





Räumliche und jahreszeitliche Verteilung von  
OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen  
in der Troposphäre über Europa

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von  
Eric Regelin  
geboren in Trier

Mainz 2011

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 31. August 2011





## I. Kurzbeschreibung

Durch geologische Prozesse freigesetzte sowie biogen und anthropogen emittierte Gase werden hauptsächlich von der untersten Atmosphärenschicht, der Troposphäre, aufgenommen und abgebaut. Durch in die Troposphäre einfallende solare Strahlung wird ein Abbau des Großteils der emittierten Spurengase durch reaktive Radikale initiiert. Der wichtigste Vertreter dieser reaktiven Radikale in der Troposphäre ist das Hydroxylradikal (OH-Radikal), welches im schnellen Gleichgewicht mit Hydroperoxyradikalen (HO<sub>2</sub>-Radikal) vorliegt, sodass die Summe aus OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen oft als HO<sub>x</sub> zusammengefasst wird. HO<sub>x</sub>-Radikale bilden tagsüber den Hauptteil der Oxidationskapazität der Troposphäre und sind somit verantwortlich für den oxidativen Abbau vieler, auch chemisch und photolytisch stabiler, Spurengase. Daher wird die Oxidationskapazität als Selbstreinigungskraft der Troposphäre verstanden.

Im Rahmen meiner Arbeit wurde die wissenschaftliche Fragestellung auf die Oxidationskapazität der Troposphäre über Europa fokussiert. Die Höhen- und Breitenverteilung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse und ihre jahreszeitliche Variation wurde während der flugzeuggestützten HOOVER-Kampagnen (HOOVER 1 & 2) charakterisiert, wobei ein Fokus auf der oberen Troposphäre lag. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die einfallende Strahlung, die Variation von HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen (wie z. B. Ozon) und die Variation von Substanzen, die das HO<sub>x</sub>-Gleichgewicht beeinflussen (z. B. Stickstoffmonoxid), auf das HO<sub>x</sub>-Budget haben.

Es wird beispielhaft für den Höhenbereich zwischen 8 und 9.5 km gezeigt, dass die Oxidationskapazität in der oberen Troposphäre des Sommers im Vergleich zu der des Herbstes aufgrund von einer verstärkten HO<sub>2</sub>-Zyklisierung im Mittel deutlich erhöht ist (500 %).

Durch konvektiven Transport werden im Sommer - im Gegensatz zum Herbst - regelmäßig Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre eingemischt. Daher wurden der konvektive Luftmassentransport und der Einfluss der eingemischten Spurengase auf die Oxidationskapazität der oberen Troposphäre anhand eines konvektiven Elements über Südostdeutschland untersucht. Wie in dieser Arbeit berichtet wird, wurden in den Luftmassen der Ausströmregion mit bis zu 3.5 pmol/mol (Maximum 10 s-Mittelwert) sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse gefunden, die aus der HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO gebildet wurden. Das modellierte HO<sub>x</sub>-Budget zeigt, dass die HO<sub>x</sub>-Chemie - unter den beobachteten Bedingungen in der Ausströmregion - durch HO<sub>x</sub>-Zyklisierungsreaktionen beherrscht wird.

Die gemessenen OH-Mischungsverhältnisse in der Ausströmregion liegen etwa um einen Faktor fünf höher, als die während dieses Fluges in der konvektiv unbeeinflussten oberen Troposphäre gemessenen OH-Mischungsverhältnisse. Am Beispiel der NO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>-Lebensdauer wird ein schnellerer Abbau von Spurengasen aufgrund der erhöhten Oxidationskapazität nachgewiesen. Aus der NO<sub>2</sub>-Lebensdauer wird abgeschätzt, wie lange die Oxidationskapazität aufgrund des konvektiven Transports von NO<sub>x</sub> in den Luftmassen des Ausströmgebietes erhöht ist.

Die während den Kampagnen durchgeführten Messungen wurden genutzt, um Modellberechnungen des vertikalen HO<sub>x</sub>-Budgets (über Südschweden) und des meridionalen HO<sub>x</sub>-Budgets zwischen Nordeuropa und Korsika durchzuführen. Es wurde gezeigt, dass das Modell die OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Allgemeinen gut reproduziert (Modell/Messung: OH im Sommer 94 %, HO<sub>2</sub> im Sommer 93 % im Herbst 95 %), wohingegen die vergleichsweise kleinen OH-Mischungsverhältnisse im Herbst - aufgrund von einer überschätzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abhängigen OH-Produktion - stark überschätzt wurden (Modell/Messung: 147 %).

Zur Charakterisierung der Oxidationskapazität innerhalb der planetaren Grenzschicht wurden die DOMINO-Kampagnen durchgeführt. Dabei wurde die Zusammensetzung unterschiedlicher Luftmassen untersucht, die aus verschiedenen Herkunftsorten zum Messort transportiert wurden und aufgrund ihres Ursprungs kaum prozessierte bis prozessierte anthropogen emit-

tierte Spurengase enthielten. Zusätzlich enthielt ein Teil der Luftmassen biogen emittierte Spurengase. Komplementäre Messungen ermöglichen die Berechnung der totalen OH-Produktion und den Vergleich mit den bekannten OH-Quellen. Der Vergleich zeigt, dass offenbar wichtige OH-Produktionskanäle durch die gemessenen Spurengase oder die durchgeführten Berechnungen nicht abgebildet werden. Es wird gezeigt, dass die Stärke der unbekannteren OH-Quellen, vor allem unter niedrigen NO-Bedingungen, groß ist und mit den Isopren-, RO<sub>2</sub>- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen korreliert.

## Abstract

The lowest of the Earth's atmosphere layer - the troposphere – accumulates and removes most of the emitted trace gases from geological, biogenic, and anthropogenic sources. Solar radiation forces a decay of most of the trace gases in the troposphere, since reactive radicals are formed photolytically. The most important reactive radical is the hydroxyl radical (OH radical), which is in fast equilibrium with hydroperoxy radicals (HO<sub>2</sub> radical). OH and HO<sub>2</sub> radicals are usually referred to as HO<sub>x</sub>. HO<sub>x</sub> radicals make up the main fraction of the oxidation capacity of the troposphere. They are responsible for the oxidative decay of even chemically and photolytically stable trace gases. Hence, the oxidation capacity can be understood as the tropospheric selfcleansing capacity.

The scientific focus of this work is given to the oxidation capacity of the troposphere over Europe. The vertical and latitudinal distribution of the OH and HO<sub>2</sub> mixing ratios and the inter-seasonal variation was characterised during the HOOVER campaigns (HOOVER 1 & 2), particularly with regard to the upper troposphere. Further attention was given to the effect of varying irradiance, HO<sub>x</sub> precursors (e.g. ozone) and to species which are affecting the ratio (e.g. nitrogen monoxide) between OH and HO<sub>2</sub>.

In summertime an enhanced oxidation capacity due to a higher cycling of HO<sub>2</sub> (500 %) compared to the fall observations was shown to be representative in an altitude range of 8 km to 9.5 km. Contrary to the fall, convective transport frequently mixes air masses from the boundary layer into the upper troposphere in summer. Thus, the convective transport of air masses and its influence on the entrained trace gases on the oxidation capacity has been investigated. This work reports that very high observed OH mixing ratios of up to 3.5 pmol/mol (maximum 10 s-mean) have been formed by enhanced conversion rates of HO<sub>2</sub> in the air masses of the outflow region. The model calculations show that HO<sub>x</sub> cycling is dominating the HO<sub>x</sub> budget in the air masses of the outflow.

The observed OH mixing ratios are approximately five times higher than observed in the convectively unaffected air masses in the upper troposphere during this flight. Due to this high oxidation capacity reduced life times of NO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were shown, which is exemplary for an accelerated decay of trace gases. From the NO<sub>2</sub> lifetime an estimate of the time is made in which the oxidation capacity of the air masses in the outflow region is enhanced due to convective transport of NO<sub>x</sub>.

The observations have been used to calculate the vertical HO<sub>x</sub> profile and budget (southern Sweden) and the latitudinal HO<sub>x</sub> budget between Corsica and northern Scandinavia. It is shown, that the model reproduces the observed OH and HO<sub>2</sub> mixing ratios generally well (model/observation: OH in summer 94 %, HO<sub>2</sub> in summer 93 % in fall 95 %). However, under fall conditions the comparatively low OH mixing ratios are strongly overestimated (model/observation: 147 %). This is very likely due to overestimated mixing ratios of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A characterisation of the oxidation capacity within the planetary boundary layer was performed within to the DOMINO campaigns. The trace gas distribution of air masses with different origins was analysed. Dependent of the origin and the transportation time of these air masses a wide range of partly processed and processed anthropogenic and biogenic trace



gases had been observed. Complementary measurements enable the calculation of the total OH production rate. A comparison to known OH sources showed an obvious lack of OH formation, which could not be explained by the OH production from the observed trace gases. In this work it is shown, that the unknown OH production occurs under low NO conditions and correlates with the isoprene and RO<sub>2</sub> mixing ratios.

## II. Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzbeschreibung	i
II.	Inhaltsverzeichnis	iv
III.	Abbildungsverzeichnis	vi
IV.	Abkürzungen	ix
1.	Atmosphäre der Erde	1
1.1.	Aufbau der Atmosphäre	1
1.2.	Selbstreinigungskraft der Atmosphäre	4
1.3.	Konvektion und Wolken	5
1.4.	Troposphärische HO <sub>x</sub> -Chemie	6
1.4.1.	HO <sub>x</sub> -Produktion	7
1.4.2.	HO <sub>x</sub> -Zyklisierung	8
1.4.3.	HO <sub>x</sub> -Senken	8
1.4.4.	HO <sub>x</sub> -Rezyklisierung	9
1.4.5.	OH-Rezyklisierungswahrscheinlichkeit und langfristige OH-Trends	13
1.4.6.	Modelle und ihre Chemie	15
2.	HO <sub>x</sub> -Messinstrument HORUS	19
2.1.	Methoden zur Messung von OH-Radikalen	19
2.2.	Methoden zur Messung von HO <sub>2</sub> -Radikalen	27
2.3.	Methoden zur Kalibration der HO <sub>x</sub> -Radikalmessung	30
2.3.1.	Wasserdampfphotolyse	30
2.3.2.	Aktinischer Fluss der Hg-Dampflampe	33
2.3.3.	Ozon-Alken-Reaktion	35
2.4.	HORUS	37
2.4.1.	Allgemeine Spezifikation HORUS	37
2.4.2.	Modifikation von HORUS für den Learjet	40
2.4.3.	Modifikation von HORUS für die DOMINO Bodenkampagne	42
2.4.4.	Kalibration HORUS	43
2.4.5.	Weitere Instrumententests	50
3.	Feldkampagnen	53
3.1.	HOOVER-Messkampagnen	53
3.1.1.	Wissenschaftliche Fragestellung	53
3.1.2.	Rahmenbedingungen	54
3.1.3.	Instrumentierung	56
3.1.4.	Vertikale Spurengasverteilung	58
3.1.5.	Meridionale Spurengasverteilung	61
3.1.6.	Datensatz zur Modellierung des HO <sub>x</sub> -Budgets	68
3.1.7.	Modell-Sensitivität auf HCHO	69
3.1.8.	Modell-Sensitivität auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72
3.1.9.	Vertikale Verteilung des HO <sub>x</sub> -Budgets	74
3.1.10.	Meridionale Verteilung des HO <sub>x</sub> -Budgets	79
3.1.11.	Zusammenfassung und Diskussion	82
3.2.	Fallstudie: Konvektives Element	90
3.2.1.	Wissenschaftliche Fragestellung	90
3.2.2.	Rahmenbedingungen	90
3.2.3.	HO <sub>x</sub> -Messungen und Modellvergleich	93
3.2.4.	Vertikale Spurengasverteilung	98

3.2.5.	Monte Carlo-Simulationen	103
3.2.6.	Zusammenfassung und Diskussion	107
3.3.	DOMINO-Messkampagne	113
3.3.1.	Wissenschaftliche Fragestellung	113
3.3.2.	Rahmenbedingungen	113
3.3.3.	Instrumentierung	117
3.3.4.	HO <sub>x</sub> -Messungen	119
3.3.5.	Einfluss gemessener Spurengase auf die OH/HO <sub>2</sub> -Mischungsverhältnisse	120
3.3.6.	HO <sub>x</sub> -Budget	123
3.3.7.	Zusammenfassung und Diskussion	131
4.	Zusammenfassung und Ausblick	137
5.	Anhang	141
5.1.	Literatur	141
5.2.	Chemischer Reaktionsmechanismus MECCA	152
5.3.	Einführung in die Molekülspektroskopie und ihre Notation	160
6.	curriculum vitae	171

### III. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Mittlere Lebensdauer und räumliche Verteilung ausgewählter Spurengase	2
Abb. 2: Unterteilung der Atmosphäre in verschiedene Schichten	3
Abb. 3: Unterteilung der Troposphäre in zwei Schichten	3
Abb. 4 :Schema der grundlegenden HO <sub>x</sub> -Chemie	6
Abb. 5: OH-Rezyklierung aus Isoprenabbau (Schema 1 nach Peeters et al.)	11
Abb. 6: OH-Rezyklierung aus Isoprenabbau (Schema 2 nach Peeters et al.)	12
Abb. 7: OH-Rezyklierung aus Isoprenabbau (Schema nach Paulot et al.)	13
Abb. 8: Modellvergleich heutiger und vorindustrieller OH-Konzentrationen	14
Abb. 9: Modellvergleich heutiger und vorindustrieller Rezyklierungswahrscheinlichkeit	14
Abb. 10: Vergleich: TUV-Modell mit gemessenen Photolysefrequenzen	18
Abb. 11: Schema der an der Fluoreszenz beteiligten rovibraonischen Übergänge	21
Abb. 12: Absorption und daraus resultierende Streuung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz	22
Abb. 13: Einfluss von Quenching, Wandverlusten und Dichte auf das Fluoreszenzsignal	23
Abb. 14: Schema des zeitlichen Verlaufs der OH-Anregung und der Detektion	23
Abb. 15: Schema ausgewählter rovibronischer Übergänge	25
Abb. 16: Anregungsspektrum des OH-Radikals	26
Abb. 17: Reaktionskaskade von OH mit SO <sub>2</sub> in einem CIMS-Instrument	27
Abb. 18: Schematische Darstellung des HORUS Messinstruments	28
Abb. 19: Schematische Darstellung der Kalibrationseinheit	31
Abb. 20: Schematische Darstellung der N <sub>2</sub> O-Photolysekammer	33
Abb. 21: Schematische Darstellung der Komponenten des Lasersystems	37
Abb. 22: OH-Referenzsignal bei Variation der Anregungswellenlänge	38
Abb. 23: Organigramm der HORUS-Komponenten	39
Abb. 24: Schematisch dargestellter Strahlengang in einer White-Zelle	39
Abb. 25: Schematische Darstellung der Lichtwege in einer Detektionseinheit	39
Abb. 26: Schematische Darstellung des Flügelbehälters und beinhalteter Komponenten	40
Abb. 27: Photo des Flügelbehälters unterhalb des Learjetflügels	40
Abb. 28: Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der Höhe	41
Abb. 29: Photo der Messanordnung von Detektionseinheit, Pumpen- und Lasersystem	42
Abb. 30: Photo der Detektionseinheit ohne Verkleidung	42
Abb. 31: Kalibration des NO-Monitors inklusive Querempfindlichkeit auf N <sub>2</sub> O	43
Abb. 32: Messung des aktinischen Flusses der Quecksilberdampfampe	43
Abb. 33: Empfindlichkeitsmaximum der Bodenkalkulationen	45
Abb. 34: Druckabhängigkeit der Bodenkalkulationen	46
Abb. 35: Geschwindigkeitsfeld im ersten Rohrabschnitt hinter der Einlassdüse	48
Abb. 36: Temperaturabhängigkeit der Kalibration	49
Abb. 37: Auswertung einer nicht druckabhängigen Kalibration	50
Abb. 38: Weitere Instrumententests: Leistungstest	51
Abb. 39: Weitere Instrumententests: Variation der NO-Zugabe	52
Abb. 40: Flugrouten der HOOVER-Kampagne	54
Abb. 41: Typisches Höhenprofil eines HOOVER-Fluges	55
Abb. 42: Anordnung der Messinstrumente im Learjet	56
Abb. 43: Vertikale Verteilung ausgewählter Spurengasmischungsverhältnisse	58
Abb. 44: Vertikale Verteilung des Peroxyd-Verhältnisses	60
Abb. 45: Vertikale Verteilung der OH-Mischungsverhältnisse	61
Abb. 46: Vertikale Verteilung der HO <sub>2</sub> -Mischungsverhältnisse	61

Abb. 47: Korrelation zwischen $J(O^1D)$ und dem OH-Mischungsverhältnis	62
Abb. 48: Vertikale Verteilung der $HO_2$ -Mischungsverhältnisse	63
Abb. 49: Vertikale und meridionale Ozonverteilung	63
Abb. 50: Meridionale OH-Verteilung im Sommer	64
Abb. 51: Meridionale OH-Verteilung im Herbst	64
Abb. 52: Meridionale $HO_2$ -Verteilung im Sommer	64
Abb. 53: Meridionale $HO_2$ -Verteilung im Herbst	64
Abb. 54: Meridionale Verteilung ausgewählter Spurengase in Sommer und Herbst	66
Abb. 55: Meridionale $HO_2$ -Verteilung im Sommer koloriert mit NO	67
Abb. 56: Meridionale $HO_2$ -Verteilung im Herbst koloriert mit NO	67
Abb. 57: Übersicht der vorhandenen Messdaten eines Fluges	68
Abb. 58: Empfindlichkeit des chemischen Mechanismus auf HCHO	69
Abb. 59: Ergebnisse einer Monte Carlo-Simulation	70
Abb. 60: Gemessenen und modellierte OH- und $HO_2$ -Mischungsverhältnisse im Herbst	72
Abb. 61: Gemessenen und modellierte OH- und $HO_2$ -Mischungsverhältnisse im Herbst	73
Abb. 62: Meridionale $H_2O_2$ -Verteilung über den USA	73
Abb. 63: Berechnete Vertikalprofile des OH-Budgets über Südschweden	76
Abb. 64: Berechnete Vertikalprofile des $HO_2$ -Budgets über Südschweden	77
Abb. 65: Berechnete meridionale Verteilung des OH-Budgets über Europa	79
Abb. 66: Berechnete meridionale Verteilung des $HO_2$ -Budgets über Europa	80
Abb. 67: Berechnete meridionale Verteilung der OH- und $HO_2$ -Reaktivität	81
Abb. 68: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten OH-Mischungsverhältnissen	82
Abb. 69: Vertikale der $HO_x$ -Verteilung während INTEX-A und TRACE-P	85
Abb. 70: Vergleich zwischen gemessenen und mit EMAC modellierten $HO_x$ (1)	87
Abb. 71: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten $HO_x$ -Radikalen (2)	88
Abb. 72: Histogramm des Vergleichs von Messung und EMAC	89
Abb. 73: Satellitenbild Europas mit Gewitterwolke, deren konvektiver Luftmassentransport charakterisiert wurde	90
Abb. 74: Schematische Darstellung der Transportdynamik einer Gewitterwolke	91
Abb. 75: OH/ $HO_2$ /NO-Messreihen des ‚Konvektions‘-Flugs	93
Abb. 76: Karte mit der Flugstrecke des ‚Konvektions‘-Flugs	93
Abb. 77: Vergleich zwischen beobachteten und modellierten $HO_x$ -Mischungsverhältnissen	94
Abb. 78: Zeitreihe des OH-Budgets	95
Abb. 79: Zeitreihe des $HO_2$ -Budgets	96
Abb. 80: Vertikale Verteilung ausgewählter Spurengase	99
Abb. 81: Vertikale Verteilung des OH-Budgets	100
Abb. 82: Vertikale Verteilung des $HO_2$ -Budgets	101
Abb. 83: Auswertung der Monte Carlo-Simulation für OH	105
Abb. 84: Auswertung der Monte Carlo-Simulation für $HO_2$	106
Abb. 85: Modellberechnung des $NO_2$ -Abbaus	108
Abb. 86: OH/ $HO_2$ /NO/CO-Messungen TRACE-P	111
Abb. 87: Satellitenbild und Foto des Messstandorts im Süden Spaniens	113
Abb. 88: Einteilung der Windsektoren DOMINO-Kampagne	114
Abb. 89: Beobachtete Windrichtungen am Messstandort (historisch & heute)	115
Abb. 90: Beobachtete meteorologische Parameter	116
Abb. 91: Anordnung der einzelnen Messinstrumente und der Ansaugleitungen bei der DOMINO-Kampagne	117
Abb. 92: Beobachtetes OH, $HO_2$ , $RO_2$ und $J(NO_2)$	119
Abb. 93: Tagesgänge OH, $HO_2$ , NO und $J(O^1D)$	120
Abb. 94: Abhängigkeit der OH-Konz. von der OH-Prod. und der NO-Konz.	121

Abb. 95: Windrosenabbildung der OH-, HO <sub>2</sub> -, RO <sub>2</sub> -, NO-, HCHO- und O <sub>3</sub> -Konz.	_____	122
Abb. 96: Vergleich zwischen berechneter OH-Prod. und 'turn over'-Rate	_____	125
Abb. 97: Vergleich zwischen berechneter OH-Prod. und 'turn over'-Rate nach Sektoren	_	126
Abb. 98: Zeitreihe der Isopren- und Pyrenmessung	_____	126
Abb. 99: Korrelation zwischen der fehlenden OH-Prod. und einigen Spurengasen	_____	127
Abb. 100: Vergleich zwischen fehlender OH-Prod. und einzelnen Produktionsraten (1)	_	128
Abb. 101: Vergleich zwischen fehlender OH-Prod. und einzelnen Produktionsraten (2)	_	129
Abb. 102: Vergleich der durch LIF und CIMS gemessenen OH-Konzentrationen	_____	131
Abb. 103: Identifizierung von troposphärischem und internem OH	_____	132
Abb. 104: Tagesgang des Verhältnisses zwischen troposphärischem und internem OH	_	133
Abb. 105: Vergleich zwischen berechneter OH-Prod. und 'turn over'-Rate (2)	_____	135
Abb. 106: Erläuterungen zur Notation der Termsymbole	_____	165

## IV. Abkürzungen

Tabelle a: Physikalische Präfixe				
Symbol	Name	Bedeutung	Beispiel	
T	Tera	$10^6$	TB	Terabyte
G	Giga	$10^5$	GB	Gigabyte
M	Mega	$10^4$	MB	Megabyte
k	Kilo	$10^3$	kg	Kilogramm
h	Hekto	$10^2$	hPa	Hektopascal
c	Zenti	$10^{-2}$	cm	Zentimeter
m	Milli	$10^{-3}$	mm	Millimeter
$\mu$	Mikro	$10^{-6}$	$\mu\text{mol/mol}$	Mikromol/Mol
n	Nano	$10^{-9}$	nmol/mol	Nanomol/Mol
p	Piko	$10^{-12}$	pmol/mol	Pikomol/Mol

Tabelle b: Nomenklaturen und Abkürzungen von Mischungsverhältnissen				
SI-Nomenklatur	mmol/mol	$\mu\text{mol/mol}$	nmol/mol	pmol/mol
mathematisch	$10^{-3}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$	$10^{-12}$
weitere		ppmv	ppbv	pptv

Tabelle c: Abkürzungen und Akronyme

Abb.	<b>Abbildung</b>
ATHOS	<b>Airborne Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor</b>
CAABA	<b>Chemistry As A Box model Application</b>
CIMS	<b>chemische Ionisationsmassenspektroskopie</b>
COPS	<b>Convective and Orographic Precipitation Study</b>
DOAS	<b>differenzielle optische Absorptionsspektroskopie</b>
DOMINO	<b>Diel Oxidant Mechanisms In relation to Nitrogen Oxides</b>
DWD	<b>Deutscher WetterDienst</b>
EMAC	<b>ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry</b>
f.	<b>folgende</b>
ff.	<b>folgenden</b>
GABRIEL	<b>Guyanas Atmosphere-Biosphere exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet</b>
GFD	<b>Gesellschaft für FlugzielDarstellung</b>
HOOVER	<b>HO<sub>x</sub> Over Europe</b>
HORUS	<b>Hydroxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy</b>
HOxComp	<b>HO<sub>x</sub> Comparison</b>
HUMPPA	<b>Hyytiälä United Measurements of Photochemistry and Particles in Air</b>
INTA	<b>(spanisches) Institut für Luftfahrttechnologie</b>
INTEX-NA	<b>INtercontinental chemical Transport EXperiment - North America Phase A campaign</b>
k. A.	<b>keine Angabe(n)</b>
KPP	<b>Kinetic Pre-Processor</b>
LIF	<b>Laser-Induzierter Fluoreszenzspektroskopie</b>
LIF-FAGE	<b>Laser-Induced Fluorescence - Fluorescence Assay by Gas Expansion technique</b>
LOPAP	<b>LOng Path Absorption Photometer</b>
MACR	<b>Methacrolein</b>
MATCH-MPIC	<b>Model of Atmospheric Transport and Chemistry - Max Planck Institute for Chemistry</b>
MC	<b>Monte Carlo</b>
MCM	<b>Master Chemical Mechanism</b>
MCP	<b>Micro Channel Plate</b>
MECCA	<b>Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere</b>
MEK	<b>MethylEthylKeton</b>
MESSy	<b>the highly structured Modular Earth Sub model System</b>
met.	<b>meteorologisch</b>
MFC	<b>Mass Flow Controller</b>
MIM	<b>Mainz Isoprene Mechanism</b>
MIM2	<b>Mainz Isoprene Mechanism V2</b>
MPIC	<b>Max-Planck-Institut für Chemie</b>
MVK	<b>MethylVinylKeton</b>
NIST	<b>National Institute of Standards and Technology</b>
NMHC	<b>Non Methane HydroCarbons</b>
OOMPH	<b>Organics over the Ocean Modifying Particles in both Hemispheres</b>
PBL	<b>Planetary Boundary Layer</b>
PMT	<b>PhotoMultiplier</b>



PR <sub>VR</sub>	Totale OH- <b>ProduktionsRate</b> - <b>VerlustRate</b> , die aus der OH-Konzentration und der OH-Reaktivität berechnet wurde. Unter photostationären Bedingungen entspricht die totale OH-Verlustrate der totalen OH <b>ProduktionsRate</b> .
PR <sub>sum</sub>	Aus der <b>Summe</b> der Einzelquellen berechnete totale OH- <b>ProduktionsRate</b>
PSS	<b>Photo-Stationary State</b>
PTR-MS	<b>ProtonenTransferReaktionen</b> - <b>MassenSpektrometrie</b>
S.	<b>Seite</b>
SAPHIR	<b>Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction Chamber</b>
sccm	Kubikzentimeter pro Minute unter Standardbedingungen
slm	Liter pro Minute unter Standardbedingungen
SZW	solarer <b>Zenitwinkel</b>
UHP	<b>Ultra High Purity</b>
UTOPIHAN	<b>Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HOx And NOx, The Impact of Aviation and Convectively Transported Pollutants in the Tropopause Region</b>
Tab.	<b>Tabelle</b>
TRACE-P.	<b>TRAnsport and Chemical Evolution</b> - over the <b>Pacific</b>
TUV-Modell	<b>Tropospheric Ultraviolet</b> - Model
VOC	volatile <b>organic compound</b>
w. E.	<b>willkürliche Einheit</b>
wmr	<b>Water Mixing Ratio</b>







## 1. Atmosphäre der Erde

In dieser Arbeit werden grundlegende chemische Prozesse in der Troposphäre charakterisiert und diskutiert. Es wird zwischen der unbelasteten und ungestörten Troposphäre und der von Transportprozessen beeinflussten Troposphäre unterschieden. Der Begriff der „unbelasteten und ungestörten Troposphäre“ bezeichnet dabei die für eine Jahreszeit und eine Region typische Hintergrundzusammensetzung der Troposphäre. Dieses Kapitel erläutert den grundlegenden Aufbau und die generelle Zusammensetzung der Atmosphäre und beleuchtet kurz die wichtigsten oxidativen Prozesse in der Troposphäre, die zusammen als chemische Selbstreinigung der Atmosphäre bezeichnet werden.

### 1.1. Aufbau der Atmosphäre

Die Atmosphäre der Erde ist eine dünne Gashölle. Erst durch sie ist das pflanzliche und tierische Leben in seiner heutigen Fülle möglich. Ungefähr 90 % ihrer Gesamtmasse befindet sich unterhalb der Stratosphäre und sie besteht, abgesehen von einem variablen Wasseranteil, hauptsächlich aus Stickstoff (N<sub>2</sub>, 78.1 %), Sauerstoff (O<sub>2</sub>, 20.9 %) und Argon (Ar, 0.93 %). Der restliche Anteil besteht aus den sogenannten Spurengasen, deren wichtigste Vertreter in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Spezies	Mittleres Mischungsverhältnis [ $\mu\text{mol/mol}$ ]
CH <sub>4</sub>	1.72
CO <sub>2</sub>	355
CO	0.12 (Nordhalbkugel) 0.06 (Südhalbkugel)
H <sub>2</sub>	0.58
NO	$10^{-6} - 10^{-2}$
NO <sub>2</sub>	
N <sub>2</sub> O	0.311
NH <sub>3</sub>	$10^{-4} - 10^{-3}$
O <sub>3</sub>	$10^{-2} - 10^{-1}$
H <sub>2</sub> O	10 - 30000

Der Wasseranteil ist hochvariabel und kann zwischen bis zu 0.3 mmol/mol am Boden und 10  $\mu\text{mol/mol}$  in der Tropopause variieren.

Wie stark sich ein Spurengas in der Atmosphäre akkumuliert, hängt maßgeblich von seiner Wasserlöslichkeit (feuchte Deposition), seiner Polarität (feuchte und trockene Deposition) und darüber hinaus von seiner Reaktivität (chemischer Abbau) ab. Die Lebensdauer der Spurengase beeinflusst stark ihre räumliche Verteilung. Während das hochreaktive OH-Radikal mikroskalig produziert wird und gleich wieder abreagiert, können OH-Vorläufer-substanzen wie z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (lokal und regional) oder troposphärisches Ozon (interkontinental) transportiert werden (Abb. 1).

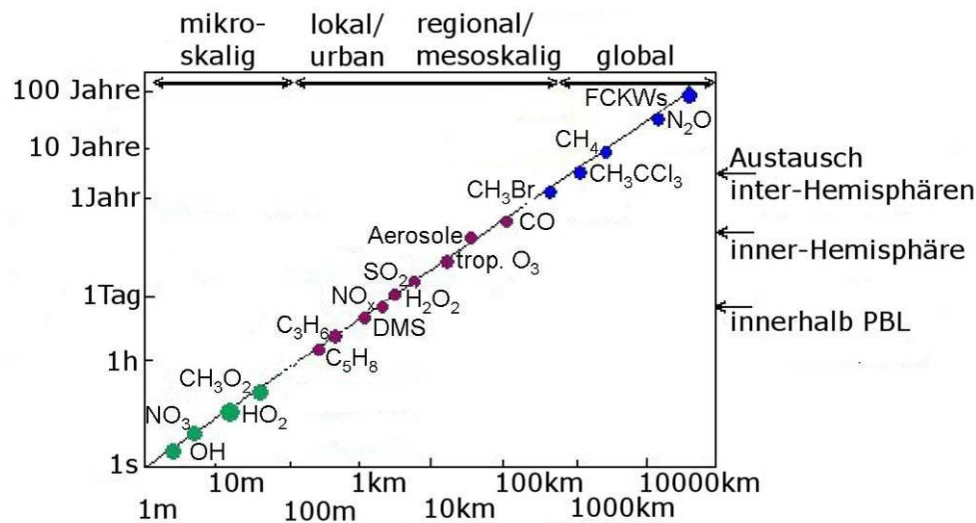


Abb. 1: Mittlere Lebensdauer und räumliche Verteilung ausgewählter Spurengase [Seinfeld and Pandis, 1998]. PBL ist die Abkürzung für „planetare Grenzschicht“.

Um den Spurengastransport zu verstehen, ist ein Verständnis des grundlegenden Aufbaus der Atmosphäre unerlässlich. Die Atmosphäre ist in verschiedene Bereiche eingeteilt, die schichtartig übereinander liegen. Die Einteilung erfolgt anhand eines charakteristischen Temperaturgradienten (Abb. 2).

Diese Arbeit befasst sich mit der Oxidationskapazität innerhalb der Troposphäre. Die Troposphäre ist charakterisiert durch:

- eine Temperaturabnahme mit der Höhe.
- eine starke Durchmischung.
- Wolken- und Niederschlagsbildung wegen des hohen Wassergehalts und vertikalen Transports der Luftmassen.

Die Troposphäre kann in die planetare Grenzschicht (PBL) sowie die freie Troposphäre (FT) unterteilt werden (Abb. 3). Die Durchmischung von am Erdboden freigesetzten Spurengases ist aufgrund von turbulentem Transport innerhalb der PBL effizient, wobei die Einmischung in die FT durch eine Temperaturinversion am oberen Ende der PBL erschwert sein kann.

Der Gasaustausch zwischen PBL und FT ist langsam im Vergleich zum Gasaustausch innerhalb der PBL oder innerhalb der FT und schnell im Vergleich zum Gasaustausch zwischen FT und der darüberliegenden Stratosphäre.

Die in dieser Arbeit genutzten Messungen wurden in verschiedenen Jahreszeiten in der Troposphäre Europas durchgeführt. Dabei beeinflusst beides - Jahreszeit und geografische Breite - die Höhe der planetaren Grenzschicht und der Troposphäre, wobei die Höhe der PBL zusätzlich einen Tagesgang zeigt. Die Höhe von PBL und Troposphäre hängt letztendlich von der Intensität der Sonneneinstrahlung ab.

Neben dem horizontalen Spurengastransport wird vor allem im Sommer ein beschleunigter vertikaler Gasaustausch zwischen PBL und FT beobachtet. Dieser vertikale Transport wird durch Konvektion verursacht.

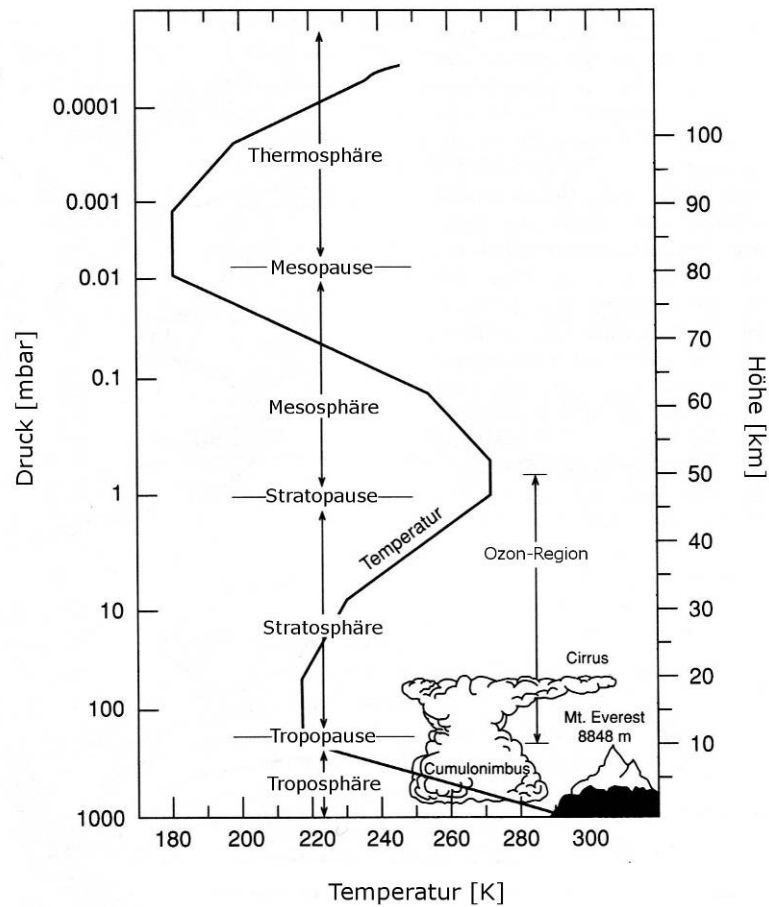


Abb. 2: Die Atmosphäre kann anhand der Temperatur in verschiedene Schichten eingeteilt werden (Abb. nach [Brasseur et al., 1999]).

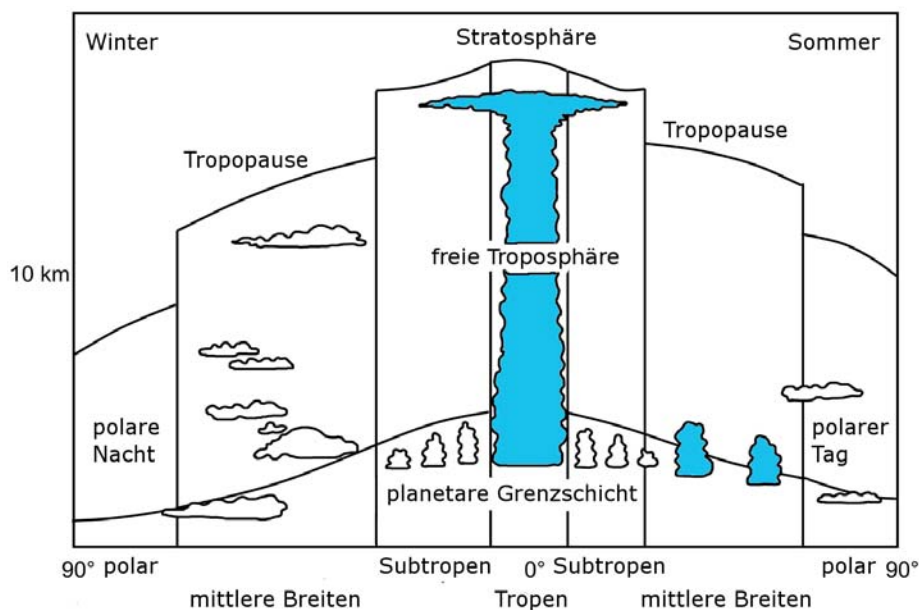


Abb. 3: Die Troposphäre kann in die planetare Grenzschicht und die freie Troposphäre untergliedert werden. Die Höhe der jeweiligen Schicht hängt von der Intensität der Sonneneinstrahlung ab (Abb. nach [Möller, 2003]).

## 1.2. Selbstreinigungskraft der Atmosphäre

Spurengasmessungen der vergangenen Jahrzehnte haben einen starken Anstieg vieler Spurengase u. a. Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , Methan  $\text{CH}_4$ , Distickstoffmonoxid  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) oder auch Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKWs) belegt [Forster *et al.*, 2007]. Der Anstieg aller hier genannten Spezies ist anthropogen verantwortlich. Sie sind allesamt klimawirksam und eine überwältigende Mehrheit internationaler Wissenschaftler erachtet sie als ursächlich für den zu beobachtenden Klimawandel.

Neben den sogenannten klimawirksamen Spurengasen wird eine Vielzahl weiterer Spurengase anthropogenen und biogenen Ursprungs emittiert. Durch die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre werden diese Substanzen sukzessive oxidiert und in weniger schädliche Gase (z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder wasserlösliche Spezies (z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) überführt. Dadurch akkumulieren sich freigesetzte Gase nicht bis sie toxische Konzentrationen in der Atmosphäre erreichen, denn die Oxidationsprodukte werden durch feuchte oder trockene Deposition aus der Troposphäre entfernt.

Die Oxidation geschieht nicht analog zu Verbrennungsprozessen über eine Reaktion mit molekularem Sauerstoff, da dessen Aktivierungsenergie zu hoch ist. Reaktive Spezies wie NO können durch Ozon  $\text{O}_3$  oxidiert werden, auch C-C-Doppelbindungen werden durch Ozon angegriffen. Metastabile Spezies wie Kohlenmonoxid CO und stabile wie z. B. Methan  $\text{CH}_4$  können unter atmosphärischen Bedingungen nicht mit Ozon reagieren. Zu ihrer Oxidation bedarf es reaktiverer Substanzen. Ihr wichtigster Vertreter in der Troposphäre ist das OH-Radikal, welches im Gleichgewicht mit  $\text{HO}_2$ -Radikalen vorliegt.

Innerhalb von Wassertröpfchen kann Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine wichtige oxidierende Spezies sein. Nachts kann unter bestimmten Umständen  $\text{NO}_3$  eine Oxidationsquelle darstellen.

Wenige Spezies, wie z. B. FCKWs oder  $\text{N}_2\text{O}$ , werden nicht in der Troposphäre oxidiert, da sie chemisch stabil sind und die sie photolysierende ultraviolette Strahlung (UV-Strahlung) in der Ozonschicht der Stratosphäre weitestgehend absorbiert wurde. Sie gelangen daher in Quellstärke bis in die Stratosphäre und können dort photochemisch abgebaut werden und teilweise die Ozonschicht schädigen. Einige Jahre nachdem das Montreal-Protokoll über die Herstellung und den Gebrauch von FCKWs in den meisten Länder ratifiziert war, sanken die FCKW-Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre und der durch Abbauprodukte der FCKWs hervorverursachte, menschengemachte Ozonabbau beginnt sich zu verlangsamen.

Aus Ozonphotolyse entstandenes  $\text{O} (^1\text{D})$  reagiert in der Troposphäre mit Wasser und bildet das weniger reaktive OH-Radikal. Aufgrund der ozonreichen Luftmassen in der Stratosphäre wird dort viel Ozon durch die einfallende UV-Strahlung in  $\text{O} (^1\text{D})$  gespalten. Oxidierbare Spurengase, die die Stratosphäre erreichen, können daher neben dem photolytischen Abbau auch durch das sehr reaktive  $\text{O} (^1\text{D})$  abgebaut werden.



### 1.3. Konvektion und Wolken

Als Konvektion wird der Auf- und Abstieg von Luftmassen bezeichnet. Luft bzw. Luftmassen steigen auf, wenn ihre Dichte niedriger ist, als die Dichte der sie umgebenden Luft.

Konvektion kann auf verschieden Arten entstehen, z. B.:

- wenn sich der Erdboden aufgrund von Sonneneinstrahlung aufwärmt. Der Erdboden gibt einen Teil dieser Wärme direkt an die darüberliegende Luft ab, die sich ihrerseits erwärmt, sodass ihre Dichte sinkt. Die Luftmassen mit reduzierter Dichte lösen sich meist an Bodenunebenheiten ab und beginnen zu steigen.
- wenn eine Luftmasse am Erdboden Wasserdampf aufnimmt ohne sich abzukühlen. Dann sinkt die Dichte der Luftmasse, da das Molekulargewicht des Wassers ( $\sim 18$  g/mol) kleiner ist, als das Molekulargewicht von Stickstoff ( $\sim 28$  g/mol) und Sauerstoff ( $\sim 32$  g/mol). Die Luftmasse kann sich an Bodenunebenheiten ablösen und zu steigen beginnen.
- wenn sich die kalten Luftmassen einer Front über wärmere Luftschichten verlagern, können die wärmeren Luftmassen anfangen aufzusteigen.
- wenn sich die kalten Luftmassen einer Front unter wärmere Luftmassen verschieben, werden die wärmeren Luftmassen gehoben.

Geschieht die Aufstieg der Luftmassen unabhängig von einer Front, können einzelne Gewitter entstehen. Werden die Luftmassen an einer Frontengrenze gehoben, kann eine Böenfront (Squall-Line) und im Zusammenhang damit eine linienförmige Anordnung von Gewitterzellen entstehen.

Unabhängig von der Entstehung der Konvektion expandieren die Luftmassen während des Aufstiegs, da der Umgebungsdruck stetig abnimmt. Dabei kühlen sie sich ab. Kühlt die aufsteigende Luftmasse weniger stark ab als die sie umgebenden Luftschichten (labile Luftschichtung), steigt sie weiter auf. Schließlich ist sie soweit abgekühlt, dass Wasser auskondensiert (Hebungskondensationsniveau (HKN) bei Hebung durch eine Front, Konvektionskondensationsniveau (KKN) bei Hebung erwärmter bodennaher Luftmassen an einer Bodenunebenheit). Durch die freiwerdende Kondensationswärme (latente Wärme) kühlt sich die expandierende Luftmasse meist weniger ab, als die sie umgebende Luft.

Beim Aufstieg trifft die Luftmasse typischerweise auf zwei Temperaturinversionen. Die niedriger liegende wird am oberen Ende der planetaren Grenzschicht erreicht. Wird die Temperaturinversion der Tropopause erreicht, wird der Aufstieg der Luftmasse in der Regel gestoppt, da schließlich kein Dichteunterschied zur umgebenden Luft mehr vorhanden ist. In mittleren Breiten können die aufsteigenden Luftmassen aufgrund ihrer Bewegungsenergie etwas über das Gleichgewichtsniveau gleicher Dichte „hinausschießen“. In Abbildung 3 ist der „over-shoot“-Fall durch blau eingefärbte Wolken gekennzeichnet.

In den Tropen werden sehr feuchte Luftmassen konvektiv gehoben. Hier kann die Tropopause nicht nur wegen der Massenträgheit penetriert werden, sondern auch aufgrund des Temperaturanstiegs durch die Kondensation des mittransportierten Wassers.

### 1.4. Troposphärische HO<sub>x</sub>-Chemie

Die Chemie der HO<sub>x</sub>-Radikale (HO<sub>x</sub> = OH + HO<sub>2</sub>) umfasst einen wichtigen Bereich der troposphärischen Chemie und ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Die HO<sub>x</sub>-Chemie unter Beteiligung von Halogenen ist nicht abgebildet, da sie für die vorliegende Arbeit ohne Bedeutung ist.

Die Bildung der HO<sub>x</sub>-Radikale erfolgt hauptsächlich photochemisch aus einigen Vorläufer-substanzen (orangene Pfeile in Abb. 4, HO<sub>x</sub>-Produktion Kapitel 1.4.1). Die beiden Spezies OH und HO<sub>2</sub> liegen im Gleichgewicht vor, welches im Wesentlichen von NO und CO bestimmt wird (blaue Pfeile in Abb. 4, HO<sub>x</sub>-Zyklierung Kapitel 1.4.2), aber auch von Ozon und Formaldehyd beeinflusst werden kann [Crutzen, 1973; Levy, 1971; Tan et al., 2001b; Weinstock, 1969].

Ihre Reaktionen mit anderen Spurengasen eröffnet ein noch nicht vollständig verstandenes Gebiet der Atmosphärenchemie und beeinflusst so wichtige Aspekte wie das NO<sub>x</sub>/Ozon-Budget oder auch z. B. die Bildung von Aerosolen. Die wichtigsten HO<sub>x</sub>-Senken werden in Kapitel 1.4.3 behandelt (weißer Pfeil).

Der oxidative, OH-initiierte Abbau flüchtiger organischer Verbindungen (VOC<sup>1</sup>) ist im Initialschritt eine OH-Senke und bestimmt die Lebensdauer vieler Spurengase [D E Heard and Pilling, 2003]. In Abbildung 4 ist eine Möglichkeit aufgezeigt, wie aus dem gebildeten Oxidationsprodukt HO<sub>2</sub> rezykliert werden kann. Neben der Rezyklierung unter Beteiligung

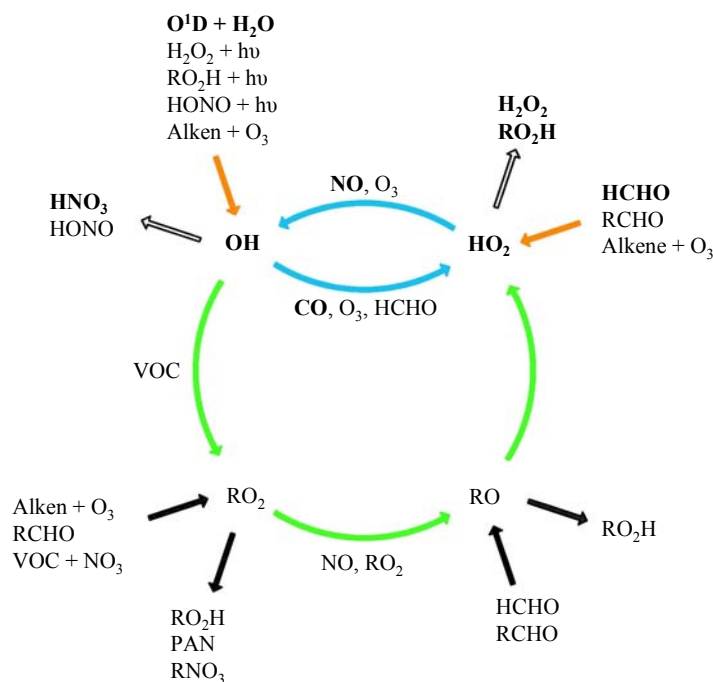


Abbildung 4: Schematische Darstellung der HO<sub>x</sub>-Zyklierung in troposphärischen Luftmassen. Die Einfärbung der Pfeile markiert Quell-, Senke-, Zyklierungs- und Rezyklierungsreaktionen. Die Einfärbung der Pfeile ist im Text näher erläutert.

<sup>1</sup> Volatile Organic Compound

von NO werden alternative Mechanismen diskutiert, die an Bedeutung gewinnen, wenn kleine NO-Mischungsverhältnisse vorliegen.

Generell ist der oxidative Abbau von Kohlenwasserstoffen eine HO<sub>x</sub>-Senke [Tie *et al.*, 1992], auch wenn für einige VOCs, wie z. B. Isopren, diskutiert wird, dass im Verlaufe der Reaktionskette mehr OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale gebildet als konsumiert werden.

Reaktionsmechanismen von OH- und HO<sub>2</sub>-Rezyklierungsmechanismen und Rezyklierungsausbeuten werden in Kapitel 1.4.4 behandelt.

Unter besonderen Bedingungen wird das HO<sub>x</sub>-Budget in der planetaren Grenzschicht von Halogenen beeinflusst. Diese HO<sub>x</sub>-Halogen-Chemie ist insbesondere während des Frühlings in polaren Regionen wichtig [Bloss *et al.*, 2007] und kann direkt an Küsten beobachtet werden [Bloss *et al.*, 2005]. Unter den für diese Arbeit beobachteten Bedingungen ist der Einfluss von Halogenen und halogenhaltigen organischen Verbindungen auf das HO<sub>x</sub>-Budget zu vernachlässigen.

### 1.4.1. HO<sub>x</sub>-Produktion

Die für diese Arbeit wichtigen HO<sub>x</sub>-Quellen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die wichtigste primäre HO<sub>x</sub>-Quelle ist die Photolyse von Ozon O<sub>3</sub> (R 1a) zu einem hoch angeregten Sauerstoffradikal (Elektronenkonfiguration <sup>1</sup>D, siehe Anhang Kapitel 5.3) und molekularem Sauerstoff O<sub>2</sub>, gefolgt von der Reaktion (R 1b) des O (<sup>1</sup>D) mit Wasser H<sub>2</sub>O. Dieser schnelle OH-Produktionskanal ist stark von der Wasserkonzentration der Luftmasse abhängig, sodass mit zunehmender Höhe in den trockeneren Luftmassen der Troposphäre der O (<sup>1</sup>D)-OH-Produktionskanal unwichtiger wird. Daher wird der Anteil des in der oberen Troposphäre durch Photolyse von Peroxiden (R2, R3) und Formaldehyd gebildeten OH bzw. HO<sub>2</sub> im Vergleich zu den anderen HO<sub>x</sub>-Quellen wichtiger [Jaegle *et al.*, 1998; Jaegle *et al.*, 1997; M H Lee *et al.*, 2000].

O <sub>3</sub> + hν	→	O ( <sup>1</sup> D) + O <sub>2</sub>	λ < 320 nm	(R 1a)
O ( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O	→	2 OH		(R 1b)
ROOH + hν	→	OH + RO	λ < 360 nm	(R 2)
HOOH + hν	→	2 OH	λ < 557 nm	(R 3)
HCHO + hν + O <sub>2</sub>	→	HO <sub>2</sub> + Rest		(R 4)
HONO + hν	→	OH + NO		(R 5)
Alken + O <sub>3</sub>	→	n OH + Rest		(R 6)
Isoprenquelle	→	Siehe Absatz 1.4.4		(R 7)

Innerhalb der planetaren Grenzschicht können weitere HO<sub>x</sub>-Quellen wichtig werden. Über Nacht auf Oberflächen gebildetes HONO (R5) kann nach Sonnenaufgang die dominante HO<sub>x</sub>-Quelle sein, zumal die HONO-Photolyse früher und stärker einsetzt, als die Ozonphotolyse [Hofzumahaus *et al.*, 2009].

Ein nicht photochemischer Pfad zur OH-Bildung ist durch die Reaktion von Ozon mit Alkenen gegeben (R 6). Bei der Reaktion entsteht ein Criegee-Intermediat, das während des Zerfalls OH freisetzen kann.

Die dominierende primäre HO<sub>2</sub>-Quelle ist die Photolyse von Formaldehyd (R 4). Formaldehyd wird hauptsächlich durch den oxidativen Abbau von Methan (CH<sub>4</sub> + OH) und anderer Kohlenwasserstoffe gebildet.

### 1.4.2. HO<sub>x</sub>-Zyklisierung

Die beiden Radikale OH und HO<sub>2</sub> stehen im Gleichgewicht zueinander. Das HO<sub>2</sub>-Radikal ist weniger reaktiv und daher langlebiger als das OH-Radikal, sodass mehr HO<sub>2</sub>-Radikale gefunden werden als OH-Radikale.

Tabelle 3: HO<sub>x</sub>-Zyklisierung

OH + CO + O <sub>2</sub>	→	HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(R 8)
HO <sub>2</sub> + NO	→	OH + NO <sub>2</sub>	(R 9)
OH + O <sub>3</sub>	→	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	(R 10)
OH + HCHO + O <sub>2</sub>	→	HO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> O	(R 11)
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	→	OH + 2 O <sub>2</sub>	(R 12)
RO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	OH + Rest	(R 13)

Die Zyklisierungsreaktionen (die für diese Arbeit wichtigen sind in Tabelle 3 zusammengefasst) zwischen den beiden Spezies wird thermodynamisch durch die Oxidation der Spurengase CO (R 8) und NO (R 9) getrieben.

Die größere chemische Stabilität des CO-Moleküls führt zu einer höheren Lebensdauer und damit zu einer geringeren Variabilität des CO-Mischungsverhältnisses, während das troposphärische NO-Mischungsverhältnis einer höheren Variabilität durch schnelle Verlust-, aber auch durch schnelle Bildungsreaktionen, unterliegt. Daher wird die Variabilität des Verhältnisses der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse zueinander maßgeblich durch die NO-Konzentration beeinflusst.

Beide HO<sub>x</sub>-Spezies reagieren mit Ozon (R 10, R 12) und werden durch die Reaktion ineinander überführt. Außerdem kann OH mit Formaldehyd (R 11) - unter anderem - wieder HO<sub>2</sub> bilden. Im Vergleich zur Oxidation des NO bzw. CO sind diese beiden Zyklisierungsmöglichkeiten von geringerer Bedeutung.

### 1.4.3. HO<sub>x</sub>-Senken

Die Summe der HO<sub>x</sub>-Senken wird durch Radikal-Radikal-Reaktionen (R 14-17) dominiert. Liegen nur kleine NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse vor, reagiert bevorzugt das HO<sub>2</sub>-Radikal. Zum einen sind verhältnismäßig mehr HO<sub>2</sub>-Radikale vorhanden und zum anderen fehlt dem OH-Radikal die wichtigste Spezies (NO<sub>2</sub>) zur OH-Verlustreaktion (R 17). Es reagiert das HO<sub>2</sub>-Radikal hauptsächlich mit einem zweiten HO<sub>2</sub>-Radikal (R 14) oder mit einem RO<sub>2</sub>-Radikal R 15. R 14 stellt die Hauptquelle für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Gasphase dar [Logan *et al.*, 1981].

Das kleinste organische Peroxyradikal ist CH<sub>3</sub>OO. Es stellt den Hauptanteil der RO<sub>2</sub>-Radikale in der freien Troposphäre und in der marinen planetaren Grenzschicht [Moortgat *et al.*, 2002; Weinstein-Lloyd *et al.*, 1998], da es der OH initiierten Oxidation von Methan (R 18) entspringt [Atkinson, 1994]. In der planetaren Grenzschicht über Land können viele höhere organische Peroxyradikale durch die Oxidation von biogenen und anthropogenen Kohlenwasserstoffen entstehen.

In NO<sub>x</sub>-reichen Luftmassen wird HO<sub>2</sub> zu OH konvertiert (R 9). Diese Reaktionen verändern die Quantität der HO<sub>x</sub>-Summe nicht, sehr wohl aber die Qualität: Durch die Konversion der HO<sub>2</sub>-Radikale zu OH-Radikalen wird das HO<sub>x</sub>-Gleichgewicht in Richtung der OH-Radikale verschoben, sodass der Anteil des reaktiveren OH größer wird, auch wenn die HO<sub>2</sub>-Radikale zahlreicher als die OH-Radikale sind.

HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	(R 14)
HO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> + M	→	ROOH + O <sub>2</sub> + M	(R 15)
OH + HO <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O + O	(R 16)
OH + NO <sub>2</sub> + M	→	HNO <sub>3</sub> + M	(R 17)
OH + CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> OO	(R 18)
OH + NO	→	HONO	(R 19)
OH + SO <sub>2</sub> + M	→	HOSO <sub>2</sub> + M	(R 20a)
HOSO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	→	SO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	(R 20b)
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + M	→	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + M	(R 20c)

In der unverschmutzten oberen Troposphäre reagieren OH-Radikale überwiegend mit CO (R 8) und mit CH<sub>4</sub> (R 18). Während diese Reaktionspfade durch Laborstudien charakterisiert scheinen, birgt der OH-induzierte Abbau von anthropogen wie biogen emittierten VOCs eine enorme Komplexität. Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zwischen- und Abbauprodukte sind lediglich in Teilen untersucht. Daher sind in Tabelle 4 die wichtigsten HO<sub>x</sub>-Senken, unter Vernachlässigung der Verluste durch Reaktionen mit NMHCs<sup>2</sup>, zusammengefasst.

Die bei R 17 gebildete Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) kann durch trockene sowie feuchte Deposition aus der Troposphäre entfernt werden.

Die oft als OH-Senke diskutierte Reaktionskette R20a-c von OH mit SO<sub>2</sub>, inklusive Folgereaktionen, ist ein Rezyklierungsmechanismus, da im zweiten Schritt R20b ein HO<sub>2</sub>-Radikal gebildet wird.

#### 1.4.4. HO<sub>x</sub>-Rezyklierung

Die HO<sub>x</sub>-Rezyklierung unterscheidet sich von der HO<sub>x</sub>-Zyklisierung dadurch, dass OH oder HO<sub>2</sub> mit einem Stoff reagieren und nicht unmittelbar wieder HO<sub>2</sub> oder OH entsteht. Es gibt verschiedene Rezyklierungsmechanismen, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die erste Gruppe benötigt NO in einem Reaktionsschritt; die Reaktionen der zweiten Gruppe werden vor allem dann wichtig, wenn niedrige NO-Konzentrationen vorliegen.

##### HO<sub>x</sub>-Rezyklierung unter NO-Beteiligung

Analog zu Methanoxidation, bei der Formaldehyd und HO<sub>2</sub> entstehen kann, kann der OH-initiierte Abbau von VOCs ebenfalls zu einer Rezyklierung von HO<sub>2</sub> führen. Dazu müssen an einer endständigen Position des VOCs zwei Wasserstoffatome vorhanden sein (Reaktionsmechanismus Tabelle 5). Wird eines der Wasserstoffatome von einem OH-Radikal abstrahiert (R 21a), reagiert das entstandene Radikal mit molekularem Luftsauerstoff und bildet ein

<sup>2</sup> engl.: Non Methane HydroCarbons

Peroxyradikal (R 21b), welches durch die Reaktion mit NO zu einem Alkoxyradikal reagiert (R 21c). Das Alkoxyradikal kann durch Abgabe eines Wasserstoffatoms (inklusive Elektron) ein Aldehyd bilden (R 21d). Das Wasserstoffradikal bildet mit Luftsauerstoff HO<sub>2</sub>.

RR'CH <sub>2</sub> + OH	→	RR'C*H + H <sub>2</sub> O	(R 21a)
RR'CH* + O <sub>2</sub>	→	RR'CHO* <sub>2</sub>	(R 21b)
RR'CHO* <sub>2</sub> + NO	→	RR'CHO* + NO <sub>2</sub>	(R 21c)
RR'CHO* + O <sub>2</sub>	→	RR'CO + HO <sub>2</sub>	(R 21d)

### HO<sub>x</sub>-Rezyklierung ohne NO-Beteiligung

Die oben beschriebene Reaktion mit NO steht in Konkurrenz zu den bisher als HO<sub>x</sub>-Senke diskutierten Radikal-Radikal-Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub>. In Laborstudien konnte gezeigt werden [Hasson *et al.*, 2004; Jenkin *et al.*, 2007], dass neben der Radikalterminierung eine Reaktion stattfindet, durch die HO<sub>2</sub> in OH konvertiert wird, wenn die organischen Radikale ein Carbonylfunktion am oder benachbart zum Peroxyradikal tragenden C-Atom aufweisen. (R 22 und R23b in Tabelle 6). Der Nachweis der entstandenen OH-Radikale gelang indirekt unter Benzol-Zugabe und anschließender Detektion des Reaktionsprodukts Phenol.

CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> * + HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub>	(R 22a)
	→	CH <sub>3</sub> C(O)OH + O <sub>3</sub>	(R 22b)
	→	CH <sub>3</sub> C(O)O* + O <sub>2</sub> + OH	(R 22c)
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * + HO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub>	(R 23a)
	→	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O* + O <sub>2</sub> + OH	(R 23b)

Dillon *et al.* [Dillon and Crowley, 2008] konnten für eine Reihe von oxidierten Kohlenwasserstoffen (Tabelle 7) zeigen, dass OH als ein Produkt der Reaktion zwischen OH und dem Kohlenwasserstoff entsteht. Die genutzten Edukte waren nicht nur auf Kohlenwasserstoffe mit einer Carbonylgruppe beschränkt, sondern umfassten ebenfalls zwei einfache Alkohole bzw. einen Chlor-substituierten Kohlenwasserstoff.

Spezies	OH-Ausbeute
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.15 (± 0.1)
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	< 0.04
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	< 0.06
ClC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	< 0.04
HOC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	< 0.06
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>	~ 0.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	~ 0.2

Der Nachweis der OH-Radikale erfolgte hier durch laserinduzierte, direkte OH-Fluoreszenz-messungen. Dadurch konnte die OH-Ausbeute besser bestimmt werden, als durch indirekte OH-Konzentrationsbestimmung mittels der Phenol-Messung.

Im Jahr 2009 wurde schließlich ein Mechanismus vorgeschlagen, wie durch die OH-initiierte Oxidation von mehrfach ungesättigten VOCs OH und HO<sub>2</sub> rezykliert werden können. Eine Bedingung ist, dass keine weiteren Substituenten am jeweiligen mehrfach ungesättigten VOC vorliegen. Peeters et al. [Peeters et al., 2009] untersuchten dazu die ersten beiden Schritte der Reaktionskette des Isoprens mit einem OH-Radikal unter niedrigen NO-Verhältnissen ( $5 \cdot 10^8$  Moleküle cm<sup>-3</sup>), da dann die NO-abhängige Konkurrenzreaktion unwichtig wird. Gleich an welchem endständigen Kohlenstoff des konjugierten Systems das OH addiert (Abb. 5 zeigt die Reaktionskette im Falle der OH Addition am C1-Atom, Abb. 6 die Addition an das C4-Atom), können im Folgenden ein 1,5- und ein 1,6-H-Shift stattfinden. Infolge des Wasserstoff-Shifts wird OH bzw. HO<sub>2</sub> rezykliert.

Bei dem von Peeters et al. vorgeschlagenen Rezyklierungsmechanismus ist die OH-Ausbeute kleiner als 1 und es wird mit den angegebenen Ratenkonstanten keine netto HO<sub>x</sub>-Produktion erzielt.

Wie schon die von Dillon et al. berichteten OH-Rezyklierungsausbeuten sind die OH-Ausbeuten bei dem von Peeters et al. vorgeschlagenem Mechanismus ebenfalls kleiner als die zur Initiierung nötigen OH-Verluste, da die Reaktionen in Konkurrenz zu anderen stehen. Somit wird mit den gegebenen Ratenkonstanten keine netto HO<sub>x</sub>-Produktion erzielt.

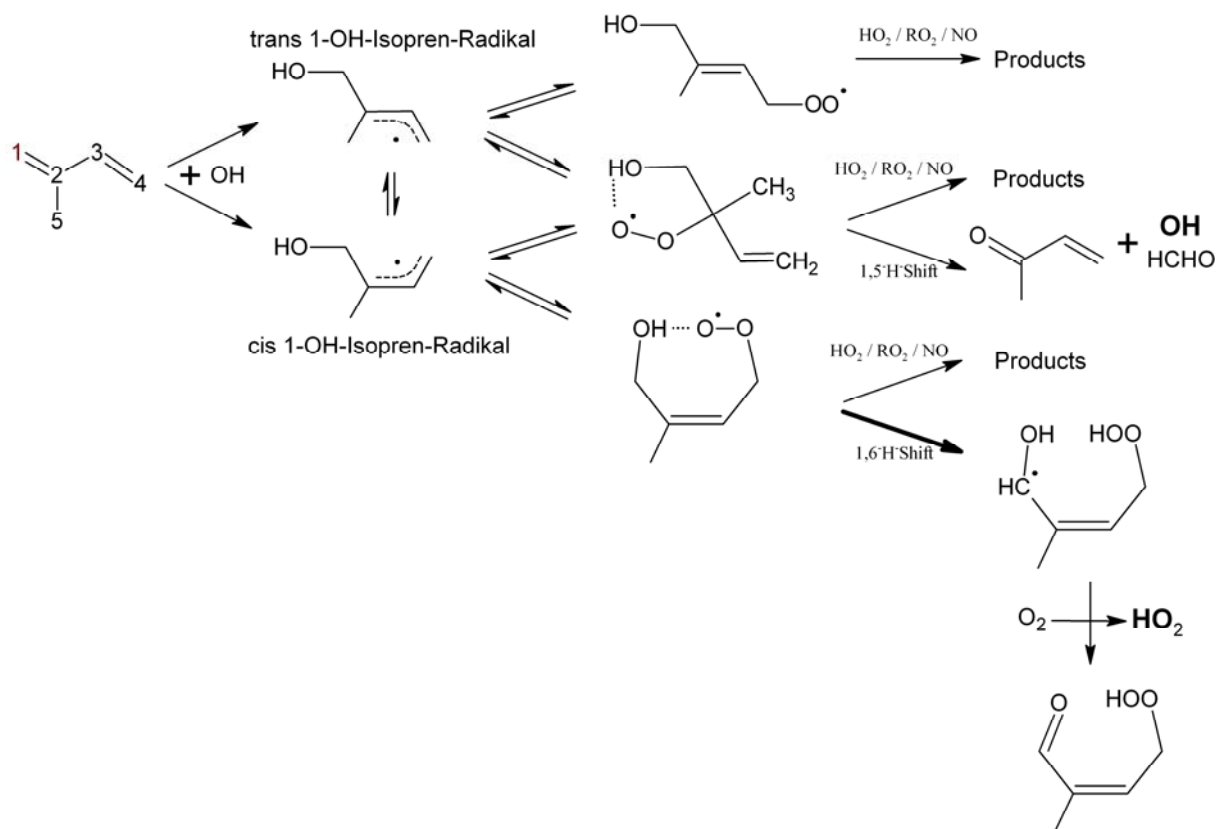


Abbildung 5: Eine von Peeters et al. [Peeters et al., 2009] vorgeschlagene Reaktionskette führt im zweiten Schritt durch einen 1,5- bzw. einen 1,6-H-Shift zu einem OH oder HO<sub>2</sub>.

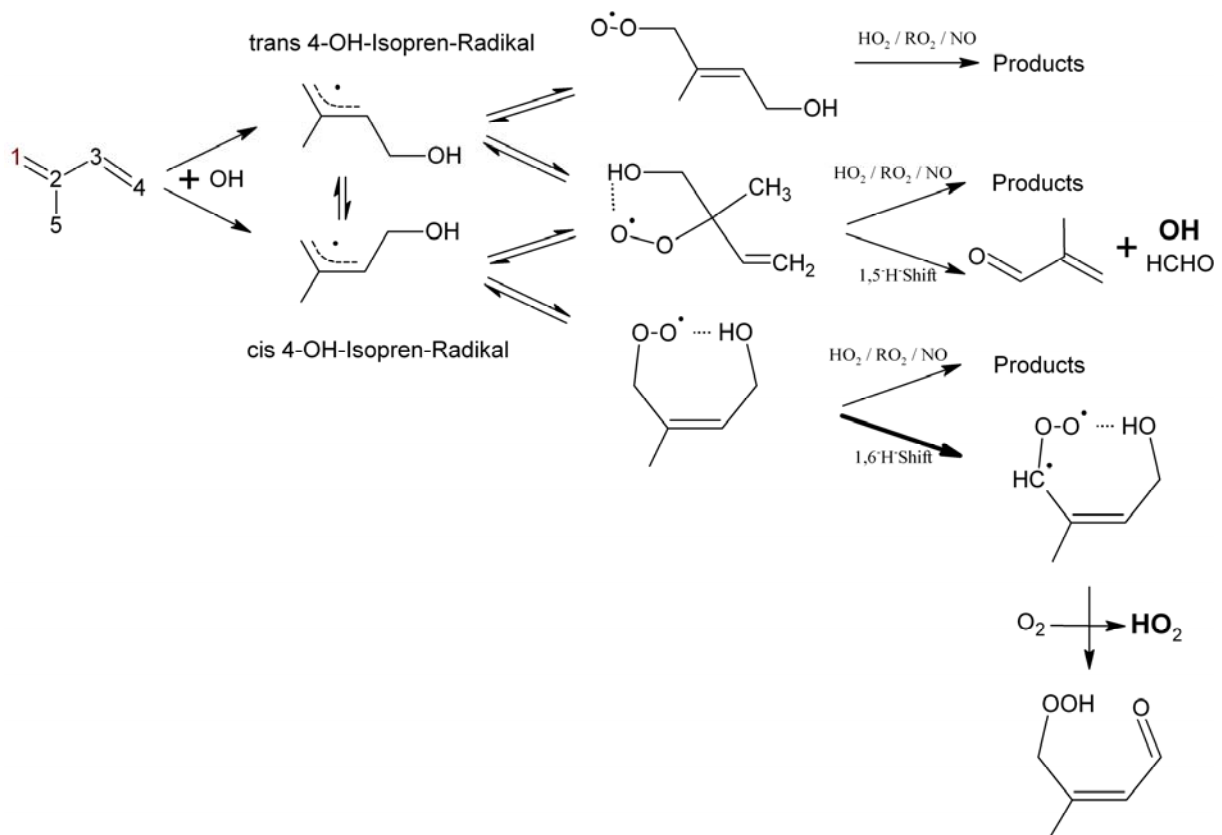


Abbildung 6: Wenn die OH Addition am C4-Atom statt findet, wird ebenfalls OH bzw. HO<sub>2</sub> rezykliert.

In Ergänzung zu Peeters et al. [Peeters et al., 2009] berichten Paulot et al. [Paulot et al., 2009] von einer möglichen HO<sub>x</sub>-Rezyklierung, wenn das organische Peroxyradikal durch die Radikalterminierungsreaktion mit einem HO<sub>2</sub> stabilisiert wurde.

Das Peroxyradikal entsteht durch Addition eines OH-Radikals an die Kohlenstoffdoppelbindung, sodass ein tertiäres Kohlenstoffradikal gebildet wird. An das Kohlenstoffradikal wird molekularer Sauerstoff gebunden und ein Peroxyradikal entsteht. Findet nun nicht der von Peeters et al. vorgeschlagene H-Shift statt, kann das Radikal durch die Reaktion mit HO<sub>2</sub> stabilisiert werden, indem ein stabiles Peroxid und molekularer Sauerstoff gebildet wird. Addiert im Folgenden erneut ein OH-Radikal an die Doppelbindung, kann das entstandene Radikal unter Bildung eines Epoxides ein OH-Radikal freisetzen (Abb. 7).

Da bei dieser Reaktionskette sowohl zwei OH-Radikale, als auch ein HO<sub>2</sub>-Radikal konsumiert, aber nur ein OH-Radikal freigesetzt wird, ist sie - ebenso wie die von Peeters et al. vorgeschlagene Reaktion - eine interessante OH-Rezyklierungsmöglichkeit, die das Netto-Verlustbudget verkleinert. Sie ist aber keine zusätzliche OH-Quelle.



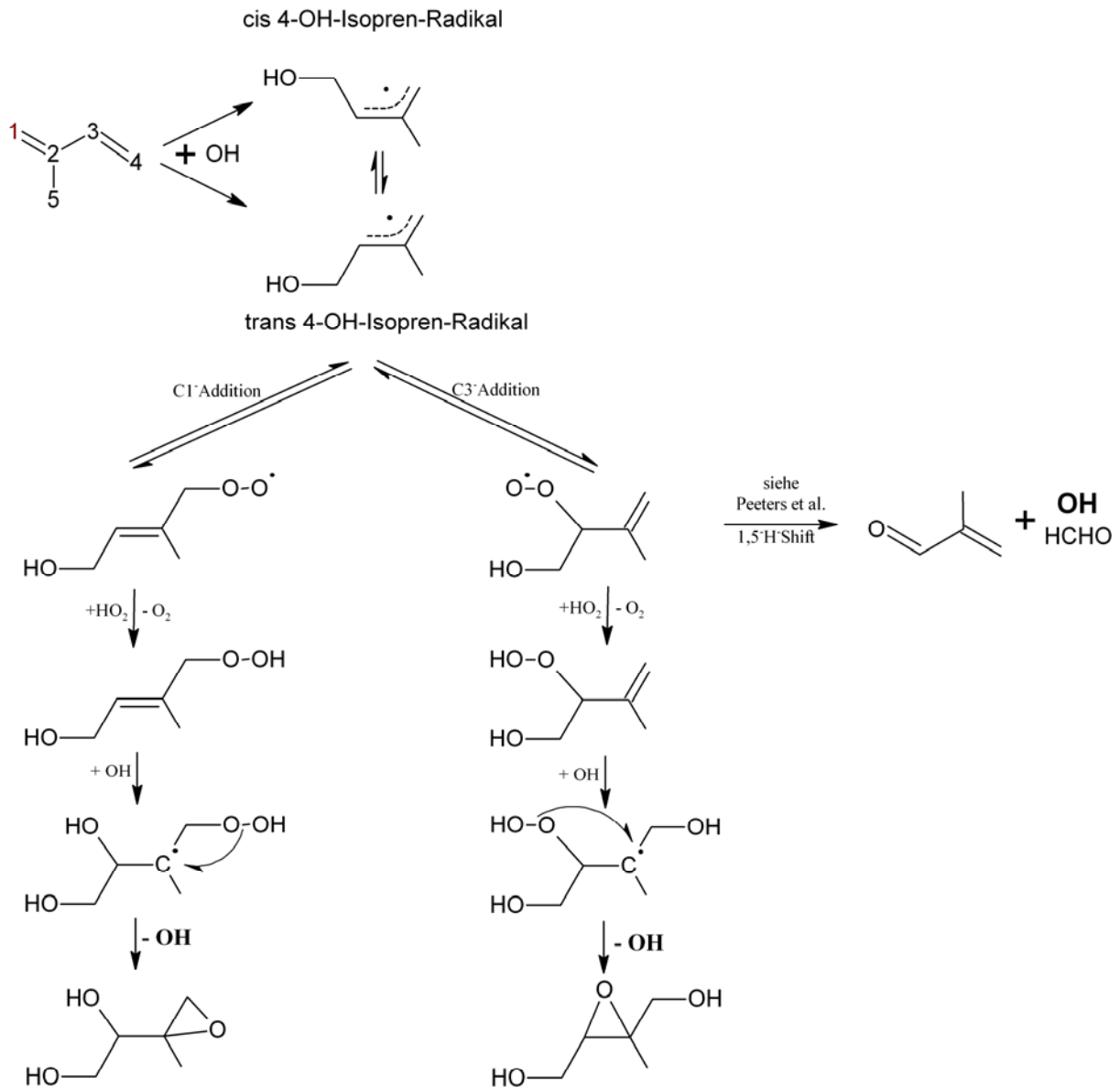


Abbildung 7: Ergänzend zu dem von Peeters vorgeschlagenen HO<sub>x</sub>-Rezyklierungskanal wird das entstandene organische Peroxyradikal durch die Reaktion mit HO<sub>2</sub> stabilisiert. Anschließend wird OH an die Doppelbindung addiert. Es wird schließlich ein Epoxid gebildet und OH freigesetzt.

#### 1.4.5. OH-Rezyklierungswahrscheinlichkeit und langfristige OH-Trends

Die Lebenszeit von OH-Radikalen in der Troposphäre ist sehr kurz, da sie schnell mit CO, CH<sub>4</sub> und anderen Spurengasen reagieren. Die Konzentrationen beider Spurengase haben in der Troposphäre seit Beginn der Industrialisierung zugenommen (Abb. 8). Es könnte angenommen werden, dass die OH-Konzentrationen im gleichen Zeitraum sanken. Allerdings entsteht bei der Reaktion von OH mit CO HO<sub>2</sub>, welches vor allem mit NO schnell OH regenerie-

ren kann. Die Reaktion von OH mit Methan führt zunächst zur Bildung von Methylperoxid-Radikalen. Diese können entweder durch Reaktion mit HO<sub>2</sub> in Peroxide überführt werden (HO<sub>x</sub>-Senke) oder durch die Reaktion mit NO Formaldehyd und HO<sub>2</sub> bilden (HO<sub>x</sub>-Quelle). Beide Spezies - Formaldehyd und Methylhydroperoxid - können photolytisch gespalten werden, wobei unter anderem OH und HO<sub>2</sub> entstehen.

Es zeigt sich an diesem einfachen Beispiel der Methanoxidation, dass neben den primären OH-Quellen und der HO<sub>x</sub>-Zyklisierung, auch die Rezyklisierung einen Beitrag zur HO<sub>x</sub>-Neubildung leisten kann. Die Wahrscheinlichkeit  $r$  gibt an, welcher Anteil der erzeugtes OH-Radikale einen Zyklisierungsprozess durchlaufen hat, und wurde von Lelieveld [*Lelieveld et al.*, 2002] definiert als:

$$r = \frac{S}{P + S} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Primärproduktion  $P$  berücksichtigt nur die OH-Quelle aus der Ozonphotolyse. Die Sekundärproduktion  $S$  beinhaltet die Rezyklisierungsreaktionen, aber auch die Peroxidphotolyse, da die Peroxide an sich Edukte der OH-initiierten Kohlenwasserstoff Oxidation sind. Die Änderung der Rezyklisierungswahrscheinlichkeit  $r$  im Vergleich von heute zu vorindustriellen Bedingungen ist in Abb. 9 gegeben.

Wie in Kapitel 1.4.4 beispielhaft gezeigt wurde, gibt es eine Vielzahl möglicher Mechanismen, die zu einer OH-Rezyklisierung führen können. Welche im jeweiligen Fall einen wichtigen Beitrag am OH-Budget leisten, hängt von den troposphärischen Bedingungen, wie z. B. dem lokal emittierten VOC-Spektrum und der NO<sub>x</sub>-Konzentration, ab. Die Modellstudie von Lelieveld et al. [*Lelieveld et al.*, 2002] zeigt daher, dass im Zuge der Industrialisierung lokal und regional durchaus eine Verringerung der OH-Konzentrationen stattfand. In der planetaren Grenzschicht über Kontinenten nahmen die OH-Konzentrationen hingegen in großen Gebieten zu.

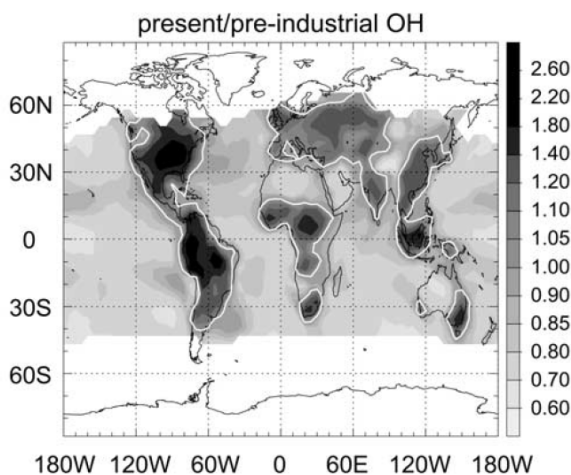


Abb. 8: Der Modellvergleich zwischen heutiger und vorindustrieller Zeit zeigt eine Abnahme der OH-Konzentrationen in der marinen Grenzschicht und eine Zunahme über Teilen der Kontinente. Entnommen aus: [*Lelieveld et al.*, 2002]

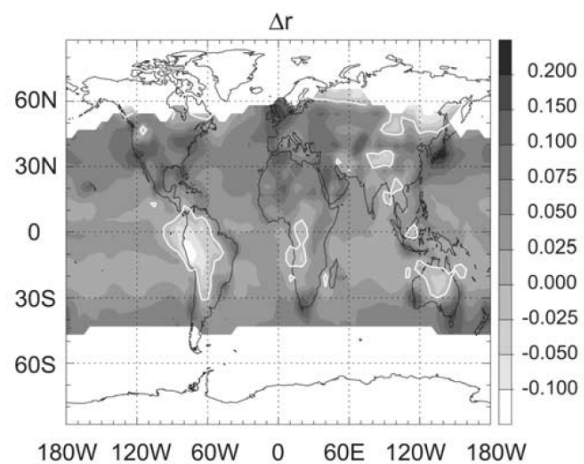


Abb. 9: Gezeigt ist die Veränderung der Rezyklisierungswahrscheinlichkeit  $r$  bei einem Vergleich der Modellergebnisse von vorindustrieller Zeit und heute. Die weißen Linien zeigen die 1:1-Grenze. Entnommen aus: [*Lelieveld et al.*, 2002]

### 1.4.6. Modelle und ihre Chemie

Numerische Modelle beinhalten unseren Wissensstand über komplexe, nicht lineare, chemische und physikalische Vorgänge in der Atmosphäre. Nicht vollständig verstandene Prozesse oder kleinskalige Prozesse, die aufgrund von fehlender Rechenkraft nicht aufgelöst werden können, werden durch Parametrisierung in die Modelle eingebracht. Die Parametrisierungen werden durch Vergleiche zwischen Modell und Messungen stetig verbessert.

Die chemische Entwicklung eines Luftpakets - einer gemessenen oder gegebenen Zusammensetzung von Spurengasen und deren Konzentrationen - kann mit Boxmodellen simuliert werden. Im Gegensatz zu 3D-Modellen müssen in Boxmodellen weder Transport- noch Mischprozesse simuliert werden, weil gemessene Spurengaskonzentrationen und gemessene meteorologische Parameter als konstante Randbindungen definiert werden können. Insbesondere bei der Betrachtung von kurzlebigen Spurenstoffen, wie z. B. der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale, können dynamische Prozesse durch die Angabe der benannten Randbedingungen (Konzentrationen langlebiger Spurenstoffe, meteorologische Parameter) ersetzt werden.

Boxmodelle ermöglichen Prozesse näher zu untersuchen, die das Spurenstoffbudget beeinflussen. So können z. B.:

- nicht gemessene Spezies wie u. a. RO<sub>2</sub>-Radikale im Modell aus ihren Vorläufersubstanzen entstehen. Dadurch ermöglicht das Modell eine detailliertere Untersuchung z. B. des HO<sub>x</sub>-Budgets als es eine Betrachtung der Einzelmessungen ermöglichen würde.
- neben den chemischen Prozessen auch die Deposition und Emission von einzelnen Stoffen oder Stoffgruppen untersucht werden.
- durch die Variation von Reaktionskonstanten (innerhalb ihrer Unsicherheiten) und die Variation von Gaskonzentrationen (innerhalb der Messgenauigkeit) komplexe physio-chemischer Systeme unter Beachtung von homo- und heterogenen Reaktionen analysiert werden.

#### Boxmodell CAABA/MECCA

Um ein tieferes Verständnis der Chemie des OH- und des HO<sub>2</sub>-Radikals zu erhalten, wurde das photochemische Boxmodell CAABA<sup>3</sup> V3.0 genutzt [Sander *et al.*, 2011]. Das Boxmodell beinhaltet das chemische Modell MECCA<sup>4</sup> V3.0, welches ebenso in 3-dimensionalen Modellen (z. B. dem globalen Zirkulationsmodell EMAC<sup>5</sup>) verwendet wird (z. B. [Jockel *et al.*, 2006]). Die Verbindung zwischen den beiden Modellen wird über das MESSy<sup>6</sup>-Interface [Jockel *et al.*, 2005] hergestellt. Die Modelle wurden am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelt und werden ständig erweitert und evaluiert.

Das Chemiemodell MECCA enthält die für die Atmosphärenchemie im Bereich der Troposphäre und Stratosphäre - relevanten Reaktionen, welche das HO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>- und Ozon-Budget beschreiben, sowie den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen von Methan bis hin zu C<sub>5</sub>-Spezies. Die Kohlenwasserstoffchemie wird durch den MIM2<sup>7</sup>-Mechanismus beschrieben

<sup>3</sup> engl.: Chemistry As A Boxmodel Application

<sup>4</sup> engl.: Modul Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere

<sup>5</sup> engl.: ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry

<sup>6</sup> engl.: the highly structured Modular Earth Submodel System

<sup>7</sup> engl.: Mainz Isoprene Mechanism

[Taraborrelli et al., 2009]. MIM2 ist eine Weiterentwicklung des MIM-Mechanismus. MIM besteht aus einem stark reduzierten Satz der MCM-Chemie. Ein Vergleich zwischen MCM und MIM findet sich bei Pöschl et al. [Poschl et al., 2000].

MIM2 reduziert den detaillierten Isoprenchemiemechanismus des chemischen Modells MCM V3.1<sup>8</sup> [Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003] von 602 Reaktionen und 197 Spezies auf eine eingegrenzte Auswahl. Damit wurde der MIM-Mechanismus in der zweiten Version gegenüber der ersten wieder etwas erweitert. Im Vergleich zu MIM beinhaltet MIM2 wichtige Abbauprodukte der Alkenoxidation, wie Acetaldehyd, Propen und Glyoxal. Während der MIM-Mechanismus viele bei der Isoprenoxidation auftretenden Spezies anhand ihrer funktionellen Gruppen zusammenfasst (ungeachtet von Isomerie und Reaktionskinetik), werden diese im MIM2 nur zusammengefasst, wenn sie mit einer vergleichbaren Ratenkonstante durch den gleichen Reaktionskanal reagieren [Taraborrelli et al., 2009].

Tabelle 8: Vergleich der Anzahl der Spezies und Reaktionen in den Chemiemodellen (entnommen aus [Taraborrelli et al., 2009])

Modell	Spezies gesamt <sup>9</sup>	Spezies stabil <sup>9</sup>	Reaktionen <sup>10</sup>
MCM	180	150	583 (+12)
MIM	15	12	42 (+ 2)
MIM2	68	53	195 (+ 4)

Ein ausführlicher Vergleich der Mechanismen von MCM, MIM und MIM2 findet sich bei Taraborrelli et al.. Die Analyse beinhaltet drei Szenarien für niedrige, mittlere und hohe NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse und ihre Auswirkungen auf die berechneten Konzentrationen von den am oxidativen Isoprenabbau beteiligten Spezies.

Der CAABA/MECCA Quelltext ist in Fortran90 geschrieben. Zur Modellierung chemischer Systeme wurden Präprozessoren entwickelt. Verwendet wurde KPP V2,1<sup>11</sup>, der von Damian-Iordache entwickelt wurde [Damian-Iordache, 1996].

Das Modell bietet verschiedene numerische Verfahren zur Lösung der Gleichungssysteme an. Verwendet wurde der robuste „Rosenbrock solver“ 3. Ordnung mit einer automatischen Zeitanpassung [Sandu and Sander, 2006]. Dieser eignet sich zur Lösung von steifen Differenzialgleichungen und weist eine hohe Stabilität auf.

Das Modell ist frei verfügbar und die Software kann unter folgender URL herunter geladen werden: <http://www.mecca.messy-interface.org>

OH und HO<sub>2</sub> sind sehr reaktive und daher kurzlebige Spezies, sodass sich in der sonnenbeschienenen Troposphäre schnell ein Gleichgewicht zwischen OH-Produktionsreaktionen und -Verlustreaktionen einstellt.

$$\frac{d[OH]}{dt} \approx 0 \quad \text{Gl. 2}$$

---

<sup>8</sup> engl.: Master Chemical Mechanism

<sup>9</sup> hier nur C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Spezies

<sup>10</sup> In Klammer die Anzahl von Photolysereaktionen von PAN ähnliche Komponenten, die in der oberen Troposphäre hinzu kommen.

<sup>11</sup> engl.: Kinetic PreProcessor

Im Modell wurde der photostationäre Zustand des HO<sub>x</sub>-Budgets nachempfunden, indem durch OH-Produktions- und -Verlustreaktionen die Zusammensetzung der Spurengase in der Box so lange verändert wurde, bis die relative Änderung der OH- und der HO<sub>2</sub>-Konzentration pro Zeitschritt  $\Delta t = 1200$  s kleiner als  $10^{-3}$  war. Die Berechnung der Änderung der OH-Konzentration  $[OH]$  ist in Gl. 3 beschrieben und die Berechnung der Veränderung der HO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt analog.

$$\frac{\Delta[OH]}{[OH]} = \frac{[OH(t + \Delta t)] - [OH(t)]}{[OH(t)]} < 10^{-6} \quad \text{Gl. 3}$$

Mit Ausnahme der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen wurden die Konzentrationen der gemessenen Spurengase sowie meteorologische Parameter auf dem jeweiligen Messwert initialisiert und konstant gehalten. Die Konzentrationsänderungen betrafen lediglich nicht gemessene Spezies, wie z. B. NO<sub>2</sub>, welches zum Verständnis des HO<sub>x</sub>-Budgets wichtig ist, da es in der oberen Troposphäre eine wichtige Senke für HO<sub>x</sub> darstellen kann (R 17). Die Variation der NO<sub>2</sub>-Konzentration entsteht im Modell hauptsächlich aus der NO-Oxidation und der NO<sub>2</sub>-Photolyse zu NO. Die gemessene Konzentration an NO wird dabei konstant gehalten, sodass sich eine realistische NO<sub>2</sub>-Konzentration in der Box aufbaut.

Wird die Abbruchbedingung im Modell erreicht (Gl. 3), werden die Spurengaskonzentrationen gespeichert. Um die HO<sub>x</sub>-Bildungsrate und -Verlustrate bestimmen zu können, wird außerdem die jeweilige Differenz der Spurengaskonzentrationen aus den letzten beiden Modellschritten berechnet, da diese das HO<sub>x</sub>-Budget (Bildung und Verlust) unter quasi stationären Bedingungen beschreibt.

### Strahlungstransfermodell

Während den in dieser Arbeit behandelten Kampagnen wurde als einzige Photolysefrequenz, die des NO<sub>2</sub> ( $J(\text{NO}_2)$ ) gemessen. Für ein Verständnis der Radikalchemie - insbesondere des HO<sub>x</sub>-Budgets - ist eine Vielzahl von Photolysefrequenzen wichtig. Daher wurden die Photolysefrequenzen mit einem Strahlungstransfermodell TUV<sup>12</sup> berechnet. Das Modell berechnet anhand einer gegebenen Ozonsäule, dem Datum, der Uhrzeit sowie dem Albedo (Reflektivität des Bodens) die Photolysefrequenzen unter wolkenlosen Bedingungen. Anschließend werden die Modellergebnisse anhand der gemessenen Photolysefrequenz skaliert, um z. B. eben jene Effekte wie Wolkenbedeckung oder Streuung an Aerosolen in den berechneten Photolysefrequenzen zu berücksichtigen.

Palancar et al. untersuchten, wie gut das TUV-Modell Messdaten (Scanning Actinic Flux Spectroradiometers SAFS) mehrerer Flüge der INTEX-NA<sup>13</sup>-Kampagne reproduzieren kann [Palancar et al., 2011]. Die Beobachtungen umfassen einen weiten Breiten- (27.5° N – 53.0° N) und Längenbereich (45.1° W - 139.5° W), eine große Variation an Ozonsäulen (284.4 – 352.7 DU) und solarer Zenitwinkel (1.7° - 85°).

Messung und Modell wurden in einem Spektralbereich zwischen 298 nm und 422 nm verglichen (Abb. 10). Unter wolkenfreien Bedingungen wurden die Messwerte gut vom Modell reproduziert ( $1.01 \pm 0.04$ ). Im Mittel reproduzierte das Modell die Messwerte  $1.1 \pm 0.3$  auch dann noch, wenn nicht nur während wolkenfreien Bedingungen beobachtete Messwerte be-

<sup>12</sup> engl.: Tropospheric Ultraviolet-Visible

<sup>13</sup> engl.: INtercontinental chemical Transport Experiment-North America Phase A campaign

rücksichtigt wurden. Der mittlere Fehler wurde unter diesen Bedingungen aber größer und die Streuung nahm zu.

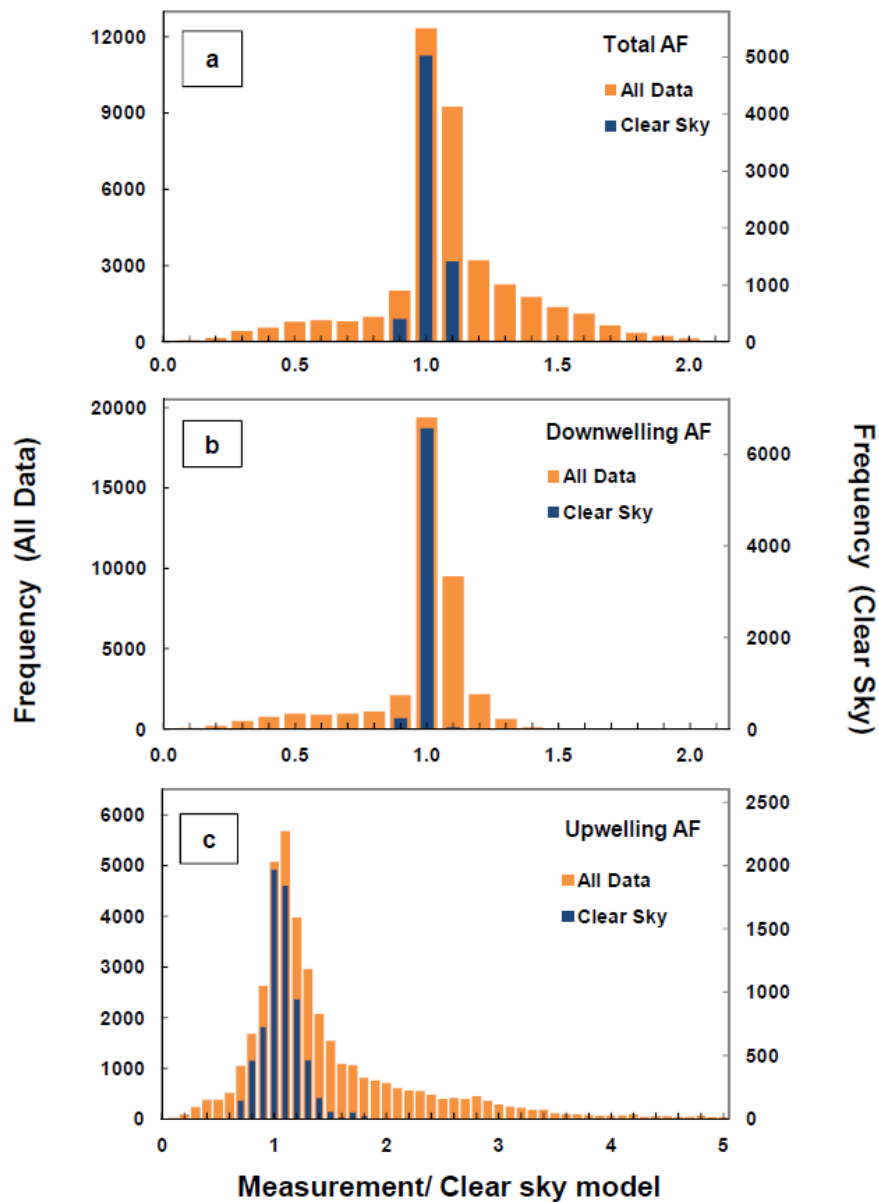


Abbildung 10: Verteilung des Verhältnisses von Messungen des aktinischen Flusses und Modellberechnungen des aktinischen Flusses: a) total, b) down-welling und c) up-welling. Unter wolkenlosen Bedingungen berechnete Verhältnisse sind in blau dargestellt. In orange ist das Verhältnis des kompletten Datensatzes dargestellt. (Entnommen aus: [Palancar et al., 2011])

## 2. HO<sub>x</sub>-Messinstrument HORUS

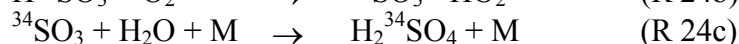
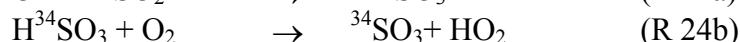
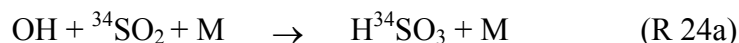
### 2.1. Methoden zur Messung von OH-Radikalen

OH-Radikale sind hoch reaktiv und sehr kurzlebig, mit mittleren Lebenszeiten kleiner als eine Sekunde. In der planetaren Grenzschicht liegen typischerweise die höchsten OH-Konzentrationen mittags in städtischen Umgebungen bei bis zu mehr als 10<sup>7</sup> Molekülen pro Kubikzentimeter (entspricht ca. ≥ 0.4 pmol/mol) [Ren *et al.*, 2003]. Die niedrigsten OH-Konzentrationen von 10<sup>5</sup> Molekülen pro Kubikzentimeter werden nachts in abgelegenen Gebieten gefunden und liegen unterhalb der üblichen Nachweisgrenze [Bey *et al.*, 1997; Tanner and Eisele, 1995]. Wegen dieser sehr kleinen Mischungsverhältnissen muss die Messtechnik sehr empfindlich und hoch spezifisch ausgelegt werden, um das OH selektiv zwischen anderen Spurengasen, deren Konzentrationen um Größenordnungen höher liegen können, zu messen [Hofzumahaus *et al.*, 1996].

In den vergangenen Jahrzehnten wurden Methoden entwickelt, die die OH-Messung mit vielen verschiedenen Verfahren erlauben. Im Folgenden werden drei Entwicklungen zusammengefasst:

#### Chemische Ionisationsmassenspektroskopie

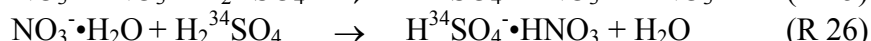
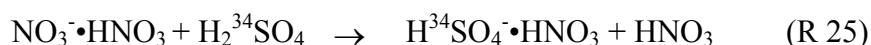
Bei der Chemischen Ionisationsmassenspektroskopie (CIMS) wird das OH-Mischungsverhältnis indirekt bestimmt. Dazu werden die OH-Radikale vor der Messung mit <sup>34</sup>SO<sub>2</sub> titriert um anschließend das Mischungsverhältnis der bei der Titration entstandenen Schwefelsäure zu messen.



Um die OH-Radikale effizient in Schwefelsäure zu überführen, wird die angesaugte Luft mit einem Überschuss <sup>34</sup>SO<sub>2</sub> versetzt. Der initiale Reaktionsschritt (R 24a) ist der geschwindigkeitsbestimmende der Gesamtreaktionskaskade (R24a-c), daher wird das komplette vorhandene OH innerhalb von Millisekunden in Schwefelsäure überführt [Eisele and Tanner, 1991; Tanner and Eisele, 1995; Tanner *et al.*, 1997]. Durch die schnelle chemische Abreaktion des OH mit SO<sub>2</sub> werden OH-Verluste durch Wandkontakt minimiert.

H<sub>2</sub><sup>34</sup>SO<sub>4</sub> kommt kaum natürlich vor (Anteil des Nuklids <sup>34</sup>S am gesamten natürlich vorkommenden Schwefel entspricht 4.21 %), sodass die Messung lediglich um einen nicht signifikanten H<sub>2</sub><sup>34</sup>SO<sub>4</sub>-Untergrund korrigiert werden muss. Der natürlich vorkommende Untergrund kann ebenfalls durch CIMS-Messungen bestimmt werden, wenn kein künstlich angereichertes <sup>34</sup>SO<sub>2</sub> zugegeben wird.

Die zur Messung notwendige Ionisation der Schwefelsäure wird durch eine Reaktion (R 25 oder R 26) mit Nitrat-Ionen erreicht. Das NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wird erzeugt, indem mit Salpetersäure angereicherte synthetische Luft an einer radioaktiven Quelle (<sup>241</sup>Am) vorbei geleitet wird. Die Mehrzahl der gebildeten Nitrat-Ionen liegen als Cluster mit Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>•NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oder Wasser (H<sub>2</sub>O•NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) vor. Aufgrund von sehr ähnlichen Ratenkonstanten können die Reaktionen von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und den entsprechenden NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Clustern zusammengefasst werden, sodass alleine die gesamte NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration von Bedeutung ist.



Der entstandene Schwefelsäurekomplex wird in der Kollisionskammer fragmentiert und das Sulfat-Ion ( $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ ) detektiert. Die ursprüngliche OH-Konzentration ist proportional zu den detektierten Sulfat-Ionen.

Um die Genauigkeit der Messung zu vergrößern, wird nach Abschluss der  $^{34}\text{SO}_2$ -Titration Propan zu dem Luftgemisch gegeben. OH reagiert schnell mit Propan. Da das Propan in großen Konzentrationen zugesetzt wird, reagiert neu gebildetes OH (z. B. aus  $\text{HO}_2$  konvertiertes „neues“ OH, R 9) hauptsächlich mit dem Propan.

Das von Eisele betriebene Messinstrument erreicht eine Zeitauflösung von 30 s mit einer Nachweisgrenze von  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 5 Minuten [Eisele, 1995]. Die Präzision beträgt 48 % und die Genauigkeit 54 %.

### Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie

Die differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) basiert auf der Absorption von aktiv ausgesandtem oder passiv (von der Sonne) empfangenem Licht bestimmter Wellenlänge durch die in der Atmosphäre vorkommenden Moleküle. Dabei wird die Intensität des empfangenen Lichts mit dem des ausgesandten Lichts (bzw. mit dem des Sonnenspektrum) verglichen, um frequenzabhängig eine Absorption zu bestimmen.

Die theoretische Grundlage der Absorption von Molekülen in der Gasphase bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\int_0^l \sigma_i(\lambda, p, T)[i] dl\right) \quad \text{Gl. 4}$$

mit der transmittierten Lichtintensität  $I(\lambda)$ , bei der Wellenlänge  $\lambda$ , der Intensität des einfallenden Lichtes  $I_0$ , der Weglänge  $l$  durch das „Proben“-Volumen mit den  $i$  absorbierenden Spezies, dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_i(\lambda, p, T)$  der Spezies  $i$  in Abhängigkeit von Wellenlänge  $\lambda$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$  sowie  $[i]$  der Konzentration von  $i$ .

Als Lichtquelle wird ein Laser verwendet, der eine Emissionswellenlängenbande im Absorptionsbereich des OH-Radikals aufweist. Große Gesamtweglängen können entweder durch Einfachspiegelung über eine große Strecke oder durch Vielfachspiegelungen über relativ kurze Wegstrecken erreicht werden [Brauers *et al.*, 2001; Hofzumahaus *et al.*, 1998; Hubler *et al.*, 1984; Perner *et al.*, 1976]. Mit hochauflösenden Spektrometern wird das Absorptionsspektrum aufgenommen und anschließend das OH-Spektrum angefitet und extrahiert.

Die Herausforderung besteht in der Extraktion des vergleichsweise schwachen OH-Signals unter den wesentlich stärkeren Signalen anderer Spurengase (z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ). Die Genauigkeit der Messung wird hauptsächlich von der Unsicherheit des Absorptionsquerschnitts beeinflusst und wurde auf ca. 7 % bestimmt [Dorn *et al.*, 1995b; Hausmann *et al.*, 1997]. Die differenzielle optische Absorptionsspektroskopie ist eine absolute Messmethode und benötigt keine weitere Kalibration. Anstatt einer Kalibration wird anhand von Gerätemerkmalen wie Linienbreite des Lasers und Spaltbreiten des optischen Systems ein Apparateneffekt berechnet und auf die Messung angewendet. Aufgrund der Genauigkeit der Messung wird DOAS gerne als Vergleichsstandard für OH-Messsystemvergleiche genutzt.



Die Nachweisgrenze liegt typischerweise bei  $1.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 200 Sekunden [Hofzumahaus *et al.*, 1998].

### Laserinduzierte Fluoreszenz

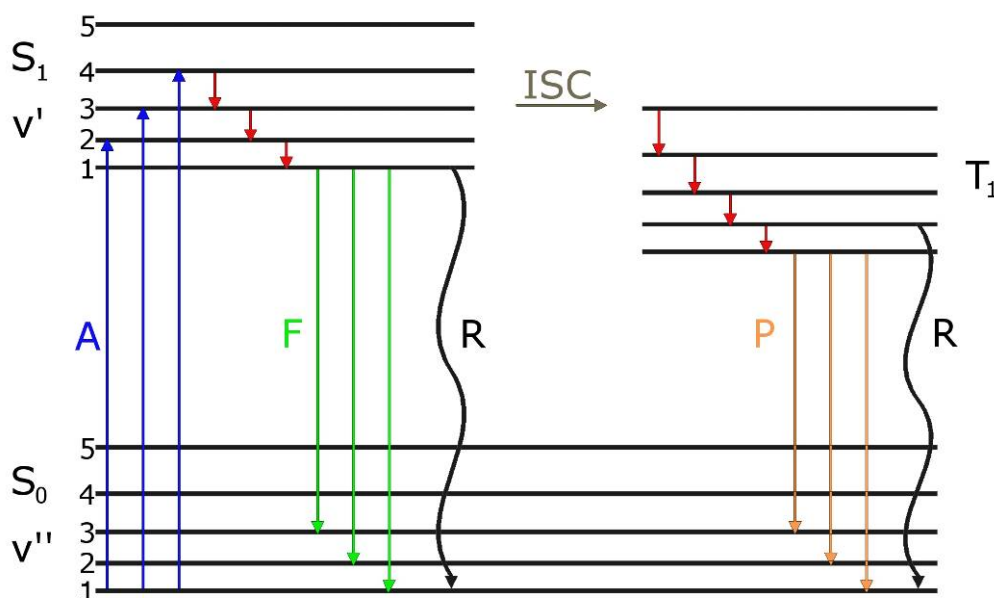


Abb. 11: Jablonski-Schema mit den Singulett-Niveaus  $S_0$  und  $S_1$ , dem Triplett-Niveau  $T_1$ , Absorption **A**, Fluoreszenz **F**, Phosphoreszenz **P**, Internal Conversion **IC**, Inter System Crossing **ISC** und strahlungsloser Relaxation **R**.  $v$  benennt die Schwingungsniveaus und  $J$  die Rotationsniveaus.

Fluoreszenzspektroskopie basiert auf der Anregung von elektronischen Übergängen, Schwingungs- oder Rotationsübergängen eines Atoms oder Moleküls und der anschließenden Messung der spontanen Fluoreszenz (Abb. 11, Abb. 12). Die breitbandige Fluoreszenzanregung von OH-Radikalen führt durch die gleichzeitige Anregung anderer, in größerer Konzentration vorhandener, Spurengase (z. B. Wasser) zu keiner brauchbaren Fluoreszenzmessung. Jedes Schwingungs-Rotations-Spektrum eines Moleküls weist aber diskrete Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus auf, die für das jeweilige Molekül spezifisch sind.

Die erste OH-Radikal Messung in atmosphärischer Luft mittels Laser-Induzierter Fluoreszenzmessung (LIF) gelang mit selektiver Anregung der OH-Radikale durch Einstrahlung einer definierten Wellenlänge bei 282.6 nm durch Wang und Davis [Wang and Davis, 1974]. Die Elektronen wurden aus dem Grundzustand  $X^2\Pi$  in den ersten elektronisch angeregten Zustand  $A^2\Sigma^+$  angeregt:



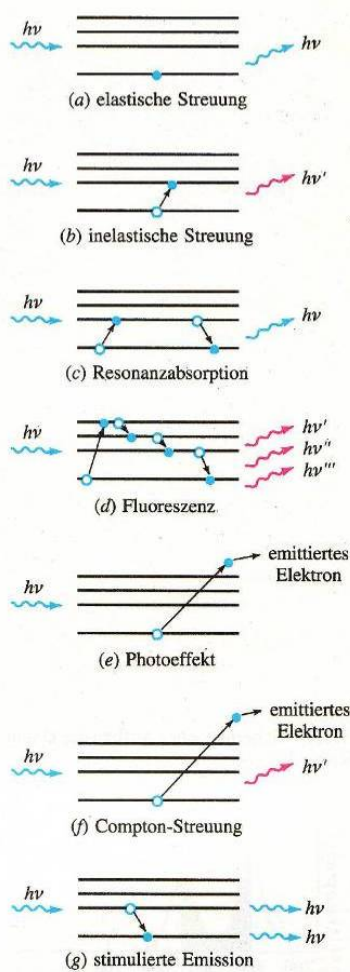


Abb. 12: Absorption und daraus resultierende Streuung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz [Tipler, 1998].

Die Quantenzahlen  $X$ ,  $II$ ,  $A$  und  $\Sigma$ , beschreiben den elektronischen Energiezustand und  $\nu$  den Schwingungszustand (siehe Anhang 5.3).

Die aus der Anregung bei 282.6 nm resultierende Fluoreszenz-Signalbande um 309 nm konnte durch einen Vergleich des Off- und Online-Signals als Fluoreszenzsignal des OH bestimmt werden.

Auch wenn Wang und Davis eine Abhängigkeit ihrer OH-Fluoreszenzstärke von der Ozonkonzentration verneinen, kann laserbedingte Ozonphotolyse, analog zur Ozonphotolyse in der Atmosphäre (R 1a) und die nachfolgende OH-Bildung durch Reaktion von O ( $^1D$ ) mit Wasserdampf (R 1b), eine Störquelle sein. Die typische Nachweisgrenze wird mit  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  angegeben [Wang, 1974].

Der zur Anregung eingesetzte Laser emittierte einen kontinuierlichen, nicht gepulsten Lichtstrahl. Aufgrund des kontinuierlichen Betriebs des Farbstofflasers wird ein hoher Hintergrund durch Streuung an Aerosolen, durch Rayleigh-Streuung und durch Fluoreszenz anderer Spurengase gefunden. Die relativ hohe Nachweisgrenze erklärt sich mit der hohen Hintergrundstrahlung und einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

In den folgenden Jahrzehnten wurde die Technik weiterentwickelt und verfeinert.

### Laserinduzierte Fluoreszenz bei Niederdruck

Erstmals wurde 1979 von Hard et al. [Hard et al., 1979] von OH-Fluoreszenzmessungen in einem Luftstrom bei reduziertem Druck berichtet. Die Druckreduktion bringt mehrere Vorteile mit sich:

- Mie-, Raman- und Rayleigh-Streuung werden reduziert
- strahlungslose Relaxation (Quenching) durch Stoßprozesse wird gemindert
- geringere Stoßhäufigkeit führt zu einer längeren Lebensdauer des OH-Radikals an sich

Neben den positiven Aspekten der Druckreduktion ergeben sich auch zwei negative:

- Je kleiner der Druck ist, desto größer ist die mittlere freie Weglänge, die ein Molekül bei der Diffusion stoßfrei zurücklegen kann, sodass die Wandverluste steigt.
- Die Anzahl der OH-Radikale in dem durch den Laser zur Anregung genutzten Volumen sinkt.

Zusammengenommen überwiegen die positiven Auswirkungen der Druckreduktion zunächst bei Weitem (Abb. 13). Erst ab einem Druck zwischen 3.5 und 4.5 mbar fangen die negativen Aspekte an zu überwiegen und die Fluoreszenzausbeute der angeregten OH-Radikale beginnt zu sinken. Dies bedeutet, dass zwischen 3.5 und 4.5 mbar ein Maximum der Photonenstromdichte aus der OH-Fluoreszenz beobachtet wird.

Im Druckbereich mit dem Maximum der Fluoreszenzausbeute überwiegt das aus der Rayleigh-Streuung resultierende Detektionssignal das der Fluoreszenz immer noch bei weitem. Allerdings steigt die Lebensdauer des angeregten Zustands der OH-Radikale von  $\sim 1$  ns bei Umgebungsdruck auf bis zu mehreren Hundert Nanosekunden (im HORUS<sup>14</sup>-Messsystem zwischen 200 ns bei 2.3 mbar und 70 ns bei 7.6 mbar).

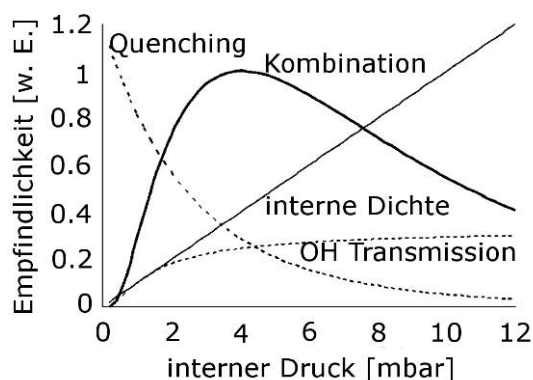


Abb. 13: Einfluss von strahlungsfreier Relaxation (Quenching), Wandverlusten und Dichte auf das Fluoreszenzsignal des OH-Radikals.

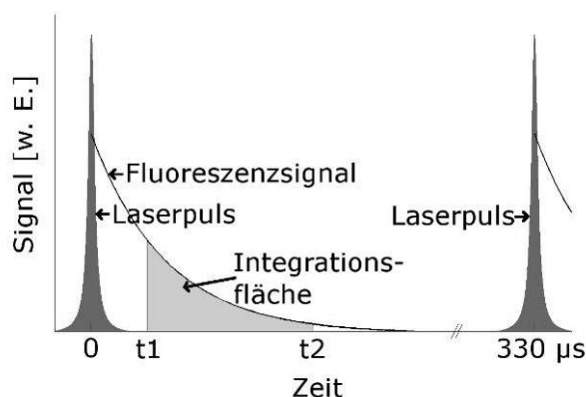


Abb. 14: Schema des zeitlichen Verlaufs der OH-Anregung durch den Laserpuls und der Detektion der Fluoreszenz zwischen zwei Laserpulsen. Die Abbildung wurde entnommen aus [Faloona et al., 2004] und angepasst.

<sup>14</sup> engl.: **HydrOxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy**

Mit der Entwicklung gepulster Laser wurde es möglich, dass der Laserpuls ( $\sim 10$  ns) und die daraus resultierende spontane Rayleigh-Streuung schneller abklingen als die Fluoreszenz, sodass die Fluoreszenzdetektion erst einsetzt, wenn der Laserstrahl die Messzelle schon verlassen hat (Abb. 14). Der Signaluntergrund konnte dadurch deutlich vermindert [Hard *et al.*, 1984] und die Nachweisgrenze verbessert werden.

Um die niedrigen Drücke zu realisieren, konnte nicht mehr im freien Raum gemessen werden und der Aufbau einer evakuierbaren Fluoreszenzzelle wurde nötig. Die Außenluft wurde dabei als steter Luftstrom durch eine Einlassdüse angesaugt.

Durch das stete Ansaugen des Luftstroms ergibt sich ein weiterer Vorteil. Die durch den Laser hervorgerufene Ozonphotolyse und das daraus gebildete OH wird im Luftstrom abtransportiert. Modellberechnungen zeigten jedoch, dass aufgrund einer langen Laserpulsdauer (typische Dauer zwischen 0.1 und 3  $\mu$ s, Pulsfrequenz von 10 bis 20 Herz) der Luftaustausch nicht schnell genug war, um diesen Effekt komplett zu unterdrücken [Ortgies *et al.*, 1980].

Daher wurde die Laserpulsdauer verkleinert und die Flussgeschwindigkeit so gewählt, dass kein eigengeneriertes OH zwischen zwei Laserpulsen in der Messzelle verblieb. Um eine vergleichbare Photonenstromdichte bei geringerer Laserpulsdauer zu erreichen, wurde die Laserpulsfrequenz erhöht. Die Intensität des Laserpulses wurde nicht weiter erhöht, um eine Sättigung des angeregten Zustands zu vermeiden. Bei der Sättigung des angeregten Zustands wären beinahe alle OH-Radikale angeregt und eine Erhöhung der Laserpulsintensität bewirkt keine signifikante Zunahme des Fluoreszenzsignals.

Eine weitere Verbesserung brachte die Umstellung von der ursprünglichen Anregungswellenlänge von 282 nm auf 308 nm. Die Ozon/Wasser-abhängige OH-Interferenz ist bei 308 nm etwa 30 Mal kleiner, als die bei 282 nm, da wegen eines schlechteren Absorptionsquerschnitts und einer geringeren Quantenausbeute wesentlich weniger O ( $^1$ D) generiert wird. Außerdem ist der Absorptionsquerschnitt des OH bei 308 nm ca. 6 Mal größer als im Vergleich zu 282 nm [Dorn *et al.*, 1995a; D E Heard and Pilling, 2003].

Der Übergang bei 308 nm entspricht einer Anregung aus dem Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand (siehe Abb. 15):



Die Notation der Molekülzustände und weitere Grundlagen der Spektroskopie, wie z. B. die Übergangswahrscheinlichkeit, sind im Anhang (Kapitel 5.3) zusammengefasst. Einige OH-Messinstrumente, wie z. B. das HORUS-Messsystem, regen den Q<sub>1</sub>(2)-Übergang an (Abb. 16), da dieser eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit und damit eine bessere Quantenausbeute zeigt, als der des etwas schwächeren Q<sub>1</sub>(1)-Übergangs.

Da nun mit derselben Wellenlänge angeregt und detektiert wurde, ist zur Detektion die Unterdrückung des Laserpulses essenziell, damit nicht der eingestrahlte Laserpuls direkt oder indirekt über Rayleigh-Streuung detektiert wird. Die „Gateing“-Technik („gated-photon-counting“) ermöglichte es den Detektor für das einfallende Licht unempfindlich zu machen [Hard *et al.*, 1984; Stevens *et al.*, 1994]. Dies wird erreicht, indem die durch den photoelektrischen Effekt freigesetzten Primärelektronen nicht durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden und der Detektor unempfindlich für die eintreffenden Photonen wird. Durch die verringerte Empfindlichkeit wird ebenfalls das so genannte „After-Pulsing“ minimiert.

Bei der resonanten Fluoreszenzanregung ist die Besetzung der angeregten Zustände schnell erreicht, da die Fluoreszenzemission zum Teil wieder reabsorbiert wird. Daher ging die Entwicklung zu schnelleren Laserpulsfrequenzen im Kilohertzbereich hin. Die geringere Leis-

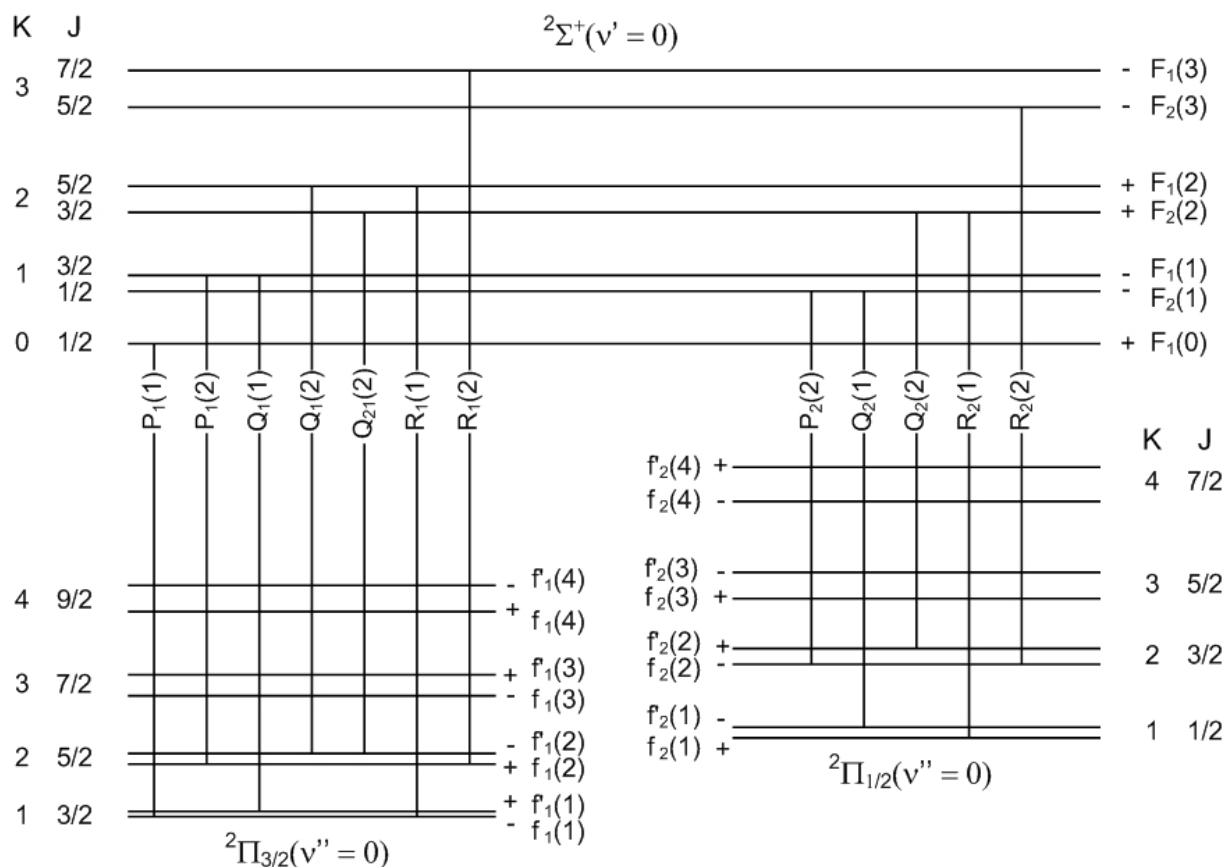


Abbildung 15: Lage ausgewählter rovibronischer Übergänge von  $X^2\Pi_i(v''=0) \leftarrow A^2\Sigma^+(v'=0)$ , wobei  $K$  die Summe aus Bahndrehimpuls  $L$  und Rotationsdrehimpuls  $N$  darstellt und  $J$  den Gesamtdrehimpuls inklusive Spin angibt. Die Spin-Rotations-Wechselwirkung führt zu einer Aufspaltung  $F_i$  und die Wechselwirkung zwischen den Rotationszuständen des  $\Pi$ - und  $\Xi$ -Zustandes führt zur  $\Lambda$ -Verdopplung. Beide Aufspaltungen sind mit  $f_i$  bzw.  $f̂_i$  gekennzeichnet (analog zu: Dissertation von D. Kubistin, Universität Mainz, 2009).

tung wirkt sich positiv auf den Hintergrund - hervorgerufen durch Fluoreszenz und Streuung an den Wänden der Detektionszelle - aus. Die schnellere Laserpulsfrequenz führte zu mehr angeregten OH-Radikalen und damit zu mehr Fluoreszenz pro Zeitintervall, sodass Nachweisgrenzen bis  $10^5$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  bei guter Zeitauflösung (60 ns) realisiert wurden.

Es blieb weiterhin die Herausforderung bestehen, dass eine gleichzeitige Fluoreszenzanregung einer anderen Substanz die OH-Fluoreszenzmessung stören konnte. Da die Nutzung von Farbstofflasern eine Modulation der emittierten Laserwellenlänge erlaubt, war es möglich, die Fluoreszenz in hoher zeitlicher Auflösung (1 - 10 ns) resonant und abseits der Resonanz anzuregen. Das bedeutet, dass die Anregungswellenlänge im Resonanzfall (on-resonant) genau der Anregungsenergie des Übergangs entspricht. Im nicht Resonanzfall (off-resonant) ist die Anregungswelle gerade zu groß oder zu klein, um den Übergang in den Anregungszustand zu ermöglichen, sodass dann nur der Fluoreszenzhintergrund detektiert wird. Dieser Fluoreszenzhintergrund muss vom Fluoreszenzsignal abgezogen werden. Es ist gleich ob der Fluoreszenzhintergrund bei kürzerer oder längerer Wellenlänge gemessen wurde, da sich beide Hintergrundmessungen in der Regel nicht unterscheiden. Mögliche Interferenzen, die entweder im on-Resonanz- bzw. einem oder beiden der off-Resonanz-Fälle zu beobachten

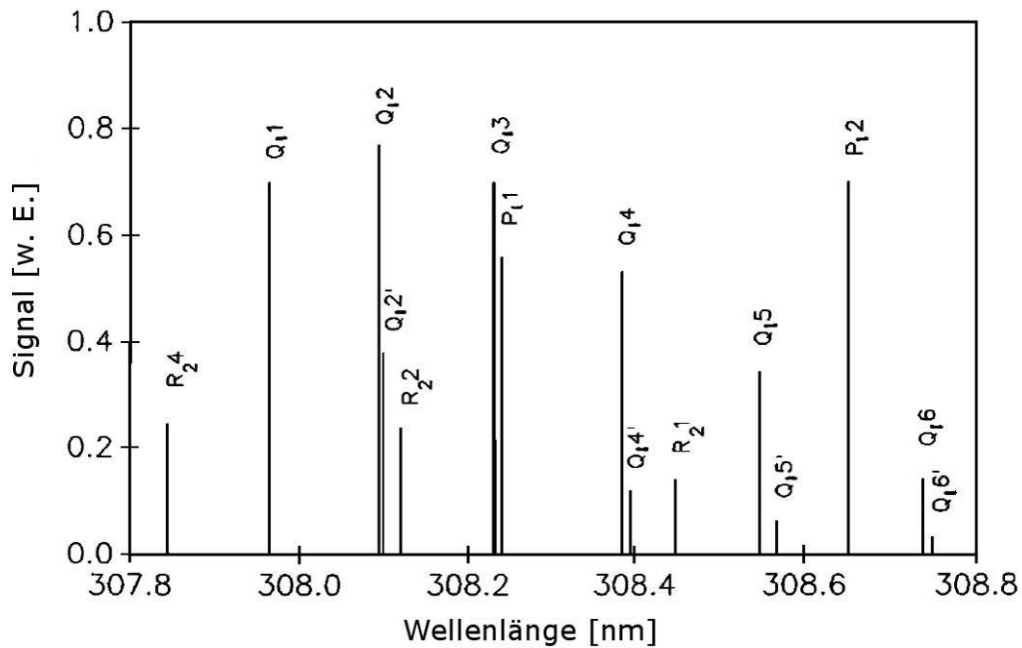


Abbildung 16: Anregungsspektrum des OH-Radikals bei ca. 5 mbar [Chan et al., 1990].

sind oder die zu einer OH-Produktion innerhalb des Messsystems führen können, wurden von Ren et al. [Ren et al., 2004] am ATHOS<sup>15</sup>-Instrument, auf dessen Design das HORUS-Instrument basiert, untersucht. Neben einer Interferenz mit Naphtalin (in einem off-Resonanz-Fall) konnten keine weiteren Interferenzen gefunden werden [Martinez et al., 2010].

<sup>15</sup> engl.: Airborne Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor

## 2.2. Methoden zur Messung von HO<sub>2</sub>-Radikalen

In der Troposphäre sind HO<sub>2</sub>-Radikale typischerweise in 5 - 100 Mal höheren Konzentrationen zu finden als OH-Radikale [Ren *et al.*, 2003; Ren *et al.*, 2006; Stevens *et al.*, 1997]. Die HO<sub>2</sub>-Lebensdauer liegt bei etwa 100 Sekunden. Im Allgemeinen werden HO<sub>2</sub>-Radikale zur Messung mittels einer Reaktion mit NO chemisch in OH-Radikale überführt, sodass letztendlich OH detektiert werden kann.

Zwei gängige Methoden der „HO<sub>2</sub>“-Messung werden im Folgenden vorgestellt:

### Chemische Ionisationsmassenspektroskopie

Die Messung der HO<sub>2</sub>-Radikale erfolgt nach der chemischen Umwandlung von HO<sub>2</sub> durch Reaktion mit NO zu OH (R 9), gefolgt von der in Abb. 17 gezeigten Reaktionskette.

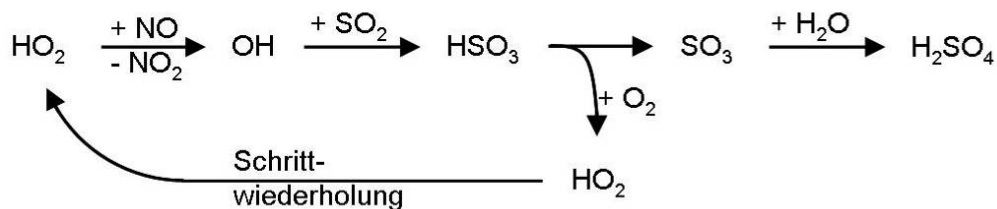


Abbildung 17: Der HO<sub>2</sub>-Konversion folgt die Reaktion von OH mit SO<sub>2</sub> zu Schwefelsäure. Als ein Produkt der Reaktionskette entsteht HO<sub>2</sub>, das wieder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden kann.

Die entstandenen OH-Radikale werden mit SO<sub>2</sub> (R24a-c, S. 19) zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt. Eine Isotopenmarkierung ist im Gegensatz zur OH-Messung nicht notwendig, da HO<sub>2</sub> in wesentlich höheren Konzentrationen als OH vorkommt und die natürlich vorkommende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration die Messung nicht stört. Es wird eine kurze Reaktionskettenlänge von 10 bis 15 Schrittwiederholungen und somit eine moderate Verstärkung des HO<sub>2</sub>-induzierten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Signals bei einer Reaktionszeit von 0.1 Sekunden erreicht [Hanke *et al.*, 2002].

Neben den HO<sub>2</sub>-Radikalen werden auch RO<sub>2</sub>-Radikale in OH überführt. Dazu dient eine Reaktionskaskade mit NO (R21c-d, R 9) [Reiner *et al.*, 1997; Reiner *et al.*, 1999].



Die Empfindlichkeit für RO<sub>2</sub>-Radikale kann gesenkt werden, indem die angesaugte Luft mit N<sub>2</sub> verdünnt wird. Aufgrund des reduzierten Sauerstoffgehalts wird die Reaktion des RO-Radikals mit Sauerstoff (R 21d) gehemmt. Soll die Empfindlichkeit für RO<sub>2</sub>-Radikale hingegen gesteigert werden, wird mit molekularem Sauerstoff verdünnt, sodass die HO<sub>2</sub>-Bildung gestärkt wird. Unter O<sub>2</sub>-Gabe wird eine RO<sub>2</sub>-Konversionseffizienz von größer als 70 - 85 % berichtet, wohingegen unter niedrigen O<sub>2</sub>-Bedingungen 70 - 85 % des gebildeten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus der SO<sub>2</sub>-Reaktion mit atmosphärischen HO<sub>2</sub>-Radikalen herrührt.

Die HO<sub>2</sub>-Nachweisgrenze liegt bei einer Zeitauflösung von 60 Sekunden bei  $7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ .

### Laserinduzierte Fluoreszenz bei Niederdruck

Bei dieser Methode wird die OH-Fluoreszenz gemessen [Hard *et al.*, 1984; D E Heard, 2006; Kanaya *et al.*, 2001; Mather *et al.*, 1997]. Zur Konversion des HO<sub>2</sub> wird wieder die Reaktion mit NO zu OH (R 9) genutzt. Zwischen der Zugabe des NO und der Fluoreszenzmessung liegen nur Millisekunden, sodass fast ausschließlich HO<sub>2</sub> in OH und RO<sub>2</sub> in RO (R 21c) konvertiert wird. Es können in geringen Mengen auch RO-Radikale in OH (R 21d, R 9) überführt werden. Für die RO<sub>2</sub>-Radikale CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [Holland *et al.*, 2003] und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> [Kanaya *et al.*, 2001] wurde die Konversionseffizienz bzw. Messempfindlichkeit im Vergleich zu HO<sub>2</sub> auf ca. 5 % bestimmt [Holland *et al.*, 2003]. Generell ist die Reaktion von RO mit O<sub>2</sub> (R 21d) bei reduziertem Druck verlangsamt.

Die Konversionseffizienz der HO<sub>2</sub>-Reaktion liegt bei bis zu 95 %. Die Konversionseffizienz kann nicht beliebig durch eine größere NO-Zugabe erhöht werden, da sie durch drei Effekte begrenzt wird:

- Einmischeffizienz der NO-Gabe in den Luftstrom
- Verlust an den Wänden
- eine OH konsumierende Konkurrenzreaktion (R 19) wird wichtig



Zwischen der Injektion des NO und der OH-Messung liegen bei HORUS ca. 10 ms. Um die Konversion effizient zu gestalten, wird die NO-Konzentration im Reaktionsgemisch auf über

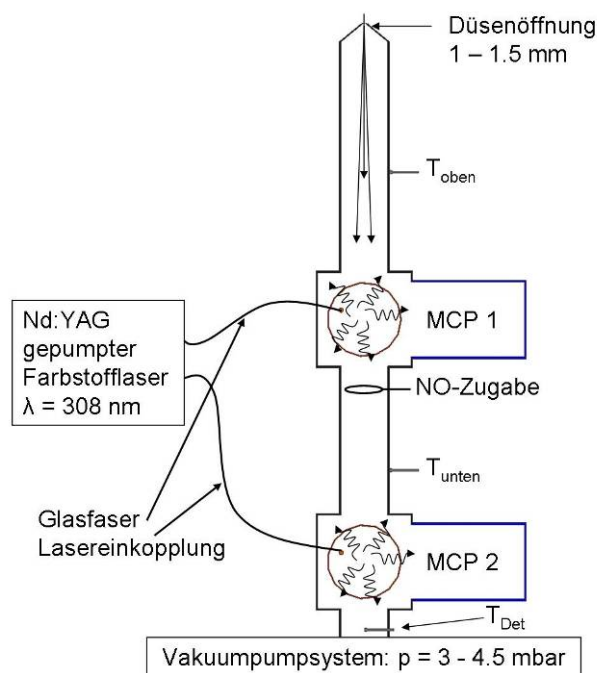


Abb. 18: Schematische Darstellung des HO<sub>x</sub>-Messinstruments HORUS mit zwei hintereinander angeordneten Fluoreszenzmesszellen. T<sub>oben</sub>, T<sub>unten</sub> und T<sub>Det</sub> geben die Lage einiger Temperatursensoren an.

400 μmol/mol NO gehalten (zwischen 440 und 1500 μmol/mol in Abhängigkeit vom Instrumenteninnendruck). Bei diesem Mischungsverhältnis gehen im Mittel 10 % der OH-Radikale durch die Konkurrenzreaktion (R 19) verloren. Schwankungen in der atmosphärischen NO-Konzentration beeinflussen die Konversionseffizienz nicht, da sie viel geringer sind, als die im Instrument erreichten Mischungsverhältnisse.

Gegenwärtig wird diskutiert, dass durch die Zugabe der hohen NO-Mischungsverhältnisse (zur HO<sub>2</sub>-Konversion) RO<sub>2</sub>-Radikale in größerem Umfang zu RO-Radikale konvertieren als bisher angenommen wurde. Die generierten RO-Radikale werden durch die Reaktion mit O<sub>2</sub> in HO<sub>2</sub>-Radikale überführt und erhöhen die HO<sub>2</sub>-Konzentration signifikant (siehe auch Tabelle 5, S. 10). Die Konversionseffizienz (von RO<sub>2</sub> → RO + RO → HO<sub>2</sub>) hängt von dem organischen Rest des Peroxyradikals ab [Fuchs *et al.*, 2011].



Es gibt zwei Instrumentenarchitekturen zur HO<sub>2</sub>-Messung mit der LIF-Methode. Entweder werden OH und Gesamt-OH (OH + konvertiertes HO<sub>2</sub>) in zwei verschiedenen, parallel angeordneten Zellen gemessen [Holland *et al.*, 1998] oder die beiden Zellen werden wie in Abb. 18 gezeigt hintereinander in Reihe angeordnet [Faloona *et al.*, 2001; Hard *et al.*, 1995; Martinez *et al.*, 2003; Tan *et al.*, 2001a]. In der ersten Zelle wird OH und in der folgenden Zelle die Summe aus verbliebenem OH und konvertiertem HO<sub>2</sub> gemessen.

Detektor MCP1<sup>16</sup> (Abb. 18) misst das Fluoreszenzsignal der angeregten OH-Radikale. Zwischen den beiden Messeinheiten wird NO in den Luftstrom injiziert. Detektor MCP2 misst das HO<sub>x</sub>-Fluoreszenzsignal der Summe aus chemisch transformiertem HO<sub>2</sub> und des in der Atmosphäre vorkommenden OH. Unter Berücksichtigung der OH-Verluste zwischen den beiden Detektionseinheiten, kann die in der ersten Zelle gemessene OH-Konzentration von der gemessenen Konzentration in der zweiten Zelle subtrahiert werden. Das Resultat ist das OH-Signal, das durch die konvertierten HO<sub>2</sub>-Radikale hervorgerufen wird. Unter Berücksichtigung der HO<sub>2</sub>-Konversionseffizienz wird aus diesem OH-Signal das HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis berechnet.

---

<sup>16</sup> engl. **Micro Channel Plate**

### 2.3. Methoden zur Kalibration der HO<sub>x</sub>-Radikalmessung

Die auf Absorption basierenden optischen OH-Messungen (z. B. DOAS) beruhen alleine auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz und müssen nicht kalibriert werden, da ihre Ungenauigkeit im Wesentlichen von den Ungenauigkeiten der bekannten Absorptionsquerschnitte und von gemessenen Parametern, wie z. B. Temperatur und Druck, abhängt. Anstatt einer Kalibration wird anhand von Gerätemerkmalen wie Linienbreite des Lasers und Spaltbreiten des optischen Systems ein Apparateffekt berechnet und auf die Messung angewendet. Alle anderen Methoden bedürfen einer Kalibration. Die Kalibration von LIF-Instrumenten beruht auf einer Bestimmung der Fluoreszenzsignalstärken bei der Vermessung verschiedener bekannter HO<sub>x</sub>-Konzentrationen.

$$S = C_{OH} [OH] \quad \text{Gl. 7}$$

Mit der gemessenen Signalstärke  $S$  und der bekannten OH-Konzentration  $[OH]$  wird die Instrumentenempfindlichkeit  $C_{OH}$  berechnet. In die gemessene Signalstärke gehen dabei die Detektoreffizienz und der Zustand des optischen Systems mit ein. Ebenso haben Parameter wie Druck, Temperatur oder relative Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Instrumentenempfindlichkeit. Variieren diese Parameter während der Messung, sollte eine Kalibration unter den Messbedingungen durchgeführt werden.

#### 2.3.1. Wasserdampfphotolyse

Eine verbreitete Kalibrationsmethode basiert auf der Photolyse von Wasser (R 27a) bei 184.9 nm [Holland *et al.*, 1998; Kanaya *et al.*, 2001; Mather *et al.*, 1997; Schultz *et al.*, 1995; Stevens *et al.*, 1994]. Dazu wird Wasser in angefeuchteter, synthetischer Luft<sup>17</sup> mit der UV-Strahlung einer Quecksilber-Dampflampe photolysiert.



Neben OH (R 27a) entsteht HO<sub>2</sub> durch eine Reaktion des ebenfalls gebildeten H-Radikals mit molekularem Sauerstoff (R 27b), wobei OH und HO<sub>2</sub> in gleichem Maße gebildet werden. Diese Kalibrationsmethode eignet sich daher insbesondere für Messinstrumente, bei denen sowohl OH als auch HO<sub>2</sub> gemessen wird. In Abbildung 19 ist der Aufbau der Kalibrationseinheit, die zur Kalibration von HORUS genutzt wird, schematisch dargestellt.

Ein Gesamtvolumenstrom von 50 slm<sup>18</sup> syn. Luft wird zur Kalibration in veränderliche Anteile aufgeteilt. Typischerweise werden 10 %, 20 %, 40 % oder 60 % des Gesamtvolumenstroms im „Befeuchter“ angefeuchtet und im Anschluss wieder mit dem restlichen Teil trockener synthetischer Luft zusammengeführt. In der Photolysekammer wird ein Teil des enthaltenen Wassers gespalten, wobei OH (R27a) und HO<sub>2</sub> (R27b) entstehen. Der Luftstrom in der Photolysekammer ist turbulent, sodass die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der ge-

---

<sup>17</sup> Gemisch aus 79 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff, Reinheit 6.0, KW frei

<sup>18</sup> Liter pro Minute, unter Standardbedingungen

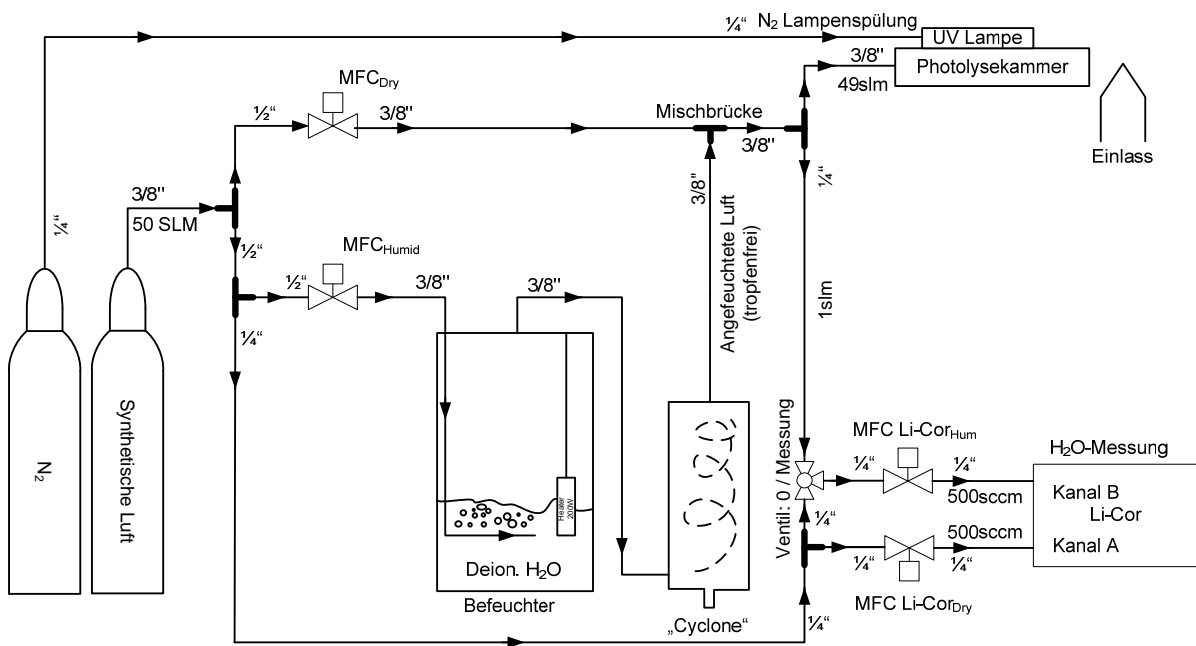


Abb. 19: Schematische Darstellung der Kalibrationseinheit. Ein Teil der synthetischen Luft wird angefeuchtet und das im Gesamtvolumenstrom enthaltene Wasser teilweise photolysiert. Das entstandene OH und HO<sub>2</sub> wird anschließend detektiert (analog zu: Dissertation von D. Kubistin, Universität Mainz, 2009).

samten Kammer näherungsweise konstant ist. Dadurch vereinfacht sich die Berechnung der entstandenen Photolyseproduktkonzentrationen.

Durch den hohen Volumenstrom und die daraus resultierende große Strömungsgeschwindigkeit wird die Aufenthaltsdauer der generierten OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale in der Photolysekammer minimiert. Dadurch werden während des Transports HO<sub>x</sub>-Verluste durch chemische Prozesse so gering wie möglich gehalten. Die Photolyseeinheit ist direkt am Einlassrohr des Messinstruments angebracht, um die Transportzeit gering zu halten.

OH-Wandverluste zwischen Lampe und Einlass wurden bestimmt und betragen 6 % des produzierten OH und 9 % des HO<sub>2</sub>. Der Gesamtvolumenstrom von 50 slm ist unter Standardbedingungen um einen Faktor 5 größer als der zur Kalibration benötigte Volumenstrom, sodass das Kalibrationsgemisch die Einlassdüse umspült und damit ein Einfluss von Außenluft verhindert wird.

Die - in dem von der UV-Lampe beschienenen Raum - photolytisch erzeugte HO<sub>x</sub>-Konzentration kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O},184.9\text{nm}} \Phi_{\text{OH}} F_{184.9\text{nm}} f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{O}_2} t \quad \text{Gl. 8}$$

Die OH-Konzentration [OH] wird mit der Wasserkonzentration [H<sub>2</sub>O], dem Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , der Quantenausbeute  $\Phi_{\text{OH}}$ , dem Photonenfluss  $F_{184.9\text{nm}}$ , der Quecksilber-Dampflampe und der Aufenthaltsdauer  $t$  berechnet. Die Absorptionsfaktoren  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $f_{\text{O}_2}$  beschreiben den nicht konstanten Photonenfluss im beschienenen Volumen; unter Berücksichtigung der Absorption durch H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> im bestrahlten Volumen.

$$f_{H_2O} = \frac{1 - e^{-\sigma_{H_2O} h [H_2O]}}{h \sigma_{H_2O} [H_2O]} \quad \text{Gl. 9a}$$

$$f_{O_2} = \frac{1 - e^{-\sigma_{O_2} h [O_2]}}{h \sigma_{O_2} [O_2]} \quad \text{Gl. 9b}$$

Zur Berechnung wurden die Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{H_2O,184.9nm}$  und  $\sigma_{O_2,184.9nm}$  sowie die Quantenausbeute  $\Phi_{OH}$  aus der Literatur ( $\sigma_{H_2O,184.9nm} = (7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Phi_{OH} = 1$ ) verwendet [Creasey *et al.*, 2000; P J Heard *et al.*, 2003]. Die Aufenthaltsdauer  $t$  kann mit dem beschienenen Volumen und dem Volumenstrom berechnet werden. Die messtechnische Bestimmung des Photonenflusses ist im nächsten Abschnitt beschrieben. Die Wasserkonzentration kann mit üblichen Verfahren wie Taupunktmessung oder IR-Absorptionsspektroskopie bestimmt werden.

Tabelle 9: Vor- und Nachteile der OH-Kalibration durch Wasserdampf-Photolyse (siehe auch: [Dusanter *et al.*, 2008]).

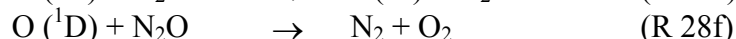
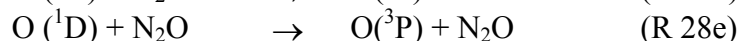
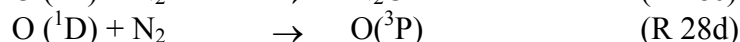
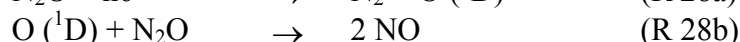
Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ OH-Produktion unter atmosphärischen Bedingungen</li> <li>▪ gleichbleibende Abgabe der OH-Radikale (keine progressive Produktion im Luftstrom außerhalb der Photolysekammer)</li> <li>▪ gute Reproduzierbarkeit</li> <li>▪ anwendbar in Labor und Feld</li> <li>▪ Reaktionskonstanten werden nicht benötigt (Unsicherheit der Reaktionskonstanten)</li> <li>▪ gleichzeitige Produktion von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen in gleichen Konzentrationen</li> <li>▪ mögliche Ozon-Interferenz in der feuchten Luft</li> <li>▪ im Vergleich zur Ozon-Alken-Reaktion genauer und mit weniger potenziellen Störungen behaftet, da mögliche Chemie sehr limitiert</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ aktinischer Fluss der Lampe muss bekannt sein</li> <li>▪ Absorptionsquerschnitte müssen bekannt sein</li> <li>▪ mögliche Ozon-Interferenz in der feuchten Luft</li> </ul>

### 2.3.2. Aktinischer Fluss der Hg-Dampflampe

Zur Kalibration des HO<sub>x</sub>-Messinstruments HORUS wird H<sub>2</sub>O photolytisch mit dem UV-Licht einer Hg-Dampflampe gespalten. Die entstandenen OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen werden berechnet und mit dem Detektorsignal zur Instrumentenempfindlichkeit verrechnet. Dazu muss der Photonenfluss der Hg-Dampflampe bekannt sein.

#### Bestimmung durch N<sub>2</sub>O-Aktinometrie

Das folgende photochemische Verfahren wurde zur Photonenflussmessung genutzt:



In N<sub>2</sub> verdünntes N<sub>2</sub>O<sup>19</sup> wird photolytisch (R 28a), wobei in der Folge das entstandene O (<sup>1</sup>D) unter anderem mit N<sub>2</sub>O zu zwei NO (R 28b) reagieren kann [Edwards *et al.*, 2003].

Der für diese Arbeiten genutzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt. Um eine möglichst kleine Strahlungsreduktion durch Absorption im bestrahlten Volumen zu erreichen, wurde die Photolysekammer flach (3 mm) gestaltet. Ein weiterer Vorteil dieses flachen Volumens ist, dass eine große Strömgeschwindigkeit erreicht wird, sodass durch die kurze Aufenthaltsdauer des Gases im Photolysevolumen die OH- und HO<sub>2</sub>-Verluste an der Wand der Photolysekammer gering bleiben.

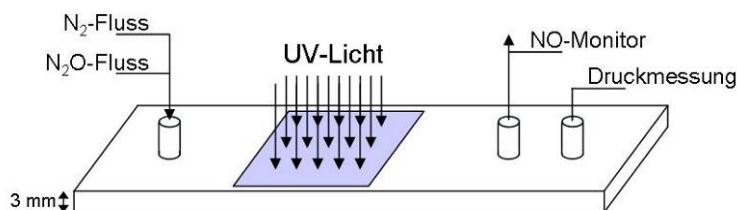


Abb. 20: Schematische Darstellung der N<sub>2</sub>O-Photolysekammer.

Das photolytisch produzierte NO wurde an einem NO/NO<sub>2</sub>-Monitor<sup>20</sup> gemessen. N<sub>2</sub>O wurde in solchen Verhältnissen in Stickstoff verdünnt, dass ausreichend große NO-Mengen produziert wurden, um die Nachweisgrenze des NO-Monitors deutlich zu übersteigen.

Unter Berücksichtigung aller O (<sup>1</sup>D)-Verluste (R28c-f) kann anhand der generierten und gemessenen NO Konzentration der aktinische Fluss im Raum unter der Lampe berechnet werden.

<sup>19</sup> Messner 100 % N<sub>2</sub>O, UHP

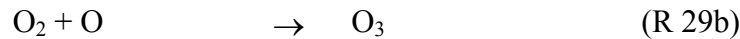
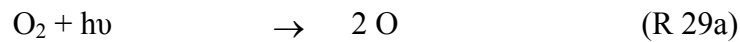
<sup>20</sup> TECO 42C, Thermo Environmental Instruments Inc.

$$\phi_0 = \frac{(k_b[N_2O] + k_c[N_2][M] + k_d[N_2] + k_f[N_2O])[NO]}{2k_b[N_2O]^2 \sigma_{N_2O} f_{N_2O} t} \quad \text{Gl. 10}$$

$\Phi_0$  ist der aktinische Fluss der Quecksilberdampfampe bei 184.9 nm,  $\sigma_{N_2O}$  der Absorptionsquerschnitt von  $N_2O$  bei 184.9 nm und  $f_{N_2O}$  ein Korrekturfaktor (vergleiche Gl. 10), da der aktinische Fluss durch Absorption nicht im gesamten bestrahlten Volumen konstant ist. Die Reaktion (R 28e) ist im Vergleich zu den anderen Reaktionen vernachlässigbar [Vranckx et al., 2008]. Sowohl der Korrekturfaktor  $f_{N_2O}$ , als auch die Aufenthaltsdauer  $t$  hängen direkt von dem gewählten Gesamtfluss aus  $N_2O$  und  $N_2$  ab, da der Gesamtfluss neben der Flussgeschwindigkeit auch den Druck (und somit die Dichte) im bestrahlten Volumen bestimmt.

### Bestimmung durch $O_2$ -Aktinometrie

Eine alternative Möglichkeit den Photonenfluss photochemisch zu bestimmen, ist die Spaltung molekularen Sauerstoffs, der ebenfalls zu O-Radikalen photolysiert (R 29a), welche dann mit  $O_2$  zu Ozon (R 29b) reagieren können.



Das generierte Ozon kann anschließend an einem Ozon-Monitor gemessen werden. Aus dieser Messung wird analog zu Gl. 10 auf den Photonenfluss rückgeschlossen.

### Bestimmung durch photometrische Methodik

Der bei einer Wellenlänge um 184.9 nm von der Lampe abgestrahlte aktinische Fluss wird an einem PMT<sup>21</sup> gemessen. Zwischen der Lampe und dem PMT ist eine Blende angebracht, damit die hohe abgestrahlte Photonenstromdichte nur in einem kleinen Bereich detektiert wird. Außerdem wird so gewährleistet, dass geeignete Photonenstromdichten in den PMT eingestrahlt werden.

Da durch den Einsatz der Blende lediglich der aktinische Fluss aus einem kleinen Bereich der Lampe beobachtet wird, muss das räumliche Abstrahlungsverhalten der Lampe untersucht werden. Dazu wird der PMT an einem Halter befestigt, der eine große Anzahl von Punkten im Raum um die Lampe anfährt, an denen der aktinische Fluss gemessen wird. Die Einzelmessungen werden zur Berechnung einer Karte der Photonenstromdichten im (Wasserdampf-) Photolysevolumen eingesetzt.

### Vergleich der Methoden zur Bestimmung des aktinischen Flusses der Hg-Dampfampe

Prinzipiell können zwei grundlegend unterschiedliche Methoden zur Bestimmung des aktinischen Flusses genutzt werden. Die erste Methode basiert auf einer photochemischen Reaktion ( $N_2O$ -,  $O_3$ -Aktinometrie) und die zweite Methode basiert auf einer physikalischen Grundlage (photoelektrischer Effekt).

Im Vergleich der aktinometrischen Methoden untereinander ist die  $N_2O$ -Photolyse die robustere Methode zur Photonenflussbestimmung. Eine Eigenheit von Quecksilber-Niederdruck-Dampfampfen ist, dass sich - abhängig von Druck und Temperatur innerhalb der Lampe - die Wellenlängen der charakteristischen Emissionslinien der Lampe leicht verschieben. Der Ab-

<sup>21</sup> engl.: Photomultiplier

sorptionsquerschnitt von N<sub>2</sub>O ändert sich im zu untersuchenden Wellenlängenbereich um 184.9 nm kaum, während der Absorptionsquerschnitt von Ozon in diesem Wellenlängenbereich vergleichsweise stark variiert. Da die H<sub>2</sub>O-Photolyse ebenso wie die N<sub>2</sub>O-Photolyse relativ unempfindlich auf kleine Veränderungen der Photolysewellenlänge reagiert, ist die N<sub>2</sub>O- der Ozon-Aktinometrie vorzuziehen.

Beide photochemischen Methoden bedürfen eines sekundären Standards, um die benötigte Ozon- bzw. NO-Messung zu kalibrieren. Auch wenn der Ozonstandard leicht unter Laborbedingungen zu generieren ist und der kommerziell erhältliche NO-Standard regelmäßig erneuert werden muss, überwiegen die oben genannten Vorteile der N<sub>2</sub>O-Aktinometrie.

Im Vergleich zwischen den photochemischen Methoden und der photometrischen Methode müssen die unterschiedlichen Unsicherheiten betrachtet werden. Die photochemische Methode erlaubt es den aktinischen Fluss innerhalb der gesamten Photolysekammer direkt zu bestimmen, während die photometrische Methode lediglich einige Punkte innerhalb der Photolysezone vermisst. Bei der Berechnung der Karte des aktinischen Flusses entsteht die größte Unsicherheit dieser Methode, da der Fluss zwischen den einzelnen Messpunkten berechnet wird.

Ebenso wie die photochemische Methode von einem externen Standard (zur Kalibration der NO- bzw. Ozon-Detektion) abhängt, muss der zur Photometrie eingesetzte PMT regelmäßig kalibriert werden.

Sowohl die N<sub>2</sub>O-Aktinometrie als auch die photometrische Methode eignen sich, um den aktinischen Fluss der Quecksilber-Niederdruck-Dampfampe im gewünschten Wellenlängenbereich zu vermessen. Da in der Arbeitsgruppe Harder bereits Erfahrungen mit der aktinometrischen Messung bestand, wurde diese Methode gewählt, um das für diese Arbeit genutzte HO<sub>x</sub>-Messinstrument zu kalibrieren.

Die Kalibration des Messinstruments basiert letztendlich auf dem genutzten NO-Standard mit dem der NO-Detektor zur Photolyseproduktmessung kalibriert wurde. Zukünftig soll ein zweiter „Standard“ alternativ und ergänzend genutzt werden können. Daher wird gegenwärtig am Aufbau einer photometrischen Kalibration gearbeitet.

### 2.3.3. Ozon-Alken-Reaktion

Die Ozonolyse von Alkenen ist eine bekannte OH-Quelle und wurde als erstes von Hard et al. [Hard et al., 1995] als Kalibrationsquelle für OH vorgeschlagen. Die OH-Ausbeute  $\alpha$  wurde in Laborstudien für einige Alken-Ozon-Reaktionen ermittelt [Kroll et al., 2001a; Kroll et al., 2001b; Pfeiffer et al., 1998; Siese et al., 2001].

Die im Reaktionsvolumen erreichte OH-Konzentration steht schnell im Gleichgewicht zwischen OH-Produktion und OH-Verlust durch Reaktionen mit den Alkenen oder Ozon und mit der Verlustreaktion an der Wand. Der stationäre Zustand lässt sich wie folgt beschreiben:

$$[OH] = \frac{k_{O_3+A} \alpha [O_3] [A]}{k_{OH+A} [A] + k_{OH+O_3} [O_3] + k_W} \quad \text{Gl. 11}$$

Die OH-Konzentration wird mit der OH-Ausbeute  $\alpha$ , der Alken- [A] und Ozonkonzentration [O<sub>3</sub>] und  $k_W$  als Ratenkoeffizient ersten Grades berechnet.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass kein aktinischer Fluss gemessen werden muss und die Ungenauigkeit der Absorptionsquerschnittmessung nicht in die Genauigkeit der OH-Kalibra-

tion mit eingeht. Die Methode ist durch Unsicherheiten in den kinetischen Reaktionskonstanten und in der Ozonkonzentrationsmessung limitiert.

Ein Vergleich zwischen der H<sub>2</sub>O-Photolyse- und der Ozon-Alken-Reaktionskalibration ergab eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden. Die Wasserdampfphotolyse stellt die genauere Methode dar, weil bei der Ozonolyse von Alkenen die Unsicherheiten der Reaktionskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit vergleichsweise groß sind. Daher eignet sich die Ozon-Alken-Kalibration als sekundärer Standard, um die Wasserdampfphotolyse-Kalibration zu überprüfen [Dusanter *et al.*, 2008].

Tabelle 10: Vor- und Nachteile der OH-Kalibration durch die Ozon-Alken-Reaktion (siehe auch: [Dusanter *et al.*, 2008]).

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ OH-Produktion unter atmosphärischen Bedingungen</li> <li>▪ kontinuierliche Abgabe der OH-Radikale (durch progressive Produktion)</li> <li>▪ gute Reproduzierbarkeit</li> <li>▪ anwendbar in Labor und Feld</li> <li>▪ aktinischer Fluss der Lampe muss nicht bekannt sein</li> <li>▪ Absorptionsquerschnitte müssen nicht bekannt sein</li> <li>▪ mögliche Ozon-Interferenz ist in der wasserfreien Luft unterdrückt, kann aber durch Wasserdampf-Gabe untersucht werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reaktionskonstanten werden benötigt (Unsicherheit der Reaktionskonstanten)</li> <li>▪ Reaktionskonstanten sind temperaturabhängig (zusätzliche Unsicherheit)</li> <li>▪ kinetische Parameter sind mit vergleichsweise großen Unsicherheiten behaftet</li> <li>▪ kontinuierliche Abgabe der OH-Radikale (durch progressive Produktion), ist z. B. nicht für CIMS geeignet</li> <li>▪ im Vergleich zur Wasserdampf-Photolyse ungenauer und mit mehr potenziellen Störungen behaftet, wie sekundäre Chemie, etc.</li> </ul>



## 2.4. HORUS

Alle im Rahmen dieser Arbeit gezeigten OH-Messungen wurden mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie entwickelten LIF-FAGE<sup>22</sup>-Instrument HORUS gemessen. HORUS kann am Boden (DOMINO<sup>23</sup>, 2008), auf Schiffen (OOMPH<sup>24</sup>, 2007) und in der Kabine oder in Flügelbehältern von Flugzeugen (HOOVER 1 & 2, 2006/07) eingesetzt werden. Sein Design basiert auf dem ATHOS-Instrument der Pennsylvania State University, USA [Faloona *et al.*, 2004].

### 2.4.1. Allgemeine Spezifikation HORUS

Das HORUS-Messinstrument [Martinez *et al.*, 2010] besteht aus einem durchstimmbaren Farbstofflaser, der von einem kommerziellen, von Dioden gepumpten Nd:YAG-Laser<sup>25</sup> gepumpt wird. Die Laserpulsfrequenz beträgt 3 kHz. Abb. 21 zeigt die beiden Lasersysteme, die jeweils auf einer Seite einer aufrecht stehenden Metallplatte angebracht sind. Die Metallplatte ist temperaturstabilisiert, um eine Verformung der Trägerplatte und somit eine Veränderung der Lichtwege zu vermeiden.

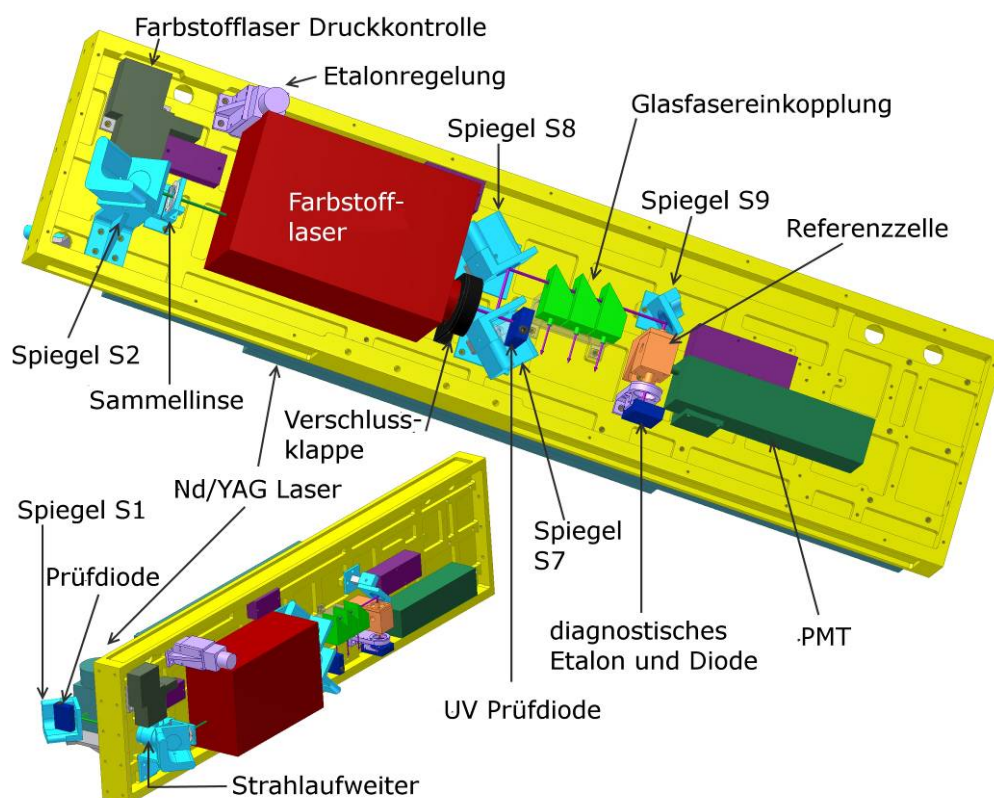


Abb. 21: Schematische Darstellung der Komponenten des Lasersystems des HO<sub>x</sub>-Messinstrumentes HORUS (wurde dem Grafikpool des AK Harders, MPIC entnommen).

<sup>22</sup> engl.: Laser-Induced Fluorescence - Fluorescence Assay by Gas Expansion technique

<sup>23</sup> engl.: Diel Oxidant Mechanisms In relation to Nitrogen Oxides

<sup>24</sup> engl.: Organics over the Ocean Modifying Particles in both Hemispheres

<sup>25</sup> Navigator I J40-X30SC-532Q, Spectra Physics, Mountain View, CA

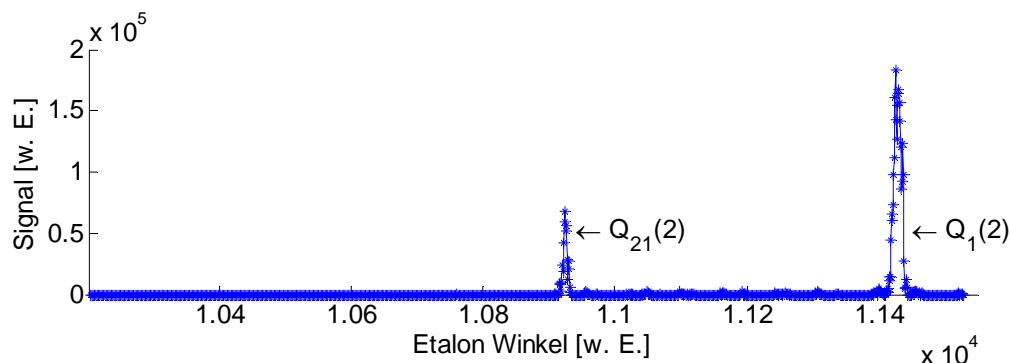


Abb. 22: OH-Signal in der Referenzkammer bei einer Variation der Anregungswellenlänge.

Die Fluoreszenz des im Laser eingesetzten Farbstoffs zeigt eine breite Emissionsbande. Im Resonator des Farbstofflasersystems durchläuft das Fluoreszenzsignal zunächst eine Reihe von Prismen, die analog zu einem Monochromator, eine Wellenlängenselektion vornehmen. Im Folgenden wird der vorselektierte Wellenlängenbereich an einem Etalon weiter eingegrenzt, sodass letztendlich lediglich eine Mode durch das Resonatorsystem verstärkt wird. Die genaue Wellenlänge des Farbstofflasers kann daher in einem gewissen Bereich variiert werden, da das Resonatorsystem nicht auf eine Mode einer bestimmten Wellenlänge festgelegt ist. Wird der Winkel des Etalons relativ zum einfallenden Laserstrahl geändert, ändert sich die Wellenlänge der im Resonator verstärkten Mode. Abbildung 22 zeigt das OH-Signal einer Referenzzelle für verschiedene Etalonwinkel bzw. für verschiedene Wellenlängen. Die Laserwellenlänge wird mittels des Etalons auf die Wellenlänge des Bandenmaximums justiert. Die Halbwertsbreite der Bande (größeres OH-Signal) beträgt 1.58 pm.

Als Vakuumsystem dient eine Scrollpumpe<sup>26</sup> in Verbindung mit einem Kompressor<sup>27</sup> (Organigramm des Messsystems: Abb. 23). Durch die Verdichtungsleistung des Kompressors (Blower) ist die Pumpleistung konstant und unabhängig von den äußeren Bedingungen. Es wird somit ein konstanter Volumenstrom von ca. 10 slm gewährleistet, auch wenn der Außendruck (z. B. während Flugkampagnen) stark schwankt. Dieser Volumenstrom wird benötigt, damit ein steter Luftaustausch zwischen zwei Laserpulsen gewährleistet ist. Dadurch wird eventuell während des ersten Pulses durch Ozonphotolyse eigengeneriertes OH nicht mit dem nächsten Puls zur Fluoreszenz angeregt.

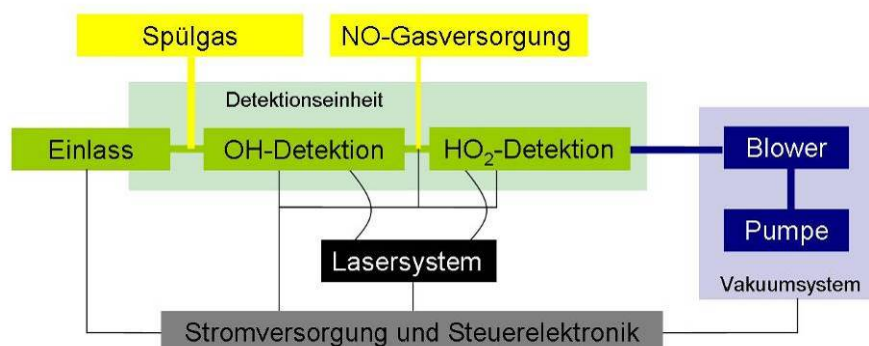


Abb. 23: Organigramm der HORUS-Komponenten.

<sup>26</sup> Edwards Dry Scroll Pump XDS 35

<sup>27</sup> Eaton M90

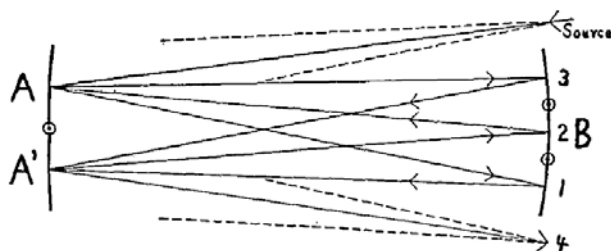


Abb. 24: Schematisch dargestellter Strahlengang in einer White-Zelle mit drei Spiegeln [White, 1942].

Die Anregung der OH-Radikale geschieht in einer Detektionszelle. Der zur Anregung benötigte Laserstrahl wird im Lasersystem in eine Glasfaser eingekoppelt und an der Außenseite der Detektionszelle in die Optik ausgekoppelt. Der Laserstrahl wird in die Zelle geschickt und durchquert dort den angesaugten Luftstrom in einem White-Zellen-System [White, 1942], in der er mehrfach reflektiert wird (Abb. 24 und 25), sodass die Anregungswahrscheinlichkeit aufgrund des größeren durchstrahlten Volumens um den Faktor 32 ansteigt. Die Anregung geschieht bei 308 nm ( $Q_1(2)$ -Übergang). Die Wellenlänge des Lasers wird alle 5 Sekunden zwischen Resonanz und Nichtresonanz (on-line und off-line genannt) variiert. Damit werden einmal die OH-Fluoreszenz mit dem Fluoreszenzhintergrund und einmal der Fluoreszenzhintergrund alleine bestimmt. Somit ergibt sich eine Zeitauflösung von 10 Sekunden.

$\text{HO}_2$  wird zeitgleich in einer zweiten Messzelle, die in Reihe hinter der ersten angeordnet ist (Abb. 18, schematischer Aufbau der Messachse), gemessen. Dazu wird das  $\text{HO}_2$  mittels NO-Titration in OH überführt (R 9) und schließlich analog zur OH-Messung in der ersten Zelle detektiert. Das Stickoxid ( $\text{NO}^{28}$ ) wird dazu gereinigt<sup>29</sup> und über einen Ring in den Luftstrom

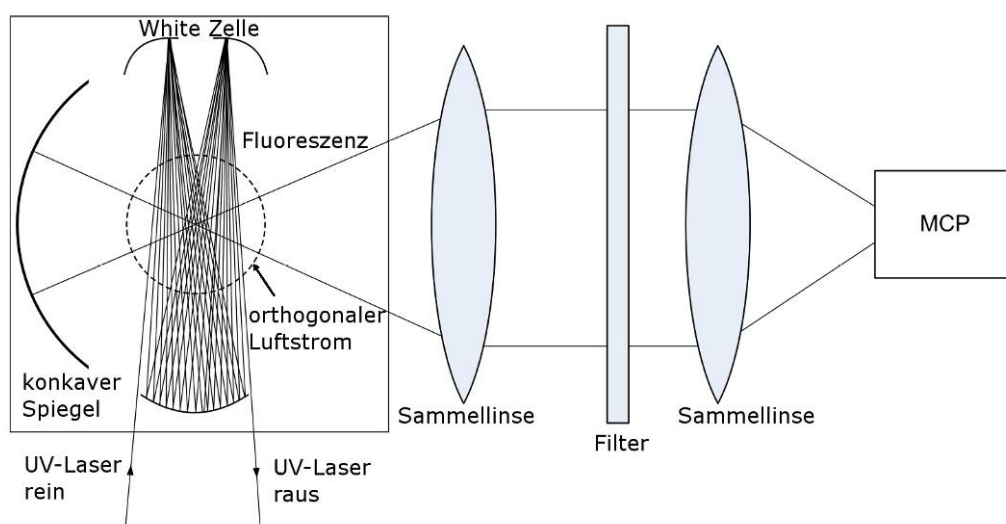


Abb. 25: Schematische Darstellung der Lichtwege in einer Detektionseinheit (analog zu: Dissertation von D. Kubistin, Universität Mainz, 2009).

<sup>28</sup> Reinheit > 99.5 %

<sup>29</sup> hydroxide-coated silica, Ascarite, Sigma Aldrich

appliziert. Der NO-Fluss ist für die HO<sub>2</sub>-Konversion optimiert und beträgt im Flugbetrieb typischerweise 6 sccm<sup>30</sup>, wobei durch die Zugabe je nach Außendruck zwischen 440 µmol/mol und 1500 µmol/mol NO im Luftstrom vorhanden sind.

### 2.4.2. Modifikation von HORUS für den Learjet

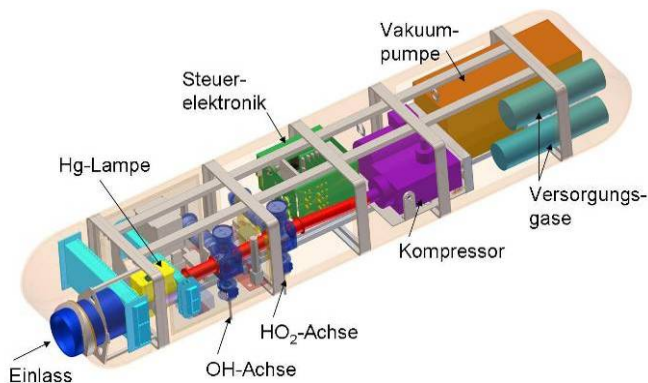


Abb. 26: Schematische Darstellung des Flügelbehälters inklusive der beinhalteten Komponenten (wurde dem Grafikpool des AK Harders, MPIC entnommen).



Abb. 27: Flügelbehälter unterhalb des rechten Flügels des Learjets (wurde dem Photopool des AK Harders, MPIC entnommen).

Zur Durchführung der luftgestützten HO<sub>x</sub>-Messungen wurde die Detektionseinheit zusammen mit der Elektronik, dem Pumpensystem und der NO- sowie der Spül-Gasversorgung in einen Flügelbehälter<sup>31</sup> montiert (schematisch: Abb. 26) und unterhalb des rechten Flügels eines Learjets<sup>32</sup> (Abb. 27) angebracht. Der Lufteinlass ragte aus dem Flügelbehälter heraus und der eintretende Luftstrom wurde so kanalisiert, dass Wandkontakte minimiert wurden und die Messluft unter verschiedenen Anstellwinkeln gleichmäßig zugeführt werden konnte.

Das Lasersystem befand sich in der Kabine des Flugzeugs und das Laserlicht gelangte durch 10 m lange Glasfasern in die Messzellen. Während HOOVER 1 und 2 betrug die durchschnittliche in die White-Zellen eingebrachte Laserleistung 6.2 mW (OH) und 0.63 mW (HO<sub>2</sub>).

Die für HOOVER berechneten Nachweisgrenzen sind in Abbildung 28 gegen die Höhe aufgetragen. Die Nachweisgrenze hängt hauptsächlich von der Laserleistung sowie dem Quenchvermögen der angesaugten Luft ab, wobei die Variabilität des Quenchvermögens von Dichteänderungen und Änderungen des Wassergehalts abhängt.

<sup>30</sup> Kubikzentimeter pro Minute, unter Standardbedingungen

<sup>31</sup> Leihgabe der Gesellschaft für Flugzieldarstellung, engl.: wingpot

<sup>32</sup> Learjet 35A D-CGFD der Gesellschaft für Flugdarstellung (GFD), Hohn; Nutzung in Kooperation mit Enviscope, Frankfurt

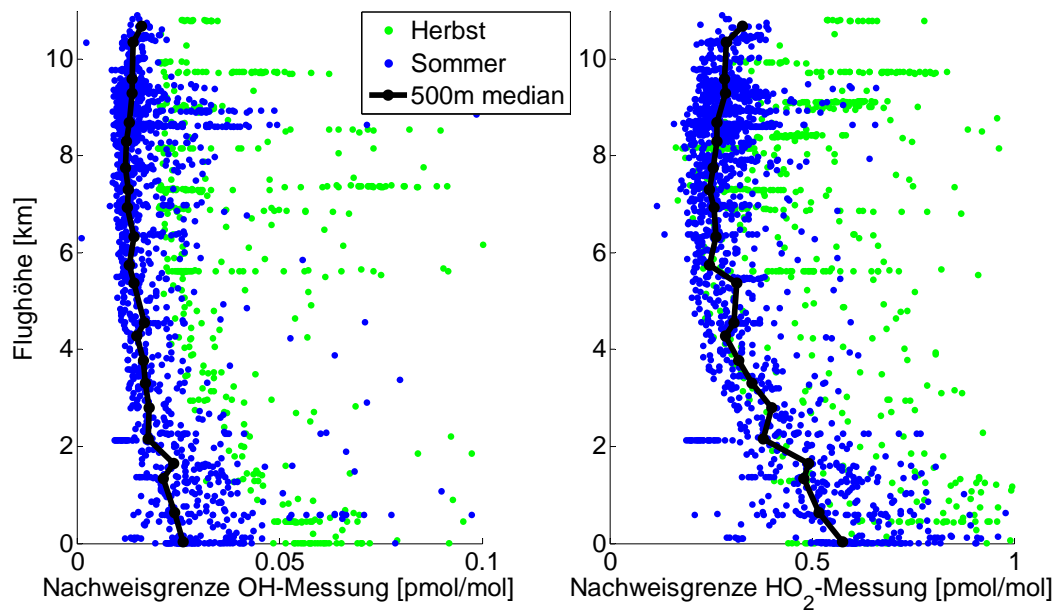


Abbildung 28: Aufgetragen sind die für die HOOVER-Flüge berechneten Nachweisgrenzen (bei einer Zeitauflösung von 1 Minute) in Abhängigkeit von der Höhe. In Schwarz ist der Medianwert der Nachweisgrenze in 500 m-Intervallen im Sommer eingezeichnet.

### 2.4.3. Modifikation von HORUS für die DOMINO Bodenkampagne

Das HO<sub>x</sub>-Messinstrument wurde während der DOMINO-Kampagne im Bodenaufbau betrieben. Wie Abbildung 29 zeigt, stand die Detektionseinheit in 10 m Höhe (über dem Erdboden) auf der obersten Ebene einer Stahlstruktur (Baugerüst). Die in Abbildung 30 gezeigte Ansaugdüse befindet sich auf einer Höhe von ca. 11.50 m, unter ihr sind die beiden Detektionseinheiten angebracht. Das Lasersystem und die Kalibrationseinheit waren in einem klimatisierten Container untergebracht, das Laserlicht wurde durch 12 m lange Glasfasern zu den Messzellen geleitet. Das Pumpensystem stand am Fuß der Struktur.

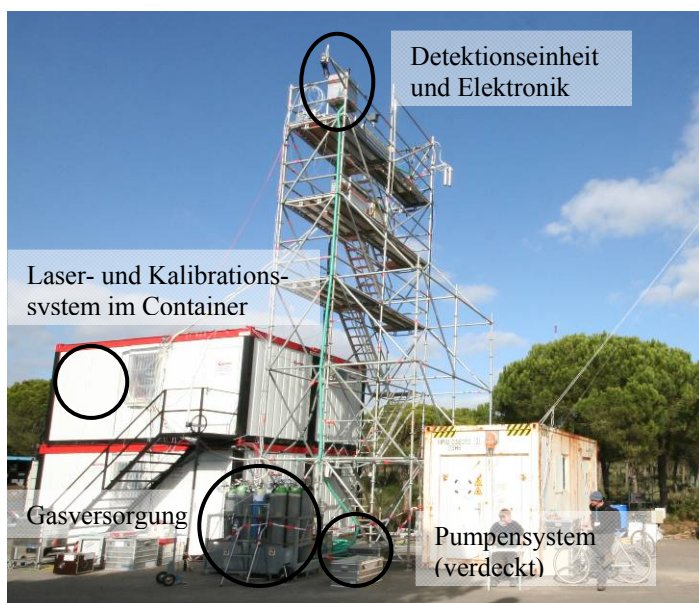


Abb. 29: Übersicht der Anordnung von Detektionseinheit, Pumpen- und Lasersystem.

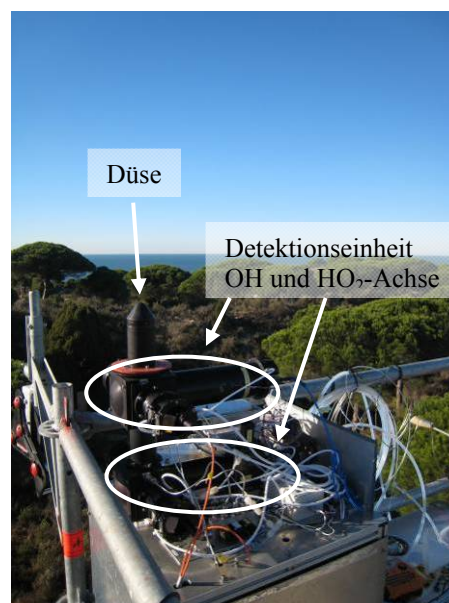


Abb. 30: Detektionseinheiten ohne Verkleidung.

Während DOMINO betrug die in die White-Zellen (siehe Detektionseinheiten in Abb. 30) eingebrachte Laserleistung durchschnittlich 6.3 mW (OH) und 1.8 mW (HO<sub>2</sub>).

Die Präzision wurde aus dem Rauschen des on-line- und off-line-Signals bestimmt und ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Angegeben sind mittlere OH- und HO<sub>2</sub>-Messwerte und die dazugehörigen Medianwerte der Präzision und des Fehlers. Berechnet für die gesamte DOMINO-Kampagne.

Integrationszeit [Min.]	OH		HO <sub>2</sub>	
	5	15	5	15
Mittelwert [pmol/mol]	0.0879	0.0883	3.04	2.99
Medianwert [pmol/mol]	0.0778	0.0760	2.54	2.50
Median Präzision [pmol/mol]	0.0232	0.0138	0.151	0.0907
Med. Nachweisgrenze [pmol/mol]	0.0135	0.00793	0.114	0.0677

## 2.4.4. Kalibration HORUS

### Aktinischer Fluss der Quecksilberdampfampe

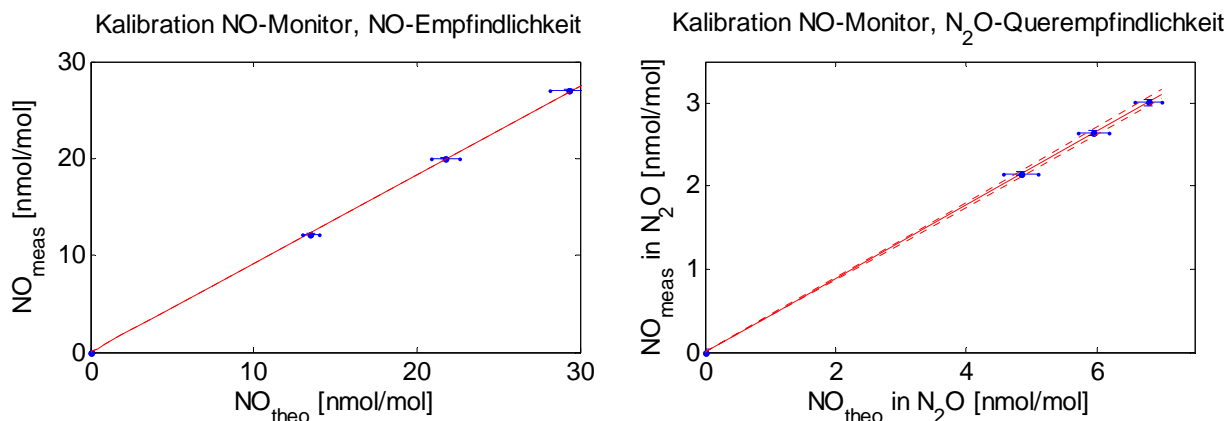


Abb. 31: Der NO-Monitor wird mittels eines NIST<sup>33</sup> NO-Standards kalibriert. Da N<sub>2</sub>O effektiv das angeregte NO<sub>2</sub> quencht, wird die N<sub>2</sub>O-Querempfindlichkeit ebenfalls kalibriert (Kalibration vom Juni 2007).

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, beruht die Kalibration des HO<sub>x</sub>-Messinstruments HORUS auf der Photolyse von Wasserdampf mit dem UV-Licht (184.9 nm) einer Quecksilberdampfampe. Diese Photolyse bildet direkt OH-Radikale (R27a) und indirekt die gleiche Anzahl HO<sub>2</sub>-Radikale (R27b). Zur Berechnung der erwarteten HO<sub>x</sub>-Produktion (Gl. 7) muss der aktinische Fluss der Quecksilberdampfampe bei 184.9 nm im Vorfeld bestimmt werden.

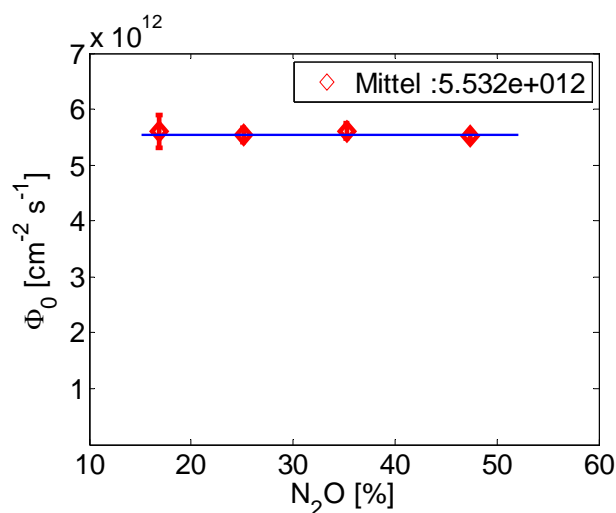


Abb. 32: Messung des aktinischen Flusses  $\Phi_0$  der Quecksilberdampfampe vor HOOVER 2 (Juni 2007).

Dazu wird N<sub>2</sub>O photolysiert und NO entsteht als eines der photochemischen Reaktionsprodukte (R 28a-f). Die Messung des aktinischen Flusses erfolgte photochemisch. Die Menge der entstandenen NO-Moleküle ist proportional zur eingestrahnten Photonenstromdichte. Die Messung des produzierten NO erfolgt mit einem kommerziell erhältlichen NO<sub>x</sub>-Monitor.

Vorbereitend wurde der NO-Monitor mit einem NIST NO-Standard kalibriert. Außerdem erfolgte eine Kalibration der Querempfindlichkeit der NO-Messung mit N<sub>2</sub>O (Abb. 31).

<sup>33</sup> engl.: National Institute of Standards and Technology

Tabelle 12: Photochemisch bestimmter aktinischer Fluss  $\Phi$  der zur HO<sub>x</sub> Kalibration eingesetzten Hg-Dampflampe

	$\Phi$ [10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	verwendetes $\Phi$ [10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
Prä-HOOVER 1 (11. 10. 2006)	5.80	5.86
Post-HOOVER 1 (05. 01 2007)	5.92	
Prä-HOOVER 2 (14. 06 2007)	5.53	5.53
Post-HOOVER 2 (18. 02. 2008)	(5.26)	
Prä-DOMINO (27. 10. 2008)	4.82	4.78
Post-DOMINO (16. 05. 2009)	4.74	

Unter Berücksichtigung aller Nebenreaktionen (R28a-f) kann mit Gleichung 10 (S. 34) der aktinische Fluss (Abb. 32) der Quecksilberdampflampe anhand der N<sub>2</sub>O Photolyse berechnet und auf die Wasserphotolyse zur HO<sub>x</sub>-Kalibration übertragen werden. Der aktinische Fluss wurde sowohl vor als auch nach jeder Feldkampagne bestimmt (Tabelle 12), um zu überprüfen, ob er für alle HO<sub>x</sub>-Kalibrationen einer Kampagne konstant geblieben war oder eine Korrektur der Kalibrationen notwendig wurde.

Es wurde für die HOOVER 1- und die DOMINO-Kampagne der Mittelwert der beiden Kalibrationen vor und nach der jeweiligen Kampagne berechnet. Bei der Post-HOOVER 2-Kalibration wurde aufgrund von hohen NO-Verunreinigungen in den gelieferten N<sub>2</sub>O-Gasflaschen kein stabiler NO-Hintergrund im Messsignal gebildet, sodass nach HOOVER 2 keine verlässliche Kalibration durchgeführt werden konnte. Der ermittelte Wert gibt lediglich einen Hinweis darauf, dass sich der Photonenfluss der Hg-Dampflampe höchst wahrscheinlich nicht über Maßen geändert hat. Daher wurde für die HO<sub>x</sub>-Kalibrationen der HOOVER 2-Kampagne lediglich die Prä-Kalibration der Hg-Dampflampe zu Grunde gelegt.

Der 2008 im Vergleich zu den vorangegangenen Kalibrationen kleinere Photonenfluss im Februar beruht jedoch auf einer Alterung der Lampe, die durch lange zeitliche Beanspruchung während Laborversuchen hervorgerufen wurde. Dementsprechend stimmen die Photonenfluss-Werte der DOMINO Prä- und Post-Kalibration innerhalb ihrer Fehler überein.

Die statistische Unsicherheit der Bestimmung des aktinischen Flusses wurde zu 5 % und die systematische auf 12 % berechnet und ergibt sich aus den Unsicherheiten und der Standardabweichung aller angewandten Messungen, die in der Tabelle 13 zusammengefasst sind.



Tabelle 13: Unsicherheiten aller angewandten Parameter,

Instrument	systematische Unsicherheit ( $1\sigma$ )
NO-Monitor	6 %
NO-Standard (NIST)	1 %
Massenflussregler (MKS)	2 %
Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$	2 %
Quantenausbeute	1 %
Kinetische Ratenkoeffizienten	12 %
Höhe Reaktionskammer	3 %
Drucksensor (MKS)	2 %

### HO<sub>x</sub>-Bodenkalibration während HOOVER

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wird zur Kalibration des HO<sub>x</sub>-Messinstruments Wasser photolytisch unter der Hg-Dampflampe gespalten, sodass direkt OH und nachfolgend HO<sub>2</sub> in gleichen Anteilen gebildet wird (R 27a,b). Die Empfindlichkeit des HO<sub>x</sub>-Messinstruments hängt u. a. von der Dichte und dem Wassergehalt in der Fluoreszenzdetektionskammer ab. Je höher die Dichte ist, desto mehr OH (bei gleichem Mischungsverhältnis) wird durch den Laserstrahl, in Abhängigkeit von der Laserleistung, angeregt und desto mehr Fluoreszenz kann detektiert werden.

Bei höherer Dichte wird weniger angeregtes OH an den Wänden der Messzelle verloren, da die mittlere freie Weglänge bei höherer Dichte kleiner wird. Es steigt aber die Anzahl der Stöße des angeregten OH-Radikals, was zu strahlungsloser Deaktivierung (Quenching) führt (Abb. 13, S. 23). Da das N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis in der Atmosphäre nahezu konstant bleibt, variiert die Stärke des Quenchvermögens stark mit dem Wassergehalt der Luft.

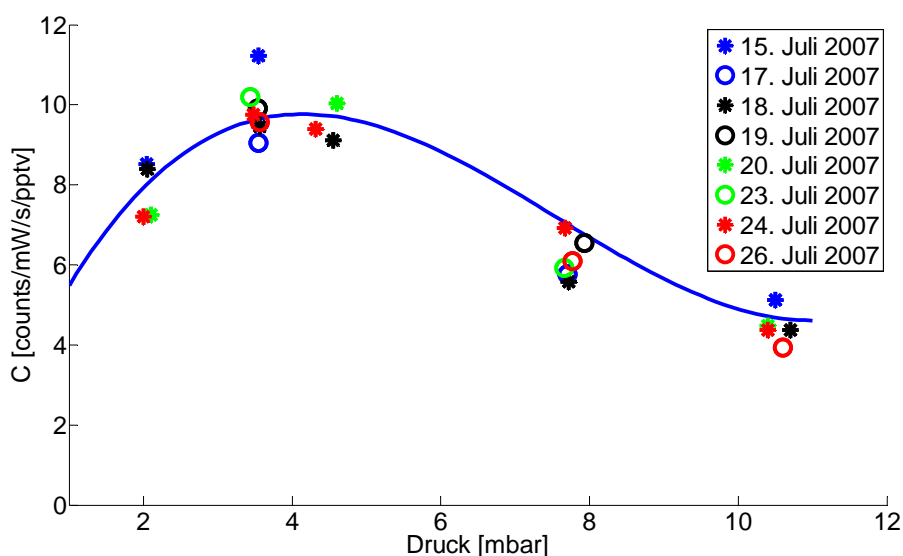


Abb. 33: Allen Bodenkalibrationen der HOOVER 2-Kampagne ist gemeinsam, dass sie ein Maximum der Empfindlichkeit C bei etwa 3.5 bis 4 mbar zeigen.

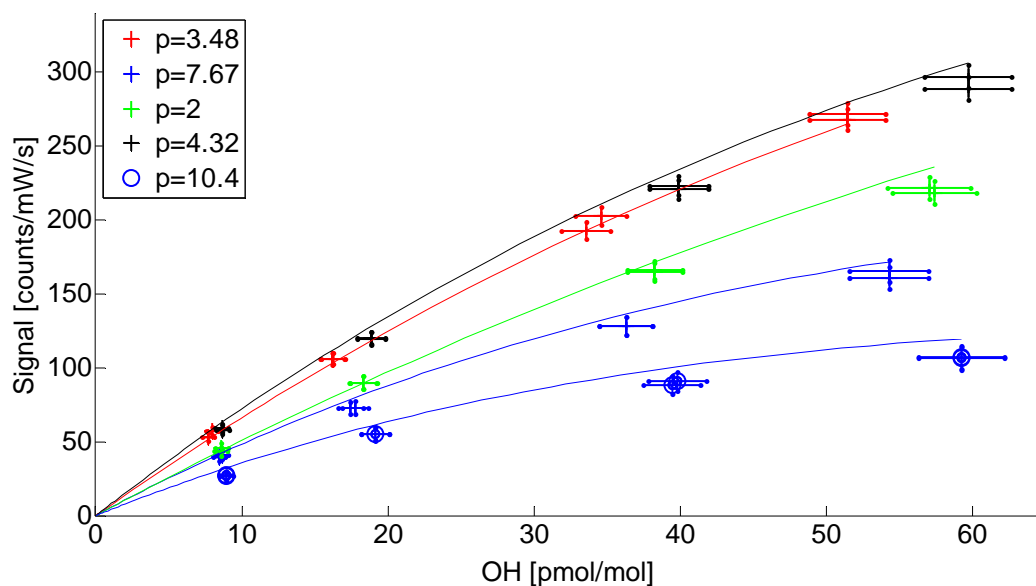


Abb. 34: OH-Kalibrationen während HOOVER 2. Das OH nimmt proportional zur photolysierbaren Wasserkonzentration zu. Es werden nicht quenching-korrigierte Daten gezeigt, daher wächst das Signal mit zunehmendem Wassergehalt (zunehmenden OH-Mischungsverhältnis) nicht linear. Die Kurven wurden mit der HOOVER 2 übergreifenden Parametrisierung errechnet.

Die Änderung der Empfindlichkeit  $C$  der HO<sub>x</sub>-Messung in Abhängigkeit vom Druck bzw. der Dichte wurde am Boden kalibriert (Abb. 33). Dazu wurden Düsen (Abb. 18, S. 28) mit verschiedenen Öffnungsdurchmessern verwendet, die aufgrund des konstanten Volumenstroms, der durch die Düsen in das Messsystem eingesaugt wird, zu unterschiedlichen Drücken in der Fluoreszenzzelle führten.

Die Empfindlichkeit wird mathematisch beschrieben durch:

$$C(P, H_2O, T, \rho) = C_0 P Q(H_2O, T, p) \rho \quad \text{Gl. 12a}$$

Mit einem Parameter  $C_0$ , der u. a. von den optischen Komponenten und der Empfindlichkeit des Fluoreszenzdetektors abhängt, der Laserleistung  $P$ , dem wasser-, temperatur- sowie druckabhängigen Quenchen  $Q$  und der internen Dichte  $\rho$ .

Die gesammelten Messdaten wurden mit einer druckabhängigen Empfindlichkeit in Mischungsverhältnisse umgerechnet. Diese druckabhängige Empfindlichkeit wird durch ein anfitten aller Bodenkalibrationen berechnet. Dazu wurden alle Bodenkalibrationen einer Kampagne zusammengefasst und für den jeweiligen Druckbereich ein Parametersatz errechnet, der anschließend auf die einzelnen Kalibrationen angewendet wird (Abb. 34).

Neben der Dichte  $\rho$  wurde auch die Diffusion  $D$  zur Parametrisierung genutzt, wodurch sich Gl. 12a wie folgt verändert:

$$C(P, H_2O, T, \rho) = C_0 [a_0 + a_1 \rho^2] P Q(H_2O, T, p) \rho \quad \text{Gl. 12b}$$

Die Empfindlichkeit wurde aus den bekannten Parametern aus Gl. 12a und den Parametern  $a_0$  und  $a_1$  (Tabelle 14) berechnet. Der Quenchingfaktor wurde der Literatur von Faloon et al. entnommen [Faloon et al., 2004].

Tabelle 14: Berechnete Parameter zur Beschreibung der druckabhängigen OH- und HO<sub>2</sub>-Messung (Gl. 12b).

	$C_0$	$a_0$	$a_1$
OH	1.9880	-0.2043	0.3131
OH(2)	1.2521	-0.4163	0.3441
HO <sub>2</sub>	7.9374	-0.3099	-0.0892

### Kalibration der HO<sub>x</sub>-Empfindlichkeitsänderung bei tiefen Temperaturen

Das HORUS-Messinstrument saugt durch eine Düse Außenluft an. Der Düsendurchmesser bestimmt maßgeblich den internen Gerätedruck, da ein konstanter Volumenstrom angesaugt wird. Während der HOOVER-Kampagne wurde hauptsächlich in der oberen Troposphäre gemessen, daher ist ein Düsenöffnungsdurchmesser von 1,5 mm gewählt worden, um in der oberen Troposphäre einen internen Gerätedruck im optimalen Bereich zwischen 3.5 mbar und 4.5 mbar (Abb. 33) zu erreichen.

Die angesaugte Luft wird in Richtung der Detektionsachse (schematische Darstellung des Detektionsachsenaufbaus Abb. 18, S. 28) beschleunigt. Abbildung 35 zeigt das modellierte Geschwindigkeitsfeld der angesaugten Luft im ersten Achsenrohr zwischen Düse und der ersten Detektionseinheit (MCP1 in Abb. 18). Dabei stellt der Bereich mit der höchsten Geschwindigkeit auch den Bereich des größten Massentransportes dar. Während der HOOVER-Messungen hatte das Einlassrohr eine Länge von 268 mm und das Zwischenrohr zwischen MCP1 und MCP2 hatte eine Länge von 160 mm. Die Detektionsblöcke, an denen die MCPs angeschlossen sind, sind 100 mm hoch.

Ein noch unbeachteter Parameter, der sich mit der Flughöhe ändert, ist die Umgebungstemperatur. OH-Radikale reagieren bei Wandkontakt effizient chemisch ab, wobei die Oberflächentemperatur eine untergeordnete Rolle spielt. Aufgrund der geringeren chemischen Reaktivität werden HO<sub>2</sub>-Radikale weniger stark durch chemische Reaktionen an den Oberflächen abgebaut. Daher wird der Temperatureffekt bei der HO<sub>2</sub>-Adsorption an Oberflächen wichtiger.

Durch eine höhenbedingte Variation der Einlass- und Zwischenrohrtemperatur können vermutlich verschieden große Mengen an HO<sub>2</sub> an den Wänden des Detektionssystems adsorbiert werden. Diese Variation wurde bei der temperaturabhängigen Kalibration nachgestellt, indem die Oberflächentemperatur beider Rohre abgesenkt wurde. Dazu wurde ein Kühlschlauch aus PVC so um die Rohre gewickelt, dass die komplette Rohroberfläche gekühlt werden konnte. Als Kühlmedium diente Ethanol.

Tabelle 15 zeigt die eingestellte Kühltemperatur ( $T_{\text{Kryostat}}$ ), mit der das Ethanol durch den PVC-Schlauch gepumpt wurde.  $T_{\text{oben}}$  wurde an der Oberfläche des oberen Einlassrohrs zwischen Rohr und Kühlschlauch und  $T_{\text{unten}}$  entsprechend am Zwischenrohr gemessen. Die Messung der Temperatur  $T_{\text{Det}}$  erfolgte im Luftstrom unterhalb der HO<sub>2</sub>-Detektionskammer. Die genaue Lage der Temperaturfühler ist relativ zur Achsenlänge maßstabsgetreu in Abb. 18 (S. 28) wiedergegeben.

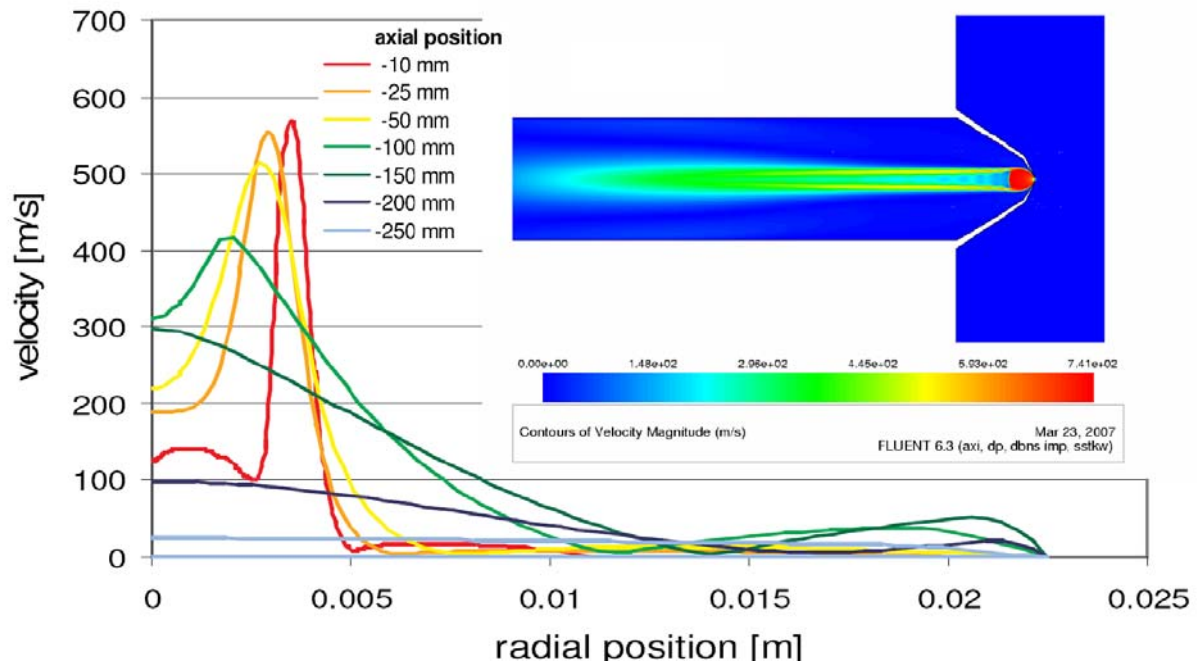


Abb. 35: Berechnetes Geschwindigkeitsfeld der angesaugten Außenluft im ersten Rohrabchnitt hinter der Einlassdüse des LIF-Einlasses. Die Berechnungen wurden von J. Wolters (Forschungszentrum Jülich) bei einem Außendruck von 910 hPa und einer Temperatur von 198 K durchgeführt.

Das Kühlmedium heizt sich während des Transports durch die Leitung auf, sodass die vom Kryostaten vorgegebene Temperatur an den Rohroberflächen nicht erreicht wird. Außerdem nimmt die Temperatur zwischen dem oberen und unteren Fühler zu. Letzterer Temperaturgradient ist gewollt, da sich im unter dem Learjetflügel angebrachten Flügelbehälter ebenfalls ein vergleichbarer Temperaturgradient einstellt. Er ergibt sich durch die kalte, einströmende Außenluft, wobei im hinteren Teil des Flügelbehälters das Vakuumpumpensystem Wärme abgibt, der durch den Temperaturanstieg der Kühlleitung wiedergegeben wird.

$T_{\text{Det}}$  ist unter Kühlbedingungen die höchste Temperatur, da sich der Sensor im Luftstrom befindet und daher kaum direkt von der Temperatur der Rohroberfläche beeinflusst wird.

Tabelle 15: Bei der Kalibration des Temperatureffekts der OH-Achse erreichte Temperaturen.

$T_{\text{oben}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{unten}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Det}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Kryostat}} [^{\circ}\text{C}]$
21.2	21.2	19.4	
3.765	7.59	10.75	0
-6.58	-0.67	5.47	-12.5
-16.4	-8.45	0.2	-25
-26.75	-16.15	-5.475	-37.5
-35.8	-22.5	-10.2	-50

Die Kalibration (Abb. 36) zeigt eine signifikante Abnahme der  $\text{HO}_2$ -Messempefindlichkeit in der  $\text{HO}_2$ -Achse. Die gleichzeitig stattfindende Kalibration der OH-Empfindlichkeit in der

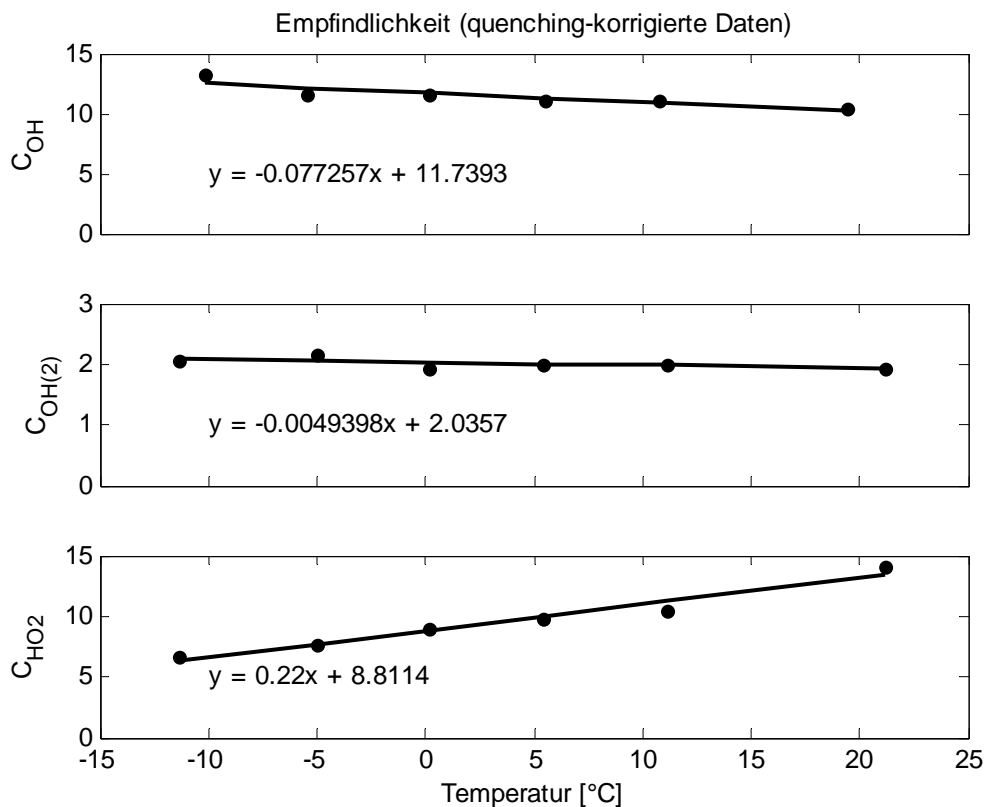


Abb. 36: Temperaturabhängige Kalibration der OH- und HO<sub>2</sub>-Empfindlichkeit C. HO<sub>2</sub>-Achse zeigt keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Der leichte Anstieg der OH-Messempfindlichkeit in der OH-Achse ist innerhalb der Fehler der Kalibration begründet und muss daher nicht als Korrektur auf die OH-Messung angewendet werden.

Das Lampengehäuse wurde vorsorglich gegen starkes Auskühlen sowie Kondensation von Wasserdampf geschützt und es wurde keine Verringerung des Photonenflusses beobachtet, da die Empfindlichkeit der OH-Detektion in beiden Achsen mit abnehmender Temperatur nicht geringer wurde.

### HO<sub>x</sub>-Bodenkalibration während DOMINO

Während der DOMINO-Kampagne wurde die HO<sub>x</sub>-Messung auf der obersten Ebene einer Stahlstruktur in ca. 11.5 m Höhe über dem Erdboden durchgeführt. Im Gegensatz zu den flugzeuggestützten Messungen während den HOOVER-Kampagnen wurde hier auf eine druckabhängige Kalibration verzichtet, da sich der Druck in der Messzelle in Bezug auf die Messempfindlichkeit nur unwesentlich veränderte. Der Einfluss des Drucks auf die geräteinterne Dichte wurde in allen Messungen beachtet. Somit vereinfacht sich die Berechnung der Messempfindlichkeit erheblich und die Bestimmung von Fitparametern ist nicht mehr notwendig.

Das bei der Kalibration detektierte Signal (in Counts, normiert auf die Zeit in Sekunden und die Laserleistung in mW) steigt linear mit dem durch den Kalibrator erzeugten OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis an (Abb. 37). OH wird auch ohne Zugabe von NO in der HO<sub>2</sub>-Fluoreszenzkammer gemessen (OH in der HO<sub>2</sub>-Achse). Bei diesem Hintergrund handelt es sich um „echtes“ OH, welches von der HO<sub>2</sub>-Messung abgezogen werden muss.

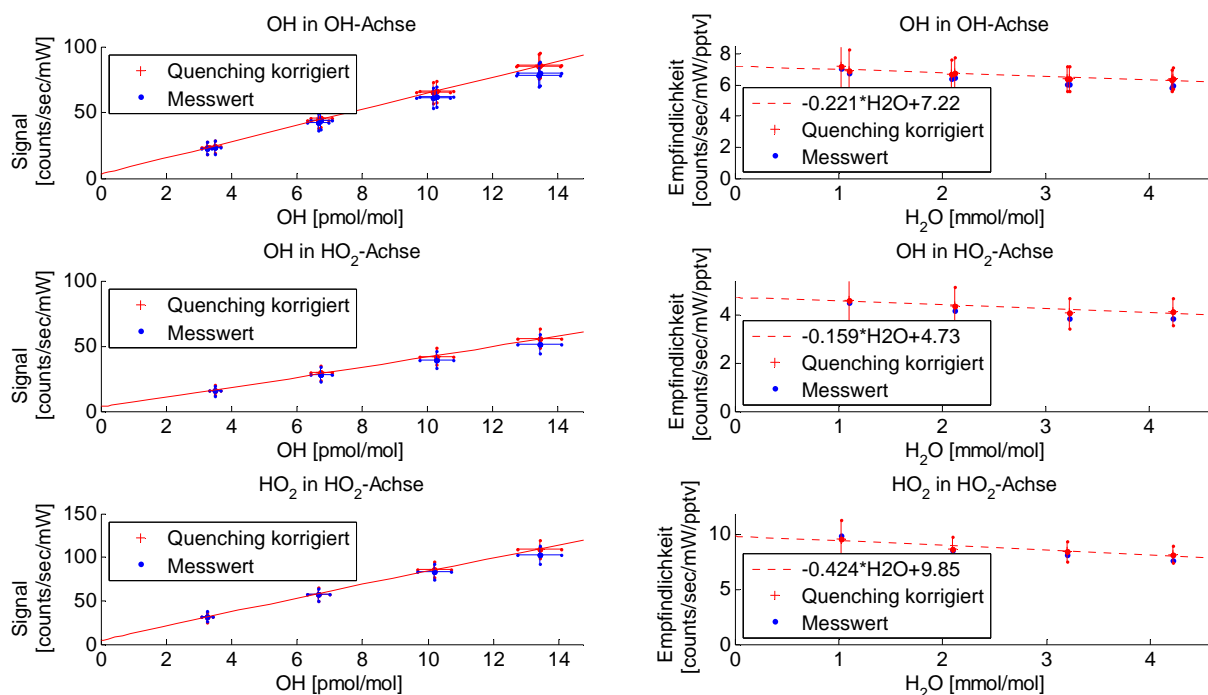


Abb. 37: Die Auswertung der Kalibration zeigt einen linearen Anstieg des gemessenen und normierten Signals mit dem OH-Mischungsverhältnis. Die quenching-korrigierte Empfindlichkeit nimmt mit zunehmenden Wassermischungsverhältnissen ab.

Wird das (auf Zeit und Laserleistung) normierte Signal auch noch mit dem OH-Mischungsverhältnis normiert, so wird die Empfindlichkeit der OH-Messapparatur errechnet. Das aufgetragene Signal ist schon quenching-korrigiert, dennoch nimmt die Empfindlichkeit durch einen zusätzlichen wasserabhängigen Effekt (siehe auch Gl. 12a) mit steigendem Wassergehalt ab. Dies deutet auf weitere Wasserverluste hin, z. B. unter Bildung von OH-Wasserclustern im Expansionsbereich der angesaugten Luft direkt hinter der Einlassdüse [Aloisio and Francisco, 2000]. Auch Hofzumahaus et al. [Hofzumahaus et al., 1996] und Holland et al. [Holland et al., 1998] berichten von Änderungen der Geräteempfindlichkeit und vermuten einen Zusammenhang mit Kondensation durch die kalt-adiabatische Expansion des angesaugten Gases. Daher wird die auf die OH-Messung angewendete Empfindlichkeit anhand des jeweiligen Wassermischungsverhältnisses skaliert.

Die Genauigkeit der Methode wurde zu 17.8 % für die OH-Kalibration und 17.9 % für die HO<sub>2</sub>-Kalibration bestimmt.

#### 2.4.5. Weitere Instrumententests

##### Linearität des Messsystems

Eine Herausforderung der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) Messtechnik von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen ist die Vermeidung der Eigengeneration von OH-Radikalen durch den Laserstrahl. Dabei wird Ozon zu O<sub>2</sub> und O (<sup>1</sup>D) photolysiert (R 1a). O (<sup>1</sup>D) reagiert nachfolgend unter anderem mit Wasser und bildet OH-Radikale (R 1b).

Moderne LIF-Experimente vermeiden diese Selbstgeneration, indem das durch den Laser beschienene Gasvolumen schnell ausgetauscht wird. Sollte der Austausch zu langsam geschehen und somit OH photolytisch gebildet werden, würde der Leistungstest eine quadra-

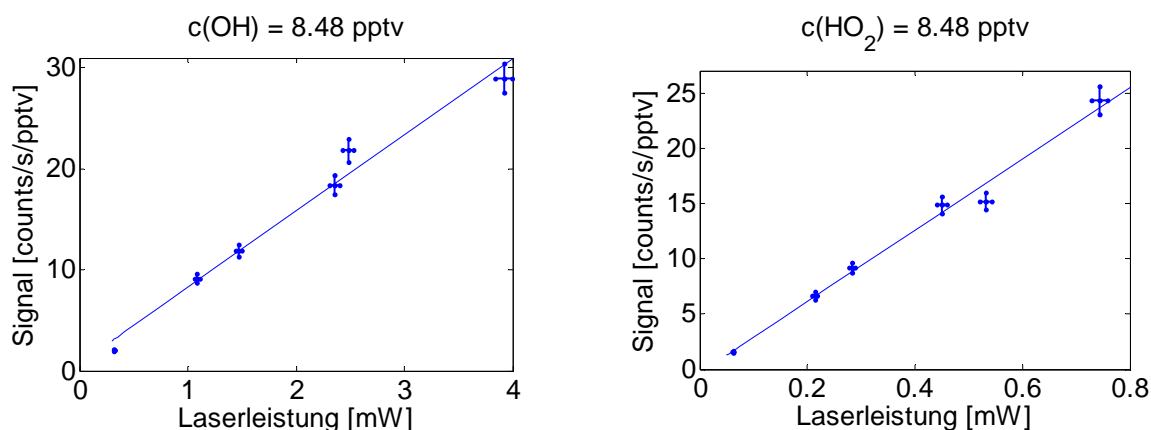


Abb. 38: Test der Linearität des Messsignals mit zunehmender Laserleistung bei konstantem OH/HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis.

tische Abhängigkeit des normierten Signals von der Laserleistung zeigen (Gl. 15). Die quadratische Abhängigkeit erklärt sich dadurch, dass das erste Photon das Ozon photolysiert (Gl. 13) und das zweite Photon das neu entstandene OH zur Fluoreszenz anregt (Gl. 14).

$$[OH] \propto [O_3] \sigma_{O_3} P \quad \text{Gl. 13}$$

$$S_{OH} \propto [OH] \sigma_{OH} P \quad \text{Gl. 14}$$

$$S_{OH} \propto [O_3] \sigma_{O_3} \sigma_{OH} P^2 \quad \text{Gl. 15}$$

[OH] entspricht der OH-Konzentration, [O<sub>3</sub>] der Ozon-Konzentration,  $\sigma_{O_3}$  dem Wirkungsquerschnitt der Absorption durch Ozon,  $\sigma_{OH}$  dem Wirkungsquerschnitt der Absorption durch OH, P der Laserleistung und S dem detektierten Signal der OH-Fluoreszenz. Gl. 15 ergibt sich durch einsetzen von Gl. 13 in Gl. 14.

Beim HORUS-Messsystem wurde die Luftaustauschrate so gewählt, dass das eineinhalbfache Luftvolumen zwischen zwei Laserpulsen ausgetauscht wird, damit eventuell eigengeneriertes OH nicht detektiert wird.

Der Leistungstest (Abb. 38) zeigt sowohl für die OH-, als auch für die HO<sub>2</sub>-Messung einen linearen Verlauf (siehe auch Gl. 7); auch eine Sättigung des angeregten Zustandes (Gl. 6) tritt nicht auf.

Durch den in Abbildung 38 gezeigten Leistungstest erfolgt eine Überprüfung des optischen Systems des Messinstruments. Die Steigung der Korrelationsgeraden zwischen der eingestrahlten Laserleistung und der Photonenstromdichte der Fluoreszenz ermöglicht Rückschlüsse auf den Zustand des optischen Systems, sodass Säuberungs- und Wartungsintervalle angepasst werden können.

### Variation der NO-Zugabe

Zur Messung der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse werden die HO<sub>2</sub>-Radikale mittels einer chemischen Reaktion mit NO in OH überführt. Damit die Konversion effizient ist, muss eine ausreichend große NO-Konzentration in den Luftstrom zugegeben werden. Bei zu großen Konzentrationen gewinnen OH-Verlustreaktionen an Bedeutung.

Bei Flugzeugkampagnen werden typischerweise 6 sccm NO in den Luftstrom gegeben. Bei Bodenkampagnen ist der äußere Druck vergleichsweise stabil und hoch, sodass größere NO-Flüsse um die 10 sccm in den Luftstrom gegeben werden. Unter Instrumenten- und Atmosphären-Standardbedingungen bildet die HO<sub>2</sub>-Konversionseffizienz ein Plateau zwischen 4 und 15 sccm NO-Zugabe (Abb. 39).

Die NO-Zugabe während der Flug- und Bodenkampagnen erfolgte im Bereich des Plateaus und die kleine Variabilität der NO-Zugabe, die durch den MFC<sup>34</sup> zustande kommen kann, konnte vernachlässigt werden.

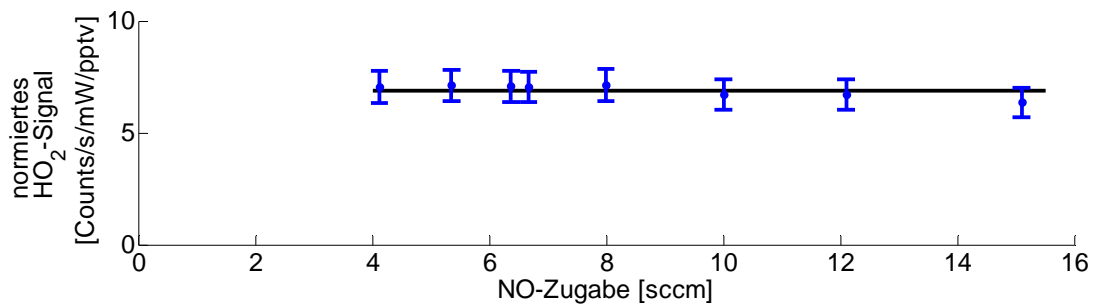


Abb. 39: Zur Konversion des HO<sub>2</sub> muss genügend NO eingemischt werden. Wird die NO-Zugabe zu groß, gewinnen HO<sub>x</sub>-Verlustreaktionen an Bedeutung.

---

<sup>34</sup> engl.: Mass Flow Controller



## 3. Feldkampagnen

### 3.1. HOOVER-Messkampagnen

#### 3.1.1. Wissenschaftliche Fragestellung

Ziel der HOOVER-Kampagnen war es, die Variabilität der Oxidationskapazität der freien Troposphäre zu untersuchen. Die Oxidationskapazität wird durch reaktive Substanzen gebildet, die durch ihre Reaktivität eine Reinigungsfunktion in der Troposphäre übernehmen und somit ursächlich für den Abbau von biogen wie anthropogen emittierten Spurengasen sind. Der wichtigste Vertreter dieser Reinigungsoxidantien in der Troposphäre ist das OH-Radikal, welches im Gleichgewicht mit HO<sub>2</sub> vorliegt.

Während der HOOVER-Messkampagnen wurde die saisonale und meridionale Verteilung der Mischungsverhältnisse von OH und HO<sub>2</sub>, die Abhängigkeit ihrer Bildung von der photolytisch induzierten Radikalchemie und den Mischungsverhältnissen ihrer Vorläufersubstanzen in der freien Troposphäre über Europa untersucht.

Neben einer Charakterisierung des HO<sub>x</sub>-Budgets in der unbelasteten und von Konvektion unbeeinflussten Hintergrundatmosphäre sollte der Einfluss von Transportprozessen auf die Chemie und die Zusammensetzung der Troposphäre untersucht werden. Diese Transportprozesse umfassen in einem globalen Maßstab den Ferntransport in der oberen Troposphäre und auf lokaler Ebene die hochreichende Konvektion. Beide Phänomene beeinflussen die Zusammensetzung und Chemie der mittleren und oberen Troposphäre entscheidend.

Die Aufteilung der Kampagnen in zwei Untereinheiten zielte auf die jahreszeitliche Variation von:

- anthropogenen und biogenen Emissionen und ihren Einfluss auf das Radikalbudget.
- sich stark unterscheidenden Photolyseraten zur Induktion von Photochemie.
- Konvektion, die hauptsächlich in der warmen Jahreszeit auftritt.

Das HOOVER-Experiment wurde als jahreszeitabhängiges Projekt geplant, das aus zwei Teilkampagnen im Herbst 2006 und Sommer 2007 bestand. Vom Flughafen Hohn in Norddeutschland ausgehend, wurden Strecken mit einer möglichst großen Nord-Süd-Ausdehnung geflogen (Abb. 40), um vergleichbar zu dem photolytisch induzierten Jahreszeitentrend einen Nord-Süd-Trend der Photochemie zu beobachten.

Neben der photolytisch induzierten HO<sub>x</sub>-Chemie sollte der Einfluss lokal emittierter Spurengase und deren konvektiver Transport auf das HO<sub>x</sub>-Budget untersucht werden. In Europa überwiegen die anthropogenen Emissionen gegenüber den biogenen Emissionen. Auch wenn die Summe dieser europäischen Emissionen im globalen Maßstab nicht signifikant ist, können sie die lokale Zusammensetzung der Troposphäre prägen [Simpson *et al.*, 1995; Simpson *et al.*, 1999].

Die beiden HOOVER-Teilkampagnen wurden im Herbst 2006 (HOOVER 1) und im Sommer 2007 (HOOVER 2) durchgeführt. Während HOOVER 2 wurde in Kooperation mit der COPS<sup>35</sup>-Kampagne [Wulfmeyer *et al.*, 2008] eine konvektive Zelle angefliegen, um gezielt

---

<sup>35</sup> engl.: Convective and Orographic Precipitation Study, zur Untersuchung zum Entstehen von hochreichender Konvektion

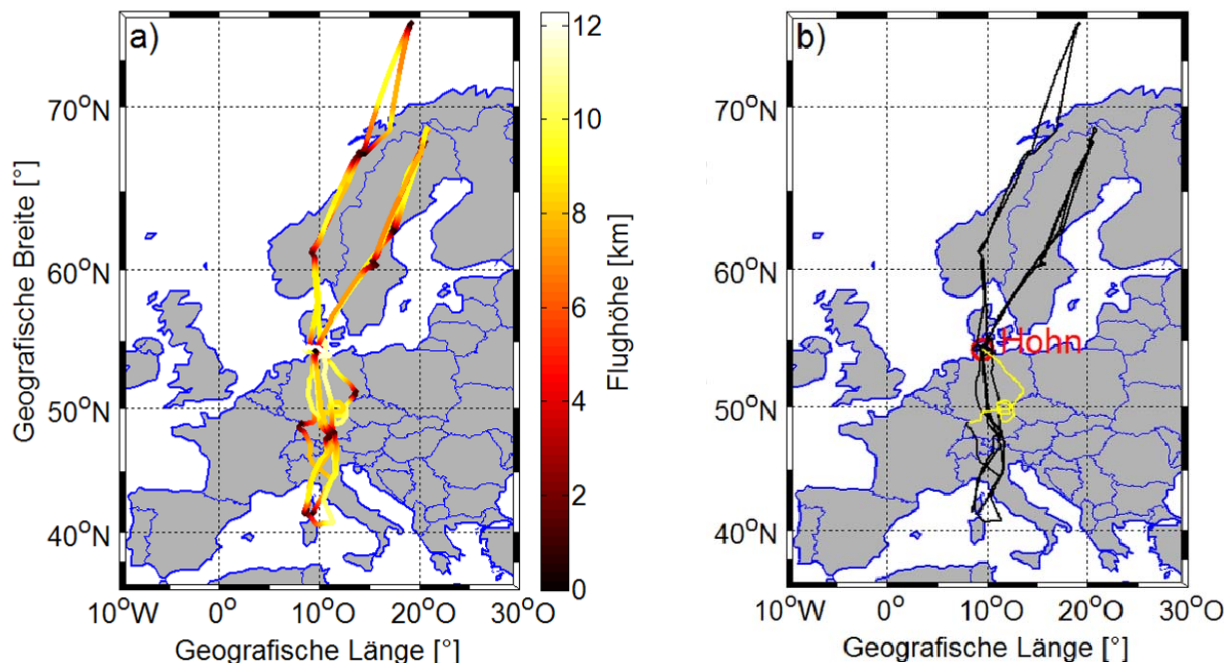


Abb. 40: Von Norddeutschland aus wurden Flüge nach Norden und Süden durchgeführt. Der Abbildungsteil a) zeigt die Flugstrecken eingefärbt mit der Flughöhe. Im Abbildungsteil b) ist der zusätzliche Flug zu einem konvektiven Element (gelb) gesondert gekennzeichnet.

den Transport von  $\text{HO}_x$ -Vorläufersubstanzen aus der planetaren Grenzschicht und deren Einfluss auf die Chemie der oberen Troposphäre zu erforschen.

### 3.1.2. Rahmenbedingungen

Der Heimatflughafen für alle Messflüge der HOOVER-Kampagne war der Militärflughafen Hohn ( $54.2^\circ$  Nord,  $9.3^\circ$  Ost) in Norddeutschland. Um eine möglichst große Nord-Süd-Abdeckung der Messungen über Europa zu erreichen, wurden Flughäfen im maximalen Reichweitenradius des Learjet ausgewählt. Wie Abbildung 40 zeigt, wurden Korsika (Frankreich,  $39^\circ$  N,  $9^\circ$  O) im Süden und Kiruna (Schweden,  $67^\circ$  N,  $20^\circ$  O) im Norden angefliegen.

Für beide Messkampagnen konnte ein Breitenbereich von  $40^\circ$  Nord bis  $67^\circ$  Nord über Europa abgedeckt werden, sodass eine breite Datenbasis zur Untersuchung der meridionalen Variation gelegt wurde. Das wissenschaftliche Hauptaugenmerk wurde auf einen Höhenbereich zwischen 7 km und 12.5 km gelegt, da die Zusammensetzung der Troposphäre in diesem Höhenbereich durch Langstreckentransport sowie Konvektion beeinflusst sein kann. In diesem kalten Bereich der Troposphäre ist die Klimawirksamkeit von andernorts emittierten und herantransportierten Spurengasen (z. B.  $\text{CH}_4$ ) oder von während des Transportes in die obere Troposphäre entstandenen sekundären Spurengasen (wie Ozon) am größten. Daher lag ein Fokus auf der oberen Troposphäre, um dort den Abbau von langlebigen Spurenstoffen ( $\text{CH}_4$  und andere) durch  $\text{HO}_x$  bzw. die Bildung von  $\text{HO}_x$  (unter anderem durch Ozonphotolyse) zu untersuchen.

Informationen über die vertikalen Gradienten der Spurengasverteilung wurden sowohl beim Start, als auch bei der Landung gesammelt. Da der Learjet in Nordeuropa und auf Korsika betankt werden musste, wurden hier ebenfalls Vertikalprofile gemessen. Auf halber Flugstrecke

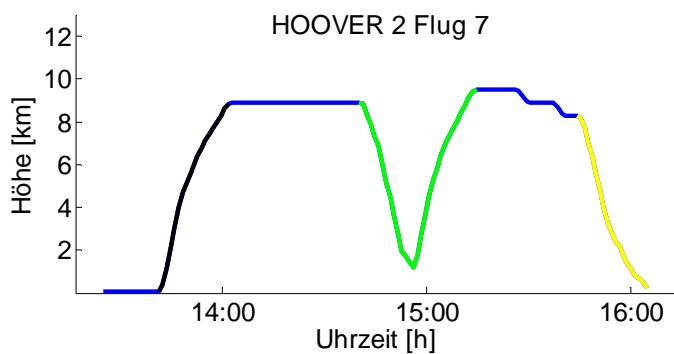


Abb. 41: Typisches Höhenprofil eines HOOVER-Fluges: Die Messungen während Start, Landung und dem Vertikalprofil (grün) wurden zu Berechnungen der vertikalen  $\text{HO}_x$ -Budgets verwendet.

wurden jeweils zwei vertikale Profile (Sink- und Steigflug) zwischen der oberen Troposphäre und der minimal zulässigen Flughöhe gemessen (Abb. 41).

Während der Sommermission wurde ein zusätzlicher Flug durchgeführt, der das oben beschriebene konvektive Element ansteuerte. Es wurden Messdaten in der Einströmregion in der planetaren Grenzschicht, der mittleren Troposphäre, sowie in der Ausströmregion in der oberen Troposphäre gesammelt.

In der Ausströmregion wurde die unmittelbar durch konvektiven Transport in einer Gewitterzelle beeinflusste Troposphäre charakterisiert. Zum Vergleich wurde die Zusammensetzung der oberen Troposphäre vermessen, die weder von frischen, noch von gealterten konvektiv transportierten Luftmassen beeinflusst war. Diese wird im Folgenden als Hintergrundtroposphäre bezeichnet.

Die Flugplanung wurde anhand einer aktuellen Wettervorhersage und einer „chemischen Wettervorhersage“ im Detail während der Kampagne festgelegt. Die „chemische Wettervorhersage“ wurde mit dem chemischen Mechanismus eines Boxmodells erstellt, der in einem dreidimensionalen Transportmodell MATCH-MPIC<sup>36</sup> (Vergleiche auch Kapitel 1.4.6., Unterpunkt: CAABA/MECCA) integriert wurde [Lawrence *et al.*, 2003; von Kuhlmann *et al.*, 2003]. Somit konnten Flugroute und Flugprofil kurzfristig an wissenschaftlich interessante

Tabelle 16: Übersicht aller HOOVER-Flüge. Angegeben ist die Jahreszeit, in der die Kampagne stattfand, der Start- und Endzeitpunkt der  $\text{HO}_x$ -Messung, die Flugstrecke und die äußeren Grenzen der Flüge in Hinsicht auf die Breite.

Flug	Jahreszeit	Zeiten $\text{HO}_x$ -Messung	Start	Landung	Grenzen des Fluges [°]
H1 F11	Herbst	07:36 - 10:17	Hohn	Korsika	41.6° - 54.0°
H1 F12	Herbst	13:16 - 15:55	Korsika	Hohn	41.7° - 54.6°
H1 F13	Herbst	07:36 - 10:40	Hohn	Nordskandinavien	54.3° - 68.7°
H1 F14	Herbst	12:54 - 14:44	Nordskandinavien	Hohn	54.3° - 67.8°
H2 F11	Sommer	07:07 - 10:29	Hohn	Sardinien	40.7° - 54.5°
H2 F12	Sommer	12:20 - 14:37	Sardinien	Hohn	41.5° - 55.1°
H2 F13	Sommer	07:31 - 10:26	Hohn	Baden Airpark	44.5° - 54.5°
H2 F14	Sommer	12:36 - 15:46	Baden Airpark	Hohn	48.8° - 54.3°
H2 F15	Sommer	06:51 - 09:38	Hohn	Nordskandinavien	54.4° - 67.8°
H2 F16	Sommer	11:01 - 13:41	Nordskandinavien	Hohn	54.1° - 67.7°
H2 F17	Sommer	13:43 - 16:06	Hohn	Nordskandinavien	54.4° - 67.2°
H2 F18	Sommer	18:13 - 20:55	Nordskandinavien	Nordskandinavien	67.2° - 74.4°
H2 F19	Sommer	10:08 - 12:41	Nordskandinavien	Hohn	54.3° - 61.2°

<sup>36</sup> engl.: Model of Atmospheric Transport and Chemistry - Max Planck Institute for Chemistry Version 3.0

Ereignisse angepasst werden. Tabelle 16 gibt eine Übersicht aller durchgeführten HOOVER-Flüge, inklusive Jahreszeit, Tageszeit und Flugstrecke.

### 3.1.3. Instrumentierung

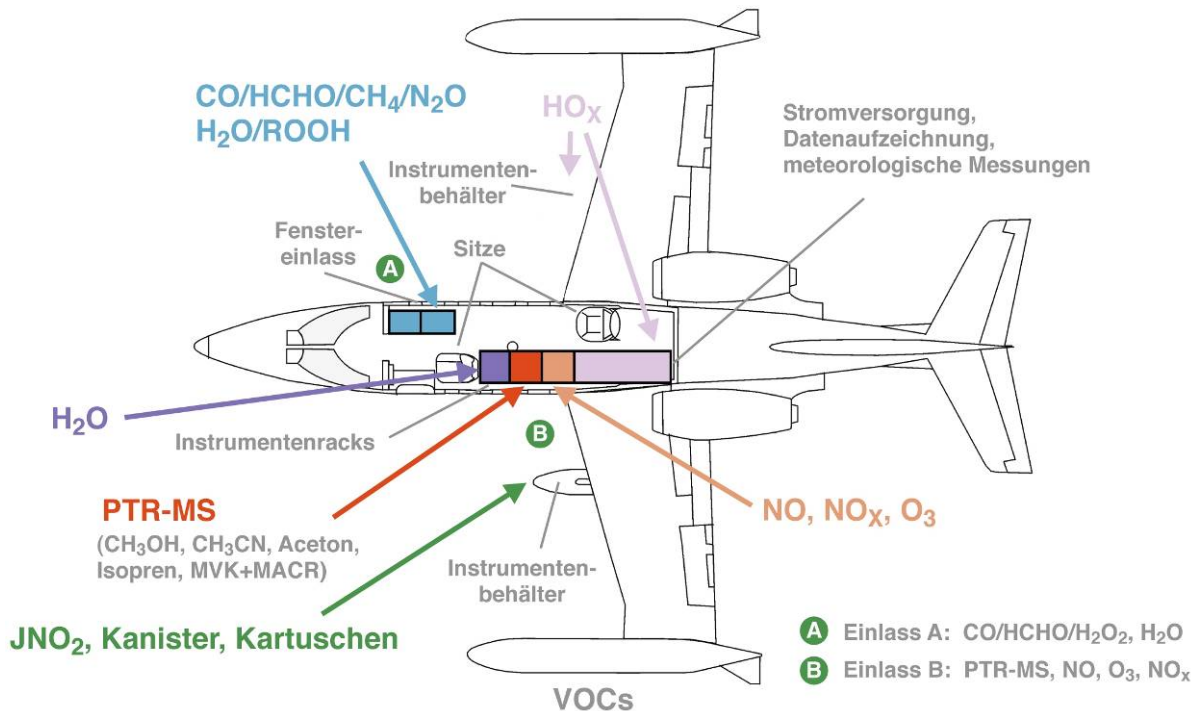


Abb. 42: Anordnung der Messinstrumente im Learjet während der HOOVER-Kampagnen.

Als Messplattform diente ein Learjet 35A der Firma GFD<sup>37</sup>. Die GFD ist ein Kooperationspartner der Firma enviscope<sup>38</sup>. Mit GFD und enviscope wurde bereits bei früheren Kampagnen (z. B. GABRIEL<sup>39</sup>) kooperiert. Durch die Zusammenarbeit war es möglich, den Learjet innerhalb kurzer Zeit schnell und routiniert mit der Messinfrastruktur zu bestücken. In eingeschränkten Kampagnenzeiträumen wird durch schnelle Vorbereitung der Messplattform Zeit gewonnen, die in eine sorgfältige Kalibration der Geräte und eine größere Auswahl an möglichen Flugzeiträumen investiert werden kann.

Der Learjet wurde als Messplattform ausgewählt, weil seine Grundvoraussetzungen, wie Reichweite, Fluggeschwindigkeit, maximale Flughöhe, maximale Steigrate und hohe Wendigkeit, optimale Bedingungen bieten, um sowohl atmosphärische Hintergrundkonzentrationen von Spurengasen in der oberen Troposphäre, als auch vertikale Profile und den Einfluss hochreichender Konvektion untersuchen zu können. Eine breite Auswahl an chemischen Spurengasmessinstrumenten wurde im Learjet installiert (Tab. 17 und Abb. 42). Die Auswahl wurde so getroffen, dass eine detaillierte Untersuchung des Radikalbudgets, insbesondere der Bildungs- und Verlustraten der HO<sub>x</sub>-Radikale, möglich wurde. Viele dieser HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen sind direkten anthropogenen oder biogenen Ursprungs und ermöglichen die Charakterisierung:

<sup>37</sup> Gesellschaft für FlugzielDarstellung

<sup>38</sup> enviscope GmbH, Frankfurt

<sup>39</sup> engl.: Guyanas Atmosphere-Biosphere exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet

Tabelle 17: Übersicht der gemessenen Spezies, der Messmethodik, der Präzision, Genauigkeit und Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der integrierten Zeit. Die Einheiten der Kopfzeile gelten, wenn keine andere Einheit angegeben ist.

Spezies	Technik	Präzision [%]	Genauigkeit [%]	Nachweisgrenze [pmol/mol]	Zeitauflö- sung [s]	PI	Datenquelle
OH	Laser-induzierte Fluoreszenz	0.023 [pmol/mol]	18	0.016	60	Regelin	MPIC
HO <sub>2</sub>	Laser-induzierte Fluoreszenz	0.42 [pmol/mol]	18	0.33	60	Regelin	MPIC
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DEF <sup>40</sup>	8.3	13.9	24	1200	Klippel	MPIC
ROOH	DEF	6.3	20.9	< 24	1200	Klippel	MPIC
O <sub>3</sub>	Chemoluminiszenz	±1ppt / 4% <sup>41</sup>	2	2000	30	Parchatka	MPIC
HCHO	Quantenkaskadenlaser- Spektrometrie	k. A.	8.56	300	120	Bozem	MPIC
NO	Chemoluminiszenz	±8ppt / 7%	12	5	30	Parchatka	MPIC
CO	Quantenkaskadenlaser- Spektrometrie	k. A.	1.10	200	2	Bozem	MPIC
CH <sub>4</sub>	Quantenkaskadenlaser- Spektrometrie	k. A.	0.57	6000	2	Bozem	MPIC
MVK <sup>42</sup> + MACR <sup>43</sup>	PTR-MS <sup>44</sup>	15	k. A.	100	30	Custer	MPIC
CH <sub>3</sub> OH	PTR-MS	15	k. A.	300	30	Custer	MPIC
CH <sub>3</sub> CN	PTR-MS	15	k. A.	70	30	Custer	MPIC
CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	PTR-MS	15	k. A.	100	30	Custer	MPIC
Isopren	PTR-MS	15	k. A.	100	30	Custer	MPIC
J(NO <sub>2</sub> )	Filterradiometer	1%	15	k. A.	1	Koenigstedt	MPIC
H <sub>2</sub> O	Humicap-H Sensor	k. A.	k. A.	100 [μmol/mol]	30	-	Humidata <sup>45</sup>
Flugparameter <sup>46</sup>	-	k. A.	k. A.	k. A.	1	-	enviscope

<sup>40</sup> Derivatisation- und Enzym- Fluoreszenz<sup>41</sup> Gesamtunsicherheit<sup>42</sup> Methylvinylketon<sup>43</sup> Methacrolein<sup>44</sup> ProtonenTransferReaktionen - MassenSpektrometrie<sup>45</sup> Humidata, Linnich-Tetz<sup>46</sup> Flughöhe, Windgeschwindigkeit, Rollwinkel, Anstellwinkel, Außentemperatur, Außendruck, etc.

- von konvektiven Transportprozessen anhand ihrer vertikalen Verteilung.
- des Einzugs- und Ausströmgebiets der beobachteten konvektiven Zelle.

Mit Ausnahme von meteorologischen Parametern (relative Luftfeuchte, Außentemperatur, Außendruck, Windrichtung und -stärke) und von Flugzeugparametern (Flughöhe, Windgeschwindigkeit, Rollwinkel, Anstellwinkel) wurden alle Messungen mit Messinstrumenten des MPIC<sup>47</sup> durchgeführt.

Eine Beschreibung der Messtechniken und der Nachweisgrenzen ist in Tabelle 17 aufgelistet. Die Modifikation des HO<sub>x</sub>-Messinstruments zur Adaption an die Bedingungen einer Flugmesskampagne mit dem Learjet ist in Kapitel 2.4.2. detailliert beschrieben.

Tabelle 18: Angegeben sind die Medianwerte der Präzision und der Nachweisgrenze, die für beide Kampagnenteile (auf der Grundlage von 60 s Zeitauflösung) berechnet wurden.

Kampagnenzeitraum	OH		HO <sub>2</sub>	
	Sommer	Herbst	Sommer	Herbst
Median Präzision [pmol/mol]	0.030	0.052	0.42	0.55
Median Nachweisgrenze [pmol/mol]	0.016	0.051	0.33	0.55

### 3.1.4. Vertikale Spurengasverteilung

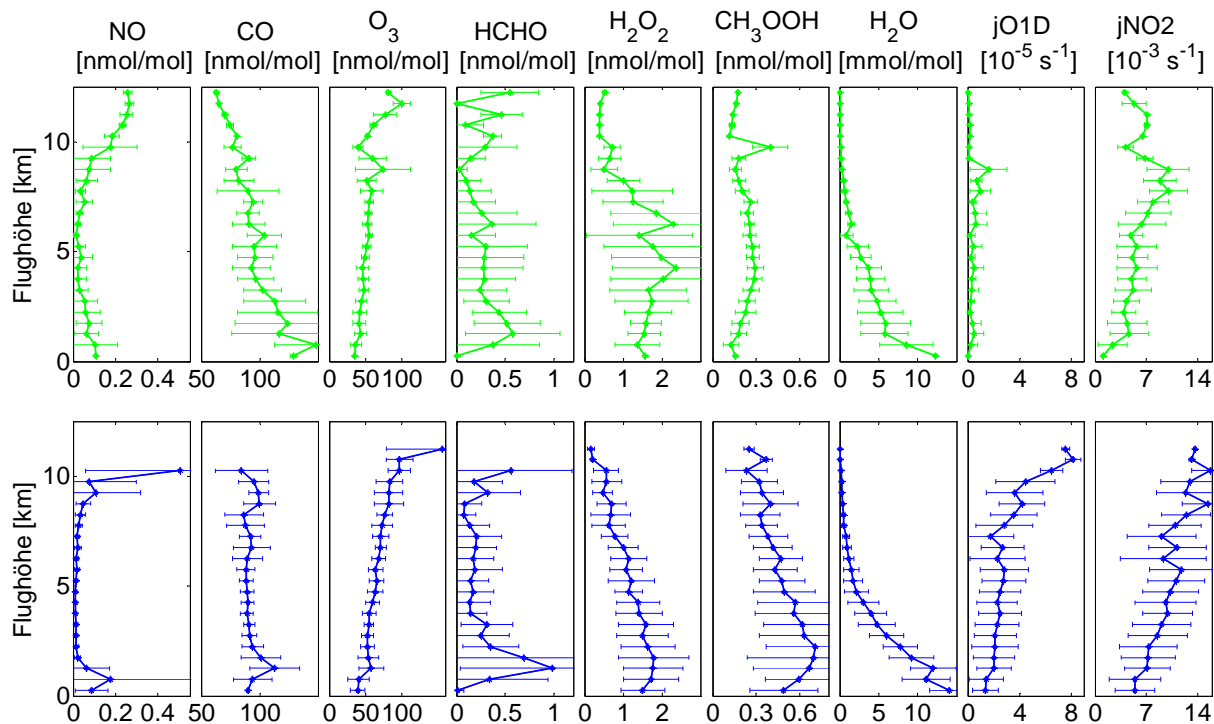


Abbildung 43: Mittelwerte der Höhenverteilung der gemessenen Spurengase während der Herbst- (oben) und Sommerkampagne (unten).

Die vertikale Verteilung der Spurengasmischungsverhältnisse (Abb. 43) zeigt im jahreszeitlichen Vergleich einige Besonderheiten, die hier kurz angesprochen werden sollen.

<sup>47</sup> Max-Planck-Institut für Chemie

Die NO-Mischungsverhältnisse zeigen in beiden Jahreshälften ein Maximum in der unteren Troposphäre und ein Minimum in der mittleren Troposphäre, um schließlich über 8 km Höhe wieder anzusteigen. Dies kann hervorgerufen werden durch:

- einen vertikalen, konvektiven Transport.
- eine lokale Produktion.
- eine Verschiebung des NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichts, welches temperaturabhängig ist.

Der Anstieg der NO-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre wird in beiden Jahreszeiten beobachtet. Im Herbst scheint konvektiver Transport von NO<sub>x</sub> aus der PBL als Ursache für die erhöhten NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse auszuschließen, da die CO-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre nicht ebenfalls erhöht sind. Zusammengenommen mit den gefundenen erhöhten Ozon- und äußerst niedrigen Wassermischungsverhältnissen scheint es, dass hier stratosphärisch beeinflusste Luftmassen beobachtet wurden. Im Sommer werden in der oberen Troposphäre erhöhte NO-, CO- und HCHO-Mischungsverhältnisse gefunden. Dies und die vertikale Verteilung des Verhältnisses der Peroxide (Abb. 44) weisen auf konvektiven Transport im Sommer hin. Entsprechend sind die NO-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre ebenfalls erhöht. In der oberen Troposphäre werden jedoch höhere NO-Mischungsverhältnisse als im Herkunftsgebiet der Luftmassen in der planetaren Grenzschicht beobachtet. Der Grund ist, dass das NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewicht temperaturabhängig ist und bei niedrigeren Temperaturen in der oberen Troposphäre ein größerer Anteil des NO<sub>x</sub> als NO vorliegt, als in der PBL. Möglicherweise wird in konvektiven Systemen außerdem NO durch Blitzschlag gebildet, welches ebenfalls in die obere Troposphäre transportiert werden kann [Griffing, 1977; Lange et al., 2001; Schumann and Huntrieser, 2007].

Die Hauptquelle des in der Troposphäre vorkommenden Formaldehyd ist die Oxidation von Methan (R 18, R 21a-d) und der Abbau anderer Kohlenwasserstoffe, insbesondere wenn das NO-Mischungsverhältnis über 50 pmol/mol liegt [Fried et al., 1997]. Außerdem kann Formaldehyd aus Verbrennungsprozessen (offenes Feuer) [M Lee et al., 1997; Sigsby et al., 1987; Yokelson et al., 1999] oder von Pflanzen [Janson et al., 1999; Kesselmeier et al., 1997] freigesetzt werden.

Zeigt das Formaldehydmischungsverhältnis im Herbst eine recht gleichmäßige Verteilung mit einigen lokalen Minima, wird im Sommer eine C-förmige Verteilung gefunden, deren Maximum über der planetaren Grenzschicht liegt. Das zweite Maximum wird in der oberen Troposphäre gefunden. Neben dem direkten vertikalen Transport von Formaldehyd, kann die Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf einem Transport von Formaldehyd-Vorläufersubstanzen beruhen, die während des Transports oder in der oberen Troposphäre zu einer verstärkten HCHO-Produktion führen [Fried et al., 2008; Snow et al., 2007]. Die Formaldehydsenke ist in der oberen Troposphäre am größten, da hier die höchsten OH-Mischungsverhältnisse (Abb. 45) und die höchsten Photolysefrequenzen (Abb. 43) gemessen wurden. Das sich dennoch eine C-förmige HCHO-Verteilung ausbildet zeigt, dass die Senken nicht zur Ausbildung der Verteilung beitragen.

In der freien Troposphäre ist die Entstehung von Peroxiden durch HO<sub>x</sub>-Verlustreaktionen (R 14, R 15) dominiert. Ihre Bildungsrate ist vor allem unter niedrigen NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnissen (< 100 pmol/mol) groß [M H Lee et al., 2000], da dann eine alternative HO<sub>x</sub>-Senke fehlt. In der planetaren Grenzschicht können Peroxide auch durch Verbrennungsprozesse gebildet werden [M Lee et al., 1997].

Die vertikale Verteilung der Peroxidmischungsverhältnisse scheint im Sommer unbeeinflusst von konvektivem Transport, da die Mischungsverhältnisse mit der Höhe abnehmen. Wird hingegen das Verhältnis der  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OOH}$ -Mischungsverhältnisse gegen die Höhe aufgetragen (Abb. 44), ist im Sommer lediglich eine leichte Abnahme des Verhältnisses mit zunehmender Höhe zu beobachten. Dies deutet auf einen konvektiven Luftmassentransport hin [Snow et al., 2007].

Im Herbst wurden D-förmige vertikale  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{CH}_3\text{OOH}$ -Verteilungen beobachtet und die  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OOH}$ -Mischungsverhältnisse nehmen mit zunehmender Höhe ab. Die organischen Peroxyradikale zeigen davon abweichend ein isoliertes lokales Maximum in einer Höhe um zehn Kilometer, das durch horizontalen Transport hervorgerufen sein könnte. Eine gleichzeitige

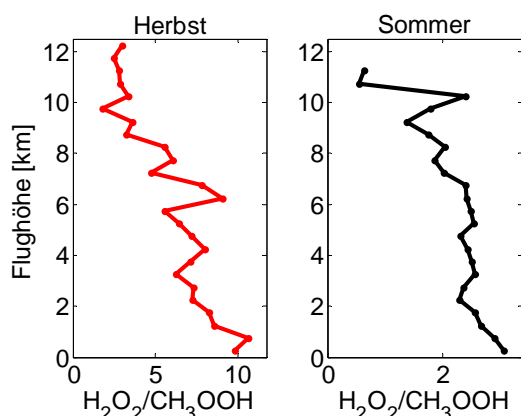


Abb. 44: Der Vergleich des Peroxyd-Verhältnisses ist ein Indiz für konvektiven Transport im Sommer.

wird, die im Herbst nicht beobachtet werden kann.

Der Vergleich der vertikalen Spurengasverteilung von CO, HCHO und NO zeigt im Sommer - im Vergleich zum Herbst - deutlich erhöhte Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die im Sommer in der oberen Troposphäre beobachteten Luftmassen von konvektivem Transport beeinflusst sind [Snow et al., 2007]. Ein weiteres Indiz für den konvektiven Transport ist in Abbildung 44 gegeben. Ein Vergleich der Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OOH}$  zeigt im Herbst zwischen PBL und oberer Troposphäre eine Abnahme des Verhältnisses, welches im Sommer nicht in dieser Stärke gefunden wird.

In den Abbildungen 45 und 46 sind die während des Sommers und Herbstes beobachteten OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse dargestellt. Die OH-Mischungsverhältnisse zeigen im Sommer ein kleines Maximum über 1 km Höhe, während die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse ein ausgeprägtes Maximum zwischen 1 und 3 km Höhe zeigen. Mit zunehmender Höhe nehmen die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse ab. Die OH-Mischungsverhältnisse steigen im Gegensatz zu den  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnissen über 8 km wieder an und weisen über 10 km ein ausgeprägtes Maximum auf. Interessanterweise steigen die NO-Mischungsverhältnisse im Höhenbereich über 8 km ebenfalls an. Die  $\text{HO}_2$ -Konversionsrate, die direkt in eine OH-Produktion mündet, liegt in dem Höhenbereich zwischen 7 km und 7,5 km bei  $0.25 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3/\text{s}$  und ist im Höhenbereich zwischen 10 km und 10.5 km mit  $3.4 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3/\text{s}$  um mehr

(wesentlich kleinere) Zunahme der Formaldehyd- und eine Abnahme der Ozonmischungsverhältnisse könnten auf eine lokale Produktion aus der Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen deuten.

Die CO-Hauptquelle ist die Oxidation von troposphärischem  $\text{CH}_4$  [Allen et al., 1996; Kirchhoff et al., 2003; Wofsy, 1976]. Zusätzlich kann CO aus der Oxidation von freigesetzten Kohlenwasserstoffen und direkt durch die unvollständige Verbrennung von Treibstoffen entstehen [Crutzen et al., 1979; Fortems-Cheiney et al., 2011]. Ein Vergleich der beobachteten CO-Mischungsverhältnisse deutet erneut auf einen vertikalen Transport im Sommer hin, da eine deutliche C-förmige Verteilung gefunden



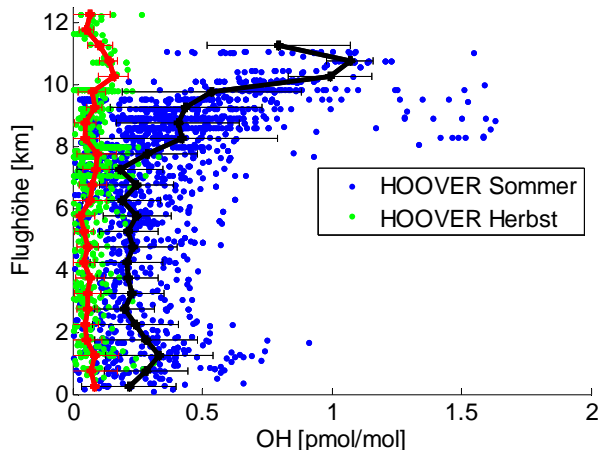


Abbildung 45: Im Sommer entwickelt sich aufgrund konvektiven Transports eine „C-förmige“ OH-Verteilung.

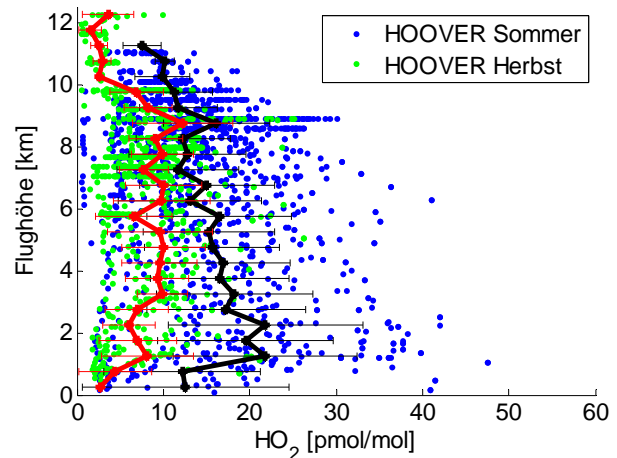


Abbildung 46: Die vertikale Verteilung des HO<sub>2</sub>-Radikals lässt keinen Einfluss von Konvektion erkennen.

als eine Größenordnung höher. Da sich die HO<sub>2</sub>-Konzentrationen in den beiden Höhenbereichen kaum unterscheiden und die NO-Konzentration im oberen Höhenbereich wesentlich größer ist, liegt der Schluss nahe, dass die hohen gefundenen OH-Mischungsverhältnisse der HO<sub>2</sub>-Reaktion mit NO entstammen.

Bereits im Höhenbereich zwischen 8 und 9.5 km sind die OH-Mischungsverhältnisse im Sommer deutlich erhöht. Ein Vergleich zwischen den Jahreszeiten zeigt, dass die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in diesem Höhenbereich lediglich um 50 % erhöht sind, während die OH-Mischungsverhältnisse im gleichen Höhenbereich um mehr als 500 % vergrößert sind. Dies bedeutet, dass sich die Oxidationskapazität in der oberen Troposphäre im Sommer deutlich erhöht, da die HO<sub>x</sub>-Zyklisierung ins OH signifikant verstärkt ist, während die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse beider Jahreszeiten vergleichbar sind.

Die bisher gezeigten Abbildungen der Messungen konzentrierten sich auf die vertikale Verteilung der beiden HO<sub>x</sub>-Spezies und der für ihr Budget wichtigen Spurengase. Ein weiteres Ziel der HOOVER-Kampagnen war, die Verteilung dieser Spezies auf einem Nord-Süd-Gradienten zu untersuchen.

### 3.1.5. Meridionale Spurengasverteilung

Die primäre HO<sub>x</sub>-Produktion in der Troposphäre ist im Wesentlichen photolytisch induziert (R1 - R5). Die Photolyseraten hängen von den Konzentrationen der HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen (wie Ozon, Peroxide, Formaldehyd), von der Sonneneinstrahlungsintensität und dem Sonnenzenitwinkel ab.

Die Ozonolyse von Alkenen (R6) führt strahlungsunabhängig zu einer OH-Produktion; gleichzeitig stellen Alkene eine OH-Senke dar. Biogen emittierte Kohlenwasserstoffe (wie Alkene) können durch pflanzenphysiologische Randbedingungen (z. B. aufgrund von Licht, Temperatur) tageszeitabhängige oder (wegen Wassermangel bzw. lang anhaltenden Dunkelheitsphasen im Winter) jahreszeitabhängige Emissionscharakteristika zeigen, die sich großräumig unterscheiden können. Aus anthropogenen Quellen freigesetzte Kohlenwasserstoffe

weisen je nach Ursprungsort (z. B. Verkehr, Heizung) ebenfalls tageszeitlich bis jahreszeitlich unterschiedliche Emissionsmaxima<sup>48</sup> auf.

Unter  $\text{NO}_x$ -reicheren Bedingungen werden Reaktionspfade wichtig, die in Konkurrenz zu diesen Rezyklierungsreaktionen stehen und die  $\text{HO}_2$ -Rezyklierung aus dem Alkoxyradikal erlauben (siehe Mechanismus Tabelle 5, S. 10). Allerdings nehmen mit höheren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen Verlustreaktionen zu, die zu keiner OH- oder  $\text{HO}_2$ -Rezyklierung führen. Die dominierende  $\text{HO}_x$ -Senke ist unter diesen Bedingungen die Reaktion von OH mit  $\text{NO}_2$  (R17).

Die Freisetzung der Kohlenwasserstoffe geschieht am Erdboden, sodass in der planetaren Grenzschicht die höchsten Mischungsverhältnisse erreicht werden. Durch vertikalen Transport können Kohlenwasserstoffe auch in die mittlere und obere Troposphäre gelangen, wo sie abgebaut werden.

Die photolytische OH-Produktion dominiert tagsüber gegenüber anderen OH-Primärproduktionen, sodass eine Korrelation zwischen den Photolysefrequenzen und dem OH-Mischungsverhältnis besteht.

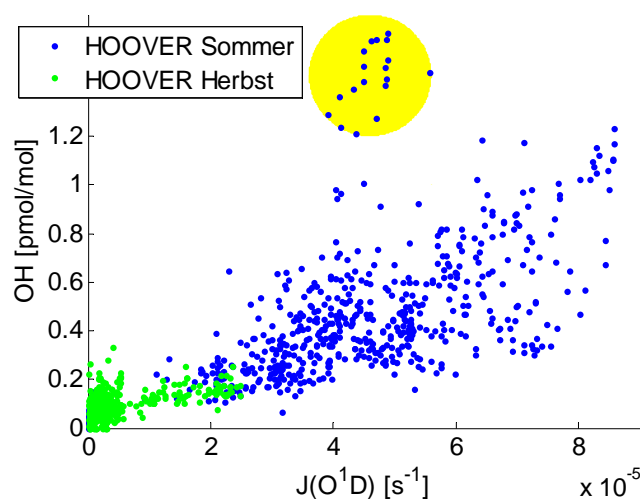


Abb. 47; Korrelation zwischen der Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$  und dem OH-Mischungsverhältnis in der oberen Troposphäre (über 7 km). Der markierte Bereich zeigt unerwartet hohe OH-Mischungsverhältnisse, die durch photolyseunabhängige Quellen erklärt werden müssen.

Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$  zu, werden in der Regel alle - für das  $\text{HO}_x$ -Budget interessanten - Photolysefrequenzen größer, sodass die Entwicklung der OH-Konzentration von den Konzentrationen der Photolyseprodukte abhängt. Die herausragend hohen OH-Mischungsverhältnisse (in Abb. 47 gelb hinterlegt) wurden im Sommer in Luftmassen gemessen, deren chemische Zusammensetzung durch konvektiven Transport beeinflusst war. Hier sind photolyseunabhängige OH-Quellen wichtiger als bei den restlichen Beobachtungen (siehe Kapitel 3.2.). Im Sommer wurden im Mittel höhere OH-Mischungsverhältnisse als im Herbst gefunden. Dies unterstützt die allgemeine Annahme, dass im Sommer aufgrund von stärkerer Photolyse mehr OH gebildet wird.

In der unbelasteten, freien Troposphäre gilt die Ozonphotolyse und die anschließende Reaktion des gebildeten  $\text{O}^1\text{D}$  mit Wasser als die dominante OH-Primärproduktion. Abbildung 47 zeigt die Entwicklung der gemessenen OH-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von den Photolysefrequenzen  $J(\text{O}^1\text{D})$ . Je mehr Ozon potenziell photolysiert werden kann, desto mehr OH wird beobachtet. Es wird eine große Streuung der beobachteten OH-Mischungsverhältnisse in Abbildung 47 gefunden. Zum einen können die im Herbst bei sehr kleinen Photolysefrequenzen beobachteten OH-Mischungsverhältnisse nicht durch die Photolyse von Ozon erklärt werden und zum anderen ist die genaue Entwicklung des OH-Mischungsverhältnisses auch bei größeren Photolysefrequenzen von weiteren Parametern abhängig. Nimmt die

<sup>48</sup> Siehe z. B. die Emissionsdatenbank EDGAR: <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/index.php>

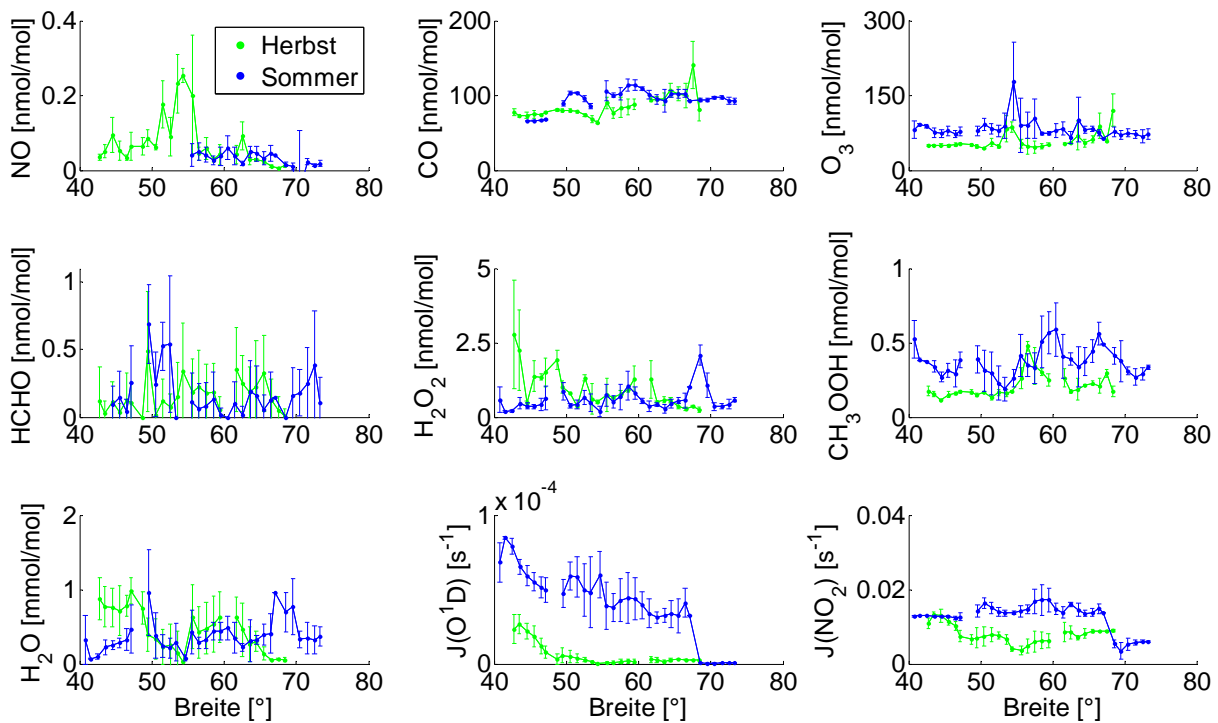


Abbildung 48: Gezeigt ist die gemessene meridionale Verteilung ausgewählter Spurengase in Flughöhen größer 7 km.  $J(O^1D)$  wurde nicht gemessen, sondern mit einem TUV-Modell berechnet.

Die meridionale Verteilung ausgewählter Spurengase und Photolysefrequenzen im Bereich zwischen 7 und 12 km Flughöhe (obere Troposphäre) ist in Abbildung 48 gezeigt. Die beobachteten NO- und CO-Mischungsverhältnisse sind im Herbst und Sommer vergleichbar groß. Die Ozonmischungsverhältnisse sind im Sommer nicht nur größer als im Herbst, sondern zeigen auch eine höhere Variabilität. Die  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse liegen mit wenigen Ausnahmen in beiden Jahreszeiten deutlich unterhalb von 2.5 nmol/mol, wobei der Median der  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnis im Herbst (0.90 mol/mol) höher ist als im Sommer (0.65 nmol/mol). Die organischen Peroxide zeigen im Sommer meistens höhere Mischungsverhältnisse (Median: 0.38 nmol/mol) als im Herbst (0.22 nmol/mol).

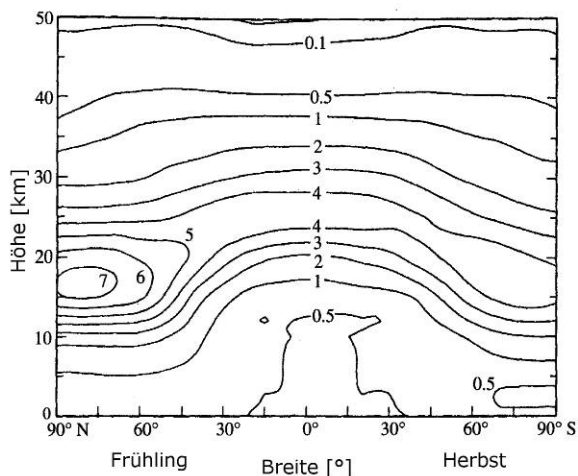


Abb. 49: Gezeigt ist die vertikale und meridionale Ozonverteilung inklusive dem Jahreszeiteinfluss nach [Johnston, 1975]. Die Angabe der Ozon-Konzentrationen ist in  $10^{12}$  Moleküle  $cm^{-3}$  gegeben.

Die gemessenen Photolysefrequenzen  $J(NO_2)$  zeigen im Sommer im Allgemeinen größere mittlere Photolysefrequenzen als im Herbst. Ausnahmen wurden südlich von  $45^\circ$  und nördlich von  $68^\circ$  gefunden. Der nördlichste Flug im Sommer wurde während des polaren Tages durchgeführt als die Sonne tief über dem Horizont stand, sodass generell kleine Photolysefrequenzen gefunden wurden.

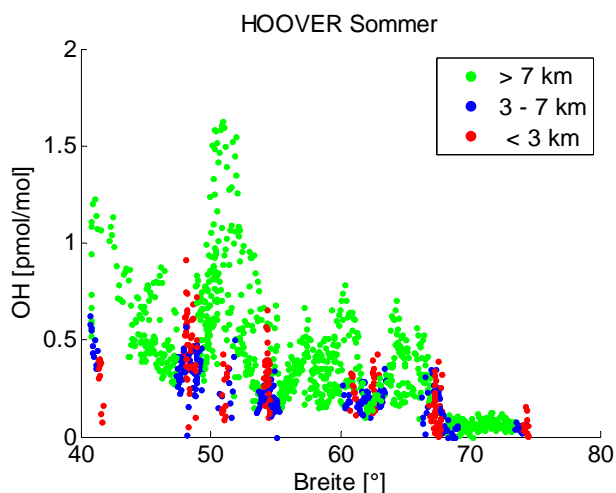


Abbildung 50: Meridionale OH-Verteilung im Sommer.

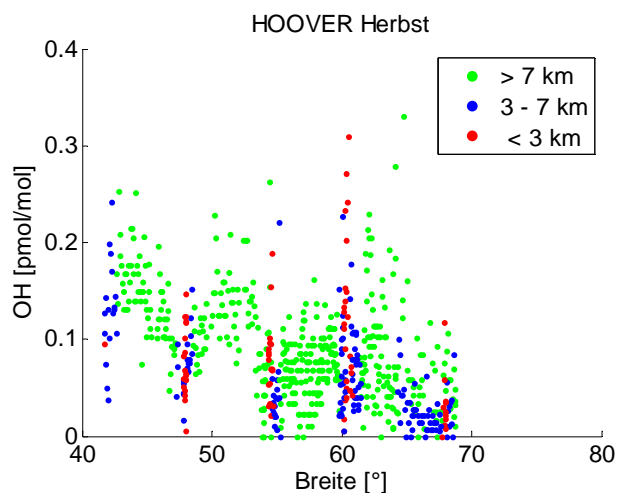


Abbildung 51: Meridionale OH-Verteilung im Herbst.

Die Photolysefrequenzen  $J(\text{NO}_2)$  und  $J(\text{O}^1\text{D})$  unterscheiden sich deutlich, weil ihre jeweilige Abschwächung durch Absorption in der Atmosphäre zum größten Teil durch unterschiedliche Spurengase beeinflusst wird.  $\text{NO}_2$  und Ozon werden durch Photonen aus unterschiedlichen Wellenlängenbereichen photolysiert. Daher wird  $J(\text{O}^1\text{D})$  in der Ozonsäule der Stratosphäre deutlich stärker abgeschwächt als  $J(\text{NO}_2)$ . Die meridionale Verteilung der Ozonsäule (siehe Abbildung 49) zeigt ein steigendes Ozonmischungsverhältnis von Süden nach Norden und damit sinkende  $J(\text{O}^1\text{D})$ -Werte von Süden nach Norden.

Hinzu kommt eine Zunahme der solaren Zenitwinkel (SZW), die gleichbedeutend mit einer Abnahme aller Photolysefrequenzen ist, wobei  $J(\text{O}^1\text{D})$  vergleichsweise stark abgeschwächt wird. Die Photolysefrequenzen nehmen bei zunehmendem SZW ab, weil die Absorption in der Atmosphäre über der Troposphäre stärker wird, da die von der Strahlung zu passierende Weglänge größer wird (Lambert-Beer'sches Gesetz). Neben der Abschwächung durch Absorption wird der Photonenfluss durch Mie- und Raman-Streuung gemindert. Die Streuung ist abhängig von der Wellenlänge, sodass energiereichere Photonen stärker gestreut werden.

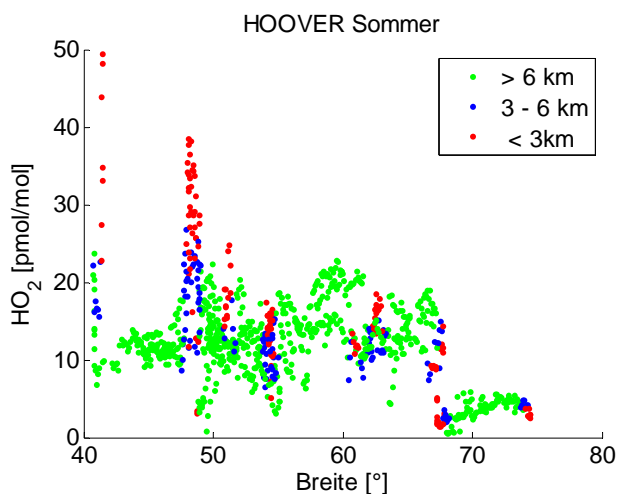


Abbildung 52: Meridionale  $\text{HO}_2$ -Verteilung im Sommer.

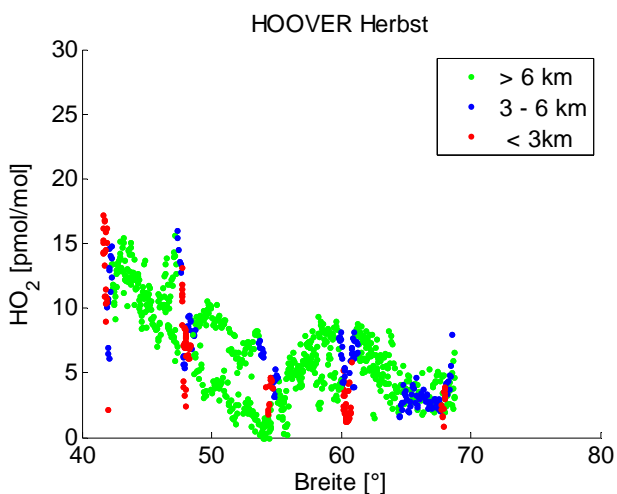


Abbildung 53: Meridionale  $\text{HO}_2$ -Verteilung im Herbst.

In beiden Jahreszeiten nehmen die OH-Mischungsverhältnisse sowohl in der planetaren Grenzschicht, als auch in der mittleren und oberen Troposphäre, von Süden nach Norden ab (Abb. 50, Abb. 51). Wie bereits anhand der Höhenverteilung der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse diskutiert wurde, wird HO<sub>x</sub> hauptsächlich photochemisch gebildet. Daher wird bei tiefer stehender Sonne weniger HO<sub>x</sub> aus seinen Vorläufersubstanzen photolytisch produziert.

Die Abnahme der OH-Mischungsverhältnisse von Süden nach Norden wird in beiden Jahreszeiten beobachtet, wobei die Tendenz im Sommer deutlicher zu erkennen ist. Die Tendenz wird sowohl in der mittleren (3 bis 7 km Höhe) als auch in der oberen Troposphäre (über 7 km Höhe) beobachtet (Abb. 50, 51). Selbst in der planetaren Grenzschicht (bis 3 km Höhe) folgt die OH-Verteilung diesem Trend, auch wenn der Trend durch die Streuung in den OH-Mischungsverhältnissen undeutlich wird.

Diese Variation in den OH-Mischungsverhältnissen, die an einer bestimmten Breite gemessen wurden, ist im Sommer höher als im Herbst. Aus Abbildung 54 werden drei Faktoren ersichtlich, die diese Variation hervorrufen:

- NO-Mischungsverhältnisse:  
Wie Abb. 54c zeigt, ist im Sommer die OH-Variation bei ca. 51° Breite und einer mittleren Ozon-Photolysefrequenz J(O<sup>1</sup>D) von etwa  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  am größten. In diesem konstanten Photolysebereich beruht die OH-Variation auf Änderungen in den Konzentrationen der Vorläufersubstanzen sowie dem NO-Mischungsverhältnis.
- Photolysefrequenzen:  
Abb. 54a zeigt über einen großen Bereich der Breitenverteilung bei konstanten NO-Mischungsverhältnissen ebenfalls eine Abnahme der OH-Mischungsverhältnisse von Süd nach Nord. Hier ist der Einfluss der Photolyse auf das OH-Mischungsverhältnis als NO-unabhängige Variationsparameter erkennbar.
- Mischungsverhältnisse von HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen:  
Die OH-Variation, die in einem konstanten Photolysefrequenz- und NO-Mischungsverhältnisbereich beobachtet wird, kann von einer Variation der Mischungsverhältnisse anderer HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen oder von sich ändernde Verlustraten abhängen.

Im Herbst zeigen die OH-Mischungsverhältnisse ebenfalls eine Abnahme zwischen 40° und 55° Nord. Nördlich von 55° wird eine mögliche weitere Abnahme der OH-Mischungsverhältnisse durch die lokale Variabilität der Mischungsverhältnisse überdeckt. In dem südlichen Bereich, in dem die Abnahme beobachtet werden kann, scheint die OH-Produktion zunächst durch vergleichbar hohe Photolysefrequenzen (Abb. 54d,f,h) getrieben, während die HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO zwischen 48° und 55° Nord eine vergrößerte OH-Quelle zu sein scheint (Abb. 54b).

Die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse (Abb. 52) zeigen im Sommer über Europa keinen klaren einheitlichen Trend in der Breitenverteilung. Lediglich die in der punktförmig charakterisierten planetaren Grenzschicht und die in der mittleren Troposphäre beobachteten HO<sub>2</sub>-Werte nehmen von Süden nach Norden ab. Zwischen 54° und 63° Nord wurden in dem jeweiligen Höhenintervall vergleichbare HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gefunden.

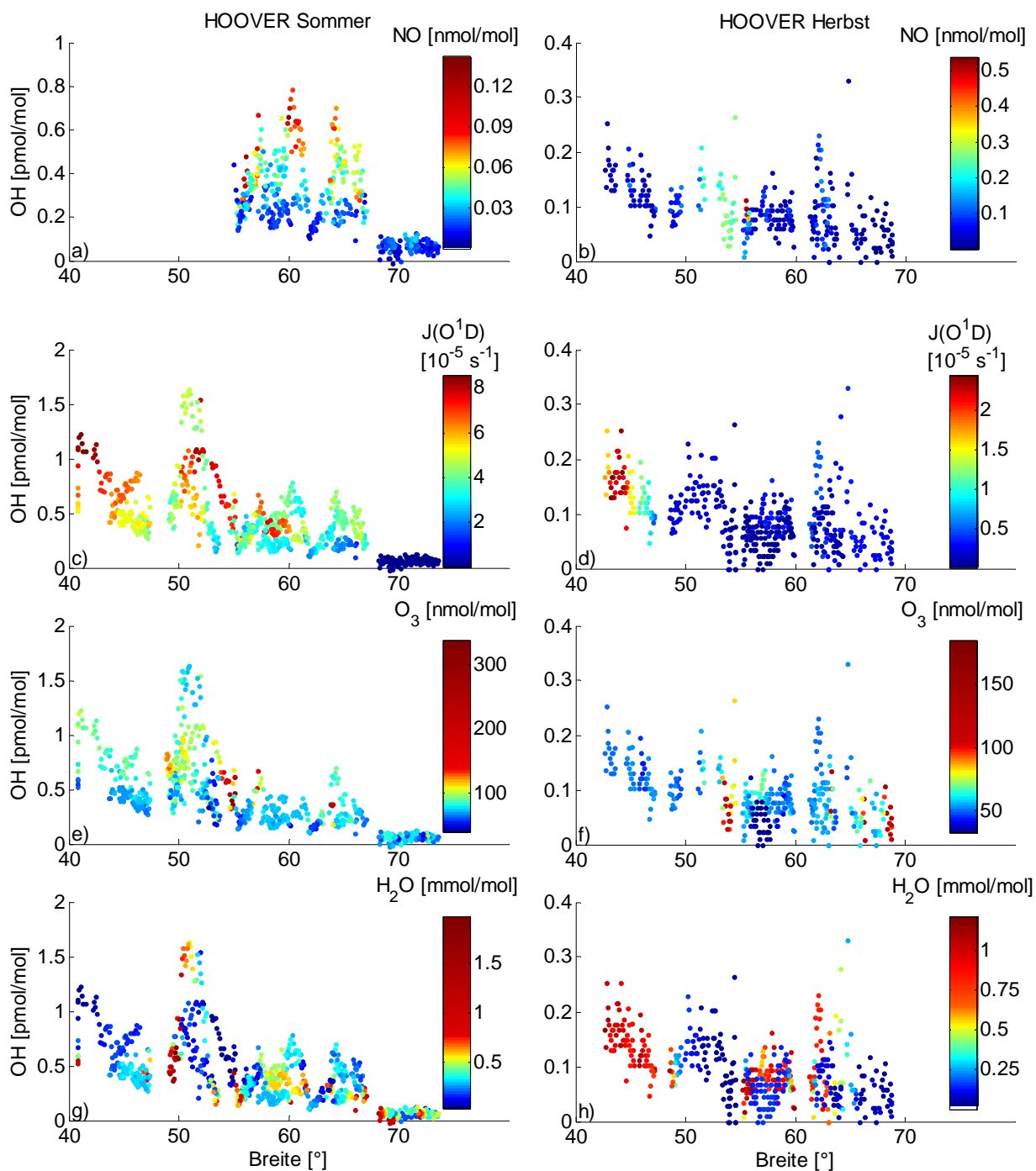


Abbildung 54: Die meridionale Verteilung der OH-Mischungsverhältnisse wurde für beide Teilkampagnen aufgetragen und mit den gemessenen NO-Mischungsverhältnissen ( $HO_2$ -Zyklisierung zu OH) bzw. mit den für die primäre OH-Produktion aus  $O(^1D)$  relevanten Parametern eingefärbt.

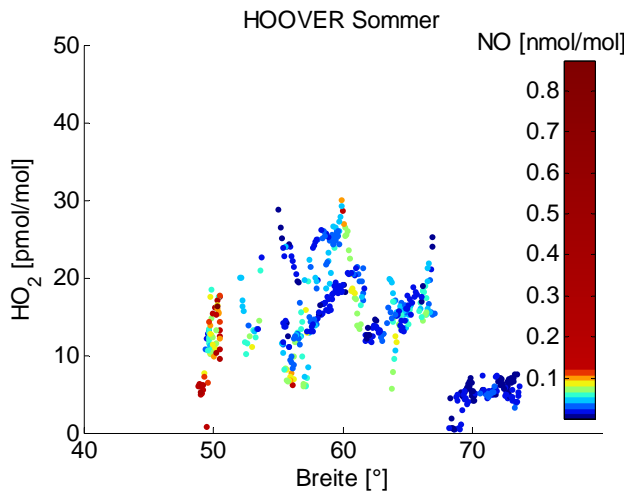


Abbildung 55: Im Sommer in Höhen von mehr als 7 km beobachtetes  $\text{HO}_2$ , eingefärbt mit gleichzeitig detektierten NO-Werten.

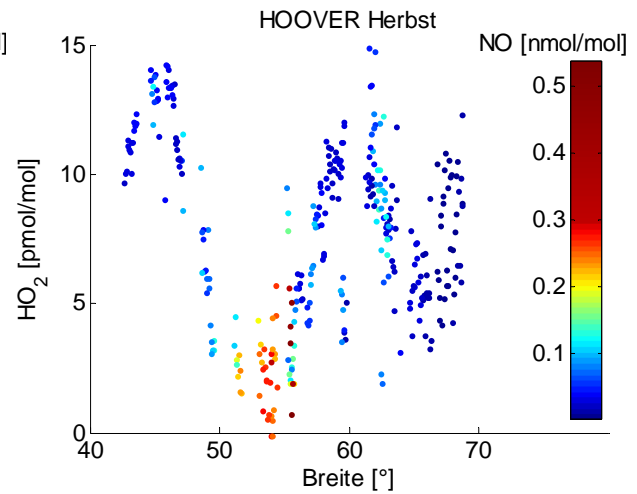


Abbildung 56: Im Herbst in Höhen von mehr als 7 km beobachtetes  $\text{HO}_2$ , eingefärbt mit gleichzeitig detektierten NO-Werten.

Im Sommer sind die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre (Abb. 52) zwischen  $40^\circ$  und  $67^\circ$  im Mittel relativ konstant, wobei zwischen  $57^\circ$  und  $60^\circ$  Nord (Südkandinavien) eine lokale  $\text{HO}_2$ -Erhöhung auftritt. Abbildung 55 zeigt, dass der konstante  $\text{HO}_2$ -Trend mit den beobachteten NO-Mischungsverhältnissen korreliert ist. Demnach wird  $\text{HO}_2$  südlich von  $50^\circ$  Nord durch vergleichsweise große NO-Mischungsverhältnisse (durch  $\text{HO}_2$ -Konversion zu OH) unterdrückt.

Im Herbst zeigt die  $\text{HO}_2$ -Verteilung einen eindeutig abnehmenden Trend von Süd nach Nord, der sich über alle drei Höhenbereiche erstreckt. Zwischen  $51^\circ$  und  $56^\circ$  (Mitteldeutschland bis Dänemark) sind die  $\text{HO}_2$ -Werte im Nord-Süd-Vergleich teilweise deutlich niedriger. Für den Höhenbereich über 7 km ist die Korrelation zwischen niedrigeren  $\text{HO}_2$ - und erhöhten NO-Mischungsverhältnissen in Abbildung 56 deutlich gezeigt.

### 3.1.6. Datensatz zur Modellierung des HO<sub>x</sub>-Budgets

Eine Übersicht der gemessenen Spezies und deren Nachweisgrenzen ist in Tabelle 17 (auf S. 57) zusammengefasst. Im Modell wurden die Konzentrationen der gemessenen Spurengase als 60 Sekunden-Mittelwerte initialisiert und konstant gehalten. Wenn die Zeitauflösung einer Messung geringer als 1 Minute war, wurden die zusätzlich benötigten Werte durch Interpolation bestimmt. Abbildung 57 zeigt beispielhaft eine Übersicht der vorhandenen und interpolierten Messdaten eines Fluges der HOOVER 2-Kampagne.

Es wurden lediglich C<sub>1</sub>-Spezies in den Datensatz mit aufgenommen, weil die PTR-MS-Messreihen der organischen Spezies nicht für alle Flüge verfügbar waren. Außerdem waren die verfügbaren Zeitreihen der für das Modell relevanten Spezies teilweise sehr lückenhaft (siehe Abb. 57). Die C<sub>1</sub>-Spezies CH<sub>4</sub>, CO und HCHO wurden wie folgt in Datensatz und Modell integriert:

- CH<sub>4</sub> wurde mit dem Messwert initialisiert, wenn ein Messwert innerhalb des gemittelten 60 Sekunden-Intervalls vorhanden war. Anderenfalls wurde Methan konstant mit 1.8 µmol/mol initialisiert.  
(CH<sub>4</sub>-Durchschnittsmesswert HOOVER 1 1.82 µmol/mol (±0.05 µmol/mol) und HOOVER 2 1.80 µmol/mol (± 0.18 µmol/mol).
- Die CO-Messwerte wurden auf die genutzte Zeitbasis interpoliert.
- Die HCHO-Messungen wurden nicht genutzt, sodass Formaldehyd mit 0 initialisiert wurde. Die Formaldehyd-Konzentration wurde im Modell nicht konstant gehalten, sodass sie sich frei entwickeln konnte.

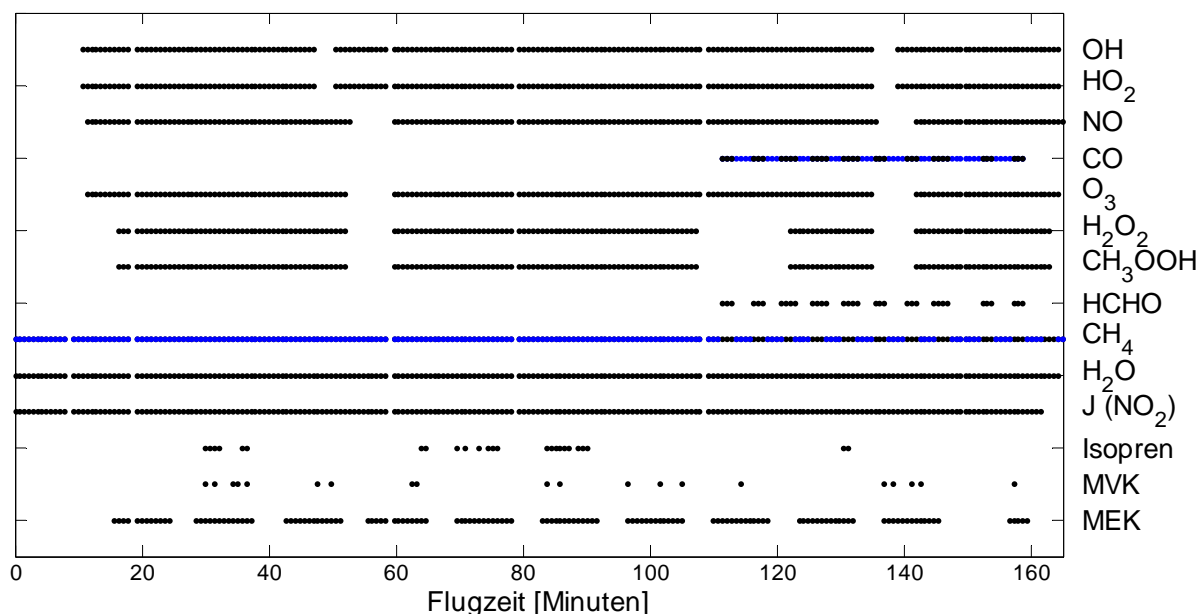


Abbildung 57: Es sind die vorhandenen Messdaten eines Fluges der HOOVER 2-Kampagne gezeigt. In schwarz sind Messwerte und in blau sind interpolierte (CO) oder aufgefüllte Werte (CH<sub>4</sub>) dargestellt.



Anmerkungen zu weiteren Spurengasen:

- $\text{H}_2$  wurde im Modell konstant mit 600 nmol/mol initialisiert [Hauglustaine and Ehhalt, 2002] und konstant gehalten.
- NO wurde während der HOOVER 2-Flüge 1, 2 und 3 nicht gemessen.
- CO wurde während der HOOVER 2-Flüge 1 und 2 und der ersten Hälfte des 3. Fluges und der ersten Hälfte des 5. Fluges nicht gemessen.
- PTRMS-Messungen der organischen Spezies Isopren, MVK<sup>49</sup>, MEK<sup>50</sup>, Aceton und Methanol sind für die HOOVER 2-Flüge 7, 8 und 9 nicht verfügbar.

Das  $\text{HO}_x$ -Gleichgewicht zwischen  $\text{HO}_2$  und OH wird durch die Zyklierung mit NO und CO entscheidend beeinflusst. Aufgrund der fehlenden NO- und CO-Messdaten wurden keine Modellläufe für die ersten drei Flüge der HOOVER 2-Teilkampagne durchgeführt.

### 3.1.7. Modell-Sensitivität auf HCHO

Formaldehyd wurde nicht kontinuierlich gemessen, sodass die Zeitreihe große Lücken aufweist (siehe beispielhaft Abb. 57). Daher wurde das Modell auf seine HCHO-Sensitivität betreffs der  $\text{HO}_x$ -Mischungsverhältnisse hin untersucht. Das Modell wurde dazu mit den gemessenen Spurengasmischungsverhältnissen initialisiert, wobei sich OH und  $\text{HO}_2$  frei verän-

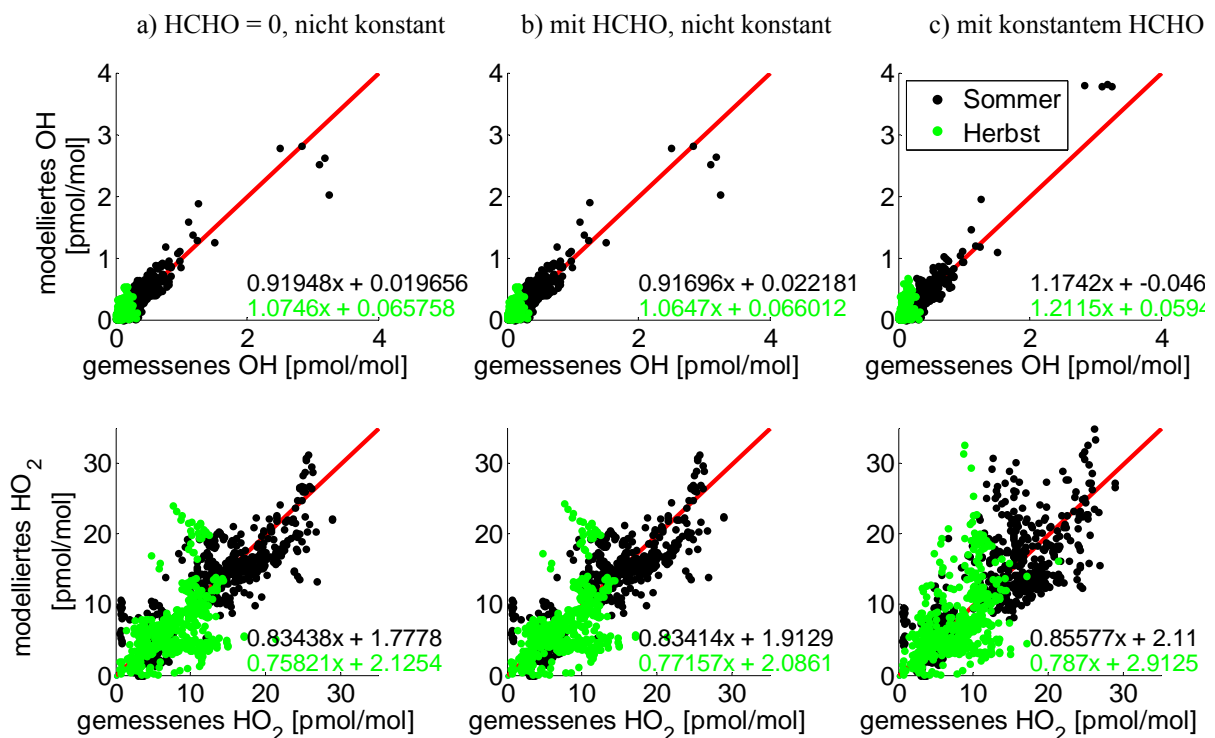


Abbildung 58: Vergleich zwischen beobachteten und modellierten OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnissen. Durch die unterschiedliche Behandlung des HCHO zeigt sich die Empfindlichkeit des chemischen Mechanismus auf HCHO.

<sup>49</sup> MethylVinylKeton

<sup>50</sup> MethylEthylKeton

dern konnten und die anderen gemessenen Spezies (exkl. HCHO) auf dem Initialwert konstant gehalten wurden. Der Modelllauf war beendet, wenn sich sowohl das OH- als auch das HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis nicht länger um mehr als 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> veränderten (Berechnung der Änderung analog zu Gl. 2b auf Seite 16).

Um die Empfindlichkeit des Modellmechanismus auf Formaldehyd zu überprüfen, wurden drei Modellläufe durchgeführt:

- HCHO = 0, es konnte sich aber frei entwickeln (a)
- HCHO wurde mit dem Messwert initialisiert und konnte sich frei entwickeln (b)
- HCHO wurde mit dem Messwert initialisiert und auf diesem konstant gehalten (c)

Ein Vergleich zwischen gemessenen und modellierten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen beider Kampagnen ist in Abbildung 58 gezeigt. Das Modell reproduziert die gemessenen Werte des HOOVER 2-Datensatzes gut, unabhängig von der Behandlung des Formaldehyds (Median Modell/Messung: a) 94%, b) 94%, c) 96%). Die OH-Mischungsverhältnisse des HOOVER 1-Datensatzes werden stark überschätzt (Median: a) 171%, b) 170%, c) 168%).

Die beobachteten HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse werden vom Modell für beide Kampagnen gut reproduziert, auch wenn das Modell sie leicht unterschätzt (H1 Median: a) 95%, b) 96%, c) 99%, H2 Median: a) 93%, b) 94%, c) 94%).

Kann sich Formaldehyd im Modell frei entwickeln, streuen die berechneten HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse weniger um die gemessenen, als wenn das Formaldehydmischungsverhältnis auf dem Messwert konstant gehalten wird. Bei allen nachfolgend gezeigten Modellberechnungen wurde Formaldehyd mit 0 mol/mol initialisiert und konnte sich dann frei entwickeln.

Dieser Weg wurde eingeschlagen, weil keine vollständigen HCHO-Datensätze vorlagen (siehe Abb. 57) und durch die einheitliche Handhabung des gesamten Datensatzes eine bessere Vergleichbarkeit der Modellergebnisse gewährleistet ist.

Wie Abbildung 58 zeigt, wird durch diesen Ansatz eine gute Reproduktion der Messwerte

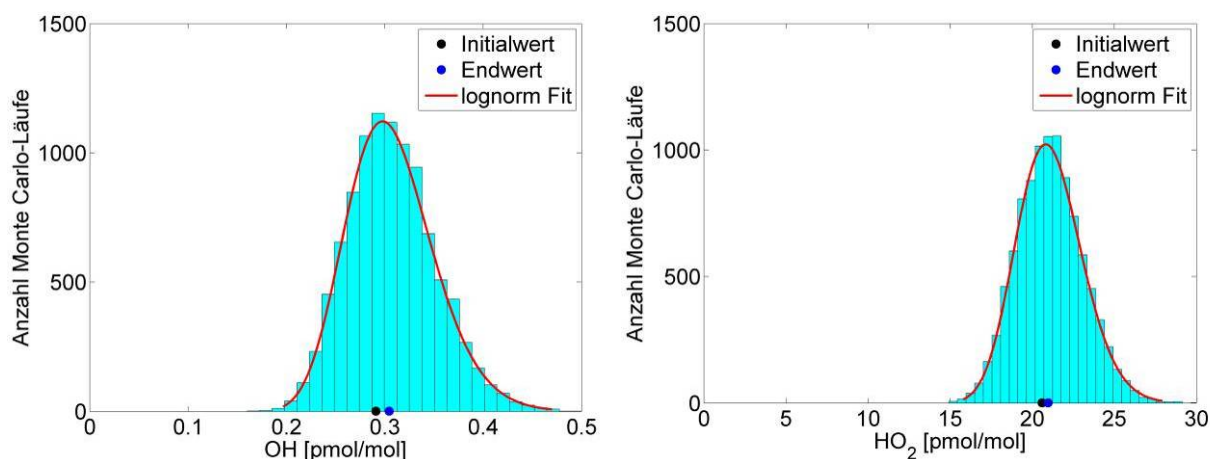


Abbildung 59: Ergebnisse der Monte Carlo-Simulationen: Die Abbildungen zeigen die Häufigkeit mit der ein bestimmter OH-Mischungsverhältnissbereich im photostationären Zustand im Modell erreicht wurde. Der eingezeichnete Initial- und Endwert zeigt den Wert des initiierten OH (Messung) und den Endwert der Modellberechnung ohne Monte Carlo-Variation an. Die Modellierung erfolgte für ein Set aus Messwerten, die im Sommer in der oberen Troposphäre über Schweden beobachtet wurden.

erzielt, obwohl die einzige HCHO-Quelle in diesem Fall durch die Oxidation von organischen Spezies gegeben ist und Transportprozesse vernachlässigt werden.

Um den Fehler des Modells abschätzen zu können, wurde für ein Set an Messdaten (Mittelungszeitraum 60 Sekunden) eine Monte Carlo-Simulation durchgeführt. Die Verteilung der Endergebnisse bezüglich der modellierten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Initialwerte geben das gemessene OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis an. Die Endwerte geben das Modellergebnis an, wenn das Modell ohne Monte Carlo-Variation die Spurengasmischungsverhältnisse im photostationären Zustand berechnete. Wie aus Tabelle 19 zu entnehmen ist, reproduziert das Modell die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse sehr gut. Die Abweichung des Modells von der Messung liegt innerhalb der Standardabweichung des Modellergebnisses, die durch die Monte Carlo-Simulation bestimmt werden konnte.

Tabelle 19: Der Mittelwert  $\mu$  ist ein Medianwert, der zwischen 50 % kleineren und 50 % größeren Werten liegt. Die Standardabweichungen  $\sigma_{\min}$  und  $\sigma_{\max}$  geben die Grenzen an, die bei 31.7 % und 68.3 % der Werte liegen.  $\sigma_{\text{MM}}$  gibt an, wie stark das Modell OH und HO<sub>2</sub> überschätzt.

	Modell		Messung	
	OH	HO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>
$\mu$ [pmol/mol]	0.304	21.0	0.291	20.6
$\sigma_{\min}$ [pmol/mol]	0.255	18.7	0.239	16.9
$\sigma_{\max}$ [pmol/mol]	0.326	22.0	0.343	24.3
$\sigma_{\text{MM}}$			+ 4.63 %	+ 1.77 %

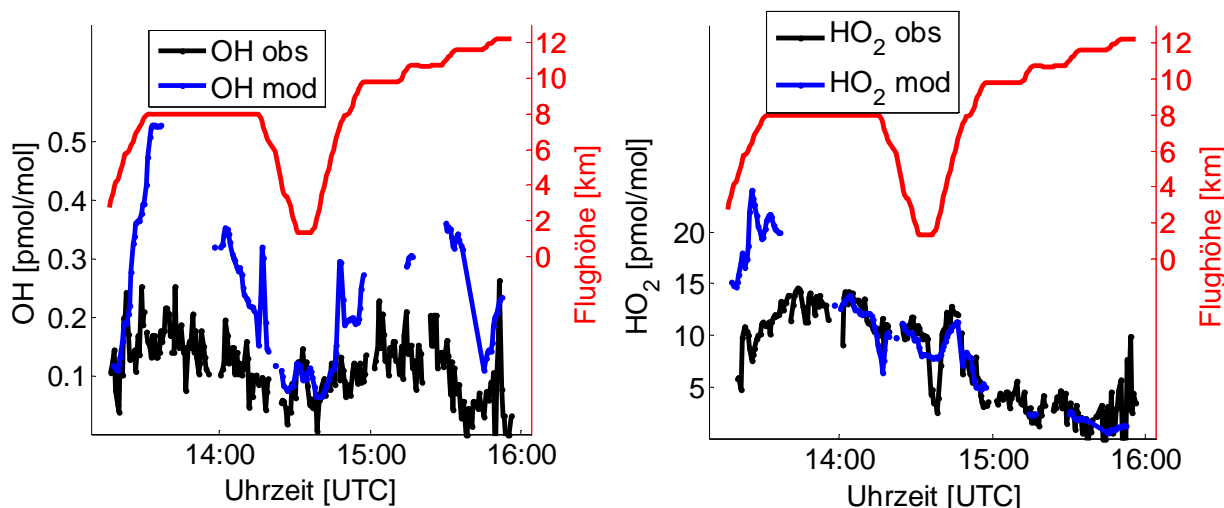
3.1.8. Modell-Sensitivität auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Abbildung 60: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnissen während des Fluges im Herbst von Sardinien nach Hohn. Insbesondere die OH-Mischungsverhältnisse werden während des gesamten Fluges überschätzt.

Der Vergleich zwischen Modell und Messung zeigt, dass die gemessenen OH-Mischungsverhältnisse im Herbst stark überschätzt werden (Faktor 1.7). Für den Flug von Sardinien nach Hohn wurden sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse berechnet, die entsprechend stark von den gemessenen abweichen (Abbildung 60). Im ersten Teil des Fluges werden die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse ebenfalls stark überschätzt.

Tabelle 20: Vergleich mittlerer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse gemessen [nmol/mol] im Höhenbereich zwischen 6 und 13 km.

	südlich 45°	Nördlich 45°
HOOVER 1 (Oktober 2006)	1.15	0.66
HOOVER 2 (Juli 2007)	0.41	0.64
UTOPIHAN <sup>51</sup> 2 (Juli 2003)	0.62	
UTOPIHAN 3 (März 2004)	0.33	0.10

Auffallend ist, dass im Herbst und insbesondere während des Fluges von Sardinien nach Hohn ungewöhnlich hohe Peroxidmischungsverhältnisse beobachtet wurden (Abbildung 61). Ein Vergleich der HOOVER-Messungen mit Messungen, die während der UTOPIHAN-Kampagnen durchgeführt wurden, ist in Tabelle 20 gegeben. Die UTOPIHAN-Flüge wurden im gleichen Breitenbereich wie die HOOVER-Flüge über Europa im Sommer 2003 und im Frühjahr 2004 durchgeführt. Ein Vergleich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messungen der Kampagnen zeigt, dass die während HOOVER 1 beobachteten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse ausgesprochen hoch

<sup>51</sup> Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HOx And NOx, The Impact of Aviation and Convectively Transported Pollutants in the Tropopause Region

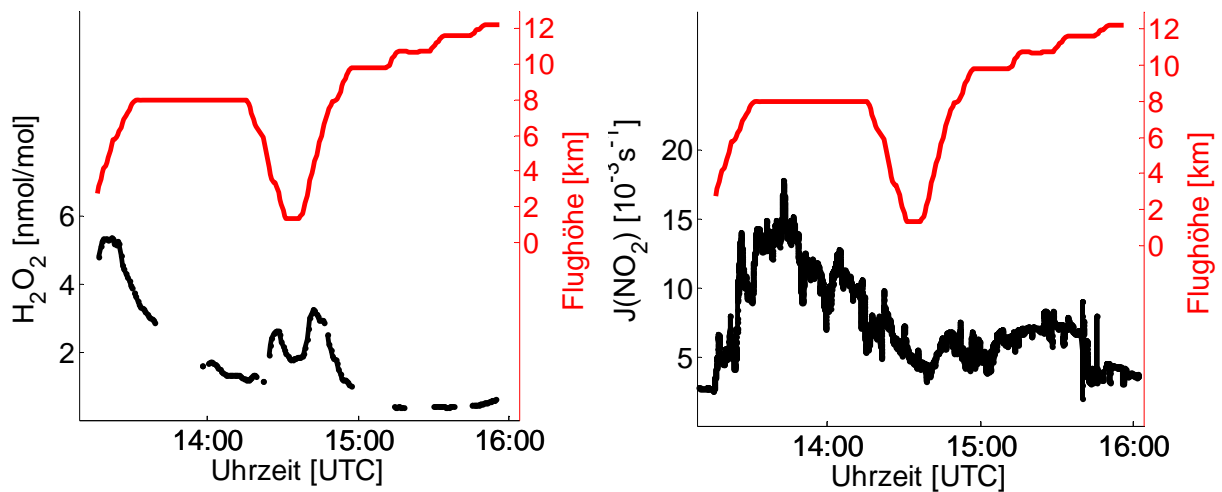


Abbildung 61: Gemessene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse und die Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$ .

sind. Südlich von  $45^\circ$  sind sie um einen Faktor zwei bis vier größer als die im Sommer oder Herbst gemessenen.

Auch ein Vergleich zu Messkampagnen [Snow *et al.*, 2003] über den USA (Breitenbereich:  $40^\circ$  -  $80^\circ$  N), die zwischen Anfang Februar und Ende Mai durchgeführt wurden, zeigt, dass die während HOOVER 1 beobachteten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse außergewöhnlich hoch sind (Abbildung 62).

Die in Abbildung 61 gezeigte Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$  zeigt die Summe aus den up-welling und down-welling Messungen. Die Photolysefrequenz weist vor allem im ersten Teil des Fluges sehr hohe Werte auf und ist über den gesamten Flug deutlich strukturiert. Zusammengekommen mit den hohen Peroxidmischungsverhältnissen ist dies ein Zeichen dafür, dass durch den oberen Bereich einer Wolkendecke geflogen wurde. Dadurch ist die Struktur in den  $J(\text{NO}_2)$ -Messwerten zu erklären und aufgrund einer relativ starken Rückstrahlung der einfallenden Sonnenstrahlung können die hohen Photolysefrequenzen verstanden werden. Außerdem unterscheidet die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messung nicht zwischen Molekülen in der Gasphase und denen in der

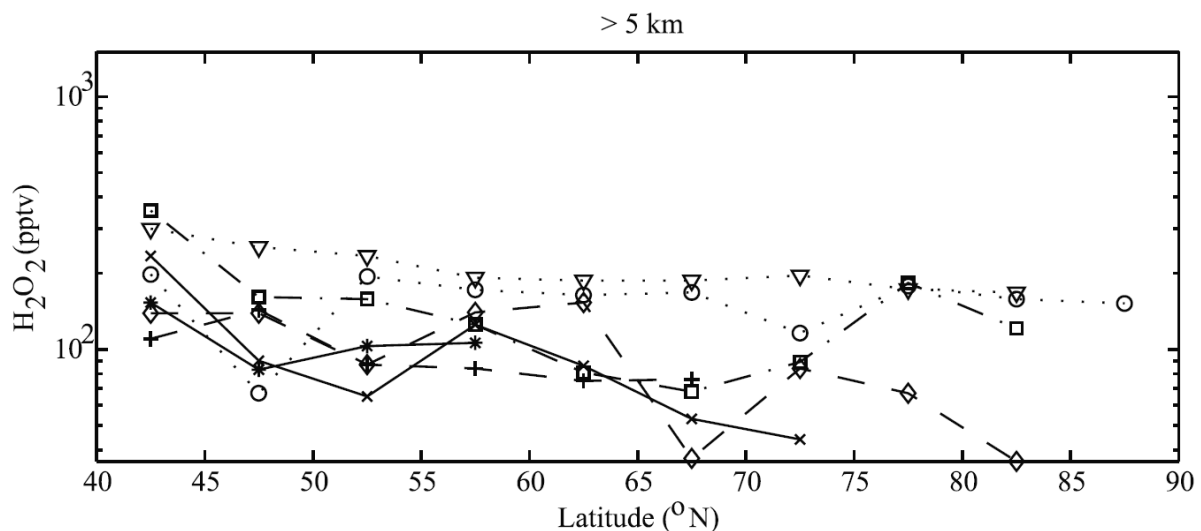


Abbildung 62: Über den USA zwischen  $40^\circ$  und  $80^\circ$  Nord von Februar bis Mai beobachtete  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse. Entnommen aus: [Snow *et al.*, 2003].

wässrigen Phase der Wolkenpartikel. Da  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle löslich sind, akkumulieren sie in den Wolkenpartikeln, sodass die hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse beobachtet werden. Das Modell überschätzt im Folgenden die OH-Produktion aus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Photolyse, da angenommen wurde, dass der gesamte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anteil in der Gasphase vorliegt.

Aufgrund der starken Überschätzung der OH-Produktion aus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Quelle, die insbesondere während des gezeigten Fluges zu einer starken Überschätzung der OH-Mischungsverhältnisse durch das Modell führt, werden die Messdaten dieses Fluges in den folgenden Kapiteln nicht berücksichtigt.

Obwohl die Überschätzung der berechneten OH-Mischungsverhältnisse von 71 % auf 47 % sinkt, wird OH vom Modell weiterhin überschätzt. Vermutlich werden die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse auch bei den beiden HOOVER 1-Flügen von Hohn nach Nordskandinavien überschätzt, wenn innerhalb von Wolken geflogen wurde.

Wurden die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse der HOOVER 1-Messungen vom Modell um 5 % unterschätzt, so unterschätzt das Modell sie für die verbliebenen HOOVER 1-Flüge nun um 18 %.

### 3.1.9. Vertikale Verteilung des $\text{HO}_x$ -Budgets

Ein definiertes Ziel der HOOVER-Kampagne war die Untersuchung der vertikalen  $\text{HO}_x$ -Verteilung. Bei jedem Start und jeder Landung konnten Vertikalprofile der Spurengasverteilung gemessen werden, wobei berücksichtigt werden muss, dass einige der Instrumente erst kurz nach dem Start Messungen durchführen konnten.

Die Spurengasverteilung in der oberen Troposphäre wurde über dem gesamten Breitenbereich zwischen  $40^\circ \text{ N}$  und  $67^\circ \text{ N}$  bestimmt. Ergänzend zu den in Hohn ( $54^\circ \text{ N}$ ) sowie ganz im Norden ( $67^\circ \text{ N}$ ) bzw. Süden ( $40^\circ \text{ N}$ ) gemessenen vertikalen Profilen, wurden weitere vertikale Spurengasverteilungen über Südschweden ( $\sim 60\text{--}62^\circ \text{ N}$ ) und Süddeutschland ( $\sim 48^\circ \text{ N}$ , westlich von München) gemessen. Dadurch wurde eine höhere Dichte an vertikalen Messprofilen entlang des Flugpfads erhalten.

Im Folgenden liegt der Fokus auf den vertikalen Profilen, die über Südschweden beobachtet wurden, da hier die größte Datendichte vorliegt und aufgrund der Datenlage ein Vergleich zwischen Herbst und Sommer möglich ist. Diese ländliche Region ( $60\text{--}62^\circ \text{ N}$ ,  $17^\circ \text{ W}$ ), über der die Vertikalprofile aufgenommen wurden, ist hauptsächlich durch Wälder geprägt.

In den Abbildungen 63 und 64 sind Vertikalprofile der  $\text{HO}_x$ -Produktions- und -Verlustraten über Südschweden gezeigt. Während der Messung an einem Mittag der Herbstkampagne wurde bis in eine Höhe von 8 km ein D-förmiger Verlauf der totalen  $\text{HO}_2$ -Budgetrate berechnet. Die höchsten Raten wurden für die Bedingungen oberhalb der PBL und in der oberen Troposphäre berechnet. Die Hauptbildung erfolgte durch die  $\text{HO}_2$ -Konversion unter NO-Beteiligung (75.1 % der Gesamtproduktion im gesamten Höhenbereich) und die Hauptverlustreaktion war die OH-Konversion mit CO (59.2 %).

Die äußere Form der vertikalen Verteilung des  $\text{HO}_2$ -Budgets entspricht weitestgehend der des OH-Budgets. Im Herbst dominieren die Zyklierungsreaktionen das  $\text{HO}_2$ -Budget. Unterhalb von 5 km Höhe wird im Herbst die Bildung von  $\text{HNO}_4$  eine wichtige Senke im Modell [Kim *et al.*, 2007], wobei die Thermolyse von  $\text{HNO}_4$  zu einer ebenso starken  $\text{HO}_2$ -Produktion führt. Die  $\text{HO}_2$ -Bildung aus  $\text{CH}_3\text{OO}$  ist in allen Höhen die wichtigste primäre  $\text{HO}_2$ -Quelle.

Die gezeigte vertikale Verteilung des OH-Budgets im Sommer (Abb.63) unterscheidet sich grundlegend von der im Herbst. Im Sommer wird das Maximum von  $\text{HO}_x$ -Bildung und -Verlust in der planetaren Grenzschicht gefunden und sinkt bis in eine Höhe von 8 km. Dieser

Trend kehrt sich im Höhenbereich über 8 km um, wobei vor allem die HO<sub>2</sub>-Konversion (mit NO) bzw. die OH-Rückreaktion (mit CO) verstärkt ist.

Tabelle 21: Die Angaben beziehen sich auf die Abbildungen 63 und 64. Angegeben sind die Flugzeit in jedem Höhenbereich und die Anzahl der in diesem Bereich gesammelten NO- und CO-Messwerte. Die NO- und CO-Messwerte lagen als 1 Sekunden- bzw. 6 Sekunden-Mittelwerte vor. Während des Zeitraums der Sommerkampagne wurden die NO-Messwerte aus messtechnischen Gründen als 68 Sekunden-Mittelwerte abgelegt, die aus den hoch zeit aufgelösten Messungen (1 s) gebildet worden waren.

Flughöhe [km]	Herbst			Sommer		
	Zeit [s]	NO- Messwerte	CO- Messwerte	Zeit [s]	NO- Messwerte	CO- Messwerte
0 – 1	192	105	80	217	3	45
1 – 2	304	165	55	215	4	50
2 – 3	208	108	55	153	2	15
3 – 4	303	139	30	209	3	40
4 – 5	200	95	40	209	2	25
5 – 6	210	0	33	210	4	25
6 - 7	215	39	37	207	3	35
7 – 8	271	126	55	260	4	40
8 – 9	328	177	63	310	4	30
9 – 10	317	139	47	75	1	10

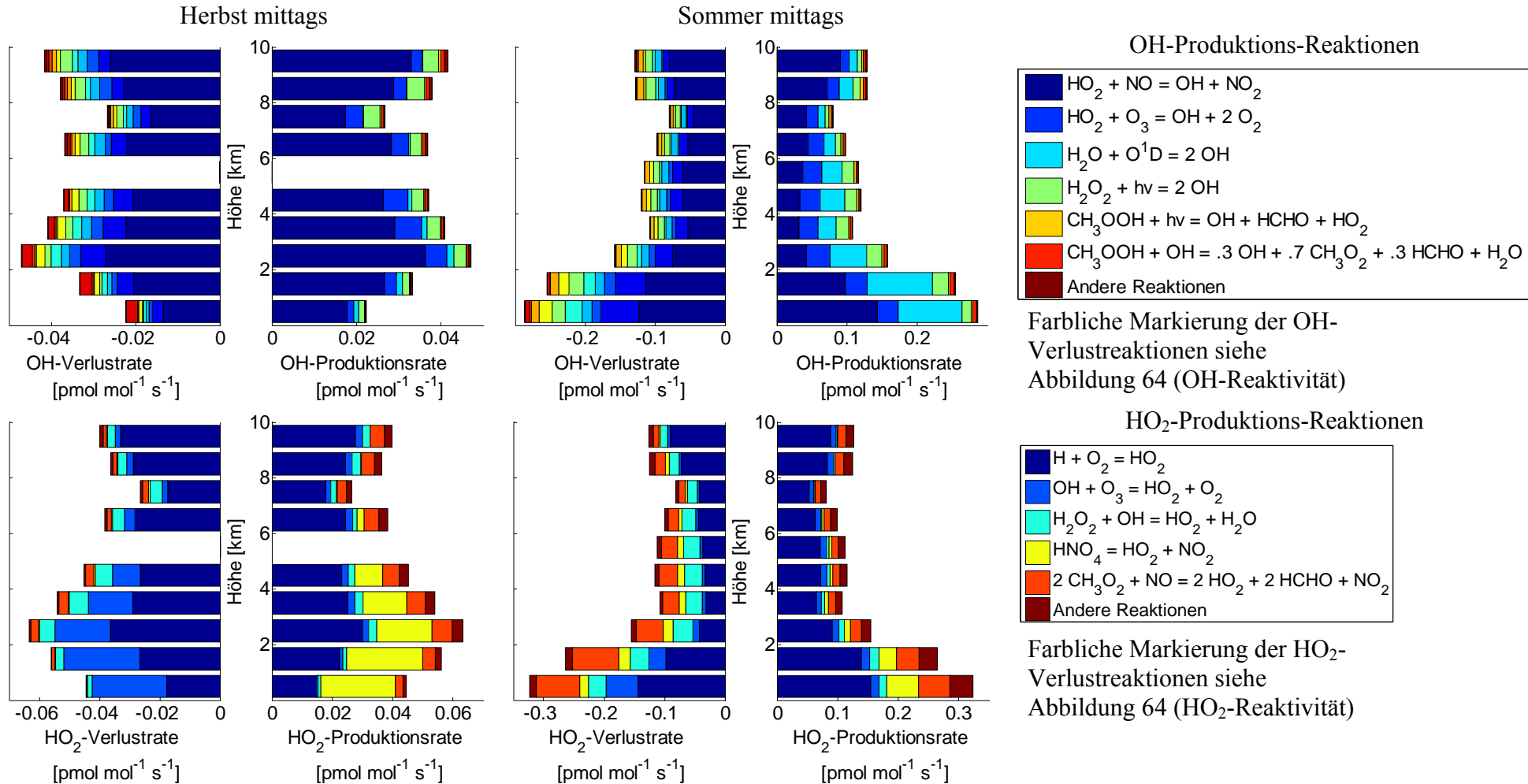


Abbildung 63: In beiden Jahreszeiten wurden Vertikalprofile mit Sink- und Steigflug über Südschweden geflogen, aus deren Messungen das hier gezeigte HO<sub>x</sub>-Budget modelliert wurde. Die ausgewählte Region, in der die Vertikalprofile vermessen wurden, zeichnet sich durch ausgedehnte Wälder und spärliche Besiedlung aus.



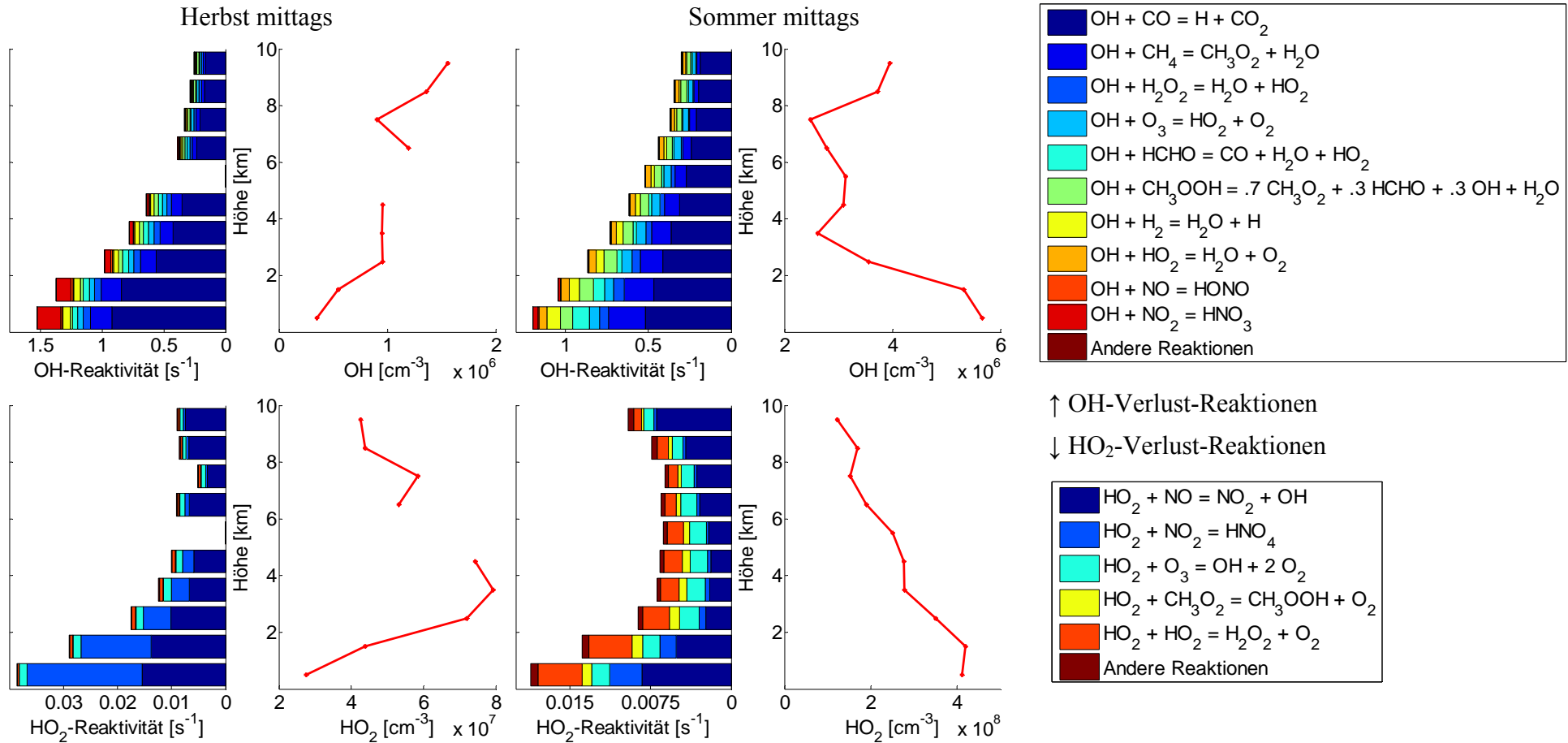


Abbildung 64: Aus den gemessenen vertikalen Spurengasverteilungen wurden die Reaktivität für OH und HO<sub>2</sub> berechnet, die hier zusammen mit der Höhenverteilung der Konzentrationen der beiden Spezies gezeigt sind.

Im Sommer nimmt die OH-Produktion aus der Ozon-Photolyse zwischen der PBL und der oberen Troposphäre stetig ab. Dieser Trend wird nur zwischen 8 und 9 km Höhe unterbrochen und ist ursächlich durch die in größeren Höhen trockener werdenden Luftmassen zu erklären. Im Sommer ist die OH-Produktion aus der Ozonphotolyse stets größer als aus der Peroxidphotolyse, im Gegensatz zum Herbst, in dem die Peroxidphotolyse die wichtigste OH-Photolysequelle ist. Generell ist festzustellen, dass der Anteil der photolytisch induzierten Primärproduktion von OH-Radikalen an der gesamten OH-Produktion im Sommer (35.8 %) wesentlich wichtiger für das Gesamtbudget ist als im Herbst (11.5 %).

In Abbildung 64 sind die OH- und HO<sub>2</sub>-Reaktivitäten gezeigt. Die Reaktivität stellt eine von der OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Konzentration unabhängige Größe dar und beschreibt den Einfluss von verschiedenen Spurengaskonzentrationen auf die OH- und HO<sub>2</sub>-Verlustrate.

Die modellierten Reaktivitäten unterscheiden sich im Jahreszeitenvergleich für beide Spezies grundlegend. Für die Bedingungen im Herbst wurden höhere absolute Reaktivitätswerte als im Sommer berechnet. Die Hauptreaktivität für OH wird in beiden Jahreszeiten in allen Höhen durch CO (Sommer: 51.9 %, Herbst: 59.2 %) gebildet, gefolgt von der Methanoxidation (Sommer: 13.1 %, Herbst: 10.6 %). Im Herbst ist die Reaktion von OH mit NO<sub>2</sub> (zu HNO<sub>3</sub>) in der PBL (12.4 %, Mittelwert gesamter Höhenbereich 4.25 %) eine wichtige Senke, die 233 pmol/mol/Tag ausmacht. In der oberen Troposphäre (7 - 10 km) macht die Senke noch 42.2 pmol/mol/Tag aus und ist damit vergleichbar zu der von Jaegle<sup>52</sup> berechneten Senke von 17.8 pmol/mol/Tag [Jaegle *et al.*, 2000].

Neben den genannten Hauptreaktivitäten setzt sich die OH-Reaktivität in beiden Jahreszeiten aus einer Vielzahl kleiner Einzelbeiträge zusammen, die in der Summe einen wichtigen Anteil an der Gesamtreaktivität bilden. Im Sommer ist der prozentuale Anteil der restlichen Gesamtreaktivität (ohne CO und CH<sub>4</sub>, 55.0%) höher als im Herbst (30.2 %) und einzelne dieser Reaktivitäten (wie z. B. HCHO) können einen signifikanten Anteil der Gesamtreaktivität bilden.

Im Herbst wird die HO<sub>2</sub>-Gesamtreaktivität im Wesentlichen von NO und NO<sub>2</sub> (21.1 % und 22.6 %) bestimmt. Im Sommer trägt NO den Hauptanteil zur Gesamtreaktivität (42 %) bei, während NO<sub>2</sub> lediglich in der PBL von Bedeutung ist. Andere Reaktionen, wie die HO<sub>2</sub>-Konversion mit Ozon oder Radikal-Radikal-Terminierungsreaktionen (HO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub> (20.7 %), RO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub> (6.95 %)), bilden im Gegensatz zum Herbst (4.06 %, 0.85 %) einen erheblichen Anteil der Gesamtreaktivität.

In Tabelle 21 ist angegeben, über welchen Zeitraum im jeweiligen Höhenbereich des vertikalen Profils Messungen durchgeführt wurden. NO und CO sind die wichtigsten Reaktionspartner für die OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Radikale und konvertieren die HO<sub>x</sub>-Spezies ineinander, daher wurden neben dem Messzeitraum zusätzlich die Häufigkeiten der Messungen von CO und NO im jeweiligen Höhenbereich angegeben. Im Allgemeinen wurde eine hohe Anzahl an Einzelmessungen durchgeführt, wobei die NO-Daten als 1 Sekunden-Mittelwerte und die CO-Daten als 6 Sekunden-Mittelwerte vorlagen. Im Sommer wurden die NO-Messergebnisse aus messinstrumentenspezifischen Gründen nicht als 1 Sekunden-Mittelwerte, sondern als 68 Sekunden-Mittelwerte bereit gestellt, wobei jeder Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Einzelmessungen gebildet wurde.

---

<sup>52</sup> SONEX-Kampagne, beobachtet zwischen 40° und 60° nördlicher Breite über Nordamerika und dem Nordatlantik bis zur europäischen Festlandküste

### 3.1.10. Meridionale Verteilung des HO<sub>x</sub>-Budgets

Die Betrachtung der gemessenen meridionalen HO<sub>x</sub>-Verteilung zeigte zwei generelle Trends, die ursächlich von den in die Troposphäre eingestrahelten Photonennflüssen abhängen:

- Im Sommer wurden höhere OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse als im Herbst beobachtet.
- Es wurde ein Süd-Nord-Gradient abnehmender HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse gefunden.

Beide Beobachtungen werden von der meridionalen Verteilung der berechneten HO<sub>x</sub>-Produktionsraten (Abb. 65a,d und 66a,d) scheinbar bestätigt. Mit Ausnahme der primären OH-Produktion konnten keine Produktionsraten südlich von 55° berechnet werden, da zur Berechnung der HO<sub>x</sub>-Produktion wichtige Spezies nicht gemessen wurden. Die primäre OH-Produktion setzt den nördlich von 55° ersichtlichen Trend - der in Richtung Süden ansteigenden Produktionsrate - nicht fort.

Die hier gezeigten HO<sub>x</sub>-Produktionsraten umfassen alle im Modell berücksichtigten OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Quellen. Interessanterweise sind sich die Zyklierungsraten von OH und HO<sub>2</sub> sehr ähnlich. Diese Beobachtung kann verstanden werden, wenn berücksichtigt wird, dass die Haupt-OH-Quelle die HO<sub>2</sub>-Konversion und die Hauptquelle des HO<sub>2</sub> die OH-Konversion ist. Die HO<sub>x</sub>-Primärproduktion wird nur im Ausnahmefall (OH-Primärproduktion zwischen 55° und 60° im Sommer) annähernd so groß wie die HO<sub>x</sub>-Zyklierung. Daher müssen sich die OH/HO<sub>2</sub>-Quellen und -Senken aus und in die Zyklierung in etwa ausgleichen.

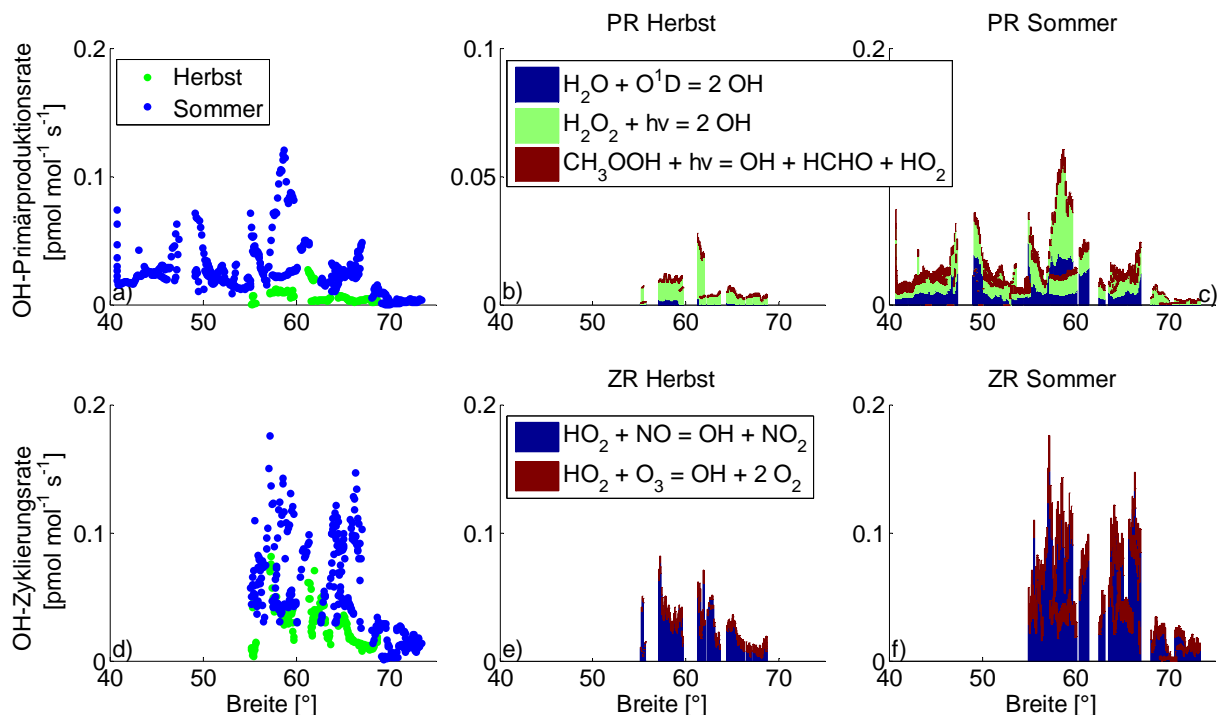


Abbildung 65: Aufteilung der für die Messungen in einem Höhenbereich über 7 km Flughöhe berechneten totalen OH-Produktionsraten in die Primärproduktion (a) und den Beitrag der Zyklierung (d). Der Anteil der Einzelreaktionen an der gesamten Primärproduktions- (b,c) bzw. Zyklierungsrate (e,f) ist ebenfalls gezeigt.

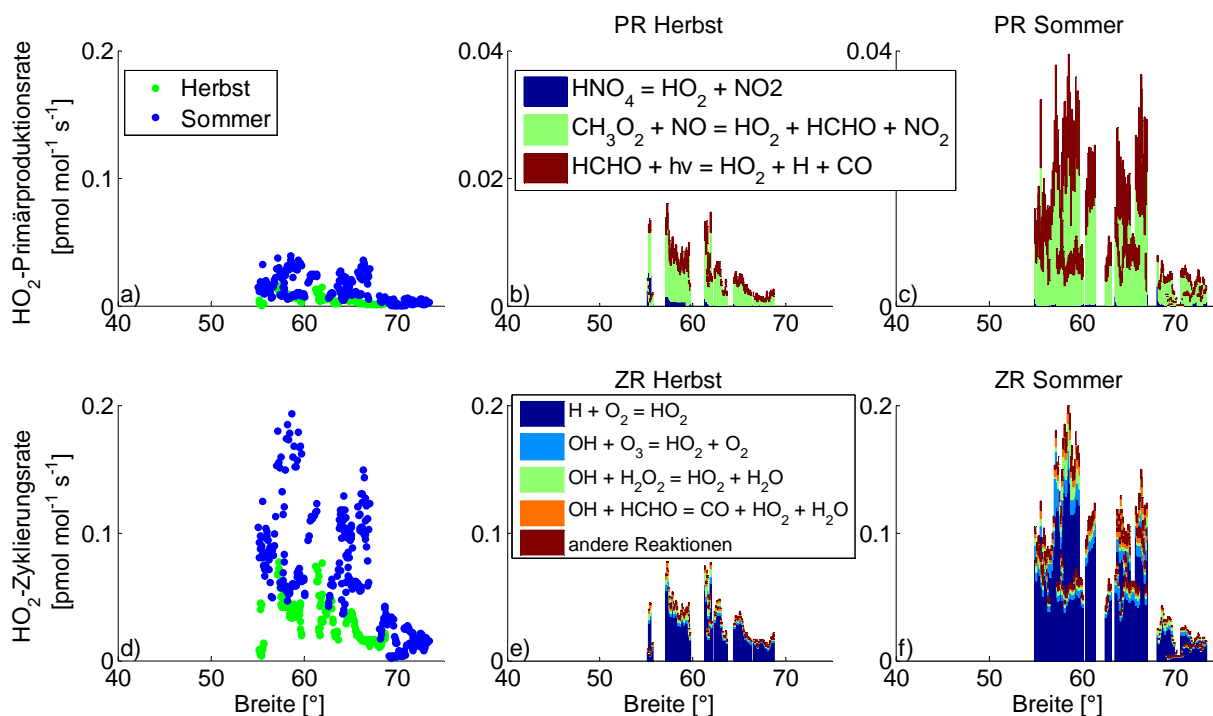


Abbildung 66: Aufteilung der für die Messungen in einem Höhenbereich über 7 km Flughöhe berechneten totalen  $\text{HO}_2$ -Produktionsrate in die Primärproduktion (a) und den Beitrag der Zyklierung (d). Der Anteil der Einzelreaktionen an der gesamten Primärproduktions- (b,c) bzw. Zyklierungsrate (e,f) ist ebenfalls gezeigt.

Die photolytische OH-Primärproduktion (Abb. 65a) übersteigt die photolytische  $\text{HO}_2$ -Primärproduktion (Abb. 66a) in beiden Jahreszeiten zum Teil deutlich.

In dem betrachteten troposphärischen Höhenbereich über 7 km ist in beiden Jahreszeiten die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die primäre OH-Hauptquelle (Abb. 65b,c). Im Sommer wird diese Hauptquelle durch die von O ( $^1\text{D}$ ) abhängende OH-Produktion unterstützt, wobei die von O ( $^1\text{D}$ ) abhängende Quelle örtlich begrenzt eine größere OH-Produktion bilden kann als die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -OH-Quelle (z. B. Abb. 65c zwischen  $60.5^\circ$  und  $61.5^\circ$ ). Die dominante OH-Zyklierungsquelle ist in beiden Jahreszeiten die  $\text{HO}_2$ -Konversion mit NO (Abb. 65e,f). Sie bildet zugleich die größte OH-Quelle überhaupt.

Die primäre  $\text{HO}_2$ -Hauptquelle wird im Herbst durch Reaktionen von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  gebildet (Abb. 66b). In der Grafik wurde nur die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  mit NO gezeigt, da die anderen  $\text{HO}_2$  bildenden Reaktionen von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  unwichtig sind ( $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$  sind jeweils kleiner  $10^{-4} \text{ pmol/mol/s}$ ).

Im Sommer ist die HCHO-Photolyse eine ebenso wichtige  $\text{HO}_2$ -Quelle wie die  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -abhängige  $\text{HO}_2$ -Quelle (Abb. 66b,c). Die dominante  $\text{HO}_2$ -Zyklierungsreaktion ist in beiden Jahreszeiten durch die Reaktion von OH mit CO (gefolgt von der Reaktion  $\text{H} + \text{O}_2$ ) gegeben. Bei der  $\text{HO}_2$ -Bildung überwiegen die Zyklierungsquellstärken die primären Quellstärken deutlich (Abb. 66b,c,e,f).

Im Gegensatz zu den Produktionsraten von OH und  $\text{HO}_2$  unterscheiden sich die berechneten totalen Reaktivitäten von OH und  $\text{HO}_2$  grundlegend. Das  $\text{HO}_2$ -Radikal ist stabiler als das OH-Radikal, sodass die Reaktivität des OH größer ist als die des  $\text{HO}_2$ . Interessanterweise unterscheiden sich die Reaktivitäten im Jahreszeitenvergleich nicht signifikant.

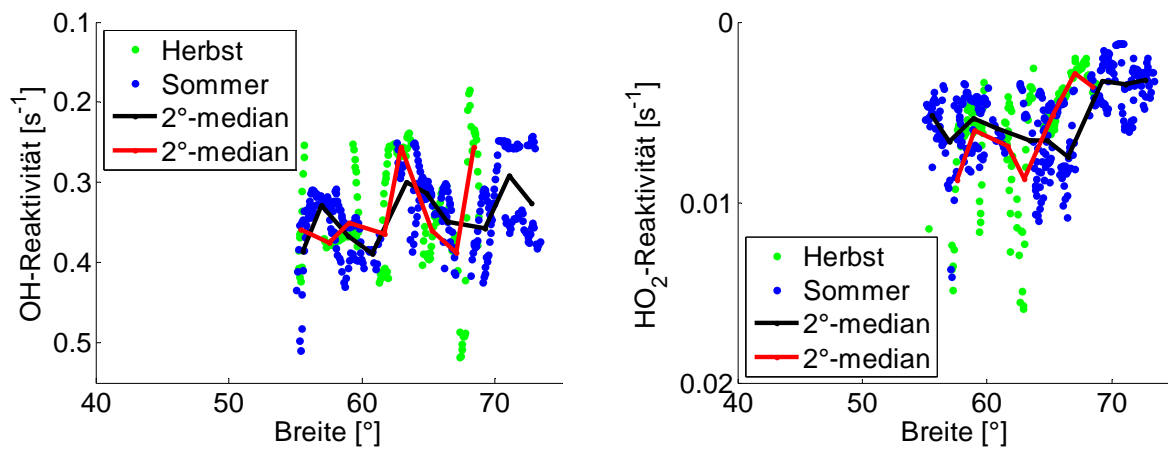


Abbildung 67: Berechnete totale Reaktivität von OH und HO<sub>2</sub> in einer Höhe über 7 km über Europa.

### 3.1.11. Zusammenfassung und Diskussion

Die HOOVER-Kampagnen bestanden aus vier Flügen im Herbst und neun Flügen im Sommer. Während Herbst und Sommer konnte die  $\text{HO}_x$ -Verteilung in der oberen Troposphäre über Europa in einem Breitenbereich zwischen  $40^\circ$  Nord (Korsika) bis  $67^\circ$  Nord (Nordskandinavien) charakterisiert werden. Zusätzlich wurden vertikale Profile geflogen, die es erlaubten, die vertikale Verteilung der  $\text{HO}_x$ -Mischungsverhältnisse zu bestimmen.

#### Vergleich von Messung und CAABA/MECCA-Berechnungen

Die Bestimmung der Sensitivität der OH- und  $\text{HO}_2$ -Berechnungen auf die HCHO-Initialisierung zeigte, dass das Modell die OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse generell reproduzieren kann. Die berechneten OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse (Abb. 58, S. 69) reproduzierten die beobachteten (in Hinblick auf die mittlere Abweichung und die Variabilität) Mischungsverhältnisse am besten, wenn das Modell nicht mit interpolierten HCHO-Messwerten initialisiert und bestimmt wurde, sondern dann, wenn kein HCHO initialisiert wurde und es sich frei entwickeln konnte.

Mit dem wie beschrieben initialisierten Modell wurden die im Sommer beobachteten OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse im Mittel leicht unterschätzt (-6 %, -7 %). Im Herbst wurden die vergleichsweise kleinen OH-Mischungsverhältnisse durch das Modell im Vergleich zur Messung stark überschätzt (+47 %) und  $\text{HO}_2$  wird unterschätzt (-18 %).

Die Verteilung der berechneten OH-Mischungsverhältnisse zeigt eine gute Übereinstimmung und eine konstant kleine Streuung der berechneten Werte um die gemessenen Mischungsverhältnisse. Im Sommer liegen 99 % der berechneten OH-Mischungsverhältnisse innerhalb eines Bereichs von  $\pm 0.3$  pmol/mol um die Messwerte gestreut (Abb. 68). Auch wenn das Modell die OH-Mischungsverhältnisse im Herbst im Mittel stark überschätzt, liegen alle Modellergebnisse innerhalb des  $\pm 0.3$  pmol/mol Bereichs um die gemessenen Mischungsverhältnisse.

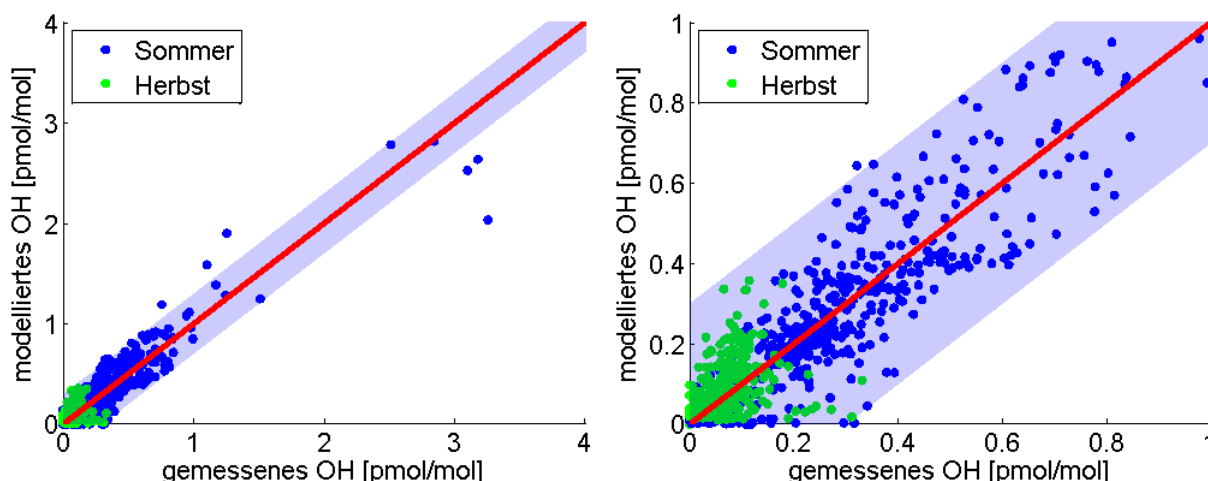


Abbildung 68: Der Vergleich zwischen gemessenen und modellierten OH-Mischungsverhältnissen zeigt eine Streuung im Bereich von  $\pm 0.3$  pmol/mol (blau hinterlegter Bereich) der berechneten OH-Werte um die gemessenen Werte. Die rechte Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus der linken Abbildung.

### Vertikale Verteilung des HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse und des HO<sub>x</sub>-Budgets

Im Allgemeinen wurden im Sommer in allen Höhenbereichen höhere mittlere OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gefunden als im Herbst (Abb. 45 und 46, S. 61). Im Sommer wurde eine C-förmige vertikale OH-Verteilung beobachtet, die bereits in einer Höhe zwischen 8 und 9.5 km im Vergleich zum Herbst stark erhöhte OH-Mischungsverhältnisse (Faktor 6) zeigte, während die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse kaum erhöht waren (Faktor 1.5). Diese im Vergleich zum Herbst erhöhte Oxidationskapazität entstand aufgrund einer verstärkten HO<sub>2</sub>-Zyklisierung in den Luftmassen der oberen Troposphäre.

Für die vertikalen Profilmessungen über Südschweden wurden für beide Jahreszeiten vertikale HO<sub>x</sub>-Budgets berechnet (Abb. 63 und 64, S. 76f.). Es wurde gezeigt, dass die photolytisch induzierte primäre OH-Produktion im Sommer (35.8 %) größer ist als die im Herbst (11.5 %), sodass sich die höheren mittleren HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse im Sommer durch die gesteigerte Primärproduktion erklären lassen.

Die vertikalen Profile der mittleren OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse zeigen deutlich unterschiedliche Verläufe. Die OH-Mischungsverhältnisse zeigen im Sommer ein großes Maximum in der oberen Troposphäre, das im Herbst allenfalls schwach ausgebildet ist. Die vertikale Verteilung der mittlere HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse zeigt ein Minimum in der PBL (Abb. 46). Über der PBL bildet sich ein größeres Mischungsverhältnis aus, das bis in die obere Troposphäre stabil bleibt und über 9 km Höhe - eben dort, wo das Maximum in den OH-Mischungsverhältnissen beobachtet wird - abnimmt.

Die Messungen der vertikalen Spurengasverteilung über Südkandinavien wurden genutzt, um vertikale HO<sub>x</sub>-Budgets für Sommer und Herbst zu berechnen. Die Tabellen 22 bis 25 enthalten einen Überblick über die einzelnen berechneten OH-Bildungs- und Verlustraten. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte über den gesamten Höhenbereich.

Tabelle 22: Anteil einzelner Quellen an der totalen OH-Produktion, gemittelt über den gesamten troposphärischen Höhenbereich. Die Berechnungen beruhen auf Spurengasmessungen über Südschweden. Die OH-Primärproduktionen sind blau gekennzeichnet.

	HO <sub>2</sub> +NO	HO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	O ( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +hv	CH <sub>3</sub> OOH+hv	CH <sub>3</sub> OOH+OH	andere
Sommer	43.0	18.2	23.3	10.1	2.4	2.5	0.6
Herbst	75.1	10.9	2.4	8.4	0.7	1.4	1.2

Es zeigte sich, dass die dominante OH-Quelle in beiden Jahreszeiten und in allen Höhenbereichen durch die Konversion von HO<sub>2</sub> mit NO (Herbst: 75.1 %, Sommer: 43.0 %) - unterstützt von der HO<sub>2</sub>-Konversion mit O<sub>3</sub> (Herbst: 10.9 %, Sommer: 18.2 %) – gebildet wird. Die einzige nennenswerte primäre OH-Quelle im Herbst ist im Höhenbereich über 7 km durch die Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegeben. Im Sommer ist die primäre OH-Hauptquelle die Photolyse von Ozon mit der nachfolgenden Reaktion des gebildeten O (<sup>1</sup>D) mit Wasser (23.3 %), die in der PBL und der mittleren Troposphäre durchaus die Quellstärke der HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO erreicht. Die zweite nennenswerte OH-Hauptquelle im Sommer ist die Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10.1 %), während die Photolyse der gemessenen organischen Peroxide (Abb. 63) im Sommer vernachlässigt werden kann (2.4 %).

In beiden Jahreszeiten ist die wichtigste HO<sub>2</sub>-Quelle (Tab. 23) die Zyklierung von OH mit CO (Herbst 54.0 %, Sommer 60.9 %). Die Reaktion von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit NO (Herbst: 10.5 %, Sommer: 11.7 %) ist die wichtigste primäre HO<sub>2</sub>-Quelle, die das Modell abbildet. Vor allem im Herbst ist die Thermolyse von HNO<sub>4</sub> in der PBL und der mittleren Troposphäre eine wichtige, aber keine primäre HO<sub>2</sub>-Quelle des Modells. Allerdings wird HNO<sub>4</sub> innerhalb des chemischen Me-

chanismus ungefähr im selben Umfang durch die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO<sub>2</sub> gebildet, wie es durch Thermolyse wiederum in HO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> zerfällt.

Tabelle 23: Anteil einzelner Quellen an der totalen HO<sub>2</sub>-Produktion, gemittelt über den gesamten troposphärischen Höhenbereich. Die Berechnungen beruhen auf Spurengasmessungen über Südschweden.

	H+O <sub>2</sub>	OH+O <sub>3</sub>	OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OO <sup>53</sup>	HNO <sub>4</sub>	HCHO+hν	andere
Sommer	60.9	7.6	3.7	11.7	5.3	5.2	5.6
Herbst	54.0	4.4	4.8	10.5	20.6	2.0	3.6

Die dominante HO<sub>2</sub>-Senke (Tab. 24) ist in beiden Jahreszeiten die Rückreaktion von HO<sub>2</sub> mit NO zu OH (Herbst 62.1 %, Sommer 42.6 %). Unterhalb von 5 km Höhe ist die HNO<sub>4</sub>-Bildung im Herbst eine weitere wichtige HO<sub>2</sub>-Senke (22.6 %), die aber durch die HNO<sub>4</sub>-Thermolyse wieder ausgeglichen wird. Im Sommer sind Radikal-Radikal-Terminierungsreaktionen eine wichtige HO<sub>2</sub>-Senke (zusammen 27.7 %).

Tabelle 24: Anteil einzelner Senken am totalen HO<sub>2</sub>-Verlust, gemittelt über den gesamten troposphärischen Höhenbereich. Die Berechnungen beruhen auf Spurengasmessungen über Südschweden.

	HO <sub>2</sub> +NO	HO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	andere
Sommer	42.6	18.2	6.2	7.0	20.7	5.3
Herbst	62.1	9.1	22.6	0.9	4.1	1.3

Tabelle 25: Anteil einzelner Senken am totalen OH-Verlust, gemittelt über den gesamten troposphärischen Höhenbereich. Die Berechnungen beruhen auf Spurengasmessungen über Südschweden.

	OH+CO	OH+O <sub>3</sub>	OH+CH <sub>4</sub>	OH+CH <sub>3</sub> OOH	OH+HO <sub>2</sub>	OH+NO <sub>2</sub>	andere
Sommer	51.9	7.6	13.2	8.4	5.3	0.8	12.8
Herbst	59.2	5.1	10.6	4.5	1.4	4.2	15

Die wichtigsten OH-Senken (Tab. 25) sind in beiden Jahreszeiten die Reaktion mit CO (Herbst 59.2 %, Sommer 51.9 %) sowie die Reaktion mit CH<sub>4</sub> (Herbst 10.6 %, Sommer 13.2 %).

Die vertikale OH-Verteilung zeigt im Sommer ein klar ausgeprägtes Maximum in der oberen Troposphäre. Es wurde gezeigt, dass konvektiv transportiertes NO<sub>x</sub> im gleichen Höhenbereich zu erhöhten NO-Mischungsverhältnissen führt. In der Region mit den erhöhten OH- und NO-Mischungsverhältnissen werden  $3.4 \cdot 10^6$  HO<sub>2</sub>-Moleküle/cm<sup>3</sup>/s (berechnet im Höhenbereich von 10 - 10.5 km) und in dem darunter liegenden Höhenbereich nicht erhöhter OH- und NO-Mischungsverhältnisse (7 - 7.5 km) werden  $0.25 \cdot 10^6$  HO<sub>2</sub>-Moleküle/cm<sup>3</sup>/s zu OH konvertiert (Tab. 26). Die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse sind in den beiden Höhenbereichen vergleichbar, sodass die erhöhten OH-Mischungsverhältnisse auf einer vermehrten HO<sub>2</sub>-Konversion durch die erhöhten NO-Mischungsverhältnisse beruhen.

Die vertikale Spurengasverteilung zeigte im Herbst keine Spurengaserhöhung in der oberen Troposphäre, die auf konvektivem Transport beruhen würde. Dennoch wurden in einer Höhe

<sup>53</sup> hier CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + NO, die Reaktionen von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit RO<sub>2</sub> bzw NO<sub>3</sub> sind zu vernachlässigen, da sie nicht signifikant zur HO<sub>2</sub>-Bildung beitragen



über 10 km deutlich erhöhte NO-Mischungsverhältnisse gefunden, die vermutlich stratosphärischer Herkunft sind. Obwohl die mittleren NO-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre im Herbst durch den stratosphärischen Einfluss größer sind als im Sommer, ist die HO<sub>2</sub>-Konversionsrate (HO<sub>2</sub> + NO) aufgrund der kleineren HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Herbst um eine Größenordnung kleiner als im Sommer. Außerdem ist die HO<sub>2</sub>-Konversionsrate im Herbst - im Gegensatz zum Sommer - im Höhenbereich zwischen 7 und 7.5 km größer als im Höhenbereich zwischen 10 und 10.5 km (Tabelle 26).

Tabelle 26: HO<sub>2</sub>-Konversionsrate mit NO während HOOVER 1 & 2  
[Moleküle/cm<sup>3</sup>/s]

Höhenbereich	Sommer	Herbst
7 - 7.5 km	$0.25 \cdot 10^6$	$0.56 \cdot 10^6$
10 - 10.5 km	$3.4 \cdot 10^6$	$0.33 \cdot 10^6$

### Vergleich der beobachteten vertikalen HO<sub>x</sub>-Verteilung mit anderen Messkampagnen

Die während der HOOVER-Kampagne im Sommer gefundene mittlere Höhenverteilung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ist vergleichbar zur vertikalen HO<sub>x</sub>-Verteilung, die

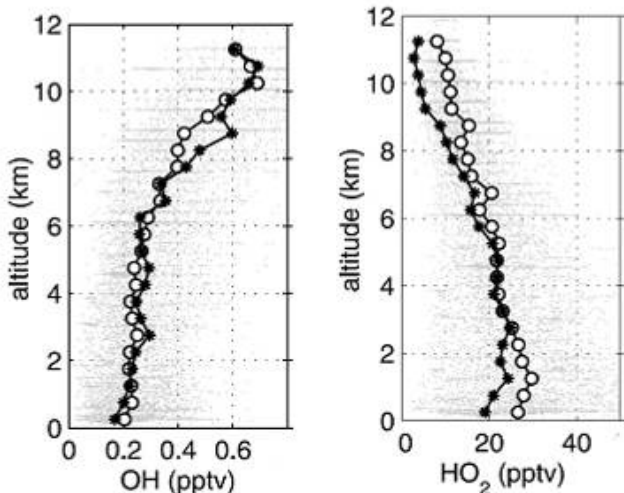


Abbildung 69: Vertikale Verteilung (Medianwerte) der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse während INTEX-A (schwarze Sterne) und TRACE-P (weiße Kreise). Die Abbildung wurde entnommen aus [Ren et al., 2008].

während der INTEX-NA und während der TRACE-P Kampagnen beobachtet wurden (Abb. 69). INTEX-NA und TRACE-P<sup>54</sup> fanden beide in mittleren Breiten statt, wobei die erste über den Vereinigten Staaten von Amerika und dem Atlantik und die zweite über Ostasien und dem Pazifik durchgeführt wurde [Jacob et al., 2003; Ren et al., 2008; Singh et al., 2006]

Die Medianwerte der OH-Mischungsverhältnisse steigen bei beiden Kampagnen mit zunehmender Höhe an und es werden in beiden Fällen Maxima zwischen 10 und 11 km Höhe beobachtet. Auch wenn die Maxima nicht so ausgeprägt sind wie jenes, das während der HOOVER-Sommerskampagne beobachtet wurde, ist der relative Verlauf der gefundenen Mischungsverhältnisse vergleichbar. Entsprechendes gilt für die vertikale Verteilung der Medianwerte der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse.

Über der planetaren Grenzschicht wird ein Maximum beobachtet über dem die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse mit zunehmender Höhe abnehmen. Die bei der INTEX-NA-Kampagne gefundenen HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre sind auffallend niedrig. Dennoch wird bei allen drei Kampagnen der gleiche Trend in der Höhenverteilung der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gefunden.

<sup>54</sup> TRANsport and Chemical Evolution - over the Pacific

### **Meridionale Verteilung der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse**

Im Sommer wurde in der PBL, der mittleren und der oberen Troposphäre über dem ganzen Breitenbereich eine deutliche Abnahme der OH-Mischungsverhältnisse von Süden nach Norden gefunden. Im Herbst konnte dieser Gradient lediglich abgeschwächt beobachtet werden (Abb. 50 und 51, S. 64). Folgerichtig zeigt ein Vergleich von beobachteten OH-Mischungsverhältnissen und der Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$  im Sommer eine positive Korrelation, auch wenn OH-Mischungsverhältnisse beobachtet wurden, deren Produktion nicht von der Ozonphotolyse dominiert ist (Abb. 47, S. 62). Die im Herbst beobachteten OH-Mischungsverhältnisse zeigen bei Photolysefrequenzen  $J(\text{O}^1\text{D})$  von kleiner als  $10^5 \text{ s}^{-1}$  keine erkennbare Korrelation mit dieser oder einer anderen zu einer OH-Produktion führenden Photolysefrequenz.

Es konnte gezeigt werden, dass die im Modell abgebildete primäre HO<sub>x</sub>-Produktion hauptsächlich aus der photolytisch induzierten primären OH-Produktion ( $\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ ) stammt. Folglich ist die OH-Zyklisierung ins HO<sub>2</sub> die dominierende HO<sub>2</sub>-Quelle. Die Rückreaktion von HO<sub>2</sub> mit NO ist außerdem die wichtigste OH-Quelle, wobei OH in bedeutendem Umfang aus primären Quellen gebildet werden kann (Abb. 65 und 66, S. 79 f.).

Die HO<sub>x</sub>-Produktionsrate nimmt im Herbst scheinbar von Norden nach Süden zu (Abb. 65 und 66, S. 79 f.). Dieser nördlich von 55 ° erkennbare Trend bestätigt sich nicht in der OH-Primärproduktionsrate, die als einzige auch für die südlichen Flüge im Sommer berechnet werden konnte.

Die lokale Variabilität der beobachteten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre konnte auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen beeinflussen die lokal eingestrahnten aktinischen Flüsse die Stärke der primären OH und HO<sub>2</sub>-Produktion aus den HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen. Zum anderen trägt eine Variation der Mischungsverhältnisse der HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen, aber auch von dem das HO<sub>x</sub>-Gleichgewicht beeinflussenden NO zu der gezeigten Variabilität der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse bei (Abb. 54, 55 und 56, S. 66).

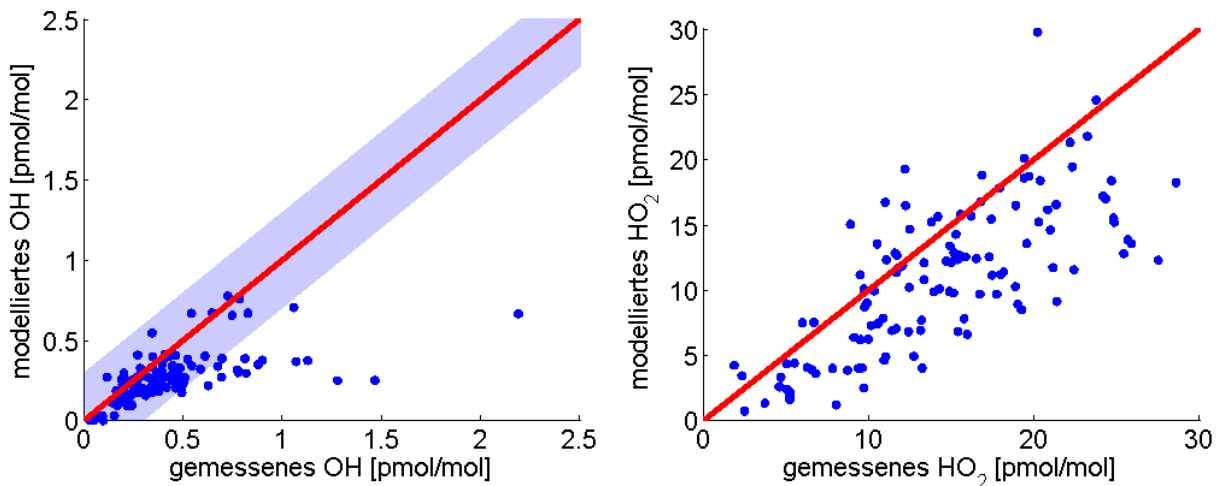
**Vergleich von Messung und EMAC-Berechnungen**


Abbildung 70: Vergleich von während HOOVER 2 gemessenen und mit EMAC berechneten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen. Das Modell unterschätzt die OH-Mischungsverhältnisse teilweise deutlich, während die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse systematisch leicht unterschätzt werden.

Die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse wurden nicht nur mit einem (constrained) Boxmodell verglichen, sondern auch mit den Berechnungen des globalen 3D-Zirkulationsmodells EMAC. Der EMAC zugrunde liegende chemische Reaktionsmechanismus ist der gleiche, der von dem MECCA/CAABA-Modell genutzt wird. Der Unterschied ist, dass die mit MECCA/CAABA durchgeführten Berechnungen nicht mit den gemessenen Spurengasmischungsverhältnissen initialisiert wurde und sich die Spurengasmischungsverhältnisse frei entwickeln konnten. Außerdem bildet EMAC eine wesentlich größere Anzahl an Spurengasen ab, als Spurengasmessungen in die MECCA/CAABA-Berechnungen eingegangen sind. Das globale Modell unterschätzt die im Sommer gemessenen OH-Mischungsverhältnisse (Tabelle 27) im Mittel deutlicher (-34 %) als das Boxmodell (-6 %). Dennoch verteilen sich 87 % der berechneten OH-Mischungsverhältnisse (Boxmodell: 99 %) innerhalb von  $\pm 0.3$  pmol/mol um die gemessenen Werte, obwohl die durch das EMAC-Modell berechneten OH-Mischungsverhältnisse in 83 % der Fälle (Boxmodell: 58 %) und die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in 82 % der Fälle (Boxmodell: 62 %) unterschätzt werden.

Tabelle 27: Vergleich der berechneten Mischungsverhältnisse. Verglichen wurde einmal der komplette Datensatz und einmal wenn NO gemessen wurde (gelb hinterlegt).

Median OH Modell/Messung	Median HO <sub>2</sub> Modell/Messung
0.66	0.72
0.68	0.72

Tabelle 28: Angegeben ist der Anteil der Berechnungsergebnisse in denen das Modell die Beobachtung unterschätzt (nicht hinterlegt: kompletter Datensatz; gelb hinterlegt: wenn NO gemessen wurde).

OH	HO <sub>2</sub>
83 %	82 %
80 %	87 %

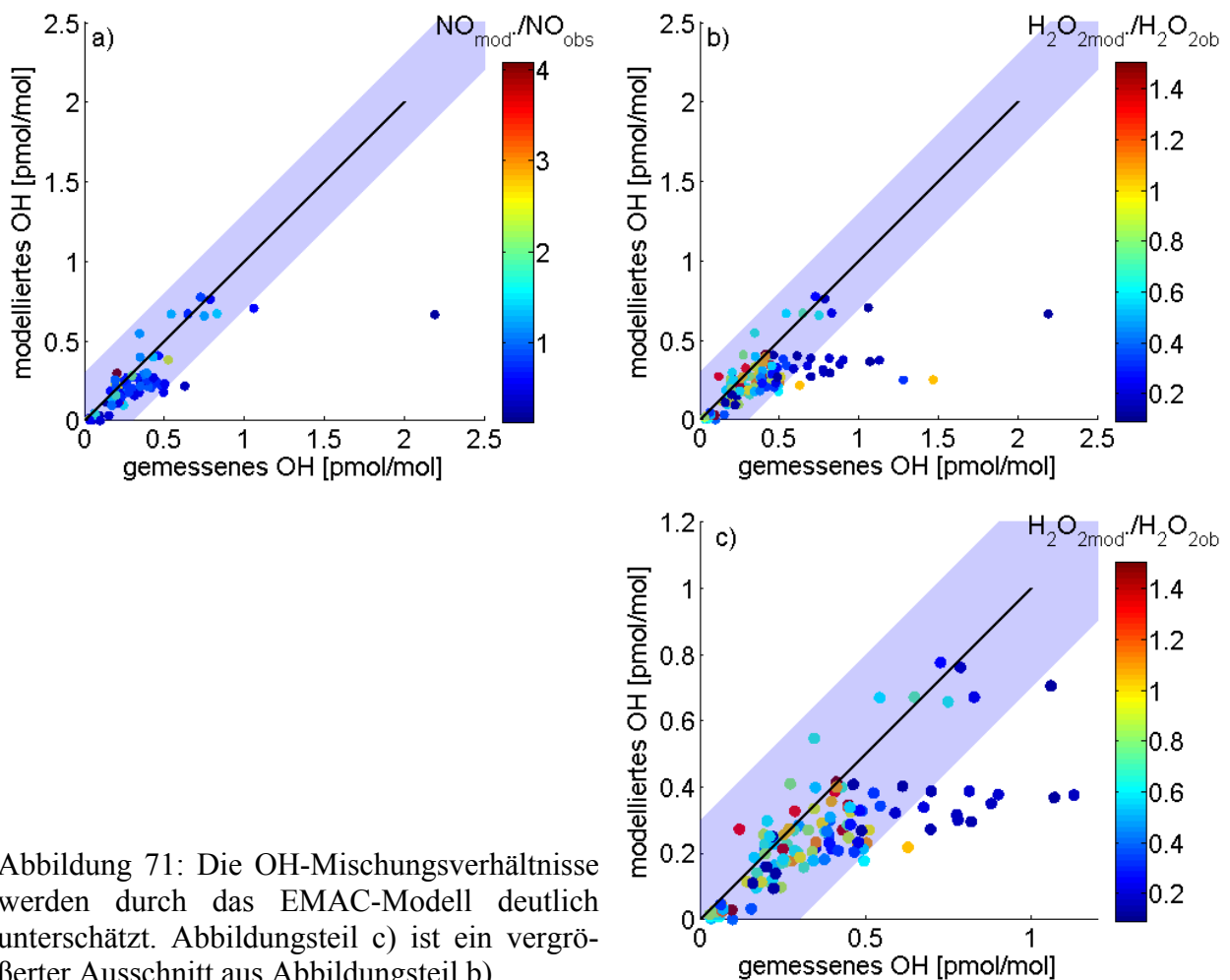


Abbildung 71: Die OH-Mischungsverhältnisse werden durch das EMAC-Modell deutlich unterschätzt. Abbildungsteil c) ist ein vergrößerter Ausschnitt aus Abbildungsteil b).

Der Unterschied zwischen Boxmodell und globalem 3D-Modell besteht darin, dass in das 3D-Modell keine gemessene Spurengasverteilung eingeht. Folglich wird eine Unterschätzung von HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen oder eine Überschätzung der HO<sub>x</sub>-Verlustprozesse zur Unterschätzung der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse im EMAC-Modell führen. Andererseits konnte das Boxmodell nur initialisiert werden, wenn alle für das HO<sub>x</sub>-Budget wesentlichen Spezies als Messpunkt vorlagen. Abbildung 71 a) zeigt, dass das EMAC-Modell die OH-Mischungsverhältnisse - unabhängig von dem Verhältnis der berechneten zu den gemessenen NO-Mischungsverhältnissen - ähnlich gut reproduziert wie das Boxmodell. Abbildung 71 b) zeigt, dass das EMAC-Modell die beobachteten OH-Mischungsverhältnisse deutlich unterschätzen kann, wenn die im Modell genutzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse die beobachteten deutlich unterschätzen. Diese Punktgruppe ist in Abbildung 71a) nicht eingetragen, da es keine komplementäre NO-Messung im Zeitraum der entsprechenden OH-Messung gibt. Es erscheint so, dass das Berechnungsergebnis des Boxmodells näher an den Messungen liegt, da es nur dann Berechnungen durchführte, wenn auch NO-Messungen vorlagen. Die in Abbildung 72 aufgetragene Wahrscheinlichkeitsverteilung zeigt aber ebenso wie der Vergleich zwischen Messung und Modell (Tab. 27 und 28), dass das Modell die OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse unverändert stark unterschätzt, wenn der reduzierte Datensatz verglichen wird. Dabei ist es unerheblich, ob der Datensatz über den kompletten durchflogenen Höhenbereich verglichen

wird oder ob der Vergleich in der PBL, der mittlere Troposphäre und der obere Troposphäre durchgeführt wird.

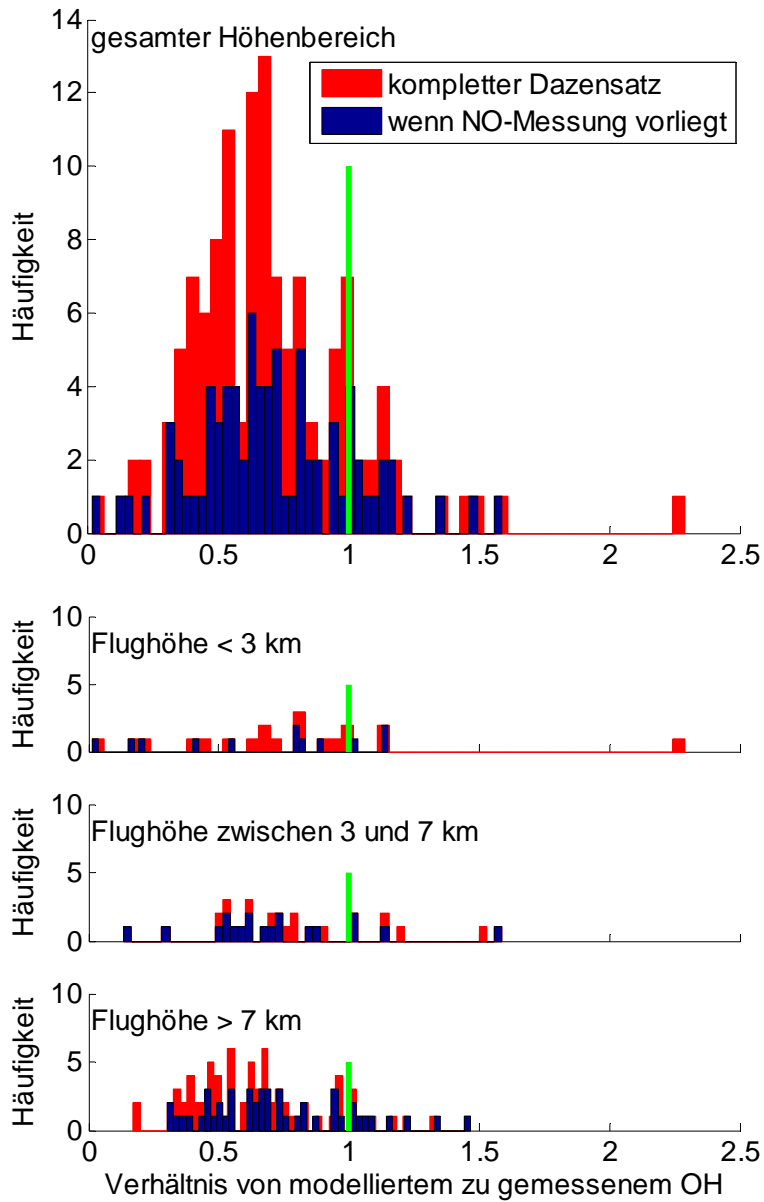


Abbildung 72: Aufgetragen ist die Häufigkeitsverteilung des OH-Verhältnisses aus mit EMAC berechnetem OH zu gemessenem OH über alle Höhen und in den einzelnen Höhenbereichen. Die grüne Linie teilt die Verteilung in unter- und überschätzte OH-Mischungsverhältnisse.

## 3.2. Fallstudie: Konvektives Element

### 3.2.1. Wissenschaftliche Fragestellung

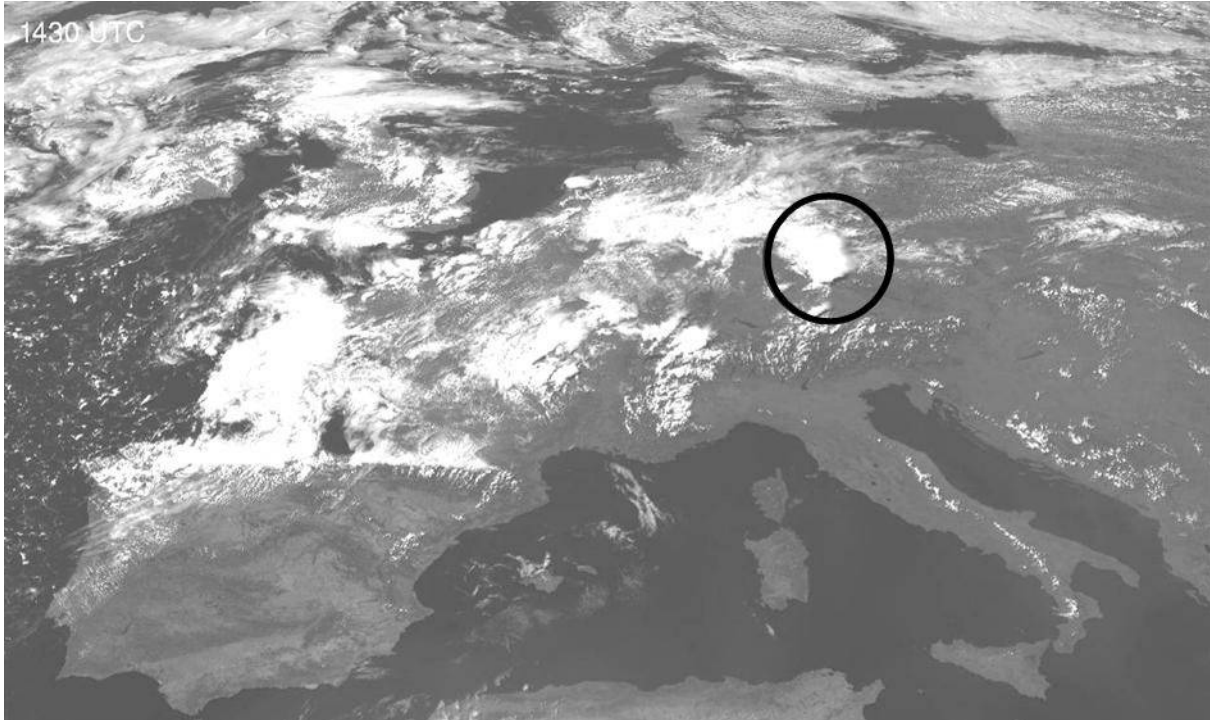


Abbildung 73: Satellitenbild Europas, aufgenommen von einem Meteosat-Satelliten (der zweiten Generation). Eingekreist ist die Gewitterwolke, deren konvektiver Luftmassentransport charakterisiert wurde.

Von besonderem Interesse war zum einen der vertikale Transport von  $\text{HO}_x$ -Vorläufer-substanzen wie Ozon, Formaldehyd und Peroxiden, die in höherer Konzentration in der planetaren Grenzschicht vorkommen und zum anderen der Transport von CO und NO, weil diese Spurengase einen maßgeblichen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen OH und  $\text{HO}_2$  haben. Die Lage des Gleichgewichts ist interessant, da die Reaktivität des OH-Radikals wesentlich größer ist, als die des  $\text{HO}_2$ -Radikals. Daher wirken sich Änderungen des  $\text{HO}_x$ -Gleichgewichts direkt auf die Lebensdauer anderer Spurengase aus.

### 3.2.2. Rahmenbedingungen

In Abbildung 74 ist die Dynamik des Luftmassentransports innerhalb einer Gewitterwolke dargestellt. Der für diese Arbeit relevante Transport findet aus der planetaren Grenzschicht in die Ausströmregion in der oberen Troposphäre statt (rote Pfeile). Die Temperaturinversion der Tropopause stellt eine Barriere dar, sodass sich die Ausströmregion unterhalb der Tropopause befindet und das typische anbossförmige Wolkendach ausgebildet wird. Es ist möglich, dass Luftmassen - durch ihre Massenträgheit oder durch Kondensation von Wasser (was gleichbedeutend mit einer Erwärmung der Luftmasse ist) - in die Tropopause eindringen und einen

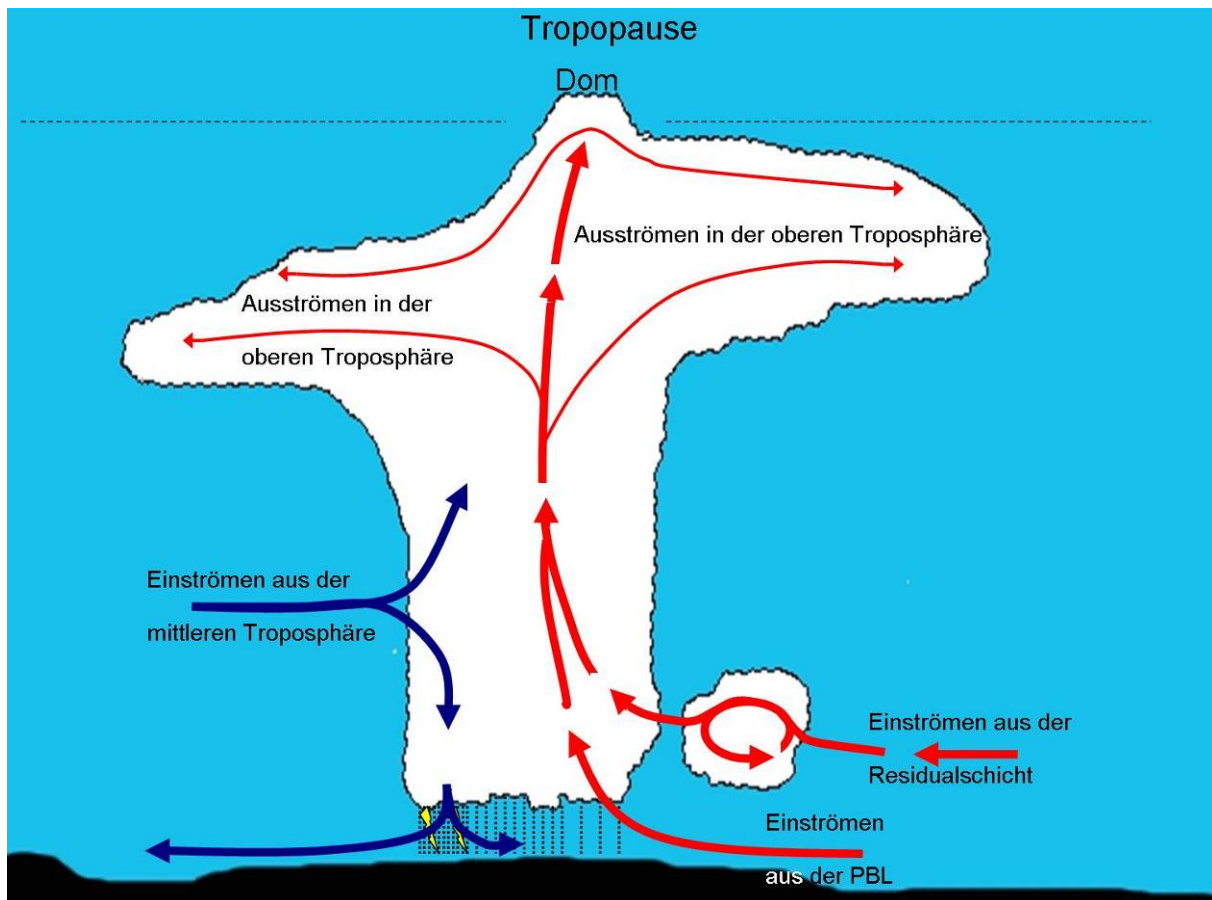


Abbildung 74: Schematische Darstellung der Transportdynamik einer Gewitterwolke.

Dom bilden. Durch das Eintauchen in die Tropopause kann der Troposphären-Stratosphären-Austausch gestärkt werden [Poulida et al., 1996].

Aus der planetaren Grenzschicht können Luftmassen mit einem hohen Anteil an verschiedenen Spurengasen in den Aufwind gelangen. Ein Einmischen (Entrainment) von relativ unbelasteten Luftmassen aus der mittleren Troposphäre kann zu einer Verdünnung der Spurengasmischungsverhältnisse im Aufwind führen. Neben dem Einmischen von Luftmassen kann es ebenso zu einer Abgabe von Luftmassen (Detrainment) bereits unterhalb der Ausströmregion kommen.

Einströmende Luftmassen müssen nicht zwangsläufig teilweise oder komplett in den Aufwind eingemischt werden, sondern können ebenso in Luftmassen gelangen, die die Wolke an ihrem Fuß verlassen. Starker Niederschlag unter der Wolke markiert den Ort, an dem abwärts transportierte Luftmassen die Wolke verlassen.

Innerhalb der Wolke werden Luftmassen konvektiv angehoben, sodass ein Druckgradient zwischen dem Einströmgebiet (Unterdruck), dem Ausströmgebiet (Überdruck) und der Umgebung der Wolke entsteht. Daher entwickelt sich direkt benachbart zur Wolke ein abwindiger Bereich, aus welchem die Luftmassen aus der oberen Troposphäre absinken. Neben dem Einströmen von Luftmassen aus der mittleren Troposphäre wird so ein zusätzlicher Beitrag zum Ausgleich der Druckdifferenz geleistet [Lawrence and Salzman, 2008]. Weiterhin können Luftmassen noch in einigem Abstand zur konvektiven Zelle langsamen absinken.

In der Wolke können lösliche Spezies von Wassertropfen aufgenommen werden und dadurch die Mischungsverhältnisse dieser Spurengase in der Gasphase verkleinern. Regnen die Tropfen ab, werden die wasserlöslichen Spezies teilweise ausgewaschen [*Crutzen and Lawrence, 2000; Mari et al., 2000; Salzmann et al., 2007*]. Kleinere Wassertropfen werden im aufsteigenden Luftstrom mit transportiert. Aufgrund der abnehmenden Temperaturen können sie während des Transports gefrieren, wobei die zuvor aufgenommenen Spurengase - in Abhängigkeit von der Möglichkeit sie in die Kristallstruktur des Eises einzubinden - wieder frei gesetzt werden können.

Neben dem Transport von Spurengasen können in der Wolke Stickoxide und Ozon gebildet werden. Ursächlich ist Blitzschlag innerhalb der Wolke und Blitze zwischen Wolke und Erdboden [*Schumann and Huntrieser, 2007*].



### 3.2.3. HO<sub>x</sub>-Messungen und Modellvergleich

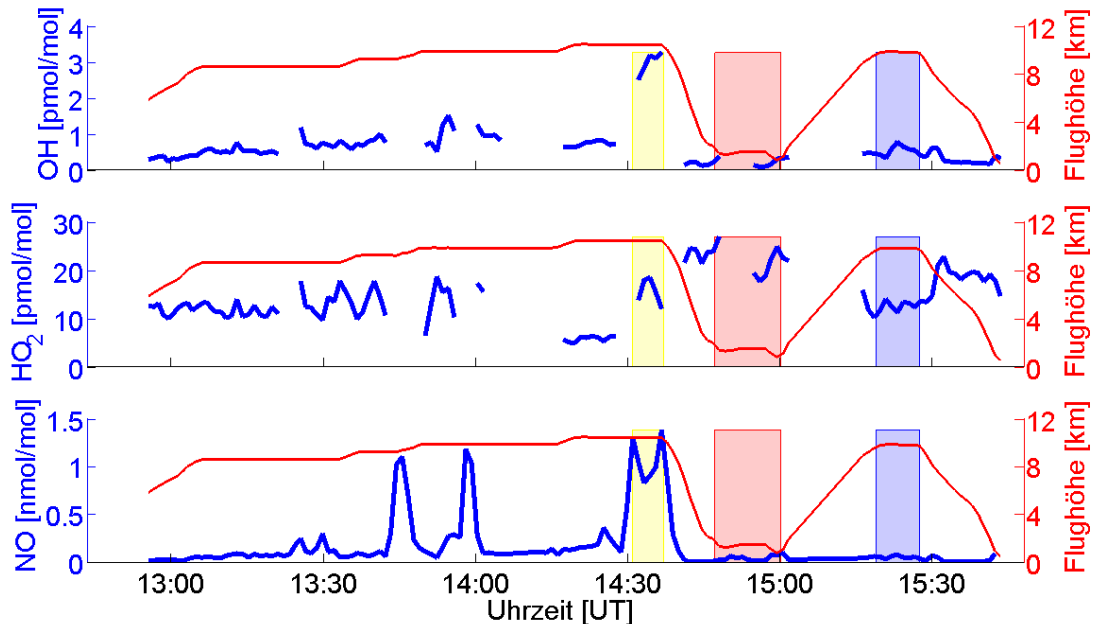


Abbildung 75: OH/HO<sub>2</sub>/NO-Messreihen des Flugs zu einem konvektiven Element. Farblich gekennzeichnet sind die Zeitperioden, in denen die Ausströmregion (gelb), das Einzugsgebiet (rot) und die Hintergrundatmosphäre (blau) durchflogen wurden.

Während des Flugs wurden Messungen in den Luftmassen des Einzugsgebiets, der Ausströmregion des konvektiven Elements und in der Hintergrundatmosphäre durchgeführt (farblich markiert in Abb. 75). Der Anflug auf die Gewitterwolke fand vom Baden Airpark ausgehend aus westlicher Richtung statt (Abb. 76). Da die Gewitterfront aus südwestlicher Richtung über Europa gezogen war, konnten schon im Anflug zwei relativ frisch konvektiv beeinflusste Luftmassen beobachtet werden (Identifizierung anhand der hohen NO-Mischungsverhältnisse in Abb. 75). Außerdem wurden potenziell konvektiv beeinflusste Luftmassen mit „gealterter“ Spurengaszusammensetzung beobachtet. Die Charakterisierung der Hintergrundatmosphäre fand deshalb auf dem Rückflug statt, nachdem die Ausströmregion sowie das Einzugsgebiet bereits durchflogen worden waren.

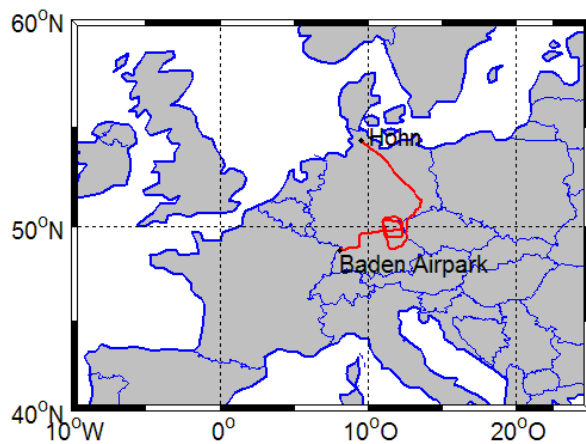


Abbildung 76: Flugstrecke von Baden Airpark zum konvektiven Element und nach Hohn.

Abbildung 75 zeigt die während des Fluges aufgezeichneten Messreihen von OH, HO<sub>2</sub> und NO. Die farblich hervorgehobenen Zeiträume markieren die Beobachtung von Luftmassen:

- aus der Ausströmregion (gelb).
- aus dem Einzugsgebiet (rot), aus dem die vertikal transportierten Luftmassen entstammten.
- der oberen Troposphäre, die weder von frischen, noch von gealterten konvektiv transportierten Luftmassen beeinflusst war (blau).

Im Allgemeinen beschreibt das Modell die troposphärischen HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse während dieses Fluges gut (Abb. 77) und zeigt keine signifikante Abweichung (im Mittel 2 %) <sup>55</sup>. Die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse werden leicht überschätzt (10 %). Die berechneten OH-Mischungsverhältnisse liegen dabei wesentlich dichter an den gemessenen Werten als die modellierten HO<sub>2</sub>-Werte, die stärker um die beobachteten Werte streuen. In der Ausströmregion werden die sehr hohen OH-Mischungsverhältnisse durch das Modell signifikant unterschätzt (-14 %). Die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse werden stark (-42 %) unterschätzt.

Die Zusammensetzung der Luftmassen des Ausströmgebiets ist stärker von konvektivem, vertikalem Transport geprägt als die Zusammensetzung der restlichen, während dieses Fluges charakterisierten, Luftmassen. Da das Box-Modell Transportprozesse nicht auflösen kann, werden

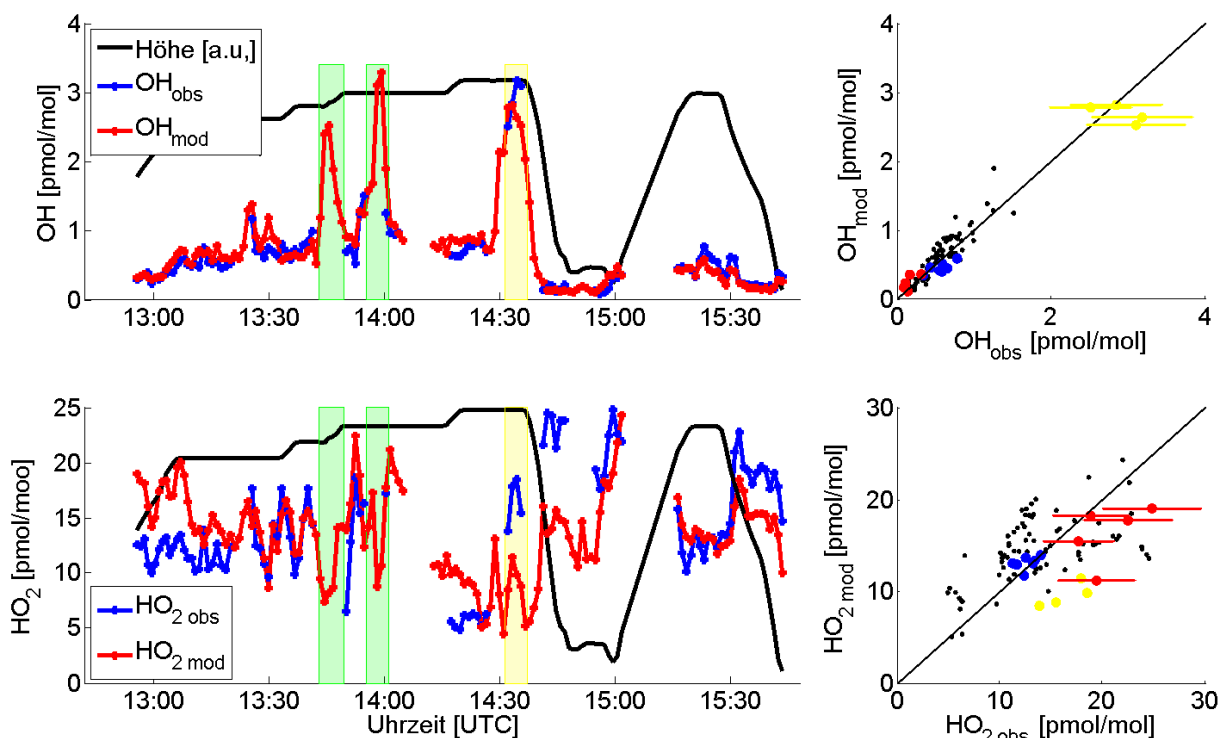


Abbildung 77: Vergleich zwischen beobachteten und modellierten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen während des Fluges zur Untersuchung des konvektiven Systems. Die in der Ausströmregion beobachteten HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse sind gelb hinterlegt. Die grün hinterlegten Messwerte wurden ebenfalls frisch konvektiv beeinflussten Luftmassen zugeordnet. In der Auftragung auf der rechten Seite sind die Datenpunkte so eingefärbt, dass die in der Ausström- und Einströmregion sowie die in der Hintergrundatmosphäre beobachteten Luftmassen unterschieden werden können. Beispielhaft werden Fehlerbalken für einige Messwerte angezeigt.

<sup>55</sup> auf einem Signifikanzniveau von 90 % (z-Test)

Tabelle 29: Gezeigt sind gemessene OH- und HO<sub>2</sub>-Spurengasmischungsverhältnisse zusammen mit der berechneten HNO<sub>3</sub>-Bildungsrate sowie der jeweiligen Lebensdauer von NO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. μ gibt den Medianwert der Messung, μ(Σ X) gibt die Summe der Medianwerte und τ gibt den Mittelwert der berechneten Lebensdauer an.

	μ(Σ HO <sub>x</sub> ) [pmol/mol]	μ(OH/HO <sub>2</sub> - Verhältnis)	μ(OH) [pmol/mol]	μ(HO <sub>2</sub> ) [pmol/mol]	PR(NO <sub>2</sub> ) [pmol/mol/s <sup>-1</sup> ]	τ(NO <sub>2</sub> ) [Minuten]	τ(CH <sub>4</sub> ) [Tage]
Ausström- region	17.5	0.2	2.92	14.6	0.030	87	500
Hinter- grund	13.2	0.04	0.56	12.6	0.00048	476	2839

die HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse alleine anhand der gemessenen Spurengasmischungsverhältnisse berechnet. Dabei reproduziert das Modell die gemessenen HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse im Mittel sehr gut. In den Luftmassen der Ausströmregion fehlen offensichtlich HO<sub>x</sub>-Quellen, sodass die OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse deutlich unterschätzt werden.

Durch den konvektiven Transport gelangen hohe NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse in die obere Troposphäre, wodurch die Oxidationskapazität im Bereich der Ausströmregion erhöht wird (siehe Tabelle 29). Zwar unterscheidet sich die Summe der HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse im Vergleich zwischen Ausströmregion und Hintergrund kaum, doch das OH-Mischungsverhältnis in der Ausströmregion ist durch die starke HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO (Faktor 5) größer, als im Hinter-

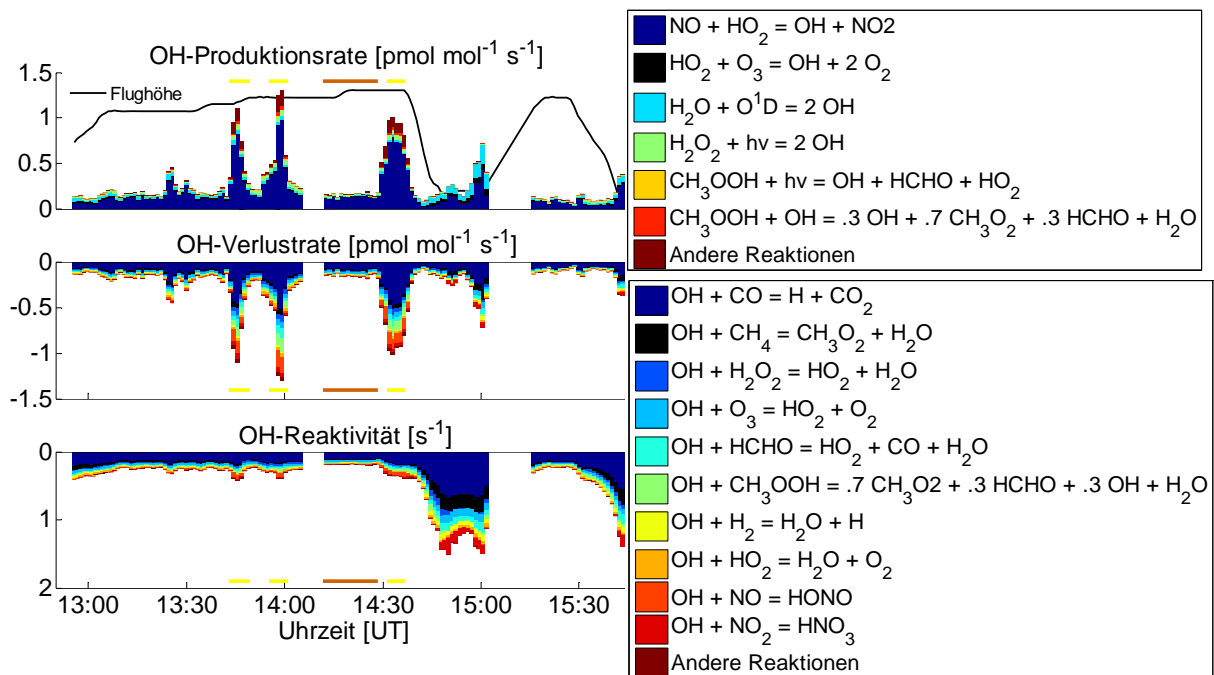


Abbildung 78: Gezeigt ist das berechnete OH-Budget. In den konvektiv beeinflussten Luftmassen (mit horizontalem gelbem Strich gekennzeichnet) werden große Mengen OH gebildet und zerstört. Im Modell ändert sich die Reaktivität indes kaum. Die obere Legende enthält die OH-Quellen und die untere Legende bezieht sich auf die OH-Verlustreaktionen und die OH-Reaktivität. Grün sind zwei weitere frisch-konvektiv beeinflusste Luftmassen gekennzeichnet. Orange kennzeichnet einen Zeitraum, in dem die, von gealterten konvektiv transportierten Luftmassen beeinflusste, obere Troposphäre durchflogen wurde.

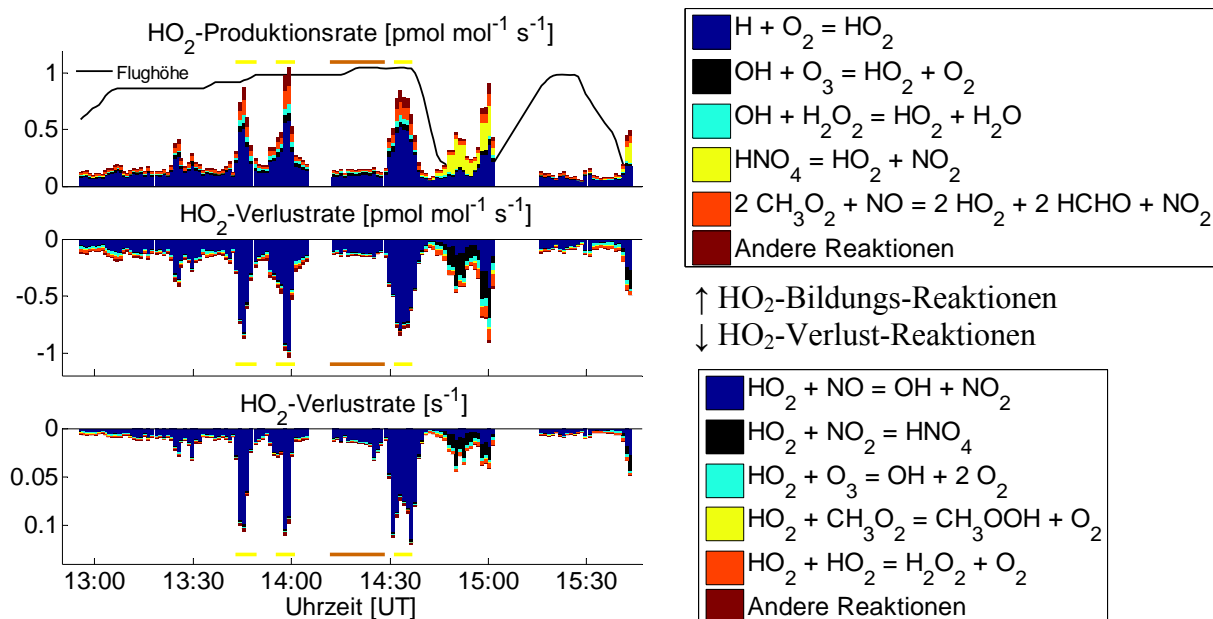


Abbildung 79: Gezeigt ist das berechnete  $\text{HO}_2$ -Budget. In den konvektiv beeinflussten Luftmassen werden große Mengen  $\text{HO}_2$  gebildet und zerstört. Im Gegensatz zur OH-Reaktivität ändert sich die  $\text{HO}_2$ -Reaktivität aufgrund der großen NO-Mischungsverhältnisse in den konvektiv transportierten Luftmassen deutlich. Grün sind zwei weitere frisch konvektiv beeinflusste Luftmassen gekennzeichnet. Orange zeigt einen Zeitraum an, in dem die, von gealterten konvektiv transportierten Luftmassen beeinflusste, obere Troposphäre durchflogen wurde.

grund und das OH/ $\text{HO}_2$ -Verhältnis ist erhöht (Faktor 7). Durch den größeren OH-Anteil am gesamten  $\text{HO}_x$ -Mischungsverhältnis ist die Reaktivität größer, sodass die  $\text{HO}_x$ -Verluste, wie beispielhaft an der Bildungsrate von  $\text{HNO}_3$  ( $\text{PR}(\text{HNO}_3)$ ) gezeigt wird, größer werden. Die Abnahme der Lebensdauer von mit OH reagierenden Spezies ist am Beispiel der Lebensdauer von  $\text{NO}_2$  ( $\tau(\text{NO}_2)$ ) und  $\text{CH}_4$  ( $\tau(\text{CH}_4)$ ) gezeigt. Die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer ist darüber hinaus ein Maß dafür, wie lange die Oxidationskapazität durch den konvektiven Eintrag von  $\text{NO}_x$  erhöht bleibt, da die  $\text{HO}_2$ -Konversion mit NO die Triebfeder der Erhöhung der Oxidationskapazität ist.

Auch wenn keine  $\text{HO}_x$ -Messungen vorlagen, ermöglichte die gemessene Spurengasverteilung mit der im Modell abgebildeten Gasphasenchemie die Berechnung von OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnissen. Aufgrund der stark erhöhten NO-Mischungsverhältnisse wurden sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse durch das Modell berechnet. Wie die Abbildungen 78 (OH-Budget) und 79 ( $\text{HO}_2$ -Budget) zeigen, sind die NO- $\text{HO}_2$ -Konversionsraten in allen drei konvektiv beeinflussten Luftmassen (gelbe und grüne Kennzeichnungen in Abb. 78 und 79) vergleichbar, sodass das Modell die atmosphärischen OH- und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse - wenn heterogene  $\text{HO}_x$ -Verluste innerhalb der Wolke vernachlässigbar sind - in allen drei Fällen gut reproduziert.

Die OH/ $\text{HO}_2$ -Budgetberechnungen zeigen, dass die im Modell abgebildete OH-Produktion außerhalb der PBL hauptsächlich auf der  $\text{HO}_2$ -Konversion beruht. Durch diese Konversionsreaktion ist ebenso die  $\text{HO}_2$ -Hauptsenke gegeben. Die OH-Hauptsenke ist die Rückreaktion von OH mit CO unter Bildung von  $\text{HO}_2$ , sodass das  $\text{HO}_x$ -Budget in der oberen Troposphäre (im Modell) folglich von Zyklierungsreaktionen beherrscht ist (Tab. 30).

Bevor die Luftmassen der Ausströmregion charakterisiert wurden, wurden Luftmassen der oberen Troposphäre durchflogen, die durch gealterte, konvektiv transportierte Luftmassen be-

einflusst waren. Der Vergleich der für die beiden Regionen berechneten HO<sub>x</sub>-Budgets zeigt zwei Besonderheiten:

- Die HONO bildende Reaktion von OH mit NO ist die zweitwichtigste OH-Senke und bildet unter den Bedingungen der Ausströmregion im Modell bis zu 34 pmol/mol HONO. Allerdings steht die HONO-Bildung im schnellen Gleichgewicht zur HONO-Photolyse, aus der wieder direkt OH freigesetzt wird. Dadurch wird HONO zu einem Reservoir, das letztendlich im photostationären Zustand des Modells netto weder eine OH-Senke, noch eine OH-Quelle darstellt, da die alternative Reaktion von HONO mit OH im Modell (Ausströmregion: 0.002 pmol/mol/s) vernachlässigbar ist.
- Durch die große HO<sub>2</sub>-Konversion zu OH zeigt die HO<sub>2</sub>-Verlustrate in den Luftmassen der Ausströmregion eine (relativ) große Zunahme von 426 % (entspricht einer Zunahme auf 526 % des ursprünglichen Wertes) im Vergleich zu den direkt zuvor beobachteten Luftmassen. Diese große Zunahme findet sich ebenfalls in der HO<sub>2</sub>-Reaktivität (430 %).

Die OH-Verlustrate zeigt eine Zunahme um 426 %. Die Zunahme ist damit vergleichbar zum Anstieg der HO<sub>2</sub>-Verlustrate. Die durch das Modell berechnete OH-Reaktivität hat hingegen mit 85 % weit weniger zugenommen. Dies bedeutet, dass der Anstieg der OH-Verlustrate vor allem aus den höheren OH-Mischungsverhältnissen resultiert. Die von dem OH-Mischungsverhältnis unabhängige Reaktivität zeigt aber, dass der konvektive Luftmassentransport die OH-Reaktivität im Modell nur leicht erhöht.

Tabelle 30: Prozentualer Anteil der angegebenen Reaktion an der totalen OH/HO<sub>2</sub>-Produktionsrate und -Verlustrate.

Reaktion	OH-Produktion	HO <sub>2</sub> -Verlust	OH- Verlust	HO <sub>2</sub> - Produktion
	HO <sub>2</sub> + NO → OH + NO <sub>2</sub>		OH + CO + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	
Ausströmregion	77 %	93 %	48 %	63 %
Hintergrund	69 %	72 %	61 %	70 %
PBL	45 %	28 %	47 %	35 %

### 3.2.4. Vertikale Spurengasverteilung

In Abbildung 80 wird die beobachtete Höhenverteilung ausgewählter Spurengase gezeigt. Die meisten Spurengase zeigen ein Maximum der Mischungsverhältnisse in der PBL ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder in der über der PBL liegenden Residualschicht ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ). Damit liegen sie im Einzugsgebiet der Konvektion. Die Maxima der Mischungsverhältnisse von  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}$  und Ozon wurden in der oberen Troposphäre, in der Ausströmregion des konvektiven Elements, beobachtet. Im Vergleich zur Hintergrundatmosphäre (gelbe Datenpunkte in Abb. 80, obere Troposphäre) sind die im Konvektionsfall gefundenen Spurengaskonzentrationen in der oberen Troposphäre (rote Datenpunkte) deutlich erhöht. Die in der oberen Troposphäre - in den Luftmassen des Ausströmgebiets - gemessenen Spurengase stammen aus der planetaren Grenzschicht oder der darüber liegenden mittleren Troposphäre, sofern eine Produktion des jeweiligen Spurengases auf dem Weg ausgeschlossen werden kann:

- $\text{OH}$ - und  $\text{HO}_2$ -Radikale haben im Vergleich zu den anderen hier diskutierten Spurengasen eine kurze Lebensdauer. Unter den in der Einströmregion beobachteten Verhältnissen ergibt sich aus dem Modell eine Lebensdauer von 5.2s ( $\text{OH}$ ) bzw. 54s ( $\text{HO}_2$ ). Zur Berechnung dieser Lebensdauer wurden nur Senken und keine direkten Zyklierungsreaktionen berücksichtigt. Aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer können  $\text{OH}$ - und  $\text{HO}_2$ -Radikale nicht aus der PBL in die obere Troposphäre transportiert werden.
- Die gemessenen  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnisse nehmen ab einer Höhe von über 8 km deutlich zu, sodass selbst die im PBL beobachteten Mischungsverhältnisse weit übertroffen werden. Dennoch entstammt der Großteil des  $\text{NO}$  aus  $\text{NO}_x$ , welches aus der PBL konvektiv transportiert wurde, da sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  durch Photolyse und durch eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ) in der oberen Troposphäre in Richtung  $\text{NO}$  verschiebt. Zusätzliches  $\text{NO}$  kann durch Blitzschlag gebildet und in die Ausströmregion transportiert werden.
- Ein Vergleich der vertikalen Verteilung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{RO}_2\text{H}$  und  $\text{HCHO}$  zeigt eine Besonderheit des konvektiven Transports innerhalb einer Wolke. Alle drei Spezies zeigen ein Maximum ihrer Mischungsverhältnisse in der Einströmregion in der PBL oder der darüber liegenden Residualschicht und können somit konvektiv in die Ausströmregion transportiert werden. Ein Vergleich der Maxima der Mischungsverhältnisse in Einström- und Ausströmregion zeigt, dass weniger  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die obere Troposphäre transportiert wird als  $\text{ROOH}$  oder  $\text{HCHO}$ . Snow et al. [Snow et al., 2007] berichten, dass sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HNO}_3$  effektiv in Wassertröpfchen lösen und ausgewaschen werden,  $\text{HCHO}$  aber bis in die oberste Troposphäre transportiert werden könnte. Kleine Wolkentröpfchen können durch den Konvektionsstrom in den Luftmassen mittransportiert werden. Es wird diskutiert, dass aus den gefrierenden Tröpfchen gelöste Spurengase je nach ihrer Wasserlöslichkeit wieder freigesetzt werden können [Barth et al., 2001; Mari et al., 2000; Mari et al., 2002]. Da sich organische Peroxide schlechter in Wasser lösen als  $\text{H}_2\text{O}_2$ , werden sie effektiver in die obere Troposphäre transportiert. Generell können die drei betrachteten Spezies während des konvektiven Transports im Luftstrom aus Vorläufersubstanzen gebildet werden, sodass eine quantitative Unterscheidung von Produktion und Transport durch die Messungen nicht möglich ist.

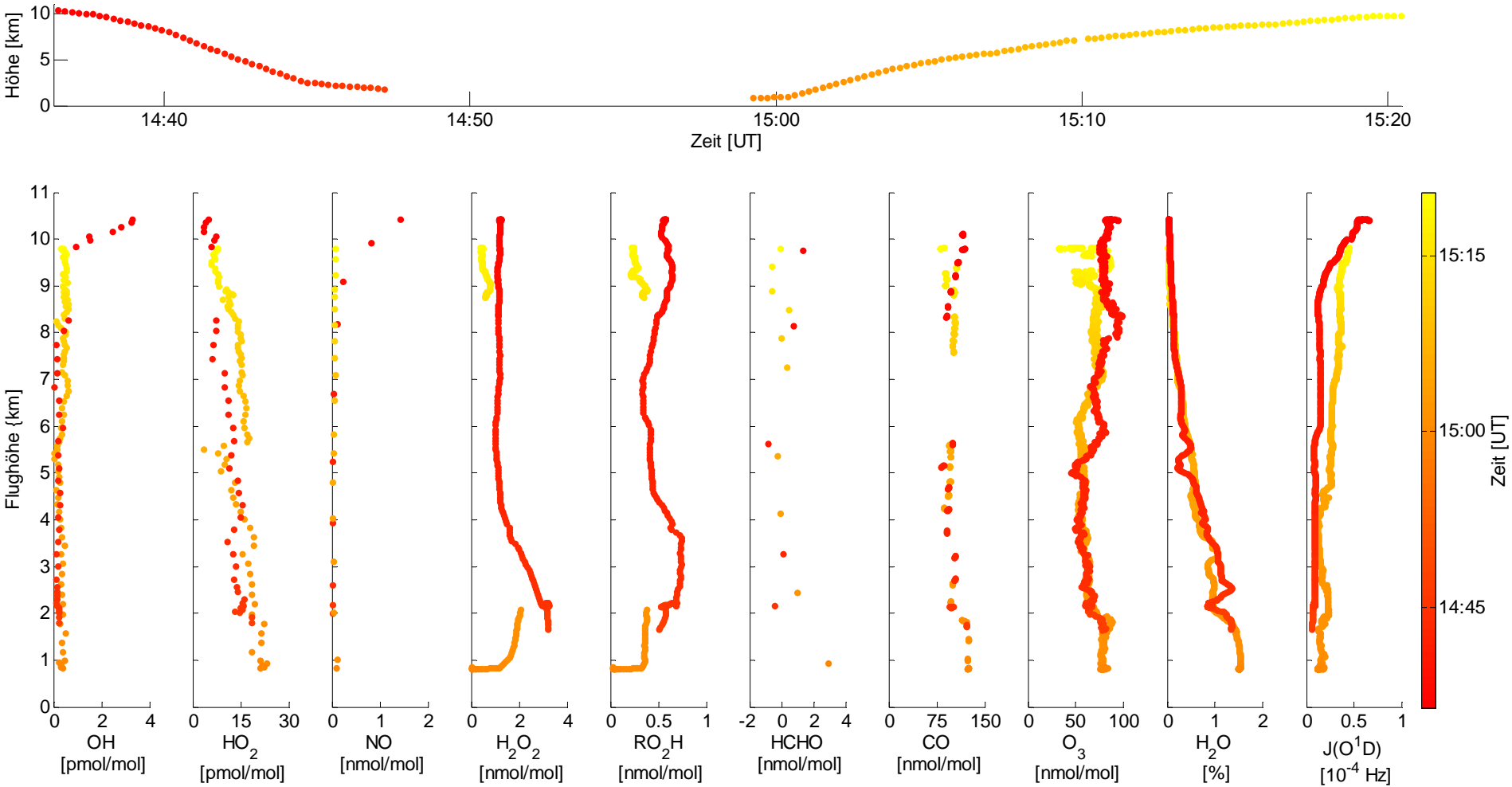


Abbildung 80: Gezeigt ist die gemessene vertikale Verteilung einiger Spurengase. Sink- und Steigflug sind farblich gekennzeichnet.

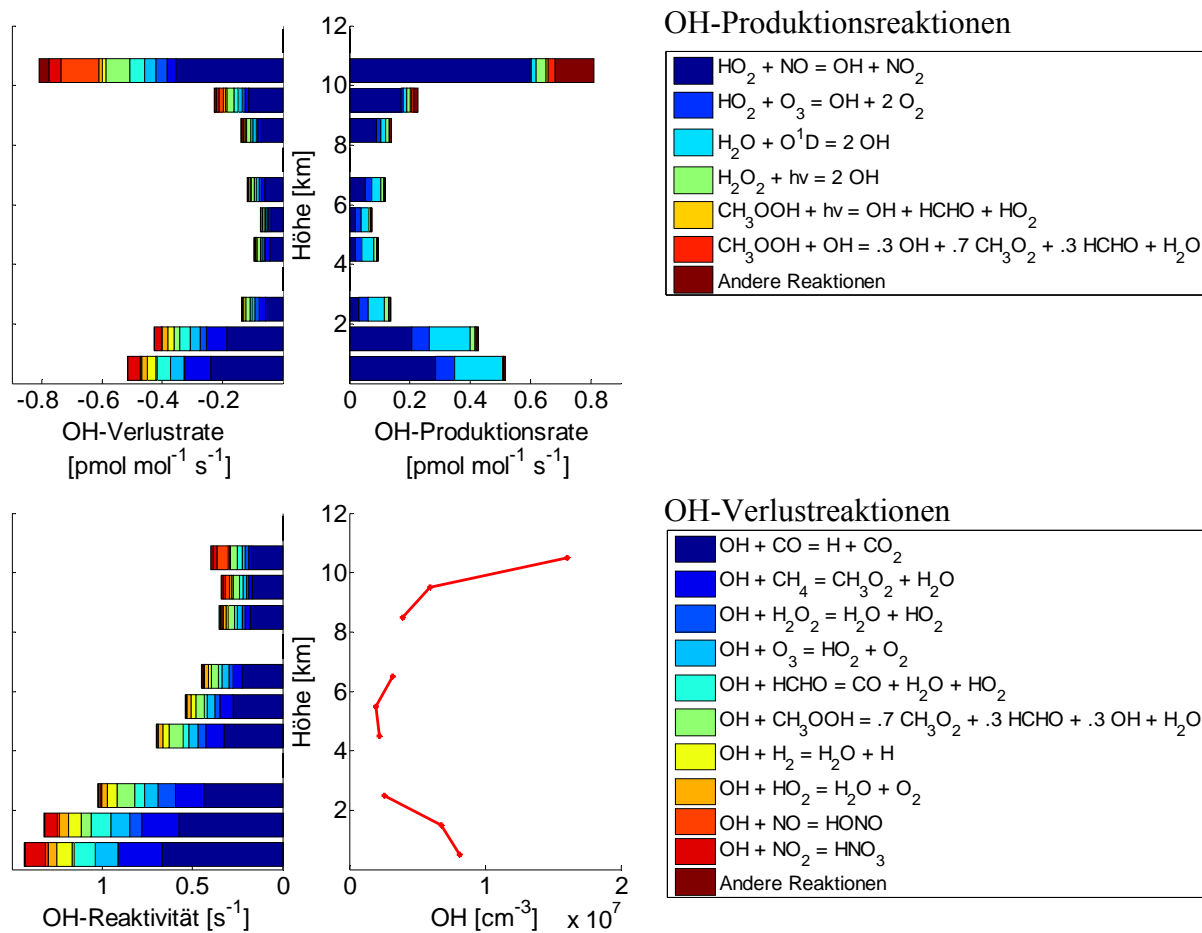


Abbildung 81: Dargestellt sind die im Modell berücksichtigten OH-Verlust- und -Produktionsraten. Weiterhin ist die OH-Reaktivität gezeigt, da sie im Gegensatz zur Verlustrate unabhängig von der OH-Konzentration ist. Alle Gesamtraten (Summe der einzelnen Raten in einem Höhenbereich) zeigen ein lokales Maximum in der PBL und in der oberen Troposphäre. In der mittleren Troposphäre wird stets ein Minimum gefunden. Die Reaktivität nimmt mit der Höhe ab, bevor sie ein kleines Maximum im Höhenbereich zwischen 10 und 11 km zeigt.

Das aus dem Modellergebnis extrahierte  $\text{HO}_x$ -Budget in Abbildung 81 und 82 quantifiziert unter den beobachteten Bedingungen die Stärke der einzelnen, im Modell berücksichtigten, Quellen und Senken. Für beide  $\text{HO}_x$ -Spezies wird eine C-förmige Verteilung der totalen Produktions- und Verlustrate gefunden. Die C-förmige Verteilung wird hauptsächlich durch die von NO- und CO-abhängigen Produktions- und Verlustraten gebildet. Ursächlich ist der konvektive Spurengastransport von  $\text{NO}_x$  und CO aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre (Abbildung 80).

Die C-förmige Verteilung wird durch Quellen und Senken verstärkt, die - in der planetaren Grenzschicht oder der oberen Troposphäre, nicht aber in der mittleren Troposphäre - einen Beitrag zu den Produktions- und Verlustraten leisten. Die vertikale Spurengasverteilung von CO, HCHO und den Peroxiden zeigt - konvektiv verursacht - in der oberen Troposphäre erhöhte Mischungsverhältnisse. Da in der mittleren Troposphäre keine Erhöhung dieser Spurengase auftritt, kann geschlussfolgert werden, dass kaum ein Luftmassenausstrag aus dem konvektiven Transport in die mittlere Troposphäre geschieht.



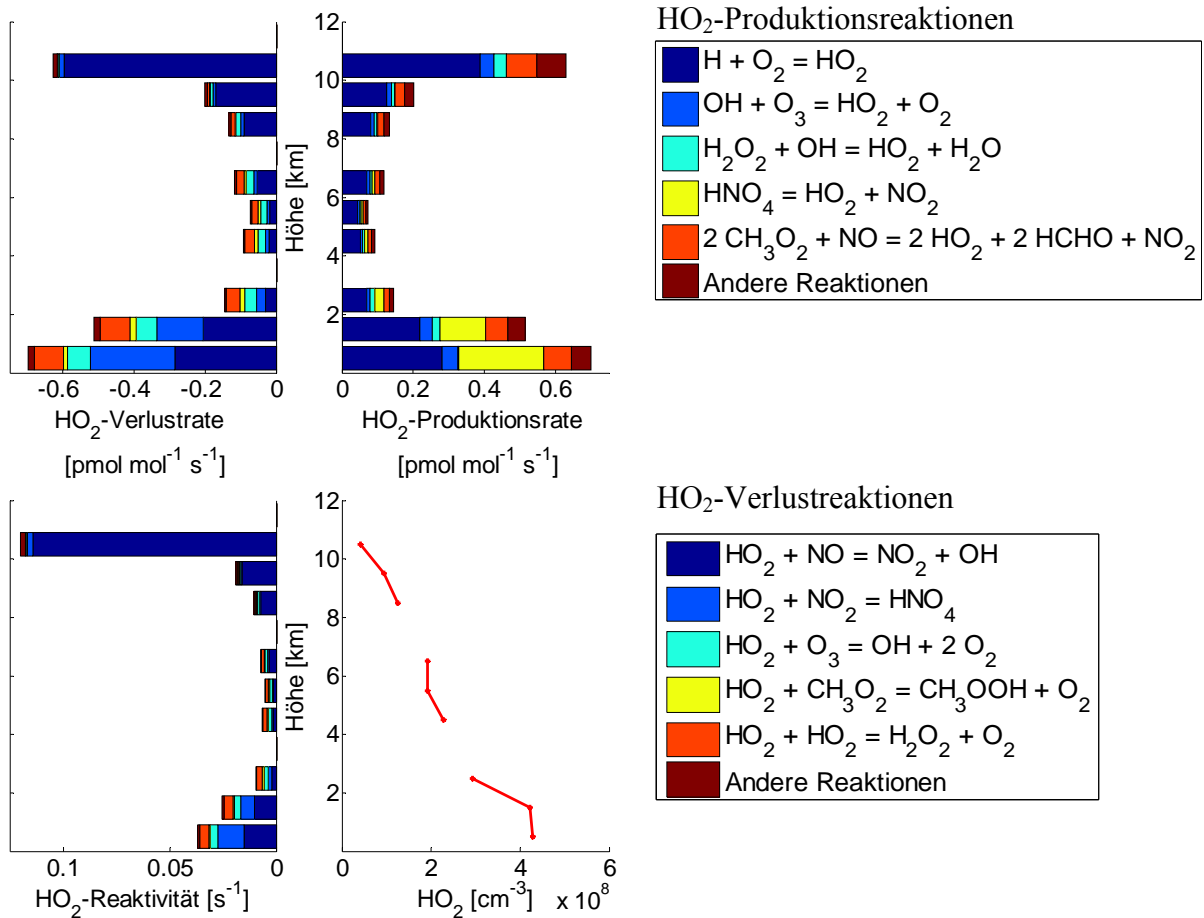


Abbildung 82: Dargestellt sind die im Modell berücksichtigten  $\text{HO}_2$ -Verlust- und -Produktionsraten. Außerdem ist die  $\text{HO}_2$ -Reaktivität gezeigt, da sie im Gegensatz zur Verlustrate unabhängig von der  $\text{HO}_2$ -Konzentration ist. Alle Gesamtraten (Summe der einzelnen Raten in einem Höhenbereich) zeigen ein lokales Maximum in der PBL und in der oberen Troposphäre. In der mittleren Troposphäre wird stets ein Minimum gefunden. Die Reaktivität zeigt ein Minimum in der mittleren Troposphäre, bevor sie ein ausgeprägtes Maximum in der oberen Troposphäre aufweist.

Während die vertikale Verteilung (in Abb. 82) der  $\text{HO}_2$ -Konversion mit NO eine C-förmige Verteilung zeigt, nimmt die primäre OH-Quelle aus dem O ( $^1\text{D}$ ) mit der Höhe ab. Die Photolyse von Peroxiden wird hingegen mit zunehmender Höhe eine wichtigere OH-Quelle, bleibt gegenüber der großen  $\text{HO}_2$ -Konversion aber vergleichsweise unwichtig. Der Hauptteil der als „andere Reaktionen“ bezeichneten OH-Produktion entstammt der HONO-Photolyse. Die OH-Quelle aus der HONO-Photolyse steht im direkten Gleichgewicht zur OH-Verlustrate der Reaktion von OH mit NO zu HONO. Das heißt, dass im photostationären Zustand ebenso viele OH-Radikale aus dieser Quelle gebildet werden, wie durch die entsprechende Verlustreaktion wieder in diese Quelle zurückgeführt werden. Netto verändern diese Prozesse die OH-Mischungsverhältnisse nicht.

So wie die OH-Hauptproduktion aus der  $\text{HO}_2$ -Konversion stammt, so ist die wichtigste OH-Verlustrate die Rückreaktion von OH mit CO, aus der wieder  $\text{HO}_2$  ( $\text{H} + \text{O}_2$ ) gebildet wird. Diese Verlustrate zeigt Maxima in der PBL und in der oberen Troposphäre.

Die OH-Reaktivität ermöglicht einen Blick auf die OH-Verlustprozesse, die - im Gegensatz zu den OH-Verlustraten - unabhängig von dem OH-Mischungsverhältnis sind. Die OH-

Hauptreaktivität ist durch CO gegeben, wobei diese Reaktivität ab 8 km Höhe konstant bleibt. Dass die mit der Höhe kleiner werdende Gesamtreaktivität (Summe aller Reaktivitäten in einem Höhenbereich) über 10 km Höhe eine Zunahme zeigt, ist vor allem auf die Reaktion von OH mit NO zu HONO zurückzuführen. Diese bildet in einer Höhe über 10 km eine größere OH-Reaktivität als in den darunter liegenden Höhenintervallen, da die NO-Mischungsverhältnisse stark ansteigen.

Das HO<sub>2</sub>-Budget wird von Zyklierungsreaktionen dominiert. Sind in der PBL noch weitere Reaktionen wie HNO<sub>4</sub>-Bildung und -Thermolyse wichtig, so nehmen ihre Raten mit zunehmender Höhe absolut und relativ gegenüber den Zyklierungsraten ab. Erwähnenswert ist, dass unter den beobachteten Spurengasmischungsverhältnissen die HO<sub>2</sub>-Zyklierung mit NO in der Ausströmregion mit einem Anteil von 93 % praktisch die einzige nennenswerte HO<sub>2</sub>-Senke ist, sodass beinahe der komplette HO<sub>2</sub>-Verlust in einer OH-Bildung resultiert.

In Tabelle 31 sind Angaben zum Messzeitraum und zur Häufigkeit der Einzelmessungen von NO und CO im jeweiligen Höhenbereich zusammengefasst. NO und CO sind angegeben, da sie die bedeutendsten Reaktionspartner für die OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Radikale sind und diese ineinander konvertieren. Die CO-Messwerte sind 6 Sekunden-Mittelwerte. Die eigentlich mit einer Zeitauflösung von 1 Sekunde gemessenen NO-Mischungsverhältnisse wurden aus instrumententechnischen Gründen als 68 Sekunden-Mittelwerte abgelegt. Es wurde in jedem Höhenbereich eine hohe Anzahl von Einzelmessungen durchgeführt. Auch wenn die NO-Messwerte auf einer größeren Zeitbasis zusammengeführt wurden, erfolgte die Mittelung über eine größere Anzahl von Einzelmessungen.

Tabelle 31: Die Angaben beziehen sich auf die Abbildungen 81 und 82. Gegeben sind die Flugzeit in jedem Höhenbereich und die Anzahl der in diesem Bereich gesammelten NO- und CO-Messwerte. Die NO- und CO-Messwerte lagen als 6 Sekunden- bzw. 68 Sekunden-Mittelwerte (Sommer NO-Messung) vor.

Flughöhe [km]	Herbst:		
	Mittelungs- zeit [s]	NO- Messwerte	CO- Messwerte
0 – 1	84	1	10
1 – 2	81	1	19
2 – 3	229	4	30
3 – 4	119	2	12
4 – 5	140	2	28
5 – 6	195	3	30
6 – 7	140	2	35
7 – 8	227	3	50
8 – 9	333	5	50
9 – 10	310	5	50
10 – 11	76	1	10

### 3.2.5. Monte Carlo-Simulationen

Die Monte Carlo-Simulationen (MC-Simulationen) wurden durchgeführt, um die Unsicherheit des Modells bestimmen zu können. Die MC-Simulationen waren so angelegt, dass die Ratenkonstanten innerhalb ihrer Unsicherheit - gewichtet nach der Wahrscheinlichkeit der Abweichung vom Mittelwert, siehe auch [Sander *et al.*, 2011] - variiert wurden. Eine Variation der gemessenen Spurengasmischungsverhältnisse innerhalb der Messgenauigkeit fand nicht statt.

Um die MC-Simulationen zu initialisieren, wurden drei Datensätze angelegt. Sie enthalten Mittelwerte der Spurengasmesswerte, die über den gesamten Zeitraum der drei charakterisierten Beobachtungsperioden (Einströmregion, Ausströmregion, Hintergrundtroposphäre) gemittelt wurden. Eine Übersicht der gemittelten Spurengasmischungsverhältnisse und meteorologischen Parametern ist in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32: Es sind die Initialwerte  $\mu$  der für die Monte Carlo-Simulation genutzten Spurengase angegeben. Die Standardabweichung  $\sigma$  ist ein Maß für die Variabilität des jeweiligen Spurengases im Mittelungszeitraum. In Klammern ist der Zeitraum gezeigt, über den die Messungen gemittelt wurden.

Spezies	Einströmregion (740 s)		Ausströmregion (400 s)		Hintergrund (480 s)	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
OH [pmol/mol]	0.239	$\pm 0.131$	2.92	$\pm 0.292$	0.558	$\pm 0.143$
HO <sub>2</sub> [pmol/mol]	21.3	$\pm 3.14$	14.6	$\pm 3.27$	12.6	$\pm 0.97$
NO [pmol/mol]	48.2	$\pm 24.0$	1076	$\pm 220$	62.4	$\pm 14.8$
O <sub>3</sub> [nmol/mol]	81.4	$\pm 2.45$	87.4	$\pm 5.12$	54.5	$\pm 7.85$
CO [nmol/mol]	128	$\pm 2.99$	114	$\pm 12.2$	86.6	$\pm 2.15$
HCHO	0		0		0	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [pmol/mol] <sup>56</sup>	760	$\pm 936$	1293	$\pm 116$	455	$\pm 25.0$
CH <sub>3</sub> OOH [mol/mol]	91.8	$\pm 135$	453	$\pm 83.6$	249	$\pm 14.3$
CH <sub>4</sub> [ $\mu$ mol/mol]	1.84	$\pm 0.0415$	1.82	$\pm 0.0266$	1.78	$\pm 0.0183$
T [K]	290	$\pm 1.80$	228	$\pm 0.254$	229	$\pm 0.432$
P [mbar]	859	$\pm 23.9$	248	$\pm 0.342$	273	$\pm 0.716$
H <sub>2</sub> O [%]	1.36	$\pm 0.0485$	0.0293	$\pm 0.000179$	0.0226	$\pm 0.000279$
Flughöhe [m]	1371	$\pm 224$	10424	$\pm 8.85$	9799	$\pm 17.1$

Die Abbildungen 83 und 84 zeigen für jede der drei Szenarien die zeitliche Entwicklung der Modellergebnisse der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissberechnungen. Die Einfärbung der aufgetragenen Berechnungsergebnisse zeigt sehr deutlich die Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen OH und HO<sub>2</sub> von der HO<sub>2</sub>-Konversionsgeschwindigkeit (durch die Reaktion mit NO). Je schneller diese Reaktion abläuft, desto mehr OH wird im Modell aus HO<sub>2</sub> gebildet. Die Simulation variiert stets alle Geschwindigkeitskonstanten. Daher müssen nicht alle bei der maximalen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{HO}_2+\text{NO}}$  (roter Bereich der Skala) berechneten OH-Mischungsverhältnissen zwangsläufig zu den höchsten OH-Mischungsverhältnissen gehören, da gleichzeitig die Geschwindigkeitskonstanten von Verlustreaktionen größer geworden sein können.

<sup>56</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigt einen vergleichsweise großen Gradienten, abhängig von der Entfernung zum konvektiven System

Die Endergebnisse der Berechnungen zeigen ein Wahrscheinlichkeitsmaximum für einen bestimmten OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissbereich innerhalb der Verteilung. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt einer log-Normalverteilung und das Wahrscheinlichkeitsmaximum liegt nicht im Zentrum der Verteilung (Modus). Zum Vergleich wurde eine angefittete log-Normalverteilung mit in die Abbildung aufgenommen (rote Linie in den Abbildungen 83 und 84), die lediglich kleine statistische Abweichungen der Auftragung im Histogramm von der angefitteten Verteilung erkennen lässt.

In Tabelle 33 sind die Medianwerte, die im Zentrum der Verteilungen (zwischen 50 % kleineren und 50 % größeren Werten) liegen und die „1 $\sigma$ -Standardabweichung“ ( $\sigma_{\min}$  11.7 % und  $\sigma_{\max}$  68.3 %), angegeben. Diese „1 $\sigma$ -Standardabweichung“ beschreibt letztendlich die Unsicherheit des Modells.

Auffallend ist, dass die Endergebnisse deutlich von den Initial-Mischungsverhältnissen abweichen. Eine besonders starke Abweichung wird für HO<sub>2</sub> in der Einström- und Ausströmregion gefunden, wohingegen HO<sub>2</sub> in der Hintergrundatmosphäre nicht nennenswert (weniger als 1 %) vom berechneten Modellwert abweicht. Die Vergleiche zwischen Modellberechnung (60 s-Zeitbasis) und Messung in Abbildung 77 und die dazugehörigen Monte Carlo-Simulation in Abbildung 59 (S. 70) zeigten wesentlich kleinere Abweichungen von Initialwert und Berechnungsendwert. Initialwert und Berechnungsendwert liegen folglich näher beieinander, wenn die Zeitbasis höher aufgelöst ist (60 Sekunden) als bei den MC-Simulationen. Dies weist auf eine deutliche Abhängigkeit des Modellergebnisses der OH- und HO<sub>2</sub>-Berechnung von nicht linearer Chemie hin, die mit zunehmender Länge des Mittelungsintervalls immer weniger aufgelöst werden kann. Dennoch ist die in Tabelle 33 gezeigte Fehlerabschätzung möglich, da der Einfluss des Fehlers der Ratenkonstanten auf die OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im photostationären Zustand unter der gegebenen Spurengaszusammensetzung untersucht und abgebildet wurde.

Tabelle 33:  $\mu$  ist ein Medianwert, der zwischen 50 % kleineren und 50 % größeren Werten liegt. Die Standardabweichungen  $\sigma_{\min}$  und  $\sigma_{\max}$  geben die Grenzen an, die bei 11.7 % und 68.3 % der Werte liegen.

	Ausströmregion		Einströmregion		Hintergrund	
	OH	HO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>
$\mu$ [pmol/mol]	2.52	7.85	0.197	14.6	0.450	12.5
$\sigma_{\min}$ [pmol/mol]	2.03	6.06	0.157	12.3	0.380	11.0
$\sigma_{\max}$ [pmol/mol]	2.74	8.66	0.215	15.6	0.482	13.2

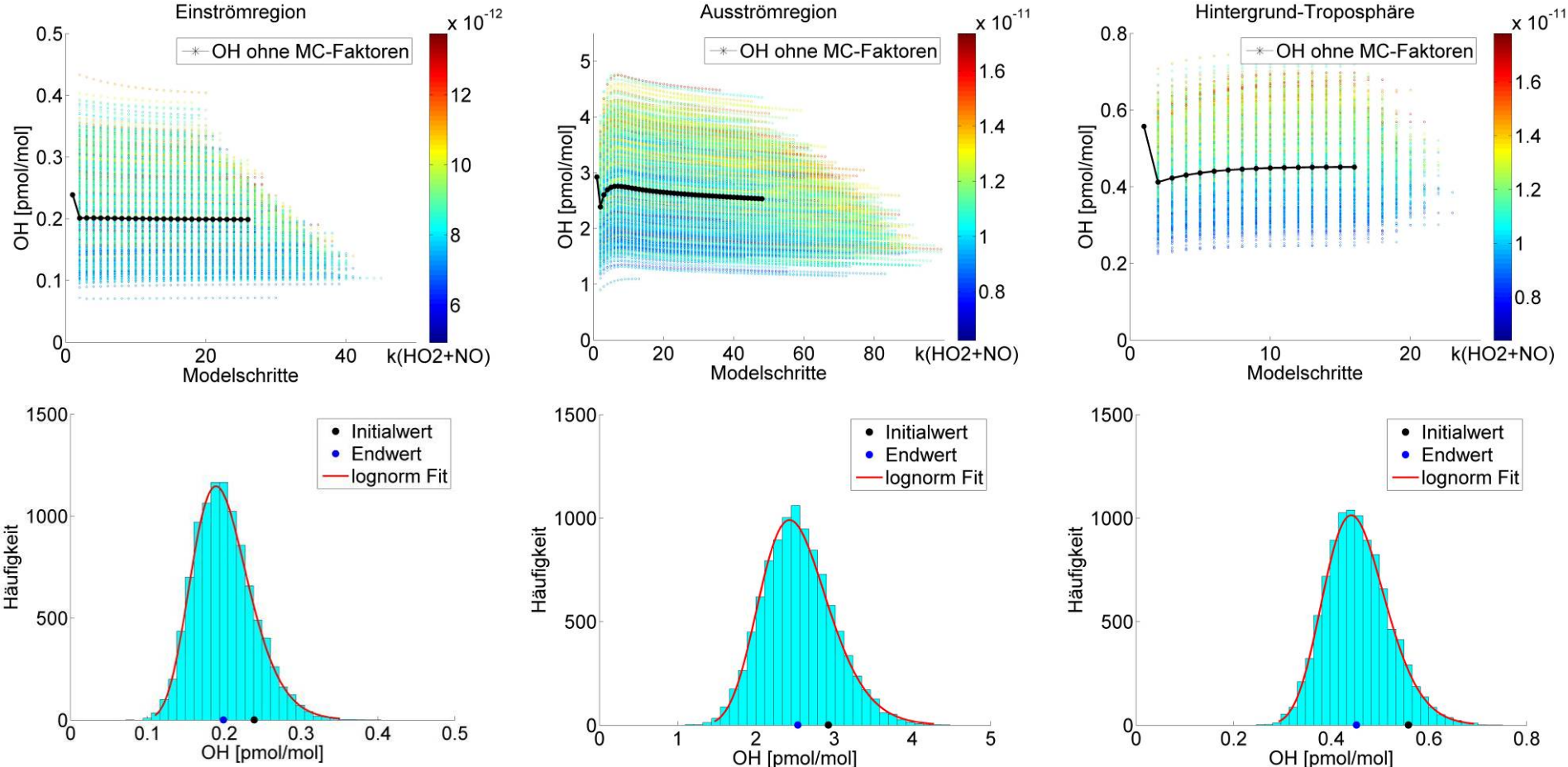


Abbildung 83: Ergebnisse der Monte Carlo-Simulationen: Die oberen Abbildungen zeigen die Entwicklung der OH-Mischungsverhältnisse im Modell. Die Kolorierung zeigt die starke Abhängigkeit der OH-Mischungsverhältnisse von der HO<sub>2</sub>-Konversionsgeschwindigkeit mit NO. Die unteren Abbildungen zeigen die Häufigkeit, mit der das stationäre Gleichgewicht im Modell innerhalb eines bestimmten OH-Mischungsverhältnissbereichs erreicht wurde. Der eingezeichnete Initial- und Endwert zeigt den Wert des initiierten OH und den Endwert der Modellberechnung ohne Monte Carlo-Faktoren.

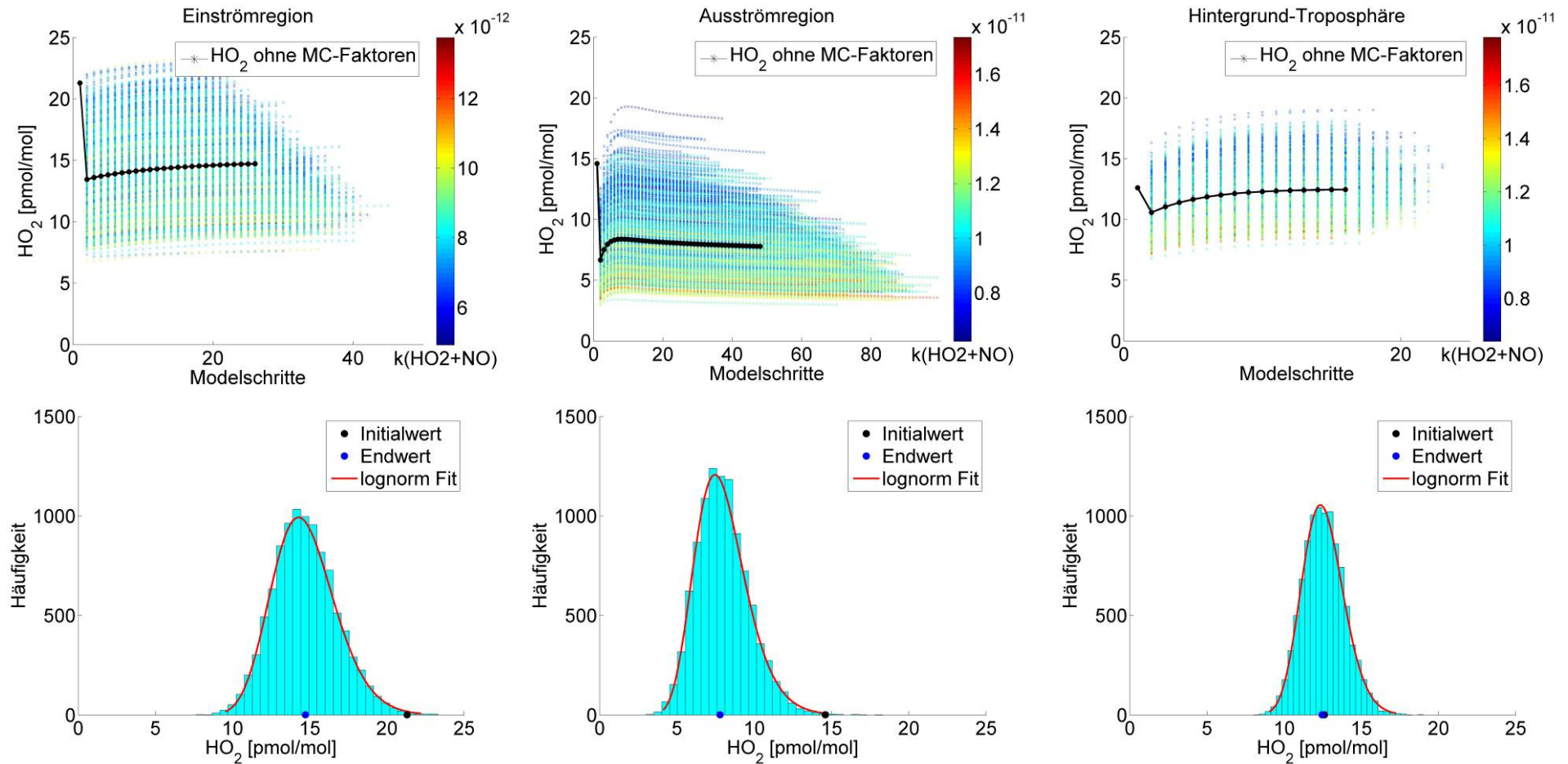


Abbildung 84: Ergebnisse der Monte Carlo-Simulationen: Die oberen Abbildungen zeigen die Entwicklung der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Modell. Die Kolorierung zeigt die starke Abhängigkeit der HO<sub>2</sub>- Mischungsverhältnisse von der HO<sub>2</sub>-Konversionsgeschwindigkeit mit NO. Die unteren Abbildungen zeigen die Häufigkeit, mit der das stationäre Gleichgewicht im Modell bei einem bestimmten HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissbereichs erreicht wurde. Der eingezeichnete Initial- und Endwert zeigt den Wert des initiierten HO<sub>2</sub> und den Endwert der Modellberechnung ohne Monte Carlo-Faktoren.

### 3.2.6. Zusammenfassung und Diskussion

#### HO<sub>x</sub>-Verteilung und Vergleich mit CAABA/MECCA-Berechnungen

Im Rahmen der HOOVER-Sommerkampagne wurden während eines Fluges drei Regime unterschiedlicher Luftmassen charakterisiert (Abb. 75, S. 93). Dabei handelte es sich um Luftmassen aus dem Einzugsgebiet, um Luftmassen aus der Ausströmregion eines konvektiven Systems sowie um Luftmassen der oberen Troposphäre, die nicht direkt von konvektivem Transport oder gealterten konvektiv transportierten Luftmassen beeinflusst waren (Hintergrundtroposphäre).

Die gemessenen vertikalen Verteilungen der Spurengase NO, CO, HCHO, CH<sub>3</sub>OOH (Abb. 80, S. 99) zeigen eine Einmischung von konvektiv transportierten Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre. Aufgrund von hohen NO-Mischungsverhältnissen (bis zu 1.4 nmol/mol) in der oberen Troposphäre ist die HO<sub>2</sub>-Konversion zu OH verstärkt (Ausströmregion: 0.73 pmol/mol/s, Hintergrund: 0.07 pmol/mol/s), sodass sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse (3.5 pmol/mol) beobachtet werden.

Das Modell reproduzierte die beobachteten HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse im Allgemeinen gut, wobei die OH-Mischungsverhältnisse im Mittel 2 % und die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Mittel um 10 % überschätzt wurden (Abb. 77, S. 94). Die Genauigkeit der Kalibration liegt bei 18 %, sodass die gemessenen und berechneten OH-Mischungsverhältnisse im Mittel nicht signifikant voneinander abweichen. Unter den Spurengaszusammensetzungen der Luftmassen in der Ausströmregion wurden die OH-Mischungsverhältnisse im Mittel um 14 % unterschätzt und die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Mittel mit 42 % stark überschätzt. Damit unterschätzt das Modell die Oxidationskapazität der Luftmassen in der Ausströmregion ebenso, wie die Oxidationskapazität in der planetaren Grenzschicht unterschätzt wird. Da Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht konvektiv in die obere Troposphäre transportiert wurden ist anzunehmen, dass das Modell die HO<sub>x</sub>-Produktion in beiden Fällen aus ähnlichen Quellen unterschätzt.

Außerhalb der planetaren Grenzschicht dominiert die HO<sub>x</sub>-Zyklisierung mit NO und CO das HO<sub>x</sub>-Budget. Dies bedeutet, dass die Reaktion von OH mit CO sowohl die wichtigste OH-Senke, als auch die wichtigste HO<sub>2</sub>-Quelle darstellt. Die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO bildet wiederum die wichtigste HO<sub>2</sub>-Senke und die dominierende OH-Quelle (Abb. 78 und 79, S. 95 f.).

Die Luftmassen der Ausströmregion zeichneten sich unter anderem durch ein besonders hohes NO-Mischungsverhältnis aus. Folglich ist der durch das Modell berechnete Anteil der OH-Produktion aus der HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO an der totalen OH-Produktion mit 77 % erhöht, während er unter den Hintergrundbedingungen lediglich 69 % der totalen OH-Produktion ausmacht. Reagieren in den Luftmassen der Hintergrundatmosphäre durchschnittlich 72 % der HO<sub>2</sub>-Radikale mit NO (unter Bildung von OH), so ist diese Reaktion in den Luftmassen der Ausströmregion mit einem Anteil von 93 % die absolut dominierende HO<sub>2</sub>-Senke (Tab. 30, S. 97).

Interessanterweise bildet das Modell unter der in der Ausströmregion beobachteten Spurengaszusammensetzung eine stark erhöhte OH-Verlustrate ab, die im Vergleich zu den direkt außerhalb der durch Konvektion beeinflussten Luftmassen um 489 % erhöht ist (entspricht einer Zunahme auf 589 % des ursprünglichen Wertes). Die OH-Reaktivität, die von der OH-Konzentration unabhängig ist, ist nur um 85 % erhöht. Die HO<sub>2</sub>-Verlustrate und die HO<sub>2</sub>-Reaktivität sind im Vergleich zwischen Ausströmregion und außerhalb der Ausströmregion

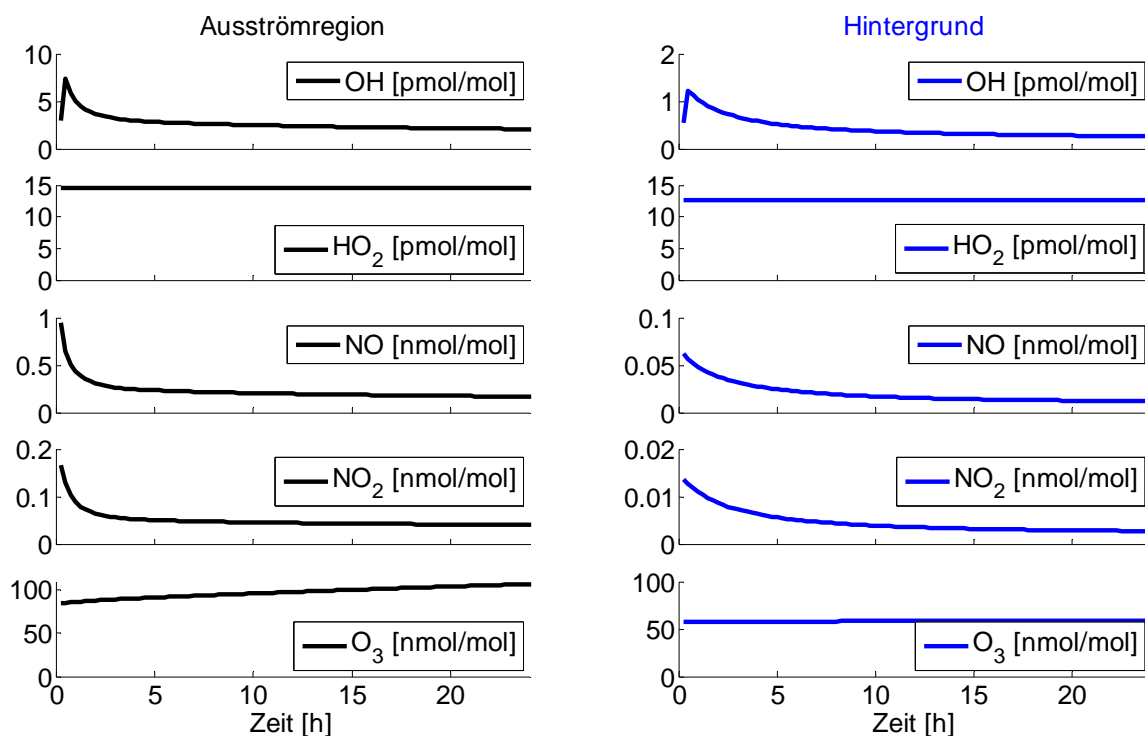


Abbildung 85: Modellberechnung des  $\text{NO}_2$ -Abbaus in der Ausströmregion und in der Hintergrund-Troposphäre.

um 426 % bzw. 430 % erhöht (Abb. 78 und 79, S. 95 f.). Wahrscheinlich wird die tatsächlich in den Luftmassen der Ausströmregion vorliegende Spurengaszusammensetzung nur unzureichend im Modell abgebildet, sodass nicht nur die OH- und  $\text{HO}_2$ -Quellen unterschätzt werden, sondern auch die OH-Reaktivität zu klein ist.

In den Luftmassen der Ausströmregion ist die Oxidationskapazität erhöht, da das  $\text{HO}_x$ -Gleichgewicht durch die erhöhten NO-Mischungsverhältnisse in Richtung der wesentlich reaktiveren OH-Radikale verschoben ist, die Summe der  $\text{HO}_x$ -Radikale aber kaum abnimmt. Die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer ist im Vergleich zur Hintergrundatmosphäre um einen Faktor 5.5 (Tab. 29, S. 95) verringert und beträgt 87 Minuten (unter der Annahme, dass kein  $\text{NO}_2$  aus NO nachgebildet wird). Weiterhin kann über die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer der Zeitraum abgeschätzt werden, in dem die Oxidationskapazität aufgrund der verstärkten  $\text{HO}_2$ -Konversion vergrößert ist.

Tabelle 34: Gezeigt sind die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer, die aus dem  $\text{NO}_2$ -Abbau zu  $\text{HNO}_3$  bestimmt wurden. Weiterhin ist die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer, die durch den mit CAABA berechneten  $\text{NO}_2$ -Abbau (Dauer des  $\text{NO}_2$ -Abbaus bis auf 30 % des Anfangswertes) bestimmt wurden, angegeben.

	Ausströmregion		Hintergrund	
	$\text{HNO}_3$	Modell	$\text{HNO}_3$	Modell
$\text{NO}_2$ -Lebensdauer	87	315	476	555

Abbildung 85 zeigt Modellberechnungen aus denen der  $\text{NO}_2$ -Verlust - unter der Annahme, dass  $\text{NO}_2$  aus NO nachgebildet wird - bestimmt werden konnte. Neben den gezeigten Spurengasen wurde die Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$  initialisiert und ebenso wie die  $\text{HO}_2$ -Konzentra-



tion konstant gehalten. Die Lebensdauer wurde als der Zeitraum definiert, in dem das NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältniss nicht unter 30 % des Ursprungswerts fällt. Tabelle 34 zeigt diese NO<sub>2</sub>-Lebensdauer (Modell) und im Vergleich dazu, die aus dem NO<sub>2</sub>-Abbau zu HNO<sub>3</sub> berechnete NO<sub>2</sub>-Lebensdauer, die keine NO<sub>2</sub>-Quelle aus der Oxidation des NO berücksichtigt.

Modellberechnungen zeigten sowohl für das OH- als auch für das HO<sub>2</sub>-Budget eine C-förmige Höhenverteilung, die hauptsächlich von der Zyklierung der HO<sub>x</sub>-Spezies mit NO bzw. CO gebildet wird. Unterhalb der oberen Troposphäre ist die Photolyse von Ozon mit der anschließenden Reaktion des O (<sup>1</sup>D) mit Wasser die wichtigste primäre OH-Quelle. In der oberen Troposphäre ist die Photolyse von Peroxiden die wichtigste primäre OH-Quelle. Die wichtigste primäre HO<sub>2</sub>-Quelle ist die Reaktion von CH<sub>3</sub>OO mit NO. Die HO<sub>2</sub>-Bildung durch eine Reaktion von CH<sub>3</sub>OO mit einem anderen CH<sub>3</sub>OO-Molekül kann vernachlässigt werden, da sie nicht signifikant zur HO<sub>2</sub>-Bildung beiträgt.

Die von der HO<sub>2</sub>-Konzentration unabhängige HO<sub>2</sub>-Reaktivität zeigt interessanterweise eine C-förmige vertikale Verteilung (Abb. 82, S. 101). Vor allem wegen der stark erhöhten NO-Konzentrationen ist die HO<sub>2</sub>-Reaktivität in der oberen Troposphäre (0.12 s<sup>-1</sup>) gut dreimal so groß wie die in der planetaren Grenzschicht (0.037 s<sup>-1</sup>). Die OH-Reaktivität zeigt eine Abnahme mit zunehmender Höhe und lediglich eine leichte Zunahme zwischen 10 km und 11 km Höhe (Abb. 81). Da der konvektive Luftmassentransport aus der planetaren Grenzschicht viele Spurengase in die obere Troposphäre transportiert, sollte auch die OH-Reaktivität eine C-förmige vertikale Verteilung zeigen. Sehr wahrscheinlich werden mögliche OH-Reaktionspartner im Modell nicht ausreichend abgebildet.

### Monte Carlo-Simulationen

Um abschätzen zu können, welchen Einfluss die Reaktionskinetik im Vergleich zur Messung und welchen Einfluss die Unsicherheit der Ratenkonstanten auf das berechnete OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis haben, wurden Monte Carlo-Simulationen durchgeführt. Dazu wurden drei Datensätze erstellt, die die Spurengaszusammensetzung sowie meteorologische Parameter der planetaren Grenzschicht, der Luftmassen in der Ausströmregion des konvektiven Systems und der Hintergrundatmosphäre enthielten.

Die Endergebnisse der MC-Simulationen zeigten eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse, aus der ein Mittelwert und eine Standardabweichung bestimmt wurden (Tab. 35). Diese Standardabweichung gibt die Genauigkeit des Modells an.

Tabelle 35: Mittelwerte der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse, die in den drei Gebieten gemessen ( $\mu_{\text{Messung}}$ ) bzw. mit dem Modell (inkl. MC-Faktoren) berechnet ( $\mu_{\text{MC}}$ , Medianwert der Verteilung) wurden. Die „Standardabweichungen“ zu  $\mu_{\text{MC}}$  geben die Grenzen an, die bei 11.7 % und 68.3 % der  $\mu_{\text{MC}}$ -Werte liegen.

	Ausströmregion		Einströmregion		Hintergrund		
$\mu_{\text{Messung}}$ [pmol/mol]	2.92	± 0.29	0.239	± 0.13	0.558	± 0.14	OH
$\mu_{\text{MC}}$ [pmol/mol]	2.52	-0.49/+0.18	0.197	-0.40/+0.18	0.450	-0.07/+0.03	
$\mu_{\text{Messung}}$ [pmol/mol]	14.6	± 3.3	21.3	± 3.1	12.6	± 1.0	HO <sub>2</sub>
$\mu_{\text{MC}}$ [pmol/mol]	7.85	-1.8/+0.8	14.6	-2.3/+1.0	12.5	-1.5/+0.8	

Die Mittelwerte (aus den MC-Berechnungen) wurden mit den gemittelten OH- und HO<sub>2</sub>-Messungen verglichen, mit denen das Modell initialisiert wurde. Mit Ausnahme des HO<sub>2</sub>-MC-Mittelwerts unter den Bedingungen in den Luftmassen des Hintergrunds wurden alle OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse durch das Modell deutlich unterschätzt (Tab. 35). Die

gemessenen Mischungsverhältnisse liegen außerhalb der für die Modellläufe bestimmten  $1\sigma$ -Unsicherheiten (Tab. 37).

Der Zeitraum über den die gemessenen Spurengasmischungsverhältnisse zum Erstellen der drei Datensätze gemittelt wurden, beträgt zwischen 400 und 740 Sekunden. Dadurch ergibt sich eine große zeitliche und räumliche Mittelung, da der Learjet ca. 200 m/s zurücklegt.

Der Vergleich zwischen Messung und Modell auf einer 60 s-Zeitbasis zeigt eine wesentlich bessere Übereinstimmung von Modellberechnung und Messung. Es ist daher anzunehmen, dass nicht-lineare Chemie zu der deutlichen Unterschätzung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse durch das Modell führt. Zudem zeigten MC-Simulationen, die mit einem Datensatz durchgeführt wurden, der über 60 s Zeitintervalle gebildete Mittelwerte enthielt, mit den Messungen vergleichbare Modellergebnisse (Abb. 59, S. 70).

Eine ähnliche Problematik könnte globale 3D-Modelle beeinträchtigen, weil diese mittlere Spurengaszusammensetzungen in großen Gitterräumen annehmen und zur Initialisierung ihres chemischen Mechanismus nutzen.

Tabelle 36: Gezeigt ist das Verhältnis von Modellberechnung zu Messung			
	Ausströmregion	Einströmregion	Hintergrund
OH-Verhältnis	-14 %	-18 %	- 19 %
HO <sub>2</sub> -Verhältnis	-46 %	-31 %	- 1 %

### Vergleich der beobachteten vertikalen HO<sub>x</sub>-Verteilung mit Messungen der TRACE-P-Kampagne

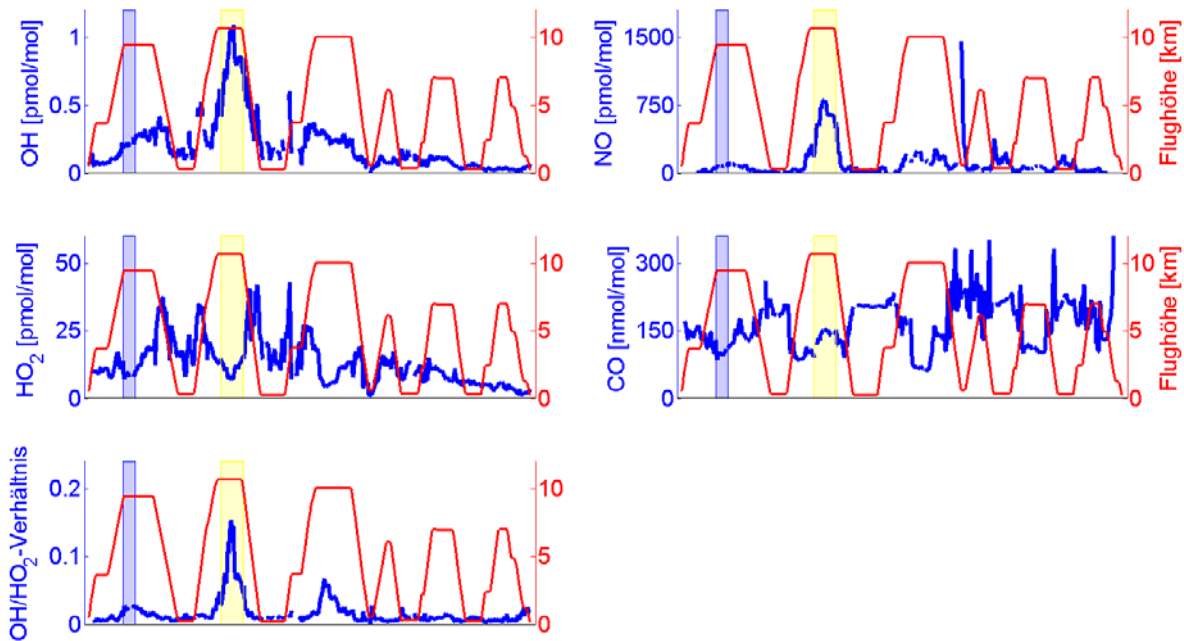


Abbildung 86: Gezeigt sind die Zeitreihen einiger während der TRACE-P-Kampagne beobachteter Mischungsverhältnisse (Flug 15). Farblich gekennzeichnet sind die Zeitperioden in denen die Luftmassen in der Ausströmregion eines konvektiven Elements (gelb) und die Hintergrundatmosphäre (blau) durchflogen wurden.

Ein Flug der HOOVER 2-Kampagne führte zu einem konvektiven Element über Südostdeutschland. Während des Flugs konnten die Spurengaszusammensetzungen von Luftmassen der Ausströmregion und des Einzugesbiets des konvektiven Elements aber auch der konvektiv nicht beeinflussten Hintergrundatmosphäre (obere Troposphäre) bestimmt werden.

Während der NASA-geführten TRACE-P-Kampagne [Jacob *et al.*, 2003] konnten ebenfalls direkt konvektiv beeinflusste und im Vergleich dazu nicht von Konvektion beeinflusste Luftmassen charakterisiert werden (Abb. 86). TRACE-P fand im Frühjahr in den mittleren Breiten über Ostasien und dem Pazifik statt. Die hier gezeigten Messungen wurden während Flug 15 über dem Pazifik (23° - 37° N, 124° - 140° W) durchgeführt. Die Charakterisierung der Luftmassen fand anhand der NO- und CO-Mischungsverhältnisse statt. Erhöhte NO- und CO-Mischungsverhältnisse wurden konvektiv beeinflussten Luftmassen (gelb hinterlegt in Abb. 86) und vor allem niedrige CO-Mischungsverhältnisse wurden konvektiv unbeeinflussten Luftmassen (blau hinterlegt) zugeordnet.

In den konvektiv beeinflussten Luftmassen wurden neben erhöhten NO- und CO-Mischungsverhältnissen ebenfalls erhöhte OH-Mischungsverhältnisse gefunden (Tab. 37). Im Vergleich wurden bei HOOVER wesentlich stärker - absolut und relativ - erhöhte OH-Mischungsverhältnisse beobachtet. Das HO<sub>x</sub>-Gleichgewicht ist in beiden Fällen in Richtung des OH verschoben, wobei in den Luftmassen der Ausströmregion über Europa eine stärkere Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des OH gefunden wird. Ursächlich sind höhere NO-Mischungsverhältnisse über Europa (Median in der Ausströmregion: 950 pmol/mol), die zu einer stärkeren HO<sub>2</sub>-Konversion als über dem Pazifik (NO in Ausströmgebiet: 639 pmol/mol)

führen. Die CO-Mischungsverhältnisse sind über Europa (120 nmol/mol) etwas niedriger als über dem Pazifik (142 nmol/mol).

Tabelle 37: Gezeigt ist ein Vergleich der während HOOVER 2 und TRACE-P gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse.  $\mu$  gibt den Medianwert der Messung,  $\mu(\Xi X)$  gibt die Summe der Medianwerte an. In Prozent ist die relative Veränderung angegeben, wobei die im Hintergrund gemessenen Spurengasmischungsverhältnisse als Referenz dienen.

	$\mu(\Xi \text{HO}_x)$ [pmol/mol]	$\mu(\text{OH}/\text{HO}_2\text{-Verhältnis})$	$\mu(\text{OH})$ [pmol/mol]	$\mu(\text{HO}_2)$ [pmol/mol]	Kampagne
Ausströmregion	17.5	0.2	2.92	14.6	HOOVER
Hintergrund	13.2 +33 %	0.04 +400 %	0.56 +421 %	12.6 +16 %	
Ausströmregion	12.0	0.07	0.83	11.1	TRACE-P
Hintergrund	9.0 +33 %	0.02 +250 %	0.21 +295 %	8.80 +26 %	

Über dem Pazifik sind die Mischungsverhältnisse einiger HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen in der konvektiv nicht beeinflussten Troposphäre entweder vergleichbar (HCHO) oder deutlich niedriger (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCHO) als in der Hintergrundatmosphäre über Ostdeutschland (Tab. 38). Da die Photolysefrequenzen zum Zeitpunkt des Flugs über Europa größer waren als die über dem Pazifik, sind die drei betrachteten primären HO<sub>x</sub>-Quellen über Europa stärker, wobei vor allem die Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu einer signifikant größeren OH-Produktion führt (Tab. 39). Die Oxidationskapazität ist in der Ausströmregion über Ostdeutschland stärker erhöht als über dem Pazifik. Die Ursache ist eine stärkere HO<sub>2</sub>-Zyklisierung in den kontinental geprägten Luftmassen.

Tabelle 38: Gemessene HO<sub>x</sub>-Vorläufersubstanzen in der Hintergrundatmosphäre während HOOVER 2 und TRACE-P.

	O <sub>3</sub> [nmol/mol]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [pmol/mol]	HCHO [pmol/mol]	H <sub>2</sub> O [μmol/mol]	J(O <sup>1</sup> D) [s <sup>-1</sup> ]
HOOVER	57	455	72	241	4.1 · 10 <sup>-5</sup>
TRACE-P	80	211	85	154	3.5 · 10 <sup>-5</sup>

Tabelle 39: OH- und HO<sub>2</sub>-Produktionsraten aus verschiedenen Quellen.

	O( <sup>1</sup> D) [pmol/mol/s]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [pmol/mol/s]	HCHO [pmol/mol/s]
HOOVER	0.0063	0.0105	0.0044
TRACE-P	0.0056	0.0036	0.0039

### 3.3. DOMINO-Messkampagne

#### 3.3.1. Wissenschaftliche Fragestellung

Ziel der Kampagne war es, den Tageszyklus der Oxidationskapazität innerhalb der planetaren Grenzschicht in Bodennähe zu beobachten. Der wichtigste Vertreter der troposphärischen Oxidationskapazität ist tagsüber das OH-Radikal, welches im Gleichgewicht mit HO<sub>2</sub>-Radikalen vorliegt. Daher wurden neben den OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen die Mischungsverhältnisse weiterer Spurengase charakterisiert, um die für das HO<sub>x</sub>-Budget wichtigen Bildungs- und Verlustprozesse zu untersuchen.

Ergänzend wurde eine OH-Reaktivitätsmessung durchgeführt, aus der die totale OH-Verlustrate - unabhängig von den Einzelreaktivitäten - berechnet werden kann. Im photostationären Gleichgewicht entspricht die totale OH-Verlustrate der totalen OH-Bildungsrate, sodass ein Vergleich zu den berechneten OH/HO<sub>2</sub>-Bildungs- und -Verlustraten aus den bekannten Quellen möglich wird.

#### 3.3.2. Rahmenbedingungen

Der Messort liegt etwa 600 m Luftlinie von der Küste entfernt in einem Pinienwald (Abb. 87). Die Bäume stehen unregelmäßig verteilt auf sandigem Untergrund. In der direkten Umgebung des Messplatzes befinden sich wenige Gebäude und eine kaum befahrene Straße. Die Messung fand auf einer Stahlstruktur (frei stehendes Baugerüst) in 10 m Höhe über dem Erdboden statt. Die Wipfelhöhe der umstehenden Pinien beträgt circa 5 m.

Die nähere und fernere Umgebung des Messstandorts wurde anhand von Berechnungen der Luftmassenherkunft (Rückwärtstrajektorien) in vier Sektoren unterteilt (Abb. 88). Nordwestlich (Sektor A) des Standortes in 30 km Entfernung liegt die Stadt Huelva (Stadtzentrum).

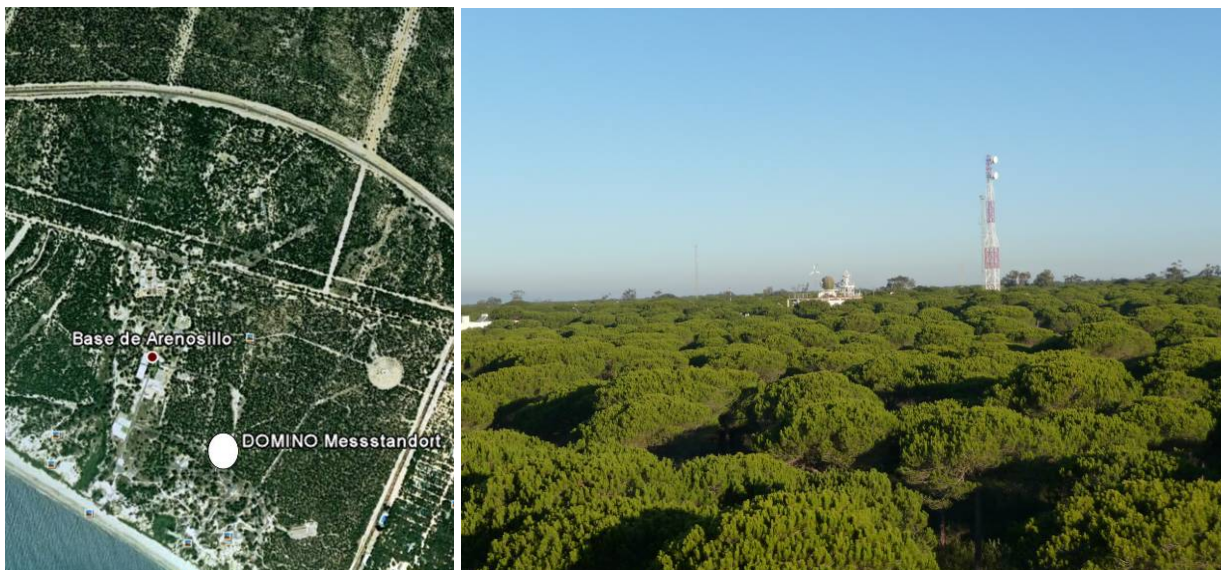


Abbildung 87: Links zeigt ein Satellitenbild (google earth) den Messstandort inmitten des Waldes. Benachbart liegt das Meer (südwestlich) und eine kaum befahrene Straße (nördlich). Die rechte Aufnahme zeigt den Blick von der obersten Plattform der Messstruktur über den Wald.

Der Industriestandort Huelva ist durch Ölraffinerien geprägt. Sektor B unterliegt weder dem direkten Einfluss der Emissionen von Huelva noch der von Sevilla und wurde als kontinental geprägt eingestuft. Sektor C ist landschaftlich sowohl durch die urbane Struktur des 90 km entfernten Sevilla (Stadtkern), als auch von dem zwischen Sevilla und dem Messstandort gelegenen Pinien- und Eukalyptuswald charakterisiert. Der von West-Nord-West bis Süd-West gelegene Sektor D umfasst einen Teil des an den Messstandort angrenzenden Meeres. Die Landschaft des verbleibenden Südsektors (zwischen Sektor C und D gelegen) wurde nicht charakterisiert, da keine Luftmassen aus diesem Bereich zum Messstandort transportiert wurden.

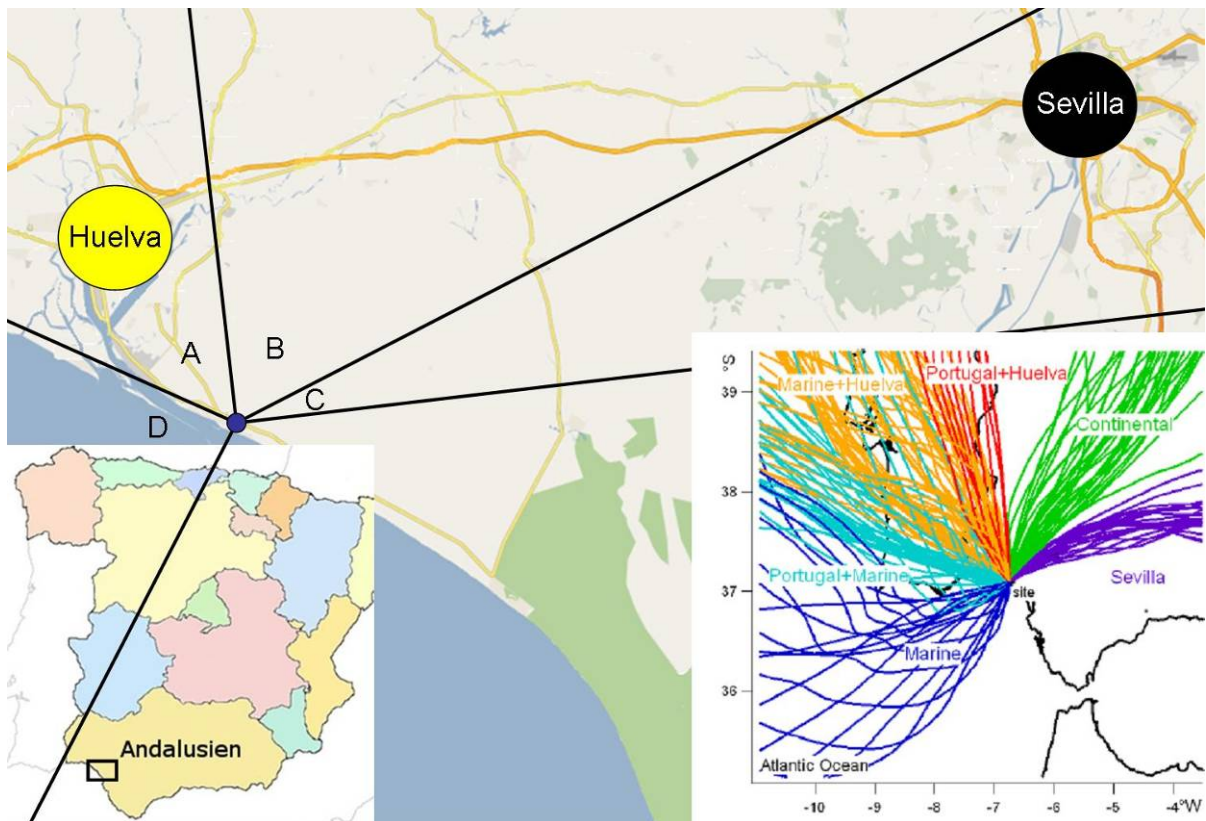


Abbildung 88: Während der Messungen in El Arenosillo wurde die Zusammensetzung von Windmassen charakterisiert, die durch ihre Herkunft verschiedenste Spurengase aus den sektortypischen Quellen enthielten. Der Messort liegt im Zentrum der vier Sektoren (Karte von google.de), die anhand von Trajektorien unterteilt wurden (Trajektorien von J. Diesch, MPIC). Huelva liegt ca. 30 km und Sevilla ca. 90 km Luftlinie vom Messort entfernt.

Es ergibt sich damit die folgende Klassifizierung der Luftmassen nach Transportrichtung:

- Huelva (ca. 30 km entfernt) geprägt durch Ölraffinerien (Sektor A),  
Sektor A kann möglicherweise unterteilt werden in:
  - Huelva + maritim
  - Huelva + kontinental (Portugal)
- kontinental (B)
- urbane Strukturen Sevillas (ca. 90 km entfernt) und Nationalpark (C).
- maritim geprägt (D).

Der langjährige Mittelwert der Windrichtung im Messzeitraum von November bis Dezember (in den Jahren 1994-2007) zeigt, dass vor allem Wind aus nordöstlichen Richtungen (Sevilla) vorherrscht (Abb. 89, links). Tatsächlich wurden während des Kampagnenzeitraums hauptsächlich Windrichtungen aus nördlichen bis westlichen Richtungen beobachtet (Abb. 89, rechts); nur wenige der herantransportierten Luftmassen kamen aus Richtung Sevilla.

Seltener kam der Wind aus Richtung Meer. Abbildung 90 zeigt deutlich, dass der Himmel bedeckt war, wenn der Wind aus Sektor D wehte (siehe Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$ ) und es mitunter zu Niederschlag kam. Daher war die hauptsächlich photolytisch induzierte Oxidationskapazität, die in diesen Zeiträumen beobachtet werden konnte, schon durch die reduzierten Photolysefrequenzen herabgesetzt.

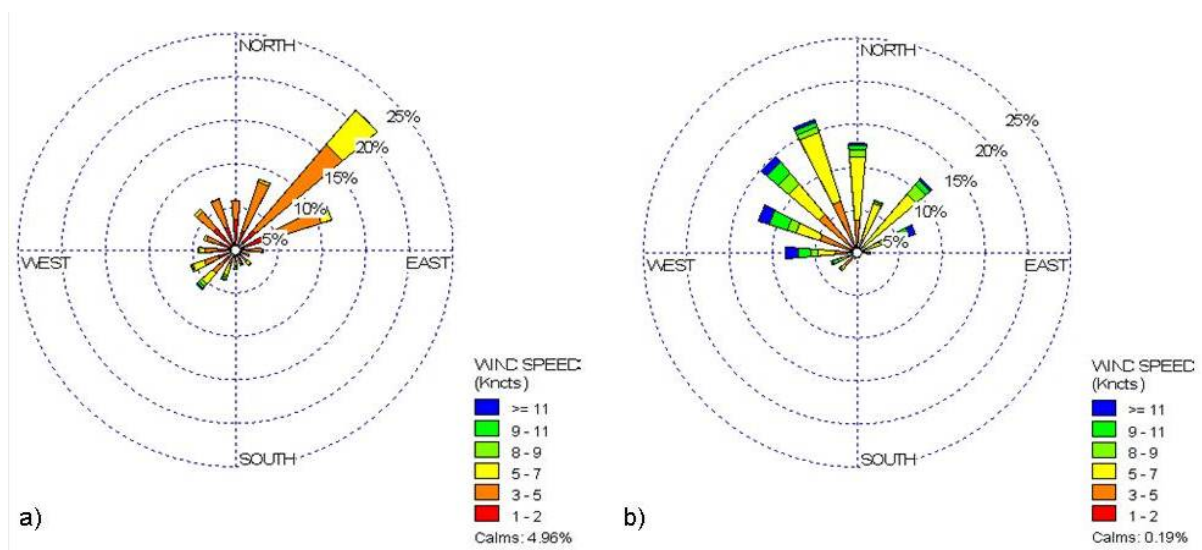


Abbildung 89: Die Abbildungen zeigen die Häufigkeitsverteilung für Windrichtung und Windstärke (bereitgestellt von Adame Cornero, INTA). Unter a) sind Mittelwerte der Monate November/Dezember 1994-2007 gezeigt. b) zeigt die Häufigkeit der tatsächlich während der DOMINO-Kampagne 2008 gemessenen Mittelwerte von Windrichtung und Windgeschwindigkeit.

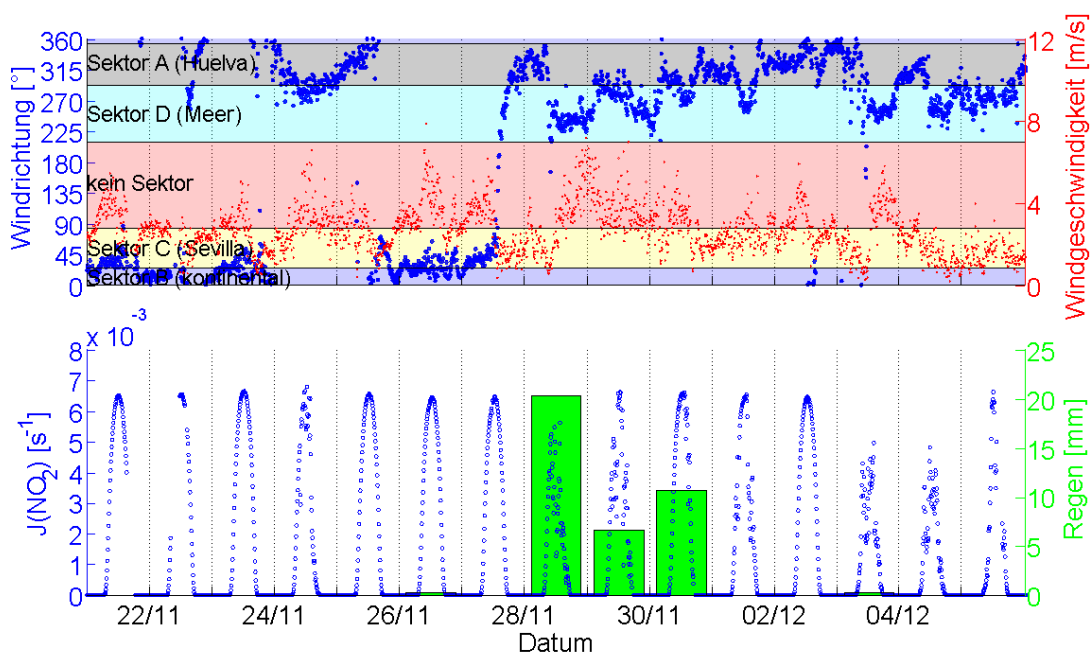


Abbildung 90: Korrespondierend zu Windrichtungen aus Sektor D traten bewölkte Tage auf (niedrige Photolysefrequenzen) und es fiel an 3 Tagen Niederschlag (meteorologische Daten von MoLa<sup>57</sup>).

<sup>57</sup> MoLa: Mobiles Laboratorium, Partikelchemie, MPI für Chemie



### 3.3.3. Instrumentierung

Eine umfangreiche Zusammenstellung unterschiedlicher Messinstrumente wurde in Spanien installiert, die es ermöglichten, die Oxidationskapazität der Luftmassen zu charakterisieren. Eine Auflistung der gemessenen Spezies, der Messmethode, der Genauigkeit und der jeweiligen Präzision inklusive Zeitauflösung ist in Tabelle 40 zusammengefasst.

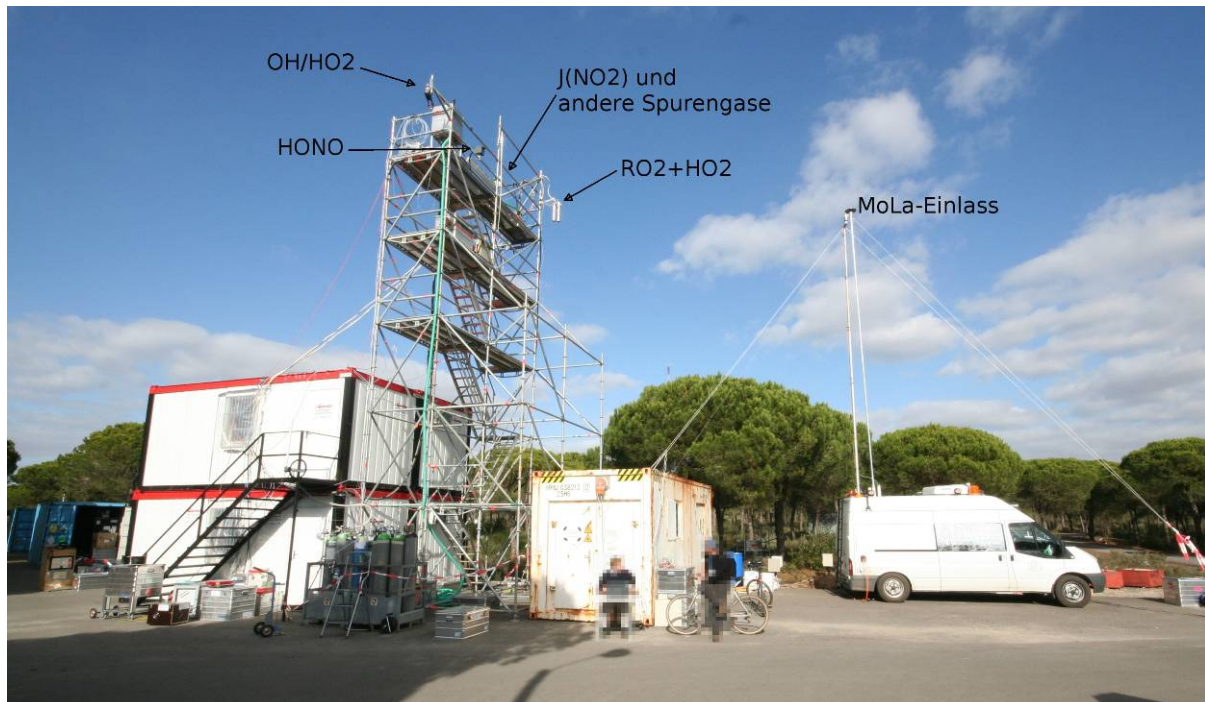


Abbildung 91: Anordnung der einzelnen Messinstrumente und der Ansaugleitungen am Messstandort der DOMINO-Kampagne.

## Feldkampagnen

Tabelle 40: Übersicht der gemessenen Spezies in der Gasphase, der Messmethodik sowie der Präzision, Genauigkeit und Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der integrierten Zeit. Die Einheiten der Kopfzeile gelten, wenn keine andere Einheit angegeben ist.

Spezies	Technik	Präzision [pmol/mol]	Genauigkeit [%]	Nachweis- grenze [pmol/mol]	Zeitauf- lösung [s]	PI	Institut
OH	LIF	0.034	18	0.037	60	Regelin	MPI Chemie
HO <sub>2</sub>	LIF	0.23	18	0.29	60	Regelin	MPI Chemie
OH-Reaktivität	PTR-MS	Gesamtunsicherheit [%]	20	3.5 s <sup>-1</sup>	12	Sinha	MPI Chemie
RO <sub>2</sub> (+HO <sub>2</sub> )	PeRCA <sup>58</sup>	Gesamtunsicherheit [%]	30 <sup>59</sup> 60	1-3	60	Andrés Hernández	Uni Bremen
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DEF	angefragt	k. A.	k. A.	k. A.	Bozem	MPI Chemie
O <sub>3</sub>	Spektroskopie	k. A.	k. A.	<1000.	60	Diesch	MPI Partikelchemie
HCHO	Laser-Spektrometrie	angefragt	k. A.	k. A.	k. A.	Bozem	MPI Chemie
NO	Chemolumineszenz	6.04	5	k. A.	1	Hosaynali Beygi	MPI Chemie
NO <sub>2</sub>	Chemolumineszenz	8.29	8		1	Hosaynali Beygi	MPI Chemie
NO <sub>3</sub>	Cavity-Ring-Down	2	14	2	5	Crowley	MPI Chemie
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Thermodissoziations- Cavity-Ring-Down	2	15	2	5s	Thieser	MPI Chemie
VOC	GC-MS	k. A.	k. A.	100	2400	Wei	MPI Chemie
HONO	LOPAP <sup>60</sup>	k. A.	12	1 - 2	300	Sörgel	Uni Bayreuth
PAN	GC-ECD <sup>61</sup>	k. A.	k. A.	10	180	k. A.	
Radon	k. A.	2.28 [Bq/m <sup>3</sup> ]	k. A.	k. A.	3600	Custer/Williams	MPI Chemie
J(NO <sub>2</sub> )	Filtterradiometer	k. A.	k. A.	k. A.	1	Bozem	MPI Chemie
met. Parameter	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	Diesch	MPI Partikelchemie

<sup>58</sup> engl.: **PERoxy Radical Chemical Amplification**

<sup>59</sup> der erste Wert bezieht sich auf 0 – 50 % relative Luftfeuchte, der zweite Wert bezieht sich auf größere relative Luftfeuchten

<sup>60</sup> engl.: **LOng Path Absorption Photometer**

<sup>61</sup> engl.: **Gas Chromatography-Electron Capturing Detector**

### 3.3.4. HO<sub>x</sub>-Messungen

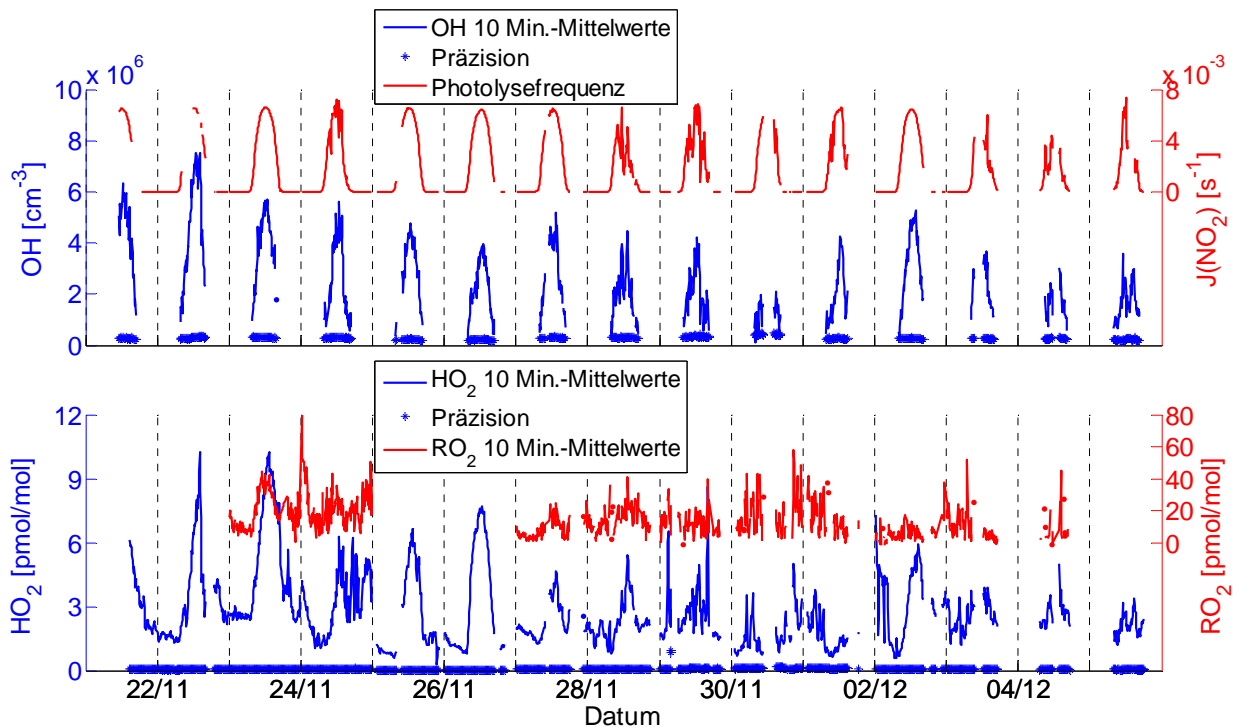


Abbildung 92: Übersicht der OH- und HO<sub>2</sub>-Messergebnisse. Den OH-Konzentrationen ist die einzige direkt gemessene Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$  zur Seite gestellt, da Photolyse von OH-Vorläufern die primäre OH-Quelle ist. Die HO<sub>2</sub>-Beobachtung ist zusammen mit der RO<sub>2</sub>-Messung gezeigt, da RO<sub>2</sub>-Radikale eine HO<sub>2</sub>-Quelle sein können.

Kontinuierliche HO<sub>x</sub>-Messungen wurden während des gesamten Intensivzeitraums der Kampagne durchgeführt. In Abbildung 92 sind die „Tages“-OH-Messungen und die HO<sub>2</sub>-Messungen gezeigt. Die „Nacht“-OH-Beobachtungen werden in Kapitel 3.3.7 gesondert diskutiert. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von OH sind die Tagesgänge der OH-Mischungsverhältnisse nicht glatt, sondern zeigen eine Struktur, die auf Variationen in den OH-Quellen und -Senken (durch Konzentrationsänderungen anderer Spurengase) hinweist [Williams *et al.*, 2000]. Während mancher wolkenfreier Tage - zu identifizieren an der aufgetragenen gemessenen Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$  - konnten Tageszyklen von HO<sub>2</sub> beobachtet werden, die kaum Störungen der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse im Tagesgang zeigten (23.11., 26.11.). An anderen wolkenfreien Tagen wurden auch in den HO<sub>2</sub>-Tagesgängen Strukturen beobachtet, die auf sich verändernde HO<sub>2</sub>-Reaktivitäten hindeuten (z. B. 02.12.).

Neben wolkenfreien Tagen wurden - insbesondere bei Wind aus Sektor D - Wolken über die Messstelle getrieben und es kam mitunter zu Niederschlag (z. B. 28./29./30.11.). Während dieser Zeit wurden vergleichsweise kleine OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse mit einer großen Variabilität beobachtet.

### 3.3.5. Einfluss gemessener Spurengase auf die OH/HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse

Die primären OH- und HO<sub>2</sub>-Bildungsraten und Verlustraten hängen von einer Vielzahl unterschiedlicher Spurengasmischungsverhältnis und Photolysefrequenzen ab. Die HO<sub>x</sub>-Zyklisierung ist durch die Reaktionen mit NO und CO dominiert und wird von Ozon und VOCs (Rezyklisierung) beeinflusst. In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit der HO<sub>x</sub>-Bildungsraten von den Spurengasmischungsverhältnissen und der Photolyse näher betrachtet.

Abbildung 93 zeigt die OH-, HO<sub>2</sub>- und Photolysefrequenzmessung nicht als Zeitreihe, sondern als Tagesgang. Die gezeigten 30 Minuten-Mittelwerte der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen weisen jeweils ein Maximum auf, welche nicht exakt mit dem höchsten Sonnenstand und den damit verbundenen höchsten Photolysefrequenzen zusammenfallen. Der aufgetragene NO-Tagesgang zeigt, dass die NO-Mischungsverhältnisse einmal am Morgen und ein weiteres Mal um die Mittagszeit (UTC) stark abnehmen. Daher wird HO<sub>2</sub> vor 12 Uhr durch die schnelle Konversion mit NO verstärkt in OH überführt und dadurch unterdrückt. Zwischen 10 Uhr und 11 Uhr werden durchschnittlich  $1.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  HO<sub>2</sub>-Moleküle in OH überführt, wohingegen die Konversionsrate zwischen 13 und 14 Uhr auf  $1.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  gesunken ist. Die Konversionsrate sinkt - obwohl die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse von im Mittel 3 pmol/mol (10 - 11 Uhr) auf 5 pmol/mol (13 - 14 Uhr) steigen - aufgrund der gesunkenen NO-Mischungsverhältnisse deutlich. Nach 12 Uhr zeigt das HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis ein breites Maximum, das bis ca. 14 Uhr andauert.

Trotz der hohen HO<sub>2</sub>-Konversionsrate vor 12 Uhr ist das Maximum der OH-Mischungsverhältnisse ebenfalls nach 12 Uhr verschoben. Da die Konversion von HO<sub>2</sub> zu OH die HO<sub>x</sub>-Summe erst einmal nicht quantitativ aber sehr wohl qualitativ ändert, ist die Reaktivität des HO<sub>x</sub> unter hohen NO-Mischungsverhältnissen sehr viel höher, sodass ein größerer HO<sub>x</sub>-Anteil abreagiert.

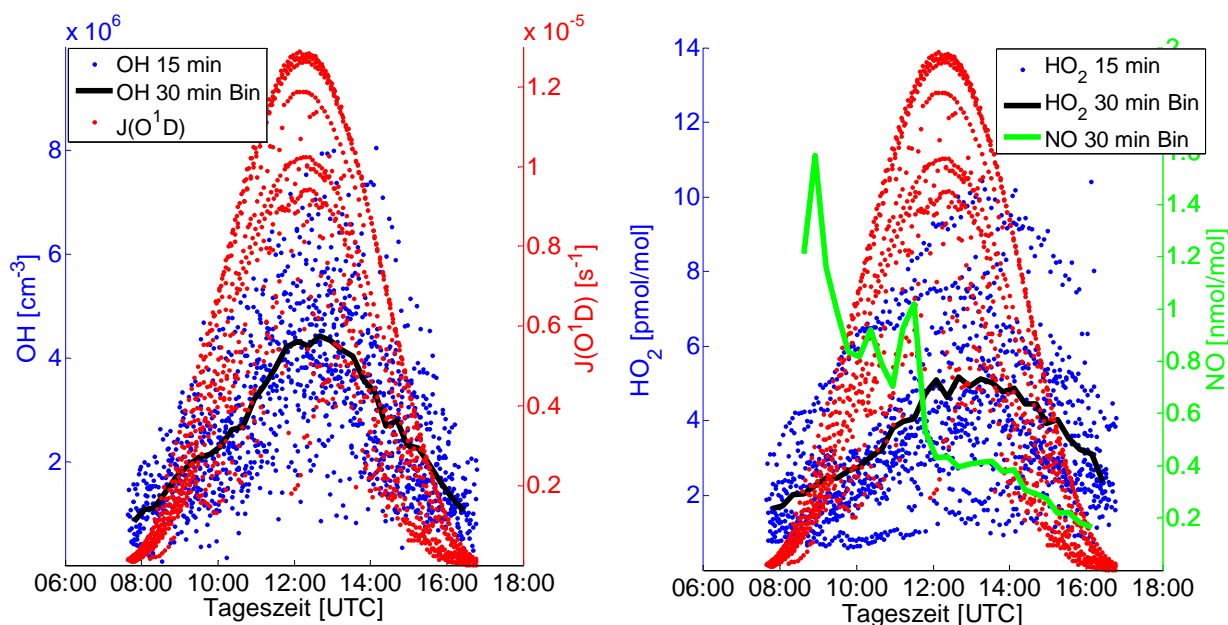


Abbildung 93: Tagesgänge der OH-, HO<sub>2</sub>-, NO- und Photolysefrequenzmessungen. Die 30 Minuten-Mittelwerte zeigen ein Maximum, das nicht mit den höchsten Photolysefrequenzen zusammenfällt.

Eine wichtige OH-Senke, die nicht in eine HO<sub>x</sub>-Zyklisierung führt, kann in der planetaren Grenzschicht die Reaktion mit NO<sub>2</sub> sein. NO<sub>2</sub> (nicht gemessen) steht im schnellen Gleichgewicht mit NO (gemessen), das vor allem von der Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$  und den Spurengasen Ozon, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> abhängt. Das Gleichgewicht kann sich innerhalb weniger Minuten [Leighton, 1961] einstellen. Da keine lokale NO<sub>x</sub>-Quelle beobachtet wurde, muss davon ausgegangen werden, dass vor 12 Uhr - parallel zur starken HO<sub>2</sub>-Konversion mit NO - ebenfalls eine größere OH-Reaktivität durch höhere NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in den Luftmassen vorhanden war. Deshalb kann das gesamte HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnis aufgrund des hohen NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisses vor 12 Uhr verringert und das OH- sowie HO<sub>2</sub>-Maximum auf einen späteren Zeitpunkt verschoben sein.

Die Aussage, dass trotz der großen OH-Produktion keine höhere OH-Konzentration zu beobachten ist, wird von der Auftragung der gemessenen OH-Konzentration als Funktion der OH-Produktionsrate (Abb. 94) unterstützt. In der Abbildung ist eine deutliche Abhängigkeit der OH-Produktionsrate von dem NO-Mischungsverhältnis zu erkennen. Es wurden drei NO-Regime unterschieden, deren NO-Konzentrationsbereiche in Abbildung 94 angegeben sind. Innerhalb eines Regimes gilt generell, dass mehr OH beobachtet werden kann, wenn die OH-Produktionsrate steigt. Je höher aber das NO-Mischungsverhältnis ist, desto größer ist die mittlere OH-Bildungsrate und desto geringer ist die Steigung der OH-Konzentration als Funktion der Produktionsrate.

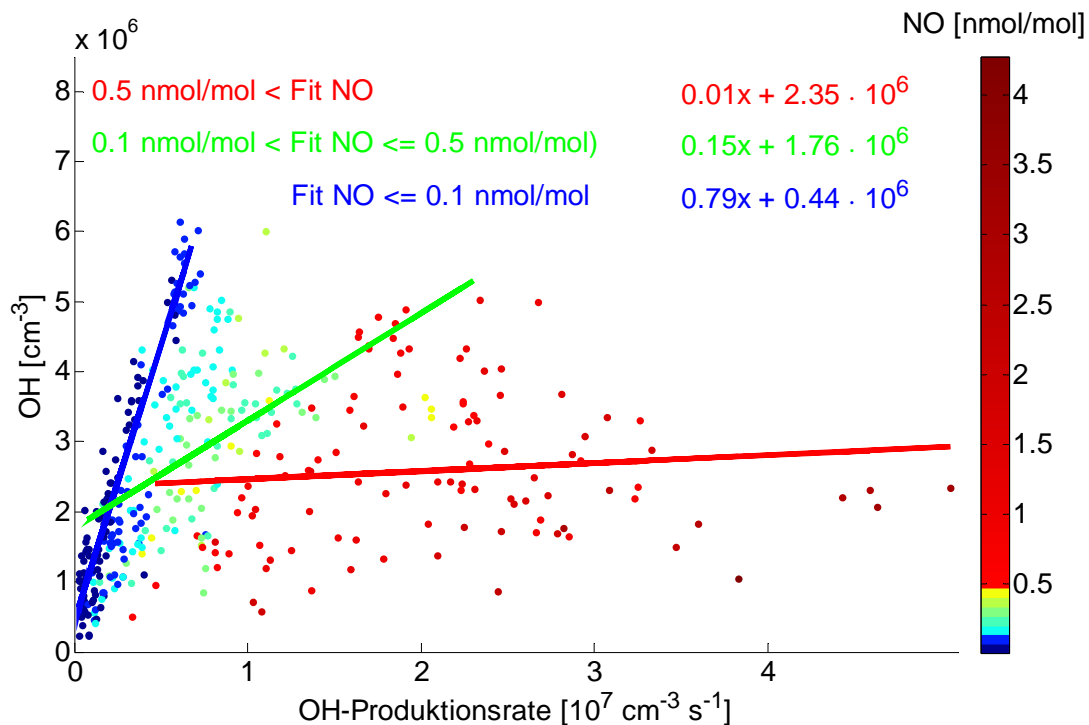


Abbildung 94: Mit zunehmenden NO-Mischungsverhältnissen nimmt die Steigung der OH-Konzentration über der OH-Produktionsrate ab, da neben der Produktion auch der OH-Verlust größer wird.

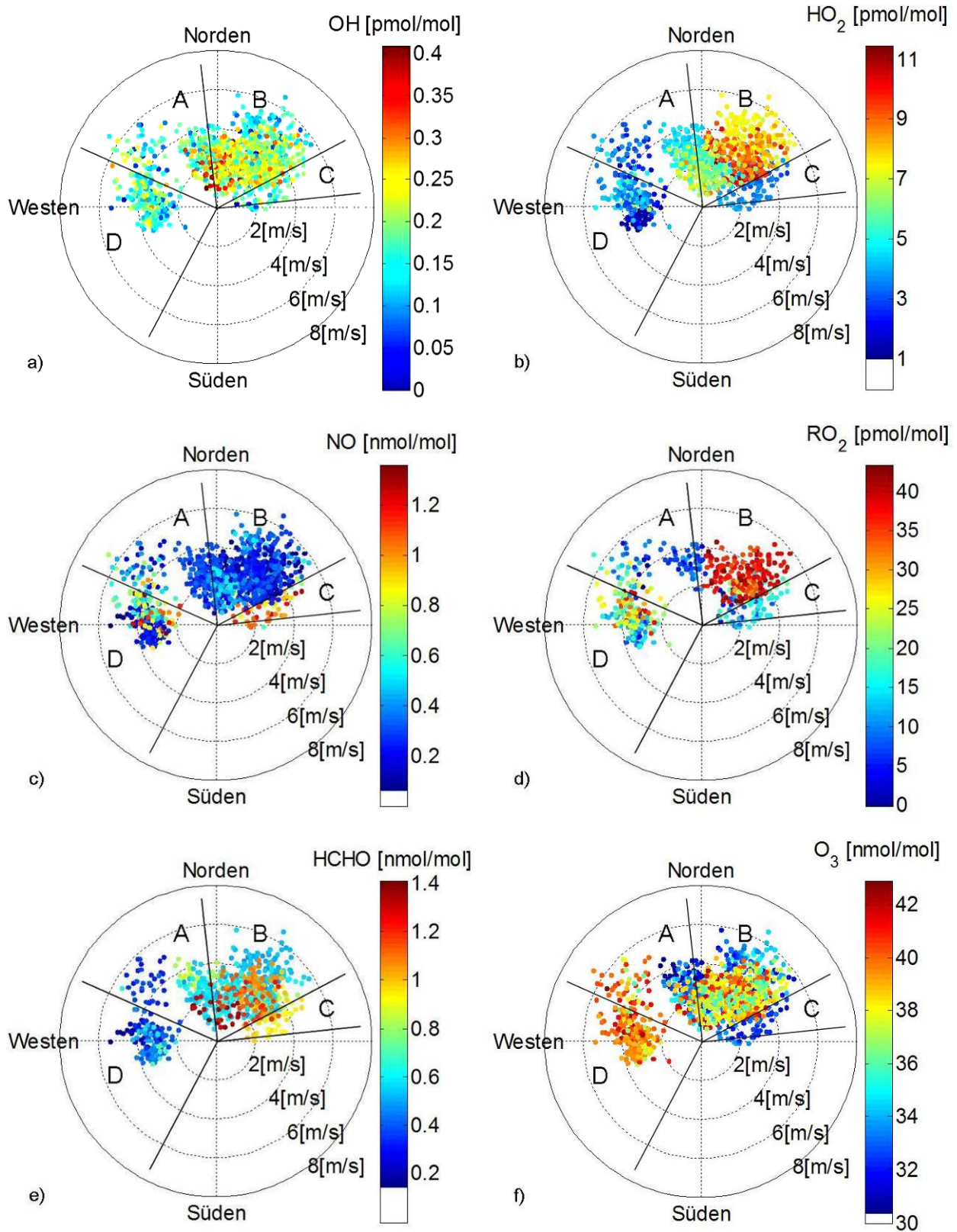


Abbildung 95: Gezeigt sind die während Zeitperioden hoher Strahlungsintensität ( $J(O^1D) > 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) aufgenommenen Messergebnisse ausgewählter Spurengase.

Zur Berechnung der Produktionsrate wurden folgende Reaktionen berücksichtigt:

- HO<sub>2</sub>-Zyklisierung mit NO
- HO<sub>2</sub>-Zyklisierung mit O<sub>3</sub>
- O (<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O (primäre OH-Produktion)
- HONO-Photolyse (primäre OH-Produktion)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Photolyse (primäre OH-Produktion)

Die in Abbildung 95 aufgetragenen Mischungsverhältnisse zeigen die räumliche Verteilung dieser Spurengase in Abhängigkeit von Windrichtung und Windgeschwindigkeit. Um untereinander vergleichbare Messwerte zu zeigen, wurden in diese Abbildung nur Daten aufgenommen, die während Phasen hoher Strahlungsintensität ( $J(O^1D) > 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) beobachtet wurden. Hohe OH-Mischungsverhältnisse wurden unter diesen Bedingungen vor allem beobachtet, wenn der Wind aus dem Sektor B (kontinentaler Einfluss) kam. Im Grenzbereich von Sektor B zu Sektor A (im Bereich des Portugal/Huelva-Einflusses, siehe Trajektorien Abb. 88, S. 114) wurden ebenfalls sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse beobachtet, die sich deutlich von den aus dem maritim/Huelva beeinflussten Teil des Sektors unterschieden.

Die ausdifferenzierteste Verteilung zeigt der Windrosenplot der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse. Mittlere und hohe HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse wurden beobachtet, wenn der Wind aus dem Sektor B oder aus dem angrenzenden Teil des Portugal/Huelva-Einflussbereichs kam. Die Höhe der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in Sektor B hängt außerdem von der Windgeschwindigkeit ab.

Wird angenommen, dass die den HO<sub>2</sub>-Gehalt der Luftmassen verursachenden Spurengase ortsfest emittiert werden, ist die Windgeschwindigkeit ein Maß für das Alter der Luftmassen. Es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass eine mittlere Windgeschwindigkeit (und die daraus resultierende Alterung der Luftmasse) im Zusammenspiel mit der Entfernung der HO<sub>2</sub>-Vorstufenquellen zur größten HO<sub>2</sub>-Produktion führt. Sowohl HCHO als auch RO<sub>2</sub>-Radikale sind HO<sub>2</sub>-Vorläufersubstanzen. Formaldehyd kann photolysiert werden und bildet HO<sub>2</sub>. RO<sub>2</sub>-Radikale können je nach ihrer chemischen Natur mit NO oder unter NO-armen Bedingungen zu einer HO<sub>2</sub>-Produktion beitragen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die höchsten HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ausschließlich in Sektor B gefunden wurden und dabei die NO-Mischungsverhältnisse klein und die RO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse hoch waren. Weiterhin wurden in den selben Luftmassen erhöhte HCHO-Mischungsverhältnisse beobachtet, die ebenso wie die RO<sub>2</sub>-Radikale aus dem oxidativen Kohlenwasserstoffabbau stammen können.

Die Verteilung der NO-Mischungsverhältnisse zeigt in Sektor B eine Antikorrelation mit der HO<sub>2</sub>-Verteilung. Zum einen werden nur sehr kleine NO-Mischungsverhältnisse beobachtet und zum anderen die kleinsten NO-Mischungsverhältnisse für mittlere Windgeschwindigkeiten zwischen 2 und 4 m/s. Entweder waren in den Luftmassen generell kleine Mengen an NO und NO<sub>2</sub> vorhanden und/oder das Gleichgewicht war trotz der hohen Photolysefrequenzen durch die hohe Oxidationskapazität in Richtung des NO<sub>2</sub> verschoben. Die im Vergleich zu den HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen moderaten OH-Mischungsverhältnisse deuten auf eine bedeutende OH-Senke hin, die durch erhöhte NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gegeben sein könnte.

### 3.3.6. HO<sub>x</sub>-Budget

Die DOMINO-Kampagne wurde so konzipiert, dass die für die Oxidationskapazität der planetaren Grenzschicht wichtigen Spezies, wie z. B. OH, HO<sub>2</sub>, Ozon oder NO<sub>3</sub> und eine Vielzahl ihrer Vorläufersubstanzen sowie die Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)$ , gemessen wurden. Um alle

für das HO<sub>x</sub>-Budget wichtigen Photolysefrequenzen zu erhalten, wurden sie mit dem TUV-Modell berechnet. Da das Modell Standort, Sonnenzenitwinkel und Ozonsäule berücksichtigt, nicht aber Bewölkung oder Aerosole in der Atmosphäre, wurde das Modellergebnis an den mit einem Filtrradiometer gemessenen J(NO<sub>2</sub>)-Daten skaliert.

OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale sind kurzlebige Spezies, die im schnellen Gleichgewicht zueinander stehen. Daher stellt sich in der sonnenbeschienenen Atmosphäre schnell ein photostationäres Gleichgewicht zwischen den Produktions- und Verlustaten beider Spezies ein. Werden die totalen Produktions- und Verlustaten aus den bekannten Einzelreaktionen berechnet, so stimmen sie im photostationären Zustand überein, wenn alle Quellen und Senken berücksichtigt werden. Daher wird dieser die totale OH-Produktion und den totalen OH-Verlust beschreibende Parameter im folgen als Produktionsrate-Verlustrate (PR<sub>VR</sub>) bezeichnet.

Bei der Berechnung von PR<sub>VR</sub> gilt:

[X] entspricht der jeweiligen Spurengaskonzentration, die mit OH reagiert. k<sub>x</sub> ist die dazugehörige Reaktionsgeschwindigkeit und [OH] die entsprechende OH-Konzentration. Während der DOMINO-Kampagne wurde die totale OH-Reaktivität gemessen, sodass nicht die Summe über alle Einzelverlustreaktionen zur Berechnung der totalen OH-Verlustrate bestimmt werden musste, sondern die OH-Reaktivität (OH<sub>Reak</sub>, Gl. 17) in Gl. 16 eingesetzt werden konnte, sodass sich Gl. 18 ergibt. Die Berechnung der totalen OH-Verlustrate erfolgte nach Gl. 18 aus der gemessenen OH-Reaktivität und der gemessenen OH-Konzentration.

$$\text{totale OH-Verlustrate} = \sum_1^x k_x [X][OH] \quad \text{Gl. 16}$$

$$\text{OH-Reaktivität} = \text{OH}_{\text{Reak}} = \sum_1^x k_x [X] \quad \text{Gl. 17}$$

$$\text{PR}_{\text{VR}} = \text{totale OH-Verlustrate} = \text{OH}_{\text{Reak}}[OH] \quad \text{Gl. 18}$$

Die „bekannte totale OH-Produktionsrate“ PR<sub>sum</sub> wurde berechnet (Gl. 24), in dem die einzelnen Produktionsraten PR<sub>1</sub> bis PR<sub>5</sub> (Gl. 19 - 23) summiert wurden:

$$\text{PR}_1 = k_1 \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] \quad \text{Gl. 19}$$

$$\text{PR}_2 = [\text{HONO}] \cdot \text{J}(\text{HONO}) \quad \text{Gl. 20}$$

$$\text{PR}_3 = 2 \cdot f_{\text{OH}}^{62} \cdot [\text{O}_3] \cdot \text{J}(\text{O}^1\text{D}) \quad \text{Gl. 21}$$

$$\text{PR}_4 = k_4 \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad \text{Gl. 22}$$

$$\text{PR}_5 = [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot \text{J}(\text{H}_2\text{O}_2)^{63} \quad \text{Gl. 23}$$

$$\text{bekannte totale OH-Produktionsrate} = \text{PR}_{\text{sum}} = \text{PR}_1 + \text{PR}_2 + \text{PR}_3 + \text{PR}_4 + \text{PR}_5 \quad \text{Gl. 24}$$

---

<sup>62</sup> f<sub>OH</sub> = k<sub>O<sup>1</sup>D+H<sub>2</sub>O</sub> • [H<sub>2</sub>O]/(Σ<sub>n</sub> • k<sub>n</sub> • [N]); f<sub>OH</sub> entspricht dem Anteil des gebildeten O<sup>1</sup>D, das mit H<sub>2</sub>O reagiert.

<sup>63</sup> Die OH-Quelle aus der Photolyse von organischen Peroxyden konnte wegen fehlender Peroxidmessdaten nicht berechnet werden.



Ein Vergleich zwischen den einzelnen Produktionsraten, der Summe der einzelnen Produktionsraten  $PR_{\text{sum}}$  und der totalen OH-Produktionsrate  $PR_{\text{VR}}$  ist in Abbildung 96 gezeigt. In Abbildung 96 a) und b) sind dieselben Daten einmal an einer logarithmischen (a) und einmal an einer linearen y-Achse (b) skaliert.

Die dominierende OH-Quelle ist die Konversion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{NO}$ . Die wichtigste primäre OH-Quelle ist die Photolyse von HONO. Sie zeigt keine offensichtliche Korrelation von der Photolysefrequenz  $J(\text{HONO})$ . Ein Vergleich mit der von  $\text{O} (^1\text{D})$  abhängigen OH-Quelle zeigt, dass die HONO-Photolyse bereits kurz nach Sonnenaufgang eine starke OH-Quelle ist. Ein Vergleich des OH-Tagesgangs mit der Entwicklung der Photolysefrequenz  $J(\text{O} (^1\text{D}))$  (siehe Abb. 93, S. 120) weist am frühen Morgen höhere OH-Mischungsverhältnisse auf, als die Photolysefrequenz  $J(\text{O} (^1\text{D}))$  erwarten lässt. Dieser große Anstieg ist durch die starke Primärproduktion aus der HONO-Quelle zu erklären. Auch am Abend vor dem Sonnenuntergang ist diese Primärquelle scheinbar weniger von der Photolysefrequenz abhängig als die  $\text{O} (^1\text{D})$ -OH-Quelle.

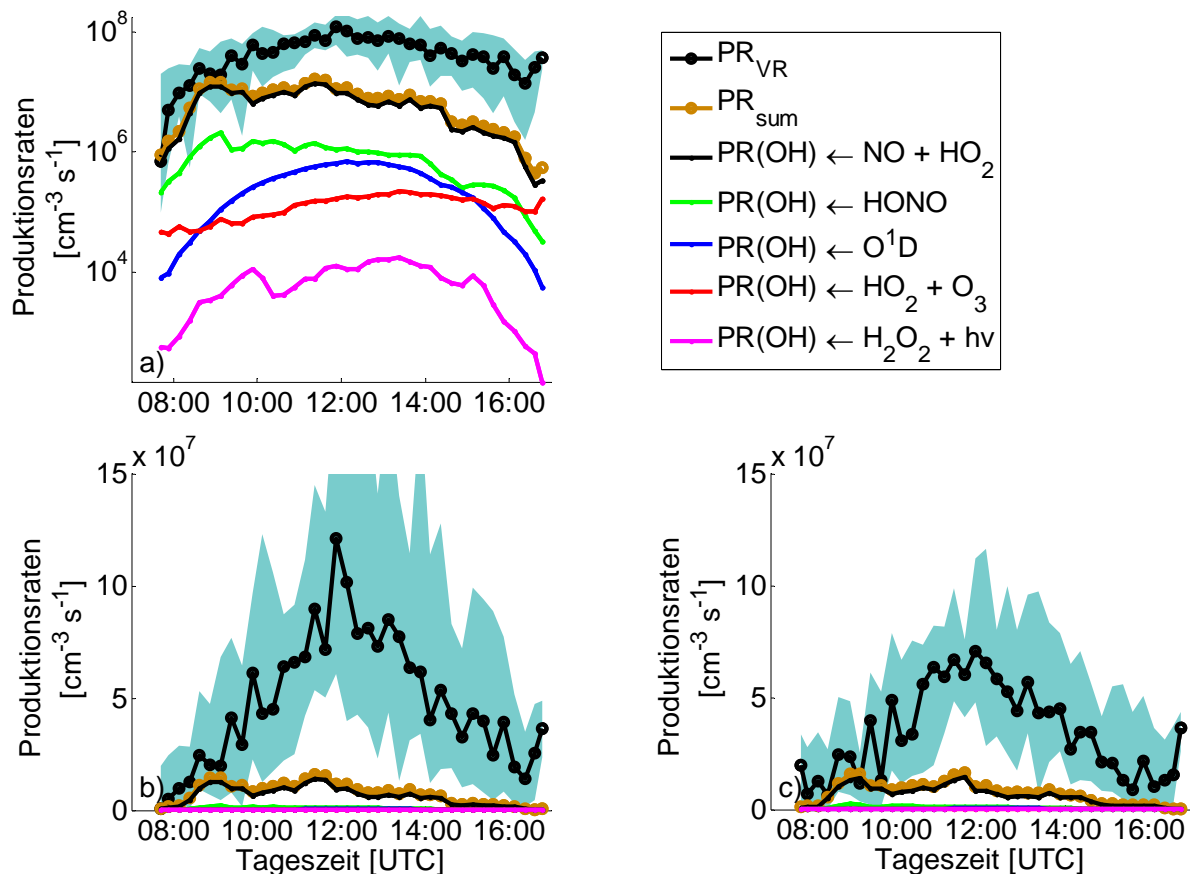


Abbildung 96: Gezeigt ist ein Vergleich der OH-Produktionsraten (median) mit der totalen OH-Verlustrate  $PR_{\text{VR}}$  (median). Besonders interessant ist der Vergleich von  $PR_{\text{VR}}$  mit der Summe der berechneten bekannten OH-Produktionsraten ( $PR_{\text{sum}}$ ), da die Bildungsrate deutlich kleiner als die Verlustrate ist (a, b). Im Abbildungsteil c) ist ein reduzierter Datensatz zur Berechnung der Raten verwendet worden, der nur Messungen berücksichtigt, wenn keine hohen Isoprenmischungsverhältnisse in den untersuchten Luftmassen beobachtet wurden.

Farblich hinterlegt ist die Streuung der gemittelten  $PR_{\text{VR}}$ -Werte angegeben (25 % und 75 % Grenzen).

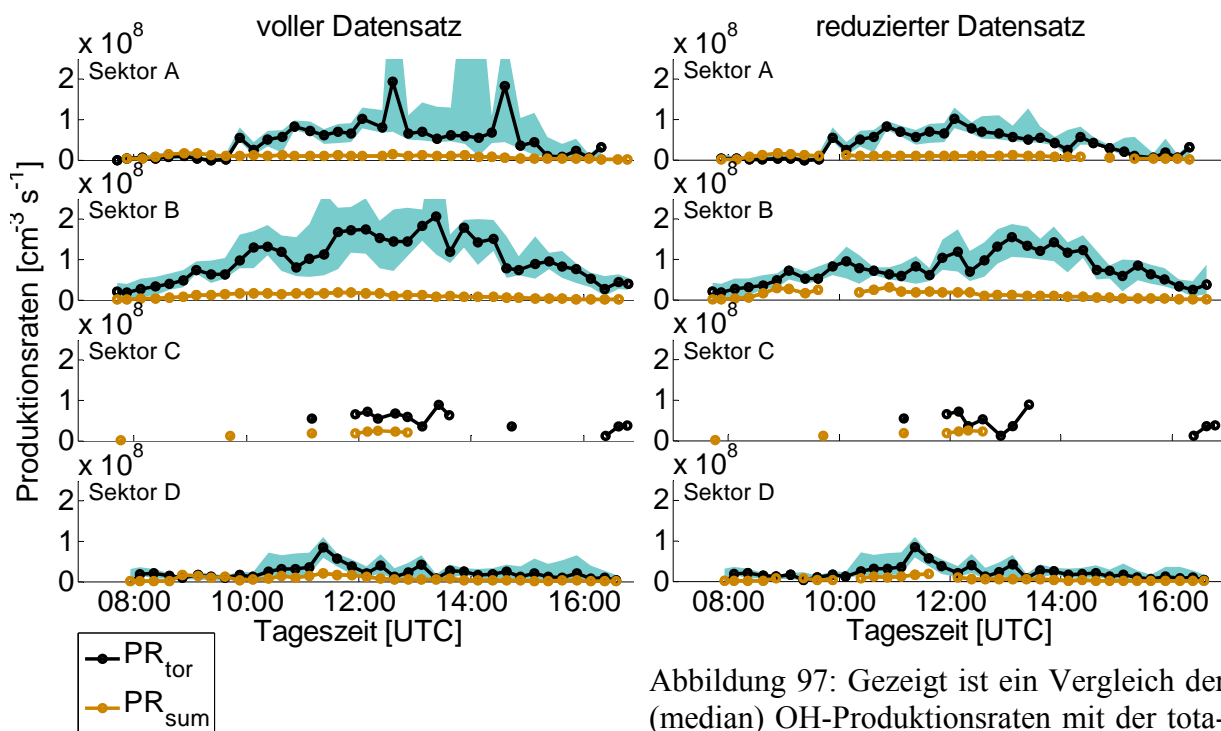


Abbildung 97: Gezeigt ist ein Vergleich der (median) OH-Produktionsraten mit der totalen OH-Verlustrate  $PR_{\text{VR}}$  (median) in den vier Sektoren.

Farblich hinterlegt ist die Streuung der gemittelten  $PR_{\text{VR}}$ -Werte (25 % und 75 % Grenzen).

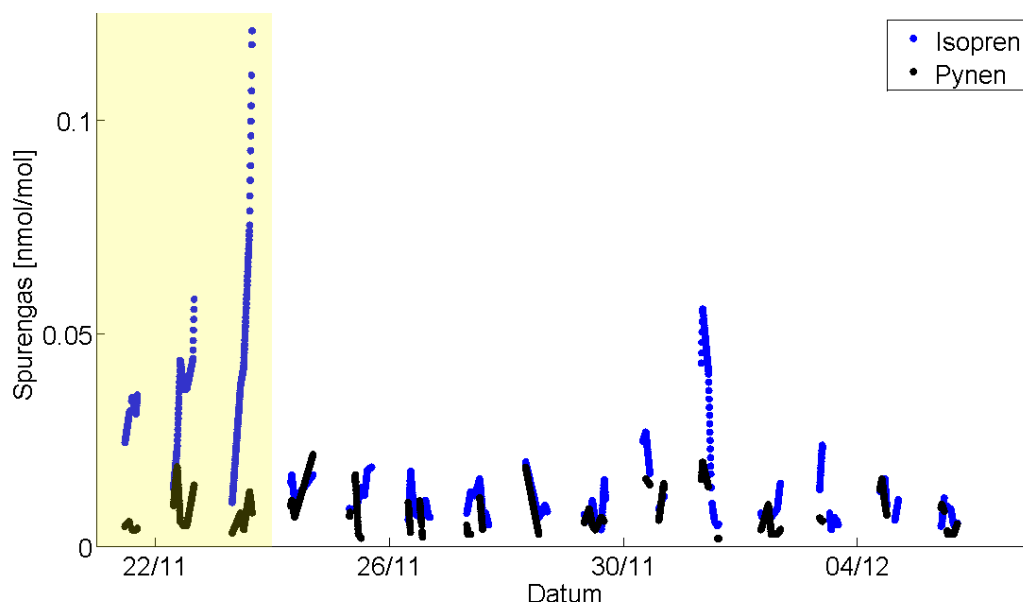


Abbildung 98: Die Zeitreihe der Isopren- und Pyren-Messung (plus- $\alpha$ -Pyren + minus- $\alpha$ -Pyren) zeigt vergleichsweise hohe Isoprenmischungsverhältnisse während der ersten drei Tage des Kampagnenmesszeitraums (gelb hinterlegt).

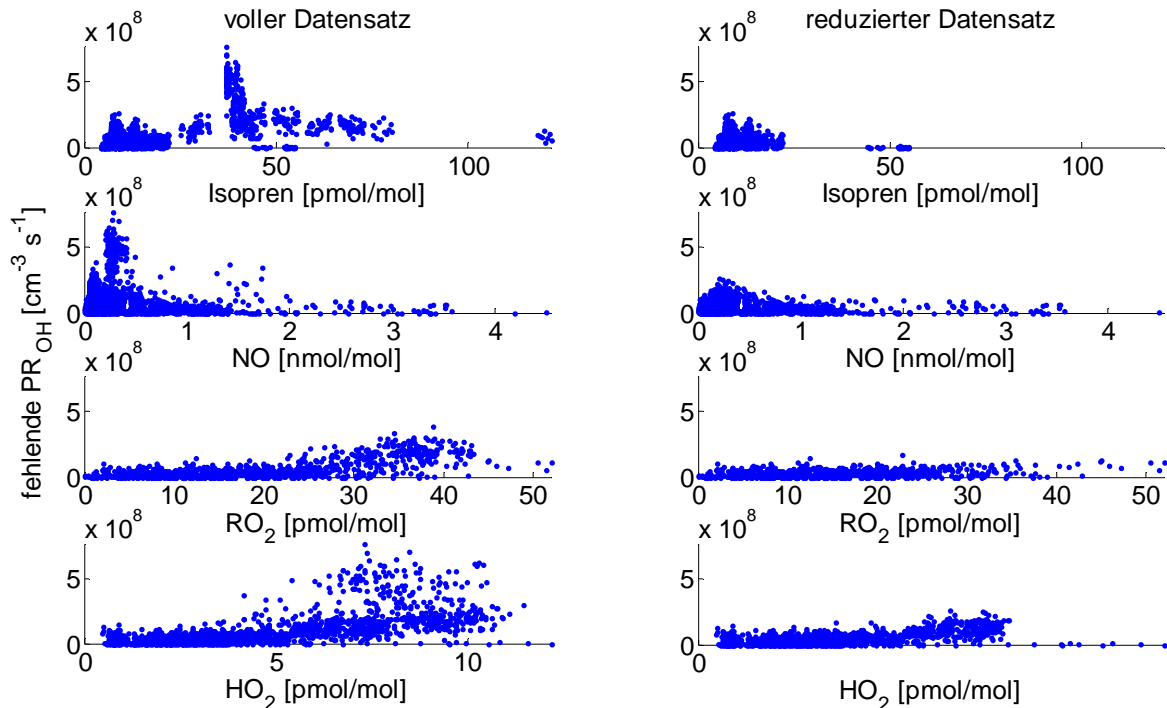


Abbildung 99: Die Korrelationsabbildungen zeigen einen möglichen Zusammenhang zwischen der fehlenden OH-Produktionsrate und den Spurengasen  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ , Isopren und NO.

Aufgrund des großen Sonnenzenitwinkels am frühen Morgen und späten Abend werden Photonen im spektralen Bereich der Ozonphotolyse ( $J(\text{O}^1\text{D})$ ) vermehrt in der Stratosphäre absorbiert. Die stärkere Absorption am Ozon der Stratosphäre wird durch den längeren Lichtweg durch die Atmosphäre bei großen Sonnenzenitwinkeln verursacht. Die Abnahme der Photonen im längerwelligen spektralen Bereich der HONO-Photolysefrequenz ( $J(\text{HONO})$ ) ist im Vergleich dazu weniger stark.

Die Summe der berechneten OH-Quellen kann das OH-Budget bei Weitem nicht schließen (. 96 a,b). Mögliche unberücksichtigte OH-Quellen sind oxidierte organische Substanzen wie Peroxy- und Alkoxyradikale. Eine mögliche Quelle für diese Radikale sind biogen oder anthropogen emittierte Kohlenwasserstoffe, die z. B. von  $\text{O}_3$  oder  $\text{HO}_x$  oxidiert wurden. Damit der Einfluss der verschiedenen Spurengasherkunftsorte deutlich wird, wurden die gemittelten Produktionsraten nach Sektoren getrennt über die Tageszeit aufgetragen (Abb. 97). Es sind große fehlende OH-Produktionsraten in den Sektoren A (Huelva) und B (kontinental) zu erkennen, die in Sektor B am ausgeprägtesten sind. Im Vergleich der Auftragung für die beiden Sektoren fällt auf, dass die fehlende OH-Produktionsrate - unter den in Sektor B beobachteten Bedingungen - nachmittags deutlich größer ist.

Für die Spurengaszusammensetzung der Luftmassen aus Sektor D (maritim) wird nur eine vergleichsweise kleine fehlende OH-Produktionsrate beobachtet. Auch die Berechnungen für Sektor C (Sevilla) zeigen eine scheinbar kleine fehlende OH-Produktionsrate, wobei die Datenlage in diesem Fall keine Reproduktion eines Tagesganges ermöglicht.

Während der ersten drei Tage des Kampagnenmesszeitraums wurden die höchsten Isoprenmischungsverhältnisse beobachtet (Abb. 98). Der oxidative Isoprenabbau wurde nicht als OH-Rezyklierungsquelle in der Berechnung der  $\text{PR}_{\text{sum}}$  berücksichtigt. Daher wurden die Daten dieser drei Tage aus dem Datensatz entfernt und die totale OH-Verlustrate erneut mit

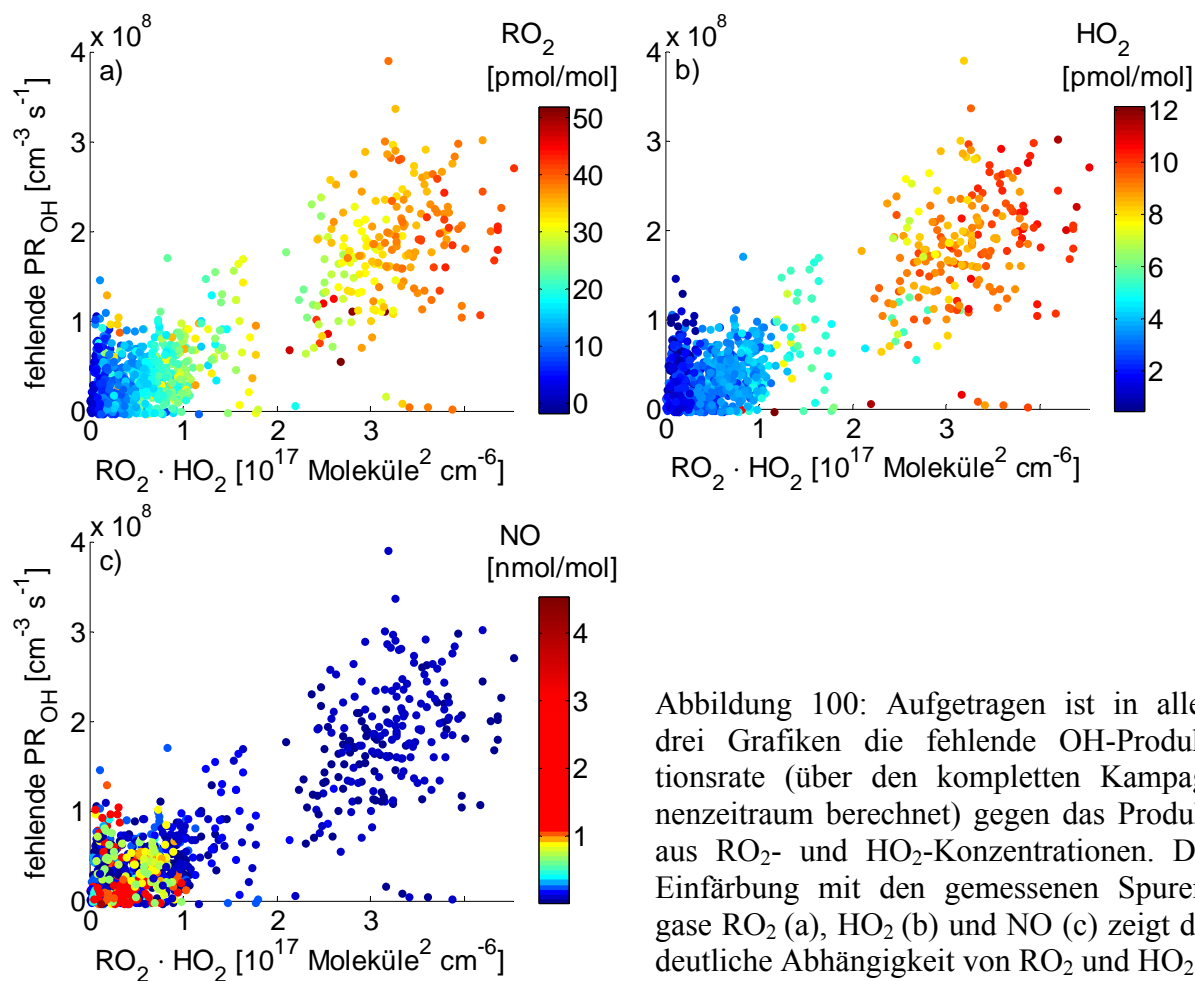


Abbildung 100: Aufgetragen ist in allen drei Grafiken die fehlende OH-Produktionsrate (über den kompletten Kampagnenzeitraum berechnet) gegen das Produkt aus  $\text{RO}_2$ - und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen. Die Einfärbung mit den gemessenen Spurengasen  $\text{RO}_2$  (a),  $\text{HO}_2$  (b) und  $\text{NO}$  (c) zeigt die deutliche Abhängigkeit von  $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$ .

dem reduzierten Datensatz berechnet. Die Diskrepanz zwischen Bildungs- und Verlustrate reduzierte sich dadurch erheblich (Abb. 96c). Gleichzeitig verändern sich die aus dem reduzierten Datensatz berechneten OH-Quellen kaum. Es zeigen allerdings nicht alle biogen emittierten Kohlenwasserstoffe das gleiche Emissionsverhalten. Der Unterschied in der Emissionscharakteristik - z. B. zwischen den beiden gezeigten Spurengasen Isopren und Pyren - ist, dass die Isoprenemission nicht nur temperatur-, sondern auch lichtgesteuert ist.

Auch der sektorielle Vergleich der fehlenden OH-Produktionsrate des reduzierten Datensatzes (Abb. 97, rechter Abbildungsteil) zeigt in den Sektoren A und B eine kleinere fehlende OH-Produktionsrate, als es der vollständige Datensatz zeigt. Deutlich nimmt die Streuung der einzelnen  $\text{PR}_{\text{VR}}$ -Werte um den Medianwert ab.

Die Summe der berechneten OH-Quellen kann das OH-Budget bei Weitem nicht schließen (Abb. 96a,b). Mögliche unberücksichtigte OH-Quellen sind oxidierte, organische Substanzen wie Peroxy- und Alkoxyradikale. Eine mögliche Quelle für diese Radikale sind biogen oder anthropogen emittierte Kohlenwasserstoffe, die z. B. von  $\text{O}_3$  oder  $\text{HO}_x$  oxidiert wurden. Während der ersten drei Tage des Kampagnenmesszeitraums wurden die höchsten Isoprenmischungsverhältnisse beobachtet (Abb. 98). Eine mögliche OH-Rezyklierung aus dem OH-initiierten Isoprenabbau wurde nicht zur Berechnung der OH-Produktion  $\text{PR}_{\text{sum}}$  berücksichtigt. Um den möglichen Effekt biogen emittierter VOCs, die eine ähnliche chemische Natur und eine ähnliche Emissionscharakteristik wie Isopren aufweisen, abzuschätzen,

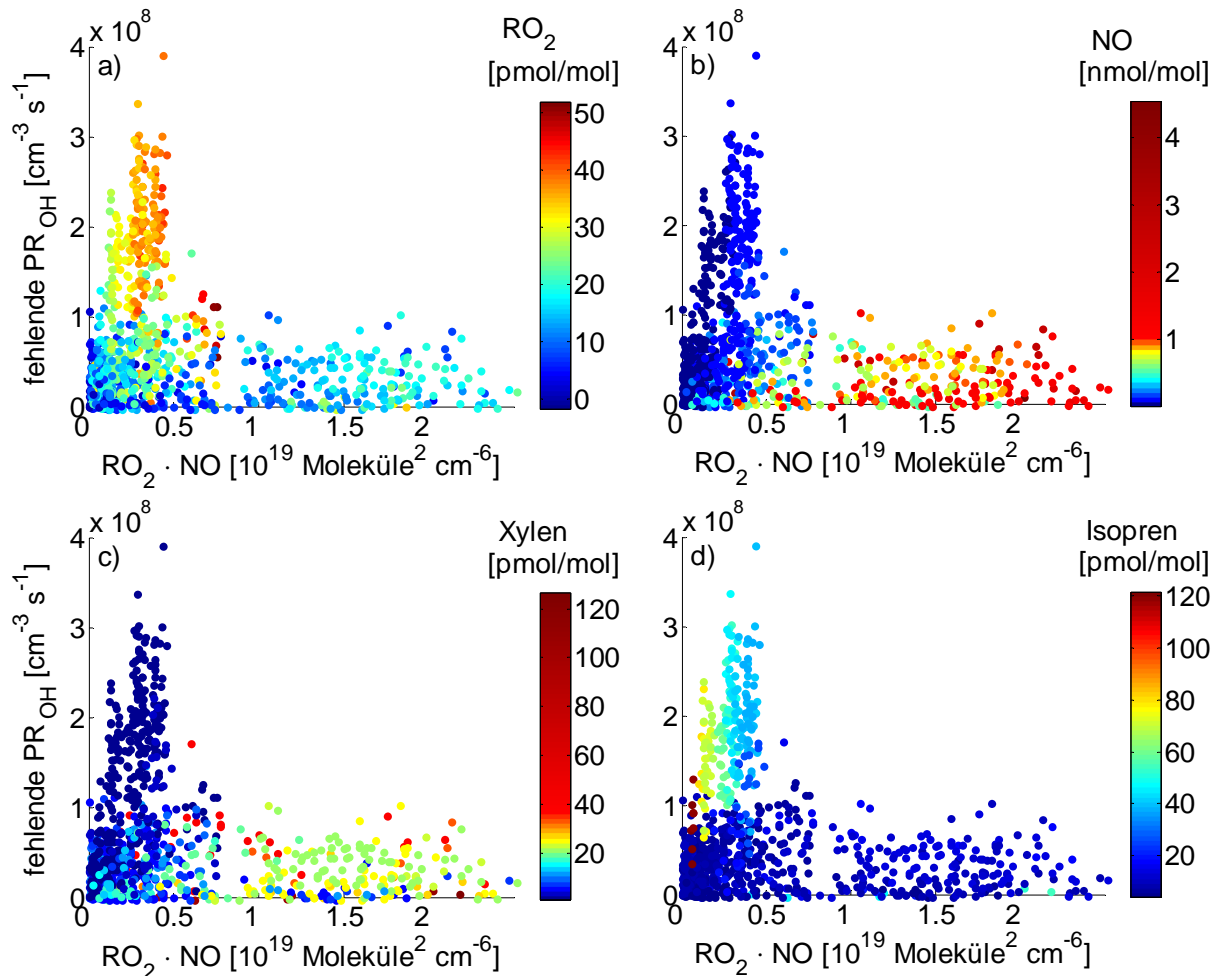


Abbildung 101: Aufgetragen ist in allen vier Grafiken die fehlende OH-Produktionsrate (über den kompletten Kampagnenzeitraum berechnet) gegen das Produkt aus den  $\text{RO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Konzentrationen. Die Einfärbung mit den gemessenen Spurengasmischungsverhältnissen von  $\text{RO}_2$ ,  $\text{NO}$ , der Summe der Xylene und Isopren zeigt die deutliche Korrelation mit den  $\text{RO}_2$ - und Isoprenmischungsverhältnissen.

wurden die Daten dieser drei (isoprenreichen) Tage aus dem Datensatz entfernt. Die mit dem reduzierten Datensatz berechnete totale OH-Verlustrate weist eine signifikant kleinere Diskrepanz zwischen Bildungs- und Verlustrate auf (Abb. 96c, S. 125). Gleichzeitig verändern sich die aus dem reduzierten Datensatz berechneten OH-Quellen kaum. Es zeigen allerdings nicht alle biogen emittierten Kohlenwasserstoffe das gleiche Emissionsverhalten. Der Unterschied in der Emissionscharakteristik - z. B. zwischen den beiden gezeigten Spurengase Isopren und Pyren - ist, dass die Isoprenemission nicht nur temperatur-, sondern auch lichtgesteuert ist.

Gerade wenn die wichtigste OH-Produktionsrate von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{NO}$  klein ist, kann das OH-Budget nicht geschlossen werden. Es werden folglich OH bildende Konkurrenzreaktionen wichtig, die unter Anwesenheit von  $\text{NO}$  unwichtig für das OH-Budget sind. Dazu zählen z. B. die direkte Reaktion von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  [Dillon and Crowley, 2008; Hasson et al., 2004] oder aber Rezyklierungsreaktionen wie die durch Peeters et al. [Peeters et al., 2009] oder Paulot et al. [Paulot et al., 2009] vorgeschlagenen.

Daher wurde die fehlende OH-Produktionsrate gegen die  $\text{HO}_2$ -,  $\text{RO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnisse (Abb. 99) aufgetragen. Es ergibt sich eine mögliche Abhängigkeit der fehlenden

OH-Produktion von den Reaktionen  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  oder anderer Reaktionen unter Beteiligung von  $\text{RO}_2$ - oder  $\text{HO}_2$ -Radikalen, wenn  $\text{NO}$  kleiner als 1 nmol/mol ist.

Im Folgenden wird auf dieses Zusammenspiel von  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  und  $\text{NO}$  eingegangen. Die organischen Peroxyradikale wurden als Summe gemessen und es konnten keine Aussagen über ihre genaue chemische Natur getroffen werden, da in der nahen und fernen Umgebung des Messortes eine Vielzahl an unterschiedlichen anthropogenen und biogenen Kohlenwasserstoffen emittiert wurden. Folglich konnten sich durch oxidative Prozesse viele organische Peroxyradikale unterschiedlichster chemischer Natur bilden. Es ist somit anzunehmen, dass neben Methylperoxy-Radikalen andere  $\text{RO}_2$ -Radikale das  $\text{HO}_x$ -Budget beeinflussen.

Auf der x-Achse der Abbildung 100 ist daher das Produkt aus  $\text{RO}_2$ - und  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnissen aufgetragen. Dies soll die Reaktion der beiden Spezies abbilden, während die Reaktionskonstante (aufgrund der nicht identifizierten Vielzahl der  $\text{RO}_2$ -Spezies) nicht genau bekannt ist. Die fehlende OH-Produktionsrate (in allen folgenden Abbildungen ist die fehlende Produktionsrate unter Beachtung ALLER Messtage gezeigt) steigt mit dem zunehmenden Produkt aus den  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Mischungsverhältnissen. Die Farbcodierung (Abb. 100a,b) zeigt, dass beide Spezies mit zunehmender fehlender Produktionsrate größer werden. Dieses Verhalten wird ausschließlich - aber nicht immer - beobachtet, wenn wenig  $\text{NO}$  in den Luftmassen gemessen wurde (Abb. 100c).

Um die Quelle der zusätzlichen OH-Produktion weiter einzugrenzen, wurde in Abbildung 101 die fehlende Produktionsrate über das Produkt aus den  $\text{RO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnissen aufgetragen. Die Einfärbung (in Abb. 101a,b) zeigt erneut die positive Korrelation zwischen der fehlenden Produktionsrate und den  $\text{RO}_2$ -Mischungsverhältnissen und die Antikorrelation zu den  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnissen.

In den Abbildungen 101 c) und d) wurden die Daten mit den beobachteten Isopren- und Xylen-Mischungsverhältnissen koloriert. Diese beiden Spurengase wurden ausgewählt, da sie als Marker für biogene Emissionen (Isopren) und anthropogene Emissionen (Xylen, hier die Summe aller drei Xylene) dienen können. Isopren wurde gegenüber anderen möglichen Markern für biogene Emissionen ausgewählt, da es z. B. im Vergleich zum Pyren (Abb. 98, gezeigte Summe plus- $\alpha$ - und minus- $\alpha$ -Pyren, S. 126) eine größere Variabilität in den während der Kampagne beobachteten Mischungsverhältnissen zeigt.

Der Vergleich zwischen fehlender Produktionsrate und den Mischungsverhältnissen der ausgewählten Marker zeigt eindeutig die positive Korrelation zu den biogenen Kohlenwasserstoffen, wohingegen keine Korrelation zu den anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen zu finden ist. Werden die Kolorierungen der Abbildungen 101 a) und d) untereinander verglichen, fällt auf, dass das große Produktionsdefizit in zwei Bereiche geteilt werden kann. Bereich 1 umfasst den Bereich zwischen 0 und  $0.25 \cdot 10^{-20}$  Moleküle<sup>2</sup> cm<sup>-6</sup> und Bereich 2 den von  $0.25 \cdot 10^{-20}$  bis  $0.5 \cdot 10^{-20}$  Moleküle<sup>2</sup> cm<sup>-6</sup>. Im Bereich 1 werden niedrigere  $\text{RO}_2$ -Mischungsverhältnisse als im Vergleichsbereich 2 gefunden. Gleichzeitig werden im Bereich 1 aber die im Vergleich höheren Isoprenmischungsverhältnisse gefunden. Es kann also nicht geschlussfolgert werden, dass die  $\text{RO}_2$ -Radikale direkt aus dem oxidativen Abbau flüchtiger Kohlenwasserstoffe stammen, die aus biogener Quelle emittiert wurden. Möglicherweise werden beide  $\text{HO}_x$ -Quellen ( $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$ -Rezyklierung) durch den oxidativen Abbau unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe gespeist, wobei die beteiligten VOCs wahrscheinlich biogenen Quellen entstammen.

### 3.3.7. Zusammenfassung und Diskussion

Während der DOMINO-Kampagne wurden rund um die Uhr OH- und HO<sub>2</sub>-Messungen durchgeführt. Bisher wurden lediglich die Tagesdaten diskutiert, da für die OH-Messungen ohne Tageslicht eine Interferenz bekannt war, die erstmals während der HOxComp<sup>64</sup>-Kampagne beobachtet werden konnte.

#### OH-Interferenz

Die HOxComp-Kampagne im Sommer 2005 (Beschreibung bei [Schlosser *et al.*, 2009]) war eine Vergleichskampagne zwischen verschiedenen OH- und HO<sub>2</sub>-Messinstrumenten in und außerhalb der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR<sup>65</sup> in Jülich. Beteiligt waren neben einigen auf LIF-Technik basierende Instrumente auch ein auf DOAS- und ein auf CIMS-Technik basierendes Messinstrument. Als Vergleichsmessung zu dem Mainzer LIF-Instrument wurde das CIMS-Instrument des DWD [Berresheim *et al.*, 2002] gewählt, um die auf Fluoreszenz basierende Technik des LIF mit einer alternativen Messtechnik vergleichen zu können.

In Abbildung 102 ist ein Vergleich der Ergebnisse der Messungen gezeigt, die außerhalb der Kammer stattfanden. Der Vergleich zeigt tagsüber eine lineare Korrelation der Messwerte. Nachts wird keine Korrelation gefunden. Das Mainzer LIF-Instrument detektiert im Gegensatz zu der alternativ genutzten Messtechnik (CIMS), das nachts keine nachweisbaren OH-Signale beobachtet, OH-Konzentrationen von bis zu  $5 \cdot 10^6$  Moleküle cm<sup>-3</sup>. Es liegt daher nahe, von einer bei Nacht auftretenden OH-Interferenz auszugehen.

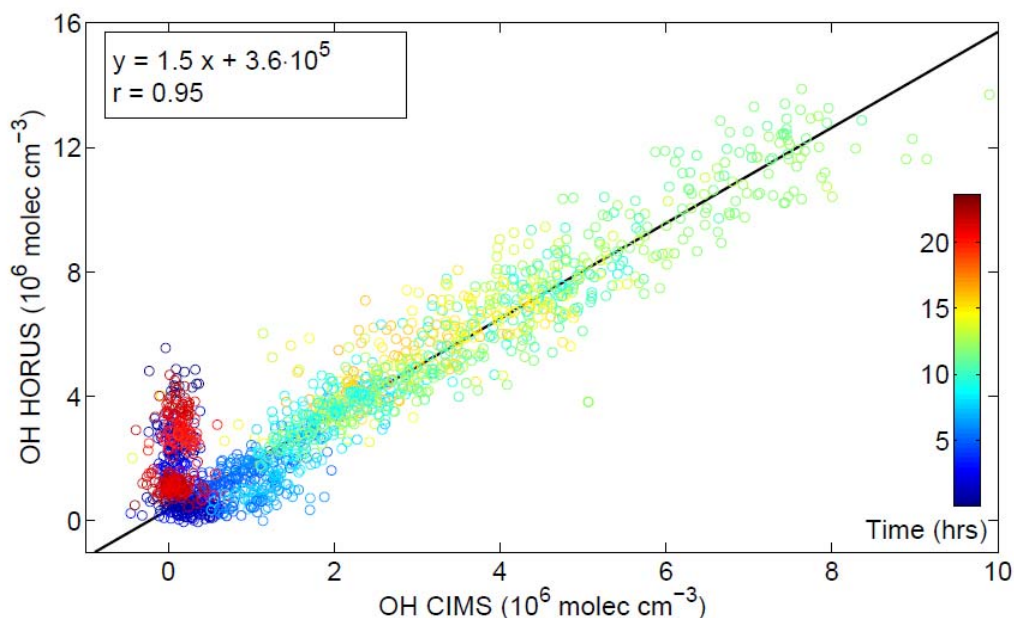


Abbildung 102: Vergleich zwischen den Messergebnissen des Mainzer LIF-Instruments und einem CIMS-Messinstrument des FZ-Jülich als „absolute“ OH-Messmethode (entnommen: Dissertation von D. Kubistin, Universität Mainz, 2009).

<sup>64</sup> engl.: **HOx Comparison**

<sup>65</sup> engl.: **Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction Chamber**

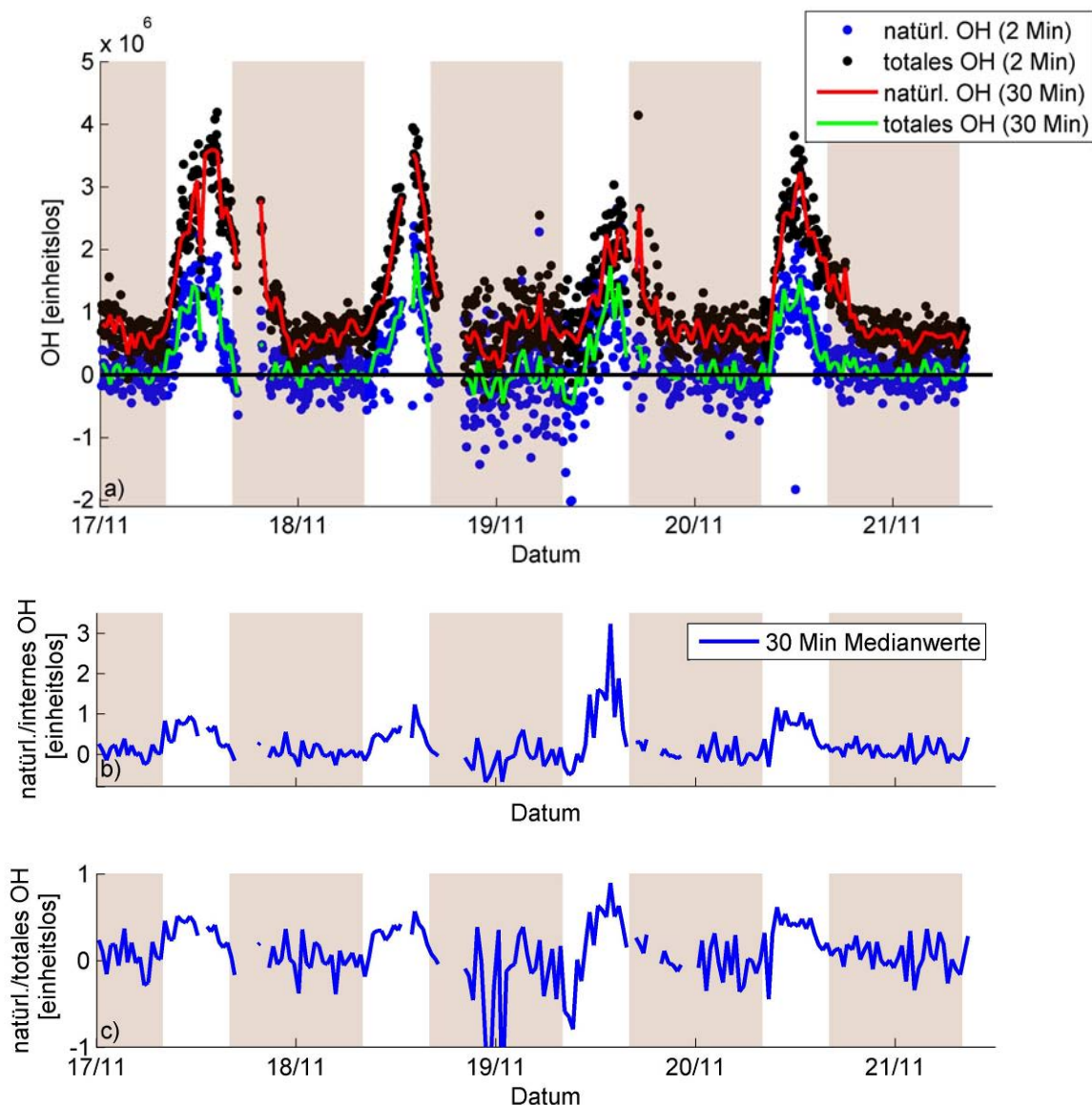


Abbildung 103: Messergebnisse einer zusätzlichen Kurzkampagne im November 2010 auf dem Dach des Aerosolmessgebäudes der INTA. Aufgetragen sind das totale gemessene OH und das reale (natürliche) OH (a). Im unteren Teil der Abbildung ist das Verhältnis von realem OH zu internem OH (b) bzw. das Verhältnis von realem OH zu totalem OH gezeigt (c). Der weiße Bereich zwischen 8 Uhr und 16 Uhr zeigt den Zeitraum zwischen Sonnenaufgang und -untergang und wurde aus den Photolysefrequenzmessungen der DOMINO-Kampagne bestimmt.

Da während der DOMINO-Kampagne nachts unerklärbar hohe OH-Mischungsverhältnisse beobachtet wurden, sollte die OH-Nachtinterferenz während der HUMPPA<sup>66</sup>-Kampagne im Sommer 2010 untersucht werden. Dazu wurde für das Mainzer LIF-Instrument eine Möglichkeit adaptiert, um zwischen realen, in den Luftmassen vorkommenden und intern im Einlasssystem entstehenden OH-Radikalen zu unterscheiden. Dabei wird durch die Zugabe eines Reaktanten atmosphärisches OH titriert und zu über 95 % zerstört. Durch die alternierende Zu-

<sup>66</sup> engl.: Hyytoälä United Measurements of Photochemistry and Particels in Air



gabe bzw. nicht-Zugabe des Reaktanten wird zwischen dem totalen OH-Mischungsverhältnis ( $\text{OH}_{\text{tot}}$ ) und dem intern entstandenem OH-Mischungsverhältnis ( $\text{OH}_{\text{int}}$ ) unterschieden. Die Differenz aus beiden Messungen erlaubt es das natürlich vorkommende OH-Mischungsverhältnis ( $\text{OH}_{\text{nat}}$ ) nach Gl. 25 zu berechnen.

$$\text{OH}_{\text{nat}} = \text{OH}_{\text{tot}} - \text{OH}_{\text{int}} \quad \text{Gl. 25}$$

Die Entwicklung, Beschreibung und Anwendung der Methode ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird in der Dissertation von Anna Novelli (MPIC) näher erläutert.

Die Anwendung bei der HUMPPA-Kampagne im Sommer 2010 in Finnland zeigte - im Gegensatz zu den Ergebnissen der HOxComp-Kampagne - neben der nächtlichen OH-Interferenz auch eine Interferenz in der sonnenbeschienenen planetaren Grenzschicht.

Um zu ergründen, ob möglicherweise auch während der DOMINO-Kampagne tagsüber eine OH-Interferenz auftrat, wurden an gleicher Stelle (INTA-Messstation) und in der gleichen Jahreszeit (November) zusätzliche Messungen im Herbst 2010 vorgenommen (DOMINO-HOx).

Abbildung 103 a) zeigt die OH-Messungen während der DOMINO-HOx-Kampagne an vier aufeinander folgenden Tagen. Es ist zu erkennen, dass die 30 Minuten-Mittelwerte des natürlichen OH nachts um die eingezeichnete Nulllinie streuen. Demgegenüber wird nachts ein deutliches Signal des totalen OH gemessen. Auch tagsüber wurde ein erkennbar größeres totales OH-Signal als ein natürliches OH-Signal beobachtet. Reflektiert auf die Messungen, die während der DOMINO-Kampagne durchgeführt wurden, bedeutet dies, dass sehr wahrscheinlich eine mögliche OH-Tagesinterferenz zu berücksichtigen ist.

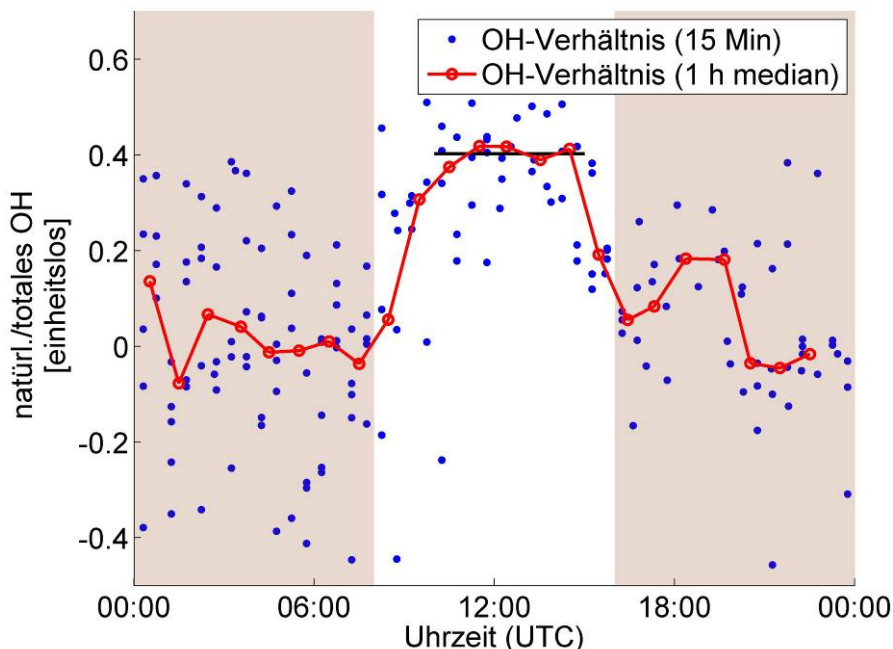


Abbildung 104: Gezeigt ist das Verhältnis zwischen natürlichen und totalen OH-Konzentrationen. Die 1 Stunden-Medianwerte bilden zwischen 10 Uhr und 15 Uhr ein Plateau bei 0.40 (schwarze Linie). Der weiße Bereich zwischen 8 Uhr und 16 Uhr zeigt den für die Photochemie interessanten Zeitraum zwischen Sonnenauf- und -untergang. Dieser wurde aus den Photolysefrequenzmessungen der DOMINO-Kampagne bestimmt.

Abbildung 103 b) zeigt das Verhältnis von natürlichen, in der Atmosphäre vorkommenden OH-Radikalen, zu intern, im Messsystem entstandenen OH-Radikalen. Abbildungsteil c) zeigt das Verhältnis von natürlichen zu totalen OH-Konzentrationen, wie sie während der neuerlichen Messungen in Spanien beobachtet wurden. Beide Verhältnisse zeigen in der sonnenbeschienenen planetaren Grenzschicht tagsüber ein größeres Verhältnis als bei Dunkelheit, da tagsüber wesentlich mehr natürliches OH als in der Nacht vorhanden ist.

Wird das Verhältnis (wie in Abb. 104) aus natürlichen und totalen OH-Konzentrationen über die Tageszeit aufgetragen, bilden die 1 Stunden-Medianwerte zwischen 10 Uhr und 15 Uhr ein Plateau. Während dieses Zeitraums stammen 40 % des totalen OH-Signals aus dem natürlichen OH.

### **Konsequenzen aus der OH-Interferenz**

Während der DOMINO-Kampagne konnte die „totale“ OH-Produktion über zwei Ansätze berechnet werden:

- $PR_{VR}$ : Die totale OH-Verlustrate berechnete sich aus der gemessenen OH-Konzentration und der gemessenen OH-Reaktivität. Die  $PR_{VR}$  entspricht unter photostationären Bedingungen der totalen OH-Produktionsrate (Berechnung nach Gl. 16-18, S. 124).
- $PR_{sum}$ : Die Summe aller berechneten OH-Produktionsraten aus den einzelnen Quellen entspricht der „totalen“ bekannten OH-Produktion (berücksichtigte Quellen und Berechnung nach Gl. 19-24, S. 124).

$PR_{VR}$  ermöglicht im photostationären Gleichgewicht einen Vergleich mit der berechneten  $PR_{sum}$ . Werden zur Berechnung von  $PR_{sum}$  alle relevanten OH-Quellen berücksichtigt, sollte sie der  $PR_{VR}$  entsprechen. Es wurde gezeigt, dass die  $PR_{VR}$  nur am Morgen von der  $PR_{sum}$  erreicht wird. Es wurde daraufhin die fehlende OH-Produktionsrate, die sich aus der Differenz der beiden totalen OH-Produktionsraten ergibt, bestimmt. Nachdem die  $PR_{VR}$  um bis zu einer Größenordnung größer ist als die  $PR_{sum}$ , wurden mögliche unberücksichtigte OH-Produktionskanäle und Messunsicherheiten untersucht, die diese große Diskrepanz erklären können. Die fehlende OH-Produktionsrate wurde nur dann größer als  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ , wenn die NO-Mischungsverhältnisse kleiner als 1 nmol/mol waren. Korrelationen wurden zwischen fehlender OH-Produktionsrate und dem biogen emittierten Kohlenwasserstoff Isopren (Abb. 101, S. 129) sowie zu den  $RO_2$ - und  $HO_2$ -Mischungsverhältnissen (Abb. 100, S. 128) gefunden. Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass die fehlende OH-Produktionsrate in zwei Bereiche aufgeteilt werden kann. In beiden Bereichen sind die Isopren- und  $RO_2$ -Mischungsverhältnisse erhöht. Im ersten Bereich wurden vergleichsweise höhere Isopren- und im zweiten Bereich höhere  $RO_2$ -Mischungsverhältnisse beobachtet, sodass beide Spezies unabhängig voneinander als mögliche OH-Quelle berücksichtigt werden müssen.

Eine OH bildende Reaktion zwischen  $HO_2$  und  $RO_2$  wurde zur Berechnung von  $PR_{sum}$  nicht berücksichtigt, da sich die gemessenen  $RO_2$ -Mischungsverhältnisse aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Peroxyradikale zusammensetzen können, deren chemische Natur während der DOMINO-Kampagne nicht bestimmt werden konnte. Der oxidative Abbau von Kohlenwasserstoffen konnte auch nicht als OH-Rezyklierungsquelle zur Berechnung von  $PR_{sum}$  beachtet werden, da die Summe der Vielzahl an Kohlenwasserstoffen zwar einen wichtigen Anteil in der OH-Reaktivitätsmessung ausmachen kann, aber nur vergleichsweise wenige Kohlenwasserstoffspezies gemessen wurden. Von Pflanzen stammendes Isopren und Pyren haben unterschiedliche Emissionscharakteristika und ein Vergleich zwischen Isopren- und

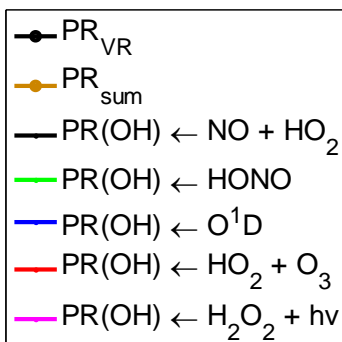
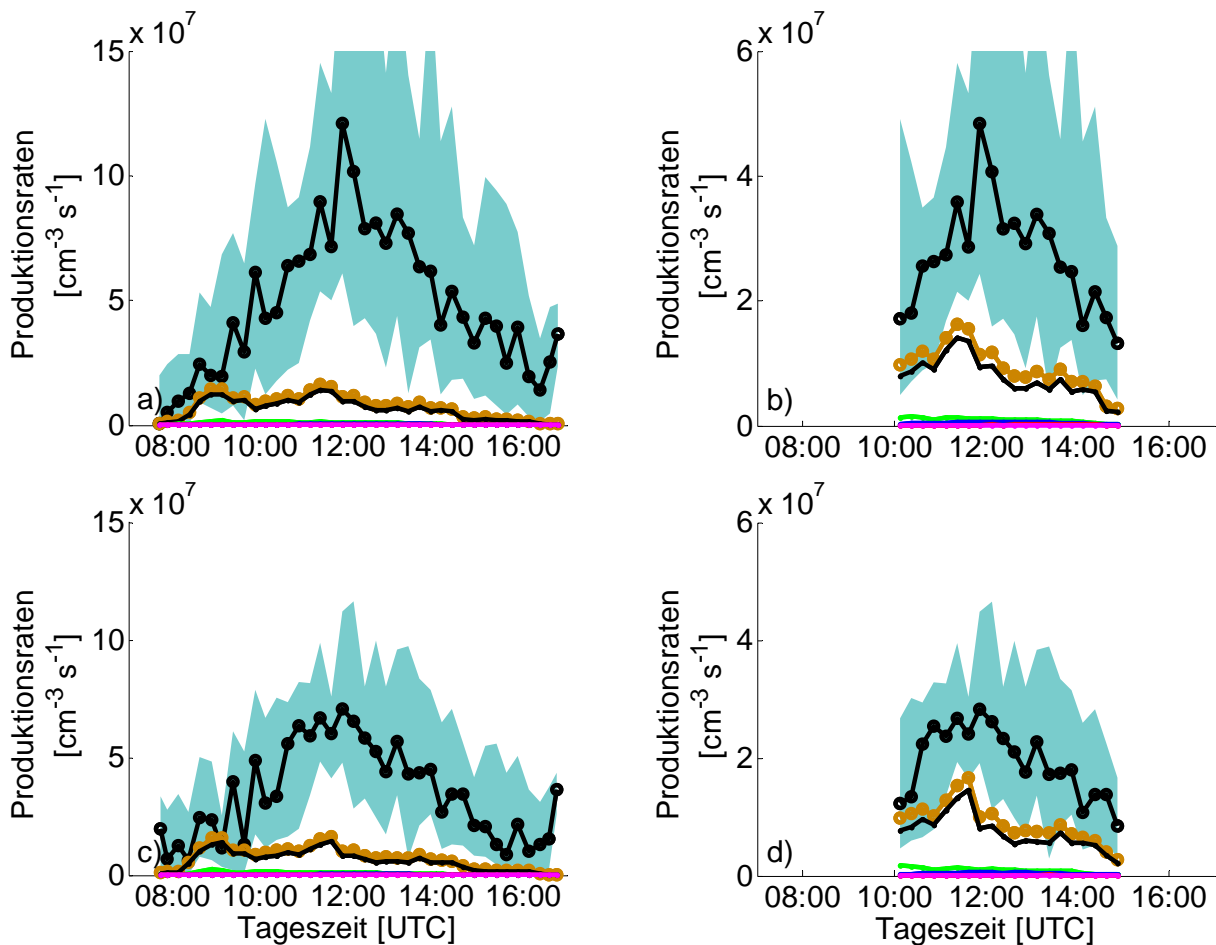


Abbildung 105: In den Abbildungsteilen a) und c) ist die (median) totale OH-Produktions-Verlustrate ( $PR_{VR}$ ) (wie mit Gl. 18 berechnet) gezeigt. In den Abbildungsteilen b) und d) wurde davon ausgegangen, dass die gemessenen OH-Mischungsverhältnisse im gezeigten Zeitraum zu 60 % überschätzt wurden, wodurch sich die  $PR_{VR}$  auf 40 % verringert. Trotz dieser Verringerung können die berechneten OH-Quellen die totale OH-Produktion nicht reproduzieren. Farblich hinterlegt ist die Streuung der gemittelten  $PR_{VR}$  angegeben (25 % und 75 % Grenzen).

Pyrenmischungsverhältnissen zeigte erhöhte Isoprenmischungsverhältnisse in den Luftmassen, die während der ersten drei Tage untersucht wurden. Die Pyrenmischungsverhältnisse zeigten im gesamten Kampagnenzeitraum keine zum Isopren vergleichbare Variation in den Mischungsverhältnissen. Da keine OH-Rezyklierung aus dem oxidativen Isoprenabbau in die Berechnung der Produktionsrate aufgenommen wurde, wurden die ersten drei Tage aus dem Datensatz entfernt und die fehlende Produktionsrate erneut berechnet. Es wurde gezeigt, dass sich die mit dem reduzierten Datensatz berechnete fehlende OH-Produktionsrate deutlich verkleinert.

Neben der Suche nach weiteren möglichen OH-Quellen wurde untersucht, inwieweit die OH-Interferenz die Berechnung der  $PR_{VR}$  beeinflusst. Dies war nötig, da eine zu große OH-Konzentration direkt in die Berechnung der  $PR_{VR}$  (Gl. 18, S. 124) eingeht und zu einer Überschätzung der  $PR_{VR}$ -Werte um 60 % führen würde. Wie Abbildung 104 zeigt, wurde

während der Messungen im Herbst 2010 eine OH-Interferenz beobachtet, die zwischen 10 Uhr und 15 Uhr (in den 1 Stunden-Medianwerten) ein Plateau bildet. Wird diese Beobachtung auf die Messdaten der DOMINO-Kampagne übertragen und angenommen, dass lediglich 40 % der OH-Konzentration zwischen 10 Uhr und 15 Uhr natürliches OH ist, verkleinert sich die  $PR_{VR}$  proportional. Die Abbildungsteile 105 b) und d) zeigen die „korrigierte“  $PR_{VR}$ . Die Abbildungen 105 a) und c) zeigen zum Vergleich die originalen Daten (wie schon in Abb. 96 auf Seite 125 dargestellt) für den gesamten Kampagnenzeitraum (a) und für den reduzierten Datensatz (c). Der reduzierte Datensatz enthält die Messerte, die an den Tagen mit kleinen Isoprenmischungsverhältnissen beobachtet wurden.

Die fehlende OH-Produktionsrate ist wesentlich kleiner geworden, aber dennoch weiterhin signifikant. Eine aktuelle Untersuchung von Fuchs et al. [Fuchs et al., 2011] zeigt eine  $HO_2$ - $RO_2$ -Interferenz bei LIF-FAGE-Messinstrumenten auf, die zu einer Überschätzung der  $HO_2$ -Mischungsverhältnisse führen kann. Während der DOMINO-Kampagne war die Konversion von  $HO_2$  mit NO die bei weitem wichtigste OH-Quelle. Daher würde eine Überschätzung der  $HO_2$ -Mischungsverhältnisse zu einer Überschätzung dieser OH-Quelle und folglich zu einer zu großen Gesamt-OH-Produktion ( $PR_{sum}$ ) führen. Wird eine Überschätzung der  $HO_2$ -Mischungsverhältnisse angenommen, vergrößert dies die fehlende OH-Produktionsrate.

Die in den Abbildungen 100 (S. 128) und 101 (S. 129) identifizierten Korrelationen zwischen der fehlenden OH-Produktion und  $HO_2$ ,  $RO_2$  sowie Isopren und die identifizierte Antikorrelation mit NO weisen - wie bereits diskutiert - auf mögliche OH-Quellen hin. Inwiefern diese OH-Quellen zu einer zusätzlichen OH-Produktion in den Luftmassen führen und welche Quellen möglicherweise im Einlasssystem des Messinstruments zu einer OH-Produktion führen, kann mit den vorliegenden Datensätzen nicht untersucht werden. Die Identifizierung beteiligter Spurengase und der Mechanismen, die die OH-Interferenz hervorrufen, ist Gegenstand einer anderen Dissertation in der Arbeitsgruppe Harder.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Oxidationskapazität in der Troposphäre Europas anhand von gemessenen Mischungsverhältnissen von OH, HO<sub>2</sub> und anderen Spurengasen untersucht.

Zur Charakterisierung der Oxidationskapazität der freien Troposphäre und zur Untersuchung der meridionalen Verteilung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse über Europa wurden zwei flugzeuggestützte Kampagnen im Herbst 2006 und im Sommer 2007 (HOOVER 1 & 2) durchgeführt. Zusätzlich wurde während den Flugzeugkampagnen punktuell die vertikale HO<sub>x</sub>-Verteilung zwischen der planetaren Grenzschicht und der oberen Troposphäre charakterisiert. Am Beispiel eines konvektiven Elements wurden der im Sommer typische vertikale, konvektive Spurengastransport aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre und dessen Einfluss auf die HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse untersucht.

Die Spurengaszusammensetzung der Luftmassen der planetaren Grenzschicht und deren Einfluss auf die Oxidationskapazität waren Gegenstand der nachfolgenden DOMINO-Kampagne 2009. Dazu wurde in Südspanien in 10 m Höhe der Einfluss von anthropogen und/oder biogen emittierten Spurengasen auf das HO<sub>x</sub>-Budget untersucht.

Zum besseren Verständnis der beobachteten HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse und deren Entstehungs- und Verlustprozesse wurden Berechnungen mit dem Boxmodell CAABA/MECCA durchgeführt. Die während HOOVER gemessenen Spurengasverteilungen gingen als Randbedingungen in das CAABA/MECCA-Modell mit ein. Insgesamt reproduzieren die Modellberechnungen die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gut. Die OH-Mischungsverhältnisse werden für die Messungen im Sommer im Median um 6 % und die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse um 7 % unterschätzt (60 s-Zeitbasis).

Das Modell reproduziert die im Sommer in der oberen Troposphäre über Europa (über 7 km Flughöhe) gemessenen HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse gut. Alle übrigen OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse werden im Sommer durch das Modell unterschätzt. In der mittleren Troposphäre (3 - 7 km Flughöhe) wird OH um 13 % und HO<sub>2</sub> um 18 % und in der planetaren Grenzschicht wird OH um 30 % und HO<sub>2</sub> um 18 % unterschätzt.

Im Herbst überschätzt das Modell die OH-Mischungsverhältnisse in der freien Troposphäre stark (obere Troposphäre: 65 %, mittlere Troposphäre: 39 %), während die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse unterschätzt werden (obere Troposphäre: 14 %, mittlere Troposphäre: 27 %). In der planetaren Grenzschicht werden sowohl OH (50 %) als auch HO<sub>2</sub> (41 %) wesentlich unterschätzt. Wie gezeigt wurde, beruht die Überschätzung der OH-Mischungsverhältnisse im Herbst sehr wahrscheinlich auf einer Interferenz der gemessenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse, sodass zu hohe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse als Randbedingung in die Boxmodellierung mit eingingen.

Die Modellberechnung (CAABA/MECCA 60 s-Zeitbasis) reproduziert die OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre zuverlässig. In der Ausströmregion werden allerdings sowohl die OH-Mischungsverhältnisse um 14 % als auch die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse um 42 % unterschätzt. Die konvektiv transportierten Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht führten damit in der Ausströmregion zu einer ebenso deutlichen Unterschätzung der Oxidationskapazität, wie auch schon die Oxidationskapazität in der planetaren Grenzschicht durch die Modellberechnungen unterschätzt wurde. Eine mögliche unterschätzte HO<sub>x</sub>-Produktion ist durch die Reaktionen von RO<sub>2</sub>-Radikalen gegeben, wobei keine RO<sub>2</sub>-Messung während der HOOVER-Kampagnen erfolgte.

Die für die Ausströmregion berechnete OH-Reaktivität zeigt im Vergleich zu den Hintergrundbedingungen eine lediglich moderat erhöhte Reaktivität. Daher werden im Modell sehr

wahrscheinlich nicht nur HO<sub>x</sub>-Quellen, sondern auch OH-Verlustreaktionen, z. B. durch die Reaktion mit VOCs, unterschätzt.

Im Vergleich zu den übrigen Modellberechnungen wurden für die Monte Carlo-Simulationen Datensätze genutzt, die mit über relativ langen Zeiträumen (400 - 740 s) gemittelten Messwerten initialisiert wurden. Die so berechneten HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse überschätzte das Modell stärker als bei Boxmodellierungen auf 60 s-Zeitbasis. Es ist daher anzunehmen, dass nicht-lineare Chemie zu der deutlichen Unterschätzung der OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse durch das Modell führt, wenn über eine längere Zeit und einen größeren Raum mit inhomogener Spurengasverteilung gemittelt wird. Die durchgeführten Monte Carlo-Simulationen erlaubten dennoch die Abschätzung der Unsicherheit des genutzten Modells, weil der Augenmerk auf die Unsicherheit der Reaktionskonstanten gelegt wurde.

Der Einfluss von konvektivem Luftmassentransport aus der planetaren Grenzschicht auf die Oxidationskapazität der oberen Troposphäre wurde über Südostdeutschland anhand eines konvektiven Elements untersucht. In den Luftmassen der Ausströmregion wurden mit (2.92±0.292) pmol/mol sehr hohe OH-Mischungsverhältnisse gefunden, die im Vergleich zu den (0.558±0.143) pmol/mol in der konvektiv unbeeinflussten oberen Troposphäre um etwa einen Faktor 5 erhöht waren. Die HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse waren in den Luftmassen der Ausströmregion mit (14.6±3.27) pmol/mol und denen der unbeeinflussten oberen Troposphäre mit (12.6±0.97) pmol/mol vergleichbar.

Das Verhältnis von OH- zu HO<sub>2</sub>-Radikalen war in der Ausströmregion stark erhöht (Faktor 4 im Vergleich zur konvektiv unbeeinflussten oberen Troposphäre), sodass sich die Summe der HO<sub>x</sub>-Radikale kaum änderte, die Reaktivität innerhalb der Ausströmzone aber deutlich zunahm. Es wurde gezeigt, dass die Erhöhung des Oxidationsvermögens durch einen Anstieg der NO-Mischungsverhältnisse (Ausströmregion: (1076±220) pmol/mol, unbeeinflusste obere Troposphäre: (62.4±15) pmol/mol) und eine damit verbundene Erhöhung der HO<sub>2</sub>-Konversionsrate mit NO zu OH verursacht wurde.

Die Erhöhung der Oxidationskapazität durch HO<sub>2</sub>-Zyklisierung zu OH wurde sowohl im Vergleich von Herbst- zu Sommermessungen (Höhenbereich 8 - 9.5 km), als auch im Vergleich von konvektiv beeinflussten Luftmassen der oberen Troposphäre zu konvektiv unbeeinflussten Luftmassen im Sommer nachgewiesen. Am Beispiel der Lebensdauer von NO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Oxidationskapazität in der Ausströmregion zu einer Verkürzung der Lebensdauer anderer Spurengase führt. Die Bestimmung der NO<sub>x</sub>-Lebensdauer ermöglichte eine Abschätzung des Zeitraums, in dem die Oxidationskapazität in den Luftmassen der Ausströmregion erhöht ist.

Zur weiteren Charakterisierung der Oxidationskapazität innerhalb der planetaren Grenzschicht wurde im Spätherbst 2009 eine Kampagne in Südspanien durchgeführt. Untersucht wurde der Einfluss von verschiedenen Spurengasen aus anthropogenen und biogenen Quellen, die in der näheren und fernerer Umgebung des Messstandorts emittiert wurden. Komplementäre Messungen ermöglichten die Berechnung der totalen OH-Produktionsrate. Es konnte gezeigt werden, dass die totale OH-Produktionsrate durch die berücksichtigten bekannten OH-Quellen nicht reproduziert werden kann. Dabei war die unbekannte OH-Produktionsrate zwischen 10 Uhr und 15 Uhr im Mittel um einen Faktor 7 größer als die Summe der bekannten OH-Produktionsraten.

Die nicht bekannte OH-Produktion konnte in zwei Bereiche unterteilt werden. Ein Teil beruht auf einer bis dahin unbekanntem OH-Bildung innerhalb des Unterdrucksystems des HO<sub>x</sub>-Messinstruments. Um die OH-Bildung im Unterdrucksystem genauer unter vergleichbaren Bedingungen zu charakterisieren, wurde eine weitere Kampagne (DOMINO-HO<sub>x</sub>) im Spätherbst 2010 an gleicher Stelle in Südspanien durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass - unter den lokalen Bedingungen - zwischen 10 Uhr und 15 Uhr ca. 60 % der gesamten OH-Radikale intern im Messsystem gebildet werden. Wird die interne OH-Bildungsrate von der totalen OH-Produktionsrate abgezogen, ist die verbleibende totale OH-Produktionsrate noch um einen Faktor 3 größer als die Summe der berücksichtigten OH-Quellen. Die Analyse der verbleibenden fehlenden OH-Produktionsrate ergab eine Abhängigkeit von kurzlebigen Substanzen. Es wurde eine Korrelation zu biogen emittierten Kohlenwasserstoffen und RO<sub>2</sub>-Radikalen gezeigt, wenn die NO-Mischungsverhältnisse kleiner als 1 nmol/mol sind. Es bestand hingegen keine signifikante Abhängigkeit zu anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen.

Die Beschreibung der internen OH-Bildung innerhalb des HO<sub>x</sub>-Messsystems führte zu einer Weiterentwicklung des Messinstruments, sodass seit der HUMPPA-Kampagne (2010) zwischen atmosphärischen und intern entstandenen OH-Radikalen unterschieden werden kann. Es wird dadurch möglich sein, genauere Aussagen über die OH-Produktion zu treffen. Dies bezieht sich hauptsächlich auf die planetare Grenzschicht, in der die kurzlebigen Spezies beheimatet sind, die die interne OH-Bildung - nach derzeitigem Kenntnisstand - verursachen. Eine genaue Identifizierung der kurzlebigen Spezies würde bedeuten, dass eine Messung der Mischungsverhältnisse von einer weiteren, die Oxidationskapazität beeinflussenden Substanz durch das HO<sub>x</sub>-Messsystem möglich ist.

Eine Anwendung dieser Erkenntnis auf die vertikalen Messungen der HOOVER-Kampagne führt zu der Annahme, dass die OH-Mischungsverhältnisse durch das Modell so deutlich in der planetaren Grenzschicht unterschätzt werden, weil die OH-Messung von einem zu hohem Mischungsverhältnis ausgehen könnte. Eine signifikante Überschätzung der OH-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre aufgrund von kurzlebigen, in der planetaren Grenzschicht emittierten Spezies ist hingegen unwahrscheinlich. Eine Adaption der bei der HUMPPA-Kampagne angewandten neuen Messtechnik für Flugzeugmessungen, sollte bei zukünftigen Flugzeugkampagnen berücksichtigt werden, um erneut die vertikale OH-Verteilung und das HO<sub>x</sub>-Budget in der planetaren Grenzschicht zu untersuchen.

Das HO<sub>x</sub>-Budget wurde in beiden Jahreszeiten zwischen 55° und 70° Nord charakterisiert, wobei die OH- und HO<sub>2</sub>-Zyklierungsrate eine Zunahme von Nord nach Süd zeigte. Die OH-Primärproduktion wurde im Sommer über den gesamten Breitenbereich berechnet und zeigt keine konstante Zunahme von Nord nach Süd. Es werden vielmehr regional begrenzte, zwischen 45° und 50° sowie zwischen 55° und 60°, erhöhte OH-Primärproduktionsraten gezeigt. Ob diese Beobachtungen zufällig in diesem Höhenbereich gemacht wurden oder die OH-Primärproduktion dort im Sommer aufgrund von konvektivem Spurengastransport dauerhaft erhöht ist, müssten weitere flugzeuggestützte Messungen zeigen, wobei diese Charakterisierung zur Evaluation von globalen Zirkulationsmodellen genutzt werden könnte.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit diskutiert, dass das Modell die beobachteten OH- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre gut reproduziert. Im Rahmen der Arbeit wurde gezeigt, dass die Oxidationsrate im Sommer - im Wesentlichen durch eine verstärkte HO<sub>2</sub>-Zyklierung - höher ist als im Herbst. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die Oxidationsrate im Sommer in den Luftmassen der Ausströmregion - ebenfalls durch eine gesteigerte HO<sub>2</sub>-Zyklierung - deutlich größer ist als in der konvektiv unbeeinflussten Hintergrundatmosphäre. Es wurde dargestellt, dass das OH-Budget in der planetaren Grenzschicht nicht geschlossen ist und die fehlende OH-Produktionsrate mit Isopren und RO<sub>2</sub>-Radikalen korreliert.





## 5. Anhang

### 5.1. Literatur

- Allen, D. J., P. Kasibhatla, A. M. Thompson, R. B. Rood, B. G. Doddridge, K. E. Pickering, R. D. Hudson, and S. J. Lin (1996), Transport-induced interannual variability of carbon monoxide determined using a chemistry and transport model, *J Geophys Res-Atmos*, 101(D22), 28655-28669.
- Aloisio, S., and J. S. Francisco (2000), Radical-water complexes in Earth's atmosphere, *Accounts Chem Res*, 33(12), 825-830.
- Atkinson, R. (1994), Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic-Compounds, *J Phys Chem Ref Data*.
- Barth, M. C., A. L. Stuart, and W. C. Skamarock (2001), Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERA0)-Deep Convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D12), 12381-12400.
- Berresheim, H., T. Elste, H. G. Tremmel, A. G. Allen, H. C. Hansson, K. Rosman, M. Dal Maso, J. M. Makela, M. Kulmala, and C. D. O'Dowd (2002), Gas-aerosol relationships of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland, *J Geophys Res-Atmos*, 107(D19).
- Bey, I., B. Aumont, and G. Toupance (1997), The nighttime production of OH radicals in the continental troposphere, *Geophys Res Lett*, 24(9), 1067-1070.
- Bloss, W. J., J. D. Lee, D. E. Heard, R. A. Salmon, S. J. B. Bauguitte, H. K. Roscoe, and A. E. Jones (2007), Observations of OH and HO<sub>2</sub> radicals in coastal Antarctica, *Atmos Chem Phys*, 7(16), 4171-4185.
- Bloss, W. J., et al. (2005), Impact of halogen monoxide chemistry upon boundary layer OH and HO<sub>2</sub> concentrations at a coastal site, *Geophys Res Lett*, 32(6).
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall (1999), Atmospheric Chemistry and Global Change., *Oxford University Press*.
- Brauers, T., M. Hausmann, A. Bister, A. Kraus, and H. P. Dorn (2001), OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean I. Measurements by long-path laser absorption spectroscopy, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D7), 7399-7414.
- Chan, C. Y., T. M. Hard, A. A. Mehrabzadeh, L. A. George, and R. J. Obrien (1990), 3rd-Generation Fage Instrument for Tropospheric Hydroxyl Radical Measurement, *J Geophys Res-Atmos*, 95(D11), 18569-18576.

- Creasey, D. J., D. E. Heard, and J. D. Lee (2000), Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals, *Geophys Res Lett*, 27(11), 1651-1654.
- Crutzen, P. (1973), Discussion of Chemistry of Some Minor Constituents in Stratosphere and Troposphere, *Pure Appl Geophys*, 106(5-7), 1385-1399.
- Crutzen, P. J., and M. G. Lawrence (2000), The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases: A 3-dimensional model sensitivity study, *J Atmos Chem*, 37(1), 81-112.
- Crutzen, P. J., L. E. Heidt, J. P. Krasnec, W. H. Pollock, and W. Seiler (1979), Biomass Burning as a Source of Atmospheric Gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>Cl and COS, *Nature*, 282(5736), 253-256.
- Damian-Iordache, V. (1996), KPP - Chemistry simulation development environment., *Master's thesis, University of Iowa, USA.*
- Dillon, T. J., and J. N. Crowley (2008), Direct detection of OH formation in the reactions of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and other substituted peroxy radicals, *Atmos Chem Phys*, 8(16), 4877-4889.
- Dorn, H. P., R. Neuroth, and A. Hofzumahaus (1995a), Investigation of OH Absorption Cross-Sections of Rotational Transitions in the a(2)Sigma(+), V'=0 [- X(2)Pi, V''=0 Band under Atmospheric Conditions - Implications for Tropospheric Long-Path Absorption-Measurements, *J Geophys Res-Atmos*, 100(D4), 7397-7409.
- Dorn, H. P., U. Brandenburger, T. Brauers, and H. Hausmann (1995b), A New in-Situ Laser Long-Path Absorption Instrument for the Measurement of Tropospheric OH Radicals, *J Atmos Sci*, 52(19), 3373-3380.
- Dusanter, S., D. Vimal, and P. S. Stevens (2008), Technical note: Measuring tropospheric OH and HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence at low pressure. A comparison of calibration techniques, *Atmos Chem Phys*, 8(2), 321-340.
- Edwards, G. D., C. A. Cantrell, S. Stephens, B. Hill, O. Goyea, R. E. Shetter, R. L. Mauldin, E. Kosciuch, D. J. Tanner, and F. L. Eisele (2003), Chemical ionization mass spectrometer instrument for the measurement of tropospheric HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub>, *Anal Chem*, 75(20), 5317-5327.
- Eisele, F. L. (1995), New Insight and Questions Resulting from Recent Ion-Assisted OH Measurements, *J Atmos Sci*, 52(19), 3337-3341.
- Eisele, F. L., and D. J. Tanner (1991), Ion-Assisted Tropospheric OH Measurements, *J Geophys Res-Atmos*, 96(D5), 9295-9308.

- Faloona, I., et al. (2001), Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D20), 24315-24333.
- Faloona, I. C., et al. (2004), A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: Characteristics and calibration, *J Atmos Chem*, 47(2), 139-167.
- Forster, et al. (2007), Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
- Fortems-Cheiney, A., F. Chevallier, I. Pison, P. Bousquet, S. Szopa, M. N. Deeter, and C. Clerbaux (2011), Ten years of CO emissions as seen from Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT), *J Geophys Res-Atmos*, 116.
- Fried, A., et al. (1997), Photochemistry of formaldehyde during the 1993 Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D5), 6283-6296.
- Fried, A., et al. (2008), Role of convection in redistributing formaldehyde to the upper troposphere over North America and the North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign, *J Geophys Res-Atmos*, 113(D17).
- Fuchs, H., B. Bohn, A. Hofzumahaus, F. Holland, K. D. Lu, F. Rohrer, and A. Wahner (2011), Detection of HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO<sub>2</sub> radicals, *AMTD*.
- Griffing, G. W. (1977), Ozone and Oxides of Nitrogen-Production during Thunderstorms, *J Geophys Res-Oc Atm*, 82(6), 943-950.
- Hanke, M., J. Uecker, T. Reiner, and F. Arnold (2002), Atmospheric peroxy radicals: ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO<sub>2</sub> and Sigma RO<sub>2</sub> and first results, *Int J Mass Spectrom*, 213(2-3), 91-99.
- Hard, T. M., L. A. George, and R. J. Obrien (1995), Fage Determination of Tropospheric Ho and Ho<sub>2</sub>, *J Atmos Sci*, 52(19), 3354-3372.
- Hard, T. M., R. J. Obrien, T. B. Cook, and G. A. Tsongas (1979), Interference Suppression in Ho Fluorescence Detection, *Appl Optics*, 18(19), 3216-3217.
- Hard, T. M., R. J. Obrien, C. Y. Chan, and A. A. Mehrabzadeh (1984), Tropospheric Free-Radical Determination by Fage, *Environ Sci Technol*, 18(10), 768-777.
- Hasson, A. S., G. S. Tyndall, and J. J. Orlando (2004), A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with ethyl peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), acetyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O-2), and acetyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) radicals, *J Phys Chem A*, 108(28), 5979-5989.

- Hauglustaine, D. A., and D. H. Ehhalt (2002), A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere, *J Geophys Res-Atmos*, 107(D17).
- Hausmann, M., U. Brandenburger, T. Brauers, and H. P. Dorn (1997), Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D13), 16011-16022.
- Heard, D. E. (2006), Atmospheric field measurements of the hydroxylradical using laser-induced fluorescence spectroscopy, *Annu Rev Phys Chem*, 57, 191-216.
- Heard, D. E., and M. J. Pilling (2003), Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere, *Chem Rev*, 103(12), 5163-5198.
- Heard, P. J., P. Sroisuwat, and D. A. Tocher (2003), Synthesis and reactivity of N,N,N',N'-tetramethyldiaminomethane complexes of tricarbonylrhenium(I). X-ray molecular structures of [ReBr(CO)<sub>3</sub>(TMDM)] and [{Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>}( $\mu$ -OH)][SbF<sub>6</sub>], *Polyhedron*, 22(10), 1321-1327.
- Hofzumahaus, A., U. Aschmutat, M. Hessling, F. Holland, and D. H. Ehhalt (1996), The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign, *Geophys Res Lett*, 23(18), 2541-2544.
- Hofzumahaus, A., U. Aschmutat, U. Brandenburger, T. Brauers, H. P. Dorn, M. Hausmann, M. Hessling, F. Holland, C. Plass-Dulmer, and D. H. Ehhalt (1998), Intercomparison of tropospheric OH measurements by different laser techniques during the POPCORN campaign 1994, *J Atmos Chem*, 31(1-2), 227-246.
- Hofzumahaus, A., et al. (2009), Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere, *Science*, 324(5935), 1702-1704.
- Holland, F., U. Aschmutat, M. Hessling, A. Hofzumahaus, and D. H. Ehhalt (1998), Highly time resolved measurements of OH during POPCORN using laser-induced fluorescence spectroscopy, *J Atmos Chem*, 31(1-2), 205-225.
- Holland, F., A. Hofzumahaus, R. Schafer, A. Kraus, and H. W. Patz (2003), Measurements of OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D4).
- Hubler, G., D. Perner, U. Platt, A. Tonnissen, and D. H. Ehhalt (1984), Groundlevel Oh Radical Concentration - New Measurements by Optical-Absorption, *J Geophys Res-Atmos*, 89(Nd1), 1309-1319.
- Jacob, D. J., J. H. Crawford, M. M. Kleb, V. S. Connors, R. J. Bendura, J. L. Raper, G. W. Sachse, J. C. Gille, L. Emmons, and C. L. Heald (2003), Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D20), 1-19.

- Jaegle, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, D. Tan, I. C. Faloona, A. J. Weinheimer, B. A. Ridley, T. L. Campos, and G. W. Sachse (1998), Sources of HOx and production of ozone in the upper troposphere over the United States, *Geophys Res Lett*, 25(10), 1709-1712.
- Jaegle, L., et al. (2000), Photochemistry of HOx in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J Geophys Res-Atmos*, 105(D3), 3877-3892.
- Jaegle, L., et al. (1997), Observed OH and HO<sub>2</sub> in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides, *Geophys Res Lett*, 24(24), 3181-3184.
- Janson, R., C. De Serves, and R. Romero (1999), Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden, *Agr Forest Meteorol*, 98-9, 671-681.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders, and M. J. Pilling (1997), The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos Environ*, 31(1), 81-104.
- Jenkin, M. E., M. D. Hurley, and T. J. Wallington (2007), Investigation of the radical product channel of the CH<sub>3</sub>C(O)O-2+HO<sub>2</sub> reaction in the gas phase, *Phys Chem Chem Phys*, 9(24), 3149-3162.
- Jockel, P., R. Sander, A. Kerkweg, H. Tost, and J. Lelieveld (2005), Technical note: The Modular Earth Submodel System (MESSy) - a new approach towards Earth System Modeling, *Atmos Chem Phys*, 5, 433-444.
- Jockel, P., et al. (2006), The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere, *Atmos Chem Phys*, 6, 5067-5104.
- Johnston, H. S. (1975), Global Ozone Balance in Natural Stratosphere, *Rev Geophys*, 13(5), 637-649.
- Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto (2001), Development of a ground-based LIF instrument for measuring HOx radicals: Instrumentation and calibrations, *J Atmos Chem*, 38(1), 73-110.
- Kesselmeier, J., et al. (1997), Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms, *Atmos Environ*, 31, 119-133.
- Kim, S., et al. (2007), Measurement of HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> in the free troposphere during the intercontinental chemical transport experiment - North America 2004, *J Geophys Res-Atmos*, 112(D12).
- Kirchhoff, V. W. J. H., C. B. Aires, and P. C. Alvala (2003), An experiment to determine atmospheric CO concentrations of tropical South Atlantic air samples, *Q J Roy Meteor Soc*, 129(591), 1891-1902.

- Kroll, J. H., T. F. Hanisco, N. M. Donahue, K. L. Demerjian, and J. G. Anderson (2001a), Accurate, direct measurements of OH yields from gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF instrument, *Geophys Res Lett*, 28(20), 3863-3866.
- Kroll, J. H., J. S. Clarke, N. M. Donahue, J. G. Anderson, and K. L. Demerjian (2001b), Mechanism of HO<sub>x</sub> formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields, *J Phys Chem A*, 105(9), 1554-1560.
- Lange, L., et al. (2001), Detection of lightning-produced NO in the midlatitude upper troposphere during STREAM 1998, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D21), 27777-27785.
- Lawrence, M. G., and M. Salzmänn (2008), On interpreting studies of tracer transport by deep cumulus convection and its effects on atmospheric chemistry, *Atmos Chem Phys*, 8(20), 6037-6050.
- Lawrence, M. G., et al. (2003), Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX, *Atmos Chem Phys*, 3, 267-289.
- Lee, M., B. G. Heikes, D. J. Jacob, G. Sachse, and B. Anderson (1997), Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D1), 1301-1309.
- Lee, M. H., B. G. Heikes, and D. W. O'Sullivan (2000), Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review, *Atmos Environ*, 34(21), 3475-3494.
- Leighton, P. A. (1961), Photochemistry of air pollution, New York and London., *Academic Press*.
- Lelieveld, J., et al. (2002), Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298(5594), 794-799.
- Levy, H. (1971), Normal Atmosphere - Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173(3992), 141-143.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy (1981), Tropospheric Chemistry - a Global Perspective, *J Geophys Res-Oc Atm*, 86(Nc8), 7210-7254.
- Mari, C., D. J. Jacob, and P. Bechtold (2000), Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J Geophys Res-Atmos*, 105(D17), 22255-22267.
- Mari, C., et al. (2002), On the relative role of convection, chemistry, and transport over the South Pacific Convergence Zone during PEM-Tropics B: A case study, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D2).
- Martinez, M., et al. (2010), Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements, *Atmos Chem Phys*, 10(8), 3759-3773.

- Martinez, M., et al. (2003), OH and HO<sub>2</sub> concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D19).
- Mather, J. H., P. S. Stevens, and W. H. Brune (1997), OH and HO<sub>2</sub> measurements using laser-induced fluorescence, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D5), 6427-6436.
- Möller, D. (2003), Luft. Chemie - Physik - Biologie - Reinhaltung - Recht, *DeGruyter*.
- Moortgat, G. K., et al. (2002), Hydrogen peroxide, organic peroxides and higher carbonyl compounds determined during the BERLIOZ campaign, *J Atmos Chem*, 42(1), 443-463.
- Ortgies, G., K. H. Gericke, and F. J. Comes (1980), Is Uv Laser-Induced Fluorescence a Method to Monitor Tropospheric Oh, *Geophys Res Lett*, 7(11), 905-908.
- Palancar, G. G., R. E. Shetter, S. R. Hall, B. M. Toselli, and S. Madronich (2011), Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: model calculations and aircraft-based measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 33.
- Paulot, F., J. D. Crouse, H. G. Kjaergaard, A. Kurten, J. M. St Clair, J. H. Seinfeld, and P. O. Wennberg (2009), Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, *Science*, 325(5941), 730-733.
- Peeters, J., T. L. Nguyen, and L. Vereecken (2009), HO<sub>x</sub> radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Phys Chem Chem Phys*, 11(28), 5935-5939.
- Perner, D., D. H. Ehhalt, H. W. Patz, U. Platt, E. P. Roth, and A. Volz (1976), Oh - Radicals in Lower Troposphere, *Geophys Res Lett*, 3(8), 466-468.
- Pfeiffer, T., O. Forberich, and F. J. Comes (1998), Tropospheric OH formation by ozonolysis of terpenes, *Chem Phys Lett*, 298, 351-358.
- Poschl, U., R. von Kuhlmann, N. Poisson, and P. J. Crutzen (2000), Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J Atmos Chem*, 37(1), 29-52.
- Poulida, O., R. R. Dickerson, and A. Heymsfield (1996), Stratosphere-troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex, *J Geophys Res-Atmos*, 101(D3), 6823-6836.
- Reiner, T., M. Hanke, and F. Arnold (1997), Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction mass spectrometry: A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D1), 1311-1326.
- Reiner, T., M. Hanke, F. Arnold, H. Ziereis, H. Schlager, and W. Junkerman (1999), Aircraft-borne measurements of peroxy radicals by chemical conversion/ion molecule reaction mass spectrometry: Calibration, diagnostics, and results, *J Geophys Res-Atmos*, 104(D15), 18647-18659.

- Ren, X. R., H. Harder, M. Martinez, R. L. Lesher, A. Oligier, T. Shirley, J. Adams, J. B. Simpas, and W. H. Brune (2003), HO<sub>x</sub> concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001, *Atmos Environ*, 37(26), 3627-3637.
- Ren, X. R., H. Harder, M. Martinez, I. C. Faloona, D. Tan, R. L. Lesher, P. Di Carlo, J. B. Simpas, and W. H. Brune (2004), Interference testing for atmospheric HO<sub>x</sub> measurements by laser-induced fluorescence, *J Atmos Chem*, 47(2), 169-190.
- Ren, X. R., et al. (2006), OH, HO<sub>2</sub>, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison, *J Geophys Res-Atmos*, 111(D10).
- Ren, X. R., et al. (2008), HO<sub>x</sub> chemistry during INTEX-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies, *J Geophys Res-Atmos*, 113(D5).
- Salzmann, M., M. G. Lawrence, V. T. J. Phillips, and L. J. Donner (2007), Model sensitivity studies regarding the role of the retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems, *Atmos Chem Phys*, 7(8), 2027-2045.
- Sander, R., et al. (2011), The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0, *Geosci. Model Dev.*, 4(2).
- Sandu, A., and R. Sander (2006), Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1, *Atmos Chem Phys*, 6, 187-195.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling (2003), Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos Chem Phys*, 3, 161-180.
- Schlosser, E., et al. (2009), Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HO<sub>x</sub>Comp, *Atmos Chem Phys*, 9(20), 7923-7948.
- Schultz, M., M. Heitlinger, D. Mihelcic, and A. Volzthomas (1995), Calibration Source for Peroxy-Radicals with Built-in Actinometry Using H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> Photolysis at 185 Nm, *J Geophys Res-Atmos*, 100(D9), 18811-18816.
- Schumann, U., and H. Huntrieser (2007), The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmos Chem Phys*, 7(14), 3823-3907.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998), Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change, *A Wiley-Interscience publication*.



- Siese, M., K. H. Becker, K. J. Brockmann, H. Geiger, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Mihelcic, and K. Wirtz (2001), Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: A EUPHORE simulation chamber study, *Environ Sci Technol*, 35(23), 4660-4667.
- Sigsby, J. E., S. Tejada, W. Ray, J. M. Lang, and J. W. Duncan (1987), Volatile Organic-Compound Emissions from 46 in-Use Passenger Cars, *Environ Sci Technol*, 21(5), 466-475.
- Simpson, D., A. Guenther, C. N. Hewitt, and R. Steinbrecher (1995), Biogenic Emissions in Europe .1. Estimates and Uncertainties, *J Geophys Res-Atmos*, 100(D11), 22875-22890.
- Simpson, D., et al. (1999), Inventorying emissions from nature in Europe, *J Geophys Res-Atmos*, 104(D7), 8113-8152.
- Singh, H. B., W. H. Brune, J. H. Crawford, D. J. Jacob, and P. B. Russell (2006), Overview of the summer 2004 intercontinental chemical transport experiment - North America (INTEX-A), *J Geophys Res-Atmos*, 111(D24).
- Snow, J. A., B. G. Heikes, J. T. Merrill, A. J. Wimmers, J. L. Moody, and C. A. Cantrell (2003), Winter-spring evolution and variability of HOx reservoir species, hydrogen peroxide, and methyl hydroperoxide, in the northern middle to high latitudes, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D4),.
- Snow, J. A., B. G. Heikes, H. W. Shen, D. W. O'Sullivan, A. Fried, and J. Walega (2007), Hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, and formaldehyde over North America and the North Atlantic, *J Geophys Res-Atmos*, 112(D12).
- Stevens, P. S., J. H. Mather, and W. H. Brune (1994), Measurement of Tropospheric Oh and Ho<sub>2</sub> by Laser-Induced Fluorescence at Low-Pressure, *J Geophys Res-Atmos*, 99(D2), 3543-3557.
- Stevens, P. S., et al. (1997), HO<sub>2</sub>/OH and RO(2)/HO<sub>2</sub> ratios during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment: Measurement and theory, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D5), 6379-6391.
- Tan, D., et al. (2001a), HOx budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D20), 24407-24427.
- Tan, D., et al. (2001b), OH and HO<sub>2</sub> in the tropical Pacific: Results from PEM-Tropics B, *J Geophys Res-Atmos*, 106(D23), 32667-32681.
- Tanner, D. J., and F. L. Eisele (1995), Present Oh Measurement Limits and Associated Uncertainties, *J Geophys Res-Atmos*, 100(D2), 2883-2892.
- Tanner, D. J., A. Jefferson, and F. L. Eisele (1997), Selected ion chemical ionization mass spectrometric measurement of OH, *J Geophys Res-Atmos*, 102(D5), 6415-6425.

- Taraborrelli, D., M. G. Lawrence, T. M. Butler, R. Sander, and J. Lelieveld (2009), Mainz Isoprene Mechanism 2 (MIM2): an isoprene oxidation mechanism for regional and global atmospheric modelling, *Atmos Chem Phys*, 9(8), 2751-2777.
- Tie, X. X., C. Y. J. Kao, and E. J. Mroz (1992), Net Yield of Oh, Co, and O<sub>3</sub> from the Oxidation of Atmospheric Methane, *Atmos Environ a-Gen*, 26(1), 125-136.
- Tipler, P. A. (1998), Physik, *Spektrum Akademischer Verlag*.
- von Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, and P. J. Rasch (2003), A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J Geophys Res-Atmos*, 108(D9).
- Vranckx, S., J. Peeters, and S. A. Carl (2008), Absolute rate constant and O(P-3) yield for the O(D-1)+N<sub>2</sub>O reaction in the temperature range 227K to 719K, *Atmos Chem Phys*, 8(20), 6261-6272.
- Wang, C. C. (1974), Measurement of Hydroxyl Concentrations in Air Using a Tunable Uv Laser-Beam, *B Am Phys Soc*, 19(1), 24-24.
- Wang, C. C., and L. I. Davis (1974), Measurement of Hydroxyl Concentrations in Air Using a Tunable Uv Laser-Beam, *Phys Rev Lett*, 32(7), 349-352.
- Weinstein-Lloyd, J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, and S. R. Springston (1998), Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J Geophys Res-Atmos*, 103(D17), 22361-22373.
- Weinstock, B. (1969), Carbon Monoxide - Residence Time in Atmosphere, *Science*, 166(3902), 224-225.
- White, J. U. (1942), Long optical paths of large aperture, *J Opt Soc Am*, 32(5), 285-288.
- Williams, J., et al. (2000), Variability-lifetime relationship for organic trace gases: A novel aid to compound identification and estimation of HO concentrations, *J Geophys Res-Atmos*, 105(D16), 20473-20486.
- Wofsy, S. C. (1976), Interactions of Ch<sub>4</sub> and Co in Earths Atmosphere, *Annu Rev Earth Pl Sc*, 4, 441-469.
- Wulfmeyer, V., et al. (2008), THE CONVECTIVE AND OROGRAPHICALLY INDUCED PRECIPITATION STUDY A Research and Development Project of the World Weather Research Program for Improving Quantitative Precipitation Forecasting in Low-Mountain Regions, *B Am Meteorol Soc*, 89(10).

Yokelson, R. J., J. G. Goode, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, D. D. Wade, I. Bertschi, D. W. T. Griffith, and W. M. Hao (1999), Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, *J Geophys Res-Atmos*, 104(D23), 30109-30125.

## 5.2. Chemischer Reaktionsmechanismus MECCA

### The Chemical Mechanism of MECCA

KPP version: 2.2.1\_rs5

MECCA version: 2.7b

Date: March 30, 2011.

Selected reactions:

“Tr && G && !S && !Cl && !Br && !I && !Hg”

Number of aerosol phases: 0

Number of species in selected mechanism:

Gas phase: 448

Aqueous phase: 0

All species: 448

Number of reactions in selected mechanism:

Gas phase (Gnm): 246

Aqueous phase (Anm): 0

Henry (Hnm): 0

Photolysis (Jnm): 72

Heterogeneous (HETnm): 0

Equilibria (EQnm): 0

Isotope exchange (IEXnm): 0

Dummy (Dnm): 0

All equations: 318

Further information can be found in the article “Technical Note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA” by R. Sander et al. (Atmos. Chem. Phys. 5, 445-450, 2005), available at <http://www.atmos-chem-phys.net/5/445>.

# Chemischer Reaktionsmechanismus MECCA

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G1000	StTrG	$O_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3.3E-11 \cdot \text{EXP}(55./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G1001	StTrG	$O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3$	$6.E-34 \cdot ((\text{temp}/300.)^{**}(-2.4)) \cdot \text{cair}$	Sander et al. (2006)
G2100	StTrG	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$k\_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 4.4E-32, 1.3, 4.7E-11, 0.2, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G2104	StTrG	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.7E-12 \cdot \text{EXP}(-940./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G2105	StTrG	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.8E-12 \cdot \text{EXP}(-1800./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G2107	StTrG	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$	$1.E-14 \cdot \text{EXP}(-490./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G2109	StTrG	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8E-11 \cdot \text{EXP}(250./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G2110	StTrG	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k\_HO2\_HO2$	Christensen et al. (2002), Kircher and Sander (1984)*
G2111	StTrG	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2 OH$	$1.63E-10 \cdot \text{EXP}(60./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G2112	StTrG	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$1.8E-12$	Sander et al. (2006)
G3101	StTrG	$N_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.15E-11 \cdot \text{EXP}(110./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3103	StTrGN	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3.E-12 \cdot \text{EXP}(-1500./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3106	StTrGN	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2E-13 \cdot \text{EXP}(-2450./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3108	StTrGN	$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$1.5E-11 \cdot \text{EXP}(170./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3109	StTrGN	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	$k\_NO3\_NO2$	Sander et al. (2006)*
G3110	StTrGN	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k\_NO3\_NO2/(2.7E-27 \cdot \text{EXP}(11000./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)*
G3200	TrGN	$NO + OH \rightarrow HONO$	$k\_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 7.0E-31, 2.6, 3.6E-11, 0.1, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G3201	StTrGN	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.5E-12 \cdot \text{EXP}(250./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3202	StTrGN	$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$k\_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 1.8E-30, 3.0, 2.8E-11, 0., 0.6)$	Sander et al. (2006)
G3203	StTrGN	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HNO_4$	$k\_NO2\_HO2$	Sander et al. (2006)*
G3204	TrGN	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$3.5E-12$	Sander et al. (2006)
G3205	TrGN	$HONO + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1.8E-11 \cdot \text{EXP}(-390./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3206	StTrGN	$HNO_3 + OH \rightarrow H_2O + NO_3$	$k\_HNO3\_OH$	Sander et al. (2006)*
G3207	StTrGN	$HNO_4 \rightarrow NO_2 + HO_2$	$k\_NO2\_HO2/(2.1E-27 \cdot \text{EXP}(10900./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)*
G3208	StTrGN	$HNO_4 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1.3E-12 \cdot \text{EXP}(380./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G3209	TrGN	$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$	$1.7E-12 \cdot \text{EXP}(-710./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3210	TrGN	$NH_2 + O_3 \rightarrow NH_2O + O_2$	$4.3E-12 \cdot \text{EXP}(-930./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3211	TrGN	$NH_2 + HO_2 \rightarrow NH_2O + OH$	$4.8E-07 \cdot \text{EXP}(-628./\text{temp}) \cdot \text{temp}^{**}(-1.32)$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3212	TrGN	$NH_2 + HO_2 \rightarrow HNO + H_2O$	$9.4E-09 \cdot \text{EXP}(-356./\text{temp}) \cdot \text{temp}^{**}(-1.12)$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3213	TrGN	$NH_2 + NO \rightarrow HO_2 + OH + N_2$	$1.92E-12 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**}(-1.5))$	Kohlmann and Poppe (1999)
#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G3214	TrGN	$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$	$1.41E-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**}(-1.5))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3215	TrGN	$NH_2 + NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	$1.2E-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**}(-2.0))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3216	TrGN	$NH_2 + NO_2 \rightarrow NH_2O + NO$	$0.8E-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**}(-2.0))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3217	TrGN	$NH_2O + O_3 \rightarrow NH_2 + O_2$	$1.2E-14$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3218	TrGN	$NH_2O \rightarrow NHOH$	$1.3E3$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3219	TrGN	$HNO + OH \rightarrow NO + H_2O$	$8.0E-11 \cdot \text{EXP}(-500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3220	TrGN	$HNO + NHOH \rightarrow NH_2OH + NO$	$1.66E-12 \cdot \text{EXP}(-1500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3221	TrGN	$HNO + NO_2 \rightarrow HONO + NO$	$1.0E-12 \cdot \text{EXP}(-1000./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3222	TrGN	$NHOH + OH \rightarrow HNO + H_2O$	$1.66E-12$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3223	TrGN	$NH_2OH + OH \rightarrow NHOH + H_2O$	$4.13E-11 \cdot \text{EXP}(-2138./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3224	TrGN	$HNO + O_2 \rightarrow HO_2 + NO$	$3.65E-14 \cdot \text{EXP}(-4600./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G4101	StTrG	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$1.85E-20 \cdot \text{EXP}(2.82 \cdot \log(\text{temp}) - 987./\text{temp})$	Atkinson (2003)
G4102	TrG	$CH_3OH + OH \rightarrow HCHO + HO_2$	$2.9E-12 \cdot \text{EXP}(-345./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4103	StTrG	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$4.1E-13 \cdot \text{EXP}(750./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4104	StTrGN	$CH_3O_2 + NO \rightarrow HCHO + NO_2 + HO_2$	$2.8E-12 \cdot \text{EXP}(300./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4105	TrGN	$CH_3O_2 + NO_3 \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	$1.3E-12$	Atkinson et al. (2006)
G4106a	StTrG	$CH_3O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	$2 \cdot R02 + 9.5E-14 \cdot \text{EXP}(390./\text{temp}) / (1. + 26.2 \cdot \text{EXP}(1130./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)
G4106b	StTrG	$CH_3O_2 \rightarrow .5 HCHO + .5 CH_3OH + .5 O_2$	$2 \cdot R02 + 9.5E-14 \cdot \text{EXP}(390./\text{temp}) / (1. + 26.2 \cdot \text{EXP}(-1130./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)
G4107	StTrG	$CH_3OOH + OH \rightarrow .7 CH_3O_2 + .3 HCHO + .3 OH + H_2O$	$k\_CH3OOH\_OH$	Sander et al. (2006)*
G4108	StTrG	$HCHO + OH \rightarrow CO + H_2O + HO_2$	$9.52E-18 \cdot \text{EXP}(2.03 \cdot \log(\text{temp}) + 636./\text{temp})$	Sivakumaran et al. (2003)
G4109	TrGN	$HCHO + NO_3 \rightarrow HNO_3 + CO + HO_2$	$3.4E-13 \cdot \text{EXP}(-1900./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4110	StTrG	$CO + OH \rightarrow H + CO_2$	$(1.57E-13 \cdot \text{cair} + 3.54E-33)$	McCabe et al. (2001)
G4111	TrG	$HCOOH + OH \rightarrow CO_2 + HO_2 + H_2O$	$4.0E-13$	Sander et al. (2006)
G4200	TrGC	$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5O_2 + H_2O$	$1.49E-17 \cdot \text{temp} \cdot \text{temp} \cdot \text{EXP}(-499./\text{temp})$	Atkinson (2003)
G4201	TrGC	$C_2H_4 + O_3 \rightarrow HCHO + .63 CO + .13 HO_2 + 0.23125 HCOOH + 0.13875 HCHO + 0.13875 H_2O_2 + .13 OH$	$1.2E-14 \cdot \text{EXP}(-2630./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4202	TrGC	$C_2H_4 + OH \rightarrow HOCH_2CH_2O_2$	$k\_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 1.0E-28, 4.5, 8.8E-12, 0.85, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G4203	TrGC	$C_2H_5O_2 + HO_2 \rightarrow C_2H_5OOH$	$7.5E-13 \cdot \text{EXP}(700./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4204	TrGNC	$C_2H_5O_2 + NO \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + NO_2$	$2.6E-12 \cdot \text{EXP}(365./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4205	TrGNC	$C_2H_5O_2 + NO_3 \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + NO_2$	$2.3E-12$	Atkinson et al. (1999)
G4206	TrGC	$C_2H_5O_2 \rightarrow .98 CH_3CHO + .38 HO_2 + .02 HOCH_2CH_2O_2$	$3.1E-13 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)*

# Anhang

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4207	TrGC	$C_2H_5OOH + OH \rightarrow .43 C_2H_5O_2 + .43 H_2O + .57 CH_3CHO + .57 OH$	$0.6 \cdot k_{CH3OOH\_OH} + 8.01E-12$	see note
G4208	TrGC	$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3C(O)OO + H_2O$	$4.4E-12 \cdot EXP(365./temp)$	Atkinson et al. (2006)
G4209	TrGNC	$CH_3CHO + NO_3 \rightarrow CH_3C(O)OO + HNO_3$	KN03AL	Sander et al. (2006)
G4210	TrGC	$CH_3COOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + CO_2 + H_2O$	$4.2E-14 \cdot EXP(855./temp)$	Atkinson et al. (2006)
G4211a	TrGC	$CH_3C(O)OO + HO_2 \rightarrow CH_3C(O)OOH$	$4.3E-13 \cdot EXP(1040./temp) / (1.+ / 37.*EXP(660./temp))$	Tyndall et al. (2001)
G4211b	TrGC	$CH_3C(O)OO + HO_2 \rightarrow CH_3COOH + O_3$	$4.3E-13 \cdot EXP(1040./temp) / (1.+ 37.*EXP(-660./temp))$	Tyndall et al. (2001)
G4212	TrGNC	$CH_3C(O)OO + NO \rightarrow CH_3O_2 + CO_2 + NO_2$	$8.1E-12 \cdot EXP(270./temp)$	Tyndall et al. (2001)
G4213	TrGNC	$CH_3C(O)OO + NO_2 \rightarrow PAN$	k_CH3CO3_NO2	Sander et al. (2006)
G4214	TrGNC	$CH_3C(O)OO + NO_3 \rightarrow CH_3O_2 + NO_2 + CO_2$	4.E-12	Canosa-Mas et al. (1996)
G4217	TrGC	$CH_3C(O)OO \rightarrow .7 CH_3O_2 + .7 CO_2 + .3 CH_3COOH$	$1.00E-11 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)
G4218	TrGC	$CH_3C(O)OOH + OH \rightarrow CH_3C(O)OO + H_2O$	$0.6 \cdot k_{CH3OOH\_OH}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4220	TrGNC	$PAN + OH \rightarrow HCHO + CO + NO_2 + H_2O$	$9.50E-13 \cdot EXP(-650./temp)$	Rickard and Pascoe (2009)
G4221	TrGNC	$PAN \rightarrow CH_3C(O)OO + NO_2$	k_PAN_M	Sander et al. (2006)*
G4222	TrGC	$C_2H_2 + OH \rightarrow 0.636 GLYOX + 0.636 OH + 0.364 HCOOH + 0.364 CO + 0.364 HO_2$	$k_{3rd}(temp, cair, 5.5e-30, 0.0, 8.3e-13, -2., 0.6)$	Sander et al. (2006)
G4223	TrGC	$HOCH_2CHO + OH \rightarrow .8 HOCH_2CO_3 + .2 GLYOX + .2 HO_2 + H_2O$	$1.00E-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4224	TrGNC	$HOCH_2CHO + NO_3 \rightarrow HOCH_2CO_3 + HNO_3$	KN03AL	Rickard and Pascoe (2009)
G4225	TrGC	$HOCH_2CO_3 \rightarrow .7 HCHO + .7 CO_2 + .7 HO_2 + .3 HOCH_2CO_2H$	$1.00E-11 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)
G4226	TrGC	$HOCH_2CO_3 + HO_2 \rightarrow .71 HOCH_2CO_3H + .29 HOCH_2CO_2H + .29 O_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4227	TrGNC	$HOCH_2CO_3 + NO \rightarrow NO_2 + HO_2 + HCHO + CO_2$	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4228	TrGNC	$HOCH_2CO_3 + NO_2 \rightarrow PHAN$	k_CH3CO3_NO2	Rickard and Pascoe (2009)
G4229	TrGNC	$HOCH_2CO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + HO_2 + HCHO + CO_2$	KR02N03*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4230	TrGC	$HOCH_2CO_2H + OH \rightarrow HCHO + HO_2 + CO_2 + H_2O$	$2.73E-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4231	TrGC	$HOCH_2CO_2H + OH \rightarrow HOCH_2CO_3 + H_2O$	$6.19E-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4232	TrGNC	$PHAN \rightarrow HOCH_2CO_3 + NO_2$	k_PAN_M	Rickard and Pascoe (2009)
G4233	TrGNC	$PHAN + OH \rightarrow HCHO + CO + NO_2 + H_2O$	$1.12E-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4234	TrGC	$GLYOX + OH \rightarrow 1.2 CO + .6 HO_2 + .4 HCOCO_3 + H_2O$	$1.14E-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4235	TrGNC	$GLYOX + NO_3 \rightarrow 1.2 CO + .6 HO_2 + .4 HCOCO_3 + HNO_3$	KN03AL	Rickard and Pascoe (2009)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4236	TrGC	$HCOCO_3 \rightarrow .7 CO + .7 HO_2 + .7 CO_2 + .3 HCOCO_2H$	$1.00E-11 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)
G4237	TrGC	$HCOCO_3 + HO_2 \rightarrow .71 HCOCO_3H + .29 HCOCO_2H + .29 O_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4238	TrGNC	$HCOCO_3 + NO \rightarrow HO_2 + CO + NO_2 + CO_2$	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4239	TrGNC	$HCOCO_3 + NO_3 \rightarrow HO_2 + CO + NO_2 + CO_2$	KR02N03*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4240	TrGC	$HCOCO_2H + OH \rightarrow CO + HO_2 + CO_2 + H_2O$	$1.23E-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4241	TrGC	$HCOCO_3H + OH \rightarrow HCOCO_3 + H_2O$	$1.58E-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4242	TrGC	$HOCH_2CH_2O_2 \rightarrow .6 HOCH_2CH_2O + .2 HOCH_2CHO + .2 ETHGLY$	$2.00E-12 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)
G4243	TrGNC	$HOCH_2CH_2O_2 + NO \rightarrow .24875 HO_2 + .4975 HCHO + .74625 HOCH_2CH_2O + .995 NO_2 + .005 ETHOHNO_3$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4244	TrGC	$HOCH_2CH_2O_2 + HO_2 \rightarrow HYETHO2H$	$2.00E-13 \cdot EXP(1250./temp)$	Rickard and Pascoe (2009)
G4245	TrGNC	$ETHOHNO_3 + OH \rightarrow HOCH_2CHO + NO_2 + H_2O$	$8.40E-13$	Rickard and Pascoe (2009)
G4246a	TrGC	$HYETHO2H + OH \rightarrow HOCH_2CH_2O_2 + H_2O$	$0.6 \cdot k_{CH3OOH\_OH}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4246b	TrGC	$HYETHO2H + OH \rightarrow HOCH_2CHO + OH + H_2O$	$1.38E-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4247a	TrGC	$HOCH_2CH_2O \rightarrow HO_2 + HOCH_2CHO$	$6.00E-14 \cdot EXP(-550./temp) \cdot C(ind\_02)$	Rickard and Pascoe (2009)
G4247b	TrGC	$HOCH_2CH_2O \rightarrow HO_2 + HCHO + HCHO$	$9.50E13 \cdot EXP(-5988./temp)$	Rickard and Pascoe (2009)
G4248	TrGC	$ETHGLY + OH \rightarrow HOCH_2CHO + HO_2 + H_2O$	$7.70E-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4300	TrGC	$C_3H_8 + OH \rightarrow .736 iC_3H_7O_2 + .264 C_2H_5O_2 + .264 CO_2 + .264 HO_2 + H_2O$	$1.55E-17 \cdot temp \cdot temp \cdot EXP(-61./temp)$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4301	TrGC	$C_3H_6 + O_3 \rightarrow .28 CH_3O_2 + .1 CH_4 + .075 CH_3COOH + .56 CO + .075 HCOOH + .09 H_2O_2 + .28 HO_2 + .2 CO_2 + .545 CH_3CHO + .545 HCHO + .36 OH$	$6.5E-15 \cdot EXP(-1900./temp)$	Sander et al. (2006)*
G4302	TrGC	$C_3H_6 + OH \rightarrow HYPROPO_2$	$k_{3rd}(temp, cair, 8.E-27, 3.5, 3.E-11, 0., 0.5)$	Atkinson et al. (1999)
G4303	TrGNC	$C_3H_6 + NO_3 \rightarrow PRONO3BO_2$	$4.6E-13 \cdot EXP(-1155./temp)$	Atkinson et al. (1999)
G4304	TrGC	$iC_3H_7O_2 + HO_2 \rightarrow iC_3H_7OOH$	$1.9E-13 \cdot EXP(1300./temp)$	Atkinson (1997)*
G4305	TrGNC	$iC_3H_7O_2 + NO \rightarrow .96 CH_3COCH_3 + .96 HO_2 + .96 NO_2 + .04 iC_3H_7ONO_2$	$2.7E-12 \cdot EXP(360./temp)$	Atkinson et al. (1999)
G4306	TrGC	$iC_3H_7O_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + .8 HO_2$	$4.E-14 \cdot R02$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4307	TrGC	$iC_3H_7OOH + OH \rightarrow .27 iC_3H_7O_2 + .73 CH_3COCH_3 + .73 OH + H_2O$	$1.66E-11 + 0.6 \cdot k_{CH3OOH\_OH}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4311	TrGC	$CH_3COCH_3 + OH \rightarrow CH_3COCH_2O_2 + H_2O$	$(1.33E-13 + 3.82E-11 \cdot EXP(-2000./temp))$	Sander et al. (2006)
G4312	TrGC	$CH_3COCH_2O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3COCH_2O_2H$	$8.6E-13 \cdot EXP(700./temp)$	Tyndall et al. (2001)
G4313	TrGNC	$CH_3COCH_2O_2 + NO \rightarrow CH_3C(O)OO + HCHO + NO_2$	$2.9E-12 \cdot EXP(300./temp)$	Sander et al. (2006)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4314	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 \rightarrow .6 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .6 \text{HCHO} + .2 \text{MGLYOX} + .2 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$	$7.5\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(500./\text{temp}) \cdot 2 \cdot \text{R02}$	Tyndall et al. (2001)
G4315a	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.6 \cdot \text{k\_CH300H\_OH}$	see note
G4315b	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8.39\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4316	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.\text{E-}12$	Atkinson et al. (1999)
G4317	TrGC	$\text{MGLYOX} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{CO}$	$8.4\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(830./\text{temp})$	Tyndall et al. (1995)
G4320	TrGNC	$\text{iC}_2\text{H}_5\text{ONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NO}_2$	$6.2\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(-230./\text{temp})$	Atkinson et al. (1999)
G4321	TrGNC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4322	TrGC	$\text{HYPROPO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$8.80\text{E-}13 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4323	TrGC	$\text{HYPROPO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HYPROPO}_2\text{H}$	$\text{KR02H02} \cdot 0.520$	Rickard and Pascoe (2009)
G4324	TrGNC	$\text{HYPROPO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4325	TrGNC	$\text{HYPROPO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4326a	TrGC	$\text{HYPROPO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HYPROPO}_2$	$1.90\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(190./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4326b	TrGC	$\text{HYPROPO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$2.44\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4327	TrGNC	$\text{PRONO}_3\text{BO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{PR}_2\text{O}_2\text{HNO}_3$	$\text{KR02H02} \cdot 0.520$	Rickard and Pascoe (2009)
G4328	TrGNC	$\text{PRONO}_3\text{BO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NOA} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4329	TrGNC	$\text{PRONO}_3\text{BO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NOA} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4330a	TrGNC	$\text{PR}_2\text{O}_2\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{PRONO}_3\text{BO}_2$	$1.90\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(190./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4330b	TrGNC	$\text{PR}_2\text{O}_2\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NOA} + \text{OH}$	$3.47\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4331	TrGNC	$\text{MGLYOX} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{CO} + \text{HNO}_3$	KN03AL*2.4	Rickard and Pascoe (2009)
G4332	TrGNC	$\text{NOA} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{NO}_2$	$1.30\text{E-}13$	Rickard and Pascoe (2009)
G4333	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{COCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$	$1.44\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4334	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{COCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{HNO}_3$	KN03AL*2.4	Rickard and Pascoe (2009)
G4335	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{COCO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	$2.89\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4400	TrGC	$\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \rightarrow \text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.81\text{E-}17 \cdot \text{temp} \cdot \text{temp} \cdot \text{EXP}(114./\text{temp})$	Atkinson (2003)*
G4401	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow 0.254 \text{CO}_2 + 0.5552 \text{MEK} + 0.5552 \text{HO}_2 + 0.3178 \text{CH}_3\text{CHO} + 0.4448 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$2.5\text{E-}13 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4402	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{LC}_4\text{H}_9\text{OOH}$	$\text{KR02H02} \cdot 0.625$	Rickard and Pascoe (2009)
G4403	TrGNC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.9172 \text{NO}_2 + 0.233 \text{CO}_2 + 0.5092 \text{MEK} + 0.5092 \text{HO}_2 + 0.2915 \text{CH}_3\text{CHO} + 0.408 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.0828 \text{LC}_4\text{H}_9\text{NO}_3$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4404	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow 0.2285796 \text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 0.7117253 \text{MEK} + 0.1193902 \text{CO}_2 + 0.0596951 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.7714204 \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.636\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)*
#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4405	TrGC	$\text{MVK} + \text{O}_3 \rightarrow 0.28 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + 0.56 \text{CO} + 0.225 \text{LCARBON} + 0.075 \text{HCOOH} + 0.09 \text{H}_2\text{O}_2 + 0.28 \text{HO}_2 + 0.1 \text{CO}_2 + 0.1 \text{CH}_3\text{CHO} + 0.645 \text{HCHO} + 0.36 \text{OH} + 0.545 \text{MGLYOX}$	$7.51\text{E-}16 \cdot \text{EXP}(-1521./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4406	TrGC	$\text{MVK} + \text{OH} \rightarrow \text{LHMVKABO}_2$	$4.13\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(452./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4413	TrGC	$\text{MEK} + \text{OH} \rightarrow \text{LMEKO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.24\text{E-}18 \cdot \text{temp} \cdot \text{temp} \cdot \text{EXP}(414./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4414	TrGC	$\text{LMEKO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{LMEKOOH}$	$\text{KR02H02} \cdot 0.625$	Rickard and Pascoe (2009)
G4415	TrGNC	$\text{LMEKO}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.538 \text{HCHO} + 0.538 \text{CO}_2 + 0.459 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + 0.079 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.462 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + 0.462 \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4416	TrGC	$\text{LMEKOOH} + \text{OH} \rightarrow 0.40851 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + 0.350196 \text{BIACET} + 0.807212 \text{OH} + 0.048506 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.505522 \text{CO}_2 + 0.192788 \text{LMEKO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.786\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4417	TrGNC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow 0.91423 \text{MEK} + 0.08577 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.17154 \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.598\text{E-}13$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4418	TrGNC	$\text{MPAN} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{CO} + \text{NO}_2$	$3.2\text{E-}11$	Orlando et al. (2002)
G4419	TrGNC	$\text{MPAN} \rightarrow \text{MACO}_3 + \text{NO}_2$	k_PAN_M	see note
G4420	TrGC	$\text{LMEKO}_2 \rightarrow 0.538 \text{HCHO} + 0.538 \text{CO}_2 + 0.459 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + 0.079 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.462 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + 0.462 \text{CH}_3\text{CHO}$	$1.483\text{E-}12 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4421	TrGC	$\text{MACR} + \text{OH} \rightarrow .57 \text{MACO}_3 + .43 \text{MACRO}_2$	$1.86\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(175./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4422	TrGC	$\text{MACR} + \text{O}_3 \rightarrow .59 \text{MGLYOX} + .41 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .03375 \text{HCOOH} + .55625 \text{HCHO} + .82 \text{CO} + .12375 \text{H}_2\text{O}_2 + .41 \text{HO}_2 + .82 \text{OH}$	$1.36\text{E-}15 \cdot \text{EXP}(-2112./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4423	TrGNC	$\text{MACR} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{MACO}_3 + \text{HNO}_3$	KN03AL*2.0	Rickard and Pascoe (2009)
G4424	TrGC	$\text{MACO}_3 \rightarrow .7 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .7 \text{HCHO} + .7 \text{CO}_2 + .3 \text{MACO}_2\text{H}$	$1.00\text{E-}11 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4425	TrGC	$\text{MACO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow .71 \text{MACO}_3\text{H} + .29 \text{MACO}_2\text{H} + .29 \text{O}_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4426	TrGNC	$\text{MACO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$8.70\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(290./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4427	TrGNC	$\text{MACO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{MPAN}$	k_CH3CO3_NO2	Rickard and Pascoe (2009)
G4428	TrGNC	$\text{MACO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$\text{KR02N03} \cdot 1.60$	Rickard and Pascoe (2009)
G4429	TrGC	$\text{MACRO}_2 \rightarrow .7 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .7 \text{HCHO} + .7 \text{HO}_2 + .3 \text{MACROH}$	$9.20\text{E-}14 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4430	TrGC	$\text{MACRO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{MACROOH}$	$\text{KR02H02} \cdot 0.625$	Rickard and Pascoe (2009)

# Anhang

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4431	TrGNC	MACRO2 + NO → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4432	TrGNC	MACRO2 + NO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4433	TrGC	MACROOH + OH → MACRO2	2.82E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4434	TrGC	MACROH + OH → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HCHO + HO <sub>2</sub>	2.46E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4435	TrGC	MACO2H + OH → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HCHO + CO <sub>2</sub>	1.51E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4436	TrGC	MACO3H + OH → MACO3	1.87E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4437	TrGC	LHMVKABO2 → 0.06 CO2H3CHO + 0.18 HO <sub>2</sub> + 0.18 HCHO + 0.18 MGLYOX + 0.42 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .42 HOCH <sub>2</sub> CHO + .2 HO12CO3C4 + .14 BIACETOH	(.3*2.00E-12 + .7*8.80E-13)*R02	Rickard and Pascoe (2009)*
G4438	TrGC	LHMVKABO2 + HO <sub>2</sub> → LHMVKABOOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)
G4439	TrGNC	LHMVKABO2 + NO → .3 MGLYOX + .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .7 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4440	TrGNC	LHMVKABO2 + NO <sub>3</sub> → .3 MGLYOX + .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .7 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)*
G4441	TrGC	LHMVKABOOH + OH → .3 CO2H3CHO + .7 BIACETOH + OH	4.496E-11	Rickard and Pascoe (2009)*
G4442	TrGC	MVKOH + OH → LMVKOHABO2	4.60E-12*EXP(452./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4443	TrGC	MVKOH + O <sub>3</sub> → 0.56 CO + 0.545 HOCH2COCHO + 0.075 HOCH2COCO2H + 0.075 HCOOH + 0.09 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.28 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.28 HO <sub>2</sub> + 0.2 CO <sub>2</sub> + 0.545 HCHO + 0.36 OH + 0.1 HOCH <sub>2</sub> CHO	7.51E-16*EXP(-1521./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4444	TrGC	LMVKOHABO2 → .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .7 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub>	(0.3*2.00E-12+0.7*8.80E-13)*R02	Rickard and Pascoe (2009)*
G4445	TrGC	LMVKOHABO2 + HO <sub>2</sub> → LMVKOHABOOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)
G4446	TrGNC	LMVKOHABO2 + NO → .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub> + .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .7 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4447	TrGNC	LMVKOHABO2 + NO <sub>3</sub> → .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub> + .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .7 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)*
G4448	TrGC	LMVKOHABOOH + OH → .7 HO12CO3C4 + .3 CO2H3CHO + OH	5.98E-11	Rickard and Pascoe (2009)*
G4449	TrGC	CO2H3CHO + OH → CO2H3CO3	2.45E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4450	TrGNC	CO2H3CHO + NO <sub>3</sub> → CO2H3CO3 + HNO <sub>3</sub>	KM03AL*4.0	Rickard and Pascoe (2009)
G4451	TrGC	CO2H3CO3 → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1.00E-11*R02	Rickard and Pascoe (2009)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4452	TrGC	CO2H3CO3 + HO <sub>2</sub> → CO2H3CO3H	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4453	TrGNC	CO2H3CO3 + NO → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4454	TrGNC	CO2H3CO3 + NO <sub>3</sub> → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4455	TrGC	CO2H3CO3H + OH → CO2H3CO3	7.34E-12	Rickard and Pascoe (2009)
G4456	TrGC	HO12CO3C4 + OH → BIACETOH + HO <sub>2</sub>	1.88E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4500	TrGC	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>3</sub> → .051 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + .1575 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .054 LHMVKABO2 + .522 CO + .06875 HCOOH + .11 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + .32475 MACR + .1275 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + .2625 HO <sub>2</sub> + .255 CO <sub>2</sub> + .74975 HCHO + .04125 MACO2H + .27 OH + .244 MVK	7.86E-15*EXP(-1913./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4501	TrGC	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + OH → .25 LISOPACO2 + .491 ISOPBO2 + .259 ISOPDO2	2.54E-11*EXP(410./temp)	Atkinson (1997)
G4509	TrGNC	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + NO <sub>3</sub> → NISOPO2	3.03E-12*EXP(-446./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4510	TrGC	LISOPACO2 → .9 LHC4ACCHO + .8 HO <sub>2</sub> + .1 ISOPAHOH	2.4E-12*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4511	TrGC	LISOPACO2 + HO <sub>2</sub> → LISOPACOOH	0.706*KR02H02	Rickard and Pascoe (2009)
G4512	TrGNC	LISOPACO2 + NO → .892 LHC4ACCHO + .892 HO <sub>2</sub> + .892 NO <sub>2</sub> + .108 LISOPACNO3	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4513	TrGNC	LISOPACO2 + NO <sub>3</sub> → LHC4ACCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4514	TrGC	LISOPACOOH + OH → LHC4ACCHO + OH	1.07E-10	Rickard and Pascoe (2009)
G4515	TrGC	ISOPAHOH + OH → LHC4ACCHO + HO <sub>2</sub>	9.30E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4516	TrGNC	LISOPACNO3 + OH → LHC4ACCHO + NO <sub>2</sub>	8.91E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4517	TrGC	ISOPBO2 → .6 MVK + .2 MVKOH + .6 HCHO + .6 HO <sub>2</sub> + .2 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + .2 ISOPBOH	8.E-13*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4518	TrGC	ISOPBO2 + HO <sub>2</sub> → ISOPBOOH	0.706*KR02H02	Rickard and Pascoe (2009)
G4519	TrGNC	ISOPBO2 + NO → .696 MVK + .232 MVKOH + .696 HCHO + .696 HO <sub>2</sub> + .232 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + .928 NO <sub>2</sub> + .072 ISOPBNO3	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4520	TrGNC	ISOPBO2 + NO <sub>3</sub> → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO <sub>2</sub> + .25 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4521	TrGC	ISOPBOOH + OH → ISOPBO2	4.2E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4522	TrGC	ISOPBOH + OH → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO <sub>2</sub> + .25 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3.85E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4523	TrGNC	ISOPBNO3 + OH → MVK + HCHO + NO <sub>2</sub>	3.55E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4524	TrGC	ISOPDO2 → .8 MACR + .8 HCHO + .8 HO <sub>2</sub> + .1 HCOC5 + .1 ISOPDOH	2.9E-12*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4525	TrGC	ISOPDO2 + HO <sub>2</sub> → ISOPDOOH	0.706*KR02H02	Rickard and Pascoe (2009)



#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4526	TrGNC	ISOPDO2 + NO → .855 MACR + .855 HCHO + .855 HO <sub>2</sub> + .855 NO <sub>2</sub> + .145 ISOPDNO3	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4527	TrGNC	ISOPDO2 + NO <sub>3</sub> → MACR + HCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4528	TrGC	ISOPDOOH + OH → HCOC5 + OH	1.07E-10	Rickard and Pascoe (2009)
G4529	TrGC	ISOPDOH + OH → HCOC5 + HO <sub>2</sub>	7.38E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4530	TrGNC	ISOPDNO3 + OH → HCOC5 + NO <sub>2</sub>	6.1E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4531	TrGNC	NISOP02 → .8 NC4CHO + .6 HO <sub>2</sub> + .2 LISOPACNO3	1.3E-12*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4532	TrGNC	NISOP02 + HO <sub>2</sub> → NISOP0OH	.706*KR02HO2	Rickard and Pascoe (2009)
G4533	TrGNC	NISOP02 + NO → NC4CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4534	TrGNC	NISOP02 + NO <sub>3</sub> → NC4CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4535	TrGNC	NISOP0OH + OH → NC4CHO + OH	1.03E-10	Rickard and Pascoe (2009)
G4536	TrGNC	NC4CHO + OH → LNISO3	4.16E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4537	TrGNC	NC4CHO + O <sub>3</sub> → .445 NO <sub>2</sub> + .89 CO + .075625 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + .034375 HCOCO <sub>2</sub> H + .555 NOA + .445 HO <sub>2</sub> + .520625 GLYOX + .89 OH + .445 MGLYOX	2.40E-17	Rickard and Pascoe (2009)
G4538	TrGNC	NC4CHO + NO <sub>3</sub> → LNISO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*4.25	Rickard and Pascoe (2009)
G4539	TrGNC	LNISO3 + HO <sub>2</sub> → LNISOOH	.5*.706*KR02HO2 + .5*KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4540	TrGNC	LNISO3 + NO → NOA + .5 GLYOX + .5 CO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + .5 CO <sub>2</sub>	.5*KAPNO +.5*KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4541	TrGNC	LNISO3 + NO <sub>3</sub> → NOA + .5 GLYOX + .5 CO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + .5 CO <sub>2</sub>	1.3*KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4542	TrGNC	LNISOOH + OH → LNISO3	2.65E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4543	TrGC	LHC4ACCCHO + OH → .52 LC578O2 + .48 LHC4ACCO3	4.52E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4544	TrGC	LHC4ACCCHO + O <sub>3</sub> → .2225 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .89 CO + .0171875 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H + .075625 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + .0171875 HCOCO <sub>2</sub> H + .2775 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .6675 HO <sub>2</sub> + .2603125 GLYOX + .2225 HCHO + .89 OH + .2603125 HOCH <sub>2</sub> CHO + .5 MGLYOX	2.40E-17	Rickard and Pascoe (2009)
G4545	TrGNC	LHC4ACCCHO + NO <sub>3</sub> → LHC4ACCO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*4.25	Rickard and Pascoe (2009)
G4546	TrGC	LC578O2 → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + HO <sub>2</sub>	9.20E-14*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4547	TrGC	LC578O2 + HO <sub>2</sub> → LC578OOH	KR02HO2*0.706	Rickard and Pascoe (2009)
G4548	TrGNC	LC578O2 + NO → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4549	TrGNC	LC578O2 + NO <sub>3</sub> → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4550	TrGC	LC578OOH + OH → LC578O2	3.16E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4551	TrGC	LHC4ACCO3 → .3 LHC4ACCO2H + .35 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .35 HOCH <sub>2</sub> CHO + .35 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .35 CO + .35 HO <sub>2</sub> + .7 CO <sub>2</sub>	1.00E-11*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4552	TrGC	LHC4ACCO3 + HO <sub>2</sub> → .71 LHC4ACCO3H + .29 LHC4ACCO2H + .29 O <sub>3</sub>	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4553	TrGNC	LHC4ACCO3 + NO → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + .5 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .5 CO + .5 HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4554	TrGNC	LHC4ACCO3 + NO <sub>2</sub> → LC5PAN1719	k_CH3CO3_NO2	Rickard and Pascoe (2009)
G4555	TrGNC	LHC4ACCO3 + NO <sub>3</sub> → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + .5 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .5 CO + .5 HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	1.6*KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4556	TrGC	LHC4ACCO2H + OH → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + .5 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .5 CO + .5 HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	2.52E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4557	TrGC	LHC4ACCO3H + OH → LHC4ACCO3	2.88E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4558	TrGNC	LC5PAN1719 → LHC4ACCO3 + NO <sub>2</sub>	k_PAN_M	Rickard and Pascoe (2009)
G4559	TrGNC	LC5PAN1719 + OH → .5 MACROH + .5 HO12CO3C4 + CO + NO <sub>2</sub>	2.52E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4560	TrGC	HCOC5 + OH → C59O2	3.81E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4561	TrGC	C59O2 → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.20E-14*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4562	TrGC	C59O2 + HO <sub>2</sub> → C59OOH	KR02HO2*0.706	Rickard and Pascoe (2009)
G4563	TrGNC	C59O2 + NO → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4564	TrGNC	C59O2 + NO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4565	TrGC	C59OOH + OH → C59O2	9.7E-12	Rickard and Pascoe (2009)

# Anhang

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J1000	StTrGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	jx(ip_O2)	see note
J1001a	StTrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D)$	jx(ip_O1D)	see note
J1001b	StTrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P)$	jx(ip_O3P)	see note
J2101	StTrGJ	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH$	jx(ip_H2O2)	see note
J3101	StTrGNJ	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	jx(ip_NO2)	see note
J3103a	StTrGNJ	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	jx(ip_NO2O)	see note
J3103b	StTrGNJ	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO$	jx(ip_NO02)	see note
J3104a	StTrGNJ	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	jx(ip_N2O5)	see note
J3200	TrGJ	$HONO + h\nu \rightarrow NO + OH$	jx(ip_HONO)	see note
J3201	StTrGNJ	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	jx(ip_HNO3)	see note
J3202	StTrGNJ	$HNO_4 + h\nu \rightarrow .667 NO_2 + .667 HO_2 + .333 NO_3 + .333 OH$	jx(ip_HNO4)	see note
J4100	StTrGJ	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow HCHO + OH + HO_2$	jx(ip_CH300H)	see note
J4101a	StTrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	jx(ip_COH2)	see note
J4101b	StTrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H + CO + HO_2$	jx(ip_CHOH)	see note
J4200	TrGCJ	$C_2H_5OOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	von Kuhlmann (2001)*
J4201	TrGCJ	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO$	jx(ip_CH3CHO)	see note
J4202	TrGCJ	$CH_3C(O)OOH + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + OH + CO_2$	jx(ip_CH3CO3H)	see note
J4204	TrGNJ	$PAN + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + NO_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4205	TrGCJ	$HOCH_2CHO + h\nu \rightarrow HO_2 + HCHO + HO_2 + CO$	jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4206	TrGCJ	$HOCH_2CO_2H + h\nu \rightarrow HCHO + HO_2 + OH + CO_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4207	TrGCJ	$PHAN + h\nu \rightarrow HOCH_2CO_3 + NO_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4208	TrGCJ	$GLYOX + h\nu \rightarrow 2 CO + 2 HO_2$	jx(ip_GLYOX)	see note
J4209	TrGNJ	$HCOCO_2H + h\nu \rightarrow 2 HO_2 + CO + CO_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4210	TrGNJ	$HCOCO_3H + h\nu \rightarrow HO_2 + CO + OH + CO_2$	(jx(ip_CH300H)+jx(ip_HOCH2CHO))	Rickard and Pascoe (2009)*
J4211	TrGCJ	$HYETHO2H + h\nu \rightarrow HOCH_2CH_2O + OH$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4212	TrGCJ	$ETHOHNO_3 + h\nu \rightarrow HO_2 + 2 HCHO + NO_2$	J_IC3H7N03	see note
J4300	TrGCJ	$iC_3H_7OOH + h\nu \rightarrow CH_3COCH_3 + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	von Kuhlmann (2001)*
J4301	TrGCJ	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + CH_3O_2$	jx(ip_CH3COCH3)	see note
J4302	TrGCJ	$CH_3COCH_2OH + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + HCHO + HO_2$	J_ACETOL	see note
J4303	TrGCJ	$MGLYOX + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + CO + HO_2$	jx(ip_MGLYOX)	see note

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4304	TrGCJ	$CH_3COCH_2O_2H + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + HCHO + OH$	jx(ip_CH300H)+J_ACETOL	Rickard and Pascoe (2009)*
J4306	TrGNJ	$iC_3H_7ONO_2 + h\nu \rightarrow CH_3COCH_3 + NO_2 + HO_2$	J_IC3H7N03	von Kuhlmann et al. (2003)*
J4307	TrGCJ	$NOA + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + HCHO + NO_2$	J_IC3H7N03+jx(ip_CH3COCH3)	see note
J4308	TrGCJ	$HOCH_2COCO_2H + h\nu \rightarrow HOCH_2CO_3 + HO_2 + CO_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4309	TrGCJ	$HYPROPO_2H + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HCHO + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4310	TrGNJ	$PR_2O_2HNO_3 + h\nu \rightarrow NOA + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4311	TrGCJ	$HOCH_2COCHO + h\nu \rightarrow HOCH_2CO_3 + CO + HO_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4400	TrGCJ	$LC_4H_9OOH + h\nu \rightarrow OH + 0.254 CO_2 + 0.5552 MEK + 0.5552 HO_2 + 0.3178 CH_3CHO + 0.4448 C_2H_5O_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4401	TrGCJ	$MVK + h\nu \rightarrow .5 C_3H_6 + .5 CH_3C(O)OO + .5 HCHO + CO + .5 HO_2$	jx(ip_MVK)	see note
J4403	TrGCJ	$MEK + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + C_2H_5O_2$	0.42*jx(ip_CHOH)	von Kuhlmann et al. (2003)*
J4404	TrGCJ	$LMEKOOH + h\nu \rightarrow 0.538 HCHO + 0.538 CO_2 + 0.459 HOCH_2CH_2O_2 + 0.079 C_2H_5O_2 + 0.462 CH_3C(O)OO + 0.462 CH_3CHO + OH$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4405	TrGCJ	$BIACET + h\nu \rightarrow 2 CH_3C(O)OO$	2.15*jx(ip_MGLYOX)	see note
J4406	TrGNJ	$LC_4H_9NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + 0.254 CO_2 + 0.5552 MEK + 0.5552 HO_2 + 0.3178 CH_3CHO + 0.4448 C_2H_5O_2$	J_IC3H7N03	see note
J4407	TrGNJ	$MPAN + h\nu \rightarrow MACO_3 + NO_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4408	TrGCJ	$LMVKOHABOOH + h\nu \rightarrow .3 HOCH_2COCHO + .3 HCHO + .3 HO_2 + .7 HOCH_2CHO + .7 HOCH_2CO_3 + OH$	J_ACETOL+jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4409	TrGCJ	$CO_2H_3CO_3H + h\nu \rightarrow MGLYOX + HO_2 + OH + CO_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4410	TrGCJ	$CO_2H_3CO_3H + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + HO_2 + HCOCO_3H$	J_ACETOL	Rickard and Pascoe (2009)*
J4411	TrGCJ	$MACR + h\nu \rightarrow .5 MACO_3 + .5 CH_3C(O)OO + .5 HCHO + .5 CO + HO_2$	jx(ip_MACR)	see note

## Chemischer Reaktionsmechanismus MECCA

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4412	TrGCJ	MACROOH + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HCHO + HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4413	TrGCJ	MACROOH + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + CO + HO <sub>2</sub> + OH	2.77*jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4414	TrGCJ	MACROH + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + CO + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	2.77*jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4415	TrGCJ	MACO3H + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HCHO + OH + CO <sub>2</sub>	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4416	TrGCJ	LHMVKABOOH + hν → .3 MGLYOX + .7 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .7 HOCH <sub>2</sub> CHO + .3 HCHO + .3 HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4417	TrGCJ	MVKOH + hν → .5 HCHO + .5 HO <sub>2</sub> + .5 HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO + 1.5 LCARBON	jx(ip_MVK)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4418	TrGCJ	CO2H3CHO + hν → MGLYOX + CO + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	jx(ip_HOCH2CHO)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4419	TrGCJ	HO12CO3C4 + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HOCH <sub>2</sub> CHO + HO <sub>2</sub>	J_ACETOL	Rickard (2009)* and Pascoe
J4420	TrGCJ	BIACETOH + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.15*jx(ip_MGLYOX)	see note
J4502	TrGCJ	LISOPACOOH + hν → LHC4ACCHO + HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4503	TrGNCJ	LISOPACNO3 + hν → LHC4ACCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	0.59*J_IC3H7N03	see note
J4504	TrGCJ	ISOPBOOH + hν → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO <sub>2</sub> + .25 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4505	TrGNCJ	ISOPBNO3 + hν → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO <sub>2</sub> + .25 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2.84*J_IC3H7N03	see note
J4506	TrGCJ	ISOPDOOH + hν → MACR + HCHO + HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4507	TrGNCJ	ISOPDNO3 + hν → MACR + HCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	J_IC3H7N03	see note
J4508	TrGNCJ	NISOPOOH + hν → NC4CHO + HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4509	TrGNCJ	NC4CHO + hν → NOA + 2 CO + 2 HO <sub>2</sub>	jx(ip_MACR)	see note
J4510	TrGNCJ	LNISOOH + hν → NOA + OH + .5 GLYOX + .5 CO + HO <sub>2</sub> + .5 CO <sub>2</sub>	jx(ip_CH300H)	Taraborrelli et al. (2009)*
J4511	TrGCJ	LHC4ACCHO + hν → .5 LHC4ACCO3 + .25 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .25 HOCH <sub>2</sub> CHO + .25 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .75 CO + 1.25 HO <sub>2</sub>	jx(ip_MACR)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4512	TrGCJ	LC578OOH + hν → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + OH	jx(ip_CH300H)	Taraborrelli et al. (2009)*
#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4513	TrGCJ	LHC4ACCO3H + hν → .5 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .5 HOCH <sub>2</sub> CHO + .5 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .5 CO + .5 HO <sub>2</sub> + OH + CO <sub>2</sub>	jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe
J4514	TrGNCJ	LC5PAN1719 + hν → .5 MACROH + .5 HO12CO3C4 + CO + NO <sub>2</sub>	jx(ip_PAN)	see note
J4515	TrGCJ	HCOC5 + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HCHO + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5*jx(ip_MVK)	see note
J4516	TrGCJ	C59OOH + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + HOCH <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + OH	J_ACETOL+jx(ip_CH300H)	Rickard (2009)* and Pascoe

### 5.3. Einführung in die Molekülspektroskopie und ihre Notation

Die Molekülspektroskopie beruht auf der Anregung von Translation, Rotation, Vibration und Elektronenübergängen. Die Besetzung der Translationsniveaus ist aber thermisch bedingt und wird spektroskopisch nicht genutzt, sodass sie im Folgenden vernachlässigt wird.

Tritt durch Absorption oder Emission eines Photons eine Energieänderung auf, so gilt:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Gl. 26}$$

$\Delta E$  entspricht der Energieänderung,  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz des Photons.  $\Delta E$  setzt sich wiederum aus den Energieänderungen der einzelnen Rotation- und Vibrationszuständen und der Elektronenanregung ab.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{Rot}} + \Delta E_{\text{Vib}} \quad \text{Gl. 27}$$

Die zur Anregung benötigte Energie ist gequantelt und kann aus einer Ableitung der Schrödinger-Gleichung abgeschätzt werden.

$$\begin{aligned} E &= \frac{h^2}{8ma^2} n^2; \text{ für Übergang } n = 1 \rightarrow n = 2 \\ &= \frac{3h^2}{8ma^2}; \text{ mit } \Delta E = h\nu \\ \text{und } \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{3h}{8ma^2} \end{aligned} \quad \text{Gl. 28}$$

Dabei ist  $E$  die Energie,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m$  die Masse des Moleküls und  $a$  die Seitenlänge des dreidimensionalen Kastens, in dem sich das Molekül befindet. Wird ein kubischer, dreidimensionaler Kasten mit der Kantenlänge  $L = 0.1 \text{ m}$  und eine Masse  $m = 0.1 \text{ kg}$  (Elektronenmasse  $m = 0.001/1800 \text{ kg} / N_A$ , Molekülgröße  $L = 200 \text{ pm}$ ) angenommen, ergeben sich folgende Anregungsenergien:

• Translation	$\lambda = 2 \cdot 10^{15} \text{ m}$	$\nu = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-1}$	immer
• Rotation	$\lambda = 0.008 \text{ m}$	$\nu = 1.25 \text{ cm}^{-1}$	Mikrowellen
• Vibration	$\lambda = 4.5 \text{ }\mu\text{m}$	$\nu = 2218 \text{ cm}^{-1}$	Infrarot
• Elektronenübergang	$\lambda = 45 \text{ nm}$	$\nu = 224600 \text{ cm}^{-1}$	UV/Vis

Das in Abbildung 11 dargestellte Jablonski-Diagramm (S. 21) zeigt schematisch die möglichen Rotations-, Vibrations- und elektronischen Anregungen eines Moleküls, wobei Energie aus dem eingestrahlt Licht aufgenommen wird. Es wird von Absorption gesprochen. Die Absorption findet in für jedes Molekül charakteristischen Wellenlängenbereichen statt.

Es ist den Molekülen möglich, durch Abgabe von Photonen wieder in einen energieärmeren Zustand überzugehen. Die abgegebenen Photonen sind von charakteristischer Energie, die eine Zuordnung zu einem Molekül ermöglichen. Je nachdem ob die Abgabe des Photons

schnell geschieht oder zunächst ein an sich verbotener „intersystemcrossing“ Übergang stattfindet und das Photon im statistischen Mittel erst später abgegeben wird, wird von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz gesprochen.

Die Wellenlänge der absorbierten bzw. emittierten Photonen ist für ein Molekül charakteristisch, da die jeweilige Lage der Schwingungs- und Rotationsniveaus sowie der Potenzialtöpfe von den Massen der im Molekül vorkommenden Atome abhängt.

### Rotationsübergänge

Folgende Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls, in Analogie zum OH-Radikal, werden durch die Quantisierung für einen starren Rotator beobachtet:

$$F_{rot}(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1); \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$= \frac{\hbar}{4\pi^2 cI} J(J+1);$$

Gl. 29

Mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , dem Trägheitsmoment  $I$  und der Rotationsquantenzahl  $J$ .

Aus Gl. 31 ergibt sich die Rotationskonstante  $B$  für den starren Rotator:

$$F_{rot}(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1)$$

Gl. 30

$$B = \frac{\hbar}{4\pi^2 cI}$$

Gl. 31

Das Trägheitsmoment  $I$  kann mit der reduzierten Masse  $\mu$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_e$  berechnet werden:

$$I = \mu r_e^2$$

Gl. 32

mit

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Gl. 33

Diese vereinfachte Darstellung eines starr verbundenen, zweiatomigen Moleküls muss aufgrund der Zentrifugalkraft um die Dehnungskonstante  $D$  erweitert werden, damit ein nicht-starrer Rotator beschrieben wird:

$$F_{rot}(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) - D[J^2(J+1)^2]$$

Gl. 34

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi I^2 r_e^2 k}$$

Gl. 35

Im Vergleich zu  $B$  wird  $D$  um den Einfluss der Kraftkonstante  $k$  erweitert.

Es gilt die Auswahlregel  $J = \pm 1$  für die Drehimpulsquantenzahl und  $J = 0, \pm 1$  für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

### Vibrationsübergänge

Bei der Vibrationspektroskopie werden in Folge der Quantisierung folgende Energieniveaus beobachtet:

$$G_{vib}(v) = \frac{E_{vib}}{hc} \quad \text{Gl. 36}$$

$$G_{vib}(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \tilde{\nu}_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl. 37}$$

Zur Berechnung sind die Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}_0$  und die Schwingungsquantenzahl  $v$  nötig. Als Auswahlregel gilt  $v = \pm 1$ . Dies bedeutet, dass nur Übergänge in benachbarte Niveaus erlaubt sind. Diese Niveaus sind äquidistant, sodass nur eine einzige Absorptionslinie auftreten würde.

Die einfache Beschreibung des harmonischen Oszillators nimmt einen parabolischen Verlauf der Potenzialwände an. Das Potenzial ist unendlich groß. Die Form der Potenzialtöpfe zeigt aber in Wirklichkeit einen anharmonischen Verlauf, der schließlich auch die Dissoziation zulässt und wie folgt beschrieben werden kann:

$$G_{vib}(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad \text{Gl. 38}$$

Neu eingeführt wurden die Schwingungsfrequenz  $\omega_0$  des anharmonischen Oszillators  $\omega$  und die Anharmonizitätskonstante  $x_e$ .  $\omega_e$  ergibt sich aus  $\omega_0/(2\pi c)$ .

Im anharmonischen Oszillator sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant. Vielmehr bleibt das Integral der Fläche zwischen den Energieniveaus konstant. Daher liegen die Niveaus mit zunehmender Energie enger gestaffelt.

Die Auswahlregel wird erweitert, sodass nun gilt:  $v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

### Rotations-Schwingungsübergänge

Das OH-Radikal stellt einen schwingenden, nicht starren Rotator dar. Somit ändert sich durch die Schwingung der mittlere Kernabstand des Rotators. Daher müssen B und D um diesen Beitrag, der von der Schwingungsquantenzahl  $v$  abhängt, korrigiert werden.

$$B_v = B + \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{Gl. 39}$$

$$D_v = D + \beta \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{Gl. 40}$$

Die Korrekturparameter  $\alpha$  und  $\beta$  sind klein im Vergleich zu B und D. Es ergibt sich ein Energieterm, der Schwingung und Rotation vereint:

$$T(v, j) = G(v) + F(J) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_v [J^2(J+1)^2] \quad \text{Gl. 41}$$

Die Auswahlregeln der Schwingungs- und der Rotationsquantenzahl behalten ihre Gültigkeit.

### Rovibronische Übergänge

Wird Strahlung größerer Energie (ab sichtbarer Bereich) eingestrahlt, ist die elektronische Anregung möglich. Da neben der elektronischen gleichzeitig immer auch Rotation und Vibration angeregt wird, wird von einem rovibronischem Übergang gesprochen.

### Hund'sche Kopplungsfälle

Im zweiatomigen Molekül existieren dann verschiedene Drehimpulse. Es wechselwirken die Drehimpulse von Elektronenspin  $S$ , die Bahnbewegung der Elektronen  $L$  um das Kerngerüst und die Rotation des Kerngerüsts  $N$  selbst. Die vektorielle Summe dieser Einzeldrehimpulse wird als Gesamtdrehimpuls  $J$  bezeichnet. Wie die Summe gebildet werden muss, wird durch die fünf Hund'schen Kopplungsfälle beschrieben. Im Folgenden werden die beiden für diese Arbeit wesentlichen Kopplungsfälle näher erläutert.

- Hund'scher Kopplungsfall (a)  
Das axiale-symmetrische Feld der beiden Atomkerne ist so stark, dass es den Bahndrehimpuls  $L$  und den Spindrehimpuls  $S$  entkoppelt. Beide präzidieren um die Molekülachse. Für die die Spin-Bahnkopplung beschreibende Quantenzahl  $\Omega$  gilt

$$\Omega = |\Lambda + \Xi| \quad \text{Gl. 42}$$

Der Gesamtdrehimpuls  $J$  setzt sich dann aus dem Rotationsdrehimpuls der Kerne und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen zusammen:

$$\vec{J} = \vec{N} + \vec{\Omega} \quad \text{Gl. 43}$$

$J$  kann die Werte 0, 1, 2, 3 ... annehmen, aber nicht kleiner sein als  $\Omega$ . Zur Notation der Energiezustände werden die Quantenzahlen  $S$ ,  $\Lambda$ ,  $\Xi$ ,  $\Omega$  und  $J$  genutzt.

- Hund'scher Kopplungsfall (b)  
Der zweite Kopplungsfall tritt vor allem in  $\Xi$ -Zuständen auf, wenn  $\Lambda = 0$  und  $S \neq 0$  ist und die Spin-Spin-Kopplung vernachlässigt wird. Er beschreibt das System aber ebenfalls gut, wenn  $\Lambda \neq 0$  und  $S$  nur leicht an die Rotation der Molekülachse koppelt. Aus der Kopplung zwischen Molekülrotationsdrehimpuls  $N$  und dem Bahndrehimpuls  $L$  resultiert der neue Vektor  $K$ :

$$\vec{K} = \vec{N} + \vec{L} \quad \text{Gl. 44}$$

Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich dann aus der Vektoraddition von  $K$  mit dem Spindrehimpuls:

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S} \quad \text{Gl. 45}$$

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  kann folgende Werte annehmen:  $K+S$ ,  $K+S-1$ , ...,  $|K-S|$

Mit  $K \geq S$  hat jedes Rotationsniveau eine  $\gamma$ -Aufspaltung von  $2S+1$ . Zur Notation der Energiezustände werden die Quantenzahlen  $S$ ,  $\Lambda$ ,  $K$  und  $J$  genutzt.

Die beiden aufgeführten Kopplungsfälle beschreiben Energiezustände eines leichten, zweiatomigen Moleküls. Der erste Fall stellt eine gute Näherung für niedrige Molekülrotationsdrehimpulsquantenzahlen  $N$  dar, während der zweite Fall eine gute Näherung für große  $N$  liefert.

### **$\Lambda$ -Verdopplung**

Nachdem die Auswirkungen der Elektronenbewegung auf den Molekülrotationsdrehimpuls ausführlich behandelt wurden, muss der Einfluss des Molekülrotationsdrehimpulses auf den Bahndrehimpuls der Elektronen betrachtet werden. Alle Zustände mit  $\Lambda = 0$  ( $\Xi$ -Zustand) sind zweifach entartet. Es können aber auch andere nahe an  $\Xi$ -Zuständen liegende Zustände, wie etwa  $\Pi$ -Zustände, entartet sein. Die Stärke der Aufspaltung  $\Delta F_{\text{Rot}}(J)$  wächst mit zunehmender Molekülrotation:

$$\Delta F_{\text{Rot}} = qJ(J+1) \quad \text{Gl. 46}$$

In der Nomenklatur wird die Parität mit  $+$  und  $-$  bezeichnet, welche letztendlich Auskunft gibt, ob eine Symmetrie zur Spiegelebene  $\sigma_v$  vorliegt.

### **Auswahlregeln**

Es wurden bereits Auswahlregeln für mögliche Übergänge zwischen Zuständen beschrieben. Hier werden die Auswahlregeln für die Dipoländerung leichter, zweiatomiger Moleküle zusammengefasst:

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta\Xi = 0$
- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ; der  $[0 \rightarrow 0]$ -Übergang ist verboten
- $\Delta K = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K = 0$  ist verboten für den  $[\Delta\Lambda = 0 \rightarrow \Delta\Lambda = 0]$ -Übergang

### **Franck-Condon-Prinzip**

Um rovibronische Übergänge zu verstehen, reichen die Auswahlregeln für Vibrations- oder Rotationsübergänge nicht mehr alleine aus. Es muss das Franck-Condon-Prinzip beachtet werden. Die von Franck aufgestellt und von Condon quantenmechanisch beschriebene Idee ist, dass sich die kleinen Elektronen viel schneller bewegen als die großen Atomkerne. Daher ist die elektronische Anregung schneller als eine Änderung der Vibration oder Rotation. Ob und wie effizient die elektronische Anregung in den entsprechenden, angeregten Rotations-Vibrationszustand möglich ist, beschreibt das Franck-Condon-Integral.



## Notation

Multiplizität  $M_S$ :  $2S + 1$   
ergibt sich aus dem resultierenden  
Gesamtspin  $S$  der einzelnen  
Elektronenspins

+; -  
nur bei  $\Xi$ -Symmetrie, da es sonst immer  
+ und - gibt!  
Symmetrie der Wellenfunktion bei  
Spiegelung an einer beliebigen Ebene,  
die in beiden Kernen liegt

$M_S$   
 $\Lambda$

+; -

$\Omega(g, u)$

$\Omega = \Lambda + S$   
Zustand ergibt sich aus dem  
Gesamtbahndrehimpuls und  
dem Elektrongesamtspin  
**g, u**  
bei homonuklearen  
Molekülen können  
zusätzliche  
Symmetrieelemente bei  
Spiegelungen am Ursprung  
angegeben werden

$\Lambda$   
Betrag der Projektion des Gesamtbahndrehimpulses der  
Elektronen auf die Kernverbindungsachse:

$l=0 \rightarrow$ s-Orbital	$L=0 \rightarrow$ S-Zustand	$\Lambda=0 \rightarrow$ $\Xi$ -Zustand
$l=1 \rightarrow$ p-Orbital	$L=1 \rightarrow$ P-Zustand	$\Lambda=1 \rightarrow$ $\Pi$ -Zustand
$l=2 \rightarrow$ d-Orbital	$L=2 \rightarrow$ D-Zustand	$\Lambda=2 \rightarrow$ $\Delta$ -Zustand
$l=3 \rightarrow$ f-Orbital	$L=3 \rightarrow$ F-Zustand	$\Lambda=3 \rightarrow$ $\Phi$ -Zustand

Abbildung 106: Erläuterungen zur Notation der Termsymbole.

### OH-Grundzustand $X^2\Pi$

Elektronenkonfiguration:  
 $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (\pi^+)^2 (\pi^-)^1$

$M_S$  Multiplizität:  
 $2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$

$\Lambda$  Projektion des Gesamtbahndrehimpulses:  
Ungepaartes  $e^-$  im  $\pi$ -Orbital:  
 $L = 1 \rightarrow \Lambda = 1 \rightarrow \Pi$ -Zustand

$\Omega$  Feinstruktur  
 $\Lambda + S = 1 \pm \frac{1}{2} = 1/2$  und  $3/2$

### Erster angeregter OH-Zustand $A^2\Xi^+$

Elektronenkonfiguration:  
 $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^1 (\pi^+)^2 (\pi^-)^2$

$M_S$  Multiplizität:  
 $2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$

$\Lambda$  Projektion des Gesamtbahndrehimpulses:  
Ungepaartes  $e^-$  im  $\sigma$ -Orbital:  
 $L = 0 \rightarrow \Lambda = 0 \rightarrow \Xi$ -Zustand

**Parität**  
+ ergibt sich aus der Geometrie des Moleküls

Die generelle Zusammensetzung der Termsymbole des OH-Grundzustands  $X^2\Pi$  und des ersten angeregten OH-Zustands  $A^2\Xi^+$  wurden auf der vorherigen Seite beschrieben. Die Nomenklatur gibt Auskunft über Projektion des Gesamtbahndrehimpulses, der Multiplizität und eventuell der Feinstruktur sowie der Parität.

Im Grundlagenkapitel der OH-Fluoreszenzmessungen wurden dem Grundzustand und dem angeregtem Zustand jeweils ein Präfix X bzw. A zugeordnet. Hierbei steht X für den Grundzustand und A, B, etc. für den ersten, zweiten, etc. angeregten Zustand.

### Boltzmann-Verteilung

Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität von Absorption bzw. Emission eines Übergangs hängen von der Überlappung der Wellenfunktionen ab. Die Franck-Condon-Faktoren geben die relativen Intensitäten der vibronischen Zustände innerhalb eines elektronischen Zustands an. Die Hönl-London-Faktoren geben diese für die Rotationszustände an.

Für die Fluoreszenz des OH-Radikals ist die Besetzung der untersten Niveaus des angeregten Zustands wichtig. Die statistische Verteilung ist hier thermisch bedingt und ergibt sich aus:

$$N_i = g_i \frac{N}{Z} e^{-E_i/(k_B T)} \quad \text{Gl. 47}$$

$N_i$  repräsentiert die Anzahl der Moleküle im entarteten Zustand (Besetzungsdichte) mit der Energie  $E_i$ ,  $g$  gibt die Anzahl der entarteten Zustände des Moleküls an, die energetisch gleich  $E_i$  sind.  $N$  ist die Gesamtdichte des Moleküls,  $Z$  ist die temperaturabhängige Zustandssumme und  $k$  ist die Boltzmann-Konstante.

Die Besetzungsdichte kann sowohl für die Rotations- als auch für die Vibrationszustände berechnet werden:

$$\begin{aligned} N_{i, \text{Rot}}(J) &= (2J+1) \frac{N}{Z_{\text{Rot}}} e^{-E_{i, \text{Rot}}(J)/(k_B T)} \\ &= (2J+1) \frac{N}{Z_{\text{Rot}}} e^{-hcBJ(J+1)/(k_B T)+\dots} \end{aligned} \quad \text{Gl. 48}$$

$$\begin{aligned} N_{i, \text{Vib}}(\nu) &= g_i \frac{N}{Z_{\text{Vib}}} e^{-E_{i, \text{Vib}}(\nu)/(k_B T)} \\ &= g_i \frac{N}{Z_{\text{Vib}}} e^{-hc\omega_e(\nu+\frac{1}{2})/(k_B T)+\dots} \end{aligned} \quad \text{Gl. 49}$$

Zusammengefasst ergibt sich für die Besetzungsdichte der Rotations-Schwingungszustände:

$$\begin{aligned} N_{i, \text{Vib}}(\nu) &= g_i \frac{N}{Z_{\text{Vib}}} e^{-E_{i, \text{Vib}}(\nu)/(k_B T)} \\ &= g_i \frac{N}{Z_{\text{Vib}}} e^{-hc\omega_e(\nu+\frac{1}{2})/(k_B T)+\dots} \end{aligned} \quad \text{Gl. 50}$$









**Eric Regelin**  
Heinrich-Wothe-Straße 4  
55122 Mainz, Germany  
E-Mail: [eric.regelin@gmx.de](mailto:eric.regelin@gmx.de)

---

## **curriculum vitae**

---

### **Personal Data**

Data of birth: 11.05.1979  
Place of birth: Trier, Germany  
Marital status: single  
Citizenship: german

---

### **Positions**

06/2007 – present    Max-Planck-Institute for Chemistry, Department of Atmospheric Chemistry, Mainz, Germany  
PhD student (stipend holder: International Max Planck Research School), Theme of PhD thesis: “Spatial and seasonal distribution of OH- and HO<sub>2</sub>-radicals in the Troposphere over Europe.”

03/2006 – 01/2007    Fraunhofer Institut für Silicatchemie, Würzburg, Germany  
Diploma in chemistry. Diploma thesis: “Synthesis and characterisation of polymer precursors for matrices and coats of SiC and (Si)BN.”

**Eric Regelin**  
Heinrich-Wothe-Straße 4  
55122 Mainz, Germany  
E-Mail: [eric.regelin@gmx.de](mailto:eric.regelin@gmx.de)

---

## **Education**

---

28/06 – 03/07/2009 Nobel Laureates Meeting, Lindau, Germany  
12/10 – 19/10/2008 Autumn School on “Climate Change , Causes and Impacts”, Paphos, Cyprus  
08/2000 – 01/2007 Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Germany  
Diploma in Chemistry  
03/2005 – 04/2005 Trainee at Fraunhofer Institut für Silicatchemie, Würzburg, Germany  
Report: „Hydrogele Herstellung, Quellvermögen und Kristallisation von CaCO<sub>3</sub>“  
06/2004 -07/2004 Trainee at Institute of Physical Chemistry, University of Würzburg.  
Report: “Synthesis and characterisation of dye-marked CdSe-ZnS nanoparticles.”  
1989 – 1999 Hindenburg-Gymnasium Trier, Germany  
Abitur (school-leaving exam), main subjects: Chemistry, Biology and German

## **Educational Activities**

---

2010 - 2011 Mentoring of students during physical-chemistry laboratory works  
2004 - 2005 Mentoring of inorganic course students and preparation of students for inorganic exams  
2003 - 2005 Proving, testing and preparation of laboratory experiments and school experiments for pre-examined and examined teachers

## **Languages**

---

german	native speaker
english	fluent in spoken and written
spanish	competent knowledge



## Eric Regelin

Heinrich-Wothe-Straße 4

55122 Mainz, Germany

E-Mail: [eric.regelin@gmx.de](mailto:eric.regelin@gmx.de)

---

## Programming Languages and Software

Matlab, Fortran, 3D CAD (computer aided design), LaTeX, MS Office, OpenOffice, Windows, UNIX/Linux, CAABA, kpp (kinetic pre-processor)

---

## Publications

- Klippel, T., Fischer, H., Bozem, H., Lawrence, M. G., Butler, T., Jöckel, P., Tost, H., Martinez, M., Harder, H., **Regelin, E.**, Sander, R., Schiller, C. L., Stickler, A., and Lelieveld, J.: Distribution of hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide and formaldehyde over central Europe during the HOOVER project, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2011, 4391-4410, 10.5194/acp-11-4391-2011
- Sander, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., **Regelin, E.**, Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H., and Xie, Z.-Q.: The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0gmdd, *Geosci. Model Dev.*, 4, 373-380, 2011, doi: 10.5194/gmd-4-373-2011, 2011
- M. Sörgel, **E. Regelin**, H. Bozem, J. Diesch, F. Drewnik, H. Fischer, H. Harder, A. Held, Z. Hosaynali-Beygi, M. Martinez-Harder and C. Zetzsch: Quantification of the unknown HONO daytime source and its relation to NO<sub>2</sub>, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 15119–15155, doi:10.5194/acpd-11-15119-2011, 2011
- H. Bozem, H. Fischer, C. L. Schiller, T. Klippel, R. Koenigstedt, U. Parchatka, T. Custer, J. Williams, **E. Regelin**, H. Harder, M. Martinez, L. Smoydzin, M.G. Lawrence, H. Wernli, M. Zimmer, R. Sander, J. Lelieveld: The influence of deep convection on formaldehyde and hydrogen peroxide in the upper troposphere over Europe, in preparation

**Eric Regelin**

Heinrich-Wothe-Straße 4

55122 Mainz, Germany

E-Mail: [eric.regelin@gmx.de](mailto:eric.regelin@gmx.de)

---

**Conference Contributions**

oral	OH and HO <sub>2</sub> in the troposphere over Europe, EGU, 2010 OH and HO <sub>2</sub> in the troposphere over Europe, AGU, 2009
poster	OH and HO <sub>2</sub> in the boundary layer as observed during DOMINO, EGU 2010 HOOVER: OH in the summertime troposphere over Europe, IGAC, 2008 HOOVER: Seasonal and Latitudinal Trace Gas Variation, SPAC, 2007

---

**Social Competences**

2007	raft tour with teenagers
08/1999 – 08/2000	alternative civilian service in Santa Cruz, Bolivia
1995 – 2002	organisation, accomplishment and responsibility of weekly group work and summer time activities with children and teenagers at Mergener Hof Jugendzentrum, Trier