

Konvektiver Einfluss auf das OH-Oxidationspotential der oberen tropischen Troposphäre

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaft“

Im Promotionsfach Chemie

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

ausgeführt am

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

vorgelegt von

Roland Rohloff

geboren in Mainz

Mainz 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 17.03.2022

Kurzfassung

In der tropischen Region führt die intensive Sonneneinstrahlung zur Bildung eines ausgeprägten Tiefdruckgebietes, der sogenannten innertropischen Konvergenzzone (ITCZ). Durch den Südostpassat werden durch Biomassenverbrennung beeinflusste Luftmassen aus dem Süden Afrikas zur ITCZ transportiert. An der ITCZ vermischen sich diese mit Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC). Durch Konvektion wird dieses Gemisch in die obere Troposphäre (OT) transportiert. Kommt es beim Transport zur elektrischen Entladung, wird NO_x und HO_x produziert, das mit den übrigen Spurengasen die OT erreicht. Um die Auswirkungen von Konvektion auf das OH-Oxidationspotential und die Spurengas-zusammensetzung in der OT zu untersuchen, wurde das ‚Chemistry of the Atmosphere Field Experiment–Africa‘ (CAFE–Africa) im August 2018 durchgeführt. Mithilfe des ‚High Altitude and Long Range‘ (HALO) Flugzeug wurden die konvektiven Effekte auf OH-Oxidationspotential und das OH-Mischungsverhältnis (MXR) gemessen.

Die CAFE-Africa Messdaten zeigen, dass die konvektiv bedingten Effekte auf OH über kontinentalen Arealen stärker ausgeprägt sind als im Maritimen. So erhöhen sich die Messwerte von $0.24(\pm 0.09)$ ppt_v in der Grenzschicht auf $1.07(\pm 0.42)$ ppt_v im kontinentalen Ausflussbereich (=13.0-13.5 km). Im gemittelten maritimen Datensatz kann hingegen kein ausgeprägter Höhenbereich bestimmt werden, in dem konvektive Effekte beobachtet werden. Hier kommt es zwischen 12–15 km zu einer generellen Erhöhung der OH-MXR um Faktor zwei auf $0.52(\pm 0.26)$ ppt_v. Die im kontinentalen Einfluss berechnete OH-Produktionsrate (PR) in der OT übersteigt mit $12.27(\pm 3.6) \cdot 10^5$ molec cm⁻³s⁻¹ die in maritimer OT ermittelte OH-PR um Faktor drei. In beiden Luftmassen liegt die größte OH-Quelle in der Bildung sekundärer Radikale durch $\text{HO}_2 + \text{NO}$.

Zur vertiefenden Untersuchung konvektiver Effekte wurde zusätzlich die OH-Reaktivität der OT betrachtet. OH baut VOCs schneller als CO ab, daher ist es zu erwarten, dass der Anteil in frischen, durch Konvektion eingebrachten Luftmassen, höher liegt als in gealterten Luftmassen, in denen die CO-Reaktivität dominiert. Anhand dieses Kriteriums wurden die Luftmassen in konvektive und gealterte Luftmassen eingeteilt. Konvektive Luftmassen zeigen durchschnittlich eine Erhöhung der OH-PR von 40-50%. Diese Erhöhung basiert auf der Steigerung der OH-PR von $\text{HO}_2 + \text{NO}$. Im Kontinentalen wird diese durch Erhöhung der NO-MXR verursacht. Im Maritimen hingegen kommt es bei Konvektion zur Einbringung NO-armer Grenzschichtluft in die OT, die reich an HO_2 und H_2O_2 ist. Wodurch sich auch die OH-PR durch H_2O_2 -Photolyse erhöht.

Basierend auf den Messdaten aus der durch Konvektion geprägten OT wurde abschließend die Rezyklierungswahrscheinlichkeit (RZWK) untersucht, die ein Maß für die Stabilität des aktuellen Oxidationspotentials ist. Die ermittelte auffällig erhöhte RZWK beruht auf einer geringen Primär- und gleichzeitig hohen Sekundärproduktion und weicht von bekannten Literaturwerten ab. Analyse der Abweichungen zeigt, dass zur Interpretation der RZWK in der OT ein Anteil von H_2O_2 , das unter normalen Bedingungen sekundäre OH-Quelle ist, als primäre OH-Quelle betrachtet werden muss, wenn dieses durch konvektiven Transport in die OT gelangt.

Abstract

In order to investigate the effects of convection on the OH-oxidation potential and trace gas composition in the Upper Troposphere (UT), the 'Chemistry of the Atmosphere Field Experiment–Africa' (CAFE–Africa) was conducted in August 2018. The intense solar radiation in the tropics leads to the formation of a pronounced low-pressure region, the intertropical convergence zone (ITCZ). The southeasterly trade wind transports air influenced by biomass burning from southern Africa into the ITCZ, where they mix with emissions of volatile organic compounds (VOC), and through strong convection they get uplifted into the UT. During such transport, electrification can occur leading to formation of large amounts of NO_x and HO_x , which ultimately leads to intensified oxidation of boundary layer air masses during transport and with the UT itself. The High Altitude and Long Range (HALO) aircraft was used to investigate the effects of convection on OH mixing ratio (MXR) and the OH oxidation potential.

The CAFE-Africa measurement data show that the effects of convection on OH-MXR and OH oxidation potential are more pronounced over continental areas when compared to maritime areas. The measured OH-MXR increases from $0.24(\pm 0.09)$ ppt_v in the boundary layer to $1.07(\pm 0.42)$ ppt_v in the continental outflow range at altitudes of 13.0–13.5 km. In the averaged maritime data set, there is not a pronounced altitude band, in which convective effects are observed, but a general increase between 12–15 km in OH-MXR of $0.52(\pm 0.26)$ ppt_v. OH-budgets were also calculated for the air masses in the UT. We found that the OH-Production Rate (PR) in the continental influence is $12.27(\pm 3.6) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, which exceeds the maritime OH-PR by a factor of three. In both air mass types, the largest source of OH is the secondary formation via the $\text{HO}_2 + \text{NO}$ channel.

For an in-depth investigation of convective effects, OH-reactivity within the UT was parameterized. OH removes VOCs faster than CO, so the CO/VOC ratio should be higher within the fresh convected air masses. Conversely, aged air masses, should be dominated by CO-reactivity. The air masses were separated into fresh-convective and aged air masses, based on the larger reactivity. Convective air masses show in average an increase in OH-PR of 40–50%, which results from an increase in OH production via $\text{HO}_2 + \text{NO}$. In the continental airmass, this is caused by an increase in the NO-MXR. For maritime convective air in the UT however, NO does not increase. In this case there is an increase in HO_2 transported to the UT with an origin in the marine boundary layer. Additionally there is an increase in H_2O_2 during marine convection that further increases OH-PR.

Finally, the OH-recycling probability was calculated for the UT data. The OH-recycling probability can be interpreted as a measure of the stability of the prevailing oxidation potential. Low primary and high secondary OH-PR lead to a trend that deviates from that described in the literature. Under normal conditions H_2O_2 is considered as a secondary OH source. However, investigation of the recycling probability showed, that in order to analyze the OH-recycling probability in the UT, parts of H_2O_2 must be considered as a primary OH-source if it is transported into the UT by convection and its origin lies in another chemical system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Zusammensetzung der Troposphäre	1
1.2	Mischungs- und Transportprozesse	3
1.3	Selbstreinigung durch Oxidationsprozesse	4
1.4	Die Rolle von OH und HO ₂ in der Atmosphäre.....	6
1.4.1	Produktion von HO _x -Radikalen	7
1.4.2	OH - Rezyklierung.....	8
1.4.3	Verlustreaktionen von HO _x	9
1.4.4	Einfluss von NO auf die OH-Rezyklierung	11
1.5	Strömungsmuster an der innertropischen Konvergenzzone	12
1.5.1	Strömungen in einem konvektiven Element an der ITCZ	14
1.6	Einfluss von Konvektion auf die obere Troposphäre	15
2	Instrumente zur Messung von HO _x	19
2.1.1	Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie	20
2.1.2	CIMS	20
2.1.3	Laser Induzierte Fluoreszenz	21
3	Beschreibung HORUS.....	23
3.1.1	Position von HORUS innerhalb HALO	24
3.1.2	Kurzbeschreibung von HORUS.....	25
3.1.3	Sensitivität des Messgerätes	29
3.2	Chemische OH-Interferenz	31
3.3	Bestimmung der HO ₂ -Titrationseffizienz	35
3.3.1	HONO-Interferenz.....	37
3.3.2	Interferenz durch organische Peroxy-Radikale.....	38
3.4	Kalibrierungen	40
3.4.1	Generierung der künstlichen OH- und HO ₂ -Konzentration	40
3.4.2	Beschreibung des APACHE Setups	41
3.4.3	Erzeugung der bekannten HO _x -Konzentration	42
3.4.4	Kalibrierung.....	45
4	Kampagne	49
4.1	Messflüge CAFE-Africa	51

4.2	Instrumentalisierung	52
5	Spurengaszusammensetzung und ihre Einflüsse bei Konvektion	53
5.1	Vertikale Darstellung der CAFE-HO _x -Messung.....	55
5.1.1	Vergleich CAFE-Africa und HOOVER-Messdaten	57
5.1.2	Vergleich CAFE-Africa und OMO-Asia.....	59
5.1.3	Vergleich CAFE-Africa und EMAC-Model.....	60
5.2	HO _x -Messdaten in der Ausflussregion	63
5.3	HO _x -Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre.....	66
5.3.1	Vergleich der HO _x -Mischungsverhältnisse mit EMAC	67
5.4	Effekte von Konvektion auf die Spurengaszusammensetzung	69
6	HO _x -Produktions- und Verlustprozesse in der oberen Troposphäre	72
6.1	OH-Produktionsprozesse.....	72
6.2	OH-Verlustprozesse.....	77
6.3	HO ₂ -Produktions- und Verlustraten	83
6.4	Vertikales HO _x -Profil für die unterschiedlichen Luftmassen	87
6.5	Dominierender OH-Verlust	89
7	OH-Rezyklierungswahrscheinlichkeit in der oberen Troposphäre	93
8	Zusammenfassung	103
A.	Literaturverzeichnis	105
B.	Abkürzungverzeichnis	118
C.	Darstellung der Spurengasmessungen	121
D.	Darstellung des CAFE-Datensatz	132
E.	Daten-Support für Instrumentellen Teil	138
F.	CAABA-MECCA-Reaktionen	140
G.	Technische Datenblätter.....	152
H.	Danksagung.....	154

1 Einleitung

Die Erde ist von einer dünnen Gasschicht, der Atmosphäre, umgeben. Im Rahmen dieser Arbeit, wird das durch das OH-Radikal verursachte Selbstreinigungspotential in der oberen Troposphäre untersucht. Dieses Kapitel erläutert, den Aufbau der Atmosphäre, sowie die grundlegenden chemischen und meteorologischen Prozesse. Zudem wird die gegenseitige Beeinflussung der beschriebenen Prozesse dargestellt.

1.1 Zusammensetzung der Troposphäre

Die Atmosphäre lässt sich anhand von Temperaturgradienten in verschiedene Schichten einteilen. Von der Erdoberfläche ausgehend wird die Atmosphäre in Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre und Thermosphäre unterteilt. Diese Schichten unterscheiden sich bezüglich Dichte, Temperatur und ihr vorliegender Gaszusammensetzung. Die Schichten sind mit ihren typischen Höhen und dem Temperaturverlauf in Abbildung 1 dargestellt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Oxidationsprozessen in der untersten Schicht, der Troposphäre, die ungefähr 90 % der gesamten atmosphärischen Gasmasse enthält.

Hauptsächlich besteht die Troposphäre aus den Gasen Stickstoff (N_2 , 78.1 %)^a, Sauerstoff (O_2 , 20.9 %), Argon (Ar, 0.93 %) und einem variablen Teil Wasserdampf. Gase die in noch geringerer Konzentration vorliegen, werden als Spurengase bezeichnet. Trotz ihrer niedrigen Konzentration spielen Spurengase die treibende Kraft für chemische und meteorologische Prozesse in der Atmosphäre. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen und vorkommenden Dichteänderungen werden zu ihrer Beschreibung meist Mischungsverhältnisse verwendet, die ihre Häufigkeit in der Atmosphäre angeben. Typische Mischungsverhältnisse sind Teilchen pro einer Billionen (ppb_v) und einer Trillionen (ppt_v) atmosphärischer Teilchen, der Zusatz v zeigt an, dass es sich um Volumenmischungsverhältnisse handelt. Unter den Spurengasen befinden sich auch solche, die schädlichen Einfluss auf Menschen und Umwelt haben und daher als Schadstoffe bezeichnet werden. Ohne natürliche Abbauprozesse würden sich Schadstoffe in der Atmosphäre anreichern und dabei toxische Konzentration erreichen. Durch Oxidationsprozesse werden diese in andere Gase umgewandelt, wobei meist die Wasserlöslichkeit steigt. Durch Deposition werden die Gase wieder aus der Atmosphäre entfernt. Das Zusammenspiel aus Deposition und Oxidation stellt somit das natürliche Selbstreinigungspotential der Erde dar.

Spurengase werden aus verschiedenen natürlichen oder anthropogenen Quellen emittiert. In der Regel findet die Emission vom Erdboden statt, eine Ausnahme stellen hierbei Flugzeuge dar. Die emittierten Spurengase mischen sich mit der umgebenden Luft und können durch Wind vom Emissionsort abtransportiert werden. Ob und mit welchem Mischungsverhältnis sich ein Spurengas in der Atmosphäre anreichert, hängt von der Stärke seiner Quelle und Senken (Abbauprozesse) ab. Die Lebensdauer von atmosphärischen Spurengase variiert von wenigen Sekunden bis zu vielen hundert Jahren. Lokale Konzentrationen werden zudem durch Transportprozesse beeinflusst. Kurzlebige Spurengase werden meist nahe ihres

^a Die in der Arbeit dargestellten Zahlen werden nach APA-Standard geschrieben (Dezimaltrennzeichen = Punkt)

Emissionsortes oxidiert oder ausgewaschen, langlebige Spurengase können hingegen global verteilt werden. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich eine Kopplung von atmosphärischer Lebensdauer und möglicher Transportreichweite, die in Abbildung 1 rechts dargestellt ist.

Für Spurengase mit kurzer Lebensdauer spielen Transportprozesse somit keine Rolle. Langlebige Spurengase hingegen können durch Wind weitergetragen werden, und zeigen auch entfernt von ihrem Entstehungsort einen Einfluss auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Gase.

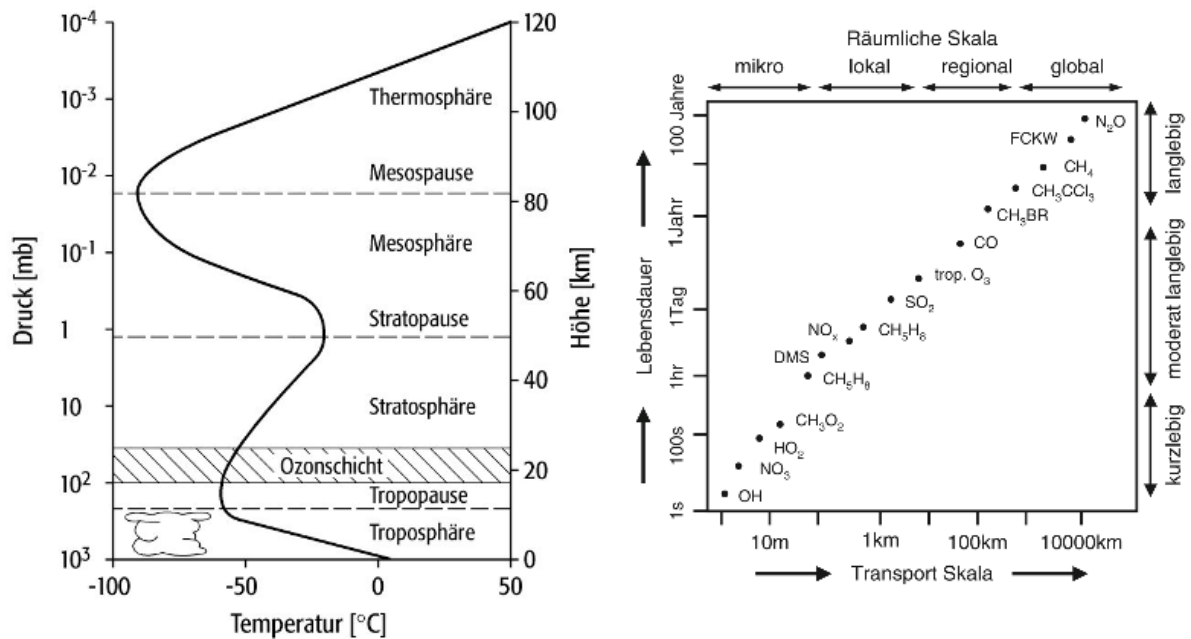


Abbildung 1. (links) Aufbau der Atmosphäre mit den verschiedenen atmosphärischen Schichten (Brechner E. et al. 2001) (rechts) Lebensdauer ausgewählter atmosphärischer Spurengase und typische Skalen, die diese beeinflussen (Roedel und Wagner 2011)

1.2 Mischungs- und Transportprozesse

Antriebskraft für Transport und Mischungsprozesse innerhalb der Troposphäre ist die Sonneneinstrahlung, die zur Erwärmung des Erdbodens und der darüber liegenden Gasschicht führt. Die daraus resultierenden Folgen werden in diesem Abschnitt beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf lokalen Effekten liegt. Die sich durch Sonneneinstrahlung ergebenden globalen Strömungen werden in Abschnitt 1.5 beschrieben.

Auf lokaler Ebene hat die von der Sonne ankommende Einstrahlung eine gleichmäßige Intensität. Durch Unterschiede in Bodenbedeckung und eventuell über dem Erdboden vorhandenen Wolken, folgt trotzdem eine inhomogene Erwärmung des Erdbodens. Der Erdboden gibt die von ihm aufgenommene Energie, an das umgebende Gas durch Wärmeleitung ab. Am Erdboden vorhandenes Wasser kann dabei verdampfen und wird von der umgebenden Luft aufgenommen. Da Wasser ein geringeres Molekulargewicht als Luft besitzt, hat feuchte Luft eine geringere Dichte als trockene. Die zum Verdampfen des Wassers benötigte Energie führt zu keiner Temperaturänderung und wird als latente (=verborgene) Energie bezeichnet, die bei Kondensation wieder als thermische Energie freigesetzt wird.

Die mit dem aufgeheizten Erdboden in Berührung stehende Luft, erfährt bei ihrer Aufheizung einen Dichteunterschied, löst sich vom Boden und beginnt aufzusteigen. Bei diesem konvektiven Transport wird neben der Masse auch gespeicherten Energie (Wärme) mitgeführt. Beim Aufstieg durchläuft das Gas eine adiabatische Zustandsänderung, seine zuvor vorhandene Wärmeenergie wandelt sich in potentielle Energie um. Wenn die Dichte des aufsteigenden Gases der Umgebungsdichte entspricht, wird der Aufstieg in der Regel gestoppt. Kommt es beim Aufstieg der Luft zur Unterschreitung des Taupunkts, kondensiert das in der Luft enthaltene Wasser, das Gas erhält die frei gewordene Kondensationswärme als Energie und kann weiter aufsteigen.

Abhängig von der geografischen Breite erreicht die Temperatur in 8–18 km Höhe ein Minimum. Dieses Minimum trennt die Troposphäre von der über ihr liegenden Stratosphäre und wird auch als kalte Tropopause bezeichnet. Die Höhe der Tropopause ergibt sich aus dem Strahlungsantrieb und wird außerdem durch die globalen Strömungszellen beeinflusst (Beschreibung in Abschnitt 1.5).

Durch den Aufstieg der bodennahen Luft kommt es am Erdboden zu einem Unterdruck, der durch (horizontal) heranströmendes Gas wieder ausgeglichen wird. Der Wind wird durch Hindernisse an der Bodenschicht und Scherung mit anderen Luftmassen abgelenkt. Dadurch erhält der Wind eine zufällige (turbulente) Strömungskomponente. Der untere, durch den Erdboden stark beeinflusste Bereich wird auch als planetare Grenzschicht bezeichnet, dessen Höhe auf lokaler und temporal Skala zwischen 1.0–2.5 km schwankt. Die Höhe der planetaren Grenzschicht hängt von der Erwärmung des Erdbodens ab, und somit wie weit Luftpakete aufsteigen können, bis ihre Dichte der Umgebungsdichte entspricht. Bedingt durch Reibung und Turbulenz kommt es in der planetaren Grenzschicht zu einer schnellen Vermischung der Luftmassen.

Je stärker die Erwärmung des Erdbodens ist, desto mehr Energie kann die über ihr befindliche Luft aufnehmen, was die maximal durch Konvektion erreichbare Höhe für diese Luftmasse

beeinflusst. Konvektion führt somit, wie Turbulenz zur Durchmischung von Luftmassen. Bei starker Sonneneinstrahlung erwärmt sich der Erdboden stärker, und bodennahe Luft nimmt mehr Energie auf. Bei großer Sonneneinstrahlung und Anwesenheit von Wasser ist mit starker Konvektion zu rechnen.

Über der planetaren Grenzschicht befindet sich die freie Troposphäre. Die Reibung in der freien Troposphäre ist, verglichen mit der planetaren Grenzschicht, weniger stark ausgebildet. Hier bewegt sich die Luft entlang Linien gleichen Drucks (=Isobaren) und turbulente Durchmischung entsteht durch Scherung, die Durchmischung ist in dieser Luftmasse deutlich herabgesetzt.

An die freie Troposphäre schließt sich die Stratosphäre ($\approx 12\text{--}50\text{ km}$) an. In ihr liegt eine stabile Schichtung der Luftmassen vor und mit steigender Höhe steigt die Temperatur. Dieser Temperaturanstieg entsteht durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung durch Ozon und Sauerstoff, die zudem bewirkt, dass am Erdboden lebende Organismen vor UV-Strahlung geschützt werden. Der Temperaturanstieg in der Stratosphäre fällt zunächst gering aus. Durch das Temperaturminimum der Tropopause werden aufsteigende Luftmassen hier in der Regel gestoppt. Daher findet zwischen Troposphäre und Stratosphäre nur ein geringer Gasaustausch statt.

1.3 Selbstreinigung durch Oxidationsprozesse

Viele in die Erdatmosphäre emittierte Spurengase sind toxisch, andere von ihnen sind klimawirksam. Unabhängig ob diese natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sind, wirken sie sich auf die Luftqualität aus, die wiederum die Lebenserwartung und Lebensqualität der Menschen beeinflusst. So führen hohe Schadstoff- und Aerosolbelastung zum vorzeitigen Tod von Menschen (Silva et al. 2013, Lelieveld et al. 2015). Auch Herz-Kreislauf-Erkrankungen treten häufiger bei starker Schadstoff- und Aerosolbelastung auf, weshalb die Untersuchung der grundlegenden Prozesse stärker in den wissenschaftlichen Fokus rückt (Han et al. 2020). Die Analyse der weltweiten Auswirkungen von Luftverschmutzung kommen zu dem Ergebnis, dass es durch diese zu einer erhöhten Todesrate von 8.8 Millionen/Jahr kommt (Lelieveld et al. 2020). Wobei die Effekte der Luftverschmutzung besonders stark in Südost- und Ostasiatischen Städten sind.

Weitere Studien beschäftigen sich mit Effekten die geänderte Spurengaszusammensetzung auf Ökosysteme haben (Fowler et al. 2009), sowie die Verbindung von Luftverschmutzung und Klima (Fiore et al. 2012, von Schneidmesser et al. 2015). Es ist von großem wissenschaftlichem und politischem Interesse die Auswirkungen geänderter Spurengaszusammensetzung zu bestimmen. In dieser Arbeit liegt der Fokus dabei auf Untersuchung der durch Hydroxyl-Radikal (OH-Radikal) initiierten Abbauprozesse. So führen Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre dazu, wie der Anstieg von NO, dass die Oxidationsprozesse beeinflusst werden (Lelieveld et al. 2002). Ein grundlegendes Verständnis der Oxidationsprozesse ist daher notwendig, um politische Entscheidungen für Regulierungen zum Ausstoß von Spurengase zu treffen.

Der Abbau-Prozess für Schadstoffe läuft normalerweise über verschiedene Schritte. Zunächst wird der Schadstoff oxidiert, und somit in ein anderes Gas umgewandelt, wobei das

Oxidationsprodukt meistens eine höhere Wasserlöslichkeit besitzt. Die entstehenden Produkte können anschließend erneut oxidiert werden, oder werden durch Regen ausgewaschen (nasse Deposition). Auch trockene Deposition stellt einen möglichen Abbauprozess dar. Die Endprodukte dieser Oxidation sind meist H₂O und CO₂.

Das global wichtigste Radikal zum Abbau atmosphärischer Spurengase ist das OH-Radikal (Lelieveld et al. 2004). Es wird tagsüber photolytisch gebildet und reagiert mit einer Vielzahl von organischen Spurengasen über Wasserstoffabstraktion oder Attacke an C-C-Doppelbindungen. Seine hohe Reaktivität führt dazu, dass es den Abbau vieler atmosphärischer Spurengasen dominiert, darunter das klimawirksame Gas Methan (Levy 1971) und Kohlenstoffmonoxid.

Die Ozon-Konzentration ist eng gekoppelt mit OH. Bei der Photolyse von Ozon entsteht ein O(¹D)-Atom das bei Reaktion mit Wasser OH bildet. Aber auch Ozon selbst trägt zur Reinigung der Atmosphäre bei und baut flüchtige Kohlenwasserstoffe (volatile organic compounds-VOC) ab (Harries 1905, Criegee 1975). Unter den VOC nimmt Methan eine besondere Rolle ein. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit OH, verglichen zum nächsten Alkan Ethan, vergleichsweise langsam ist ($T=0^{\circ}\text{C}$; $k_{\text{CH}_4+\text{OH}}=3.70 \cdot 10^{-15}$; $k_{\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH}}=1,78 \cdot 10^{-13}$, Reaktionskoeffizienten entnommen aus (Burkholder et al. 2015)). Durch die Langlebigkeit und seine Auswirkung auf das Klima nimmt es daher eine besondere Rolle ein (IPCC 2014). Durch diese langsame Reaktion werden VOC, mit Ausnahme von Methan auch als Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMVOC) bezeichnet. Auf globaler Ebene spielen natürliche VOC-Emissionen mit 92 % eine größere Rolle (Atkinson and Arey 2004).

In der Nacht sinkt die Konzentration photolytisch gebildeter Radikale und die Bedeutung photolabiler Radikale steigt. Wichtigster Vertreter ist NO₃, das über Reaktion von NO₂ und O₃ gebildet wird. Auch tagsüber entsteht NO₃, photolysiert aber durch niederenergetische Strahlung wieder ($\lambda_{\text{NO}_3} < 620 \text{ nm}$), weshalb sich tagsüber eine geringe Konzentration einstellt. Für eine ausführliche Beschreibung der Oxidationsprozesse in der Nacht sei auf (Brown and Stutz 2012) verwiesen.

Einige Stoffe wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Abkürzung FCKW) und N₂O können nicht durch OH oxidiert werden. Sie werden daher ungehindert transportiert und können bis in die Stratosphäre gelangen. Dort werden sie durch kurzwellige UV-Strahlung gespalten oder atomaren Sauerstoff oxidiert, wodurch ihr Abbau initiiert wird. Die beim Abbau von FCKW entstehenden Chlor Atome und Oxide tragen jedoch zum Abbau von stratosphärischem Ozon bei. Aufgrund dieser schädlichen Wirkung für die Ozonschicht wurde sich durch das Montreal Protokoll geeinigt den Gebrauch von FCKWs drastisch zu reduzieren.

Spurengase werden außerdem auch durch Halogene oxidiert. Die Reaktion von Halogenen spielt eine wichtige Rolle in maritimer Umgebung, der Arktis (Barrie et al. 1988), sowie bei der Zerstörung von FCKW in der Stratosphäre (Crutzen 1974, Molina and Rowland 1974). Die Halogenchemie soll im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden, ihre Bedeutung ist in (Simpson et al. 2015) und den darin zitierten Quellen diskutiert.

1.4 Die Rolle von OH und HO₂ in der Atmosphäre

Die OH-Konzentration begrenzt die Lebensdauer vieler atmosphärischer Spurengase, wie Methan und Kohlenstoffmonoxid (Weinstock 1969, Van Amstel 2012). Aus der hohen OH-Reaktivität folgt große Variabilität der OH-Mischungsverhältnisse und die Lebensdauer beträgt meist weniger als eine Sekunde (Heard and Pilling 2003). Bei der Oxidation geht das Radikal nicht verloren, sondern wird in ein anderes Radikal umgewandelt. Bei vielen Reaktionen entsteht direkt oder über Zwischenreaktionen HO₂, das eine Lebensdauer von $T_{HO_2} \approx 100s$ besitzt. Die HO₂-Radikale können durch Reaktionen erneut in OH überführt werden. Diese Verknüpfung und die deutlich längere Lebensdauer, verglichen mit OH bewirkt, dass HO₂ als Puffer für die lokale OH-Konzentration wirkt (Weinstock 1969, Levy 1971). Ein so geformtes OH-Radikal wird auch als sekundäres oder rezykliertes OH bezeichnet. Durch diese enge chemischen Verknüpfung werden beide Radikale zusammen als HO_x (=OH+HO₂) bezeichnet. Ein (reduziertes) Bild der Reaktionspfade für HO_x ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Konzentrationen beider Radikale unterliegen starken zeitlichen und räumlichen Schwankungen. Atmosphärische Mischungsverhältnisse liegen (tagsüber) für OH typischerweise im Bereich von 0.1-1 ppt_v und für HO₂ von 10-30 ppt_v. Dies entspricht atmosphärischen Konzentrationen in der Größenordnung von $[OH] \approx 10^6 \text{ molec/cm}^3$ ^b und $[HO_2] \approx 10^8 \text{ molec/cm}^3$. Das Verhältnis von OH zu HO₂ hängt von der Häufigkeit der übrigen atmosphärischen Spurengasen ab. Weitere mit HO_x verwandte Radikale sind die Peroxy-Radikale (RO₂), die durch Reaktion wieder in HO₂ überführt werden können und folglich Teil des OH-Recycling sind. Diese erweiterte Gruppe wird auch als RO_x-Radikale (RO_x=RO₂+HO_x) bezeichnet. RO₂ entsteht bei der Reaktion von OH mit VOC, aus Peroxyacetylnitrat, sowie bei der Photolyse verschiedener VOC.

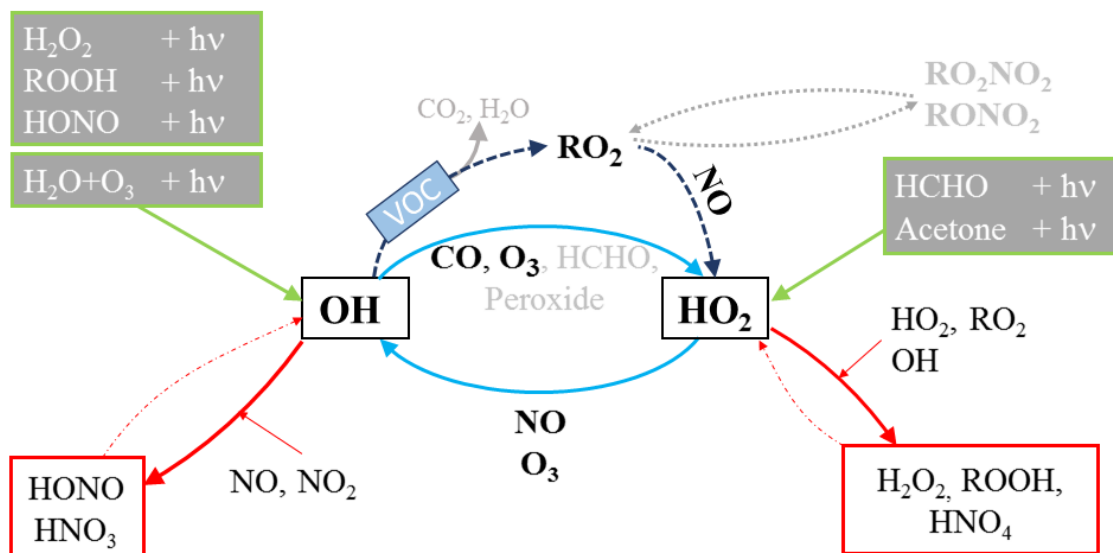


Abbildung 2. Darstellung der häufigsten Reaktionspfade für OH- und HO₂-Radikale. Pfade die Radikale über Photolyse bilden sind grün dargestellt. Die Rezyklierungspfade zwischen OH und HO₂ sind hellblau und Rezyklierung über das Peroxy-Radikal dunkelblau eingefärbt. Verlustreaktionen der Radikale sind rot dargestellt. Ursprüngliche Idee aus (Kubistin 2009).

^b molec wird als Einheit für Moleküle verwendet.

1.4.1 Produktion von HO_x-Radikalen

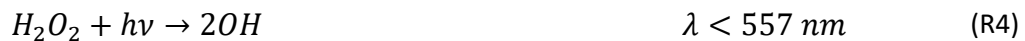
OH-Radikale werden durch die Photolyse verschiedener Vorläufersubstanzen gebildet. Wichtigster Prozess zur primären Bildung ist die Photolyse von Ozon in ein angeregtes Sauerstoff-Atom und dessen anschließende Reaktion mit Wasser (Logan et al. 1981, Ehhalt 1994). Das Ozon Moleküle dissoziiert nach Absorption eines Photons ($\lambda < 320 \text{ nm}$) und bildet ein angeregtes O(¹D) Atom. Dieses kann anschließend mit Wasser reagieren, wobei zwei OH-Radikale entstehen. Häufiger gibt das O(¹D) jedoch seine Energie an Stoßpartner N₂ oder O₂ ab, wobei es in den Grundzustand O(³P) übergeht. Dieses Sauerstoffatom bildet bei Kollision mit O₂ erneut Ozon.



Der Anteil der aus der Photolyse von Ozon und anschließend mit Wasser reagierendem O(¹D) ergibt sich über:

$$\varphi_{O(^1D)} = \frac{k_{O(^1D),H_2O} \cdot [H_2O]}{k_{O(^1D),H_2O} \cdot [H_2O] + k_{O(^1D),O_2} \cdot [O_2] + k_{O(^1D),N_2} \cdot [N_2]}$$

Mit steigender Höhe verliert der primäre Photolyse Pfad durch die sinkende Wasserkonzentration an Relevanz. Hier gewinnen andere (sekundäre) OH-Quellen, wie die Photolyse von Wasserstoffperoxid, organischen Peroxiden und salpetriger Säure an Bedeutung (Jaegle et al. 1997, Faloon et al. 2000, Jaegle et al. 2000, Tan et al. 2001, Ren et al. 2008, Martinez et al. 2010).



Atmosphärisches HONO entsteht aus verschiedenen Quellen, wobei es nur dann als OH-Quelle beiträgt, wenn es nicht aus der umgekehrten Reaktion (R5) gebildet wird (Alicke et al. 2003). HONO entsteht auch durch heterogene Reaktionen (Sörgel et al. 2011, Oswald et al. 2013, Bartolomei et al. 2014, Cazoir et al. 2014). Eine heterogene Quelle für HONO ist die Reduktion von NO₂ auf Ruß-Partikeln. Diese spielt in Anwesenheit hoher Ruß (und NO₂) Konzentrationen, wie diese in durch Biomassenverbrennung beeinflussten Luftmassen (Biomass-Burning - BB) vorliegen, eine wichtige Rolle (Ammann et al. 1998, Kleffmann et al. 1999). Nachts entstehen größere HONO-Konzentrationen, da die photolytische Senke entfällt. Da HONO bereits bei Wellenlängen von 557 nm in OH und NO photolysiert trägt es (vor der O(¹D)-Bildung durch Ozon Photolyse) in den Dämmerungsstunden als OH Quelle bei (Hens et al. 2014, Oswald et al. 2015).

Eine weitere, nicht photolytische, Primärproduktion für OH ist die Ozonolyse von Alkenen (Harries 1905, Criegee 1975). Für eine Beschreibung möglicher Reaktionen, die zur Produktion von OH führen, ihrer Ausbeute, sowie die dabei entstehenden Produkte sei aufgrund der Komplexität auf (Cox et al. 2020) und die darin aufgeführten Quellen verwiesen.



Neben OH-Radikalen können auch HO₂-Radikale durch Photolyse gebildet werden, so z.B. durch die Photolyse von Formaldehyd (Carbajo et al. 2008). Formaldehyd kann dabei entweder in zwei Radikale zerfallen (R8 a+b) oder es kommt zur Bildung von H₂ und CO (R9).



1.4.2 OH - Rezyklierung

OH-Radikale initiieren den Abbau vieler atmosphärischen Spurengase, die global gesehen wichtigsten Reaktionspartner sind dabei CO, CH₄ sowie weiter VOC (Hewitt and Harrison 1985, Lelieveld et al. 2016). Bei diesen Reaktionen geht das Radikal nicht verloren, sondern es entsteht ein neues Radikal. Die Reaktion von CO und OH führt zur Bildung des HO₂ Radikals. Die Reaktion läuft in zwei Schritten. Zunächst wird ein CO₂-Molekül und H-Atom gebildet, dieses H-Atom reagiert anschließend mit Sauerstoff zu HO₂.



Weitere Reaktionen die zur Formation von HO₂ führen sind die Reaktionen von OH mit atmosphärischem Ozon, Wasserstoffperoxid, Formaldehyd und Schwefeldioxid. Wobei in allen Fällen eines der Reaktionsprodukte HO₂ ist:



Auch bei der Oxidation von Methan geht das Radikal nicht verloren. Als initiiender Schritt wird ein Methyl-Radikal gebildet, dieses reagiert anschließend mit atmosphärischem Sauerstoff zum Methylperoxy-Radikal. Dieses kann anschließend mit NO zu NO₂ und einem Methoxy-Radikal reagieren. Letzter Schritt dieser Kette ist die Reaktion des Methoxy-Radikals mit Sauerstoff wobei HO₂ und Formaldehyd entstehen.



Neben Methan folgt auch der Abbau anderer VOC demselben Reaktionsschema. Der initiierende Schritt ist die Wasserstoffabstraktion, anschließend folgt die Reaktion demselben Schema wie die Methan Oxidation.



Das bei der Methanoxidation gebildete Formaldehyd, kann als Quelle für weitere Radikale dienen, siehe Reaktionen (R7–R9) (Lelieveld et al. 2002, Carbajo et al. 2008). Aufgrund des Verzweigungsverhältnisses der Photolyse-Reaktion (R7–R9) und Verfügbarkeit von NO (R17) erhöht sich die HO_x-Konzentration bei Abbau eines Methanmoleküls im globalen Schnitt um einen Faktor 1.7 (Logan et al. 1981). Auch die übrigen Aldehyde können bei Photolyse Radikale bilden (Shemesh et al. 2014).

Die gebildeten HO₂-Radikale können mit NO reagieren, wodurch diese wieder in OH überführt werden. Zudem ist auch die Rezyklierung von HO₂ in OH durch O₃ möglich.



Die Reaktion von HO₂ und NO ist global der häufigere Pfad der zur Rezyklierung von OH führt (Lelieveld et al. 2002, Martinez et al. 2003). Das bei Reaktion mit NO entstandene NO₂ ist in der troposphärischen Ozon Bildung beteiligt, die in Abschnitt 1.4.4 behandelt wird. Je nach Verzweigungsverhältnis von Reaktion (R23) und (R24) kommt es zu einer Ozon-Produktion oder zum Ozonabbau (Crutzen 1970).

1.4.3 Verlustreaktionen von HO_x

Zu den Verlustreaktionen für HO_x-Radikale gehören Reaktionen, bei denen ein Radikal mit einem weiteren Radikal rekombiniert, wodurch beide Radikale aus dem Radikalkreislauf entfernt werden. Die Verlustreaktionen für HO_x lassen sich in zwei Gruppen aufteilen (Thornton et al. 2002), zur ersten Gruppe gehören die Reaktionen bei denen Peroxy-Radikale mit weiteren Peroxy-Radikalen reagieren. Die Reaktionen hierfür sind im nachfolgenden aufgeführt.



Die Kombination zweier HO₂-Radikale über (R26), oder eines HO₂+RO₂-Radikal über (R27) führt zu Entstehung von Wasserstoffperoxid bzw. organischen Peroxiden. Die gebildeten Peroxide können anschließend durch Deposition aus der Gasphase entfernt werden. In der

freien Troposphäre steht als Oberfläche zur Deposition nur Aerosolen zu Verfügung. Eine Möglichkeit zur Aerosol Formation ist sekundäres organisches Aerosol. Der Prozess läuft in drei Schritten ab. Zunächst schließen sich die organischen Oxidationsprodukte zusammen, diese können wenn ihre Konzentration einen Schwellwert überschreitet sich aus der Gasphase abscheiden, anschließend kommt es zum Wachsen dieser Partikel durch Oberflächen Reaktionen (Seinfeld and Pandis 2016). Aufgrund der Komplexität bei der Entstehung von SOA sei hier auf Seinfeld und Pandis verwiesen. Ein wichtiges VOC, das zur Formation von SOA führt, ist das biogene Isopren (Kroll et al. 2005, Kroll et al. 2006, Lamkaddam et al. 2021). Die Verlust Reaktionen (R28) und (R29) spielen wegen der geringen OH-Mischungsverhältnissen keine bedeutende Rolle bei der Betrachtung atmosphärischer Prozesse.

Die zweite Gruppe der Verlustreaktionen ist die Reaktionen von HO_x mit NO_x(=NO+NO₂) oder SO₂, bei diesen Reaktionen werden Säuren gebildet. Die Reaktionen spielen eine große Rolle bei erhöhter NO_x Konzentration. Diese Bedingungen werden oft in urbaner Region vorgefunden, aber auch in durch Biomass-Burning beeinflussten Luftschwaden.



Die gebildeten Säuren können sich auf Partikeln abscheiden oder zur Entstehung neuer Partikel führen. Bei niedrigen atmosphärischen NO_x-Konzentrationen stellen die Reaktionen von HO₂ mit sich selbst oder RO₂ die wichtigsten Verlustprozesse dar. Bei hohen atmosphärischen NO-Konzentrationen hingegen wird der Verlust durch Bildung von Säuren über (R31–R33) begünstigt. Die Reaktion $OH + NO \rightarrow HONO$ spielt aufgrund der HONO-Photolyse tagsüber als Verlustprozess keine Rolle.

Die bei den Verlust-Prozessen gebildeten Spezies können zudem (teilweise) auch als Quelle für HO_x-Radikale dienen. Die Produkte haben dabei, verglichen mit HO_x, eine größere Lebensdauer, und damit weitere Reichweite beim Transport. Außerdem können sie sich an Aerosol-Partikeln anlagern, mit diesen transportiert werden und später wieder von diesen lösen. Durch die vorhandene Verknüpfung der Spezies mit HO_x werden diese daher auch als Vorläufer für HO_x oder HO_x-Reservoir bezeichnet.

1.4.4 Einfluss von NO auf die OH-Rezyklierung

Die Rolle von NO auf die Rezyklierung wurde bereits in 1.4.2 angesprochen. Die Rezyklierung innerhalb HO_x ist dabei von der NO-Konzentration, sowie der Ozon-Konzentration und Stärke der vorliegenden Senken abhängig. Bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit über (R24), wodurch die Formation von Peroxiden oder Rezyklierung mit Ozon begünstigt wird. Bei Erhöhung von NO_x steigt die Rezyklierungsgeschwindigkeit über (R24) an, wodurch mehr HO₂ zu OH rezykliert wird. Gleichzeitig erhöht sich dabei die Reaktionsrate die zur Bildung von Säuren führt, wodurch HO_x verloren geht. Die Lage des Optimums der NO-Konzentration, bezogen auf ein Maximum der OH-Konzentration, ist daher abhängig von der Konzentration der übrigen Spurengase. Bei den in Schumann und Huntrieser (2007) verwendeten Parametern ergibt sich der in Abbildung 3 dargestellte Zusammenhang.

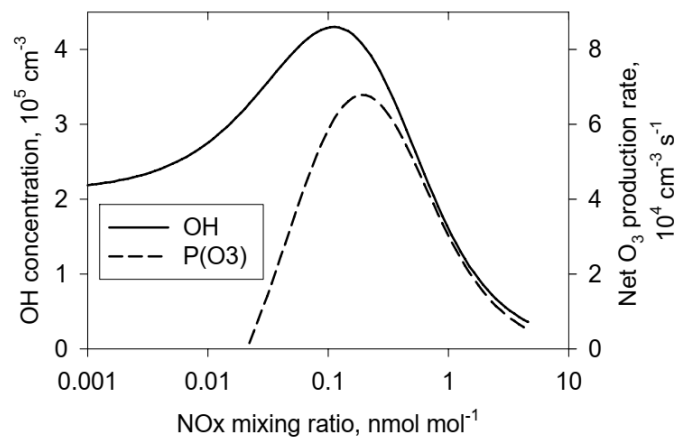


Abbildung 3. Abhängigkeit der OH-Konzentration und O₃-Produktion bei Berechnung mit einem steady-state-model. Für Juni 45°N, Hintergrundmischungsverhältnisse O₃=100 ppt_v, H₂O=47 ppb_v und CO=120 ppt_v. Entnommen aus (Schumann and Huntrieser 2007).

Zusätzlich wird durch die Rezyklierung mit NO troposphärisches Ozon geformt, dass in der freien Troposphäre ein Treibhausgas mit gesundheitsschädlicher Auswirkung ist (Lelieveld et al. 2018, Lelieveld et al. 2019). Zunächst muss für die Ozon Formation NO₂ gebildet werden, dass bei den Reaktionen R21 und R23 entsteht. Die Photolyse von NO₂ (R35–R36) führt dann zur Ozon Bildung:



Da der Großteil der kurzwellige Strahlung, die O₂ in der Stratosphäre spalten kann und Ozon bildet vor Erreichen der Troposphäre durch die Ozonschicht absorbiert wurde, ist die Rezyklierung von RO₂ und HO₂ durch NO die wichtigste Quelle zur Erzeugung troposphärischen Ozons (Crutzen 1979). Der Abbau von VOC durch OH, in Anwesenheit von NO, führt damit über Umwege zur Ozon Formation. Falls die Produktion von Ozon über die Reaktionen von RO₂+NO und HO₂+NO die Verlustreaktionen von Ozon über (R1)+(R12)+(R23) übersteigt, wird von Netto-Ozon-Produktion gesprochen, andernfalls kommt es zur Netto Ozon Zerstörung (Hegglin et al. 2006, Bozem et al. 2017).

1.5 Strömungsmuster an der innertropischen Konvergenzzone

Regionen nahe dem Äquator erfahren eine höhere Sonneneinstrahlung pro Fläche, da die Sonne hier, bezogen auf das Jahresmittel, nahe des Zenit steht (Abbildung 4 links). Im Laufe eines Jahres und der Rotation der Erde um die Sonne, ändert sich die Position des Sonnenzenits beginnend vom Äquator auf 23° N (Sommer in der nördlichen Hemisphäre – NH), wandert anschließend zurück zum Äquator und weiter auf 23° S (Sommer in der südlichen Hemisphäre – SH) und zurück in die Ausgangslage. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Strömungsmuster stellen Mittelwerte dar, die durch Phänomene wie El Nino verändert sein können. In diesem Abschnitt wird auf die Entstehung der Strömungszelle in der Äquator Region eingegangen werden, die Hadley Zelle genannt wird. Für die Entstehung der anderen globalen Strömungszellen sei auf (Kraus 2004, Roedel and Wagner 2011) verwiesen.

Die im Zenit stehenden äquatorialen Land- und Wassermassen erhitzen sich, wegen der größeren Strahlungseinwirkung, stärker als die umliegenden. Die damit verbundene Erwärmung des Erdbodens führt zum Aufsteigen der Luft wodurch am Boden Unterdruck entsteht. Die am Erdboden erwärmte Luft kann dabei viel Wasser aufnehmen, das als latente Wärme gespeichert ist (Abschnitt 1.2). In dem Bereich dieser intensiven Sonneneinstrahlung nahe des Äquators entsteht ein Gürtel an Unterdruckgebieten, der sich rund um die Erde verteilt. Dieser wird als Innertropische Konvergenzzone bezeichnet (ITCZ). Zur Übersicht sind die globalen Zirkulationszellen und Windrichtungen am Boden in Abbildung 4 dargestellt eingezeichnet sind. Die Hadley-Zelle liegt im Bereich des Äquators und reicht bis zum subtropischen Hochdruckgürtel. Die am Boden entstehenden Windsystem sind der Nordost-Passat (in der NH) und der Südostpassat (in der SH).

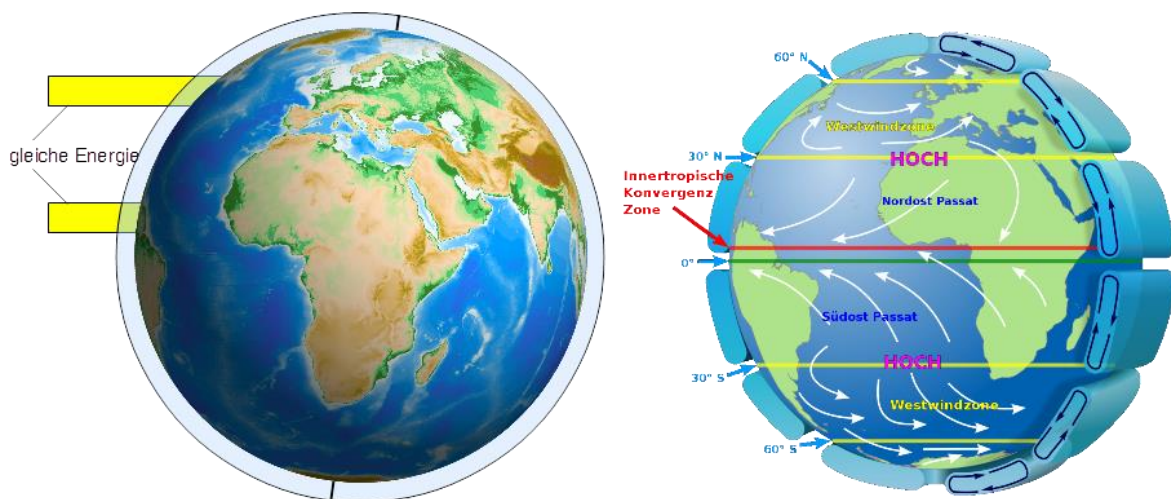


Abbildung 4. (links) Sonneneinstrahlung auf der Erdoberfläche. An Regionen nahe des Erdäquators verteilt sich die ankommende Energie auf eine kleinere Fläche. (rechts) Die globalen Zirkulationszellen der Erde. Das Bild wurde aus dem Internet entnommen und anschließend nachbearbeitet, Original (Kaidor 2013), Lizenz (Creative-Commons-BY-SA-3.0).

Die an der ITCZ aufsteigende Luftmassen kühlen beim Aufstieg ab. Unterschreiten diese den Taupunkt, kondensiert Wasser und es kommt zur Wolkenbildung. Die frei werdende Kondensationswärme führt zum Temperaturanstieg und Dichteabfall in der sie enthaltenden Luft. Durch die starke Erwärmung des Erdbodens kann Luft an der ITCZ viel Wasser

aufnehmen und die entstehende Wolken Systeme können bis in 15 km Höhe reichen (Young 2011). Hier kommt es oft zu starken Regefällen und Gewittern an der ITCZ. Der hohe Niederschlag hat zur Folge, dass sich in diesem Bereich ausgedehnte Waldgebiete befinden – die Regenwälder der Erde. Die konvektiven Luftmassen besitzen eine höhere Temperatur als nicht konvektive Luftmassen derselben Höhe. Dadurch entsteht in der OT ein höherer Druck. Durch die von Erdboden nachströmende Luft, stellt sich zum Druckausgleich in ca. 18 km Höhe ein von der ITCZ abgewandter Massenstrom ein (Roedel and Wagner 2011). Die Luft des ITCZ abgewandten Massenstrom hat ihr Wasser bei der Wolkenbildung und dem folgenden Niederschlag abgegeben, und ist daher relativ trocken. Die Luft verliert während des Transports weitere Energie durch Strahlungskühlung, kühlt dabei ab und wird schwerer. Durch die größere Dichte kommt es zum Absinken der Luft. Bei ca. 30° N (30° S) läuft der Luftstrom zurück zum Erdboden. Beim Absinken kommt es zur adiabatischen Erwärmung der Luftmassen, der Bereich in dem die trockene und warme Luft auf den Erdboden trifft wird als subtropische Hochdruckgürtel bezeichnet. Die Luft strömt nun in Richtung des an der ITCZ herrschenden Unterdrucks. Dabei wird in der nördlichen Hemisphäre die nach Süden strömende Luft durch die Coriolis-Kraft nach rechts, also Westen abgelenkt. In der SH wird die nach Norden strömende Luft nach links, also auch Richtung Westen abgelenkt. Die entstehenden Windsysteme sind der Nordost- und Südostpassat. Diese Konvergenz der Winde ist der Grund für den Namen Inner-Tropische-Konvergenzzone.

Die Lage der ITCZ ist abhängig von der Sonneneinstrahlung und lokaler Topografie und folgt dem Sonnenzenit, wobei die Variation der Lage über den Landmassen stärker ausgeprägt ist (Abbildung 5). Ihre Lage ist auf wenige 100 km lokalisiert. Die Luft steigt an der ITCZ nicht in einem gleichmäßigen Band auf, das parallel zu den Breitenkreisen liegt, wie es durch den Begriff Hadley-Zelle zu vermuten wäre. Vielmehr bilden sich einzelne lokalisierte Konvektionszellen. Die Hadley-Zelle als solche ist nur zu erkennen, wenn die saisonalen Strömungen über mehrere Jahre gemittelt werden. Die genaue Lage einzelner Konvektionszellen ergibt sich durch lokale Geografie und Variation in den meteorologischen Bedingungen.

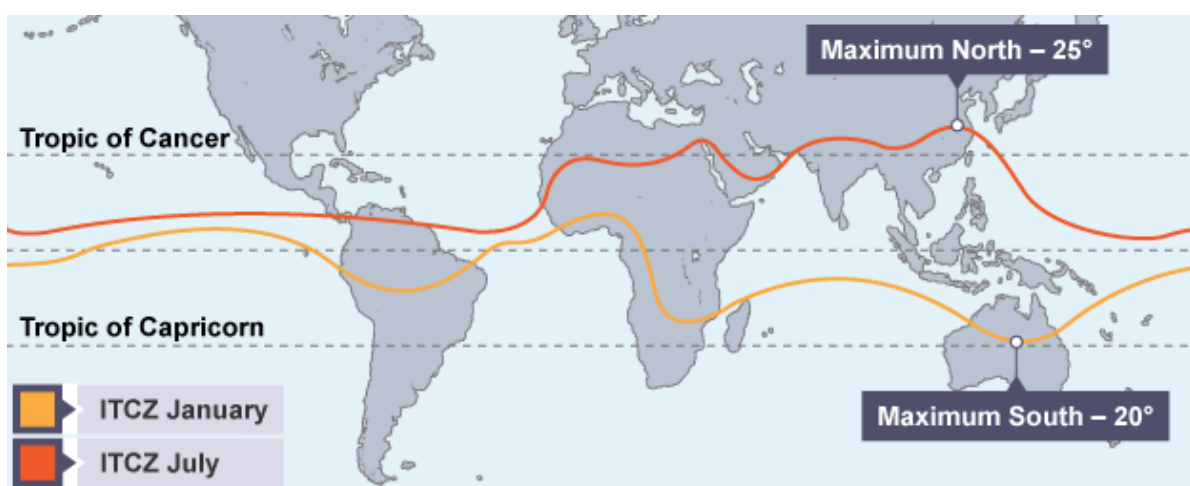


Abbildung 5. Lage der Innertropischen Konvergenzzone über das Jahr verteilt. Originales Bild entnommen aus dem Internet am 28.10.2021, von <https://geography-revision.co.uk/a-level/human/intertropical-convergence-zone>. Anschließend zugeschnitten auf den dargestellten Ausschnitt.

1.5.1 Strömungen in einem konvektiven Element an der ITCZ

Die an der ITCZ stattfindende Zirkulation führt zu der Entstehung von hoch in die Troposphäre reichenden Wolken, die als Cumulonimbus (CB) bezeichnet werden. Spurengase, die in solchen konvektiven Elementen transportiert werden erreichen die obere Troposphäre innerhalb von 25(±10) Minuten (Bechara et al. 2010). Ohne Konvektion beträgt diese Dauer Monate (Dickerson et al. 1987). Durch Konvektion können auch Gase mit kurzer Lebensdauer, wie VOC die OT erreichen (Colomb et al. 2006, Bechara et al. 2010). Daher bewirkt Konvektion eine Änderung der typischen Spurengaszusammensetzung in der OT (Dickerson et al. 1987, Prather and Jacob 1997, Bechara et al. 2010, Apel et al. 2012, Barth et al. 2015). Die geänderte Zusammensetzung beeinflusst die in der OT stattfindenden Oxidationsprozesse (Barret et al. 2010, Huntrieser et al. 2011). Ein konvektives Element (Abbildung 6) wird mit Luft aus der planetaren Grenzschicht gespeist und fördert diese in die OT. Beim Aufstieg der Luftmassen kann es außerdem dazu kommen, dass Luftmassen in die seichte Ausflussschicht (2–5 km) heraus gespült werden, oder Luftmassen aus dieser in das konvektive Element gelangen. Auch das Ein- und Ausströmen von Luft aus der mittleren Troposphäre (5-12 km) ist möglich.

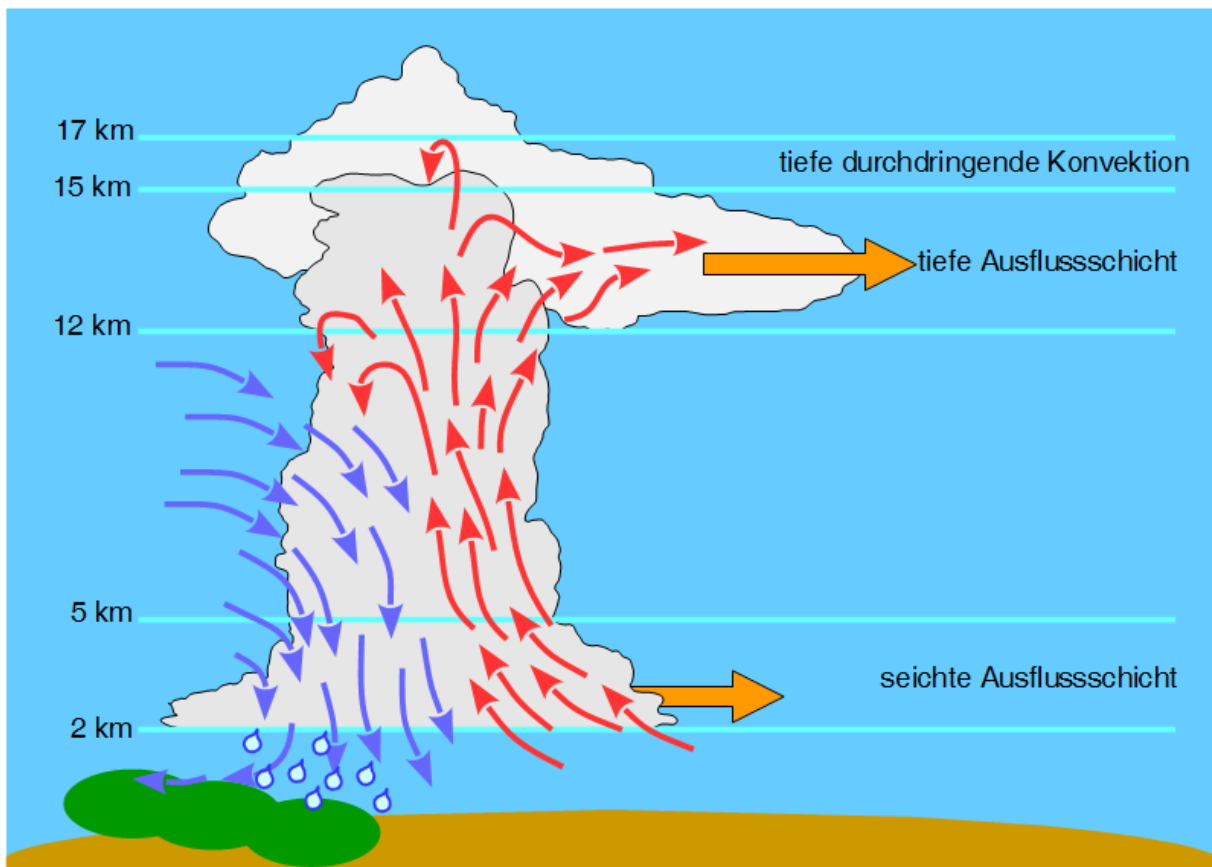


Abbildung 6. Skizze der Strömungen in einer Cumulonimbus Wolke. Die roten Pfeile zeigen die warme aus der Grenzschicht angesaugte Luft, die durch Konvektion in die OT befördert wird. Der Unterdruck am Boden führt zu einem abwärts gerichteten Luftstrom (blau). Zudem kommt es durch herabfallende Wassertropfen im konvektiven Element dazu, dass wasserlösliche Gase wieder ausgespült werden können. Durch die auf- und absteigenden Strömungen kann es in der Wolke zu Ladungsseparation kommen, die sich spontan als Blitz entlädt. Idee und eingezeichnete Höhen aus Young (2011) entnommen.

Wenn die Dichte der aufsteigenden Luft der Umgebungsdichte entspricht, wird der Aufstieg gestoppt. Durch diese Dichtebarrriere, die den weiteren Aufstieg verhindert, und der von unten nachströmender Luft kommt es dazu, dass die Luftmassen seitlich in die tiefe Ausfluss

Schicht ausweichen. Bei hoher kinetischer Energie der Luftmassen ist es möglich, dass die Luftmassen sich über das Dichte Gleichgewicht herausbewegen und die Stratosphäre erreichen können (Zipser et al. 2006, Vernier et al. 2011).

In den mitgeführten Wassertropfen können wasserlösliche Gase aufgenommen werden. Die Wassertropfen können durch Regen auf den Erdboden gelangen, wodurch es zur Deposition der gelösten Gase kommt (Barth et al. 2016). Durch Kollision von aufsteigenden Eisparkeln und absinkenden Graupelparkeln kommt es in den CB Wolken zu starken Auf- und Abwinden, die in Abbildung 6 dargestellt sind. Diese führen zu einer Ladungsseparation, die elektrische Spannung nimmt dabei zu und entlädt sich spontan als Blitz (Liu et al. 2012, Lal et al. 2014). Die durch Blitze freigesetzte Energie führt zur Formation atomaren Stickstoffs und Sauerstoff, bei der Rekombination werden anschließend große Mengen NO_x gebildet (Huntrieser et al. 2011, Murray 2016). Neben NO kann durch die Blitze auch Ozon und HO_x gebildet werden (Brune et al. 2021, Jenkins et al. 2021). Der Prozess der Blitzentstehung ist deutlich komplizierter und hier nur stark vereinfacht dargestellt. Für eine umfangreichere Darstellung sei auf (Kraus 2004, Murray 2016) verwiesen.

1.6 Einfluss von Konvektion auf die obere Troposphäre

In den vorherigen Abschnitten wurde in den Aufbau der Atmosphäre, die Rolle von Schadstoffen, ihr Abbau durch Oxidationsprozesse und konvektiven Transport eingeführt. Zum Abschluss der Einleitung sollen diese Bausteine verbunden und ihre gegenseitigen Einflüsse dargelegt werden.

Im Bereich um die innertropischen Konvergenzzone liegen, bedingt durch den vielen fallenden Regen, ausgedehnte Waldgebiete. Regenwälder emittieren große Mengen an biogenen VOC mit variierender Zusammensetzung (Guenther et al. 2006, Pfannerstill et al. 2021). Vergangene Messkampagnen in Regionen mit starken biogenen Emissionen zeigten starke Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen HO_x -Konzentrationen, die sich nicht erklären ließen (Martinez et al. 2003, Kubistin et al. 2010, Martinez et al. 2010). Die Vermutung war, dass die durch VOC hervorgerufene Reaktivität die OH-Konzentration niedrig halten würde (Karl et al. 2007). Messungen zeigten aber deutlich höhere OH-Konzentrationen (Lelieveld et al. 2008, Kubistin et al. 2010). Daher muss eine unbekannte OH-Quelle in diesen Bereichen vorliegen, die trotz hoher vorhandener Reaktivität die OH-Konzentration hoch und stabil hält. Dabei wurde eine Korrelation zwischen der fehlenden OH-Quelle und Isopren gefunden (Martinez et al. 2010). Durch Box-Modellierung wurde festgestellt, dass es bei der Isopren-Oxidation auch zur OH-Radikalbildung kommt (Archibald et al. 2010, Kubistin et al. 2010).

Daneben führt die Oxidation von VOC zur Entstehung von sekundärem organischem Aerosol. Durch die Komplexität des Prozesses sei hier auf (Seinfeld and Pandis 2016) verwiesen. Modellierung durch das ‚Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature‘ (MEGAN) zeigt global die biogenen VOC-Emissionen. In der Region um die ITCZ kommt es zu besonders starken biogenen VOC-Emissionen, wobei 70 % der berechneten Emissionen auf Isopren und 11 % auf Monoterpene entfallen (Sindelarova et al. 2014). Durch die Rolle als häufigstes emittiertes biogenes VOC liegt großes wissenschaftliche Interesse auf der Erforschung der

Isopren-Oxidation (Kroll et al. 2005, Kroll et al. 2006, Archibald et al. 2010, Stone et al. 2010, Paulot et al. 2012, Wennberg et al. 2018, Bates and Jacob 2019, Schwantes et al. 2020). Aufgrund der an der ITCZ stattfindenden Konvektion werden diese biogenen VOC in die obere Troposphäre gebracht. Die biogenen VOC-Emissionen werden durch an der ITCZ stattfindende Konvektion in die obere Troposphäre gebracht. Messungen zeigen, dass selbst kurzlebige VOC wie Isopren in Höhen bis 12 km transportiert werden und ihre Mischungsverhältnisse um bis zu Faktor zwei erhöht mit der dort vorliegenden Hintergrundluft sind (Bechara et al. 2010). Die vertikalen VOC-Profile zeigen ein ‚C-Form‘, was auf konvektiven Transport deutet (Bechara et al. 2010).

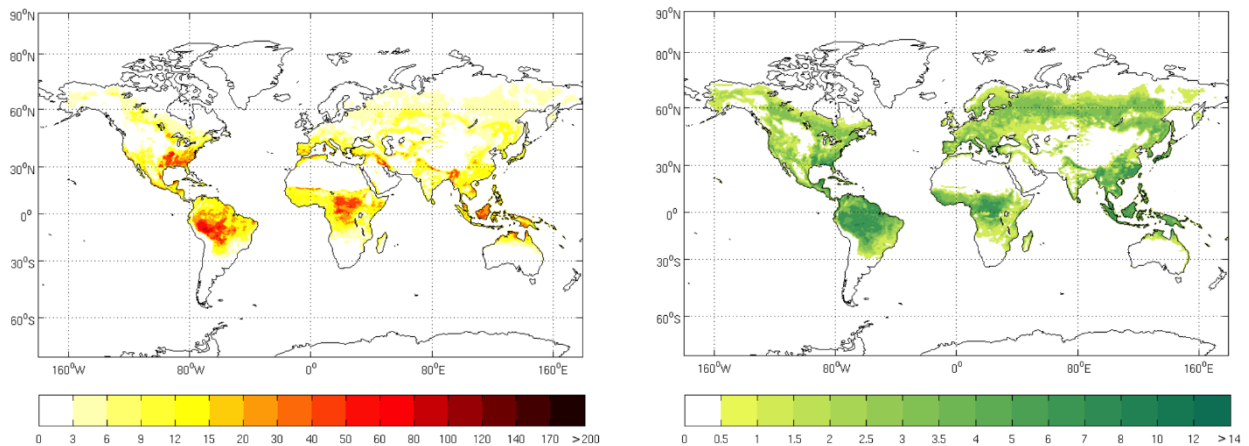


Abbildung 7. Räumliche Verteilung der durch MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosol from Nature) simulierte Emission von Isoprene (links) und Monoterpene (rechts) in $\text{mg m}^{-2}\text{day}^{-1}$ für den Monat Juli. Durchschnittswert für die Jahre 1980-2010, entnommen aus (Sindelarova et al. 2014).

Neben dem im vorigen Abschnitt genannten sekundärem organischem Aerosol wird durch die Passatwinde auch Sahara-Staub zur Konvektionszone gebracht. Beim Transport erhalten Aerosole ein Coating, wodurch sich ihr Einfluss bei der Wolkenbildung ändert (Levin and Cotton 2009). Diese bei Wolkenbildung beteiligten Aerosole werden auch als Kondensationskeim bezeichnet (CCN - Cloud-Condensation-Nuclei). Die Eigenschaft als Kondensationskeim für Wolken zu wirken als CCNP (CCN-Properties) bezeichnet. Der Staub vermischt sich mit Aerosol aus anderen Luftschichten und wird anschließend durch Konvektion in die FT transportiert (Crumeyrolle et al. 2008, Matsuki et al. 2010). Auch Aerosol aus den im südlichen Afrika liegenden durch Biomassen-Verbrennung beeinflussten Region wird durch den Passatwind zur ITCZ transportiert. Beim Transport altern die Luftmassen und die in ihre enthaltenen Aerosole werden prozessiert, wodurch sich ihre CCNP ändern.

Wie in 1.5 geschildert führt die intensive Sonneneinstrahlung zu einem hohen Energie-Eintrag, die sich bildenden Cumulonimbus-Wolken reichen bis in die obere Troposphäre. Diese Wolken führen Partikel mit sich, durch die Auf- und Abwinde in den Wolken (vgl. Abbildung 6) kommt es zur Separation elektrischer Ladungsträger, die sich als Blitzschlag entladen. In durch starke Konvektion beeinflussten Bereichen kommt es häufig zu Blitzeinschlag (Abbildung 8, Schumann und Huntrieser 2007). Diese durch starke Konvektion und Blitzschlag geprägten Gebiete, sind auch Bereiche in denen es zu starker biogener VOC-Emission kommt (vgl. Abbildung 8). Es sei erwähnt, dass es auch zu Konvektion ohne Blitzschlag kommt.

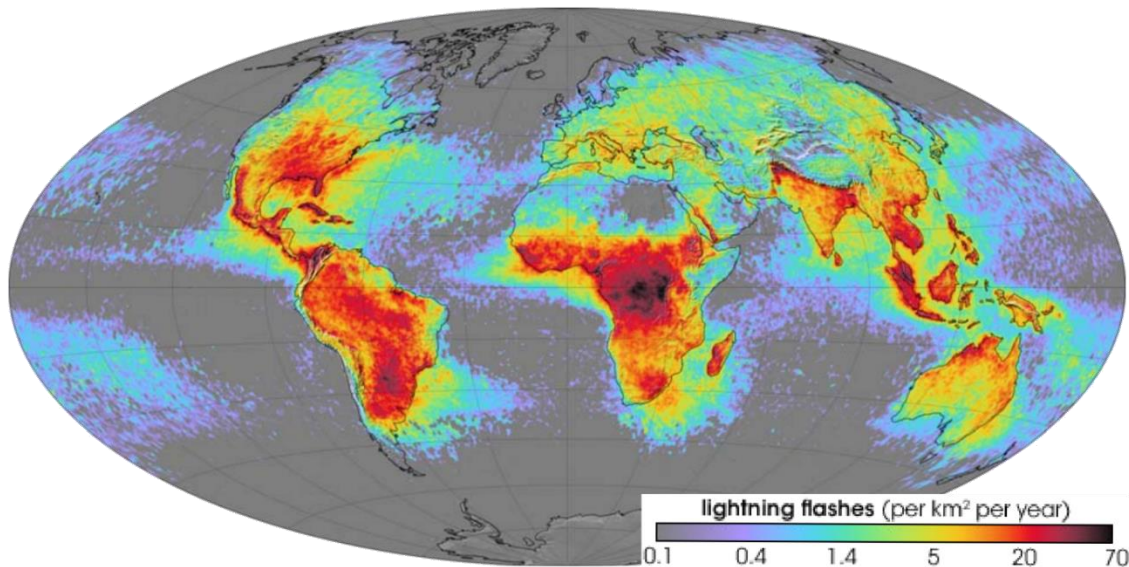


Abbildung 8. Globale Verteilung der gemittelten Blitzhäufigkeit pro Jahr und km^2 . Entnommen aus Schumann und Huntrieser (2007). Die Position der Legende wurde modifiziert.

Aufgrund dieser starken Konvektion kommt es an der ITCZ häufig zu Blitzen, wodurch große Konzentrationen an atomaren Stickstoff und Sauerstoff gebildet werden. Deren Rekombination führt zur Formation großer NO_x -Mengen (Galloway et al. 2004). Diese werden mit der Konvektion in die OT befördert und bewirken eine Erhöhung der OH-Rezyklierung sowie des Oxidationspotentials (Crutzen 1979, sowie Abschnitt 1.4). Das durch Blitze erzeugte NO_x wird auch als LNO_x (=Lightning NO_x) bezeichnet und stellt die wichtigste NO_x -Quelle für die obere tropische Troposphäre dar (Crutzen 1979, Lelieveld and Crutzen 1994, Schumann and Huntrieser 2007).

Blitze beeinflussen nicht nur das Oxidationspotential in der OT, es kommt auch zur Erhöhung von NO_x und O_3 im Abwind von Gewitter, womit Oxidationspotential und Luftqualität am Boden beeinflusst werden (Murray 2016). Da sich die gebildeten Mengen für jeden Blitz unterscheiden und auch wie diese sich durch Transport Prozesse verteilen, ist es herausfordernd, die genauen NO_x -Mengen und durch sie hervorgerufenen Effekte zu beziffern. Blitzeinschlag kann auch Brände auslösen, womit indirekt eine Kette weiterer Spurengase und Aerosole in die Atmosphäre emittiert wird (Murray 2016). Neben LNO_x wird bei Blitzschlag zudem auch O_3 und HO_x gebildet (Huntrieser et al. 2016, Brune et al. 2021), wobei es nicht zwingend zur sichtbaren elektrischen Entladung kommen muss. Das Einbringen großer NO_x -Mengen führt dazu, dass HO_x effektiv rezykliert werden kann. In

Anwesenheit hoher VOC-Mischungsverhältnisse führt dies aufgrund der beim VOC-Abbau entstehenden Aldehyde, gepaart mit der Sonnenstrahlung, zur Intensivierung der HO_x-Chemie. Es wird mehr HO_x gebildet, dabei kann es in Anwesenheit von NO zur Ozon Formation kommen (R35+R36), wodurch auch die Primärproduktion ansteigen kann (vgl. Abschnitt 1.4).

Hohe NO_x-Emissionen können als Hinweis dienen, dass ein zuvor elektrisiertes konvektives System bzw. dessen Ausströmregion überflogen wurde. Weitere NO_x-Quellen in der afrikanischen Region liegen in anthropogene Quellen wie Städten. Flugzeuge stoßen ihre Abgase direkt in der FT aus. Bei geringere anthropogener Verschmutzung und Ausbleiben von LNO_x beeinflussen diese stark die vorliegende O₃-Konzentration und damit auch das HO_x-Oxidationspotential (Crutzen 1974).

Die durch Konvektion auf Oxidationspotential und Aerosol Zusammensetzungen entstehenden Effekte wurden bereits in vielen Kampagnen untersucht (Olson et al. 2004, Mao et al. 2009, Bechara et al. 2010, Knippertz et al. 2015). Im afrikanischen Bereich sind hier die Kampagnen African-Monsoon-Multidisciplinary-Analysis (AMMA) aus dem Jahr 2006 und Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud-Interactions in West Africa (DACCIWA) zu nennen. AMMA und DACCIWA richteten den Fokus auf regionale Aspekte. CAFE-Africa hat das Ziel, die Effekte des konvektiven Ausflusses auf größerer räumlicher Skala zu betrachten (CAFE-Africa geografische Längen Ausdehnung >4500 km) und dabei die Spurengaszusammensetzung in der oberen Troposphäre zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird das durch OH hervorgerufene Oxidationspotential und dessen Beeinflussung durch die regionale Spurengaszusammensetzung untersucht. Dabei liegt der Fokus auf Untersuchung der Unterschiede zwischen maritim und kontinental beeinflussten Luftmassen in der oberen Troposphäre und wie diese durch Biomass-Burning in Süd-Afrika beeinflusst sind. Blitze und starke Konvektion werden meist über Landmassen beobachtet (vgl. Abbildung 8, sowie Schumann und Huntrieser 2007). Die durchschnittliche Verteilung der Blitzhäufigkeit über Land und Meer innerhalb eines Tagesverlauf ist in Abbildung 9 zu sehen. CAFE-Africa bietet die Chance zur Untersuchung der Effekte von konvektivem Transport auf Zusammensetzung der OT und wie die geänderte Zusammensetzung der Spurengase, das durch HO_x verursachte Selbstreinigungspotential beeinflusst.

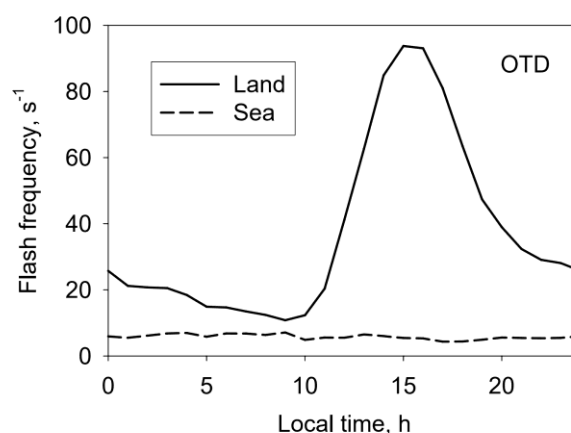


Abbildung 9. Durchschnittlicher Tageszyklus der Blitzhäufigkeit über Land und Meer in Abhängigkeit der lokalen Tageszeit. Entnommen aus Schumann und Huntrieser (2007).

2 Instrumente zur Messung von HO_x

Zur Messung von OH-Radikalen sind hoch selektive und sensitive Instrumente notwendig. Die Herausforderungen bei der OH-Messung liegen in den niedrigen OH-Mischungsverhältnissen von wenigen ppt_v und der hohen OH-Reaktivität. Die Messgeräte benötigen ein niedriges Detektionslimit, um die geringen atmosphärischen Mischungsverhältnisse nachweisen zu können und sollten zudem selektiv sein, um mögliche wenig Interferenzen auf das Messsignal zu haben. Zudem sollte, insbesondere bei Flugzeugmessungen, die Integrationszeit möglichst kurz sein. Für den CAFE-Datensatz liegen Fluggeschwindigkeiten bis zu 250 m/s vor. Bevor das Flugzeug den konvektiven Einflussbereich verlässt, müssen die Effekte aufgezeichnet werden. Daher sollte die Integrationszeit möglichst kurz sein.

Seit der ersten Messung atmosphärischen OH-Radikalen von Wang et al. (1975) wurden Messverfahren mit unterschiedlichen Detektionsprinzipien entwickelt und diese stets weiterentwickelt. Ziele sind dabei geringeres Detektionslimit, die Minimierung vorhandener Interferenz und Verkürzung der Messdauer. Die verschiedenen Messverfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Messprinzips, des Detektionslimits und der Integrationszeit. Die wichtigsten Messmethoden zur Messung troposphärischem OH, sind die Laserinduzierte Fluoreszenz im Niederdruckbereich (LIF-FAGE), die Chemische-Ionisations-Massen-Spektroskopie (CIMS) und die differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS). Ein Vergleich dieser Messtechniken während der (Boden)-Kampagne HO_xComp ist in Schlosser et al. (2009) zu finden. Für einen Vergleich von Flugzeugmessungen zwischen LIF und CIMS sei auf Ren et al. (2012) verwiesen.

Diese, heute am häufigsten eingesetzten Verfahren, werden in den nächsten Abschnitten beschrieben. Daneben existierten weitere Messtechniken, wie die Spin-Trapping-Methode (Janzen et al. 1978) und 14C-Tracer Methode (Campbell et al. 1979, Felton et al. 1988). Diese Messverfahren werden heute nicht mehr eingesetzt, da sie den zuvor genannten Methoden hinsichtlich Integrationszeit und Detektionslimit unterlegen sind.

Die eng mit OH-Radikalen gekoppelten HO₂-Radikale besitzen eine Lebensdauer von Sekunden bis Minuten und auch ihre atmosphärischen Mischungsverhältnisse liegen um zwei Größenordnungen höher. Auch HO₂-Radikale lassen sich durch CIMS und LIF nachgewiesen, dafür werden die Radikale mithilfe von NO chemisch in OH konvertiert und die konvertierten Radikale anschließend analog zu atmosphärischem OH gemessen. Es ergibt sich der Vorteil, dass mit einer Messtechnik beide Spezies bestimmt werden können. In der Vergangenheit wurde zur HO₂-Messung die Matrix-Isolation-Electron-Spin-Resonanz Methode verwendet (Mihelcic et al. 1978, Helten et al. 1984). Ein Übersicht über HO_x-Messtechniken ist (Heard and Pilling 2003) zu entnehmen.

2.1.1 Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie

DOAS basiert auf der wellenlängenabhängigen Lichtabsorption der zu messenden Spezies und ist in der atmosphärischen Messtechnik ein weit verbreitetes Verfahren. Grundlage der Messung ist das Lambert-Beersche-Gesetz. Das Verfahren nutzt zur Messung Sonnenlicht oder eine künstliche Lichtquelle. Dabei können in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge eine Vielzahl von Spurengasen simultan bestimmt werden.

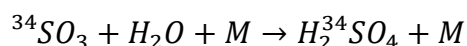
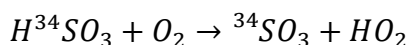
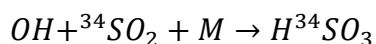
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^l \sigma_i(\lambda, p, T) [i] dl\right)$$

Der Anteil des absorbierten Lichtes ist abhängig von der Messstrecke l , der Konzentration $[i]$ und dem Absorptionskoeffizient σ_i der zu messenden Spezies. DOAS ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Messung vieler Spurengase wie O_3 , HCHO, NO_2 , SO_2 (Platt et al. 1979, Platt and Perner 1980, Wang et al. 2018). Für eine umfassende Übersicht sei hier auf (Platt and Stutz 2008) verwiesen.

Zur OH-DOAS-Messung wird UV-Licht verwendet (Perner et al. 1987), das künstlich erzeugt wird. Bei DOAS ist das Messsignal proportional zur atmosphärischen Konzentration, somit ist keine Kalibration notwendig. Dadurch wird es bei Kammerexperimenten als Referenzmessung verwendet (Schlosser et al. 2009, Fuchs et al. 2012). Bei einer Integrationszeit von ≈ 100 s liegt das Detektionslimit bei $\approx 1 \cdot 10^6$ molec cm^{-3} . Nachteile ergeben sich vor allem durch den langen nötigen optischen Absorptionspfad, wodurch die Einsatzmöglichkeiten, insbesondere für Flugzeugeinsatz bedingt durch Vibrationen, beschränkt sind. Das Detektionslimit ist abhängig von der Messstrecke, eventuell vorhandener Lichtstreuung, sowie Interferenz durch andere ungewollte Spurengase. Hauptfehler für OH-DOAS ist die Ungenauigkeit, die aus der Bestimmung des OH-Absorptionsquerschnittes folgt. Das Verfahren wurde erfolgreich in verschiedenen Bodenkampagnen verwendet (Perner et al. 1987, Eisele et al. 1994, Brauers et al. 2001). Wird heute jedoch nicht mehr im ‚Feld‘ eingesetzt, da es durch Streuung an Aerosolen zur Interferenz kommt, deren Folge ein hohes Detektionslimit ist.

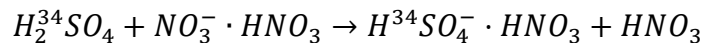
2.1.2 CIMS

Bei der chemischen-Ionisations-Massen-Spektrometrie (CIMS) werden die atmosphärischen OH-Mischungsverhältnisse indirekt durch chemische Konversation in Schwefelsäure bestimmt. Zur Titration wird dabei isotopmarkiertes Schwefeldioxid ($^{34}SO_2$) verwendet, dass mit OH Schwefelsäure bildet.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die initiale Reaktion von OH und SO_2 (Eisele and Tanner 1991, Tanner et al. 1997). Die Reaktionsdauer liegt mit wenigen ms geringer als die natürliche Lebensdauer der OH-Radikale. Anschließend werden Nitrat-Ionen (als Komplex mit

HNO₃) hinzugegeben, wodurch es durch Ladungstransferreaktion zur Ionisierung der Schwefelsäure kommt.



Der Komplex wird anschließend in einer Kollisionskammer gebracht und dort fragmentiert. Durch natürlich vorkommendes ³⁴SO₂ muss der Untergrund der Messung bestimmt werden, indem kein ³⁴SO₂ hinzugegeben wird. Vorteil der Verwendung des Isotops ³⁴S liegt darin, dass der Messuntergrund minimiert wird, da lediglich 4 % des natürlichen Schwefels als ³⁴S vorliegt (Eisele and Tanner 1991, Tanner et al. 1997). Ungenauigkeiten in der Methode sind auf Fehler bei Bestimmung der Reaktionsraten zurückzuführen. Auch HO₂-Radikale (sowie RO₂) lassen sich durch CIMS nachweisen. Dazu werden die atmosphärischen HO₂-Radikale mit NO in OH überführt und anschließend wie die OH-Radikale nachgewiesen (Edwards et al. 2003, Hornbrook et al. 2011). Ein Vergleich von CIMS in einer Flugzeugkampagne gegenüber LIF ist in (Ren et al. 2012) enthalten.

2.1.3 Laser Induzierte Fluoreszenz

Die Laserinduzierte Fluoreszenz basiert auf Anregung von elektronischen Übergängen und der anschließenden Messung eines beim Zurückfallen in den Grundzustand ausgesendeten Photons. Die erste atmosphärische Messung von OH-Radikalen wurden 1974 durch Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) von Wang und Davis durchgeführt (Wang and Davis 1974). Die OH-Radikale wurden mithilfe eines durchstimmbaren UV-Lasers angeregt. Die Anregungswellenlänge lag bei 282.6 nm und lag und damit nahe der P1(2)-Übergangslinie. Die angeregten OH-Radikale emittieren ein Fluoreszenzsignal bei 308 nm, das senkrecht zur Anregungsrichtung mittels eines Spektrometers gemessen wurde.

Bei atmosphärischen Bedingungen stoßen Moleküle etwa einmal pro Nanosekunde mit einem anderen Kollisionspartner zusammen. Elektromagnetisch angeregte Radikale geben bei diesen Stößen ihre Energie an den Stoßpartner ab und es wird kein Fluoreszenzlicht ausgesandt (Kollisionsquenching). Die natürliche Lebensdauer des angeregten OH-Zustandes ($A_2 \Sigma^+, v' = 0$) liegt bei 700 ns (Bailey et al. 1997). Daher kann unter atmosphärischen Bedingungen nur ein Bruchteil der angeregten OH-Radikale ein Photon aussenden (Heard and Pilling 2003). Bei dem Experiment von Wang und Davis wurde ein kontinuierlich betriebener Laser verwendet, dessen Folge hohe resultierende Hintergrundsignale durch im Instrument gestreutes Licht sind. Ein weiterer Nachteil der Messung lag in der Verwendung der Anregungswellenlänge von 282 nm, wodurch es zur Photolyse von Ozon über Reaktion (R1) kommt. Bei Anwesenheit von Wasserdampf kann somit künstlich OH generiert werden, das im Anschluss detektiert wird und somit das atmosphärische Messsignal verfälscht.

Das Messverfahren der Laserinduzierte Fluoreszenz wurde stetig weiterentwickelt und wird heute weltweit eingesetzt (Wang et al. 1975, Hard et al. 1984, Chan et al. 1990, Hard et al. 1995, Holland et al. 1995, Regelin et al. 2013). Eine der wichtigsten Weiterentwicklungen des Verfahrens ist die Fluoreszenz im Niederdruckbereich, die erstmalig in (Hard et al. 1979) beschrieben ist, das zur Messung atmosphärischer Luft erstmals 1984 eingesetzt wurde (Hard et al. 1984). Dabei wird das atmosphärische Gas durch eine Düse in eine auf Niederdruck

(ca. 5 mbar) evakuierte Messzelle gesaugt. Durch den verringerten Druck sinkt die Teilchendichte im Detektionsbereich und somit die Stoßhäufigkeit. Dadurch steigt zum einen die Lebensdauer des OH-Radikals. Zum anderen bewirkt die verringerte Stoßhäufigkeit selteneres Kollisionsquenching, wodurch die Photonenausbeute steigt. Zudem wird die Interferenz durch Lichtstreuung an Gas-Teilchen und Partikeln verringert, gleichzeitig sinkt die Anzahl künstlich generierter Radikale. Nachteilig ist, dass die Anzahl möglich anregbarer OH-Radikale sinkt und die mittlere freie Weglänge steigt, wodurch Wandverluste wahrscheinlicher werden. Die Vorteile des verringerten Drucks überwiegen jedoch die genannten Nachteile, weshalb moderne OH-LIF Instrumente im Niederdruckbereich arbeiten.

Eine weitere Verbesserung entstand durch die Verwendung gepulster Laser. Sofern die Luft innerhalb der Detektionszone bei zwei aufeinander folgenden Pulsen komplett ausgetauscht wird, werden keine künstlich generierten Radikale gemessen. Mit Umstellung der Anregungswellenlänge auf 308 nm (Chan et al. 1990), sinkt die Interferenz durch künstlich generiertes OH, da der O_3 -Absorptionsquerschnitt geringer ist und somit die jO^1D -Ausbeute sinkt. Gleichzeitig wird die elektromagnetische OH-Anregung verbessert, da der Absorptionsquerschnitt für OH bei 308 nm größer ist (Dorn et al. 1995). Ein Nachteil der Umstellung der Wellenlängen ist, dass Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge einander entsprechen. Daher muss für die Messung gewährleistet sein, dass der Anregungs-Laserpuls bereits abgeklungen ist, bevor das Fluoreszenzlicht gesammelt wird. Dies geschieht durch den Einsatz von Detektoren, die die Fluoreszenz zwischen den Laserimpulsen sammeln (Stevens et al. 1994). Dafür wird das aufgezeichnete Detektorsignal nach Abklingen des Anregungslaserpulses verstärkt.

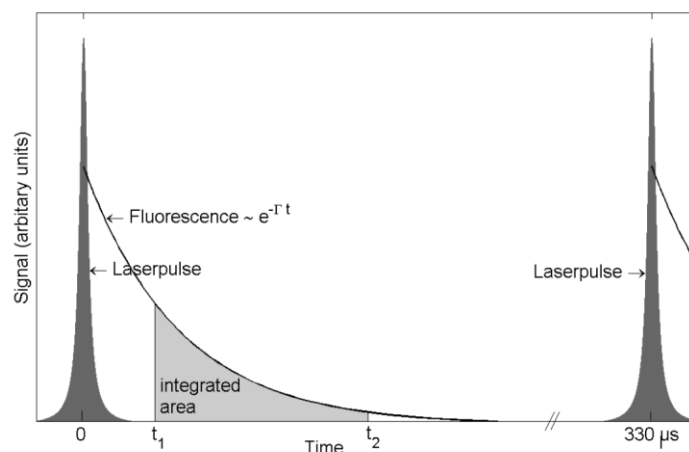


Abbildung 10. Zeitliche Abfolge des Laserpulses zur Anregung der OH-Radikale und die nachfolgende Integrationszeit, zu der Photonen aufgezeichnet werden. Entnommen aus (Kubistin 2009), Original aus (Faloona et al. 2004).

Mit dem Verfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz im Niederdruck-Bereich lassen sich OH-Radikale präzise bestimmen. Durch die beschriebenen Verbesserungen erhöht sich die Genauigkeit der Messung und vorliegende Interferenzen werden verringert. Der Nachweis von HO_2 -Radikalen geschieht durch chemische Konvertierung in OH mittels NO (R24). Das Verfahren wurde erstmalig in (Hard et al. 1984) beschrieben und wird hier in Abschnitt 3.3 betrachtet.

3 Beschreibung HORUS

Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert werden, wurden mit dem Instrument ‚HydrOxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy‘ (HORUS) des Max-Planck-Instituts für Chemie durchgeführt. Die verwendete Messtechnik ist die Laserinduzierte Fluoreszenz im Niederdruckbereich (LIF-FAGE) zur Messung atmosphärischer HO_x-Konzentration. Der Name HORUS bezeichnet sowohl das in Boden-Kampagnen, als auch in Flugzeug Kampagnen verwendete Gerät. Beide Varianten basieren auf dem Design des Instruments ‚Airborne/ Ground Tropospheric Hydrogen Oxide Sensor‘ (ATHOS/GTHOS), die in (Faloon et al. 2004) beschrieben sind.

Die Messanforderungen für Boden- und Flugzeugmessungen unterscheiden sich. Für den aviatischen Betrieb liegen zudem Sicherheitsanforderungen vor. Die Folge der variierenden Anforderungen sind verschiedenen Geometrien beider Gerätevarianten und damit Unterschiede in der Aufenthaltsdauer innerhalb des Gerätes. Der Name HORUS bezeichnet für diese Arbeit die im ‚High Altitude Longrange Observation‘- Flugzeug (HALO) eingesetzte Flugzeug-Variante, die im folgenden Kapitel beschrieben wird. Das HORUS-Bodengerät wird bei konstantem internen Achsen-Druck von ca. 4.0 mbar betrieben, der durch Pumpenleistung sowie Größe des Achsenkernlochs festgelegt wird. Die Temperatur unterliegt den lokalen Tag- und Nachtschwankungen. Beim Flugzeugeinsatz hingegen variiert der Außendruck und die Temperatur. Für CAFE-Africa lag der aufgezeichnete Achsendruck zwischen 3.2–15 mbar, die Außentemperatur variiert zwischen 200–300 K.

Die hier dargestellte Variante HORUS-HALO wurde in den Messkampagnen OMO, CAFE-Africa und zuletzt Bluesky verwendet. Die Position von HORUS innerhalb von HALO ist Teil des Abschnitt 3.1.1. Eine Kurzbeschreibung der wichtigsten Komponenten und der HORUS-Sensitivität ist in 3.1.2 - 3.1.3 zu finden. Zur Charakterisierung der chemischen OH-Interferenz wird ein Inlet-vor-Injektor (inlet-pre-injector, IPI) verwendet, dass in Abschnitt 3.2 beschrieben ist. Die HO₂-Messung ist mit Charakterisierung der NO-Titrationseffizienz und möglicher Interferenzen in Abschnitt 3.3 enthalten. Die durchgeführte Geräte Kalibration ist in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Die im Folgenden beschriebene Instrument-Version entspricht im Wesentlichen der während OMO verwendeten Variante, die in (Marno 2021) beschrieben ist. Während OMO wurde das Vakuumsystem von den Messgeräten HORUS und ‚Gas-Analyzer for Nitrogen Dioxide Applying Laser-induced Fluorescence‘ (GANDALF, (Javed et al. 2019)) geteilt. Für CAFE-Africa hingegen ist nur HORUS an das Vakuum-Pumpensystem angeschlossen, weshalb sich Pumpleistung und Aufenthaltsdauern für beide Kampagnen unterscheiden.

3.1.1 Position von HORUS innerhalb HALO

Die HORUS Messachse befindet sich am Rumpf von HALO. Aus dem Flugzeug ragt nur die Spitze des Inlet-vor-Injektors heraus, die von einer Ummantelung umgeben ist. Die Position der Ummantelung und ihr Aufbau sind in Abbildung 11 dargestellt.

Die Ummantelung besteht aus drei aufeinanderfolgenden Hüllen mit sich konsekutiv verringernden Durchmessern. Durch diese wird der Messluftstrom parallelisiert und gleichzeitig von ca. 200 m/s auf 20 m/s verlangsamt. Der beim Abbremsen entstehende Staudruck wird aufgezeichnet. Der Aufbau der Ummantelung bewirkt zudem, dass Luft, die ins Gerät eingesaugt wird, keinen Kontakt mit dem Rand der Ummantelung hat, wodurch Wandverluste vor Eintritt in das IPI ausgeschlossen sind. Um das Ansaugen der Messluft ins IPI zu verbessern, ist die Messachse zusätzlich um 7 Grad geneigt.

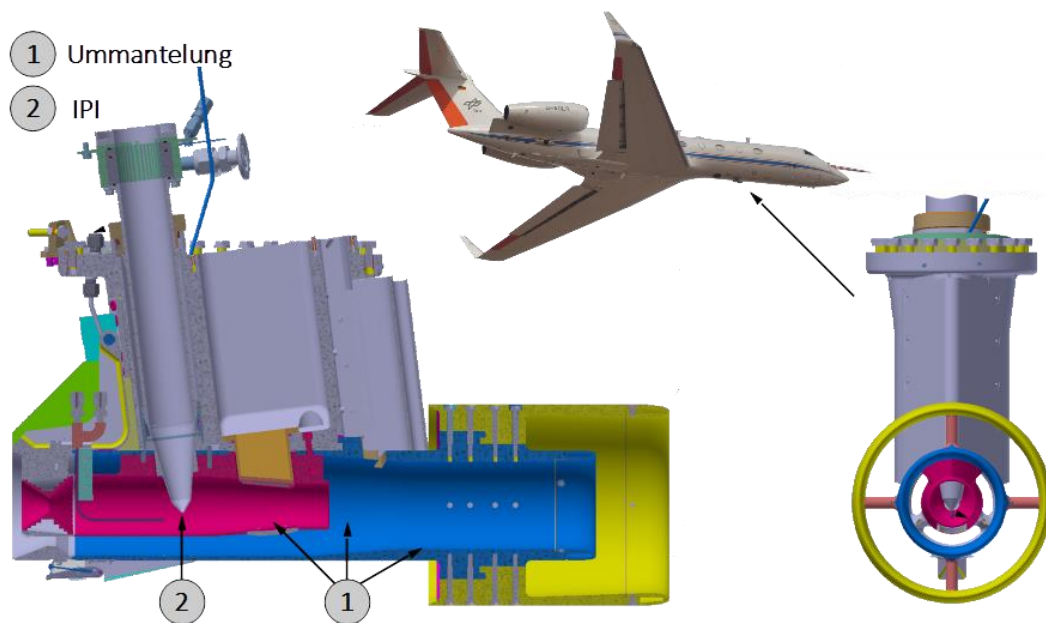


Abbildung 11. Aufbau der Ummantelung zusammen mit der IPI-Spitze und der Position der HORUS-Ummantelung im HALO Flugzeug.

Die Ummantelung ermöglicht zudem In-Flug-Kalibrationen, die im Anschluss an jeden Messflug durchgeführt werden. Durch diese relative Kalibrierung lassen sich mögliche Sensitivitätsänderungen am Gerät feststellen und Flug-zu-Flug-Variationen ausschließen oder korrigieren. Zur Kalibrierung ist in der Ummantelung eine mit Blende verschlossene PenRay Lampe eingebaut, die atmosphärischen Wasserdampf photolysiert und künstlich OH und HO₂ erzeugt.

3.1.2 Kurzbeschreibung von HORUS

Das HORUS-Messsystem setzt sich aus vielen verschiedenen Einzelkomponenten zusammen, die bezüglich ihrer Aufgabe zu funktionalen Gruppen zusammengefasst werden. Hauptkomponente von HORUS sind die Messzellen für OH und HO₂, in denen die Radikale zur Fluoreszenz angeregt, und das Fluoreszenzsignal gemessen wird. Die OH Messzelle ist in Abbildung 12 dargestellt. Zur Fluoreszenzanregung wird gepulste Laserstrahlung mit 308 nm verwendet, die durch optische Fasern (Thorlabs, Typ FG273UEC, Datenblatt Anhang 0) in die Messzelle eingekoppelt wird. Der Laserstrahl wird im Detektionsarm mehrfach durch eine Whitezelle reflektiert (White 1942). Durch das mehrfache Durchlaufen wird die Anregungszone künstlich vergrößert. Das Fluoreszenzlicht wird durch zwei Linsen, zwischen denen ein Langpassfilter eingesetzt ist, gesammelt. Das gesammelte Fluoreszenzlicht wird durch die Linsen auf eine Multikanalleiterplatte gelenkt und dort aufgezeichnet (Fa. Hamamatsu, Typ R5916U-52). Gegenüber den konvexen Linsen befindet sich ein konkaver Spiegel, der die Lichtausbeute erhöht. Über einen Kontrollcomputer werden die Daten aufgezeichnet (Betriebssystem LINUX/Debian), dieser dient als Schnittstellen zwischen Instrument und externen Computern mit denen HORUS gesteuert wird. Dafür ist eine grafische Oberfläche erhalten, die zur Ansteuerung aller Komponenten, wie verschiedener Spül- und Kalibrier gases, dient.

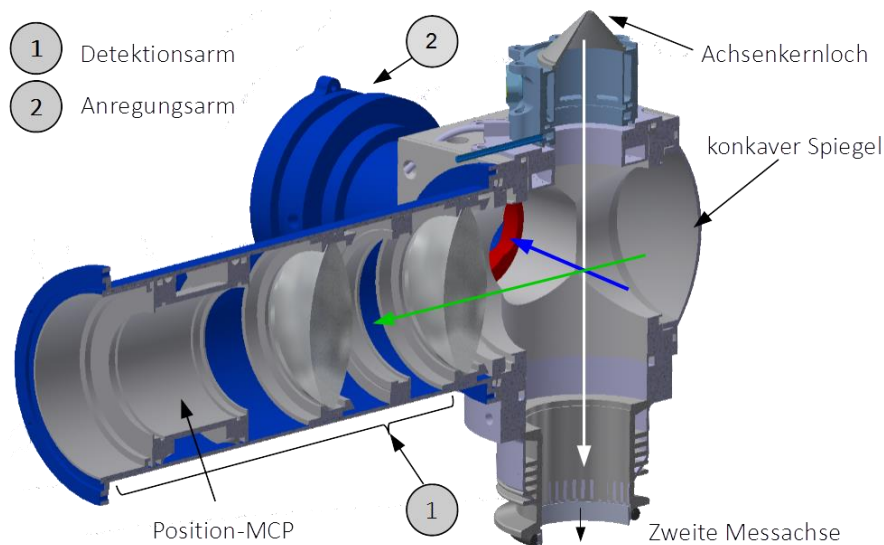


Abbildung 12. Detailansicht der OH-Messzelle der HORUS-Flugzeugvariante. Die Darstellung zeigt das Achsenkernloch, durch das die Messluft in die Achse gelangt. Der Messluftstrom bewegt sich entlang des weißen Pfeil zur zweiten Messachse. Das zur Anregung verwendete Laserlicht ist als blauer Pfeil und das Fluoreszenzlicht im Detektionsarm grün eingezeichnet.

Die Position der OH- und HO₂-Messzelle im Gesamtaufbau ist in Abbildung 13 dargestellt. Nach Durchlaufen der Ummantelung gelangt die Messluft in den IPI, an dessen Ausgang ein Seitenkanalverdichter angeschlossen ist (Fa. FPZ GmbH, Typ SCL06). Dieser erzeugt einen leichten Unterdruck und beschleunigt den Luftstrom innerhalb des IPI. Während der Messflüge entsteht eine Druckdifferenz von etwa 30 mbar zum Staudruck der Ummantelung. Der Unterdruck für die Messachse wird durch ein Pumpensystem erzeugt, das aus einer XDS35-Vakuumpumpe mit vorgeschaltetem Seitenkanalverdichter besteht. Durch die

beschriebene Druckdifferenz gelangt die atmosphärische Messluft in den Inlet-vor-Injektor. Die während der Messflüge vorliegenden Volumenströme liegen zwischen 250 und 350 Liter pro Minute, wodurch sich eine Aufenthaltsdauer von $t_{IPI} = 7-9$ ms ergibt. Der größte Anteil der ins IPI eingesaugten Luft verlässt dieses über den angeschlossenen Seitenkanalverdichter. Durch das Achsenkernloch gelangen, abhängig von der Flughöhe, zwischen 3.5-16.5 SLM in die Messachse. Diese Luft wird aus dem zentralen Luftstrom des IPI entnommen, wodurch mögliche Wandverluste minimiert werden. Der sich in den Messzellen einstellende Druck hängt vom Massenfluss durch das Kernloch und der Pumpleistung ab.

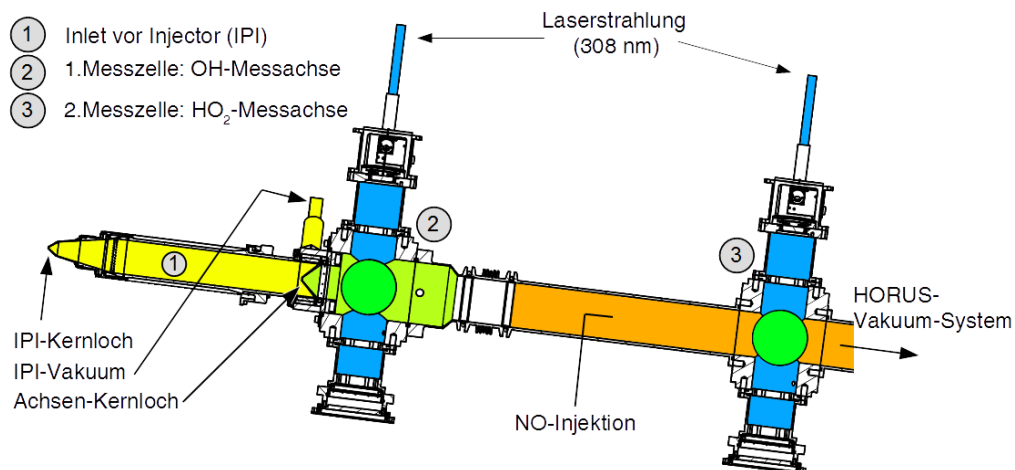


Abbildung 13. Schnitt der funktionellen Komponenten des HORUS-Messsystems das in HALO eingesetzt wird.

Massen- und Volumenflüsse innerhalb HORUS werden durch die Geräteabmessung und vorliegenden Außen- und Innendruck festgelegt. Der Staudruck in der Ummantelung ist abhängig vom atmosphärischen Druck und der Fluggeschwindigkeit. Der IPI-Druck ist Funktion des Staudrucks und dem über den Seitenkanalverdichter abgesaugten Volumenstroms. Der IPI-Druck seinerseits ist Vordruck der Messachse. Dieser Vordruck legt zusammen mit der Größe des Achsenkernlochs den Massenstrom in den Detektionsbereich fest. Aus diesen gegenseitigen Beeinflussungen ergibt sich zwischen Stau-, IPI- und Achsendruck der in Abbildung 14 dargestellte Zusammenhang für die Messflüge der CAFE-Africa-Kampagne.

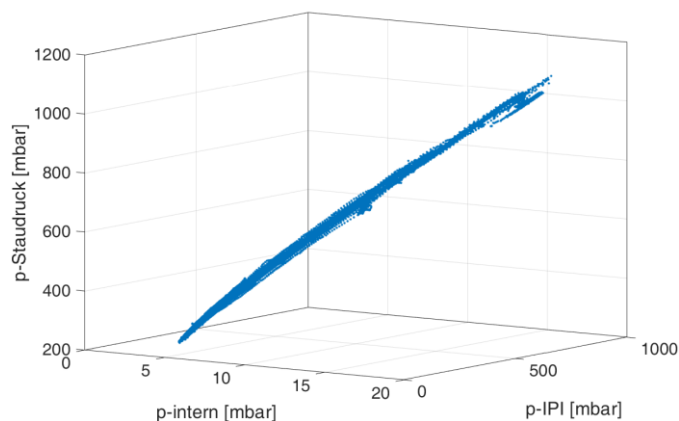


Abbildung 14. Gegenseitige Beeinflussung der in HORUS vorliegenden Drücke. Es ist dargestellt: Der Staudruck der Ummantelung, der Druck im Injektor-vor-Inlet (IPI), sowie der interne Achsendruck für alle während der CAFE-Africa-Kampagne aufgenommenen Flug-Datenpunkte.

Durch die sich einstellenden Druckverhältnisse werden auch die Aufenthaltszeiten im Gerät festgelegt. Die in die Messachse eingesaugte Luft wird durch Laser angeregt und das entstehende OH-Fluoreszenzsignal aufgezeichnet. Anschließend bewegt sich die Luft in Richtung der HO₂-Messzelle. In den Luftstrom wird hier NO zugemischt (20 % in N₂), wodurch die HO₂-Radikale chemisch in OH konvertiert und anschließend gemessen werden. Die Messluft wird zuletzt durch die Vakuumpumpen aus dem Flugzeug befördert.

Erzeugung der 308 nm Laserstrahlung

Zur Fluoreszenzanregung der OH-Radikale wird in HORUS ein gepulster Farbstofflaser mit Wellenlänge von 308 nm verwendet, die Puls Wiederholungsrate beträgt 3kHz. Zur Erzeugung wird zunächst ein Q-Switched Nd:YAG Laser verwendet (Spectra Physics, Type Navigator I). In diesem wird geräteintern die Frequenz verdoppelt, sodass Laserlicht von 532 nm ausgesandt wird. Dieses wird in die in Abbildung 15 dargestellte Farbstoff-Laser-Cavity eingekoppelt, die auf dem Design von Chromatix, U.S. basiert und an der Harvard Universität weiterentwickelt wurde (Wallace 1971, Wennberg et al. 1994).

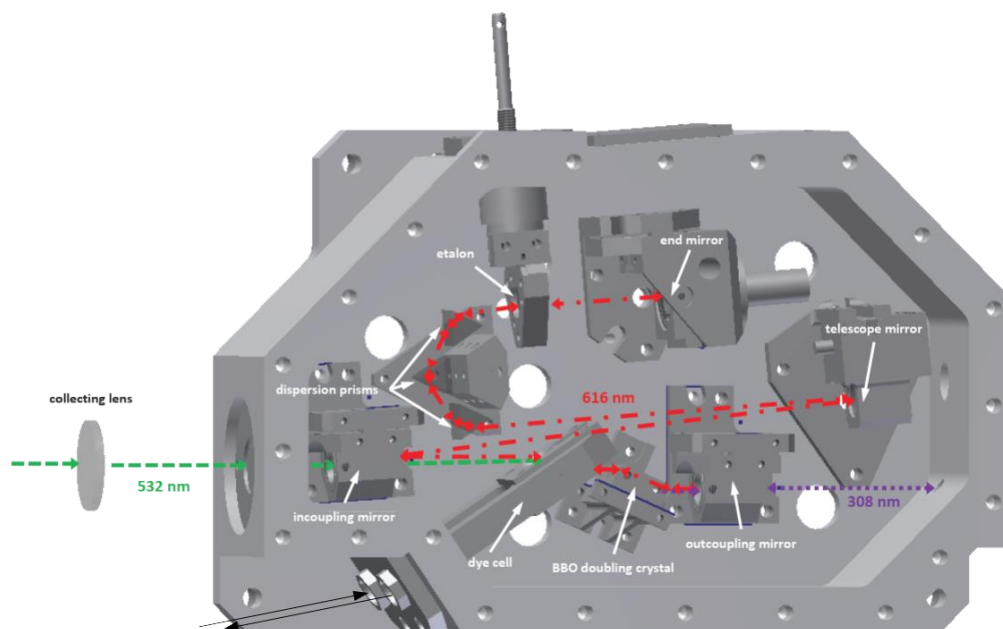


Abbildung 15. Zur Erzeugung der 308 nm Laserstrahlung verwendete Laserfarbstoffzelle. Entnommen aus Hens (2014).

Unter dem Brewster Winkel trifft das Licht auf eine mit Pyromethane 597 (Fa. Radiant Dyes Laser, gelöst in Isopropanol (Reinheit 99.9 %) gefüllte Farbstoffzelle. Der Farbstoff emittiert ein Spektrum von 560 nm bis 630 nm (Datenblatt - Anhang 0). Um Sättigungs-Effekte zu vermeiden, wird der in der Zelle befindliche Farbstoff durch einen Kreislauf gepumpt, sodass dieser zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen komplett ausgetauscht wird. Durch die Dispersions-Prismen wird die Wellenlänge von 616 nm vorselektiert und gelangt anschließend in ein Etalon. Durch Drehen des Etalon-Spiegels lässt sich die im Etalon verstärkte Wellenlänge variieren. Das verstärkte Licht läuft zurück zu einem β -Barium-Borat-Kristall, der die Frequenz der Laserstrahlung verdoppelt. Nach der Frequenz-Verdopplung wird das UV-Laser-Licht von 308 nm durch einen wellenlängenabhängigen Spiegel aus der Farbstoffzelle ausgekoppelt, in optische Fasern eingekoppelt und durch diese zu den

Messzellen geführt. Ein Teil der 308 nm Strahlung (<1 %) wird zudem in eine Referenzzelle geleitet. Diese enthält zur Überprüfung der OH-Anregungswellenlänge künstlich generierte OH-Radikale, mit denen die Lage der Laserlinie überprüft wird. Für eine umfassende Beschreibung des Lasersystems sei auf Hens (2013) verwiesen.

Durch MIE, Raman und im Instrument gestreutes Licht entsteht in den Messzellen ein künstliches, physikalisches Untergrundsignal, das durch in der Messluft befindliche Partikel erhöht sein kann. Zur Quantifizierung dieser Interferenz wird die Messwellenlänge periodisch von der OH-Transmissionslinie entfernt. Dies geschieht über drehen eines Motors, der die Länge des Etalon und dadurch die im Etalon verstärkte Wellenlänge minimal variiert. Durch die Variation liegt die Wellenlänge nicht mehr auf der OH-Transmissionslinie, es werden keine Radikale zu diesem Zeitpunkt angeregt und das Streuungssignal kann gemessen werden. Das so bestimmte Hintergrundsignal wird vom gesamt Signal subtrahiert um das reine Fluoreszenzsignal zu erhalten. Diese auch als Laser-Toggling bezeichneten Prozess ist in Abbildung 16 links dargestellt. Die Anwendung während eines Messfluges auf das Rohsignal ist rechts in Abbildung 16 zu sehen. Für weiterführende Informationen sei auf Kubistin (2009) verwiesen.

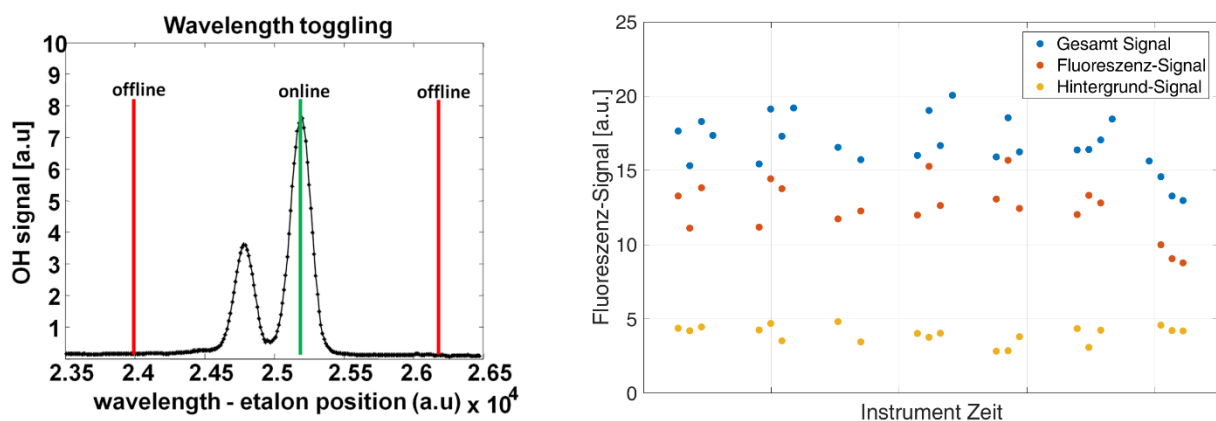


Abbildung 16. (Links) Darstellung der Modifikation des Etalon-Motors („Laser-Toggling“) und dabei in der Referenzzelle aufgezeichnetes OH-Signal, entnommen aus (Novelli et al. 2014). (Rechts) Anwendung des Laser-Toggling während eines Messfluges: Totales physikalisches Messsignal sowie Hintergrundsignal und daraus extrahiertes OH-Fluoreszenzsignal.

3.1.3 Sensitivität des Messgerätes

Bei LIF-FAGE handelt es sich um ein indirektes Messverfahren. Zur Bestimmung der atmosphärischen Mischungsverhältnisse ist daher die Kenntnis der Instrumentsensitivität nötig. Das gemessene Radikal-Mischungsverhältnis ist proportional zum gemessenen Signal geteilt durch die Gesamtsensitivität $S_{total(1)}$. Diese setzt sich aus der zur Anregung verwendeten Laserleistung P_{WZ1} und der zu bestimmenden Gerätesensitivität $C_{OH(1)}$ zusammen.

$$OH_{atmos} = \frac{\text{Fluoreszenzsignal}(OH)}{S_{total(1)}(OH)} = \frac{FS(OH)_{ax1}}{C_{OH(1)}(p, T, q) \cdot P_{WZ1}} \quad \text{Gl. 1}$$

Dieser Zusammenhang gilt für die erste Messzelle, die im Nachfolgenden als OH-Messzelle bezeichnet wird. Die Gerätesensitivität lässt sich in weitere einzelne Parameter unterteilen, die später in diesem Abschnitt beschrieben werden. Derselbe Zusammenhang liegt für die Sensitivität der zweiten Messzelle vor (im folgenden HO_2 -Messzelle). Die Konzentration der chemisch konvertierten HO_2 -Radikale, die als OH gemessen werden, wird als $HO_{2,konv}$ bezeichnet. Diese ist proportional zum Messsignal der chemisch in OH konvertierten HO_2 -Radikale geteilt durch HO_2 -Gesamtsensitivität $S_{total(2)}(HO_2)$, die sich aus dem Gerätefaktor C_{HO_2} und der Laserleistung P_{WZ2} zusammen setzt:

$$HO_{2,konv} = \frac{FS(OH(HO_2 + NO))}{S_{total(2)}(HO_2)} = \frac{FS(OH(HO_2 + NO))}{C_{HO_2}(p, T, q) \cdot P_{WZ2}} \quad \text{Gl. 2}$$

Nicht alle atmosphärischen HO_2 -Radikale werden durch NO konvertiert. Der Anteil, der durch NO konvertierter Radikale wird mit Ψ_{konv} bezeichnet und dessen Bestimmung in Abschnitt 3.3 beschrieben. Das Gesamtsignal der HO_2 -Messzelle FS_{ax2} ist Überlagerung des $HO_{2,konv}$ -Signals und noch vorhandenem atmosphärischem OH ($FS(OH_{ax2})$). Für das atmosphärische HO_2 -Mischungsverhältnis ergibt sich:

$$HO_{2,atmo} = \left(\frac{FS_{ax2}}{C_{HO_2}(p, T, q) \cdot P_{WZ2}} - \frac{FS(OH_{ax2})}{C_{OH(2)}(p, T, q) \cdot P_{WZ2}} \right) \cdot \Psi_{konv} \quad \text{Gl. 3}$$

Das durch atmosphärische OH in der zweiten Messachse erzeugte Signal $FS(OH_{ax2})$ lässt sich aus dem zeitgleich in der OH-Messzelle aufgenommenen Signal und dem Verhältnis der OH-Sensitivitäten beider Messzellen bestimmen. Es gilt:

$$FS(OH_{ax2}) = FS(OH)_{ax1} \cdot \frac{C_{OH(1)}(p, T, q) \cdot P_{Las,WZ1}}{C_{OH(2)}(p, T, q) \cdot P_{Las,WZ2}} \quad \text{Gl. 4}$$

Der Einfluss von atmosphärischem OH auf das Gesamtsignal in der zweiten Messachse ist für CAFE-Africa gering (<1 %), da die atmosphärische HO_2 - die OH-Konzentration um ca. zwei Größenordnungen übersteigt. Zur Bestimmung atmosphärischer OH- und HO_2 -Mischungsverhältnisse müssen die Geräte-Parameter $C_{OH(1)}$, $C_{OH(2)}$ und C_{HO_2} bestimmt werden. Der Faktor übersetzt, bei bekannter Laserleistung, die gemessenen Detektor Counts pro Sekunde in das entsprechende atmosphärische Mischungsverhältnis.

Dieser Kalibrierfaktor $C_{OH}(p,T,Q)$ setzt sich aus einzelnen druck- und temperaturabhängigen Parametern zusammen:

$$C_{OH(1)}(p, T, Q) = C_{0,OH(1)} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax1} \cdot b_c \cdot \alpha_{OH(1)} + b_{0,OH(1)} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Druckabhängige Zellsensitivität ist $C_{0,OH(1)}$, die in der Messzelle vorliegende Molekülkonzentration ρ_{int} . Der Fluoreszenzeffizienzfaktor ist Q , dieser wird aus den Gating-Settings der Detektoren und der Lebensdauer LT_Q berechnet. LT_Q setzt sich aus natürlicher Lebensdauer des elektronisch angeregten OH-Zustands von 688 ns (Bailey et al. 1997) und der Fluoreszenzlöschung durch Stoßprozesse zusammen. Es folgt $LT = k_q \cdot \rho_{int} + LT_{nat}$, die Parameter k_q sind aus (Faloona et al. 2004) entnommen. Details zu den Parametern befinden sich in (Abschnitt in 0). Die Boltzmann-Korrektur b_c enthält den Anteil bei aktueller Temperatur energetisch anregbarer Moleküle, die verwendeten Parameter stammen aus (Dieke and Crosswhite 1962). Die Prozedur ist in Kubistin (2009) beschrieben. Der Anteil nicht durch Diffusionsprozesse verloren Radikale, wird mit α bezeichnet (Siehe Anhang E). Ein möglicherweise noch vorhandener druckunabhängiger Faktor der druckunabhängige Wandverluste mit einschließt ist $b_{0,OH}$. Die Sensitivität für OH in der zweiten Messachse ergibt sich durch dieselbe Parametrisierung:

$$C_{OH(2)}(p, T, Q) = C_{0,OH(2)} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax2} \cdot b_c \cdot \alpha_{OH(2)} + b_{0,OH(2)} \quad \text{Gl. 6}$$

Die Werte für Kalibrierfaktor, die Transmission, Fluoreszenzausbeute, sowie eventuell druckunabhängiger Faktor unterscheiden sich zwischen erster und zweiter Messzelle, weshalb diese mit dem Index 2 versehen sind. Auch die Gerätesensitivität für HO_2 ergibt sich analog

$$C_{HO_2}(p, T, Q) = C_{0,HO_2} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax2} \cdot b_c \cdot \alpha_{HO_2,total} + b_{0,OH(2)} \quad \text{Gl. 7}$$

Die Parameter von $C_{OH(1)}$, $C_{OH(2)}$, sowie C_{HO_2} besitzen unterschiedliche Druckabhängigkeiten. Während der Messflüge ändert sich der in den Messzellen vorliegende Druck, da sich der Umgebungsdruck ändert. Eine qualitative theoretische Druckabhängigkeit der einzelnen Parameter ist im Anhang dargestellt (Abbildung A-34). Bei weiterer Verringerung des Drucks, sinkt die Anzahl noch vorhandener Moleküle im Detektionsbereich. Steigt der Druck über die Lage des Maximums, sinkt die Fluoreszenzausbeute aufgrund erhöhter Fluoreszenzlöschung durch Stoßprozesse der angeregten OH-Moleküle. Die Bestimmung der Parameter $C_{OH(1)}$, $C_{OH(2)}$ und C_{HO_2} werden in Abschnitt 3.4 beschrieben.

3.2 Chemische OH-Interferenz

Ähnlich des physikalischen Untergrunds entsteht in LIF-FAGE-OH Systemen ein chemischer Untergrund (Hens et al. 2014, Mallik et al. 2018). Dieses entsteht durch den Zerfall der bei Ozonolyse von Alkenen geformten Criegee intermediates (Harries 1905, Criegee 1975). Um diese Interferenz während der Flüge charakterisieren zu können wird ein Inlet-vor-Injektor (IPI) verwendet (Novelli et al. 2014, Marno et al. 2020). Mit Hilfe eines OH-Fängers wird periodisch das atmosphärische OH-Signal unterdrückt und so das beim Zerfall der ‚Criegee intermediates‘ entstehende Signal bestimmt. Messungen des künstlichen Signals sind in (Novelli et al. 2014), die Charakterisierung des verwendeten IPI in (Novelli et al. 2014) beschrieben. Das in HALO eingesetzte IPI ist in Abbildung 17 dargestellt. Zur Übersicht der Entstehung dieser künstlichen OH-Radikale, sowie den Anteil von produziertem OH sei hier auf (Cox et al. 2020) verwiesen.

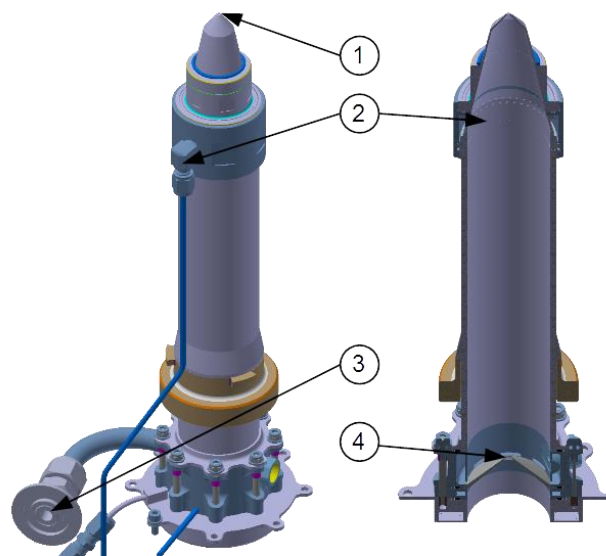


Abbildung 17. Aufbau des Inlet-vor-Injektors. Position 1: IPI-Kernloch durch das die atmosphärische Luft in das IPI gelangt. Position 2: Punkt der Propan Zugabe zur Unterdrückung des atmosphärischen OH-Signals. Position 3: Anschluss für IPI-Gebläse, das den Volumenfluss durch das IPI erhöht. Position 4: HORUS-Achsen-Kernloch.

Der periodisch unter Zugabe des OH-Fängers gemessene Hintergrund (OH_{bg}) wird von dem totalen Messsignal (OH_{tot}) subtrahiert, um das atmosphärische Signal zu erhalten. Als OH-Fänger wird Propan (1.8 % in N_2 , Güteklasse 5.0, Westfalen AG) verwendet. Es wird alternierend für 60 Sekunden das totale Signal bestimmt, gefolgt von 30 Sekunden Hintergrund Messung. Da nicht das gesamte atmosphärische OH-Signal entfernt wird, ergibt sich für die beiden Messmodi:

$$OH_{meas}(c_{prop} = 0) = OH_{atm} + OH_{bg} \quad \text{Gl. 8}$$

$$OH_{meas}(c_{prop} = X) = OH_{atm} \cdot (1 - \gamma_{scav}) + OH_{bg} \quad \text{Gl. 9}$$

Der Anteil des noch vorhandenen OH-Signals wird als γ_{scav} bezeichnet, die Entfernungseffizienz als $\eta_{scav} = (1 - \gamma_{scav})$ bezeichnet. Zur Bestimmung werden während der Messflüge in unterschiedlichen Flughöhen Propan-Titrations durchgeführt. Somit kann die druck- und temperaturabhängige Titrationseffizienz bestimmt werden.

Es ergibt sich bei einem Propan- Überschuss die Reaktionsgleichung von erster Ordnung. Für den Anteil der entfernten OH-Radikale gilt:

$$\frac{OH(c_{Prop})}{OH_0} = \gamma_{scav} = \exp(-k_{prop,OH} \cdot t_{chem} \cdot [c_{prop}]) \quad \text{Gl. 10}$$

Mit $k_{[prop,OH]}=8.7 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-615/T)$ als Reaktionsrate (Burkholder et al. 2015), $[c_{prop}]$ der zugegebenen Propan Konzentration und t_{chem} als effektive Zeit mit der Propan und die Messluft miteinander reagieren können. Diese Zeit ist kürzer als die physikalische Aufenthaltsdauer und beinhaltet die Mischungs-Zeit für das zugegeben Quenching-Gas. Zur Darstellung werden die Messsignale einer Titration auf Messung ohne Propan-Zugabe normiert, und anschließend gegenüber $[c_{prop}]$ aufgetragen. Durch Logarithmieren von Gl. 10 ergibt sich die Geradengleichung

$$\log(\gamma_{scav}) = -k_{prop,OH} \cdot t_{chem} \cdot [c_{prop}] \quad \text{Gl. 11}$$

Die Steigung m_{titr} wird aus allen Titrationsen bestimmt, Beispiele einiger ausgewählter Titrationsen in verschiedenen Flughöhen sind in Abbildung 18 dargestellt.

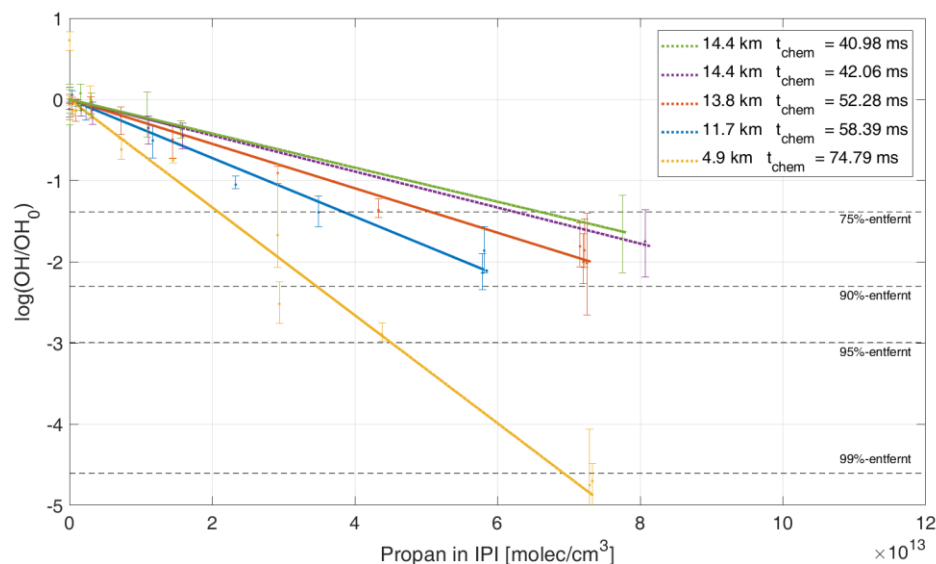


Abbildung 18. Darstellung von während CAFE-Africa durchgeführten Propantitrationsen zur Bestimmung der chemischen Aufenthaltsdauer für Propan. Die eingezeichneten Fehler entsprechen der Standardabweichung (1σ) während der Messung.

Die chemischen Aufenthaltsdauer ergibt sich über $t_{chem} = m_{titr}/k_{[prop,OH]}$. Konnte eine Änderung der Luftmassen und damit die Vergleichbarkeit der Konzentrationen während der Titration, anhand anderer gemessener Spurengase (z.B. CO, NO) festgestellt werden, wird die Titration verworfen. Die so erhaltenen chemischen Aufenthaltsdauern sind in Abbildung 19 gegenüber der IPI-Dichte aufgetragen und es wurde eine Ausgleichsgerade bestimmt. Durch die Kurve lässt sich die chemische Aufenthaltsdauer auf allen Flughöhen während der Kampagne berechnen.

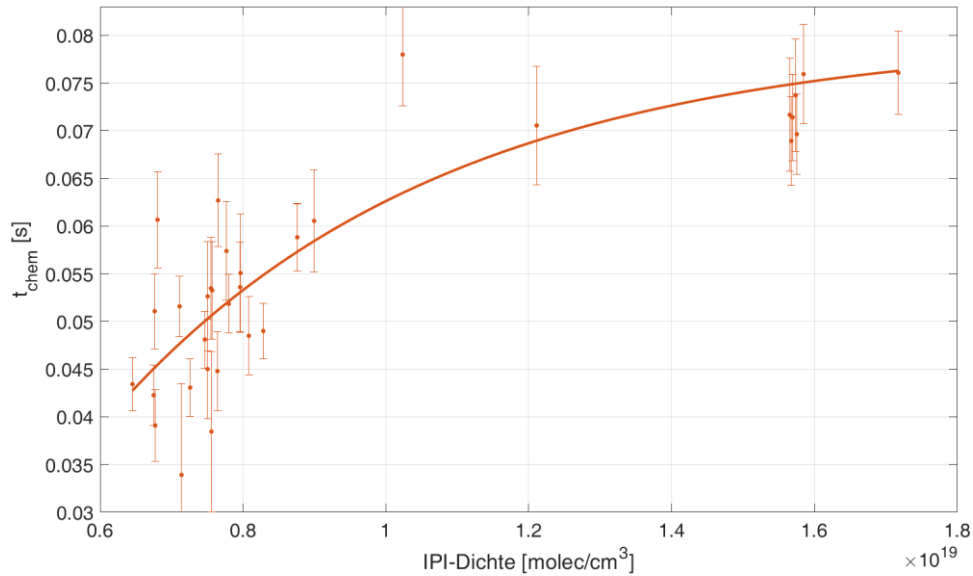


Abbildung 19. Bestimmte chemische Aufenthaltsdauer für die während CAFE-Africa durchgeführten Titrationsen aufgetragen gegenüber der IPI-Dichte.

Aus der von interner Dichte abhängigen chemischen Aufenthaltsdauer $t_{chem,cmpg}(\rho_{IPI})$ lässt sich der Anteil des aktuell durch Propan Zugabe entfernten Hintergrundsignals berechnen.

$$\eta_{scav} = 1 - \exp(-[c_{prop}] \cdot m_{scav,cmpg}) \quad \text{Gl. 12}$$

$$m_{scav,cmpg} = -t_{chem,cmpg}(\rho_{IPI}) \cdot k_{prop,OH}(T) \quad \text{Gl. 13}$$

Die bestimmte Titrationseffizienz η_{scav} ist in Abbildung 20 für die Messpunkte der CAFE-Africa-Kampagne dargestellt. Da das atmosphärische Messsignal nicht komplett entfernt wird, überlagert noch ein Teil des chemischen Hintergrundsignals das atmosphärische Signal. Dieses kann anhand der bekannte Titrationseffizienz bestimmt werden und anschließend entfernt werden. Für das Messsignal während der Hintergrundmessung (Propan Zugabe an) gilt:

$$sohf_{atmo.} = sohf_{total} - sohf_{bg} \quad \text{Gl. 14}$$

$$Sig_{atmo} = \frac{sohf_{atmo.}}{\eta_{scav}} \quad \text{Gl. 15}$$

Das gemessene atmosphärische OH-Signal ergibt sich aus der Differenz von totalem gemessenem Signal und Hintergrundsignal. Teilt man dieses durch die Titrationseffizienz, ergibt sich das Signal, das bei einer Titrationseffizienz von 100 % entfernt werden würde.

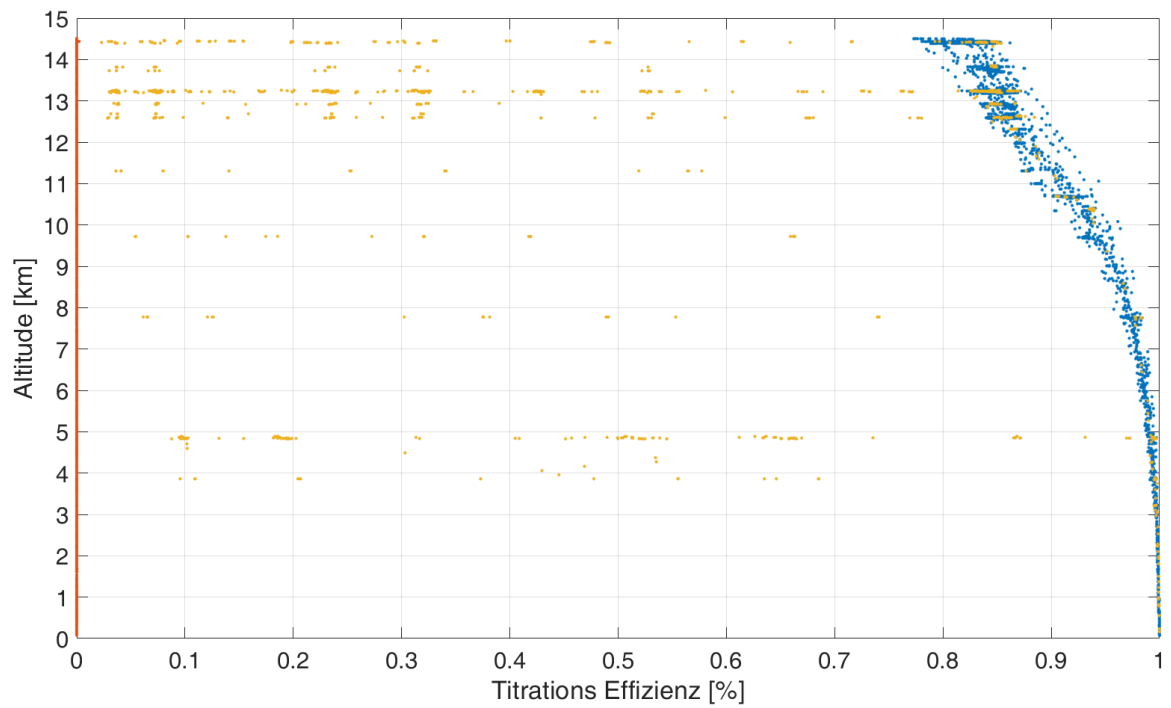


Abbildung 20. Titrationseffizienz für alle OH-Messpunkte der CAFE-Africa Kampagne. Die während der Kampagne durchgeführten Titrationsen sind als gelbe Punkte dargestellt. Die Punkte ohne Propanzugabe sind rot, und die Messzeiträume während der Hintergrundmessung mit blauen Punkten dargestellt. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und maximal möglicher Propanaddition wurde für die hohen Flughöhen nur ~85 % des Hintergrundsignals entfernt.

3.3 Bestimmung der HO₂-Titrationseffizienz

Zum Nachweis von atmosphärischen HO₂ wird der Luftstrom zwischen der ersten und zweiten Messachse mit NO (Fa. Westfalen 20 % NO in N₂, Prüfgasklasse 1) versetzt, um dieses in OH zu konvertieren. Dieses durch chemische Konvertierung erzeugte HO₂ wird als HO₂^{*} bezeichnet.

Auf eine durch RO₂+NO erzeugte Interferenz (RO₂ + NO → HO₂(+NO) → OH) wird in Abschnitt 3.3.2 eingegangen. Das in der zweiten Messachse aufgezeichnete Signal ist Summe des Fluoreszenzsignals von HO₂^{*} und OH_{atm}, dieses Signal wird als *shoxf* bezeichnet. Um das durch atmosphärisches HO₂ erzeugte Messsignal *sho2f* zu erhalten, muss das durch atmosphärische OH in der HO₂-Achse hervorgerufene Signal *sohf_{ax2}* subtrahiert werden.

$$sho2f = shoxf - sohf_{ax2} \quad \text{Gl. 16}$$

Das durch atmosphärische OH hervorgerufene Signal *sohf_{ax2}* lässt sich nicht direkt bestimmen, es wird daher aus dem in der ersten Messachse hervorgerufenen Fluoreszenzsignal berechnet:

$$sohf_{ax,2} = sohf_{ax,1} \cdot \frac{sens_{OH_{ax,2}}}{sens_{OH_{ax,1}}} \quad \text{Gl. 17}$$

Das gemessene Signal *sho2f* hängt vom Anteil atmosphärischer HO₂-Radikale, der Titrationseffizienz η_{titr} und der Laserleistung ab. Bei der chemischen Konvertierung wird nicht das gesamte atmosphärische HO₂ durch NO in OH konvertiert. Der Anteil des konvertierten HO₂ wird anhand während der Messflüge durchgeführten Titrations bestimmt und ist abhängig von Druck, Temperatur und zugegebener NO-Konzentration.

$$\eta_{titr}(p, T, [NO]) = 1 - \exp\left(k_{HO_2,NO}(T) \cdot [NO] \cdot t_{chem}(p, T)\right) \quad \text{Gl. 18}$$

Die Konversationseffizienz wird als η_{titr} , die zugegebene NO-Konzentration als [NO] und die chemische Aufenthaltsdauer als t_{chem} bezeichnet, der verwendete Reaktionskoeffizient $k_{HO_2,NO}$ stammt aus Burkholder et al. (2015). Analog zur Anwendung der Propantitrationen wird die chemische Aufenthaltsdauer, anhand während der Kampagne durchgeführten NO-Titration auf verschiedenen Flughöhen bestimmt. Das bei den Titrations aufgezeichnete Signal wird gegenüber der zugegebenen NO-Konzentration aufgetragen und die Kurve über eine Exponentialfunktion mittels

$$sho2f = A \cdot (1 - \exp(\beta \cdot [NO])) \quad \text{Gl. 19}$$

bestimmt. Aus dem Parameter β lässt sich die chemische Aufenthaltsdauer für NO in der Messachse bestimmen. Der Fitparameter A dient dazu das Signal in Abhängigkeit der bei Titration vorliegenden HO₂-Konzentration zu normieren und trägt keine wissenschaftliche Bedeutung. Falls Indikationen vorliegen, welche Änderungen der Luftmassen während der Titration mit sich bringen liegen keine stabilen Messbedingungen vor. In diesem Fall wird die entsprechende Titration verworfen. Mit den durch einzelne NO-Titrations bestimmte chemische Aufenthaltsdauer t_{NO} , lässt sich die chemische Aufenthaltsdauer während der Kampagne für jeden Messpunkt berechnen. Die für die Kampagne bestimmten chemischen Aufenthaltsdauern sind in Abbildung 21 (links) gegenüber der Flughöhe dargestellt. Die

Titrationseffizienz für die Messpunkte der Kampagne wird mit $t_{\text{chem,NO}}$, der Temperatur und zugegebener NO-Konzentration durch Gl. 18 berechnet und ist in Abbildung 21 rechts dargestellt.

Während der Messkampagne misst HORUS mit verschiedenen NO-Injektionsmodi zwischen denen während der Kampagne variiert wird. Es wird 60 Sekunden mit niedriger und 60 Sekunden mit hoher NO-Addition gemessen. Dabei wurde zu Beginn von CAFE-Africa zwischen Injektionsmodus von 2.5 sccm und 15 sccm^c gewechselt. Die verschiedenen NO-Additionsmodi entsprechen NO-Konzentrationen in der Messachse, die bei ungefähr $1.26 \cdot 10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$ (2.5 sccm) und $7.09 \cdot 10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$ (15 sccm) liegen, die genaue Molekülkonzentration ist abhängig von interner Gerätedichte. Nach ermitteln der Konversations-effizienz des 2.5 sccm NO-Modus während der Kampagne, wurde zudem ein dritter Injektionsmodus von 1 sccm eingeführt. Für diesen liegt die in der Achse vorliegende Konzentration bei ungefähr $4.3 \cdot 10^{12} \text{ molec cm}^{-3}$, dieser ersetzte den 2.5 sccm Modus. Zur Vergleichbarkeit wurde in jedem vierten Zirkel 2.5 sccm anstelle von 1 sccm NO zugegeben. Die für die verschiedenen NO-Injektionsmodi berechnete Konversations-effizienz ist in Abbildung 21 rechts gegenüber der Flughöhe dargestellt. Durch die verschiedenen NO-Konzentrationen wird ermöglicht, potentielle Interferenzen auf das Messsignal durch RO₂ zu erkennen. Diese mögliche Interferenz ist umso stärker, je größer die zugegebene NO-Konzentration und vorliegende atmosphärische RO₂-Konzentration ist. Auf das Erkennen und die Korrektur einer möglichen RO₂-Interferenz wird in Abschnitt 3.3.2 eingegangen.

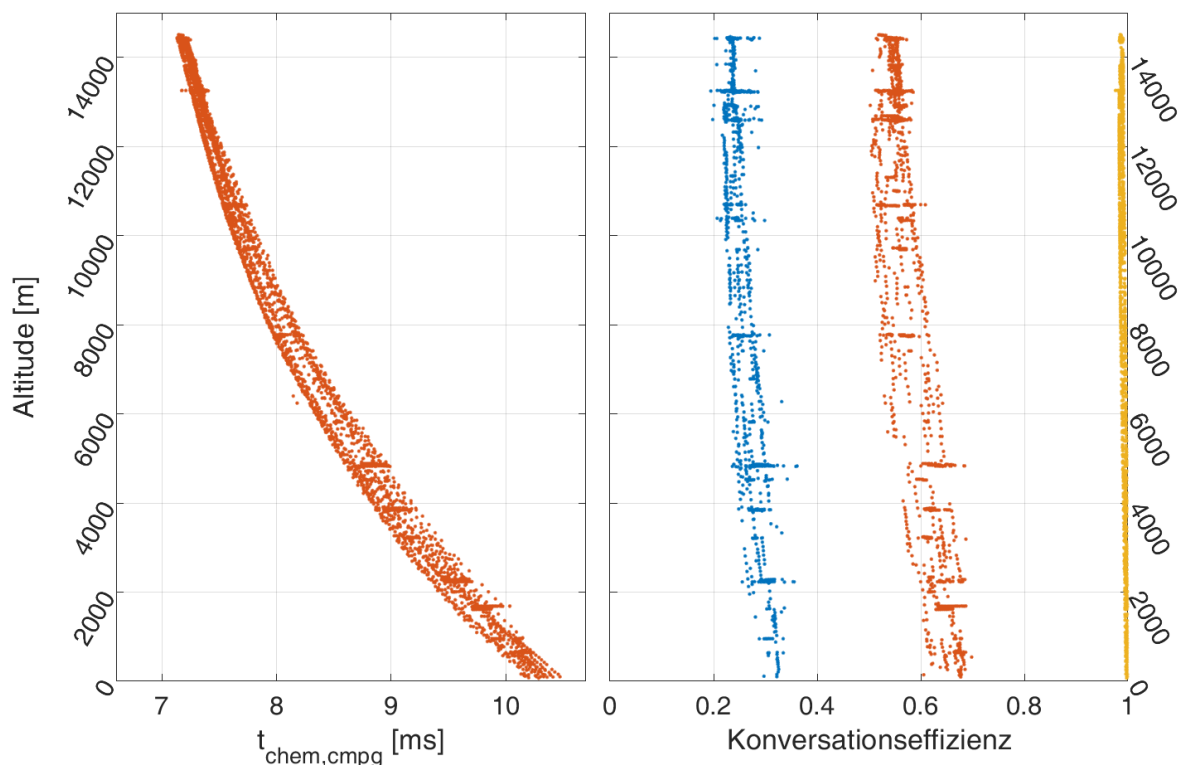
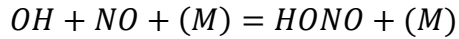


Abbildung 21. (links) Bestimmte chemische Aufenthaltsdauer, dargestellt gegenüber der Flughöhe. (rechts) Berechnete Konversations-effizienz eingefärbt anhand des NO-Injektionsmodus.

^c sccm bezeichnet Standard-Kubik-Zentimeter pro Minute

3.3.1 HONO-Interferenz

Bei Zugabe von hohen NO-Konzentrationen in die Messachse kann es zu einer detektierbaren Interferenz auf das Messsignal kommen. Diese entsteht da konvertierten OH-Radikale erneut mit NO reagieren, wobei HONO innerhalb der Messachse geformt wird.



Um den Einfluss dieser Reaktion auf das gemessene HO₂-Signal zu charakterisieren, werden Box-Simulationen mit CAABA/MECCA durchgeführt. Das Modell wird mit Mischungsverhältnissen von HO₂ = 20 ppt_v und OH = 0 ppt_v initialisiert. Es werden für die zuvor bestimmten chemischen Aufenthaltsdauern Simulationen im Bereich von 7 ms bis 10 ms durchgeführt. Bei gegebener chemischer Aufenthaltsdauer liegen Druck und die Temperatur fest. Für dieses vorgegebene Set aus Druck, Temperatur und chemischer Aufenthaltsdauer werden Modellsimulation mit NO-Konzentrationen im Bereich von 10¹² bis 10¹⁵ Moleküle/cm³ initiiert. Das geformte HONO pro initiiertem HO₂ ist in Abbildung 22 dargestellt. Für die Linien unterscheidet sich die chemische Aufenthaltsdauer, die der Endzeit der Simulation entspricht. Zudem sind im Plot sind zudem die verschiedenen NO-Additionsmodi als gestrichelte Linie dargestellt.

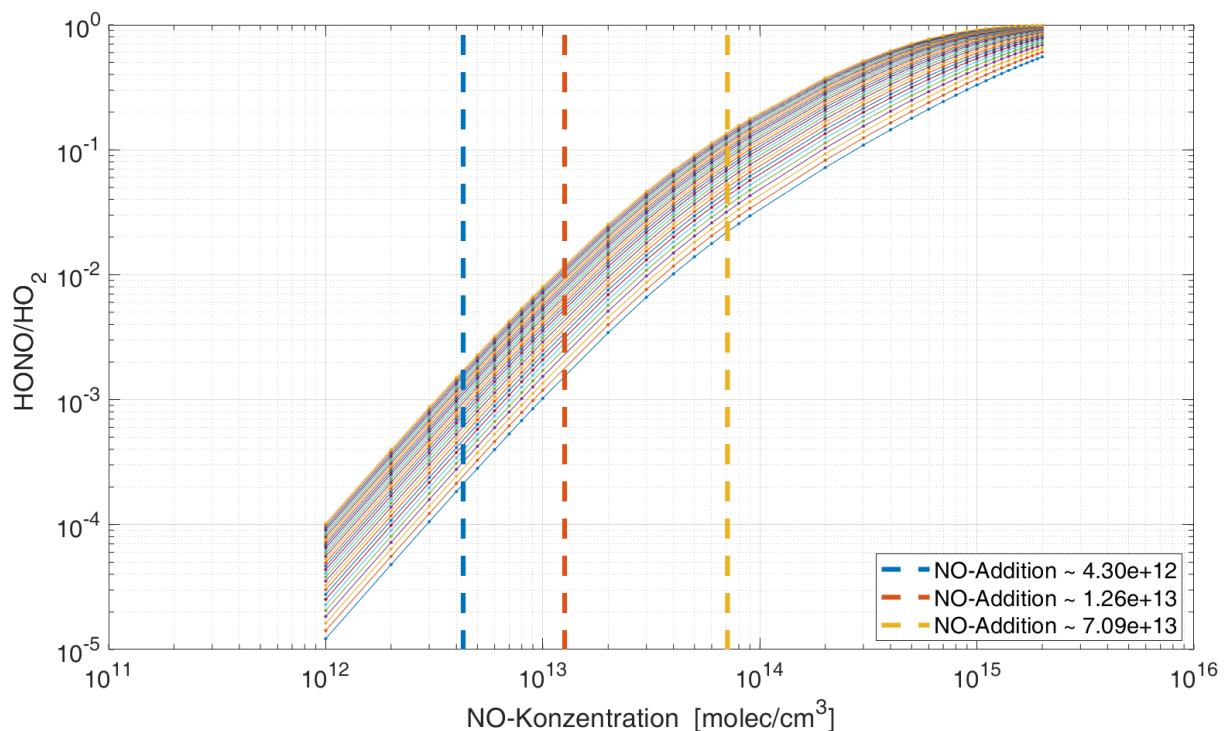


Abbildung 22. Berechnete HONO-Bildung pro initialisiertem HO₂ in der Messachse in Abhängigkeit von zugegebenem NO. Die in Abhängigkeit der NO-Zugabe berechnete HONO-Formation ist für unterschiedliche Flughöhen berechnet, für die sich Druck, Temperatur und chemische Aufenthaltsdauer unterscheiden, die die während Kampagne vorliegenden Flugbedingungen widerspiegeln. Die durchschnittlichen NO-Injektionsmodi sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Anhand der zugegebenen NO-Konzentration kann somit die HONO-Formation und fehlende Signalerhöhung auf das Messsignal berechnet werden. Bei Anwendung auf den gesamten CAFE-Datensatz erhöhen sich die aufgezeichneten HO₂-Mischungsverhältnisse um durchschnittlich 5 %.

3.3.2 Interferenz durch organische Peroxy-Radikale

Neben der Reaktion von HO₂ mit NO, kann es in der Messachse auch zur Reaktion von RO₂-Radikalen mit NO kommen (R21-R22), wobei zunächst HO₂ geformt wird. Reagiert dieses in der Messachse geformte HO₂ erneut mit NO, so entsteht OH. Durch dieses über RO₂ entstandenen OH kommt es zu einer Interferenz. Dessen Folge die Überschätzung des atmosphärischen HO₂-Signals ist. Um eine mögliche Messinterferenz durch organische Peroxy-Radikale zu detektieren, wurden während der Kampagne die verschiedene NO-Injektionsmodi verwendet. Da RO₂ zweimal mit NO reagieren muss, um OH bis zum Erreichen der Detektionsachse zu formen, liegt eine quadratische Abhängigkeit vor.

Bei Zugabe geringerer NO-Konzentration, ist durch die quadratische Abhängigkeit, mit einer geringeren bzw. nicht detektierbaren Interferenz zu rechnen. Bei Anwesenheit von RO₂ in der Messluft kann es zu einer detektierbaren Interferenz kommen, die umso stärker wird, je mehr RO₂ vorliegt und je mehr NO zugegeben wird. In der Abbildung 23 ist der erwarteter Kurvenverlauf ohne vorliegendes RO₂ als durchgezogene Linie eingezeichnet. Liegt RO₂ in der Messluft vor, so erhöht sich das vom Detektor aufgezeichnete Signal, was durch die gestrichelte Linie angedeutet wird. Die entsprechende RO₂-Interferenz ist in Abbildung 23 als gelbe Fläche dargestellt.

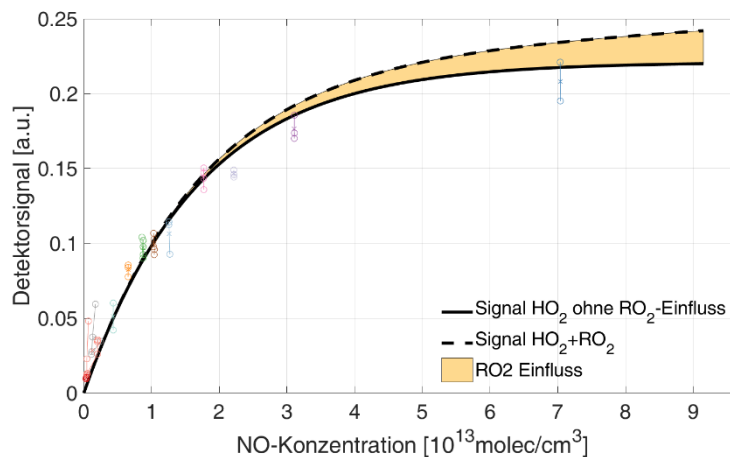


Abbildung 23. Zu erwartendes Detektorsignal in Abhängigkeit der zugegebenen achseninternen NO-Konzentration. Dargestellt als durchgezogene Linie, für Messluft ohne RO₂ und als gestrichelte Linie mit RO₂-Einfluss. Die eingefärbte Fläche zeigt den Anteil der RO₂-Interferenz auf das Messsignal an.

Um eine durch RO₂ generierte Interferenz im Messsignal zu detektieren, werden die Messsignale mit hoher und niedriger NO-Addition nach Anwendung der Titrationseffizienz farblich kodiert und miteinander verglichen. Eine RO₂-Interferenz ist im Messsignal als Signal-erhöhung zwischen dem niedrigen und hohen NO-Additionsmodus zu erkennen. Hierbei muss ausgeschlossen werden, dass es zur Änderung der gemessenen Luftmasse kam. Eine solche wäre durch Änderungen der Flughöhe, oder Variation in der Zusammensetzung weiterer Spurengase zu erkennen. Eine nachweisbare Interferenz liegt nur für wenige Messflüge vor. Beispielhaft ist dies in den Zeitreihen der Missionsflüge 09 (Abbildung 24) und Missionsflug 12 (Abbildung 25) dargestellt. Für den Missionsflug 12 liegt eine detektierbare Interferenz im Zeitraum 14:30-16:00 vor. Da die vorliegenden Interferenzen stets in niedrigen Flughöhen vorlagen und der Fokus der späteren Datenanalyse auf hohen Flughöhen liegt, wird auf eine

umfassende Korrektur verzichtet, für eine richtige Einschätzung der Interferenz wäre eine genaue Kenntnis der vorliegenden RO_2 -Konzentration und Zusammensetzung vonnöten, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener RO_2 mit NO unterscheiden. Entsprechende Informationen liegen nicht vor. Eine solche Prozedur ist aktuell in der Arbeitsgruppe in Entwicklung (Sebastian Tauer, persönliche Kommunikation, August 2021). Um den RO_2 -Einfluss auf das HO_2 -Messsignal niedrig zu halten, wird das Signal bei hoher NO -Zugabe auf das Signal bei niedriger Konversationseffizienz mittels Bestimmung der Basislinie und anschließender Differenzbildung korrigiert, wie dies in Abbildung 25 dargestellt ist.

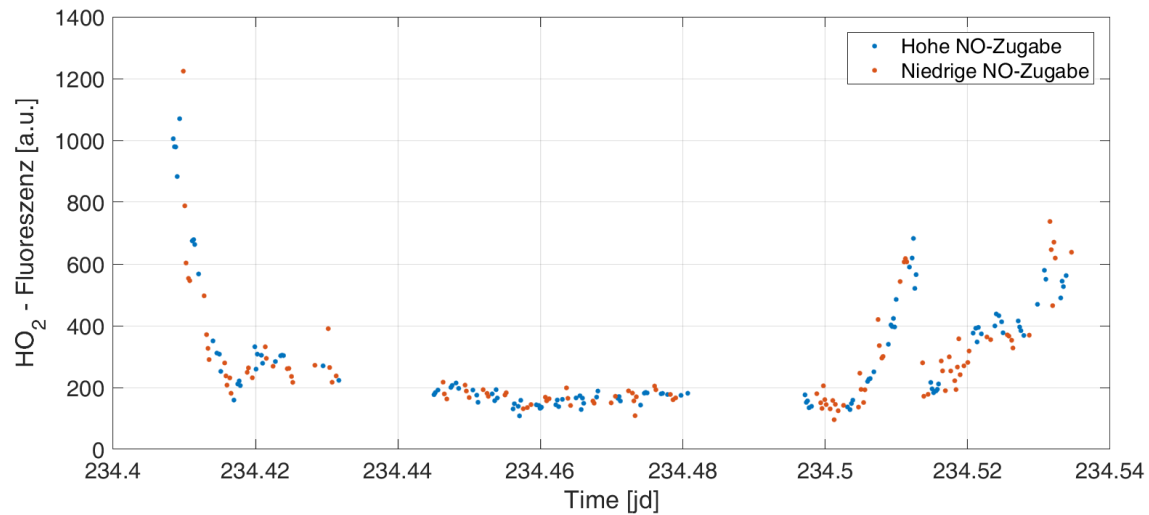


Abbildung 24. Effektives HO_2 -Fluoreszenzsignal nach Anwendung der NO -Konversationseffizienz auf das rohe HO_2 -Fluoreszenzsignal (sho2f). Das Signal mit niedriger NO -Addition zeigt ein erhöhtes Rauschen, verglichen mit dem hohen NO -Addition-Messmodus. Bei der für Missionsflug 09, dargestellten Zeitreihe kann keine quantifizierbare Messinterferenz erkannt werden.

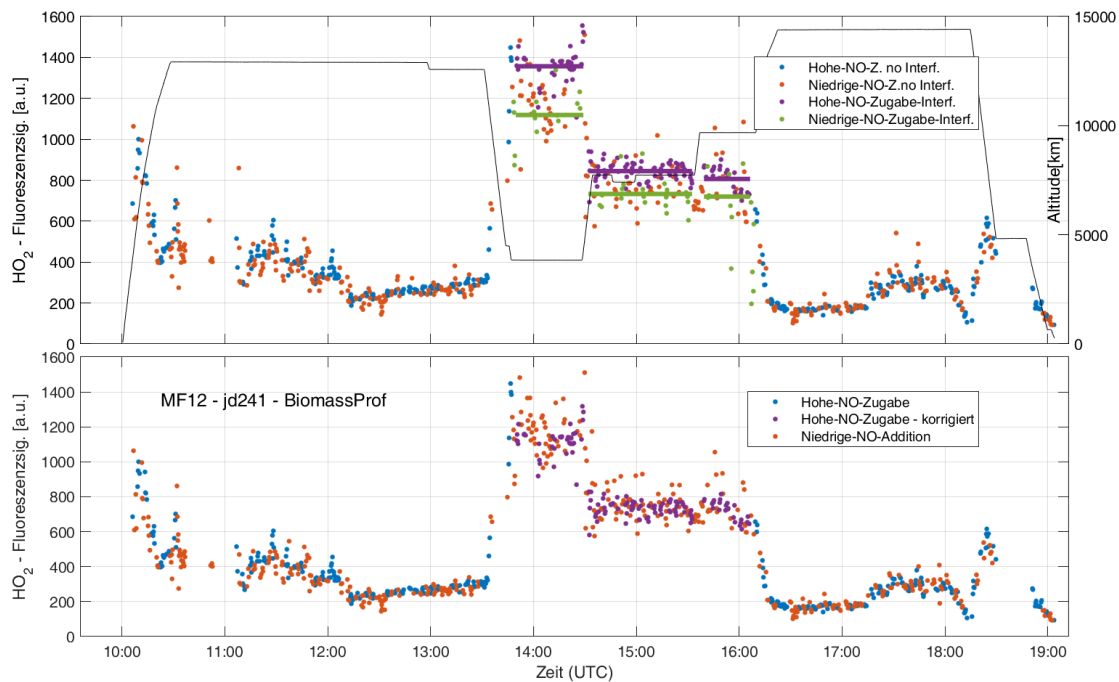


Abbildung 25. HO_2 -Fluoreszenzsignal nach Anwendung der NO -Konversationseffizienz für den Missionsflug 12, für die im Zeitraum von 14:30-16:00 gemessene Luftmasse, zeigt bei hoher NO -Addition ein erhöhtes Messsignal, daher ist in dieser Zeit ein klarer Einfluss von RO_2 -Radikalen auf das HO_2 -Messergebnis zu erkennen.

3.4 Kalibrierungen

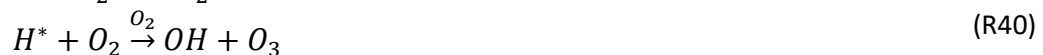
Da Niederdruck LIF eine relative Messtechnik ist, muss die HORUS-Gerätesensitivität bestimmt werden, um die gemessenen Signale in die entsprechenden atmosphärische Mischungsverhältnisse umrechnen zu können. Zur Kalibration wird eine bekannte und stabile Konzentration an OH- und HO₂-Radikalen erzeugt, und das bei ihrer Messung entstehende Fluoreszenzsignal aufgezeichnet. Mit der bekannten Gerätesensitivität lassen sich die während Kampagne aufgezeichneten Mischungsverhältnisse aus den Signalen berechnen. Zur Erzeugung bekannter OH und HO₂-Konzentrationen wird Wasser photolysiert (Holland et al. 1998). Die Methode hat den Vorteil das gleiche Konzentrationen an OH und HO₂ generiert werden.

Um die Menge erzeugter Radikale berechnen zu können, muss der Photonenfluss der UV-Lampe bekannt sein. Da die einzelnen Parameter der Gerätesensitivität druckabhängig sind, müssen während der Kalibration verschiedenen Druckbedingungen simuliert werden. Dafür wird der ‚All Pressure Altitude based Calibrator for HO_x Experimentation‘-Aufbau verwendet (APACHE, siehe Marno et al. (2020)). Verwendung des Aufbaus ermöglicht, dass die Aufenthaltszeiten und Druckverhältnisse (vgl. Abschnitt 3.1.2) während der Kalibrierung denen der Messflüge entsprechen.

Neben der APACHE-Kalibration wurden während der Messkampagne relative Kalibrierungen durchgeführt. Diese dienen dazu, eventuell während der Kampagne auftretende Sensitivitätsänderungen zu erkennen. Der Photonenfluss, der in der Ummantelung befindlichen Lampe, lässt sich aufgrund der Geometrie der Ummantelung nicht mit einer ausreichenden Genauigkeit bestimmen, weshalb diese Kalibrierungen relativ ist und nur zur Detektion von Flug zu Flug Variation dient.

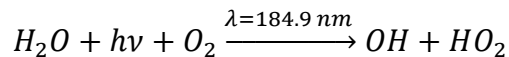
3.4.1 Generierung der künstlichen OH- und HO₂-Konzentration

Um künstliche OH und HO₂-Radikale zu erzeugen, wird Wasserdampf bei 184.9 nm photolysiert. Das Verfahren ist weit verbreitet bei der Kalibration von LIF HO_x-Systemen, da gleichmäßige Konzentrationen von OH und HO₂ erzeugt werden (Stevens et al. 1994, Holland et al. 1995, Creasey et al. 1997, Marno et al. 2020). Dabei wird als erster Schritt Wasserdampf gespalten und ein OH, sowie H* Atom erzeugt.



Die Photolyse von H₂O besitzt bei λ=184.9 nm nur einen energetisch erlaubten Dissoziationsweg (Engel et al. 1992), wodurch gleiche Mengen an OH und H* gebildet werden (R37). Das H* gibt anschließend in einem Stoßprozess die überschüssige Energie ab (R38) und bildet bei erneutem Stoß mit O₂ ein HO₂-Radikal (R39). Auch die Reaktion R40 ist energetisch möglich (Zhang et al. 2000), allerdings wird die überschüssige Energie durch Stoßprozesse schnell entfernt, weshalb angenommen wird, dass alle H* zur Formation von HO₂

führen (Stevens et al. 1994, Fuchs et al. 2011). Als Summe für die Reaktionen bei der Wasserdampf-Photolyse ergibt sich:



Zur Berechnung der bei der Kalibration erzeugten OH- und HO₂-Menge, muss der Photonenfluss der in APACHE eingebauten UV-Ring-Lampe bestimmt werden. Mit bekannter Photolysefrequenz bei 184.9 nm und der zugegebenen Wasserkonzentration ergibt sich die unter der UV-Lampe erzeugte OH-Konzentration über:

$$[OH] = [H_2O] \cdot f_{184.9\text{ nm}} \cdot t_{lamp} \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \varphi_{H_2O} \quad \text{Gl. 20}$$

Der Photonenfluss unter der Lampe ist $f_{184.9\text{ nm}}$, die Aufenthaltsdauer unter der Lampe wird als t_{lamp} bezeichnet. Der Absorptionsquerschnitt bei 184.9 nm ist σ_{H_2O} und φ_{H_2O} entspricht der Quantenausbeute von Wasser bei 184.9 nm.

3.4.2 Beschreibung des APACHE Setups

Die APACHE-Kalibrierung wird am Boden durchgeführt. Der Hinterdruck für die Vakuumpumpen entspricht dem Umgebungsdruck (ca. 1013 mbar), und unterscheidet sich vom Hinterdruck, den die Pumpen während der Messflüge wahrnehmen. Dadurch ändert sich die von den Vakuumpumpen beförderte Gasmenge. Damit die Aufenthaltszeiten im Gerät während der Kalibration denen der Kampagne entsprechen, muss der Hinterdruck für die Flugbedingungen simuliert werden. Dazu werden bei der APACHE-Kalibrierung zusätzliche Vakuumpumpen eingesetzt, die in der Prinzipskizze (Abbildung 26) an Position 6a und 6b eingezeichnet sind. In der Abbildung ist die APACHE-Kammer rot und der HORUS-Aufbau inklusive der HORUS-Vakuumpumpen blau markiert.

Um die Strömungsbedingungen in der Ummantelung zu simulieren, wird der Messluft über einen Massenflussregler mit maximalen Durchfluss von 2000 SLM zugeführt (maximale Flussentnahme von 1000 SLM während der Kalibration). Die Luft wird durch eine Edwards GSX-160-Pumpe durch APACHE gesaugt, wobei wie während der Kampagne nur ein Teil dieses Luftstroms (<20 %) durch IPI in HORUS eindringt.

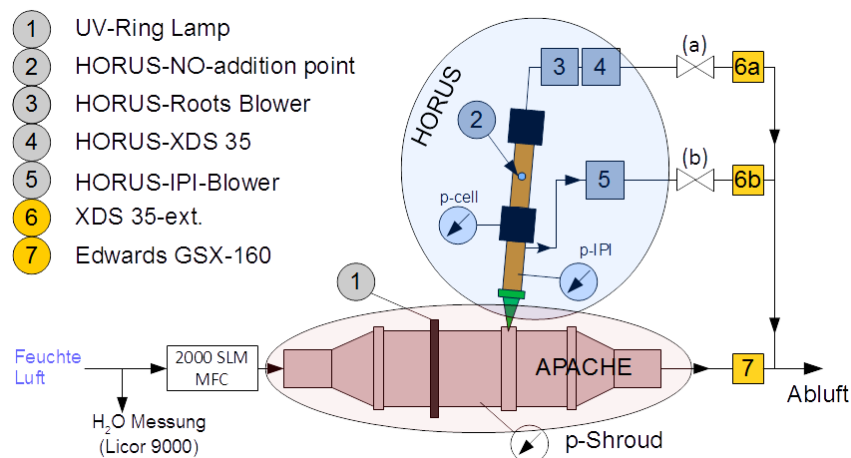


Abbildung 26. Schematischer Aufbau des gesamten Kalibrationsstands zur HORUS-Kalibration. Es sind dargestellt: Das HORUS-Setup (blau umrandet), die APACHE-Kammer (rot) und die Komponenten zur Einstellung des Messdrucks.

Der Druck p-Shroud innerhalb APACHE entspricht dem während der Messkampagne aufgezeichneten Staudruck der Ummantelung. Der IPI- und Achsenhinterdruck bzw. die Leistung der HORUS-Pumpen und des IPI-Blower wird über die Ventilstellung der Nadelventile (a) und (b) reguliert. Durch deren Variation lässt sich der IPI- und Achsendruck so variieren, dass das Drucktriplet p-IPI, p-Shroud und p-Achse auf der Kurve der Druckverhältnisse während der Kampagne (Abbildung 14, Seite 26) liegt.

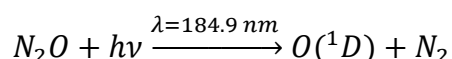
3.4.3 Erzeugung der bekannten HO_x-Konzentration

Bei der während den Kalibrierungen zugeführten Messluft handelt es sich um synthetische Luft (Westfalen, 79 % N₂ und 21 % O₂, Reinheit 5.0), die aus Luftbündeln entnommen wird. Um einen gleichmäßigen Luftstrom zum Setup zu führen werden, zwei Massenflussregler (Fa. Bronkhorst) verwendet. Diese werden als Dry-MFC (750 SLM) und Wet-MFC (300 SLM) bezeichnet. Die Luft, die aus dem Wet-MFC kommt, wird durch ein beheiztes Behältnis geführt, wodurch sich die Luft erhitzt. Die Luft gelangt danach in eine 1/2“ Leitung, in der eine perforierte 1/8“ Leitung eingebaut ist. In diese wird mittels einer Peristaltikpumpe gleichmäßig Wasser zugeführt. Die aus den Löchern austretenden Wassertropfen verdampfen direkt im Luftstrom, wodurch befeuchtete Messluft erhalten wird. Die befeuchtete Luft gelangt anschließend in einen Mischungsbehälter, der zusätzlich als Gasreservoir dient und kurzzeitige Druckschwankungen ausgleicht. Anschließend strömt die befeuchtete Luft in Richtung eines Mischungsblocks, in dem die Luft des Wet- und des Dry-MFC vermischt wird. Die entstandene Luftmischung wird zur Kalibration in den APACHE geleitet. Zuvor wird noch ein Volumenfluss von 1 SLM entnommen, der zur Messung der Wasserdampfkonzentration dient.

Damit stets ein stabiler Massenfluss in das APACHE geführt wird, liegt vor dem 2000-SLM-MFC ein Überdruck von ca. 0.75 Bar vor. Dieser gewährleistet, dass es zu keinem Druckabfall während der Kalibrierung eines Drucklevels kommt. Um diesen aufrecht zu erhalten, werden ca. 20 SLM überschüssige Luft bereitgestellt, die durch ein Überdruckventil abgelassen wird. Dadurch liegt an den Massenflussregler ein konstanter Druck vor und der in das APACHE gelangende Fluss unterliegt keinen Schwankungen.

Bestimmung des Photonenflusses der APACHE-Lampe

Zur Erzeugung einer bekannten Radikalkonzentration wird der Wasserdampf innerhalb des APACHE mithilfe einer UV-Ringlampe photolysiert (Fa. UV-Technik Speziallampen GmbH, Datenblatt Anhang G). Zur Bestimmung des Photonenfluss wird die in (Marno et al. 2020) verwendete Transferstandard-Methode verwendet. Diese vergleicht die durch Photolyse erzeugten Radikalkonzentrationen der Ringlampe mit einer UV-Lampe deren Photonenfluss bekannt ist. Für die Referenzlampe wird der Photonenfluss durch Photolyse von N₂O und anschließender Messung der NO-Konzentration bestimmt (Martinez et al. 2010).



Das geformte O(¹D) produziert bei Zusammenstoß mit N₂O zwei NO-Radikale die durch einen TEI-NO-Monitor aufgezeichnet werden. Das Verfahren ist für die verwendete PenRay-Lampe (Fa. LOT-Quantum Design GmbH, LSP035) in (Hofmann 2019) beschrieben.

Beim Transferstandard wird für die Lampe eine Halterung verwendet, die als ‚Enterprise‘ bezeichnet wird. Der maximale Fluss durch diese beträgt 50 SLM. Dieser liegt weit unter der Saugleistung des IPI im normalen Betrieb. Um keine Umgebungsluft in das IPI zu saugen, wird der Anschluss des IPI-Blowers verschlossen und der Durchmesser des Achsenkernloches von 1.4 mm auf 0.8 mm verringert. Mit dem getätigten Umbau liegt der Achsendruck ohne aktiven IPI-Blower bei 3.5 mbar. Der in die Achse gelangende Volumenfluss beträgt in dieser Konfiguration 8 SLM. Die übrige Luft strömt in die Umgebung ab und verhindert das Eindringen von Umgebungsluft in die Messachse. Aus diesem Experiment wird die Boden-gerätesensitivität $C_{OH}^{*TS}(p_{amb})$ bestimmt:

$$C_{OH}^{*TS}(p_{amb}, T) = \frac{sohf}{P_{WZ1} \cdot OH_{mxr}} = 14.47(\pm 1.96)$$

Anschließend wird die Enterprise entfernt und die APACHE-Kammer angeschlossen. Durch diese werden 750 SLM befeuchtete synthetische Luft geleitet. Mittels des bestimmten Geräte-Faktor C_{OH}^{*TS} lässt sich durch das Messsignal die durch die UV-Ringlampe erzeugte OH-Konzentration berechnen.

Neben H_2O absorbieren auch die in APACHE befindlichen O_2 -Moleküle die UV-Strahlung, wodurch sich abhängig von der O_2 -Konzentration und Entfernung von der Lampe der vorliegende Photonenfluss ändert. Über das Beer-Lambert-Boursche Gesetz wird der Zusammenhang beschrieben. Daher wird eine Parametrisierung für den in APACHE eindringenden Fluss f_β , sowie die Sauerstoffsäule eingeführt.

$$f_{184.9nm} = f_\beta \cdot \exp\left(-(\gamma_{H_2O} \cdot [H_2O] + \gamma_{O_2} \cdot [O_2])\right) \quad \text{Gl. 21}$$

Durch Einsetzen Gl. 21 in Gl. 22 ergibt sich der Zusammenhang für den Photonenfluss:

$$[OH] = [H_2O] \cdot f_\beta \cdot t_{lamp} \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \varphi_{H_2O} \cdot \exp\left(-(\gamma_{H_2O}[H_2O] + \gamma_{O_2}[O_2])\right) \quad \text{Gl. 22}$$

Die Aufenthaltsdauer der strömenden Luft unter der UV-Ringlampe wird als t_{lamp} bezeichnet. Der Wirkungsquerschnitt von Wasser bei 184.9 nm ist $\sigma_{H_2O} = 7.22 \cdot 10^{-20}$ und vorliegende Quantenausbeute ist $\varphi_{H_2O} = 1$ (Creasey et al. 2000). Die Wasserkonzentration wird durch die LICOR-Messung und OH-Konzentration durch HORUS-Messung bestimmt. Als unbekannte Terme bleiben der Ringlampenfluss f_β und der von $[O_2]$ abhängige Absorptionsfaktor γ_{O_2} in der Gleichung enthalten. Durch das umstellen von Gl. 22 ergibt sich:

$$\log\left(\frac{[OH]}{[H_2O]}\right) = f_\beta \cdot t_{lamp} \cdot \sigma_{H_2O} \cdot \varphi - [O_2]\gamma_{O_2} - [H_2O]\gamma_{H_2O} \quad \text{Gl. 23}$$

Um die unbekannt Parameter γ_{O_2} und f_β zu bestimmen, wird die O_2 -Konzentration variiert, indem die Messluft, bei konstanter Wasserkonzentration mit bekannten Mengen an Stickstoff, verdünnt wird. Die Ergebnisse für die Messung bei Variation der O_2 -Konzentration sind in Abbildung 27 dargestellt. Das Verfahren ist detailliert in Marno et al. (2020) beschrieben.

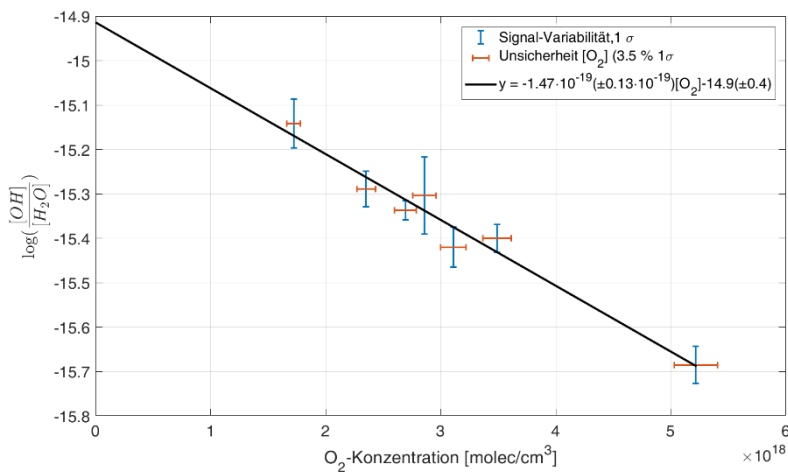


Abbildung 27. Messung zur Bestimmung des Photonenflusses der im APACHE eingebauten UV-Ringlampe. Die Sauerstoffkonzentration kann variiert werden, indem über zwei Massenflussregler bekannte Mengen an synthetischer Luft zugegeben werden, die mit Stickstoff verdünnt werden.

Durch Variation der Sauerstoffkonzentration und die dabei aufgezeichneten Messwerte wird die Ausgleichsgerade bestimmt. Aus dem Y-Achsenabschnitt ergibt sich durch Umstellen von Gleichung 22 der Photonenfluss der UV-Ringlampe. Die so berechnete Lampenintensität entspricht der, die vorliegt, wenn sich die UV-Lampe direkt am Eingang des IPI befinden würde. Nachdem der Luftstrom sich unter der Ringlampe befand, benötigt dieser noch $0.3305(\pm 0.0004)$ s bis zum Erreichen der IPI-Spitze. Beim Transport zur Messachse reagieren die Radikale miteinander, wobei Anteile dieser verloren gehen. Es sind hierbei Reaktionen von OH, HO₂ und O₃ miteinander zu beachten. Der Angegebene Fehler des geraden Fit berücksichtigt nicht die Unsicherheit der einzelnen Messparameter. Dazu gehören, die Fehler der verwendete Druck und Temperatursensoren, der MFC, sowie verwendete Wirkungsquerschnitt für Wasser, und die Geräteabmessungen. Sowie die Variabilität der Messwerte. Die Wurzel aus Summe der einzelnen quadratischen Fehler beträgt 16.2 %. Mit diesem Wert beträgt der relative Fehler für die Messung 18.4 %. Somit ergibt sich der bestimmte UV-Ringlampen-Photonenfluss zu $f_{\beta 184.9 \text{ nm}} = 6.47(\pm 1.19) \cdot 10^{14} \frac{\text{ph}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$.

3.4.4 Kalibrierung

Nach Kenntnis des Ringlampen Photonenfluss, wird die druckabhängige Gerätesensitivität bestimmt. Um ein eventuelle vorhandenes nicht lineares Verhalten des APACHE-Setups auszuschließen, wurde während der Kalibrierung der APACHE-Kammerdruck von $p_{\text{Apache}} = 300$ mbar als Referenz Level verwendet. Dieses wird zum Beginn und Ende, sowie während der Kalibration vermessen. Dabei wird die Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten Werten überprüft. Zur Vereinfachung der Kalibration wurde eine automatisierte Datenanalyse entwickelt, die die Werte der Kalibration während der Durchführung auswertet. Diese liest Instrumentdaten aus und zeigt Monitoringparameter wie vorliegenden Druck, die Temperatur, die Wasserkonzentration und die Fluoreszenzsignale. Beispielhaft ist das Druck- und NO-Monitoring in Abbildung 28 dargestellt. Messzeitpunkte während der Kalibration sind darin als gelbe Flächen markiert. Grau hinterlegte Bereiche entsprechen Zeiten zur Einstellung neuer stabiler Drucklevel. Nach der Einstellung eines Drucklevels werden die Flussbedingungen zunächst für zwei Minuten konstant gehalten bevor die Messung gestartet wird.

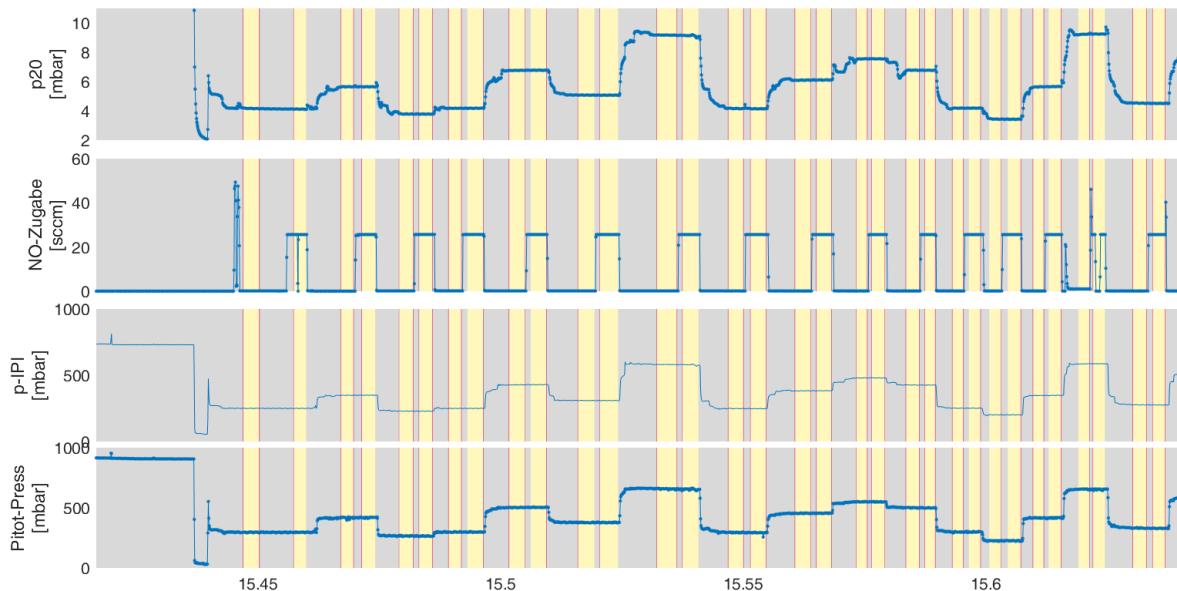


Abbildung 28. Darstellung des automatischen Monitoringprozess für die Kalibrierung am 15.01.2020. Durch die Darstellung lassen sich mögliche Druckschwankungen während der Kalibrierung, die zur Anzeige falscher Sensitivität führen, frühzeitig nachvollziehen.

Auf jedem Drucklevel werden zwei Messungen durchgeführt. Bei beiden wird die OH-Sensitivität in der ersten Messachse bestimmt. In der zweiten Messachse wird bei der ersten Messung die OH-Sensitivität bestimmt (keine NO-Zugabe), und anschließend unter NO-Zugabe HO_x gemessen. Mit den bekannten OH und HO_2 -Mischungsverhältnissen, der Titrationseffizienz, den vom physikalischen Untergrund befreiten Fluoreszenzsignalen ($\text{sohf}_{(1)}/\text{sohf}_{(2)}/\text{shoxf}$) und der bei Anregung verwendeten Laserleistung (P_{Wz1} / P_{Wz2}) wird die Empfindlichkeit beim aktuellen Achsendruck bestimmt.

Die entsprechenden Gleichungen sind in Gl. 24-Gl. 26 dargestellt und ergeben die OH- und HO₂-Sensitivität in den Messzellen, der Rechte Term entspricht den in Abschnitt 3.1.3 bestimmten Gl. 5-Gl. 7. Hierbei bezeichnet *sho2f* das durch HO₂+NO hervorgerufene Signal, das noch aus *shoxf* berechnet werden muss.

$$C_{OH}(p, T) = \frac{sohf}{P_{WZ1} \cdot OH_{mxr}} = C_{0,OH(1)} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax2} \cdot b_c \cdot \alpha_{OH(2)} + b_{0,OH(2)} \quad \text{Gl. 24}$$

$$C_{OH(2)}(p, T) = \frac{sohf_{(2)}}{P_{WZ2} \cdot OH_{mxr}} = C_{0,OH(2)} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax2} \cdot b_c \cdot \alpha_{OH(2)} + b_{0,OH(2)} \quad \text{Gl. 25}$$

$$C_{HO_2}(p, T) = \frac{sho2f}{P_{WZ2} \cdot HO_{2,mxr}} = C_{0,HO_2} \cdot \rho_{int} \cdot Q_{ax2} \cdot b_c \cdot \alpha_{HO_2,total} + b_{0,OH(2)} \quad \text{Gl. 26}$$

Die durch chemische Konvertierung von HO₂ hervorgerufene Fluoreszenz ist mit der Fluoreszenz von noch vorhandenen OH überlagert. Dieses muss zur Bestimmung des HO₂-Kalibrationsfaktor abgezogen werden.

$$C_{HO_2}(p, T) = \frac{shoxf}{P_{WZ2} \cdot HO_{2,mxr}} - \frac{sohf_{(2)}}{P_{WZ2} \cdot OH_{mxr}}$$

Da bei Messung mit NO-Zugabe das Gesamt-Signal *shoxf* bestimmt wird, muss noch das durch OH erzeugte Signal *sohf*₍₂₎ bestimmt werden. Dieses wird Anhand des in der ersten Messachse vorliegendem Messsignal bestimmt. Zum Messzeitpunkt ohne NO-Zugabe werden die Signale der ersten und zweiten Messachse als ¹*sohf*₍₁₎ und ¹*sohf*₍₂₎ bezeichnet. Die Signale bei NO-Zugabe sind ²*sohf* und ²*sohf*₍₂₎. Das durch OH in der zweiten Messachse erzeugte Signal ²*sohf*₍₂₎ ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale in beiden Messachsen ohne NO Zugabe multipliziert mit dem Signal in der ersten Messachse bei NO-Zugabe

$${}^2sohf_{(2)} = {}^2sohf_{(1)} \cdot \frac{{}^1sohf_{(2)}}{{}^1sohf_{(1)}}$$

Bei den Messungen der HO₂-Konzentration wurde ein Fluss von 30 sccm verwendet, da bei der Kalibrierung eine Interferenz durch RO₂ ausgeschlossen ist. Die Messungen in der zweiten Messachse sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Im obersten sub-Plot sind die Messungen mit und ohne NO Zugabe dargestellt. Der mittlere Plot zeigt das zeitgleich vorliegende Messsignal in der ersten Messachse (¹*sohf* bzw. ²*sohf*) und im untersten Plot ist das aus dem OH-Signal der ersten Messachse berechnete Signal ²*sohf*₍₂₎ dargestellt.

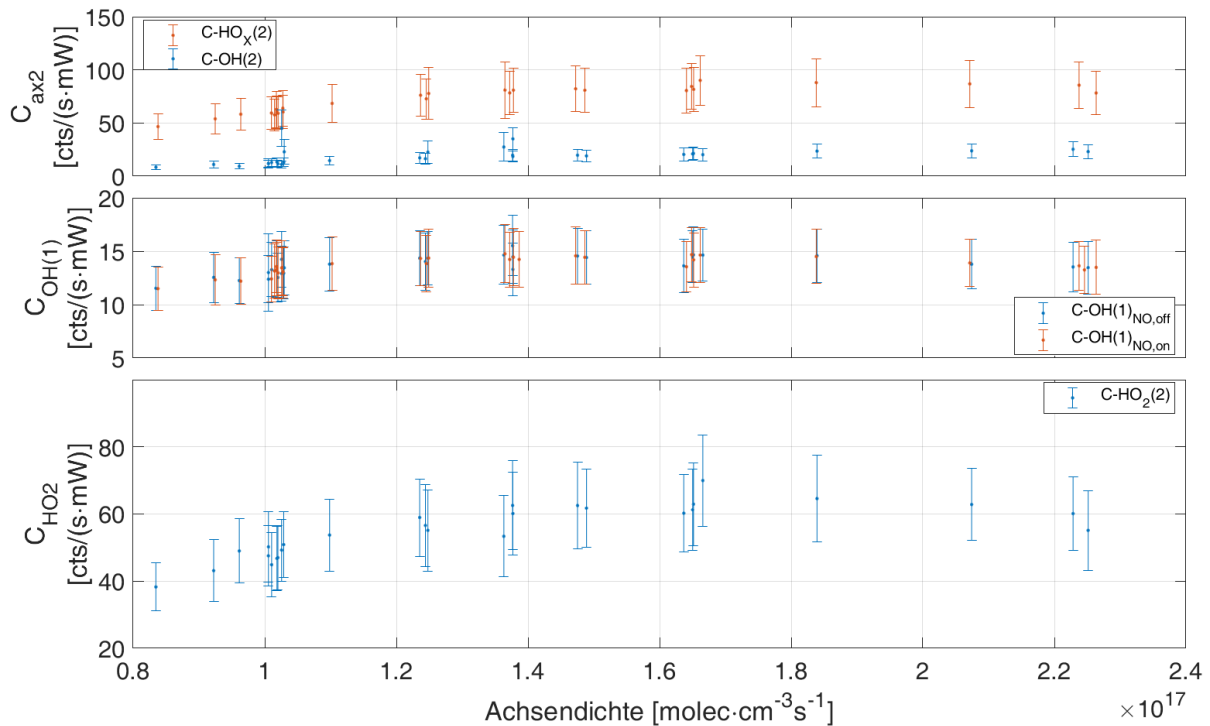


Abbildung 29. Bestimmung des HO_2 -Kalibrationsfaktor in der zweiten Messachse. (Oben) Messungen unter NO -Zugabe zur Bestimmung von $\text{C-HO}_x(2)$ und ohne NO -Zugabe zur Messung von $\text{C-OH}(2)$. (Mitte) In der ersten Messachse vorliegende Faktoren zum Zeitpunkt der Messung mit und ohne NO -Zugabe. (Unten) Bestimmter Faktor für HO_2 , befreit von aus der ersten Messachse stammenden OH .

Der so bestimmten Faktor in der zweiten Messachse $\text{C}(\text{HO}_2)$ enthält noch nicht die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Signal-Erhöhung durch HONO -Formation. Nach Anwendung dieser werden die bestimmten Gerätefaktoren für die Messachsen in ihre einzelnen druckabhängigen Komponenten zerlegt (Gl. 24-26). Die Kalibrationsresultate sind in Abbildung 30 dargestellt. Die oberste Reihe enthält die Gerätesensitivität für OH in der OH -Messzelle (links), OH in der HO_2 -Messzelle (mittig) und HO_2 in der HO_2 -Messzelle (rechts). Diese und die folgenden Subplots sind in Abhängigkeit der internen Gerätedichte dargestellt. Die zweite Zeile enthält die berechneten Quenching-Faktoren k_q . Die dritte Reihe enthält den durch Boltzmann Korrektur, Quenching und Transmissionseffizienz dividierten Teil und ist die bestimmte Gerätesensitivität. Die bestimmten Fehler in den Geraden liegen bei 2.6 %, für OH in der ersten Messachse. Bei 5.1% für OH in der zweiten Messachse und 5.8% für HO_2 in der zweiten Messachse. Zusammen mit dem Messfehler von 18.4 % des UV-Ringlampen-photonenfluss beträgt der bestimmte Gesamtfehler für OH 21.0 % und für HO_2 24.2 %.

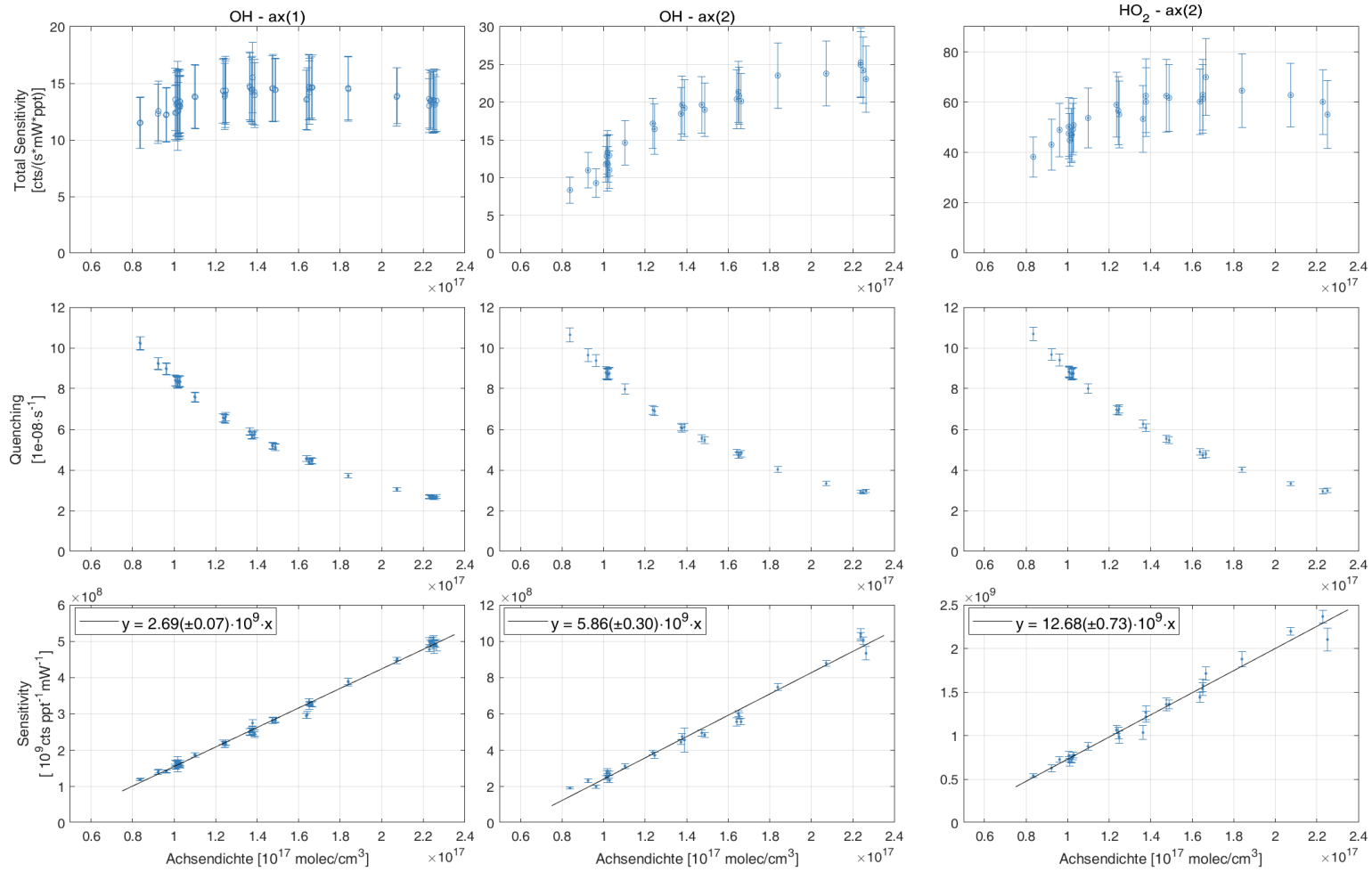


Abbildung 30. Die durch APACHE-Kalibration erhaltenen Kalibrationsparameter. (links) OH in der ersten Messachse, (mittig) OH in der zweiten Messachse, (rechts) HO₂ in der zweiten Messachse. Die oberste Zeile zeigt die dargestellte druckabhängige Gesamtsensitivität (Gl. 24-26), die dargestellten Fehler entsprechen dem Gesamtfehler und bei Messung vorliegenden Standardabweichung (1σ). Die mittlere Zeile stellt die berechneten Quenching-Faktoren dar. Die unterste Zeile ist die Sensitivität aus Gl. 24-26, geteilt durch die Quenching, Boltzmann-Korrektur und Transmissionskoeffizient α , Fehler entsprechen der Variabilität der Messung. Die relativen Fehler der Kurvenfits betragen 2.6 % für OH-Achse 1, 5.1 % für OH in der zweiten Achse und 5.8 % für HO₂ in der zweiten Messachse.

4 Kampagne

Die Messkampagne *Chemistry of the Atmosphere Field Experiment - Africa* hat die Zielsetzung, die Effekte von konvektivem Ausfluss auf Spurengaszusammensetzung und Oxidationspotential und in der oberen Troposphäre zu untersuchen. Die Kampagne fand von August bis September 2018 zur Zeit des Westafrikanischen Monsuns (WAM) statt, durch den die in der Region vorliegenden Strömungen beeinflusst werden. Dabei liegt eine wissenschaftliche Fragestellung darin, welche Auswirkungen sich aus dem Zusammenspiel von VOC-Boden-Emissionen, der an der ITCZ stattfindenden Konvektion und der Einmischung von Biomass-Burning-Emissionen für die Oxidationsprozesse der oberen Troposphäre ergeben.

Bei den zeitgleich zur Kampagne stattfindenden Savannenbränden im südlichen Afrika gelangen große Mengen an Spurengasen, wie CO, HO_x-Vorläufer, sowie primär emittierte Aerosole in die Atmosphäre (Eck et al. 2003, Roberts et al. 2009, Liousse et al. 2010). Diese durch Biomass-Burning beeinflussten Luftmassen werden durch die Passatwinde zur ITCZ transportiert und dort in Konvektionszellen eingemischt, wodurch die Luftmassen in die obere freie Troposphäre gelangen (Bechara et al. 2010, Murphy et al. 2010). In der oberen Troposphäre beeinflussen sie das Oxidationspotential, sowie die Ozon- und Partikelbildung.

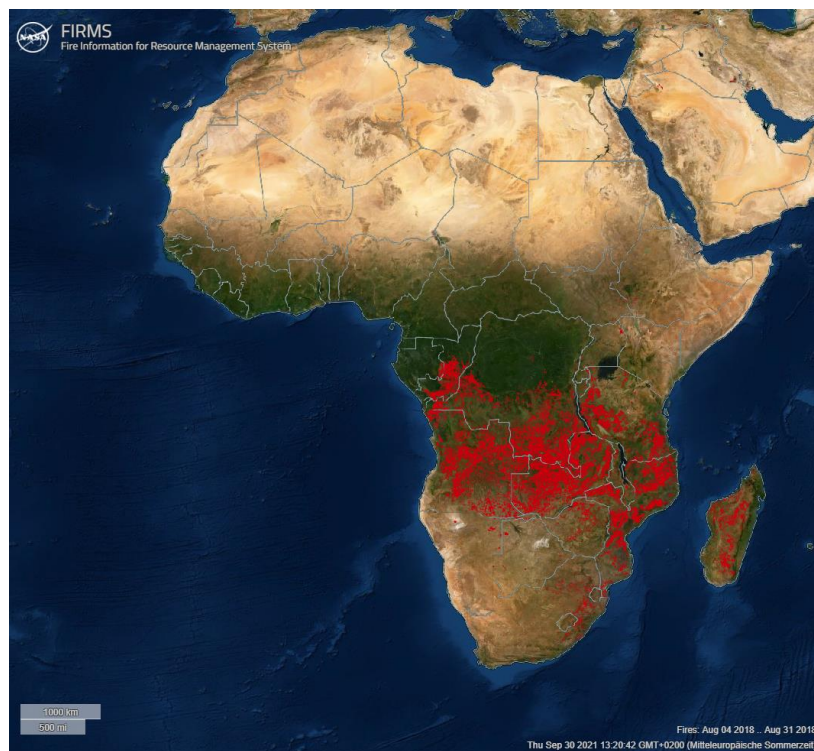


Abbildung 31. Die im südlichen Afrika verbrannte Biomasse im August 2018. Erzeugung des Ausschnitts über die NASA-FIRMS Seite (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map>). Daten der verbrannten Fläche entstammen MODIS (NASA-FIRMS 2018), Bild nachbearbeitet (auf den dargestellten Ausschnitt zugeschnitten).

Zur Durchführung der Kampagne wurde das Forschungsflugzeug HALO (*High Altitude and Long Range Research Aircraft*) verwendet, das mit einem umfangreichen Satz an Gasphasen und Aerosol-Messinstrumenten bestückt wurde. Ausgangsbasis für die Missionsflüge war dabei der Sal International Airport auf Kap Verde (16° N, 23° W). Von Sal aus lassen sich die Effekte des konvektiven Ausflusses und WAM über dem atlantischen Ozean und afrikanischen

Kontinent bestimmen. Die ersten über Deutschland in der Vorbereitungsphase durchgeführten wissenschaftlichen Testflüge trugen die Missionsnummern 01 und 02. Die Transferflüge von Oberpfaffenhofen nach Sal und zurück werden mit den Missionsnummern 03 und 16 bezeichnet. Diese vier Flüge werden in der wissenschaftlichen Auswertung nicht betrachtet. Startend von Sal wurden 14 Missionsflüge mit variierender Zielsetzung durchgeführt. Die Flugrouten sind in Abbildung 32 dargestellt und Informationen zu den Messflügen sind in Tabelle 1 enthalten. Eine Aufstellung der in HALO eingesetzten und während Auswertung verwendeten Messinstrumente befindet sich in Tabelle 2.

Im Nachfolgend wird der Begriff „Messflüge“ für die Missionsflüge mit Nummern 04 bis 15 mit Start und Landung auf Kap Verde verwendet. Von Standort Sal wurde eine maximale Ausdehnung zwischen 48°W und 5°W erreicht. Für die geografische Breite liegt die Ausdehnung zwischen 42°N und 8°S. Dabei wurde eine maximale Flughöhe von 15 km erreicht. Der Start der Missionsflüge war üblicherweise gegen 8:00 (lokal = UTC-1), mit Flugdauern zwischen 8–10 Stunden. Ausnahmen stellen hierbei der Missionsflug 08 und 11 dar, die die Zusammensetzung der Spurengase zu Tagesbeginn mit Sonnenaufgang, sowie bei Abend bis in die Nacht untersuchten.

Die Zielsetzung einzelner Messflüge wurde anhand des vorliegenden Zustands der Atmosphäre (ECMWF-Vorhersagen) getätigt, wodurch Phänomene wie über den Atlantik ziehende BB-Plumes^d und aufziehende konvektive Elemente untersucht werden konnten. Durch die verschiedenen Missionsflüge wurden Luftmassen mit Ursprung in der nördlichen und südlichen Hemisphäre aufgezeichnet, die kontinentalen und maritimen Einfluss zeigten. Bei vielen dieser Flüge kam es zum Überflug der ITCZ und es wurde frischer konvektiver Ausfluss gemessen.

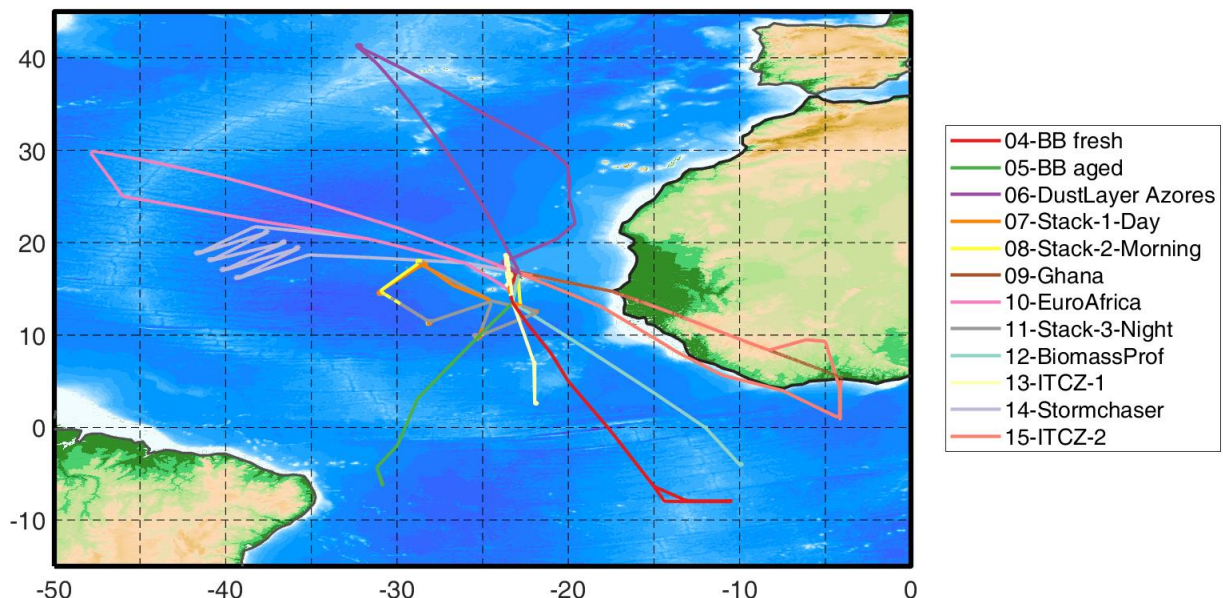


Abbildung 32. Übersicht der Messflüge der CAFE-Africa Kampagne.

^d Durch Biomassenverbrennung beeinflusste Schadstoffwolke

4.1 Messflüge CAFE-Africa

Die folgende Tabelle enthält Informationen zu den während CAFE-Africa durchgeführten Messflügen und Informationen zu den Missionszielen.

Tabelle 1: Liste der Messflüge während der CAFE-Africa Kampagne mit Start und Landezeit, sowie Besonderheiten bei den Messflügen.

Missions- Nummer	Bezeichnung	Datum & Flugzeit (lokal)	Besonderheiten
04	'BB-fresh'	10.08. 08:00–17:30	frische BB-Plume ^a über atlantischem Ozean / technische Probleme HORUS ^b
05	'BB-aged'	12.08. 08:05–17:05	gealterte BB-Plume über dem atlantischem Ozean, die auch in MF04 aufgezeichnet wurde
06	'DustLayer Azores'	15.08. 08:10–17:00	Staubeinfluss in NH ^c / Einmischung stratosphärischer Luftmassen in OT
07	'Stack-1-Day'	17.08. 08:15–17:15	Aufzeichnung von Konvektion über dem Ozean
08	'Stack-2-Morning'	19.08. 01:50–13:10	Atmosphäre während des Sonnenaufgangs
09	'Ghana'	22.08. 07:40–13:35	Konvektion über Kontinentafrika
10	'EuroAfrica'	24.08. 07:50–16:40	Einfluss gealterter europäischer Luftmasse und Luftmassen aus Nordafrika
11	'Stack-3-Night'	26.08. 13:55–23:50	Atmosphäre während des Sonnenuntergangs
12	'Biomass-Profile'	29.08. 08:00–16:40	Absinken in BB-Plume, verschiedene CO-MXR bei Fluglevel-Variation, konvektiver Ausfluss in NH
13	'ITCZ-1'	31.08. 08:00–17:25	Untersuchung Spurengaszusammensetzung in NH ^c (mit Staub-Schicht) und SH ^c (Biomass Burning)
14	'Stormchasing'	02.09. 08:30–16:40	Untersuchung des Ausflusses des Hurrikan Florence
15	'ITCZ-2'	04.09. 08:00–16:40	Absinken in eine BB-Plume, konvektiver Ausfluss Überflug ITCZ

1

^a Durch Biomassenverbrennung beeinflusste Luftmasse

^b Es liegen keine verwertbaren Messungen vor

^c nördliche Hemisphäre, südliche Hemisphäre

4.2 Instrumentalisierung

HALO besitzt, verglichen mit den in früheren Messkampagnen verwendeten Learjet (Kampagnen: HOOVER, Gabriel), einen größeren Einbauraum und höhere Traglast. Dadurch können neben OH und HO₂ eine Vielzahl weiterer Spurengase aufgezeichnet werden. Neben Spurengasen wurden Parameter wie Photolyse-Frequenzen und Wasserdampfkonzentration aufgezeichnet, sowie Daten der Flugposition, Geschwindigkeit und des Außendrucks. Auch eine Vielzahl an Aerosol-Messgeräten war während der Kampagne in HALO integriert. Zur Übersicht sind die in der Arbeit, verwendeten Spurengasmessungen und Details zu deren Aufzeichnung in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Übersicht der in HALO während CAFE-Africa eingesetzten Instrumente die in der Datenanalyse verwendet wurden.

Spezies / Messgröße	Zeitauflösung	Genauigkeit (1σ)	Präzision (1σ)	Detektionslimit	Technik / Name	Zugehörigkeit
OH	14 s	21.0 % ⁺	0.015–0.15 ppt _v ⁺⁺	0.025–0.12 ppt _v ⁺⁺	LIF-Fage / HORUS	MPIC
HO ₂	14 s	24.2 % ⁺	0.050–0.30 ppt _v ⁺⁺	0.05 – 0.45 ppt _v ⁺⁺	LIF-Fage / HORUS	MPIC
CO	1 s	0.3 %	0.25 %	3 ppb _v [#]	Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TRISTAR	MPIC
CH ₄	1 s	4.3 %	0.50 %	3 ppb _v [#]		MPIC
NO	1 s	6 %	5 %	> 8ppt _v (60s)	Chemische Ionisation/ NOAH	MPIC
O ₃	4 s	1.5 %	0.1 ppb _v		Chemische Lumineszenz / Fairo	KIT
H ₂ O	1 s	5 %	1 ppm _v	10 ppm _v	TDL / BAHAMAS	DLR
H ₂ O ₂	180 s	9 %	1.3% @ 5.46 ppb _v	15 ppt _v (2σ)	Fluoreszenzspektroskopie / HYPHOP	MPIC
ROOH	180 s	41 %	0.8% @ 5.64 ppb _v	6 ppt _v (2σ)		MPIC
HCHO	20 - 40 s [*]	*	*	N/A	DOAS / mini DOAS	IEP-Heidelberg
NO ₂	10 - 20 s [*]	*	*	N/A	DOAS / mini DOAS	IEP-Heidelberg
Photolyse Frequenz	2 s	9-29 % ^{**}	<3 %	N/A	SR-A, HALO SR	DLR

⁺ Summe der Fehler der Lampen-Kalibration und des bestimmten Kurvenfit

⁺⁺ Abhängig von vorliegendem Druck und Temperaturabhängig

^{##} (Tadic et al. 2017)

^{*} Abhängig von den Flugbedingungen (Kluge et al. 2020)

^{**} Abhängig von der gemessenen Spezies

5 Spurengaszusammensetzung und ihre Einflüsse bei Konvektion

Die durch die Hadley-Zelle und WAM beeinflusste afrikanische Region bringt kontinentale Luft aus dem Süden Afrikas zur ITCZ. Dort können die Luftmassen durch Konvektionszellen in die OT transportiert werden. Durch die Savannenbrände kann die Luft mit einer Vielzahl verschiedener Spurengasen angereichert sein, wie dem HO_x-Vorläufer Ozon, RO₂ und H₂O₂. Die Luftmassen ziehen zudem über Nigeria und dort befindlichen Ölfelder und können durch anthropogenen VOC angereichert werden (Sonibare et al. 2007, Rajabi et al. 2020). Beim Transport über die Regenwaldregion werden die Luftmassen mit weiteren biogenen VOC versetzt. Die so beeinflussten Luftmassen werden durch Konvektion in die obere Troposphäre transportiert und ändern die in der OT vorliegende Zusammensetzung der Spurengase.

Diese Änderungen führen zur Beeinflussung des OH-Oxidationspotential. Die konvektiven Perioden zeigen meist kurzzeitige Variationen in den Spurengasen und fallen anschließend zurück auf den Ausgangswert. Dies ist beispielhaft anhand der Zeitserien für Missionsflug 07 dargestellt.

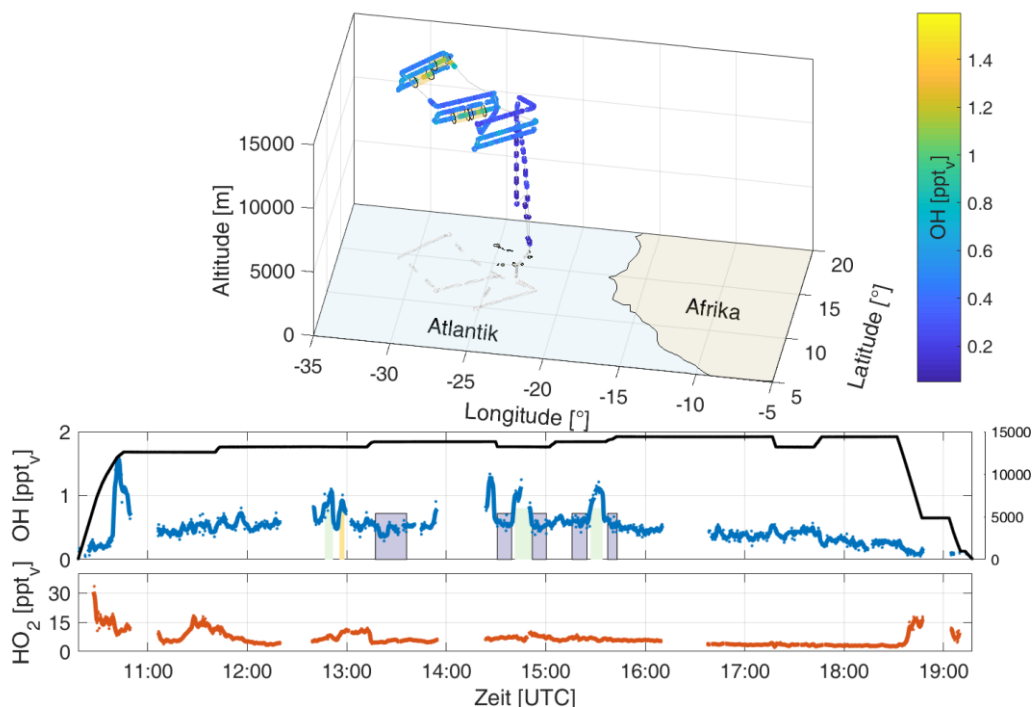


Abbildung 33. (oben) Darstellung der OH-Mischungsverhältnisse auf der geflogenen Flugroute für den Missionsflug 07, darin sind die identifizierten konvektiven Perioden als Zylinder um die Flugroute eingefärbt. (mittig & unten) Zeitreihen für OH und HO₂ des Missionsflug 07 zusammen mit vorliegender Flughöhe, die identifizierten konvektiven Perioden sind in Grün und Gelb eingezeichnet. Perioden in denen das Signal wieder auf Hintergrundniveau liegt sind lila markiert.

Die Messflüge der CAFE-Africa-Kampagne hatten individuelle Zielsetzungen, die in Kapitel 4 beschrieben wurden. Die zu untersuchenden Fragestellungen reichten dabei von der Untersuchung des Einflusses von Biomass-Burning auf die Gasphase- und Aerosol-Zusammensetzung, dem Langstreckentransport durch BB beeinflusster Luftmassen über den Atlantik, Untersuchung der Oxidationsprodukte und Zwischenprodukte beim Abbau von VOC,

bis hin zu klimatischen Auswirkungen durch datenangetriebene Modellierung der Atmosphäre. Um den Einfluss von Konvektion trotz der unterschiedlichen Fragestellung und daraus folgenden variierenden Zielsetzung der einzelnen Messflüge herauszuarbeiten, wird die Datenanalyse in drei Abschnitte aufgeteilt. Zunächst werden die aufgezeichneten OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse gegenüber der Flughöhe dargestellt und interpretiert. Diese vertikalen HO_x-Profile werden mit anderen Kampagnen verglichen bei denen konvektive Effekte aufgezeichnet wurden. Anschließend werden die CAFE-Africa Daten in der OT zwischen 12–15 km betrachtet, in dieser Flughöhe zeigen sich während CAFE die Effekte von konvektivem Ausfluss (Young 2011, sowie folgende Datenanalyse). Es sei darauf hingewiesen, dass abweichende Angaben für die Ausflusshöhe zu finden sind, wie maximal 13 km (Huntrieser et al. 2011), wobei bei den in Huntrieser et al. beschriebenen AMMA-Daten die maximale Flughöhe bei 11.9 km lag. In der durch Konvektion beeinflussten OT werden die durchschnittlichen Mischungsverhältnisse auf einem 2D-Gitter betrachtet, wobei eine Erhöhung von HO_x über dem afrikanischen Kontinent zu sehen ist. Für die Daten wird anschließend ein Korridor um die ITCZ festgelegt und die Messdaten gegenüber der geografischen Länge dargestellt. Dabei zeigt sich die Erhöhung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse bei Annäherung an den Kontinent (Abbildung 38+39).

Das zweite Kapitel der Analyse betrachtet die Quellen und Senken für HO_x in der OT. Hierin wird untersucht, wodurch die Oxidationsprozesse beeinflusst werden und welche Auswirkungen sich aus der unterschiedlichen Spurengaszusammensetzung im maritimen und kontinentalen Einfluss ergeben. Die Luftmassen werden anschließend weiter anhand des dominierenden OH-Verlustprozess unterteilt, wodurch sich die Unterschiede zwischen frischen und gealterten Luftmassen im Maritimen und Kontinentalen zeigen.

Das letzte Kapitel der Datenanalyse beschäftigt sich mit der Rezyklierungswahrscheinlichkeit von OH. Bei den meisten Reaktionen gehen OH-Radikale nicht verloren, sondern werden in RO₂ oder HO₂ umgewandelt (vgl. Abschnitt 1.4). Die OH-Rezyklierungswahrscheinlichkeit ist Maß dafür, ob die gemessenen Radikale primär gebildet wurden oder ob es sich dabei um sekundär gebildete Radikale handelt.

5.1 Vertikale Darstellung der CAFE-HO_x-Messung

Um die Forschungsfragen der CAFE-Kampagne beantworten zu können, lag der Fokus auf der Untersuchung der oberen Troposphäre. Die folgenden Prozentangaben beziehen sich auf die von Horus verwertbaren Daten, in denen Kalibrations- und Titrationszeitpunkte bereits entfernt wurden.

Von dem gesamten Datensatz liegen nur 7 % der Messpunkte in Flughöhen von weniger als 5 km. Im folgenden Höhenbereich zwischen 5 und 10 km liegen 3 % der Messpunkte. Somit entfallen 90 % der verwertbaren HORUS-Daten auf über 10 km. Diese sind hauptsächlich (60 %) im Bereich zwischen 12–14 km und darüber zu finden. Auf die Flughöhe über 14 km entfallen 25 % der Datenpunkte. Es sei darauf hingewiesen, dass im Anschluss an jeden Messflug ein ‚Kalibrationslevel‘ in Flughöhe von ~4.9 km (FL 150) geflogen wurde. Wodurch bei Betrachtung der häufigsten Flugzeiten daher abweichende Zusammensetzungen der Flughöhen ergeben würde. Die HO_x-Daten sind gegenüber der Flughöhe in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Darin sind nur Datenpunkte dargestellt, bei denen die aufgezeichnete $jO(^1D)$ -Photolysefrequenz größer als $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ liegt. Eine gleichzeitige vertikale Darstellung aller Datenpunkte und der Photolyse-gefilterten Daten befindet sich im Anhang (Abschnitt D). Die Zeitreihen aller einzelnen Messflüge und die vertikale Verteilung der Spurengase ist im Anhang (Abschnitt C) dargestellt.

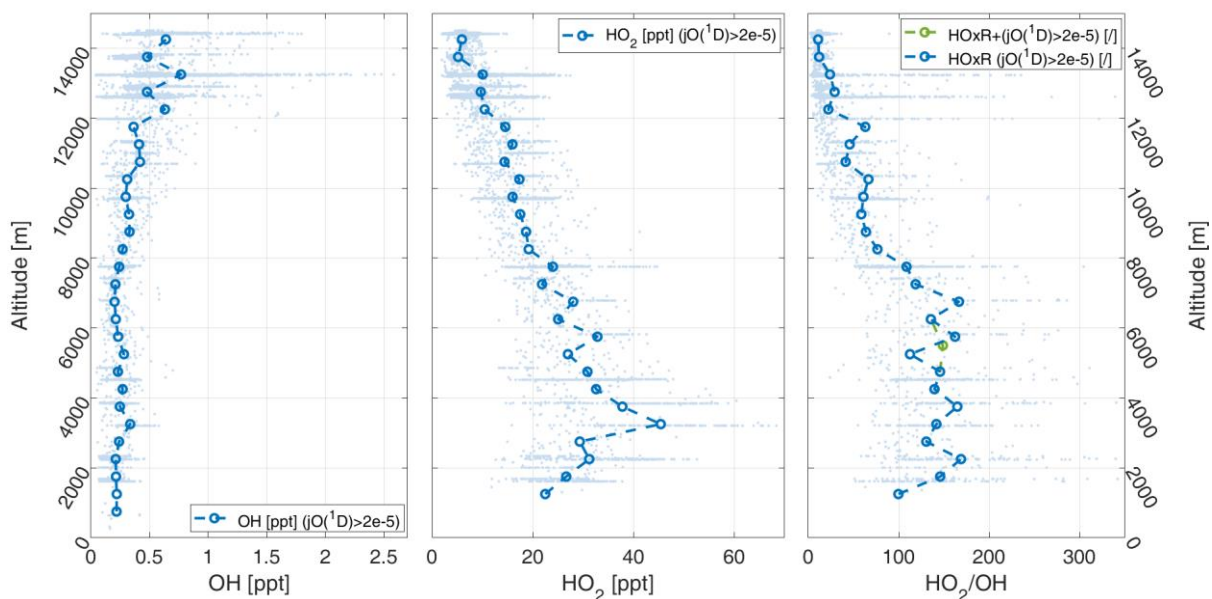


Abbildung 34. Vertikale Darstellung der während CAFE-Africa aufgezeichneten HORUS-Daten für die Missionsflüge 05-15. Die dargestellten Daten sind für Photolysefrequenz $jO(^1D) > 2 \cdot 10^{-5}$ gefiltert. In den Daten sind Mittelwerte von Höhenbereichen von 500 m berechnet. Die grüne Linie zeigt Mittelwerte für das HO_x-Verhältnis über größeren Datenbereiche, die starke Variation zwischen 5-6 km scheint durch wenige Messpunkte in diesem Höhenbereich zu entstehen.

In der vertikalen Darstellung der OH-Mischungsverhältnisse zeigt sich ein Anstieg ab 8 km Flughöhe. Im Höhenbereich von 0–8 km beträgt der Mittelwert $0.24(\pm 0.09) \text{ ppt}_v^h$. Die Daten zeigen hier hohe Variabilität durch Aufnahme zu variierenden Tageszeiten und verschiedener Messeinflüsse, wie Einfluss kontinentaler und maritimer Luft. Anschließend steigt das

^h Mittelwert und dessen Variabilität (1σ), für alle folgenden Angaben dieses Kapitels

Mischungsverhältnis (Abkürzung MXR) kontinuierlich an und liegt in 12 km bei $0.38(\pm 0.27)$ ppt_v. Das Maximum der OH-MXR wird zwischen 13.0-13.5 km aufgezeichnet. In diesem Bereich beträgt das durchschnittliche MXR $0.76(\pm 0.44)$ ppt_v. Die großen Standardabweichungen ergeben sich hier durch unterschiedliche Messeinflüsse. So liegen die aufgezeichneten OH-MXR zwischen 0.02–2.5 ppt_v. Diese große OH-Spanne entsteht durch vorliegende Messwerte im maritimen (OH-Minimum) mit geringen NO in gealterten Luftmassen, sowie im kontinentalen durch Konvektion bei Einmischung von OH-Vorläufern und Erhöhung von NO durch LNO_x. Für den Bereich von 8–15 km, beträgt das durchschnittlich aufgezeichnete OH-MXR $0.54(\pm 0.32)$ ppt_v, was einer Erhöhung um Faktor größer zwei im Bezug zu den OH-MXR von 0–8 km entspricht.

Die HO₂-Mischungsverhältnisse hingegen zeigen eine andere Höhenabhängigkeit. Bis in eine Höhe von 3–3.5 km kommt es zunächst zum Anstieg von HO₂. Der Mittelwert liegt hier mit $45.4(\pm 13.1)$ ppt_v sehr hoch. Bis in die Höhe von 4 km ergibt sich als Mittelwert der HO₂-MXR $33.7(\pm 11.7)$ ppt_v. Mit weiterem Anstieg kommt es zum Absinken der HO₂-MXR. Für den Bereich von 4-8 km beträgt der Median $27.2(\pm 7.8)$ ppt_v, in 8-12 km $15.9(\pm 5.0)$ ppt_v und über 12 km liegt er bei $8.5(\pm 4.4)$ ppt_v.

Der Ausschlag der aufgezeichneten HO₂-Mischungsverhältnisse im Bereich von 3–3.5 km ist Einfluss des Messflugs 13 (Anhang C.9, Seite 129), bei dem eine frische BB-Plume aufgezeichnet wurde. Auch bei Missionsflug 10 und 12 liegt entsprechender Einfluss auf die HORUS-HO₂-Daten vor. Es sei daraufhin gewiesen, dass in Daten für niedrige Flughöhen noch eine geringe RO₂-Interferenz enthalten sein kann (siehe Abschnitt 3.3.2). Wie bereits in vorangegangenen Messkampagnen gezeigt, liegt in BB-Plumes eine erhöhte Konzentration an Aerosol und Spurengasen wie CO, PAN, Peroxide und O₃ vor (Eck et al. 2003, Roberts et al. 2009, Commane et al. 2010), die vermutlich diesen starken Ausschlag im HO₂ verursacht.

Bei zeitgleicher Betrachtung von OH und HO₂ ist zu sehen, dass es mit dem Anstieg von OH zwischen 8 und 12 km zeitgleich zum Absinken der HO₂-Werte kommt. Der Anstieg in OH ist nicht durch die Verschiebung des HO₂ zu OH-Verhältnis (HO_x-Verhältnis) nach OH zu erklären, da der Abfall der HO₂-Mittelwert von 7.3 ppt_v, die OH-Erhöhung von 0.4 ppt_v deutlich übersteigt.

Das HO_x-Verhältnis zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das HO₂-Profil. Das Verhältnis beträgt ungefähr $142(\pm 60)$ bis in eine Flughöhe von 8 km. Ein klarer Trend ist hier nicht zu erkennen. Die Werte streuen um einen Mittelwert. Diese Variation im HO_x-Verhältnis folgt aus den Variationen für OH und HO₂ in den entsprechenden Flughöhen. Das Verhältnis zwischen HO₂ und OH wird vor allem durch NO, O₃, CO und VOC festgelegt (Ehhalt 1999, Atkinson 2000). Änderung in HO_x-Verhältnis sind Hinweis auf Variation der übrigen Spurengase, der konstante Verlauf suggeriert, dass wenige frische Emissionen in diesem Höhenbereich vorliegen. Mit weiter steigender Höhe verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung von OH, was eine erhöhte Rezyklierungswahrscheinlichkeit (NO-Erhöhung), oder geringe Reaktivität andeutet (Spurengase bereits abgebaut). Die Profile für das HO_x-Verhältnis beschreiben ähnliche vertikale Trends wie frühere Messkampagnen z.B. Intex (Ren et al. 2008), liegen für CAFE-Africa jedoch höher.

5.1.1 Vergleich CAFE-Africa und HOOVER-Messdaten

Die mit dem Learjet geflogenen Kampagne HOOVER (HO_x OVER EuRope) untersuchte die Zusammensetzung und das Oxidationspotential der FT im Einfluss kontinentaleuropäischer Luftmassen im Herbst 2006 und Sommer 2007. Fokus der Messflüge lag im Höhenbereich von 7-12 km, der durch Langstreckentransport und frische Konvektion beeinflusst werden kann. Die Ausdehnung der Messflüge reicht von 40° N–70° N und 10° O–20° O. Während der Sommerkampagne wurde die Einmischung frischer Luftmassen aus der Grenzschicht in die Freie Troposphäre aufgezeichnet. Für eine Beschreibung, sowie Resultate der Kampagne sei auf Klippel et al. (2011) und Regelin et al. (2013) verwiesen. Die im Herbst und Sommer aufgezeichneten HO_x-Mischungsverhältnisse sind zusammen mit den CAFE-Daten in Abbildung 35 dargestellt.

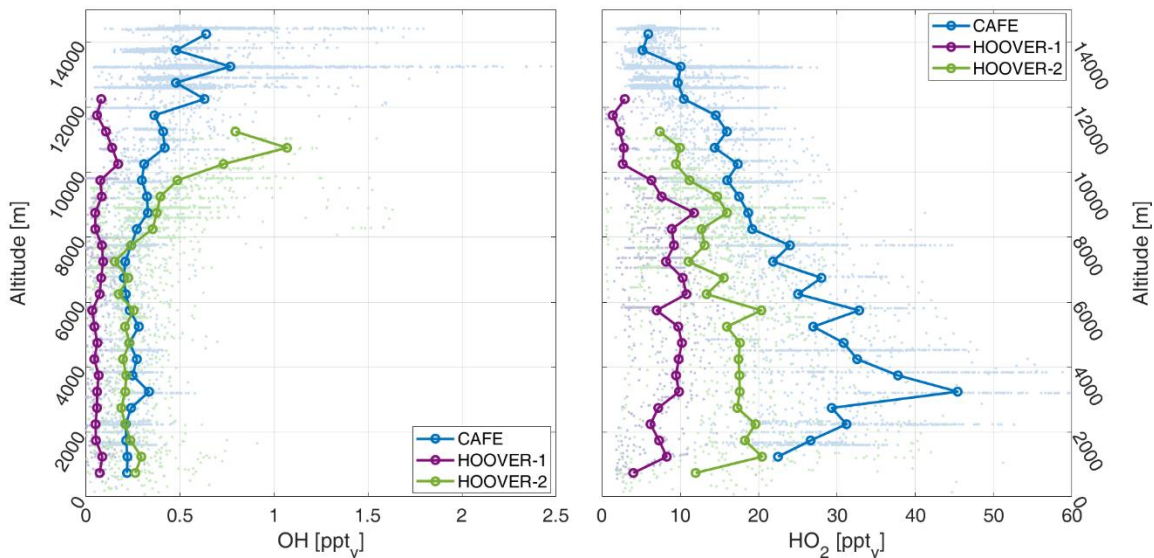


Abbildung 35. Vertikal Profile der aufgezeichneten Mischungsverhältnisse der OH- und HO₂-Radikale der HOOVER- und CAFE-Africa Kampagne, dargestellt gegenüber der Flughöhe. Die HOOVER-Daten entsprechen den in (Regelin 2011) dargestellten Daten. Die im Herbst 2006 durchgeführte Messkampagne ist HOOVER-1 und HOOVER-2 ist die Sommer Kampagne 2007.

Beim Vergleichen der HOOVER-Daten miteinander (Herbst und Sommer) fällt der Unterschied der absoluten Mischungsverhältnisse auf. Im Herbst lag der Strahlungsantrieb um einen Faktor 3 niedriger, wodurch sich diese teilweise erklären lassen (Regelin 2011). Zudem sind auch Mischungsverhältnisse von H₂O₂ als der sekundären HO_x Quellen wie Peroxide im Sommer höher (Lee et al. 2000, und darin enthaltene Quellen). Für die OH-Profile zeigt sich ein weiterer Unterschied: Im Sommer-Datensatz ist oberhalb von 10 km eine starke Erhöhung in OH zu beobachten: Die Mischungsverhältnisse steigen von 0.24(±0.16) ppt_v (0–4 km) auf 0.80(±0.21) ppt_v (10–12 km), mit einem Maximum 1.07(±0.09) ppt_v zwischen 10.5–11 km. Während im Herbst ein geringer Anstieg von 0.07(±0.07) ppt_v auf 0.10(±0.05) ppt_v vorliegt. Ursache für den Anstieg im OH-Profil zwischen 10–12 km liegt in der Einmischung von frischem NO durch Konvektion (Regelin 2011). Diese fördert die Rezyklierung von HO₂ nach OH, wodurch es zum Anstieg in dem OH-Sommerprofil kommt. Eine entsprechende OH-„Ausbeulung“ in der oberen Troposphäre ist daher ein Hinweis auf frische Konvektion. Die HOOVER-HO₂-Profile zeigen für Herbst und Sommer ähnliche Verläufe, unterscheiden sich jedoch in den absoluten Werten. Die HO₂-MXR liegen zwischen (0–4 km) bei 7.67(±4.39) ppt_v,

und $17.32(\pm 10.36)$ ppt_v und fallen im Bereich 10–12 km auf $2.09(\pm 1.15)$ ppt_v und $9.03(\pm 3.09)$ ppt_v. Die vermutete Ursache für die Unterschiede liegt in der für Sommer erhöhten HO_x-Primärproduktion.

Bevor HOOVER und CAFE-Africa-Profile verglichen werden, sei darauf hingewiesen, dass sich die Höhe in der die Effekte des konvektiven Ausflusses zeigen in unterschiedlichen Flughöhen liegen. Die CAFE-Messungen wurden in der Tropenregion 5° S–20° N durchgeführt, die HOOVER-Daten hingegen in den nördlichen mittleren Breiten 40° N–67° N, wodurch ein Unterschied im Strahlungsantrieb für beide Kampagnen vorliegt. Während HOOVER liegt zudem keine Beeinflussung durch Biomass-Burning vor.

Der Ausschlag in den OH-Mischungsverhältnissen, der konvektiven Transport andeutet, ist auch in den OH-MXR von CAFE-Africa vorhanden, liegt für CAFE mit $0.76(\pm 0.44)$ ppt_v, jedoch niedriger als bei HOOVER mit $1.07(\pm 0.09)$ ppt_v, was ein Widerspruch zu global modellierten HO_x-Daten in der Grenzschicht scheint (Lelieveld et al. 2002). Die OH-Erhöhung wird neben der geänderten Spurengaszusammensetzung auch durch den Abstand zum gemessenen konvektiven Element beeinflusst. Zudem, wie in der Einleitung dargestellt, sind konvektive Effekte über Landmassen stärker. Für den CAFE-Datensatz liegen maritim und kontinental beeinflusste Luftmassen vor. In den maritimen Regionen liegen die NO-MXR niedriger als über Land, da weniger LNO_x über dem Meer gebildet wird. Auch anthropogene NO_x-Emissionen sollten über dem Meer durch geringere Quellen niedriger sein. Somit kommt es bei der Mittelung aller CAFE-Daten dazu, dass kontinentale Luftmassen mit viel NO_x durch maritime Luftmassen mit geringem NO_x verdünnt werden und dadurch der Ausschlag weniger deutlich ausgeprägt ist. Ausschläge einzelner Messpunkte hingegen zu hohen OH-MXR liegen für CAFE bei 2–2.5 ppt_v und damit deutlich über denen von HOOVER von maximal 1.5 ppt_v. Die während HOOVER aufgenommenen Daten sind zudem ohne Inlet-vor-Injektor gemessen worden (HORUS-Learjet-Variante, siehe Martinez et al. 2010), weshalb die Daten vermutlich noch eine künstliche OH-Interferenz enthalten. Das von chemischer Interferenz befreite Signal für HOOVER müsste somit niedriger liegen. Für CAFE liegt diese Interferenz bei 15–20%.

Die HO₂-Profile von CAFE-Africa und HOOVER-Sommer zeigen ähnlichen Trends. Alle zeigen einen initialen Anstieg in den Mischungsverhältnissen mit steigender Höhe. Dieser entsteht, da Verlustprozesse durch Deposition (Grenzschicht) mit steigender Flughöhe abnehmen. Die während CAFE aufgezeichneten Mischungsverhältnisse liegen über denen von HOOVER, was Effekt der höheren HO_x-Primärproduktion im tropischen Bereich sein könnte. Auch durch globale Simulation numerisch berechnete OH-Daten zeigen eine Erhöhung im tropischen Bereich (Lelieveld et al. 2002).

Auch wenn regionale Unterschiede zwischen beiden Kampagnen vorliegen, zeigen die Daten bezüglich der untersuchten Phänomene Ähnlichkeiten. Bei schwacher Konvektion (HOOVER-Herbst) ähnelt die vertikale Darstellung der OH-MXR einer vertikalen Linie, es liegt keine ausgeprägte Erhöhung von OH vor. Kommt es zu Konvektion ist eine Erhöhung der NO-MXR in der OT zu beobachten, wodurch auch die OH-MXR erhöht sind (HOOVER-Sommer). Indirekt zeigt sich zudem aus den Messdaten, dass dieser Effekt über dem Meer schwächer als über Land ist. Aufgrund der stärkeren Sonneneinstrahlung ist dieser Effekt für die kontinental-afrikanische Landmasse stärker als für die europäische.

5.1.2 Vergleich CAFE-Africa und OMO-Asia

Die ‚Oxidant Mechanism Observations over Asia‘-Kampagne (OMO-Asia) untersuchte im Juli bis August 2015 das System des asiatischen Monsun Antizyklons (AMA). Das AMA-System, wird immer wieder mit frischer Konvektion gespeist und zeigt eine erhöhte Oxidation verglichen mit Luftmassen gleicher Höhe außerhalb des AMA (Lelieveld et al. 2018). Für Beschreibung der Kampagne, sowie der instrumentalen Unterschiede von HORUS während OMO sei auf Marno (2021) verwiesen. Die OMO- und CAFE-Datensätze sind zusammen in Abbildung 36 dargestellt.

Da in beiden Kampagnen dieselbe Messgerät-Konfiguration HORUS-HALO verwendet wurde, bietet diese eine Vergleichsgrundlage für die Datensätze. Beide Kampagnen enthalten hauptsächlich über dem Meer aufgezeichnete Luftmassen. In diese werden aus dem kontinentalen Bereich stammende Luftmassen durch Konvektion eingemischt, wodurch sich die Spurengaszusammensetzung in der oberen freien Troposphäre ändert. Für beide Kampagnen sollte somit eine hohe Anzahl an VOC, NO_x , sowie HO_x -Vorläufern in die OT eingebracht werden.

Die gemessenen OH-MXR liegen für OMO zunächst konstant und zeigen keinen signifikanten Anstieg mit der Flughöhe. Für Flughöhen bis 8 km liegen die OH-MXR um $0.26(\pm 0.12)$ ppt_v und liegen, verglichen mit den CAFE-Daten, leicht erhöht. Für den Höhenbereich von 7-9 km, liegen die Mittelwerte der Daten für beide Kampagnen aufeinander.

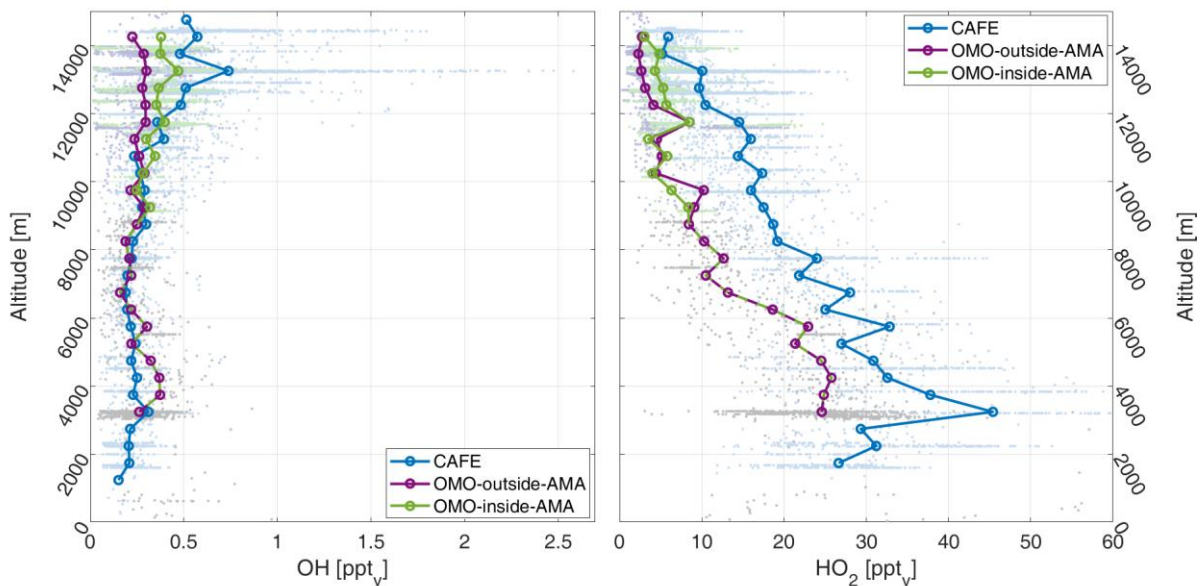


Abbildung 36. Vertikale HO_x -Profile für CAFE-Africa und OMO-Asia, die links dargestellten OH-Profile zeigen Unterschiede, wenn die Luftmassen bezüglich AMA Einfluss gefiltert werden, wobei die charakteristische OH-Erhöhung bei Konvektion nur für Luftmassen innerhalb des AMA zu sehen ist. Die dargestellten HO_2 -Daten liegen für Daten innerhalb des AMA erhöht, verglichen mit Messdaten außerhalb des AMA. Verglichen mit den CAFE-Daten sind diese deutlich niedriger.

Als Unterscheidungskriterium für durch AMA beeinflusste Luftmassen und Luftmassen die keinen Einfluss durch den AMA zeigen wird ab Flughöhe über 9 km der in Marno (2021) eingesetzte Grenzwert von $\text{CH}_4 = 1879.8$ ppb_v verwendet. Die bei CAFE und HOOPER beobachtete Erhöhung der OH-MXR in der OT ist bei Betrachtung des gesamten OMO-Datensatzes nicht ausgeprägt. In dem dargestellten separierten Datensatz (innerhalb und

außerhalb von AMA) hingegen ist ein deutlicher Unterschied zu sehen. Für die Daten innerhalb des AMA kommt es zur charakteristischen durch Konvektion verursachten Erhöhung in den OH-MXR, die für CAFE und HOOVER bereits beobachtet wurde. So beträgt das OH-Mischungsverhältnis von 9-15 km innerhalb AMA $0.37(\pm 0.14)$ ppt_v und außerhalb $0.29(\pm 0.14)$ ppt_v, und entspricht einer Erhöhung von ~30 %. Für den durch Konvektion geprägten Bereich (13.0-13.5 km) liegen diese innerhalb $0.47(\pm 0.19)$ ppt_v und $0.30(\pm 0.16)$ ppt_v (55 % Erhöhung). Luftmassen außerhalb des AMA zeigen keinen verifizierbaren Einfluss durch Konvektion auf OH. Somit ist sowohl für OMO als auch CAFE gezeigt, dass es zu konvektiven Transport kam. Die Erhöhung für OH ist für den CAFE-Datensatz deutlicher ausgeprägt, als dies für OMO der Fall ist. Ein Vergleich der $jO(^1D)$ -Frequenz (alle Punkte $> 2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) zeigt, dass diese für CAFE um 9 % höher liegen. Und somit für den Unterschied nicht in Frage kommen ($j_{CAFE,med.} = 5.71(\pm 1.84) \cdot 10^{-5} s^{-1}$, $j_{OMO,med.} = 5,24(\pm 1.36) \cdot 10^{-5} s^{-1}$).

Ein Vergleich der HO₂-MXR zwischen den Kampagnen zeigt für CAFE höhere HO₂-MXR über den gesamten Höhenbereich (Abbildung 36). Der Unterschied liegt in 6 km für OMO bei $20.8(\pm 7.4)$ ppt_v und für CAFE bei $31.7(\pm 6.8)$ ppt_v, und somit um 50 % erhöht. Mit der Höhe sinken in beiden Kampagnen die gemessenen HO₂-Mischungsverhältnisse. In den HO₂-Mischungsverhältnissen ist zudem auch ein deutlicher Unterschied im Bereich von 12-15 km zu erkennen hier betragen die MXR $2.87(\pm 1.26)$ ppt_v bzw. $5.07(\pm 2.06)$ ppt_v also um 76 % erhöht. Jedoch weit unter den CAFE-Daten $8.51(\pm 4.43)$ ppt_v.

Der Vergleich der Kampagnen zeigt erneut die Erhöhung der OH-MXR bei Einmischung frischer Luftmassen. Die gefundenen Unterschiede beider Datensätze ergeben sich durch Unterschiede in der Photolyserate, dem Einfluss von BB auf den CAFE-Datensatz, sowie der Tatsache ergeben, dass die Messdaten innerhalb des AMA nur durch Konvektion gespeist werden und der Einfluss frischer Konvektion meist mehrere Tage zurückliegt (Marno 2021).

Die für CAFE-Africa aufgezeichneten HO_x-Daten zeigen bessere Übereinstimmung mit den während ATOM aufgezeichneten vertikalen Profilen (Brune et al. 2020). Beide Datensätze wurden in der tropischen Region (20° S-20° N) zu vergleichbaren Jahreszeiten aufgenommen. Die ATOM-Daten sind im Anhang (Abbildung A-33) dargestellt. Wobei auch hier die CAFE-Daten über den aufgezeichneten HO₂-MXR liegen.

5.1.3 Vergleich CAFE-Africa und EMAC-Modell

Eines der Ziele zur Durchführung von Messkampagnen liegt in der Überprüfung und Verbesserung vorhandener Theorien, um die Modelle und die Voraussagen für die Zukunft zu verbessern. Daher werden Messkampagnen dort durchgeführt, wo meteorologische Bedingungen oder chemische Prozesse nicht genau verstanden oder unklar sind. Die Modelle werden unter Annahmen der vorliegenden meteorologischen Bedingungen und chemischen Zusammensetzung initialisiert. Durch Vergleich mit aufgezeichneten Messdaten lassen sich Schwachstellen in Theorie und/oder Modell-Initialisierung aufdecken und zukünftige numerische Vorhersagen verbessern.

Für den Zeitraum August-September 2018 wurde die Zusammensetzung der atmosphärischen Spurengase durch das numerische 3D-Zirkulationsmodell EMAC berechnet, das für chemische und klimatologische Simulationen verwendet wird. Das Grundgerüst ist dabei

Version 5.3.02 des ECHAM5 Zirkulationsmodell (Roeckner et al. 2006), das in der Auflösung T63L47MA verwendet wird. So ergibt sich eine räumliche Auflösung von $1.8^\circ \times 1.8^\circ$ und 47 verschiedenen vertikalen Schichten. Die temporale Auflösung beträgt 6 Minuten. Für die hier dargestellten Daten wurde Version 2.52 von MESSy (Jöckel et al. 2010) genutzt, das die einzelnen Submodelle miteinander verknüpft. Die geladenen Submodule dienen zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse in der Troposphäre und mittlerer Atmosphäre, sowie der Kopplung von Atmosphäre mit Landmassen, dem Meer und menschlichem Einfluss (Jöckel et al. 2010). Das Modell nutzt ECMWF ERA-Interim-Daten als Input für die Meteorologie (Dee et al. 2011). Der verwendete chemische Mechanismus ist der Mainz-Organic-Mechanism (MOM, (Sander et al. 2019)), Photolyseraten werden über das Submodul JVAL-14 (Sander et al. 2014) berechnet. Die berechneten Datenpunkte wurden mittels des s4d Submodel-Ansatzes auf die Flugroute interpoliert (Jöckel et al. 2010). Neben den HO_x -Daten werden auch die Messdaten von NO , O_3 , $j(\text{O}^1\text{D})$ und H_2O mit den EMAC-Daten verglichen. Diese beeinflussen Produktionsrate und damit die von EMAC berechneten HO_x -Menge. Die gefundenen Abweichungen und ihre Auswirkungen auf HO_x werden in diesem Abschnitt beschrieben. Die Parameter NO , O_3 , $j(\text{O}^1\text{D})$ und H_2O sind zudem im Anhang Abschnitt D zusammen mit den Messungen dargestellt.

Um Vergleichbarkeit der Simulations- und Messdaten zu gewährleisten, wurden die EMAC-Daten auf temporalen Bezug zu den von HORUS aufgezeichneten Daten gefiltert. Beträgt die zeitliche Differenz zwischen EMAC- und HORUS-Daten mehr als 5 Minuten, werden die modellierten Datenpunkt nicht mit einbezogen. Die entsprechenden Profile sind in Abbildung 37 dargestellt.

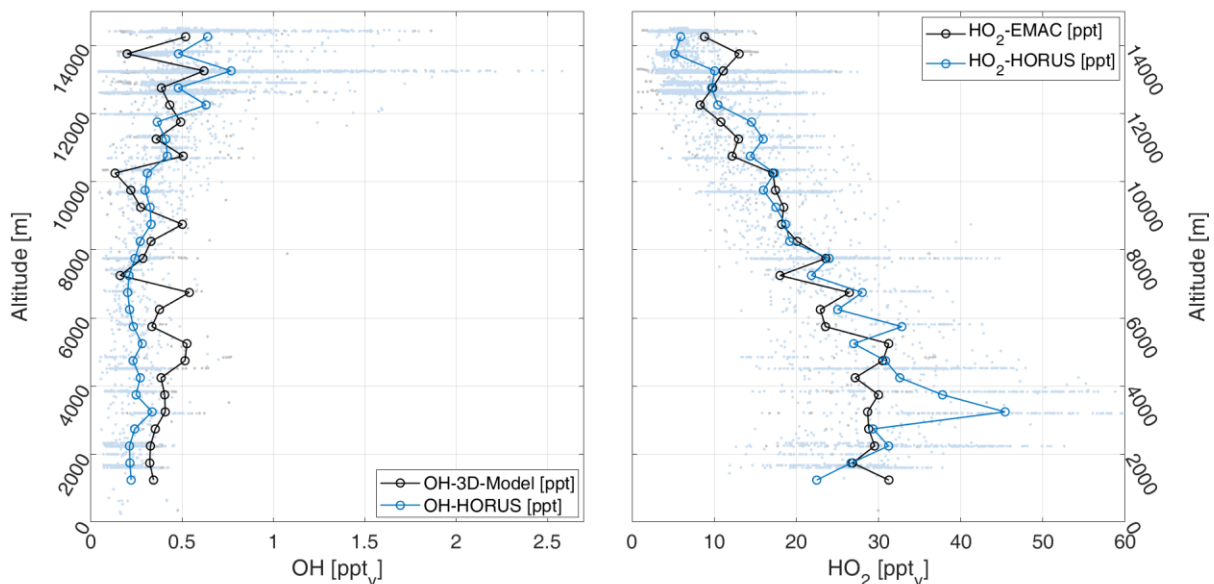


Abbildung 37. Vertikale Darstellung der HO_x -Daten in Abhängigkeit der Flughöhe für die numerisch berechneten EMAC-Daten und gemessenen HORUS-Daten. Beide Datensets wurden bezüglich $j(\text{O}^1\text{D}) > 2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ gefiltert. Die Flughöhe für EMAC wurde anhand des Zeitstempels der BAHAMAS-Daten interpoliert.

Modellierten und gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung über das gesamte dargestellte vertikale Daten-Profil, die in den vorigen Sektionen beschriebenen Datentrends

wie Erhöhung der OH-MXR im konvektiven Ausflussbereich und Abfall der HO₂-MXR werden durch EMAC reproduziert.

Ein Vergleich der OH-Profile bis 8 km zeigt, dass die modellierten Daten die gemessenen Daten um durchschnittlich 57 % überschätzt werden, von 8 bis 12 km beträgt der Unterschied 3 %, für die obere freie Troposphäre ergibt sich eine Unterschätzung der Daten von 28 %. Die größte Abweichung ist im Bereich von 7 km zu sehen, wobei anzumerken ist, dass für EMAC nur drei Datenpunkte vorliegen, die von Missionsflug 10 stammen, die bei 47° W aufgenommen sind, was die maximale westliche Flugposition entspricht und nicht weiter betrachtet wird.

Über 12 km kommt es zur Unterschätzung der modellierten HO_x-Menge (=OH+HO₂), wobei die gemessenen Daten-Trends für die verschiedenen Höhen-Bereiche durch das Modell trotz der Unterschätzung reproduziert werden. Durch EMAC falsch eingeschätztes NO kommt hier nicht als Ursache in Betracht. Zwar zeigen sich stärkere Unterschätzung für modellierte Daten über 13.5 km in der modellierten NO-Menge. Dieses würde jedoch nur das Gleichgewicht auf die OH-Seite verschieben. Mögliche Quelle der Unterschätzung könnte in unbekanntem VOC liegen, bei deren Oxidation es zur Aldehyd-Bildung kommt, und es bei deren Photolyse OH-Radikale gebildet werden (Abschnitt 1.4). Die gefundenen Abweichungen sind jedoch gering und sollen hier nicht weiter untersucht werden.

Für HO₂ zeigt sich zunächst eine gute Übereinstimmung, unterhalb 1.5 km liegt für EMAC nur ein Daten Punkt, wodurch die Abweichung nicht signifikant ist. Im Bereich von 3-4 km wurden frische BB-Luft aufgezeichnet, die durch das Modell nicht vorhergesagt wurde. Diese stammt von den Missionsflügen 12 und 13 (Einzeldarstellung siehe Anhang C.8+C.9). Anschließend liegen modellierte und gemessene Daten wieder nahe aneinander. Die Abweichungen der Mittelwerte liegt für Flughöhen bis 8 km bei -9 %, dieser Wert verringert sich bei Ausschluss der Abweichungen des Flug 12 und 13 (BB-Luft) auf -6.8 %. Für die Flughöhe zwischen 8 und 12 km liegt die Übereinstimmung bei -4.5 %. In der durch konvektiven Ausfluss beeinflussten Region liegen die Differenz bei +13.6 %.

Abschließend ist zu sagen, dass EMAC und HORUS gute Übereinstimmung zeigen und mit wenigen Ausnahmen innerhalb ihrer gemeinsamen Fehlertoleranzen liegen. Für OH ergibt sich eine Überschätzung der zu messenden Daten bis 9 km, anschließend werden die MXR unterschätzt. Diese zeigt sich auch in den Reaktionspartnern für OH, so liegt die NO-MXR 5.7 % unter den gemessenen, die jO(¹D)-Photolysefrequenz 5.2 % und Wassermenge 45 % unter den Messungen. Für die HO₂ Messung hingegen ist der Trend umgekehrt. Während zunächst eine Unterschätzung durch EMAC vorliegt, werden die HO₂-MXR anschließend überschätzt. Unterschiede für einzelne Messflüge sollten sich vor allem aus der natürlichen Gittergröße ergeben, die bewirkt das einzelne konvektive Elemente nicht korrekt vorhergesagt werden können.

5.2 HO_x-Messdaten in der Ausflussregion

Um den Einfluss von Konvektion auf HO_x weiter herauszuarbeiten, werden die aufgezeichneten Messdaten bezüglich der Flughöhe gefiltert. Als Schwellwert wird eine Flughöhe von 12 km gewählt, über der es zum in den vorigen Abschnitten gezeigten Anstieg der OH-MXR kommt. In diesem reduzierten Datensatz verbleiben 85 % der während CAFE-verwendbaren HORUS Daten. Diese Daten sind zusätzlich bezüglich vorliegender $jO(^1D)$ -Photolysefrequenz größer $2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ gefiltert. Die Datenpunkte werden anschließend zu Bereichen von 2° geografischer Breite und 2° geografischer Länge zusammengefasst, in denen die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse berechnet werden.

Beim Betrachten der auf dem 2D-Gitter dargestellten OH-Daten (Abbildung 38) ist zu erkennen, dass es zum Anstieg der OH-Mischungsverhältnis bei Annäherung und Überflug der kontinental-afrikanischen Landmassen kommt. Die höchsten Mischungsverhältnisse von OH wurden direkt über dem afrikanischen Kontinent aufgezeichnet. Dies ist auch der Bereich in dem die höchsten Photolysefrequenz aufgezeichnet wurden (Darstellung aller aufgezeichneten $jO(^1D)$ -Daten Anhang, Abbildung A-23).

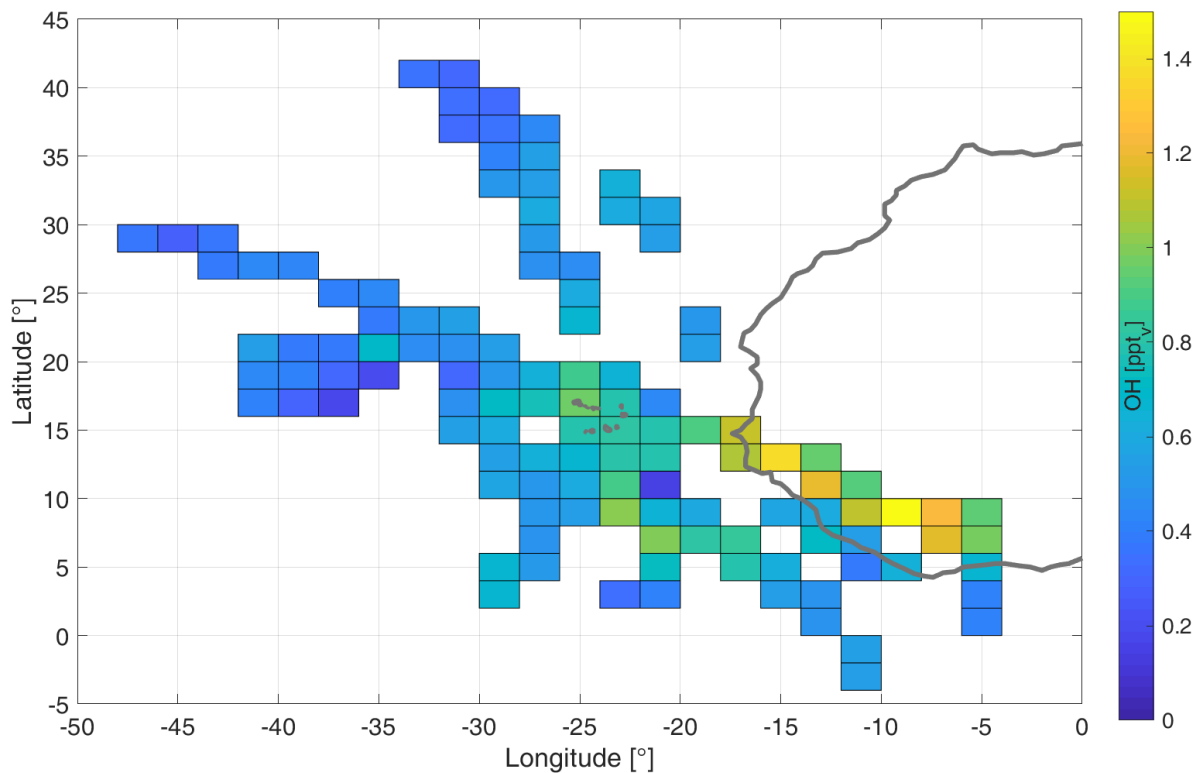


Abbildung 38. Gemittelte OH-Mischungsverhältnisse oberhalb 12 km für Bereiche von 2° Longitude und 2° Latitude während der CAFE-Africa Kampagne. Bei Annäherung an die afrikanische Landmasse ist ein Anstieg der OH-Mischungsverhältnisse zu sehen.

Das in Abbildung 39 dargestellte 2D HO₂-Mischungsverhältnis zeigt auch eine HO₂-Erhöhung bei Annäherung an den Kontinent. Die höchsten Mischungsverhältnisse sind für HO₂ (und auch OH) im Bereich von 10° W bis 5° W gemessen worden. Daneben liegen auch hohe HO₂-Mischungsverhältnisse im Bereich 42° W-36° W 16° N-22° N vor, diese wurden während dem Stormchasing Flug aufgezeichnet (Missionsflug 14, Anhang C.10). Dabei kam es dazu, dass maritime Grenzschichtluft mit niedriger NO-Konzentration, in die obere Troposphäre gebracht wurde (Nussbaumer et al. 2021, Tadic et al. 2021). Durch die geringere NO-Konzentration wird das Recycling von HO₂ nach OH abgeschwächt, wodurch es zum Anstieg der HO₂-Mischungsverhältnisse kommt.

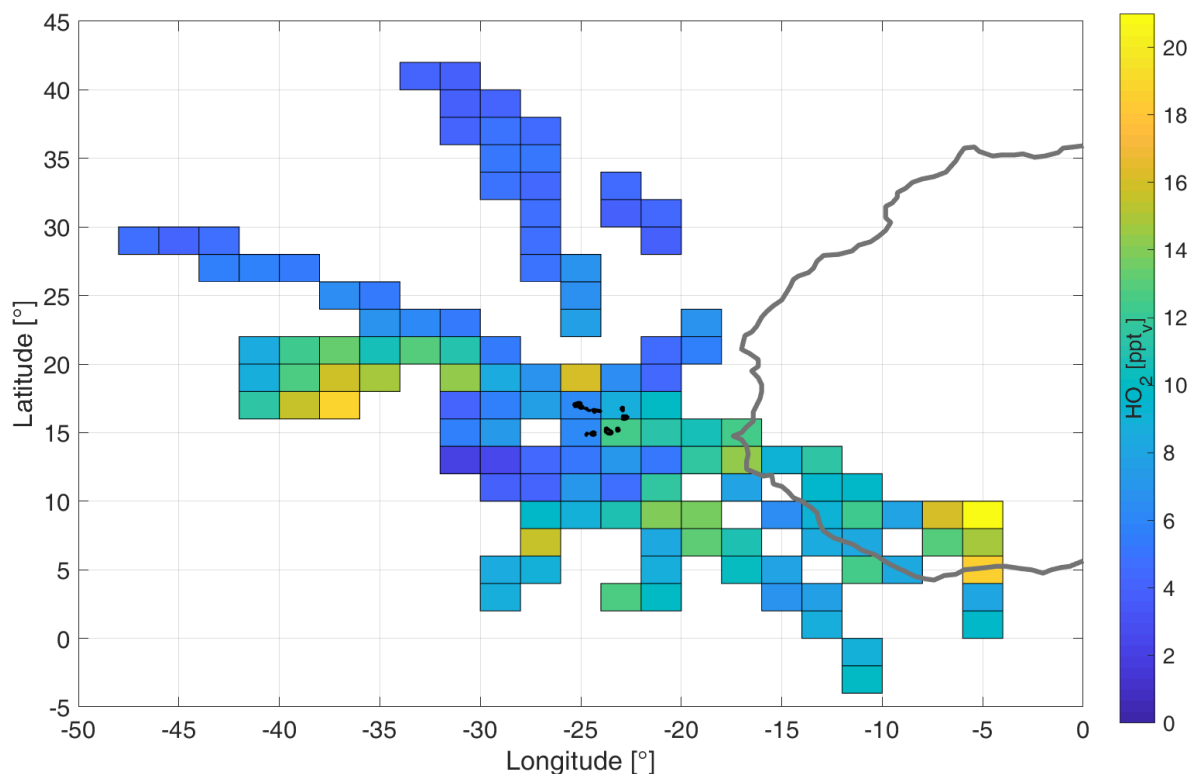


Abbildung 39. Gemittelte HO₂-Mischungsverhältnisse während CAFE-Africa oberhalb 12 km für Bereiche von 2° Longitude und Latitude. Bei Annäherung an die afrikanische Landmasse ist ein Anstieg der HO₂-Mischungsverhältnisse zu sehen. Ebenso kommt es zwischen 40° W und 36°W zum Anstieg der aufgezeichneten Mischungsverhältnisse.

Die Ursachen für die in den einzelnen Bereichen aufgezeichneten Mischungsverhältnisse sollen hier noch nicht untersucht werden. Vor weiterer Betrachtung sollen die OH-Quellen betrachtet werden. OH wird primär bei Reaktion von O(¹D) mit Wasser gebildet. Wichtigster Faktor zur Aufrechterhaltung des gebildeten primären OH ist die Rezyklierung durch NO+HO₂ (Lelieveld et al. 2002, (R24)). In der oberen Troposphäre ist der Pfad zur primären OH-Bildung aufgrund der niedrigen H₂O-Mischungsverhältnisse abgeschwächt (Vertikale Darstellung von H₂O im Anhang Abschnitt D, Abbildung A-24).

In der Literatur ist für OH-Messungen auf dem Hohenpeisenberg ein linearer Zusammenhang zwischen gemessener jO(¹D)-Frequenz und OH dargestellt (Rohrer and Berresheim 2006). Für die CAFE-Daten ist zudem wegen LNO_x ein stärkerer Einfluss von NO zu vermuten. Um zu untersuchen, welcher Faktor bestimmend für die OH-Mischungsverhältnisse während CAFE ist, wurden die gemessene OH-Mischungsverhältnisse (ohne Photolysefrequenz-Filter)

gegenüber der $jO(^1D)$ -Frequenz in Abbildung 40 aufgetragen. Die Punkte sind in Abhängigkeit der bei Messung vorliegenden NO-Mischungsverhältnisse eingefärbt. Zudem ist im Plot eine Mittellinie, sowie die $\pm 50\%$ Abweichenden Mittellinien eingezeichnet.

Aus der Darstellung sind zwei Effekte auf OH zu erkennen. Erstens sinkt mit der Photolysefrequenz auch die durchschnittliche aufgezeichnete OH-MXR. Zweitens ist zu sehen, dass die NO-Mischungsverhältnisse eine ebenso bedeutende Rolle spielen. Hohe Photolysefrequenz sind nicht gleichbedeutend mit hohen OH-MXR. So liegen auch OH-MXR über 0.5 ppt_v vor, selbst bei geringer Photolysefrequenz von $8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Umgekehrt bedeuten hohe Photolysefrequenz von $8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ nicht, dass hohe OH-MXR vorliegen. Höchste OH-Werte werden nur aufgezeichnet, wenn zeitgleich Photolysefrequenz und NO hoch sind (für Flughöhen in 12 km^+). Die OH-Rezyklierung durch NO kann als Multiplikation der primären Produktion verstanden werden und hält die OH-MXR aufrecht.

Daher wird auf eine Gewichtung der aufgezeichneten OH-Messwerte bezüglich vorliegender Photolyse-Rate verzichtet. Die Filterung der Messdaten für Photolysefrequenz $< 2 \cdot 10^{-5}$ bleibt trotzdem beibehalten, da neben OH auch das NO_x -Verhältnis von Sonneneinstrahlung (genauer der $j\text{-NO}_2$ -Photolysefrequenz) kontrolliert wird. Eine Gewichtung der Daten bezüglich der Photolysefrequenz würde zudem auch vorliegenden regionale Unterschiede zwischen dem Kontinent und über Meer aufgezeichneten Daten verfälschen. Außergewöhnlich hohe NO-Konzentration können zudem ein Hinweis auf frische Konvektion sein, bei der es zuvor zu sichtbarer elektrischer Entladung (sichtbar=Blitze, auch unsichtbar elektrische Entladung möglich) kam (Regelin 2011).

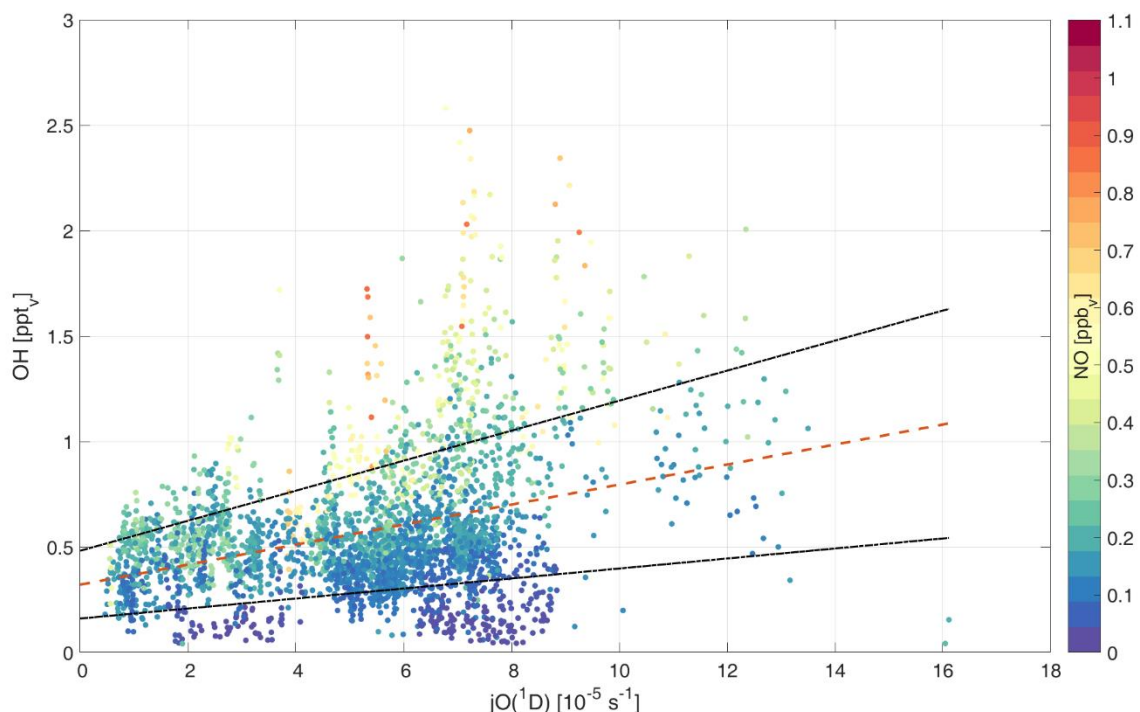


Abbildung 40. Gemessene OH-Mischungsverhältnisse dargestellt in Abhängigkeit der $jO(^1D)$ -Frequenz. Die Werte sind anhand der bei Messung vorliegenden NO-Mischungsverhältnisse eingefärbt.

5.3 HO_x-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre

Bisher zeigte sich qualitativ, dass es in der konvektiven Ausflusshöhe (12–15 km) im Bereich des afrikanischen Kontinents zu einer Erhöhung der aufgezeichneten HO_x-Mischungsverhältnissen kommt. Durch die vorangegangene Datenanalyse ist zu vermuten, dass diese Erhöhung durch Konvektion verursacht wird und diese im kontinentalen Bereich stärker als im maritimen Bereich ist. Um den Einfluss quantifizieren zu können werden die OH-Daten innerhalb eines Korridors um die ITCZ betrachtet, dessen Ausdehnung von 0°–20° N reicht. In diesem Korridor werden die Daten dargestellt und eine Ausgleichsgerade berechnet.

Die Darstellung zeigt eine Erhöhung der gemessenen OH-Mischungsverhältnisse bei Annäherung an den Kontinent, dagegen liegt für die HO₂-MXR (fast) keine Erhöhung bei Annäherung an den Kontinent vor.

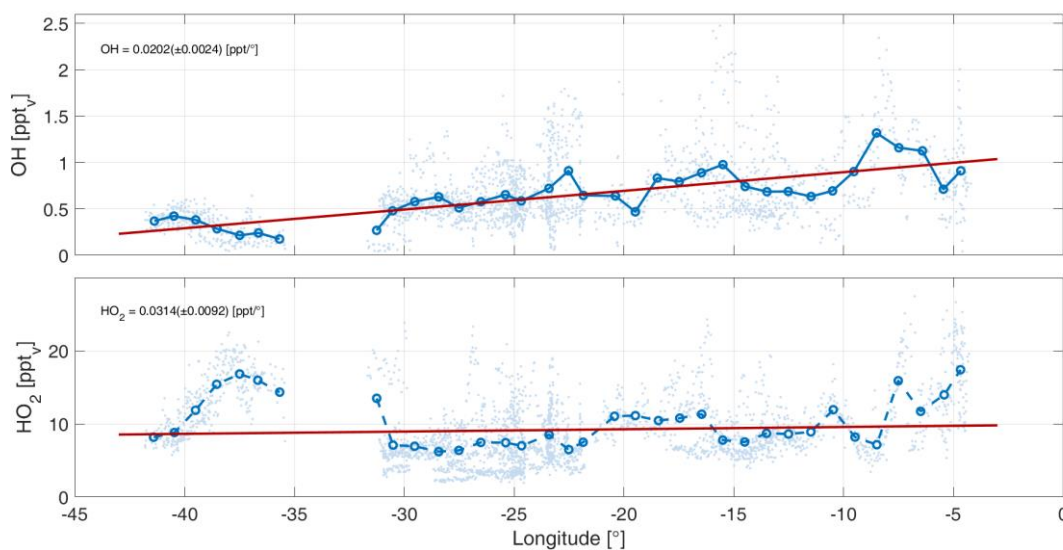


Abbildung 41. OH- und HO₂-Mischungsverhältnis aufgetragen gegenüber der longitudinalen Messposition im Bereich von 0°–20° N. (oben) Darstellung der OH-Mischungsverhältnisse. (unten) Darstellung der HO₂-Mischungsverhältnisse.

Die berechneten Geraden zeigen einen Anstieg von $0.020(\pm 0.002)$ ppt_v/°Longitude für OH und für HO₂ von $0.031(\pm 0.009)$ ppt_v/°Longitude bei Annäherung an den afrikanischen Kontinent. Der HO₂-Anstieg ist gering, wenn bedacht wird, dass die HO₂-MXR während CAFE-Africa um einen Faktor $25(\pm 37)$ höher liegen (Werte für 12–14 km). Die große Abweichung ergibt sich durch Variabilität beider Signale und den geänderten Spurengas Zusammensetzungen bei Einmischung von Luftmassen aus der Grenzschicht. Dieser geringe Anstieg für HO₂ wird durch die hohen aufgezeichneten HO₂-MXR während des Stormchasing-Flugs (MF 14) verursacht. Dieser Flug ist auch Ursache für die geringen OH-Mischungsverhältnisse zwischen 42° W – 30° W.

Daher wurden die Daten des Missionsflug 14 entfernt und die OH und HO₂-Mischungsverhältnisse sowie das HO_x-Verhältnis zwischen 32° W und 5° W erneut dargestellt. Die sich ergebenden Steigungen für OH ändern sich auf $0.015(\pm 0.001)$ ppt_v/°Longitude und für HO₂ auf $0.2681(\pm 0.0103)$ ppt_v/° Longitude. Der Anstieg in OH sieht geringer aus, hat aber verglichen mit den vorigen Werten geringere Variabilität. Der Anstieg in HO₂ erhöht sich um fast eine Größenordnung und zeigt auch den in der 2D-Darstellung gesehenen Anstieg (Abbildung 39).

Neben OH und HO₂ ist auch ein Anstieg im HO_x-Verhältnis (HO₂/OH) zu sehen. Diese Erhöhung kann Hinweis auf erhöhte Reaktivität sein. So kommt es bei Erhöhung der OH-Reaktionspartner wie z.B. CO dazu das OH zu HO₂-reagiert (R10+R11), die Folge ist ein Anstieg des HO_x-Verhältnisses. Erhöht sich die NO-Konzentration, so kommt es zur Rezyklierung von HO₂+NO zu OH (R24) und damit zu einem Absinken des HO_x-Verhältnisses.

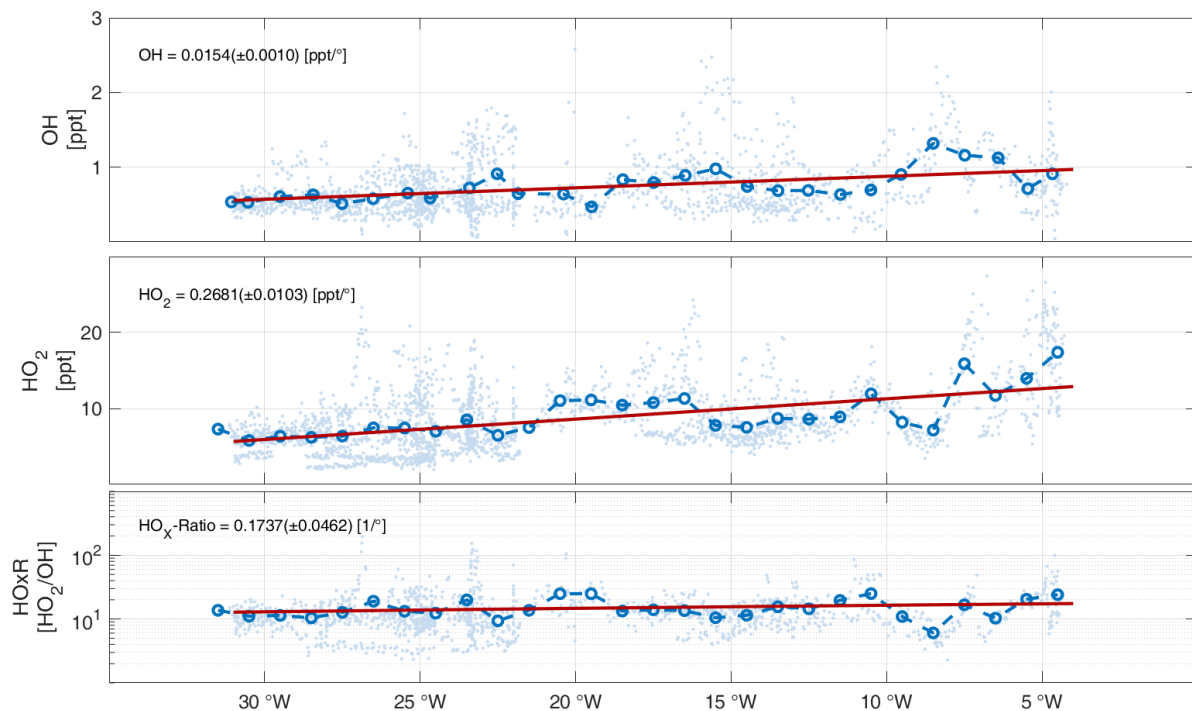


Abbildung 42. OH, HO₂ und HO_x-Verhältnis (ohne Missionsflug 14) dargestellt gegenüber der Longitudinalen Messposition. Für die Daten wird ein Anstieg in OH, HO₂ und im HO_x-Verhältnis bei Annäherung, bzw. über dem afrikanischen Kontinent beobachtet.

5.3.1 Vergleich der HO_x-Mischungsverhältnisse mit EMAC

Die im Korridor um die ITCZ von EMAC simulierten HO_x-Daten sind zum Vergleich mit den HORUS-Daten der OT gemeinsam in Abbildung 43 dargestellt. Die OH-Messungen liegen von der Tendenz über den OH-EMAC Daten, für HO₂ liegen diese darunter, wie schon zuvor beim Vergleich der Vertikalen dargestellten HO_x-Profile (Abbildung 37). Modell und Messdaten beschreiben auch in der longitudinalen Darstellung ähnliche Trends, wobei sich je nach betrachtetem Abschnitt größere Abweichungen ergeben.

Die Betrachtung der Daten wird bei 42°W begonnen. Für Daten des Missionsflug 14 (42°W–35°W) zeigt sich in den OH-EMAC Daten zunächst ein geringes Absinken der MXR gefolgt von anschließendem konstantem Verlauf. In diesem Bereich (42°W – 40°W) liegen die HORUS und EMAC-Daten innerhalb ihrer gemeinsamen Abweichungen OH-MXR 0.41(±0.08) ppt_v unter für die EMAC-Daten 0.44(±0.02) ppt_v. Im Folgenden werden die EMAC-Daten durch Verwendung eines Indizes angezeigt. Für HO₂ ergibt sich in diesem Bereich 8.64(±1.54) ppt_v und 8.06(±0.78) ppt_{v(EMAC)} unterschätzt. Anschließend (40°W–35°W) kommt es zu größeren Abweichungen. Für HO₂ liegen die Daten bei 14.75(±3.34) ppt_v und 9.78(±0.97) ppt_{v(EMAC)} unterschätzt, vereinzelt kommt es zu Unterschieden von über 5 ppt_v vor. Für OH liegen die Werte bei 0.37(±0.05) ppt_v und 0.29(±0.14) ppt_{v(EMAC)}. Für die Messungen liegen geringe NO-

MXR vor $34.34(\pm 30.77)$ ppt_v vor. EMAC hingegen berechnet eine höhere NO-Menge von $59.33(\pm 14.91)$ ppt_{v(EMAC)} (Darstellung Abbildung 44). Für die modellierten Daten folgt, dass mehr NO zur Verfügung steht und dadurch mehr HO₂ in OH rezykliert wird (R24). In den gemessenen Daten ist die Rezyklierung durch geringe NO-MXR unterdrückt, wodurch es hier zu den hohen gemessenen HO₂-MXR kommt.

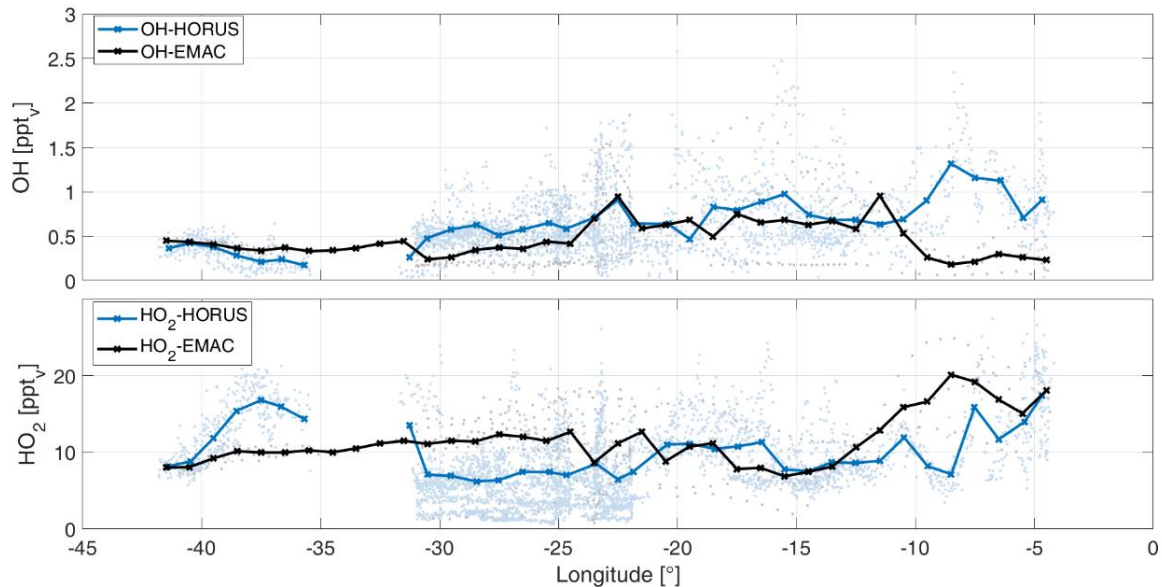


Abbildung 43. Vergleich der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse von HORUS und EMAC in der Ausflussregion (0° N - 20° N, 12-15 km) dargestellt gegenüber der longitudinalen Messposition.

In den modellierten HO_x-Daten zeigt sich anschließend ein geringer Anstieg, wenn die betrachtete Position nach Osten verschoben wird. Ab 32° W liegen erneut Messungen vor, die OH- und HO₂-Daten gehören hier noch zum Stormchasing Flug und liegen hier vergleichbar hoch (HO_{2(HORUS)}: $14.33(\pm 2.87)$ & $13.49(\pm 5.54)$ ppt_v). Ab 31° W folgend kommt es zum Anstieg der aufgezeichneten und berechneten OH-Mischungsverhältnisse, der sich bis ca. 12° W fortsetzt. Die HO₂-Daten zeigen hier (31°W-24°W) einen konstanten Verlauf um $5.88(\pm 3.78)$ ppt_v und liegen unter den modellierten $11.84(\pm 3.85)$ ppt_{v(EMAC)}. Der Trend bleibt bis zur Annäherung an Sal (23° W) erhalten, hier liegen modellierte und gemessene OH und HO₂ Daten aufeinander. Bei weiterer Annäherung an den Kontinent (23° W–18° W) kommt es zum Anstieg des gemessenen HO₂, die HO₂-EMAC Daten sinken hingegen ab. Einzelne Abweichungen ergeben sich vermutlich durch die nicht korrekte Diskretisierung des 3D-Modells, da durch die natürlich Boxgröße Messereignisse wie Aufzeichnung frischer Konvektion zu „kleinskalig“ sind und im Modell vereinfacht durch Parametrisierung dargestellt werden. Diese würden selbst bei Verringerung der Boxgröße nicht korrekt reproduziert werden, da die physikalischen und chemischen Prozesse nicht in ihrer atmosphärischen Komplexität im Modell dargestellt werden, und diese durch Vereinfachungen parametrisiert werden.

Zwischen 11° W–3° W ist in OH ein Anstieg der aufgezeichneten Mischungsverhältnisse zu sehen, während die simulierten hingegen absinken. Die Mittelwerte des Bereichs betragen für Messung $0.96(\pm 0.43)$ ppt_v und für die berechneten $0.29(\pm 0.20)$ ppt_{v(EMAC)}. Für HO₂ kommt es zum Anstieg beider Daten, wobei durch EMAC deutlich höhere Daten $17.42(\pm 4.42)$ ppt_{v(EMAC)} berechnet werden als für die Messung $12.97(\pm 5.42)$ ppt_v. Ursache für

die gefundenen Abweichung im kontinentalen Einfluss liegt vermutlich in der zur Messung abweichende Reproduktion von NO durch EMAC (Abbildung 44). Die Messungen liegen hier ($11^\circ \text{ W} - 3^\circ \text{ W}$) im Bereich $0.27(\pm 0.17) \text{ ppt}_v$, während die modellierten NO-MXR von $0.05(\pm 0.04) \text{ ppt}_{v(\text{EMAC})}$ um mehr als einen Faktor 5 abweichen.

Eine mögliche Ursache könnte in fehlerhafter oder unzureichender Parametrisierung von LNO_x liegen. Sowohl bei der Blitzhäufigkeit als auch bei der pro Blitzschlag produzierten NO-Menge kommt es zu großen Abweichungen in der Literatur (Galloway et al. 2004, Nault et al. 2017). Durch das fehlende NO wird die Rezyklierung von HO_2 zurück in OH für EMAC abgeschwächt. Auch für den Bereich von $42^\circ \text{ W} - 35^\circ \text{ W}$ lag eine Ursache der gefundenen Abweichungen der OH-EMAC Daten im berechneten NO. Hier kam es durch konvektiven Vertikaltransport (ohne Elektrifizierung) zur Einbringung NO-arter-mariner Grenzschicht Luft in die Obere Troposphäre (Abbildung 44). Dieser Transport der maritimen Grenzschicht Luft scheint durch EMAC nicht reproduziert worden zu sein, weshalb die berechnete NO-Menge über der gemessenen liegt. Für weitere Details zur Analyse der Luftmasse sei auf Nussbaumer et al. (2021) verwiesen. Der Vergleich zwischen Messung und numerischen EMAC-Daten, und die dabei gefundenen Abweichungen zeigen den starken Einfluss von LNO_x auf die HO_x -MXR in der OT. Ein detaillierter Vergleich soll hier nicht weiter vorgenommen werden. Dafür wäre insbesondere eine genaue Kenntnis über Verteilung biogener und anthropogener VOC nötig.

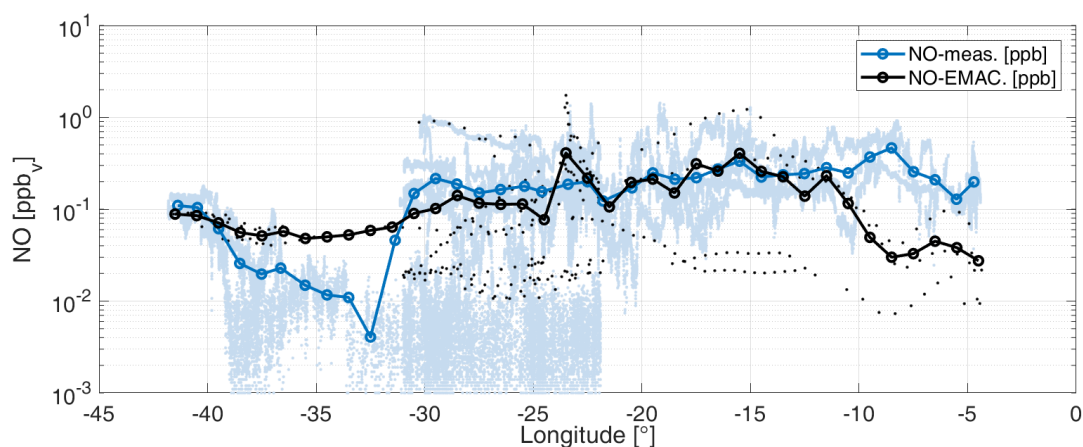


Abbildung 44. Vergleich der gemessenen und durch EMAC berechneten NO-Mischungsverhältnisse. Für die Daten der oberen Troposphäre (12–15 km, $0^\circ - 20^\circ \text{ N}$).

5.4 Effekte von Konvektion auf die Spurengaszusammensetzung

Die vertikale Betrachtung der durch HORUS aufgezeichneten OH-Daten (Abbildung 34) zeigte eine deutliche OH-Erhöhung im Bereich zwischen 12–15 km, in dieser Höhe wird auch mehr NO gemessen (Abbildung A-26). Der Effekt ist für den CAFE-Datensatz im Höhenbereich von 13.0–13.5 km am stärksten ausgeprägt. Dieses NO stammt teilweise aus der Grenzschicht, sowie aus konvektiven elektrifizierten Systemen (LNO_x). Der Effekt der eingebrachten Grenzschichtluft ist eine Erhöhung der OH-MXR. Diese wird durch Erhöhung von NO, und weiterer aus der Grenzschicht eingebrachten HO_x -Vorläufern verursacht (Regelin (2011), Huntrieser et al. (2011), Apel et al. (2012), Untersuchung für CAFE in Kapitel 6). Die aufgezeichneten HO_x -Daten wurden mit vorangegangenen Flugzeugmessungen verglichen, bei

denen konvektive Effekte beobachtet wurden. Vergleich mit HOOVER- (kontinental Europa) und OMO-Kampagne (über dem Ozean befindliche AMA-System) zeigte, dass konvektive Effekte für HOOVER stärker ausgeprägt waren.

Auch die Darstellung der konvektive potentielle Energie (CAPE - Abbildung 45) für die afrikanische Region zeigt, dass konvektive Effekte über Landmassen stärker sind. CAPE ist Indikator dafür, wenn es zu Konvektion kommt, wie stark diese ausfällt. Die Region in der CAPE erhöht liegt, zeigt zudem große Ähnlichkeit mit der in Abbildung 8 dargestellten Blitzhäufigkeit, wodurch mit stärkerem Einfluss von Konvektion auf OH im kontinentalen Bereich zu rechnen ist.

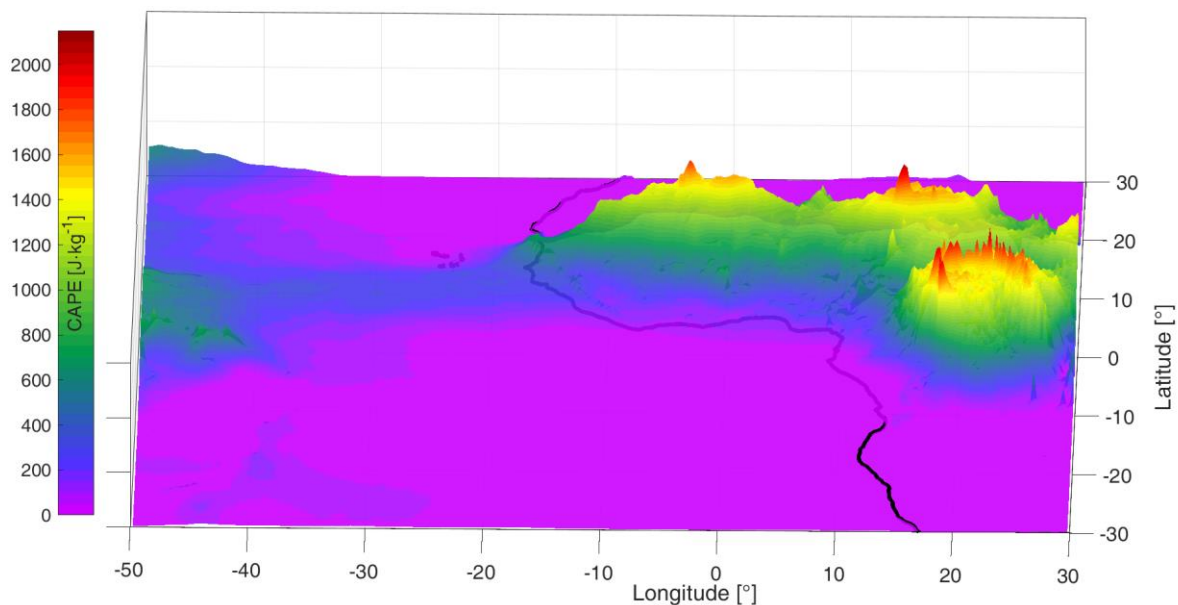


Abbildung 45. Darstellung der konvektiven potentiellen Energie für die afrikanische Region für den August 2018 aus dem ERA5-reanalyse Daten (Hersbach et al. 2020). CAPE dient als Indikator, wenn es zu Konvektion kommt wie stark diese ausfällt.

Die Erhöhung in den OH-Mischungsverhältnissen (vertikale Darstellung, Abbildung 35), ist in den HOOVER-Sommer Kampagne deutlich zu sehen. Im Herbst bei schwächerem Strahlungsantrieb ist diese nicht zu beobachten. Dies zeigt indirekt, dass stärkerer Strahlungsantrieb zu mehr Konvektion führt, es dabei zu Elektrifizierung kommen kann und dadurch frische NO_x -Emissionen in die OT gelangen. Gleichzeitig werden dabei weitere in der planetaren Grenzschicht vorliegende HO_x -Vorläufersubstanzen, wie H_2O_2 , in die OT transportiert, die HO_x zusätzlich erhöhen. Der Mittelwert der vertikal dargestellten OH-MXR liegen für CAFE bei $0.76(\pm 0.44)$ ppt_v und somit geringer als bei HOOVER $1.07(\pm 0.05)$ ppt_v. Wobei unklar ist, ob die konvektiven Effekt beider Kampagnen in ähnlichen Abständen gemessen werden. Nahe an konvektiven Elementen kann es zu extremen OH-Messwerten kommen, wie dies Messungen im direkten konvektiven Ausfluss von >100 ppt_v zeigen (Brune et al. 2021). Eine weitere mögliche Ursache für die höheren Werte während HOOVER, verglichen mit CAFE-Africa, liegt in den Zusammensetzungen der Luftmassen. Für den gesamten CAFE-Africa Datensatz liegen Messperioden mit kontinentaler Luft (starke Konvektion) und maritime Luft (schwache Konvektion) vor. Die starken konvektiven Effekte werden daher in Darstellung des Gesamten Datensatz durch Mittelung abgeschwächt.

Vergleich der OMO-Daten innerhalb und außerhalb des AMA zeigt im Einfluss des AMA eine OH- und HO₂-Erhöhung, bei Vergleich mit Luftmassen außerhalb des Einfluss des AMA. Der AMA stellt ein gealtertes Luftsystem dar, dass immer wieder durch frische Konvektion gespeist wird. Dadurch sind die konvektiven Effekte älter und verglichen mit den CAFE-Africa Daten weniger stark ausgeprägt.

Um den Einfluss von Konvektion auf die OT weiter zu charakterisieren wurden die Daten der Ausflussregion (12–15 km) gegenüber ihrer geografischen Messposition dargestellt. Sowohl OH als auch HO₂ zeigen eine Erhöhung bei Annäherung an den Kontinent. Es wurde der Einfluss von gemessener jO(¹D)-Frequenz und NO auf die OH-MXR der Ausflussregion überprüft. Der Vergleich ergab eine starke NO-Abhängigkeit der OH-MXR, die einen größeren Einfluss als die primäre Produktion hat. Für die Daten wird trotz dieses Zusammenhangs ein Photolysefrequenz Filter verwendet ($jO(^1D) > 2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$), um sicherzustellen, dass die Daten vergleichbar sind und sich im photostationären Zustand befinden. Auch das Verhältnis von NO₂ zu NO wird von der Sonneneinstrahlung (genauer j-NO₂) kontrolliert.

Die OH und HO₂-Daten wurden gegenüber der longitudinalen Messposition dargestellt, dabei zeigt sich eine Erhöhung in OH und in HO₂ bei Annäherung an den Kontinent. Zudem stieg das HO₂ zu OH-Verhältnis über dem Kontinent an. Wenn beachtet wird, dass sich bei Annäherung an den Kontinent auch NO erhöht, was das HO_x-Gleichgewicht zu geringeren Werten verschieben würde, deutet dies auf eine höhere Reaktivität. In der kontinentalen Luftmasse ist, wegen der Lage der afrikanischen Regenwälder, mit höherem Anteil biogener VOC-Emissionen zu rechnen als in der maritimen Luftmasse (Sindelarova et al. 2014). Auch die in Einleitung und Kampagnenbeschreibung aufgeführten Emissionen durch Biomass-Burning werden durch Konvektion in die OT transportiert (Eck et al. 2003, Roberts et al. 2009, Commane et al. 2010). Diese sind neben den BB-Emissionen (CO, BC) mit weiteren HO_x-Vorläufern angereichert (Bechara et al. 2010).

Abschließend wurden von HORUS gemessene und durch EMAC berechnete Daten in einem Analysebereich (12–15 km, 0°–20° N) in Abhängigkeit des Längengrads betrachtet. Die Abweichungen in OH fallen dabei mit Abweichungen in den EMAC-NO Daten zusammen und lassen sich durch diese erklären. EMAC reproduziert die für CAFE-Africa aufgezeichneten vertikalen Datentrends wieder (vgl. Abbildung 37). Die in über 12 km berechneten OH Werte liegen ca. 30% unter den gemessenen, während die berechneten HO₂-Werte die Messung um ungefähr 24 % unterschätzen. Zusammenfassend zeigt sich gute Übereinstimmung zwischen den durch das Chemie-Klima Modell EMAC berechneten Werten und den gemessenen Daten.

6 HO_x-Produktions- und Verlustprozesse in der oberen Troposphäre

Neben Kenntnis der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse ist eine Kenntnis der vorliegenden Quellen und Senken nötig, um das durch OH hervorgerufene Oxidationspotential verstehen zu können. Dieses Kapitel charakterisiert die OH-Produktions- und OH-Verlustprozesse. Anhand der bestimmten Produktions- und Verlustraten werden die während CAFE-Africa aufgezeichneten Luftmassen in maritimen und kontinentalen Einfluss unterteilt. Anschließend werden die HO₂-Budgets in beiden Bereichen betrachtet. Mit dem Kriterium der unterschiedlichen Luftmassen werden die HO_x-Mischungsverhältnisse mit maritimen und kontinentalen Einfluss getrennt dargestellt, wobei erneut deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Der letzte Abschnitt des Kapitels untersucht konvektive Effekte anhand der bestimmten OH-Reaktivität.

6.1 OH-Produktionsprozesse

Die Welt befindet sich in einem Veränderungsprozess durch Änderungen in der Landnutzung und dem Klimawandel kommt es dazu, dass sich die Spurengaszusammensetzung und die Temperatur ändert. Um die Auswirkungen dieser Änderungen auf die Selbstreinigung der Atmosphäre beurteilen zu können, müssen gegenseitige Abhängigkeiten atmosphärischer Spurengase verstanden werden. Um das durch OH hervorgerufene Oxidationspotential charakterisieren und verstehen zu können ist neben Kenntnis der OH-MXR die Kenntnis der Produktions- und Verlustraten nötig, diese werden auch als OH-Budget bezeichnet. Da während CAFE-Africa nicht alle OH-Reaktionspartner gemessen wurden, müssen unbekannte Reaktionspartner und ihr Einfluss abgeschätzt. Die während CAFE-Africa anhand von Messungen bekannte OH-Produktionsrate (vgl. Kapitel 1.4) ergibt sich über:

$$PR_{OH} = j_{O^1D}[O_3]\varphi_{O^1D} \cdot 2 + j_{2101}[H_2O_2] \cdot 2 + j_{ROOH}[ROOH] + k_{2107}[O_3][HO_2] + k_{3201}[NO][HO_2] \quad \text{Gl. 27}$$

Die Bezeichnung der Photolyse- und Reaktionsraten folgt, falls nicht anders spezifiziert, den im Box-Model CAABA/MECCA verwendeten Indizes (Auflistung im Anhang F, Seite 140) und stammen aus Sander et al. (2019). Der Anteil von primär gebildetem OH durch die Photolyse von Ozon wird über das Verzweigungsverhältnis φ_{O^1D} berechnet.

$$\varphi_{O^1D} = \frac{k_{2111}[H_2O]}{k_{3101}[N_2] + k_{1000}[O_2] + k_{2111}[H_2O]}$$

Bezüglich der Zusammensetzung der Summe der organischen Peroxide (ROOH) liegen keine Informationen vor. Zur Analyse wird der Ansatz verwendet, dass die Summe der organischen Peroxide Methyl-Hydroperoxid (MHP) entspricht, wobei dies nur eine Abschätzung ist (Klippel et al. 2011). Der Einfluss durch Photolyse auf die gesamt OH-Produktionsrate liegt, wie später gezeigt bei weniger als 2 % (Tabelle 4). Da alle organischen Peroxide bei ihrer Photolyse OH-Radikale bilden (vgl. (R3), Einleitung Abschnitt 1.4.1) und der Einfluss durch Photolyse gering ist, fällt ein Fehler aus dieser Abschätzung bei der Betrachtung der Gesamt OH-Produktionsrate gering aus. Die CH₃OOH-Photolysefrequenz wird als j_{ROOH} bezeichnet und für die Summe der gemessenen organischen Peroxide verwendet. Eine weitere, möglicherweise

wichtige Quelle für OH liegt in der Photolyse von HONO. Da keine Messungen vorliegen, kann HONO nur aus dem photostationären Zustand (PSS) abgeschätzt werden. Dies bedeutet aber, dass die HONO-Bildung aus NO und OH genauso groß wie der Zerfall in NO und OH ist. In Bezug auf OH und NO liegt somit kein Beitrag vor, weshalb HONO in beiden Budgets nicht betrachtet wird.

Weitere, aufgrund fehlender Messungen nicht charakterisierbare Reaktionen, die zur OH-Produktion führen, sind u.a. die Ozonolyse von Alkenen. Der häufigste vorkommende ungesättigte Kohlenwasserstoff ist Ethen (Herbin et al. 2009). Messungen von (Herbin et al. 2009) zeigen, dass sich für die CAFE-Region (geografische Breite = 10° N) in Höhe von 8 km ein Wert von 30 ppt_v ergibt (oberes Maximum). Für den Höhen-Bereich von 8–14 km soll die Produktion in 2 km Abstufungen abgeschätzt werden. Dazu wird die Reaktionsrate aus CAABA/MECCA verwendet, die $k_{C_2H_4} = 9.1 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(-2580/T)$ beträgt. Zur Berechnung der Produktionsrate werden die Mittelwerte aus der vertikalen Darstellung der Temperatur und Ozon-Mischungsverhältnisse der CAFE-Kampagne verwendet (Darstellung Anhang, D). Die Messdaten wurden zunächst von stratosphärischem Einfluss befreit. Damit ist gemeint, dass Messzeitpunkte bei denen aufgezeichnete O₃-Mischungsverhältnisse über 100 ppb_v liegen, aus dem Datensatz entfernt wurden (Prather et al. 2011). Stratosphärischer Einfluss dieses Kriteriums lag für die Missionsflüge 06 und 10 vor (Anhang Abschnitt C). Die zur Berechnung in den verschiedenen Höhen verwendeten Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Während die OH-PR in 8 km noch bei $4.9 \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt, fällt sie anschließend ab. Die berechneten OH-PR durch Ozonolyse von Alkenen und dabei entstehenden OH-Mengen zeigen für den Höhenbereich von 12–14 km Werte von weniger als $10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Somit ist mit keinem signifikantem Einfluss auf das OH-Budget zu rechnen, wenn die Produktionsrate durch Alkene mit der in Abbildung 46 dargestellten Gesamt-Produktionsrate ins Verhältnis gesetzt wird. Zudem liegt das Ethen-Mischungsverhältnis in 12–14 km um die 10 ppt_v (Herbin et al. 2009), weshalb der Einfluss noch geringer ausfällt, als in der Abschätzung dargelegt.

Tabelle 3. Einfluss der Ozonolyse von Alkenen auf die OH-Produktionsrate. Es wurde ein konstantes Ethen-Mischungsverhältnis von 30 ppb_v angenommen.

Altitude [km]	Temperatur [K]	Ozon [ppb]	$k_{C_2H_4}$ [10^{-19} s^{-1}]	OH-PR von Alken [$10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$]
8	255	77.4	3.7	4.90
10	240	58.4	1.9	2.09
12	224	54.0	0.9	0.78
14	209	71.0	0.4	0.27

Zur Darstellung der gesamten durch Messungen charakterisierbaren OH-PR werden für die gemessenen Konzentrationen Mittelwerte von jeweils 1° geografischer Länge gebildet und mit den Reaktionskoeffizienten multipliziert (Gl. 27). Dafür werden die Daten der Ausflussregion (12–15 km) innerhalb des ITCZ-Sektors (0°–20° N) verwendet. Die berechneten Produktionsraten sind in Abbildung 46 dargestellt. Bei Betrachtung der Gesamt-OH-PR in longitudinaler Abhängigkeit fällt auf, dass es um 20° W zu einer Erhöhung der OH-

PR kommt. Dies war auch der Bereich in dem in der longitudinalen Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse (Abbildung 42) eine Änderung beobachtet wurde.

Daher wird der Datensatz bezüglich der bei Messung vorliegenden geografischen Länge unterteilt. Der erste Bereich, bei dem die Flugroute über dem Meer liegt und der durch geringe OH-Produktionsraten gekennzeichnet ist, wird als maritim beeinflusste Luftmasse bezeichnet. Der zweite Bereich mit höherer Produktionsraten wird als kontinental beeinflusste Luftmasse bezeichnet. Es wird festgelegt, dass der maritime Bereich von 42° W bis 21° W liegt. In ihm beträgt die OH-Produktionⁱ $4.3(\pm 1.1) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der Bereich kontinental beeinflusster Luftmassen wird von 20° W bis 4° W festgelegt. Hier liegt die durchschnittliche OH-Produktionsrate bei $12.9(\pm 3.2) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, was einer Erhöhung um Faktor 3 bei Vergleich mit der maritimen Luftmasse entspricht. Der Bereich von 21° W-20° W wird als Übergangsbereich definiert und in der Datenanalyse nicht betrachtet. Der Bereich von 23° W fällt aus dem gewählten Einteilungs-Schema heraus. Die OH-PR liegt hier mit $7.26(\pm 4.25) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ doppelt so hoch wie in der übrigen maritim beeinflussten Luftmasse. Diese Abweichung fällt mit der Lage der Kapverdischen Inseln zusammen, verbleibt jedoch weiterhin in der maritimen Luftmasse.

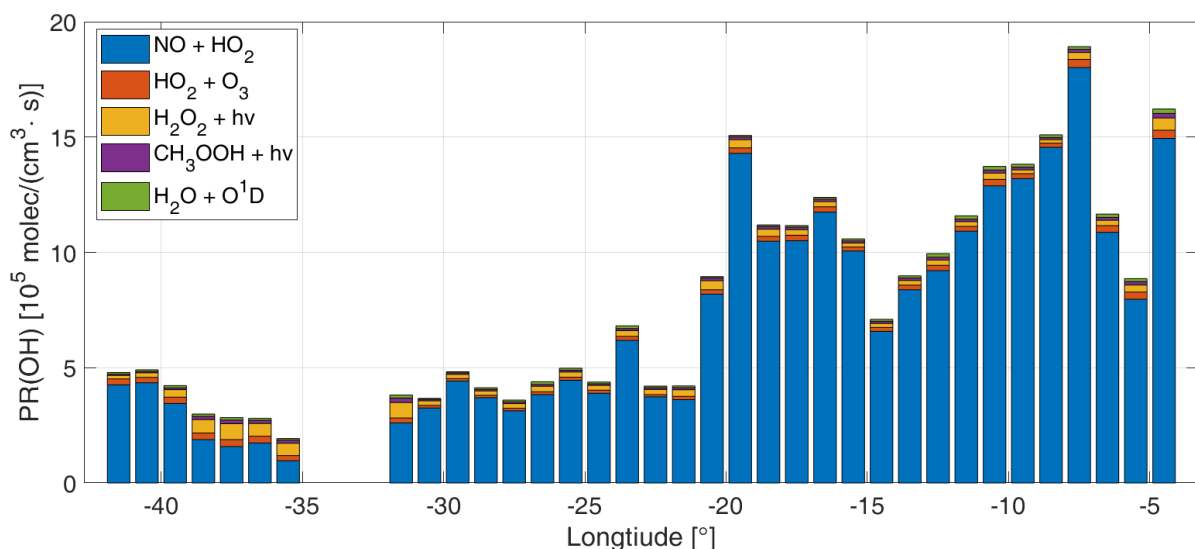


Abbildung 46. OH-Produktion dargestellt in Abhängigkeit der geografischen Messposition. Es zeigt sich eine Erhöhung der OH-Produktionsrate bei Annäherung an den Kontinent.

Um die anhand vorliegender Mischungsverhältnisse und OH-PR gewählte Einteilung aus unabhängiger Quelle zu unterstützen, wurde zudem der konvektive Niederschlag für August 2018 in der west-afrikanische Region (ERA5-Daten) in Abbildung 47 dargestellt. Dieser zeigt den bei Konvektion entstandenen Niederschlag und ist somit Indiz für die durch Konvektion transportierten Luftmassen. Die ERA5-Daten unterstützen die gewählte Einteilung. Zwar reicht der afrikanische Kontinent nur bis 17° W, da die Gesamt-Region jedoch durch die Passatwinde geprägt ist, sollten mit konvektiven Elementen transportierte Luftmassen nach Westen abgelenkt werden. Daher ist auch über dem Meer mit ‚kontinental-konvektiver‘ Luft zu rechnen, wie dies auch in den Messdaten zu sehen ist.

ⁱ Dargestellte Werte entsprechen dem Mittelwert und dessen Variabilität

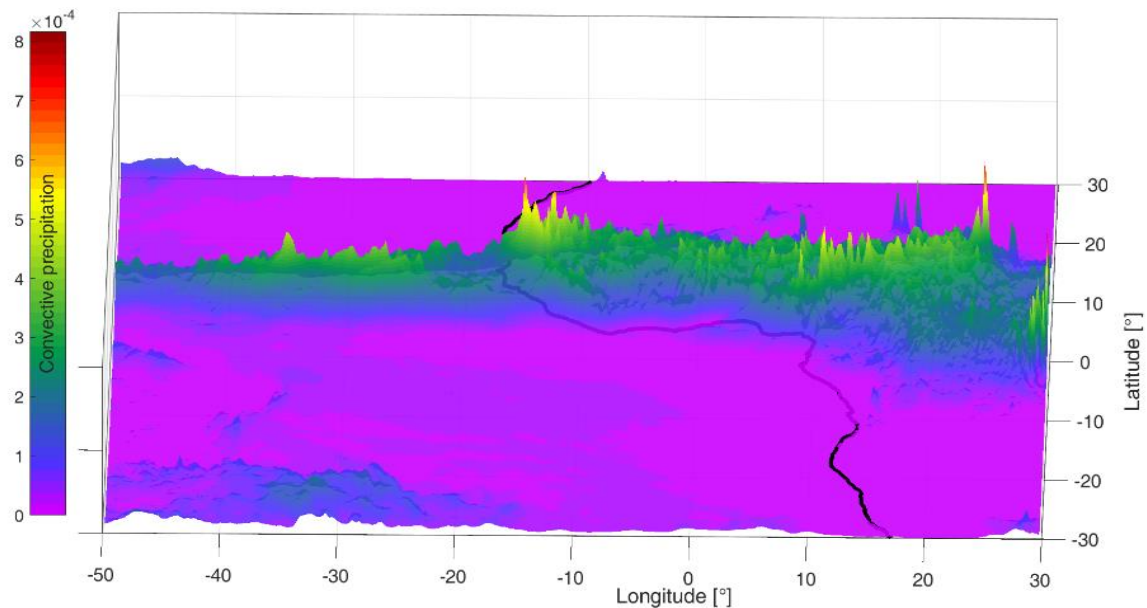


Abbildung 47. Darstellung des konvektiven Niederschlags aus den ERA5-Daten für die afrikanische Region im August 2018. Es wurden ERA5-reanalyse Daten verwendet (Hersbach et al. 2020).

Die einzelnen über Gl. 27 berechneten Produktionsraten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es ergibt sich, dass die sekundäre OH-Produktion aus der HO₂-Rezyklierung der treibende Prozess bei der Erzeugung von OH-Radikalen ist. Der Anteil der über HO₂+NO rezyklierten Radikale bezogen auf die Gesamtproduktion beträgt in der maritimen Luftmasse ~86 % und liegt bei ~96 % in der kontinentalen Luftmasse. Die primäre OH-Produktionsrate durch Ozon-Photolyse und folgender Reaktion mit Wasser liegt im maritimen Einflussbereich bei $8.4(\pm 2.5) \cdot 10^3 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und im kontinentalen bei $11.4(\pm 3.9) \cdot 10^3 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, die Werte entsprechen 1% bzw. 2% der Gesamtproduktionsrate und liegen gering mit in Literatur beschriebenen Werten (Mao et al. 2009, Lelieveld et al. 2016). Diese geringe Primärproduktion und die Folgen werden in Kapitel 7 betrachtet. Durch die hohen NO-Mischungsverhältnisse kommt es, trotz des geringen Anteils primär gebildeter Radikale dazu, dass die HO_x-Konzentration stabil bleibt. HO₂ rezykliert in diesem Fall mit NO zu OH. Liegt wenig NO vor, kommt es hingegen dazu, dass vermehrt H₂O₂ gebildet wird. Einmal primär produzierte Radikale können den HO_x-Kreislauf (Abschnitt 1.4.2) mehrfach durchlaufen bevor sie durch Radikal-Radikal-Verlust verloren gehen (Betrachtung HO_x-Verluste in Abschnitt 6.2 und 6.3). Zweit stärkster OH-Produktionsterm ist die Reaktion von HO₂ und Ozon. Werden beide Prozesse zusammen genommen liegt die Wahrscheinlichkeit, dass ein HO₂-Radikal in OH zurück rezykliert wird, im Maritimen über 85 % und im Kontinentalen über 95 %.

Tabelle 4. Totale OH-Produktionsrate, sowie die Anteile der einzelnen Produktionsterme und deren Anteil an der Gesamtproduktion. Die Werte in der Tabelle sind Mittelwerte der pro Längengrad bestimmten Raten (Abbildung 46). Sowie die Standardabweichung (1σ).

Reaktion	Maritime Luftmasse		Kontinentale Luftmasse	
	[%]	Total ($10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)	[%]	Total ($10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
NO + HO ₂	81.7	33.90 (± 12.66)	94.2	115.4 (± 29.7)
O ₃ + HO ₂	5.6	1.85 (± 0.74)	2.0	2.4 (± 0.6)
H ₂ O + O(¹ D)	2.1	0.8 (± 0.3)	0.9	1.1 (± 0.4)
H ₂ O ₂ + hv	8.3	3.27 (± 1.84)	1.9	2.56 (± 0.95)
CH ₃ OOH + hv	2.3	0.95 (± 0.40)	0.9	1.21 (± 2.48)
Summe	/	40.82 (± 10.78)	/	122.7 (± 30.6)

6.2 OH-Verlustprozesse

Atmosphärisches OH reagiert mit einer Vielzahl verschiedener Spurengase von denen nur Teile durch Messungen charakterisiert wurden. Zunächst werden in diesem Abschnitt die anhand Messungen charakterisierbaren Verlustprozesse dargestellt (Gl. 28). Nicht betrachtete Reaktionen und ihr Einfluss werden anschließend abgeschätzt. Auch bei den Verlustprozessen wird angenommen, dass die Summe der organischen Peroxide als MHP vorliegt. Die Photolyse von HONO soll nicht betrachtet werden, da auch die HONO-Formation bei Berechnung der OH-Produktion nicht betrachtet wurde. Es sei erwähnt, dass auch OH mit HONO reagiert. Unter Annahme des PSS wurde die stationäre Konzentration berechnet und anhand dieser die OH-Verlustrate mit HONO berechnet. Diese ist geringer als $1 \cdot 10^3 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und liegt deutlich unter der berechneten Gesamt-Verlustrate die stets $> 2 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ist (Abbildung 48). Somit ist die Reaktion vernachlässigbar. Reaktionen wie OH+DMS (Dimethylsulfid) besitzen verschiedene Reaktionspfade (9400a+9400b, Anhang Abschnitt F). Die zur Formation unterschiedlicher Produkte führen können. Um die Darstellung übersichtlich zu halten, werden diese nicht einzeln aufgeführt.

Ein während CAFE-Africa nicht durch Messungen zu belegender Verlust ist die Reaktion von atmosphärischen H_2 mit OH. Dem Datensatz wird ein H_2 -Mischungsverhältnis von 550 ppb_v zugefügt, um diesen Verlust berechnen zu können. Dieses liegt, bei Vergleich mit dem durchschnittlichen globalen Mischungsverhältnis von 530 ppb_v, leicht erhöht (Novelli et al. 1999). Die gewählte Erhöhung sollte besser widerspiegeln, dass es mit steigender Höhe zum Anstieg von H_2 kommt (Ehhalt et al. 2002, Ehhalt and Rohrer 2009). Es zeigte sich bei der Untersuchung, dass die NO_2 -DOAS-Messungen mit relativen Fehlern von 80-100% behaftet sind. Daher wurde NO_2 unter Annahme des PSS berechnet und das $\text{NO}_{2,\text{PSS}}$ anstelle der Messungen verwendet (Mannschreck et al. 2004). Es wurde als Produktionsterme die Reaktion von $\text{NO} + \text{O}_3$ sowie $\text{NO} + \text{HO}_2$ verwendet. Die betrachteten NO_2 -Verluste sind die Photolyse und die Reaktionen mit OH und HO_2 . Es ergibt sich für die Summe der betrachteten OH-Verlustrate:

$$\begin{aligned}
 LR_{OH,bekannt} = & k_{4110}[OH][CO] + k_{4101}[OH][CH_4] + k_{2104}[OH][O_3] \\
 & + k_{G2112}[OH][H_2O_2] + k_{G4107}[OH][CH_3OOH] \\
 & + k_{2109}[OH][HO_2] + k_{2105}[H_2][OH] + k_{G3202}[OH][NO_{2,PSS}] \\
 & + k_{4108}[OH][HCHO] + k_{9400}[DMS][OH]
 \end{aligned} \quad \text{Gl. 28}$$

Die berechnete Verlustrate ist in Abbildung 48 dargestellt. Wie in der Darstellung der Produktionsraten (Abbildung 47) zeigt sich auch hier eine deutliche Differenzierung der maritimen und kontinentalen Luftmasse. Für den maritim beeinflussten Bereich beträgt die durchschnittliche Verlustrate $3.49(\pm 0.96) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im kontinentalen Einfluss liegt sie bei $8.04(\pm 2.30) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der stärkste Verlustprozess ist in beiden Luftmassen die Reaktion von OH mit Kohlenstoffmonoxid.

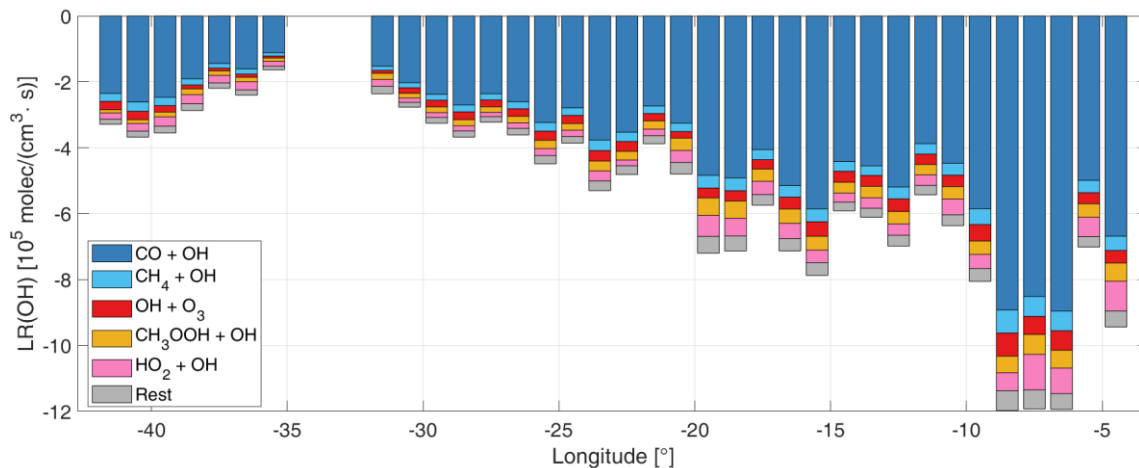


Abbildung 48. Charakterisierte longitudinale Abhängigkeit der OH-Verlustraten für Flughöhen über 12 km im Korridor zwischen 0-20° N. Verlustraten die weniger als 3% der totalen Verlustrate betragen sind als Rest zusammengefasst. Dies sind die Reaktionen von OH mit H₂O₂, H₂, NO₂, DMS und OH.

Werden charakterisierte Verlustrate und Produktionsrate miteinander verglichen, ist zu sehen, dass im maritimen Bereich die Produktion den Verlust mit 14 % übersteigt. Für den kontinentalen Bereich liegt dieser Anteil bei 35 %. Wird angenommen, dass sich OH im stationären Zustand befinden, so entspricht die Gesamtproduktionsrate der Gesamtverlustrate. Unter dieser Annahme muss ein weiterer Reaktionspartner für OH vorliegen. Wie in der Einleitung Abschnitt 1.4.2 beschrieben reagiert OH mit einer Vielzahl an Spurengasen. Bisher nicht betrachtete OH-Verlustraten sind Reaktion mit verschiedenen VOC. Von den VOC werden in Gl. 28 nur DMS und CH₄ betrachtet. Bezüglich der übrigen VOC liegen keine Spurengasmessungen vor. Am Erdboden emittierte VOC werden beim Transport in die Obere Troposphäre oxidiert. Kurzlebige Spurengase können bereits vollständig abgebaut sein, während langlebigere den Transport teilweise überstehen. Daher ist es herausfordernd eine Spurengaszusammensetzung für die VOC anzunehmen, weil Transportdauer und Zusammensetzung am Boden mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Deshalb werden anstelle dieser unbekanntes Zusammensetzung, die übrigen unbekanntes VOC, mit Ausnahme von Methan und DMS, fortan als NMVOC (Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen) bezeichnet. Diese NMVOC werden dem verwendeten Reaktionsschema hinzugefügt. Unter Annahme des stationären Zustands für OH ergibt sich die Verlustrate LR_{NMVOC} über:

$$LR_{NMVOC} = (PR_{OH} - LR_{OH,bekannt})$$

Je nach betrachteter geografischer Breite entsprechen Produktion und Verlust einander, an anderen Stellen ergeben sich jedoch große Unterschiede. Die bestimmten Abweichungen liegen für den kontinentalen Bereich höher als für den Maritimen und fallen mit der Lage der Regenwälder zusammen, was die Annahme, dass es sich dabei um VOC handelt, verhärtet. Hier sei erneut auf Sindelarova et al. (2014) und die darin dargestellten biogenen VOC-Emissionen verwiesen (Abbildung 7) und für eine mögliche Zusammensetzung der VOC auf Pfannerstill et al. (2021). Auch im kontinentalen Bereich kann es zu geringen gemessenen Abweichungen kommen. Da Konvektion ein lokales Phänomen ist, ist nicht mit dauerhafter Beeinflussung der Luftmassen der OT durch diese zu rechnen. Durch die Regenwälder werden im kontinentalen vermehrt VOC emittiert, bei deren Oxidation es zur Bildung weiterer

Radikale kommt (Lelieveld et al. 2008). Diese zusätzlichen Reaktionspartner für OH stehen daher nicht in Widerspruch zu den hohen gemessenen OH-MXR.

Die Gesamtverlustrate für OH inklusive der künstlichen NMVOC ist:

$$\begin{aligned}
 LR_{OH,Ges} = & k_{4110}[OH][CO] + k_{4101}[OH][CH_4] + k_{NMVOC}[OH][NMVOC] \\
 & + k_{G2112}[OH][H_2O_2] + k_{G4107}[OH][CH_3OOH] \\
 & + k_{2104}[OH][O_3] + k_{2109}[OH][HO_2] \\
 & + k_{3203}[OH][NO_{2,PSS}] + k_{4108}[OH][HCHO] \\
 & + k_{9400}[OH][DMS]
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 29}$$

Aus der Verlustrate LR_{NMVOC} kann zudem die NMVOC Reaktivität berechnet werden. Diese ist Summe eines Reaktionskoeffizienten k_{NMVOC} und entsprechender NMVOC-Konzentration. Zur NMVOC-Berechnung wird der in (Thames et al. 2020) verwendete Reaktionskoeffizient von $k_{X+OH} = 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ als k_{NMVOC} verwendet:

$$\begin{aligned}
 R_{NMVOC} &= (P_{total} - L_{total}) \cdot \frac{1}{[OH]} = k_{NMVOC} \cdot [NMVOC] \\
 [NMVOC] &= \frac{R_{NMVOC}}{k_{NMVOC}[OH]}
 \end{aligned}$$

Die durch Gl. 29 charakterisierten Verlustraten sind zusammen mit den OH-Produktionsraten in Abbildung 49 dargestellt. Dabei wurde der Hintergrund entsprechen der beeinflussenden Luftmasse eingefärbt. Diese sind maritim (blau), kontinental (grün), sowie Übergang (dunkelgrau).

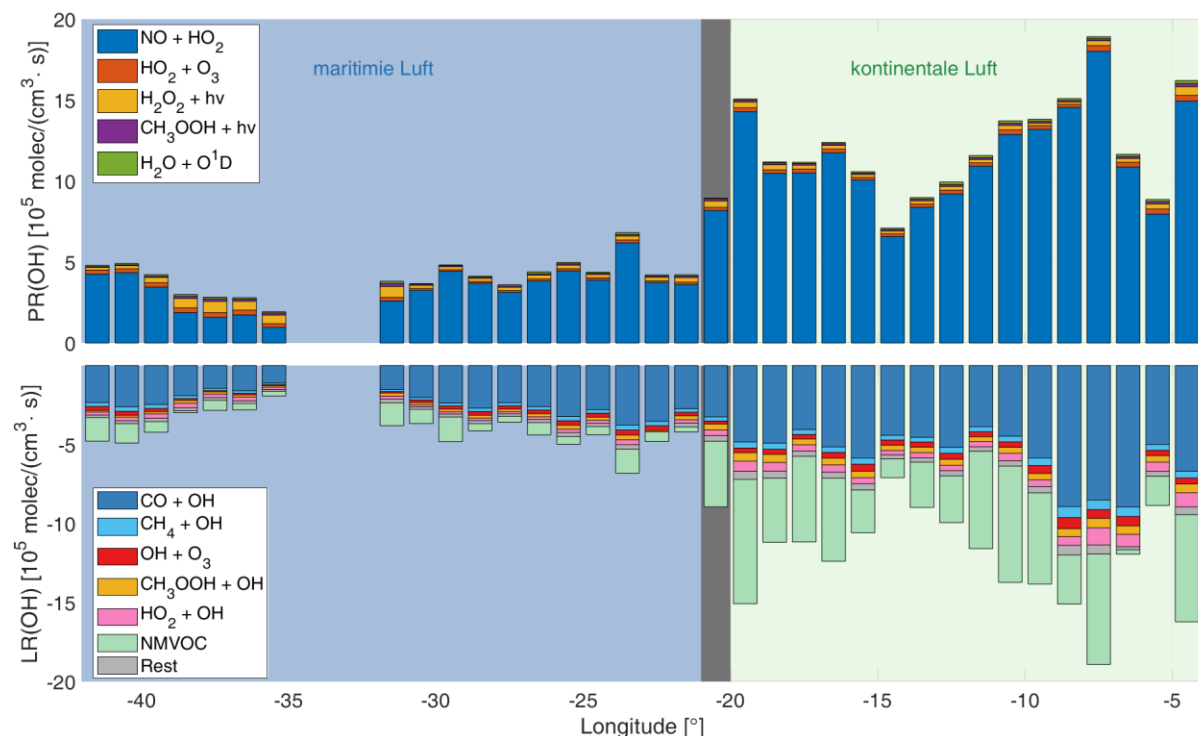


Abbildung 49. Gegenüberstellung der OH-Produktions- und Verlustraten. Verlustprozesse Unterhalb des Schwellwertes wurden zu einer Rest-Rate zusammengefasst. Der Hintergrund ist entsprechen der beeinflussenden Luftmasse eingefärbt. Es wird zwischen maritim (blau), kontinental (grün) und dem Übergangsbereich unterschieden (dunkelgrau).

Die entsprechenden für Bereiche zusammengefassten Produktions- und Verlustraten für OH sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der Hauptverlustprozess für OH in der kontinentalen Luftmasse ist die Reaktion von OH und CO. Die bestimmte Verlustrate liegt bei $5.70(\pm 1.69) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Die zuvor unbekannte Verlustrate deren Anteil 35 % des Gesamtverlustes entsprach ist die Reaktion von OH mit unbekanntem Kohlenwasserstoffen, deren Wert $4.38(\pm 2.42) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Die Reaktionsrate von OH mit Methan zeigt mit 3.4 % einen verglichen geringen Einfluss auf das Oxidationspotential. Durch die Verlustreaktionen von CO und OH wird HO_2 gebildet, das seinerseits als Puffer und sekundäre Quelle dient. Die Reaktionen von OH mit Methan und NMVOC führen hingegen zur Produktion von Peroxyradikalen (RO_2), die bei Reaktion mit NO wieder in HO_2 überführt werden. Die Rolle von RO_2 wird im folgenden Abschnitt 6.3 betrachtet (HO_2 -Budget). Trotz der hohen bestimmten Verlustraten liegt in der kontinentalen Luftmasse ein hohes HO_x -MIX vor.

Bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe durch OH kommt es zur Formation von Aldehyden (R15-R18). Diese Aldehyde können bei Photolyse HO_2 über (R7-R9) bilden, wodurch es bei der Oxidation von VOC zur HO_x -Bildung kommt. Somit führt der Eintrag von VOC dazu, dass die Oxidation beschleunigt wird (wenn ausreichend NO vorliegt). Wichtigster Verlustprozess für OH, der nicht zur Formation von HO_2 oder RO_2 führt, ist die Radikalreaktion von OH und HO_2 , wobei Wasser gebildet wird. Das gebildete Wasser ist jedoch in der primären OH-Produktion beteiligt, wodurch neue primäre Radikale gebildet werden können. Für die Produktionsrate wurde im vorigen Abschnitt erkannt, dass in der kontinentalen Luftmasse über 95 % der OH-Radikale aus HO_2 -rezykliert sind und die Rezyklisierung durch NO den Prozess dominiert. Es kommt also dazu das durch das vorliegende LNO_x die hohe OH-Konzentration aufrechterhalten wird und zeitgleich die hohe NO-Konzentration den HO_x -Verlust über die Selbstreaktion von HO_2 unterdrückt.

Für die maritime Luftmasse ist der stärkste Verlustprozess die Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid mit einer Rate von $2.31(\pm 0.71) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die trotz des höheren prozentualen Anteils (58.7 %) um mehr als Faktor Zwei niedriger liegt als in der kontinentalen Luftmasse. Zudem liegt in der maritimen Luftmasse 20 % weniger CO vor. Auch der Anteil der NMVOC-Reaktivität ist in der maritimen Luftmasse deutlich geringer und beträgt $5.88(\pm 5.68) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, dies entspricht 14.0 % der Gesamtverlustrate.

Die von den Regenwäldern emittierten VOC werden in die kontinentale Luftmasse eingemischt, erfahren dort intensive Oxidation und werden dabei abgebaut. Es ist davon auszugehen, dass sich die Zusammensetzung der marinen NMVOC und kontinentalen NMVOC unterscheidet. Die vorliegende regionale Strömung transportieren die Luft nach Westen. Daher ist in der maritimen Luftmasse mit Einfluss gealterter kontinentaler Luft zu rechnen. Kurzlebigen VOC werden durch die intensive kontinentale Oxidation schnell abgebaut, weshalb ihr Anteil gering ist, wenn diese nicht aus der marinen Grenzschicht stammen.

Die während CAFE-Africa aufgezeichneten Mischungsverhältnisse wurden bezüglich des maritimen und kontinentalen Einfluss aufgeteilt und anschließend Mittelwerte für die Werte berechnet. Diese Mittelwerte und die Variabilität (1σ) sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 5. Durchschnittliche berechnete Mischungsverhältnisse der pro Längengrad gemittelten Daten für die kontinentale und die maritime Luftmasse. Die Klammer gibt die Standardabweichung an (1σ).

Spurengas		Maritime Luftmasse	Kontinentale Luftmasse	Verhältnis [kontinental/maritim]
OH	[ppt _v]	0.45 (±0.16)	0.85 (±0.20)	1.89
HO ₂	[ppt _v]	9.2 (±4.2)	10.9 (±3.1)	1.18
CO	[ppb _v]	84.8 (±2.5)	101.5 (±7.6)	1.20
CH ₄	[ppb _v]	1882 (±4.1)	1887 (±14.0)	1.00
NMVOG	[ppt _v]	21.6 (±18.1)	72.3 (±41.7)	3.34
NO	[ppt _v]	117.4 (±69.8)	259.5 (±77.5)	2.62
O ₃	[ppb _v]	56.18 (±10.79)	60.38 (±6.56)	1.07
H ₂ O ₂	[ppt _v]	210.8 (±82.3)	164.5 (±53.5)	0.78
ROOH	[ppt _v]	151.9 (±40.7)	185.5 (±25.7)	1.22

Die durchschnittliche OH-MXR liegen in der kontinentalen Luftmasse fast doppelt so hoch wie in der maritimen Luftmasse. Auch die wichtigsten Reaktionspartner von OH liegen im Kontinentalen in größeren Mischungsverhältnissen vor. So sind die CO-Mischungsverhältnisse um 20 % erhöht, was für die Einmischung frischer durch Biomassenverbrennung beeinflusster Luftmassen spricht. Methan liegt mit Werten von 1889 ppt_v und 1883 ppt_v im Wesentlichen gleich. Für die berechneten VOC ergibt sich in der kontinentalen Luftmasse ein Mischungsverhältnis von 72.3(±41.7) ppt_v, das deutlich erhöht liegt, bei Vergleich mit dem im Maritimen berechneten Mischungsverhältnis von 21.6(±18.1) ppt_v. Die aufgezeichneten NO-MXR liegen in der kontinentalen Luftmasse mit 259(±77.5) ppt_v, mehr als doppelt so hoch wie im Maritimen.

Trotz der erhöhten Spurengasbelastung kommt es im Kontinentalen nicht zum Absinken der OH-Konzentration, sondern diese erhöht sich. Dies ist zum einen eine Folge der hohen NO-Konzentration wodurch die Rezyklierungswahrscheinlichkeit ansteigt. Durch die intensive VOC-Oxidation werden im kontinentalen Ausfluss zusätzliche HO_x-Radikale gebildet. Die für die maritime und kontinentale Luftmasse bestimmten OH-Produktionsraten und OH-Verlustraten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Produktions- und Verlustraten für OH in der kontinentalen und maritimen Luftmasse. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte, sowie deren Variation (1σ). Die prozentualen Angaben wurden auf 0.1 % gerundet, weshalb ihre Summe von 100 % abweichen kann.

OH-Produktionsrate	Maritime Luftmasse		Kontinental Luftmasse	
	[%]	Total [$10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]	[%]	Total [$10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]
HO ₂ + NO	83.0	33.90 (± 12.66)	94.0	115.37 (± 29.76)
HO ₂ + O ₃	4.5	1.86 (± 0.74)	2.0	2.42 (± 0.59)
H ₂ O ₂ + hv	8.0	3.27 (± 1.83)	2.1	2.56 (± 0.95)
CH ₃ OOH + hv	2.4	0.96 (± 0.40)	1.0	1.21 (± 0.24)
H ₂ O + O ¹ D	2.1	0.84 (± 0.25)	0.9	1.14 (± 0.39)
Summe	/	40.82 (± 10.77)	/	122.70 (± 30.64)
OH-Verlustrate	Maritime Luftmasse		Kontinental Luftmasse	
	[%]	Total [$10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]	[%]	Total [$10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]
CO	58.7	23.97 (± 7.12)	46.5	57.02 (± 16.90)
NMVOC	17.2	7.02 (± 5.76)	35.7	43.80 (± 24.18)
CH ₄	5.1	2.09 (± 0.60)	3.4	4.16 (± 1.21)
HO ₂	4.9	2.01 (± 0.52)	4.3	5.30 (± 2.25)
O ₃	4.8	1.97 (± 0.78)	3.3	4.03 (± 1.20)
CH ₃ OOH	4.4	1.80 (± 0.57)	3.6	4.40 (± 0.90)
Rest	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

6.3 HO₂-Produktions- und Verlustraten

Das atmosphärische Oxidationspotential wird von OH dominiert. Das langlebigere HO₂ wirkt als Puffer für die lokalen OH-Mischungsverhältnisse. Um das von HO_x hervorgerufene Oxidationspotential der Atmosphäre zu verstehen, müssen die Produktions- und Verlustraten von HO₂ charakterisiert werden. Viele der Verlust-Reaktionen für OH führen direkt, oder über Zwischenschritte, zur Bildung von HO₂. Des Weiteren entsteht HO₂ bei der Photolyse von Formaldehyd und anderen Aldehyden (Carbajo et al. 2008, Cooke et al. 2010, Shemesh et al. 2014). Wie im vorherigen Abschnitt werden unbekannte Quellen abgeschätzt. Die durch Messungen bestimmbare Produktionsrate von HO₂ ergibt sich über:

$$P_{(HO_2, Messung)} = k_{4110}[OH][CO] + k_{2104}[OH][O_3] + k_{2112}[OH][H_2O_2] + k_{G4108}[OH][HCHO] + 2 \cdot j_{41001b}[HCHO]$$

Hierbei entspricht k den korrespondierenden Reaktionsraten, wobei die Zahlen denen des CAABA/MECCA-Mechanismus entsprechen (Anhang F). Eine wichtige Komponente zur Bildung von HO₂, die nicht gemessen wurde, ist die Reaktion von OH+VOC, die RO₂ bildet und über Zwischenschritte zu HO₂ führen kann. Für Methan sind dies die Reaktionen R15-R18 und für NMVOC die entsprechenden Reaktionen R19-R22. Über die Konzentration der Zwischenstufen (R · → RO₂ → RO → HO₂) liegen keine Messungen vor. Eine Abschätzung von RO₂ kann über das Verhältnis der Reaktionsraten CH₄+OH und OH+CO multipliziert mit der HO₂-Konzentration erreicht werden $[RO_2] = [HO_2] \cdot k_{OH+CH_4}[CH_4]/(k_{OH+CO} \cdot [CO])$ (Bozem et al. 2017). Der Ansatz von Bozem et al. vernachlässigt dabei alle VOC außer Methan. Da diese während CAFE nennenswerten Einfluss auf OH zeigen (Abschnitt 6.2), muss ihr Einfluss auch für RO₂ betrachtet werden. Zur Abschätzung der Produktion wird die Reaktion von OH mit organischen Peroxiden, die Reaktion von OH mit Methan, sowie OH mit der berechneten NMVOC-Konzentration betrachtet. Die Verluste für die gebildeten RO₂ liegen in der Reaktion mit NO, NO₂ und HO₂, daneben kommt es zu weiteren Verlustreaktionen mit OH und O₃, die keinen signifikanten Einfluss zeigen. Als Reaktionsraten für RO₂ werden die in CAABA/MECCA enthaltenen Reaktionskonstanten von CH₃O₂ verwendet.

$$[RO_2] = \frac{PR_{OH,CH_4} + PR_{OH,NMVOC} + PR_{OH,ROOH}}{R_{RO_2,NO} + R_{RO_2,NO_2} + R_{RO_2,HO_2} + R_{RO_2,OH} + R_{RO_2,O_3}} \quad \text{Gl. 30}$$

Der während CAFE stärkste Pfad zur Bildung von RO₂ ist die durch OH initiierte Oxidation von VOC, bei der unabhängig von der Art des oxidierten VOC ein VOC-Radikal gebildet wird, das anschließend mit atmosphärischem Sauerstoff zu RO₂ reagiert. Reaktionswege mit anderen Reaktanten sind aufgrund der wesentlich größeren Sauerstoffkonzentration untergeordnet. Von den berechneten Raten stellt die Reaktion von OH mit NMVOC einen Anteil von 75 % an der gesamten RO₂-Produktionsrate. Auf OH+Methan entfallen 10 % und auf OH+ROOH durchschnittlich 15 % der gesamten RO₂ Produktion. Stärkste Verlustreaktion für RO₂ ist die Reaktion mit NO, wobei RO und NO₂ geformt wird, RO reagiert mit atmosphärischem Sauerstoff zu einem Aldehyd und HO₂ (R18 und R22). Um die HO₂-Bildung von RO₂+NO zu berechnen, muss das Verzweungsverhältnis φ_{RO_2} bestimmt werden. Dieses gibt den Anteil von RO₂-Anteil an, der zur Bildung von HO₂ führt.

Eine weitere Quelle für HO₂ liegt in der Photolyse von HNO₄. Es wird aus der Reaktion von NO₂ und HO₂ geformt, besitzt aber eine längere atmosphärische Lebensdauer und kann als

Puffer für die HO₂-Konzentration dienen. Die HNO₄-Konzentration wird unter Annahme des PSS-berechnet. Die entsprechende Lebensdauer liegt bei ca. 1.5-2 Tagen, daher ist die berechnete HNO₄-Konzentration eine Abschätzung. Mögliche Verlustprozesse für HNO₄ liegen im thermischen Zerfall, der Reaktion mit OH, sowie der Photolyse.

$$HNO_{4,PSS} = \frac{k_{3203}[NO_2][HO_2]}{R_{3207} + k_{3208}[OH] + j_{HNO_4}}$$

Mit Abschätzung der RO₂- und HNO₄-Konzentrationen sowie deren Verzweigungsverhältnissen ergibt sich die betrachtete Produktionsrate für HO₂ über:

$$PR_{(HO_2, meas)} = k_{4110}[OH][CO] + k_{2104}[OH][O_3] + k_{2112}[OH][H_2O_2] + k_{G4108}[OH][HCHO] + 2 \cdot j_{41001b}[HCHO] + j_{HNO_4 \rightarrow HO_2}[HNO_{4,PSS}] + k_{4104}[NO][RO_2] \cdot \varphi_{RO_2 \rightarrow HO_2}$$

Die berechneten Produktionsraten für HO₂ sind in Abbildung 50 gegenüber der geografischen Länge dargestellt, die berechneten Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Hauptquellen für HO₂ liegt in den Reaktionen von OH+CO oder RO₂+NO. Unabhängig von der betrachteten Luftmasse liegt der Anteil dieser beiden Reaktionen bei über 85 %. Die bestimmte Gesamtproduktionsrate von HO₂ liegt für die maritime Luftmasse bei $3.56(\pm 1.08) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und für die kontinentale bei $11.1(\pm 2.66) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, was erneut die intensive Oxidation über dem Kontinent zeigt. In der maritimen Luftmasse ist der dominierende Prozess der HO₂-Formation mit $2.40(\pm 0.71) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ die Reaktion von OH und CO ihr Anteil beträgt 67 % der Gesamten Produktionsrate. Im Kontinentalen liegt diese mit $5.70(\pm 1.69) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ mehr als doppelt so hoch wie im maritimen, der Anteil an der Gesamt-PR fällt, wegen der wesentlich höheren Gesamt-PR hier auf 51 %. Der zweitstärkste HO₂-Produktionskanal ist die Reaktion von RO₂ mit NO, die im kontinentalen $4.86(\pm 2.11) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt, was 44% der gesamten HO₂-PR entspricht. In der maritimen Luftmasse sinkt diese auf $0.81(\pm 0.48) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (22 %), bleibt damit trotzdem zweitstärkster Prozess. Diese deutliche Differenz war bereits bei den OH-Verlustraten zu sehen.

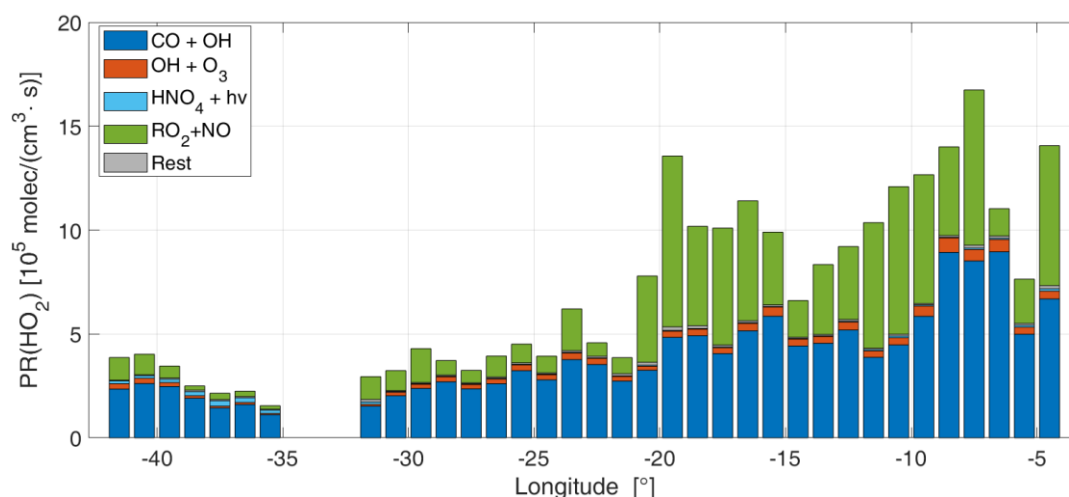


Abbildung 50. Darstellung der in der oberen Troposphäre pro Längengrad berechnete HO₂-Produktionsrate. Es zeigt sich, wie in den OH-Produktions- und Verlustraten ein deutlicher Unterschied zwischen den Luftmassen.

Die Verlustprozesse für HO₂ sind Reaktionen, bei denen entweder sekundäre OH-Radikale entstehen, oder Reaktionen mit weiteren Radikalen wie OH und RO₂, bei denen es zum Radikalverlust kommt. Über die gemessenen Spurengase und im vorigen Abschnitt charakterisierte RO₂-Konzentration ergibt sich die HO₂-Verlustrate zu:

$$LR_{(HO_2)} = k_{3201}[NO][HO_2] + k_{2107}[O_3][HO_2] + k_{3203}[NO_{2,PSS}][HO_2] + k_{2109}[OH][HO_2] + k_{G2110}[HO_2]^2 + k_{4103}[RO_2][HO_2] \quad \text{Gl. 31}$$

Die über Gl. 31 berechneten HO₂-Verlustraten in der maritimen und kontinentalen Luftmasse sind in Abbildung 51 dargestellt die gemittelten Werte sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Summe der charakterisierten HO₂-Verlustprozesse bestätigt das bisher gefundene Bild. In der maritimen Luftmasse liegt der Gesamtverlust bei $4.2(\pm 1.1) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Der Gesamtverlust erhöht sich in der kontinentalen Luftmasse auf $13.0(\pm 3.5) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. In der kontinentalen Luftmasse beträgt die Rate der über NO rezyklierten Radikale $11.5(\pm 3.0) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (88.5 % der Gesamt-PR). Die Rate von O₃+HO₂ beträgt $2.4(\pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, womit in der kontinentalen Luftmasse knapp 90 % der HO₂-Radikale in OH zurück rezyklieren. Die größte Radikal-Verlustrate ist die Reaktion von OH mit HO₂, gefolgt von der Selbstreaktion von HO₂+HO₂.

Im Maritimen ergibt die Berechnung der Verlustrate von NO+HO₂ $3.4(\pm 1.2) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und entspricht 81.1 % der maritimen Gesamt-PR. Der Anteil der Reaktion von O₃+HO₂ steigt auf 4.1 %, wobei die Rate mit $1.85(\pm 0.74) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ niedriger als im Kontinentalen liegt. Die stärkste HO₂-Verlustreaktion im Maritimen ist die Reaktion von HO₂+HO₂ die zur Formation von H₂O₂ führt, dass bei Photolyse eine OH-Quelle ist. Auch die Verlustreaktionen von HO₂+RO₂ führt zur Formation von HO_x-Vorläufern, dabei entsteht entweder ROOH oder es kommt zur Formation von Formaldehyd. Beide Spezies können bei Photolyse wieder zur HO_x-Formation führen. Durch die geringeren NO-Mischungsverhältnisse kommt es dazu, dass vermehrt Reservoirspezies für HO_x gebildet werden.

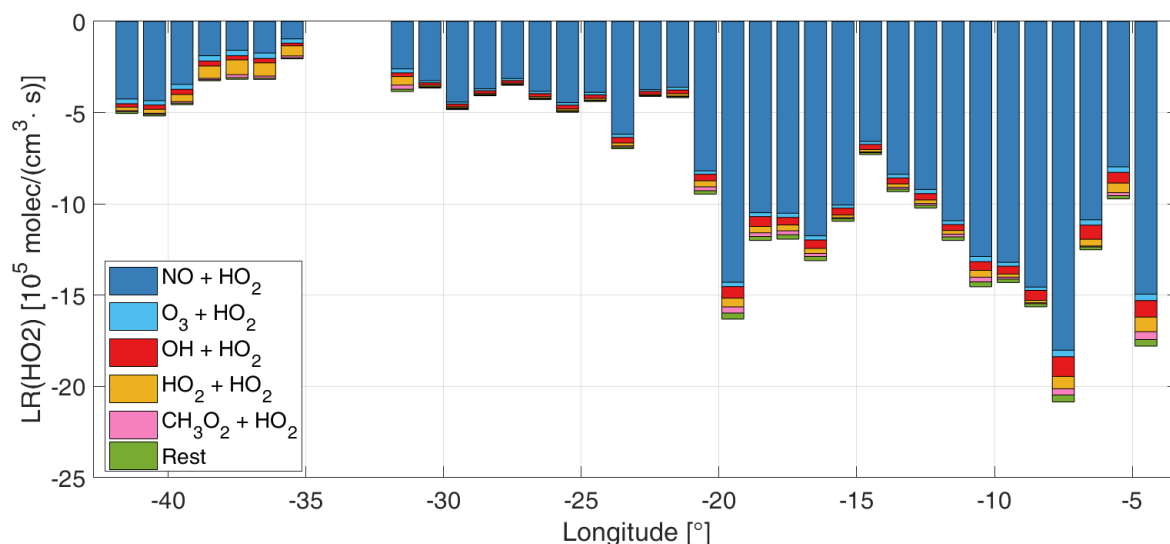


Abbildung 51. Charakterisierte Verlustraten für HO₂ in Abhängigkeit der longitudinalen Messposition.

Tabelle 7. Berechnete HO₂-Produktionsrate und Verlustrate für die maritime und kontinentale Luftmasse. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte der pro Längengrad gefundenen Werte, sowie deren Standardabweichung (1σ). Die prozentualen Angaben wurden auf 0.1 % gerundet, weshalb ihre Summe von 100 % abweichen kann. Die Reaktionen von OH und Formaldehyd und OH und DMS bei der HO₂-Produktion sind wegen des geringen Anteils als Rest zusammengefasst.

HO ₂ -Produktionsrate	Maritime Luftmasse		Kontinental Luftmasse	
	[%]	Total [10 ⁴ molec cm ⁻³ s ⁻¹]	[%]	Total [10 ⁴ molec cm ⁻³ s ⁻¹]
CO + OH	67.2	23.97 (±7.12)	51.3	57.02 (±16.90)
RO ₂ + NO	22.9	8.18 (±4.76)	43.8	48.64 (±21.16)
O ₃ + OH	5.5	1.97 (±0.78)	3.6	4.03 (±1.20)
HNO ₄ + hv	2.6	0.94 (±0.79)	0.5	0.53 (±0.27)
Rest	<1.0	0.08 (±0.14)	<1.0	0.06 (±0.03)
HO ₂ -Verlustrate	Maritime Luftmasse		Kontinental Luftmasse	
	[%]	Total [10 ⁴ molec cm ⁻³ s ⁻¹]	[%]	Total [10 ⁴ molec cm ⁻³ s ⁻¹]
NO + HO ₂	81.1	33.9 (±12.7)	88.5	115.37 (±29.76)
O ₃ + HO ₂	4.1	1.85 (±0.74)	1.9	2.42 (±0.59)
HO ₂ + HO ₂	6.5	2.74 (±2.58)	2.6	3.34 (±2.00)
OH + HO ₂	4.8	2.01 (±0.52)	4.1	5.30 (±2.25)
CH ₃ O ₂ + HO ₂	2.2	0.93 (±0.58)	1.9	2.50 (±1.71)
Rest	<1.0	0.38 (±0.16)	1.1	1.37 (±0.36)

6.4 Vertikales HO_x-Profil für die unterschiedlichen Luftmassen

Mit der Erkenntnis, dass sich die kontinentale und maritime Luftmasse unterscheiden, werden die aufgezeichneten OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse erneut vertikal dargestellt, wobei die Daten bezüglich kontinentalem und maritimen Einfluss unterschieden werden (Abbildung 52). Es sei hier darauf hingewiesen, dass der Begriff kontinental für Daten vom Längengrad 20° W-4° W verwendet wird und dass einige Messwerte der kontinentalen Luftmasse über dem Meer aufgezeichnet wurden. Dies gilt insbesondere für die Daten mit Flughöhen (<6 km), die von den Messflügen 12 und 15 stammen (siehe Zeitreihen Anhang - Abschnitt C).

Die Messauflösung liegt für den kontinentalen Einflussbereich geringer als für den maritimen insbesondere für niedrige Flughöhen. Um für den kontinentalen Bereich mehr Datenpunkten zu erhalten, wurden die während der AMMA-Kampagne aufgezeichneten HO_x-Daten (kontinentaler Einfluss-Darstellung lila) mit betrachtet. Die AMMA-Daten sind aus dem CEDA-Katalog entnommen (Parker 2005). Eine Übersicht über die Kampagne und Resultate ist in Lebel et al. (2011) enthalten. Wie die CAFE-Daten sind die AMMA-Daten bezüglich jO¹D-Photolysefrequenz $> 2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ gefiltert. Eine Analyse und Interpretation der AMMA-HO_x-Daten ist in (Commane et al. 2010) und (Stone et al. 2010) zu finden. Die während AMMA aufgezeichneten OH-Daten liegen in derselben Größenordnung wie die CAFE-OH-Daten. Hierbei kommt es allerdings immer wieder zu größeren Abweichungen, gerade für Flughöhen unter 3 km. Für diese Punkte könnte eventuell eine chemische Interferenz vorliegen (Criegee Intermediates, siehe Cox et al. 2020).

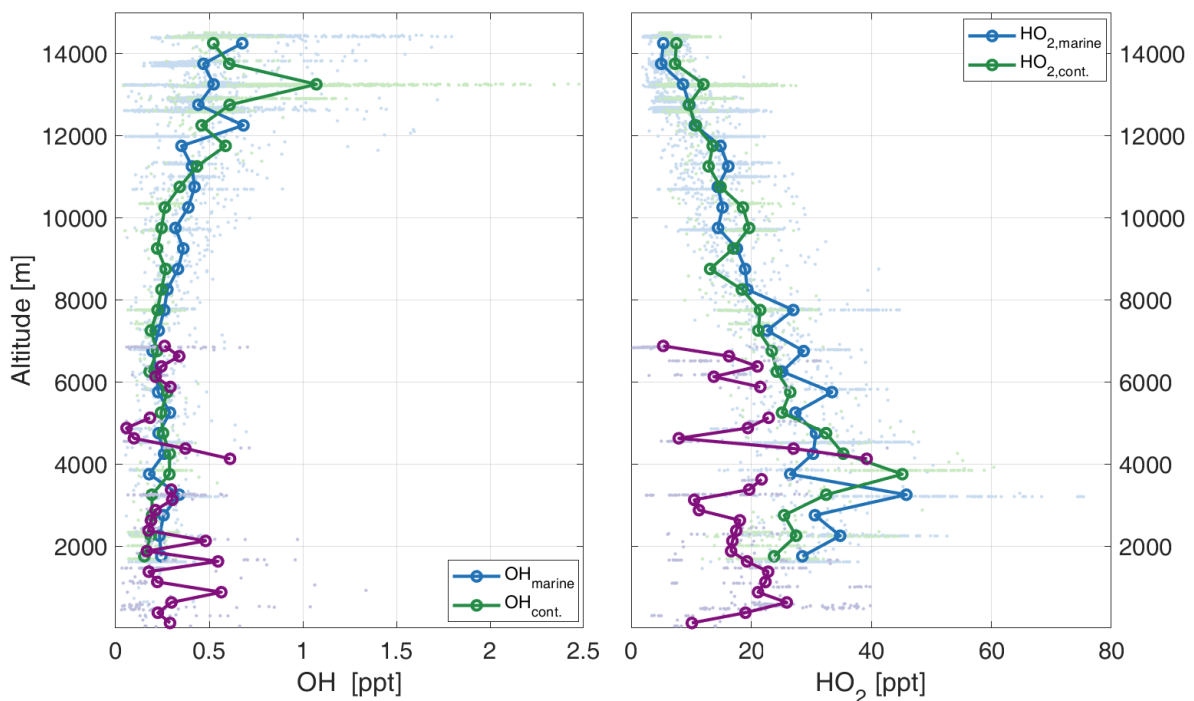


Abbildung 52. Vertikale Darstellung der nach maritimen und kontinentalen Einfluss sortierten OH und HO₂-Daten. Zusätzlich sind die während der AMMA-Kampagne aufgezeichneten HO_x-Daten (Lila) dargestellt. Diese wurden im kontinentalen Einflussbereich aufgezeichnet.

Die OH-MXR liegen für niedrige Flughöhen (0 - 4 km) noch nahe beieinander, wobei die Werte in der marinen Luftmasse mit $0.26(\pm 0.10)$ ppt_v leicht erhöht zu den kontinentalen mit $0.23(\pm 0.09)$ ppt_v liegen. Für beide Luftmassen kommt es mit steigender Flughöhe zum Anstieg der OH-MXR. In 4-10 km Höhe liegen die MXR bei $0.26(\pm 0.10)$ ppt_v und $0.23(\pm 0.06)$ ppt_v. Für den konvektiv beeinflussten Höhenbereich (12 - 15 km) ist in der maritimen keine ‚OH-Beule‘ zu sehen. Die aufgezeichneten OH-MXR liegen mit $0.52(\pm 0.26)$ ppt_v hier um Faktor 2 erhöht, verglichen mit Werten in der maritimen Grenzschicht. Ein stärkerer Anstieg wird in der maritimen Luftmasse zwischen 12-12.5 km und oberhalb von 14 km festgestellt, die MXR liegen hier bei $0.68(\pm 0.39)$ ppt_v bzw. $0.69(\pm 0.32)$ ppt_v. Für die OH-MXR zeigt sich in der kontinentalen Luftmasse ein deutlicher Anstieg zwischen 12-15 km. Das OH-Mischungsverhältnis liegt hier durchschnittlich bei $0.80(\pm 0.41)$ ppt_v. Im Bereich des stärksten Ausflusses (13.0-13.5 km) bei $1.07(\pm 0.42)$ ppt_v. Der Vergleich der OH-Mischungsverhältnisse im maritimen und kontinentalen zeigt, dass die konvektiven Effekte über dem Kontinent stärker ausgeprägt sind. Auch im maritimen kommt es zu deutlicher OH-Erhöhung bei Konvektion (wie in Abbildung 33, Abschnitt 5), allerdings sind die Effekte auf den gemittelten Datensatz schwächer als im kontinentalen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Interpretation der OH-Profile, dass konvektiver Einfluss für maritime und kontinentale Luft zu sehen ist, jedoch ist der Effekt auf OH im maritimen weniger stark ausgeprägt.

Für die HO₂-MXR zeigt sich mit steigender Flughöhe der bei HOOVER, OMO und im gesamten CAFE-Datensatz sichtbare typische Abfall. Für Flughöhen von 0 bis 4 km liegt der Mittelwert der kontinentalen Luftmasse ($32.31(\pm 11.67)$ ppt_v) und maritimen Luftmasse ($34.68(\pm 11.55)$ ppt_v) noch nahe beieinander. Für den durch Konvektion beeinflussten Höhenbereich (12-15 km) hingegen zeigt sich im Kontinentalen eine Erhöhung $10.22(\pm 4.38)$ ppt_v bei Vergleich zur maritimen Luftmasse $7.89(\pm 4.30)$ ppt_v. Die Mittelwerte unterscheiden sich erst ab 13 km. Wird dieser Höhenbereich betrachtet, ist das durchschnittliche kontinentale MXR hier mit $10.61(\pm 5.02)$ ppt_v um 66 % erhöht zum MW der maritimen Luftmasse ($6.40(\pm 3.57)$ ppt_v). Die Erhöhung der HO₂-MXR bei Konvektion wurde auch schon für die Luftmassen innerhalb AMA bei Betrachtung des OMO-Datensatzes (Abschnitt 5.1.2) gesehen.

Die für HO₂ während AMMA aufgezeichnet Daten zeigen große Abweichungen zum CAFE-Datensatz. Diese könnten eine Folge der unterschiedlichen Messposition sein. Die AMMA-Daten wurden direkt über dem Kontinent aufgezeichnet, während die ‚CAFE-kontinental‘ Daten über dem Meer aufgezeichnet wurden und dabei frische durch BB beeinflusste Luftmassen aufgezeichnet wurden. Zudem kam es während AMMA beim Umfliegen von Wolken immer wieder zu Episoden, in denen HO₂-MXR schnell abgesunken sind, bevor diese wieder auf die zuvor gefunden Wert angestiegen sind (Commane et al. 2010). Die AMMA-Messungen und später durchgeführte Modellierung legten nahe, dass dies ein Effekt von auswaschen von HO₂ durch Regen war (Commane et al. 2010). Für CAFE wurde lagen diese Bedingungen nicht vor. Durch das Auswaschen von HO₂ während AMMA und den Einfluss von BB während CAFE-Africa lassen sich die gefundenen Unterschiede erklären.

6.5 Dominierender OH-Verlust

Während bisher der Analysefokus auf dem Unterschied der Luftmassen anhand der Messposition betrachtet wurde, sollen nun Effekte auf „zeitlicher“-Skala betrachtet werden. Für die Messungen in der Ausflussregion (12–15km, 0°–20°N) werden die OH- und HO₂-Budgets bezüglich der stärksten vorliegenden OH-Reaktivität gruppiert. Die Reaktivität ist entweder durch CO oder NMVOC dominiert. Da NMVOC kurzlebig sind, werden diese schneller als CO abgebaut (z.B. 12km $k_{C_5H_8+OH} = 1.5 \cdot 10^{-10} > k_{CO+OH} = 1.8 \cdot 10^{-13}$). Beim Abbau von VOC kommt es zudem zur CO-Formation (R18 bzw. R22 gefolgt von R8+R9). In frischen Luftmassen sollte daher die NMVOC-Verlustrate überwiegen, während in älteren Luftmassen die CO-Reaktivität höher ist. Anhand dieses Kriteriums ($LR_{CO+OH} > LR_{NMVOC+OH}$) werden die Messwerte unterteilt. Die OH-Verlustrate ist in Abbildung 53 links für die maritime Luftmasse und rechts für die kontinentale Luftmasse dargestellt.

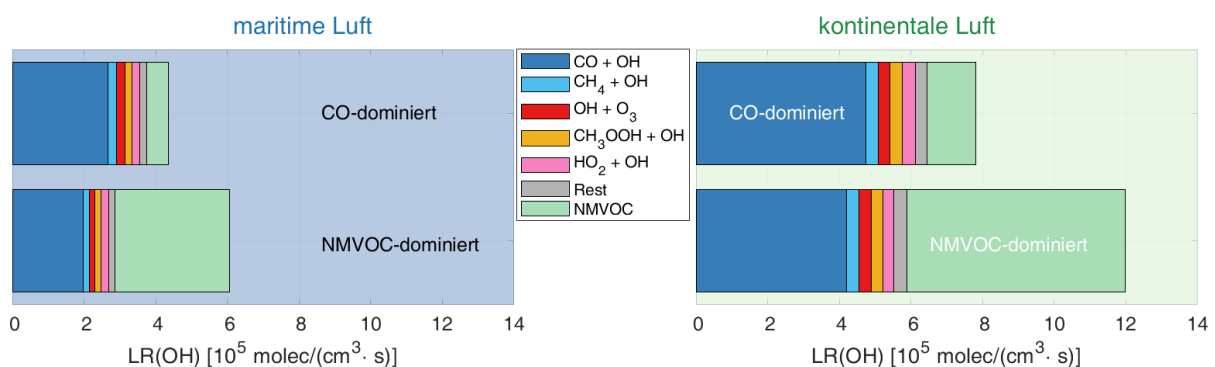


Abbildung 53. OH-Verlustraten in der oberen Troposphäre für die maritime und kontinentale Luftmasse, sortiert nach der vorliegenden dominierenden Reaktivität.

In der Darstellung der Verlustraten zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen maritimen und kontinentalen Luftmassen, sowie zwischen den durch NMVOC und CO-Reaktivität dominierten Zeitpunkten. Es kommt zum zuvor beobachteten Trend, dass die OH-Oxidation im Maritimen (links) deutlich geringer liegt als im Kontinentalen (rechts). Werden konvektive Perioden (unten) mit bereits gealterten Luftmassen verglichen, ist zu erkennen, dass in den durch NMVOC beeinflussten Zeitpunkten eine deutliche Erhöhung der Verlustrate vorliegt. Es ist anzumerken, dass sich durch die Art der Mittelwertbildung hier Unterschiede zu den pro Längengrad bestimmten Werten ergeben. Ursache liegt darin, dass ein Großteil der Messwerte für CAFE-Africa zwischen 30°W und 10°W aufgenommen wurde.

Für die maritimen Luftmassen ergibt sich in den totalen Verlustraten ein Unterschied von 40 % zwischen NMVOC dominierte und CO dominierte Reaktivität. Die bestimmten Raten liegen bei $6.15(\pm 5.68) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $4.34(\pm 2.53) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Für die kontinentale Luftmasse hingegen kommt es zu Unterschieden von ca. 50 %. Die OH-Verlustrate liegt bei NMVOC dominierte Reaktivität bei $11.98(\pm 6.54) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, für durch CO-dominierte Zeitpunkte sinkt diese auf $7.81(\pm 4.00) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. NMVOC dominierte Luftmassen werden im Folgenden als konvektive Luftmassen bezeichnet, durch CO-Reaktivität dominierte Luftmassen werden hingegen als alte Luftmassen bezeichnet.

Die OH-Produktionsraten sind in Abbildung 54 dargestellt. Diese sind wie in Abbildung 53 anhand des vorherrschenden Verlustprozess und nach maritimen und kontinentalen Einfluss sortiert.

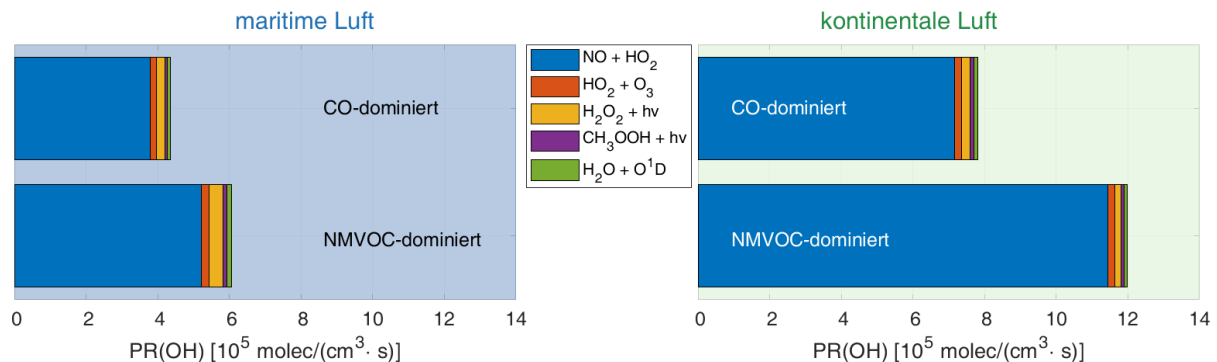


Abbildung 54. Berechnete OH-Produktionsrate für die maritime und kontinentale Luftmasse bei NMVOC dominierter Reaktivität und CO dominierter Reaktivität.

Stärkster Prozess der OH-Produktion liegt in der Reaktion von $\text{HO}_2 + \text{NO}$. In der maritimen Luftmasse erhöht sich diese während Konvektion auf $5.28(\pm 2.63) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und liegt damit über der Gesamtproduktionsrate für gealterte (maritime) Luftmassen. Auch im kontinentalen steigt die OH-PR von $\text{HO}_2 + \text{NO}$ auf $11.60(\pm 6.72) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und liegt höher als die gesamt PR für gealterte kontinentale Luftmassen.

Zunächst werden die Prozesse im Maritimen genauer betrachtet. Ursache des Anstiegs der OH-PR von $\text{HO}_2 + \text{NO}$, liegt in einer Steigerung der HO_2 -MXR. Diese liegt in alten Luftmassen bei $8.04(\pm 4.17) \text{ ppt}_v$ und erhöht sich während konvektiver Perioden auf $12.01(\pm 5.95) \text{ ppt}_v$. In der maritimen Luftmasse erhöht sich außerdem die OH-PR durch Photolyse von H_2O_2 . In den gealterten Luftmassen liegt diese bei $2.3(\pm 1.6) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und steigt für NMVOC-Luftmassen auf $3.9(\pm 2.5) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, was einer Erhöhung von etwa 66 % entspricht. Auch die OH-Produktion durch Photolyse organischer Peroxide (ROOH) zeigt im Maritimen einen Anstieg von 58 % (von $7.4(\pm 4.1)$ auf $11.7(\pm 6.9) \cdot 10^3 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Haupteffekt für die Erhöhung in den Produktionsraten liegt im Anstieg der Mischungsverhältnisse. Zwar sind auch die H_2O_2 - und CH_3OOH -Photolysefrequenz in den NMVOC-dominierten Luftmassen erhöht, diese liegt jedoch bei nur 6 %. In der maritimen Grenzschicht liegen NO-MXR niedrig, wenn keine frischen Schiffsemissionen vorliegen (Tadic et al. 2020, Friedrich et al. 2021). Bei Konvektion wird die maritime Grenzschichtluft angesaugt, die reich an H_2O_2 ist (Lee et al. 2000, Vione et al. 2003). Konvektion führt zur Einbringung von Peroxiden in die OT (Jaegle et al. 1997, Prather and Jacob 1997). Messungen von H_2O_2 über dem südlichen Atlantik für H_2O_2 ergaben MXR von 230 ppt_v (Heikes et al. 1996, Jaegle et al. 1997) und zeigen gute Übereinstimmung mit den H_2O_2 -CAFE-MXR von $239(\pm 112) \text{ ppt}_v$. Für die älteren, CO-dominierten Luftmassen fällt das H_2O_2 -Mischungsverhältnis auf $169(\pm 90) \text{ ppt}_v$. Es kommt während CAFE-Africa zum Transport von NO-armer maritimer Grenzschichtluft in die OT, die reich an H_2O_2 und HO_2 ist. Die maritimen-NMVOC-dominierten NO-MXR zeigen mit $153(\pm 165) \text{ ppt}_v$ keinen signifikanten Unterschied zu den Mittelwerten für gealterte maritime Luftmassen von $147(\pm 100) \text{ ppt}_v$.

Die Betrachtung der OH-PR in der kontinentalen Luftmasse zeigt andere Ergebnisse. Auch hier kommt es zum Anstieg der OH-PR durch $\text{HO}_2 + \text{NO}$. Für gealterte Luftmassen liegt die bestimmte PR bei $7.2(\pm 3.9) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und erhöht sich bei Konvektion auf $11.60(\pm 6.72) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der Anstieg wird durch eine Erhöhung der NO-MXR von $207(\pm 122) \text{ ppt}_v$ auf $373(\pm 239) \text{ ppt}_v$ verursacht, zeitgleich sinken die HO_2 -Mischungsverhältnisse von $8.95(\pm 2.86) \text{ ppt}_v$ auf $8.26(\pm 3.01) \text{ ppt}_v$, die vermutete Ursache liegt hierbei in erhöhter HO_2 -Rezyklierung durch NO. Die OH-Produktion durch H_2O_2 -Photolyse sinkt zeitgleich um etwa 30 % auf $1.7(\pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Auch in der OH-PR durch Photolyse organischer Peroxide kommt es zu einem Absinken von 12 %. Das Verhalten von H_2O_2 und ROOH in durch NMVOC-Reaktivität dominierten Zeitpunkten ist somit gegensätzlich in beiden Luftmassen. Eine mögliche Ursache könnte darin liegen, dass H_2O_2 und ROOH in Wassertropfen gelöst und daher durch Regen ausgewaschen werden, und somit nicht in die obere Troposphäre gelangen (Jaegle et al. 1997, Prather and Jacob 1997, Barth et al. 2016). Wobei dieser Effekt auch im Maritimen auftreten würde. Eine andere zu vermutende Ursache ist, dass sobald geringere NO-MXR vorliegen, in diesen Luftmassen die $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ -Verluste ansteigen und daher H_2O_2 in älteren Luftmassen erhöht ist.

In der maritimen und kontinentalen Luftmasse wird zu NMVOC-dominierten Zeitpunkten frische Grenzschichtluft in die OT eingebracht. Sowohl im Maritimen als auch im Kontinentalen kommt es zur Erhöhung der Produktions- und Verlustraten durch die Einmischung der konvektiven Luftmassen. Es sei zudem gesagt, dass es beim Abbau der NMVOC in der OT dazu kommt, dass HO_x produziert wird. Beim Abbau der NMVOC (und CH_4) kommt es zur Formation von Formaldehyd bzw. Aldehyden, die bei Photolyse in zwei Radikale zerfallen können (Carbajo et al. 2008, Shemesh et al. 2014, sowie Reaktionen R18/R22 gefolgt von R8+R9). Ähnliche Effekte zeigten sich bereits bei Messungen der ARCTAS-Kampagne, in der Isopren mit NO in die OT transportiert, dadurch die Oxidation beschleunigt und HO_x erhöht wurde (Apel et al. 2012).

Die Betrachtung der HO_2 -Budgets (Abbildung 55 und 56) untermauert die Aussagen, die durch Analyse der OH-PR getroffen wurden. Ist der OH-Verlust durch CO-dominiert, wird der größte Anteil an HO_2 über $\text{OH} + \text{CO}$ geformt. Kommt es hingegen im konvektiven Einfluss dazu, dass die OH-Reaktivität durch NMVOC dominiert ist, entsteht HO_2 durch die Reaktion von $\text{RO}_2 + \text{NO}$.

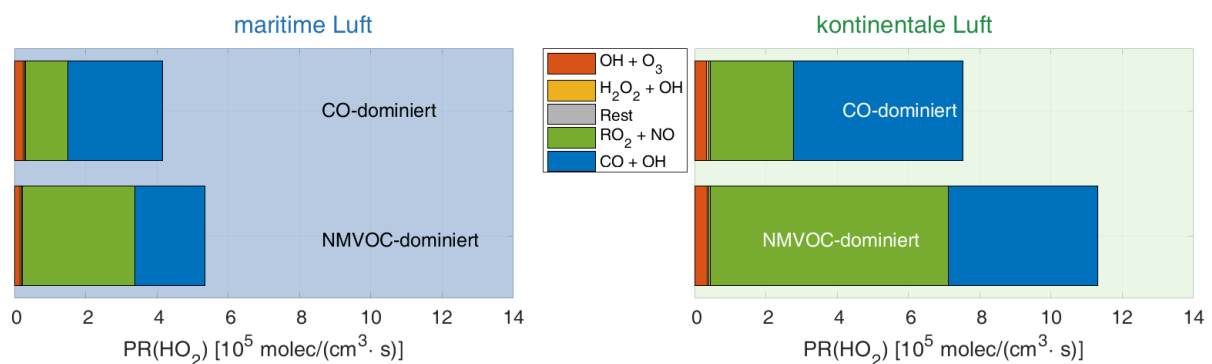


Abbildung 55. Bestimmte HO_2 -Produktionsrate für die maritime und kontinentale Luftmasse, unterteilt nach dem Kriterium, dass die OH-Reaktivität CO-dominiert oder NMVOC-dominiert ist.

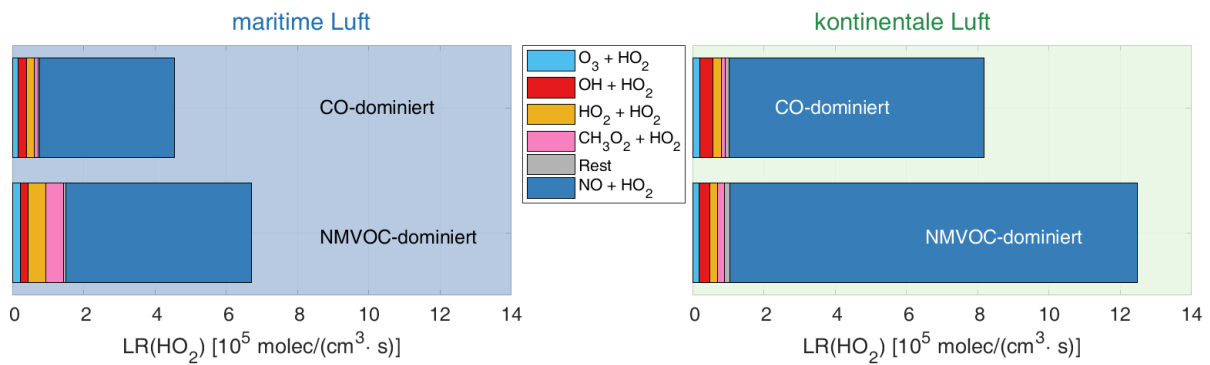


Abbildung 56. Bestimmte HO_2 -Verlustraten für die maritime und kontinentale Luftmasse, unterteilt nach OH-Reaktivität die durch CO oder durch NMVOC dominiert ist.

Die bestimmten HO_2 -Verlustraten bestätigen die gefunden Resultate. Während konvektiver Perioden wird im Maritimen mehr HO_2 in OH rezykliert. Dabei kommt es durch das ansteigende HO_2 zur Erhöhung der Verlustrate von $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$. Die Betrachtung der kontinentalen HO_2 -Verlustprozesse zeigt auch, dass ein großer Anteil von HO_2 erneut zur OH-Formation führt, während Radikal-Radikal Verlustprozesse im kontinentalen nur einen geringen Anteil haben.

Zusammenfassend führt Konvektion zur Einmischung frischer Spurengase in die OT. Dabei kommt es während CAFE unabhängig vpm der betrachteten Luftmasse dazu, dass die OH-Produktion über $\text{HO}_2 + \text{NO}$ ansteigt. Im Kontinentalen wird dieser Anstieg dadurch verursacht, dass die NO-Mischungsverhältnisse in konvektiven Perioden sich auf $373(\pm 239)$ ppt_v erhöhen. Dieser Anstieg wäre durch die in Schumann und Huntrieser (2007) dargestellte Blitzhäufigkeit (Abbildung 8). Durch den starken NO-Anstieg kommt es zudem auch zum Absinken der HO_2 -Mischungsverhältnisse von $8.95(\pm 2.86)$ ppt_v auf $8.26(\pm 3.01)$ ppt_v. Auch im Maritimen kommt es zur Erhöhung der OH-Produktionsrate. Wobei hier, entgegen zum Kontinentalen, keine NO-Erhöhung beobachtet wird. Die durch Konvektion in die OT transportierte Luftmasse, besitzen erhöhte HO_2 -MXR und H_2O_2 -MXR, die zum Anstieg in der OH-PR führen.

7 OH-Rezyklierungswahrscheinlichkeit in der oberen Troposphäre

Das atmosphärische Oxidationspotential wird maßgeblich durch das OH-Radikals bestimmt. Neben primär gebildetem OH, ist die Radikalrezyklierung wesentlicher Bestandteil bei der Aufrechterhaltung der atmosphärischen OH-Konzentration (Lelieveld et al. 2002). Die Rezyklierung bewirkt, dass ein OH-Radikale nach einer Reaktion mit weiterem Spurengas nicht aus dem System verloren geht. Dadurch können einmal primär gebildete Radikale mehrfach Spurengase in der Atmosphäre oxidieren. Ohne die Möglichkeit dieser Radikalrezyklierung würden HO_x-Mischungsverhältnisse absinken und sich Spurengase in höheren Konzentrationen anreichern. Die Rezyklierungswahrscheinlichkeit, kann daher als Stabilität des aktuelle vorliegenden atmosphärischen Selbstreinigungspotential interpretiert werden. Um diese zu quantifizieren, wird das Verhältnis von OH-Sekundär- zur OH-Gesamtproduktionsrate bestimmt. Als Primärproduktion gelten Reaktionen bei denen OH produziert wird, ohne dass zuvor aus HO_x produzierte Gase (wie H₂O₂) beteiligt sind. Für die obere Troposphäre während CAFE-Africa ist dies die Photolyse von Ozon und anschließende Reaktion mit Wasser. Sekundäre OH-Quellen sind alle übrigen Reaktionen, bei denen OH aus zuvor durch HO_x geformte Gasen entsteht (vgl. Gl. 27). Für die Rezyklierungswahrscheinlichkeit (RZWK) ergibt sich (Lelieveld et al. 2002):

$$r_{OH} = \frac{S}{P + S} \quad \text{Gl. 32}$$

Die RZWK zeigt wegen der Reaktion von HO₂ mit NO als sekundäre OH-Quelle eine deutliche NO-Abhängigkeit. Zwar rezykliert auch HO₂ mit Ozon in OH, jedoch unterscheiden sich die Reaktionskoeffizienten deutlich. In 12 km liegen die Reaktionskoeffizienten im Absolutbetrag, wie auch in Temperaturabhängigkeit ($k_{HO_2+NO} = 3.3 \cdot 10^{-12} e^{270/T}$, $k_{HO_2+O_3} = 10^{-14} e^{-490/T}$), um vier Größenordnungen auseinander, während die Ozon-MXR die NO-MXR um zwei Größenordnungen übersteigen. Daher liegt in den während CAFE-Africa beobachteten Zeiträumen kein signifikanter Einfluss von O₃ auf die RZWK vor. Die Rezyklierung über Ozon ist wichtig in NO-armen Regionen. Die für die CAFE-Datenpunkte berechnete RZWK ist in Abbildung 57 (links) gegenüber NO dargestellt. Typischerweise in der Literatur gefundene Werte (Hens 2013) sind zum Vergleich in Abbildung 57 (rechts) dargestellt. Diese zeigen bei NO-MXR <10⁻² ppb_v RZWK von 20 % und konvergieren für NO>1 ppb_v gegen 100 %. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in beiden Plots Trendlinien eingefügt, die die Werte aus (Hens 2013) einhüllen.

Verglichen mit den dargestellten Literatur-Werten (Abbildung 57, rechts) zeigt für CAFE-Africa bei vergleichbarem NO deutlich höhere RZWK. Auch ein Vergleich zu den modellierter RZWK aus Lelieveld et al. (2002) zeigt diese Abweichung. Wie in Abbildung 57 zu erkennen, liegen aber auch für vorangegangene Messdaten Abweichungen von dem ‚umhüllenden‘-Trend vor.

^j Werte aus Burkholder, J. B., S. P. Sander, J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmoth and P. H. Wine (2015). "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies." **Evaluation Number 18**.

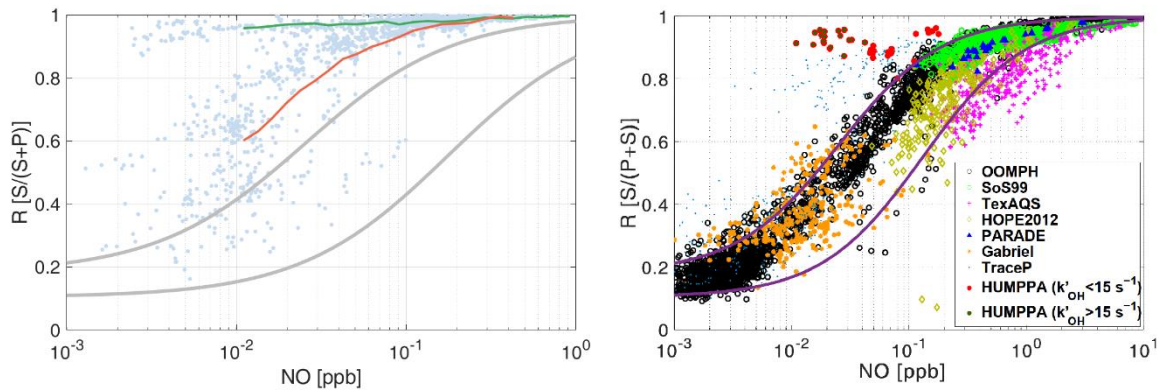


Abbildung 57. Rezyklierungswahrscheinlichkeit dargestellt in Abhängigkeit der NO-MXR für den CAFE-Africa Datensatz. Für beide Darstellungen sind Trendlinien eingezeichnet, die die umhüllende der aus Hens (2013) entnommenen RZWK darstellt. Diese dient als Vergleichslinie. Für die linke Darstellung sind zwei weitere Trendlinien eingefügt, die Messwerte mit NO-Abhängigkeit (rote Linie) und mit ausbleibender NO-Abhängigkeit (grüne Linie) zeigen.

Für den CAFE-Datensatz zeigen sich bezüglich der NO-Abhängigkeit der RZWK zwei verschiedene Gruppen, die durch die eingezeichneten Linien verdeutlicht sind. Ein Teil der Daten spiegelt den Literatur-Datentrend wieder, wenn auch mit Erhöhung, nämlich, dass mit sinkenden NO-MXR die RZWK abfällt. Die zweite Gruppe zeigt hingegen wenig bis keine Beeinflussung der RZWK bei sinkendem NO-MXR. Zur Überprüfung des Ursprungs der gefundenen Abweichungen wird die RZWK mit der OH-Produktionsrate gegenüber der Flughöhe dargestellt (Abbildung 58). Die Darstellung der RZWK zeigt, dass diese zunächst annähernd linear bis in eine Flughöhe von 10 km abfällt, was durch die gestrichelte graue Linie angedeutet ist (Abbildung 58, links). Anschließend sinkt diese weiter mit steigender Höhe, wobei der Abfall langsamer als zuvor ist.

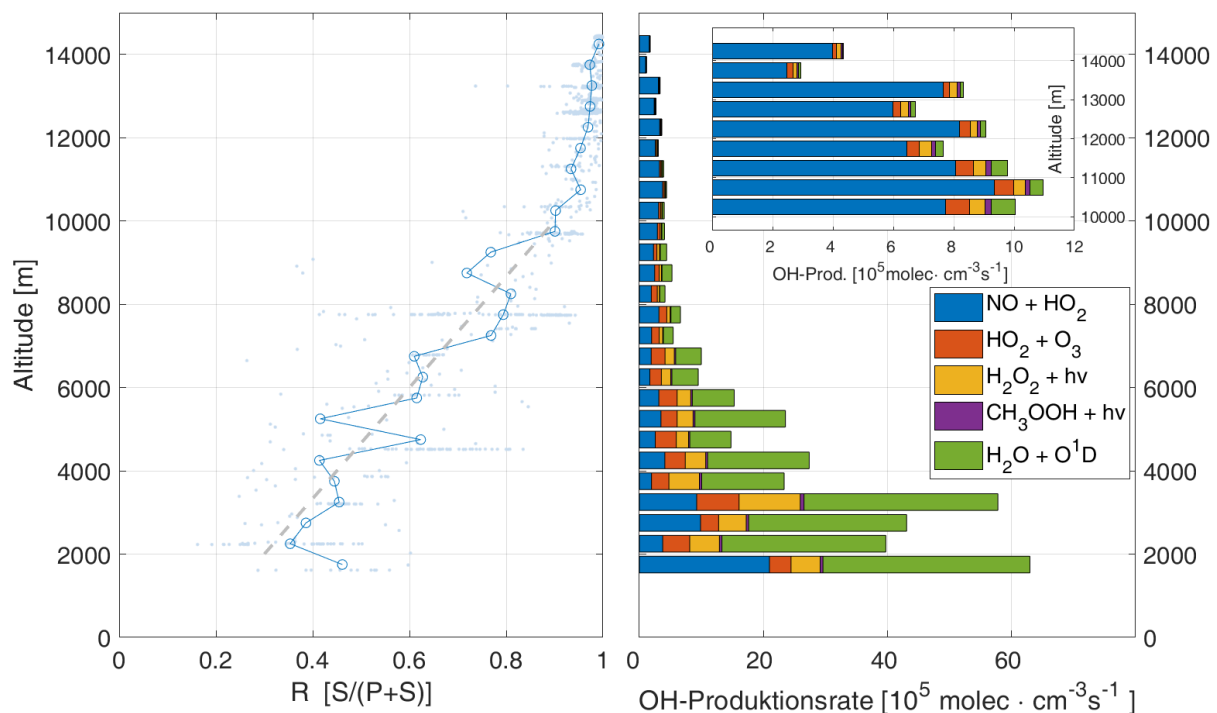


Abbildung 58. (links) Rezyklierungswahrscheinlichkeit dargestellt gegenüber der Flughöhe. (rechts) OH-Produktionsrate in Abhängigkeit der Flughöhe.

Die Betrachtung der OH-Produktionsrate zeigt eine deutliche Abnahme der primären Produktion (Abbildung 58, rechts). Diese ist Folge der mit steigender Höhe sinkenden H₂O-Mischungsverhältnisse (vgl. Anhang, Abbildung A-25). Die Wasser-Mischungsverhältnisse liegen in 10 km bei 300 ppm_v und über 12 km unter 100 ppm_v. Dies führt zur Verringerung der Wahrscheinlichkeit das O(¹D)-Atome mit Wasser reagieren und so primär OH formen. Der Effekt, dass die Primärproduktion in der oberen Troposphäre gering ist, wurde bereits bei Betrachtung der OH-Budgets im Ausflussbereich festgestellt (Abschnitt 6.1). Auch die sekundäre OH-Produktion durch HO₂+NO sinkt bis 6 km ab. Zeigt ab 6 km aber einen langsamen Anstieg, der durch Erhöhung der NO-Mischungsverhältnisse entsteht (Anhang, Abbildung A-26). Das gleichzeitige Absinken der Primärproduktion und die Erhöhung der Sekundärproduktion führen dazu, dass die RZWK sich mit steigender Flughöhe an 1 annähert. Mit der gewonnen Erkenntnis werden die RZWK erneut dargestellt und in Abhängigkeit der vorliegenden Flughöhe eingefärbt (Abbildung 59). Dabei wird unterschieden für Flughöhen unter 10 km, zwischen 10 und 12 km und über 12 km. Die Daten für Flughöhen bis 10 km zeigen den in (Lelieveld et al. 2002, Hens 2013) dargestellten Trend, dass die RZWK mit NO-MXR einen deutlichen Anstieg zeigt. Oberhalb von 12 km zeigt die berechnete RZWK (mit wenigen Ausnahmen) Werte über 90 % und geringe NO-Abhängigkeit. Der Bereich zwischen 10 und 12 km zeigt Charakteristiken niedriger und hoher Flughöhen, und scheint einen Übergangsbereich darzustellen. Für diesen Höhenbereich liegen außerdem wenige Datenpunkte vor und er wird nicht weiter analysiert.

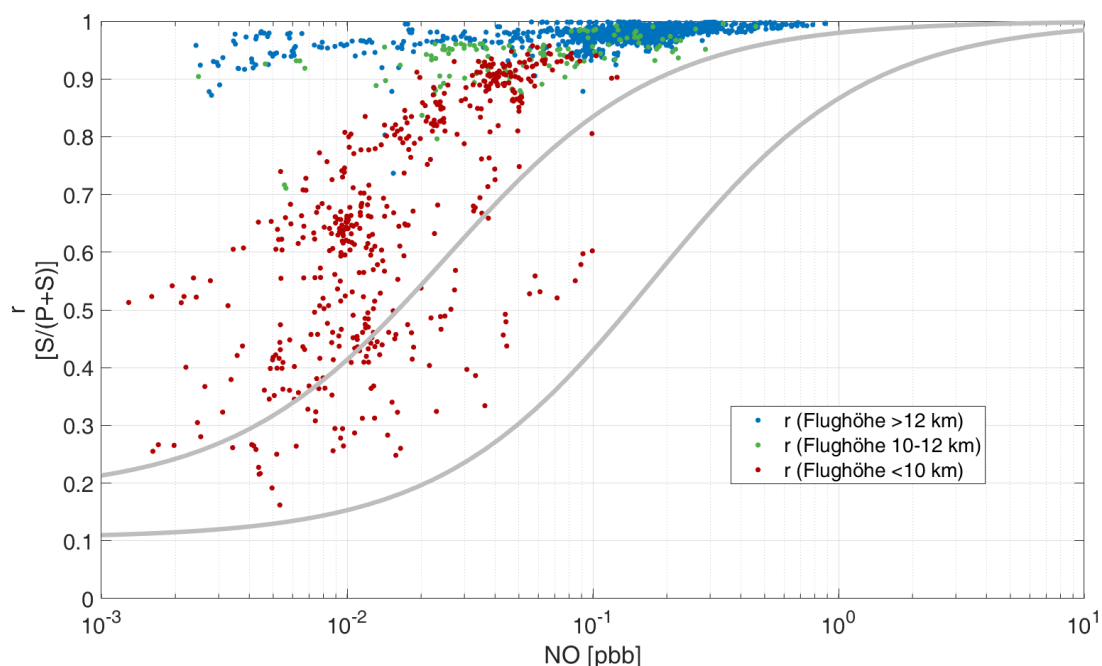


Abbildung 59. Die für CAFE-Africa berechneten RZWK in Abhängigkeit der NO-MXR, mit Einfärbung bezüglich der Flughöhe. Es sind zwei Datenbereiche zu erkennen: RZWK für Flughöhen größer 12 km zeigen geringe NO-Abhängigkeit, während Daten unter 10 km den Literaturtrend widerspiegeln. Zwischen 10 und 12 km liegt der Übergangsbereich.

Die niedrige OH-Primärproduktion für Daten oberhalb 12 km und die hohen NO-Mischungsverhältnisse führen dazu, dass die RZWK hohe Werte annimmt. Werden weniger primäre Radikale geformt liegt insgesamt weniger HO_x und somit HO₂ vor. Da der HO₂ Verlust eine

Selbstreaktion ist, nimmt dieser auch mit mehr HO₂ zu, wodurch es bei gesteigerter Primärproduktion auch zu gesteigerten Radikalverlusten kommt und in diesem Fall die Sekundärproduktion über HO₂ sinkt.

Das in der oberen Troposphäre eine geringe OH-Primärproduktion vorliegt, zeigte sich schon in vorherigen Flugzeugkampagnen. Unter anderem für die Kampagne PEM-Tropics-B, wobei festgestellt wurde das mit steigender Höhe weitere HO_x-Quellen an Bedeutung gewinnen (Jaegle et al. 2001, Tan et al. 2001). Die Bedeutung dieser HO_x-Quellen auf die RZWK bei Flugzeugmessungen soll nun untersucht werden.

Sowohl OH als auch HO₂ sind verglichen mit ihren dominanten Reaktionspartnern kurzlebige Spezies (Abbildung 1). Ihre sich einstellende Mischungsverhältnisse werden durch die Konzentration anderer atmosphärischer Spurengase festgelegt. Insbesondere im Hinblick auf Transportprozesse müssen die Lebensdauer anderer HO_x-Quellen bei Interpretation der Ergebnisse mit einbezogen werden. Für CAFE-Africa wurde zunächst die Reaktivität für OH, HO₂, H₂O₂ und ROOH berechnet, wobei Verlustprozesse durch Depositionen nicht betrachtet werden. Die Reaktivität für OH und HO₂ ergibt sich durch Teilen der entsprechenden Verlustrate (Gl. 29 und Gl. 31) durch die OH- bzw. HO₂-Konzentration. Für H₂O₂ und ROOH sind die Verlustreaktionen die entsprechende Photolyse, sowie die Reaktionen mit OH. Der Verlust durch Photolyse ist während CAFE-Africa der dominierende Prozess. Die atmosphärischen Lebensdauern für H₂O₂ und ROOH sind noch länger, da die zur Berechnung verwendeten CAFE-Werte denen der Mittagszeit entsprechen und die Photolysefrequenz über das Tagesmittel geringer ist.

Die berechneten Lebensdauern sind in Abbildung 60 gegenüber der Flughöhe dargestellt und liegen für OH bei 0.3–10 Sekunden und für HO₂ bei 90–130 Sekunden. Die berechneten Lebensdauern für H₂O₂ und ROOH (berechnet als MHP) liegen bei mehreren Stunden.

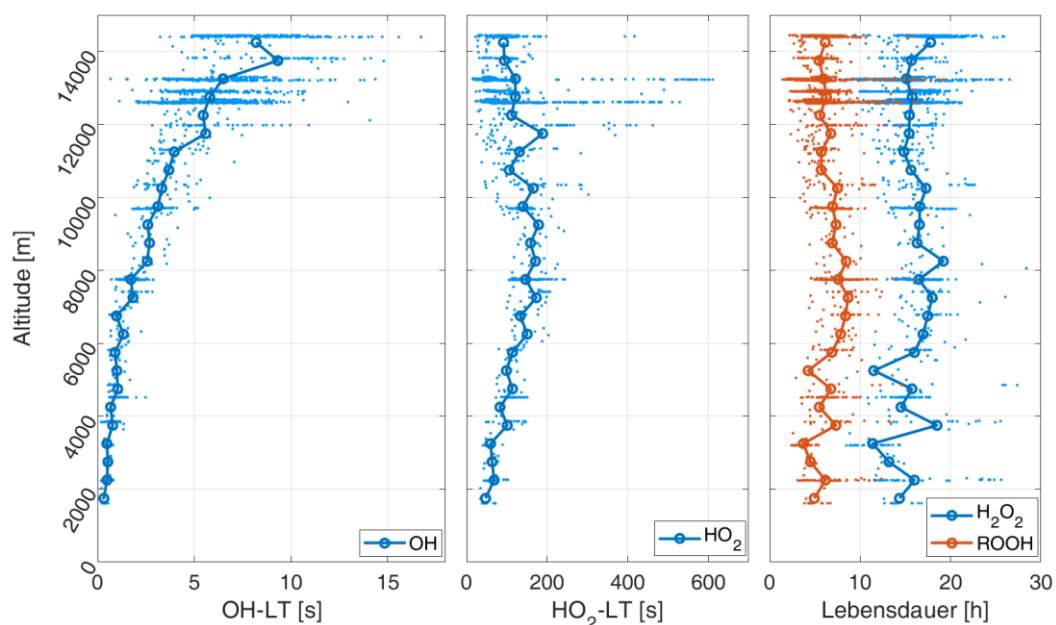


Abbildung 60. Berechnete Lebensdauer von OH, HO₂ und H₂O₂ sowie ROOH (berechnet als MHP), die Lebensdauern der einzelnen Daten wurden durch Berechnung der Reaktivität anhand der zum Messzeitpunkt vorliegenden Spurengaszusammensetzung, Temperatur und Photolyserate berechnet.

Nach einer dreifachen HO₂-Lebensdauer kann davon ausgegangen werden, dass sich HO_x im stationären Zustand befindet. Die Transportdauern bei Konvektion liegen bei 25±10 Minuten (Bechara et al. 2010). Die durch konvektives Element in die OT transportierten Gase liegen zunächst nicht im stationären Zustand vor. Für den Ausflussbereich (12–15 km) liegen die Mittelwerte der berechneten OH-Lebensdauer bei 5-9 Sekunden, für HO₂ zwischen 100 und 150 Sekunden, für ROOH bei ca. 5 Stunden und für H₂O₂ bei 15 bis 18 Stunden. Für HO_x stellt sich der stationäre Zustand nach der dreifachen Lebensdauer ein, die etwa 7 Minuten entspricht. Wird davon ausgegangen das in Abstand zum konvektiven Element gemessen wird, wie z.B. 5 km benötigen die konvektiv eingebrachten Luftmassen Zeit um bis zur Messposition des Flugzeugs zu gelangen. Bei Windgeschwindigkeiten von 10 m/s ist diese Zeit mit 10 Minuten länger, als die 7 Minuten die zum Erreichen des Stationären Zustands nötig sind, weshalb angenommen wird, dass sich HO_x im stationären Zustand befindet. Die Reaktionspartner H₂O₂ und ROOH benötigen deutlich länger um in den stationären Zustand zu gelangen.

Ob ein Spurengas als primäre oder sekundäre Quelle betrachtet wird, kommt auf das untersuchte System an. Hier soll die RZWK in der durch konvektiven Ausfluss beeinflussten OT untersucht werden, in dieser liegen Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung anders, als dieses es in der planetaren Grenzschicht sind. Auch der betrachtete Zeitraum kann eine Rolle spielen. So entsteht H₂O₂ hauptsächlich aus der Selbstreaktion von HO₂ (Fischer et al. 2019). Wird die RZWK der ganzen Welt über lange Zeiträume wie Monate oder Jahre betrachtet entsteht und zerfällt H₂O₂ im betrachteten System und ist unter diesen Bedingungen sekundäre Quelle.

Werden hingegen kleinere Raumskalen und Zeiträume betrachtet, wie für die in situ CAFE-Africa-Messungen in der OT, sind die betrachteten Zeiträume kurz und die Spurengas-zusammensetzung ist durch Transport aus der Grenzschicht beeinflusst. Die aus der Grenzschicht in die OT transportierten Gase wurden vor mehr als drei HO₂-Lebensdauern (ca. 7 Minuten) gebildet. Zerfallen diese in der OT und produzieren dabei OH, so sollten diese teilweise als primäre OH-Quelle betrachtet werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Diese zusätzlich durch Konvektion eingebrachten Spurengase müssen von den durch lokale Zusammensetzung der OT ermöglichten Mischungsverhältnissen unterschieden werden. Um diesen Bezug herzustellen, wird zunächst die anhand Messungen (Temperatur, HO₂, Photolysefrequenz) mögliche PSS-Konzentration berechnet. Zur Berechnung des PSS der organischen Peroxide wird die zuvor bestimmte RO₂-Konzentration verwendet. Es ergibt sich:

$$[H_2O_2]_{PSS} = \frac{PR(H_2O_2)}{React(H_2O_2)} = \frac{k_{G2110}[HO_2]^2 + k_{G2114b}[OH]^2}{k_{G2112}[OH] + j_{H_2O_2}} \quad \text{Gl. 33}$$

$$[ROOH]_{PSS} = \frac{PR(H_2O_2)}{React(H_2O_2)} = \frac{k_{G4103a}[RO_2][HO_2]}{k_{G4107}[OH] + j_{ROOH}} \quad \text{Gl. 34}$$

Die für die CAFE-Datenpunkte ($j_{O^1D} > 2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) berechneten PSS-Konzentrationen sind in Abbildung 61 zusammen mit den Messungen gegenüber der Flughöhe dargestellt. Für niedrige Flughöhen liegen die gemessene H₂O₂- und ROOH-Konzentrationen unter der durch PSS erlaubten Konzentration. In diesem Fall kann zusätzliches H₂O₂ und ROOH produziert

werden. Mit steigender Flughöhe sinkt die durch PSS aufrechterhaltbare und die gemessene Konzentration, wobei die PSS-Werte schneller als die Messwerte abklingen. Am Überschneidungspunkt der Linien in Abbildung 61 entsprechen erlaubte und gemessene Konzentration einander. Mit weiter steigender Höhe liegen mehr Peroxide vor als durch den PSS aufrechterhaltbar sind. Daher wird in diesem Bereich H_2O_2 und ROOH vernichtet.

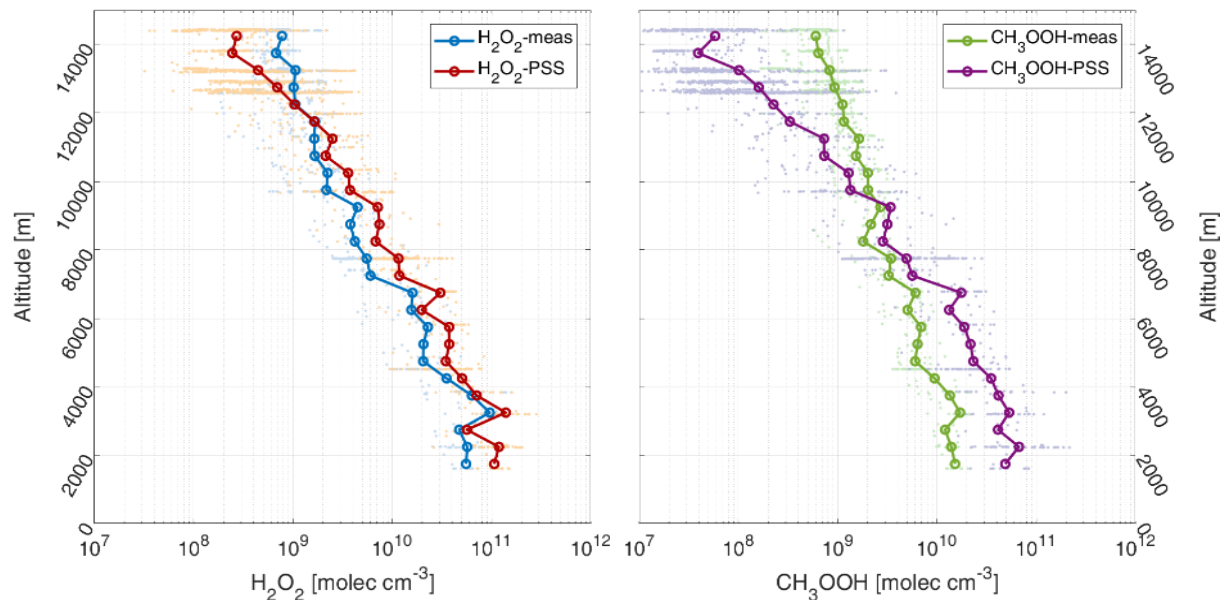


Abbildung 61. Messungen und die über photostationären Zustand berechneten möglichen Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Flughöhe links für H_2O_2 und rechts für MHP.

Für H_2O_2 liegen die Mittelwerte im Bereich von 11.5–12.5 km aufeinander. Für ROOH ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei sich hier bereits in einer Flughöhe von ca. 9.5 km der Trend umkehrt. Anhand des Kriteriums werden die Messdaten in eine stabile (stable) und eine überschüssige (exceeding) Konzentration unterteilt, die durch die Indizes *st* respektive *ex* gekennzeichnet werden. Es ergibt sich für den Fall, dass der PSS über der Messung liegt und für den Fall, dass Messungen den PSS überschreiten, folgende Einteilung:

$$\begin{aligned}
 [H_2O_2]_{ex} &= 0 & [H_2O_2]_{PSS} &> [H_2O_2]_{meas} \\
 [H_2O_2]_{st} &= [H_2O_2]_{meas} \\
 [H_2O_2]_{ex} &= [H_2O_2]_{meas} - [H_2O_2]_{PSS} & [H_2O_2]_{PSS} &< [H_2O_2]_{meas} \\
 [H_2O_2]_{st} &= [H_2O_2]_{PSS} \\
 [ROOH]_{ex} &= 0 & [ROOH]_{PSS} &> [ROOH]_{meas} \\
 [ROOH]_{st} &= [ROOH]_{meas} \\
 [ROOH]_{ex} &= [ROOH]_{meas} - [ROOH]_{PSS} & [ROOH]_{PSS} &> [ROOH]_{meas} \\
 [ROOH]_{st} &= [ROOH]_{PSS}
 \end{aligned}$$

Liegt überschüssiges H_2O_2 oder ROOH in der betrachteten Luftmasse vor, so wird dessen Anteil bei Berechnung der primären OH-Produktion beachtet. Die bisherige Analyse legt nahe, dass die Quelle der überschüssigen Peroxide in der Grenzschicht liegt und diese durch Konvektion in die OT transportiert werden. Was auch die Ergebnisse aus Abschnitt 6.5 nahelegen. Es sei darauf hingewiesen, dass es nicht zu einem kontinuierlichen Transport kommt. Vielmehr bringen lokalisierte Zellen die Luft aus der Grenzschicht direkt in die OT (vgl.

Abbildung 6). Wobei es beim Transport zur Einmischung von Luft aus mittlerer Troposphäre (4–12 km) in das konvektive Element kommen kann oder das Luft das konvektive Element verlässt. Diese Mischungsprozesse machen es herausfordernd die genauen in oberer Troposphäre transportierten Mengen vorherzusagen.

Eine weitere mögliche Quelle für die hohen gefundenen Peroxid-Konzentrationen könnte in elektrifizierten Systemen liegen. Neben hohen NO-MXR können bei Blitzschlag hohe HO_x-Konzentrationen gebildet werden. Messungen des DC-8-Flugzeug haben OH-Mischungsverhältnisse von ca. 600 ppt_v OH beim Überflug konvektiver System gezeigt, wobei es dabei nicht immer zu sichtbarer elektrischer Entladung kam (Brune et al. 2021). Die aufgezeichneten Werte für Gesamt-HO_x-MXR reichen bis 2000 ppt_v. Diese HO_x-Produktion in elektrifizierten Systemen wurde durch Labormessungen bestätigt (Jenkins et al. 2021). Diese hohen HO_x-MXR bewirken Intensive Oxidation im konvektiven Ausflussbereich. Da es nicht in jedem elektrifizierten System zur Produktion von LNO_x kommt (Brune et al. 2021), werden in diesem Fall die HO_x-MXR durch Formation von Peroxiden abgebaut (Gl. 29 & Gl. 32). Auch bei Systemen mit LNO_x ist mit Formation an Peroxid zu rechnen. Allerdings wird hier HO₂ durch die hohe NO-Menge unterdrückt, weshalb hier mit weniger Peroxid-Formation zu rechnen ist. Bei gleichzeitig hohen NO-MXR liegen Konditionen vor große HONO-Mengen zu formen, die bei Zerfall OH und NO freisetzen. Zwar wurde HONO per DOAS gemessen, es liegen jedoch bisher keine ausgewerteten Messungen vor, um diese Vermutung zu überprüfen.

Ob Peroxide aus der Grenzschicht in die OT gelangen oder durch Elektrifizierung gebildet werden, soll hier nicht weiter untersucht werden. Es wäre zudem zu vermuten, dass beide Prozesse die in der OT vorliegenden Peroxid-Konzentration beeinflussen.

Mit diesem Zwischenresultat wird die RZWK um den Einfluss der überschüssigen und stabilen Peroxide erweitert. Wie zuvor ist diese durch Verhältnis der sekundären durch die gesamte OH-Produktion gegeben, wobei sich die Terme der Primär- und Sekundärproduktion ändern.

$$r_{adv} = \frac{S_{adv}}{P_{adv} + S_{adv}} \quad \text{Gl. 35}$$

$$P_{adv} = j_{O^1D}[O_3]\varphi_{O^1D} \cdot 2 + [H_2O_2]_{ex} \cdot j_{H_2O_2} \cdot 2 + [ROOH]_{ex} \cdot j_{ROOH}$$

$$S_{adv} = j_{2101}[H_2O_2]_{st} \cdot 2 + j_{ROOH}[ROOH]_{st} + k_{2107}[O_3][HO_2] + k_{3201}[NO][HO_2]$$

Die Resultate der über Gl. 35 berechneten Werte sind in Abbildung 62 dargestellt. Die Berechnung der RZWK ergibt für Daten in niedrigen Flughöhen keine Beeinflussung. Dies ist auch durch die im ‚Einsatz‘ dargestellte RZWK gegenüber der Flughöhe erkenntlich, die zeigt, dass es erst ab Flughöhen >12 km zu Unterschieden kommt. Diese werden durch den steigenden Einfluss von H₂O₂ verursacht, die Erhöhung der primären Produktion durch Photolyse von ROOH spielt nur eine geringere Rolle.

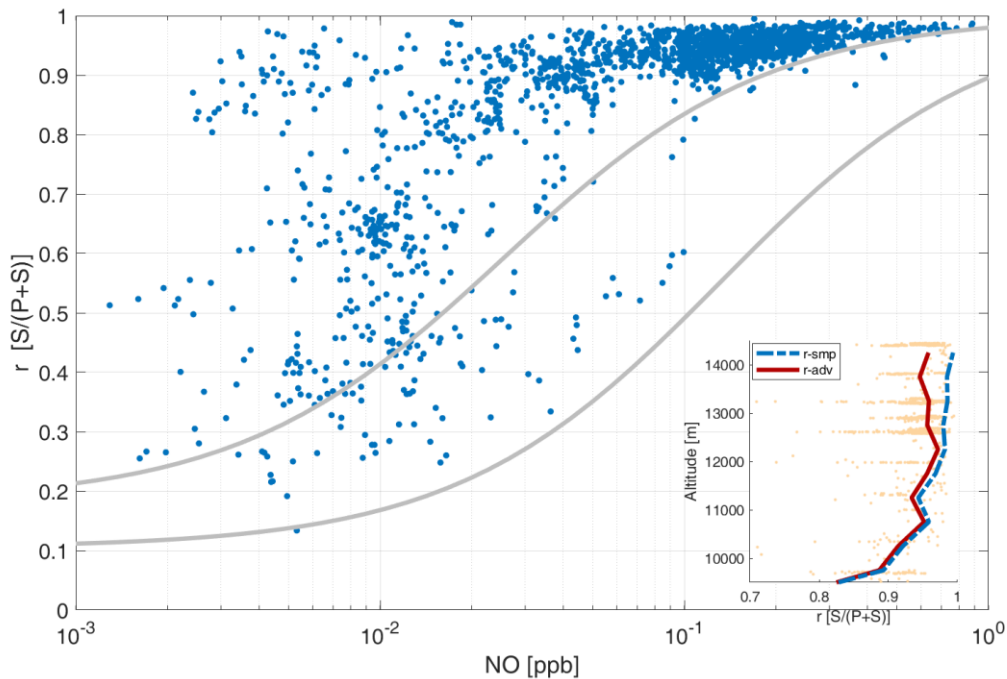


Abbildung 62. Die unter Betrachtung der überschüssigen Peroxide berechnete RZWK in Abhängigkeit des NO-Mischungsverhältnis für die CAFE-Africa-Kampagne. Im dargestellten Einsatz ist die über beide Schemata berechnete RZWK dargestellt, wobei es nur oberhalb von 10 km zu Abweichungen kommt. Die so betrachteten Datenpunkte rücken näher an die eingezeichneten Referenzlinien heran.

Als Zwischenergebnis ist festzustellen, dass die über erweitertes Schema berechneten RZWK näher an das in der Literatur gefundene Bild heranrücken (Lelieveld et al. 2002, Hens 2013). Der Trend, dass die RZWK für CAFE-Africa bei vergleichbarem NO höher liegt, bleibt weiterhin enthalten. Ähnliche Abweichungen gab es auch schon bei Hens (2013) für die Werte der Trace-P Kampagne.

Zur Untersuchung der Ursache der vorliegenden Abweichungen wurden die Messflüge einzeln betrachtet. Die stärksten Abweichungen für Messdaten über 12 km stammen von Missionsflug 14 und sind die Werte, die trotz sinkender NO-MXR weiterhin eine hohe RZWK zeigen. Diese sind in Abbildung 63 pink dargestellt.

Es wurden die in 12 km Höhe typischen vorliegenden Flugbedingungen anhand der im Anhang vertikal dargestellten Spurengasmischungsverhältnissen extrahiert (Absatz D, Seite 132). Die entsprechenden Werte befinden sich in der Abbildungsunterschrift 63. Mit diesen Daten wurde die RZWK berechnet, wobei NO zwischen 10^{-3} ppb_v und 1 ppb_v variiert wurden. Die berechnete RZWK ist als blaue Linie dargestellt. Diese zeigt, dass die gefundenen Abweichungen ein Effekt der in dieser Flughöhe typisch vorliegenden Bedingungen ist und ein Spezialfall des Literaturbildes darstellt. Um die Daten des Missionsflug 14 (Stormchasing-Flug) besser reproduzieren zu können, wird für den in 12 km Höhe extrahierten Datensatz das HO₂-MXR auf den HO₂-Mittelwert des Stormchasing-Flugs von 20 ppt_v erhöht, die entsprechende Kurve ist in Abbildung 63 als pinke Linie dargestellt und repräsentiert die NO-Abhängigkeit der Messdaten des Stormchasing Flug.

Die stärksten konvektiven Effekte auf das OH-MXR wurden im kontinentalen in 13 km Höhe aufgezeichnet (vgl. Abbildung 52). Für die kontinental konvektiven Perioden wurde gezeigt,

dass es zu einer NO-Erhöhung kam (siehe Abschnitt 6.5). Anhand der gesamten CAFE-Messdaten wurde die durchschnittlichen in 13 km aufgezeichneten Messdaten extrahiert und ebenso die RZWK über Gl. 35 berechnet. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 63 als Orange Linie eingezeichnet. Die RZWK-Linie für 13 km läuft mittig durch die Punkte, bei denen hohe RZWK ($0.9 >$) bei hohem NO ($>10^{-1}$ ppb_v) vorliegen.

Es zeigt sich, durch die Analyse der RZWK in der OT während CAFE-Africa, dass die gefunden hohen RZWK in der OT Konsequenz der vorliegenden Spurengaszusammensetzung sind. Durch die geringe Primärproduktion und dazu verglichen hohe Sekundärproduktion kommt es zu den hohen berechneten RZWK-Werten.

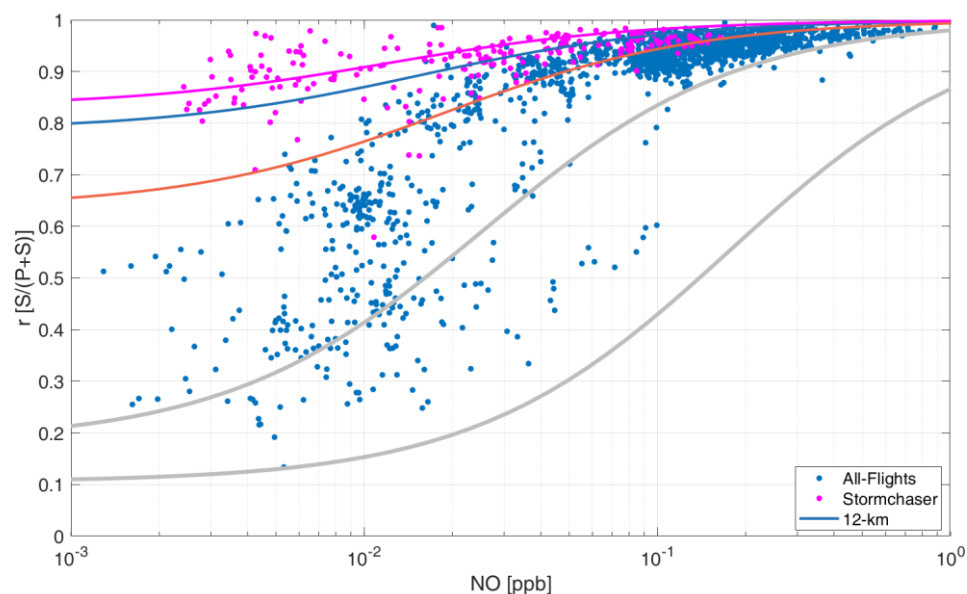


Abbildung 63. Berechnete Rezyklierungswahrscheinlichkeiten für die Messpunkte der Kampagne. Daten des Missionsflugs 14 sind in Pink dargestellt. Die Abbildung enthält den für typischen Spurengaszusammensetzung in 12 km berechnete RZWK, die als blaue Linie dargestellt ist. Dabei wurde verwendet $\rho=6.91 \cdot 10^{18}$ molec/cm³, $T=224$ K, $O_3=52.5$ ppb_v, $H_2O=85$ ppm_v, $jO(^1D)=4.71 \cdot 10^{-5}$ und $HO_2=11.8$ ppt_v. Für die Berechnung des Stormchasing Flug (pinke Linie) wurde HO_2 auf 20 ppt_v erhöht.

Das in der Literatur gefundene Bild, dass die Rezyklierungswahrscheinlichkeit einer einfachen S-Kurve ähnelt (bei log-Darstellung gegenüber NO) ist ein Effekt der (mittleren) regional vorliegenden Spurengasverteilung, die das Minimum und Maximum, sowie den Kurvenverlauf im Wesentlichen festlegt. Abhängig von der lokalen Spurengaszusammensetzung kommt es zur Stauchung dieser Kurve. Die angesprochene S-Kurve lässt sich nur bei vielen Messwerten und variierendem NO finden. Für Kampagnen, bei denen Luftmassen mit unterschiedlichem regionalem Ursprung aufgezeichnet werden, kommt es nicht zu einer ausgeprägten ‚S-Kurve‘. Die in Lelieveld et al. (2002) und Hens (2013) dargestellte Form liegt insbesondere bei der in planetarer Grenzschicht gefundenen Spurengaszusammensetzungen vor. Die Kurve der RZWK lässt sich in drei Bereiche aufteilen, wobei die folgenden Angaben für NO (niedrig, mittel und hoch) als qualitative Angaben zu interpretieren sind. Die genauen Werte zu denen das beschriebene Verhalten der RZWK mit NO auftritt, wird durch die übrige Spurengaszusammensetzung festgelegt.

Bei niedrigem NO liegt eine annähernd konstante RZWK vor, deren Wert wesentlich durch das H₂O-Mischungsverhältnis und Photolysefrequenz festgelegt ist. Dies ist der Bereich in

dem zu wenig NO vorhanden ist und HO₂ über Selbstreaktion verloren geht, dabei H₂O₂ bildet und so nicht zur Sekundärproduktion beiträgt. Die Sekundärproduktion und HO₂-Rezyklierung wird in diesem NO-armen-Bereich durch O₃ angetrieben. Für den mittleren NO-Bereich zeigt sich ein Anstieg der RZWK mit NO-Erhöhung. Die Stärke dieses Anstiegs wird durch die vorliegenden HO₂-MXR beeinflusst. Je mehr HO₂ vorliegt, desto steiler ist dieser Anstieg, wobei sich gleichzeitig der für minimales NO gefundene y-Achsenabschnitt erhöht. Deshalb ist dieser Effekt bei der Erhöhung der MXR für den CAFE-Africa Stormchasing-Flug wegen der geringen H₂O-Mischungsverhältnisse nicht zu sehen. Mit weiter steigendem NO kommt es zum Abflachen des Anstieges. Es liegt ausreichend NO vor, dass HO₂ effektiv rezykliert wird und weiteres NO die RZWK nur unwesentlich beeinflusst. An dieses Verhalten schließt sich der letzte Bereich an, der durch hohes NO geprägt ist. Es kommt zu einem fast geraden Auslauf der RZWK. Der maximale Wert den die RZWK erreicht hängt von Zusammensetzung der übrigen Spurengase ab.

Bei der Übersicht der CAFE-Africa-Daten sind kommt es durch variierende Flughöhe und den maritimen und kontinentalen Einfluss zu verschiedenen Einflüssen auf die Spurengas-zusammensetzung. Da in vielen dieser Regimes nur wenige Messpunkte vorliegen, liegt in diesen eine geringe Bandbreite an NO-Mischungsverhältnisse vor. Für diese Flugbedingungen kommt es daher nicht zur Ausprägung der beschriebenen NO-Abhängigkeit und es er ergibt sich für den gesamten Datensatz das in Abbildung 63 dargestellte Bild der RZWK. Werden hingegen nur die Messdaten oberhalb 12 km betrachtet. Ist in diesen die in den Literatur-Werten (Abbildung 57) gefundenen NO-Abhängigkeit vorhanden. Auch wenn diese wegen der niedrigen H₂O-MXR und daraus resultierenden geringen primär Produktion zu Werten hoher RZWK verschoben ist und daher nur als flache S-Kurve zu erkennen ist.

8 Zusammenfassung

Durch Konvektion entlang der ITCZ werden Luftmassen aus der Grenzschicht in die OT gebracht und ändern die dort vorliegende Spurengaszusammensetzung. Um die Auswirkungen auf das OH-Oxidationspotential zu untersuchen, wurde im August 2018, zur Zeit des Westafrikanischen Monsuns, die CAFE-Africa Kampagne durchgeführt. Zu dieser Jahreszeit treten in Südafrika Savannenbrände auf. Dabei werden große Mengen an CO, Aerosol und HO_x-Vorläufern emittiert (Eck et al. 2003, Roberts et al. 2009, Commane et al. 2010). Durch die Passatwinde gelangen diese Luftmassen zur ITCZ, werden dort mit lokalen VOC-Emissionen vermischt und können durch konvektive Elemente in die OT transportiert werden. Da vertikaler Transport mit 25±10 Minuten an der ITCZ schnell verläuft, können auch kurzlebige Spurengase die OT erreichen (Bechara et al. 2010). In konvektiven Elementen kann es zur Separation von Ladungsträgern kommen, die zur elektrischen Entladung führt. Dabei entstehen hohe Konzentrationen an NO_x und HO_x (Huntrieser et al. 2011, Brune et al. 2021). Um die durch Konvektion bedingten Effekte auf HO_x-MXR und OH-Oxidationspotential der OT zu untersuchen, wurde der CAFE-Africa Datensatz zunächst mit Ergebnissen anderer Kampagnen verglichen, bei denen ebenfalls konvektive Prozesse untersucht wurden.

Bei der kontinentaleuropäischen HOOVER-Kampagne zeigte sich, dass Konvektion zur Einbringung von Grenzschichtluft in die OT führt. Dabei erhöht sich die OH-MXR um Faktor drei, die Ursache dafür lag in aus der Grenzschicht transportierten Gasen und LNO_x. Für das AMA-System, das immer wieder durch frische Konvektion gespeist wird, zeigte sich eine Erhöhung der HO_x-MXR, die für OH bei etwa 45% und für HO₂ bei ungefähr 76% liegt, verglichen mit Luftmassen außerhalb AMA. Die während CAFE-Africa im maritimen Einfluss in der OT (12-15 km) aufgezeichneten MXR zeigen mit 0.52(±0.26) ppt_v eine Erhöhung um Faktor zwei im Vergleich zur maritimen Grenzschicht. In der kontinentalen OT zeigen sich konvektive Effekte verstärkt im Höhenbereich von 13.0-13.5 km. Verglichen mit den OH-MXR in der Grenzschicht liegen die OH-MXR hier mit 1.07(±0.42) ppt_v um den Faktor 3.5 erhöht. Der Vergleich zeigt, dass konvektive Effekte umso stärker ausgeprägt sind, je stärker und frischer die Konvektion ist und je mehr HO_x-Vorläufer dabei in die OT gelangen.

Die HO_x-MXR in der durch konvektiven Ausfluss beeinflussten OT (12-15 km, 0-20°N) wurden mit dem Chemie-Klimamodell EMAC verglichen. In maritimen Luftmassen kommt es durch EMAC stellenweise zur Überschätzung der gemessenen NO-MXR, wodurch es zur Unterschätzung von HO₂ und Überschätzung von OH kommt. Im Kontinentalen hingegen zeigte sich eine Unterschätzung der OH-Menge, die mit Unterschätzung der durch EMAC berechneten NO-MXR zusammenfiel. Generell zeigt sich, dass die Photochemie in der OT durch EMAC gut beschrieben wird. Im berechneten NO ergeben sich lokal größere Abweichungen. Im Kontinentalen könnte dies an einem zu geringen LNO_x-Anteil für EMAC liegen. Im Maritimen wird der Transport der NO-armen Grenzschichtluft in die OT nicht reproduziert.

Die Berechnung des OH-Budgets der OT in Abhängigkeit des Längengrades zeigte für die maritime OT eine PR von $4.0(\pm 1.1) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im Kontinentalen ist diese mit $12.3(\pm 3.1) \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ um den Faktor drei erhöht. Dieser Unterschied ergibt sich aus der unterschiedlichen Spurengaszusammensetzung in beiden Luftmassen. Reaktionspartner von

OH kommen in der kontinentalen OT in erhöhter Häufigkeit vor (CO +20%, NMVOC +180%). Trotzdem liegt das OH-MXR im Kontinentalen mit $0.85(\pm 0.20)$ ppt_v doppelt so hoch wie im Maritimen. Dieses erhöhte OH ist Folge der höheren NO-MXR im kontinentalen Einfluss (+120%), die bewirken, dass geformte HO_x-Radikale effektiv rezyklieren. Auch HO₂-MXR zeigen im Kontinentalen eine Erhöhung um 20 %. Es entstehen 94% der OH-Radikale aus HO₂ und daher hauptsächlich durch sekundäre Produktion. Im Maritimen sinkt dieser Anteil auf 85%. Dies hat zur Folge, dass Luftmassen mit kontinentalem Einfluss ein höheres OH-Oxidationspotential besitzen.

Es zeigt sich, dass der Anteil von NMVOC-Reaktivität in frischer konvektiver Luft größer ist, als in prozessierter Luft, die durch CO-Reaktivität dominiert ist. Beim Vergleich der beiden Luftmassen bezüglich der höheren vorliegenden Reaktivität ergibt sich, dass in frischen konvektiven Luftmassen die OH-PR um 40-50 % erhöht ist. Diese Erhöhung folgt aus Steigerung der sekundären PR durch HO₂+NO. Im Maritimen folgt diese Erhöhung aus erhöhtem HO₂-MXR, während NO unverändert ist. Bei maritimer Konvektion wird NO-arme Grenzschichtluft angesaugt, in der auch H₂O₂ erhöht ist. Dadurch steigt bei konvektiven Perioden auch die OH-PR durch H₂O₂-Photolyse. Im Kontinentalen hingegen steigt die HO₂+NO OH-Produktion durch NO-Erhöhung von $207(\pm 122)$ ppt_v auf $373(\pm 239)$ ppt_v. Bei diesem NO-Anstieg kommt es zum Absinken der HO₂-MXR, was Folge der erhöhten Rezyklierung ist. Die unterschiedlichen Resultate für die maritime und kontinentale OT liegen im Einklang mit der in der Region vorliegenden Blitzfrequenz (Schumann and Huntrieser 2007).

Die Analyse der OH-RZWK für die OT während CAFE-Africa zeigt deutlich höhere Werte als das Literaturbild (Hens 2013, Lelieveld et al. 2016), deren Ursache eine niedrige Primärproduktion (durch niedrige H₂O-MXR), bei gleichzeitig hoher Sekundärproduktion ist. Bei der Untersuchung der Abweichung ergab sich, dass Anteile von aus der Grenzschicht transportiertem H₂O₂ als primäre Quelle in Betracht gezogen werden sollten, wenn diese aus einem anderen chemischen System (=wie z.B. der Grenzschicht) durch Konvektion in die OT transportiert wurden und der Bezug zur stationären HO_x-MXR in der OT fehlt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass konvektiver Transport von Grenzschichtluft in die OT zu einer Erhöhung der durch OH verursachten Oxidation führt; und dass diese noch stärker ausfällt, wenn es dabei zu Elektrifizierung kommt. Kürzlich veröffentlichte Resultate beziffern den Einfluss von durch elektrische Entladung produzierter Radikale auf 0.3-10 % der globalen OH-Masse (Mao et al. 2021). Auch während CAFE-Africa zeigen sich diese Effekte von durch Blitzschlag verursachter OH-Erhöhung. Aus der Grenzschicht eingebrachte HO_x-Vorläufer spielen ebenso eine entscheidende Rolle für HO_x in der OT. Im Kontinentalen zeigt sich eine starke NO-Erhöhung, welche die treibende Kraft der HO_x-Erhöhung ist. Hier werden mehr NMVOC berechnet, was im Einklang mit Lage der Regenwälder und dort emittierten NMVOC ist (Sindelarova et al. 2014). In der maritimen OT kann der OH-Anstieg vor allem durch aus der Grenzschicht eingebrachtes HO₂ und H₂O₂ erklärt werden.

A. Literaturverzeichnis

- Alicke, B., A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H. W. Patz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas and U. Platt (2003). "OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D4).
- Ammann, M., M. Kalberer, D. T. Jost, L. Tobler, E. Rossler, D. Piguet, H. W. Gaggeler and U. Baltensperger (1998). "Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses." Nature **395**(6698): 157-160.
- Apel, E. C., J. R. Olson, J. H. Crawford, R. S. Hornbrook, A. J. Hills, C. A. Cantrell, L. K. Emmons, D. J. Knapp, S. Hall, R. L. Mauldin III, A. J. Weinheimer, A. Fried, D. R. Blake, J. D. Crouse, J. M. S. Clair, P. O. Wennberg, G. S. Diskin, H. E. Fuelberg, A. Wisthaler, T. Mikoviny, W. Brune and D. D. Riemer (2012). "Impact of the deep convection of isoprene and other reactive trace species on radicals and ozone in the upper troposphere." Atmos. Chem. Phys. **12**(2): 1135-1150.
- Archibald, A., M. Cooke, S. Utembe, D. Shallcross, R. Derwent and M. Jenkin (2010). "Impacts of mechanistic changes on HOx formation and recycling in the oxidation of isoprene." Atmospheric Chemistry & Physics **10**.
- Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx." Atmospheric Environment **34**(12): 2063-2101.
- Atkinson, R. and J. Arey (2004). "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds." Chemical reviews **103**: 4605-4638.
- Bailey, A. E., D. E. Heard, P. H. Paul and M. J. Pilling (1997). "Collisional quenching of OH ($A\ 2\Sigma^+$, $v' = 0$) by N₂, O₂ and CO₂ between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **93**(16): 2915-2920.
- Barret, B., J. E. Williams, I. Bouarar, X. Yang, B. Josse, K. Law, M. Pham, E. Le Flochmoën, C. Lioussé, V. H. Peuch, G. D. Carver, J. A. Pyle, B. Sauvage, P. van Velthoven, H. Schlager, C. Mari and J. P. Cammas (2010). "Impact of West African Monsoon convective transport and lightning NO_x production upon the upper tropospheric composition: a multi-model study." Atmos. Chem. Phys. **10**(12): 5719-5738.
- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen and R. A. Rasmussen (1988). "Ozone Destruction and Photochemical-Reactions at Polar Sunrise in the Lower Arctic Atmosphere." Nature **334**(6178): 138-141.
- Barth, M. C., M. M. Bela, A. Fried, P. O. Wennberg, J. D. Crouse, J. M. St. Clair, N. J. Blake, D. R. Blake, C. R. Homeyer, W. H. Brune, L. Zhang, J. Mao, X. Ren, T. B. Ryerson, I. B. Pollack, J. Peischl, R. C. Cohen, B. A. Nault, L. G. Huey, X. Liu and C. A. Cantrell (2016). "Convective transport and scavenging of peroxides by thunderstorms observed over the central U.S. during DC3." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **121**(8): 4272-4295.
- Barth, M. C., C. A. Cantrell, W. H. Brune, S. A. Rutledge, J. H. Crawford, H. Huntrieser, L. D. Carey, D. MacGorman, M. Weisman, K. E. Pickering, E. Bruning, B. Anderson, E. Apel, M. Biggerstaff, T. Campos, P. Campuzano-Jost, R. Cohen, J. Crouse, D. A. Day, G. Diskin, F. Flocke, A. Fried, C. Garland, B. Heikes, S. Honomichl, R. Hornbrook, L. G. Huey, J. L. Jimenez, T. Lang, M. Lichtenstern, T. Mikoviny, B. Nault, D. O'Sullivan, L. L. Pan, J. Peischl, I. Pollack, D. Richter, D. Riemer, T. Ryerson, H. Schlager, J. St Clair, J. Walega, P. Weibring, A. Weinheimer, P. Wennberg, A. Wisthaler, P. J. Wooldridge and C. Ziegler (2015). "The Deep Convective Clouds and Chemistry (Dc3) Field Campaign." Bulletin of the American Meteorological Society **96**(8): 1281-1309.
- Bartolomei, V., M. Sörgel, S. Gligorovski, E. G. Alvarez, A. Gandolfo, R. Strekowski, E. Quivet, A. Held, C. Zetzsch and H. Wortham (2014). "Formation of indoor nitrous acid (HONO) by light-induced NO₂ heterogeneous reactions with white wall paint." Environ Sci Pollut Res Int **21**(15): 9259-9269.
- Bates, K. H. and D. J. Jacob (2019). "A new model mechanism for atmospheric oxidation of isoprene: global effects on oxidants, nitrogen oxides, organic products, and secondary organic aerosol." Atmos. Chem. Phys. **19**(14): 9613-9640.

Bechara, J., A. Borbon, C. Jambert, A. Colomb and P. E. Perros (2010). "Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(21): 10321-10334.

Bozem, H., T. M. Butler, M. G. Lawrence, H. Harder, M. Martinez, D. Kubistin, J. Lelieveld and H. Fischer (2017). "Chemical processes related to net ozone tendencies in the free troposphere." Atmospheric Chemistry and Physics **17**(17): 10565-10582.

Brauers, T., M. Hausmann, A. Bister, A. Kraus and H. P. Dorn (2001). "OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean 1. Measurements by long-path laser absorption spectroscopy." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **106**(D7): 7399-7414.

Brechner E., Dinkelaker B. and D. D. (2001). "Kompaktlexikon der Biologie." Atmosphäre Retrieved 23 August, 2021, from <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/atmosphaere/1035>.

Brown, S. S. and J. Stutz (2012). "Nighttime radical observations and chemistry." Chemical Society Reviews **41**(19): 6405-6447.

Brune, W. H., P. J. McFarland, E. Bruning, S. Waugh, D. MacGorman, D. O. Miller, J. M. Jenkins, X. Ren, J. Mao and J. Peischl (2021). "Extreme oxidant amounts produced by lightning in storm clouds." Science **372**(6543): 711-715.

Brune, W. H., D. O. Miller, A. B. Thames, H. M. Allen, E. C. Apel, D. R. Blake, T. P. Bui, R. Commane, J. D. Crouse, B. C. Daube, G. S. Diskin, J. P. DiGangi, J. W. Elkins, S. R. Hall, T. F. Hanisco, R. A. Hannun, E. J. Hints, R. S. Hornbrook, M. J. Kim, K. McKain, F. L. Moore, J. A. Neuman, J. M. Nicely, J. Peischl, T. B. Ryerson, J. M. St Clair, C. Sweeney, A. P. Teng, C. Thompson, K. Ullmann, P. R. Veres, P. O. Wennberg and G. M. Wolfe (2020). "Exploring Oxidation in the Remote Free Troposphere: Insights From Atmospheric Tomography (ATom)." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **125**(1).

Burkholder, J. B., S. P. Sander, J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmouth and P. H. Wine (2015). "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies." **Evaluation Number 18**.

Campbell, M. J., J. C. Sheppard and B. F. Au (1979). "Measurement of Hydroxyl Concentration in Boundary-Layer Air by Monitoring Co Oxidation." Geophysical Research Letters **6**(3): 175-178.

Carbajo, P. G., S. C. Smith, A.-L. Holloway, C. A. Smith, F. D. Pope, D. E. Shallcross and A. J. Orr-Ewing (2008). "Ultraviolet Photolysis of HCHO: Absolute HCO Quantum Yields by Direct Detection of the HCO Radical Photoproduct." The Journal of Physical Chemistry A **112**(48): 12437-12448.

Cazoir, D., M. Brigante, R. Ammar, B. D'Anna and C. George (2014). "Heterogeneous photochemistry of gaseous NO₂ on solid fluoranthene films: A source of gaseous nitrous acid (HONO) in the urban environment." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **273**: 23-28.

Chan, C. Y., T. M. Hard, A. A. Mehrabzadeh, L. A. George and R. J. O'Brien (1990). "Third-generation FAGE instrument for tropospheric hydroxyl radical measurement." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **95**(D11): 18569-18576.

Colomb, A., J. Williams, J. Crowley, V. Gros, R. Hofmann, G. Salisbury, T. Klupfel, R. Kormann, A. Stickler, C. Forster and J. Lelieveld (2006). "Airborne measurements of trace organic species in the upper troposphere over Europe: the impact of deep convection." Environmental Chemistry **3**(4): 244-259.

Commane, R., C. F. A. Floquet, T. Ingham, D. Stone, M. J. Evans and D. E. Heard (2010). "Observations of OH and HO₂ radicals over West Africa." Atmos. Chem. Phys. **10**(18): 8783-8801.

Cooke, M. C., S. R. Utembe, P. G. Carbajo, A. T. Archibald, A. J. Orr-Ewing, M. E. Jenkin, R. G. Derwent, D. J. Lary and D. E. Shallcross (2010). "Impacts of formaldehyde photolysis rates on tropospheric chemistry." Atmospheric Science Letters **11**(1): 33-38.

Cox, R. A., M. Ammann, J. N. Crowley, H. Herrmann, M. E. Jenkin, V. F. McNeill, A. Mellouki, J. Troe and T. J. Wallington (2020). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VII – Criegee intermediates." Atmos. Chem. Phys. **20**(21): 13497-13519.

Creasey, D. J., P. A. HalfordMaw, D. E. Heard, M. J. Pilling and B. J. Whitaker (1997). "Implementation and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO₂ in the troposphere by laser-induced fluorescence." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions **93**(16): 2907-2913.

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, HO₂ and RO₂ radicals." Geophysical Research Letters **27**(11): 1651-1654.

Creative-Commons-BY-SA-3.0 "Attribution-ShareAlike 3.0 Unported."

Criegee, R. (1975). "Mechanism of Ozonolysis." Angewandte Chemie-International Edition in English **14**(11): 745-752.

Crumeyrolle, S., L. Gomes, P. Tulet, A. Matsuki, A. Schwarzenboeck and K. Crahan (2008). "Increase of the aerosol hygroscopicity by cloud processing in a mesoscale convective system: a case study from the AMMA campaign." Atmos. Chem. Phys. **8**(23): 6907-6924.

Crutzen, P. (1970). "The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content." Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society **96**: 320-325.

Crutzen, P. J. (1974). "Photochemical Reactions Initiated by and Influencing Ozone in Unpolluted Tropospheric Air." Tellus **26**(1-2): 47-57.

Crutzen, P. J. (1979). "The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere." Annual Review of Earth and Planetary Sciences **7**(1): 443-472.

Dee, D. P., S. M. Uppala, A. J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. A. Balmaseda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A. C. M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol, R. Dragani, M. Fuentes, A. J. Geer, L. Haimberger, S. B. Healy, H. Hersbach, E. V. Hólm, L. Isaksen, P. Kållberg, M. Köhler, M. Matricardi, A. P. McNally, B. M. Monge-Sanz, J.-J. Morcrette, B.-K. Park, C. Peubey, P. de Rosnay, C. Tavolato, J.-N. Thépaut and F. Vitart (2011). "The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system." Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society **137**(656): 553-597.

Dickerson, R. R., G. J. Huffman, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker, K. E. PICKERING, A. C. D. LESLIE, C. G. LINDSEY, W. G. N. SLINN, T. J. KELLY, P. H. DAUM, A. C. DELANY, J. P. GREENBERG, P. R. ZIMMERMAN, J. F. BOATMAN, J. D. RAY and D. H. STEDMAN (1987). "Thunderstorms: An Important Mechanism in the Transport of Air Pollutants." Science **235**(4787): 460-465.

Dieke, G. H. and H. M. Crosswhite (1962). "The ultraviolet bands of OH Fundamental data." Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **2**(2): 97-199.

Dorn, H. P., R. Neuroth and A. Hofzumahaus (1995). "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." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **100**(D4): 7397-7409.

Eck, T. F., B. N. Holben, D. E. Ward, M. M. Mukelabai, O. Dubovik, A. Smirnov, J. S. Schafer, N. C. Hsu, S. J. Piketh, A. Queface, J. L. Roux, R. J. Swap and I. Slutsker (2003). "Variability of biomass burning aerosol optical characteristics in southern Africa during the SAFARI 2000 dry season campaign and a comparison of single scattering albedo estimates from radiometric measurements." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D13).

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 HO₂ and RO₂." Analytical Chemistry **75**(20): 5317-5327.

Ehhalt, D. H. (1994). "On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere." Science of The Total Environment **143**(1): 1-15.

Ehhalt, D. H. (1999). "Photooxidation of trace gases in the troposphere." Physical Chemistry Chemical Physics **1**(24): 5401-5408.

Ehhalt, D. H. and F. Rohrer (2009). "The tropospheric cycle of H₂: a critical review." Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology **61**(3): 500-535.

Ehhalt, D. H., F. Rohrer, S. Schaffler and W. Pollock (2002). "Tritiated water vapor in the stratosphere: Vertical profiles and residence time." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D24).

Eisele, F. L., G. H. Mount, F. C. Fehsenfeld, J. Harder, E. Marovich, D. D. Parrish, J. Roberts and M. Trainer (1994). "Intercomparison of Tropospheric Oh and Ancillary Trace Gas Measurements at Fritz-Peak-Observatory, Colorado." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **99**(D9): 18605-18626.

Eisele, F. L. and D. J. Tanner (1991). "Ion-assisted tropospheric OH measurements." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **96**(D5): 9295-9308.

Engel, V., V. Staemmler, R. L. Vanderwal, F. F. Crim, R. J. Sension, B. Hudson, P. Andresen, S. Hennig, K. Weide and R. Schinke (1992). "Photodissociation of Water in the 1st Absorption-Band - a Prototype for Dissociation on a Repulsive Potential-Energy Surface." Journal of Physical Chemistry **96**(8): 3201-3213.

Faloona, I., D. Tan, W. H. Brune, L. Jaegle, D. J. Jacob, Y. Kondo, M. Koike, R. Chatfield, R. Pueschel, G. Ferry, G. Sachse, S. Vay, B. Anderson, J. Hannon and H. Fuelberg (2000). "Observations of HO_x and its relationship with NO_x in the upper troposphere during SONEX." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D3): 3771-3783.

Faloona, I. C., D. Tan, R. L. Lesher, N. L. Hazen, C. L. Frame, J. B. Simpas, H. Harder, M. Martinez, P. Di Carlo, X. Ren and W. H. Brune (2004). "A Laser-induced Fluorescence Instrument for Detecting Tropospheric OH and HO₂: Characteristics and Calibration." Journal of Atmospheric Chemistry **47**(2): 139-167.

Felton, C. C., J. C. Sheppard and M. J. Campbell (1988). "Measurements of the Diurnal Oh Cycle by a C-14 Tracer Method." Nature **335**(6185): 53-55.

Fiore, A. M., V. Naik, D. V. Spracklen, A. Steiner, N. Unger, M. Prather, D. Bergmann, P. J. Cameron-Smith, I. Cionni, W. J. Collins, S. Dalsoren, V. Eyring, G. A. Folberth, P. Ginoux, L. W. Horowitz, B. Josse, J. F. Lamarque, I. A. MacKenzie, T. Nagashima, F. M. O'Connor, M. Righi, S. T. Rumbold, D. T. Shindell, R. B. Skeie, K. Sudo, S. Szopa, T. Takemura and G. Zeng (2012). "Global air quality and climate." Chemical Society Reviews **41**(19): 6663-6683.

Fischer, H., R. Axinte, H. Bozem, J. N. Crowley, C. Ernest, S. Gilge, S. Hafermann, H. Harder, K. Hens, R. H. H. Janssen, R. Konigstedt, D. Kubistin, C. Mallik, M. Martinez, A. Novelli, U. Parchatka, C. Plass-Dulmer, A. Pozzer, E. Regelin, A. Reiffs, T. Schmidt, J. Schuladen and J. Lelieveld (2019). "Diurnal variability, photochemical production and loss processes of hydrogen peroxide in the boundary layer over Europe." Atmospheric Chemistry and Physics **19**(18): 11953-11968.

Fowler, D., K. Pilegaard, M. A. Sutton, P. Ambus, M. Raivonen, J. Duyzer, D. Simpson, H. Fagerli, S. Fuzzi, J. K. Schjoerring, C. Granier, A. Neftel, I. S. A. Isaksen, P. Laj, M. Maione, P. S. Monks, J. Burkhardt, U. Daemmgen, J. Neiryneck, E. Personne, R. Wichink-Kruit, K. Butterbach-Bahl, C. Flechard, J. P. Tuovinen, M. Coyle, G. Gerosa, B. Loubet, N. Altimir, L. Gruenhage, C. Ammann, S. Cieslik, E. Paoletti, T. N. Mikkelsen, H. Ro-Poulsen, P. Cellier, J. N. Cape, L. Horvath, F. Loreto, U. Niinemets, P. I. Palmer, J. Rinne, P. Misztal, E. Nemitz, D. Nilsson, S. Pryor, M. W. Gallagher, T. Vesala, U. Skiba, N. Brüeggemann, S. Zechmeister-Boltenstern, J. Williams, C. O'Dowd, M. C. Facchini, G. de Leeuw, A. Flossman, N. Chaumerliac and J. W. Erisman (2009). "Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions." Atmospheric Environment **43**(33): 5193-5267.

Friedrich, N., P. Eger, J. Shenolikar, N. Sobanski, J. Schuladen, D. Dienhart, B. Hottmann, I. Tadic, H. Fischer, M. Martinez, R. Rohloff, S. Tauer, H. Harder, E. Y. Pfannerstill, N. Wang, J. Williams, J. Brooks, F. Drewnick, H. Su, G. Li, Y. Cheng, J. Lelieveld and J. N. Crowley (2021). "Reactive nitrogen around the Arabian Peninsula and in the Mediterranean Sea during the 2017 AQABA ship campaign." Atmos. Chem. Phys. **21**(10): 7473-7498.

Fuchs, H., B. Bohn, A. Hofzumahaus, F. Holland, K. D. Lu, S. Nehr, F. Rohrer and A. Wahner (2011). "Detection of HO₂ by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO₂ radicals." Atmospheric Measurement Techniques **4**(6): 1209-1225.

Fuchs, H., H. P. Dorn, M. Bachner, B. Bohn, T. Brauers, S. Gomm, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Nehr, F. Rohrer, R. Tillmann and A. Wahner (2012). "Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration." Atmospheric Measurement Techniques **5**(7): 1611-1626.

Galloway, J. N., F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend and C. J. Vösmarty (2004). "Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future." Biogeochemistry **70**(2): 153-226.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer and C. Geron (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." Atmos. Chem. Phys. **6**(11): 3181-3210.

Han, Y., W. Chen, L. Chatzidiakou, A. Krause, L. Yan, H. Zhang, Q. Chan, B. Barratt, R. Jones, J. Liu, Y. Wu, M. Zhao, J. Zhang, F. J. Kelly, T. Zhu and A. t. the (2020). "Effects of AIR pollution on cardiopulmonary disEaSe in urban and peri-urban reSidents in Beijing: protocol for the AIRLESS study." Atmos. Chem. Phys. **20**(24): 15775-15792.

Hard, T. M., L. A. George and R. J. Obrien (1995). "Fage Determination of Tropospheric Ho and Ho2." Journal of the Atmospheric Sciences **52**(19): 3354-3372.

Hard, T. M., R. J. O'Brien, T. B. Cook and G. A. Tsongas (1979). "Interference suppression in HO fluorescence detection." Applied 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." Environmental Science & Technology **18**(10): 768-777.

Harries, C. (1905). "Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen." Justus Liebigs Annalen der Chemie **343**(2-3): 311-344.

Heard, D. E. and M. J. Pilling (2003). "Measurement of OH and HO₂ in the troposphere." Chemical Reviews **103**(12): 5163-5198.

Hegglin, M. I., D. Brunner, T. Peter, P. Hoor, H. Fischer, J. Staehelin, M. Krebsbach, C. Schiller, U. Parchatka and U. Weers (2006). "Measurements of NO, NO_y, N₂O, and O₃ during SPURT: implications for transport and chemistry in the lowermost stratosphere." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 1331-1350.

Heikes, B., M. H. Lee, D. Jacob, R. Talbot, J. Bradshaw, H. Singh, D. Blake, B. Anderson, H. Fuelberg and A. M. Thompson (1996). "Ozone, hydroperoxides, oxides of nitrogen, and hydrocarbon budgets in the marine boundary layer over the South Atlantic." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **101**(D19): 24221-24234.

Helten, M., W. Pätz, M. Trainer, H. Fark, E. Klein and D. H. Ehhalt (1984). "Measurements of stratospheric HO₂ and NO₂ by matrix isolation and ESR spectroscopy." Journal of Atmospheric Chemistry **2**(2): 191-202.

Hens, K. (2013). The oxidation capacity of the atmosphere - OH and HO₂ radical measurements in a boreal forest environment using laser induced fluorescence spectroscopy Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Hens, K., A. Novelli, M. Martinez, J. Auld, R. Axinte, B. Bohn, H. Fischer, P. Keronen, D. Kubistin, A. C. Nolscher, R. Oswald, P. Paasonen, T. Petaja, E. Regelin, R. Sander, V. Sinha, M. Sipila, D. Taraborrelli, C. T. Ernest, J. Williams, J. Lelieveld and H. Harder (2014). "Observation and modelling of HO_x radicals in a boreal forest." Atmospheric Chemistry and Physics **14**(16): 8723-8747.

Herbin, H., D. Hurtmans, L. Clarisse, S. Turquety, C. Clerbaux, C. P. Rinsland, C. Boone, P. F. Bernath and P.-F. Coheur (2009). "Distributions and seasonal variations of tropospheric ethene (C₂H₄) from Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS) solar occultation spectra." Geophysical Research Letters **36**(4).

Hersbach, H., B. Bell, P. Berrisford, S. Hirahara, A. Horányi, J. Muñoz-Sabater, J. Nicolas, C. Peubey, R. Radu, D. Schepers, A. Simmons, C. Soci, S. Abdalla, X. Abellan, G. Balsamo, P. Bechtold, G. Biavati, J. Bidlot, M. Bonavita, G. De Chiara, P. Dahlgren, D. Dee, M. Diamantakis, R. Dragani, J. Flemming, R. Forbes, M. Fuentes, A. Geer, L. Haimberger, S. Healy, R. J. Hogan, E. Hólm, M. Janisková, S. Keeley, P. Laloyaux, P. Lopez, C. Lupu, G. Radnoti, P. de Rosnay, I. Rozum, F. Vamborg, S. Villaume and J.-N. Thépaut (2020). "The ERA5 global reanalysis." Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society **146**(730): 1999-2049.

Hewitt, C. N. and R. M. Harrison (1985). "Tropospheric Concentrations of the Hydroxyl Radical - a Review." Atmospheric Environment **19**(4): 545-554.

Hofmann, M. (2019). Optimierung eines Strömungskanals zur Bestimmung des aktinischen Lampenflusses Bachelor, Hochschule RheinMain.

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." Journal of Atmospheric Chemistry **31**(1): 205-225.

Holland, F., M. Hessling and A. Hofzumahaus (1995). "In Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence—A Description of the KFA Instrument." Journal of Atmospheric Sciences **52**(19): 3393-3401.

Hornbrook, R. S., J. H. Crawford, G. D. Edwards, O. Goyea, R. L. Mauldin Iii, J. S. Olson and C. A. Cantrell (2011). "Measurements of tropospheric HO₂ and RO₂ by oxygen dilution modulation and chemical ionization mass spectrometry." Atmos. Meas. Tech. **4**(4): 735-756.

Huntrieser, H., M. Lichtenstern, M. Scheibe, H. Aufmhoff, H. Schlager, T. Pucik, A. Minikin, B. Weinzierl, K. Heimerl, I. B. Pollack, J. Peischl, T. B. Ryerson, A. J. Weinheimer, S. Honomichl, B. A. Ridley, M. I. Biggerstaff, D. P. Betten, J. W. Hair, C. F. Butler, M. J. Schwartz and M. C. Barth (2016). "Injection of lightning-produced NO_x, water vapor, wildfire emissions, and stratospheric air to the UT/LS as observed from DC3 measurements." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **121**(11): 6638-6668.

Huntrieser, H., H. Schlager, M. Lichtenstern, P. Stock, T. Hamburger, H. Höller, K. Schmidt, H. D. Betz, A. Ulanovsky and F. Ravegnani (2011). "Mesoscale convective systems observed during AMMA and their impact on the NO_x and O₃ budget over West Africa." Atmos. Chem. Phys. **11**(6): 2503-2536.

IPCC (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland: 144.

Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. G. Heikes, Y. Kondo, G. W. Sachse, B. Anderson, G. L. Gregory, H. B. Singh, R. Pueschel, G. Ferry, D. R. Blake and R. E. Shetter (2000). "Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **105**(D3): 3877-3892.

Jaegle, L., D. J. Jacob, W. H. Brune and P. O. Wennberg (2001). "Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere." Atmospheric Environment **35**(3): 469-489.

Jaegle, L., D. J. Jacob, P. O. Wennberg, C. M. Spivakovsky, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, E. J. Hints, D. W. Fahey, E. R. Keim, M. H. Proffitt, E. L. Atlas, F. Flocke, S. Schauffler, C. T. McElroy, C. Midwinter, L. Pfister and J. C. Wilson (1997). "Observed OH and HO₂ in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides." Geophysical Research Letters **24**(24): 3181-3184.

Janzen, E. G., D. E. Nutter, E. R. Davis, B. J. Blackburn, J. L. Poyer and P. B. Mc Cay (1978). "Spin Trapping Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals." Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie **56**(17): 2237-2242.

Javed, U., D. Kubistin, M. Martinez, J. Pollmann, M. Rudolf, U. Parchatka, A. Reiffs, J. Thieser, G. Schuster, M. Horbanski, D. Pöhler, J. N. Crowley, H. Fischer, J. Lelieveld and H. Harder (2019). "Laser-induced fluorescence-based detection of atmospheric nitrogen dioxide and comparison of different techniques during the PARADE 2011 field campaign." Atmospheric Measurement Techniques **12**(3): 1461-1481.

Jenkins, J. M., W. H. Brune and D. O. Miller (2021). "Electrical Discharges Produce Prodigious Amounts of Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **126**(9): e2021JD034557.

Jöckel, P., A. Kerkweg, A. Pozzer, R. Sander, H. Tost, H. Riede, A. Baumgaertner, S. Gromov and B. Kern (2010). "Development cycle 2 of the Modular Earth Submodel System (MESSy2)." Geosci. Model Dev. **3**(2): 717-752.

Kaidor. (2013). "Global circulation of Earth's atmosphere displaying Hadley cell, Ferrell cell and polar cell." Retrieved 14.06., 2021, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Earth_Global_Circulation_-_en.svg?uselang=de#filelinks.

Karl, T., A. Guenther, R. J. Yokelson, J. Greenberg, M. Potosnak, D. R. Blake and P. Artaxo (2007). "The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile

organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **112**(D18).

Kleffmann, J., K. H. Becker, M. Lackhoff and P. Wiesen (1999). "Heterogeneous conversion of NO₂ on carbonaceous surfaces." Physical Chemistry Chemical Physics **1**(24): 5443-5450.

Klippel, T., H. Fischer, H. Bozem, M. G. Lawrence, T. Butler, P. Jöckel, H. Tost, M. Martinez, H. Harder, E. Regelin, R. Sander, C. L. Schiller, A. Stickler and J. Lelieveld (2011). "Distribution of hydrogen peroxide and formaldehyde over Central Europe during the HOOVER project." Atmos. Chem. Phys. **11**(9): 4391-4410.

Kluge, F., T. Hüneke, M. Knecht, M. Lichtenstern, M. Rotermund, H. Schlager, B. Schreiner and K. Pfeilsticker (2020). "Profiling of formaldehyde, glyoxal, methylglyoxal, and CO over the Amazon: normalized excess mixing ratios and related emission factors in biomass burning plumes." Atmos. Chem. Phys. **20**(20): 12363-12389.

Knippertz, P., H. Coe, J. C. Chiu, M. J. Evans, A. H. Fink, N. Kalthoff, C. Liousse, C. Mari, R. P. Allan, B. Brooks, S. Danour, C. Flamant, O. O. Jegede, F. Lohou and J. H. Marsham (2015). "The DACCWA Project Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa." Bulletin of the American Meteorological Society **96**(9): 1451-1460.

Kraus, H. (2004). Die Atmosphäre der Erde.

Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2005). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions." Geophysical Research Letters **32**(18).

Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation." Environmental Science & Technology **40**(6): 1869-1877.

Kubistin, D. (2009). OH- und HO₂-Radikale über dem tropischen Regenwald. PhD Thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz. .

Kubistin, D. (2009). OH- und HO₂-Radikale über dem tropischen Regenwald. phd phd, Johannes Gutenberg-Universität.

Kubistin, D., H. Harder, M. Martinez, M. Rudolf, R. Sander, H. Bozem, G. Eerdekens, H. Fischer, C. Gurk, T. Klupfel, R. Königstedt, U. Parchatka, C. L. Schiller, A. Stickler, D. Taraborrelli, J. Williams and J. Lelieveld (2010). "Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(19): 9705-9728.

Lal, D. M., S. D. Ghude, J. Singh and S. Tiwari (2014). "Relationship between Size of Cloud Ice and Lightning in the Tropics." Advances in Meteorology **2014**.

Lamkaddam, H., J. Dommen, A. Ranjithkumar, H. Gordon, G. Wehrle, J. Krechmer, F. Majluf, D. Salionov, J. Schmale, S. Bjelić, K. S. Carslaw, I. El Haddad and U. Baltensperger (2021). "Large contribution to secondary organic aerosol from isoprene cloud chemistry." Sci Adv **7**(13).

Lebel, T., D. J. Parker, C. Flamant, H. Höller, J. Polcher, J.-L. Redelsperger, C. Thorncroft, O. Bock, B. Bourles, S. Galle, B. Marticorena, E. Mougou, C. Peugeot, B. Cappelaere, L. Descroix, A. Diedhiou, A. Gaye and J.-P. Lafore (2011). "The AMMA field campaigns: accomplishments and lessons learned." Atmospheric Science Letters **12**(1): 123-128.

Lee, M., B. G. Heikes and D. W. O'Sullivan (2000). "Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review." Atmospheric Environment **34**(21): 3475-3494.

Lelieveld, J., E. Bourtsoukidis, C. Bruhl, H. Fischer, H. Fuchs, H. Harder, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Marno, M. Neumaier, A. Pozzer, H. Schlager, J. Williams, A. Zahn and H. Ziereis (2018). "The South Asian monsoon-pollution pump and purifier." Science **361**(6399): 270-+.

Lelieveld, J., T. M. Butler, J. N. Crowley, T. J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M. G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli and J. Williams (2008). "Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest." Nature **452**(7188): 737-740.

Lelieveld, J. and P. J. Crutzen (1994). "Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere." Science **264**(5166): 1759-1761.

Lelieveld, J., F. J. Dentener, W. Peters and M. C. Krol (2004). "On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere." *Atmospheric Chemistry and Physics* **4**: 2337-2344.

Lelieveld, J., J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki and A. Pozzer (2015). "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale." *Nature* **525**(7569): 367-+.

Lelieveld, J., S. Gromov, A. Pozzer and D. Taraborrelli (2016). "Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity." *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(19): 12477-12493.

Lelieveld, J., A. Haines and A. Pozzer (2018). "Age-dependent health risk from ambient air pollution: a modelling and data analysis of childhood mortality in middle-income and low-income countries." *The Lancet Planetary Health* **2**(7): e292-e300.

Lelieveld, J., K. Klingmuller, A. Pozzer, U. Poschl, M. Fnais, A. Daiber and T. Munzel (2019). "Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions." *European Heart Journal* **40**(20): 1590-1596.

Lelieveld, J., W. Peters, F. J. Dentener and M. C. Krol (2002). "Stability of tropospheric hydroxyl chemistry." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **107**(D23).

Lelieveld, J., A. Pozzer, U. Poschl, M. Fnais, A. Haines and T. Munzel (2020). "Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective." *Cardiovascular Research* **116**(11): 1910-1917.

Levin, Z. and W. Cotton (2009). *Aerosol pollution impact on precipitation : a scientific review*.

Levy, H. (1971). "Normal Atmosphere - Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted." *Science* **173**(3992): 141-&.

Lioussé, C., B. Guillaume, J. M. Grégoire, M. Mallet, C. Galy, V. Pont, A. Akpo, M. Bedou, P. Castéra, L. Dungall, E. Gardrat, C. Granier, A. Konaré, F. Malavelle, A. Mariscal, A. Mieville, R. Rosset, D. Serça, F. Solmon, F. Tummon, E. Assamoi, V. Yoboué and P. Van Velthoven (2010). "Updated African biomass burning emission inventories in the framework of the AMMA-IDAF program, with an evaluation of combustion aerosols." *Atmos. Chem. Phys.* **10**(19): 9631-9646.

Liu, C. T., D. J. Cecil, E. J. Zipser, K. Kronfeld and R. Robertson (2012). "Relationships between lightning flash rates and radar reflectivity vertical structures in thunderstorms over the tropics and subtropics." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **117**.

Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy and M. B. McElroy (1981). "Tropospheric Chemistry - a Global Perspective." *Journal of Geophysical Research-Oceans* **86**(Nc8): 7210-7254.

Mallik, C., L. Tomsche, E. Bourtsoukidis, J. N. Crowley, B. Derstroff, H. Fischer, S. Hafermann, I. Hüser, U. Javed, S. Keßel, J. Lelieveld, M. Martinez, H. Meusel, A. Novelli, G. J. Phillips, A. Pozzer, A. Reiffs, R. Sander, D. Taraborrelli, C. Sauvage, J. Schuladen, H. Su, J. Williams and H. Harder (2018). "Oxidation processes in the eastern Mediterranean atmosphere: evidence from the modelling of HOx measurements over Cyprus." *Atmos. Chem. Phys.* **18**(14): 10825-10847.

Mannschreck, K., S. Gilge, C. Plass-Duelmer, W. Fricke and H. Berresheim (2004). "Assessment of the applicability of NO-NO₂-O₃ photostationary state to long-term measurements at the Hohenpeissenberg GAW Station, Germany." *Atmos. Chem. Phys.* **4**(5): 1265-1277.

Mao, J., X. Ren, W. H. Brune, J. R. Olson, J. H. Crawford, A. Fried, L. G. Huey, R. C. Cohen, B. Heikes, H. B. Singh, D. R. Blake, G. W. Sachse, G. S. Diskin, S. R. Hall and R. E. Shetter (2009). "Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(1): 163-173.

Mao, J., T. Zhao, C. A. Keller, X. Wang, P. J. McFarland, J. M. Jenkins and W. H. Brune (2021). "Global impact of lightning-produced oxidants." *Geophysical Research Letters* **n/a**(n/a): e2021GL095740.

Marno, D. (2021). *The Oxidation Capacity of the Summertime Asian Monsoon Anticyclone*, Johannes Gutenberg Universität.

Marno, D., C. Ernest, K. Hens, U. Javed, T. Klimach, M. Martinez, M. Rudolf, J. Lelieveld and H. Harder (2020). "Calibration of an airborne HOx instrument using the All Pressure Altitude-based Calibrator for HOx Experimentation (APACHE)." *Atmospheric Measurement Techniques* **13**(5): 2711-2731.

Martinez, M., H. Harder, T. A. Kovacs, J. B. Simpas, J. Bassis, R. Leshner, W. H. Brune, G. J. Frost, E. J. Williams, C. A. Stroud, B. T. Jobson, J. M. Roberts, S. R. Hall, R. E. Shetter, B. Wert, A. Fried, B. Alicke,

J. Stutz, V. L. Young, A. B. White and R. J. Zamora (2003). "OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D19).

Martinez, M., H. Harder, D. Kubistin, M. Rudolf, H. Bozem, G. Eerdekens, H. Fischer, T. Klüpfel, C. Gurk, R. Königstedt, U. Parchatka, C. L. Schiller, A. Stickler, J. Williams and J. Lelieveld (2010). "Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements." Atmos. Chem. Phys. **10**(8): 3759-3773.

Matsuki, A., A. Schwarzenboeck, H. Venzac, P. Laj, S. Crumeyrolle and L. Gomes (2010). "Cloud processing of mineral dust: direct comparison of cloud residual and clear sky particles during AMMA aircraft campaign in summer 2006." Atmos. Chem. Phys. **10**(3): 1057-1069.

Mihelcic, D., D. H. Ehhalt, G. F. Kulesa, J. Klomfass, M. Trainer, U. Schmidt and H. Röhrs (1978). "Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance." pure and applied geophysics **116**(2): 530-536.

Molina, M. J. and F. S. Rowland (1974). "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone." Nature **249**(5460): 810-812.

Murphy, J. G., D. E. Oram and C. E. Reeves (2010). "Measurements of volatile organic compounds over West Africa." Atmos. Chem. Phys. **10**(12): 5281-5294.

Murray, L. T. (2016). "Lightning NO_x and Impacts on Air Quality (vol 2, pg 115, 2016)." Current Pollution Reports **2**(2): 134-134.

NASA-FIRMS (2018). MODIS - Burned Area 2018 Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer.

Nault, B. A., J. L. Laughner, P. J. Wooldridge, J. D. Crouse, J. Dibb, G. Diskin, J. Peischl, J. R. Podolske, I. B. Pollack, T. B. Ryerson, E. Scheuer, P. O. Wennberg and R. C. Cohen (2017). "Lightning NO_x Emissions: Reconciling Measured and Modeled Estimates With Updated NO_x Chemistry." Geophysical Research Letters **44**(18): 9479-9488.

Novelli, A., K. Hens, C. T. Ernest, D. Kubistin, E. Regelin, T. Elste, C. Plass-Dulmer, M. Martinez, J. Lelieveld and H. Harder (2014). "Characterisation of an inlet pre-injector laser-induced fluorescence instrument for the measurement of atmospheric hydroxyl radicals." Atmospheric Measurement Techniques **7**(10): 3413-3430.

Novelli, A., L. Vereecken, J. Lelieveld and H. Harder (2014). "Direct observation of OH formation from stabilised Criegee intermediates." Physical Chemistry Chemical Physics **16**(37): 19941-19951.

Novelli, P. C., P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers and J. W. Elkins (1999). "Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **104**(D23): 30427-30444.

Nussbaumer, C., I. Tadic, D. Dienhart, N. Wang, A. Edtbauer, L. Ernle, J. Williams, F. Obersteiner, I. Gutiérrez-Álvarez, H. Harder, J. Lelieveld and H. Fischer (2021). "Measurement report: In situ observations of deep convection without lightning during the tropical cyclone Florence 2018." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2021**: 1-17.

Olson, J. R., J. H. Crawford, G. Chen, A. Fried, M. J. Evans, C. E. Jordan, S. T. Sandholm, D. D. Davis, B. E. Anderson, M. A. Avery, J. D. Barrick, D. R. Blake, W. H. Brune, F. L. Eisele, F. Flocke, H. Harder, D. J. Jacob, Y. Kondo, B. L. Lefer, M. Martinez, R. L. Mauldin, G. W. Sachse, R. E. Shetter, H. B. Singh, R. W. Talbot and D. Tan (2004). "Testing fast photochemical theory during TRACE-P based on measurements of OH, HO₂, and CH₂O." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **109**(D15).

Oswald, R., T. Behrendt, M. Ermel, D. Wu, H. Su, Y. Cheng, C. Breuninger, A. Moravek, E. Mougín, C. Delon, B. Loubet, A. Pommerening-Röser, M. Sörgel, U. Pöschl, T. Hoffmann, M. O. Andreae, F. X. Meixner and I. Trebs (2013). "HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen." Science **341**(6151): 1233-1235.

Oswald, R., M. Ermel, K. Hens, A. Novelli, H. G. Ouwensloot, P. Paasonen, T. Petaja, M. Sipila, P. Keronen, J. Back, R. Königstedt, Z. H. Beygi, H. Fischer, B. Bohn, D. Kubistin, H. Harder, M. Martinez, J. Williams, T. Hoffmann, I. Trebs and M. Sörgel (2015). "A comparison of HONO budgets for two measurement heights at a field station within the boreal forest in Finland." Atmospheric Chemistry and Physics **15**(2): 799-813.

Parker, D. E. (2005). African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) Program: Sub-Saharan West Africa Ground-based Observation Station Records of Heat Flux, Carbon Dioxide and Water Vapour Fluxes and Concomitant Meteorological Measurements. N. E. R. C. N. AMMA-UK, NCAS British Atmospheric Data Centre.

Paulot, F., D. K. Henze and P. O. Wennberg (2012). "Impact of the isoprene photochemical cascade on tropical ozone." Atmos. Chem. Phys. **12**(3): 1307-1325.

Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hubler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, A. Volz, D. H. Ehhalt, K. J. Rumpel and G. Helas (1987). "Measurements of Tropospheric Oh Concentrations - a Comparison of Field Data with Model Predictions." Journal of Atmospheric Chemistry **5**(2): 185-216.

Pfannerstill, E. Y., N. G. Reijrink, A. Edtbauer, A. Ringsdorf, N. Zannoni, A. Araújo, F. Ditas, B. A. Holanda, M. O. Sá, A. Tsokankunku, D. Walter, S. Wolff, J. V. Lavrič, C. Pöhlker, M. Sörgel and J. Williams (2021). "Total OH reactivity over the Amazon rainforest: variability with temperature, wind, rain, altitude, time of day, season, and an overall budget closure." Atmos. Chem. Phys. **21**(8): 6231-6256.

Platt, U. and D. Perner (1980). "Direct Measurements of Atmospheric Ch₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by Differential Optical-Absorption in the near Uv." Journal of Geophysical Research-Oceans **85**(Nc12): 7453-7458.

Platt, U., D. Perner and H. W. Patz (1979). "Simultaneous Measurement of Atmospheric Ch₂O, O₃, and NO₂ by Differential Optical-Absorption." Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres **84**(Nc10): 6329-6335.

Platt, U. and J. Stutz (2008). "Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications." Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications: 1-597.

Prather, M. J. and D. J. Jacob (1997). "A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection." Geophysical Research Letters **24**(24): 3189-3192.

Prather, M. J., X. Zhu, Q. Tang, J. Hsu and J. L. Neu (2011). "An atmospheric chemist in search of the tropopause." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **116**(D4).

Rajabi, H., M. Hadi Mosleh, P. Mandal, A. Lea-Langton and M. Sedighi (2020). "Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – Global emission inventory and environmental release." Science of The Total Environment **727**: 138654.

Regelin, E. (2011). Räumliche und jahreszeitliche Verteilung von OH- und HO₂-Radikalen in der Troposphäre über Europa, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

Regelin, E., H. Harder, M. Martinez, D. Kubistin, C. T. Ernest, H. Bozem, T. Klippel, Z. Hosaynali-Beygi, H. Fischer, R. Sander, P. Jockel, R. Königstedt and J. Lelieveld (2013). "HO_x measurements in the summertime upper troposphere over Europe: a comparison of observations to a box model and a 3-D model." Atmospheric Chemistry and Physics **13**(21): 10703-10720.

Ren, X., J. Mao, W. Brune, C. Cantrell, R. Mauldin, R. Hornbrook, E. Kosciuch, J. Olson, J. Crawford, G. Chen and H. Singh (2012). "Airborne intercomparison of HO_x measurements using laser-induced fluorescence and chemical ionization mass spectrometry during ARCTAS." Atmospheric Measurement Techniques **5**: 2025-2037.

Ren, X. R., J. R. Olson, J. H. Crawford, W. H. Brune, J. Q. Mao, R. B. Long, Z. Chen, G. Chen, M. A. Avery, G. W. Sachse, J. D. Barrick, G. S. Diskin, L. G. Huey, A. Fried, R. C. Cohen, B. Heikes, P. O. Wennberg, H. B. Singh, D. R. Blake and R. E. Shetter (2008). "HO_x chemistry during INTEX-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **113**(D5).

Roberts, G., M. J. Wooster and E. Lagoudakis (2009). "Annual and diurnal african biomass burning temporal dynamics." Biogeosciences **6**(5): 849-866.

Roeckner, E., R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, L. Kornblueh, E. Manzini, U. Schlese and U. Schulzweida (2006). "Sensitivity of Simulated Climate to Horizontal and Vertical Resolution in the ECHAM5 Atmosphere Model." Journal of Climate - J CLIMATE **19**.

Roedel, W. and T. Wagner (2011). Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre.

Rohrer, F. and H. Berresheim (2006). "Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation." *Nature* **442**(7099): 184-187.

Sander, R., A. Baumgaertner, D. Cabrera-Perez, F. Frank, S. Gromov, J. U. Grooss, H. Harder, V. Huijnen, P. Jockel, V. A. Karydis, K. E. Niemeyer, A. Pozzer, R. B. Hella, M. G. Schultz, D. Taraborrelli and S. Tauer (2019). "The community atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-4.0." *Geoscientific Model Development* **12**(4): 1365-1385.

Sander, R., P. Jöckel, O. Kirner, A. T. Kunert, J. Landgraf and A. Pozzer (2014). "The photolysis module JVAL-14, compatible with the MESSy standard, and the JVal PreProcessor (JVPP)." *Geosci. Model Dev.* **7**(6): 2653-2662.

Schlosser, E., T. Brauers, H. P. Dorn, H. Fuchs, R. Häseler, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, Y. Kanaya, Y. Kajii, K. Miyamoto, S. Nishida, K. Watanabe, A. Yoshino, D. Kubistin, M. Martinez, M. Rudolf, H. Harder, H. Berresheim, T. Elste, C. Plass-Dülmer, G. Stange and U. Schurath (2009). "Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp." *Atmos. Chem. Phys.* **9**(20): 7923-7948.

Schumann, U. and H. Huntrieser (2007). "The global lightning-induced nitrogen oxides source." *Atmos. Chem. Phys.* **7**(14): 3823-3907.

Schwantes, R. H., L. K. Emmons, J. J. Orlando, M. C. Barth, G. S. Tyndall, S. R. Hall, K. Ullmann, J. M. St. Clair, D. R. Blake, A. Wisthaler and T. P. V. Bui (2020). "Comprehensive isoprene and terpene gas-phase chemistry improves simulated surface ozone in the southeastern US." *Atmos. Chem. Phys.* **20**(6): 3739-3776.

Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley.

Shemesh, D., S. L. Blair, S. A. Nizkorodov and R. B. Gerber (2014). "Photochemistry of aldehyde clusters: cross-molecular versus unimolecular reaction dynamics." *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**(43): 23861-23868.

Silva, R. A., J. J. West, Y. Q. Zhang, S. C. Anenberg, J. F. Lamarque, D. T. Shindell, W. J. Collins, S. Dalsoren, G. Faluvegi, G. Folberth, L. W. Horowitz, T. Nagashima, V. Naik, S. Rumbold, R. Skeie, K. Sudo, T. Takemura, D. Bergmann, P. Cameron-Smith, I. Cionni, R. M. Doherty, V. Eyring, B. Josse, I. A. MacKenzie, D. Plummer, M. Righi, D. S. Stevenson, S. Strode, S. Szopa and G. Zeng (2013). "Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change." *Environmental Research Letters* **8**(3).

Simpson, W. R., S. S. Brown, A. Saiz-Lopez, J. A. Thornton and R. von Glasow (2015). "Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts." *Chemical Reviews* **115**(10): 4035-4062.

Sindelarova, K., C. Granier, I. Bouarar, A. Guenther, S. Tilmes, T. Stavrou, J. F. Muller, U. Kuhn, P. Stefani and W. Knorr (2014). "Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years." *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**(17): 9317-9341.

Sonibare, J., F. A. Akeredolu, E. Obanijesu and F. Adebisi (2007). "Contribution of Volatile Organic Compounds to Nigeria's Airshed by Petroleum Refineries." *Petroleum Science and Technology* **25**: 503-516.

Sörgel, M., E. Regelin, H. Bozem, J. M. Diesch, F. Drewnick, H. Fischer, H. Harder, A. Held, Z. Hosaynali-Beygi, M. Martinez and C. Zetzsch (2011). "Quantification of the unknown HONO daytime source and its relation to NO₂." *Atmos. Chem. Phys.* **11**(20): 10433-10447.

Stevens, P. S., J. H. Mather and W. H. Brune (1994). "Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**(D2): 3543-3557.

Stone, D., M. J. Evans, R. Commane, T. Ingham, C. F. A. Floquet, J. B. McQuaid, D. M. Brookes, P. S. Monks, R. Purvis, J. F. Hamilton, J. Hopkins, J. Lee, A. C. Lewis, D. Stewart, J. G. Murphy, G. Mills, D. Oram, C. E. Reeves and D. E. Heard (2010). "HO_x observations over West Africa during AMMA: impact of isoprene and NO_x." *Atmos. Chem. Phys.* **10**(19): 9415-9429.

Tadic, I., J. N. Crowley, D. Dienhart, P. Eger, H. Harder, B. Hottmann, M. Martinez, U. Parchatka, J. D. Paris, A. Pozzer, R. Rohloff, J. Schuladen, J. Shenolikar, S. Tauer, J. Lelieveld and H. Fischer (2020). "Net

ozone production and its relationship to nitrogen oxides and volatile organic compounds in the marine boundary layer around the Arabian Peninsula." Atmos. Chem. Phys. **20**(11): 6769-6787.

Tadic, I., C. Nussbaumer, B. Bohn, H. Harder, D. Marno, M. Martinez, F. Obersteiner, U. Parchatka, A. Pozzer, R. Rohloff, M. Zöger, J. Lelieveld and H. Fischer (2021). "Central role of nitric oxide in ozone production in the upper tropical troposphere over the Atlantic Ocean and West Africa." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2021**: 1-24.

Tadic, I., U. Parchatka, R. Königstedt and H. Fischer (2017). "In-flight stability of quantum cascade laser-based infrared absorption spectroscopy measurements of atmospheric carbon monoxide." Applied Physics B **123**(5): 146.

Tan, D., I. Faloon, J. B. Simpas, W. Brune, J. Olson, J. Crawford, M. Avery, G. Sachse, S. Vay, S. Sandholm, H. W. Guan, T. Vaughn, J. Mastromarino, B. Heikes, J. Snow, J. Podolske and H. Singh (2001). "OH and HO₂ in the tropical Pacific: Results from PEM-Tropics B." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **106**(D23): 32667-32681.

Tanner, D. J., A. Jefferson and F. L. Eisele (1997). "Selected ion chemical ionization mass spectrometric measurement of OH." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **102**(D5): 6415-6425.

Thames, A. B., W. H. Brune, D. O. Miller, H. M. Allen, E. C. Apel, D. R. Blake, T. P. Bui, R. Commane, J. D. Crouse, B. C. Daube, G. S. Diskin, J. P. DiGangi, J. Elkins, S. R. Hall, T. F. Hanisco, R. A. Hannun, E. Hintsa, R. S. Hornbrook, M. J. Kim, K. McKain, F. L. Moore, J. M. Nicely, J. Peischl, T. B. Ryerson, J. M. St Clair, C. Sweeney, A. Teng, C. R. Thompson, K. Ullmann, P. O. Wennberg and G. M. Wolfe (2020). "Missing OH reactivity in the global marine boundary layer." Atmospheric Chemistry and Physics **20**(6): 4013-4029.

Thornton, J. A., P. J. Wooldridge, R. C. Cohen, M. Martinez, H. Harder, W. H. Brune, E. J. Williams, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, S. R. Hall, R. E. Shetter, B. P. Wert and A. Fried (2002). "Ozone production rates as a function of NO_x abundances and HO_x production rates in the Nashville urban plume." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D12): ACH 7-1-ACH 7-17.

Van Amstel, A. (2012). "Methane. A review." Journal of Integrative Environmental Sciences **9**(sup1): 5-30.

Vernier, J. P., J. P. Pommereau, L. W. Thomason, J. Pelon, A. Garnier, T. Deshler, J. Jumelet and J. K. Nielsen (2011). "Overshooting of clean tropospheric air in the tropical lower stratosphere as seen by the CALIPSO lidar." Atmos. Chem. Phys. **11**(18): 9683-9696.

Vione, D., V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti (2003). "The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review." Annali di chimica **93**: 477-488.

von Schneidmesser, E., P. S. Monks, J. D. Allan, L. Bruhwiler, P. Forster, D. Fowler, A. Lauer, W. T. Morgan, P. Paasonen, M. Righi, K. Sindelarova and M. A. Sutton (2015). "Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change." Chemical Reviews **115**(10): 3856-3897.

Wallace, R. W. (1971). "Generation of tunable UV from 2610 to 3150 Å." Optics Communications **4**(4): 316-318.

Wang, C. C. and L. I. Davis (1974). "Measurement of Hydroxyl Concentrations in Air Using a Tunable Uv Laser-Beam." Physical Review Letters **32**(7): 349-352.

Wang, C. C., L. I. Davis, C. H. Wu, S. Japar, H. Niki and B. Weinstock (1975). "Hydroxyl Radical Concentrations Measured in Ambient Air." Science **189**(4205): 797-800.

Wang, Y., J. Pukite, T. Wagner, S. Donner, S. Beirle, A. Hilboll, M. Vrekoussis, A. Richter, A. Apituley, A. Pipers, M. Allaart, H. Eskes, A. Frumau, M. Van Roozendaal, J. Lampel, U. Platt, S. Schmitt, D. Swart and J. Vonk (2018). "Vertical Profiles of Tropospheric Ozone From MAX-DOAS Measurements During the CINDI-2 Campaign: Part 1 Development of a New Retrieval Algorithm." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **123**(18): 10637-10670.

Weinstock, B. (1969). "Carbon Monoxide: Residence Time in the Atmosphere." Science **166**(3902): 224-225.

Wennberg, P. O., K. H. Bates, J. D. Crouse, L. G. Dodson, R. C. McVay, L. A. Mertens, T. B. Nguyen, E. Prasse, R. H. Schwantes, M. D. Smarte, J. M. St Clair, A. P. Teng, X. Zhang and J. H. Seinfeld (2018).

"Gas-Phase Reactions of Isoprene and Its Major Oxidation Products." Chemical Reviews **118**(7): 3337-3390.

Wennberg, P. O., R. C. Cohen, N. L. Hazen, L. B. Lapson, N. T. Allen, T. F. Hanisco, J. F. Oliver, N. W. Lanham, J. N. Demusz and J. G. Anderson (1994). "Aircraft-borne, laser-induced fluorescence instrument for the in situ detection of hydroxyl and hydroperoxyl radicals." Review of Scientific Instruments **65**(6): 1858-1876.

White, J. U. (1942). "Long optical paths of large aperture." Journal of the Optical Society of America **32**(5): 285-288.

Young, A. (2011). The characterization of deep convection in the tropical tropopause layer using active and passive satellite observations.

Zhang, D. H., M. A. Collins and S.-Y. Lee (2000). "First-Principles Theory for the $H + H_2O$, D_2O Reactions." Science **290**(5493): 961-963.

Zipser, E. J., D. J. Cecil, C. Liu, S. W. Nesbitt and D. P. Yorty (2006). "WHERE ARE THE MOST INTENSE THUNDERSTORMS ON EARTH?" Bulletin of the American Meteorological Society **87**(8): 1057-1072.

B. Abkürzungsverzeichnis

Die nachfolgende Tabelle enthält die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Beschreibungen dieser, sowie aus dem englischen übernommene Begriffe, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Tabelle 8. Abkürzungsverzeichnis

Begriff	Bezeichnung	Übersetzung oder Beschreibung
APACHE	All Pressure Altitude-based Calibrator for HO_x Experimentation	Kalibrationskammer für das HORUS-Flugzeug-Messgerät
ATHOS	Airborne-based Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor	
BB	Biomass-Burning	Biomassen Verbrennung
BB-Plumes	Durch Biomassen Verbrennung beeinflusste Luftmassen die große Konzentrationen an CO und Aerosol besitzen	
CAABA-MECCA	Chemistry As A Box Model Application – Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere	
CIMS	Chemical Ionisation Mass Spectroscopy	Chemische Ionisations Massen Spektrometrie
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie
CAFE-Africa	Chemistry of the Atmosphere Field Experiment - Africa	Messkampagne die die Auswirkungen des westafrikanischen Monsuns auf die Spurengas Zusammensetzung untersucht
EMAC	ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry	
f-jO ¹ D	In der Datenanalyse verwendeter Photolyse Filter nur Messpunkte bei denen die jO(¹ D)-Frequenz über 2·10 ⁻⁵ s ⁻¹ liegt gehen in die Analyse ein	
FL	Fluglevel	Bezeichnung für eine Fläche gleichen Luftdrucks in der Luftfahrt. Fluglevel 100 entspricht einer Flughöhe von 100 Fuß unter Standardbedingungen
FT	Freie Troposphäre	-

GABRIEL	G uyanas A tmosphere- B iosphere E xchange and R adicals I ntensive E xperiment with the L earjet, Oct. 2005, S uriname	
GANDALF	G as A nalyzer for N itrogen D ioxide A pplying L aser induced F luorescence	
GTHOS	G round-based T ropospheric H ydrogen O xides S ensor	
HALO	H igh A ltitude and L ong R ange R esearch A ircraft	
HORUS	H ydro O xyl R adical M easurement U nit based on f luorescence S pectroscopy	
HUMPPA	H yytiälä U nited M easurements of P hotochemistry and P articles in A ir	
IPI	I nlet P re- I njector	Inlet vor Injektor, beschreibung in Abschnitt 3.2, Seite 31
LIF	L aser I nduced F luorescence	Laserinduzierte Fluoreszenz
LIF-FAGE	L aser I nduced F luorescence – F luorescence A ssay by G as E xpansion	Laserinduzierte Fluoreszenz im Niederdruckbereich, in dieser Arbeit verwendete Messtechnik
MCM	M aster C hemical M echanism	
MCP	M icro C hannel P late	Multi-Kanal-Leiterplatte, Detektor zur Aufzeichnung der Messsignal
MEGAN	M odel of E missions of G ases and A erosols from N ature	
MFC	M ass F low C ontroller	Massenflussregler, verwendet zur Steuerung von Mess und Kalibrationsgasen
MHP	M ethyl H ydro P eroxid	
molec	Latein: <i>molecula</i>	In Formeln verwendete Einheit für Moleküle
MOM	M ainz O rganic M echanism	<i>In EMAC/Messy verwendeter Mechanismus</i>
MXR	M ixing R atio	Mischungsverhältnis, typischerweise in ppt _v oder ppb _v
NH	N ördliche H emisphäre	
NMVOG	N on- M ethane V olatile O rganic C ompound	Flüchtige nicht Methan Kohlenwasserstoffe
NOPR	N et O zone P roduction R ate	Netto-Ozon-Produktionsrate
OMO	O xidation M echanism O bservation	Flugzeug Messkampagne die die Auswirkungen des asiatischen Monsun Antizyklons untersuchte

OT	obere Troposphäre	/
ppb _v	parts per billion by Volume (10 ⁻⁹)	Anteil pro Billionen, bezogen auf das Volumen
ppm _v	parts per billion by Volume (10 ⁻⁶)	Anteil pro Millionen, bezogen auf das Volumen
ppt _v	parts per trillion by Volume (10 ⁻¹²)	Anteil pro Trillionen, bezogen auf das Volumen
PSS	Photo-Stationary-State	photostationäre Zustand
Shroud	Ummantelung der HORUS Messspitze die zum Verlangsamen und homogenisieren der Luftmassen dient	
SH	<i>Südliche Hemisphäre</i>	
SOA	<i>Secondary organic Aerosol</i>	sekundäres organisches Aerosol
Trace-P	<i>Transport and Chemical Evolution over the Pacific</i>	Messkampagne
UTC	<i>Universal Time Coordinates</i>	Koordinierte Weltzeit
VOC	Flüchtige Organische Verbindung	V olatile O rganic C ompound

C. Darstellung der Spurengasmessungen

Der folgende Abschnitt enthält die Zeitserien für die Messflüge 05-15. Für OH, HO₂, O₃ und NO. Zudem sind nach den Zeitserien die Spurengasmessungen für diese Gase auch vertikal dargestellt.

C.1. Missionsflug 05

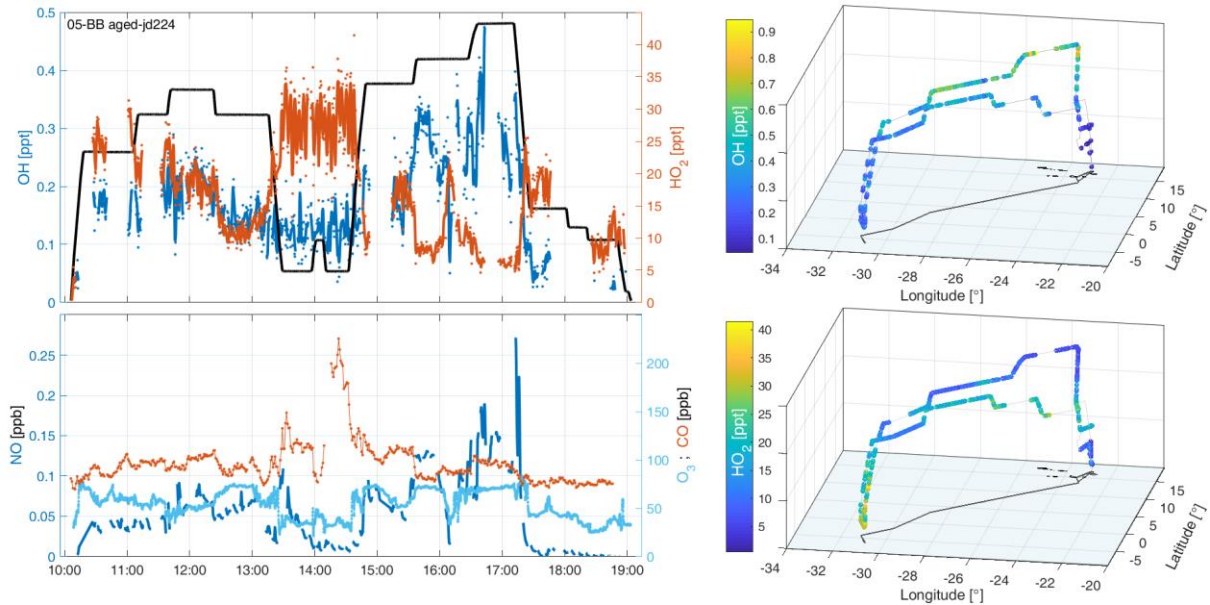


Abbildung A-1. Messungen des Missionsflugs 05. (Oben-links) Zeitserien für die OH und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

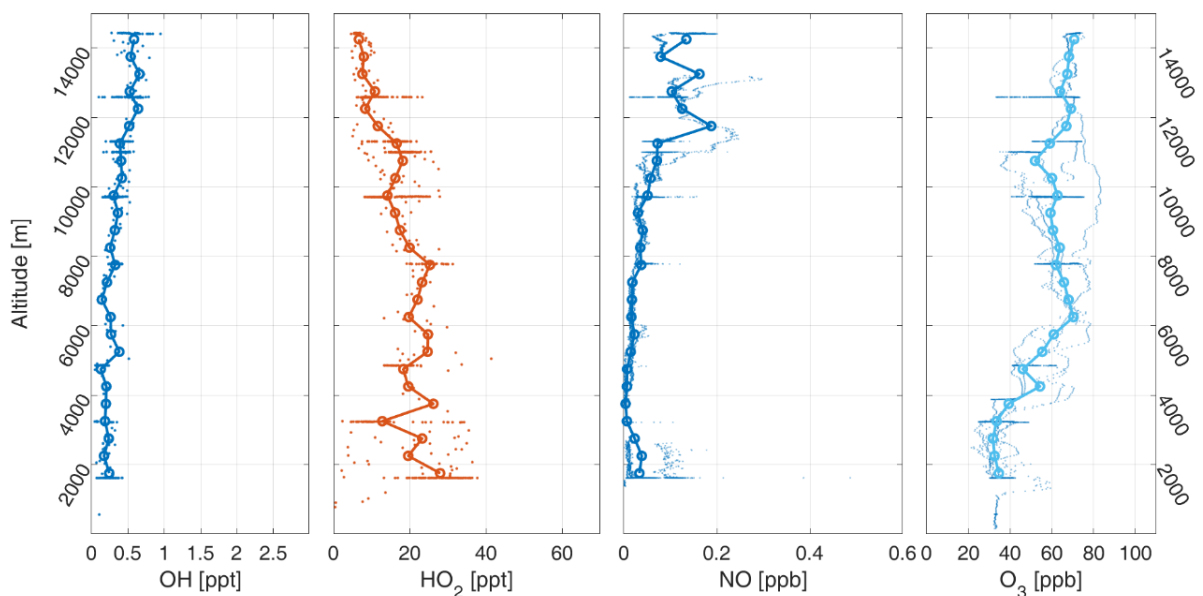


Abbildung A-2. Darstellung der während Messflug 05 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.2. Missionsflug 06

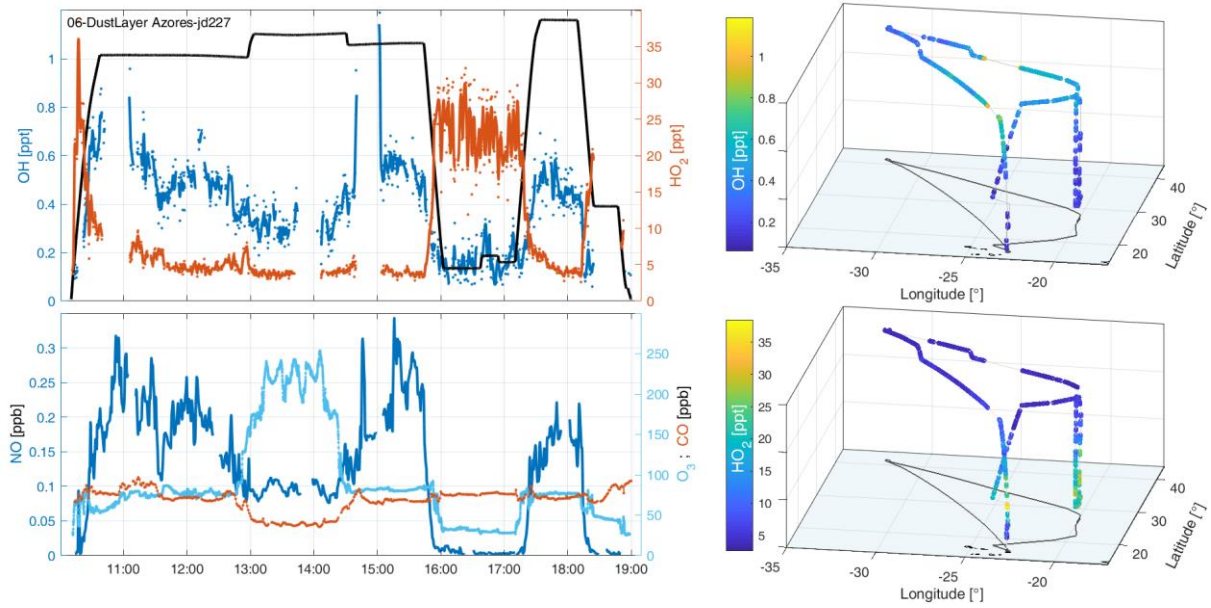


Abbildung A-3. Messungen des Missionsflugs 06. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

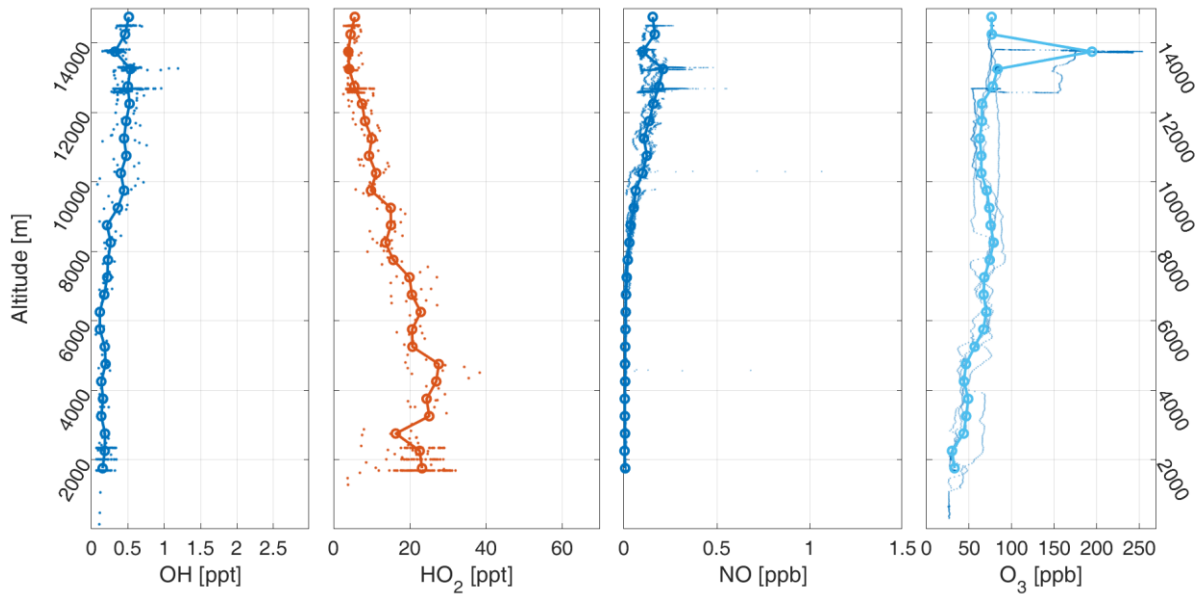


Abbildung A-4. Darstellung der während Messflug 06 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.3. Missionsflug 07

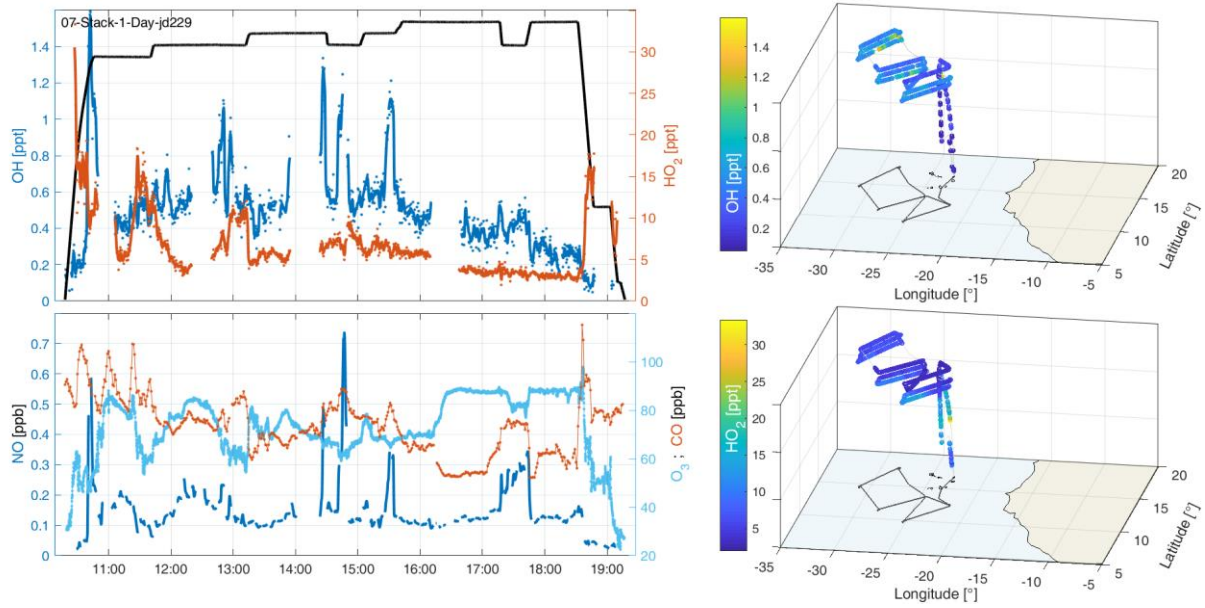


Abbildung A-5. Messungen des Missionsflugs 07. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

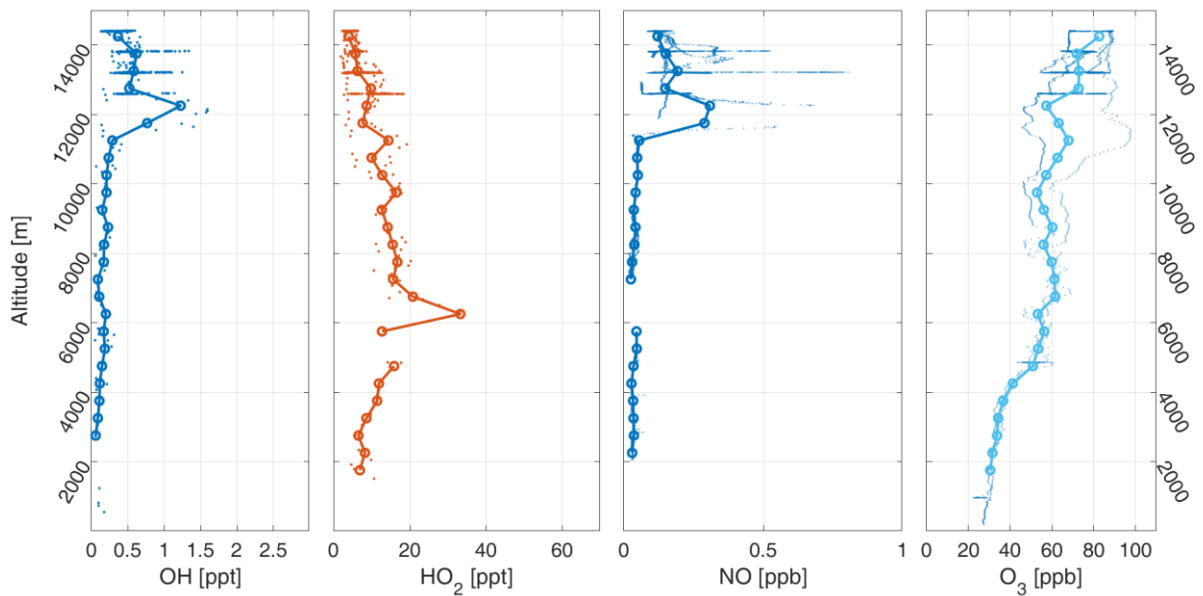


Abbildung A-6. Darstellung der während Messflug 07 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.4. Missionsflug 08

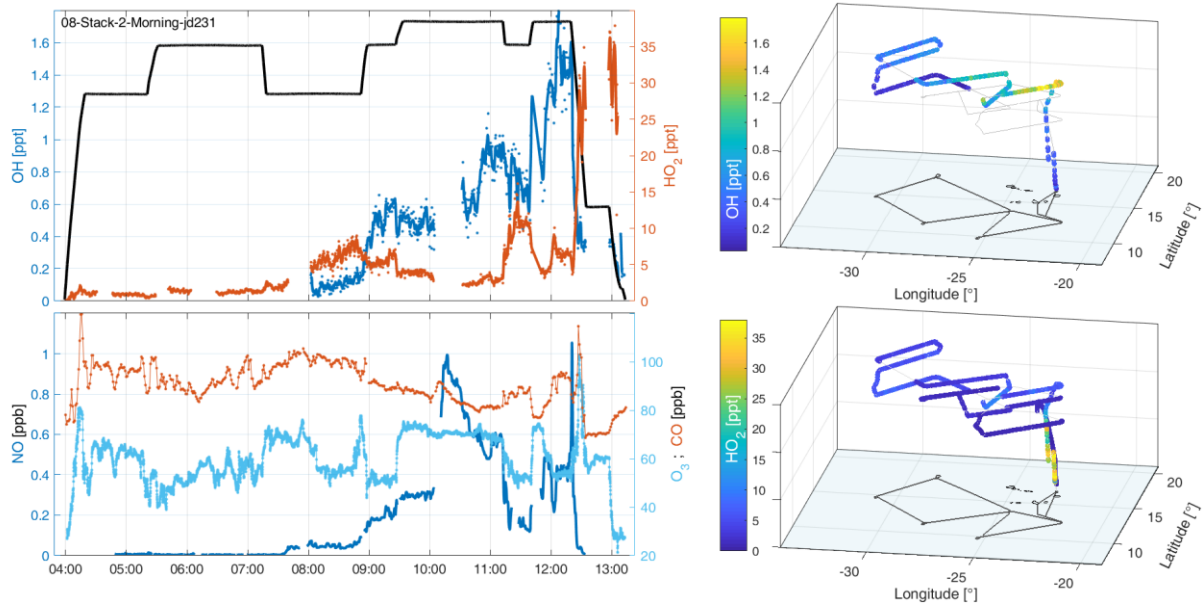


Abbildung A-7. Messungen des Missionsflugs 08. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

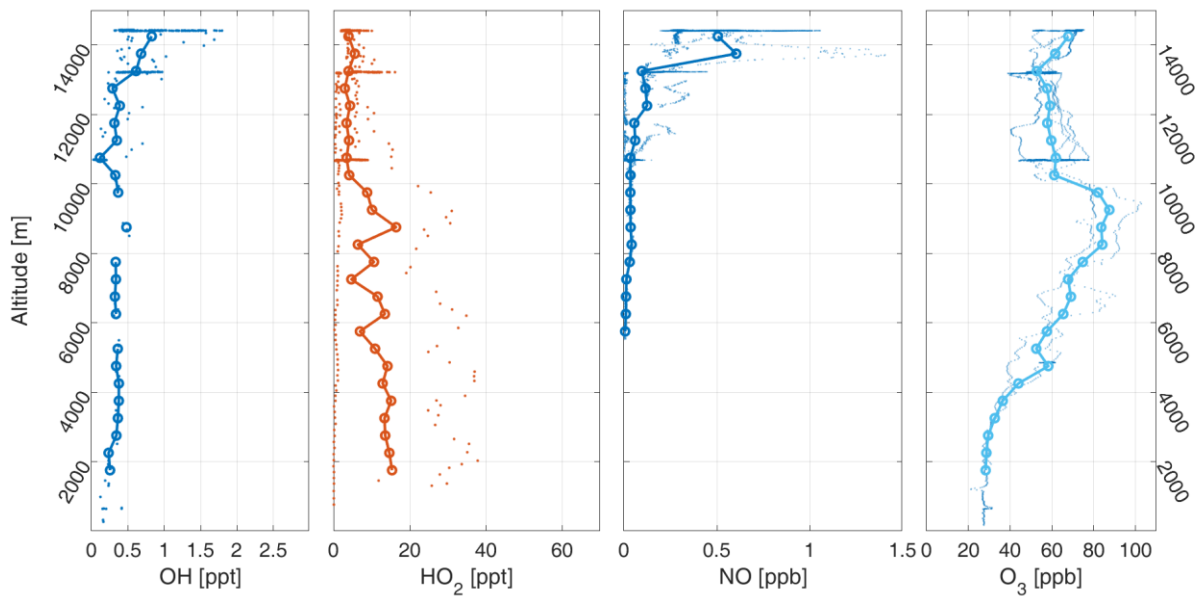


Abbildung A-8. Darstellung der während Messflug 08 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.5. Missionsflug 09

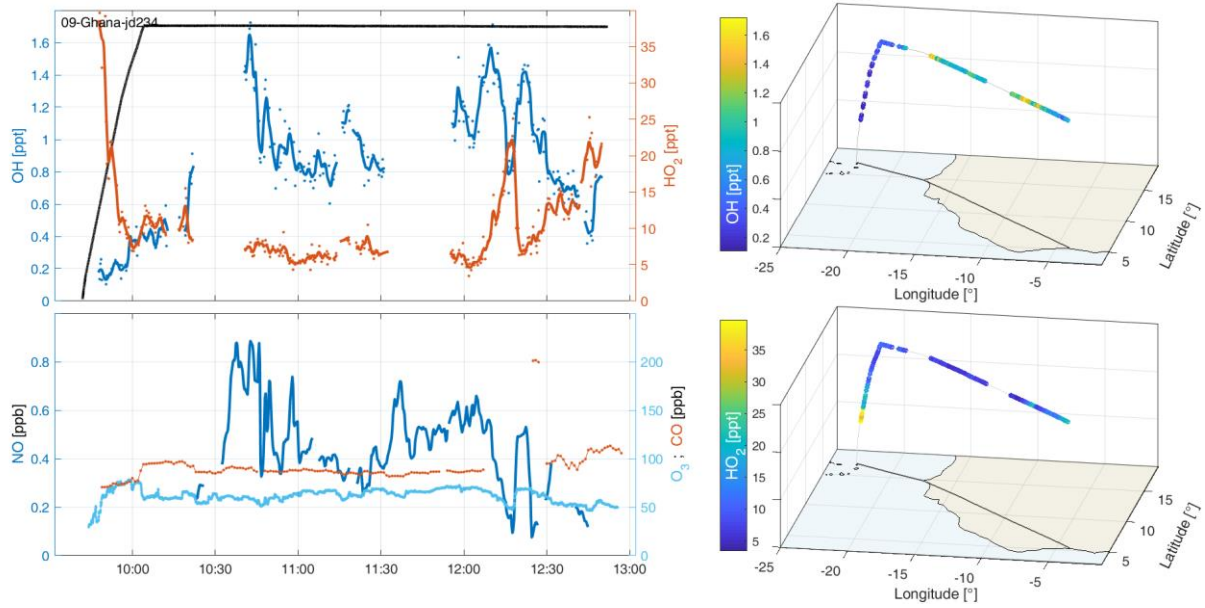


Abbildung A-9. Messungen des Missionsflugs 09. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

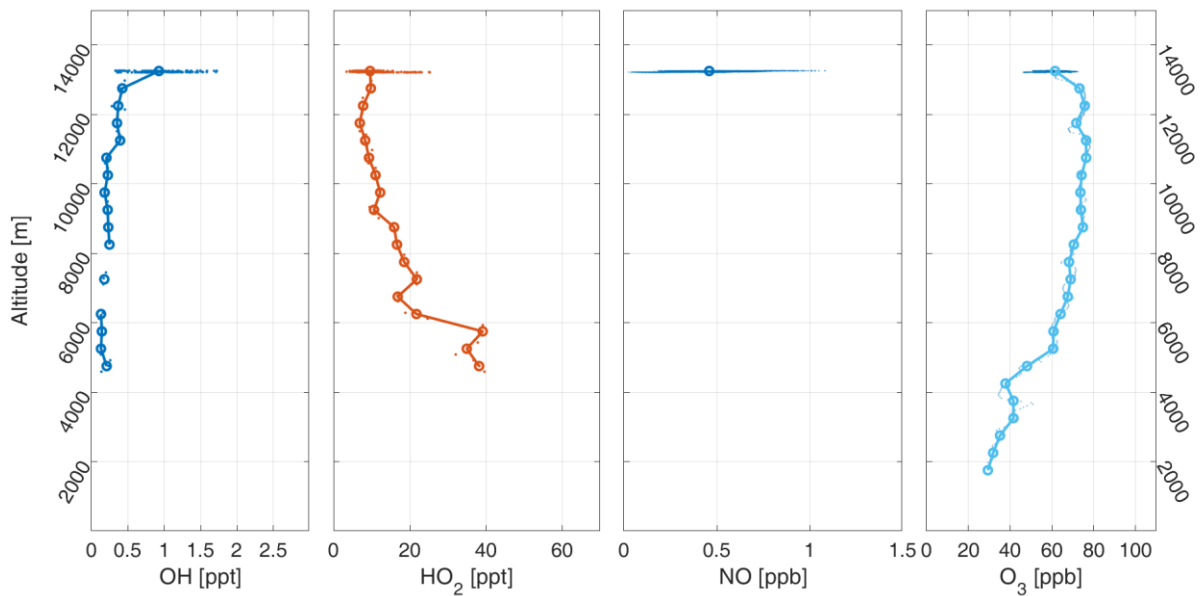


Abbildung A-10. Darstellung der während Messflug 09 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.6. Missionsflug 10

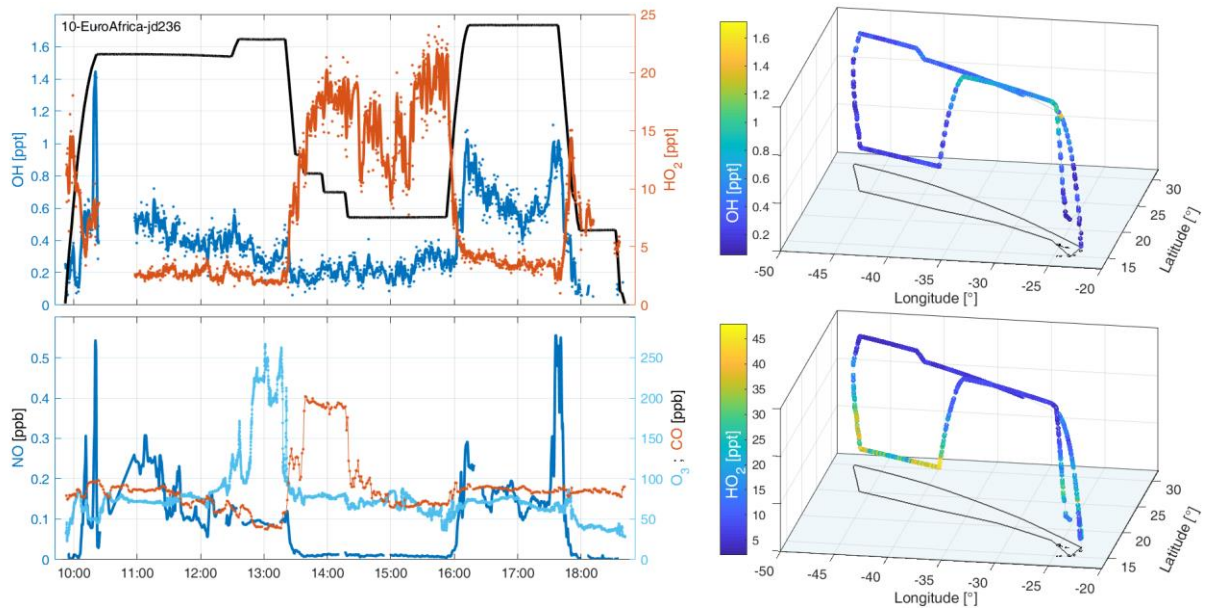


Abbildung A-11. Messungen des Missionsflugs 10. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

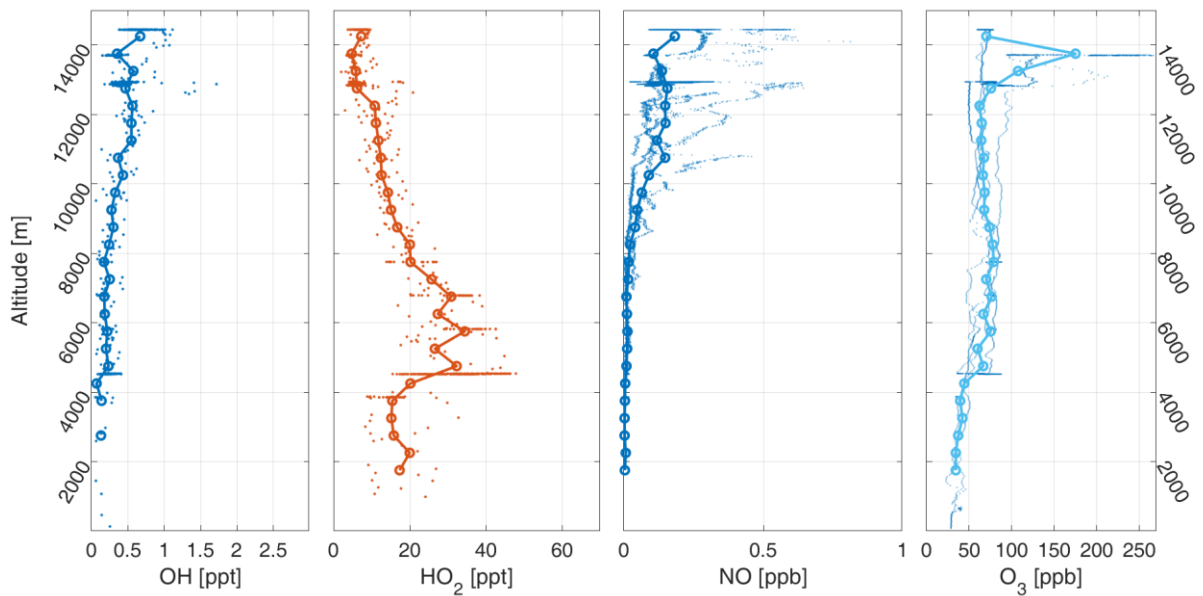


Abbildung A-12. Darstellung der während Messflug 10 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.7. Missionsflug 11

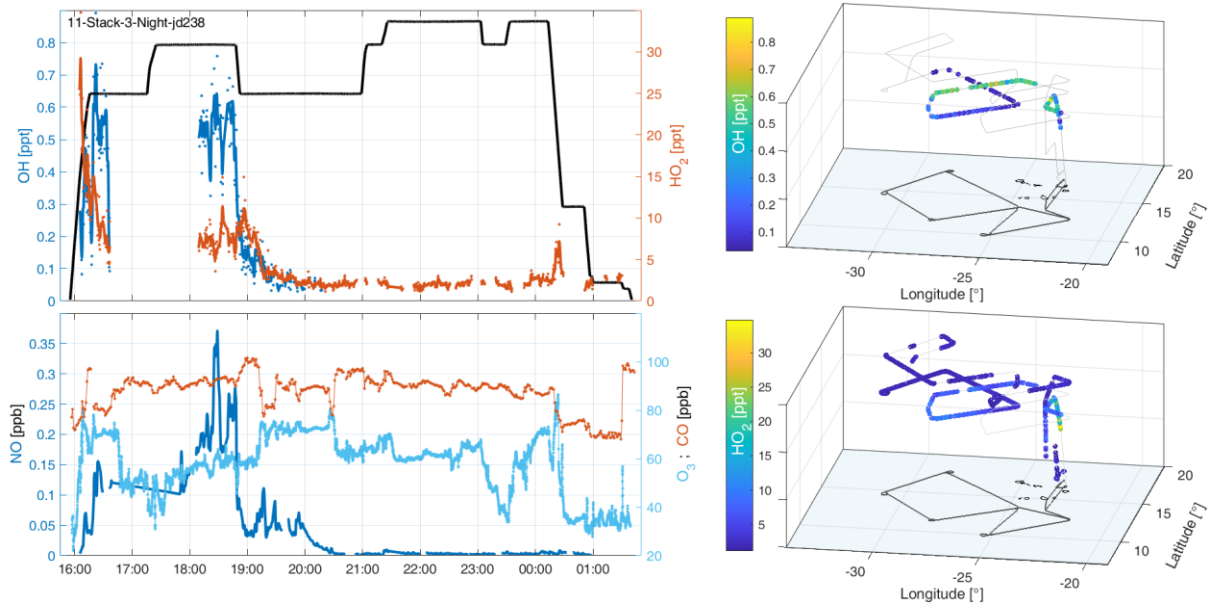


Abbildung A-13. Messungen des Missionsflugs 11. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

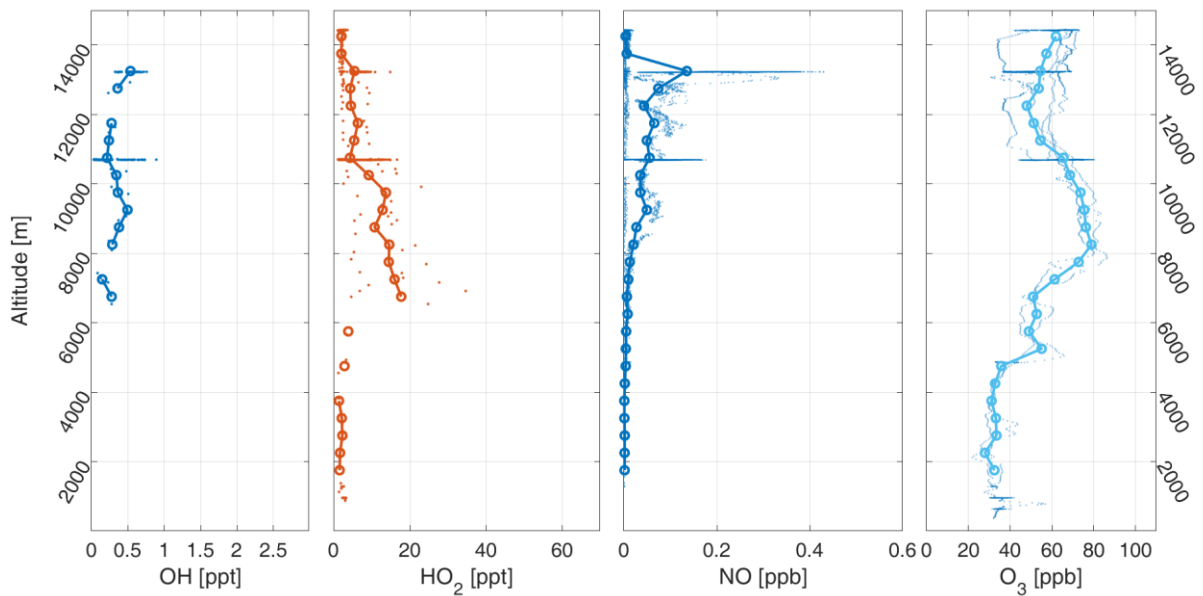


Abbildung A-14. Darstellung der während Messflug 11 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.8. Missionsflug 12

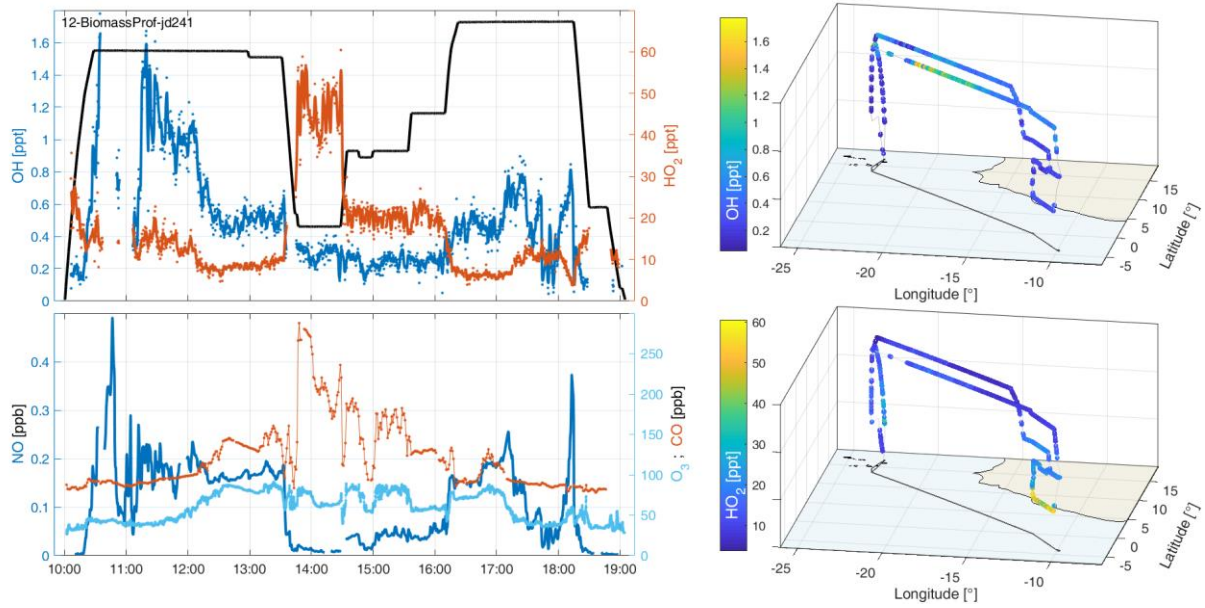


Abbildung A-15. Messungen des Missionsflugs 12. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

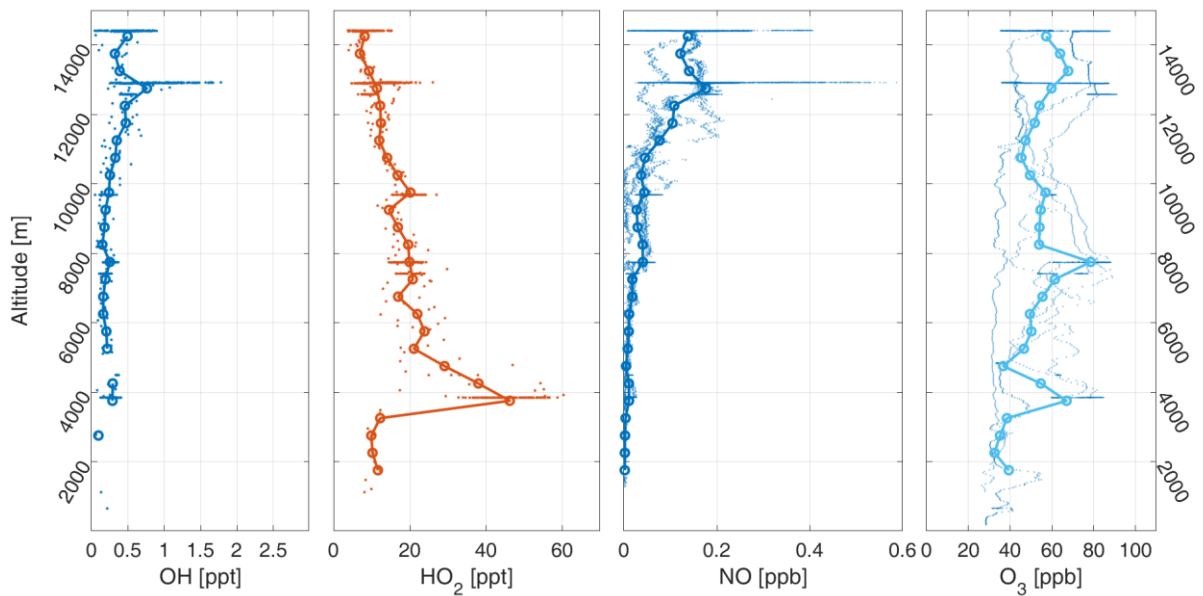


Abbildung A-16. Darstellung der während Messflug 12 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.9. Missionsflug 13

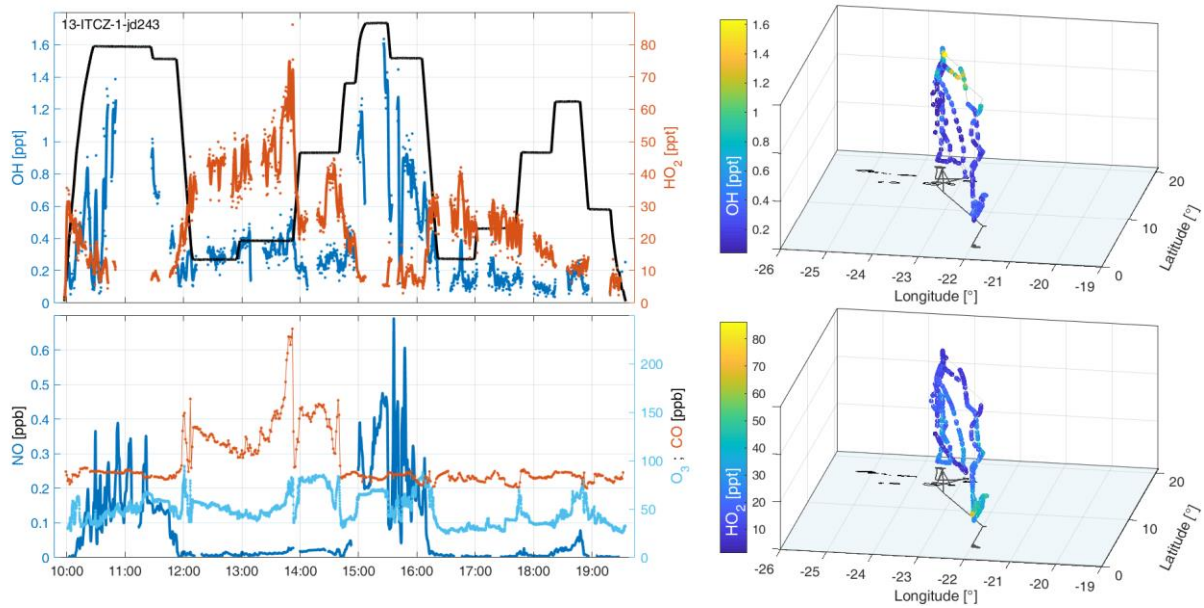


Abbildung A-17. Messungen des Missionsflugs 13. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

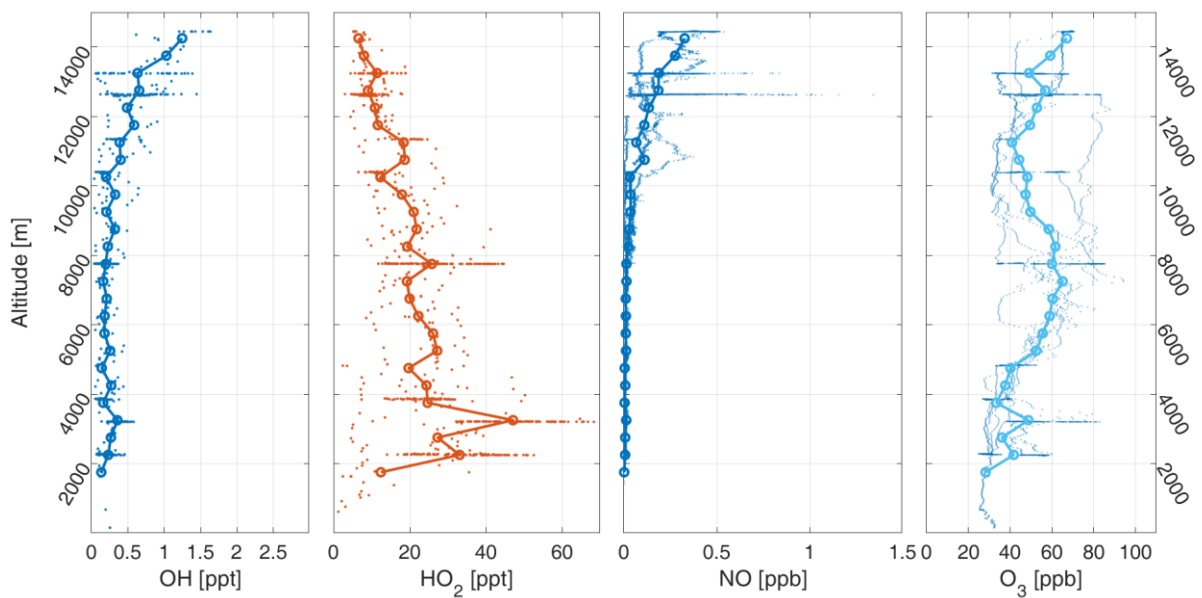


Abbildung A-18. Darstellung der während Messflug 13 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.10. Missionsflug 14

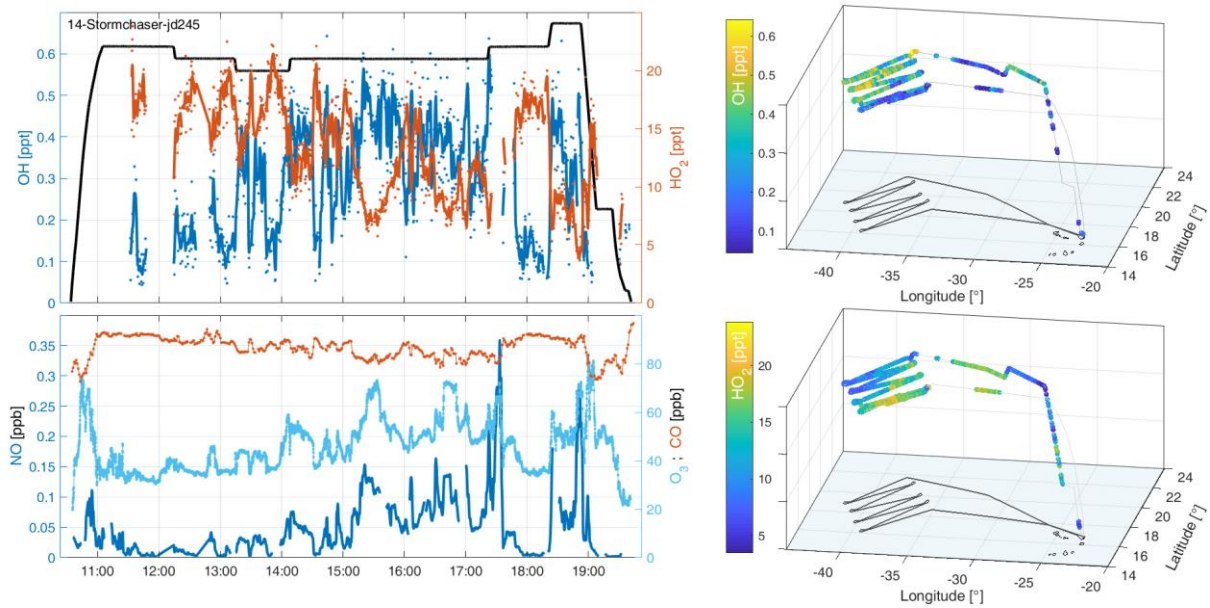


Abbildung A-19. Messungen des Missionsflugs 14. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

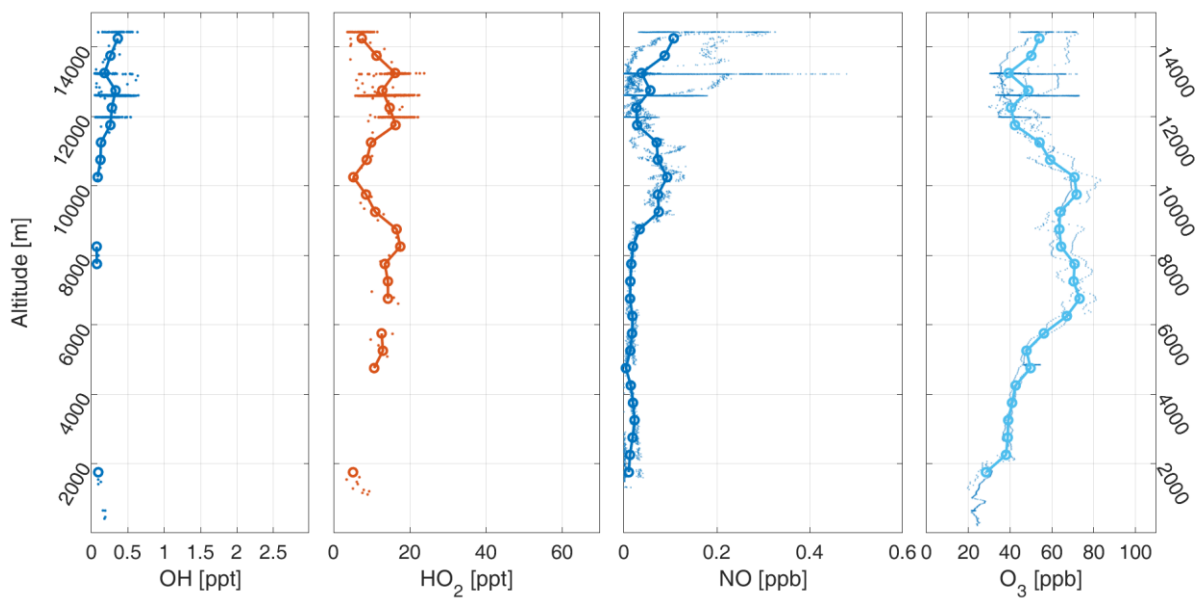


Abbildung A-20. Darstellung der während Messflug 14 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

C.11. Missionsflug 15

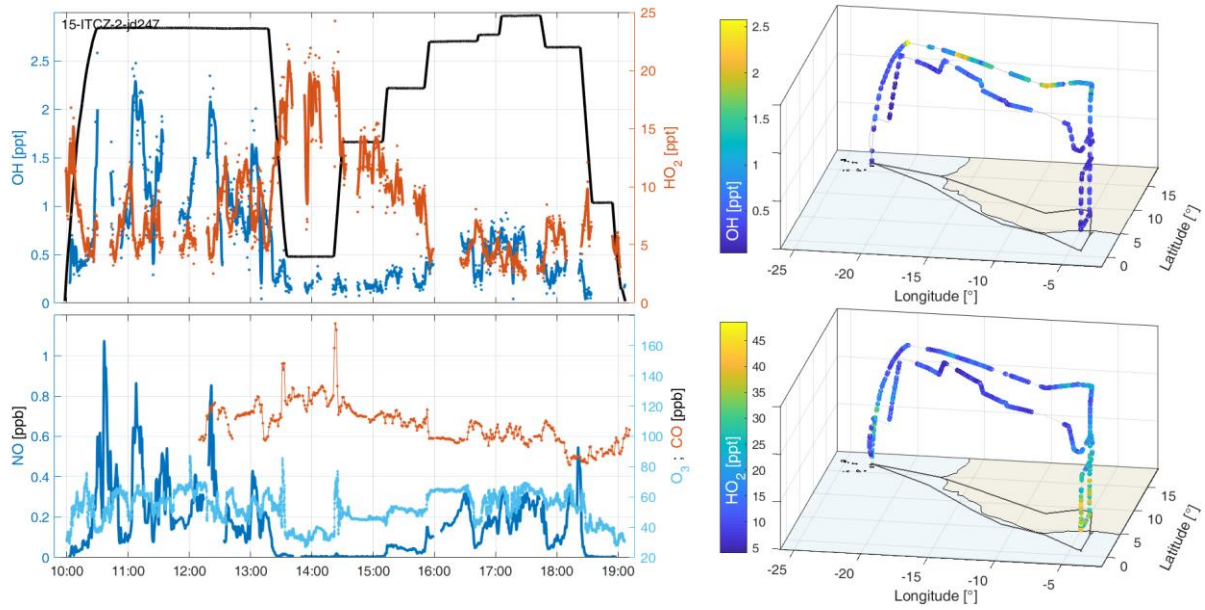


Abbildung A-21. Messungen des Missionsflugs 15. (Oben-links) Zeitserien für die OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse. (Unten-links). Zeitserien für NO, CO und O₃-Mischungsverhältnisse. (Rechts) Darstellung der OH- und HO₂-Mischungsverhältnisse auf der Flugroute.

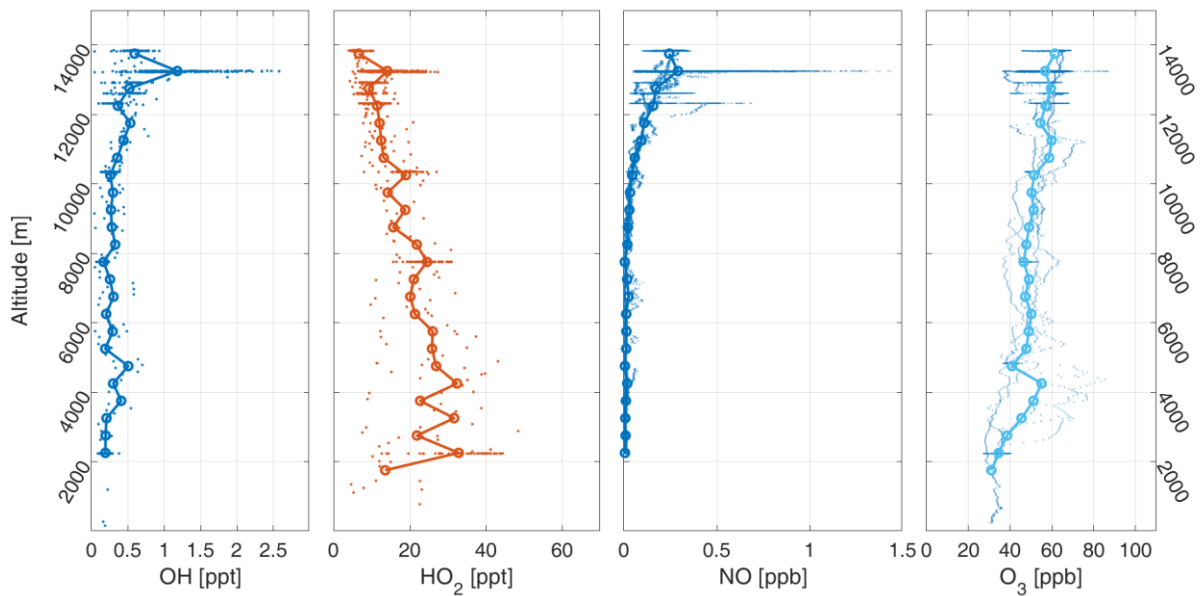


Abbildung A-22. Darstellung der während Messflug 15 aufgezeichneten OH-, HO₂-, NO- und O₃-Mischungsverhältnisse dargestellt gegenüber der Flughöhe.

D. Darstellung des CAFE-Datensatz

Dieser Abschnitt enthält Spurengasmessungen und Vergleiche für den gesamten CAFE-Africa Datensatz.

Photolysefrequenz in Abhängigkeit der Messposition.

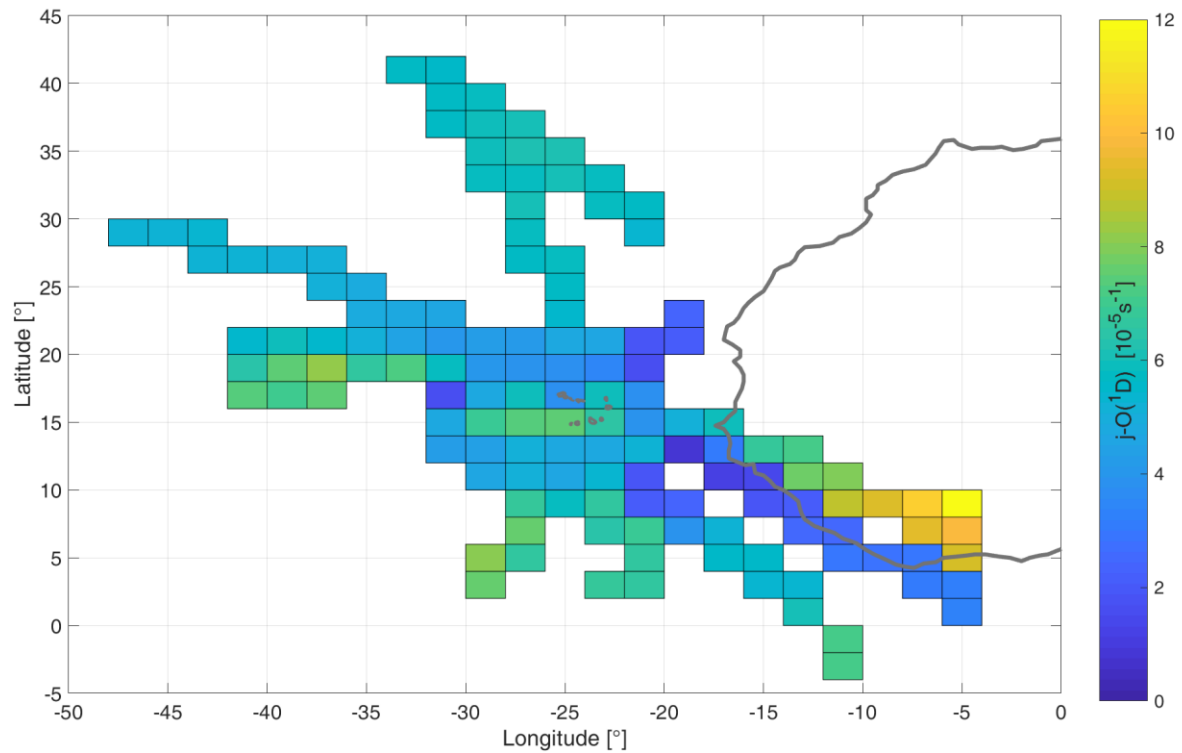


Abbildung A-23. Während CAFE aufgezeichnete Photolysefrequenz oberhalb von 12 km

Vertikale Darstellung aller HO_x-Daten

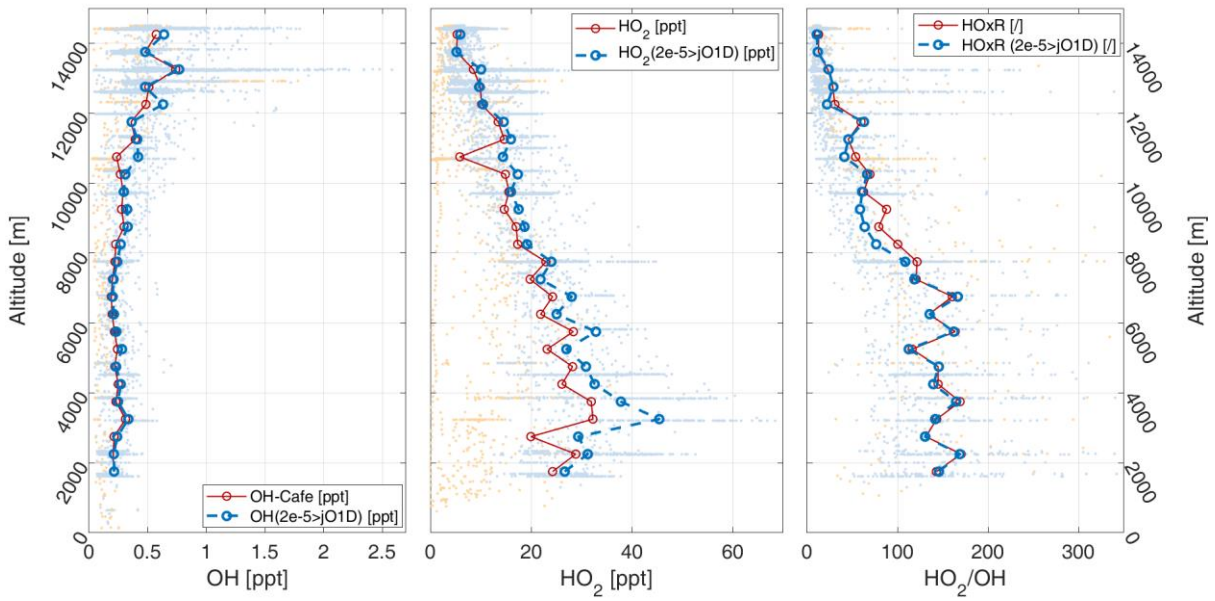


Abbildung A-24. Die rote Linie und Punkte zeigen den Mittelwert aller CAFE-Messpunkte Messpunkte. Die blauen Messpunkte sind alle bei denen die zeitgleich aufgezeichnete Photolysefrequenz $jO(^1D) > 2 \times 10^{-5}$ liegt.

Wasser und $jO(^1D)$ -Frequenz während CAFE-Africa

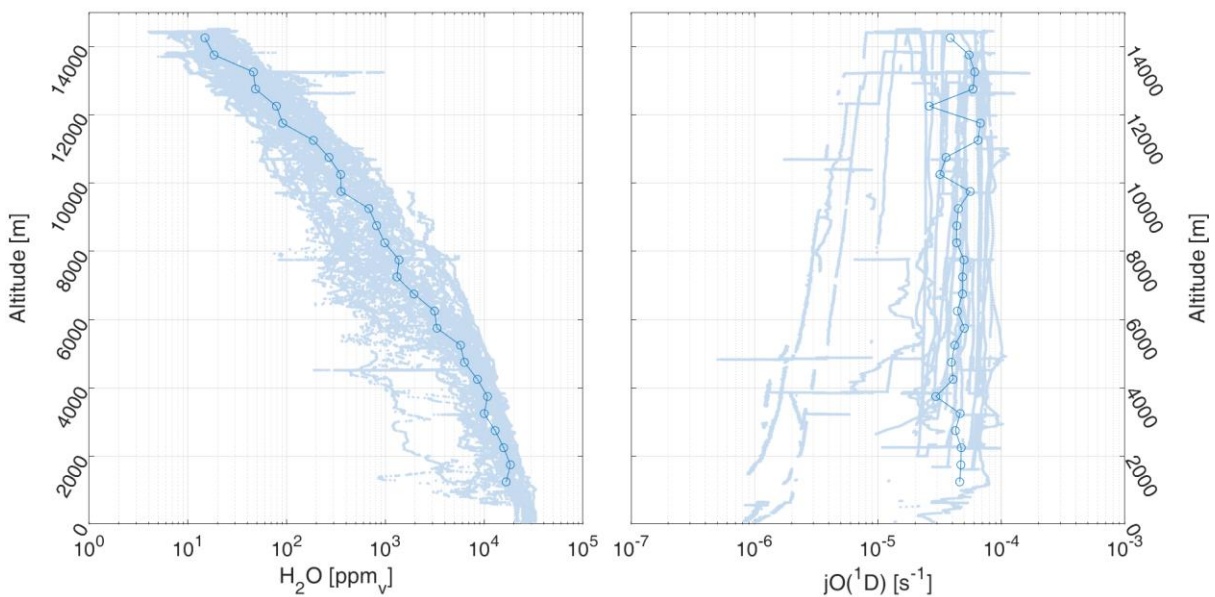


Abbildung A-25. Gemessene Wasser-Mischungsverhältnisse während der Gesamten CAFE-Africa (links), dargestellt gegenüber der Flughöhe. Rechts ist die gemessene Photolysefrequenz dargestellt

NO und Ozon während CAFE-Africa

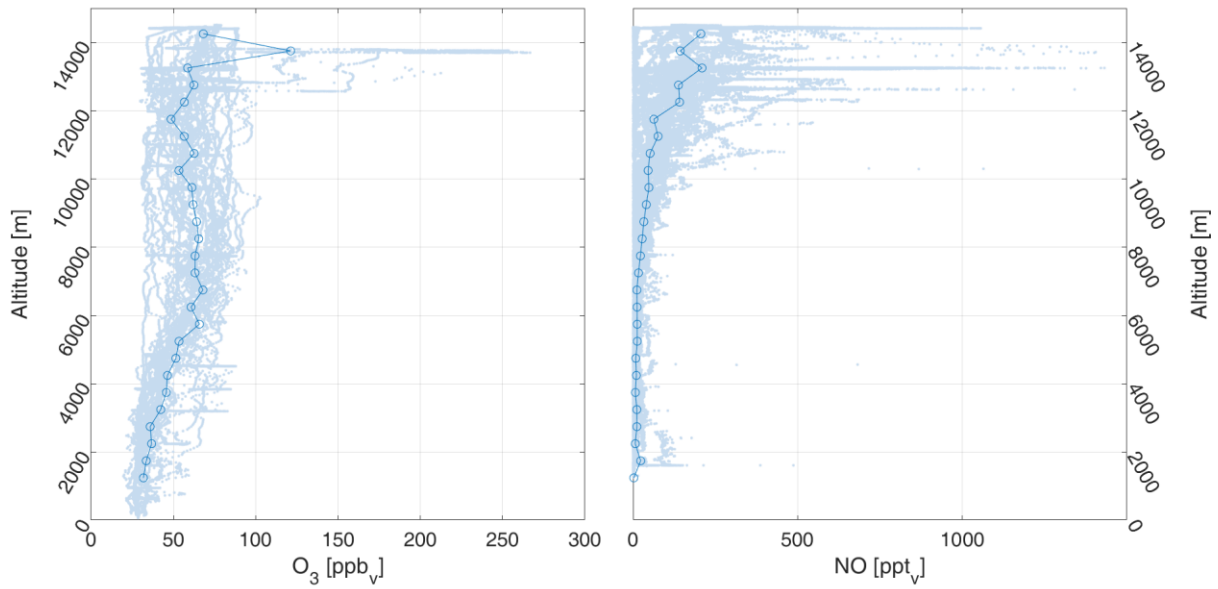


Abbildung A-26. Vertikale Darstellung der O₃-Mischungsverhältnisse (links) und NO-Mischungsverhältnisse (rechts), für die CAFE-Africa Kampagne.

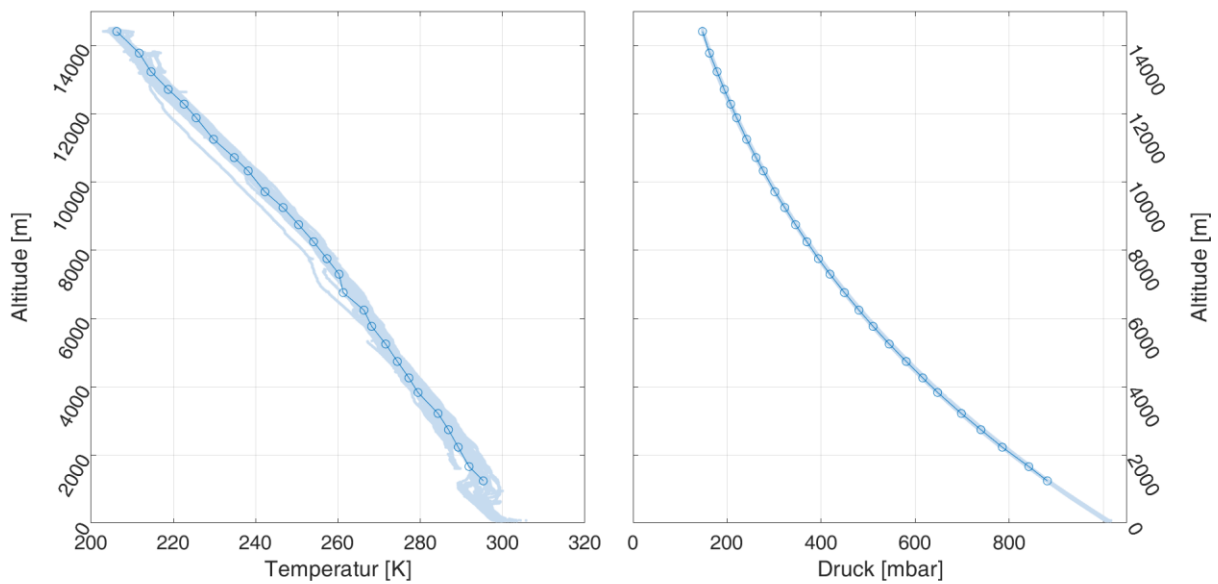


Abbildung A-27. Während CAFE-Africa gemessener Druck und Temperatur dargestellt gegenüber der Flughöhe für die Messpunkte der CAFE-Africa-Kampagne.

Vergleiche EMAC und CAFE-Africa gegenüber der Flughöhe

Für den Vergleich von gemessenen Daten mit den durch EMAC berechneten Daten wurden Mittelwerte die auf den HORUS-Zeitstempel interpoliert worden verwendet. dieses Mittelwerte gebildet, wenn die Messauflösung < 10 Sekunden liegt.

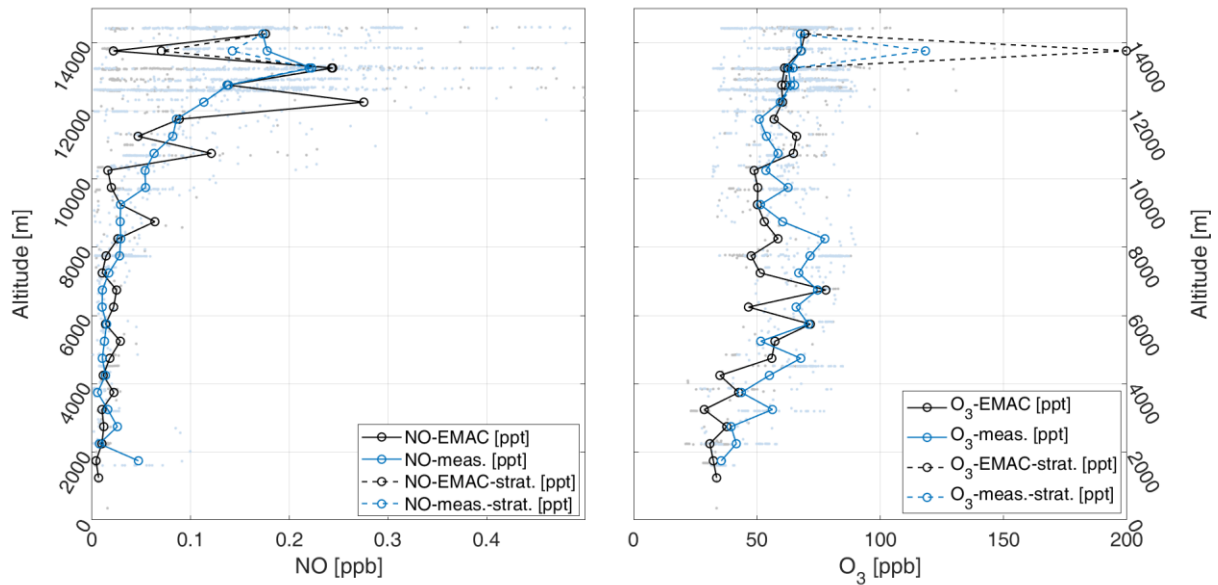


Abbildung A-28. Die von EMAC berechneten und gemessenen NO und Ozon Datenpunkte für die CAFE-Africa Kampagne. Die gestrichelte Linie zeigt das Datenset mit der einmischung stratosphärischer Luftmassen, wobei als Kriterium stratosphärischer Luft O₃-Mischungsverhältnisse größer 100 ppb_v verwendet werden (Prather et al. 2011).

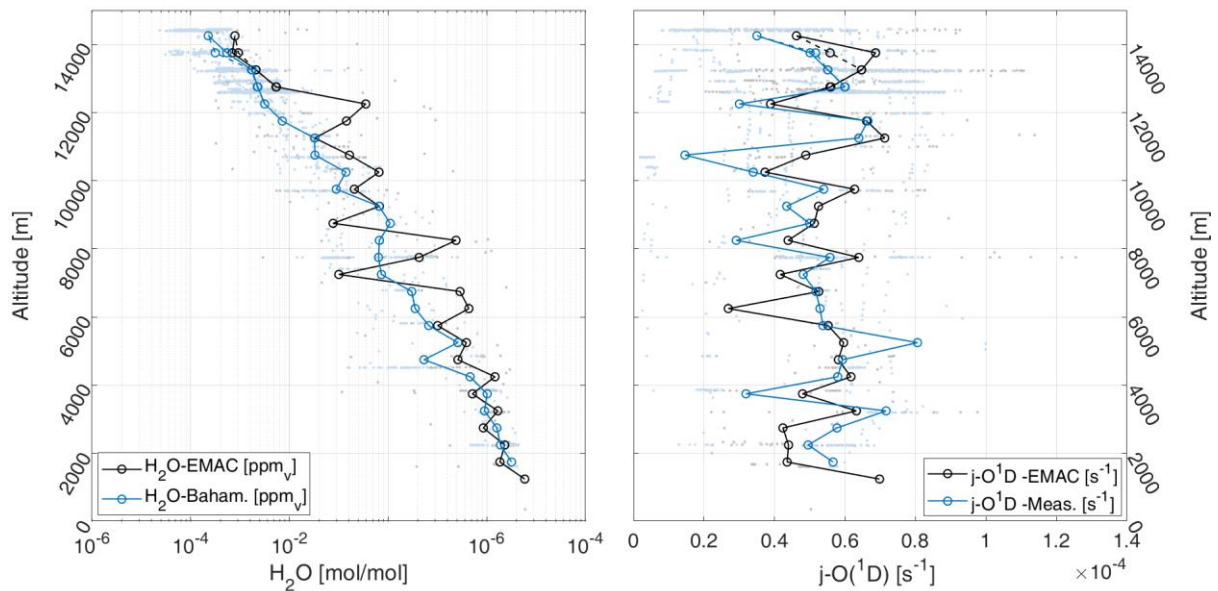


Abbildung A-29. Die von EMAC berechneten und gemessenen Wassermischungsverhältnisse (links). Die rechte Darstellung zeigt die aufgezeichneten und in EMAC vorliegende jO¹D Photolysefrequenz. Die Datenmittelwerte mit stratosphärischem Einfluss sind als gestrichelte Linie dargestellt. Als Kriterium für stratosphärische Luftmassen dienen O₃-Mischungsverhältnisse größer 100 ppb_v (Prather et al. 2011).

Vergleiche EMAC und CAFE-Africa gegenüber der Longitude

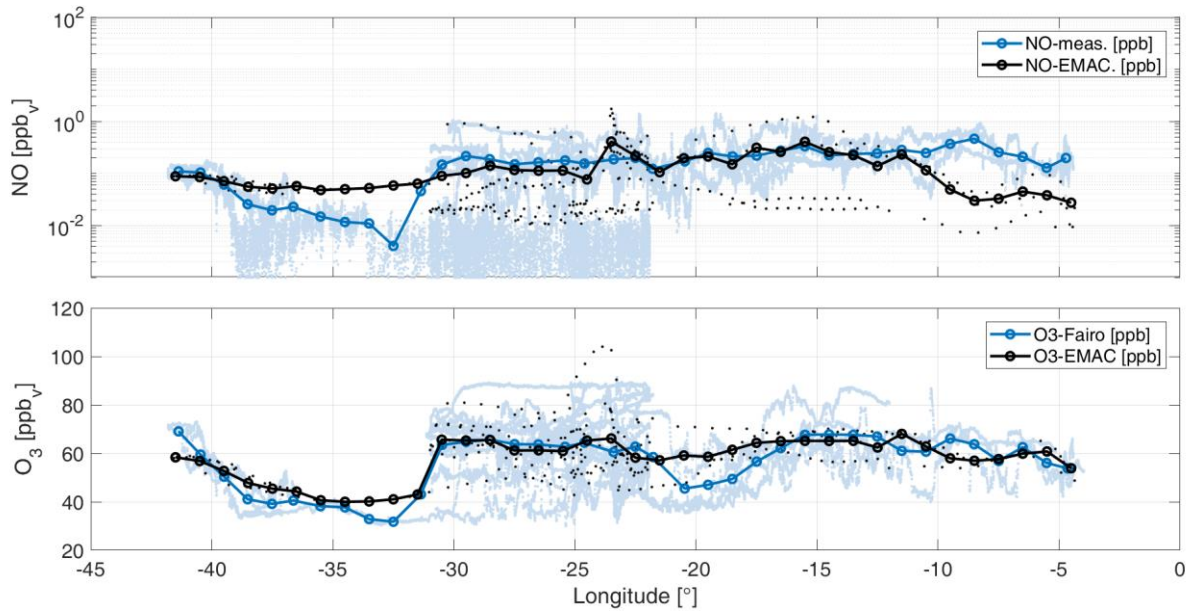


Abbildung A-30. Aufgezeichnete und durch EMAC berechnete NO und O₃ Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre (12-15 km, 0° - 20° N).

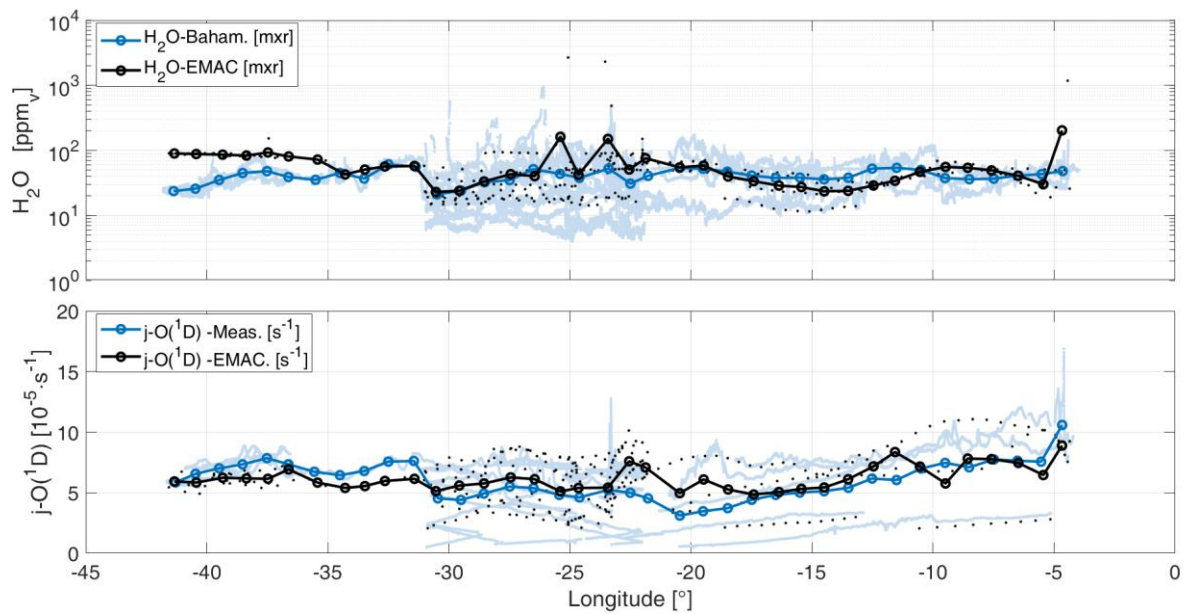


Abbildung A-31. Aufgezeichnete und durch EMAC berechnete H₂O Mischungsverhältnisse und O(¹D)-Photolysefrequenz in der oberen Troposphäre (12-15 km, 0° - 20° N).

Daten-weiterer Messkampagnen

Dieser Abschnitt enthält vertikal Profile vorangegangener Messkampagnen. Mit denen die HORUS Daten verglichen wurden.

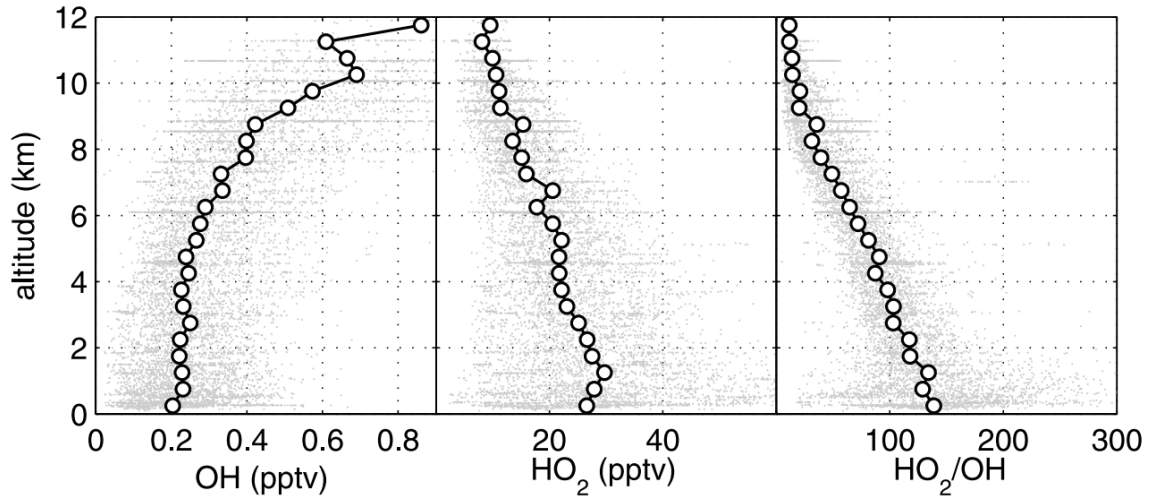


Abbildung A-32 vorliegendes HO_x-Verhältnis während der Intex Kampagne, entnommen aus (Ren et al. 2008).

Atom - HO₂

Aufgezeichnete Messungen der NASA-Atom 1-4 Kampagne. Details der Kampagne können (Brune et al. 2020) entnommen werden.

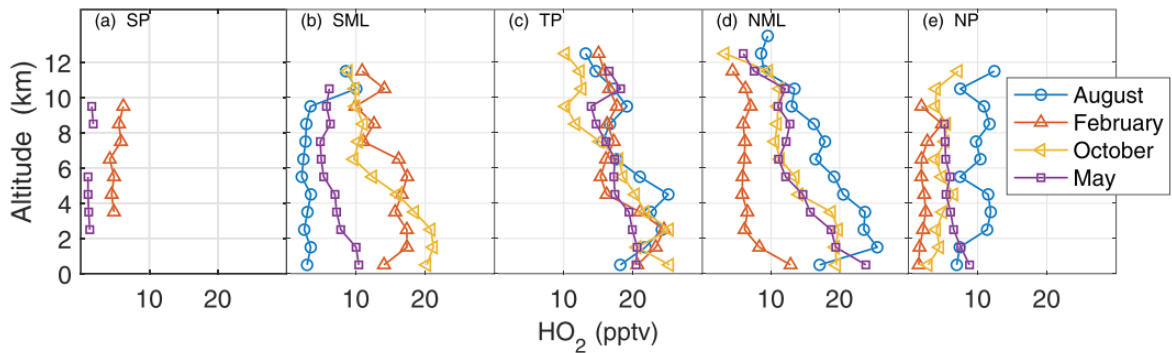


Abbildung A-33. Während ATom (Atmospheric Tomography study) aufgezeichnete HO₂-Mischungsverhältnisse, entnommen aus (Brune et al. 2020).

E. Daten-Support für Instrumentellen Teil

Dieser Teil des Anhangs enthält die zum Instrument gehörenden Datenblätter und Zusatzinformationen

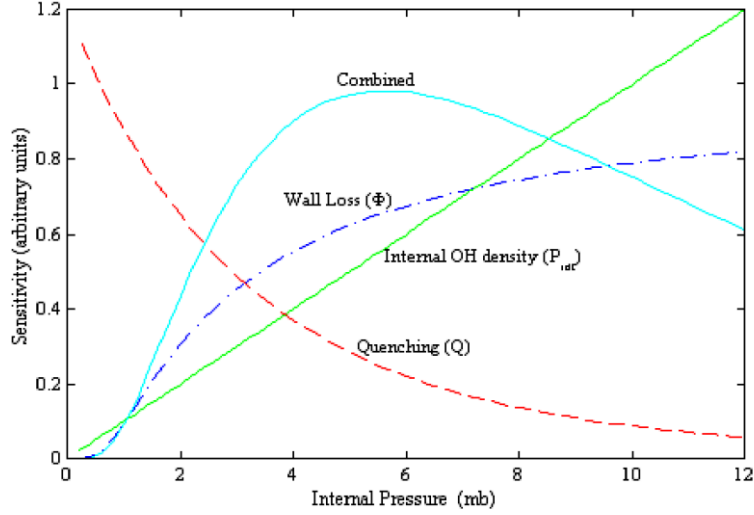


Abbildung A-34 Theoretisch in der Messachse erwartete Sensitivitätsabhängigkeit der einzelnen Parameter und ihrer kombinierten Linie, in der Abbildung liegt das Sensitivitätsmaximum bei 5 mbar, entnommen aus (Marno et al. 2020)

Berechnung der Wanderverluste

Der Wandverlust durch Diffusion innerhalb HORUS ergeben sich aus dem Diffusionskoeffizient, der Aufenthaltsdauer in der Achse sowie der Distanz bis zur Wand und dem Druck in der Messachse:

$$\zeta_{Wall} = \frac{OH_{DM}(p) \cdot t_{r, IPI} \cdot d_{IPI}}{P_{IPI}} = \frac{OH_{DM}(p) \cdot t_{r, IPI} \cdot \pi}{A_{IPI} \cdot P_{IPI}}$$

Die Transmission ist der Anteil des Signals der nicht über Wandverluste verloren geht:

$$\alpha_{IPI, OH} = 1 - \left[\frac{OH_{DM}(p) \cdot t_{r, IPI} \cdot \pi}{A_{IPI} \cdot P_{IPI}} \right] \quad \alpha_{ax1, OH} = 1 - \left[\frac{OH_{DM}(p) \cdot t_{r, ax1} \cdot \pi}{A_{axis} \cdot P_{axis}} \right]$$

Wobei der Gesamt-Verlust für OH bis zum Erreichen der ersten Messachse

$$\alpha_{OH, ax1} = \alpha_{ax1, OH} \cdot \alpha_{IPI, OH}$$

Die verwendeten Diffusionskoeffizienten entsprechen jenen in Marno et al. 2020.

Fluoreszenzeffizienzfaktor

Für den Verlust über Quenching ergibt sich:

$$Q = \frac{1}{LT} \cdot [\exp(-LT_{ges} \cdot t_1) - \exp(-LT_{ges} \cdot t_2)]$$

Wobei sich für die natürliche Lebensdauer ergibt:

$$LT_{ges} = k_{q, ges} \cdot p_{int} + LT_{nat}$$

Absorptionsspektrum von OH

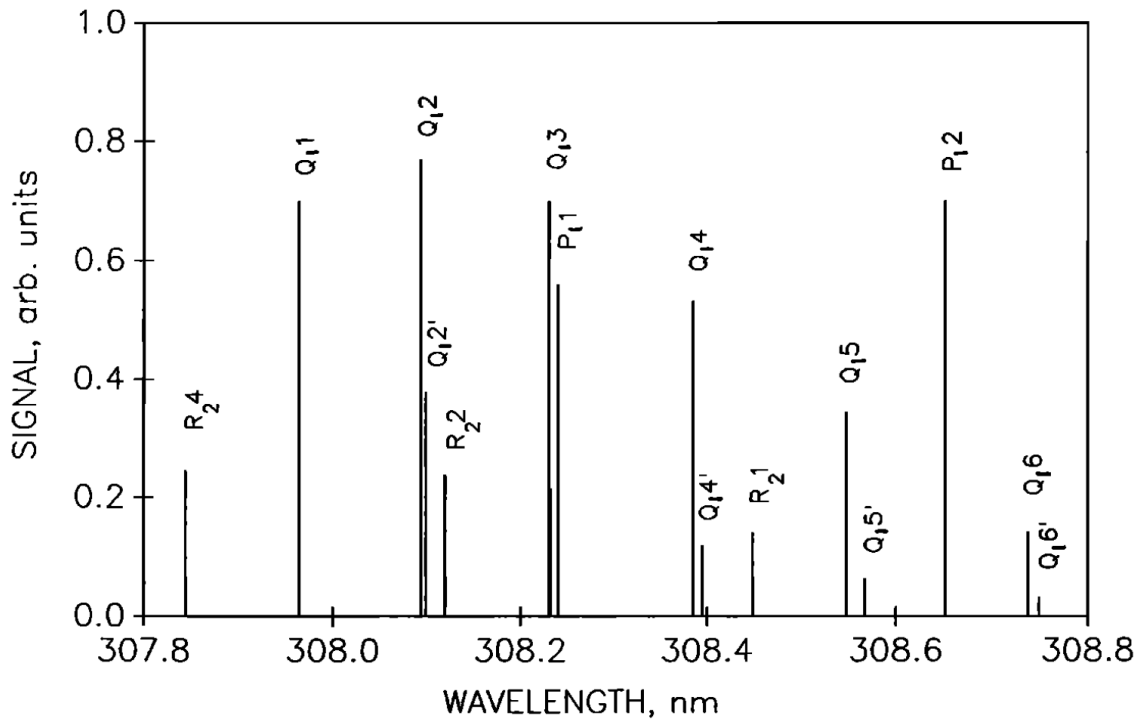
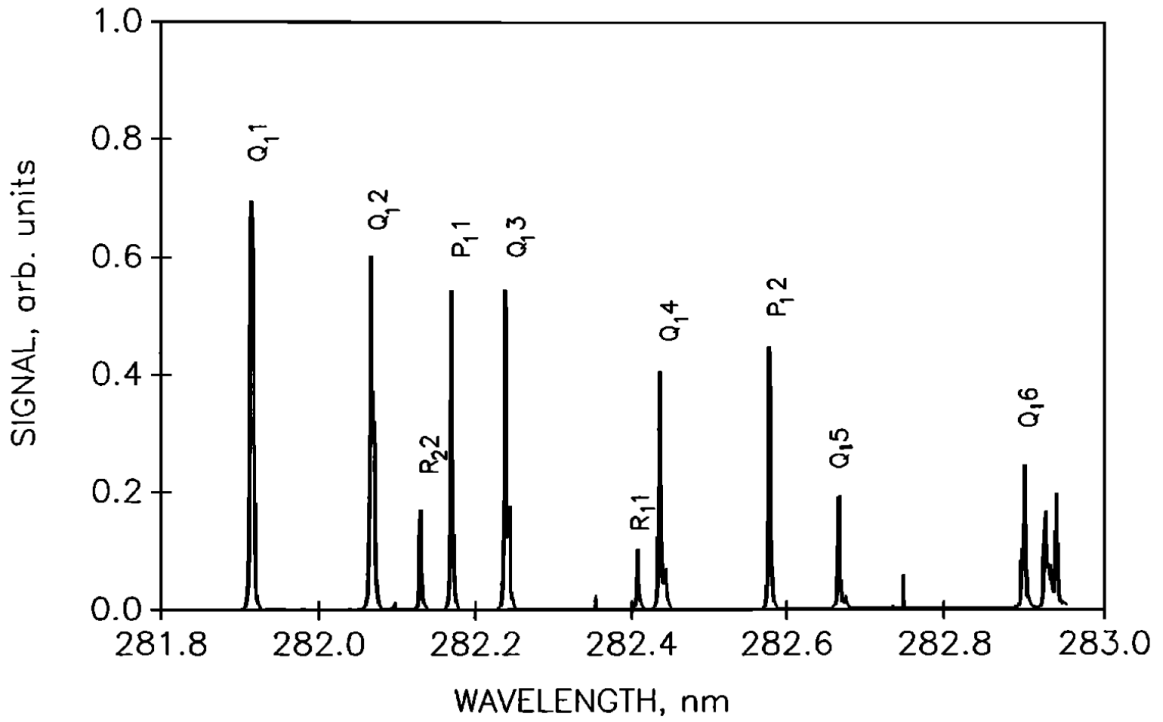


Abbildung A-35. OH Absorptionsspektrum, entnommen aus (Chan et al. 1990).

F. CAABA-MECCA-Reaktionen

Zusammenfassung der verwendeten Reaktionen aus dem CAABA/MECCA Handbuch die zur Berechnung der Produktionsraten innerhalb der Dissertation verwendet wurden. Es sind nur die entsprechenden Seiten dargestellt, von denen Reaktionen verwendet wurden.

Table 1: Gas phase reactions

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G1000	UpStTrG	$O_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3.3E-11 \cdot \text{EXP}(55./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G1001	UpStTrG	$O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3$	$6.0E-34 \cdot ((\text{temp}/300.))^{**}(-2.4))$ $\cdot \text{cair}$	Burkholder et al. (2015)
G1002a	UpStG	$O_3 + O(^1D) \rightarrow 2 O_2$	$1.2E-10$	Burkholder et al. (2015)*
G1002b	UpG	$O_3 + O(^1D) \rightarrow O_2 + 2 O(^3P)$	$1.2E-10$	Burkholder et al. (2015)
G1003	UpStG	$O_3 + O(^3P) \rightarrow 2 O_2$	$8.0E-12 \cdot \text{EXP}(-2060./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G1004	UpG	$O_2 + O^+ \rightarrow O_2^+ + O(^3P)$	$k_Op_02(\text{temp}, \text{temp_ion})$	Fuller-Rowell (1993)
G1101	UpG	$O_2^+ + e^- \rightarrow 2 O(^3P)$	$2.7E-7 \cdot (300./\text{temp_elec})^{**}(.7)$	Fuller-Rowell (1993)
G2100	UpStTrG	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$k_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 4.4E-32, 1.3,$ $7.5E-11, -0.2, 0.6)$	Burkholder et al. (2015)
G2101	UpStG	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.4E-10 \cdot \text{EXP}(-470./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2102	UpStG	$H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$	$1.2E-10$	Burkholder et al. (2015)
G2103	UpStG	$OH + O(^3P) \rightarrow H + O_2$	$1.8E-11 \cdot \text{EXP}(180./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2104	UpStTrG	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.7E-12 \cdot \text{EXP}(-940./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2105	UpStTrG	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.8E-12 \cdot \text{EXP}(-1800./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2106	UpStG	$HO_2 + O(^3P) \rightarrow OH + O_2$	$3.E-11 \cdot \text{EXP}(200./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2107	UpStTrG	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$	$1.E-14 \cdot \text{EXP}(-490./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2108a	UpStG	$HO_2 + H \rightarrow 2 OH$	$7.2E-11$	Burkholder et al. (2015)
G2108b	UpStG	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$6.9E-12$	Burkholder et al. (2015)
G2108c	UpStG	$HO_2 + H \rightarrow O(^3P) + H_2O$	$1.6E-12$	Burkholder et al. (2015)
G2109	UpStTrG	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8E-11 \cdot \text{EXP}(250./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2110	UpStTrG	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	k_HO2_HO2	Burkholder et al. (2015)*
G2111	UpStTrG	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2 OH$	$1.63E-10 \cdot \text{EXP}(60./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G2112	UpStTrG	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$1.8E-12$	Burkholder et al. (2015)
G2113	UpG	$H_2 + O(^3P) \rightarrow H + OH$	$1.60E-11 \cdot \text{EXP}(-4570./\text{temp})$	Roble (1995)
G2114a	UpG	$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$4.20E-12 \cdot \text{EXP}(-240./\text{temp})$	Sander et al. (2003)
G2114b	UpG	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$k_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 6.9E-31, 1.0,$ $2.6E-11, 0., 0.6)$	Burkholder et al. (2015)
G2115	UpG	$H + H \rightarrow H_2$	$5.7E-32 \cdot (300./\text{temp})^{**}(1.6) \cdot \text{cair}$	Roble (1995)
G2116	UpG	$H_2O_2 + O(^3P) \rightarrow OH + HO_2$	$1.40E-12 \cdot \text{EXP}(-2000./\text{temp})$	Sander et al. (2003)
G2117	UpStTrG	$H_2O + H_2O \rightarrow (H_2O)_2$	$6.521E-26 \cdot \text{temp} \cdot \text{EXP}(1851.09/\text{temp})$ $\cdot \text{EXP}(-5.10485E-3 \cdot \text{temp})$	Scribano et al. (2006)*
G2118	UpStTrG	$(H_2O)_2 \rightarrow H_2O + H_2O$	1.E0	see note*
G3001	UpGN	$NO^+ + e^- \rightarrow .15 N + .85 N(^2D) + O(^3P)$	$4.2E-7 \cdot (300./\text{temp_elec})^{**}(0.85)$	Bailey et al. (2002)

2

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G3002	UpGN	$N_2^+ + e^- \rightarrow .88 N + 1.12 N(^2D)$	$1.8E-7 \cdot (300./\text{temp_elec})^{**}(-0.39)$	Swaminathan et al. (1998)
G3003	UpGN	$N(^2D) + e^- \rightarrow N + e^-$	$3.8E-12 \cdot (300./\text{temp_elec})^{**}(.81)$	Swaminathan et al. (1998)
G3100	UpStGN	$N + O_2 \rightarrow NO + O(^3P)$	$1.5E-11 \cdot \text{EXP}(-3600./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3101	UpStTrGN	$N_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.15E-11 \cdot \text{EXP}(110./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3102a	UpStGN	$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2 NO$	$7.259E-11 \cdot \text{EXP}(20./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3102b	StGN	$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	$4.641E-11 \cdot \text{EXP}(20./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3103	UpStTrGN	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3.0E-12 \cdot \text{EXP}(-1500./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3104	UpStGN	$NO + N \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.1E-11 \cdot \text{EXP}(100./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3105	UpStGN	$NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$	$5.1E-12 \cdot \text{EXP}(210./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3106	StTrGN	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2E-13 \cdot \text{EXP}(-2450./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3107	UpStGN	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O(^3P)$	$5.8E-12 \cdot \text{EXP}(220./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3108	StTrGN	$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$1.5E-11 \cdot \text{EXP}(170./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3109	UpStTrGN	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	k_NO3_NO2	Burkholder et al. (2015)*
G3110	StTrGN	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k_NO3_NO2 / (5.8E-27 \cdot \text{EXP}(10840./$ $\text{temp}))$	Burkholder et al. (2015)*
G3111	UpGN	$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P)$	$6.70E-11$	Fuller-Rowell (1993)
G3112	UpGN	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^3P)$	$6.20E-12 \cdot (300./\text{temp})$	Duff et al. (2003)
G3113	UpGN	$N(^2D) + O(^3P) \rightarrow N + O(^3P)$	$6.90E-13$	Fell et al. (1990)
G3114	UpGN	$N(^2D) + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$0.80E-16$	Sander et al. (2003)
G3115	UpGN	$NO + O(^3P) \rightarrow NO_2$	$k_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 9.0E-32, 1.5,$ $3.0E-11, 0.0, 0.6)$	Burkholder et al. (2015)
G3116	UpGN	$NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO_3$	$k_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 2.5E-31, 1.8,$ $2.2E-11, 0.7, 0.6)$	Burkholder et al. (2015)
G3117	UpGN	$N(^2D) \rightarrow N$	10.6	Fuller-Rowell (1993)
G3118	UpGN	$N^+ + O_2 \rightarrow NO + O^+$	$3.66E-11$	Barth (1992)
G3119	UpGN	$N_2^+ + O(^3P) \rightarrow NO^+ + N(^2D)$	$k_N2_0(\text{temp}, \text{temp_ion})$	Fuller-Rowell (1993)
G3120a	UpGN	$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O(^3P)$	$2.60E-10$	Fuller-Rowell (1993)
G3120b	UpGN	$N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N$	$3.10E-10$	Swaminathan et al. (1998)
G3121	UpGN	$N^+ + O(^3P) \rightarrow O^+ + N$	$1.00E-12$	Fuller-Rowell (1993)
G3122	UpGN	$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O(^3P)$	$1.20E-10$	Fuller-Rowell (1993)
G3123	UpGN	$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$4.40E-10$	Fuller-Rowell (1993)
G3124	UpGN	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$k_Op_N2(\text{temp}, \text{temp_ion})$	Fuller-Rowell (1993)
G3125	UpGN	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$5.10E-11 \cdot (300./\text{temp})^{**}(-0.8)$	Fuller-Rowell (1993)
G3200	TrGN	$NO + OH \rightarrow HONO$	$k_3rd(\text{temp}, \text{cair}, 7.0E-31, 2.6,$ $3.6E-11, 0.1, 0.6)$	Burkholder et al. (2015)

3

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G3201	UpStTrGN	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.3\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(270./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3202a	UpStTrGN	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	$(1.-\alpha_{\text{HONO}}) \cdot k_{\text{NO}_2\text{OH}}$	Amedro et al. (2020)
G3202b	UpStTrGN	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOONO}$	$\alpha_{\text{HONO}} \cdot k_{\text{NO}_2\text{OH}}$	Amedro et al. (2020)
G3203	StTrGN	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$	$k_{\text{NO}_2\text{HO}_2}$	Burkholder et al. (2015)*
G3204	TrGN	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	$3.5\text{E}-12$	Burkholder et al. (2015)
G3205	TrGN	$\text{HONO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.8\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-390./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3206	StTrGN	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$k_{\text{HNO}_3\text{OH}}$	Dulitz et al. (2018)*
G3207	StTrGN	$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$k_{\text{NO}_2\text{HO}_2} / (2.1\text{E}-27 \cdot \text{EXP}(10900./\text{temp}))$	Burkholder et al. (2015)*
G3208	StTrGN	$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.3\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(380./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)
G3209	TrGN	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.7\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-710./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3210	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.3\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-930./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3211	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{O} + \text{OH}$	$4.8\text{E}-07 \cdot \text{EXP}(-628./\text{temp}) \cdot (\text{temp})^{**(-1.32)}$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3212	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$9.4\text{E}-09 \cdot \text{EXP}(-356./\text{temp}) \cdot (\text{temp})^{**(-1.12)}$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3213	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{N}_2$	$1.92\text{E}-12 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**(-1.5)})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3214	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.41\text{E}-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**(-1.5)})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3215	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.2\text{E}-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**(-2.0)})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3216	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{O} + \text{NO}$	$0.8\text{E}-11 \cdot ((\text{temp}/298.)^{**(-2.0)})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3217	TrGN	$\text{NH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{O}_2$	$1.2\text{E}-14$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3218	TrGN	$\text{NH}_2\text{O} \rightarrow \text{NHOH}$	$1.3\text{E}3$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3219	TrGN	$\text{HNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$8.0\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3220	TrGN	$\text{HNO} + \text{NHOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{NO}$	$1.6\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-1500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3221	TrGN	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NO}$	$1.0\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-1000./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3222	TrGN	$\text{NHOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.6\text{E}-12$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3223	TrGN	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$4.13\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-2138./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3224	TrGN	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$3.65\text{E}-14 \cdot \text{EXP}(-4600./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3225	UpGN	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$5.00\text{E}-11$	Roble (1995)
G3226	UpGN	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$4.00\text{E}-10 \cdot \text{EXP}(-340./\text{temp})$	Sander et al. (2003)
G3227	UpStTrGN	$\text{HOONO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$(\alpha_{\text{HONO}} \cdot k_{\text{NO}_2\text{OH}}) / (3.5\text{E}-27 \cdot \text{EXP}(10135./\text{temp}))$	see note*
G3228	UpStTrGN	$\text{HOONO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1.3\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(380./\text{temp})$	Burkholder et al. (2015)*
G4100	UpStG	$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{D}) \rightarrow .75 \text{CH}_3 + .75 \text{OH} + .25 \text{HCHO} + .4 \text{H} + .05 \text{H}_2$	$1.75\text{E}-10$	Burkholder et al. (2015)

4

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G8701	TrGBrI	$\text{IO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + .8 \text{OIO} + .2 \text{I} + .2 \text{O}_2$	$1.5\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(510./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)*
G8702	TrGBrI	$\text{IBr} + \text{OH} \rightarrow .84 \text{HOI} + .84 \text{Br} + .16 \text{HOBr} + .16 \text{I}$	$1.4\text{E}-10$	Riffault et al. (2005)
G8703	TrGBrI	$\text{IO} + \text{Br} \rightarrow \text{I} + \text{BrO}$	$2.3\text{E}-11$	Bedjanian et al. (1997)
G8704	TrGBrI	$\text{I}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{IBr} + \text{I}$	$1.2\text{E}-10$	Bedjanian et al. (1997)
G9200	StTrGS	$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}_2$	$k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 3.3\text{E}-31, 4.3, 1.6\text{E}-12, 0., 0.6)$	Burkholder et al. (2015)
G9400a	TrGCS	$\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCHO}$	$1.13\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-253./\text{temp})$	Atkinson et al. (2004)*
G9400b	TrGCS	$\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{DMSO} + \text{HO}_2$	k_{DMSOH}	Atkinson et al. (2004)*
G9401	TrGCNS	$\text{DMS} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCHO}$	$1.9\text{E}-13 \cdot \text{EXP}(520./\text{temp})$	Atkinson et al. (2004)
G9402	TrGCS	$\text{DMSO} + \text{OH} \rightarrow .6 \text{SO}_2 + \text{HCHO} + .6 \text{CH}_3 + .4 \text{HO}_2 + .4 \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$1\text{E}-10$	Hynes and Wine (1996)*
G9403	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3$	$1.8\text{E}13 \cdot \text{EXP}(-8661./\text{temp})$	Barone et al. (1995)
G9404	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3$	$3\text{E}-13$	Barone et al. (1995)
G9405	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$5\text{E}-11$	Barone et al. (1995)
G9408	StTrGS	$\text{CH}_2\text{OO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCHO}$	$k_{\text{CH}_2\text{OO}_2\text{SO}_2}$	Welz et al. (2012), Stone et al. (2014)*
G9409	TrGTerCS	$\text{NOPINOO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NOPINONE} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$7\text{E}-14$	Rickard and Pascoe (2009)
G9410	TrGTerCS	$\text{APINAOO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{PINAL} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$7.00\text{E}-14$	Rickard and Pascoe (2009)
G9411	TrGTerCS	$\text{APINBOO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{PINAL} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$7.00\text{E}-14$	Rickard and Pascoe (2009)
G9412	TrGTerCS	$\text{MBOOO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{IBUTALOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$7.00\text{E}-14$	Rickard and Pascoe (2009)
G9600	TrGCCIS	$\text{DMS} + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{HCHO}$	$3\text{E}-10$	Atkinson et al. (2004)
G9700	TrGBrCS	$\text{DMS} + \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HBr} + \text{HCHO}$	$9\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-2386./\text{temp})$	Jefferson et al. (1994)
G9701	TrGBrCS	$\text{DMS} + \text{BrO} \rightarrow \text{DMSO} + \text{Br}$	$4\text{E}-13$	Ingham et al. (1999)
G9800	TrGCS	$\text{DMS} + \text{IO} \rightarrow \text{DMSO} + \text{I}$	$3.2\text{E}-13 \cdot \text{EXP}(-925./\text{temp})$	Dillon et al. (2006a)
G10100	TrGHg	$\text{Hg} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HgO} + \text{O}_2$	$3\text{E}-20$	Hall (1995)
G10200	TrGHg	$\text{Hg} + \text{OH} \rightarrow \text{HgO} + \text{H}$	$3.55\text{E}-14 \cdot \text{EXP}(294./\text{temp})$	Pal and Ariya (2004)
G10201	TrGHg	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	$8.5\text{E}-19$	Tokos et al. (1998)*
G10600	TrGClHg	$\text{Hg} + \text{Cl} \rightarrow \text{HgCl}$	$1.0\text{E}-11$	Ariya et al. (2002)
G10601	TrGClHg	$\text{Hg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2$	$2.6\text{E}-18$	Ariya et al. (2002)
G10700	TrGBrHg	$\text{Hg} + \text{Br} \rightarrow \text{HgBr}$	$3\text{E}-13$	Donohoue et al. (2006)
G10701	TrGBrHg	$\text{HgBr} + \text{Br} \rightarrow \text{HgBr}_2$	$2.5\text{E}-10 \cdot (\text{temp}/298.)^{**(-0.57)}$	Goodsite et al. (2004)
G10702	TrGBrHg	$\text{Hg} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HgBr}_2$	$9\text{E}-17$	Ariya et al. (2002)
G10703	TrGBrHg	$\text{Hg} + \text{BrO} \rightarrow \text{HgO} + \text{Br}$	$1\text{E}-15$	Raofie and Ariya (2003)
G10704	TrGBrHg	$\text{HgBr} + \text{BrO} \rightarrow \text{BrHgOBr}$	$3\text{E}-12$	Calvert and Lindberg (2003)
G10705	TrGBrClHg	$\text{HgCl} + \text{BrO} \rightarrow \text{ClHgOBr}$	$3\text{E}-12$	Calvert and Lindberg (2003)

73

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4101	StTG	CH ₄ + OH → CH ₃ + H ₂ O	1.85E-20*EXP(2.82*LOG(temp)-987./temp)	Atkinson (2003)
G4102	TrG	CH ₃ OH + OH → .85 HCHO + .85 HO ₂ + .15 CH ₃ O + H ₂ O	6.38E-18*(temp)**2*EXP(144./temp)	Atkinson et al. (2006)
G4103a	StTG	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	3.8E-13*EXP(780./temp)/(1.+498*EXP(1160./temp))	Atkinson et al. (2006)
G4103b	StTG	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → HCHO + H ₂ O + O ₂	3.8E-13*EXP(780./temp)/(1.+498*EXP(-1160./temp))	Atkinson et al. (2006)
G4104a	StTrGN	CH ₃ O ₂ + NO → CH ₃ O + NO ₂	2.3E-12*EXP(360./temp)*(1.-beta_CH3NO3)	Atkinson et al. (2006), Butkovskaya et al. (2012), Flocke et al. (1998)
G4104b	StTrGN	CH ₃ O ₂ + NO → CH ₃ ONO ₂	2.3E-12*EXP(360./temp)*beta_CH3NO3	Atkinson et al. (2006), Butkovskaya et al. (2012), Flocke et al. (1998)*
G4105	TrGN	CH ₃ O ₂ + NO ₂ → CH ₃ O + NO ₂ + O ₂	1.2E-12	Atkinson et al. (2006)
G4106a	StTG	CH ₃ O ₂ → CH ₃ O + .5 O ₂	7.4E-13*EXP(-520./temp)*R02*2.	Atkinson et al. (2006)
G4106b	StTG	CH ₃ O ₂ → .5 HCHO + .5 CH ₃ OH + .5 O ₂	(k_CH3O2-7.4E-13*EXP(-520./temp))*R02*2.	Atkinson et al. (2006)
G4107	StTG	CH ₃ OOH + OH → .6 CH ₃ O ₂ + .4 HCHO + .4 OH + H ₂ O	k_CH3OOH_OH	Wallington et al. (2018)
G4108	StTG	HCHO + OH → CO + H ₂ O + HO ₂	9.52E-18*EXP(2.03*LOG(temp)+636./temp)	Sivakumaran et al. (2003)
G4109	TrGN	HCHO + NO ₂ → HNO ₃ + CO + HO ₂	3.4E-13*EXP(-1900./temp)	Burkholder et al. (2015)*
G4110	UpStTrG	CO + OH → H + CO ₂	(1.57E-13*cair+3.54E-33)	McCabe et al. (2001)
G4111	TrG	CCOOH + OH → CO ₂ + HO ₂ + H ₂ O	2.94E-14*exp(786./temp)+9.85E-13*EXP(-1036./temp)	Paulot et al. (2011)
G4112	UpStG	CO + O(³ P) → CO ₂	6.60E-33*EXP(-1103./temp)	Roble (1995)
G4113	UpStG	CH ₄ + O(³ P) → .51 CH ₃ + .51 OH + .49 CH ₃ O + .49 H	6.03E-18*(temp)**(2.17)*EXP(-3619./temp)	Roble (1995), Garton et al. (2003), Espinosa-Garcia and Garcia-Bernáldez (2000)
G4114	StTrGN	CH ₃ O ₂ + NO ₂ → CH ₃ O ₂ NO ₂	k_NO2_CH3O2	Burkholder et al. (2015)
G4115	StTrGN	CH ₃ O ₂ NO ₂ → CH ₃ O ₂ + NO ₂	k_NO2_CH3O2/(9.5E-29*EXP(11234./temp))	Burkholder et al. (2015)*
G4116	StTrGN	CH ₃ O ₂ NO ₂ + OH → HCHO + NO ₂ + H ₂ O	3.00E-14	see note*
G4117	StTrGN	CH ₃ ONO ₂ + OH → H ₂ O + HCHO + NO ₂	4.0E-13*EXP(-845./temp)	Atkinson et al. (2006)
G4118	StTG	CH ₃ O → HO ₂ + HCHO	1.3E-14*exp(-663./temp)+c(ind_02)	Chai et al. (2014)

5

General notes

Three-body reactions

Rate coefficients for three-body reactions are defined via the function $k_{3rd}(T, M, k_0^{300}, n, k_{inf}^{300}, m, f_c)$. In the code, the temperature T is called `temp` and the concentration of "air molecules" M is called `cair`. Using the auxiliary variables $k_0(T)$, $k_{inf}(T)$, and k_{ratio} , k_{3rd} is defined as:

$$k_0(T) = k_0^{300} \times \left(\frac{300K}{T}\right)^n \quad (1)$$

$$k_{inf}(T) = k_{inf}^{300} \times \left(\frac{300K}{T}\right)^m \quad (2)$$

$$k_{ratio} = \frac{k_0(T)M}{k_{inf}(T)} \quad (3)$$

$$k_{3rd} = \frac{k_0(T)M}{1 + k_{ratio}} \times f_c^{\left(\frac{1}{1+(\log_{10}(k_{ratio}/N)^2)}\right)} \quad (4)$$

A similar function, called `k_3rd_iupac` here, is used by Wallington et al. (2018) for three-body reactions. It has the same function parameters as `k_3rd` and it is defined as:

$$k_0(T) = k_0^{300} \times \left(\frac{300K}{T}\right)^n \quad (5)$$

$$k_{inf}(T) = k_{inf}^{300} \times \left(\frac{300K}{T}\right)^m \quad (6)$$

$$k_{ratio} = \frac{k_0(T)M}{k_{inf}(T)} \quad (7)$$

$$N = 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(f_c) \quad (8)$$

$$k_{3rd_iupac} = \frac{k_0(T)M}{1 + k_{ratio}} \times f_c^{\left(\frac{1}{1+(\log_{10}(k_{ratio}/N)^2)}\right)} \quad (9)$$

Structure-Activity Relationships (SAR)

Some unmeasured rate coefficients are estimated with structure-activity relationships, using the following parameters and substituent factors:

k for H-abstraction by OH in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	
<code>k_p</code>	$4.49 \times 10^{-18} \times (T/K)^2 \exp(-320 K/T)$
<code>k_s</code>	$4.50 \times 10^{-18} \times (T/K)^2 \exp(253 K/T)$
<code>k_t</code>	$2.12 \times 10^{-18} \times (T/K)^2 \exp(696 K/T)$
<code>k_ROHRO</code>	$2.1 \times 10^{-18} \times (T/K)^2 \exp(-85 K/T)$
<code>k_CO2H</code>	$0.7 \times k_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{OH}}$
<code>k_ROOHRO</code>	$0.6 \times k_{\text{CH}_3\text{OOH}+\text{OH}}$
<code>f_alk</code>	1.23
<code>f_sOH</code>	3.44
<code>f_tOH</code>	2.68
<code>f_sOOH</code>	8.
<code>f_tOOH</code>	8.
<code>f_ONO2</code>	0.04
<code>f_CH2ONO2</code>	0.20
<code>f_cpan</code>	0.25
<code>f_allyl</code>	3.6
<code>f_CHO</code>	0.55
<code>f_CO2H</code>	1.67
<code>f_CO</code>	0.73
<code>f_O</code>	8.15
<code>f_pCH2OH</code>	1.29
<code>f_tCH2OH</code>	0.53

k for OH-addition to double bonds in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

<code>k_adp</code>	$4.5 \times 10^{-12} \times (T/300 K)^{-0.85}$
<code>k_ads</code>	$1/4 \times (1.1 \times 10^{-11} \times \exp(485 K/T) + 1.0 \times 10^{-11} \times \exp(553 K/T))$
<code>k_adt</code>	$1.922 \times 10^{-11} \times \exp(450 K/T) - k_{ads}$
<code>k_adsecprim</code>	3.0×10^{-11}
<code>k_adterprim</code>	5.7×10^{-11}
<code>a_PAN</code>	0.56
<code>a_CHO</code>	0.31
<code>a_COCH3</code>	0.76
<code>a_CH2OH</code>	1.7
<code>a_CH2OOH</code>	1.7
<code>a_COH</code>	2.2
<code>a_COOH</code>	2.2
<code>a_CO2H</code>	0.25
<code>a_CH2ONO2</code>	0.64

RO₂ self and cross reactions

The self and cross reactions of organic peroxy radicals are treated according to the permutation reaction formalism as implemented in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009), as described by Jenkin et al. (1997). Every organic peroxy radical reacts in a pseudo-first-order reaction with a rate constant that is expressed as $k^{1st} = 2 \times \sqrt{k_{self}} \times k_{CH3O2} \times [RO_2]$ where k_{self} = second-order rate coefficient of the self reaction of the organic peroxy radical, k_{CH3O2} = second-order rate coefficient of the self reaction of CH₃O₂, and $[RO_2]$ = sum of the concentrations of all organic peroxy radicals.

75

Specific notes

G1002a: The path leading to $2\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$ results in a null cycle regarding odd oxygen and is neglected.

G2110: The rate coefficient is: $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = (3.0\text{E}-13 \cdot \text{EXP}(460./\text{temp}) + 2.1\text{E}-33 \cdot \text{EXP}(920./\text{temp}) \cdot \text{cair}) \cdot (1 + 1.4\text{E}-21 \cdot \text{EXP}(2200./\text{temp}) \cdot \text{C}(\text{ind}_{\text{H}_2\text{O}}))$.

G2117: Converted to K_c [$\text{molec}^{-1}\text{cm}^3$] = $K_p \cdot R \cdot T / NA$, where R is 82.05736 [$\text{cm}^3\text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$].

G2118: Assuming fast equilibrium.

G3109: The rate coefficient is: $k_{\text{N}_2\text{O}_3} = k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 2.4\text{E}-30, 3.0, 1.6\text{E}-12, -0.1, 0.6)$.

G3110: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G3203: The rate coefficient is: $k_{\text{N}_2\text{O}_2} = k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 1.9\text{E}-31, 3.4, 4.0\text{E}-12, 0.3, 0.6)$.

G3206: The rate coefficient is: $k_{\text{HNO}_3} = 1.32\text{E}-14 \cdot \text{EXP}(527/\text{temp}) + 1 / (1 / (7.39\text{E}-32 \cdot \text{EXP}(453/\text{temp}) \cdot \text{cair}) + 1 / (9.73\text{E}-17 \cdot \text{EXP}(1910/\text{temp})))$

G3207: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G3227: Backward reaction divided by equilibrium constant from Burkholder et al. (2015).

G3228: Same as for OH + HNO_4 .

G4104b: Methyl nitrate yield according to Banic et al. (2003) but reduced by a factor of 10 according to the upper limit derived from measurements by Munger et al. (1999).

G4109: Same temperature dependence as for $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3$ assumed.

G4115: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G4116: Same value as for PAN + OH.

G4126: Same as for G4104 but scaled to match the recommended value at 298K.

G4127: Same as for $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3$ in G4105.

G4130a: SAR for H-abstraction by OH.

G4130b: SAR for H-abstraction by OH.

G4132: SAR for H-abstraction by OH.

G4133: Lower limit of the rate constant. Products uncertain but CH_3OH can be excluded because of a likely high energy barrier (L. Vereecken, pers. comm.). CH_2OO production cannot be excluded.

G4134: Estimate based on the decomposition lifetime of 3 s (Olzmann et al., 1997) and a 20 kcal/mol energy barrier (Vereecken and Francisco, 2012).

G4135: Rate constant for $\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$ (G4138) multiplied by the factor from Ouyang et al. (2013).

G4136: Average of two measurements.

G4137: Upper limit.

G4138: Average of 7.E-12 and 1.5E-12.

G4141: HOCH_2OCHO forms and then decomposes to formic anhydride (Gruzdev et al., 1993) which hydrolyses in the humid atmosphere (Conn et al., 1942).

G4142: High-pressure limit.

G4143: Generic estimate for reaction with alcohols.

G4144: Generic estimate for reaction with RO_2 .

G4148: Same value as for $\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$.

G4149: Barnes et al. (1985) estimated a decomposition rate equal to that of $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$.

G4150: Value for $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{OH}$, H-abstraction enhanced by the HO-group by f_{SOH} .

G4154: Products assumed to be $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2$ (could also be $\text{HCHO} + \text{O}_2 + \text{OH}$).

G4160b: Half of the H-yield is attributed to fast secondary chemistry.

G4160c: The NH + CO channel is also significant but neglected here.

G4161: No studies below 450 K and only the major channel is considered.

G4164: Upper limit. Dominant pathway under atmospheric conditions.

G42001: The product distribution is from Rickard and Pascoe (2009), after substitution of the energized Criegee intermediate, CH_2OO , by its decomposition products and reaction of the stabilized CI with the water dimer.

G42010: Only major channel considered as the end products are essentially the same.

G42013: The rate coefficient is: $k_{\text{CH}_3\text{CO}_3} = k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 9.7\text{E}-29, 5.6, 9.3\text{E}-12, 1.5, 0.6)$.

G42018: The rate coefficient is the same as for the CH_3 channel in G4107 ($\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}$).

G42021: The rate coefficient is $k_{\text{PAN}_M} = k_{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2} / 9.0\text{E}-29 \cdot \text{EXP}(-14000./\text{temp})$, i.e. the rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G42022a: Quantum yields and products are from Glowacki et al. (2012).

G42022b: Quantum yields and products are from Glowacki et al. (2012).

G42024a: Rate constant is the high-pressure limit as recommended by Atkinson et al. (2006).

G42024b: Rate constant is the high-pressure limit as recommended by Atkinson et al. (2006).

G42047: Orlando et al. (1998) estimated that about 25% of the $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ in this reaction is produced with sufficient excess energy that it decomposes

promptly. The decomposition products are $2\text{HCHO} + \text{HO}_2$.

G42051a: Same as for the CH_3O_2 channel in G4107: $\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}$.

G42058b: The aldehydic H is assumed to be like the analogous H of HOCH_2CHO .

G42074a: Factor of 3 to match the estimate of $k = 1\text{E}-11$ molec/ cm^3/s by Paulot et al. (2009a).

G42074b: Factor of 3 to match the estimate of $k = 1\text{E}-11$ molec/ cm^3/s by Paulot et al. (2009a).

G42075: $\text{NO}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ and $\text{NO}_3\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}$ neglected.

G42078: $\text{NO}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ neglected.

G42082: Same rate constant as for PAN + OH.

G42083a: Rate constant is the high-pressure limit as recommended by Atkinson et al. (2006).

G42083b: Rate constant is the high-pressure limit as recommended by Atkinson et al. (2006).

G42085a: Uncertainties on the kinetics at pressures < 0.1 bar.

G42085b: Channel proposed by Hynes and Wine 1991, OH + HCHO + HOCN, could not be confirmed by Tyndall et al. (2001b). There is no alternative mechanism at the moment. Products assumed to be OH + $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}$

G42086b: Assuming HCN is from channel 2h, HCO + H + HCN. HCO is replaced by H + CO.

G42086c: Assuming exothermic channels 2b and 2d are equally important.

G42087: HCOCN is produced but replaced here by its likely oxidation products ($\text{HCN} + \text{CO}_2$) as studied by Tyndall et al. (2001b). The rate constant for a typical $\text{RO}_2 + \text{NO}$ reaction is used.

G42088: NCCH_2OOH is produced but replaced here by its likely oxidation products ($\text{HCN} + \text{CO}_2$) as studied by Tyndall et al. (2001b). The rate constant for a typical $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ reaction is used.

G42089a: The minor channel with $k = 5.2\text{E}-12$ is combined with the major one producing HCOOH.

G42090: Theoretical keto-enol tautomerization catalyzed by formic acid (Grenfell et al., 2006).

G42091: Theoretical keto-enol tautomerization catalyzed by formic acid (Grenfell et al., 2006).

G43001a: Branching ratios according to Rickard et al. (1999).

G43001b: Branching ratios according to Rickard et al. (1999).

G43004: The value for the generic $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ reaction from Atkinson (1997) is used here.

G43008: The value for the generic $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ reaction from Atkinson (1997) is used here.

G43011: Strong positive deviation of k below 240 K compared to the expression recommended by JPL (Burkholder et al., 2015).

G43015a: The same value as for G4107 ($\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}$) is used, multiplied by the branching ratio of the CH_3O_2 channel.

G43028: Alkyl nitrate formation neglected. (also not considered in MCM).

G43037: Alkyl nitrate formation neglected. (also not considered in MCM).

G43040a: Rate coefficient estimated with SAR (Taraborrelli, 2010).

G43040b: Rate coefficient estimated with SAR (Taraborrelli, 2010).

G43044: Alkyl nitrate formation neglected.

G43045c: Rate coefficient assumed to equal to the one of hydroxyacetone (ACETOL) for this channel.

G43048: Using the high-pressure limit.

G43049: The pressure fall-off between 1000 and 100 mbar is only 3% (Kirchner et al., 1999).

G43050: Value for $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{OH}$, H-abstraction enhanced by the CH_3CO -group by f_{CO} .

G43051c: Products approximated with $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$.

G43052: Only major H-abstraction channel considered.

G43059: Products approximated with the major end-product CH_3CHO .

G43060b: Products approximated with the major end-product CH_3CHO .

G43061: Products approximated with the likely end-product CH_3CHO .

G43065: As for HCOCO₃.

G43070a: Branching ratios estimated with SAR for H-abstraction rate constants by OH.

G43070b: Branching ratios estimated with SAR for H-abstraction rate constants by OH.

G43071a: Only this channel considered as the intermediate radical is likely more stable than $\text{CHCH}(\text{OH})_2$.

G43072: Theoretical keto-enol tautomerization catalyzed by formic acid (Grenfell et al., 2006).

G43073: Theoretical keto-enol tautomerization catalyzed by formic acid (Grenfell et al., 2006).

G43074: HCOCOCHO would be produced but undergoes fast photolysis (faster than MGLYOX) and is substituted with its products.

G43223: Products simplified

G43419: $\text{KDEC C3DIALO} \rightarrow \text{GLYOX} + \text{CO} + \text{HO}_2$

Table 2: Photolysis reactions

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J (gas)				
J0001	UpGJ	$O(^3P) \rightarrow O^+ + e^-$	$jx(ip_0p_em) + jx(ip_se_0p_em)$	Fuller-Rowell (1993)
J0002a	UpGJ	$O_2 \rightarrow O^+ + e^-$	$jx(ip_02p_em) + jx(ip_se_02_b1)$	Fuller-Rowell (1993)
J0002b	UpGJ	$O_2 \rightarrow O^+ + O(^3P) + e^-$	$jx(ip_0p_0_em) + jx(ip_se_02_b2)$	Fuller-Rowell (1993)
J0003a	UpGJN	$N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$	$jx(ip_N2p_em) + jx(ip_se_N2_b1)$	Fuller-Rowell (1993)
J0003b	UpGJN	$N_2 \rightarrow N^+ + N + e^-$	$jx(ip_Np_N_em) + jx(ip_se_N2_b2)$	Fuller-Rowell (1993)
J0003c	UpGJN	$N_2 \rightarrow N^+ + N(^2D) + e^-$	$jx(ip_Np_N2D_em) + jx(ip_se_N2_b3)$	Fuller-Rowell (1993)
J0003d	UpGJN	$N_2 \rightarrow N + N(^2D)$	$jx(ip_N_N2D_em) + jx(ip_se_N2_b4)$	Fuller-Rowell (1993)
J1000a	UpStrGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$jx(ip_02)$	Sander et al. (2014)
J1000b	UpGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$jx(ip_03P01D)$	Sander et al. (2014)
J1000c	UpGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e^-$	$jx(ip_02_b1)$	Sander et al. (2014)
J1000d	UpGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O^+ + O(^3P) + e^-$	$jx(ip_02_b2)$	Sander et al. (2014)
J1001a	UpStrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$jx(ip_01D)$	Sander et al. (2014)
J1001b	UpStrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$jx(ip_03P)$	Sander et al. (2014)
J1002	UpGJ	$O(^3P) + h\nu \rightarrow O^+ + e^-$	$jx(ip_03Pp)$	Sander et al. (2014)
J2100a	UpStGJ	$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	$jx(ip_H2O)$	Sander et al. (2014)
J2100b	UpGJ	$H_2O + h\nu \rightarrow H_2 + O(^1D)$	$jx(ip_H2O1D)$	Sander et al. (2014)
J2101	UpStrGJ	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH$	$jx(ip_H2O2)$	Sander et al. (2014)
J3000a	UpGJN	$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$	$jx(ip_N2_b1)$	Sander et al. (2014)
J3000b	UpGJN	$N_2 + h\nu \rightarrow N^+ + N + e^-$	$jx(ip_N2_b2)$	Sander et al. (2014)
J3000c	UpGJN	$N_2 + h\nu \rightarrow N^+ + N(^2D) + e^-$	$jx(ip_N2_b3)$	Sander et al. (2014)
J3000d	UpGJN	$N_2 + h\nu \rightarrow N + N(^2D)$	$jx(ip_NN2D)$	Sander et al. (2014)
J3100	UpStGJN	$N_2O + h\nu \rightarrow O(^1D) + N_2$	$jx(ip_N2O)$	Sander et al. (2014)
J3101	UpStrGJN	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	$jx(ip_NO2)$	Sander et al. (2014)
J3102a	UpStGJN	$NO + h\nu \rightarrow N + O(^3P)$	$jx(ip_NO)$	Sander et al. (2014)
J3102b	UpGJN	$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e^-$	$jx(ip_NOp)$	Sander et al. (2014)
J3103a	UpStrGJN	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	$jx(ip_NO2O)$	Sander et al. (2014)
J3103b	UpStrGJN	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	$jx(ip_NOO2)$	Sander et al. (2014)
J3104	StrGJN	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	$jx(ip_N2O5)$	Sander et al. (2014)
J3200	TrGJN	$HONO + h\nu \rightarrow NO + OH$	$jx(ip_HONO)$	Sander et al. (2014)
J3201	StrGJN	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	$jx(ip_HNO3)$	Sander et al. (2014)
J3202	StrGJN	$HNO_4 + h\nu \rightarrow .667 NO_2 + .667 HO_2 + .333 NO_3 + .333 OH$	$jx(ip_HNO4)$	Sander et al. (2014)
J41000	StrGJ	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$	$jx(ip_CH3OOH)$	Sander et al. (2014)
J41001a	StrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	$jx(ip_COH2)$	Sander et al. (2014)

86

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J41001b	StrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H + CO + HO_2$	$jx(ip_COH)$	Sander et al. (2014)
J41002	StrGJ	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O(^3P)$	$jx(ip_CO2)$	Sander et al. (2014)
J41003	StGJ	$CH_4 + h\nu \rightarrow .42 CH_3 + .42 H + .6912 H_2 + .0864 HCHO + .0864 O(^3P) + .1584 OH + .1584 HO_2 + .2112 CO_2 + .1824 CO + .024 H_2O + .10 L CARBON$	$jx(ip_CH4)$	Sander et al. (2014)*
J41004	StrGJN	$CH_3ONO + h\nu \rightarrow CH_3O + NO$	$jx(ip_CH3ONO)$	Sander et al. (2014)
J41005	StrGJN	$CH_3ONO_2 + h\nu \rightarrow CH_3O + NO_2$	$jx(ip_CH3NO3)$	Sander et al. (2014)
J41006	StrGJN	$CH_3O_2NO_2 + h\nu \rightarrow .667 NO_2 + .667 CH_3O_2 + .333 NO_3 + .333 CH_3O$	$jx(ip_CH3O2NO2)$	Sander et al. (2014)*
J41007	StrGJ	$HOCH_2OOH + h\nu \rightarrow HCOOH + OH + HO_2$	$jx(ip_CH3OOH)$	Sander et al. (2014)
J41008	StrGJ	$CH_3O_2 + h\nu \rightarrow HCHO + OH$	$jx(ip_CH3O2)$	Sander et al. (2014)
J41009	StrGJ	$HCOOH + h\nu \rightarrow CO + HO_2 + OH$	$jx(ip_HCOOH)$	Sander et al. (2014)
J41010	StrGJN	$HOCH_2O_2NO_2 + h\nu \rightarrow .667 NO_2 + .667 HOCH_2O_2 + .333 NO_3 + .333 HCOOH + .333 HO_2$	$jx(ip_CH3O2NO2)$	Sander et al. (2014)
J42000	TrGJC	$C_2H_5OOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + OH$	$jx(ip_CH3OOH)$	von Kuhlmann (2001)
J42001a	TrGJC	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3 + HO_2 + CO$	$jx(ip_CH3CHO)$	Sander et al. (2014)
J42001b	TrGJC	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_2CHOH$	$jx(ip_CH3CHO2VINYL)$	Clubb et al. (2012)
J42002	TrGJC	$CH_3C(O)OOH + h\nu \rightarrow CH_3 + OH + CO_2$	$jx(ip_CH3CO3H)$	Sander et al. (2014)
J42004	TrGJCN	$PAN + h\nu \rightarrow .7 CH_3C(O) + .7 NO_2 + .3 CH_3 + .3 CO_2 + .3 NO_3$	$jx(ip_PAN)$	Sander et al. (2014)*
J42005a	TrGJC	$HOCH_2CHO + h\nu \rightarrow HCHO + 2 HO_2 + CO$	$jx(ip_HOCH2CHO)*0.83$	Sander et al. (2014)*
J42005b	TrGJC	$HOCH_2CHO + h\nu \rightarrow OH + HCOCH_2O_2$	$jx(ip_HOCH2CHO)*0.07$	Sander et al. (2014)*
J42005c	TrGJC	$HOCH_2CHO + h\nu \rightarrow CH_3OH + CO$	$jx(ip_HOCH2CHO)*0.10$	Sander et al. (2014)*
J42006	TrGJC	$HOCH_2CO_3H + h\nu \rightarrow HCHO + HO_2 + OH + CO_2$	$jx(ip_CH3OOH)$	Rickard and Pascoe (2009)
J42007	TrGJCN	$PHAN + h\nu \rightarrow .7 HOCH_2CO + .7 NO_2 + .3 HCHO + .3 HO_2 + .3 CO_2 + .3 NO_3$	$jx(ip_PAN)$	see note*
J42008	TrGJC	$GLYOX + h\nu \rightarrow 2 CO + 2 HO_2$	$jx(ip_GLYOX)$	Sander et al. (2014)
J42009	TrGJC	$HCOCO_2H + h\nu \rightarrow 2 HO_2 + CO + CO_2$	$jx(ip_MGLYOX)$	Rickard and Pascoe (2009)
J42010	TrGJC	$HCOCO_2H + h\nu \rightarrow HO_2 + CO + OH + CO_2$	$jx(ip_CH3OOH) + jx(ip_HOCH2CHO)$	Rickard and Pascoe (2009)
J42011	TrGJC	$HYETHO_2H + h\nu \rightarrow HOCH_2CH_2O + OH$	$jx(ip_CH3OOH)$	Rickard and Pascoe (2009)
J42012	TrGJCN	$ETHOHNO_3 + h\nu \rightarrow HO_2 + 2 HCHO + NO_2$	$j_IC3H7NO3$	Rickard and Pascoe (2009)
J42013	TrGJC	$HOOCH_2CO_3H + h\nu \rightarrow OH + HCHO + CO_2 + OH$	$2 * jx(ip_CH3OOH)$	Sander et al. (2019)
J42014	TrGC	$HOOCH_2CO_2H + h\nu \rightarrow OH + HCHO + HO_2 + CO_2$	$jx(ip_CH3OOH)$	Sander et al. (2019)
J42015	TrGC	$CH_2CO + h\nu \rightarrow .4 CO_2 + .8 H + .34 CO + .34 OH + .34 HO_2 + .16 HCHO + .16 O(^3P) + .1 HCOOH + CO$	$j_ketene*0.36$	Sander et al. (2019)

87

References

- Albaladejo, J., Jiménez, E., Notario, A., Cabañas, B., and Martínez, E.: CH_3O yield in the $\text{CH}_3 + \text{O}_3$ reaction using the LP/LIF technique at room temperature. *J. Phys. Chem. A*, 106, 2512–2519, doi:10.1021/jp012249o, 2002.
- Amedro, D., Berasategui, M., Bunkan, A. J. C., Pozzer, A., Lelieveld, J., and Crowley, J. N.: Kinetics of the $\text{OH} + \text{NO}_2$ reaction: effect of water vapour and new parameterization for global modelling. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 3091–3105, doi:10.5194/acp-20-3091-2020, 2020.
- Ammann, M. and Pöschl, U.: Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions - Part 2: exemplary practical applications and numerical simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 6025–6045, doi:10.5194/ACP-7-6025-2007, 2007.
- Anderson, L. C. and Fahey, D. W.: Studies with ClONO_2 : Thermal dissociation rate and catalytic conversion to NO using an NO/O_3 chemiluminescence detector. *J. Phys. Chem.*, 94, 644–652, doi:10.1021/J100365A027, 1990.
- Andrews, D. U., Heazlewood, B. R., Maccarone, A. T., Conroy, T., Payne, R. J., Jordan, M. J. T., and Kable, S. H.: Photo-tautomerization of acetaldehyde to vinyl alcohol: a potential route to tropospheric acids. *Science*, 337, 1203–1206, doi:10.1126/science.1220712, 2012.
- Ariya, P. A., Khalizov, A., and Gidas, A.: Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *J. Phys. Chem. A*, 106, 7310–7320, doi:10.1021/JP020719O, 2002.
- Barnes, I., Becker, K. H., and Zhu, T.: Near UV absorption-spectra and photolysis products of difunctional organic nitrates – possible importance as NO_x reservoirs. *J. Atmos. Chem.*, 17, 353–373, doi:10.1007/BF00696854, 1993.
- Barone, S. B., Turnipseed, A. A., and Ravishankara, A. R.: Role of adducts in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfide. *Faraday Discuss.*, 100, 39–54, doi:10.1039/FD9950000039, 1995.
- Barth, C. A.: Nitric oxide in the lower thermosphere. *Planet. Space Sci.*, 40, 315–336, doi:10.1016/0032-0633(92)90067-X, 1992.
- Bates, K. H., Crouse, J. D., St. Clair, J. M., Bennett, N. B., Nguyen, T. B., Seinfeld, J. H., Stoltz, B. M., and Wennberg, P. O.: Gas phase production and loss of isoprene epoxydiols. *J. Phys. Chem. A*, 118, 1237–1246, doi:10.1021/jp4107958, 2014.
- Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., Cox, R. A., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R. W., and Warnatz, J.: Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 757–1397, doi:10.1063/1.1748524, 2005.
- Becker, K. H., Kurtenbach, R., Schmidt, F., and Wiesen, P.: Kinetics of the NCO radical reacting with atoms and selected molecules. *Combust. Flame*, 120, 570–577, doi:10.1016/S0010-2180(99)00108-X, 2000.
- Beckwith, R. C., Wang, T. X., and Margerum, D. W.: Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis. *Inorg. Chem.*, 35, 995–1000, doi:10.1021/IC950909W, 1996.
- Bedjanian, Y., Le Bras, G., and Poulet, G.: Kinetic study of the $\text{Br} + \text{IO}$, $\text{I} + \text{BrO}$ and $\text{Br} +$ photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 981–1191, doi:10.5194/ACP-7-981-2007, 2007.
- Baeza-Romero, M. T., Glowacki, D. R., Blitz, M. A., Heard, D., Pilling, M. J., Rickard, A. R., and Seakins, P. W.: A combined experimental and theoretical study of the reaction between methylglyoxal and OH/OD radical: OH regeneration. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 4114–4128, doi:10.1039/b702916k, 2007.
- Bailey, S. M., Barth, C. A., and Solomon, S. C.: A model of nitric oxide in the lower thermosphere. *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2001JA000258, 2002.
- Bale, C. S. E., Canosa-Mas, C. E., Shallcross, D. E., and Wayne, R. P.: A discharge-flow study of the kinetics of the reactions of IO with CH_3O_2 and CF_3O_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2164–2172, doi:10.1039/B501903F, 2005.
- Banic, C. M., Beauchamp, S. T., Tordon, R. J., Schroeder, W. H., Steffen, A., Anlauf, K. A., and Wong, H. K. T.: Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada. *J. Geophys. Res.*, 108D, 4264, doi:10.1029/2002JD002116, 2003.
- Barker, G. C., Fowles, P., and Stringer, B.: Pulse radiolytic induced transient electrical conductance in liquid solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1509–1519, doi:10.1039/TF9706601509, 1970.
- Barnes, I., Becker, K. H., Fink, E. H., Reimer, A., Zabel, F., and Niki, H.: FTIR spectroscopic study of the gas-phase reaction of HO_2 with H_2CO . *Chem. Phys. Lett.*, 115, 1–8, doi:10.1016/0009-2614(85)80091-9, 1985.
- Bjergbakke, E., Navarntnam, S., Parsons, B. J., and Swallow, A. J.: Reaction between HO_2 and chlorine in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5926–5928, doi:10.1021/JA00409A059, 1981.
- Bossolasco, A., Faragó, E. P., Schoemaeker, C., and Fittschen, C.: Rate constant of the reaction between CH_3O_2 and OH radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 593, 7–13, doi:10.1016/j.cplett.2013.12.052, 2014.
- Boyce, S. D. and Hoffmann, M. R.: Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH. *J. Phys. Chem.*, 88, 4740–4746, doi:10.1021/j150664a059, 1984.
- Brand, C. and van Eldik, R.: Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV)oxides. Atmospheric relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.*, 95, 119–190, doi:10.1021/cr00033a006, 1995.
- Buras, Z. J., Elsamra, R. M. I., and Green, W. H.: Direct determination of the simplest Criegee intermediate (CH_2OO) self reaction rate. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2224–2228, doi:10.1021/jz5008406, 2014.
- Burkholder, J. B., Sander, S. P., Abbatt, J., Barker, J. R., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Orkin, V. L., Wilmouth, D. M., and Wine, P. H.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation No. 18. JPL Publication 15-10. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>, 2015.
- Butkovskaya, N., Kukui, A., and Le Bras, G.: Pressure and temperature dependence of ethyl nitrate formation in the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}$ reaction. *J. Phys. Chem. A*, 114, 956–964, doi:10.1021/jp910003a, 2010.
- Butkovskaya, N., Kukui, A., and Le Bras, G.: Pressure and temperature dependence of methyl nitrate forma-
- Aschmann, S. M., Nishino, N., Arey, J., and Atkinson, R.: Products of the OH radical-initiated reactions of furan, 2- and 3-methylfuran, and 2,3- and 2,5-dimethylfuran in the presence of NO . *J. Phys. Chem. A*, 118, 457–466, doi:10.1021/jp410345k, 2014.
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215–290, doi:10.1063/1.556012, 1997.
- Atkinson, R.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2233–2307, doi:10.5194/ACP-3-2233-2003, 2003.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.*, 103, 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738, doi:10.5194/ACP-4-1461-2004, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625–4055, doi:10.5194/ACP-6-3625-2006, 2006.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and
- I_2 reactions. Heat of formation of the BrO radical. *Chem. Phys. Lett.*, 266, 233–238, doi:10.1016/S0009-2614(97)01530-3, 1997.
- Bedjanian, Y., Laverdet, G., and Le Bras, G.: Low-pressure study of the reaction of Cl atoms with isoprene. *J. Phys. Chem. A*, 102, 953–959, doi:10.1021/JP973336C, 1998.
- Behnke, W., Scheer, V., and Zetzsch, C.: Production of BrNO_2 , Br_2 and ClNO_2 from the reaction between sea spray aerosol and N_2O_5 . *J. Aerosol Sci.*, 25, S277–S278, doi:10.1016/0021-8502(94)90369-7, 1994.
- Behnke, W., George, C., Scheer, V., and Zetzsch, C.: Production and decay of ClNO_2 from the reaction of gaseous N_2O_5 with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments. *J. Geophys. Res.*, 102D, 3795–3804, doi:10.1029/96JD03057, 1997.
- Betterton, E. A. and Hoffmann, M. R.: Oxidation of aqueous SO_2 by peroxymonosulfate. *J. Phys. Chem.*, 92, 5962–5965, doi:10.1021/J100332A025, 1988.
- Beyersdorf, A. J., Blake, D. R., Swanson, A., Meinardi, S., Rowland, F. S., and Davis, D.: Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations. *Atmos. Environ.*, 44, 4565–4574, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.025, 2010.
- Bichsel, Y. and von Gunten, U.: Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4040–4045, doi:10.1021/ES990336C, 1999.
- Birdsall, A. W., Andreoni, J. F., and Elrod, M. J.: Investigation of the role of bicyclic peroxy radicals in the oxidation mechanism of toluene. *J. Phys. Chem. A*, 114, 10655–10663, doi:10.1021/jp105467e, 2010.

- tion in the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ reaction, *J. Phys. Chem. A*, 116, 5972–5980, doi:10.1021/jp210710d, 2012.
- Buxton, G. V., Kilner, C., and Sellers, R. M.: Pulse radiolysis of HOI and IO⁻ in aqueous solution. Formation and characterization of I(II), *Proc. Tihany Symp. Radiat. Chem.*, 6, 155–159, 1986.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513–886, doi:10.1063/1.555805, 1988.
- Buxton, G. V., McGowan, S., Salmon, G. A., Williams, J. E., and Wood, N. D.: A study of the spectra and reactivity of oxysulphur-radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): A pulse and γ -radiolysis study, *Atmos. Environ.*, 30, 2483–2493, doi:10.1016/1352-2310(95)00473-4, 1996.
- Buxton, G. V., Bydder, M., and Salmon, G. A.: The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution: Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{SO}_4^{2-}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 269–273, doi:10.1039/A807808D, 1999a.
- Buxton, G. V., Salmon, G. A., and Wang, J. Q.: The equilibrium $\text{NO}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$: A laser flash photolysis and pulse radiolysis study of the reactivity of NO_3 with chloride ion in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3589–3593, doi:10.1039/A903286J, 1999b.
- Calvert, J. G. and Lindberg, S. E.: A modeling study of the mechanism of the halogen-ozone-mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring, *Atmos. Environ.*, 37, 4467–4481, doi:10.1016/J.ATMOSENV.2003.07.001, 2003.
- Canosa-Mas, C. E., King, M. D., Lopez, R., Percival, C. J., Wayne, R. P., Shallcross, D. E., Pyle, J. A., and Daele, V.: Is the reaction between $\text{CH}_3(\text{O})\text{O}_2$ and NO_3 important in the night-time troposphere?, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2211–2222, doi:10.1039/FT9969202211, 1996.
- Capouet, M., Müller, J.-F., Ceulemans, K., Compernelle, S., Vereecken, L., and Peeters, J.: Modeling aerosol formation in alpha-pinene photo-oxidation experiments, *J. Geophys. Res.*, 113D, doi:10.1029/2007JD008895, 2008.
- Carl, S. A. and Crowley, J. N.: 298 K rate coefficients for the reaction of OH with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and C_3H_8 , *Atmos. Chem. Phys.*, 1, 1–7, doi:10.5194/acp-1-1-2001, 2001.
- Chai, J., Hu, H., Dibble, T. S., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J.: Rate constants and kinetic isotope effects for methoxy radical reacting with NO_2 and O_2 , *J. Phys. Chem. A*, 118, 3552–3563, doi:10.1021/jp501205d, 2014.
- Chameides, W. L.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, 89D, 4739–4755, doi:10.1029/JD089D03P04739, 1984.
- Chao, W., Hsieh, J.-T., Chang, C.-H., and Lin, J. J.-M.: Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor, *Science*, 347, 751–754, doi:10.1126/science.1261549, 2015.
- Chen, J., Wenger, J. C., and Venables, D. S.: Near-ultraviolet absorption cross sections of nitrophenols and their potential influence on tropospheric oxidation capacity, *J. Phys. Chem. A*, 115, 12 235–12 242, doi:10.1021/jp206929r, 2011.
- Chin, M. and Wine, P. H.: A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde, in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, edited by Helz, G. R., Zepp, R. G., and Crosby, D. G., pp. 85–96, A. F. Lewis, NY, 1994.
- Chinake, C. R. and Simoyi, R. H.: Kinetics and mechanism of the complex bromate-iodine reaction, *J. Phys. Chem.*, 100, 1643–1656, doi:10.1021/JP951956C, 1996.
- Christensen, H. and Sehested, K.: Pulse radiolysis at high temperatures and high pressures, *Radiat. Phys. Chem.*, 18, 723–231, doi:10.1016/0146-5724(81)90195-3, 1981.
- Christensen, H. and Sehested, K.: HO_2 and O_2^- radicals at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 92, 3007–3011, doi:10.1021/J100321A060, 1988.
- Christensen, H., Sehested, K., and Corfitzen, H.: Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 86, 1588–1590, doi:10.1021/J100206A023, 1982.
- Citri, O. and Epstein, I. R.: Mechanistic study of a coupled chemical oscillator: the bromate-chlorite-iodide reaction, *J. Phys. Chem.*, 92, 1865–1871, doi:10.1021/J100318A034, 1988.
- Clubb, A. E., Jordan, M. J. T., Kable, S. H., and Osborn, D. L.: Phototautomerization of acetaldehyde to vinyl alcohol: a primary process in UV-irradiated acetaldehyde from 295 to 335 nm, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 3522–3526, doi:10.1021/jz301701x, 2012.
- Clyne, M. A. A. and Cruse, H. W.: Atomic resonance fluorescence spectrometry for the rate constants of rapid bimolecular reactions. Part 2. Reactions $\text{Cl} + \text{BrCl}$, $\text{Cl} + \text{Br}_2$, $\text{Cl} + \text{ICl}$, $\text{Br} + \text{IBr}$, $\text{Br} + \text{ICl}$, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 68, 1377–1387, doi:10.1039/F29726801377, 1972.
- Conn, J. B., Kistiakowsky, G. B., Roberts, R. M., and Smith, E. A.: Heats of organic reactions. XIII. Heats of hydrolysis of some acid anhydrides, *Journal of the American Chemical Society*, 64, 1747–1752, doi:10.1021/ja01260a001, 1942.
- da Silva, G.: Carboxylic acid catalyzed keto-enol tautomerizations in the gas phase, *Angew. Chem.*, 122, 7685–7687, doi:10.1002/ange.201003530, 2010.
- Damschen, D. E. and Martin, L. R.: Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by O_2 , O_3 and H_2O_2 , *Atmos. Environ.*, 17, 2005–2011, doi:10.1016/0004-6981(83)90357-8, 1983.
- Davis, D., Chen, G., Kasibhatla, P., Jefferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Lenschow, D., Neff, W., and Berresheim, H.: DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO , DMSO_2 , $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$, $\text{MSA}(\text{g})$, and $\text{MSA}(\text{p})$, *J. Geophys. Res.*, 103D, 1657–1678, doi:10.1029/97JD03452, 1998.
- Davis, Jr., W. and de Bruin, H. J.: New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1069–1083, doi:10.1016/0022-1902(64)80268-2, 1964.
- de Laat, J. and Le, T. G.: Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Appl. Catal. B: Environ.*, 66, 137–146, doi:10.1016/j.apcatb.2006.03.008, 2006.
- Deister, U. and Warneck, P.: Photooxidation of SO_3^{2-} in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 94, 2191–2198, doi:10.1021/J100368A084, 1990.
- Dickson, A. G. and Millero, F. J.: A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Res. A*, 34, 1733–1743, 1987.
- Dillon, T. J., Karunanandan, R., and Crowley, J. N.: The reaction of IO with CH_3SCH_3 : Products and temperature dependent rate coefficients by laser induced fluorescence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 847–855, doi:10.1039/B514718B, 2006a.
- Dillon, T. J., Tucceri, M. E., and Crowley, J. N.: Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry. Part II. The reactions of IO with CH_3O_2 , CF_3O_2 and O_3 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 5185–5198, doi:10.1039/B611116E, 2006b.
- Dillon, T. J., Tucceri, M. E., Sander, R., and Crowley, J. N.: LIF studies of iodine oxide chemistry, part 3. Reactions $\text{IO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OIO} + \text{NO}_2$, $\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$, and $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{products})$: Implications for the chemistry of the marine atmosphere at night., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1540–1554, doi:10.1039/B717386E, 2008.
- Dolson, D. A. and Leone, S. R.: A reinvestigation of the laser-initiated chlorine/hydrogen bromide chain reaction: absolute rate constants and the $v = 2/v = 1$ ratio from chlorine atom + hydrogen bromide \rightarrow hydrogen chloride(v) + bromine atom, *J. Phys. Chem.*, 91, 3543–3550, doi:10.1021/J100297A016, 1987.
- Donohoue, D. L., Bauer, D., Cossairt, B., and Hynes, A. J.: Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: a pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study, *J. Phys. Chem. A*, 110, 6623–6632, doi:10.1021/JP054688J, 2006.
- Duff, J. W., Dothe, H., and Sharma, R. D.: On the rate coefficient of the $\text{N}(\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ reaction in the terrestrial thermosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1259–1263, 2003.
- Dulitz, K., Amedro, D., Dillon, T. J., Pozzer, A., and Crowley, J. N.: Temperature (208–318 K) and pressure (18–696 Torr) dependent rate coefficients for the reaction between OH and HNO_3 , *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 2381–2394, doi:10.5194/acp-18-2381-2018, 2018.
- Edblom, E. C., Györgyi, L., Orbán, M., and Epstein, I. R.: A mechanism for dynamical behavior in the Landolt reaction with ferrocyanide, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4876–4880, doi:10.1021/JA00250A020, 1987.
- Eigen, M. and Kustin, K.: The kinetics of halogen hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1355–1361, doi:10.1021/JA00867A005, 1962.
- Enami, S., Hoshino, Y., and Kawasaki, M.: A kinetic study of the gas-phase reactions of OIO with NO , NO_2 , and Cl_2 , *Int. J. Chem. Kinet.*, 39, 688–693, doi:10.1002/KIN.20283, 2007.
- Espinosa-Garcia, J. and Garcia-Bernáldez, J. C.: Analytical potential energy surface for the $\text{CH}_4 + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ reaction. Thermal rate constants and kinetic isotope effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2345–2351, doi:10.1039/b001038n, 2000.
- Exner, M., Herrmann, H., and Zellner, R.: Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 470–477, doi:10.1002/BBPC.19920960347, 1992.

- Faria, R. B., Lengyel, I., Epstein, I. R., and Kustin, K.: Combined mechanism explaining nonlinear dynamics in bromine(III) and bromine(V) oxidations of iodide ion, *J. Phys. Chem.*, 97, 1164–1171, doi:10.1021/J100108A011, 1993.
- Feierabend, K. J., Zhu, L., Talukdar, R. K., and Burkholder, J. B.: Rate coefficients for the OH + HC(O)C(O)H (glyoxal) reaction between 210 and 390 K, *J. Phys. Chem. A*, 112, 73–82, doi:10.1021/JP0768571, 2008.
- Felder, P. and Demuth, C.: Photodissociation of CFC1₃ at 193 nm investigated by photofragment translational spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 208, 21–26, doi:10.1016/0009-2614(93)80070-6, 1993.
- Fell, C., Steinfeld, J. I., and Miller, S.: Quenching of N(²D) by O(³P), *J. Chem. Phys.*, 92, 4768–4777, doi:10.1063/1.457694, 1990.
- Finkbeiner, M., Crowley, J. N., Horie, O., Müller, R., Moortgat, G. K., and Crutzen, P. J.: Reaction between HO₂ and ClO: Product formation between 210 and 300 K, *J. Phys. Chem.*, 99, 16264–16275, doi:10.1021/J100044A011, 1995.
- Floche, F., Atlas, E., Madronich, S., Schauffler, S. M., Aikin, K., Margitan, J. J., and Bui, T. P.: Observations of methyl nitrate in the lower stratosphere during STRAT: implications for its gas phase production mechanisms, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1891–1894, doi:10.1029/98GL01417, 1998.
- Fogelman, K. D., Walker, D. M., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Hypochlorite and hypochlorous acid reactions with sulfite, *Inorg. Chem.*, 28, 986–993, doi:10.1021/IC00305A002, 1989.
- Fortnum, D. H., Battaglia, C. J., Cohen, S. R., and Edwards, J. O.: The kinetics of the oxidation of halide ions by monosubstituted peroxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 778–782, doi:10.1021/JA01489A004, 1960.
- Francisco-Marquez, M., Alvarez-Idaboy, J. R., Galano, A., and Vivier-Bunge, A.: Theoretical study of the initial reaction between OH and isoprene in tropospheric conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1392–1399, doi:10.1039/B211185C, 2003.
- Fuller-Rowell, T. J.: Modeling the solar cycle change in nitric oxide in the thermosphere and upper mesosphere, *J. Geophys. Res.*, 98A, 1559–1570, doi:10.1029/92JA02201, 1993.
- Furrow, S.: Reactions of iodine intermediates in iodate-hydrogen peroxide oscillators, *J. Phys. Chem.*, 91, 2129–2135, doi:10.1021/J100292A031, 1987.
- Gans, B., Boyé-Peronne, S., Broquier, M., Delsaut, M., Douin, S., Fellows, C. E., Halvick, P., Loison, J.-C., Lucchese, R. R., and Gauyacq, D.: Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm: quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8140–8152, doi:10.1039/c0cp02627a, 2011.
- Ganzeveld, L., Klemm, O., Rappenglück, B., and Valverde-Canossa, J.: Evaluation of meteorological parameters over a coniferous forest in a single-column chemistry-climate model, *Atmos. Environ.*, 40, S21–S27, doi:10.1016/J.ATMOSENV.2006.01.061, 2006.
- Garton, D. J., Minton, T. K., Troya, D., Pascual, R., and Schatz, G. C.: Hyperthermal reactions of O(³P) with alkanes: Observations of novel reaction pathways in crossed-beams and theoretical studies, *J. Phys. Chem. A*, 107, 4583–4587, doi:10.1021/jp0226026, 2003.
- Gilbert, B. C. and Stell, J. K.: Mechanisms of peroxide decomposition. An ESR study of the reactions of the peroxomonosulphate anion (HOOSO₃⁻) with TiIII, FeII, and α -oxygen-substituted radicals, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1281–1288, doi:10.1039/P29900001281, 1990.
- Gill, K. J. and Hites, R. A.: Rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene, α - and β -pinene, and limonene as a function of temperature, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2538–2544, doi:10.1021/jp013532q, 2002.
- Glowacki, D. R., Lockhart, J., Blitz, M. A., Klippenstein, S. J., Pilling, M. J., Robertson, S. H., and Seakins, P. W.: Interception of excited vibrational quantum states by O₂ in atmospheric association reactions, *Science*, 337, 1066–1069, doi:10.1126/science.1224106, 2012.
- Goodsite, M., Plane, J. M. C., and Skov, H.: A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1772–1776, doi:10.1021/ES0034680S, 2004.
- Grenfell, J. L., Lehmann, R., Mieth, P., Langematz, U., and Steil, B.: Chemical reaction pathways affecting stratospheric and mesospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 111D, doi:10.1029/2004JD005713, 2006.
- Groß, C. B. M., Dillon, T. J., Schuster, G., Lelieveld, J., and Crowley, J. N.: Direct kinetic study of OH and O₃ formation in the reaction of CH₃C(O)O₂ with HO₂, *J. Phys. Chem. A*, 1, 974–985, doi:10.1021/jp412380z, 2014.
- Gruzdev, A. N., Elokhor, A. S., Makarov, O. V., and Mokhov, I. I.: Some recent results of Russian measurements of surface ozone in Antarctica. A meteorological interpretation, *Tellus*, 45B, 99–105, doi:10.3402/TELLUSB.V45I2.15584, 1993.
- Haag, W. R. and Hoigné, J.: Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 261–267, doi:10.1021/ES00111A004, 1983.
- Hall, B.: The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 301–315, doi:10.1007/BF01189680, 1995.
- Hatakeyama, S., Honda, S., and Akimoto, H.: Rate constants and mechanism for reactions of ketenes with OH radicals in air at 299±2 K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2157–2162, doi:10.1246/BCSJ.58.2157, 1985.
- Hermans, I., Müller, J.-F., Nguyen, T. L., Jacobs, P. A., and Peeters, J.: Kinetics of α -hydroxy-alkylperoxy radicals in oxidation processes. HO₂-initiated oxidation of ketones/aldehydes near the tropopause, *J. Phys. Chem. A*, 109, 4303–4311, doi:10.1021/jp044080v, 2005.
- Herrmann, H., Reese, A., and Zellner, R.: Time resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO₃⁻ ($x=3, 4, 5$) radical anions in aqueous solution, *J. Mol. Struct.*, 348, 183–186, doi:10.1016/0022-2860(95)08619-7, 1995.
- Herrmann, H., Ervens, B., Nowacki, P., Wolke, R., and Zellner, R.: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *Chemosphere*, 38, 1223–1232, doi:10.1016/S0045-6535(98)00520-7, 1999.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R.: CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 36, 231–284, doi:10.1023/A:1006318622743, 2000.
- Hoffmann, M. R.: On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone, *Atmos. Environ.*, 20, 1145–1154, doi:10.1016/0004-6981(86)90147-2, 1986.
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., and Staehelin, J.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III Inorganic compounds and radicals, *Wat. Res.*, 19, 993–1004, doi:10.1016/0043-1354(85)90368-9, 1985.
- Huie, R. E. and Neta, P.: Rate constants for some oxidations of S(IV) by radicals in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, 21, 1743–1747, doi:10.1016/0004-6981(87)90113-2, 1987.
- Hynes, A. J. and Wine, P. H.: The atmospheric chemistry of dimethylsulfoxide (DMSO) kinetics and mechanism of the OH + DMSO reaction, *J. Atmos. Chem.*, 24, 23–37, doi:10.1007/BF00053821, 1996.
- Ingham, T., Bauer, D., Sander, R., Crutzen, P. J., and Crowley, J. N.: Kinetics and products of the reactions BrO + DMS and Br + DMS at 298 K, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7199–7209, doi:10.1021/JP9905979, 1999.
- Jacob, D. J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.*, 91D, 9807–9826, doi:10.1029/JD091D09P09807, 1986.
- Jacobi, H.-W.: Kinetische Untersuchungen und Modellrechnungen zur troposphärischen Chemie von Radikalanionen und Ozon in wässriger Phase, Ph.D. thesis, Universität GH Essen, Germany, 1996.
- Jacobi, H.-W., Herrmann, H., and Zellner, R.: Kinetic investigation of the Cl₂ radical in the aqueous phase, in: *Air Pollution Research Report 57: Homogeneous and heterogeneous chemical Processes in the Troposphere*, edited by Mirabel, P., pp. 172–176, Office for official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996.
- Jacobsen, F., Holcman, J., and Sehested, K.: Activation parameters of ferryl ion reactions in aqueous acid solutions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 17–24, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:1<17::AID-KIN3>3.0.CO;2-O, 1997.
- Jacobsen, F., Holcman, J., and Sehested, K.: Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water, *Int. J. Chem. Kinet.*, 30, 215–221, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:3<215::AID-KIN7>3.0.CO;2-V, 1998.
- Jagiella, S. and Zabel, F.: Reaction of phenylperoxy radicals with NO₂ at 298 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5036–5051, doi:10.1039/B705193J, 2007.
- Jayson, G. G., Parsons, B. J., and Swallow, A. J.: Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 69, 1597–1607, doi:10.1039/F19736901597, 1973.
- Jefferson, A., Nicovich, J. M., and Wine, P. H.: Temperature-dependent kinetics studies of the reactions Br(²P_{3/2}) + CH₃SCH₃ ↔ CH₃SCH₂ + HBr. Heat of formation of the CH₃SCH₂ radical, *J. Phys. Chem.*, 98, 7128–7135, doi:10.1021/J100080A006, 1994.
- Jenkin, M., Saunders, S. M., and Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, 31, 81–104, doi:10.1016/S1352-2310(96)00105-7, 1997.
- Jenkin, M. E., Young, J. C., and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11433–11459, doi:10.5194/acp-15-11433-2015, 2015.

- Jiang, P.-Y., Katsumura, Y., Nagaihi, R., Domae, M., Ishikawa, K., Ishigure, K., and Yoshida, Y.: Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 1653–1658, doi:10.1039/FT9928801653, 1992.
- Kaltsayannis, N. and Plane, J. M. C.: Quantum chemical calculations on a selection of iodine-containing species (IO, OIO, INO₃, (IO)₂, I₂O₃, I₂O₄ and I₂O₅) of importance in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1723–1733, doi:10.1039/B715687C, 2008.
- Keller-Rudick, H., Koschel, D., Merlet, P., Ohms-Bredemann, U., Wagner, J., and Wietelmann, A.: *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th Edition, Br. Bromine, Supplement Volume B2, Compounds with Oxygen and Nitrogen, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- Kelley, C. M. and Tartar, H. V.: On the system: bromine-water, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5752–5756, doi:10.1021/JA01603A010, 1956.
- Kirchner, F., Mayer-Figge, A., Zabel, F., and Becker, K. H.: Thermal stability of peroxy-nitrates, *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 127–144, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:2<127::AID-KIN6>3.0.CO;2-L, 1999.
- Kleinböhl, A., Toon, G. C., Sen, B., Blavier, J.-F. L., Weisenstein, D. K., Strekowski, R. S., Nicovich, J. M., Wine, P. H., and Wennberg, P. O.: On the stratospheric chemistry of hydrogen cyanide, *Geophys. Res. Lett.*, 33, doi:10.1029/2006GL026015, 2006.
- Kohlmann, J.-P. and Poppe, D.: The tropospheric gas-phase degradation of NH₃ and its impact on the formation of N₂O and NO_x, *J. Atmos. Chem.*, 32, 397–415, doi:10.1023/A:1006162910279, 1999.
- Løgager, T., Sehested, K., and Holcman, J.: Rate constants of the equilibrium reactions SO₄ + HNO₃ ⇌ HSO₄⁻ + NO₃ and SO₄ + NO₃ ⇌ SO₄²⁻ + NO₃, *Radiat. Phys. Chem.*, 41, 539–543, doi:10.1016/0969-806X(93)90017-O, 1993.
- Long, C. A. and Bielski, B. H. J.: Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species, *J. Phys. Chem.*, 84, 555–557, doi:10.1021/J100442A023, 1980.
- Magi, L., Schweitzer, F., Pallares, C., Cherif, S., Mirabel, P., and George, C.: Investigation of the uptake rate of ozone and methyl hydroperoxide by water surfaces, *J. Phys. Chem. A*, 101, 4943–4949, doi:10.1021/JP970646M, 1997.
- Manion, J. A., Huie, R. E., Levin, R. D., Burgess, Jr., D. R., Orkin, V. L., Tsang, W., McGivern, W. S., Hudgens, J. W., Kuyazev, V. D., Atkinson, D. B., Chai, E., Tereza, A. M., Lin, C.-Y., Allison, T. C., Mallard, W. G., Westley, F., Herron, J. T., Hampson, R. F., and Frizzell, D. H.: NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17 (Web Version), <http://kinetics.nist.gov>, 2015.
- Margerum, D. W., Dickson, P. N., Nagy, J. C., Kumar, K., Bowers, C. P., and Fogelman, K. D.: Kinetics of the iodine monochloride reaction with iodide measured by the pulsed-accelerated-flow method, *Inorg. Chem.*, 25, 4900–4904, doi:10.1021/IC00247A025, 1986.
- Marsh, A. R. W. and McElroy, W. J.: The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution, *Atmos. Environ.*, 19, 1075–1080, doi:10.1016/0004-6981(85)90192-1, 1985.
- Martin, L. R. and Damschen, D. E.: Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *Atmos. Environ.*, 15, 1615–1621, doi:10.1016/0004-6981(81)90146-3, 1981.
- Matthew, B. M., George, I., and Anastasio, C.: Hydroperoxyl radical (HO₂) oxidizes dibromide radical anion (Br₂⁻) to bromine (Br₂) in aqueous solution: Implications for the formation of Br₂ in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/2003GL018572, 2003.
- McCabe, D. C., Gierczak, T., Talukdar, R. K., and Ravishankara, A. R.: Kinetics of the reaction OH + CO under atmospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3135–3138, doi:10.1029/2000GL012719, 2001.
- McElroy, W. J. and Waygood, S. J.: Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 2557–2564, doi:10.1039/FT9908602557, 1990.
- Mellouki, A. and Mu, Y.: On the atmospheric degradation of pyruvic acid in the gas phase, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157, doi:10.1016/S1010-6030(03)00070-4, 2003.
- Messaadia, L., Dib, G. E., Ferhati, A., and Chakir, A.: UV-visible spectra and gas-phase rate coefficients for the reaction of 2,3-pentanedione and 2,4-pentanedione with OH radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 626, 73–79, doi:10.1016/j.cplett.2015.02.032, 2015.
- Müller, J.-F., Peeters, J., and Stavrou, T.: Fast photolysis of carbonyl nitrates from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2497–2508, doi:10.5194/acp-14-2497-2014, 2014.
- Munger, J. W., Jacob, D. J., Fan, S.-M., Colman, A. S., and Dibb, J. E.: Concentrations and snow-atmosphere fluxes of reactive nitrogen at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 104D, 13721–13734, doi:10.1029/1999JD900192, 1999.
- Lin, C.-J. and Pehkonen, S. O.: Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine (HOCl/OCl⁻): Implications for tropospheric mercury chemistry, *J. Geophys. Res.*, 103D, 28093–28102, doi:10.1029/98JD02304, 1998.
- Lind, J. A., Lazrus, A. L., and Kok, G. L.: Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid, *J. Geophys. Res.*, 92D, 4171–4177, doi:10.1029/JD092ID04P04171, 1987.
- Liu, Q. and Margerum, D. W.: Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1127–1133, doi:10.1021/ES001380R, 2001.
- Liu, Y., Pimentel, A. S., Antoku, Y., Giles, B. J., and Barker, J. R.: Temperature-dependent rate and equilibrium constants for Br·(aq) + Br⁻(aq) ⇌ Br₂⁻(aq), *J. Phys. Chem. A*, 106, 11075–11082, doi:10.1021/JP0255536, 2002.
- Lockhart, J., Blitz, M., Heard, D., Seakins, P., and Shannon, R.: Kinetic study of the OH + glyoxal reaction: experimental evidence and quantification of direct OH recycling, *J. Phys. Chem. A*, 117, 11027–11037, doi:10.1021/jp4076806, 2013.
- Lockwood, A. L., Shepson, P. B., Fiddler, M. N., and Alaghmand, M.: Isoprene nitrates: preparation, separation, identification, yields, and atmospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6169–6178, doi:10.5194/acp-10-6169-2010, 2010.
- Løgager, T., Holcman, J., Sehested, K., and Pedersen, T.: Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions, *Inorg. Chem.*, 31, 3523–3529, doi:10.1021/ic00043a009, 1992.
- Munthe, J.: The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone, *Atmos. Environ.*, 26A, 1461–1468, doi:10.1016/0960-1686(92)90131-4, 1992.
- Nagy, J. C., Kumar, K., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Oxidation of iodide by hypochlorous acid and by nitrogen trichloride measured by the pulsed-accelerated-flow method, *Inorg. Chem.*, 27, 2773–2780, doi:10.1021/IC00289A007, 1988.
- Nakanishi, H., Morita, H., and Nagakura, S.: Electronic structures and spectra of the keto and enol forms of acetylacetone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2255–2261, doi:10.1246/bcsj.50.2255, 1977.
- Nakano, Y., Ishiwata, T., and Kawasaki, M.: Rate constants of the reaction of NO₃ with CH₃I measured with use of cavity ring-down spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 109, 6527–6531, doi:10.1021/JP051817N, 2005.
- Neta, P. and Huie, R. E.: Rate constants for reactions of NO₃ radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 90, 4644–4648, doi:10.1021/J100410A035, 1986.
- Nguyen, T. L., Peeters, J., and Vereecken, L.: Theoretical study of the gas-phase ozonolysis of β-pinene (C₁₀H₁₆), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 5643–5656, doi:10.1039/b822984h, 2009.
- Nielsen, O. J., Sidebottom, H. W., Donlon, M., and Treacy, J.: Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals and Cl atoms with *n*-alkyl nitrites at atmospheric pressure and 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23, 1095–1109, doi:10.1002/kin.550231204, 1991.
- O'Dowd, C. D. and Hoffmann, T.: Coastal new particle formation: a review of the current state-of-the-art, *Environ. Chem.*, 2, 245–255, doi:10.1071/EN05077, 2005.

- Ogryzlo, E. A., Paltenghi, R., and Bayes, K. D.: The rate of reaction of methyl radicals with ozone, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 667–675, doi:10.1002/kin.550130707, 1981.
- Olzmann, M., Kraka, E., Cremer, D., Gutbrod, R., and Andersson, S.: Energetics, kinetics, and product distributions of the reactions of ozone with ethene and 2,3-dimethyl-2-butene, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9421–9429, doi:10.1021/JP971663E, 1997.
- Orlando, J. J. and Tyndall, G. S.: Rate coefficients for the thermal decomposition of BrONO₂ and the heat of formation of BrONO₂, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19398–19405, doi:10.1021/JP9620274, 1996.
- Orlando, J. J. and Tyndall, G. S.: The atmospheric chemistry of the HC(O)CO radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 149–156, doi:10.1002/1097-4601(200103)33:3<149::AID-KIN1008>3.0.CO;2-1, 2001.
- Orlando, J. J. and Tyndall, G. S.: Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6294–6317, doi:10.1039/C2CS35166H, 2012.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Bilde, M., Ferronato, C., Wallington, T. J., Vereecken, L., and Peeters, J.: Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethene, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8116–8123, doi:10.1021/JP981937D, 1998.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Fracheboud, J. M., Estupinan, E. G., Haberkorn, S., and Zimmer, A.: The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone, *Atmos. Environ.*, **33**, 1621–1629, doi:10.1016/S1352-2310(98)00386-0, 1999a.
- Raofie, F. and Ariya, P. A.: Product study of the gas-phase BrO-initiated oxidation of Hg⁰: Evidence for stable Hg²⁺ compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4319–4326, doi:10.1021/ES035339A, 2004.
- Rickard, A. and Pascoe, S.: The Master Chemical Mechanism (MCM), <http://mcm.leeds.ac.uk>, 2009.
- Rickard, A. R., Johnson, D., McGill, C. D., and Marston, G.: OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7656–7664, doi:10.1021/JP9916992, 1999.
- Riffault, V., Bedjanian, Y., and Poulet, G.: Kinetic and mechanistic study of the reactions of OH with IBr and HOI, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **176**, 155–161, doi:10.1016/j.jphotochem.2005.09.002, 2005.
- Roble, R. G.: Energetics of the mesosphere and thermosphere, in: *The upper Mesosphere and Lower Thermosphere: A Review of Experiment and Theory*, Geophysical Monograph **87**, edited by Johnson, R. M. and Killeen, T. L., pp. 1–23, American Geophysical Union, Washington, DC, USA, 1995.
- Ross, A. B., Mallard, W. G., Helman, W. P., Bielski, B. H. J., Buxton, G. V., Cabelli, D. E., Greenstock, C. L., Huie, R. E., and Neta, P.: NDRL-NIST Solution Kinetics Database - Ver. 1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1992.
- Roth, E., Chakir, A., and Ferhati, A.: Study of a benzoylperoxy radical in the gas phase: ultraviolet spectrum and C₆H₅C(O)O₂ + HO₂ reaction between 295 and 357 K, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10367–10379, doi:10.1021/jp1021467, 2010.
- Rush, J. D. and Bielski, B. H. J.: Pulse radiolytic studies of the reaction of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5062–5066, doi:10.1021/j100269a035, 1985.
- Sander, R., Jöckel, P., Kirner, O., Kunert, A. T., Landgraf, J., and Pozzer, A.: The photolysis module JVAL-14, compatible with the MESSY standard, and the JVal PreProcessor (JVPP), *Geosci. Model Dev.*, **7**, 2653–2662, doi:10.5194/GMD-7-2653-2014, 2014.
- Sander, R., Baumgaertner, A., Cabrera-Perez, D., Frank, F., Gromov, S., Groöf, J.-U., Harder, H., Huijnen, V., Jöckel, P., Karydis, V. A., Niemeyer, K. E., Pozzer, A., Riede, H., Schultz, M. G., Taraborrelli, D., and Tauer, S.: The community atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-4.0, *Geosci. Model Dev.*, **12**, 1365–1385, doi:10.5194/gmd-12-1365-2019, 2019.
- Sander, S. P., Finlayson-Pitts, B. J., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., and Ravishankara, A. R.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.
- Schwartz, S. E. and White, W. H.: Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, in: *Advances in Environmental Science and Engineering*, edited by Pfaffin, J. R. and Ziegler, E. N., vol. 4, pp. 1–45, Gordon and Breach Science Publishers, NY, 1981.
- Schwarz, H. A. and Bielski, B. H. J.: Reactions of HO₂ and O₂⁻ with iodine and bromine and the I₂⁻ and I atom reduction potentials, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1445–1448, doi:10.1021/J100398A045, 1986.
- Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1989–2013, doi:10.5194/acp-11-1989-2011, 2011.
- Peeters, J. and Nguyen, T. L.: Unusually fast 1,6-H shifts of enolic hydrogens in peroxy radicals: formation of the first-generation C₂ and C₃ carbonyls in the oxidation of isoprene, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 6134–6141, doi:10.1021/jp211447q, 2012.
- Peeters, J., Müller, J.-F., Stavrakou, T., and Nguyen, V. S.: Hydroxyl radical recycling in isoprene oxidation driven by hydrogen bonding and hydrogen tunneling: the upgraded LIM1 mechanism, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 8625–8643, doi:10.1021/jp5033146, 2014.
- Plane, J. M. C., Joseph, D. M., Allan, B. J., Ashworth, S. H., and Francisco, J. S.: An experimental and theoretical study of the reactions OIO + NO and OIO + OH, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 93–100, doi:10.1021/JP055364Y, 2006.
- Platz, J., Nielsen, O. J., Wallington, T. J., Ball, J. C., Hurley, M. D., Straccia, A. M., Schneider, W. F., and Sehested, J.: Atmospheric chemistry of the phenoxy radical, C₆H₅O(·): UV spectrum and kinetics of its reaction with NO, NO₂, and O₂, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7964–7974, doi:10.1021/jp9822211, 1998.
- Pleijel, K. and Munthe, J.: Modelling the atmospheric mercury cycle – Chemistry in fog droplets, *Atmos. Environ.*, **29**, 1441–1457, doi:10.1016/1352-2310(94)00323-D, 1995.
- Raofie, F. and Ariya, P. A.: Kinetics and products study of the reaction of BrO radicals with gaseous mercury, *J. Phys. IV France*, **107**, 1119–1121, doi:10.1051/JP4:20030497, 2003.
- Scribano, Y., Goldman, N., Saykally, R. J., and Leforestier, C.: Water dimers in the atmosphere III: Equilibrium constant from a flexible potential, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5411–5419, doi:10.1021/jp056759k, 2006.
- Sehested, J., Christensen, L. K., Nielsen, O. J., Bilde, M., Wallington, T. J., Schneider, W. F., Orlando, J. J., and Tyndall, G. S.: Atmospheric chemistry of acetone: Kinetic study of the CH₃C(O)CH₂O₂ + NO/NO₂ reactions and decomposition of CH₃C(O)CH₂O₂NO₂, *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 475–489, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:7<475::AID-KIN4>3.0.CO;2-P, 1998.
- Sehested, K., Rasmussen, O. L., and Fricke, H.: Rate constants of OH with HO₂, O₂⁻, and H₂O₂⁺ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water, *J. Phys. Chem.*, **72**, 626–631, doi:10.1021/J100848A040, 1968.
- Sehested, K., Holman, J., and Hart, E. J.: Rate constants and products of the reactions of e_{aq}⁻, O₂⁻ and H with ozone in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1951–1954, doi:10.1021/J100234A024, 1983.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Shallcross, D. E., Leather, K. E., Bacak, A., Xiao, P., Lee, E. P. F., Ng, M., Mok, D. K. W., Dyke, J. M., Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Khan, M. A. H., and Percival, C. J.: Reaction between CH₃O₂ and BrO radicals: a new source of upper troposphere lower stratosphere hydroxyl radicals, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 4618–4632, doi:10.1021/JP5108203, 2015.
- Shoute, L. C. T., Alfassi, Z. B., Neta, P., and Huie, R. E.: Temperature dependence of the rate constants

- for reaction of dihalide and azide radicals with inorganic reductants, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3238–3242, doi:10.1021/J100161A050, 1991.
- Sivakumaran, V., Hölischer, D., Dillon, T. J., and Crowley, J. N.: Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202–399 K) and product pathways (298 K), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4821–4827, doi:10.1039/B306859E, 2003.
- So, S., Wille, U., and da Silva, G.: Atmospheric chemistry of enols: a theoretical study of the vinyl alcohol + OH + O₂ reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 6694–6701, doi:10.1021/es500319q, 2014.
- Sokolov, O., Hurley, M. D., Ball, J. C., Wallington, T. J., Nelsen, W., Barnes, I., and Becker, K. H.: Kinetics of the reactions of chlorine atoms with CH₃ONO and CH₃ONO₂, *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 357–359, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:5<357::AID-KIN5>3.0.CO;2-6, 1999.
- Solberg, S., Stordal, F., and Hov, Ø.: Tropospheric ozone at high latitudes in clean and polluted air masses, a climatological study, *J. Atmos. Chem.*, **28**, 111–123, doi:10.1023/A:1005766612853, 1997.
- Stone, D., Blitz, M., Daubney, L., Howes, N. U. M., and Seakins, P.: Kinetics of CH₂OO reactions with SO₂, NO₂, NO, H₂O and CH₃CHO as a function of pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 1139–1149, doi:10.1039/c3cp54391a, 2014.
- Strekowski, R. S., Nicovich, J. M., and Wine, P. H.: Kinetic and mechanistic study of the Reactions of O(¹D₂) with HCN and CH₃CN, *Chem. Phys. Chem.*, **11**, 3942–3955, doi:10.1002/cphc.201000550, 2010.
- Sutton, H. C. and Downes, M. T.: Reactions of the HO₂ radical in aqueous solution with bromine and related compounds, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, 1498–1507, doi:10.1039/F19726801498, 1972.
- Swaminathan, P. K., Strobel, D. F., Kupperman, D. G., Acton, L., DeMajistre, R., Yee, J.-H., Paxton, L., Anderson, D. E., Strickland, D. J., and Duff, J. W.: Nitric oxide abundance in the mesosphere/lower thermosphere region: Roles of solar soft X rays, suprathermal N(⁴S) atoms, and vertical transport, *J. Geophys. Res.*, **103A**, 11 579–11 594, doi:10.1029/97JA03249, 1998.
- Tao, Z. and Li, Z.: A kinetics study on reactions of C₆H₅O with C₆H₅O and O₃ at 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 65–72, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:1(65::AID-KIN5)3.0.CO;2-J, 1999.
- Taraborrelli, D.: Isoprene oxidation and its impacts on the atmospheric composition, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany, <http://d-nb.info/1003538770/34>, 2010.
- Taraborrelli, D., Lawrence, M. G., Butler, T. M., Sander, R., and Lelieveld, J.: Mainz Isoprene Mechanism 2 (MIM2): an isoprene oxidation mechanism for regional and global atmospheric modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 2751–2777, doi:10.5194/ACP-9-2751-2009, 2009.
- Thornton, A. T. and Laurence, G. S.: Kinetics of oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions. Part I. The oxidation of iron(II) by dibromide and dichloride ions generated by flash photolysis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 804–813, doi:10.1039/DT973000804, 1973.
- Tokos, J. J. S., Hall, B., Calhoun, J. A., and Prestbo, E. M.: Homogeneous gas-phase reaction of Hg⁰ with H₂O₂, O₃, CH₃I, and (CH₃)₂S: Implications for atmospheric Hg cycling, *Atmos. Environ.*, **32**, 823–827, doi:10.1016/S1352-2310(97)00171-4, 1998.
- Troy, R. C. and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Hypobromite and hypobromous acid reactions with iodide and with sulfite and the hydrolysis of bromosulfate, *Inorg. Chem.*, **30**, 3538–3543, doi:10.1021/IC00018A028, 1991.
- Troy, R. C., Kelley, M. D., Nagy, J. C., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Iodine monobromide reaction with iodide ion and the hydrolysis of IBr, *Inorg. Chem.*, **30**, 4838–4845, doi:10.1021/IC0025A030, 1991.
- Tyndall, G. S., Staffellbach, T. A., Orlando, J. J., and Calvert, J. G.: Rate coefficients for the reactions of OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 1009–1020, doi:10.1002/KIN.550271006, 1995.
- Tyndall, G. S., Orlando, J. J., Wallington, T. J., Sehested, J., and Nielsen, O. J.: Kinetics of the reactions of acetonitrile with chlorine and fluorine atoms, *J. Phys. Chem.*, **100**, 660–668, doi:10.1021/jp9521417, 1996.
- Tyndall, G. S., Cox, R. A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G. K., Pilling, M. J., Ravishankara, A. R., and Wallington, T. J.: The atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals, *J. Geophys. Res.*, **106D**, 12 157–12 182, doi:10.1029/2000JD900746, 2001a.
- Tyndall, G. S., Orlando, J. J., Wallington, T. J., and Hurley, M. D.: Products of the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of CH₃CN, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5380–5384, doi:10.1021/jp004318p, 2001b.
- van den Bergh, H. and Troe, J.: Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO₂ intermediate complexes in iodine recombination, *J. Chem. Phys.*, **64**, 736–742, doi:10.1063/1.432220, 1976.
- van Loon, L., Mader, E., and Scott, S. L.: Reduction of the aqueous mercuric ion by sulfite: UV spectrum of HgSO₃ and its intramolecular redox reaction, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1621–1626, doi:10.1021/JP994268S, 2000.
- van Loon, L. L., Mader, E. A., and Scott, S. L.: Sulfite stabilization and reduction of the aqueous mercuric ion: Kinetic determination of sequential formation constants, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3190–3195, doi:10.1021/JP003803H, 2001.
- Vereecken, L. and Francisco, J. S.: Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6259–6293, doi:10.1039/c2cs35070j, 2012.
- Vereecken, L. and Peeters, J.: A theoretical study of the OH-initiated gas-phase oxidation mechanism of β-pinene (C₁₀H₁₆): first generation products, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3802–3815, doi:10.1039/c2cp23711c, 2012.
- Vereecken, L., Müller, J.-F., and Peeters, J.: Low-volatility poly-oxygenates in the OH-initiated atmospheric oxidation of α-pinene: impact of non-traditional peroxy radical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5241–5248, doi:10.1039/b708023a, 2007.
- Vereecken, L., Harder, H., and Novelli, A.: The reaction of Criegee intermediates with NO, RO₂, and SO₂, and their fate in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14 682–14 695, doi:10.1039/c2cp42300f, 2012.
- Vereecken, L., Harder, H., and Novelli, A.: The reactions of Criegee intermediates with alkenes, ozone, and carbonyl oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 4039–4049, doi:10.1039/c3cp54514h, 2014.
- von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P. J.: Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer, 1. Chlorine-free MBL, *J. Geophys. Res.*, **107D**, 4341, doi:10.1029/2001JD000942, 2002.
- von Kuhlmann, R.: Tropospheric photochemistry of ozone, its precursors and the hydroxyl radical: A 3D-modeling study considering non-methane hydrocarbons, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany, 2001.
- von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., and Rasch, P. J.: A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, **108D**, 4294, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties; Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, suppl. 2, 1982.
- Wagner, I. and Strehlow, H.: On the flash photolysis of bromide ions in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 1317–1321, doi:10.1002/BBPC.19870911203, 1987.
- Wallington, T. J., Ammann, M., Cox, R. A., Crowley, J. N., Herrmann, H., Jenkin, M. E., McNeill, V., Mellouki, A., Rossi, M. J., and Troe, J.: IUPAC Task group on atmospheric chemical kinetic data evaluation: Evaluated kinetic data, <http://iupac.pole-ether.fr>, 2018.
- Wang, T. X. and Margerum, D. W.: Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorg. Chem.*, **33**, 1050–1055, doi:10.1021/IC00084A014, 1994.
- Wang, T. X., Kelley, M. D., Cooper, J. N., Beckwith, R. C., and Margerum, D. W.: Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species, *Inorg. Chem.*, **33**, 5872–5878, doi:10.1021/IC00103A040, 1994.
- Wang, Y. L., Nagy, J. C., and Margerum, D. W.: Kinetics of hydrolysis of iodine monochloride measured by the pulsed-accelerated-flow method, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7838–7844, doi:10.1021/JA00202A026, 1989.
- Wang, Z. and Pehkonen, S. O.: Oxidation of elemental mercury by aqueous bromine: atmospheric implications, *Atmos. Environ.*, **38**, 3675–3688, doi:10.1016/J.ATMOSENV.2004.02.059, 2004.
- Warneck, P.: Chemical reactions in clouds, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 585–590, doi:10.1007/BF00322434, 1991.
- Warneck, P.: The relative importance of various pathways for the oxidation of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5471–5483, doi:10.1039/A906558J, 1999.
- Warneck, P.: The oxidation of sulfur(IV) by reaction with iron(III): a critical review and data analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 4020–4037, doi:10.1039/c7cp07584g, 2018.
- Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and

- Sidebottom, H.: The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 25A, 1–203, doi:10.1016/0960-1686(91)90192-A, 1991.
- Weast, R. C., ed.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61st Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1980.
- Weinstein-Lloyd, J. and Schwartz, S. E.: Low-intensity radiolysis study of free-radical reactions in cloudwater: H₂O₂ production and destruction, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 791–800, doi:10.1021/ES00016A027, 1991.
- Welz, O., Savee, J. D., Osborn, D. L., Vasu, S. S., Percival, C. J., Shallcross, D. E., and Taatjes, C. A.: Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂, *Science*, 335, 204–207, doi:10.1126/science.1213229, 2012.
- Welz, O., Eskola, A. J., Sheps, L., Rotavera, B., Savee, J. D., Scheer, A. M., Osborn, D. L., Lowe, D., Booth, A. M., Xiao, P., Khan, M. A. H., Percival, C. J., Shallcross, D. E., and Taatjes, C. A.: Rate coefficients of C1 and C2 Criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: Direct kinetics measurements and atmospheric implications, *Angew. Chem.*, 126, 4635–4638, doi:10.1002/ange.201400964, 2014.
- Wine, P. H., Tang, Y., Thorn, R. P., Wells, J. R., and Davis, D. D.: Kinetics of aqueous phase reactions of the SO₄⁻ radical with potential importance in cloud chemistry, *J. Geophys. Res.*, 94D, 1085–1094, doi:10.1029/JD094ID01P01085, 1989.
- Wingenter, O. W., Sive, B. C., Blake, N. J., and Rowland, F. S.: Atomic chlorine concentrations determined from ethane and hydroxyl measurements made over the Central Pacific Ocean, *Eos, Trans. AGU (Abstract Supplement)*, 80, F149–F150, 1999.
- Wu, D., Wong, D., and Di Bartolo, B.: Evolution of Cl₂⁻ in aqueous NaCl solutions, *J. Photochem.*, 14, 303–310, doi:10.1016/0047-2670(80)85102-1, 1980.
- Yiin, B. S. and Margerum, D. W.: Nonmetal redox kinetics: reactions of iodine and triiodide with sulfite and hydrogen sulfite and the hydrolysis of iododisulfate, *Inorg. Chem.*, 29, 1559–1564, doi:10.1021/IC00333A023, 1990.
- Yin, F., Grosjean, D., and Seinfeld, J. H.: Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development, *J. Atmos. Chem.*, 11, 309–364, doi:10.1007/BF00053780, 1990.
- Yoon, M.-C., Choi, Y. S., and Kim, S. K.: The OH production from the $\pi - \pi^*$ transition of acetylacetone, *Chem. Phys. Lett.*, 300, 207–212, doi:10.1016/S0009-2614(98)01373-6, 1999.
- Yu, X.-Y.: Critical evaluation of rate constants and equilibrium constants of hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 747–763, doi:10.1063/1.1695414, 2004.
- Zehavi, D. and Rabani, J.: The oxidation of aqueous bromide by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation, *J. Phys. Chem.*, 76, 312–319, doi:10.1021/J100647A006, 1972.
- Zellner, R., Hartmann, D., Karthäuser, J., Rhäsa, D., and Weibring, G.: A laser photolysis/LIF study of the reactions of O(³P) atoms with CH₃ and CH₃O₂ radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 84, 549–568, doi:10.1039/f29888400549, 1988.
- Zellner, R., Exner, M., and Herrmann, H.: Absolute OH quantum yield in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H₂O₂ at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K, *J. Atmos. Chem.*, 10, 411–425, doi:10.1007/BF00115783, 1990.
- Ziajka, J., Beer, F., and Warneck, P.: Iron-catalysed oxidation of bisulphite aqueous solution: evidence for free radical chain mechanism, *Atmos. Environ.*, 28, 2549–2552, doi:10.1016/1352-2310(94)90405-7, 1994.

G. Technische Datenblätter

Laser Dye Pyrromethene-597 – Exciton, USA

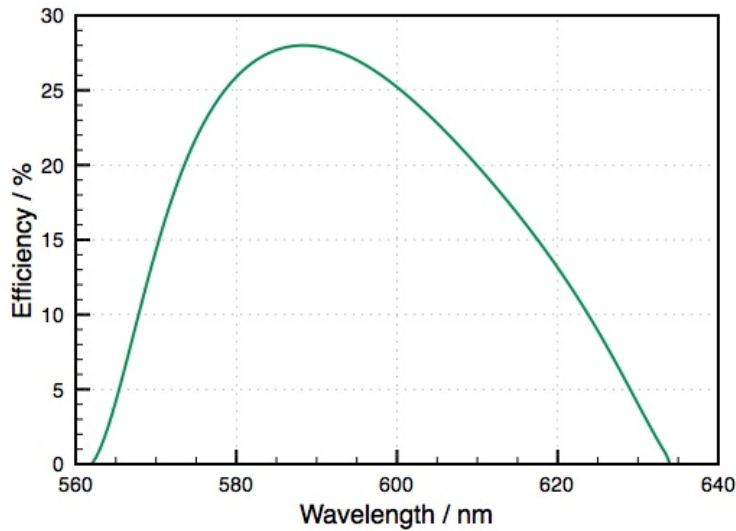


Abbildung A-36. Absorptionsband des in der Laser Cavity verwendeten Laserfarbstoff Pyrromethene 597 <http://www.sirah.com/dyes-accessories/laser-dyes-532-nm/pyrromethene-597>

UV-Laserfaser

Ø273 µm Core TECS-Coated Multimode Optical Fiber

Item #	Wavelength Range	Hydroxyl Content	Core Diameter	Cladding Diameter	Coating Diameter	Buffer Diameter	Core/Cladding	Coating ^a	Buffer	Proof Test
FG273UEC	250 - 1200 nm ^b	High OH	273 ± 10 µm	300 ± 6 µm	330 ± 10 µm	400 ± 30 µm	Pure Silica / Fluorine-Doped Silica	TECS Hard Fluoropolymer	Tefzel	≥100 kpsi
FG273LEC	400 - 2200 nm	Low OH								

Item #	NA	Max Power Capability		Max Attenuation @ 808 nm	Max Core-Cladding Offset	Max Core-TECS Offset	Bend Radius		Operating Temperature	Strip Tool	Core Index	Cladding Index
		Pulsed ^c	CW ^d				Short Term	Long Term				
FG273UEC	0.22 ± 0.02	1.87 MW	0.37 kW	10 dB/km	4 µm	7 µm	16 mm	32 mm	-60 to 125 °C	I14S18 ^e	See Table in Overview Tab	Proprietary ^f
FG273LEC												

- a. This coating acts as a second cladding with an NA of 0.39, which is calculated from the index difference between the TECS coating to the core, rather than between the silica cladding and the TECS coating/second cladding.
- b. Solarization may occur at wavelengths below 300 nm. We also offer [solarization-resistant multimode fiber](#).
- c. Based on 5 GW/cm² for 1064 nm Nd:YAG laser with 10 ns pulse length and input spot size equal to 80% of the core diameter.
- d. Based on 1 MW/cm² for 1064 nm Nd:YAG laser and input spot size equal to 80% of the core diameter.
- e. This tool will strip off the buffer for termination to the coating.
- f. We regret that we cannot provide this proprietary information.

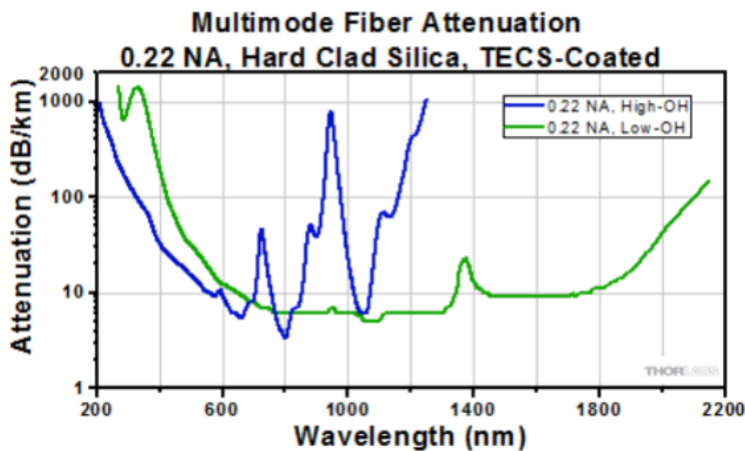


Abbildung A-37. Datenblatt der in HORUS zur Anregung der Fluoreszenz verwendeten Laserfasern.

H. Danksagung

[Die elektronische Version dieser Dissertation enthält aus Gründen des Datenschutzes keine Danksagung.]

Lebenslauf

[Die elektronische Version dieser Dissertation enthält aus Gründen des Datenschutzes keinen Lebenslauf.]

Lebenslauf

[Die elektronische Version dieser Dissertation enthält aus Gründen des Datenschutzes keinen Lebenslauf.]