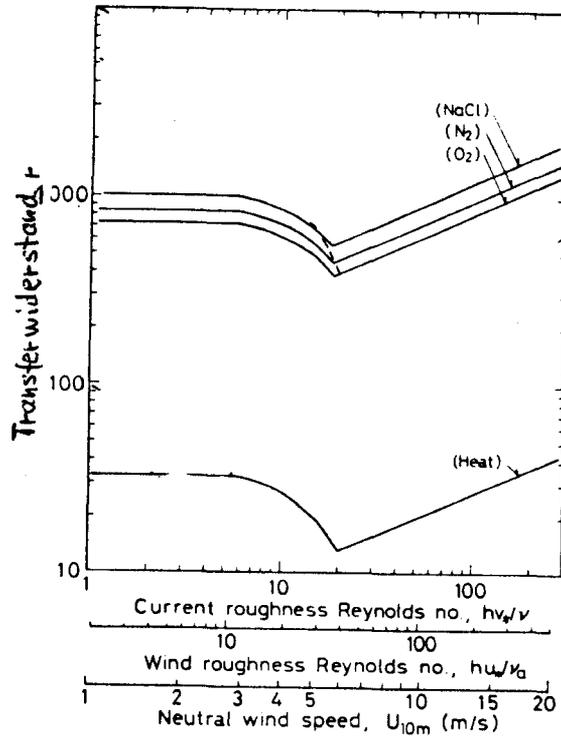


Bild 10: Transfergeschwindigkeit für Gase und Wärme im Wasser unter Berücksichtigung der Rauigkeit analog zu den luftseitig verwendeten Modellen (Kondo 1976).

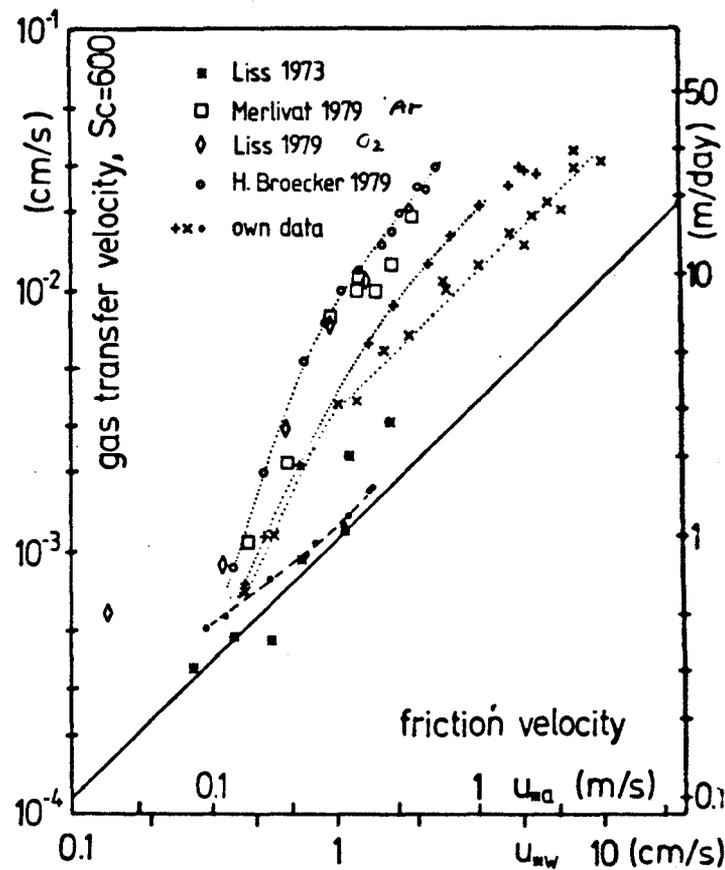


Bild 11: Zusammenfassung neuerer Windkanalmessungen zum Gasaustausch in doppeltlogarithmischer Darstellung: Transfervelocity w gegen Schubspannungsgeschwindigkeit u_* . Die Austauschraten wurden mit Hilfe der $Sc^{1/2}$ -Abhängigkeit auf $Sc=600$ (CO_2 bei $20^\circ C$) korrigiert. Die Messungen wurden an folgenden Windkanälen durchgeführt:

Liss 1973: 4,5 m lang, 0,3 m breit, 0,1 m tief
 Merlivat 1980 8 m lang, 0,6 m breit, 0,3 m tief
 und Liss 1980: (kleiner Windkanal des IMST Marseille)
 Broecker 1979: 18 m lang, 1 m breit, 0,5 m tief
 (SFB 94 Meeresforschung Hamburg)

Die eigenen Messungen (Jähne 1980) wurden an einem kleinen ringförmigen Windkanal (Wasserrinne 0,1 m x 0,1 m Querschnitt, 0,4 m innerer Radius) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- keine Wellen
- x Wellen bei unbegrenztem Fetch
- + Simulation eines linearen Wind/Wasserkanals mit kurzem Fetch durch Unterteilung der Wasserrinne.

Eingezeichnet ist auch die theoretische Beziehung für eine glatte Wasseroberfläche.

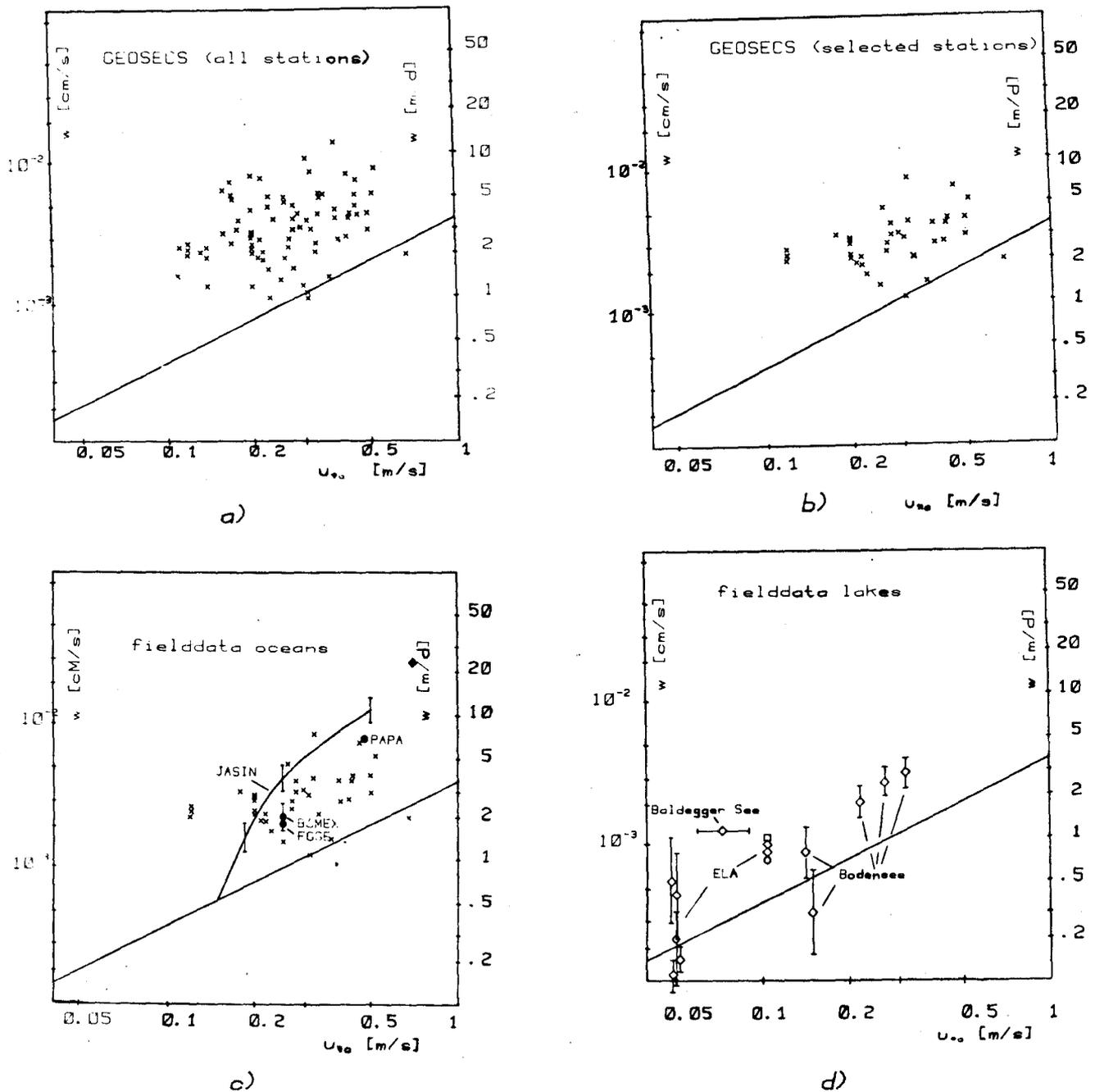


Bild 12: Zusammenstellung von Feldmessungen zum Gasaustausch. Die Austauschraten wurden auf eine Schmidtzahl von 600 (CO_2 bei 20°C) korrigiert mit $w = w_g \cdot \text{Sc}^{1/2} / 600^{1/2}$. Die Schubspannungsgeschwindigkeit u_{*a} wurde nach $(u_{*a}/U)^2 = (0,8 + 0,065 \cdot U) \cdot 10^{-3}$ (Wu, 1980) aus der Windgeschwindigkeit berechnet. a) Alle GEOSECS-Stationen. b) ausgewählte GEOSECS-Stationen (Konstante Windgeschwindigkeit 48 Stunden vor Probenahme) c) Zusammenstellung Ozean-Werte d) Zusammenstellung Binnensee, nähere Erläuterungen im Text; durchgezogene Linie: Theorie glatter Fall (Deacon, 1977).

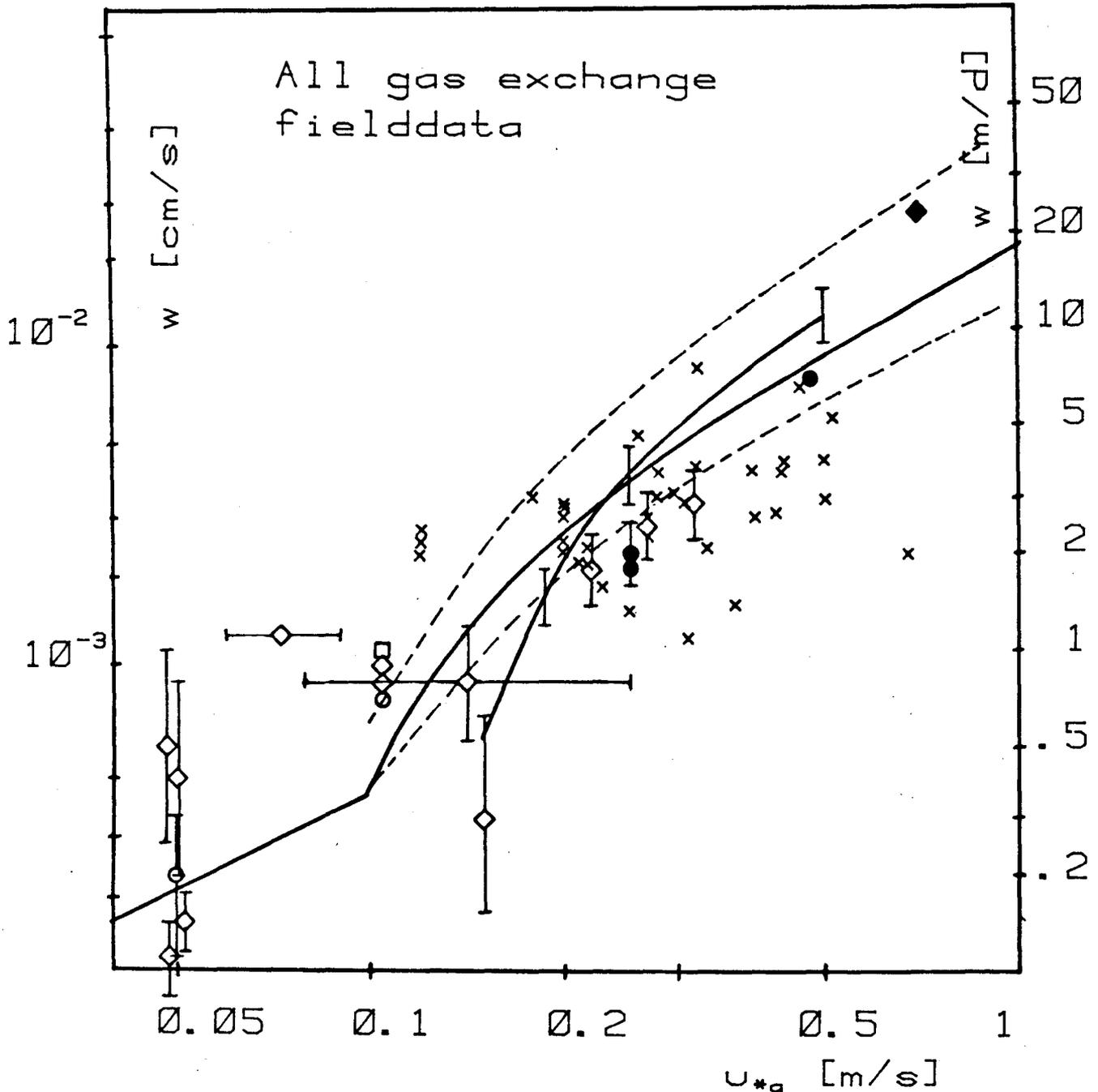


Bild 13: Zusammenfassung aller Felddaten zum Gasaustausch (vgl. dazu auch Bild 12). Das Bild enthält weiterhin: obere/untere gestrichelte Linie: Gasaustauschraten in linearem/ringförmigem Wind-Wasser-Kanal (vgl. Bild 11); durchgezogene Linie: vorgeschlagene semiempirische Parametrisierungskurve für Abhängigkeit der Austauschrate von der Schubspannungsgeschwindigkeit (20).

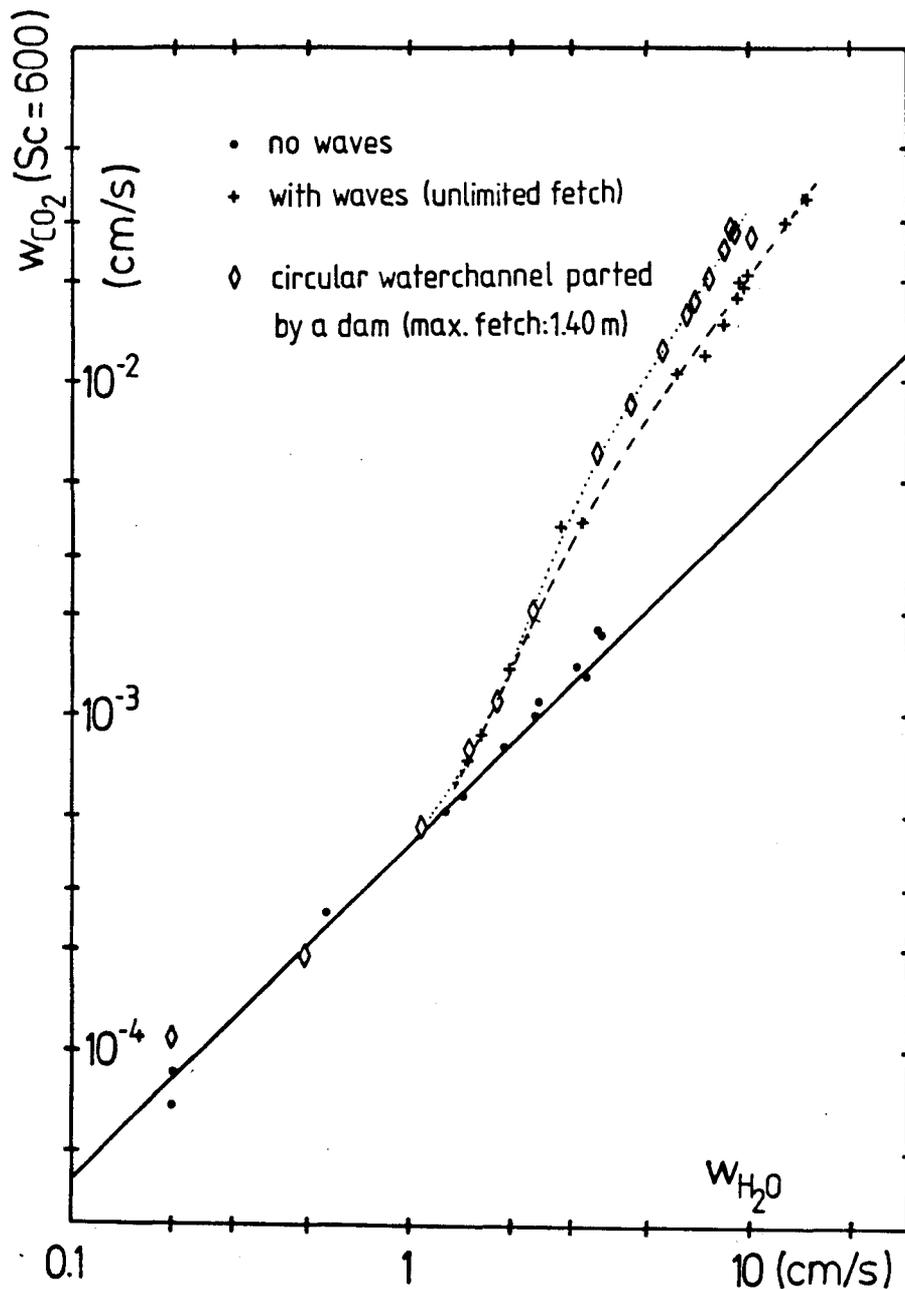


Bild 14: Die Auftragung der luftseitig kontrollierten Verdunstungsrate ($z=7,5$ cm) gegen die Gasaustauschrate von CO_2 demonstriert den unterschiedlichen Einfluß der Wellen auf den wasserseitigen bzw. luftseitigen Austausch. Die durchgezogene Linie stellt die theoretische Beziehung für eine glatte Wasseroberfläche dar. (Messungen an einem ringförmigen Wind-Wasser-Kanal, Jähne 1980).

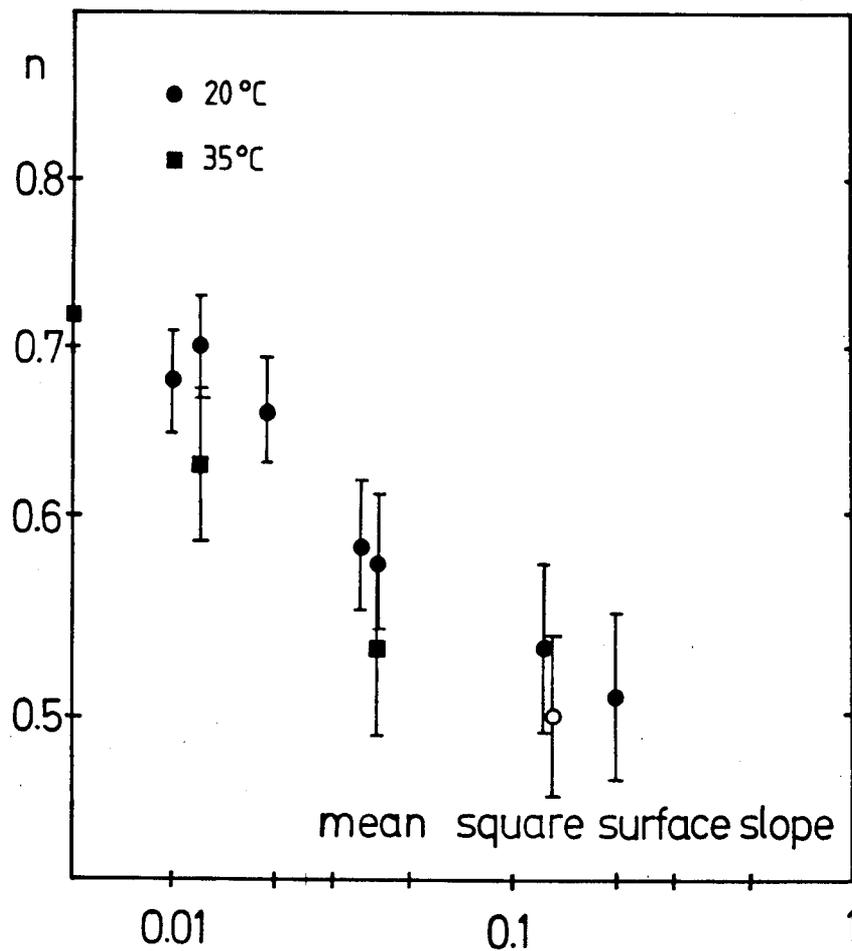


Bild 15: Exponent der Schmidtzahlabhängigkeit des wasserseitigen Stofftransports als Funktion der mittleren quadratischen Neigung der Wellen, berechnet aus den Transfargeschwindigkeiten für Wärme im Wasser und CO₂ (ausgefüllte Punkte) und der Isotopentrennung beim CO₂-Gasaustausch (unausgefüllter Punkt).

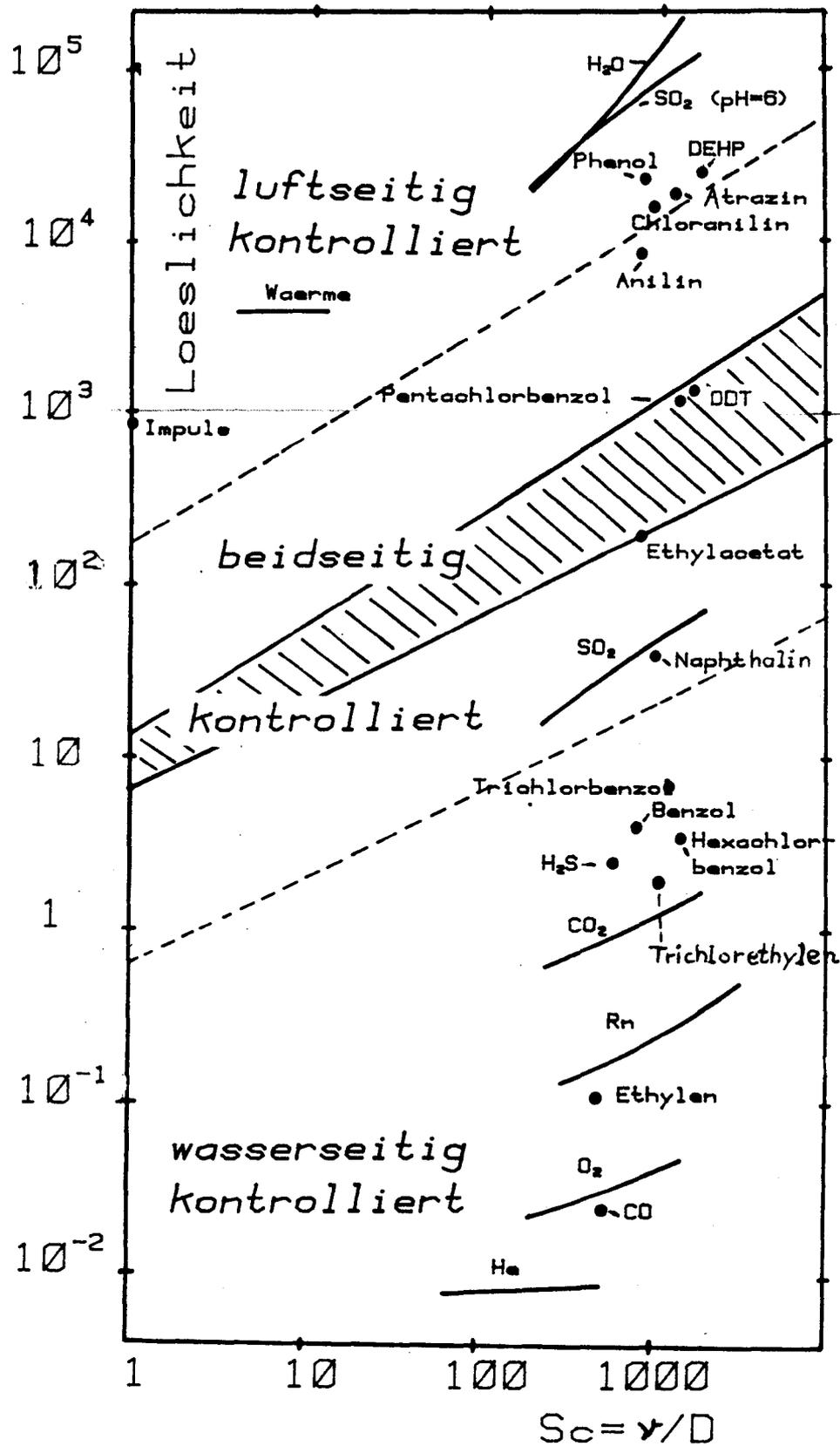


Bild 16: Doppeltlogarithmische Auftragung der Löslichkeit gegen die Schmidtzahl $Sc_w = \nu_w/D_w$. Eingetragen sind eine Reihe Spurenstoffe und die Bereiche, die luft-, wasser- oder beidseitig kontrolliert sind. Mit Ausnahme von SO_2 bei pH=6 sind die physikalischen Löslichkeiten eingetragen.

Literatur

- Anderson, R.J.; Smith, S.D.: Evaporation Coefficient for the Sea Surface from Eddy Flux Measurements. J. Geo. Res. 86 449-456 (1981)
- Broecker, W.S.; Peng, T.H.: Gas exchange rates between air and sea. Tellus 26 22 (1974)
- Broecker, W.S., et al.: Gas exchange rate measurements in natural systems. Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange, Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 "Meeresforschung", Heft Nr. 17, Universität Hamburg (1980)
- Broecker, H.C.; Petermann, J.; Siems, W.: The influence of wind on CO₂-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. J. Mar. Res., 36 595-610 (1978)
- Broecker, H.: Dieser Bericht (1981)
- Broecker, W.; Peng, T.H.: The vertical distribution of Radon in the BOMEX area. Earth a. Plan. Sci. L. 11 99-108 (1971)
- Brutsaert, W.: The roughness length for water vapour, sensible heat and other scalars. J. Atmos. Sci. 32 2028-2031 (1975)
- Coantic, M.: Mass transfer across the ocean-air interface: small scale hydrodynamic and aerodynamic mechanisms. Phys. Chem. Hydrodyn. 1 249-279 (1980)
- Danckwerts, P.V.: Gas-liquid reactions. New York: Mc Graw-Hill (1970)
- Deacon, E.L.: Gas transfer to and across an air-water interface. Tellus 29 363-374 (1977)
- Deacon, E.L.: Sea-air gas transfer: the wind speed dependence. Boundary-Layer Met. 21 31-37 (1980)
- Downing, A.L.; Truesdale, G.A.: Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. J. appl. Chem. 5 570-581 (1955)
- Eigen, M.; Kustin, K.; Maass, G.: Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO₂ in wässriger Lösung. Phys. Chemie Neue Folge 30 130-136 (1961)
- Emerson, S.; Broecker, W.S.; Schindler, W.: Gas-exchange rates in a small lake as determined by the Radon method. J. Fish. Res. Board Can. 30 1475-1484 (1973)

- Emerson, S.: Gas exchange rates in small Canadian shield lakes. *Limn. a. Ocean.* 20 754-761 (1975)
- Fischer, K.H.: Aufbau eines ^3He -Meßsystems und limnologische Anwendung der ^3He -Methode. Diss. Universität Heidelberg (1980)
- Francey, R.J.; Garret, J.R.: Eddy flux measurements over the ocean and related transfer coefficients. *Boundary-Layer Met.* 2 153-166 (1978)
- Garret, J.R.; Hyson, P.: Vertical fluxes of momentum, sensible heat and water vapour during the air mass transformation experiment (AMTEX). *J. Meteorol. Soc. Jpn.* 53 149-160 (1975)
- Hasse, L.; Liss, P.S.: Gas exchange across the air-sea interface. *Tellus* 32 470-481 (1980)
- Hoover, T.E.; Berkshire, D.C.: Effects of hydration on CO_2 -exchange across an air-water interface. *J. G. R.* 74 456 (1969)
- Imboden, D.M.; Fischer, K.H.; Joller, T.; Lemnin, U.; Weiss, W.: Lake mixing and tropic state. *Verh. Int. Ver. Limn.* 21 115-119 (1981)
- Jähne, B.; Münnich, K.O.; Siegenthaler, U.: Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus* 31 321-329 (1979)
- Jähne, B.; Münnich, K.O.: Momentum induced gas exchange through a smooth water surface; models and experimental results from linear and circular wind-water tunnels. Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange; *Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 "Meeresforschung"*, Heft Nr. 17. Universität Hamburg (1980)
- Jähne, B.: Zur Parametrisierung des Gasaustausches mit Hilfe von Laborexperimenten. Diss., Institut für Umweltp Physik, Universität Heidelberg (1980)
- Kanwisher, J.: On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep-Sea Res.* 10 195-207 (1963)
- Katsaros, K.B.; Liu, W.T.; Businger, J.A.; Tillmann, J.E.: Heat transport and thermal structure in the interfacial boundary layer measured in an open tank of water in turbulent free convection. *J. Fluid. Mech.* 83 311-335 (1977)
- Kern, D.M.: The hydration of CO_2 . *J. Chem. Education* 37 14-23 (1960)

- Kitaigorodsky, S.A.; Volkov, Y.A.: On the roughness parameter of the sea surface and the calculation of momentum flux in the near water layer of the atmosphere. *Izv. Akad. Sci. USSR, Atmos. Oceanic. Phys.* 1 (12) 1317-1336 (1965)
- Klöpffer, W., et al.: Merkblätter über Referenzchemikalien. Battelle-Institut e.V., Frankfurt, (August 1979)
- Kondo, J.; Fujinawa, Y.; Naito, G.: High-frequency components of ocean waves and their relation to the aerodynamic roughness. *J. Phys. Ocean.* 3 197-202 (1973)
- Kondo, J.: Air-sea bulk transfer coefficients in diabatic conditions. *Bound. Lay. Meteor.* 9 91-112 (1975)
- Kondo, J.: Parametrization of turbulent transport in the top meter of the ocean. *J. Phys. Ocean.* 6 712-720 (1976)
- Kromer, B.: Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean-Feldmessungen mit der Radonmethode. Diss. Institut für Umweltp Physik, Universität Heidelberg (1959)
- Kromer, B.; Roether, W.: Wind dependence of gas exchange determined in field experiments with the radon method. In: *Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange, Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 "Meeresforschung", Heft Nr. 17, Universität Hamburg* (1980)
- Liss, P.S.: Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-Sea Res.* 20 221-238 (1973)
- Liss, P.S.: persönliche Mitteilung (1980)
- Liu, W.T.; Katsaros, K.B.; Businger, J.A.: Bulk parametrization of air-sea exchanges of heat and water-vapour including the molecular constraints at the interface. *J. Atmos. Sci.* 36 1722-1735 (1979)
- McIntyre, F.: Enhancement of gas transfer by interfacial ripples. *Phys. of Fluids* 14 1596-1604 (1971)
- Merlivat, L.; Coantic, M.: Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method. *J. G. R.* 80 3455 (1975)
- Merlivat, L.: Study of gas exchange in a wind tunnel. In: *Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange, Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 "Meeresforschung", Heft Nr. 17, Universität Hamburg* (1979)
- Monin, A.S.; Yaglom, A.M.: *Statistical Fluid Mechanics, Vol 1; Cambridge: The MIT Press, 2. Auflage* (1973)

- Mühleisen, R.: Starkwinde an und auf dem Bodensee.
Meteorol. Rundschau 30 15-22 (1977)
- Münnich, K.O.; Roether, W.: Transfer of bomb ^{14}C and Tritium from the atmosphere to the ocean. Internal mixing of the oceans on the basis of Tritium and ^{14}C Profiles. In: Radioactive Dating and Methods of Low Level Counting. Proceeding of IAEA - ICSU Symposium. Int. Atomic Agency Vienna, 92, (1967)
- Münnich, K.O.; Flothmann, D.: Gas exchange in relation to other air-sea interaction phenomena. SCOR Workshop on air/sea transport. (1975)
- Peng, T.H., et al.: Radon evasion rates in the Atlantic and the Pacific Oceans as determined during the Geosecs Program. J. G. Res. 84 2471-2486 (1974)
- Peng, T.H., et al.: Surface Radon Measurements in the North Pacific Ocean Station PAPA. J. G. Res. 79 1772-1780 (1974)
- Quinn, J.A.; Otto, N.C.: Carbon dioxide exchange at the air-sea interface. J.G. Res. 76 1539 (1971)
- Sheppard, P.A.: Transfer across the earth's surface and through the air above. Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 84 205 (1958)
- Siems, W., Diss. Universität Hamburg (1980)
- Sverdrup, P.A.: Evaporation from the Oceans. Compendium of Meteorology. Am. Met. Soc. Boston, Mass., (1951)
- Togersen, T.: Limnologic Studies using the Tritium-Helium 3 Tracer Pair: A Survey Evaluation of the method. Thesis, Columbia University (1977)
- Tschiersch, J.: Messung von Wellen mit optischen Methoden im Hinblick auf den Gasaustausch. Diss., Institut für Umweltp Physik Universität Heidelberg, (1980)
- Vogt, H.J.: Isotopentrennung bei der Verdunstung von Wasser. Staatsexamensarbeit Institut für Umweltp Physik, Universität Heidelberg (1976)
- Weiss, W.; Jenkins, W.J.; Fischer, K.H.: Field determination of gas exchange with the Tritium/Helium-3 method. In: Symposium on Capillary Waves and Gas Exchange, Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 94 "Meeresforschung", Heft Nr. 17, Universität Hamburg (1980)

Witting, J.: Effects of plane progressive irrotational waves on the thermal boundary layers. J. Fluid Mech. 50 321-334 (1971)

Wu, J.: Wind-Stress Coefficients over Sea Surface near Neutral Conditions - A Revisit. J. of Phys. Oceanography 10 727-740 (1980)