

# Photochemie und Verteilung von Hydroperoxiden im Bereich der Arabischen Halbinsel

Messungen während OMO und AQABA

## Dissertation

zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes

Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

---

Dipl. Chem. Bettina Hottmann

geb. in Wiesbaden

Mainz, 24.10.2019

---





*Für meine Familie.*



## Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt Messungen und Analysen von Hydroperoxiden (ROOH) aus zwei Forschungsexpeditionen namens OMO und AQABA. Während OMO wurden Spurengase an Bord des HALO (*High Altitude LOng range*) Forschungsflugzeugs im Sommer 2015 gemessen um die Auswirkungen des Asiatischen Monsuns und dessen Einfluss auf die Asiatische Monsun Antizyklone (AMA) in der oberen Troposphäre (UT) über der Arabischen Halbinsel und dem Mittelmeer (MM) zu untersuchen. Bei dieser Studie liegt der Fokus auf Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und organischen Hydroperoxiden (OrgHP), sowie deren Vorläufer und Verlustprozesse. Die gemessenen Daten wurden mit Berechnungen über das photostationäre Gleichgewicht (PSS) für  $H_2O_2$ , Methylhydroperoxid (MHP) und sich daraus ergebenden unbekanntem Hydroperoxiden (UHP), sowie dem globalen Zirkulationsmodell EMAC verglichen. Dabei sind erhöhte Mischungsverhältnisse für  $H_2O_2$ , MHP und UHP in der AMA im Vergleich zum nordhemisphärischen Hintergrund zu beobachten. Die höchsten Mischungsverhältnisse für  $H_2O_2$  und MHP werden im südhemisphärischen Hintergrund erhalten, während für UHP maximale Werte in der AMA vorzufinden sind. Insgesamt liegen die gemessenen Mischungsverhältnisse höher als in EMAC und den PSS-Berechnungen. Besonders in der AMA unterschätzt EMAC  $H_2O_2$  und MHP. Ein Gradient entlang des Längengrads weist auf ein Reservoir von Hydroperoxiden in Richtung des AMA-Zentrums hin, welches vermutlich durch konvektive Zufuhr über Indien entsteht. Das lässt auf einen hohen Beitrag von atmosphärischem Transport zu dem lokalen ROOH Budget entlang der Flugroute schließen, welcher die große Abweichung zum lokalen PSS Modell erklärt. Die Diskrepanz zwischen Messung und EMAC kann mit Hilfe einer Sensitivitätsstudie auf Unsicherheiten der einzelnen ROOH Auswascheffizienzen während der Konvektion zurückgeführt werden. Vermutlich handelt es sich bei UHP damit um MHP, welches aus der Grenzschicht über Südostasien in die UT gelangt und mit der AMA in Richtung Westen transportiert wird.

AQABA fand im Sommer 2017 auf dem Schiff *Kommandor Iona* während einer Fahrt von Frankreich um die Arabische Halbinsel herum bis nach Kuwait und zurück statt. Dabei wurde der Einfluss von Luftverschmutzung auf die menschliche Gesundheit, das Klima und die natürliche Umgebung erforscht. Die befahrenen Regionen reichen von sauberer maritimer Luft über der Arabischen See (AS) über unbeeinflusste aber staubige Luft mit afrikanischer Herkunft über dem Roten Meer

(RM) und leicht beeinflussten Luftmassen über dem MM im Abwind großer Städte bis hin zu stark durch Schiffsabgase und Ölförderung beeinflussten Luftmassen im Persischen Golf. Erhöhte ROOH Mischungsverhältnisse und leichte Tagesgänge treten immer dann auf, wenn der Einfluss aus der planetaren Grenzschicht (PBL) erhöht ist, während in unbeeinflussten Luftmassen besonders OrgHP konstant niedrige Werte aufweist. Berechnungen der nächtlichen Depositionsrate  $k_{\text{dep}}$  sowie der Produktionsrate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegen im Bereich früherer Studien, während besonders bei Sonnenhöchststand im MM deutlich erhöhte  $k_{\text{dep}}$  vorliegen. Thermisch induzierte Turbulenz und damit erhöhter Transport zur Oberfläche verbunden mit steigender Deposition am Tag kann den schwachen Tagesgang erklären, obwohl keine direkte (Anti-)Korrelation mit Staubpartikeln besteht. Der Vergleich mit EMAC zeigt trotz einer leichten Überschätzung in der AS gute qualitative und quantitative Übereinstimmung für OrgHP. Im Gegensatz dazu wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einer signifikant höheren Löslichkeit durch unterschätzte Verluste in Form von Deposition am Tag deutlich überschätzt. Darüber hinaus zeigt der Abgleich der Grenzschichthöhe mit ERA5 Daten einen deutlich zu großen Beitrag der PBL in EMAC, welcher besonders in den Morgenstunden einen starken Anstieg durch eingetragenes  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus der freien Troposphäre zur Folge hat.

## Abstract

This thesis deals with the observations and analyses of two research expeditions called OMO and AQABA. During OMO, trace gas measurements were performed onboard the HALO (High Altitude Long range) research aircraft in summer 2015 in order to investigate the outflow of the South Asian summer monsoon and its influence on the composition of the Asian Monsoon Anticyclone (AMA) in the upper troposphere (UT) over the eastern Mediterranean and the Arabian Peninsula. This study focuses on *in-situ* observations of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and organic hydroperoxides (OrgHP) and their precursors and loss processes. Observations are compared to steady-state calculations of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , methyl hydroperoxide (MHP) and inferred unidentified hydroperoxide (UHP) mixing ratios as well as to simulations with the general circulation ECHAM/MESSy for Atmospheric Chemistry (EMAC) model. Enhanced mixing ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , MHP and UHP were observed in the AMA relative to the northern hemispheric background. The highest mixing ratios for  $\text{H}_2\text{O}_2$  and MHP were found in the southern hemisphere outside the AMA, while for UHP, the highest concentrations were encountered within the AMA. In general, the observed concentrations are higher than steady-state calculations and EMAC simulations. Especially in the AMA, EMAC underestimates  $\text{H}_2\text{O}_2$  and OrgHP. Longitudinal gradients indicate a pool of hydroperoxides towards the center of the AMA, which is most likely associated with upwind convection over India. This indicates main contributions of atmospheric transport to the local budgets of hydroperoxides along the flight track, explaining strong deviations to the steady-state calculation, which only accounts for local photochemistry. Deviations to EMAC simulations are most likely due to uncertainties in the scavenging efficiencies for individual hydroperoxides in deep convective transport to the UT, corroborated by a sensitivity study. It seems that the observed excess UHP is excess MHP transported to the west from an upper tropospheric source related to convection in the summer monsoon over South-East Asia.

AQABA took place onboard the vessel *Kommandor Iona*. Measurements were performed during the shipping from France around the Arabian Peninsula to Kuwait and back. Thereby the influence of pollution on human health, the climate and the natural environment were investigated. During the trip air masses from clean marine conditions above the Arabian Sea (AS) over clean but dusty air masses originating over Africa and moderate polluted air downwind of megacities to

polluted regions with ship exhaust and petrochemical industry in the Persian Gulf were encountered. Enhanced mixing ratios and slight diel variations for  $\text{H}_2\text{O}_2$  and OrgHP occurred in areas with larger influence of the planetary boundary layer (PBL) while for clean conditions especially OrgHP mixing ratios were constantly low. Calculations of the production and nighttime deposition rates  $k_{\text{dep}}$  for  $\text{H}_2\text{O}_2$  are in the range of previous studies while especially at noon in the Mediterranean significantly higher values for  $k_{\text{dep}}$  were observed. Thermally induced turbulences and thus increased transport to the surface together with higher daytime deposition rates explain the weak diel variations although no (anti)correlation with dust particles was found. The comparison to EMAC shows good qualitative and quantitative agreement for OrgHP even though there is a slight overestimation in the AS. In contrast, for the highly soluble  $\text{H}_2\text{O}_2$  there is a large overestimation due to underestimated  $k_{\text{dep}}$  during daytime. Additionally, the comparison to the ERA5 boundary layer height shows a substantial influence of the PBL in EMAC which causes a large contribution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from the free troposphere and thus a steep increase of mixing ratios in the morning.

# Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG IN DIE CHEMIE DER TROPOSPHÄRE .....	1
1.1	Eigenschaften der Troposphäre .....	3
1.2	Chemie der Troposphäre .....	4
2	MESSMETHODEN .....	11
2.1	AL2021 und HYPHOP .....	12
2.1.1	Messung der Umgebungsluft .....	12
2.1.2	Nullmessung .....	14
2.1.3	Flüssigkalibrierung .....	16
2.1.4	Gasphasenkalibrierung .....	17
2.1.5	Datenauswertung .....	17
2.2	HPLC .....	19
2.2.1	Messung der Umgebungsluft .....	19
2.2.2	Kalibrierungen .....	21
3	GERÄTESPEZIFIKATION .....	25
3.1	AL2021 .....	25
3.1.1	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze .....	25
3.1.2	Präzision .....	27
3.1.3	Interferenzen und Korrekturen .....	27
3.1.4	Totale Messunsicherheit .....	28
3.1.5	Zeitauflösung .....	31
3.2	HYPHOP .....	31
3.2.1	Detektionslimit und Präzision .....	31
3.2.2	Interferenzen und Korrekturen .....	32
3.2.3	Totale Messunsicherheit .....	33
3.2.4	Zeitauflösung .....	34
3.3	HPLC .....	34
4	OMO-MESSKAMPAGNE .....	37
4.1	Ziele und Aufbau .....	38
4.2	Berechnungen über das photostationäre Gleichgewicht .....	40
4.3	Andere wissenschaftliche Hilfsmittel .....	43
4.3.1	Trajektorien aus FLEXPART .....	43
4.3.2	Methan-Schwellwert .....	43
4.3.3	EMAC Modell .....	44
4.4	Fallstudie Flug 17 .....	45
4.4.1	Wasserstoffperoxid .....	47
4.4.2	Organische Hydroperoxide .....	49
4.5	Kampagnenübersicht .....	57

4.6	Diskussion der Ergebnisse.....	69
5	AQABA-KAMPAGNE .....	75
5.1	Aufbau im Container .....	77
5.2	Wissenschaftliche Hilfsmittel.....	78
5.2.1	EMAC Modell.....	78
5.2.2	HYSPLIT-Trajektorien .....	78
5.2.3	Berechnung der Tagesgänge .....	79
5.2.4	Deposition.....	79
5.3	Messergebnisse.....	81
5.3.1	Gesamtüberblick.....	81
5.3.2	Golf von Aden und Arabische See: überwiegend unbeeinflusste Luft.....	85
5.3.3	Mittelmeer: moderat beeinflusste Luftmassen.....	89
5.3.4	Rotes Meer, Golf von Oman, Persischer Golf: stark verunreinigte Luftmassen	92
5.4	Analyse der Daten .....	97
5.4.1	Tagesgänge.....	97
5.4.2	Deposition auf Partikeln.....	101
5.4.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Depositionsraten.....	104
5.4.4	Zusammensetzung der Organischen Hydroperoxide.....	108
5.4.5	Vergleiche mit EMAC .....	114
5.5	Diskussion der Ergebnisse.....	117
6	ZUSAMMENFASSUNG .....	131
7	ANHANG .....	135
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	135
7.2	Chemikalienliste .....	137
7.3	Versuchsvorschriften.....	138
7.3.1	Zusammensetzung der Lösungen für AL2021 und HYPHOP.....	138
7.3.2	Herstellung der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Stamm- und Standardlösungen .....	139
7.3.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Titration gegen KMnO <sub>4</sub> .....	139
7.3.4	Photometrische Bestimmung der Permeationsquelle .....	139
7.4	Technische Daten der HPLC .....	141
7.5	Messinstrumente anderer Datensätze .....	142
7.5.1	OMO .....	142
7.5.2	AQABA .....	143
7.6	Verwendete IUPAC Formeln.....	144
7.7	Messy Submodelle .....	146
7.7.1	OMO .....	146
7.7.2	AQABA .....	146
	LITERATURVERZEICHNIS.....	147

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Erdatmosphäre.....	2
Abbildung 2: Mechanismus der Entstehung von HMHP .....	6
Abbildung 3: Reaktionsschema zur Entstehung von IsopOOH.....	7
Abbildung 4: Schema der Troposphärenchemie rund um H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und OrgHP.....	9
Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Messgeräte AL2021 und HYPHOP. ....	12
Abbildung 6: Schema zur Bildung des POPHA Dimers .....	14
Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Einlasssystems mit Trockenkartusche. ....	15
Abbildung 8: Typischer Messzyklus des AL2021 während AQABA. ....	15
Abbildung 9: Beispiel einer Flüssigkalibrierung des AL2021.....	16
Abbildung 10: Reaktionsschema zur Bildung des $\eta^2$ -Peroxo-Komplexes. ....	17
Abbildung 11: Beispiel einer Nullmessung zur Bestimmung der Zeitdifferenz $\Delta t$ . ....	18
Abbildung 12: Schematischer Aufbau des verwendeten HPLC-Messinstruments.....	19
Abbildung 13: Schematischer Aufbau der HPLC-Probenahme.....	19
Abbildung 14: Schematischer Aufbau des 8/2-Wege-Ventils.....	20
Abbildung 15: Beispiel eines Chromatogramms während der Flüssigkalibrierung. ....	21
Abbildung 16: Beispiel einer linearen Regressionsgeraden .....	22
Abbildung 17: Beispiel einer Messung der PAA-Permeationsquelle. ....	23
Abbildung 18: Nullmessungen des AL2021 während der AQABA-Kampagne. ....	26
Abbildung 19: Häufigkeitsverteilung der Werte für die Nullmessungen.....	26
Abbildung 20 Standardmessungen des AL2021 während der AQABA-Kampagne.....	27
Abbildung 21: Beispiel einer Messung der Ozoninterferenz.....	28
Abbildung 22: Ozoninterferenz-Bestimmung während der OMO Kampagne .....	33
Abbildung 23: Beispiel der Bestimmung der Nachweisgrenze für die HPLC.....	35

Abbildung 24: Beispiel eines Chromatogramms während AQABA.....	35
Abbildung 25: Übersicht der beiden Messkampagnen.....	37
Abbildung 26: Flugrouten während OMO.....	38
Abbildung 27: Fotos von Rack und TGIs in HALO.....	39
Abbildung 28: Flugroute und berechnete Trajektorien von Flug 17.....	45
Abbildung 29: Zeitreihe der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Werte für Flug 17.....	47
Abbildung 30: Vergleich zwischen <i>in situ</i> und EMAC Daten für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	48
Abbildung 31: Zeitreihe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und OrgHP.....	50
Abbildung 32: Zeitreihe der OrgHP von Messung und EMAC.....	50
Abbildung 33: Zeitreihe aller OrgHP für Flug 17.....	51
Abbildung 34: Zeitreihe der einzelnen OrgHP.....	52
Abbildung 35: Zeitreihe von UHP und Aceton.....	53
Abbildung 36: Zeitreihe von UHP und Acetaldehyd.....	54
Abbildung 37: Zeitreihe von UHP und NO/NO <sub>y</sub> .....	55
Abbildung 38: Scatterplot von NO/NO <sub>y</sub> und Aceton gegen UHP für Flug 17.....	56
Abbildung 39: Histogramme der einzelnen Hydroperoxide.....	57
Abbildung 40: Übersicht der Mischungsverhältnisse entlang der Flugroute.....	60
Abbildung 41: Histogramme für [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] aus Messung und PSS-Berechnung.....	61
Abbildung 42: Histogramme für [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] aus Messung und Modell.....	62
Abbildung 43: Histogramme für [OrgHP] aus Messung und Modell.....	62
Abbildung 44: Histogramme für [MHP] aus PSS-Berechnung und Modell.....	63
Abbildung 45: Histogramme für [UHP] aus PSS-Berechnung und Modell.....	64
Abbildung 46: Scatterplot von Aceton, NO/NO <sub>y</sub> und Acetaldehyd gegen UHP.....	66
Abbildung 47: Bereich der Längengradstudie.....	67
Abbildung 48: Auftragung der ROOH in Abhängigkeit vom Längengrad.....	68
Abbildung 49: Scatterplots von HO <sub>2</sub> und OH aus den Messungen und EMAC.....	70

Abbildung 50: Auftragung der $[H_2O_2]$ in Abhängigkeit vom Längengrad.....	71
Abbildung 51: Schema zur Veranschaulichung der Produktion von PAA und MHP. ....	72
Abbildung 52: Foto der <i>Kommandor Iona</i> .....	75
Abbildung 53: Route, die während AQABA gefahren wurde .....	76
Abbildung 54: Zeitreihe des exponentiellen $H_2O_2$ -Absinkens am Abend.....	80
Abbildung 55: $[H_2O_2]$ entlang der AQABA Route .....	82
Abbildung 56: $[OrgHP]$ entlang der AQABA Route .....	83
Abbildung 57: $[H_2O_2]/[OrgHP]$ entlang der AQABA Route.....	84
Abbildung 58: Zeitreihe der $[ROOH]$ im Golf von Aden und der Arabischen See. ....	86
Abbildung 59: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Golf von Aden.....	86
Abbildung 60: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH in der Arabischen See.....	87
Abbildung 61: Trajektorien im Golf von Aden und der Arabischen See.....	88
Abbildung 62: Zeitreihe der $[ROOH]$ im Mittelmeer.....	89
Abbildung 63: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Mittelmeer. ....	90
Abbildung 64: Trajektorien im Mittelmeer. ....	91
Abbildung 65: Zeitreihe der $[ROOH]$ im Roten Meer.....	92
Abbildung 66: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Roten Meer.....	93
Abbildung 67: Trajektorien im Roten Meer .....	93
Abbildung 68: Zeitreihe der $[ROOH]$ im Golf von Oman und Persischen Golf.....	94
Abbildung 69: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Persischen Golf. ....	95
Abbildung 70: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Golf von Oman. ....	96
Abbildung 71: Trajektorien im Persischen Golf und Golf von Oman .....	96
Abbildung 72: Tagesgänge von $H_2O_2$ .....	98
Abbildung 73: Tagesgänge von OrgHP .....	99
Abbildung 74: Zeitreihe der ROOH und der Partikelmassenkonzentration.....	102
Abbildung 75: Trajektorien in dem Partikel-reichen Bereich der Route .....	103

Abbildung 76: Zeitreihe der PM und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> für zwei Streckenabschnitte.....	103
Abbildung 77: Zeitreihe von [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], P(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), L(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) und k <sub>dep</sub> in der Arab. See .....	105
Abbildung 78: Verlauf des nächtlichen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verlustes in der Arabischen See .....	105
Abbildung 79: Zeitreihe von [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], P(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), L(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) und k <sub>dep</sub> im Mittelmeer. ....	106
Abbildung 80: Verlauf des nächtlichen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verlustes im Mittelmeer.....	106
Abbildung 81: Chromatogramme aus dem Golf von Aden und der Arabischen See. 108	
Abbildung 82: Chromatogramme aus dem Roten Meer. ....	109
Abbildung 83: Chromatogramme aus dem Golf von Oman und Persischen Golf. ....	110
Abbildung 84: Chromatogramme aus dem Mittelmeer. ....	111
Abbildung 85: Chromatogramme der im Mittelmeer angereicherten Proben.....	112
Abbildung 86: Chromatogramme aus dem Persischen Golf mit vier Peaks .....	112
Abbildung 87: Zeitreihe des Modellvergleichs von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> während AQABA.....	115
Abbildung 88: Zeitreihe des Modellvergleichs von OrgHP während AQABA.....	116
Abbildung 89: Zeitreihe der einzelnen OrgHP aus MIM und MOM.....	116
Abbildung 90: Übersicht über die Ethan-Emissionen und identifizierten OrgHP.....	120
Abbildung 91: Zeitreihe der Modelldaten für die BLH während AQABA. ....	121
Abbildung 92: Histogramme der ROOH im Mittelmeer.....	123
Abbildung 93: Histogramme der ROOH in der Arabischen See.....	123
Abbildung 94: Zeitreihe von HO <sub>2</sub> in der Arabischen See.....	124
Abbildung 95: Zeitreihe von HO <sub>2</sub> im Mittelmeer. ....	124
Abbildung 96: Zeitreihe von OH in der Arabischen See.....	126
Abbildung 97 Zeitreihe von OH im Mittelmeer.....	126
Abbildung 98: Zeitreihe der berechneten Depositionsraten im Mittelmeer. ....	127
Abbildung 99: Zeitreihe der berechneten Depositionsraten in der Arabischen See..	128
Abbildung 100: Zeitreihe der Modelldaten aus EMAC und ERA5 für die BLH.....	129
Abbildung 101: Schematischer Aufbau der Gasphasenkalibrierung.....	140

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Literaturvergleich zur Gerätespezifikation des AL2021. ....	30
Tabelle 2: Gemittelte Werte der Zeitauflösung für das AL2021.....	31
Tabelle 3: Berechnete Nachweisgrenzen (NWG) für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und MHP während OMO..	32
Tabelle 4: Gemittelte Werte der Zeitauflösung für das HYPHOP.....	34
Tabelle 5: Übersicht über die CH <sub>4</sub> -Grenzwerte zur Einordnung der Luftmassen.....	44
Tabelle 6: Zusammenfassung der Hydroperoxid-Mischungsverhältnisse .....	59
Tabelle 7: Zusammenfassung von Messungen, Berechnungen und Modell .....	65
Tabelle 8: Zusammenfassung der Mediane und Maxima von [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] und [OrgHP].....	85
Tabelle 9: Berechnung der theoretischen Retentionszeiten der einzelnen OrgHP....	114
Tabelle 10: Überschätzung von EMAC in Bezug auf HO <sub>2</sub> .....	125
Tabelle 11: Verwendete Chemikalien.....	137
Tabelle 12: Zusammensetzung der Lösungen für AL2021 und HYPHOP.....	138
Tabelle 13: Zusammensetzung der Lösung für die HPLC.....	138
Tabelle 14: Technische Daten der HPLC Messmethode. ....	141



# 1

## Einführung in die Chemie der Troposphäre

Die Erdatmosphäre ist in mehrere Schichten unterteilt. Die Schichten heißen Exosphäre, Thermosphäre, Mesosphäre, Stratosphäre und Troposphäre. Eine Übersicht der Schichten ist in Abbildung 1 zeigt. Die Exosphäre bildet als äußerste Schicht der Atmosphäre bei etwa 500 km Entfernung zur Erdoberfläche den Übergang zwischen Erde und Weltall. Gasmoleküle haben hier mit steigender Höhe genug Energie, um der Erdanziehungskraft zu entweichen. Etwas näher zur Erdoberfläche, bei einer Höhe von 90–500 km, liegt die Thermosphäre. In diesem Bereich bewegt sich die Internationale Raumstation ISS. Durch die Absorption kurzwelliger Strahlung durch Stickstoff ( $N_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) steigt die Temperatur in der Thermosphäre an. Die Moleküle bewegen sich so schnell, dass ihre Geschwindigkeiten Temperaturen im Bereich von mehr als  $1000\text{ °C}$  entsprechen (Lutgens and Tarbuck, 2013). Die Abstände zwischen den Gasteilchen können hier mehrere tausend Meter betragen. Die Thermosphäre zeichnet sich außerdem durch schnellen vertikalen Transport aus und ist nach unten hin begrenzt durch die Mesopause bei etwa 80–90 km. Diese stellt den kältesten Punkt der Erdatmosphäre dar. Unterhalb der Mesopause befindet sich die Mesosphäre. Gemeinsam mit der Thermosphäre zählt die obere Mesosphäre zur Ionosphäre, wo durch Photoionisation Ionen entstehen. In der Mesosphäre sind leuchtende Nachtwolken und Sternschnuppen zu finden. Die Temperatur steigt mit größerer Nähe zur Erde, bis hin zur Stratopause, die den untersten Punkt der Mesosphäre und den obersten Punkt der Stratosphäre darstellt. In der Stratosphäre sinkt die Temperatur bis zur Tropopause ab. Dazwischen befindet sich die Ozonschicht, auf etwa 25–35 km Höhe, die die UV-Strahlung des Sonnenlichtes absorbiert und in

Wärme umwandelt. Dieser Vorgang ermöglicht das Leben auf der Erde, da die UV-Strahlung schädlich für Menschen, Tiere und Pflanzen ist. In der Stratosphäre ist der vertikale Transport langsam. In diesen Höhen fliegen Radiosonden und Überschallflugzeuge. Verkehrsflugzeuge fliegen etwas niedriger, im Bereich der Tropopause, also 10–15 km über der Erdoberfläche. Die Troposphäre ist die Schicht, die der Erdoberfläche am nächsten ist. Dort finden viele chemische Reaktionen statt, die Auswirkung auf das Wetter und die Luft haben, die von den Lebewesen auf der Erde eingeatmet wird.

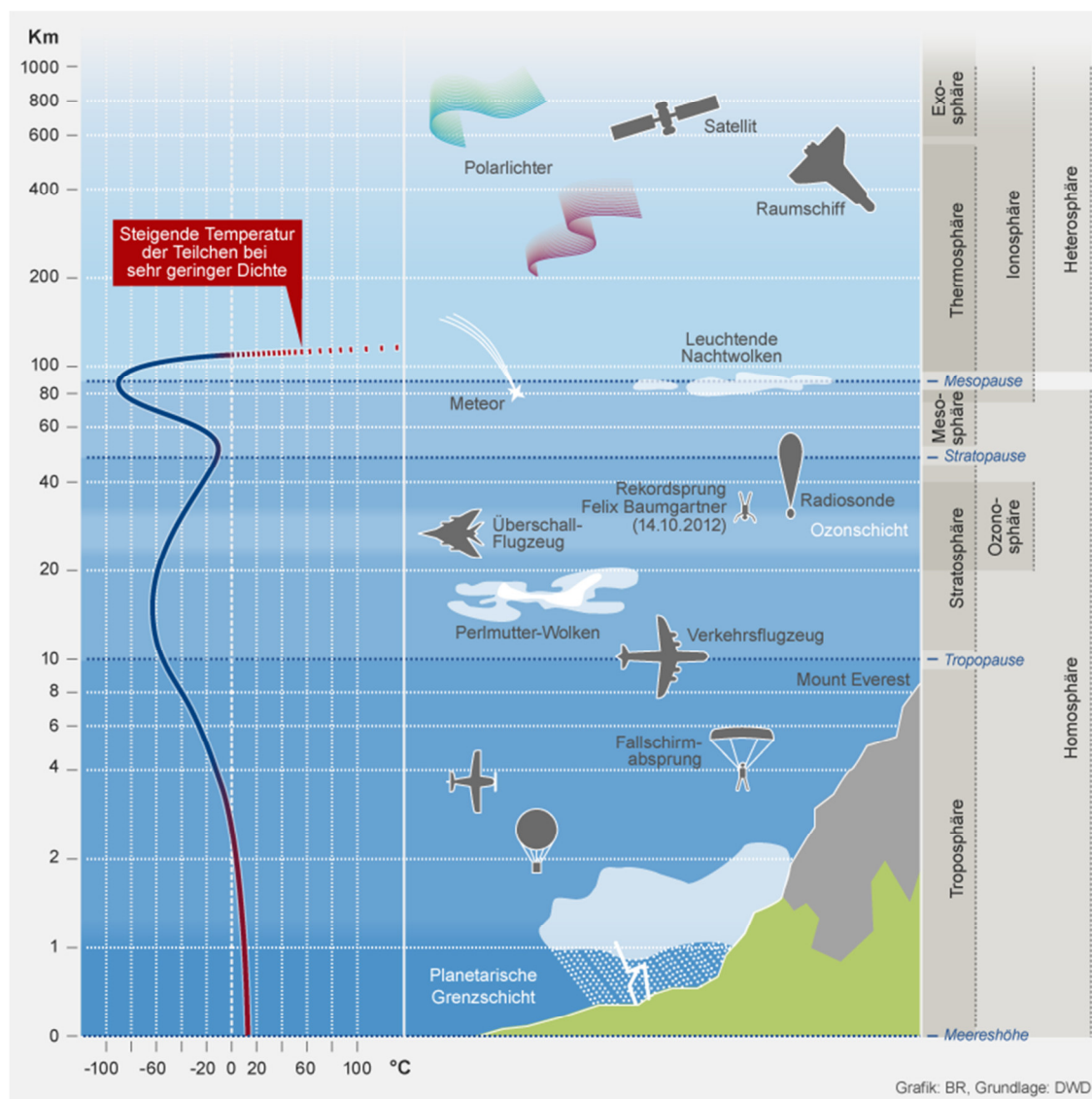


Abbildung 1: Aufbau der Erdatmosphäre (Quelle: <https://www.br.de/themen/wissen/meteorologie-wetter-atmosphaere-104.html>, 22.10.2019).

Die Erdatmosphäre besteht zu 78,1% aus Stickstoff, 20,9% aus Sauerstoff und zu 0,93% aus Argon (Lutgens and Tarbuck, 2013). Diese Zusammensetzung ist

konstant und hat keinen Einfluss auf Wetterphänomene. Stattdessen wird das Wetter durch Luftfeuchtigkeit, Ozon und andere sogenannte Spurengase sowie Aerosole beeinflusst. Die Konzentrationen sind zwar gering, jedoch sehr variabel und haben daher einen großen Einfluss auf das Leben auf der Erde. Die Eigenschaften und die Chemie der Troposphäre werden in diesem Kapitel genauer erläutert.

## 1.1 Eigenschaften der Troposphäre

Die Troposphäre erstreckt sich von der Erdoberfläche bis zur Tropopause. Die Höhe der Tropopause ist abhängig sowohl von der Temperatur, als auch dem Breitengrad und liegt im Sommer, also bei höheren Temperaturen und damit größerem Gasvolumen, höher als im Winter. Die WMO (*World Meteorological Organization*) definiert die Tropopause als die niedrigste Höhe, bei der die Temperatur mit einer Rate von  $\leq 2$  K/km sinkt und das mittlere Temperaturgefälle zwischen dieser Höhe und jeder Höhe innerhalb von  $\pm 2$  Kilometern 2 K/km nicht überschreitet (Holton et al., 1995). Am höchsten ist die Tropopause über den Tropen bei etwa 15–18 km, am niedrigsten über den Polen bei etwa 6–8 km.

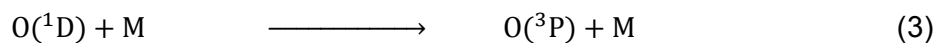
In der Troposphäre herrscht ein schneller vertikaler Transport, wobei die ständigen Turbulenzen und die Durchmischung ihr den Namen verliehen haben (*trepein* griechisch für wenden, kehren, Kraus, 2004). Die Temperatur innerhalb der Troposphäre sinkt mit steigender Entfernung zur Erdoberfläche, da diese von der Sonne angestrahlt wird und die Wärme besser speichern kann als die Luft. Somit stellt die Erdoberfläche den wärmsten Punkt der Troposphäre dar. Aufsteigende warme Gase breiten sich in der Höhe aus und kühlen in der Folge ab. Die Tropopause stellt dementsprechend mit durchschnittlich  $-56$  °C den kältesten Punkt der Troposphäre dar (Seinfeld and Pandis, 2006). Durch die Temperaturinversion an der Tropopause ist die Durchmischung zwischen Troposphäre und Stratosphäre sehr gering. Die Troposphäre stellt zwar nur einen kleinen Teil der Erdatmosphäre dar, enthält jedoch 80% des Gesamtgewichtes und fast die gesamte Luftfeuchtigkeit (Seinfeld and Pandis, 2006). Vertikal aufsteigende Luftfeuchtigkeit kann durch die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur zu einer Übersättigung von  $\geq 100\%$  führen, die in Wolkenbildung resultiert. Weiter oben, in der oberen Troposphäre, ist daher die Luftfeuchtigkeit durch das vorherige Auskondensieren sehr gering.

Die Troposphäre wird unterteilt in die planetaren und maritimen Grenzschichten (PBL und MBL), welche sich bis etwa 1 km über der Erdoberfläche, bzw. den Ozeanen befindet, und der darüber liegenden freien Troposphäre. In den Grenzschichten sind Depositionsvorgänge allgemein stärker ausgeprägt als in der freien Troposphäre. Dazu zählen die nasse Deposition durch Luftfeuchtigkeit, Regen oder Schnee und die trockene Deposition auf Partikeln oder der Erdoberfläche.

## 1.2 Chemie der Troposphäre

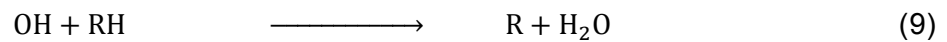
In der Troposphäre finden viele chemische Reaktionen statt. Dazu gehören Photolysen, Oxidationen und Reduktionen, Additionen und viele mehr. Da der Fokus dieser Arbeit auf Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und organischen Hydroperoxiden (OrgHP) liegt, wird der Entstehungsprozess dieser beiden Spezies im Folgenden gezeigt.

Der erste Schritt der atmosphärischen Produktion ist die Bildung von Hydroxyl-Radikalen (OH) aus Ozon ( $\text{O}_3$ ). In diesem zweistufigen Prozess wird Ozon zunächst durch Photolyse gespalten (1), wodurch das energiereiche Sauerstoffatom  $\text{O}(^1\text{D})$  entsteht. Dieses wird im Anschluss sofort durch Wasser zu OH-Radikalen hydrolysiert (2), relaxiert durch einen Stoß mit einem Stoßpartner M (auf Grund der hohen Konzentration in der Atmosphäre meist  $\text{N}_2$ ) in den energieärmeren  $\text{O}(^3\text{P})$  Zustand (3) oder reagiert mit Methan ( $\text{CH}_4$ ) zu einem Methylradikal und OH (4).

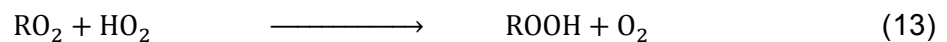


OH ist das reaktivste und stärkste Oxidationsmittel in der Atmosphäre (Levy, 1971). Es reagiert mit sehr vielen Bestandteilen der Luft, unter anderem mit Kohlenstoffmonoxid CO (5),  $\text{CH}_4$  (7) und weiteren VOCs (flüchtige organische Verbindungen) (9), wobei in zwei Stufen die Vorläufer der Hydroperoxide, das Hydroperoxyl-Radikal  $\text{HO}_2$  und Alkylperoxy-Radikale  $\text{RO}_2$ , entstehen. Im ersten

Schritt werden die reaktiven Radikale H, CH<sub>3</sub>, und R gebildet, die dann im zweiten Schritt mit O<sub>2</sub> und M weiter reagieren (6)(8)(10).



Aus diesen Vorläufer-Radikalen entstehen durch die Reaktion mit HO<sub>2</sub> Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (11), Methylhydroperoxid (12) und höhere organische Hydroperoxide (13).

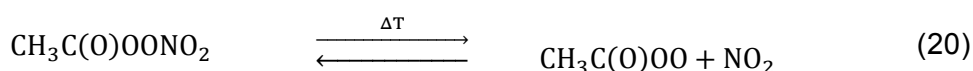
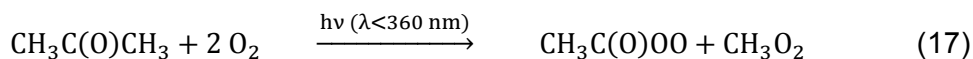


Neben R=CH<sub>3</sub> in Methylhydroperoxid (MHP) wurden sowohl andere kurzkettige organische Reste wie R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> in EHP (Ethylhydroperoxid), als auch verzweigte und funktionalisierte Reste wie R=HOCH<sub>2</sub> in HMHP (Hydroxymethylhydroperoxid), R=CH<sub>3</sub>C(O) in PAA (Peroxyessigsäure) oder R=HOC<sub>5</sub>H<sub>8</sub> in IsopOOH (Isoprenhydroperoxid) in der Troposphäre gefunden (z. B. Hellpointner and Gäb, 1989, Fels and Junkermann, 1994, Lee et al., 1995, Lee et al., 1997, Rivera-Rios et al., 2014; Hafermann, 2016).

EHP kann nicht nur aus der Reaktion von Ethylperoxy-Radikalen (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OO) mit HO<sub>2</sub> (analog zu (13)), sondern auch aus der Reaktion mit Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO) hervorgehen (14). Das Ethylperoxy-Radikal als Vorläufer kann neben (9)–(10) auch durch die Reaktion von Ethan mit einem Chlor-Radikal und O<sub>2</sub> entstehen (15)–(16).



Die funktionalisierten Hydroperoxide entstehen meist über andere Mechanismen. Beispielsweise entsteht PAA als Peroxycarbonsäure bei der Reaktion von HO<sub>2</sub> mit dem Acetylperoxy-Radikal CH<sub>3</sub>C(O)OO (19). Dieses wird bei der Photooxidation von Aceton (17) oder der Reaktion von Acetaldehyd mit OH (18) analog zu (9)–(10) gebildet. Eine weitere Quelle für PAA ist die thermische Zersetzung von Peroxyacetylnitrat (PAN) (20).



Das in (17) gebildete Methylperoxy-Radikal CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> dient nach (12) als weitere Quelle für MHP. Auch das CH<sub>3</sub>C(O)OO-Radikal bildet durch die zweistufige Reaktion mit Stickstoffmonoxid (NO) nach (21) und O<sub>2</sub> nach (22) CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Somit sind neben der Methan-Oxidation sowohl die Photooxidation von Aceton, als auch die Reaktion von Acetaldehyd mit OH als weitere Quellen von MHP zu betrachten.



HMHP als Hydroxy-funktionalisiertes Hydroperoxid entsteht aus Wasser und einem Criegée-Intermediat, welches bei der Ozonolyse von Ethen gebildet wird (Abbildung 2, z. B. Gäb et al., 1985; Wolff et al., 1997).

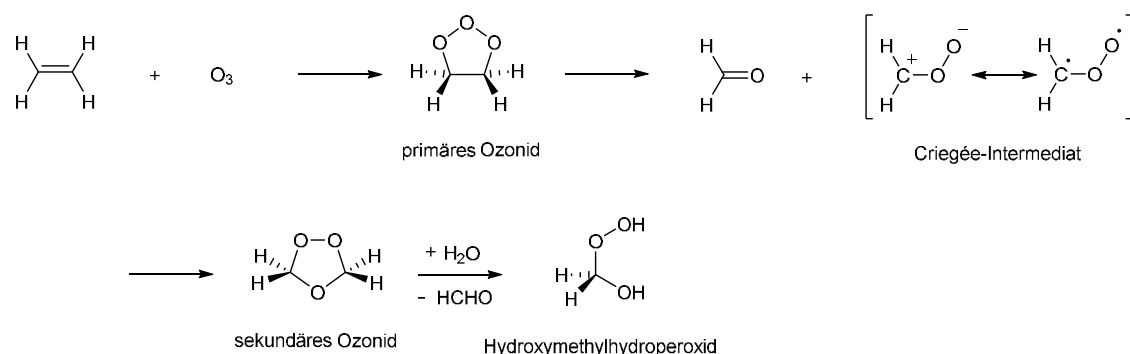


Abbildung 2: Mechanismus der Entstehung von HMHP aus der Ozonolyse von Ethen.

Auch weiter verzweigte und funktionalisierte Hydroperoxide sind in der Troposphäre zu finden. In Isopren-reichen und gleichzeitig NO-armen Regionen,

beispielsweise Wäldern, entstehen verschiedenste IsopOOH-Isomere bei der Photooxidation von Isopren oder der Reaktion von Isopren mit OH (Abbildung 3, oben). Das IsopOO-Radikal kann in mehrere Formen isomerisieren, wodurch auch mehrere isomere Formen des IsopOOH auftreten (z. B. Crouse et al., 2011, Rivera-Rios et al., 2014). Ist NO vorhanden, so bilden sich aus den Radikalen Formaldehyd (HCHO) und Methylvinylketon (Abbildung 3, unten).

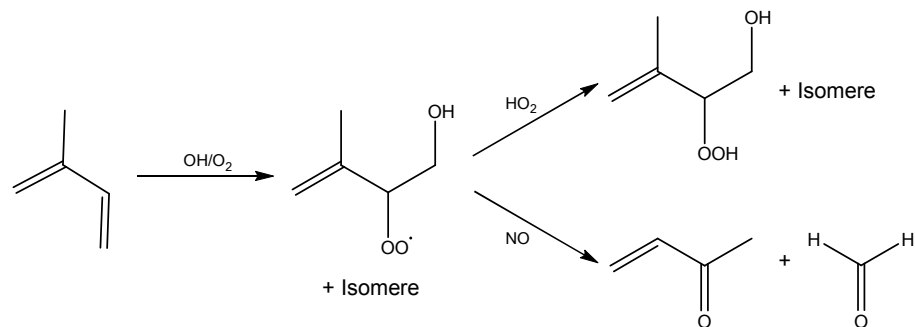


Abbildung 3: Reaktionsschema zur Entstehung von IsopOOH. Isopren reagiert mit OH/O<sub>2</sub> zum IsopOO-Radikal. Dieses reagiert in NO-armen Regionen mit HO<sub>2</sub> zu IsopOOH und in Regionen mit mehr NO zu Methylvinylketon und Formaldehyd.

Die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP aus HO<sub>x</sub>-Radikalen, also OH und HO<sub>2</sub>, findet nur tagsüber statt, da die photochemische Zersetzung von Ozon als Hauptquelle für OH und damit HO<sub>2</sub> dient. Auf Grund der hohen HO<sub>x</sub>-Reaktivität sinken die Mischungsverhältnisse und damit die Produktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP nachts auf annähernd Null.

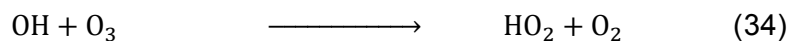
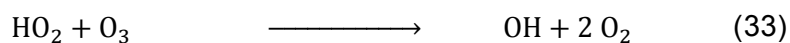
Neben den gezeigten Reaktionen gibt es eine Reihe von Konkurrenzreaktionen, die dazu führen, dass je nach Region (z. B. Großstädte, Wälder) mehr oder weniger Hydroperoxide gebildet werden. Dazu gehören hauptsächlich die Reaktionen von HO<sub>2</sub> (23) und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (24) mit NO. Das dabei entstehende Methoxyradikal (CH<sub>3</sub>O), reagiert wiederum mit Sauerstoff zu HO<sub>2</sub> und HCHO (25). HCHO und OH reagieren zu HO<sub>2</sub> und CO (26). Die Reaktionen (23)–(26) zeigen, dass HO<sub>x</sub>-Radikale in der Atmosphäre wiedergewonnen, also recycelt werden. Die Reaktion von CH<sub>3</sub>C(O)OO mit Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) unter Bildung von PAN (20) stellt in NO<sub>2</sub>-reichen Regionen eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von PAA (19) dar.



Die wichtigsten Senken der Hydroperoxide sind zum einen die Spaltung durch Photolyse (27)–(28) mit anschließender Addition von O<sub>2</sub> an das CH<sub>3</sub>-Radikal unter Bildung von CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (29) und zum anderen die Reaktion mit OH unter Bildung von HO<sub>2</sub> (30) und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (31). CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> wiederum kann zu HCHO und OH zerfallen (32).



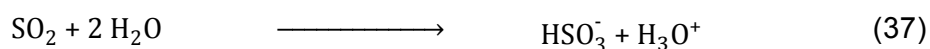
In NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)-armer Luft, also vorwiegend frei von anthropogenen (menschengemachten) Emissionen, können HO<sub>x</sub>-Radikale O<sub>3</sub> zu O<sub>2</sub> umwandeln, wobei diese selbst zurückgewonnen und nicht verbraucht werden (33)–(34).



Die Hauptquellen für O<sub>3</sub> in der Troposphäre sind der Transport aus der Stratosphäre und die Reaktion von O(<sup>3</sup>P) mit O<sub>2</sub> (35). O(<sup>3</sup>P) entsteht entweder durch photolytische Spaltung von O<sub>3</sub> (1)–(3) oder durch Photolyse von NO<sub>2</sub> (36).



Neben den Reaktionen in der Gasphase finden auf Grund der guten Löslichkeit der (kurzkettigen) Hydroperoxide auch Reaktionen in der flüssigen Phase, beispielsweise in Wolken, statt. Dort oxidiert Wasserstoffperoxid gelöstes Schwefeldioxid, SO<sub>2</sub> (37), zu Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (38)–(39). Die Reaktion mit organischen Hydroperoxiden läuft analog ab. Diese Reaktionen stellen ebenfalls eine wichtige Senke der Hydroperoxide dar.



Die komplexen Vorgänge, die in der Troposphäre stattfinden, sind in Abbildung 4 schematisch zusammengefasst. Im Zentrum stehen dabei die für diese Arbeit im Vordergrund stehenden Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OOH}$ , stellvertretend für die organischen Hydroperoxide. Dass  $\text{HO}_x$  sowohl gebildet, als auch zerstört wird, zeigen die rot markierten Summenformeln.

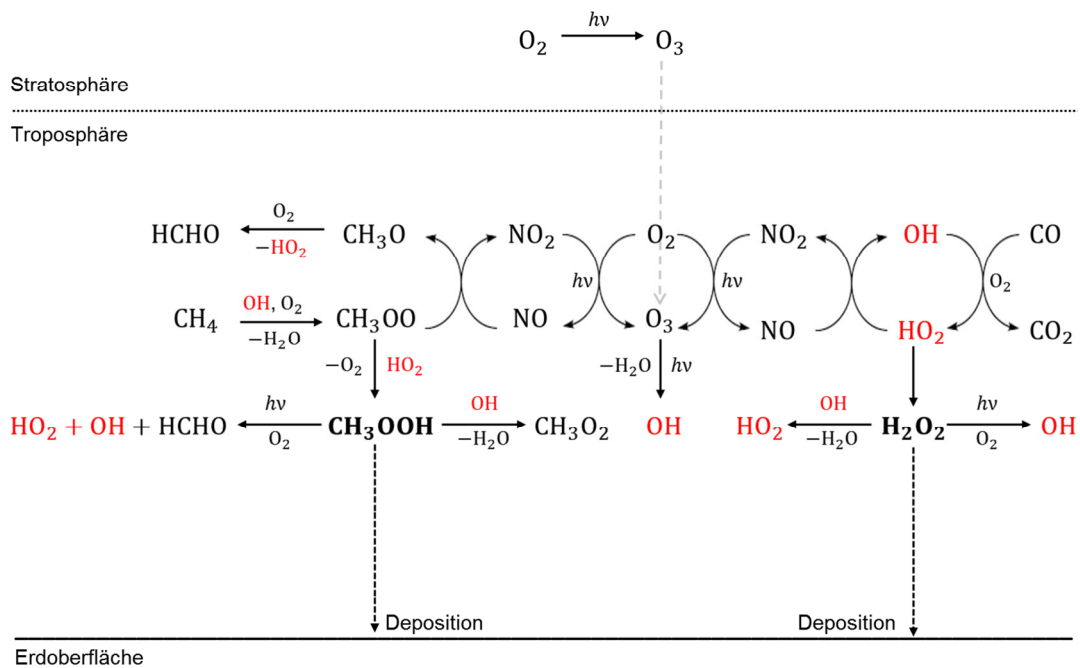


Abbildung 4: Schema der Troposphärenchemie rund um  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP.

Es wird deutlich, dass die Hydroperoxide sowohl eine Senke, als auch eine Quelle für  $\text{HO}_x$  darstellen. Sie bilden ein  $\text{HO}_x$ -Reservoir, in dem  $\text{HO}_x$  in Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP als relativ stabiles Molekül gespeichert wird. Dies verdeutlicht die Bedeutung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP in der Troposphäre, da diese zum einen selbst starke Oxidationsmittel sind und zum anderen Reservoir-Spezies für  $\text{HO}_x$  als starke radikalische Oxidationsmittel darstellen.

$\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP (gemeinsam als ROOH bezeichnet) haben eine atmosphärische Lebensdauer von wenigen Tagen (z. B. Heikes et al., 1996a; Reeves and Penkett, 2003; Seinfeld and Pandis, 2006) und unterliegen damit sowohl geographischen, als auch saisonalen Variationen. Zum einen zeigen ROOH Tagesgänge mit Maxima kurz nach Sonnenhöchststand auf Grund der primären Produktion aus der Photolyse von  $\text{O}_3$ , welche sich zum anderen auch über das Jahr verteilt mit einem Maximum im Sommer zeigt (z. B. Jacob and Klockow, 1992; Ayers et al., 1996). Vertikal liegt das Maximum der ROOH direkt über der PBL (z. B. Heikes et al., 1987; Snow et al., 2007; Hafermann, 2016). Innerhalb der PBL kommt es zu Verlusten durch Deposition und in

der oberen Troposphäre ist die Luftfeuchtigkeit und damit die Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  niedrig. Mit zunehmendem Abstand zum Äquator, also steigendem Breitengrad, wurden sinkende ROOH Mischungsverhältnisse gefunden (z. B. Jacob and Klockow, 1992; O'Sullivan et al., 1996).

Nachdem die Grundlagen und die Bedeutung der Hydroperoxide eingeführt wurden, werden im nächsten Kapitel die verwendeten Messinstrumente und -methoden vorgestellt, sowie die zur Analyse notwendigen Prozesse erklärt.

# 2

## Messmethoden

Für die Messung der Hydroperoxide wurden drei verschiedene Messinstrumente verwendet. Zum einen das kommerzielle Gerät AL2021 der Firma Aero-Laser GmbH, ein auf dem AL2001CA (ebenfalls der Firma Aero-Laser GmbH) basierender neu aufgebauter Peroxid-Monitor namens HYPHOP (*Hydrogen Peroxide and Higher Organic Peroxide monitor*) für Messungen in einem Flugzeug und zum anderen ein HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) System, welches für die Messanforderungen zusammengestellt wurde (basierend auf Produkten der *Waters Corporation*, Hafermann, 2016). Das AL2021 und die HPLC wurden während der AQABA-Kampagne eingesetzt, das HYPHOP während OMO. Die Messmethoden basieren auf den Arbeiten von Lazrus et al., 1985, Lazrus et al., 1986, Hellpointner and Gäb, 1989 und Wiesufer et al., 2002. Das AL2021 und das HYPHOP können die Gesamtheit aller Hydroperoxide, sowie nur die Summe aller organischen Hydroperoxide (also ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) messen. Durch anschließende Berechnungen wird dann die Konzentration von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ermittelt. Die HPLC hingegen trennt alle Hydroperoxide auf und detektiert diese einzeln. Alle drei Instrumente erfordern eine Probenahme, bei der die Hydroperoxide aus der Luft herausgelöst und in die flüssige Phase überführt werden. Die Messungen basieren auf einer Fluoreszenz-Detektion nach enzymkatalysierter *in situ* Derivatisierung. Die detaillierten Messabläufe der eingesetzten Instrumente werden im Folgenden genauer dargelegt. Zu Einzelheiten der Laborarbeiten (Herstellung der Lösungen, verwendete Chemikalien, Titration, Photometrie, etc.) wird an dieser Stelle auf den Anhang verwiesen (7.3).

## 2.1 AL2021 und HYPHOP

### 2.1.1 Messung der Umgebungsluft

Da sowohl das Prinzip, als auch der Aufbau des AL2021 und des HYPHOPs nahezu identisch sind, werden diese gemeinsam erläutert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt.

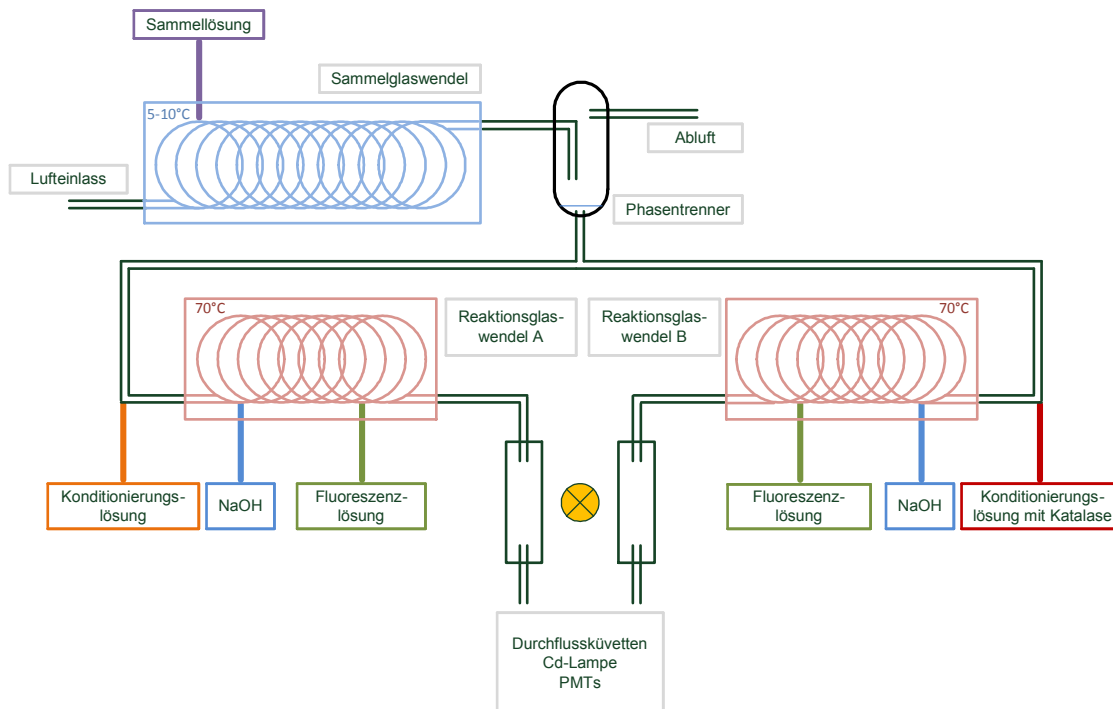
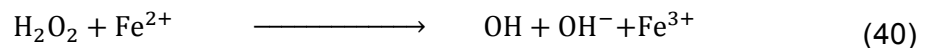


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Messgeräte AL2021 und HYPHOP.

Zu Beginn wird die zu analysierende Luft mit Hilfe einer Pumpe in das Messgerät eingetragen. Im Anschluss wird diese in Kontakt mit der Sammellösung gebracht, wobei die Hydroperoxide beim Durchlaufen der Sammelglaswendel aus der Gasphase in die flüssige Phase übergehen. Die Basis der Sammellösung bildet ein Puffer aus Kaliumhydrogenphthalat (KHP), Natronlauge (NaOH) und entionisiertem Wasser (im Folgenden als Wasser bezeichnet) mit einem pH-Wert zwischen 5,8 und 6,0. Zusätzlich beinhaltet die Lösung Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Formaldehyd. Diese beiden Zusätze sorgen dafür, dass keine Hydroperoxide in der flüssigen Phase Reaktionen mit anderen Bestandteilen eingehen und sich so die Konzentration verringert. Der 6-zählige Ligand EDTA komplexiert dabei Metallspuren aus der Luft und verhindert somit die Oxidation durch  $H_2O_2$  oder organische Hydroperoxide (Graedel et al., 1986; Weschler et al., 1986; Weinstein-

Lloyd and Schwartz, 1991; Zepp et al., 1992), die am Beispiel von Eisen(II) in den Gleichungen (40)–(42) gezeigt ist.



Formaldehyd wird zugegeben, um die Oxidation von atmosphärischem  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (43) zu verhindern (analog zu (37)–(39)). Auf diesem Weg entsteht Hydroxymethylsulfonat (44) (Martin and Damschen, 1981).



Hinter der Sammelwendel werden die Hydroperoxid-haltige Lösung und die restliche Luft mit Hilfe eines Phasentrenners voneinander getrennt und die Lösung in zwei Kanäle aufgeteilt. Beiden Kanälen wird eine Konditionierungslösung zugefügt, die in Kanal A die gleichen Bestandteile aufweist, wie die Sammellösung, dabei aber niedriger konzentriert ist. In Kanal B enthält die Konditionierungslösung zusätzlich das Enzym Katalase. Dieses reagiert hochspezifisch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und entfernt dieses so aus der Lösung. Dementsprechend wird in Kanal A die Gesamtheit der Hydroperoxide gemessen und in Kanal B die Gesamtheit der organischen Hydroperoxide.



Für die Detektion werden die Hydroperoxide im Anschluss in eine fluoreszenzfähige Form gebracht. Dazu werden in einer beheizten Reaktionswendel zwei Lösungen hinzugefügt. Zum einen Natronlauge zur Verstärkung der Fluoreszenzintensität und zum anderen eine Fluoreszenzlösung, bestehend aus *p*-Hydroxyphenyllessigsäure (POPHA) und dem Enzym Meerrettich-Peroxidase (HRP). Bei der folgenden Reaktion entsteht das POPHA Dimer 6,6'-Dihydroxy-3,3'-biphenyldiessigsäure, welches fluoreszenzaktiv ist (Abbildung 6). Im Anschluss gelangen die Lösungen der beiden Kanäle in je eine Durchflussküvette und werden mit Hilfe einer Cadmium-Lampe bei 326 nm angeregt und die resultierende Fluoreszenz im Bereich von 400–420 nm gemessen. Die Detektion erfolgt mit Hilfe

von Photoelektronenvervielfachern (PMT) und wird in Form eines elektrischen Signals in der Einheit Volt erhalten.

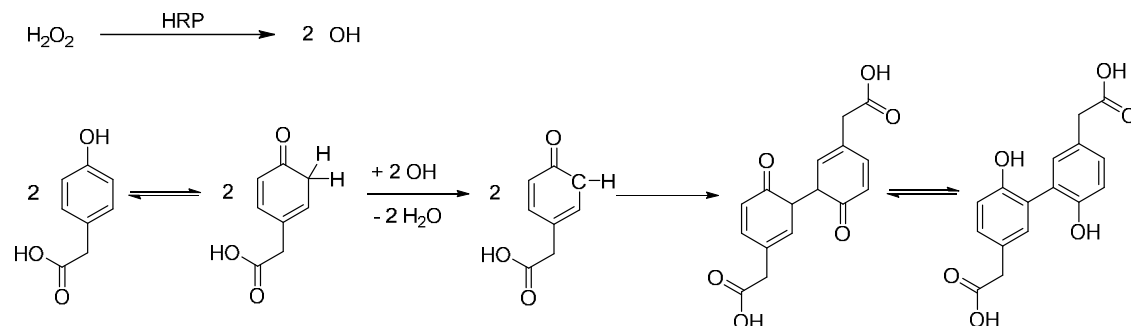


Abbildung 6: Schema zur Bildung des POPHA Dimers unter Einwirkung von HRP und Hydroperoxiden.

Der Unterschied zwischen AL2021 und HYPHOP liegt vor allem in der Anwendbarkeit in einem Flugzeug. Das AL2021 ist größer und deutlich schwerer als das HYPHOP. Bei dessen Aufbau wurde die Elektronik extrem verkleinert und eine CPI-Pumpe (*constant pressure inlet*) zur Gewährleistung eines konstanten Drucks am Einlass eingebaut (Klippel et al., 2011; Hafermann, 2016).

### 2.1.2 Nullmessung

Für die Nullmessung wird die Umgebungsluft vor der Sammelwendel durch eine Kartusche geleitet, in der sich getrennt voneinander Silikagel und der Mischkatalysator Hopkalit, eine Mischung aus Mangandioxid und Kupferoxid, befinden. Durch das Hopkalit werden sowohl die Hydroperoxide, als auch Ozon (s. Interferenzen, 3.1.3) aus der Luft entfernt. Da die Effizienz des Hopkalits mit steigender Luftfeuchtigkeit sinkt, wird die Luft vorher getrocknet. Bei dem Vorgang wird das Wasser aus der Luft durch Silikagel adsorbiert. Für eine gute optische Kontrolle werden dafür kleine Silikakugeln mit Farbindikator eingesetzt. Diese sind orange und werden mit Aufnahme von Luftfeuchtigkeit farblos. Dieser Vorgang ist reversibel, sodass das Silikagel durch Erhitzen auf 120 °C regeneriert und somit mehrfach verwendet werden kann. Auch das Hopkalit kann durch Erhitzen auf 180 °C regeneriert werden. Die so getrocknete und gereinigte Luft wird sowohl für Nullmessungen, als auch für Kalibrierungen verwendet. Der schematische Aufbau dieser sogenannten Trockenkartusche ist in Abbildung 7 gezeigt.

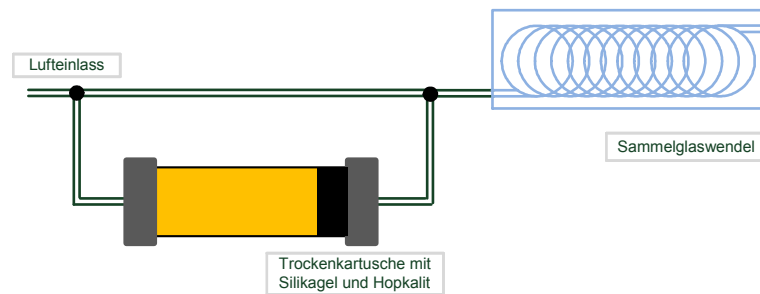


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Einlasssystems mit Trockenkartusche.

Während der Messkampagnen wurden in regelmäßigen Abständen Nullmessungen durchgeführt. Abbildung 8 zeigt einen typischen Messmodus des AL2021 während der AQABA-Messkampagne. Hierbei wurde alle 3,5 Stunden eine Nullmessung von 30 Minuten durchgeführt. Für das HYPHOP wurde kein automatischer Messzyklus verwendet, da dieses nur im Flugzeug eingesetzt wurde. Die Messdauer betrug daher nicht mehrere Wochen am Stück, sondern lag im Bereich von etwa 10 Stunden. Dementsprechend wurden während jedes Fluges situationsabhängig manuell Nullmessungen ausgelöst.

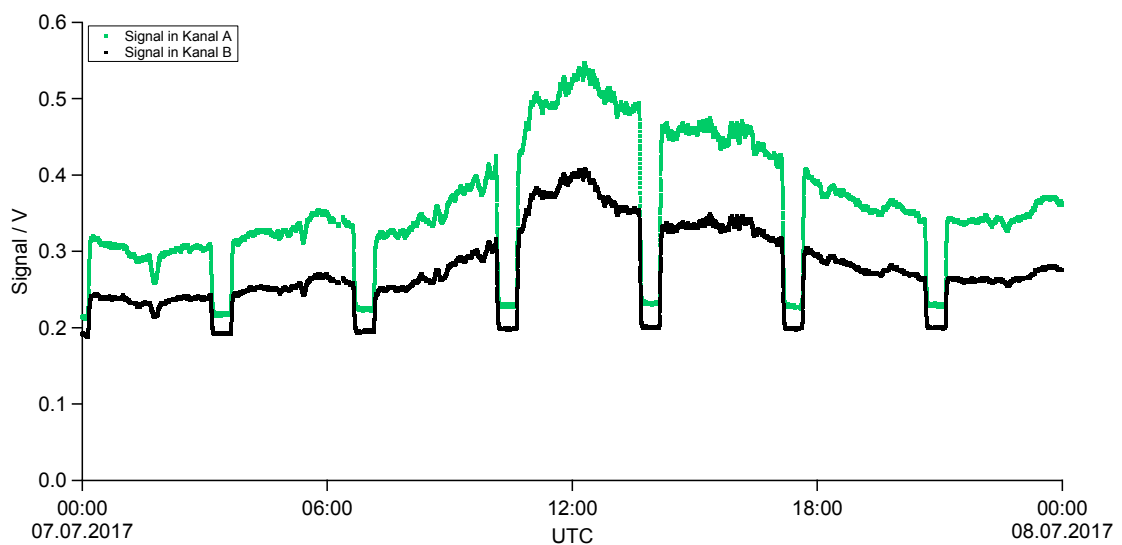


Abbildung 8: Typischer Messzyklus des AL2021 während AQABA.

### 2.1.3 Flüssigkalibrierung

Für die Kalibrierungen der beiden Instrumente wird eine 4-Punkt-Kalibrierung angewendet. Dabei werden zunächst ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Standard und Nullluft in beiden Kanälen ohne Katalase und im Anschluss mit Katalase in Kanal B gemessen (Abbildung 9).

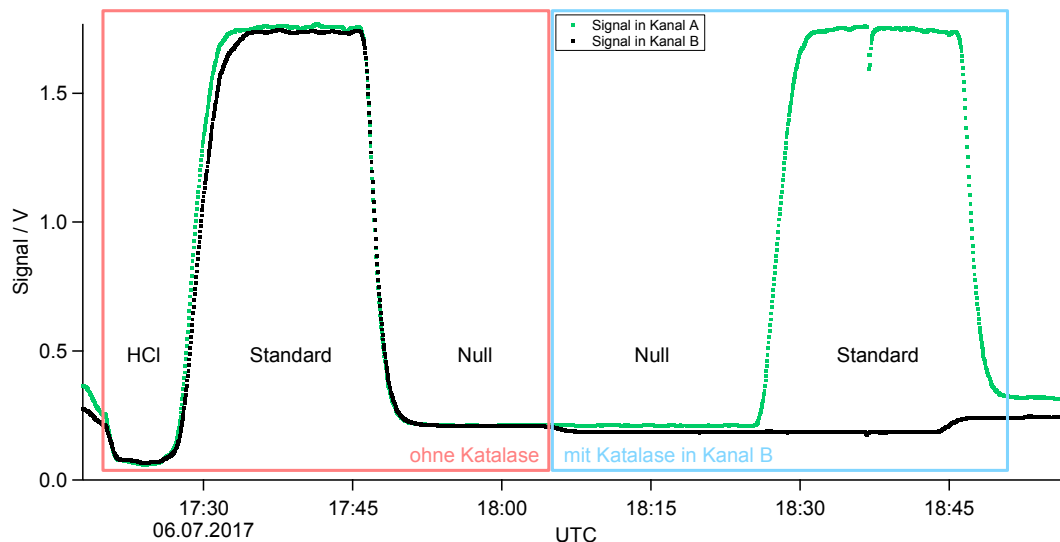
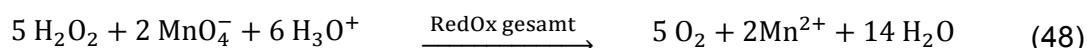
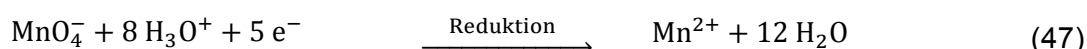
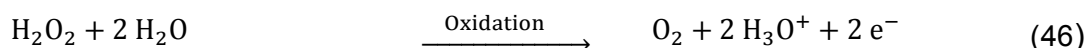


Abbildung 9: Beispiel einer Flüssigkalibrierung des AL2021.

Aus diesen vier Punkten werden dann die Sensitivitäten beider Kanäle und die Katalaseeffizienz bestimmt (s. 2.1.5). Da im Messmodus Katalase in Kanal B zugegeben wird, muss diese vor der Kalibrierung aus dem Kanal entfernt werden. Dafür wird kurz mit 0,1 M Salzsäure (HCl) gespült.

Für die Kalibrierung wird eine Stammlösung angesetzt und in zwei Stufen verdünnt. Die Konzentration der dabei entstehenden Standardlösung ist zeitlich nicht stabil. Daher wird die Verdünnung unmittelbar vor der Kalibrierung durchgeführt. Die exakte Konzentration der Stammlösung wird mit Hilfe einer Titration gegen Kaliumpermanganat (KMnO<sub>4</sub>) bestimmt (s. auch 7.3.3). Die RedOx-Gleichungen sind in (46)–(48) gezeigt.



## 2.1.4 Gasphasenkalibrierung

Neben der Flüssigkalibrierung zur direkten Umrechnung des Signals in Mischungsverhältnisse wird eine Gasphasenkalibrierung durchgeführt, um die Einlasseffizienz zu bestimmen. Dafür wird eine Permeationsquelle gebaut. Diese besteht aus einem mit 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  gefüllten Permeationsschlauch (PE, 1/8", ca. 15 cm), der in einem Glasgehäuse bei einer konstanten Temperatur von 38 °C von einem Nullluftstrom umspült wird. Das ausströmende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltige Gas wird dann an verschiedenen Positionen des Instruments eingekoppelt und so vermessen. Dazu gehören der Lufteinlass des Geräts, der Anschluss am Bypass und die Leitung am Kamin. Dies ist vom jeweiligen Aufbau während der Kampagne abhängig (s. auch 4.1 und 5.1). Die Permeationsrate dieses Kalibrierungsgases wird mit Hilfe eines photometrischen Verfahrens nach Pilz and Johann, 1974 bestimmt. Dabei wird das  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem Kalibrierungsgas in einer definierten Menge Wasser über einen längeren Zeitraum gesammelt und im Anschluss verdünnt und mit salzsaurem Titan-tetrachlorid-Lösung versetzt. Der dabei entstehende gelbe  $\eta^2$ -Peroxo-Komplex wird photometrisch vermessen (Abbildung 10).

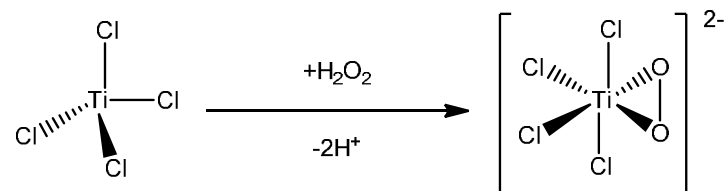


Abbildung 10: Reaktionsschema zur Bildung des  $\eta^2$ -Peroxo-Komplexes.

## 2.1.5 Datenauswertung

Zu Beginn der Datenauswertung wird das erhaltene Signal um die Zeit  $\Delta t$  verschoben, die die Hydroperoxide brauchen, um aus der Luft über die Wendeln in das Detektorsystem zu gelangen.  $\Delta t$  wird anhand der Nullmessung bestimmt. Dafür wird die Zeitdifferenz zwischen der Schaltung des Ventils (Status) und dem Absinken des Signals bestimmt (Abbildung 11). Für die weitere Datenauswertung wird zunächst die Katalaseeffizienz  $\varepsilon$  (Effizienz der enzymatischen Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Katalase) aus den vier Punkten der Kalibrierung ermittelt (49). Dabei stehen die Indizes S und 0 für Standard- und Nullmessung, K für Punkte mit Katalase und A und B für den jeweiligen Kanal.

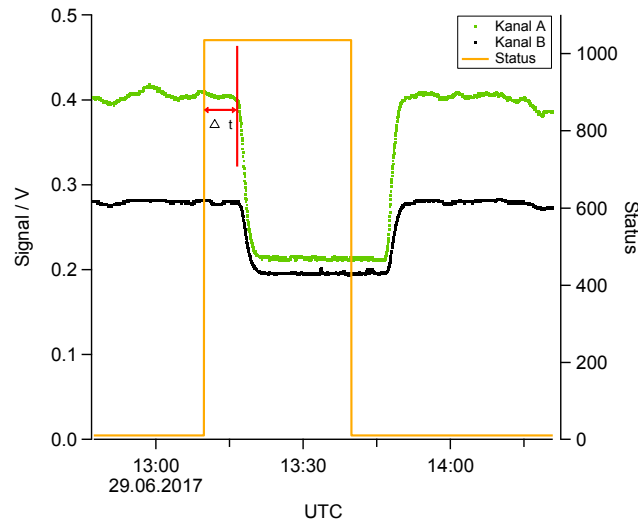


Abbildung 11: Beispiel einer Nullmessung zur Bestimmung der Zeitdifferenz  $\Delta t$ .

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{U_{SK,B} - U_{0K,B}}{U_{S,B} - U_{0,B}} \right) \cdot \left( \frac{U_{S,A} - U_{0,A}}{U_{SK,A} - U_{0K,A}} \right) \quad (49)$$

Für die Umrechnung der Spannung in Volt in ein Mischungsverhältnis in  $\text{ppb}_v$  werden die Sensitivitäten beider Kanäle  $s_A$  und  $s_B$  ermittelt (50, für B analog).

$$s_A = \left( \frac{U_{S,A} - U_{0,A}}{\mu_S} \right) \quad (50)$$

$\mu_S$  steht für das Mischungsverhältnis des Flüssigstandards und wird aus der Naturkonstante  $V_m$  (molares Volumen eines idealen Gases) und im Labor bestimmten Parametern berechnet. Dazu gehören die Konzentration des Flüssigstandards  $c(\text{H}_2\text{O}_2)_S$  (ermittelt aus der Titration gegen Kaliumpermanganat) und die Durchflussraten  $Q$  der Sammellösung  $Q_{SL}$ , sowie des Luftstroms  $Q_L$  (51). Durch den Faktor  $10^9$  ergibt sich eine Angabe in  $\text{ppb}_v$ .

$$\mu_S = \left( \frac{Q_{SL} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)_S \cdot 10^9}{\frac{Q_L}{V_m}} \right) \quad (51)$$

Mit Hilfe dieser Messparameter werden die im Messmodus erhaltenen Spannungen  $U_A$  und  $U_B$  in Mischungsverhältnisse für  $\text{H}_2\text{O}_2$  (52) und OrgHP umgerechnet (53).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{U_A - U_{0,A}}{s_A} - \frac{(U_B - U_{0,B}) \cdot \varepsilon}{s_B} \quad (52)$$

$$[\text{OrgHP}] = \frac{U_B - U_{0,B}}{s_B} - (1 - \varepsilon) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (53)$$

Diese Mischungsverhältnisse werden im Anschluss mit den ermittelten Werten für die Einlasseffizienz und der Sammeleffizienz multipliziert. Die Sammeleffizienz



Die Sammellösung entspricht dem Eluenten und besteht aus verdünnter Phosphorsäure. Da die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt (Henry-Gesetz), wird die Sammelwendel während der Messung mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch auf 0–2 °C gekühlt. Die Lösung wird mit Hilfe eines Phasentrenners von der restlichen Luft getrennt und gelangt im Anschluss als Probe in das 8/2-Wege-Ventil. Bei diesem Ventil handelt es sich um ein Ventil mit acht Anschlüssen, das in zwei verschiedene Positionen gebracht werden kann (Abbildung 14).

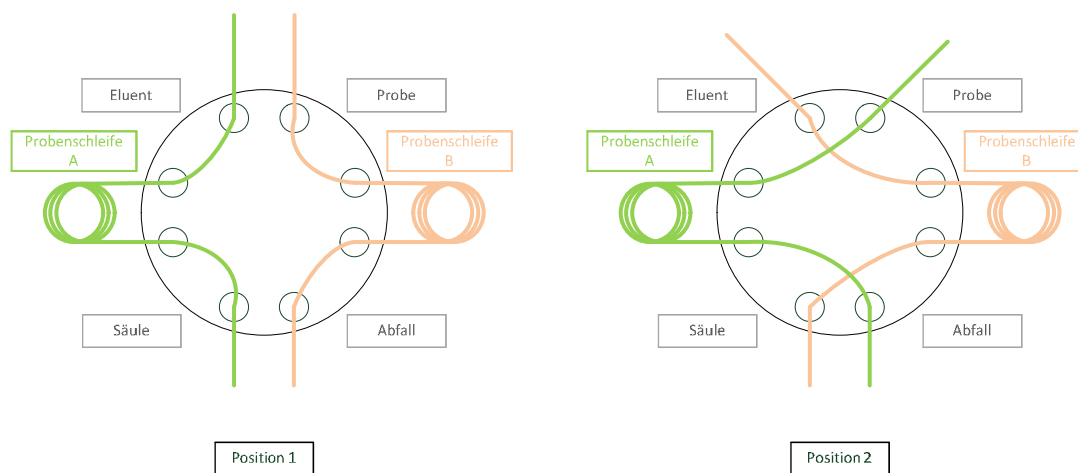


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des 8/2-Wege-Ventils.

In der Position 1, die auf der linken Seite der Abbildung gezeigt ist, gelangt die Probe aus dem Phasentrenner in die Probenschleife B und wird im Anschluss verworfen. Gleichzeitig fließt der Eluent durch die Probenschleife A und trägt die vorher dort genommene Probe über die Säule zum Detektor. Nach Beendigung der Messung schaltet das Ventil in Position 2 (Abbildung rechts). Dort wird die vorher befüllte Probenschleife B mit dem Eluenten durchspült und die Probe auf die Säule aufgetragen, während Probenschleife A mit der nächsten Probe befüllt wird. Durch diesen Aufbau ergeben sich erhebliche Vorteile. Zum einen ist eine automatisierte Probenahme möglich, die ohne Unterbrechungen durchlaufen kann. Darüber hinaus werden die Proben auf diesem Weg sofort *in situ* gemessen und müssen nicht gelagert werden. Dies hat den Vorteil, dass das Risiko einer Kontamination reduziert und der Alterung der Probe vorgebeugt wird. Die Wahl der Probenschleifen bringt zusätzlich den Vorteil mit sich, dass jede Probe der Probenschleife A und jede Probe der Probenschleife B immer das exakt gleiche Volumen aufweisen. Eine Injektion von Hand würde dies nicht möglich machen.

Die anschließende Säule trennt die Hydroperoxide nach ihrer Polarität auf. Durch die Wahl der  $C_{18}$ -, also einer unpolaren Säule, eluiert  $H_2O_2$  als polarstes Hydroperoxid als erstes, vor Hydroperoxiden mit kurzen organischen Ketten, gefolgt von immer längeren organischen Ketten. Um die Säule vor Verunreinigungen zu schützen, ist eine Vorsäule vor der eigentlichen Trennsäule eingebaut. Diese verhindert, dass größere Partikel die Trennsäule zusetzen und verunreinigen. Hinter der Säule werden eine Fluoreszenzlösung (POPHA, Dikaliumhydrogenphosphat, Wasser) und eine wässrige HRP-Lösung zugefügt. Aus den Hydroperoxiden bildet sich das POPHA-Dimer (vgl. Abbildung 6), welches im Anschluss via Fluoreszenzdetektor erfasst wird. Die Einheit, die im Chromatogramm angegeben wird, ist willkürlich von der Software Empower® erstellt und wird mit a.u. (*arbitrary units*) angegeben. Um diese Einheit in ppb<sub>v</sub> umrechnen zu können, wird eine externe Kalibrierung vorgenommen.

## 2.2.2 Kalibrierungen

Für die Flüssigkalibrierung der HPLC Messungen wird die Methode der externen Kalibrierung angewendet. Dabei werden Standardlösungen aus einer  $H_2O_2$ -Stammlösung (s. 7.3.2) direkt vor der Verwendung hergestellt und diese in aufsteigender  $H_2O_2$ -Konzentration gemessen. Dafür wird die Standardlösung an den Anschluss „Probe“ vom 8/2-Wege-Ventil angebracht.

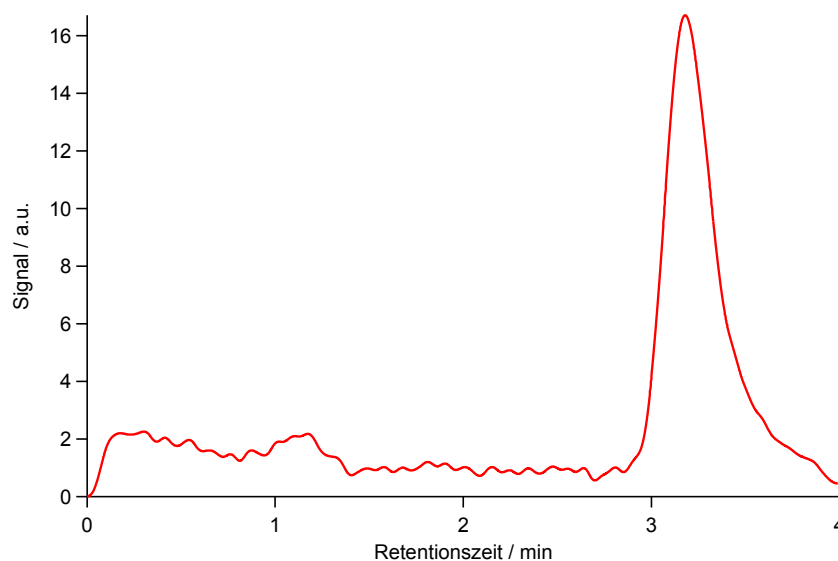


Abbildung 15: Beispiel eines Chromatogramms während der Flüssigkalibrierung.

Die Auswertung erfolgt für beide Probenschleifen separat. Die Peaks aus den Chromatogrammen (ein Beispiel ist in Abbildung 15 gezeigt) werden integriert und die Flächen unter den Peaks gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen (Abbildung 16). Mit Hilfe der linearen Regression ergibt sich eine Geradengleichung (54). Dabei stehen  $m$  und  $b$  für die Regressions-Parameter Steigung und Achsenabschnitt.  $A$  steht für die Fläche unter dem Peak und  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  für die entsprechende Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Probe.

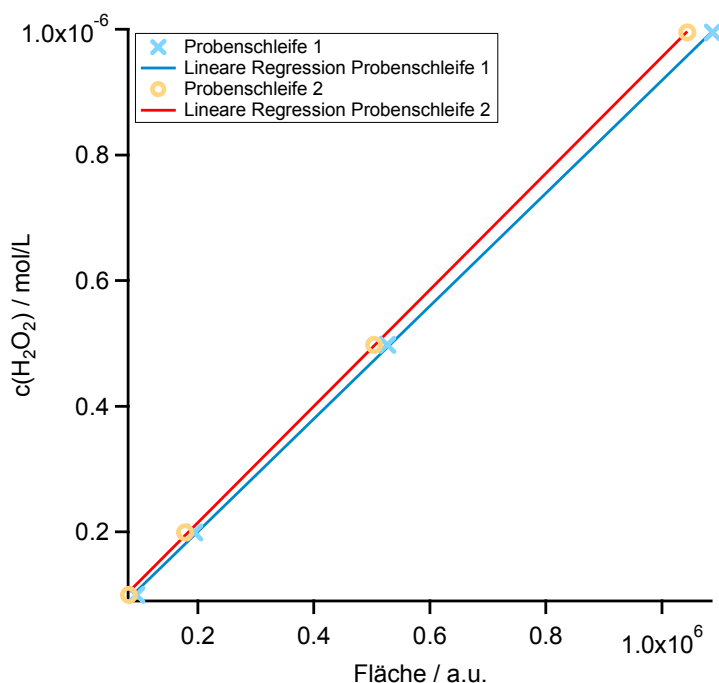


Abbildung 16: Beispiel einer linearen Regressionsgeraden für beide Probeschleifen.

Aus der Konzentration  $c$  wird unter Angabe des Probevolumens  $V$ , also dem Volumen der Probenschleife, die Stoffmenge von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ , berechnet (55). Mit der Stoffmenge und der Probenahmezeit  $t$  (ergibt sich aus  $V$  und dem Fluss der Sammellösung  $Q_{\text{SL}}$ , (56)) wird berechnet, wie viel Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro Minute ( $\chi$ ) erhalten wurde (57). Dieser Wert wird mit Hilfe des Volumens eines idealen Gases  $V_m$  und dem Luftfluss des Einlasssystems  $Q_L$  in Bezug gesetzt und so das Mischungsverhältnis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der gemessenen Luft erhalten (58). Der Faktor  $10^{-12}$  ermöglicht eine Angabe in ppt<sub>v</sub>.

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = m \cdot A + b \quad (54)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V \quad (55)$$

$$t = \frac{V}{Q_{\text{SL}}} \quad (56)$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{t} \quad (57)$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\chi(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_m}{Q_L} \cdot 10^{-12} \quad (58)$$

So kann für jeden Peak eines Chromatogramms ein entsprechendes Mischungsverhältnis berechnet werden. Auch hier wird, analog zu dem AL2021 und dem HYPHOP, mit Hilfe der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Permeationsquelle die Einlasseffizienz bestimmt und kann am Ende auf das Mischungsverhältnis angerechnet werden. Für die organischen Hydroperoxide, insbesondere MHP, sind keine Flüssigstandards verfügbar. Daher wird auch für diese Peaks die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Kalibrierung angewandt. Die erhaltenen Mischungsverhältnisse werden mit den entsprechenden Lösungseffizienzen (eine umfangreiche Auflistung findet sich in Lee et al., 2000) verrechnet.

Eine qualitative Auswertung, insbesondere die Zuordnung der Peaks, erfolgt mit einer PAA-Permeationsquelle. PAA wird aus der Reaktion von Essigsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten. Bei der verwendeten PAA-Lösung sind daher ebenfalls Rückstände von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sowie MHP als Nebenprodukt enthalten. Die Quelle wird analog zu der in 2.1.4 beschriebenen Methode eingesetzt und gemessen. Ein beispielhaftes Chromatogramm ist in Abbildung 17 gezeigt. Der erste Peak bei 2,3 min kann  $\text{H}_2\text{O}_2$ , der zweite bei 3,8 min MHP und der dritte bei 5,3 min PAA zugeordnet werden.

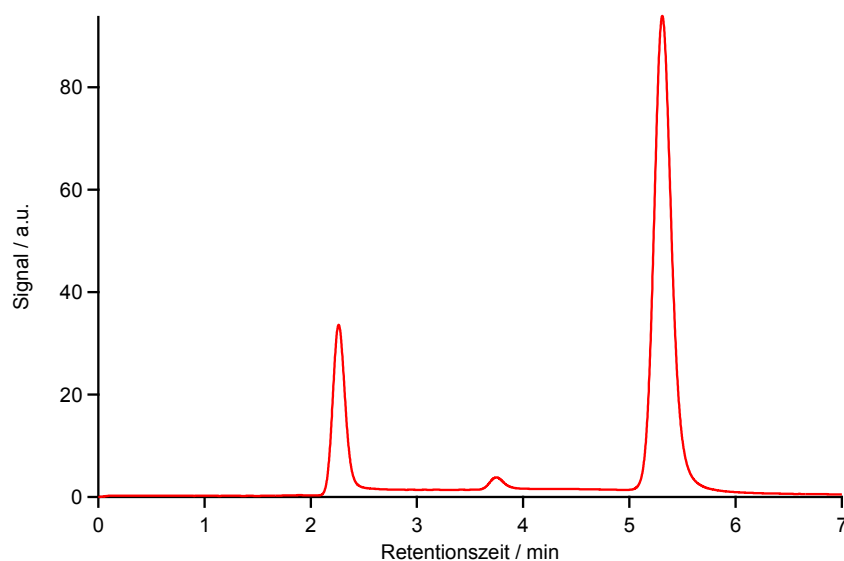


Abbildung 17: Beispiel einer Messung der PAA-Permeationsquelle.

Neben der Funktionsweise der Messinstrumente ist es außerdem erforderlich die Qualität der Messungen einzuordnen. Diese ist von Kampagne zu Kampagne verschieden. Neben äußeren Einflüssen (z. B. Seesalz, Luftfeuchtigkeit, Wellengang), spielen auch die Zusammensetzung der Lösungen, die Qualität der Chemikalien und der Aufbau der Probenahme (Bypass) eine große Rolle für die analytischen Güteziffern einer Messung. Im folgenden Kapitel werden die zur Beurteilung einer Messung benötigten Gerätespezifikationen offengelegt, sowie deren Berechnungswege aufgezeigt.

# 3

## Gerätespezifikation

### 3.1 AL2021

#### 3.1.1 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Die Nachweisgrenze ist derjenige Gehalt, der aus dem kleinsten von der Nullmessung signifikant unterscheidbaren Signal durch Einsetzen in die Analysenfunktion erhalten wird (DIN 32645:2008-11). Es kann demnach qualitativ entschieden werden, ob der Analyt in der Probe enthalten ist oder nicht. Die Berechnung der Nachweisgrenze wird als dreifache Verfahrensstandardabweichung erhalten.

Ein Analyt gilt darüber hinaus als bestimmbar, wenn sein Gehalt mit einer relativen Ergebnisunsicherheit ermittelt werden kann (DIN 32645:2008-11). Diese Bestimmungsgrenze wird mit einer relativen Ergebnisunsicherheit von 1/3 erhalten, wenn zur Berechnung der Bestimmungsgrenze der dreifache Wert der Nachweisgrenze ermittelt wird.

Während der AQABA-Kampagne wurde eine Nachweisgrenze von 13 ppt<sub>v</sub> für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 8 ppt<sub>v</sub> für organische Hydroperoxide berechnet. Die Werte entsprechen der dreifachen Standardabweichung  $\sigma$  der Nullmessungen. Für die Bestimmungsgrenzen ergeben sich für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 39 ppt<sub>v</sub> und für OrgHP 24 ppt<sub>v</sub>. Da bei dieser Methode nur 60% des MHPs aus der Luft in die flüssige Phase übergehen, ist der Faktor von 0,6 zu berücksichtigen. Damit liegt die Nachweisgrenze für MHP bei

13 ppt<sub>v</sub> und die Bestimmungsgrenze bei 39 ppt<sub>v</sub>. Alle während AQABA durchgeführten Nullmessungen sind in Abbildung 18 gezeigt.

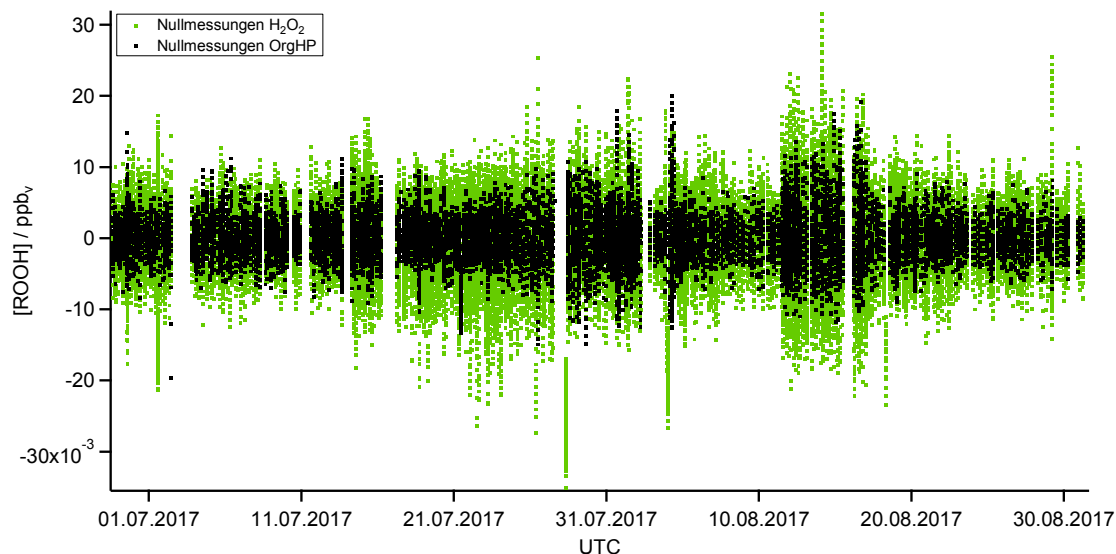


Abbildung 18: Nullmessungen des AL2021 während der AQABA-Kampagne.

Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liegen 98,54% der Werte innerhalb des Bereichs Mittelwert  $\mu \pm 3\sigma$  und für die organischen Hydroperoxide sind es 98,44%. Ein entsprechendes Histogramm über die AQABA-Kampagne ist in Abbildung 19 gezeigt.

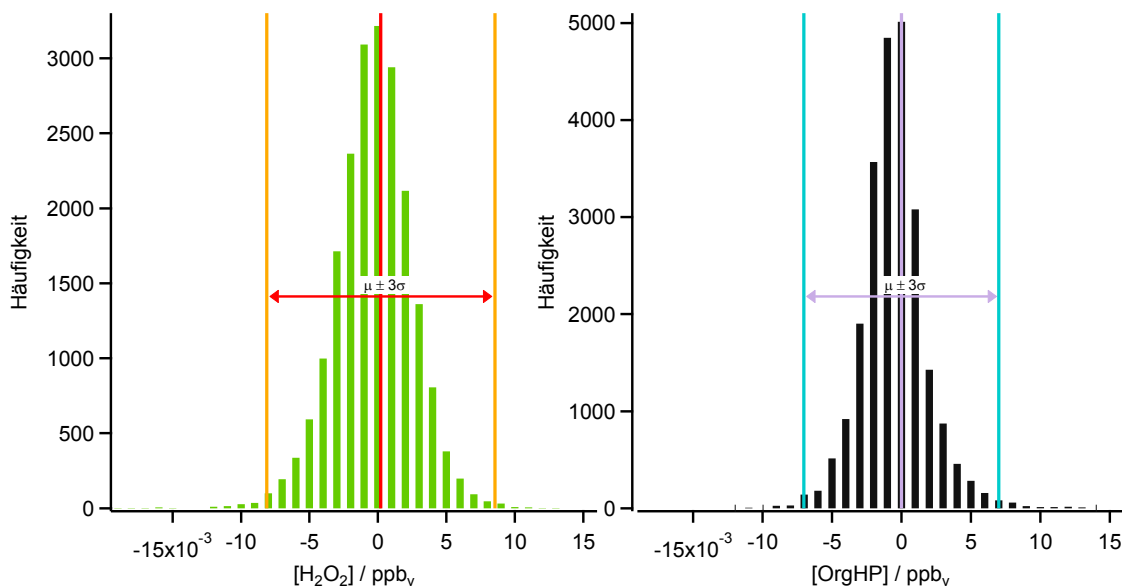


Abbildung 19: Häufigkeitsverteilung der Werte für die Nullmessungen während der AQABA-Kampagne.

Die Begriffsdefinitionen setzen einen linearen Zusammenhang zwischen der Messgröße und dem Gehalt des Analyten, sowie eine Normalverteilung der

Messwerte voraus. Die Histogramme zeigen, dass diese Voraussetzung erfüllt ist und die Nullmessungen eine Gauß-ähnliche Kurve ergeben.

### 3.1.2 Präzision

Die Präzision gibt die Streubreite der erhaltenen Werte an. Sie wird angegeben als einfache Standardabweichung der Standardmessung. Diese wird aus der Flüssigkalibrierung erhalten, für  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem vierten Punkt und für die organischen Hydroperoxide aus dem ersten Punkt (vgl. Abbildung 9). Dabei ergibt sich für die AQABA-Kampagne eine Präzision von 1,20% bei durchschnittlich 4,36 ppb<sub>v</sub> für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 1,70% bei durchschnittlich 4,48 ppb<sub>v</sub> für die organischen Hydroperoxide (Abbildung 20).

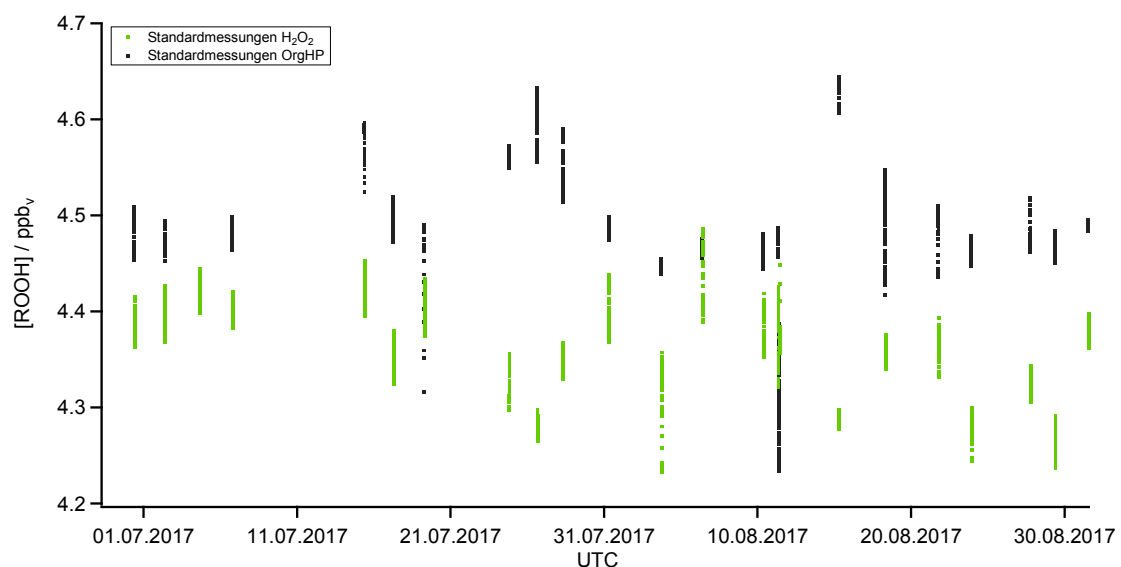


Abbildung 20 Standardmessungen des AL2021 während der AQABA-Kampagne.

### 3.1.3 Interferenzen und Korrekturen

Das AL2021 zeigt sowohl eine Ozon-, als auch eine NO-Interferenz (Aero-Laser, 2005; Stickler, 2006). Die Ozoninterferenz wird während Messkampagnen ermittelt, indem Nullluft mit Ozon eines bekannten Mischungsverhältnisses aus einem Ozongenerator (Thermo Environmental Instruments Inc., Modell 49C) gemischt und diese Luft dann mit dem AL2021 gemessen wird. Die erhaltenen Werte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ozon werden auf ein Zeitintervall gemittelt, die entsprechende Interferenz berechnet und von dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  Mischungsverhältnis abgezogen. Ein Beispiel der Messung ist in Abbildung 21 gezeigt. Bei der AQABA-Kampagne lag der Wert bei  $36 \text{ ppt}_v \pm 1 \text{ ppt}_v \text{ H}_2\text{O}_2/100 \text{ ppb}_v \text{ O}_3$ . Im Durchschnitt ergibt sich damit eine  $\text{O}_3$ -

Interferenz von 16 ppt<sub>v</sub> für die Kampagne. Der Maximalwert von O<sub>3</sub> liegt bei 175 ppb<sub>v</sub>, die Interferenz beträgt demnach maximal 63 ppt<sub>v</sub>. Der Hersteller gibt mit 30 ppt<sub>v</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub> eine etwas niedrigere Interferenz an (Aero-Laser, 2005).

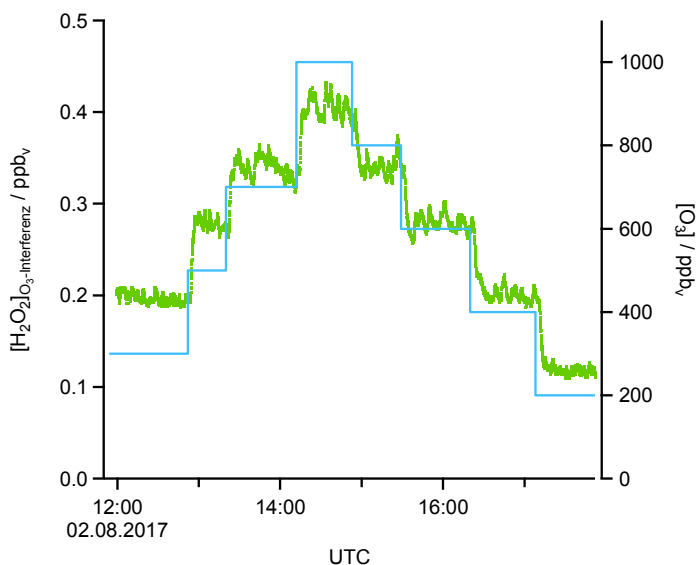


Abbildung 21: Beispiel einer Messung der Ozoninterferenz.

Die NO-Interferenz wird vom Hersteller mit 12 ppt<sub>v</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/100 ppb<sub>v</sub> NO angegeben. Während AQABA wurden teilweise direkte Schiffs-Abgase gemessen und daher sehr hohe NO-Mischungsverhältnisse (>400 ppb<sub>v</sub>) erreicht. Die Interferenz wurde nach Herstellerangaben berechnet und belief sich im Mittel auf 2 ppt<sub>v</sub>, erreichte allerdings stellenweise maximale Werte von 48 ppt<sub>v</sub>.

### 3.1.4 Totale Messunsicherheit

Die totale Messunsicherheit (TMU) ergibt sich aus der Präzision P, dem Fehler des Standards  $\delta S$ , dem Fehler der Einlasseffizienz  $\delta EE$  und dem Fehler der Ozoninterferenz  $\delta OI$  (59).

$$[H_2O_2]_{TMU} = \sqrt{(P)^2 + (\delta S)^2 + (\delta EE)^2 + (\delta OI)^2} \quad (59)$$

Dabei wird für den Fehler des Standards die Angabe des Herstellers von 3% verwendet. Während AQABA liegt der Fehler der Ozoninterferenz bei 1,3 ppt<sub>v</sub>/100 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub>. Mit durchschnittlich 45 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub> ergibt sich ein Fehler von 0,6 ppt<sub>v</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Einlasseffizienzen konnte wegen Problemen mit der Permeationsquelle nicht bestimmt werden. Während AQABA wurden auf Grund der Begebenheiten die größten Verluste in der Leitung durch Kondenswasser und Seesalz erwartet. In der Mitte der Kampagne wurde die Einlassleitung komplett

erneuert, wobei dies keine Auswirkung auf die gemessenen Mischungsverhältnisse hatte. Daher wird hier davon ausgegangen, dass keine signifikanten Verluste in der Leitung auftraten. Diese Annahme ist fehlerbehaftet und wird mit 20% in die totale Messunsicherheit eingerechnet. Damit ergibt sich bei einem typischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von 100 ppt<sub>v</sub> ein Fehler von 20 ppt<sub>v</sub>. Frühere Arbeiten mit den gleichen Messinstrumenten zeigten Werte von 32 ppt<sub>v</sub> und 36 ppt<sub>v</sub> (Klippel et al., 2011). In diesen Studien wurde die Ozon-Interferenz jedoch nicht vor Ort bestimmt, sondern auf die Angabe des Herstellers (Aero-Laser, 2005) sowie Stickler, 2006 zurückgegriffen und ein maximaler Fehler von 25% angenommen. Stickler, 2006 erhielt mit Laboruntersuchungen zur Ozon-Interferenz und einem Fehler der Einlasseffizienz von 4% einen Wert von 11 ppt<sub>v</sub>/100 ppt<sub>v</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Für OrgHP wird für die Berechnung der totalen Messunsicherheit neben der Präzision auch die Lösungseffizienz mit verwendet, da die typischen organischen Hydroperoxide Lösungseffizienzen von 60% für MHP bis 100% für HMHP aufweisen (60). Der Fehler wird daher hier mit 40% angenommen.

$$[\text{OrgHP}]_{\text{TMU}} = \sqrt{(P)^2 + (LE)^2} \quad (60)$$

Damit wird für typische Mischungsverhältnisse von 100 ppt<sub>v</sub> ein Wert von 40 ppt<sub>v</sub> erhalten. Dieser Wert passt zu den von vorherigen Benutzern der Messinstrumente berechneten Werte von 37 ppt<sub>v</sub> und 46 ppt<sub>v</sub> während der HOOVER1 und HOOVER2 Messkampagnen (Klippel et al., 2011).

Eine Auflistung der erhaltenen Werte in dieser Arbeit, sowie früherer Benutzer ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Literaturvergleich zur Gerätespezifikation des AL2021.

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OrgHP	Literaturverweis
Nachweisgrenze/ ppt <sub>v</sub>	13	8	Diese Arbeit
	14 38 74	31 72 94	Axinte, 2016
	26	26	Klippel et al., 2011
	29	<29	Stickler, 2006
Präzision	1,20% @ 4,36 ppb <sub>v</sub>	1,70% @ 4,48 ppb <sub>v</sub>	Diese Arbeit
	3,05% 3,73 ppb <sub>v</sub> 1,74% 4,25 ppb <sub>v</sub> 9,90% 3,78 ppb <sub>v</sub>	6,10% 69,4 ppt <sub>v</sub> 3,48% 479 ppt <sub>v</sub> 19,8% 84,6 ppt <sub>v</sub>	Axinte, 2016
	5,3% @ 0,39 ppb <sub>v</sub>	5,3% @ 0,39 ppb <sub>v</sub>	Klippel et al., 2011
	9,7% @ 0,3 ppb <sub>v</sub>	<9,7% @ 0,3 ppb <sub>v</sub>	Stickler, 2006
Ozoninterferenz/ ppt <sub>v</sub> /100 ppb <sub>v</sub> O <sub>3</sub>	36	-	Diese Arbeit
	173	-	Axinte, 2016
	-	-	Klippel et al., 2011
	58	-	Stickler, 2006
Verluste am Einlass/ Lösungseffizienz	nicht signifikant	≥60%	Diese Arbeit
	nicht signifikant 0–39,9%	≥60%	Axinte, 2016
	4%	60% ± 20%	Klippel et al., 2011
	4%	60%, 80%	Stickler, 2006
Totale Messunsicherheit	20%	40%	Diese Arbeit
	24,4% 15,6% 18,4%	50,9% 50,6% 54,2%	Axinte, 2016
	12,3%	20,6%	Klippel et al., 2011
	11,1%	22,9%	Stickler, 2006

### 3.1.5 Zeitauflösung

Die Zeitauflösung beschreibt, wie lange das Messinstrument braucht, um auf große Sprünge in den Mischungsverhältnissen zu reagieren. Diese Werte werden an Hand der Nullmessungen und Kalibrierungen ermittelt. Dabei wird die Zeit erfasst, die zwischen 10% und 90% des Ansteigens oder Absinkens vergeht. Auf Grund der Vielzahl von Null- und Kalibrierungs-Messungen während AQABA wurden einige Abschnitte zufällig ausgewählt und die Zeitauflösung bestimmt. Die gemittelten Werte sind in Tabelle 2 gezeigt. So werden Werte von 2–5 Minuten erhalten. Das AL2021 liefert alle 3 Sekunden einen Wert, die Analyse erfolgt auf Grund der Zeitauflösung jedoch für 5-Minuten-Mittel.

Tabelle 2: Gemittelte Werte der Zeitauflösung für das AL2021 während Ansteigen (auf) und Absinken (ab) der Signale bei Kalibrierungen und Nullmessungen.

Modus	Kalibrierung				Null			
Kanal	A		B		A		B	
Trend	auf	ab	auf	ab	auf	ab	auf	ab
Ø/s	186	144	260	153	142	141	147	140

## 3.2 HYPHOP

### 3.2.1 Detektionslimit und Präzision

Für die OMO-Kampagne wurde jeder Flug einzeln betrachtet, da für jeden Flug das HYPHOP neu eingeschaltet und kalibriert werden musste. Die Berechnung erfolgte dabei analog zum AL2021 (Hottmann, 2016). Die für die Flüge ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 3 gezeigt. Dabei wurden für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Werte von 8–53 ppt<sub>v</sub> erhalten. Die Detektionslimits für OrgHP wurden am Beispiel MHP mit einer Lösungseffizienz von 60% berechnet und liegen im Bereich 9–52 ppt<sub>v</sub>. Auf Grund der geringen Anzahl an Nullmessungen pro Flug und auch insgesamt über die Kampagne verteilt, wurde auf die Aufstellung eines Histogramms verzichtet.

Auch die Präzision wurde analog zum AL2021 über die Standardmessungen bestimmt (Hottmann, 2016). Die für die Kalibrierungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 gezeigt. Für OMO ergibt sich damit ein Mittel von  $24 \text{ ppt}_v \pm 11 \text{ ppt}_v$  für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $24 \text{ ppt}_v \pm 10 \text{ ppt}_v$  für MHP.

Tabelle 3: Berechnete Nachweisgrenzen (NWG) für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP während OMO (Hottmann, 2016).

Datum	NWG <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> /ppt <sub>v</sub>	NWG <sub>MHP</sub> /ppt <sub>v</sub>	Präzision <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	Präzision <sub>MHP</sub>
21.07.2015	11	12	1,3% @ 5,9 ppb <sub>v</sub>	2,1% @ 6,0 ppb <sub>v</sub>
25.07.2015	13	10	0,7% @ 6,0 ppb <sub>v</sub>	0,4% @ 6,1 ppb <sub>v</sub>
28.07.2015	8	9	0,2% @ 5,9 ppb <sub>v</sub>	0,3% @ 6,1 ppb <sub>v</sub>
01.08.2015	17	21	0,6% @ 5,7 ppb <sub>v</sub>	0,4% @ 6,1 ppb <sub>v</sub>
06.08.2015	24	25	0,3% @ 5,1 ppb <sub>v</sub>	0,4% @ 5,4 ppb <sub>v</sub>
08.08.2015	21	22	0,7% @ 4,3 ppb <sub>v</sub>	0,6% @ 4,5 ppb <sub>v</sub>
09.08.2015	53	52	0,2% @ 5,2 ppb <sub>v</sub>	0,3% @ 5,0 ppb <sub>v</sub>
10.08.2015	28	33	0,2% @ 5,9 ppb <sub>v</sub>	0,3% @ 5,6 ppb <sub>v</sub>
13.08.2015	40	52	0,2% @ 5,5 ppb <sub>v</sub>	0,3% @ 5,8 ppb <sub>v</sub>
15.08.2015	12	16	0,4% @ 5,4 ppb <sub>v</sub>	0,6% @ 5,6 ppb <sub>v</sub>
18.08.2015	16	17	0,5% @ 5,1 ppb <sub>v</sub>	0,3% @ 5,4 ppb <sub>v</sub>
23.08.2015	26	24	0,6% @ 7,5 ppb <sub>v</sub>	0,7% @ 7,3 ppb <sub>v</sub>
25.08.2015	28	31	0,5% @ 5,5 ppb <sub>v</sub>	0,5% @ 5,5 ppb <sub>v</sub>
27.08.2015	24	25	0,4% @ 5,4 ppb <sub>v</sub>	0,4% @ 5,7 ppb <sub>v</sub>

### 3.2.2 Interferenzen und Korrekturen

Da das HYPHOP im Prinzip dem AL2021 gleicht, sind auch hier sowohl eine  $\text{O}_3$ -, als auch eine NO-Interferenz zu erwarten. Während der Vorbereitungen auf die OMO-Kampagne fanden Testflüge in der Stratosphäre statt. Dort sind sehr hohe Ozonkonzentrationen zu finden, während durch die geringe Luftfeuchtigkeit kaum

bis keine Hydroperoxide vorhanden sind. Daher wurden die unter realen Flugbedingungen erhaltenen Daten für  $[O_3]$  und  $[H_2O_2]$  gegeneinander aufgetragen und anhand der Steigung die Ozoninterferenz bestimmt (Abbildung 22, Hottmann, 2016). Dabei wurde ein Wert von  $52 \text{ ppt}_v \pm 10 \text{ ppt}_v / 100 \text{ ppb}_v O_3$  erhalten. Die erhaltenen Messdaten wurden mit diesem Wert korrigiert. Auf eine Korrektur der NO-Interferenz wurde verzichtet, da die NO-Konzentrationen mit durchschnittlich  $0,13 \text{ ppb}_v$  sehr gering waren. Maximale Werte wurden für Starts und Landungen erhalten und lagen für 1-Minute-Mittel bei maximal  $3,28 \text{ ppb}_v$ . Eine Interferenz würde damit maximale Werte von  $0,39 \text{ ppt}_v H_2O_2$  ergeben.

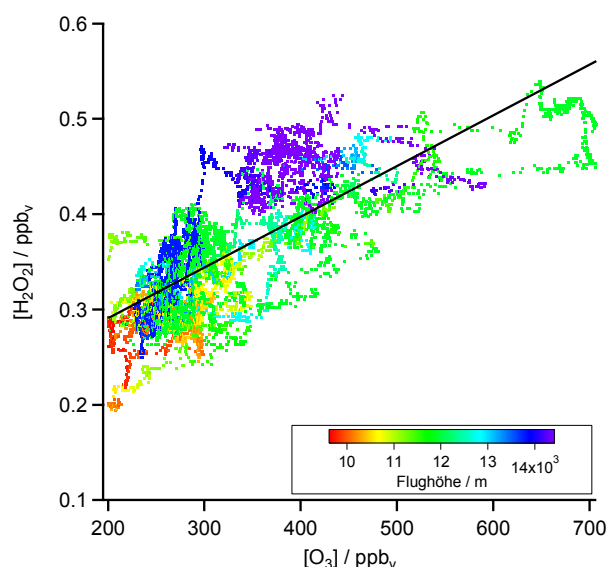


Abbildung 22: Ozoninterferenz-Bestimmung während der OMO Kampagne (Hottmann, 2016).

### 3.2.3 Totale Messunsicherheit

Die Berechnung der totalen Messunsicherheit erfolgt mit Hilfe der bereits genannten Einzelfehler (59). Dazu gehören der Fehler der Einlasseffizienz, der Fehler der Ozoninterferenz, sowie der Fehler des Standards und die Präzision. Für den Fehler des Standards wird der vom Hersteller angegebene Fehler von 3% verwendet. Die Einlasseffizienz wurde während der Kampagne bestimmt und lag bei  $62,7\% \pm 0,8\%$  (Hottmann, 2016). Für die Ozoninterferenz wurde ein Fehler von  $10 \text{ ppt}_v H_2O_2 / 100 \text{ ppb}_v O_3$  bestimmt (Hottmann, 2016). Damit ergibt sich für das mittlere  $O_3$ -Mischungsverhältnis von  $56 \text{ ppb}_v$  während OMO ein Wert von  $5,6 \text{ ppt}_v$ . Insgesamt beläuft sich die totale Messunsicherheit von  $H_2O_2$  damit auf  $6 \text{ ppt}_v$  bei einem typischen Mischungsverhältnis von  $100 \text{ ppt}_v$ . Für MHP wurde eine totale Messunsicherheit von 40% erhalten.

### 3.2.4 Zeitauflösung

Die Zeitauflösung wurde analog zum AL2021 bestimmt (Hottmann, 2016). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Auf Grund der langen Reaktionszeit des Messinstruments von 2–5 Minuten werden für die Auswertung die erhaltenen Daten auf 5-Minuten-Intervalle gemittelt, obwohl eine höhere Auflösung von einer Sekunde verfügbar wäre.

Tabelle 4: Gemittelte Werte der Zeitauflösung für das HYPHOP während Anstieg und Absinken der Signale bei Kalibrierungen und Nullmessungen (Hottmann, 2016).

Modus	Kalibrierung				Null			
Kanal	A		B		A		B	
Trend	Anstieg	Absinken	Anstieg	Absinken	Absinken	Anstieg	Absinken	Anstieg
Ø/s	219	124	304	126	117	126	118	133
σ/s	38,4	11,6	21	11,8	24,4	42,9	31,5	43,5
%	17,5	9,4	6,9	9,4	20,8	34,0	26,8	32,8

### 3.3 HPLC

Die Nachweisgrenze für die HPLC ist sehr stark von der Peakform und -breite, sowie der Basislinie abhängig. Die Berechnung erfolgt als dreifache Standardabweichung der Nullmessung, hier der Basislinie (Abbildung 23). Peaks mit einer Höhe von mindestens dem Mittelwert  $\mu$  der Basislinie plus der dreifachen Standardabweichung  $\sigma$  werden quantitativ ausgewertet. Hafermann, 2016 bestimmte unter Laborbedingungen Nachweisgrenzen von 16 ppt<sub>v</sub> für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 19 ppt<sub>v</sub> für MHP und 17 ppt<sub>v</sub> für PAA. Darüber hinaus wurden totale Messunsicherheiten von 6,78% für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 9,00% für MHP und 7,35% für PAA berechnet. Im Verlaufe der AQABA-Kampagne musste festgestellt werden, dass eine quantitative Auswertung der Chromatogramme nicht möglich ist, da Probleme bei der Verwendung der HPLC aufgetreten sind, vermutlich durch Druckschwankungen in den Pumpen. Die Basislinie der Chromatogramme zeigte eine starke Abhängigkeit von der Bewegung des Schiffs auf den Wellen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 24 gezeigt. Es sind zwar zwei Peaks zu erkennen, jedoch ist durch die extrem

schwankende Basislinie, sowie der un stetigen Form der Peaks kaum eine sinnvolle Integration möglich. Dies gilt vor allem für die organischen Hydroperoxide, für die die HPLC-Messungen besondere Bedeutung hat, da mit der HPLC Einzelbestimmungen möglich wären. Die Daten der HPLC wurden daher nur, soweit möglich, qualitativ ausgewertet, um die Zusammensetzung der organischen Hydroperoxide in den verschiedenen Regionen zu analysieren.

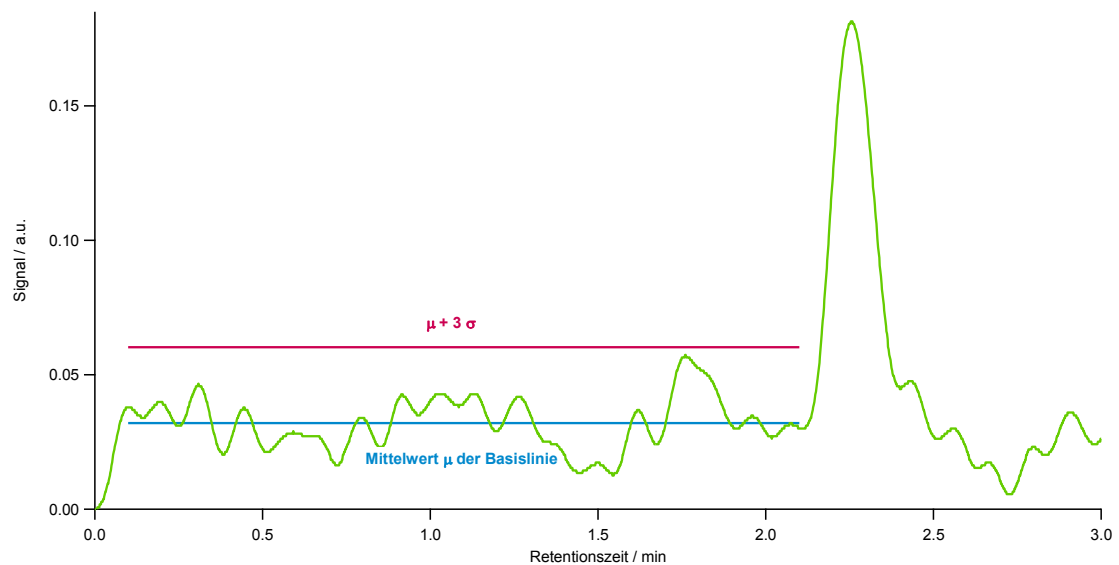


Abbildung 23: Beispiel der Bestimmung der Nachweisgrenze für die HPLC.

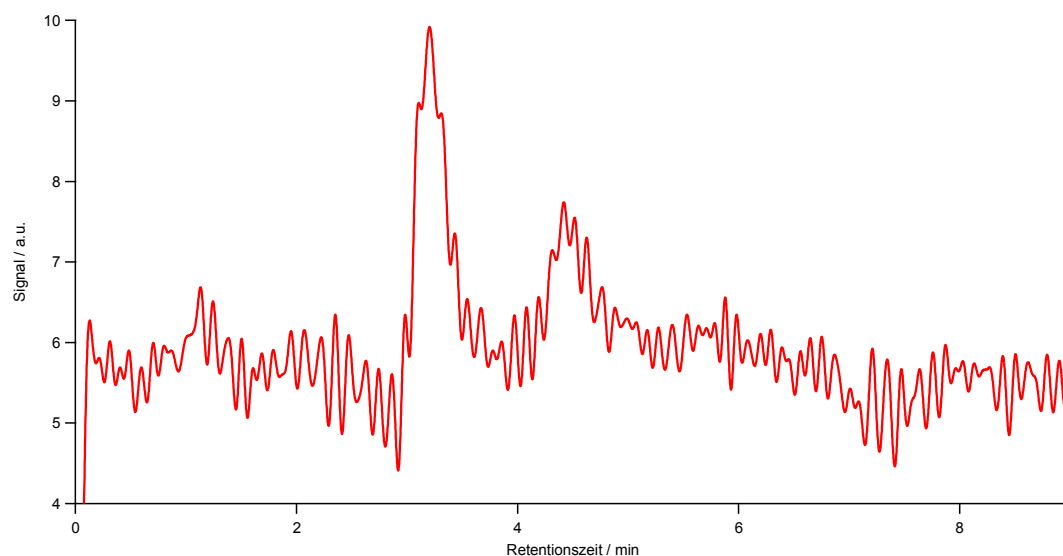


Abbildung 24: Beispiel eines Chromatogramms während AQABA.

Nachdem alle verwendeten Messgeräte mit Spezifikationen und Messmethoden eingeführt und erklärt wurden, werden in den folgenden Kapiteln die damit erhaltenen Ergebnisse während der Messkampagnen präsentiert.



# 4

## OMO-Messkampagne

Die Daten für diese Arbeit wurden während zwei Messkampagnen gesammelt. Die erste, OMO, fand 2015 statt. Die Ergebnisse dieser Kampagne werden in diesem Kapitel vorgestellt. Die zweite, AQABA, fand 2017 statt und wird in Kapitel 5 behandelt. Während OMO wurden Messungen in dem Messflugzeug HALO über dem Mittelmeer und der Arabischen Halbinsel durchgeführt. Insgesamt wurden während 14 Flügen ROOH Messdaten für 87 Stunden, davon 65 Stunden in der oberen Troposphäre, erhalten. Hier wurde das HYPHOP Instrument verwendet. Das AL2021 (im Folgenden AL) und die HPLC wurden während AQABA eingesetzt. Bei dieser Kampagne wurde in einem Container auf dem Schiff *Kommandor Iona* gemessen, während dieses von Frankreich über Malta und das Rote Meer um die Arabische Halbinsel herum nach Kuwait und zurück nach Frankreich fuhr. Die gesamte Fahrt dauerte über zwei Monate. Messdaten wurden für 1302 Stunden erhalten. Die Routen beider Forschungsexpeditionen sind in Abbildung 25 gezeigt.

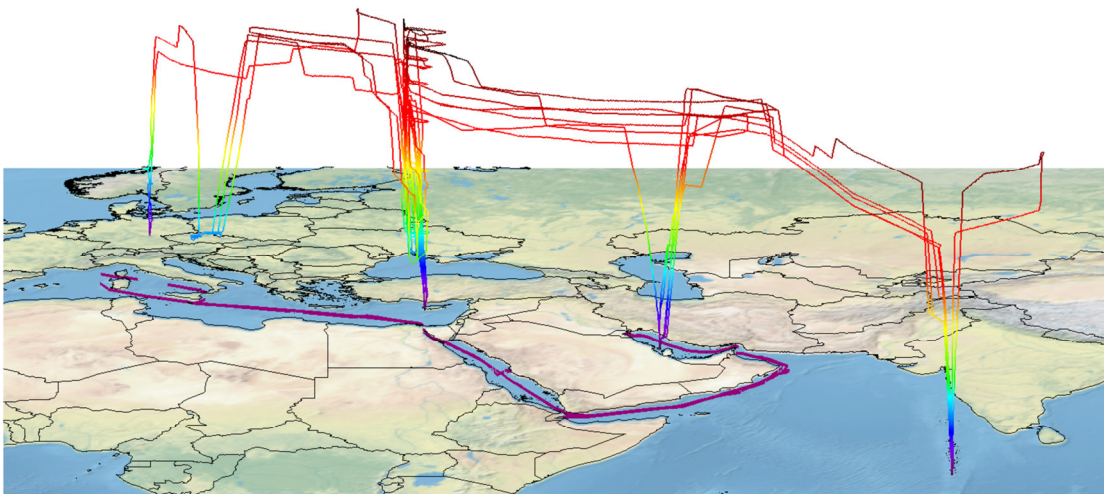


Abbildung 25: Übersicht der beiden Messkampagnen. Die Flugrouten der OMO Kampagne sind mit der Höhe als Farbkodierung gekennzeichnet. Die Fahrtstrecke, die während AQABA mit dem Schiff gefahren wurde, ist mit der lila Linie markiert.

## 4.1 Ziele und Aufbau

OMO steht für „*Oxidation Mechanism Observation*“. Die Kampagne fand von Juni–August 2015 statt. Dabei sollte sowohl die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre, als auch die Verteilung der natürlichen und anthropogenen Spurenstoffe in der oberen Troposphäre untersucht werden. Der Fokus lag auf Oxidationsprozessen und Luftverschmutzungen in Bereichen, die vom asiatischen Sommermonsun beeinflusst sind. Dafür wurden mit dem HALO (*High Altitude and Long range*) Forschungsflugzeug die in Abbildung 26 gezeigten Routen geflogen.

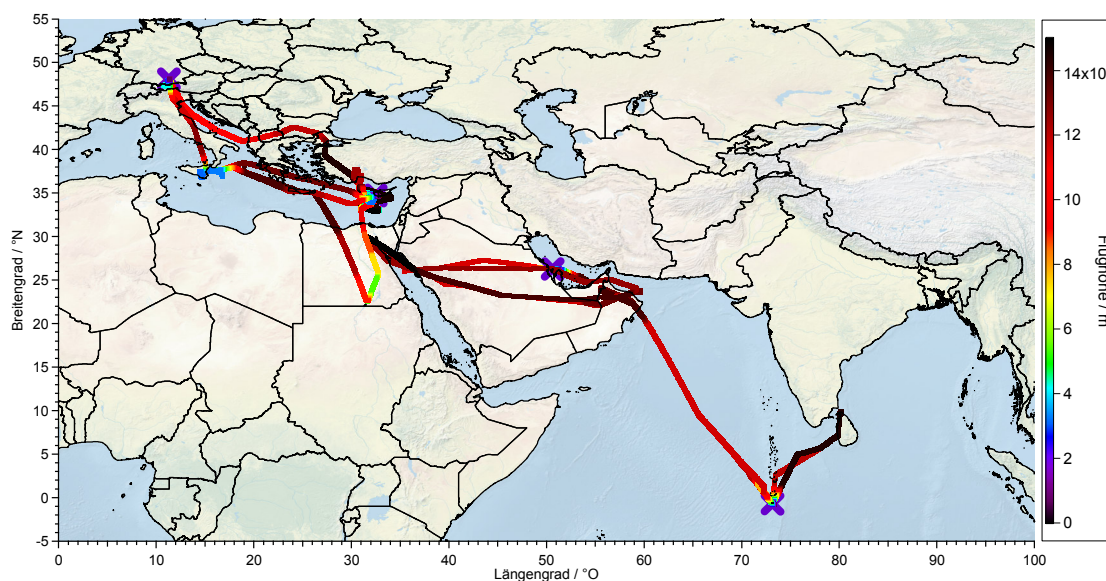


Abbildung 26: Flugrouten während OMO. Die Linien zeigen die geflogenen Strecken und die Kreuze die Flughäfen.

Die angeflogenen Flughäfen während OMO waren Oberpfaffenhofen in Deutschland, Paphos auf Zypern, Bahrain, und Gan auf den Malediven (lila Kreuz-Markierungen in Abbildung 26). Die überflogenen Bereiche erstrecken sich von  $48,18^{\circ}\text{N} - 0,84^{\circ}\text{S}$ ,  $10,73^{\circ}\text{O} - 80,23^{\circ}\text{O}$  und erreichen Höhen von  $>15\text{ km}$ . Der Fokus lag auf Messungen in der oberen Troposphäre über dem östlichen Mittelmeer, der arabischen Halbinsel, so wie dem nördlichen Indischen Ozean.

Das HYPHOP wurde gemeinsam mit dem IR-Absorptionspektrometer TRISTAR (*Tracer In Situ TDLAS for Atmospheric Research*) in einem 19“-Rack in HALO eingebaut (Foto in Abbildung 27 rechts). Oben zu sehen ist das Metallgehäuse des TRISTARs. Untendrunter sind zwei Einschübe zu erkennen. Der obere Einschub ist der Stromverteilerkasten (IPDB, *integrated power distribution box*) mit der

TRISTAR Laser-Steuereinheit. Darunter befindet sich das HYPHOP (unterer Einschub). Am Boden des Racks ist eine Metallbox zur Lagerung der Lösungen für den HYPHOP-Betrieb angebracht. Die Luftproben wurden durch eine Öffnung in der Flugzeugdecke mit Hilfe eines vorwärts gerichteten Spurengaseinlasses (TGI, *trace gas inlet*) genommen. Dieser war als Bypass, der aus einem ½“ PFA (Perfluoralkoxy-Polymere)-Schlauch bestand, aufgebaut. Ein Foto der Außenansicht von zwei solcher TGIs ist in Abbildung 27 links gezeigt. Von diesem Bypass wurde durch einen ¼“ PFA-Schlauch mit einer Flussrate von 2 slpm (Standardliter pro Minute) die Luft in das HYPHOP geleitet und dort gemessen.



Abbildung 27: Fotos von Rack und TGIs in HALO. Zwei der hinteren TGIs auf der Außenseite von HALO (rote Umrandung) sind in der linken Abbildung zu sehen. Das TRIHOP-Rack ist auf der rechten Seite zu sehen.

Für die Analyse der während OMO erhaltenen Messdaten wurden einige wissenschaftliche Hilfsmittel verwendet. Zunächst wurden Trajektorien berechnet, die die Herkunft der Luftmassen zeigen. Darüber hinaus wurden Methan-Schwellwerte bestimmt, um die Luftmassen in drei Gebiete zu untergliedern. Darüber hinaus wurden Modell-Berechnungen zu den gemessenen Spurengasen durchgeführt. Speziell für die Hydroperoxide wurden zudem Berechnungen mit Annäherungen des Modells des photostationären Gleichgewichts angestellt. Diese Hilfsmittel werden in den folgenden Kapiteln genauer erläutert.

## 4.2 Berechnungen über das photostationäre Gleichgewicht

Mit Hilfe der Berechnungen über das photostationäre Gleichgewicht (PSS, *photostationary state*) und deren Vergleich zu den Messdaten kann überprüft werden, ob sich Luftmassen im PSS befinden oder nicht. Die Näherungen, die zur Berechnung notwendig sind, sowie die Berechnungswege selbst, sind in diesem Kapitel gezeigt. Die Formeln für die Reaktionskonstanten wurden entsprechend der Empfehlungen der *IUPAC Task Group* (<http://iupac.pole-ether.fr/index.html>) gewählt und sind in 7.6 gezeigt. Die Messgeräte der verwendeten Fremddaten, sowie Angaben zur Datenqualität sind in 7.5.1 aufgelistet.

Allgemein lässt sich die zeitliche Änderung  $d/dt$  des Mischungsverhältnisses eines Moleküls  $[X]$  (im Folgenden in eckigen Klammern) mit Hilfe der Produktions- und Verlustraten,  $P(X)$  und  $L(X)$ , der trockenen und nassen Deposition, sowie dem Transport bestimmen (61).

$$\frac{d[X]}{dt} = P(X) - L(X) - \text{Deposition} \pm \text{Transport} \quad (61)$$

Im PSS ist die zeitliche Änderung  $d[X]/dt$  gleich Null. Unter der Annahme, dass in der oberen Troposphäre auf Grund von niedriger Luftfeuchtigkeit und Partikeldichte nahezu keine Deposition stattfindet, kann dieser Term gleich Null gesetzt werden. Für die Annäherung wurde der Transport zunächst vernachlässigt. Demnach ist die Basis der Berechnung, dass die Terme für die Produktion und den Verlust gleich groß sind.

In der freien Troposphäre entstehen  $H_2O_2$  und MHP aus der Selbstreaktion von  $HO_2$  und der Reaktion von  $CH_3O_2$  mit  $HO_2$ . Die Senken stellen hauptsächlich die Reaktion mit  $OH$  und die Photolyse dar (vgl. Absatz 1.2). Die Produktions- und Verlustraten sind dementsprechend durch die Gleichungen (62) und (63) gegeben. Aus (62) wurde mit den für OMO gemessenen Mischungsverhältnissen für  $HO_x$  und der Photolyserate  $j(H_2O_2)$  ein Mischungsverhältnis für  $H_2O_2$  im PSS berechnet.

$$\left. \begin{aligned} P(H_2O_2) &= k_{HO_2+HO_2} \cdot [HO_2]^2 \\ L(H_2O_2) &= (k_{H_2O_2+OH} \cdot [OH] + j(H_2O_2)) \cdot [H_2O_2] \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{PSS}} [H_2O_2] = \frac{k_{HO_2+HO_2} \cdot [HO_2]^2}{k_{H_2O_2+OH} \cdot [OH] + j(H_2O_2)} \quad (62)$$

$$\left. \begin{aligned} P(\text{MHP}) &= k_{CH_3O_2+HO_2} \cdot [CH_3O_2] \cdot [HO_2] \\ L(\text{MHP}) &= (k_{\text{MHP}+OH} \cdot [OH] + j(\text{MHP})) \cdot [\text{MHP}] \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{PSS}} [\text{MHP}] = \frac{k_{CH_3O_2+HO_2} \cdot [CH_3O_2] \cdot [HO_2]}{k_{\text{MHP}+OH} \cdot [OH] + j(\text{MHP})} \quad (63)$$

Die Ratenkonstante  $k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2}$  ist abhängig von der Luftfeuchtigkeit  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Da diese in der oberen Troposphäre sehr gering ist, wird diese Abhängigkeit vernachlässigt. Darüber hinaus ist die Konstante abhängig vom Druck, also von der Anwesenheit von Stoßpartnern, vorwiegend  $\text{N}_2$  (die Abhängigkeit gilt ebenfalls für  $k_{\text{CO}+\text{OH}}$ , s. u.).  $[\text{N}_2]$  wird mit Hilfe von (64) bestimmt (Seinfeld and Pandis, 2006). Alle Ratenkonstanten sind darüber hinaus abhängig von der Temperatur (ausgenommen  $k_{\text{CO}+\text{OH}}$ ). Für die Berechnung werden die während OMO durchschnittlichen ermittelten Werte für Temperatur (259,18 K), Höhe (10.992,8 m) und die durchschnittliche Skalenhöhe von 7.400 m verwendet. Das Verhältnis von  $[\text{MHP}]$  zu  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  wird dann mit Hilfe von Gleichung (65) berechnet.

$$[\text{N}_2] = \frac{N_A \cdot p_0}{R \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{\text{Höhe}}{\text{Skalenhöhe}}\right) \cdot 78,1\% \quad (64)$$

$$\frac{[\text{MHP}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2] \cdot k_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + j(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{HO}_2]^2 \cdot k_{\text{MHP}+\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + j(\text{MHP})} \quad (65)$$

Der Quotient  $[\text{CH}_3\text{O}_2]/[\text{HO}_2]$  kann aus den Verhältnissen der Produktions- und Verlustraten von  $\text{HO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , analog zu (62)–(63), berechnet werden. Die dominierenden Verlustprozesse von  $\text{HO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}_2$  sind die Reaktion mit  $\text{NO}$ , sowie die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{MHP}$  (66)–(67). Da in der oberen Troposphäre die Bildung von Peroxynitraten auf Grund von niedrigen  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnissen sehr gering ist, kann diese vernachlässigt werden.

$$L(\text{HO}_2) = k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2] + k_{\text{HO}_2+\text{NO}} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] + k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{HO}_2]^2 \quad (66)$$

$$L(\text{CH}_3\text{O}_2) = k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{HO}_2] + k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} \cdot [\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot [\text{NO}] \quad (67)$$

Der erste Term beider Gleichungen ist identisch. In den übrigen Termen sind die Ratenkonstanten maßgebend (68)–(70).

$$k_{\text{HO}_2+\text{NO}} = 3,45 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\frac{270}{T} = 9,78 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle} \cdot \text{s}} \quad (68)$$

$$k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\frac{360}{T} = 9,22 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle} \cdot \text{s}} \quad (69)$$

$$k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} = 2,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\frac{600}{T} + 1,9 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{N}_2] \cdot \exp\frac{980}{T} = 2,64 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle} \cdot \text{s}} \quad (70)$$

Das Ergebnis zeigt, dass die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO (68), als auch CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> mit NO (69) fast viermal schneller verlaufen als die HO<sub>2</sub>-Selbstreaktion (70). Das gemessene [NO] ist eine Größenordnung größer als [HO<sub>2</sub>], wodurch die Reaktion mit NO zum dominierenden Prozess für sowohl HO<sub>2</sub>, als auch CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> wird. Da die Ratenkonstanten fast gleich groß sind, folgt daraus, dass die Verlustraten für beide Radikale in der oberen Troposphäre nahezu gleich sind. Das Verhältnis von [CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] zu [HO<sub>2</sub>] ergibt sich also aus dem Quotienten der Produktionsraten (71).

$$\frac{[\text{CH}_3\text{O}_2]}{[\text{HO}_2]} = \frac{P(\text{CH}_3\text{O}_2)}{P(\text{HO}_2)} = \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{OH}]} \quad (71)$$

Weitere Quellen für HO<sub>2</sub>, wie beispielsweise die Photolyse von Formaldehyd, wurden auf Grund der geringen Mischungsverhältnisse vernachlässigt ([HCHO]<NWG=30 ppt<sub>v</sub>, Tomsche, 2018).

Die Kombination aus den Gleichungen (65) und (71) ergibt die Formel, mit der [MHP] berechnet wurde (72).

$$[\text{MHP}] = \frac{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2}}{k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2}} \cdot \frac{k_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + j(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_{\text{MHP}+\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + j(\text{MHP})} \cdot \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \cdot [\text{CH}_4]}{k_{\text{CO}+\text{OH}} \cdot [\text{CO}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (72)$$

Um nicht nur eine Aussage über PSS-MHP, sondern auch über die anderen organischen Hydroperoxide treffen zu können, wurde das erhaltene Mischungsverhältnis von MHP von der gemessenen Summe aller organischen Hydroperoxide subtrahiert und so ein Mischungsverhältnis für unbekannte organische Hydroperoxide, UHP, erhalten (73). Der Faktor 0,6 stammt dabei von der MHP-Lösungseffizienz (siehe auch 2.1), da nur 60% des MHPs vom HYPHOP erfasst werden.

$$[\text{UHP}] = [\sum \text{OrgHP}] - [\text{MHP}] \cdot 0,6 \quad (73)$$

Für die Berechnungen wurden die Mischungsverhältnisse von HO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, NO, j(MHP) und j(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und die Ratekonstanten verwendet. Um die Daten der verschiedenen Messinstrumente miteinander verrechnen zu können, wurden 60 s Mittelwerte berechnet und die vorgegebenen Einheiten (meist ppb<sub>v</sub> oder ppt<sub>v</sub>) in Moleküle/cm<sup>3</sup> umgerechnet.

## 4.3 Andere wissenschaftliche Hilfsmittel

### 4.3.1 Trajektorien aus FLEXPART

Um die Herkunft und Transportwege von Luftmassen zu analysieren, wurden FLEXPART-Trajektorien berechnet (Tomsche et al., 2019). Bei FLEXPART handelt es sich um ein Lagrange'sches Dispersionsmodell (Version 9.2 beta) mit dem Ziel eine Simulation von weitreichenden atmosphärischen Transportprozessen zu erstellen. Bei dieser Betrachtung werden Trajektorien als der Weg eines infinitesimal kleinen Luftpaketes im 3D-Raum und der Zeit beschrieben (Stohl et al., 1998). Für OMO wurde die Position von HALO in 10 Minuten-Mitteln als Ausgangspunkte, sogenannte *release points*, festgelegt, wobei die horizontale Position in ganzzahlige  $1^\circ \times 1^\circ$ -Gitterzellen und die vertikale Position in 500 m-Schichten gesetzt wurden (Tomsche et al., 2019). Vom Startpunkt aus wurden die Luftpakete 10 Tage zurückverfolgt. Ein Beispiel für Flug 17 ist in Abbildung 28 gezeigt.

### 4.3.2 Methan-Schwellwert

Da bei der Analyse der Daten zwischen nordhemisphärischem Hintergrund (NH), südhemisphärischem Hintergrund (SH) und Monsun beeinflussten Luftmassen unterschieden werden soll, wurde ein Grenzwert berechnet (Tomsche et al., 2019). Für die Berechnung eignet sich das Mischungsverhältnis von Methan, welches durch starke Emissionen im Monsungebiet erhöht ist. Zusätzlich hat Methan auf Grund der langen Lebensdauer von 8–9 Jahren eine relativ gleichmäßige Verteilung in der mittleren Troposphäre (z. B. Naik et al., 2013; Lelieveld et al., 2016). Aus den Vertikalprofilen im Bereich von 4–10 km Höhe des NHs, welche auf Starts und Landungen in Oberpfaffenhofen und Paphos, sowie den Überflügen über dem Ätna basieren, wurde ein  $\text{CH}_4$ -Mittelwert für den NH berechnet. Dieser Mittelwert (1859,4 ppb<sub>v</sub>) plus zweimal der Standardabweichung ( $\sigma=10,2$  ppb<sub>v</sub>) beträgt 1879,8 ppb<sub>v</sub> und wurde als Schwellwert für den Monsun-Einfluss festgelegt. Luftmassen, deren  $\text{CH}_4$ -Werte über dem Schwellwert liegen, werden als Monsun beeinflusste Luftmassen eingeordnet. Bei näherer Betrachtung der Daten fiel eine Bimodalität zwischen Hintergrundwerten über der Nord- und der Südhemisphäre auf. Daher wurde zur Unterscheidung von NH und SH ein  $\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnis

von 1820 ppb<sub>v</sub> festgelegt (Tomsche, 2018). Eine Übersicht über die Einordnung der Luftmassen nach CH<sub>4</sub>-Werten ist in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5: Übersicht über die CH<sub>4</sub>-Grenzwerte zur Einordnung der Luftmassen.

SH	NH	Monsun
CH <sub>4</sub> < 1820 ppb <sub>v</sub>	1820 ppb <sub>v</sub> ≤ CH <sub>4</sub> < 1879,8 ppb <sub>v</sub>	1879,8 ppb <sub>v</sub> ≤ CH <sub>4</sub>

### 4.3.3 EMAC Modell

Die erhaltenen Daten wurden mit den Daten des EMAC (*ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry*)-Modells verglichen. Die Basis bildet die 5. Generation des Zirkulationsmodells ECHAM (*European Center Hamburg*, Roeckner et al., 2003; Roeckner et al., 2006), wobei die meteorologischen Daten der Troposphäre in Richtung der (Mess-) Daten der ECMWF (*European Center for Medium-range Weather Forecasting*) verschoben werden (sogenanntes „nudging“, Jeuken et al., 1996). Die chemischen Reaktionen werden an Hand von Submodellen aus dem *Modular Earth Submodel System* (MESSy) hinzugefügt (Jöckel et al., 2005; Jöckel et al., 2006; Jöckel et al., 2016). Für OMO wurden unter anderem die Submodelle MECCA und SCAV verwendet. MECCA (*Module Efficiently Calculating the Chemistry*) liefert die luftchemischen Beiträge (Sander et al., 2011; Sander et al., 2019), während SCAV (*Wet Scavenging of Tracers*) die Flüssigphasenbeiträge aus Wolken und Niederschlägen (Tost et al., 2006) einbringt. Da die Messungen vorwiegend in der oberen Troposphäre stattfanden, wurden auch Submodelle, die die Stratosphäre betreffen einbezogen. Eine vollständige Liste aller verwendeten Submodelle ist in 7.7.1 angehängt. Nähere Informationen zu den Modellierungsparametern, Submodellen und Publikationen sind öffentlich einsehbar (<https://www.messy-interface.org/>). Eine Übersicht über die Ergebnisse der OMO Kampagne ist in Lelieveld et al., 2018 gezeigt. Die hier verwendeten Daten wurden anhand der Flugrouten von HALO mit einer horizontalen Auflösung von 2,8° x 2,8°, sowie 90 vertikalen Ebenen bis zu einem Druck von 0,01 hPa berechnet. Die zeitliche Auflösung beträgt 12 Minuten.

Im folgenden Kapitel wird zunächst in einer Fallstudie die Vorgehensweise der Analyse vorgestellt, bevor im darauf folgenden Kapitel eine Gesamtübersicht der Ergebnisse gezeigt ist.

## 4.4 Fallstudie Flug 17

In dieser Fallstudie wird Flug Nummer 17 vom 10.08.2015 von Gan nach Bahrain im Detail analysiert. Dabei wurden zunächst Luftmassen aus dem SH und dem NH und im Anschluss im Monsun-Einfluss gemessen. Neben Start und Landung verlief der Flug ausschließlich in der oberen Troposphäre ( $p < 300$  hPa, also  $> 9$  km). Die erste Flughöhe von etwa 11,7 km wurde gegen 5:10 UTC erreicht und bis 8:00 UTC gehalten. Danach wurde die Flughöhe auf 13,9 km erhöht. Die berechneten Trajektorien sind in Abbildung 28 gezeigt und veranschaulichen den Ursprung der gemessenen Luftmassen, sowie deren Transportwege. Die Höhe über dem Meeresspiegel ist an der farblichen Kodierung der Trajektorien-Linien zu sehen. Rot stellt dabei die größten Höhen bis 14 km dar, während blau und lila die unteren Höhen von 3–6 km zeigen. Die schwarze gestrichelte Linie veranschaulicht die Flugroute und damit den Ausgangspunkt der Rückwärts-Trajektorien.

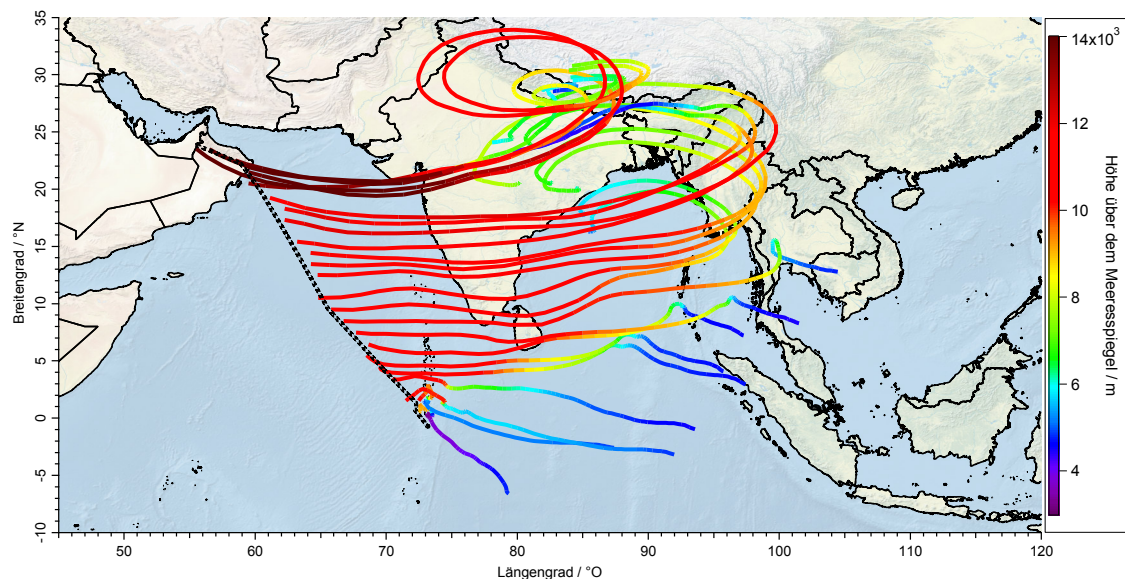


Abbildung 28: Flugroute und berechnete Trajektorien von Flug 17. Die Höhe über dem Meeresspiegel ist als farbliche Kodierung aufgetragen.

Zu Beginn des Fluges stammten die gemessenen Luftmassen aus der Südhemisphäre über dem Indischen Ozean und der Region um Thailand und Kambodscha. Die Trajektorien zeigen, dass die Luftpakete die letzten zehn Tage vor der Messung relativ stetig von unten nach oben und von Ost nach West transportiert wurden. Zur Mitte des Flugs hin konnten der Golf von Bengalen und Indien als Ursprung der Luftmassen ermittelt werden. Die Trajektorien zeigen darüber hinaus, dass es einige Tage vor der Messung zu starker Konvektion im

Bereich Nordindien und Nepal, am Fuße des Himalaya-Gebirges, kam. Ab einer Höhe von rund 9 km, also in der oberen Troposphäre, wurden die Luftmassen dann in Richtung Westen transportiert. Die letzten vier Trajektorien starten auf dem höheren Fluglevel am Ende des Fluges. Sie zeigen einen Ursprung über dem Tibetischen Plateau bei 6–7 km Höhe. Die Luftmassen kreisten über Indien bis zu einer Höhe von 11 km und wurden dann auf 12–14 km in Richtung Westen transportiert.

Für die folgenden Analysen sind für gemessene und berechnete Daten 5-Minuten-Mittel gezeigt. Eine Ausnahme davon stellen [CH<sub>4</sub>] und die Flughöhe dar. Hier sind zur Einordnung der Luftmassen 1-Minuten-Mittel gezeigt. Da EMAC eine Zeitaufösung von 12 Minuten aufweist, wurden hier für Vergleiche mit EMAC die Daten aus den 1-Minuten-Mitteln, zu den von EMAC vorgegebenen Zeiten aufgetragen. Es kann daher zu leichten Differenzen zwischen Zeitreihen der gleichen Spezies kommen, wenn diese mit dem Modell verglichen werden. Es wurde nicht auf 12 Minuten gemittelt, da EMAC ebenfalls für genau die zu diesem Zeitpunkt herrschenden Bedingungen, wie beispielsweise die Flugzeugposition, meteorologische, physikalische und chemische Einflüsse, Werte berechnet. Bei der Geschwindigkeit des Flugzeugs können diese Parameter sich innerhalb von 12 Minuten stark ändern.

Am oberen Ende der Zeitreihen ist ein Balken gezeigt, der nach Tabelle 5 den Einfluss der Luftmassen zeigt. Der SH ist dabei mit blau gekennzeichnet, der NH mit grün und der Monsun mit rot. Zudem ist in jeder Zeitreihe auch die Flughöhe dargestellt. Der gezeigte Ausschnitt des Fluges beginnt nach dem Erreichen des Fluglevels um 5:10 UTC und endet vor dem Landeanflug um 8:45 UTC, da, wie bereits erwähnt, der Fokus der Analyse auf der oberen Troposphäre liegt. Für eine gute Übersicht ist immer der gleiche Ausschnitt in den Zeitreihen gezeigt. Dabei kann es durch Datenlücken (z. B. durch Kalibrierungen oder Nullmessungen) dazu kommen, dass am Anfang oder Ende einer Zeitreihe eine Komponente Datenlücken aufweist. Die Analyse für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus der *in situ* Messung, sowie der PSS-Berechnung und EMAC ist im folgenden Unterkapitel gezeigt. Die organischen Hydroperoxide werden in 4.4.2 behandelt.

#### 4.4.1 Wasserstoffperoxid

Die während des Fluges *in situ* gemessenen Werte für  $[H_2O_2]$ , sowie die nach (62) berechneten  $H_2O_2$ -PSS-Werte sind in Abbildung 29 gezeigt.

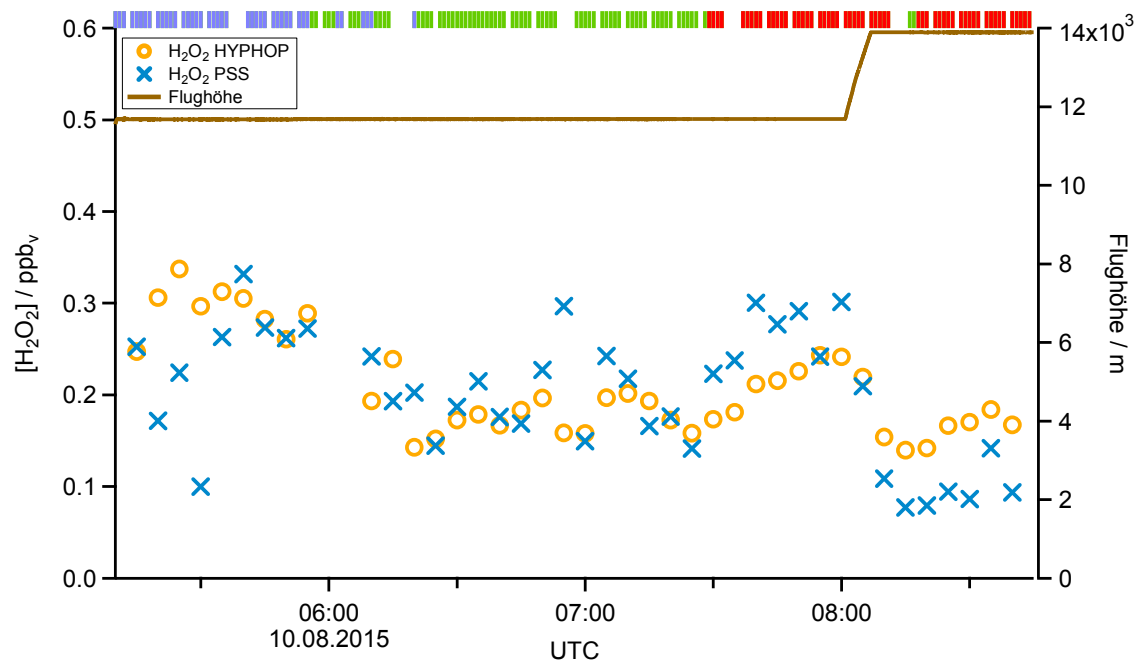


Abbildung 29: Zeitreihe der  $H_2O_2$ -Werte für Flug 17 aus den Messungen und PSS-Berechnungen. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Zu Beginn des Fluges zeigen die Methan-Werte Einfluss aus dem SH. Diese Einordnung stimmt mit der Herkunft aus den Trajektorien-Berechnungen überein (vgl. Abbildung 28). In diesem Bereich liegen die gemessenen Mischungsverhältnisse von  $H_2O_2$  im Bereich von 250–350 ppt<sub>v</sub>. Die berechneten Werte stimmen am Anfang und Ende dieses Intervalls gut mit den gemessenen Daten überein. Es gibt allerdings einen Zeitraum von etwa 20 Minuten, in dem die berechneten Mischungsverhältnisse deutlich niedriger liegen, bei 100–250 ppt<sub>v</sub>. Ab etwa 6:00 UTC wechselt der Einfluss von dem SH in den NH. Auch dieser Trend wird von den Trajektorien bestätigt, welche einen Ursprung im Bereich Myanmar, Bangladesch und Golf von Bengalen zeigen. In diesem Bereich liegen die gemessenen  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse mit einer Ausnahme zu Beginn (240 ppt<sub>v</sub>) zwischen 150–200 ppt<sub>v</sub> und damit niedriger als im SH-Einfluss. Die Berechnungen zeigen Mischungsverhältnisse im Bereich von 150–250 ppt<sub>v</sub>, mit einer Ausnahme (300 ppt<sub>v</sub>). Damit ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Datensätzen gegeben. Von 7:30–8:00 UTC wurden vom Monsun

beeinflusste Luftmassen auf dem gleichen Fluglevel gemessen. In diesem Bereich steigen die gemessenen Mischungsverhältnisse von etwa 175 ppt<sub>v</sub> bis auf 245 ppt<sub>v</sub> an. Die berechneten Werte zeigen einen ähnlichen Verlauf, liegen aber insgesamt leicht höher (225–290 ppt<sub>v</sub>). Um 8:00 UTC wurde das Fluglevel erhöht. Diese Veränderung zeigt sich in den Daten durch ein Absinken von [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], wobei die gemessenen Werte dort noch im Bereich von 150–200 ppt<sub>v</sub> liegen und die berechneten Werte bei 75–150 ppt<sub>v</sub>. Zwischen 8:16–8:17 UTC ist ein kleiner Bereich zu sehen, in dem der Monsun-Einfluss durch den NH in den Methan-Daten unterbrochen ist. Wie lange dieser Bereich genau ist, kann auf Grund von kleinen Lücken im Methan-Datensatz nicht bestimmt werden. Parallel dazu zeigen beide [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-Datensätze eine minimale Tendenz nach unten. Insgesamt zeigen die gemessenen Daten über den Flug hinweg eine gute Übereinstimmung mit PSS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Lediglich zu Beginn scheint es durch andere Einflüsse, wie zum Beispiel Transport, zu höheren Mischungsverhältnissen zu kommen, als durch das PSS-Modell erklärt werden kann.

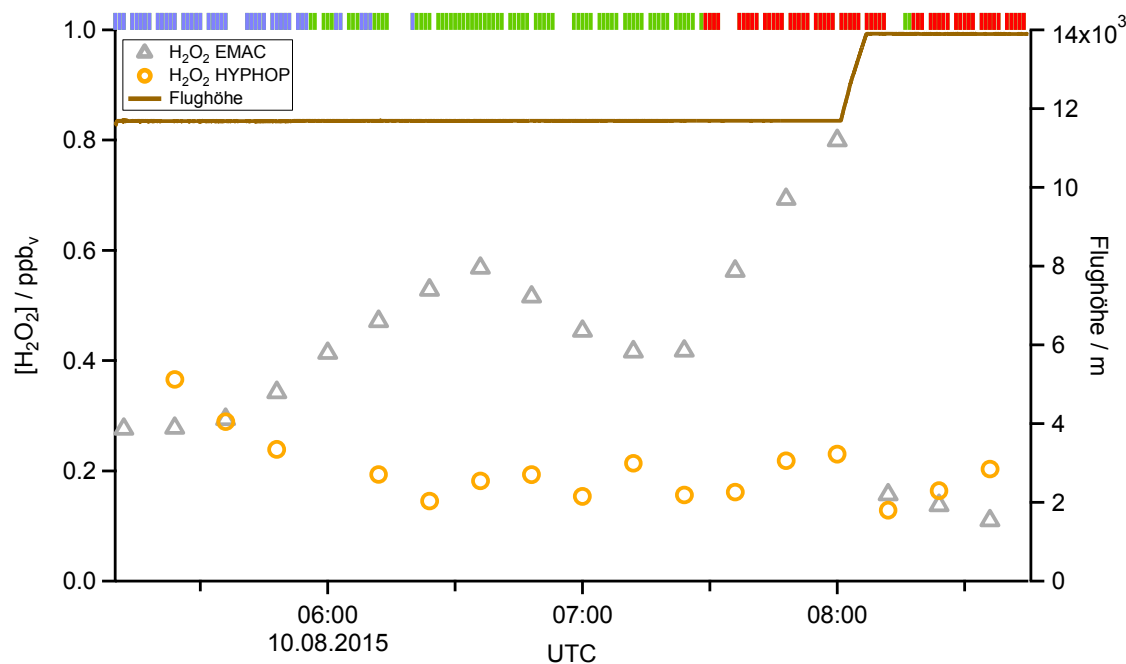


Abbildung 30: Vergleich zwischen *in situ* und EMAC Daten für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während Flug 17 zu den von EMAC vorgegebenen Zeiten. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Um die gemessenen und berechneten Daten mit den Simulationen von EMAC vergleichen zu können, wurden die entsprechenden Mischungsverhältnisse aus dem HYPHOP-Datensatz zu den von EMAC vorgegebenen Zeiten aufgetragen. Die

Zeitreihe ist in Abbildung 30 gezeigt. Das Modell simuliert zu Beginn des Fluges im SH-Einfluss Werte für  $[H_2O_2]$  von 300 ppt<sub>v</sub>. Mit steigendem  $[CH_4]$  bis in den NH-Einfluss hinein (5:35–6:35 UTC), zeigt die Simulation einen Anstieg im  $[H_2O_2]$  auf etwa 570 ppt<sub>v</sub>, während die Messungen ein Absinken von etwa 240 ppt<sub>v</sub> auf 145 ppt<sub>v</sub> aufweisen. Im Anschluss zeigt das Modell eine Verringerung des Mischungsverhältnisses auf etwa 420 ppt<sub>v</sub> im NH. Im Monsun zeigt  $[H_2O_2]$  im Modell einen steilen Anstieg auf 800 ppt<sub>v</sub> bis zum Ende der Flugzeit auf diesem Level. Im Vergleich dazu liegen die gemessenen  $[H_2O_2]$  Werte in diesem Bereich nur bei 155–230 ppt<sub>v</sub>. Mit dem Wechsel auf das höhere Fluglevel sinken die Werte im Modell schlagartig um 650 ppt<sub>v</sub> ab. Das hängt vermutlich mit physikalischen Parametern des Modells zusammen, die mit steigendem Abstand zur Erdoberfläche variieren. Auf dem höheren Fluglevel stimmen die verglichenen  $H_2O_2$ -Datensätze wieder gut überein. Insgesamt variiert das Mischungsverhältnis im Modell deutlich stärker, als in den gemessenen und berechneten Datensätzen.

#### 4.4.2 Organische Hydroperoxide

Für die Analyse der organischen Hydroperoxide (OrgHP) werden zunächst alle OrgHP aus dem HYPHOP-Datensatz mit  $H_2O_2$  verglichen und EMAC gegenübergestellt, bevor im weiteren Verlauf des Kapitels eine detailliertere Analyse der einzelnen OrgHP auf Basis der PSS-Berechnungen und EMAC-Modellierungen folgt.

In der Zeitreihe von Flug 17 (Abbildung 31) sind die gemessenen [OrgHP] im Vergleich zu  $[H_2O_2]$  gezeigt. [OrgHP] liegt zu Beginn des Fluges leicht niedriger (um 80–95 ppt<sub>v</sub>) als  $[H_2O_2]$ , nähert sich aber noch im Bereich des SH an und liegt dann auf gleicher Höhe bei 260–310 ppt<sub>v</sub>. Beim Übergang in den NH-Einfluss ist  $[H_2O_2]$  erneut kurzzeitig leicht höher als [OrgHP], das bei 145–200 ppt<sub>v</sub> liegt. Im weiteren Verlauf des Fluges im NH steigt [OrgHP] weiter bis auf Werte von mehr als 250 ppt<sub>v</sub> an und weist damit für den restlichen Flug höhere Werte auf als  $[H_2O_2]$ . Kurz vor dem Eintritt in den Monsun-Einfluss sinkt [OrgHP] kurzzeitig auf unter 200 ppt<sub>v</sub>. Im Monsun steigen die Werte dann wieder an und erreichen Maximalwerte von knapp 310 ppt<sub>v</sub>. Mit dem Wechsel auf das höhere Fluglevel sinkt [OrgHP] leicht ab auf 275–305 ppt<sub>v</sub> bis zum Ende des Fluges, nur unterbrochen von

einem starken Absinken um etwa 100 ppt<sub>v</sub> in dem kleinen NH-Einfluss, der sich in den CH<sub>4</sub>-Daten zeigt.

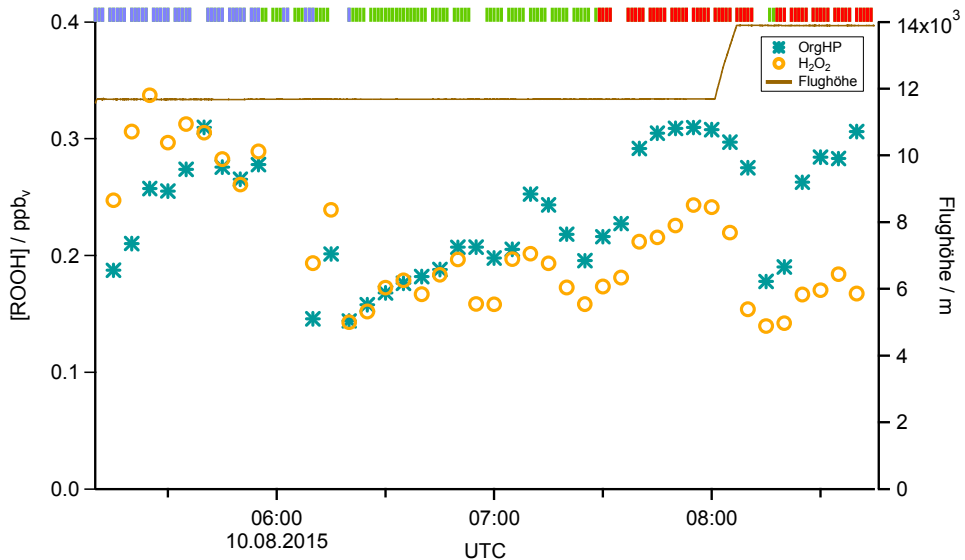


Abbildung 31: Zeitreihe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Der Verlauf von [OrgHP] und [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ist während des gesamten Fluges sehr ähnlich. Die Mischungsverhältnisse steigen und sinken parallel, wenn auch nicht im gleichen Maß.

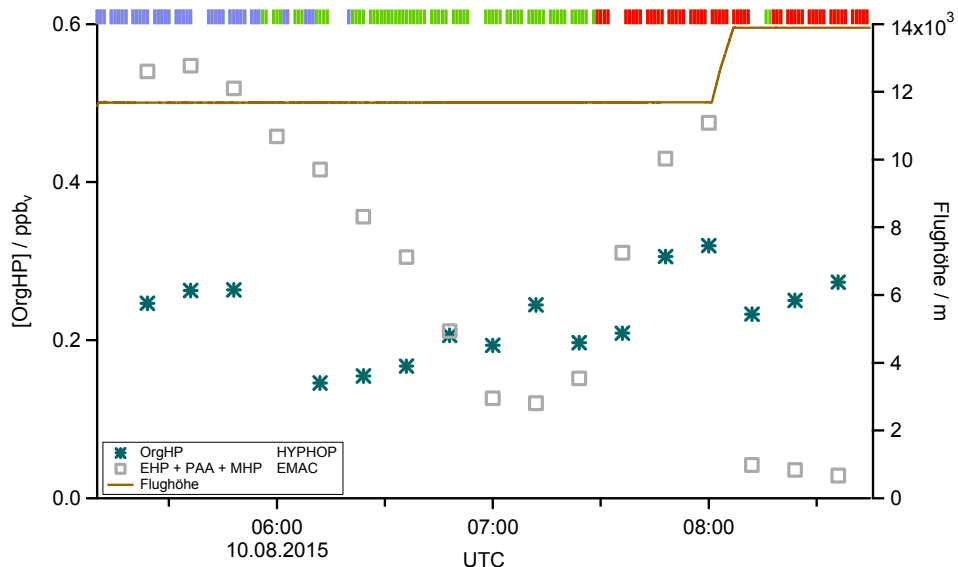


Abbildung 32: Zeitreihe der OrgHP von Messung und EMAC für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

In Abbildung 32 ist die Zeitreihe im Vergleich zu den modellierten Daten für [OrgHP] von EMAC gezeigt. Es wurden die Mischungsverhältnisse aller

modellierten OrgHP, also MHP, PAA und EHP, addiert, um eine vergleichbare Summe der [OrgHP] zu erhalten. Zu Beginn des Fluges liegen die modellierten Werte im SH auf über 540 ppt<sub>v</sub> und zeigen eine extreme Abnahme auf 120 ppt<sub>v</sub> im weiteren Verlauf im SH und NH. Damit liegt das Modell zu Beginn knapp 300 ppt<sub>v</sub> höher und am tiefsten Punkt 125 ppt<sub>v</sub> niedriger als die Messung. Wie bereits bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gesehen, steigen die Daten im Modell bei Eintritt in den Monsun sehr stark an, hier auf 475 ppt<sub>v</sub>, bevor ein starkes Absinken auf dem höheren Level auf in diesem Fall unter 50 ppt<sub>v</sub> folgt.

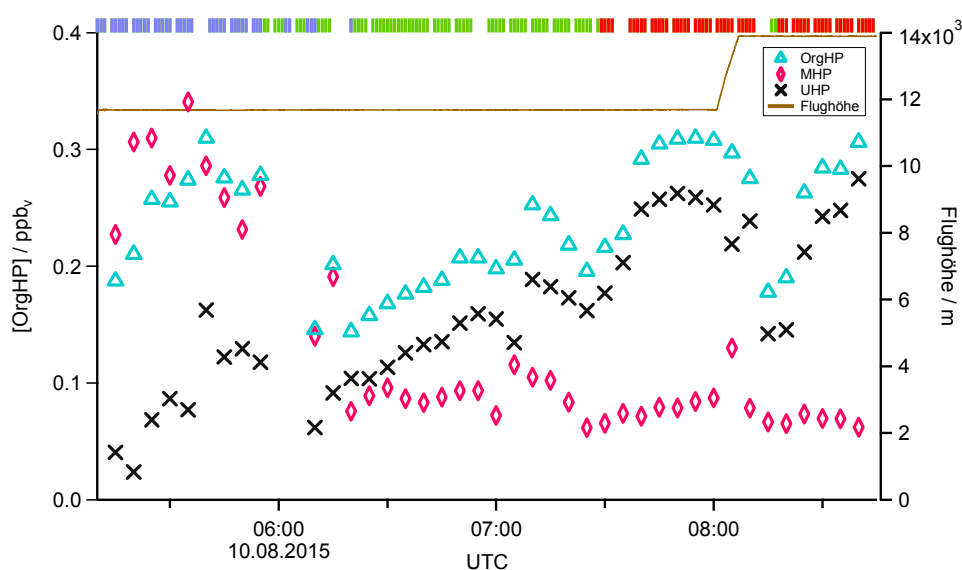


Abbildung 33: Zeitreihe aller OrgHP für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Im nächsten Schritt wurden die Daten der gemessenen organischen Hydroperoxide durch die PSS-Berechnungen aufgeteilt. Die Zeitreihe der Mischungsverhältnisse von OrgHP aus der Messung, PSS-MHP aus (72) (Faktor 0,6 angewandt) und dem unbekanntem organischen Hydroperoxid UHP aus (73) sind in Abbildung 33 gezeigt. Am Anfang des Fluges, im SH, liegt [MHP] mit 280–340 ppt<sub>v</sub> auf dem gleichen Niveau wie [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], sinkt jedoch im weiteren Verlauf des SH bis 6:00 UTC auf 230 ppt<sub>v</sub> ab. Beim Übergang vom SH in den NH sinkt [MHP] weiter ab und liegt dort relativ konstant bei 60–115 ppt<sub>v</sub>. Der Verlauf zeigt dabei ähnliche Tendenzen zu [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], wobei dieses zu Beginn des NH-Einflusses knapp 70 ppt<sub>v</sub> höher liegt. Vor allem im SH liegt [MHP] auf einer Höhe mit [OrgHP]. Die UHP haben im SH ein Mischungsverhältnis von 25–160 ppt<sub>v</sub>, wobei sich ein deutlicher Anstieg im Verlauf des Fluges zeigt. Im NH steigt [UHP] bis auf etwa 200 ppt<sub>v</sub> an und erreicht damit die gleiche Größenordnung wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ab diesem Bereich stellt UHP den Großteil

der OrgHP dar. Bei Eintritt in die Monsun-Region liegt das Mischungsverhältnis von MHP auf 60–120 ppt<sub>v</sub> mit leicht steigender Tendenz. In diesem Gebiet steigt [UHP] auf das Niveau von [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] an und übersteigt dieses mit etwa 260 ppt<sub>v</sub> sogar zum Ende der Flugzeit auf dem Fluglevel hin. Auf dem höheren Fluglevel ändert sich für [MHP] wenig, die Werte liegen weiter niedrig bei 60–80 ppt<sub>v</sub>. [UHP] sinkt kurz nach dem Anstieg deutlich ab auf etwa 140 ppt<sub>v</sub>, wobei dies genau mit dem kleinen NH-Einfluss im [CH<sub>4</sub>] einhergeht. Dieser Effekt wurde für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und [OrgHP] bereits diskutiert und ist ebenso, wenn auch minimal, für [MHP] zu sehen. [UHP] steigt danach im Monsun-Einfluss wieder deutlich an und liegt bei 210–275 ppt<sub>v</sub>.

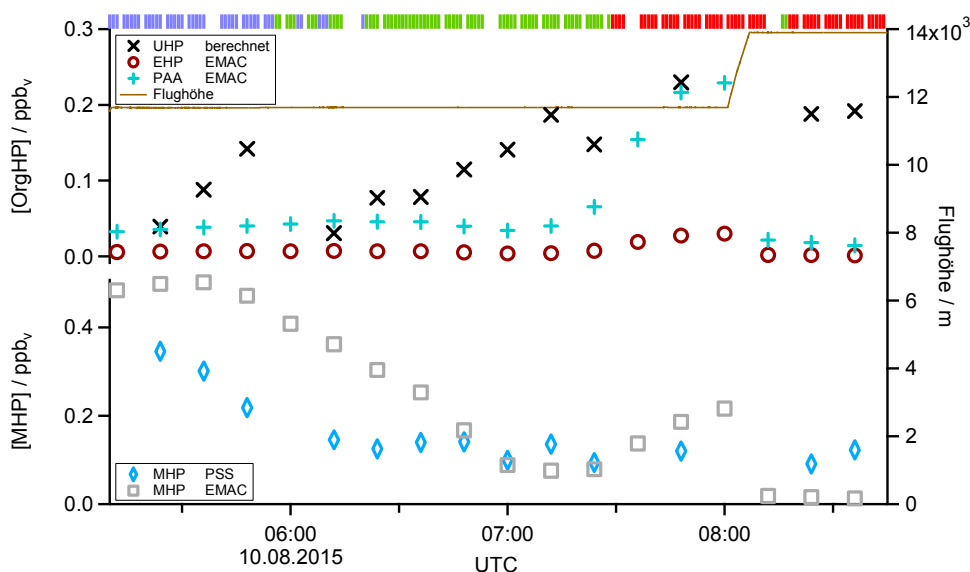


Abbildung 34: Zeitreihe der einzelnen OrgHP für Flug 17. Vergleich zwischen PSS-Berechnungen und Modell. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Auch die einzelnen [OrgHP] wurden mit dem EMAC-Modell verglichen (Abbildung 34). Für [MHP] (in der Abbildung unten) simuliert das Modell zu Beginn Mischungsverhältnisse von etwa 500 ppt<sub>v</sub>, welche relativ konstant bis zum Monsun-Einfluss auf 75 ppt<sub>v</sub> absinken. Damit spiegelt EMAC den Verlauf des berechneten PSS-MHP zwar relativ gut wieder, liegt jedoch besonders zu Beginn deutlich zu hoch (Abweichungen bis zu 255 ppt<sub>v</sub>). Beim Übergang von NH- zu Monsun-Einfluss stimmen die Daten von EMAC mit 80–90 ppt<sub>v</sub> sehr gut mit den berechneten [MHP] überein. Wie bereits für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] gesehen, steigt [MHP] im Modell im Monsun-Einfluss deutlich an, bis zum Wechsel des Fluglevels, der mit einem deutlichen Absinken des Mischungsverhältnisses, hier auf unter 20 ppt<sub>v</sub>, einhergeht. Damit simuliert das Modell für [MHP] zwar teils abweichende Werte, jedoch wird der

Trend gut wiedergegeben. Für einen Vergleich mit UHP wurden die Daten von EHP und PAA aus dem Modell verwendet (Abbildung 34 oben). Die Mischungsverhältnisse zeigen zu Beginn des Fluges, sowohl im SH-, als auch NH-Bereich, konstant niedrige Werte, wobei [PAA] mit durchschnittlich 40 ppt<sub>v</sub> leicht höher liegt als [EHP] mit durchschnittlich 6 ppt<sub>v</sub>. Auffällig ist, dass beim Eintreten in den Monsunbereich [PAA] sehr stark ansteigt. Dieser Anstieg ist ebenfalls, wenn auch abgeschwächt, in [EHP] zu sehen. In diesem Bereich stimmen die modellierten Werte für [PAA] und die berechneten Werte für [UHP] sehr gut überein. Mit dem Wechsel auf das höhere Fluglevel ist auch, wie bei [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und [MHP], für [PAA] und [EHP] ein starkes Absinken der modellierten Daten zu sehen. In Summe zeigt das Modell für [PAA] und [EHP] zwar einen ähnlichen, wenn auch schwächeren, Trend wie [UHP], liegt jedoch in den meisten Fällen deutlich zu niedrig. Die Summe aller OrgHP in EMAC zeigt zwei deutliche Erhöhungen in den Mischungsverhältnissen (vgl. Abbildung 32), wobei die detaillierte Analyse zeigt, dass die erste Erhöhung auf MHP und die zweite sowohl auf MHP, als auch auf PAA zurückzuführen ist. Der Einfluss von EHP ist vernachlässigbar.

Da, wie in 1.2 beschrieben, Aceton als Quelle für sowohl MHP, als auch PAA fungiert, wurden UHP und Aceton nebeneinander aufgetragen. Die Zeitreihe ist in Abbildung 35 gezeigt.

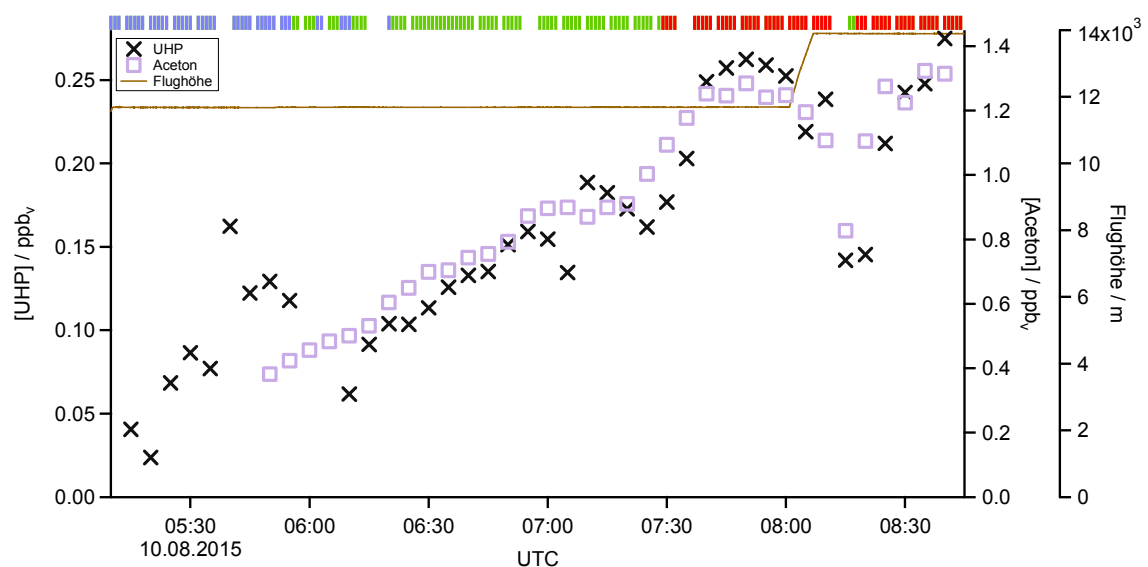


Abbildung 35: Zeitreihe von UHP und Aceton für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Zu Beginn des Fluges, beim Übergang von SH zu NH, sinkt [UHP] von 150 ppt<sub>v</sub> auf 100 ppt<sub>v</sub> ab, während Aceton kontinuierlich von 380 ppt<sub>v</sub> an steigt. Mit Eintreten in die NH- und Monsun-beeinflussten Luftmassen zeigen UHP und Aceton den gleichen Verlauf. Zwischen 6:10 UTC und 7:05 UTC steigen beide Mischungsverhältnisse deutlich an. Im Anschluss folgt ein kurzes Plateau bei Aceton und ein kleines Auf und Ab bei UHP. Mit Beginn des Monsun-Einflusses steigen beide Komponenten wieder an, bis es mit dem Wechsel des Fluglevels zu einer Verringerung des Signals kommt. Auch hier zeigen beide Komponenten den gleichen Verlauf. Der kleine NH-Einfluss, der gegen Ende des Fluges auftaucht, ist verbunden mit einem deutlichen Absinken sowohl von UHP, als auch Aceton. Am Ende des Fluges steigen die Mischungsverhältnisse wieder stark an.

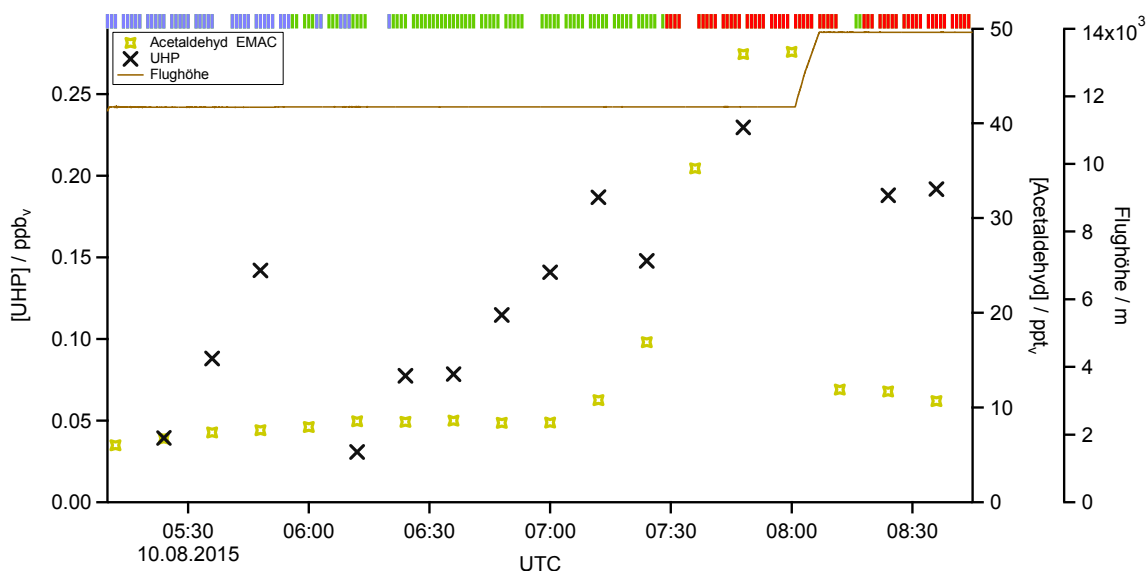


Abbildung 36: Zeitreihe von UHP und Acetaldehyd für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Neben der Oxidation von Methan und Aceton kann auch die Reaktion von Acetaldehyd mit OH MHP und PAA erzeugen (vgl. 1.2). Da von der Kampagne keine gemessenen Acetaldehyd-Daten zur Verfügung stehen, wurde [UHP] mit den Modelldaten verglichen (Abbildung 36). Acetaldehyd zeigt im Modell einen ähnlichen Verlauf wie PAA. Zu Beginn im SH- und NH-Einfluss liegen die Werte bei etwa 10 ppt<sub>v</sub>, bevor ein starker Anstieg auf 47 ppt<sub>v</sub> bei Eintritt in den Monsun-Einfluss folgt. Beim Wechsel auf das höhere Fluglevel liegen die Werte dann wieder bei 10–12 ppt<sub>v</sub>. Eine Korrelation ist wie für PAA aus dem Modell nicht eindeutig zu erkennen.

Eine weitere Eigenschaft mit der Luftmassen charakterisiert werden ist das Verhältnis  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$ . NO wird durch Blitze gebildet und unterliegt anschließend verschiedenen Oxidationsprozessen in der unteren und mittleren Troposphäre. Je länger die Bildung her ist, desto mehr Oxidationsprozesse sind abgelaufen und die Luftmasse wird als „gealtert“ oder „prozessiert“ bezeichnet. Das Verhältnis von  $[\text{NO}]$  zu  $[\text{NO}_y]$ , also  $\text{NO}_x$  plus  $\text{NO}_x$ -Oxidationsprodukte, wird mit der Zeit immer kleiner. Mit Hilfe des Verhältnisses  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  kann demnach das „Alter“ von Luftmassen eingeordnet werden. Bei großen Verhältnissen handelt es sich um frische Luftmassen, in denen viel NO vorkommt. Je älter die Luft ist, desto kleiner wird dieses Verhältnis. Um die während diesem Flug gemessenen Luftmassen einordnen zu können, wurden somit  $[\text{UHP}]$  und  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  in einer Zeitreihe nebeneinander aufgetragen (Abbildung 37).

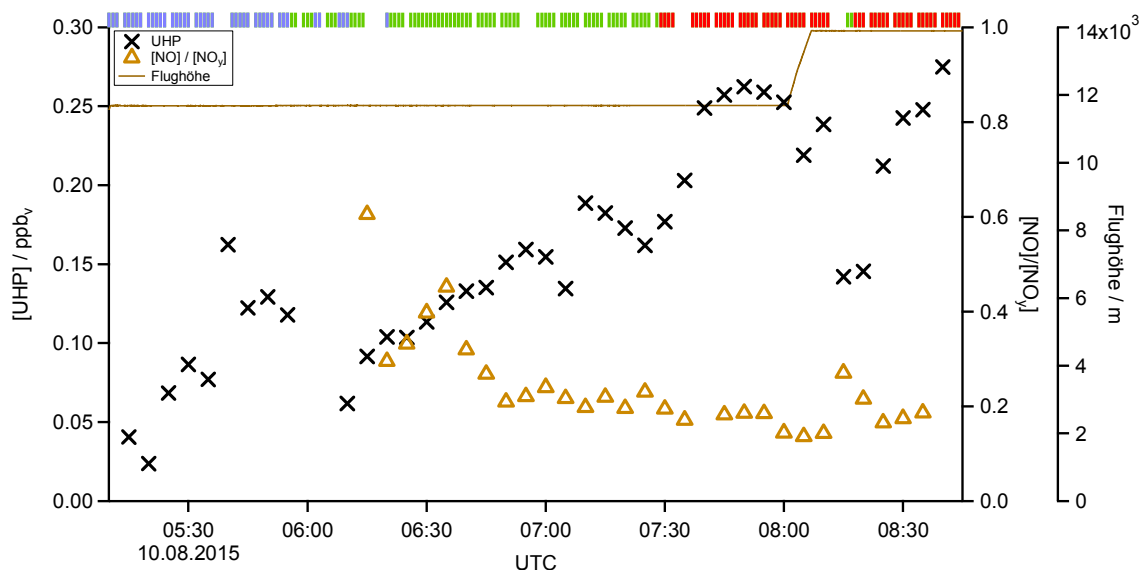


Abbildung 37: Zeitreihe von UHP und  $\text{NO}/\text{NO}_y$  für Flug 17. Der Balken am oberen Ende der Abbildung zeigt die Luftmassenherkunft: blau für SH, grün für NH und rot für Monsun.

Am Anfang des NH-Bereichs, in dem noch leichte SH-Einflüsse zu sehen sind, ist dennoch deutlich zu erkennen, dass  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  leicht ansteigt (etwa von 0,3 auf 0,5), während es weiter Richtung Nord-Westen und den reinen NH-Bereich etwa von 0,5 auf 0,2 absinkt. Zu dieser Zeit steigt  $[\text{UHP}]$  an. Auch im Monsun-Bereich und auf dem höheren Fluglevel sinkt das Verhältnis leicht. Auffällig ist, dass in dem kleinen NH-Einfluss, bei dem  $[\text{UHP}]$  absinkt,  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  ansteigt auf knapp 0,3, während das Verhältnis im sonstigen Monsun-Bereich zwischen 0,1–0,2 liegt.

Um die gezeigten Eigenschaften der Luftmassen mit hohem [UHP] zu verdeutlichen, wurden zwei Scatterplots erstellt (Abbildung 38). Links zu sehen ist der Scatterplot von  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  gegen [UHP], rechts von [Aceton] gegen [UHP]. Hierbei ist deutlich sichtbar, dass hohe [UHP] in prozessierten Luftmassen, also bei kleinen  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$ , auftauchen, während niedrige [UHP] in frischeren Luftmassen, also großen  $[\text{NO}]/[\text{NO}_y]$  vorkommen. Die Auftragung gegen [Aceton] zeigt, dass sich [UHP] deutlich mit steigendem [Aceton] vergrößert. Eine lineare Regression über den kleinsten orthogonalen Abstand liefert einen Regressionskoeffizienten von 0,99.

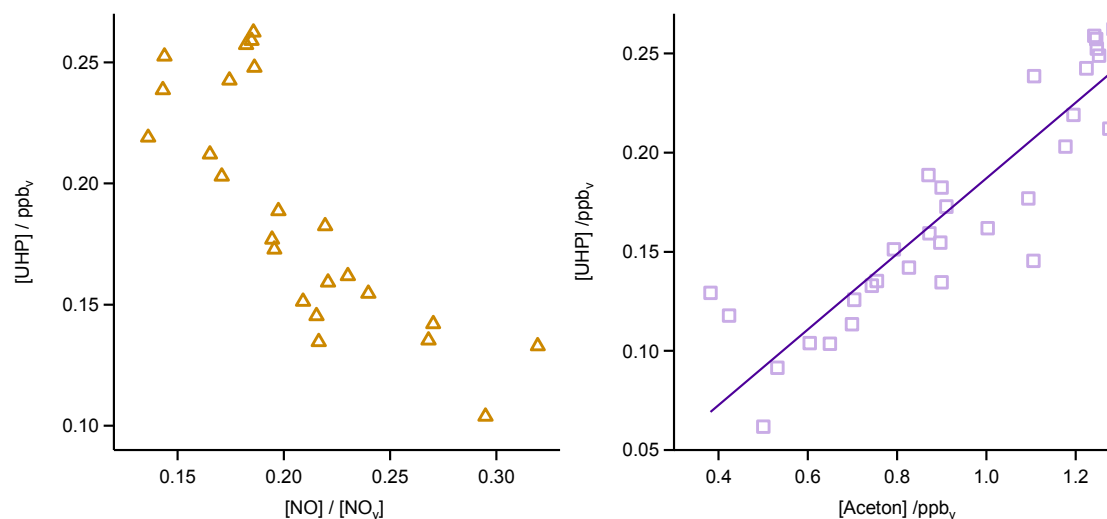


Abbildung 38: Scatterplot von  $\text{NO}/\text{NO}_y$  und Aceton gegen UHP für Flug 17. Die Abhängigkeit von  $\text{NO}/\text{NO}_y$  ist links (orange Dreiecke) und die von Aceton rechts (lila Quadrate) gezeigt. Die lineare Regression zwischen Aceton und UHP liefert einen Regressionskoeffizienten von 0,99 (lila Linie).

Nachdem in diesem Kapitel anhand eines Fallbeispiels die Vorgehensweise der Analyse der Daten für einen Flug in der oberen Troposphäre in allen drei Regionen gezeigt wurde, wird im folgenden Kapitel eine Übersicht über die gesamte OMO-Messkampagne gezeigt und die erhaltenen Ergebnisse im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert. Auf Grund der Vielzahl von Zeitreihen über mehr als einen Monat verteilt, werden die Daten in Form von Histogrammen in 10 ppt<sub>v</sub>-Schritten zusammengefasst dargestellt.

## 4.5 Kampagnenübersicht

Insgesamt wurden während OMO 17 Flüge an 14 Tagen durchgeführt. Für die PSS-Berechnungen konnten auf Grund fehlender Daten anderer Messinstrumente nur die Daten von 12 Flügen für MHP und UHP analysiert werden. Dabei wurden die Luftmassen nach  $\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnis charakterisiert (vgl. 4.3.2) und ausschließlich Daten aus der oberen Troposphäre (<300 hPa) einbezogen. Die Histogramme für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  sind im oberen Teil von Abbildung 39 zu sehen. Die Häufigkeiten sind als Blockdiagramm dargestellt, die Linien veranschaulichen die Mediane.

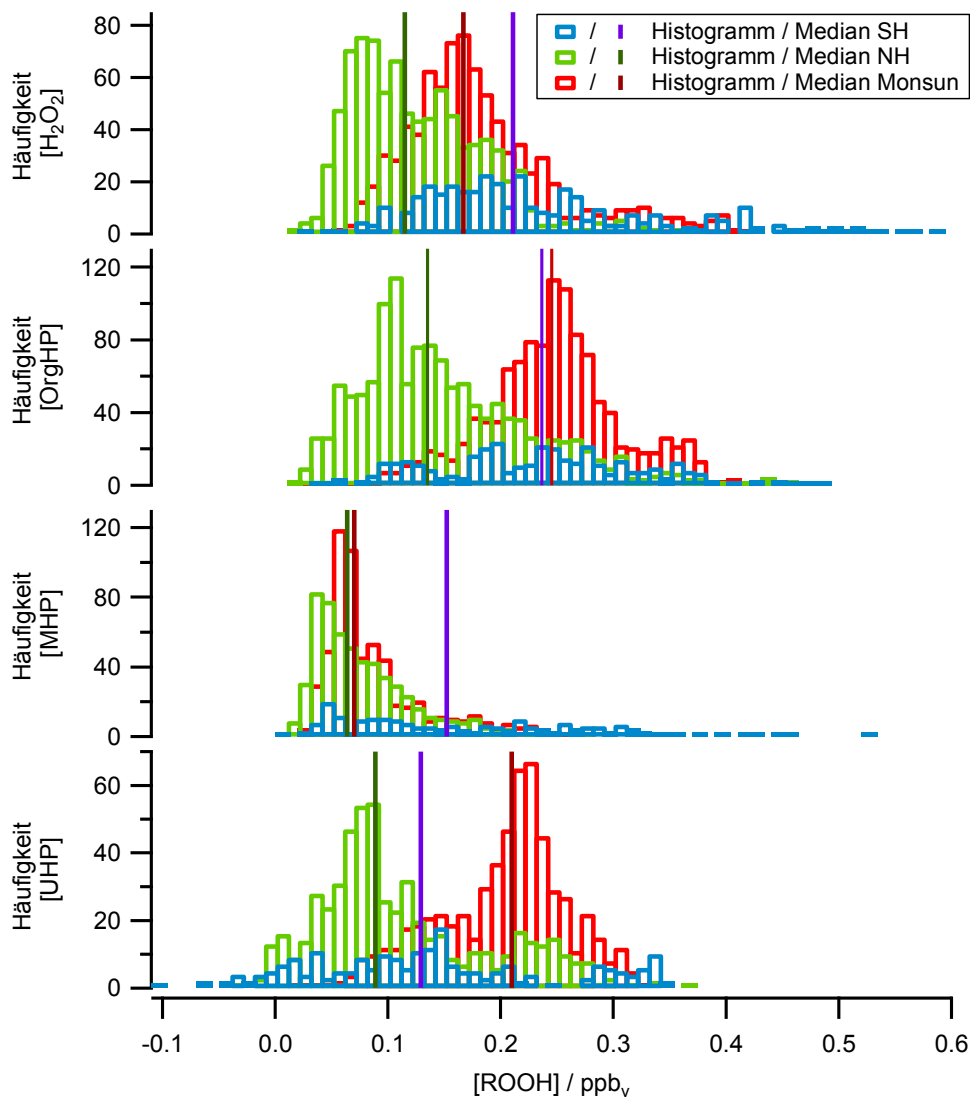


Abbildung 39: Histogramme der einzelnen Hydroperoxide, charakterisiert nach  $\text{CH}_4$ .

Das Histogramm für den SH ist sehr flach, mit zwei etwas herausstechenden Maxima bei 180–190 ppt<sub>v</sub> und 210–220 ppt<sub>v</sub>. Der Median im SH liegt für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  bei

211 ppt<sub>v</sub>. Die Häufigkeiten für den NH und den Monsun sind etwas schmaler verteilt. Für den NH liegt das Maximum bei 60–90 ppt<sub>v</sub>, wobei der Median etwas höher, bei 115 ppt<sub>v</sub>, liegt. Damit ist der Median für den NH etwa halb so hoch wie der des SH. Für den Bereich, der dem Monsun zugeordnet wurde, sind die Werte etwa 1,5-mal so hoch wie im NH. Der Median liegt bei 167 ppt<sub>v</sub>, das Maximum der Häufigkeitsverteilung bei 150–170 ppt<sub>v</sub>. Der zweite Teil der Abbildung (zweite von oben) zeigt die Verteilung der Summe aller organischen Hydroperoxide aus den Messungen (OrgHP). Auffällig ist hierbei, dass die Mediane aller Regionen höher liegen als für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Darüber hinaus ist die Differenz der Mediane zwischen NH und Monsun mit 110 ppt<sub>v</sub> deutlich größer. Die Maxima der Verteilung liegen bei 190–200 ppt<sub>v</sub> für den SH, 100–110 ppt<sub>v</sub> für den NH und 240–260 ppt<sub>v</sub> für den Monsun, wobei die Verteilung im SH wie bei [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] sehr breit und flach ist. Mit einem Median von 245 ppt<sub>v</sub> liegen die Werte im Monsun am höchsten, gefolgt vom SH mit 236 ppt<sub>v</sub>. Im unteren Teil der Abbildung sind die Histogramme für die aufgeteilten organischen Hydroperoxide [MHP] und [UHP] nach PSS-Berechnungen gezeigt. Auch für [MHP] ist die Verteilung für den SH sehr flach und breit verteilt, mit einem kleinen Maximum bei 40–50 ppt<sub>v</sub>. Der Median von 152 ppt<sub>v</sub> verdeutlicht dabei die große Streuung der Daten. Für den NH wurde eine schmalere Verteilung mit einem Maximum bei etwas kleineren Mischungsverhältnissen als im SH bei 30–40 ppt<sub>v</sub> erhalten, wobei der Median mit 64 ppt<sub>v</sub> im NH deutlich niedriger liegt als im SH. Für den Monsun wurden nur kleine Verschiebungen zu höheren Mischungsverhältnissen hin erhalten. Das Maximum der Verteilung liegt dort bei 50–70 ppt<sub>v</sub>, mit einem Median von 70 ppt<sub>v</sub>. Die Histogramme für [UHP] sind im untersten Abschnitt der Abbildung gezeigt. Die Verteilung im SH hat ein Maximum bei 140–150 ppt<sub>v</sub>. Mit einem Median von 129 ppt<sub>v</sub>. Für den NH liegt der Median deutlich niedriger bei 89 ppt<sub>v</sub>, wobei das Maximum der Verteilung bei 70–90 ppt<sub>v</sub> liegt. Zwei- bis dreimal so hoch liegen die Werte für den Monsun. Dort befindet sich das Maximum der Verteilung bei 210–230 ppt<sub>v</sub> mit einem Median von 210 ppt<sub>v</sub>. Die UHP sind die einzige Spezies, bei der der Median des Mischungsverhältnisses im Monsun höher liegt als im SH, was sich auch in den Medianen der OrgHP zeigt. Insgesamt gesehen, liegen die Werte für die Monsun-Regionen für alle drei Komponenten höher als im NH, wobei die Differenz für [UHP] mit Abstand am größten und für [MHP] am kleinsten ist. Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der Maxima und Mediane für alle diskutierten Spezies und Regionen ist in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Hydroperoxid-Mischungsverhältnisse während OMO.

Spezies		Maxima der Verteilung/ ppt <sub>v</sub>	Median / ppt <sub>v</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SH	180–190 210–220	211
	NH	60–90	115
	Monsun	150–170	167
OrgHP	SH	190–200	236
	NH	100–110	135
	Monsun	240–260	245
MHP	SH	40–50	152
	NH	30–40	64
	Monsun	50–70	70
UHP	SH	140–150	129
	NH	70–90	89
	Monsun	210–230	210

Eine Übersicht der erhaltenen Mischungsverhältnisse entlang der Flugrouten ist in Abbildung 40 veranschaulicht. Die farbliche Kodierung entspricht jeweils dem Mischungsverhältnis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (oben), MHP (Mitte) und UHP (unten). Es ist ganz deutlich zu erkennen, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besonders im Süden dominiert und die niedrigsten Werte im Norden im Bereich des Mittelmeers zeigt. Dagegen ist kaum ein Unterschied zwischen den Regionen in der Nordhemisphäre für MHP zu sehen, jedoch deutlich höhere Werte im Süden. Für UHP ist die Arabische Halbinsel der Bereich mit den höchsten Mischungsverhältnissen der Kampagne. Dieser Bereich wurde von Tomsche et al., 2019 als die Region identifiziert, in der sich die Asiatische Monsun Antizyklone (AMA) befindet.

Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse aus der PSS-Berechnung mit [HO<sub>x</sub>] für die gesamte Kampagne sind als Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 41 unten gezeigt.

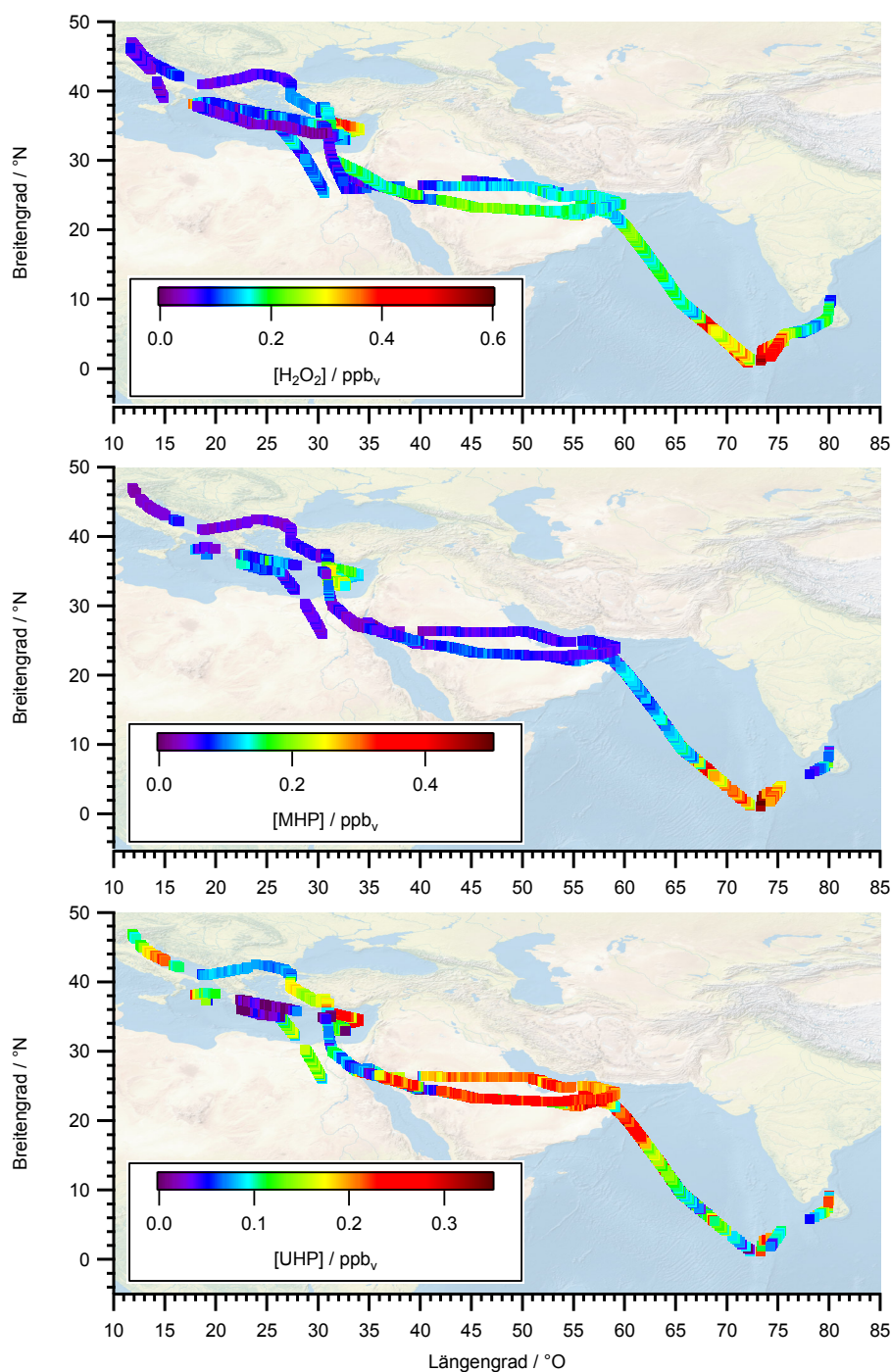


Abbildung 40: Übersicht der Mischungsverhältnisse entlang der Flugroute. Gezeigt sind die erhaltenen Daten in der oberen Troposphäre für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oben, MHP in der Mitte und UHP unten. Die farbliche Kodierung entspricht dabei den Mischungsverhältnissen.

Für die Berechnungen zeigen sich sehr schmale Verteilungen für Monsun und NH im Bereich von 0–40 ppt<sub>v</sub>, wobei für beide Regionen auch Werte darüber zu finden sind. Die Mediane liegen bei 6 ppt<sub>v</sub> für den NH und 17 ppt<sub>v</sub> für den Monsun. Für den SH ist die Verteilung fast über den gesamten Bereich von 0–490 ppt<sub>v</sub> gleich

verteilt. Mit einem Median von 117 ppt<sub>v</sub> wird dies deutlich. Damit liegen die berechneten Werte deutlich niedriger als die gemessenen mit Medianen von 130 ppt<sub>v</sub> im NH, 207 ppt<sub>v</sub> im SH und 170 ppt<sub>v</sub> im Monsun (leichte Abweichungen zu Tabelle 6 ergeben sich dadurch, dass hier nur Flüge einbezogen wurden, für die HO<sub>x</sub>-Daten vorhanden sind).

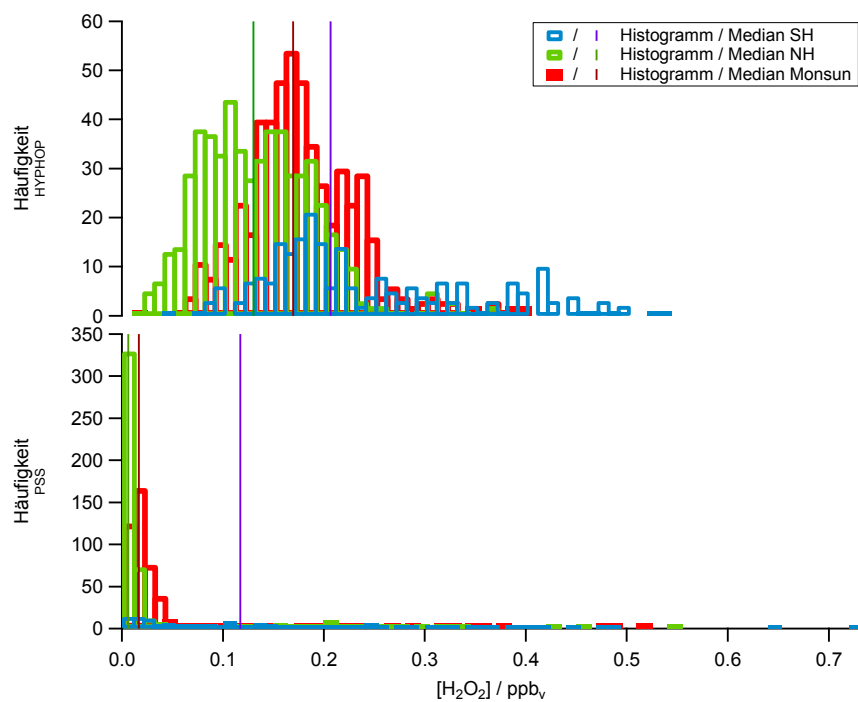


Abbildung 41: Histogramme für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] aus Messung und PSS-Berechnung.

Für die gesamte Kampagne wurden, wie für die Fallstudie gezeigt, Vergleiche mit dem EMAC-Modell angestellt. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] dargestellt. Die Ergebnisse für [OrgHP] (Abbildung 43), und der einzelnen OrgHP, [MHP] (Abbildung 44) und [UHP] (Abbildung 45) sind im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt. Im SH-Einfluss wurden für beide Datensätze die höchsten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Mediane erhalten, wobei der Median in EMAC mit 272 ppt<sub>v</sub> höher liegt, als der von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Maxima liegen für die *in situ* Daten bei 160–180 ppt<sub>v</sub> und 280–290 ppt<sub>v</sub> und im Modell bei 240–250 ppt<sub>v</sub>. Für den NH liegen die Werte von EMAC etwas niedriger als die vom HYPHOP. Für die Messung wurde ein Maximum bei 80–90 ppt<sub>v</sub> erhalten, im Modell bei 50–60 ppt<sub>v</sub>. Es fällt auf, dass der Großteil der Modelldaten im Bereich von 0–150 ppt<sub>v</sub> liegt, mehrere vereinzelte Datenpunkte sich aber auch im Bereich >200 ppt<sub>v</sub> befinden. Der Median für das Modell liegt im NH mit 66 ppt<sub>v</sub> und einer Differenz von mehr als 200 ppt<sub>v</sub> deutlich niedriger als im SH. Genau wie im NH liegen die gemessenen Werte im Monsun höher als die

modellierten. Mit 164 ppt<sub>v</sub> und 71 ppt<sub>v</sub> liegen die Werte der Messung mehr als doppelt so hoch. Während die Verteilung in den Daten der Messungen ein eindeutiges Maximum aufzeigt, sind in den Modelldaten zwei relativ weit voneinander entfernte Maxima bei 10–30 ppt<sub>v</sub> und 100–120 ppt<sub>v</sub> zu erkennen. Der Median liegt mit 71 ppt<sub>v</sub> etwa in der Mitte.

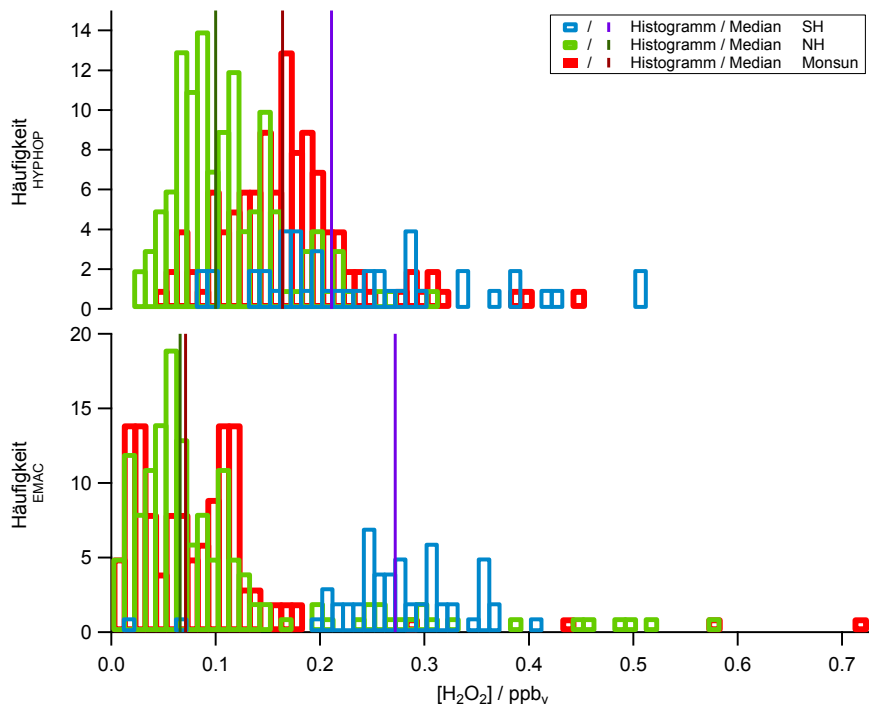


Abbildung 42: Histogramme für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] aus Messung und Modell.

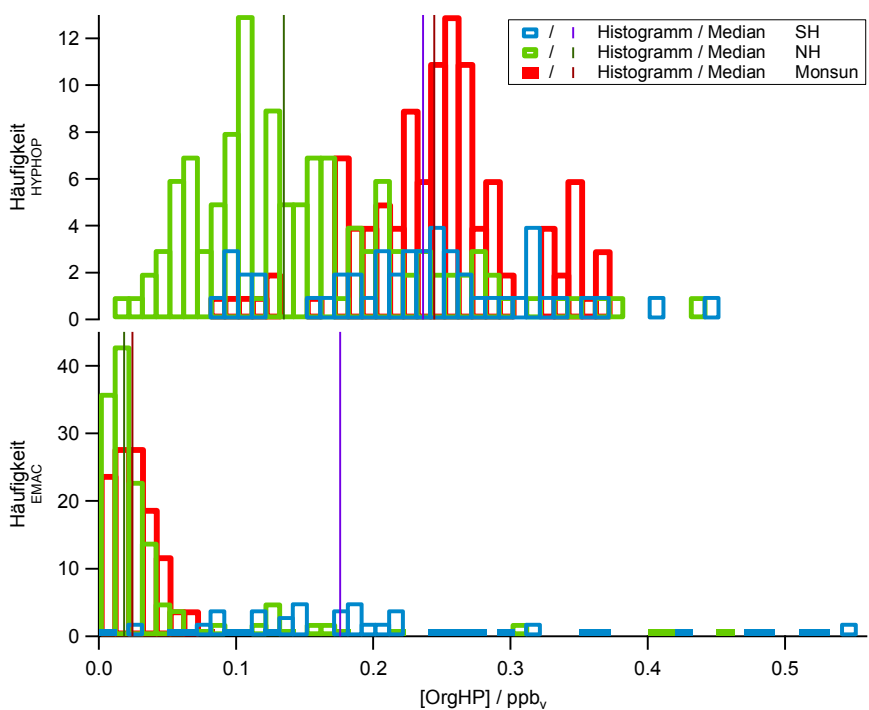


Abbildung 43: Histogramme für [OrgHP] aus Messung und Modell.

Für [OrgHP] zeigen die Werte von EMAC leicht höhere Werte für den Monsun im Vergleich zum NH, während die Werte für den SH deutlich höher liegen (Abbildung 43). Die Mediane verdeutlichen dies mit 18 ppt<sub>v</sub> und 25 ppt<sub>v</sub> für NH und Monsun, sowie 176 ppt<sub>v</sub> im SH. Im Vergleich zu der Messung liegen die Werte für alle Bereiche niedriger. Auch die Form der Verteilung unterscheidet sich deutlich. Für EMAC sind die Histogramme für Monsun und NH viel schmaler, für den SH ist die Verteilung breiter. Die Differenz zwischen NH und Monsun ist in den *in situ* Daten, wie bereits für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] gesehen, mit mehr als 100 ppt<sub>v</sub> deutlich größer als in den Modell-Daten. Ein weiterer Unterschied der beiden Datensätze ist, dass für die Messungen der Median für den Monsun höher liegt als der im SH.

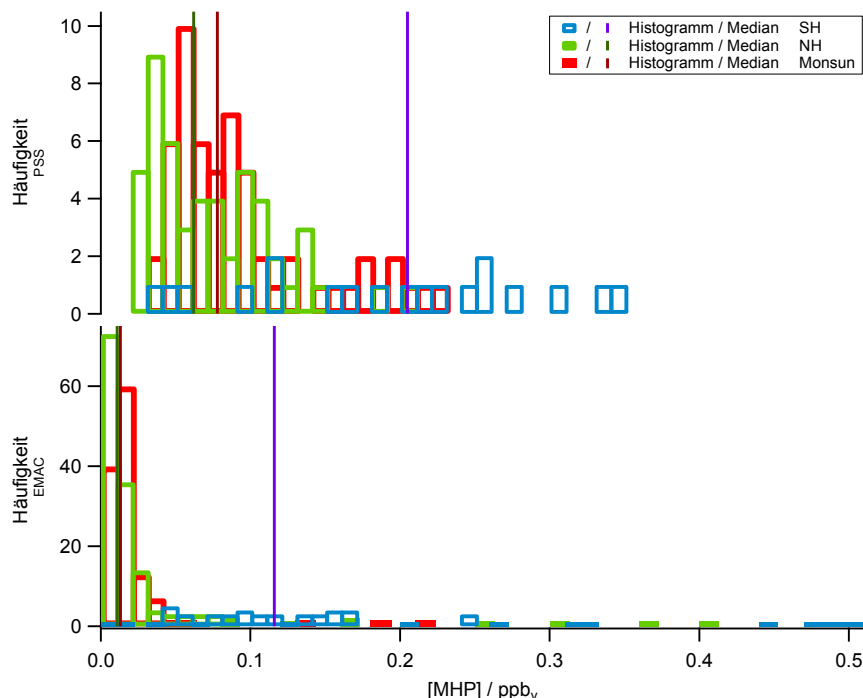


Abbildung 44: Histogramme für [MHP] aus PSS-Berechnung und Modell.

Die für [MHP] erhaltenen Häufigkeitsverteilungen sind in Abbildung 44 gezeigt. Die PSS-Werte für [MHP] liegen für alle drei Regionen höher als die von EMAC. Die EMAC-Daten in NH und Monsun liegen größtenteils im Bereich von 0–40 ppt<sub>v</sub>, während darüber hinaus nur vereinzelt Werte vorkommen. Für den SH ist die Verteilung auch hier deutlich breiter. Es wird deutlich, dass für beide Datensätze kein großer Unterschied zwischen NH und Monsun zu finden ist, wobei sich die Daten der Berechnungen mit einer Differenz von 16 ppt<sub>v</sub> noch deutlich stärker unterscheiden, als die des Modells mit 2 ppt<sub>v</sub>. Der mit Abstand höchste Median für MHP mit 205 ppt<sub>v</sub> (für die PSS Berechnungen) und 116 ppt<sub>v</sub> (für das EMAC-Modell)

wurde jeweils im SH gefunden. Das Modell zeigt hierbei etwa 10,5-fach, die PSS-Berechnungen etwa 3,3-fach höhere Mischungsverhältnisse als im NH. Im Vergleich dazu liegen die Werte im Modell für [MHP] etwa bei einem Sechstel von [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] im NH und Monsun, für den SH liegt der Faktor bei 0,4.

Der Vergleich der Histogramme für [UHP] ist in Abbildung 45 gezeigt, wobei aus EMAC die Summe aus PAA und EHP gezeigt ist. Das Modell zeigt hierbei maßgeblich Werte von 0–50 ppt<sub>v</sub>. In der Breite zeigt das Modell kaum Unterschiede zwischen den Regionen. Für [PAA] sind vereinzelt höhere Werte von über 200 ppt<sub>v</sub> zu finden (vgl. Flug 17, Abbildung 34), jedoch liegen auch hier die Mediane insgesamt deutlich niedriger mit 7 ppt<sub>v</sub> für den NH, 11 ppt<sub>v</sub> für den Monsun und 29 ppt<sub>v</sub> für den SH. EHP macht im Gegensatz dazu nur einen sehr kleinen Teil der UHP in EMAC aus (max. Median im SH mit 3 ppt<sub>v</sub>). Die Mischungsverhältnisse für UHP aus den Berechnungen sind mit Medianen von 122 ppt<sub>v</sub> im SH, 78 ppt<sub>v</sub> im NH und 210 ppt<sub>v</sub> im Monsun deutlich höher und die Verteilungen breiter.

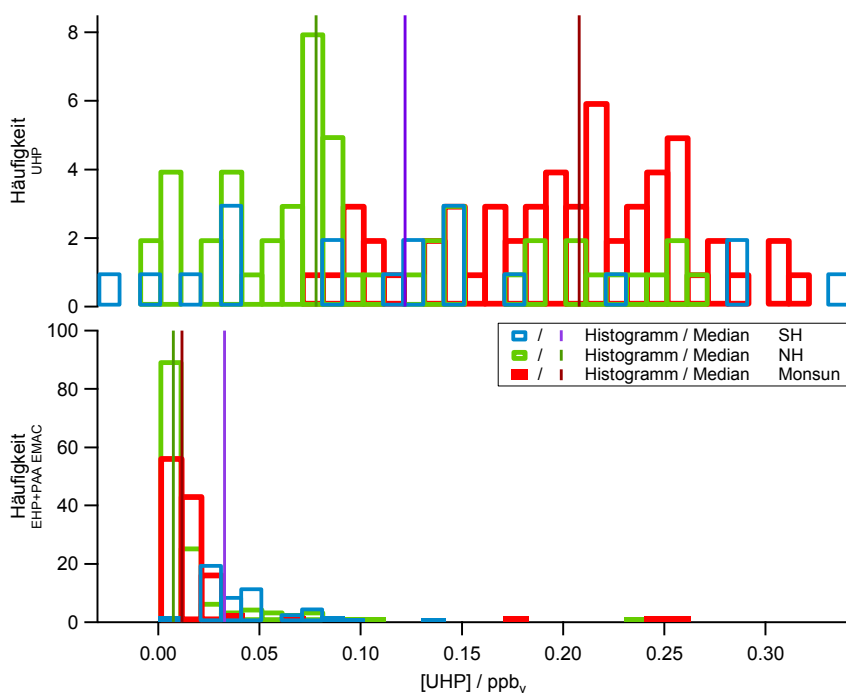


Abbildung 45: Histogramme für [UHP] aus PSS-Berechnung und Modell. Für das Modell ist die Summe aus PAA und EHP gezeigt.

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der Ergebnisse ist in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7: Zusammenfassung von Messungen, Berechnungen und Modell für alle betrachteten Spezies während der gesamten OMO-Kampagne.

Spezies	Region	Maxima / ppt <sub>v</sub>		Median / ppt <sub>v</sub>	
		HYPHOP/ PSS	EMAC	HYPHOP/ PSS	EMAC
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SH	160–180 280–290	240–250	211	272
	NH	80–90	50–60	100	66
	Monsun	160–170	10–30 100–120	164	71
OrgHP	SH	240–250 310–320	140–150 180–190	236	176
	NH	100–110	10–20	135	18
	Monsun	250–260	10–30	244	25
MHP	SH	250–260	20–30	205	116
	NH	30–40	0–10	62	11
	Monsun	50–60	10–20	78	13
UHP	SH	30–40 140–150	EHP+ PAA 20–30	122	EHP+PAA 3 3
	NH	70–80	EHP+ PAA 0–10	78	EHP+PAA 8
	Monsun	210–220	EHP+ PAA 0–10	210	EHP+PAA 1 2

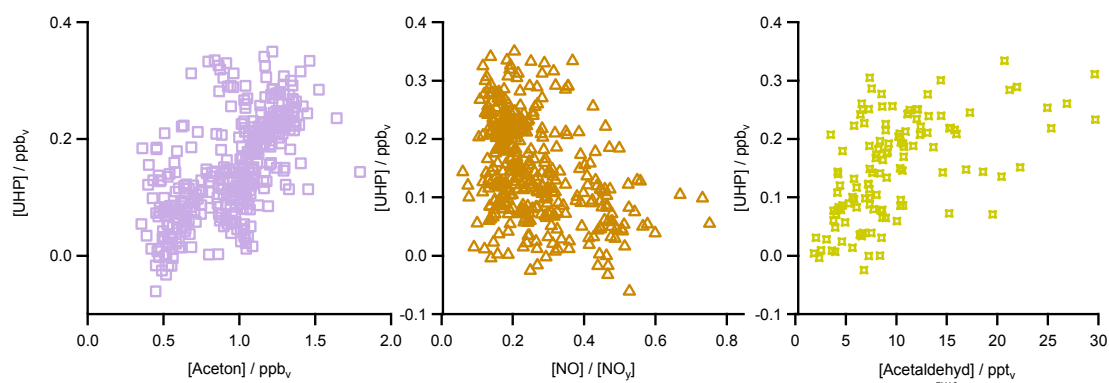


Abbildung 46: Scatterplot von Aceton, NO/NO<sub>y</sub> und Acetaldehyd gegen UHP (von links nach rechts). Für Acetaldehyd wurden die Werte von EMAC verwendet.

Für die Fallstudie wurde bereits gezeigt, dass eine Korrelation zwischen UHP und Aceton besteht. Für die gesamte Messkampagne (obere Troposphäre) wurde ebenfalls ein Scatterplot erstellt, um diese beiden Komponenten gegenüber zu stellen (Abbildung 46, links). Aus der Auftragung geht hervor, dass mit steigendem Mischungsverhältnis der UHP auch steigende Aceton-Mischungsverhältnisse erhalten wurden. In der Mitte der Abbildung ist der Scatterplot von [NO]/[NO<sub>y</sub>] gegen [UHP] gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei hohen [NO]/[NO<sub>y</sub>], also frischen Luftmassen, keine hohen Mischungsverhältnisse für UHP gemessen wurden. Eine deutliche Korrelation ist jedoch nicht zu erkennen. Wie für Flug 17 gezeigt, kam es zu einem Anstieg der Acetaldehyd-Daten in EMAC im Monsun-Einfluss. Für die Kampagne wurde eine Gesamtauftragung von [Acetaldehyd] aus EMAC gegen [UHP] erstellt (Abbildung 46 rechts). Es ist die Tendenz zu erkennen, dass höhere UHP Mischungsverhältnisse bei höheren [Acetaldehyd] Werten vorkommen.

Bisher wurden die Luftmassen ausschließlich nach Methan Werten gruppiert und so dem NH, Monsun oder SH zugeordnet. Andere OMO-Studien charakterisierten die Luftmassen, die der AMA entstammen, mit Hilfe von Messungen und EMAC als chemisch isoliertes reaktives Reservoir, in dem Verunreinigungen chemisch prozessiert werden (z. B. Tomsche et al., 2019). Dieses Reservoir entsteht über Indien und dem Tibetischen Plateau und bewegte sich im Laufe der Kampagne in Richtung Westen, also in Richtung der Arabischen Halbinsel. Tomsche et al. zeigten auch, dass es während OMO einen Gradienten innerhalb des Bereichs der Arabischen Halbinsel gab. So befand sich im Westen der Arabischen Halbinsel der westliche Rand der Antizyklone, während der östliche Teil der Halbinsel dem

Zentrum der Antizyklone näher war. Daher wurde eine weitere Analyse bezüglich des Längengrades im Bereich von 20–30 °N und 36–60 °O in der oberen Troposphäre durchgeführt (Abbildung 47).

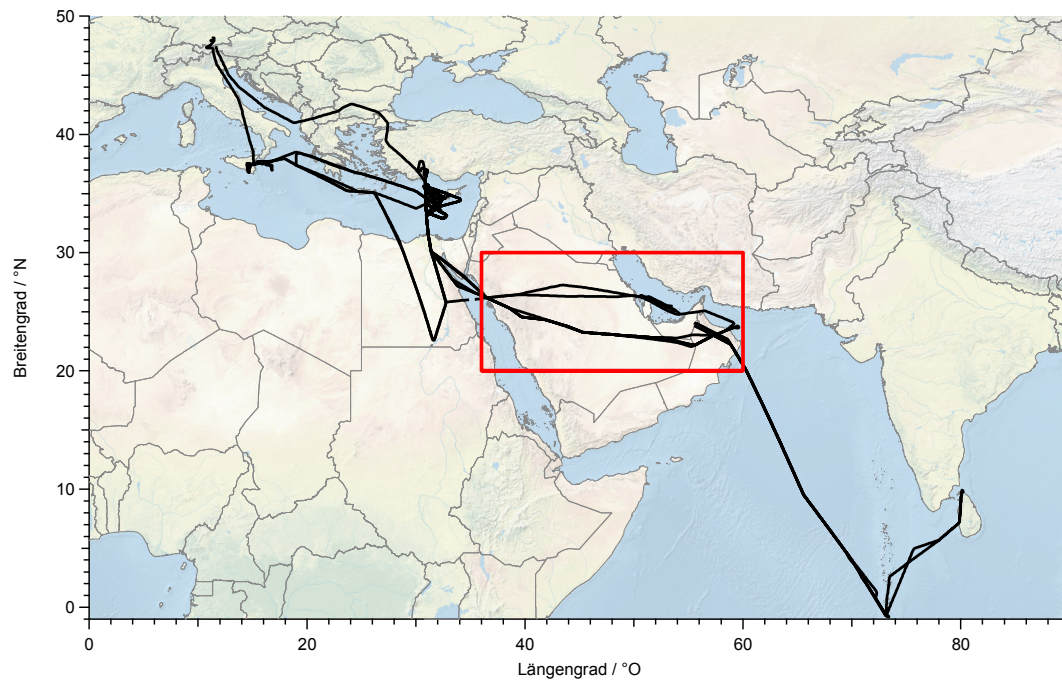


Abbildung 47: Bereich der Längengradstudie über das Arabischen Halbinsel.

Die erhaltenen Werte für  $[H_2O_2]$  aus der Messung, den PSS-Berechnungen und dem Modell sind in Abbildung 48 (oben) gezeigt. Die Daten wurden in Längengradbereiche von 2° gruppiert. In orange sind die Messungen gezeigt. Diese zeigen einen deutlichen Anstieg von 90 ppt<sub>v</sub> im Westen bis zu 175 ppt<sub>v</sub> im Osten der Arabischen Halbinsel (Mediane). Damit verdoppeln sich die Werte etwa. Das Modell (grau) zeigt ebenfalls eine Verdopplung der Mischungsverhältnisse von 61 ppt<sub>v</sub> auf 121 ppt<sub>v</sub> in Richtung Osten. Dagegen liegen die Werte für den PSS (blau) bis 55 °O konstant bei 8–20 ppt<sub>v</sub> und steigen erst in der letzten Zone auf 63 ppt<sub>v</sub> an. Der gleiche Gradient wurde ebenfalls für OrgHP und UHP gefunden (Abbildung 48 Mitte). Im Falle von OrgHP liegt eine Zunahme von 150 ppt<sub>v</sub> zwischen dem westlichsten Punkt (126 ppt<sub>v</sub>) und dem östlichsten Punkten (276 ppt<sub>v</sub>) vor. Für UHP liegt ein Anstieg von 87 ppt<sub>v</sub> vor. Für PSS-MHP ist dieser Gradient nicht zu beobachten. Die Werte liegen konstant bei 50–80 ppt<sub>v</sub>. Das Modell zeigt einen Anstieg für MHP von 8 ppt<sub>v</sub> auf 22 ppt<sub>v</sub> mit steigendem Längengrad (Abbildung 48 unten). PAA erhöht sich von 5 ppt<sub>v</sub> auf 24 ppt<sub>v</sub>.

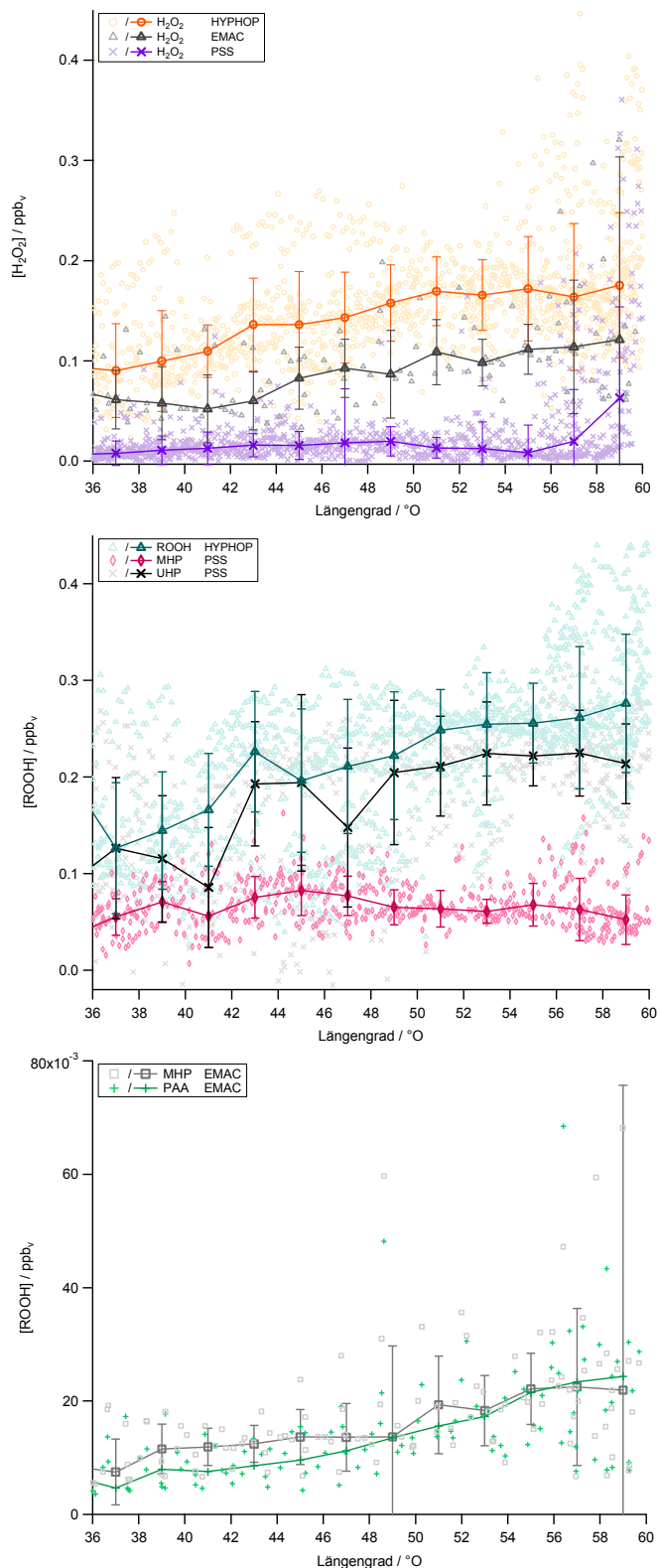


Abbildung 48: Auftragung der ROOH in Abhängigkeit vom Längengrad. Gezeigt sind die Werte für  $H_2O_2$  (oben) und OrgHP (Mitte u. unten) aus Messung, Modell und PSS-Berechnung. Unten (EMAC) wurden östlich von 57 °O wurden wenige Datenpunkte bis zu 224 ppt<sub>v</sub> abgeschnitten, um den Verlauf der Mediane zeigen zu können. Fehlerbalken und Median berücksichtigen alle Datenpunkte.

## 4.6 Diskussion der Ergebnisse

Bisher sind keine Publikationen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und organischen Hydroperoxiden aus der oberen Troposphäre in den Auswirkungen des Asiatischen Sommer Monsuns bekannt. Nichtsdestotrotz sind einige vergleichbare Datensätze publiziert worden. So wurden beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP Daten von mehreren Messkampagnen über Nordamerika in Snow et al., 2007 zusammengefasst. Während der SONEX-Kampagne im Herbst 1997 wurden für die obere Troposphäre durchschnittliche Werte für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  von 120 ppt<sub>v</sub> (Median 80 ppt<sub>v</sub>) und für [MHP] von 50 ppt<sub>v</sub> (Median 30 ppt<sub>v</sub>) erhalten. Diese Werte stimmen sehr gut mit den hier für den NH erhaltenen Werten von 115 ppt<sub>v</sub> und 64 ppt<sub>v</sub> überein. Die INTEX-NA-Kampagne zeigte ein deutliches Absinken der  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP Mediane über 6 km auf 400 ppt<sub>v</sub> und 200 ppt<sub>v</sub>. Damit liegen die Werte zwar deutlich höher, als die hier gemessenen Werte über 9 km, was jedoch gut mit dem Höhenprofil beider Spezies übereinstimmt. Demnach liegen die Maxima der Mischungsverhältnisse über der PBL zwischen 2–5 km, gefolgt von einem starken Absinken in größeren Höhen (z. B. Daum et al., 1990; Heikes, 1992; Weinstein-Lloyd et al., 1998; Snow et al., 2003; Snow et al., 2007; Klippel et al., 2011). Heikes et al. brachten 1996 bereits erhöhte Werte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  über 5 km mit dem Taifun Mireille in der Nähe von Asien (30° N) in Verbindung (Heikes et al., 1996a). Genau diese Region konnte hier als Ursprung der Monsun-beeinflussten Luftmassen ausgemacht werden (vgl. Abbildung 28 und Tomsche et al., 2019).

Obwohl die erhaltenen Messergebnisse gut mit bisherigen Studien übereinstimmen, ist ein entscheidendes Ergebnis dieser Arbeit, dass sowohl das globale Zirkulationsmodell EMAC, als auch die lokalen Berechnungen für das photostationäre Gleichgewicht aus gemessenen  $\text{HO}_x$ -Radikalen  $\text{H}_2\text{O}_2$  weit unterschätzen. Dies gilt ganz besonders für den Monsun. Insgesamt liegen die Werte für die PSS Berechnungen am niedrigsten, gefolgt vom Modell. Die beiden Radikale, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  am meisten beeinflussen sind  $\text{HO}_2$  zur Produktion und OH als Verlust. Ein Vergleich beider Spezies mit dem Modell liefert ganz gute Übereinstimmung. Für  $\text{HO}_2$  ergibt sich eine Steigung von  $0,72 \pm 0,01$  (ppt<sub>v</sub>/ppt<sub>v</sub>) und ein Achsenabschnitt von  $(4,30 \pm 0,03)$  ppt<sub>v</sub> mit einem Regressionskoeffizienten von 0,89 (Abbildung 49 links). Für OH wurde eine Steigung von  $1,7 \pm 0,2$  (ppt<sub>v</sub>/ppt<sub>v</sub>) und ein Achsenabschnitt von  $(-0,1 \pm 0,1)$  ppt<sub>v</sub> mit einem Regressionskoeffizienten von 0,67 erhalten (Abbildung 49 rechts).

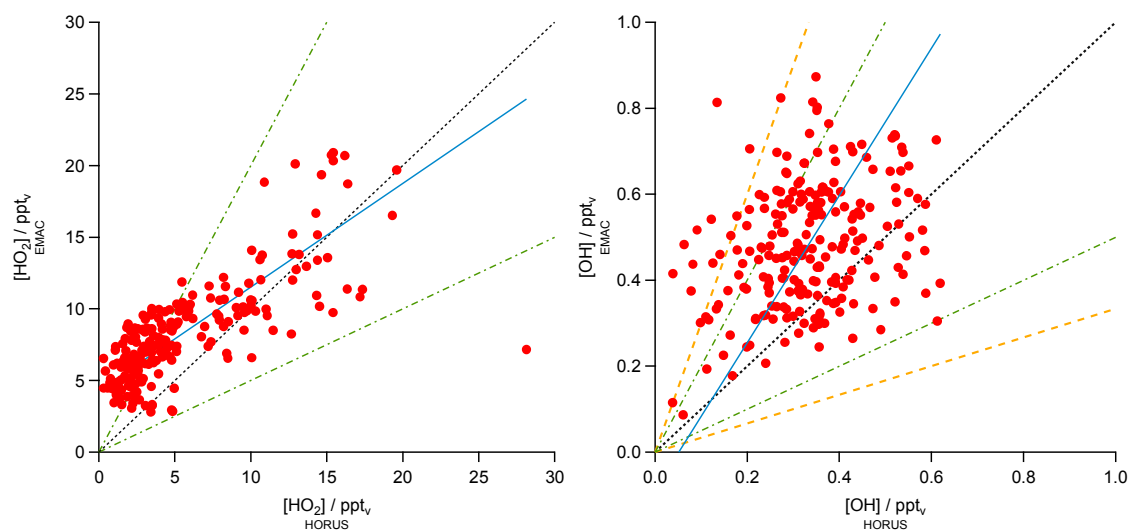


Abbildung 49: Scatterplots von HO<sub>2</sub> und OH aus den Messungen und EMAC. Die roten Punkte zeigen die Datenpunkte, die blaue Linie die entsprechenden Regressionsgeraden. Die schwarze Gerade zeigt die 1:1 Linie, die grüne die 1:2 und 2:1 Linien und die orange Linien die 1:3 und 3:1 Linien.

Trotz der Tatsache, dass die Messungen der Spezies, die das lokale photochemische Budget beeinflussen gut mit dem Modell übereinstimmen, liegen die Werte für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im PSS deutlich niedriger, als EMAC. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es im Modell eine zusätzliche Quelle für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibt, und damit kein photostationäres Gleichgewicht vorliegt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um vertikalen Transport durch starke Konvektion über Indien, welcher große Mengen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in die obere Troposphäre transportiert und so die Mischungsverhältnisse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der AMA erhöht. Innerhalb der AMA sind vorwiegend photochemische Prozesse für den Verlust von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und damit dessen Lebensdauer verantwortlich. Die Lebensdauer von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde auf Basis der gemessenen OH Werte, sowie der Photolyseraten berechnet. Dabei wurde für jeden Tag (Flug) das Maximum von OH und  $j(\text{H}_2\text{O}_2)$  verwendet und ein Viertel davon zur Berechnung verwendet (da beide Werte nachts bei annähernd Null liegen). In Bezug auf OH liegt die Lebensdauer bei 11 Tagen und in Bezug auf die Photolyse bei 4 Tagen. Diese Zeitspanne ist lang genug, sodass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus der Konvektion bis in den westlichen Rand der AMA gelangt und so den Gradienten entlang des Längengrads verursacht, welcher sowohl für EMAC, als auch für die Messungen beobachtet wurde (vgl. Abbildung 48). Die Unterschiede zwischen Messung und EMAC wiederum könnten auf Grund eines bekannten Problems des Modells zustande kommen. Ob und wie viel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus der unteren Troposphäre in die obere Troposphäre transportiert wird, hängt von der Auswascheffizienz innerhalb der

Wolken ab (Mari et al., 2000; Barth et al., 2016; Bozem et al., 2017). Die Differenz zwischen EMAC und Messung kommt wahrscheinlich daher zustande, dass EMAC die Auswascheffizienz überschätzt. Klippel et al., 2011 zeigten, dass die modellierten Daten nicht nur für  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern auch für MHP mit Berücksichtigung der Deposition viel zu niedrig liegen, während ohne Deposition eine deutlich bessere Übereinstimmung von Modell- und Messdaten in der oberen Troposphäre (6–14 km) erreicht werden konnte. Dass selbst das sehr gut lösliche Wasserstoffperoxid nicht vollständig in Wolken ausgewaschen wird, konnte ebenfalls in anderen Studien in der oberen Troposphäre gezeigt werden (z. B. Auswasch-Effizienzen von 75% in Prather and Jacob, 1997 und 32–41% in Bozem et al., 2017). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgast, während die Wassertropfen in den Wolken gefrieren (z. B. Barth et al., 2001; Barth et al., 2007; Yin et al., 2002; Bozem et al., 2017). Dies steht im Einklang mit den für OMO erhaltenen Daten für  $\text{SO}_2$ . Lelieveld et al., 2018 zeigten, dass eine erhebliche Menge  $\text{SO}_2$  den Wolken entweichen und in die Antizyklone aufsteigen kann, hier bis zu 100 ppt<sub>v</sub>, obwohl in der wässrigen Phase die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP recht schnell verläuft.

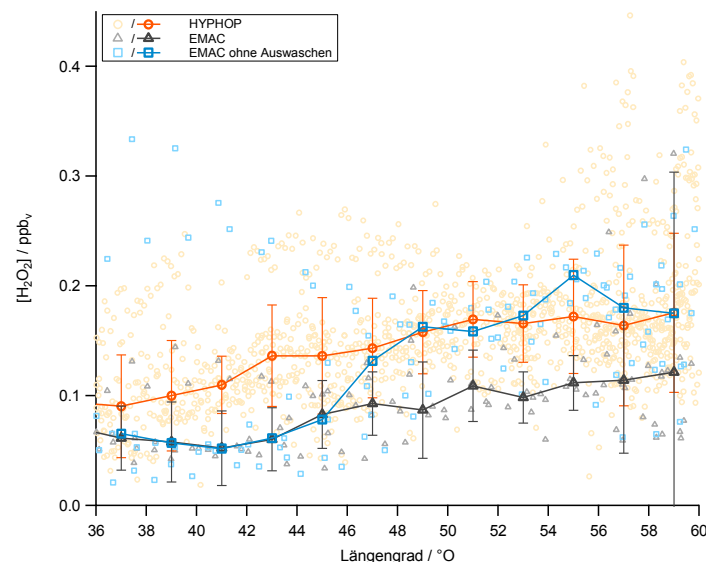


Abbildung 50: Auftragung der  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  in Abhängigkeit vom Längengrad für die *in situ* Messung und beide Modellläufe, einmal mit nasser Deposition und einmal ohne.

Um diese These weiter zu prüfen, wurde eine Sensitivitätsstudie im EMAC Modell durchgeführt. Dabei wurde der gleiche Modelllauf wiederholt und dabei die nasse Deposition nicht mit einberechnet, also auf 0 gesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Osten der Arabischen

Halbinsel, also näher am AMA-Zentrum, eine große Differenz zwischen dem ersten und zweiten Modelllauf vorliegt. Wird die Auswascheffizienz vernachlässigt, steigen die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  deutlich an und liegen leicht über den *in situ* Daten. Diese Studie bestätigt, dass unter Berücksichtigung aller meteorologischer Daten im Modell ein deutlicher Anstieg in Richtung AMA-Zentrum zu beobachten ist, der wahrscheinlich auf Konvektion aus der Grenzschicht über Indien und dem Tibetischen Plateau zurückzuführen ist.

Die Analyse der Zusammensetzung der OrgHP hat gezeigt, dass ein erheblicher Anteil der gemessenen Mischungsverhältnisse nicht durch lokale Produktion von MHP aus Methan erklärt werden kann. Die weitere Charakterisierung dieses Anteils, UHP, hat ergeben, dass hohe Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre vor allem in Monsun beeinflussten Luftmassen vorzufinden sind. Auch Aceton liegt im Monsun-Einfluss höher als im NH (Faktor 1,3). Die Korrelation zwischen UHP und Aceton in dieser Studie führt zu der Annahme, dass UHP zum Großteil aus PAA oder MHP besteht. Diese beiden OrgHP entstehen bei der Reaktion des Acetylperoxy-Radikals  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$ , bzw.  $\text{NO}$  und  $\text{HO}_2$ , wobei  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  bei der Photooxidation von Aceton gebildet wird (Abbildung 51).

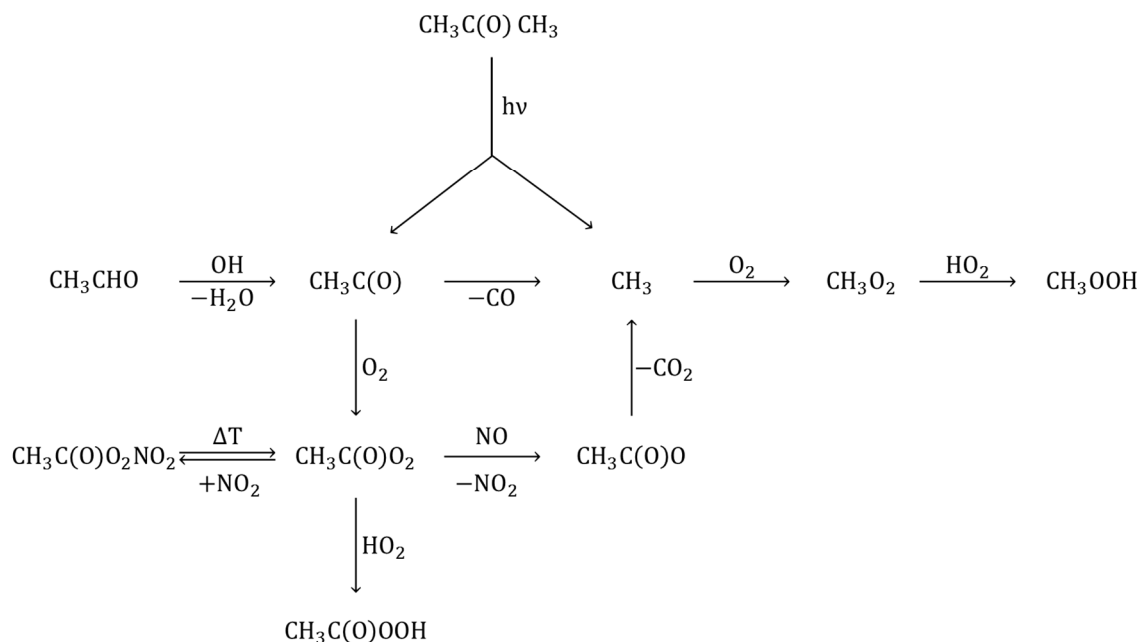


Abbildung 51: Schema zur Veranschaulichung der Produktion von PAA und MHP.

Diese Ergebnisse sprechen zwar für eine chemische Bildung von MHP und/oder PAA in der Antizyklone, jedoch liegen die Mischungsverhältnisse für Aceton viel zu niedrig um diese hohen [UHP] zu erklären. Unter der Annahme, dass alle

gemessenen Aceton-Moleküle der oberen Troposphäre photolysiert werden und im Anschluss jeweils vollständig bis zu MHP umgesetzt werden, würde die gleiche Anzahl von Molekülen pro  $\text{cm}^3$  MHP entstehen, wie Aceton vorhanden war. Aus den Medianen der Kampagne von Aceton und dessen Photolyserate in der oberen Troposphäre und im Monsun ( $1,15 \text{ ppb}_v$ ;  $1,238 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; physikalische Parameter analog zu 4.2) würde sich eine MHP-Produktionsrate von  $31 \text{ ppt}_v$  MHP/Tag ergeben.

$$P(\text{MHP}) = [\text{Aceton}] \cdot J_{\text{Aceton}} \cdot \frac{1}{4} = 31 \frac{\text{ppt}_v}{\text{Tag}} \quad (74)$$

Selbst unter Vernachlässigung aller Konkurrenz-Reaktionen (inkl. der Bildung von PAN), Reaktionsgeschwindigkeiten und Verlustprozesse kann demnach aus der Photolyse von Aceton nicht genug MHP (oder analog PAA) entstehen, um die hohen Mischungsverhältnisse von UHP (Median im AMA  $210 \text{ ppt}_v$ ) zu erklären. Besonders unter der Berücksichtigung, dass PAN sowohl in Modellrechnungen, als auch Satellitenmessungen in der AMA sehr hoch ist und die Reaktion von  $\text{HO}_2 + \text{NO}$  in der oberen Troposphäre schneller verläuft, als die Reaktion von  $\text{NO}_2 + \text{OH}$  (Lelieveld et al., 2018). Damit sind die Vorläuferradikale von MHP und PAA,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  deutlich niedriger konzentriert, als diese vereinfachte Rechnung wiedergibt. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Acetylperoxy-Radikals ist die Reaktion von Acetaldehyd und OH (Abbildung 51). Aus den Modelldaten von Acetaldehyd geht jedoch hervor, dass kaum ein Unterschied zwischen SH, NH und Monsun vorliegt (Mediane:  $7 \text{ ppt}_v$ ,  $7 \text{ ppt}_v$ ,  $10 \text{ ppt}_v$ ). Auch der Scatterplot von Acetaldehyd gegen UHP zeigen keine Unterschiede in der Korrelation bezogen auf das Methan-Mischungsverhältnis. Eine analoge Berechnung zur Aceton-Oxidation ergibt aus der Reaktion von Acetaldehyd mit OH maximal  $9 \text{ ppt}_v$  MHP oder PAA pro Tag. Die thermische Zersetzung von PAN ist eine weitere Quelle für das Acetylperoxy-Radikal als PAA-Vorläufer (Abbildung 51). Lelieveld et al., 2018 zeigten, dass während OMO etwa 50% der gemessenen  $\text{NO}_y$  aus PAN bestanden. Ähnliche Ergebnisse aus Satelliten-Daten und Modellierungen der oberen Troposphäre ergaben ein Maximum von PAN in der asiatischen Sommermonsun Saison (Juni–September) mit Transport von PAN aus der Grenzschicht bis in die Antizyklone (Fadnavis et al., 2014). In der oberen Troposphäre ist die Temperatur jedoch sehr gering (vgl. Abbildung 1), sodass die Lebensdauer von PAN sehr lang ist und es kaum zur Zersetzung kommt. Zusammengefasst gibt es demnach nicht ausreichend OrgHP-Produktion, die die

hohen [UHP] im Monsun erklärt, wenn Deposition und Transport vernachlässigt werden.

Bezogen auf die Auswascheffizienz zeigten vorherige Studien deutlich höhere Unsicherheiten für MHP als für  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Barth et al., 2016). Es wurden Auswasch-Effizienzen von 12–84% (relative Unsicherheiten von 18–558%) für MHP gefunden. Damit liegt der Wert für MHP deutlich höher, als ältere Studien zeigten (Barth et al., 2007). Für die TRACE-A Kampagne zeigten Mari et al., 2000 sogenannte *convective enhancement factors* (CEF) in der oberen Troposphäre als Verhältnis von postkonvektiven (Ausfluss der Konvektion) zu präkonvektiven (Hintergrund) Mischungsverhältnissen von 11 für die Messung und 9,5 für das Modell für MHP und 1,9 und 1,2 für  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ein so effektiver Transport im Indischen Sommer Monsun würde eine große MHP Quelle in der oberen Troposphäre darstellen und die hier als UHP (also nicht-PSS-MHP) bezeichneten hohen Mischungsverhältnisse erklären. Unterstützt wird diese These von dem beobachteten Längengrad-Gradienten, der für *in situ* UHP und Modell MHP und PAA gefunden wurde. Es ist demnach wahrscheinlich, dass UHP zumindest zum Großteil aus MHP und/oder PAA besteht, welche durch starke Konvektion über Indien in die obere Troposphäre und die AMA gelangten.

Alle Ergebnisse zusammen genommen zeigen, dass durch die Konvektion über Indien erhöhte Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und organischen Hydroperoxiden in die obere Troposphäre gelangen als bisher angenommen und bis über die Arabische Halbinsel und darüber hinaus verteilt werden. Ob es sich bei den organischen Hydroperoxiden vorwiegend um MHP oder PAA handelt, kann nicht eindeutig geklärt werden.

# 5

## AQABA-Kampagne

Die AQABA Forschungsexpedition fand im Sommer 2017 statt und hatte das Ziel den Einfluss von Luftverschmutzung auf die menschliche Gesundheit, das Klima und die natürliche Umgebung zu erforschen. AQABA steht für „*Air Quality and Climate Change in the Arabian Basin*“. Für die Kampagne wurden die Messinstrumente in Container eingebaut und diese auf das Schiff *Kommandor Iona* verladen. Die Luftproben für die Messinstrumente in den Containern wurden über einen Kamin genommen und *in situ* gemessen. Ein Foto des Schiffes mit dem Messcontainer und dem Kamin (beide rot eingerahmt) ist in Abbildung 52 gezeigt. Gemessen wurde während der Fahrt von Malta durch den Suez-Kanal und das Rote Meer um die Arabische Halbinsel herum bis nach Kuwait und zurück bis nach Frankreich.



Abbildung 52: Foto der *Kommandor Iona* auf der die Messungen während AQABA stattfanden.

Dabei wurden verschiedene Luftmassen gemessen, von sauberer Luft aus der Arabischen See und dem Indischen Ozean über partikelreiche staubige Luft aus Afrika und der Sahara über dem Roten Meer bis zu leicht verschmutzten Luftmassen im Abwind großer Städte wie Kairo und starken petrochemischen Emissionen und Schiffabgasen im Persischen Golf (auch Arabischer Golf genannt). Die gefahrene Route wurde in sechs Bereiche aufgeteilt (Abbildung 53). Die Messungen starteten im Suez-Kanal und dem Roten Meer mit einem Stopp im Hafen von Dschidda in Saudi-Arabien (rot). Am südlichen Ende des Roten Meeres verlief die Route zunächst nach Dschibuti und dann in den Golf von Aden (grau). Weiter Richtung Osten folgten die Arabische See (orange) und nordöstlich der Golf von Oman (lila). Nach einem kurzen Aufenthalt vor dem Hafen von Fudschaira wurde um Dubai herum in den Persischen Golf gefahren, an dessen nördlichen Ende der erste Abschnitt im Hafen von Kuwait endete (blau). Auf dem zweiten Abschnitt wurde fast die gleiche Route gewählt. In der Arabischen See wurde mehrfach gewendet und weiter in Richtung Indischer Ozean gefahren, um so der üblichen viel befahrenen Schiffsstraße auszuweichen. Die Stopps in Dschibuti und Dschidda entfielen. Hinter dem Suezkanal verlief die Route weiter durch das Mittelmeer bis nach Frankreich (grün), wobei die Messungen nach dem Passieren der Straße von Messina vorbei an der Insel Stromboli beendet wurden.

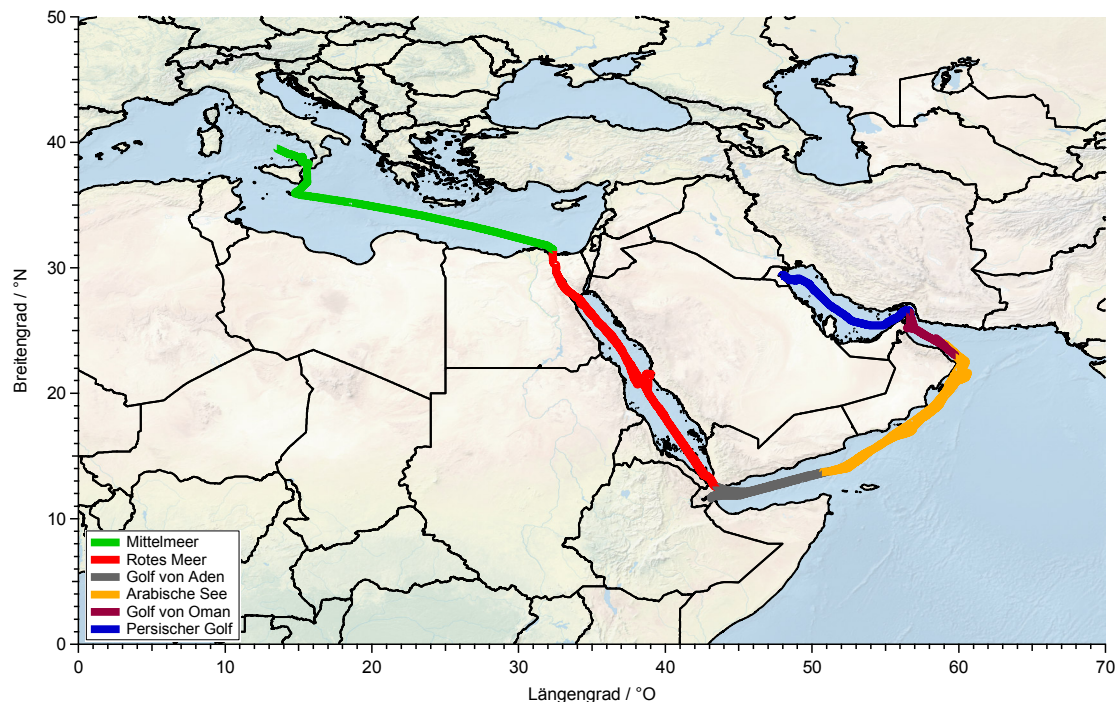


Abbildung 53: Route, die während AQABA gefahren wurde, in einzelne Regionen unterteilt.

## 5.1 Aufbau im Container

Die Messinstrumente wurden für die Messungen in einen Messcontainer eingebaut. Die Probenahme erfolgte 5,5 m über Deck durch einen zylindrischen Einlass aus rostfreiem Stahl (Fluss  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , Durchmesser 0,2 m), der zwischen den Containern aufgebaut wurde (vgl. Abbildung 52). Dieser Kamin ist so konstruiert, dass der Luftstrom nicht in Kontakt mit dem Metallgehäuse kommt und demnach Verluste beim Einlass verhindert werden. Das AL wurde zunächst direkt aus dem Kamin durch einen  $\frac{1}{2}$ " PFA Schlauch mit 0,6 m Länge außerhalb und 4 m Länge innerhalb des Containers und einem Fluss von 2,5 slpm beprobt. Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit und hohen Außentemperaturen in Fudschaira kam es kurzzeitig zu Kondensation der Luftfeuchtigkeit in der Einlassleitung (durch die Klimaanlage im Container). Um möglichen weiteren Verlusten in der Leitung vorzubeugen, wurde eine zusätzliche Pumpe über einen Bypass eingebaut, um die Aufenthaltsdauer in der Leitung zu verkürzen. Der Fluss der Pumpe betrug 12,5 slpm auf den ersten 3,7 m der Leitung. Der Abzweig zum AL wurde durch einen  $\frac{1}{4}$ " PFA Schlauch mit 0,3 m Länge (bis zur Trockenkartusche) als direkter Einlass des ALs verbaut. Das AL zog aus dem Bypass mit einem Fluss von 2,5 slpm. Die HPLC wurde ebenfalls aus dem Kamin beprobt. Hier wurde ein Bypass mit einer zweiten Pumpe (28,5 slpm) aufgebaut. Dieser bestand ebenfalls aus einem  $\frac{1}{2}$ " PFA Schlauch mit 0,6 m Länge außerhalb des Containers und 0,9 m innerhalb des Containers bis zur HPLC-Abzweigung. Da der Bypass direkt vor der Klimaanlage des Containers aufgebaut werden musste, wurde dieser auf den ersten 0,9 m der Einlassleitung ab Fudschaira leicht geheizt ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) um Kondensation zu vermeiden. Die HPLC zog mit einem Fluss von 1,8 slpm durch einen  $\frac{1}{4}$ " PFA Schlauch aus dem Bypass. Der Schlauch war insgesamt 1,7 m lang und wurde bis auf 1 m hinter dem Bypass beheizt.

Die gezeigten ( $\text{HO}_x$ , Chlorwasserstoff, Partikelmassenkonzentration, Acetonitril und Nitrylchlorid) oder für Korrekturen ( $\text{O}_3$  und  $\text{NO}$ ) verwendeten Fremddaten aus anderen Datensätzen wurden mit den in 0 gezeigten Messinstrumenten erhalten. Schiffsposition (GPS), Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung wurden mit einer Wetterstation aufgezeichnet (EUCAWS, *Shipborne European Common Automatic Weather Station*). Die für die Analyse verwendeten wissenschaftlichen Hilfsmittel werden im folgenden Kapitel vorgestellt, bevor die erhaltenen Daten nach Regionen aufgeteilt im Detail gezeigt und diskutiert werden.

## 5.2 Wissenschaftliche Hilfsmittel

Auch für die AQABA-Kampagne wurden Simulationen mit dem EMAC-Modell (analog zu OMO, vgl. 4.3.3) durchgeführt. Darüber hinaus wurden Trajektorien mit HYSPLIT berechnet. Da hier leichte Abweichungen zu OMO auftraten, wird nochmal kurz auf die einzelnen Punkte eingegangen. Darüber hinaus wurden Tagesgänge und die Deposition berechnet.

### 5.2.1 EMAC Modell

Wie bereits in 4.3.3 beschrieben, handelt es sich bei EMAC um ein globales Zirkulationsmodell. Auch für AQABA wurde das Submodell MECCA in die Berechnungen einbezogen. Dieses Submodell hat mehrere Versionen. Für AQABA wurden Berechnungen mit dem MIM1 (*Mainz Isoprene Mechanism*, im Folgenden MIM) und dem MOM (*Mainz Organic Mechanism*) durchgeführt. Diese beiden Mechanismen unterscheiden sich vor allem im Anteil der organischen Spezies. Das MOM beinhaltet 600 Spezies und 1600 Reaktionen (Sander et al., 2019), während das MIM sich auf 15 Spezies und 42 Reaktionen beschränkt (Taraborrelli et al., 2009). Im Vergleich zu OMO wurden zum Teil andere Submodelle einbezogen, die keinen Stratosphären-Einfluss beisteuern, dafür aber biogene Emissionen beispielsweise von Pflanzen, Biomassenverbrennungen oder Deposition. Auch hier ist eine vollständige Liste der Submodelle im Anhang zu finden (Kapitel 7.7.2).

Da während AQABA nur am Boden gemessen wurde, wurden 31 Vertikalebene bis auf 10 hPa berechnet. Für OMO waren es 90 Vertikalebene bis auf 0,01 hPa. Zudem wurde eine feinere Auflösung von  $1,128^\circ \times 1,128^\circ$  (T106 ECMWF, im Vergleich dazu hatte OMO  $2,8^\circ \times 2,8^\circ$ ) verwendet, da das Schiff deutlich langsamer fuhr als HALO.

### 5.2.2 HYSPLIT-Trajektorien

HYSPLIT ist ein vom *Air Resources Laboratory* (ARL) und der *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) zur Verfügung gestelltes Transport- und Dispersionsmodell zur Berechnung von Rückwärts-Trajektorien. HYSPLIT steht für *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*. Die hier verwendeten Trajektorien wurden von David Walter berechnet. Der Start der Trajektorien liegt auf 200 m Höhe über der Schiffsposition. Der zeitliche Abstand der Trajektorien

beträgt eine Stunde. Die Luftpakete wurden vier Tage zurückverfolgt. Weitere Eigenschaften und Anwendungen des Modells wurden von Stein et al., 2015 veröffentlicht.

### 5.2.3 Berechnung der Tagesgänge

Um den Verlauf der Mischungsverhältnisse über den Tag verteilt zu analysieren, wurden Tagesgänge für  $[H_2O_2]$  und  $[OrgHP]$  berechnet. Hierbei wurde die lokale Zeitverschiebung zur gemessenen Zeit in UTC anhand des Längengrades ermittelt und so für 1-Stunde-Mittel die Ortszeit bestimmt (75). Durch diese Vorgehensweise werden Ortszeiten erhalten, bei denen der Sonnenhöchststand um 12:00 Uhr vorliegt, unabhängig von der Zeitzone.

$$\text{Ortszeit} = \frac{\text{Längengrad}}{15^\circ} \cdot 3600s + \text{UTC} \quad (75)$$

### 5.2.4 Deposition

Im Gegensatz zu OMO kann für AQABA die Deposition nicht vernachlässigt werden. Das liegt an der hohen nassen und trockenen Deposition von  $H_2O_2$  in der MBL. Da tagsüber, im Gegensatz zu nachts, neben der Deposition auch viel Photochemie stattfindet, müssen beide Situationen getrennt voneinander betrachtet werden. Die nächtlichen Verluste werden berechnet, indem die Mischungsverhältnisse von  $[H_2O_2]_t$  zur Zeit  $t$  mit dem Ausgangsmischungsverhältnis  $[H_2O_2]_0$  vom Nachmittag ins Verhältnis gesetzt wird. Da die Mischungsverhältnisse exponentiell absinken, wird der natürliche Logarithmus des Verhältnisses gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung der linearen Regression liefert dann den Wert für die physikalischen Verlustprozesse  $k_{dep}$  (Shepson et al., 1992). Dabei werden eine konstante MBL und eine homogene Verteilung innerhalb der dieser vorausgesetzt. Ein Beispiel für die Ermittlung der Verlustrate im Mittelmeer ist in Abbildung 54 gezeigt.

Tagsüber wird die Deposition über die Differenz zwischen Messung und Nettoproduktion berechnet. Um die einzelnen Produktions- und Verlustterme zu berechnen, wurden die gemessenen Werte für  $HO_x$  und die Photolyserate verwendet. Die Gleichungen wurden analog zu (61) und (62) verwendet, wobei der Transport vernachlässigt wurde. Unter der Voraussetzung, dass das photo-stationäre Gleichgewicht mittags erfüllt ist, wird daraus eine Formel zur

Berechnung der Deposition erhalten (76). Diese wiederum ergibt sich aus der Depositionsrate  $k_{\text{dep}}$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (77). Unter Verwendung der gemessenen Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HO}_x$  kann die Depositionsrate nach (78) berechnet werden. Während für OMO die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abhängigkeit der Selbstreaktion von  $\text{HO}_2$  auf Grund der niedrigen Luftfeuchtigkeit in der oberen Troposphäre vernachlässigt werden konnte, ist das hier nicht möglich. Die Ratenkonstante muss daher zusätzlich mit einem  $\text{H}_2\text{O}$ -abhängigen Faktor multipliziert werden (79), wobei sich das  $\text{H}_2\text{O}$  Mischungsverhältnis aus (80)–(82) ergibt (Seinfeld and Pandis, 2006). Alle anderen Ratenkonstanten wurden analog zu OMO bestimmt (vgl. 7.6).

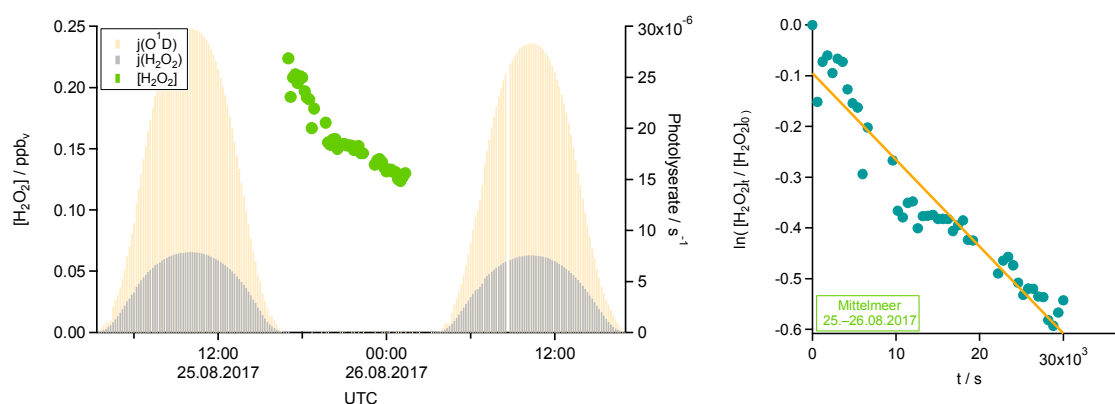


Abbildung 54: Zeitreihe des exponentiellen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Absinkens am Abend (links) und die lineare Regression zur Bestimmung der physikalischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Senken (rechts), gezeigt an einem Beispiel im Mittelmeer.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0 = P(\text{H}_2\text{O}_2) - L(\text{H}_2\text{O}_2) \pm \text{Deposition} \quad (76)$$

$$\text{Deposition} = k_{\text{dep}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (77)$$

$$k_{\text{dep}} = \frac{k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \cdot [\text{HO}_2]^2 - (k_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + j(\text{H}_2\text{O}_2)) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (78)$$

$$k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} = (k_1 + k_2) \cdot \left\{ 1 + 1,4 \cdot 10^{-21} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \exp\left(\frac{2200}{T}\right) \right\} \quad (79)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot \text{RH} \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (80)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0(T) = 1013,25 \text{ hPa} \cdot \exp(13,3185 \cdot a - 1,97 \cdot a^2 - 0,6445 \cdot a^3 - 0,1299 \cdot a^4) \quad (81)$$

$$a = 1 - \frac{373,15 \text{ K}}{T} \quad (82)$$

## 5.3 Messergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen werden zunächst im Überblick und für die einzelnen Regionen getrennt für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP gemeinsam betrachtet, bevor im weiteren Verlauf des Kapitels detailliertere Analysen und Diskussionen beider Spezies getrennt gezeigt werden.

### 5.3.1 Gesamtüberblick

Die während AQABA mit dem AL gemessenen Werte (5-Min-Mittel) entlang der Strecke sind in den folgenden Abbildungen für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  und [OrgHP] gezeigt. Dabei wurden die erhaltenen Messergebnisse der organischen Hydroperoxide mit der Lösungseffizienz von 60% für MHP verrechnet. Mit 60% (Aero-Laser, 2005) hat MHP die niedrigste Lösungseffizienz von allen zu erwartenden OrgHP. Andere Messungen ergaben Lösungseffizienzen von knapp 78% für MHP (z. B. Lind and Kok, 1986, 1994; O'Sullivan et al., 1996), 100% für HMHP (z. B. Staffelbach and Kok, 1993; O'Sullivan et al., 1996), 81,5% für EHP (z. B. O'Sullivan et al., 1996) und 75–97% für PAA (z. B. Lazrus et al., 1986; O'Sullivan et al., 1996; Hafermann, 2016). Somit handelt es sich bei den gezeigten Mischungsverhältnissen um eine Obergrenze der OrgHP. Sind neben MHP auch andere OrgHP vorhanden, so liegen die wahren Werte vermutlich etwas niedriger. Diese Vorgehensweise ist eine gängige Methode, da MHP durch die hohen Methan-Mischungsverhältnisse das in der größten Anzahl vorkommende OrgHP darstellt. Dies wurde ebenfalls durch einige Studien mit Modellberechnungen und Messungen, auch in der MBL, bestätigt (z. B. Ayers et al., 1992; Thompson et al., 1993; Walker et al., 2006; Hua et al., 2008).

Auf der linken Seite der Abbildungen ist jeweils der erste Abschnitt gezeigt und auf der rechten Seite der zweite Abschnitt. Für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  ist auf dem Hinweg zu sehen, dass die Mischungsverhältnisse vorwiegend im Bereich von 20–300 ppt<sub>v</sub> liegen (Abbildung 55). Etwa in der Mitte des roten Meeres kommen punktuell höhere  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  von bis zu 500 ppt<sub>v</sub> vor. Auf dem Rückweg liegen die Werte in fast allen Regionen etwas höher im Bereich von 150–630 ppt<sub>v</sub>. Während im ersten Teil die Mitte des Roten Meeres erhöhte  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  zeigte, sind die Werte im zweiten Teil an der gleichen Stelle niedriger als im restlichen Roten Meer. Im Persischen Golf rund um Katar und Bahrain wurden die höchsten Mischungsverhältnisse gemessen. Im

Bereich des Hafens von Kuwait lagen kurzzeitig erhöhte Werte von knapp 1 ppb<sub>v</sub> vor. Über den gesamten Bereich des Roten Meeres und dem Persischen Golf wurden Mediane von 210 ppt<sub>v</sub>, bzw. 208 ppt<sub>v</sub> gefunden. Im Golf von Aden und der Arabischen See, sowie dem Golf von Oman, wurden für beide Abschnitte die niedrigsten [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] gefunden. Die Mediane liegen hier bei 121 ppt<sub>v</sub> für den Golf von Aden und den Golf von Oman und 145 ppt<sub>v</sub> für die Arabische See. Der höchste Median von 263 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] wurde im Mittelmeer gefunden. Damit liegen die Werte dort mehr als doppelt so hoch wie im Golf von Aden und Golf von Oman. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] zeigt dabei keinen konstanten Verlauf, sondern schwankt im Bereich von etwa 100–550 ppt<sub>v</sub>. Ein ähnlicher Verlauf ist auch im Persischen Golf und im südlichen Roten Meer zu beobachten.

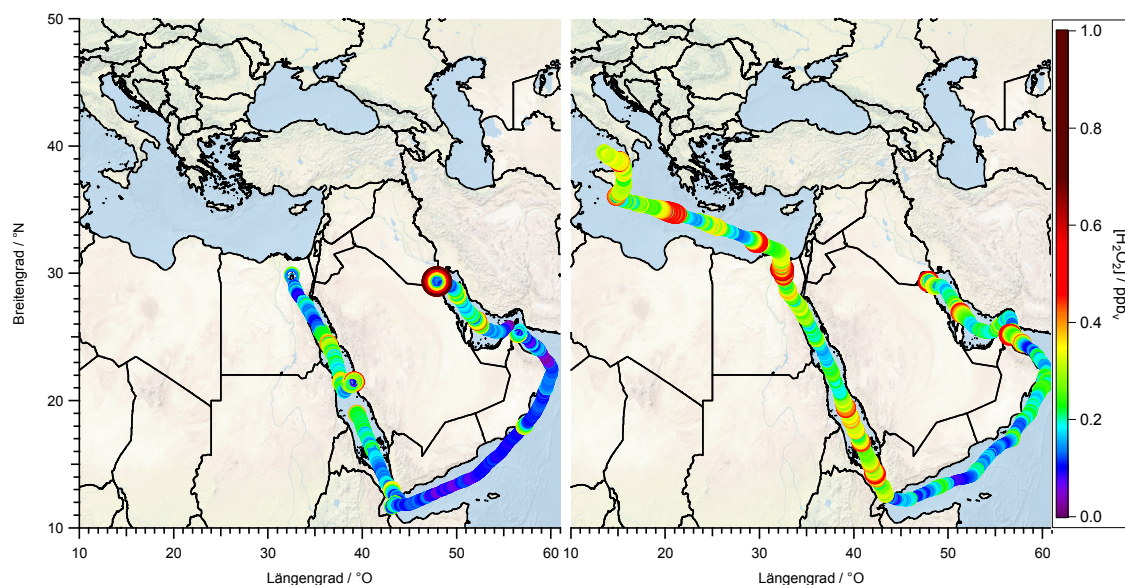


Abbildung 55: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] entlang der AQABA Route für Abschnitt 1 (links) und 2 (rechts).

Für [OrgHP] sind die Unterschiede in den Bereichen noch deutlicher (Abbildung 56). Auf dem ersten Abschnitt wurden höhere Mischungsverhältnisse in den Bereichen nördliches Rotes Meer und Persischer Golf gefunden. Im Norden des Persischen Golfs wurden 3,32 ppb<sub>v</sub> erreicht. In der Mitte des Roten Meeres und in der Arabischen See wurden mit 8–380 ppt<sub>v</sub> die niedrigsten Werte erhalten. Auf dem Rückweg lagen die Werte mit 30–255 ppt<sub>v</sub> in der Arabischen See und im Golf von Aden am niedrigsten. Die höchsten Mediane wurden auch für [OrgHP] mit 373 ppt<sub>v</sub> im Mittelmeer und mit 376 ppt<sub>v</sub> im Persischen Golf gefunden, gefolgt vom Roten Meer mit 332 ppt<sub>v</sub>. Nur etwa halb so hoch lagen die Werte im Golf von Aden mit 155 ppt<sub>v</sub>. In der Arabischen See wurde mit einem Median von 95 ppt<sub>v</sub> etwa ein

Viertel der Mischungsverhältnisse aus den Regionen Mittelmeer und Persischer Golf gemessen. Im Golf von Oman lag der Median mit 125 ppt<sub>v</sub>, ebenfalls niedrig.

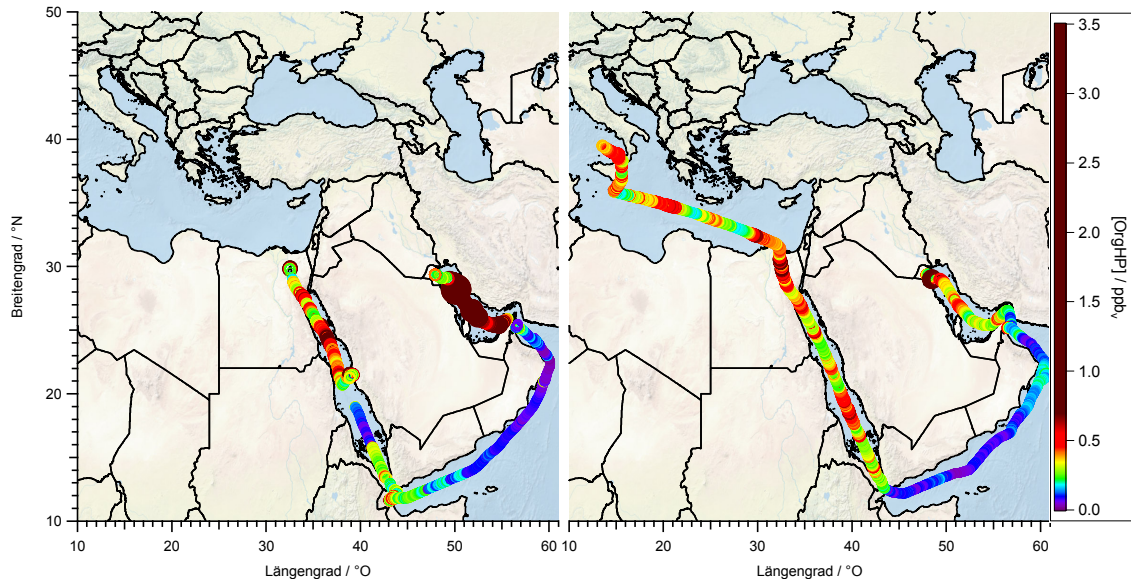


Abbildung 56: [OrgHP] entlang der AQABA Route für Abschnitt 1 (links) und 2 (rechts).

Insgesamt wird deutlich, dass die mit Abstand am höchsten gemessenen Mischungsverhältnisse für sowohl die organischen Hydroperoxide (OrgHP), als auch Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) während des ersten Abschnitts im Persischen Golf gemessen wurden. Die niedrigsten Konzentrationen wurden, insbesondere für [OrgHP], in der Arabischen See vorgefunden. Des Weiteren fällt auf, dass die Werte während fast des kompletten zweiten Abschnitts für beide Spezies höher liegen als während des ersten Abschnitts. Das Verhältnis von [ $H_2O_2$ ] zu [OrgHP] gibt einen Aufschluss darüber, in welchen Regionen [OrgHP] (Verhältnis <1) und in welchen [ $H_2O_2$ ] (Verhältnis >1) dominiert. In Abbildung 57 ist dieses Verhältnis entlang der Route gezeigt. Die farbliche Kodierung wurde dabei logarithmisch gewählt, sodass sowohl die Bereiche <1, als auch >1 veranschaulicht werden können. Die Bereiche nördliches und südliches Rotes Meer, Persischer Golf und Teile des Golf von Adens zeigen auf dem ersten Abschnitt eine Dominanz von OrgHP, während im mittleren Roten Meer und der Arabischen See  $H_2O_2$  teils klar dominiert. Auf dem zweiten Abschnitt dominiert OrgHP an einigen Stellen im Persischen Golf, sowie leicht im mittleren und nördlichen Roten Meer und dem Mittelmeer. In der Arabischen See, dem Golf von Oman, Golf von Aden und südlichem Roten Meer dominiert  $H_2O_2$ . Diese Erkenntnisse werden durch die Mediane des Verhältnisses verdeutlicht. In der Arabischen See wurde der höchste

Median von 1,44 berechnet, gefolgt vom Golf von Oman mit 0,97 und dem Mittelmeer mit 0,74. Für die Bereiche Rotes Meer, Golf von Aden und Persischer Golf wurden Werte von 0,63, 0,59 und 0,60 erhalten. Das kleinste gefundene Verhältnis lag mit 0,02 im Persischen Golf, das größte mit 6,86 in der Arabischen See.

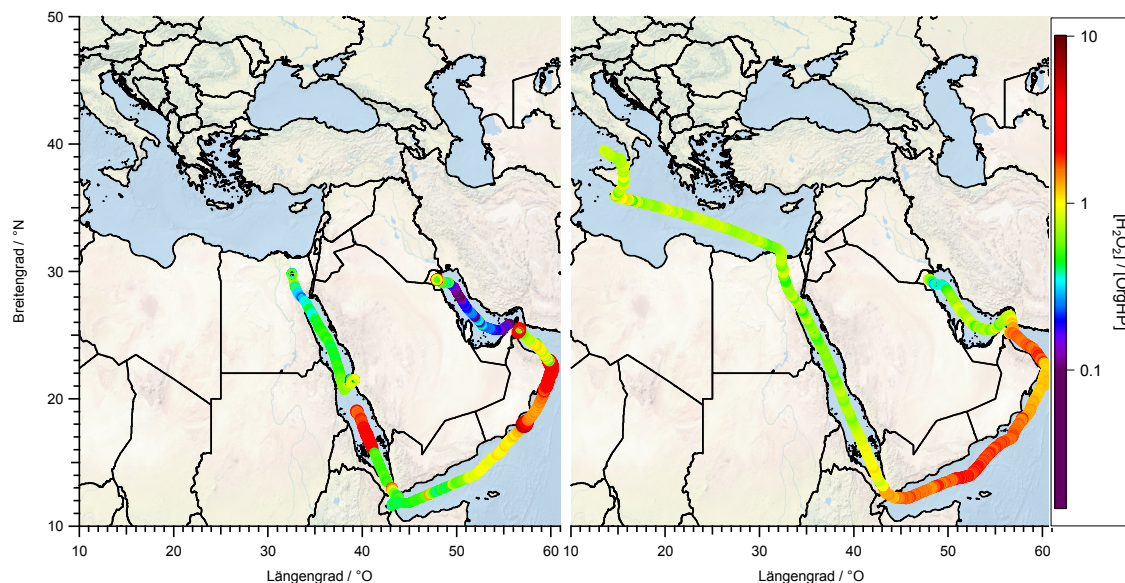


Abbildung 57:  $[H_2O_2]/[OrgHP]$  entlang der AQABA Route für Abschnitt 1 (links) und 2 (rechts).

Die Mediane und Maxima der Mischungsverhältnisse für  $H_2O_2$  und OrgHP, sowie des Verhältnisses beider Spezies für die einzelnen Regionen sind in Tabelle 8 zusammengefasst, wobei für das Verhältnis ebenfalls das Minimum, welches ein Überwiegen von OrgHP verdeutlicht, gezeigt ist. Die Tabelle verdeutlicht, dass die Mediane für  $[H_2O_2]$  und  $[OrgHP]$  im Golf von Oman ähnlich hoch liegen. In der Arabischen See überwiegt  $[H_2O_2]$ . In allen anderen Regionen dominiert  $[OrgHP]$ , wobei überall Bereiche zu finden sind, die von je einer der beiden Spezies dominiert werden. Es wurden während der Kampagne Maxima von 3324 ppt<sub>v</sub> für  $[OrgHP]$  und 936 ppt<sub>v</sub> für  $[H_2O_2]$  im Persischen Golf erreicht.

Es sei hier angemerkt, dass während des ersten Abschnitts an vielen Stellen die Abgase des eigenen Schiffes wegen ungünstiger Windrichtung gemessen wurden. Weller et al., 2000 zeigten jedoch, dass sich das nicht auf  $H_2O_2$  und OrgHP auswirkt. Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Bedingungen zwischen Hin- und Rückweg, sowie zwischen den einzelnen Regionen vorgefunden wurden. Aus diesem Grund wurden die Regionen nach den vorherrschenden Bedingungen aufgeteilt. Dabei wurden der Golf von Aden und die Arabische See gemeinsam

betrachtet, da dort vorwiegend unbeeinflusste Luftmassen vorgefunden wurden. Im Gegensatz dazu wurden im Persischen Golf, im Golf von Oman und im Roten Meer durch erhöhtes Schiffsaufkommen und Ölförderung verunreinigte Luftmassen gemessen. Dies wird anhand der  $\text{NO}_x$  Daten deutlich. Im Median liegen für diese drei Regionen  $\text{NO}_x$  Werte von 1–2,5  $\text{ppb}_v$  vor. Das Mittelmeer unterliegt teilweise den Einflüssen des europäischen Festlandes und zeigt teilweise unbeeinflusste Luftmassen ( $[\text{NO}_x]$  Median 0,26  $\text{ppb}_v$ ). Eine detailliertere Analyse der Mischungsverhältnisse, sowie der Herkunft der Luftmassen ist in den folgenden Kapiteln gezeigt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Mediane und Maxima von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  und  $[\text{OrgHP}]$ , sowie Mediane, Minima und Maxima des Verhältnisses.

Region	Median / $\text{ppt}_v$		Maxima / $\text{ppt}_v$		$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{OrgHP}]$		
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{OrgHP}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{OrgHP}]$	Median	Min.	Max.
Mittelmeer	263	373	555	685	0,74	0,43	1,26
Rotes Meer	210	332	630	987	0,63	0,20	3,76
Golf von Aden	121	155	287	635	0,59	0,31	2,04
Arabische See	145	95	326	384	1,44	0,34	6,86
Golf von Oman	121	125	558	508	0,97	0,17	3,42
Persischer Golf	208	376	936	3324	0,60	0,02	2,53

### 5.3.2 Golf von Aden und Arabische See: überwiegend unbeeinflusste Luft

Die Zeitreihen von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  und  $[\text{OrgHP}]$  im Golf von Aden und der Arabischen See sind in Abbildung 58 gezeigt. Zur Einordnung der Tageszeit ist die Photolyserate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit aufgetragen. Auf dem Hinweg (links) dominiert zu Beginn  $\text{OrgHP}$  bei Mischungsverhältnissen von 165–635  $\text{ppt}_v$  gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 60–290  $\text{ppt}_v$  bei der Einfahrt in den Golf von Tadjoura, kurz vor dem Zwischenstopp vor dem Hafen von

Dschibuti. Am Ende dieses Abschnitts im Golf von Aden und beim Übergang in die Arabische See liegen beide Mischungsverhältnisse auf gleicher Höhe bei deutlich niedrigeren Werten von 26–130 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und 40–230 ppt<sub>v</sub> für [OrgHP].

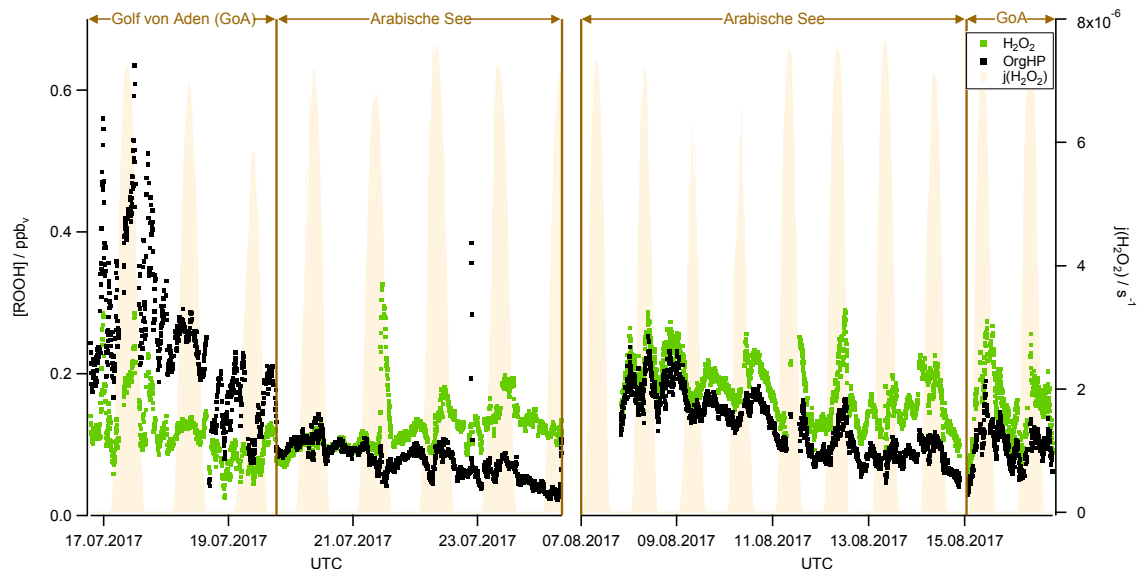


Abbildung 58: Zeitreihe der [ROOH] im Golf von Aden und der Arabischen See.

Über den ganzen Bereich der Arabischen See liegt [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] höher als [OrgHP]. Dies wird auch an Hand der Mediane von 145 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und 95 ppt<sub>v</sub> für [OrgHP] deutlich. Die Differenz der Mischungsverhältnisse beider Spezies zueinander wird in Richtung Osten immer größer, wobei sowohl [OrgHP] sinkt, als auch [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] steigt. Auf dem Rückweg (rechts) dominiert H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf dem kompletten Teilabschnitt, wobei [OrgHP] bei 30–255 ppt<sub>v</sub> liegt und [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] etwas höher bei 84–290 ppt<sub>v</sub>. Die Minima und Maxima beider Spezies verlaufen über die komplette Zeitreihe parallel, wobei diese für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etwas ausgeprägter sind, als für OrgHP.

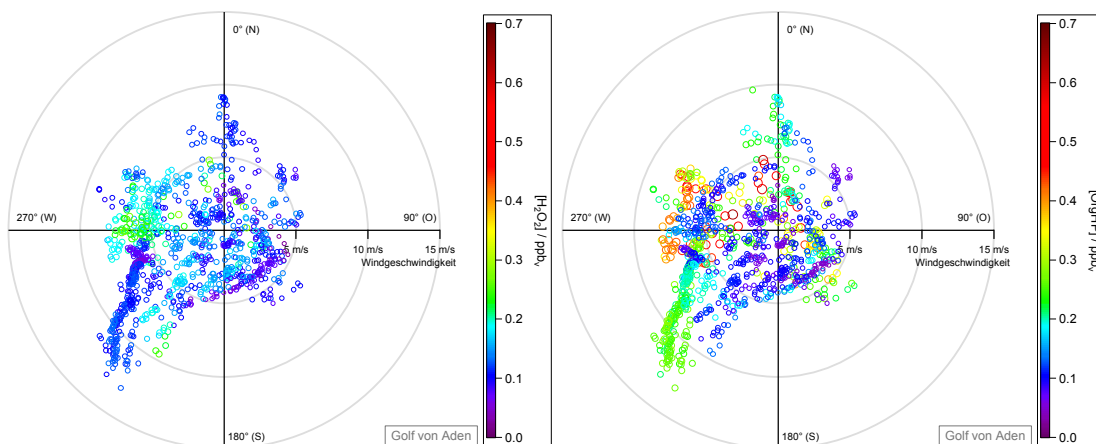


Abbildung 59: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Golf von Aden. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und rechts von [OrgHP] dargestellt.

Um die Herkunft der Luftmassen zu analysieren, wurden die auf dem Schiff gemessenen Winddaten, die Windgeschwindigkeit und -richtung, aufgetragen und mit einer farblichen Kodierung für die Mischungsverhältnisse dargestellt. Für den Golf von Aden sind diese in Abbildung 59 zu sehen, wobei links die Auftragung in Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  und rechts von  $[OrgHP]$  gezeigt ist.

Die stärksten Winde, die im Golf von Aden herrschten, kamen aus Richtung Süd-West, wobei schwächere Winde aus allen Richtungen vorkamen. Es ist erkennbar, dass die starken Winde aus (süd-)westlicher Richtung Luft mit höheren  $[OrgHP]$  als  $[H_2O_2]$  in den Golf von Aden transportierten. Die höchsten  $[OrgHP]$  wurden bei schwachen Winden aus Nord-West beobachtet und sind vermutlich auf den erhöhten Schiffsverkehr und kontinentalen Einfluss bei der Fahrt Richtung Dschibuti zurückzuführen (Abbildung 56).

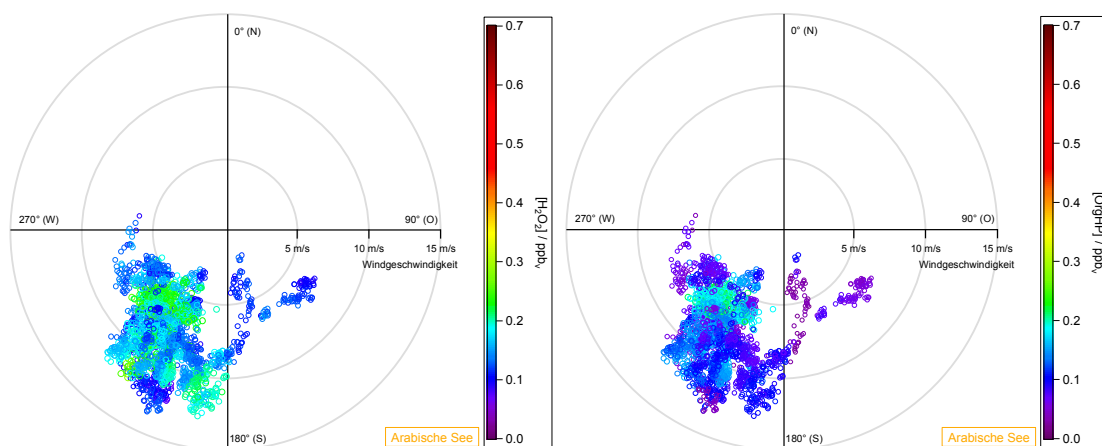


Abbildung 60: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH in der Arabischen See. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  und rechts von  $[OrgHP]$  dargestellt.

Das recht einheitliche Bild der Mischungsverhältnisse, das bereits in der Zeitreihe der Arabischen See beobachtet wurde, spiegelt sich auch in der Abhängigkeit der Windrichtungen wider (Abbildung 60). Dabei zeigt sich, dass die gemessenen Luftmassen fast ausschließlich aus südwestlicher Richtung stammten. Deutlich weniger Luftmassen wurden aus süd-östlicher Richtung erhalten. Aus dem Norden, und damit dem kontinentalen Einfluss wurden keine Winde gemessen. Die Mischungsverhältnisse sind über den ganzen Plot relativ gleich verteilt. Es zeigt sich wieder, dass  $[H_2O_2]$  über den ganzen Bereich höher liegt als  $[OrgHP]$ .

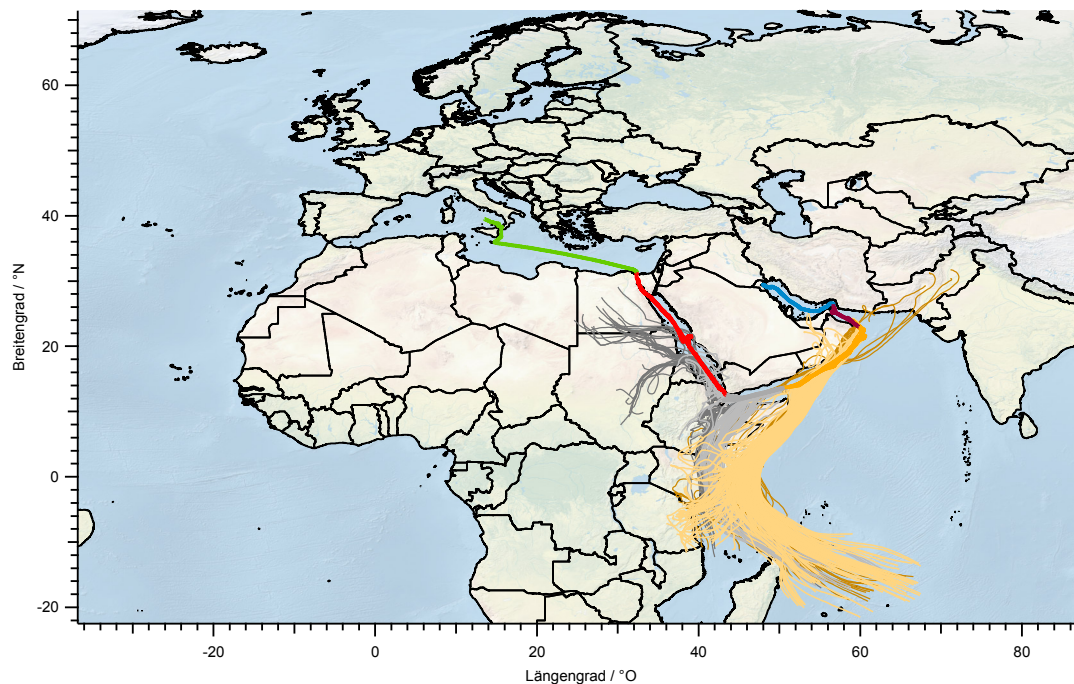


Abbildung 61: Trajektorien im Golf von Aden und der Arabischen See. Die Route ist analog zu Abbildung 53 gezeigt. Die Trajektorien sind als graue Linien für den Golf von Aden und als orange Linien für die Arabische See gezeigt, auf dem ersten Abschnitt jeweils in dunkel und auf dem zweiten Abschnitt in hell.

Diese Ergebnisse werden an Hand der Trajektorien in Abbildung 61 bestätigt. In grau gezeigt sind die Trajektorien im Golf von Aden und in orange die der Arabischen See. Die dunklen Linien zeigen die Trajektorien auf dem ersten Abschnitt, die hellen die auf dem zweiten Abschnitt. Dabei wird deutlich, dass zu Beginn des ersten Abschnitts ein Einfluss aus dem Nord-Westen, also dem afrikanischen Festland und der Sahara besteht. In diesem Zeitraum wurden [OrgHP] im Bereich von 100–380 ppt<sub>v</sub> gemessen. Für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] liegen die Werte mit 60–260 ppt<sub>v</sub> niedriger. Dagegen zeigen die Luftmassen am Ende des ersten Abschnitts und während des zweiten Abschnitts einen Ursprung über der südlichen Arabischen See mit Verlauf über dem südwestlichen afrikanischen Festland. In diesem Zeitraum wurden für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] höhere Werte gemessen, als für [OrgHP]. Der Ursprung der Luftmassen über der Arabischen See liegt sowohl für den ersten, als auch den zweiten Abschnitt in der südlichen Arabischen See, bzw. dem nördlichen Indischen Ozean. Von dort aus verlaufen sie zunächst Richtung Nord-Westen bis kurz vor Somalia und drehen dann Richtung Nord-Osten. Damit sind die Luftmassen dort kaum vom Festland oder anthropogenen Quellen beeinflusst.

Zusammengefasst zeigen die Daten im Bereich Golf von Aden und Arabische See vorwiegend Luftmassen, die aus dem Indischen Ozean und der Arabischen See stammen und damit aus der maritimen Grenzschicht. In diesen Bereichen wurden höhere  $[H_2O_2]$  als  $[OrgHP]$  gefunden. Besonders in der Arabischen See wird dies anhand der Mediane mit 95 ppt<sub>v</sub> für  $[OrgHP]$  und 145 ppt<sub>v</sub> für  $[H_2O_2]$  deutlich. Die Mischungsverhältnisse lagen im Mittel besonders für  $[OrgHP]$  mit 155 ppt<sub>v</sub> im Golf von Aden deutlich höher. Diese Mischungsverhältnisse wurden in Bereichen mit erhöhtem Schiffsaufkommen und Einflüssen aus der kontinentalen Grenzschicht erhalten. Stärkere Einflüsse der Kontinente zeigen sich im Mittelmeer. Stärkerer Schiffsverkehr und Einflüsse aus der Ölgewinnung sind im Roten Meer, Golf von Oman und dem Persischen Golf zu erwarten. Die Analyse dieser Daten ist in den folgenden Kapiteln gezeigt.

### 5.3.3 Mittelmeer: moderat beeinflusste Luftmassen

Die Zeitreihe für  $[H_2O_2]$  und  $[OrgHP]$  im Mittelmeer ist in Abbildung 62 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Spezies den gleichen Verlauf von Minima und Maxima aufweisen. Die Mischungsverhältnisse liegen in der gleichen Größenordnung, wenn auch  $[OrgHP]$  fast überall leicht höher liegt.

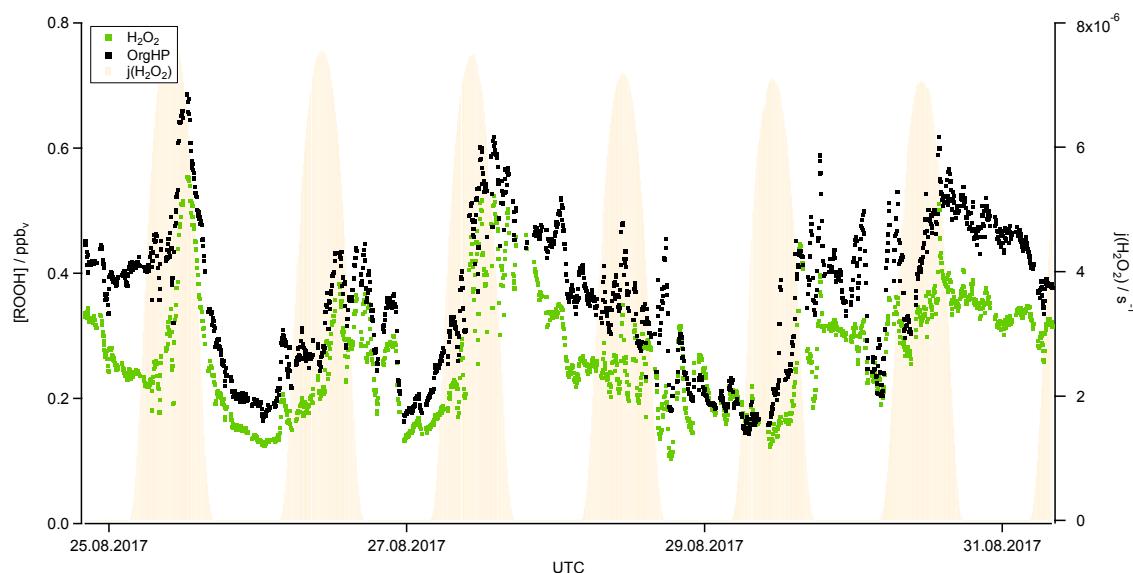


Abbildung 62: Zeitreihe der  $[ROOH]$  im Mittelmeer.

Für die ersten drei Tage ist ein deutliches Maximum für beide Spezies am Nachmittag zu sehen, während gegen Mitternacht ein Minimum auftritt. Am vierten

Tag fallen die Mischungsverhältnisse relativ konstant ab. An den letzten beiden Tagen sind wieder Maxima am Nachmittag und frühen Abend erkennbar, wobei jedoch kein deutliches Minimum nachts vorgefunden wurde. Zu dieser Zeit (30.8.2017, 4:30–9:00 Uhr) fuhr das Schiff durch die Straße von Messina und befand sich daher sehr viel näher am Kontinent als sonst. Dieser kontinentale Einfluss erklärt die höheren Mischungsverhältnisse im Vergleich zu den Nächten davor.  $[H_2O_2]$  liegt während des gesamten Zeitraums im Mittelmeer im Bereich von 104–555 ppt<sub>v</sub>,  $[OrgHP]$  bei 144–685 ppt<sub>v</sub>. Die Dominanz von  $[OrgHP]$  zeigt sich ebenfalls in den Medianen. Diese liegen für  $[H_2O_2]$  bei 263 ppt<sub>v</sub> und  $[OrgHP]$  bei 373 ppt<sub>v</sub>.

Um die Herkunft der Luftmassen näher zu untersuchen, wurden auch hier Windplots erstellt. Diese sind in Abbildung 63 gezeigt. Links ist die Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  dargestellt, rechts die von  $[OrgHP]$ . Allgemein ist zu erkennen, dass im Mittelmeer eher schwächere Winde herrschten (meist  $\leq 5$  m/s). Aus Nord-Osten wurden stärkere Windgeschwindigkeiten von über 10 m/s beobachtet. Diese stehen für beide Spezies mit niedrigen Mischungsverhältnissen in Zusammenhang. Mittelstarke Winde wurden zudem teilweise aus Nord-West gemessen, Winde aus dem Süden traten nur schwach auf. Insgesamt gesehen sind alle Mischungsverhältnisse über alle Windrichtungen verteilt.

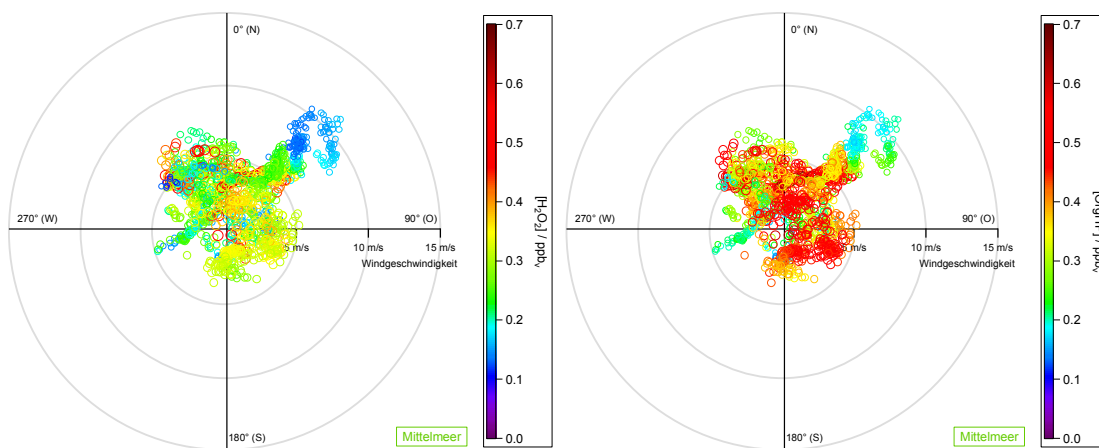


Abbildung 63: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Mittelmeer. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  und rechts von  $[OrgHP]$  dargestellt.

Eine etwas weitläufigere Auskunft über die Herkunft der Luftmassen bieten die Trajektorien. Diese sind für den Bereich Mittelmeer in Abbildung 64 gezeigt. Sie weisen zu Beginn eine Herkunft aus dem Schwarzen Meer und der Türkei auf. Die darauf folgenden Trajektorien stammen aus Süd-Osteuropa östlich vom

Adriatischen Meer bis Serbien und Ungarn und haben einen längeren Zeitraum über dem Mittelmeer verbracht. Darüber hinaus gibt es Trajektorien, die über Italien und das Tyrrhenische Meer ins Mittelmeer gelangten. Auffällig ist, dass kein Einfluss aus dem Süden zu erkennen ist.

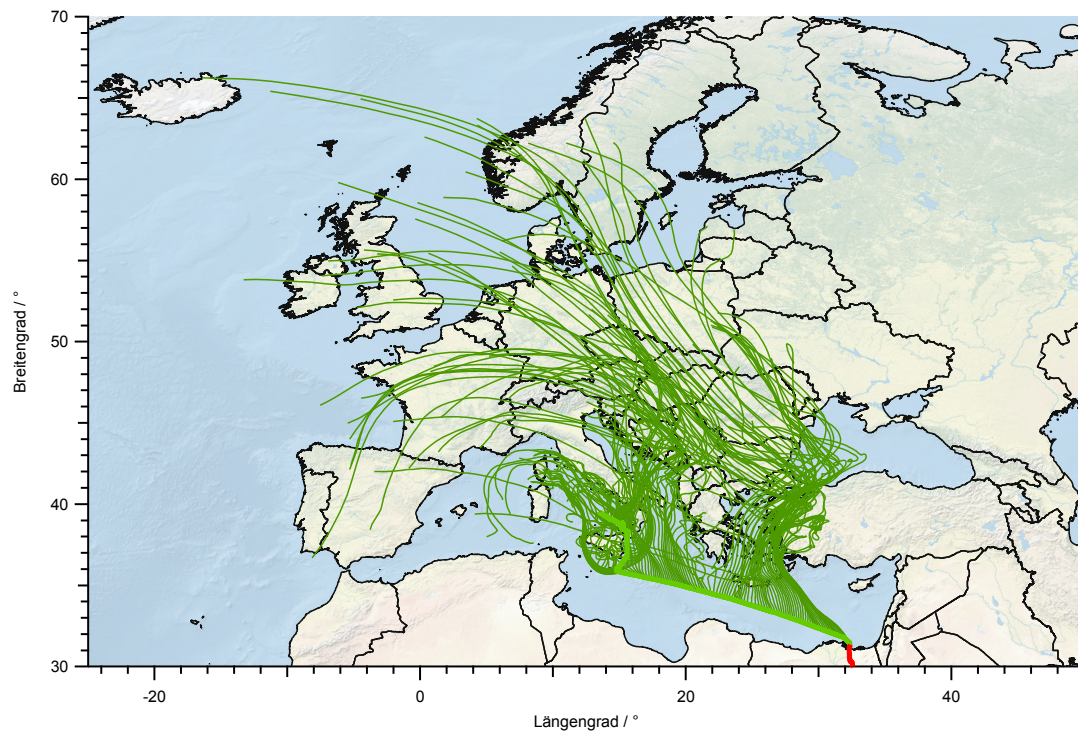


Abbildung 64: Trajektorien im Mittelmeer. Die Route ist analog zu Abbildung 53 gezeigt, die Trajektorien sind als grüne Linien gezeigt.

Zusammengefasst wurden für das Mittelmeer im Median mit die höchsten Mischungsverhältnisse der ganzen Kampagne für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP gemessen. Die Werte schwankten dabei je nach Tageszeit, wobei am Nachmittag die höchsten und in den frühen Morgenstunden die niedrigsten Mischungsverhältnisse gefunden wurden. In der Nähe des Festlandes stiegen die Werte auch nachts an. Die gemessenen Luftmassen kamen vorwiegend aus nord-östlicher und nord-westlicher Richtung, wobei auch schwache Winde aus dem Süden herrschten. Die Mischungsverhältnisse zeigen keine deutliche Korrelation mit der Windrichtung oder -geschwindigkeit.

### 5.3.4 Rotes Meer, Golf von Oman, Persischer Golf: stark verunreinigte Luftmassen

Im Roten Meer, Golf von Oman und Persischen Golf sind die Luftmassen weitaus verunreinigter, als in der Arabischen See und dem Mittelmeer. Das Rote Meer und der Golf von Oman sind relativ schmal und stark durch den Schiffsverkehr belastet. Der Persische Golf ist durch Ölgewinnung und Industrie beeinflusst. Das spiegelt sich auch in den hohen Medianen der  $\text{NO}_x$ -Werte wider. Diese liegen für die hier behandelten Regionen im Bereich von 1,00–2,37  $\text{ppb}_v$ . In der Arabischen See lag im Vergleich nur ein Wert von 0,15  $\text{ppb}_v$  und damit ein Zehntel des Mischungsverhältnisses vor.

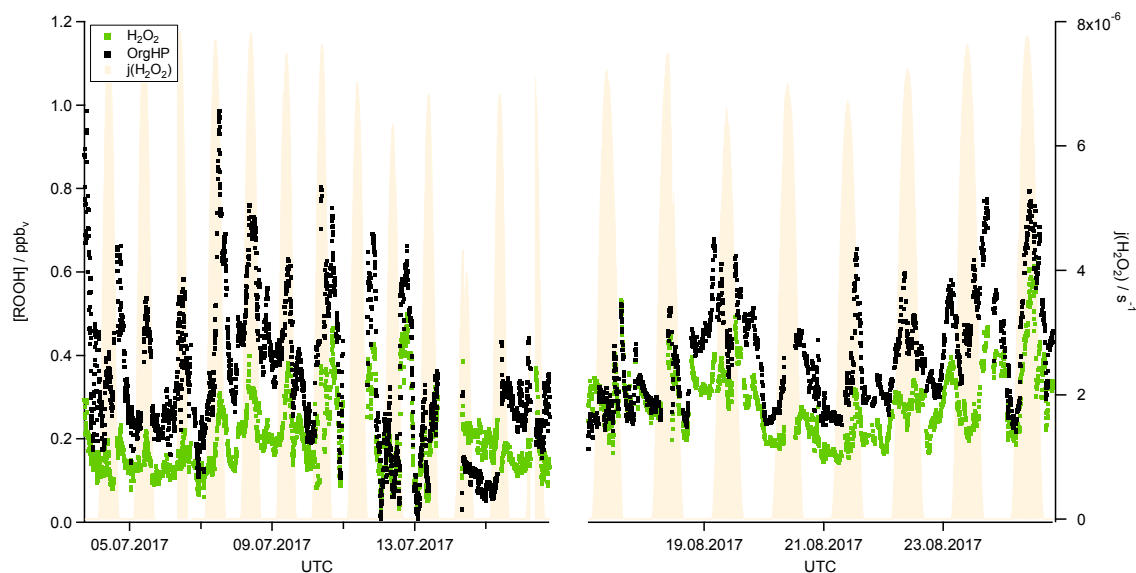


Abbildung 65: Zeitreihe der [ROOH] im Roten Meer.

Für [OrgHP] wurden fast für den kompletten Zeitraum im Roten Meer höhere Mischungsverhältnisse gemessen als für  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (Abbildung 65). Nur im Süden, beim Übergang in den Golf von Aden, bevor in Richtung Westen der Hafen von Dschibuti angesteuert wurde, liegt  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  höher als [OrgHP]. Im zweiten Abschnitt ist eine leicht ansteigende Tendenz in Richtung Norden zu sehen. Auch hier ist im Süden eine leichte Dominanz von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  erkennbar. Über den gesamten Bereich liegt der Median von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  bei 210  $\text{ppt}_v$  und [OrgHP] bei 332  $\text{ppt}_v$ . Die Windplots für das Rote Meer (Abbildung 66) zeigen, dass fast ausschließlich Wind aus Nord-Westen herrschte. Eine Korrelation zwischen den Mischungsverhältnissen und den Winddaten kann nicht beobachtet werden, wenn auch eine leichte Tendenz von

niedrigen Mischungsverhältnissen zu niedrigen Windgeschwindigkeiten zu erkennen ist.

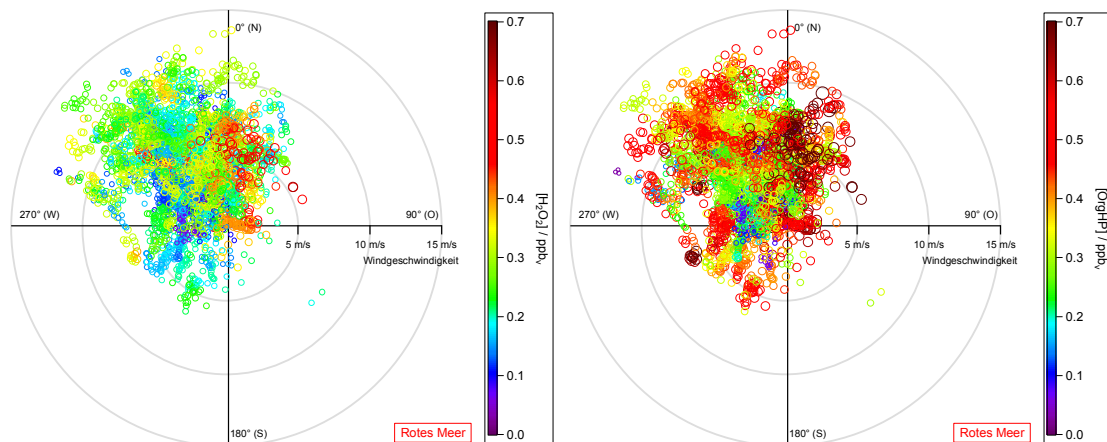


Abbildung 66: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Roten Meer. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  und rechts von  $[OrgHP]$  dargestellt.

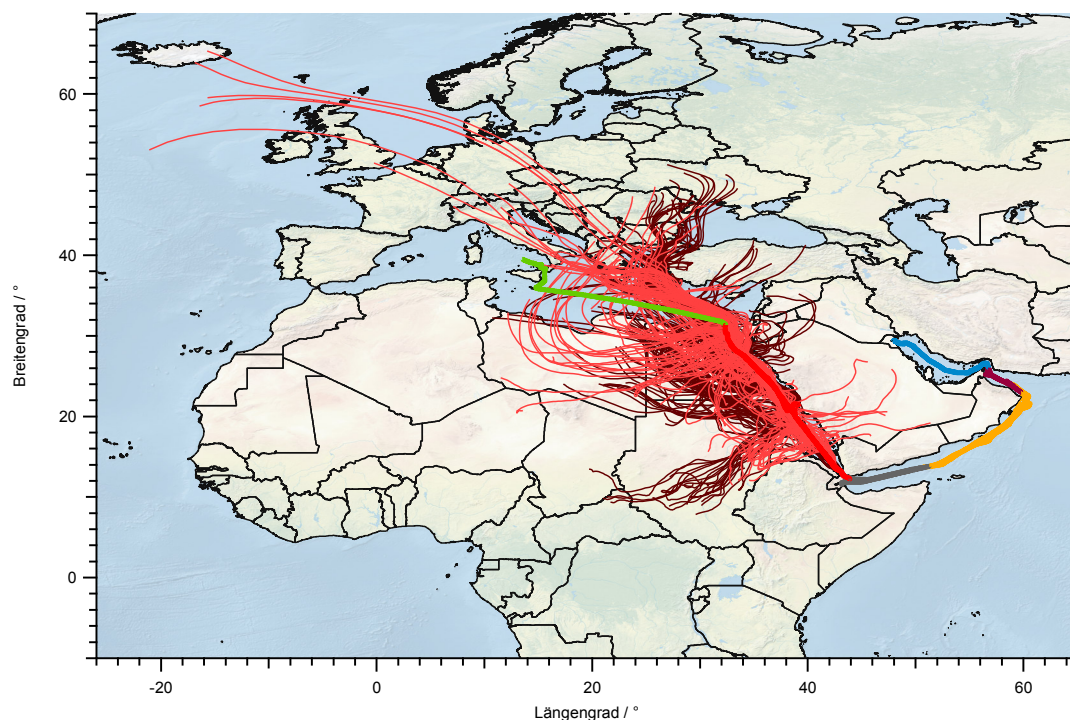


Abbildung 67: Trajektorien im Roten Meer. Die Trajektorien sind als rote Linien gezeigt, auf dem ersten Abschnitt in dunkel und auf dem zweiten Abschnitt in hell.

Die kurzzeitige Dominanz von  $H_2O_2$  im Süden des Roten Meeres wurde bereits an Hand des Verhältnisses in Abbildung 57 und der Zeitreihe in Abbildung 65 diskutiert. Die Trajektorien (Abbildung 67) im Süden zeigen eine Herkunft der Luftmassen aus den benachbarten kontinentalen Grenzschichten. Haupt-Ursprungsort sind dabei der Sudan auf dem ersten Abschnitt und der Sudan und

Saudi-Arabien auf dem zweiten Abschnitt. Im mittleren und nördlichen Roten Meer bestätigen die Trajektorien die nördliche Herkunft der Luftmassen, die bereits in den Windplots beobachtet wurde.

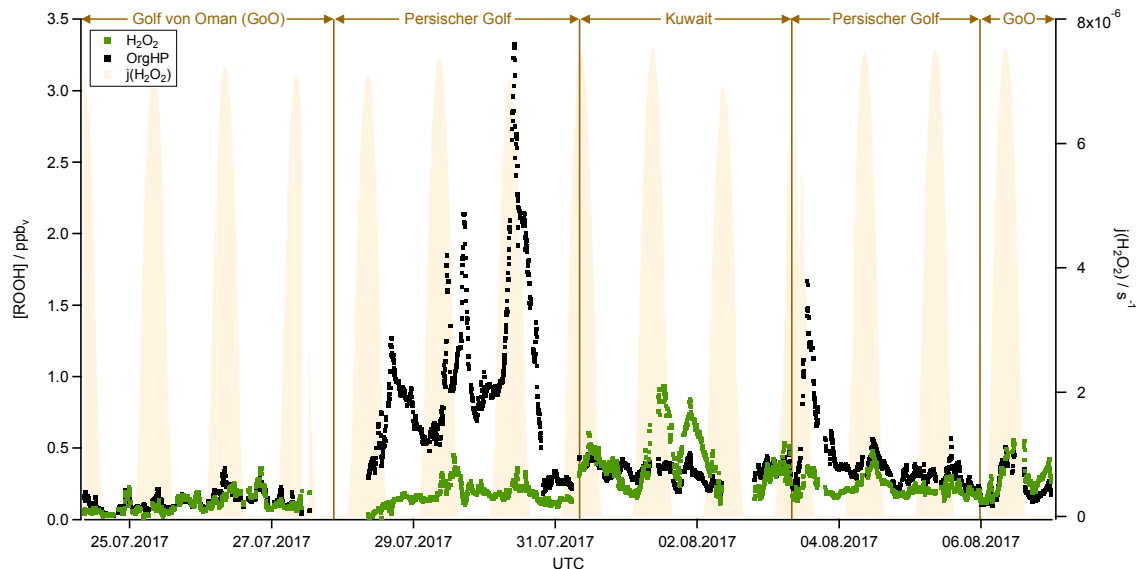


Abbildung 68: Zeitreihe der [ROOH] im Golf von Oman und Persischen Golf.

Die Zeitreihen für den Persischen Golf und den Golf von Oman sind in Abbildung 68 gezeigt. Der Golf von Oman liegt zwischen der Arabischen See und dem Persischen Golf. In diesem Bereich sind die Mischungsverhältnisse in den meisten Teilen ausgeglichen. Die Mischungsverhältnisse liegen auf dem ersten Abschnitt zwischen 17–356 ppt<sub>v</sub> für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 29–361 ppt<sub>v</sub> für OrgHP. Die Schwankungen sind ziemlich stark, wobei die Minima und Maxima sowohl tagsüber, als auch nachts auftreten. Auf dem zweiten Abschnitt liegen die Werte für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] im Bereich von 115–558 ppt<sub>v</sub> und für [OrgHP] von 95–508 ppt<sub>v</sub>. Wie schon für andere Bereiche beobachtet, liegen die Mischungsverhältnisse beider Spezies damit auf dem zweiten Abschnitt höher, als auf dem ersten. Insgesamt wurden Mediane von 121 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und 125 ppt<sub>v</sub> für [OrgHP] berechnet. Im Persischen Golf lagen im Gegensatz dazu sehr unterschiedliche Mischungsverhältnisse vor. Zu Beginn im südlichen und mittleren Teil wurden extrem hohe [OrgHP] von 3,32 ppbv gemessen, wobei die Mischungsverhältnisse nicht konstant hoch lagen, sondern drei herausstechende Peaks zu beobachten sind. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] liegt in diesem Bereich bei maximal 447 ppt<sub>v</sub>, wobei das Mittel bei 168 ppt<sub>v</sub> liegt. Im Norden liegen beide Spezies bei niedrigeren Mischungsverhältnissen von 131 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und 267 ppt<sub>v</sub> für [OrgHP], also weiterhin höher als [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Der folgende Bereich zeigt die Luft am Hafen von Kuwait. Hier überwiegt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Mischungsverhältnissen

von 108–936 ppt<sub>v</sub> gegenüber OrgHP mit vergleichsweise konstanten Werten von 173–463 ppt<sub>v</sub>. Im zweiten Abschnitt dominiert OrgHP im Persischen Golf leicht, wobei im Norden analog zum ersten Abschnitt ein hoher Peak von 1,67 ppb<sub>v</sub> zu sehen ist. Im mittleren und südlichen Persischen Golf liegen die Mischungsverhältnisse wieder relativ gleich auf bei 131–478 ppt<sub>v</sub> für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und 172–561 ppt<sub>v</sub> für [OrgHP]. Insgesamt ist die Schwankung in diesem Bereich deutlich ausgeprägter als im Golf von Oman und dem Roten Meer. Dabei tauchen im Persischen Golf extreme Events von [OrgHP] auf, während im Golf von Oman, wie im Roten Meer, beide Spezies parallele Minima und Maxima zeigen. Um die Luftmassen, die für die extremen Events im Persischen Golf verantwortlich sind, einordnen zu können, wurden auch hier Windplots aus den gemessenen Winddaten erstellt (Abbildung 69).

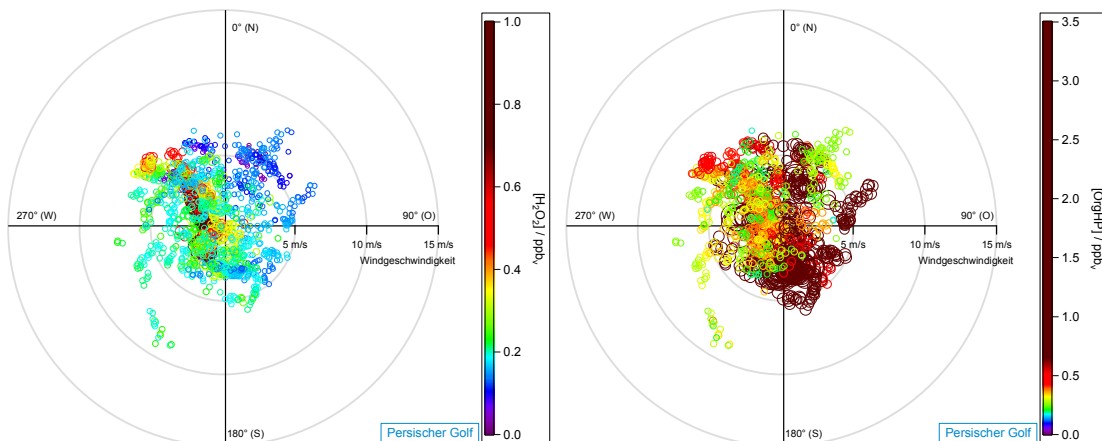


Abbildung 69: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Persischen Golf. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] und rechts von [OrgHP] dargestellt.

Insgesamt sind die Winde über alle Windrichtungen relativ gleich verteilt. Die höchsten Werte für [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] stammten aus Luftmassen aus dem Nord-Westen, die niedrigsten aus dem Nord-Osten. Wie bereits gezeigt, wurden die Maximalwerte am Hafen von Kuwait gemessen. Damit ergibt sich ein Ursprung aus Syrien und dem Irak, also dem Festland. Für OrgHP stammten im Gegensatz dazu die höchsten Mischungsverhältnisse vorwiegend aus dem Osten. Die Maximalwerte von über 3,3 ppb<sub>v</sub> wurden aus südlicher Richtung gemessen. Die niedrigsten Werte bis 330 ppt<sub>v</sub> wurden aus nördlicher und südwestlicher Richtung bei Windgeschwindigkeiten von 5–10 m·s<sup>-1</sup> erhalten. Für den Golf von Oman wurden die stärksten Winde mit den höchsten Mischungsverhältnissen aus dem Süd-Osten gemessen (Abbildung 70). Daneben wurden auch aus allen anderen Richtungen

schwächere Winde gemessen, verbunden mit niedrigeren Mischungsverhältnissen beider Spezies.

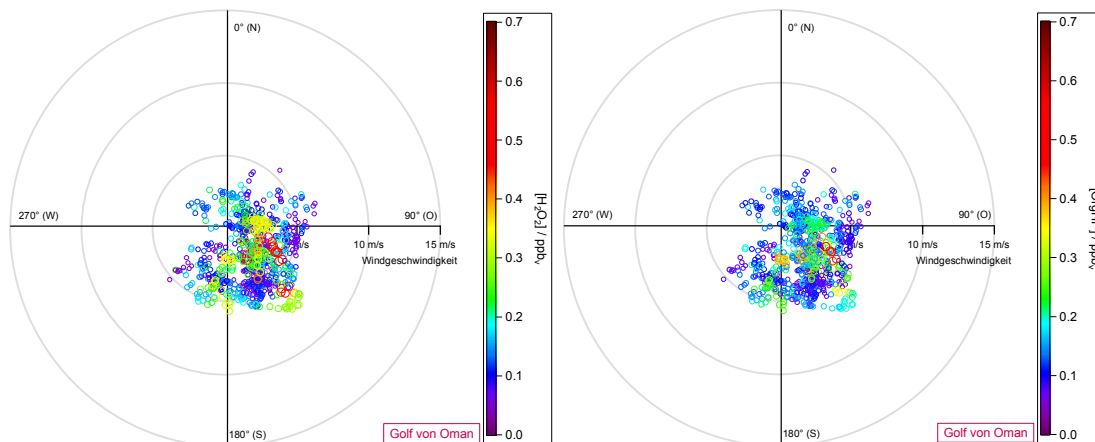


Abbildung 70: Winddaten in Abhängigkeit der ROOH im Golf von Oman. Die farbliche Kodierung und Größe der Marker ist links in Abhängigkeit von  $[H_2O_2]$  und rechts von  $[OrgHP]$  dargestellt.

Die Trajektorien für den Golf von Oman und den Persischen Golf sind in Abbildung 71 gezeigt. Im Persischen Golf stammen die zu Beginn (dunkelblaue Linien) auftretenden Luftmassen mit der extremen Dominanz von  $[OrgHP]$  aus dem Süden, also den Vereinigten Arabischen Emiraten und dem Oman.

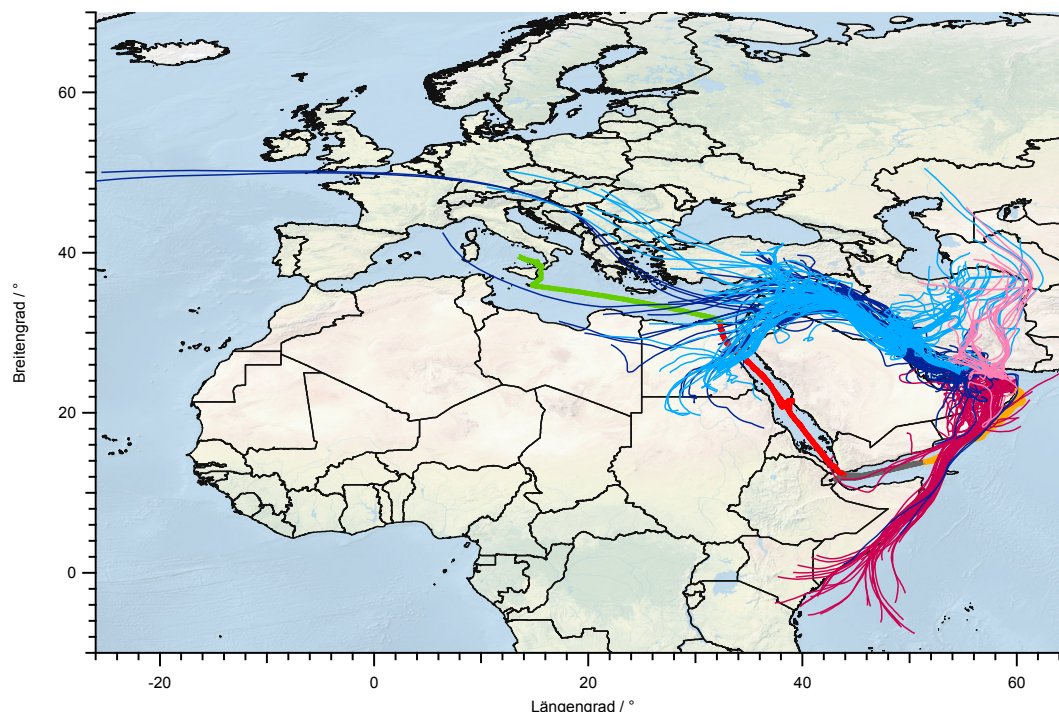


Abbildung 71: Trajektorien im Persischen Golf und Golf von Oman. Die Trajektorien sind als blaue Linien für den Persischen Golf und lila Linien für den Golf von Oman gezeigt, auf dem ersten Abschnitt in dunkel und auf dem zweiten Abschnitt in hell.

Während des Aufenthalts in Kuwait wurden Luftmassen aus dem Norden und Nord-Westen gemessen. Auf dem zweiten Abschnitt (hellblaue Linien) wurden im Norden Luftmassen aus dem Nord-Westen und im Süden Luftmassen aus dem Nord-Osten gemessen. In diesem Zeitraum wurden ähnliche Werte für  $[H_2O_2]$  und  $[OrgHP]$  gefunden, wie im Roten Meer. Im Golf von Oman wurden auf dem ersten Abschnitt (lila Linien) Luftmassen aus der Arabischen See in Verbindung mit niedrigeren Werten gemessen, während auf dem zweiten Abschnitt (rosa Linien) Luft aus dem Iran mit höheren Werten gemessen wurden.

## 5.4 Analyse der Daten

In diesem Kapitel werden die gezeigten Daten mit den in 5.2 beschriebenen Hilfsmitteln analysiert. Dabei werden die Tagesgänge, Depositionsvorgänge und Modelldaten untersucht und die Ergebnisse aufgezeigt. Darüber hinaus wurde eine qualitative Analyse der Zusammensetzung der organischen Hydroperoxide auf Basis der mit der HPLC aufgezeichneten Chromatogramme durchgeführt.

### 5.4.1 Tagesgänge

Wie in der Übersicht bereits gezeigt wurde, sind die Abschnitte Golf von Oman und Golf von Aden im Vergleich zu den anderen Regionen ziemlich kurz. Darüber hinaus zeigte sich, dass im Golf von Aden auf dem Hinweg Einflüsse vom afrikanischen Festland und auf dem Rückweg aus der Arabischen See gemessen wurden. Mit insgesamt nur 120 Stunden Aufenthalt in diesem Bereich (davon 72 Stunden auf dem ersten Abschnitt inkl. des Stopps in Dschibuti und 48 Stunden auf dem zweiten Abschnitt) ist der erhaltene Datensatz klein. Im Golf von Oman wurden ebenfalls unterschiedliche Luftmassen zwischen dem Hin- und Rückweg gemessen. Mit einer Aufenthaltsdauer von 108 Stunden (84 Stunden auf dem Hinweg und 24 Stunden auf dem Rückweg) ist auch dieser Datensatz klein. Deutlich mehr Daten konnten während der 216 Stunden im Persischen Golf gesammelt werden (ohne den Aufenthalt in Kuwait 146 Stunden). Die Zeitreihen in diesem Bereich zeigen jedoch, dass die Messungen von extremen Events geprägt waren. Auf eine statistische Auswertung in Form von Tagesgängen wurde daher in diesen drei Regionen verzichtet. Mit 264 Stunden in der Arabischen See, 155 Stunden im Mittelmeer und 450 Stunden im Roten Meer bei relativ gleichen

Ursprüngen der Luftmassen wurden für diese drei Regionen deutlich mehr Daten erhalten. Die statistische Auswertung in Form von Tagesgängen wurde daher durchgeführt. Die Ergebnisse für  $H_2O_2$  sind in Abbildung 72 gezeigt. Die Tagesgänge wurden auf Basis der 1-Stunde-Mittelwerte berechnet. Links in der Abbildung ist der Tagesgang für die Arabische See, in der Mitte für das Mittelmeer und rechts für das Rote Meer gezeigt.

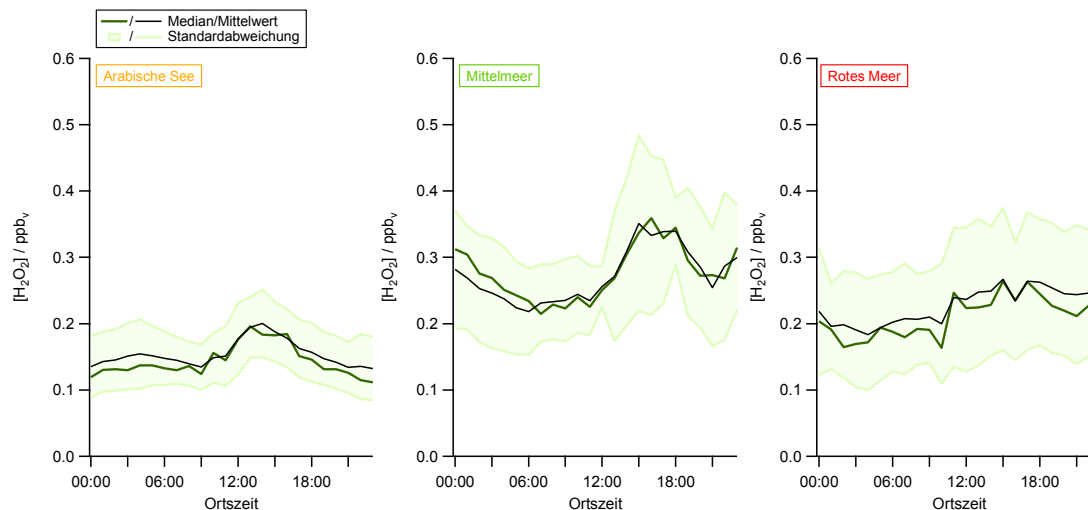


Abbildung 72: Tagesgänge von  $H_2O_2$  in der Arabischen See, dem Mittelmeer und dem Roten Meer.

In der Arabischen See ist ein leichter Tagesgang zu sehen. Dabei liegt das Maximum zwischen 13–16:00 Uhr bei bis zu 200 ppt<sub>v</sub>. Die Werte vor und nach dem Maximum liegen relativ konstant bei 110–135 ppt<sub>v</sub>. Zwischen Minimum und Maximum liegen damit 90 ppt<sub>v</sub>. Im Mittelmeer ist ein deutliches Maximum um 15–18:00 Uhr bei bis zu 360 ppt<sub>v</sub> sichtbar. Nach dem Maximum fallen die Mischungsverhältnisse in den frühen Abendstunden zwar deutlich ab, steigen jedoch um Mitternacht erneut kurzzeitig auf über 300 ppt<sub>v</sub> an. Die kleinsten Werte über den Tag verteilt wurden von 5–11:00 Uhr gemessen und lagen bei 215–245 ppt<sub>v</sub>. Damit ist im Mittelmeer mit einer Differenz zwischen Minimum und Maximum von 145 ppt<sub>v</sub> ein stärkerer Tagesgang zu sehen, als in der Arabischen See. Im Roten Meer schwanken die Werte für  $H_2O_2$  zwischen 165 ppt<sub>v</sub> um 2:00 Uhr und 10:00 Uhr und 265 ppt<sub>v</sub> um 15:00 und 17:00 Uhr. Damit liegen zwischen Tag und Nacht 100 ppt<sub>v</sub>.

Die Tagesgänge der OrgHP sind in Abbildung 73 gezeigt. Für die Arabische See (Abbildung links) sind kaum Unterschiede über den Tag verteilt bei Mischungsverhältnissen von 90–120 ppt<sub>v</sub> erkennbar. Das Maximum wurde mittags

zwischen 12–13:00 Uhr erreicht, das Minimum nachts zwischen 20–0:00 Uhr. Mit einer Differenz von 30 ppt<sub>v</sub> ist hier kein ausgeprägter Tagesgang zu beobachten.

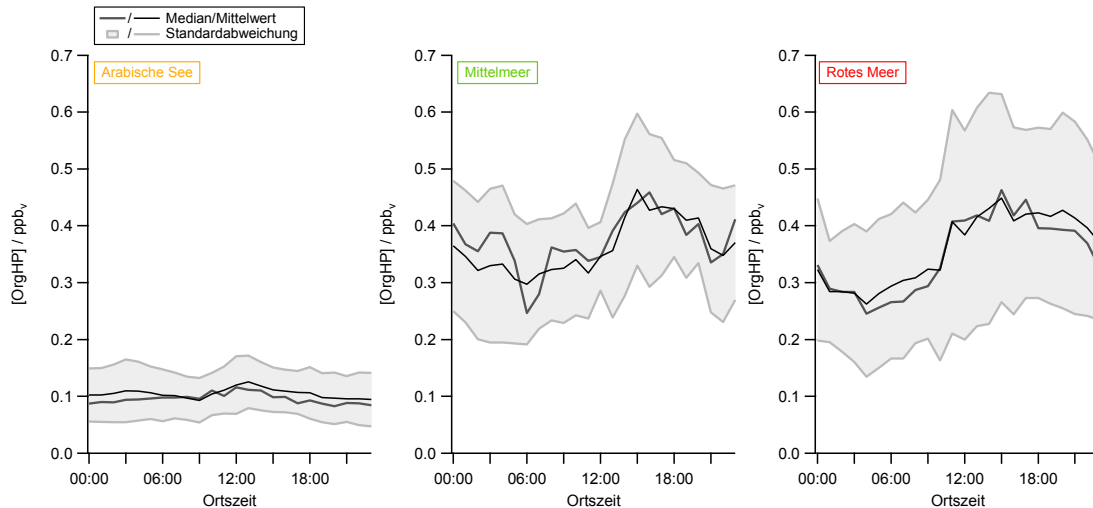


Abbildung 73: Tagesgänge von OrgHP in der Arabischen See, dem Mittelmeer und dem Roten Meer.

Im Mittelmeer (Abbildung Mitte) tritt ein Maximum am Nachmittag zwischen 15–16:00 Uhr auf. Dieses liegt bei etwa 460 ppt<sub>v</sub>. Nach einem Minimum am Abend bei 330 ppt<sub>v</sub> um 21 Uhr steigen die Werte zwischen 23 Uhr und Mitternacht noch einmal auf über 400 ppt<sub>v</sub>, ähnlich wie bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die niedrigsten Mischungsverhältnisse wurden im Mittel morgens um 6:00 Uhr mit knapp 300 ppt<sub>v</sub> gemessen. Damit liegen zwischen Minimum und Maximum etwa 160 ppt<sub>v</sub>. Der Tagesgang im Roten Meer (Abbildung rechts) ist von diesen drei Regionen mit einem Anstieg von 220 ppt<sub>v</sub> zwischen 4:00 Uhr (245 ppt<sub>v</sub>) und 15:00 Uhr (465 ppt<sub>v</sub>) am stärksten ausgeprägt.

Die Tagesgänge für Hydroperoxide kommen im Allgemeinen zum einen dadurch zustande, dass die Vorläufer HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> nur tagsüber gebildet werden (über die Photolyse von O<sub>3</sub> via OH, vgl. 1.2) und damit morgens eine steigende ROOH-Produktionsrate bis zum Sonnenhöchststand vorzufinden ist. Diese fällt am Nachmittag mit sinkender Photolyserate von Ozon wieder ab. Nachts, wenn die Sonne nicht scheint, werden daher keine Peroxide aus HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> gebildet. Die Verlusten durch die Photolyse und Reaktion mit OH zeigen einen ähnlichen Tagesverlauf wie die Produktionsrate, jedoch geht das Mischungsverhältnis von HO<sub>2</sub> (das in der Regel höher ist als das von OH) quadratisch in die Berechnung der Produktionsrate von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein und ist damit stärker ausgeprägt. Analog dazu verhält es sich bei OrgHP mit RO<sub>2</sub> und HO<sub>2</sub>. Eine andere Ursache für das

Entstehen von Tagesgängen ist der Transport von ROOH aus der freien Troposphäre (FT). Das Vertikalprofil von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigt ein Maximum kurz über der PBL, da es innerhalb der PBL zu Verlusten durch Depositionsprozesse kommt und mit zunehmender Höhe weniger Luftfeuchtigkeit, die zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nötig ist, vorliegt (z. B. Daum et al., 1990; Weinstein-Lloyd et al., 1998; Klippel et al., 2011; Hafermann, 2016). Tagesgänge kommen dann dadurch zustande, dass sich die Kontinente mit Sonneneinstrahlung morgens erwärmen und die Gase sich in der Folge ausdehnen. Damit steigt die PBL an bis in den Bereich, in dem das Maximum der  $\text{H}_2\text{O}_2$  Mischungsverhältnisse liegt. Durch die starke Durchmischung innerhalb der PBL steigen die Mischungsverhältnisse dann tagsüber an. Kühlt der Kontinent nachts wieder ab, sinkt die PBL wieder. Oberhalb der PBL bleiben die Mischungsverhältnisse konstant, während es unterhalb durch Depositionsprozesse zu einem exponentiellen Absinken der Mischungsverhältnisse kommt. Im Gegensatz dazu liegt über den Ozeanen eine konstante MBL vor, da sich das Wasser nicht so stark aufwärmt und abkühlt, wie die Kontinente. Damit sind dort weitgehend nur Tagesgänge bezogen auf die photochemischen Prozesse durch  $\text{HO}_x$  zu finden. Diese allein sind deutlich schwächer ausgeprägt, als mit zusätzlichem Einfluss der freien Troposphäre. Die hier erhaltenen Daten zeigen einen leichten Tagesgang in allen Regionen. In der Arabischen See ist der Tagesgang am schwächsten ausgeprägt. Wie die Trajektorien bereits zeigten, lag der Luftmassenursprung dort im Indischen Ozean und damit der maritimen Grenzschicht. Daher sind dort die kleinsten Unterschiede zwischen Tag und Nacht zu beobachten. Im Mittelmeer lag der Ursprung der Luftmassen auf dem europäischen Kontinent und im Roten Meer größtenteils auf dem afrikanischen Festland, wodurch die stärker ausgeprägten Tagesgänge erklärt werden können. Die Ergebnisse zeigen demnach, dass mit abnehmendem Einfluss der PBL der Tagesgang am schwächsten ist. Im Roten Meer, das im Vergleich zu den beiden anderen Meeren deutlich schmaler ist und in dem die Luftmassenherkunft einen kontinentalen Ursprung zeigt, ist der Tagesgang am markantesten, gefolgt vom Mittelmeer mit kontinentalem Einfluss der Luftmassen vor längerem Transport über dem Mittelmeer. Am wenigsten von der PBL beeinflusst waren die Messungen in der Arabischen See, die hier den schwächsten Tagesgang zeigen.

Ein bisher vernachlässigter Vorgang zur Verringerung und möglichen Erklärung der schwachen Tagesgänge ist die Deposition von ROOH auf Partikeln. Diese wird im folgenden Kapitel untersucht.

## 5.4.2 Deposition auf Partikeln

Um die Deposition von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP auf Staubpartikeln zu analysieren, wurden die Mischungsverhältnisse mit den ebenfalls auf der Kampagne gemessenen Partikelmassenkonzentrationen (PM) verglichen. Da eine Senke von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP die trockene Deposition auf Partikeln darstellt, wurden Partikel aus Mineralstaub, also große Partikel, untersucht. Dafür wurden die Daten für  $\text{PM}_1$  ( $\emptyset$  bis  $1 \mu\text{m}$ ) von den Daten von  $\text{PM}_{10}$  ( $\emptyset$  bis  $10 \mu\text{m}$ ) subtrahiert. Die Differenz zeigt demnach große Partikel. Diese können zum einen aus Mineralstaub und zum anderen aus Seesalz bestehen. Unter der Annahme, dass Seesalz bei etwa gleich hohen Wellen konstant ist, sind Unterschiede in der Differenz auf Unterschiede im Mineralstaub zurückzuführen. Die Zeitreihe der  $\text{PM}_{10}$ - $\text{PM}_1$  und ROOH während AQABA ist in Abbildung 74 gezeigt. Um die Partikel einordnen zu können, sind Acetonitril (AcCN), als Indikator für Biomassenverbrennung, sowie Chlorwasserstoff (HCl) und Nitrylchlorid ( $\text{ClNO}_2$ ), als Indikatoren für Seesalz, ebenfalls aufgetragen.  $\text{ClNO}_2$  entsteht aus der Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Distickstoffpentaoxid) und Seesalz (NaCl) und ist damit vor allem nachts vorhanden ( $\text{N}_2\text{O}_5$  wird nur nachts aus  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  gebildet, Finlayson-Pitts et al., 1989). Dagegen enthalten frische Staubpartikel kein Chlorid und können daher kein  $\text{ClNO}_2$  bilden. HCl wird bei dem Säureaustausch aus Seesalz freigesetzt (Brimblecombe and Clegg, 1988). Sobald hohe Mischungsverhältnisse von  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  vorliegen, werden  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet, die HCl als weniger lösliche Säure im Seesalz-Aerosol ersetzen. Damit ist HCl vor allem ein Indikator für Seesalz in verunreinigten Luftmassen, beispielsweise im Suezkanal und dem nördlichen Roten Meer mit frisch emittierten Schiffsabgasen, Industrie und Megastädten.

Die Abbildung zeigt zwei herausstechende Zeiträume, in denen hohe PM gemessen wurden. Der erste Zeitraum beginnt am 14.07.2017 und endet am 19.07.2017, der zweite Zeitraum beginnt am 15.08.2017 und endet am 19.08.2017. In diesen Zeiträumen befand sich das Schiff jeweils im südlichen Roten Meer und im Golf von Aden (inkl. Dschibuti). Die Trajektorien zeigen in diesem Bereich eine Herkunft auf dem afrikanischen Festland und der Sahara. Demnach könnte es sich bei den Partikeln um Sahara-Staub handeln. Biomassenverbrennung als Ursprung scheint in Anbetracht der niedrigen Acetonitril Mischungsverhältnisse unwahrscheinlich. Die Indikatoren für Seesalz sind im zweiten Abschnitt leicht erhöht. Hier könnte es sich bei den großen Partikeln zumindest teilweise um

Seesalz handeln. Weitere, kleinere Anstiege der PM sind auf dem ersten Abschnitt im nördlichen Roten Meer und Suez-Kanal (teilweise Biomassenverbrennung), sowie in Kuwait zu sehen. In der Arabischen See und dem Mittelmeer liegen sehr geringe Mengen von großen Partikeln vor.

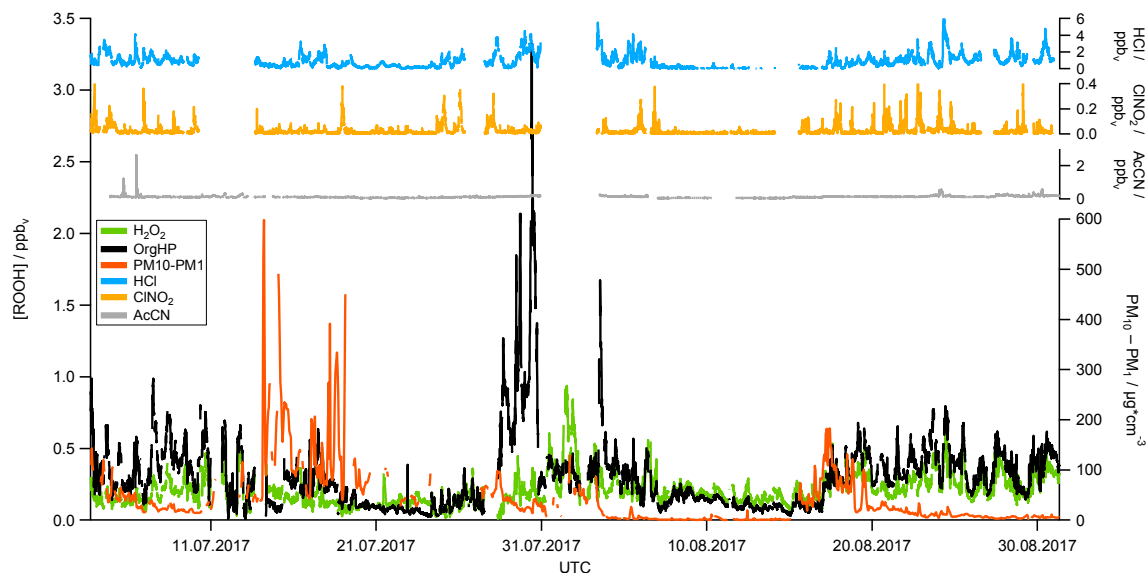


Abbildung 74: Zeitreihe der ROOH und der Partikelmassenkonzentration in Abhängigkeit von HCl, ClNO<sub>2</sub> und AcCN.

Die für die Zeiträume mit sehr hohen Massenkonzentrationen für große Partikel im Golf von Aden und im südlichen Roten Meer berechneten Trajektorien sind in Abbildung 75 gezeigt. Es wurden vier Gruppen von Trajektorien unterschieden. Zum einen solche mit einem Ursprung in Nordafrika, vorwiegend Ägypten (braun), mit Ursprung in Mittelfrika, vorwiegend dem Sudan (gelb), sowie mit Ursprung in Saudi-Arabien (grau) und mit Ursprung im Indischen Ozean und Ostafrika (türkis). Im letzten Bereich werden am wenigsten Mineralstaub-Partikel erwartet. Aufgrund der Herkunft aus der maritimen Grenzschicht ist hier eher ein erhöhtes Vorkommen von Seesalz zu erwarten, während die anderen Ursprungsregionen Wüstenregionen sind und daher erhöhtes Aufkommen von Staub erwartet wird. Die PM<sub>10</sub>-PM<sub>1</sub> für die beiden Streckenabschnitte im Süden des Roten Meeres und dem Golf von Aden sind in Abbildung 76 in Abhängigkeit von der Herkunft laut Trajektorien mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP aufgetragen. Auf dem zweiten Abschnitt (rechts) scheint es zu Beginn eine Korrelation zwischen der Partikelmassenkonzentration und ROOH zu geben, die bei näherer Betrachtung jedoch nicht bestätigt werden kann.

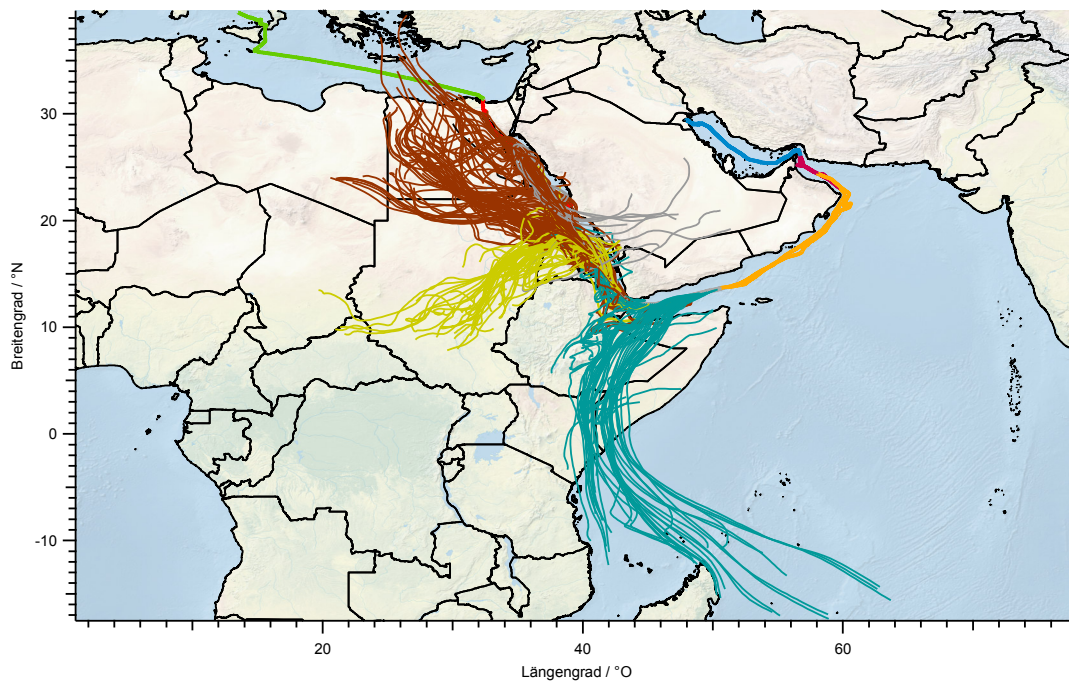


Abbildung 75: Trajektorien in dem Partikel-reichen Bereich der Route unterteilt in 4 Gruppen je nach Ursprung: braun für Nordafrika, gelb für Mittelfrika, grau für Saudi-Arabien und türkis für den Indischen Ozean.

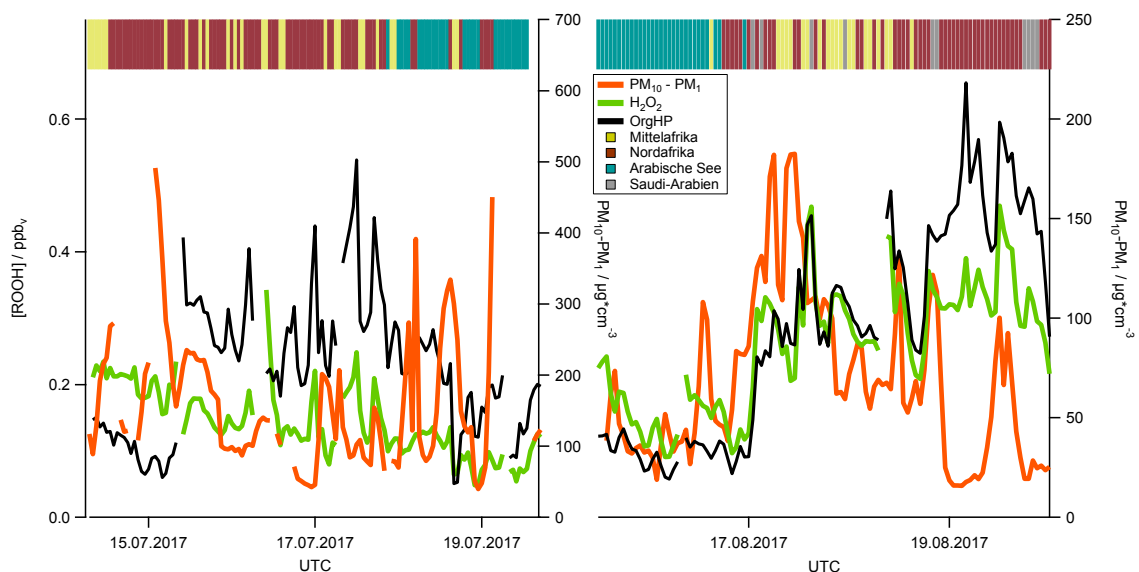


Abbildung 76: Zeitreihe der PM und  $H_2O_2$  für zwei Streckenabschnitte mit besonders hohen PM.

Auf dem ersten Abschnitt liegen zwei Zeiträume mit  $PM_{10}-PM_1 > 300 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  vor. In diesen Bereichen ist kein herausstechendes Verhalten für ROOH zu sehen. Zu Beginn sind zwei Anstiege von niedrigen zu hohen PM zu sehen, während ROOH relativ konstant bleibt. Im folgenden Abschnitt ist eine Tendenz zur Korrelation im Verlauf beider Kurven zu erkennen. Diese ist wiederum am Ende des Abschnitts,

im türkisen Bereich nicht mehr zu sehen. Im zweiten Abschnitt ist es genau anders herum. Dort ist im türkisen Bereich eine leichte Korrelation zu erkennen, während am Ende niedrigere PM vorliegen als zu Beginn bei deutlich steigendem ROOH. Dennoch verlaufen die Maxima beider Kurven parallel zueinander. Insgesamt ist tendenziell eher eine Korrelation als eine Antikorrelation zu beobachten, was für eine Quelle von ROOH aus den Partikeln heraus sprechen könnte. Die (Anti-) Korrelation ist jedoch deutlich zu schwach ausgeprägt, als dass hier greifbare Aussagen getroffen werden können, ob es zu trockener Deposition von ROOH auf Staubpartikeln, zu Reaktionen mit Bestandteilen von Staubpartikeln oder zur Freisetzung von ROOH aus den Partikeln kommt.

Um die Deposition für  $\text{H}_2\text{O}_2$  dennoch genauer zu analysieren, wurden die Depositionsraten, wie in 5.2.4 beschrieben, für die Arabische See und das Mittelmeer berechnet. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt gezeigt.

### 5.4.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ Depositionsraten

Für  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden zur Bestimmung der Deposition die Produktionsrate, die photochemischen Verluste und daraus die Deposition am Tag ( $j(\text{H}_2\text{O}_2) > 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) berechnet. Auf Grund der wechselnden Bedingungen konnte diese Analyse nur für die Arabische See und das Mittelmeer durchgeführt werden. Die für die Arabische See erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 77 gezeigt. Die Deposition wurde dabei tagsüber unter der Annahme des photostationären Gleichgewichts bei Sonnenhöchststand ermittelt. Es wurden maximale Produktionsraten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  von  $0,01\text{--}0,02 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  erhalten. Die Verlustraten aus der Reaktion mit OH und die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ergeben zusammen photochemische Verluste von etwa  $0,004\text{--}0,005 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$ . Damit überwiegt die Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber den photochemischen Verlusten mit einem Faktor von 2–5. Die Berechnung der Depositionsraten nach (78) aus den Tageswerten bei Sonnenhöchststand liefert einen Median von  $(-4,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Die Berechnung der nächtlichen Deposition erfolgte nach Sonnenuntergang für jeweils drei Nächte in der Arabischen See und dem Mittelmeer. Dabei wurden Werte ab dem Nachmittag verwendet, wenn die Bedingung  $j(\text{H}_2\text{O}_2) < 1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  erfüllt ist. Die Ergebnisse für die Arabische See sind in Abbildung 78 gezeigt. Es wurden

Verlustraten von  $(-3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (9.08.–10.08, türkis),  $(-1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (10.08.–11.08., lila) und  $(-1,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (14.08.–15.08., orange) erhalten. Damit liegen die nächtlichen Depositionsraten deutlich niedriger, als die Werte am Tag bei maximaler Sonneneinstrahlung.

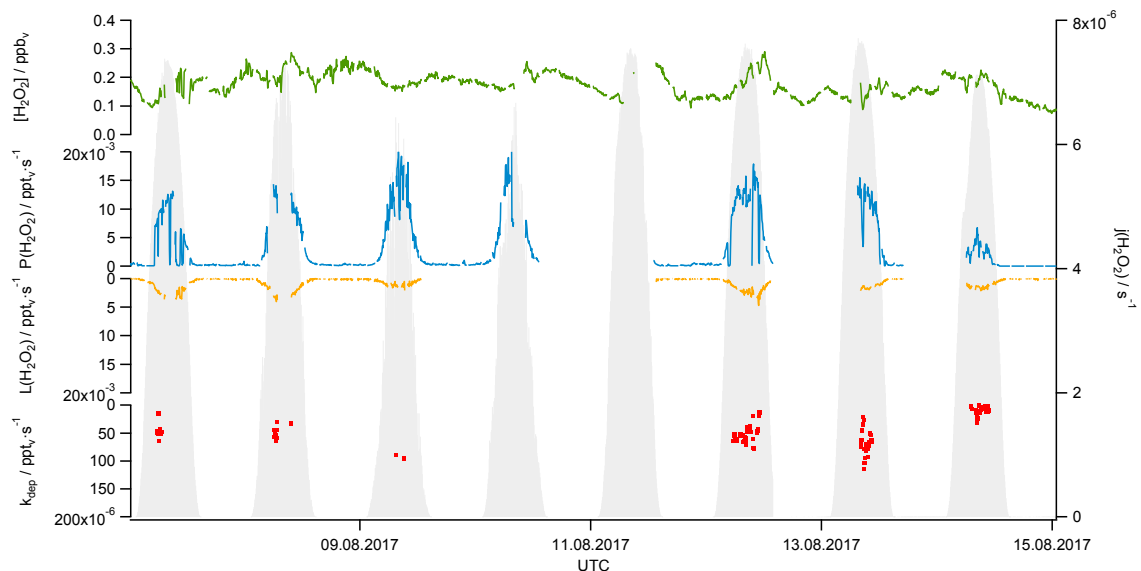


Abbildung 77: Zeitreihe von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ,  $P(\text{H}_2\text{O}_2)$ ,  $L(\text{H}_2\text{O}_2)$  und  $k_{\text{dep}}$  in der Arabischen See (von oben nach unten). Im Hintergrund gezeigt ist die Photolysegeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (grau).

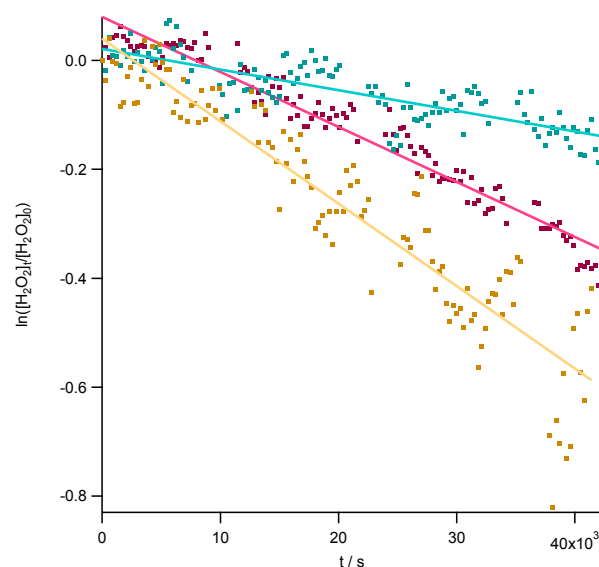


Abbildung 78: Verlauf des nächtlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verlustes in der Arabischen See. Bestimmt wurden die Deposition für drei Nächte: 9.08.–10.08. (türkis), 10.08.–11.08. (lila) und 14.08.–15.08. (orange).

Für das Mittelmeer wurden Produktionsraten von  $0,08\text{--}0,12 \text{ ppt}_v\cdot\text{s}^{-1}$  erhalten (Abbildung 79). Für die Verluste aus der Reaktion mit OH und die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zusammen wurden Verlustraten von etwa  $0,006\text{--}0,009 \text{ ppt}_v\cdot\text{s}^{-1}$  erhalten.

Diese liegen demnach deutlich niedriger, als die der Produktion. Damit ergibt sich mittags eine Deposition von  $(-18 \pm 13) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Die Werte für die Deposition in der Nacht wurden für die Nächte vom 24.08.–25.08., 25.08.–26.08. und 27.08.–28.08. bestimmt. Dabei wurden Werte von  $(-1,38 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $(-1,92 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $(-2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  erhalten (Abbildung 80). Diese Werte liegen etwa um eine Größenordnung niedriger, als tagsüber.

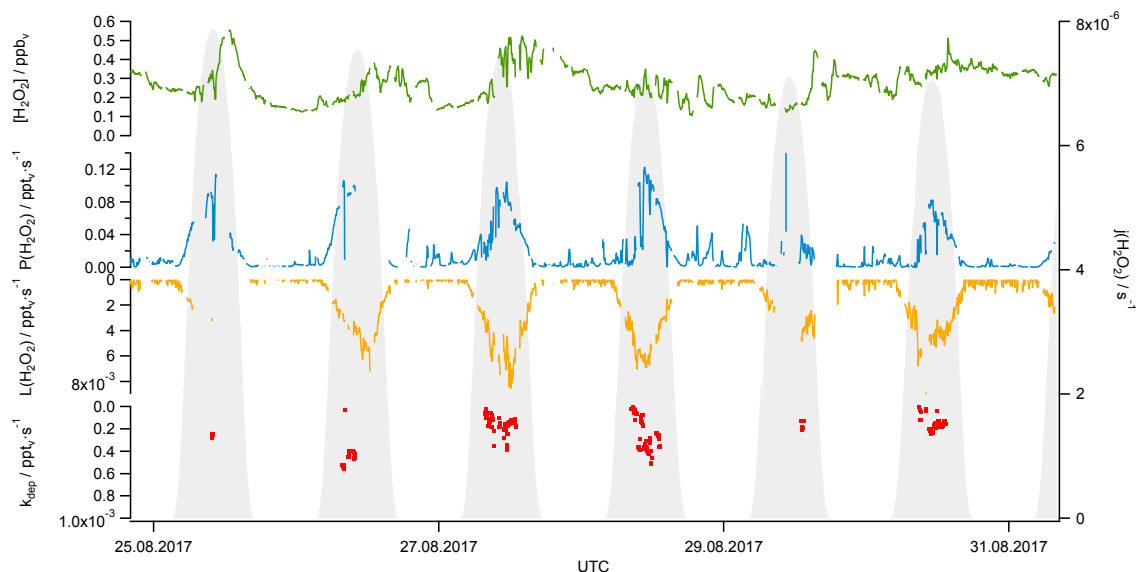


Abbildung 79: Zeitreihe von  $[H_2O_2]$ ,  $P(H_2O_2)$ ,  $L(H_2O_2)$  und  $k_{dep}$  im Mittelmeer.

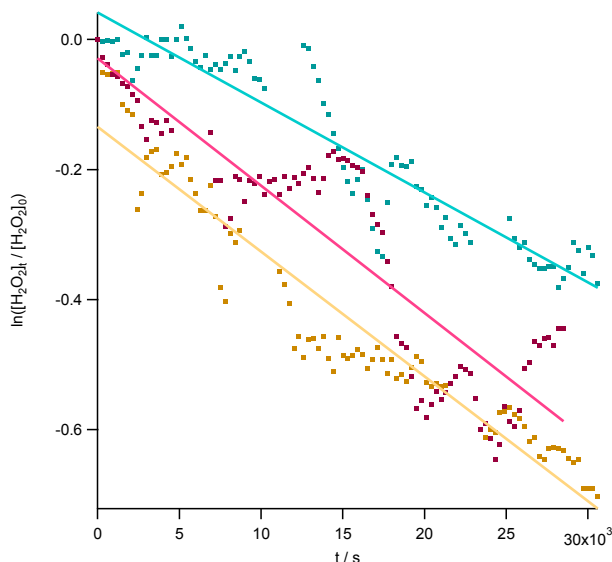


Abbildung 80: Verlauf des nächtlichen  $H_2O_2$ -Verlustes im Mittelmeer. Bestimmt wurden die Werte für drei Nächte: 24.08.–25.08. (türkis), 25.08.–26.08. (orange) und 27.08.–28.08. (lila).

Die Ergebnisse zeigen, dass die starke Produktion von  $H_2O_2$  durch  $HO_2$  am Tag die Verluste durch die Reaktion mit  $OH$  und die Photolyse klar überwiegen. Dies

konnte anhand der Produktions- und Verlustterme gezeigt werden. Die Produktionsrate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Arabischen See lag mittags bei etwa  $0,02 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  und die Verlustrate bei  $0,005 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$ . Im Mittelmeer nahm die Produktionsrate mit bis zu  $0,12 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  und Verluste mit  $0,009 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  etwa doppelt so hohe Werte an, wie in der Arabischen See. Mit diesen Daten müsste sich ein deutlicher Tagesgang aus den Daten ergeben. Durch die Berechnung der Deposition unter der Näherung des photostationären Gleichgewichts bei Sonnenhöchststand und der Bestimmung der Deposition aus den nächtlichen Verlusten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  konnte gezeigt werden, dass die Depositionsrate nicht konstant ist, sondern über den Tag verteilt variiert. Für die hier gezeigten Beispiele ergeben sich Mediane für die Depositionsrate in der Arabischen See von  $(-5 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und im Mittelmeer von  $(-18 \pm 13) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  tagsüber und  $(-1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $(-1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  nachts. Damit zeigt die Depositionsrate in der Arabischen See tagsüber fünfmal höhere Werte als nachts. Im Mittelmeer sind es sogar knapp zehnmal höhere Werte. Unter der Annahme, dass die MBL konstant ist, würde sich nach dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Depositionsrate und Höhe der Grenzschicht (BLH, *boundary layer height*) (83) tagsüber eine 5–10 mal höhere Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  ergeben.

$$v_d = k_{\text{dep}} \cdot \text{BLH} \quad (83)$$

In 5.4.1 wurde gezeigt, dass sowohl im Mittelmeer, als auch in der Arabischen See der Tagesgang wenig ausgeprägt ist. Neben dem fehlenden Eintrag von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus der freien Troposphäre durch die konstante MBL ist auf Grund der steigenden  $\text{HO}_2$  Mischungsverhältnisse tagsüber trotz allem ein Tagesgang zu erwarten. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Produktionsrate deutlich höher liegt, als die photochemischen Verluste. Eine steigende Depositionsgeschwindigkeit am Tag würde als zusätzlicher Verlust erklären, wieso die Tagesgänge dennoch so schwach ausgebildet sind.

Für die organischen Hydroperoxide ist der Einfluss der (nassen) Deposition auf Grund der schlechteren Löslichkeit deutlich geringer als für  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quantitativ kann die Deposition nicht bestimmt werden. Zum einen auf Grund der fehlenden Daten des Vorläuferradikals  $\text{CH}_3\text{O}_2$  (während AQABA nicht gemessen) und zum anderen kann die Zusammensetzung der OrgHP nicht quantifiziert werden (s. 3.3). Eine qualitative Analyse der einzelnen OrgHP konnte mit Hilfe der HPLC Daten dennoch durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel gezeigt.

#### 5.4.4 Zusammensetzung der Organischen Hydroperoxide

Um die Zusammensetzung der OrgHP für die einzelnen Bereiche zu spezifizieren, wurden die mit der HPLC aufgezeichneten Chromatogramme qualitativ analysiert. Dabei wurde die Zeit in UTC gegen die Retentionszeit der Chromatogramme aufgetragen und die Höhe des Signals als farbliche Kodierung dargestellt. Für den Golf von Aden und den Großteil der Arabischen See konnte die HPLC auf dem ersten Abschnitt auf Grund der hohen Wellen nicht betrieben werden. Wie bereits in 3.3 erwähnt, zeigte die Basislinie der Chromatogramme eine deutliche Abhängigkeit vom Wellengang. Die Chromatogramme, die aufgenommen werden konnten, sind in Abbildung 81 gezeigt.

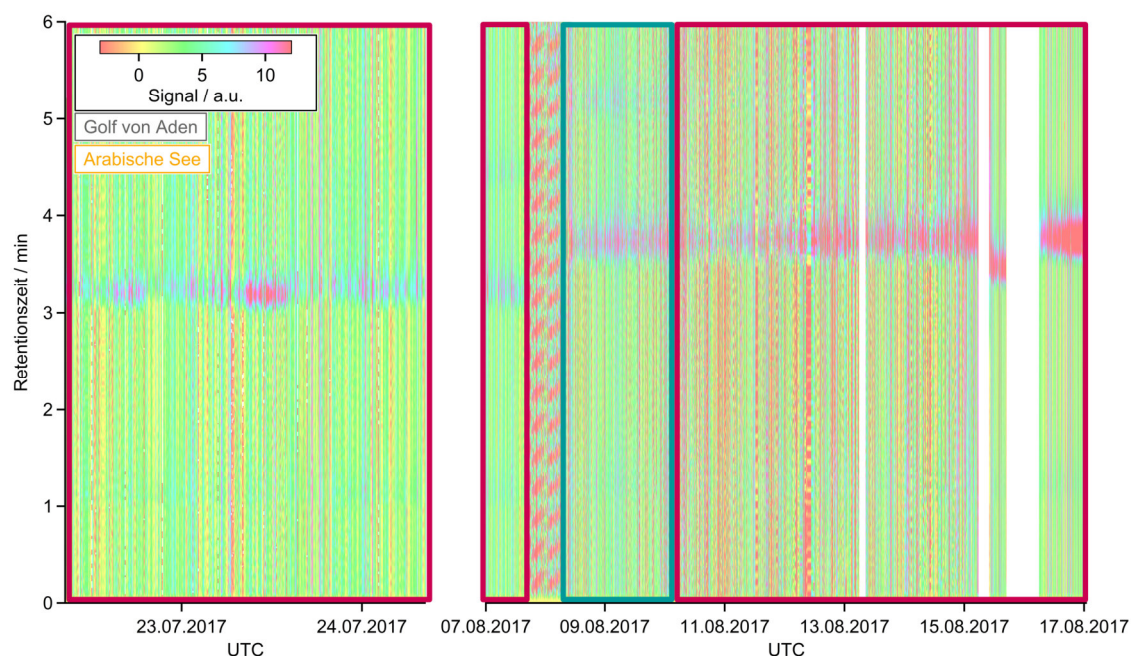


Abbildung 81: Chromatogramme aus dem Golf von Aden und der Arabischen See.

Anhand der wechselnden Farben innerhalb eines Chromatogramms von unten nach oben, besonders im zweiten Abschnitt, ist die unstetige Basislinie auf Grund der Wellen deutlich erkennbar. Auf dem ersten Teilstück ist eine Erhöhung des Signals bei 3–3,5 Minuten der Retentionszeit zu beobachten (rote Umrandung links). Dieser erste Peak kann durch die Kalibrierung als  $\text{H}_2\text{O}_2$  identifiziert werden. Auf dem zweiten Abschnitt war der Fluss des Eluenten in der HPLC etwas langsamer eingestellt, sodass hier der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Peak bei knapp 4 Minuten auftritt (rote Umrandung rechts). Weitere Peaks sind kaum zu erkennen. Vom 8.–9.8.2017 sind leichte Erhöhungen im Bereich 5–5,5 Minuten zu sehen (türkise Umrandung).

Diese können durch einen Vergleich mit der Messung der PAA-Permeationsquelle (vgl. 2.2.2) MHP zugeordnet werden. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den in Abbildung 56 und Abbildung 58 gezeigten Daten für das AL überein. Demnach wurden am Ende des ersten Abschnitts [OrgHP] von  $<150 \text{ ppt}_v$  erhalten.  $200 \text{ ppt}_v$  wurden lediglich am 8.08. und 9.08.2017 überschritten. Genau in diesem Bereich konnte in den Chromatogrammen ein weiterer Peak, MHP, beobachtet werden. Das spricht dafür, dass unter diesen Bedingungen deutlich höhere Nachweisgrenzen vorlagen, als noch während früherer Messungen. Hafermann, 2016 bestimmte eine Nachweisgrenze für MHP von  $19 \text{ ppt}_v$  unter Laborbedingungen.

Im Roten Meer sind zu Beginn im Norden zwei Balken mit Erhöhungen im Signal erkennbar (türkise Umrandung, Abbildung 82). Etwa in der Mitte bis zum Süden ist der zweite Balken gar nicht oder nur ganz schwach erkennbar (rote Umrandung). Auf dem zweiten Abschnitt ist ebenfalls im Süden nur ein Balken sichtbar, während weiter Richtung Norden ein zweiter Balken zu erkennen ist. Auch hier konnten  $\text{H}_2\text{O}_2$  als erster und MHP als zweiter Peak identifiziert werden. Wie in Abbildung 65 gezeigt, lagen auch im AL die OrgHP Mischungsverhältnisse auf dem ersten Abschnitt besonders in der Mitte und im Süden des Roten Meeres niedriger, als im Norden. Auf dem zweiten Abschnitt waren ebenfalls im Süden niedrige und im Norden hohe Mischungsverhältnisse von OrgHP vorhanden, wobei die Analyse der Chromatogramme zeigt, dass vorwiegend MHP als OrgHP vorlag.



Abbildung 82: Chromatogramme aus dem Roten Meer.

Im Golf von Oman und dem Persischen Golf sind auf dem ersten Abschnitt bis nach Kuwait (Ankunft 31.7.2017, 8:10 UTC) hauptsächlich  $H_2O_2$ -Peaks zu sehen und nur ganz leicht und vereinzelt MHP-Peaks (Abbildung 83, rote Umrandung). Auf dem Rückweg sind dagegen im Norden zwei zusätzliche Peaks, also insgesamt vier, erkennbar (orange Umrandung). Auf Grund der Retentionszeiten und Vergleichsmessungen mit der PAA-Permeationsquelle kann der dritte Peak PAA zugeordnet werden. Der vierte Peak kann mit Hilfe von Vergleichsmessungen nicht identifiziert werden. In der Mitte und im Süden sind nur  $H_2O_2$  und MHP zu erkennen (türkise Umrandung). Die extrem hohen Mischungsverhältnisse von OrgHP im AL am Ende des ersten Abschnitts von bis zu 3,32 ppb<sub>v</sub> konnten in der HPLC nicht beobachtet werden. Möglicherweise lag hier eine Überlastung der Säule oder der Vorsäule vor. In Kuwait wurden beide Säulen ersetzt, wobei auf der Vorsäule einige schwarze Verunreinigungen vorgefunden wurden. Dies könnte erklären, wieso auf dem zweiten Abschnitt im gleichen Bereich eine größere Anzahl und deutlich ausgeprägtere Peaks beobachtet wurden.

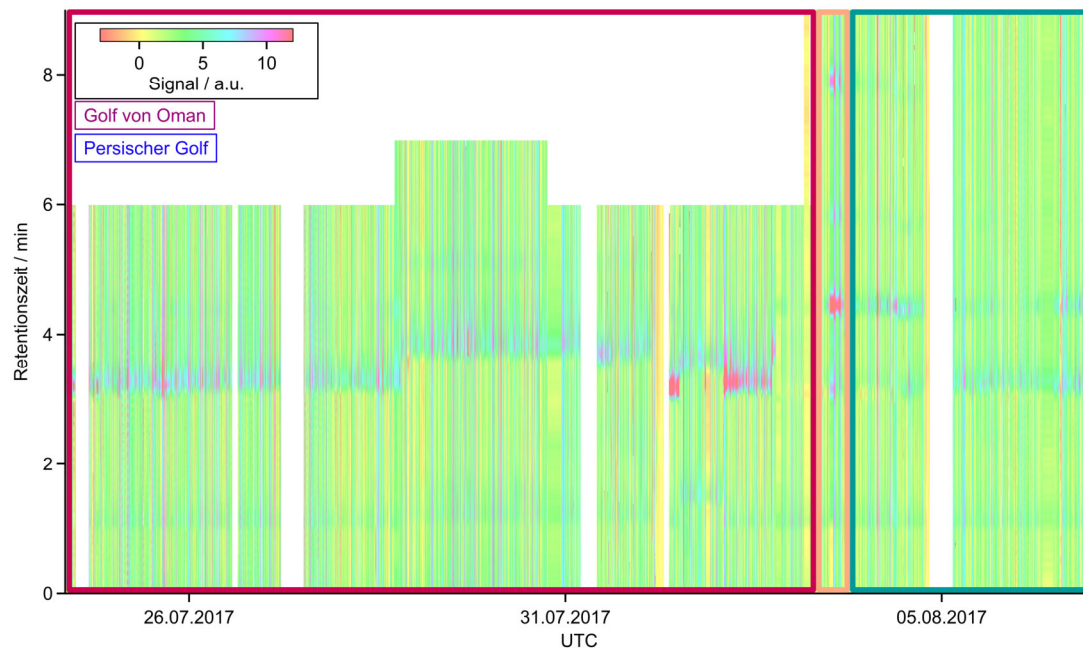


Abbildung 83: Chromatogramme aus dem Golf von Oman und Persischen Golf.

Die Chromatogramme, die im Mittelmeer aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 84 gezeigt. Dabei ist in der Nähe des Suez-Kanals und im Osten des Mittelmeers nur  $H_2O_2$  zu sehen (rote Umrandung). Im weiteren Verlauf in Richtung Westen kommt zunächst MHP (türkise Umrandung) und später auch PAA hinzu (orange Umrandung). Besonders im roten Bereich werden erneut die Schwierigkeiten der

Messung deutlich. Wegen der hohen Wellen in diesem Bereich ist eine sehr unebene Basislinie in den Chromatogrammen zu erkennen. Dies erschwert die Auswertung der Chromatogramme enorm. Im Vergleich dazu ist die Basislinie im orangen Bereich deutlich konstanter.

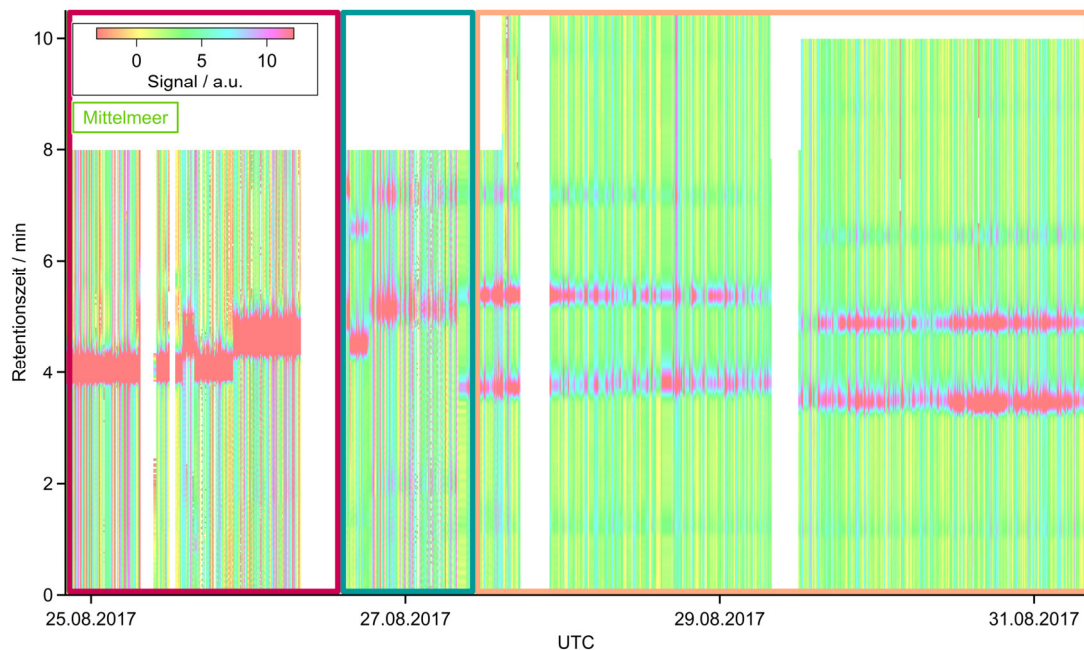


Abbildung 84: Chromatogramme aus dem Mittelmeer.

Neben den *in situ* Messungen wurden auch Proben über einen längeren Zeitraum angereichert, um die Konzentration der organischen Hydroperoxide zu erhöhen und diese so trotz der geringen Mischungsverhältnisse und Lösungseffizienzen messen zu können. Dafür wurde direkt hinter der HPLC aus dem Bypass Luft mit Hilfe einer Pumpe in Wasser geleitet (analog zur Gasphasenkalibrierung, 7.3.4). Durch die höheren Konzentrationen der Hydroperoxide fällt die wellige Basislinie weniger stark ins Gewicht. So wurde im Mittelmeer in einer knapp 54,5 Stunden andauernden Anreicherung eine Probe erhalten, die neben  $H_2O_2$  (rot), MHP (grün), und PAA (blau) ein viertes Hydroperoxid (lila) bei einer Retentionszeit von knapp 10 Minuten zeigt (Abbildung 85, links). Dieses konnte durch die direkte Messung nicht beobachtet werden. Auch PAA ist in diesem Zeitraum (25.8. 12:50 UTC–27.08. 21:00 UTC) in der Übersicht nicht erkennbar. Gleiches wurde für das westliche Mittelmeer vorgefunden (Abbildung 85 rechts). Hier wurde auch bei der *in situ* Messung PAA beobachtet (vgl. orange Umrandung Abbildung 84). Die Anreicherung wurde hier über einen Zeitraum von 51 Stunden durchgeführt. In dem Zeitraum dazwischen wurden nach einer Anreicherung über gut 37 Stunden nur die

Peaks von MHP und PAA als OrgHP erhalten (Abbildung 85 Mitte). Hier kann nicht weiter analysiert werden, ob die Anreicherung zu kurz war, oder ob tatsächlich im Zentralen Mittelmeer nur MHP und PAA vorhanden waren.

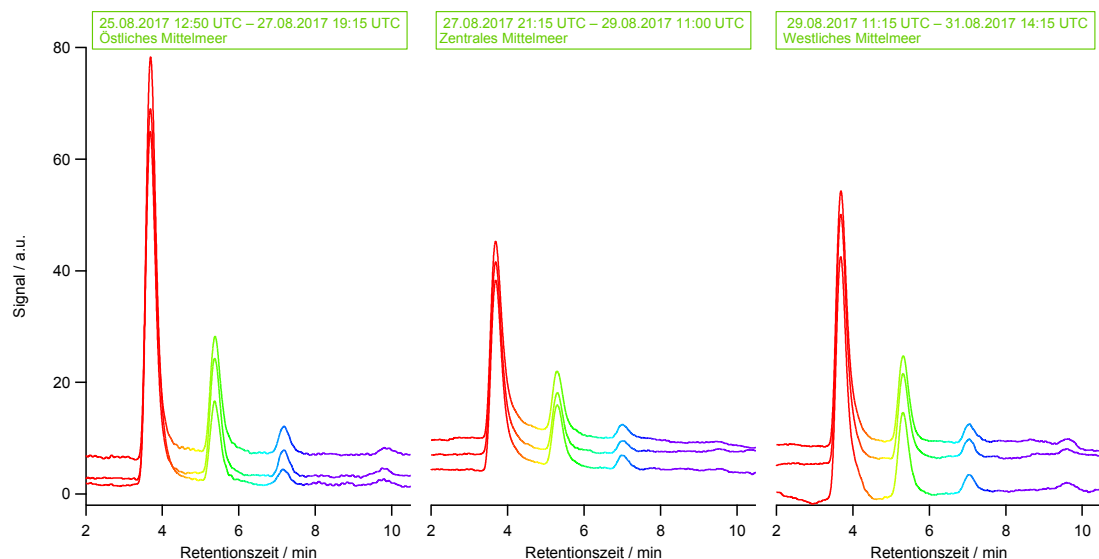


Abbildung 85: Chromatogramme der im Mittelmeer angereicherten Proben.

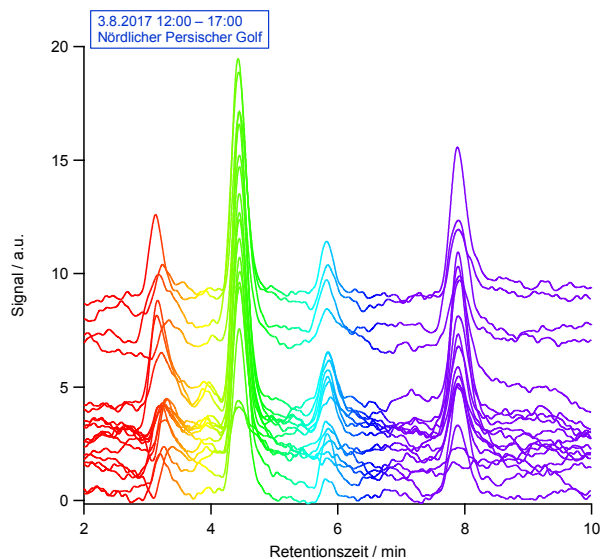


Abbildung 86: Chromatogramme aus dem Persischen Golf mit vier Peaks (orange Umrandung der Übersicht).

Eine fast identische Situation wurde im nördlichen Roten Meer vorgefunden. Hier wurden drei Proben angereichert mit einer Dauer von 19 Stunden (23.08.2017 10:00 UTC–24.08.2017 5:00 UTC), 11 Stunden (24.08.2017 6:00–17:00 UTC) und knapp 18 Stunden (24.08.2017 18:00 UTC–25.08.2017 11:45 UTC). Auf Grund der hohen Luftverschmutzung und großen Vielzahl von NMHCs in diesem Bereich

wurden die Chromatogramme zu Beginn auf einer Länge von 20 Minuten aufgezeichnet. Jedoch wurden auch hier nur die bereits gezeigten Peaks vorgefunden.

Um den in orange gekennzeichneten Bereich in Abbildung 83 im Persischen Golf ebenfalls genauer zu analysieren, sind in Abbildung 86 die zu der Zeit *in situ* erhaltenen Chromatogramme gezeigt. Die ersten drei Peaks können, wie bereits erwähnt, durch Vergleich mit Messungen der PAA-Permeationsquelle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MHP und PAA zugeordnet werden. Der vierte Peak bei knapp 8 Minuten ist auf diesem Wege nicht identifizierbar. Eine Methode die Peaks der organischen Hydroperoxide zuzuordnen besteht in der Berechnung der theoretischen Retentionszeit. Dafür werden mit einem Dreisatz die gemessenen Retentionszeiten *t* von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit den in Kok et al., 1995 angegebenen Retentionszeiten für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP ins Verhältnis gesetzt (84). Die so berechneten theoretischen Retentionszeiten für ausgewählte organische Hydroperoxide sind in Tabelle 9 gezeigt.

$$t_{\text{OrgHP,theor.}} = t_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{Messung}} \cdot \frac{t_{\text{OrgHP,Kok}}}{t_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{Kok}}} \quad (84)$$

Mittels der aufgeführten Retentionszeiten in Kok et al., 1995 kommen für den bisher unbekanntem Peak 2-Hydroxypropylhydroperoxid (2-HPHP) und Ethylhydroperoxid (EHP) in Frage. Im Mittelmeer (MM) wurden für die Retentionszeiten der bekannten OrgHP sehr gute Übereinstimmungen mit den Messungen erhalten. Für MHP liegen die Messungen und die Berechnung nur 0,07 Minuten auseinander. Für PAA liegt die Differenz mit 0,04 Minuten noch niedriger. Als theoretische Retentionszeit von EHP wurden 9,89 Minuten berechnet. Die berechnete Zeit für 2-HPHP liegt bei 8,88 Minuten. Der unbekanntem Peak im Chromatogramm zeigte eine Retentionszeit von 9,82 Minuten. Da die für die bekannten Spezies berechneten Werte sehr gut übereinstimmen, wird der vierte Peak hier EHP zugeordnet, da dieser mit einer Differenz von 0,07 Minuten ebenfalls sehr gut übereinstimmt. Im Persischen Golf (PG) liegt die Differenz für MHP zwischen Messung und Berechnung bei 0,23 Minuten und damit deutlich höher als im Mittelmeer. Für PAA liegen 0,28 Minuten zwischen den Werten. In beiden Fällen liegt die berechnete Retentionszeit damit höher als die gemessene. Der vierte Peak hatte hier eine Retentionszeit von 7,89 Minuten. Für 2-HPHP wurde ein Wert von 7,65 Minuten erhalten, für EHP 8,15 Minuten. Da für die bekannten Spezies jeweils höhere Werte berechnet wurden, als tatsächlich im Chromatogramm

gezeigt, wird dem vierten Peak hier ebenfalls EHP zugeordnet. Mit einer Differenz von 0,26 Minuten passen die Werte sehr gut zu den Berechnungen der bekannten OrgHP.

Tabelle 9: Berechnung der theoretischen Retentionszeiten der einzelnen OrgHP.

Messung	$t_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$	$t_{\text{MHP}}/\text{min}$	$t_{\text{PAA}}/\text{min}$	$t_{2\text{-HPPH}}/\text{min}$	$t_{\text{EHP}}/\text{min}$
Kok et al., 1995	4,90	7,24	9,48	11,83	13,15
Gemessen MM (Anreicherung)	3,68	5,37	7,17	-	9,82
Berechnet MM	-	5,44	7,13	8,88	9,89
Gemessen PG	3,17	4,45	5,85	-	7,89
Berechnet PG	-	4,68	6,13	7,65	8,15

Zusammengefasst können für AQABA insgesamt drei verschiedene organische Hydroperoxide identifiziert werden. Dazu gehört neben MHP und PAA auch EHP. Die Höhe der Peaks in den Chromatogrammen liefert zudem Hinweise darüber, dass die Ergebnisse übereinstimmende Tendenzen zu den mit dem AL erhaltenen Messdaten liefern. Da auf diesem Weg jedoch keine Quantifizierung möglich ist, werden im folgenden Kapitel nicht nur die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern auch die Mischungsverhältnisse der Summe und der einzelnen OrgHP mit dem EMAC Modell verglichen. Zusätzlich wurde ein Vergleich der Deposition aus dem Modell und den Berechnungen angestellt.

#### 5.4.5 Vergleiche mit EMAC

Ein Vergleich der *in situ* erhaltenen Messdaten mit dem EMAC Modell wurde zunächst für die ganze Kampagne erstellt. Die Zeitreihe für  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in Abbildung 87 gezeigt, die für OrgHP in Abbildung 88.

Die Auftragung für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigt ganz eindeutig, dass die Mischungsverhältnisse in EMAC sowohl im MIM, als auch im MOM deutlich höher liegen als die Messungen, wobei das MIM minimal niedrigere Werte liefert als das MOM. Für die Messungen lag das Maximum bei knapp 1 ppb<sub>v</sub>. Dieser Wert wurde nur einmal in Kuwait erreicht. Die sonstigen Daten liegen bei vorwiegend unter 500 ppt<sub>v</sub>. Dagegen fallen

die Werte im Modell nur in der Arabischen See und kurzzeitig im Mittelmeer unter 1 ppb<sub>v</sub>, die meisten Werte liegen im Bereich von 1–3 ppb<sub>v</sub>. Darüber hinaus sind im Modell viel deutlichere Tagesgänge zu beobachten. Zwischen den Werten von Tag und Nacht liegt häufig eine Differenz von über 1 ppb<sub>v</sub>. Das Modell zeigt auf beiden Streckenabschnitten deutlich niedrigere Mischungsverhältnisse für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Arabischen See und im östlichen Mittelmeer, als in den anderen Regionen. Dies wurde auch in den Messungen beobachtet. Auf dem zweiten Abschnitt in der Arabischen See und im Mittelmeer sind jeweils drei Nächte zu beobachten, in denen die Mischungsverhältnisse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Modell und Messung sehr gut übereinstimmen.

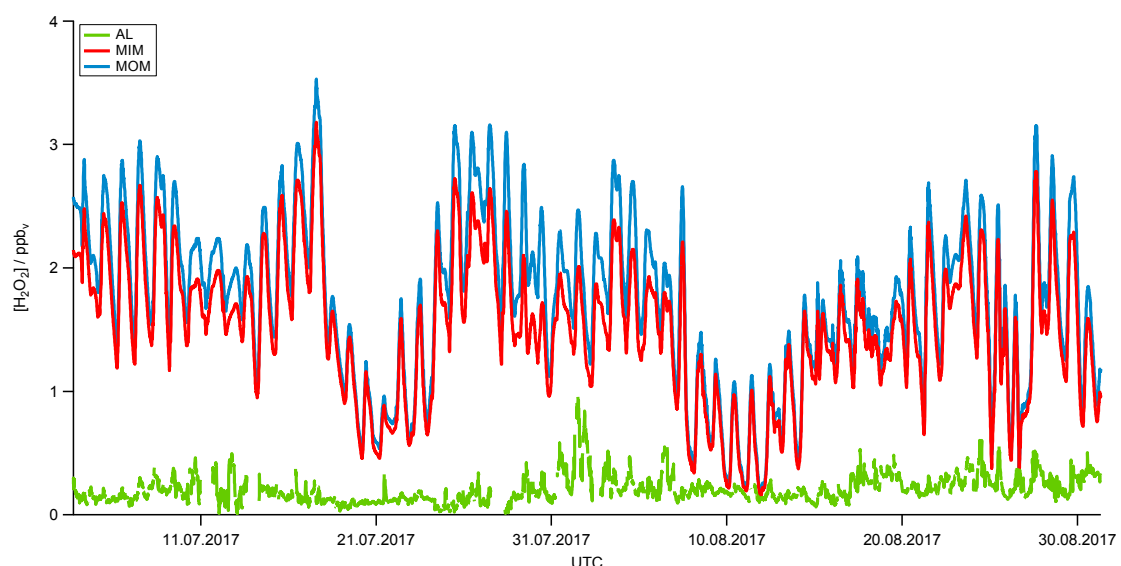


Abbildung 87: Zeitreihe des Modellvergleichs von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während AQABA. Gezeigt sind die Daten des MIM und MOM Modelllaufs und die Ergebnisse der Messungen des AL.

Für die organischen Hydroperoxide in EMAC wurden Mischungsverhältnisse von MHP, PAA, EHP und HMHP berechnet. Die Summe dieser OrgHP wird zunächst mit der gemessenen Summe des ALs verglichen. Die Zeitreihe ist in Abbildung 88 gezeigt. Die Differenz zwischen EMAC und Messung ist deutlich kleiner, als für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Das Modell passt ziemlich gut zu den beobachteten Ergebnissen des ALs. Zwischen den Regionen sind jedoch kaum Unterschiede zu beobachten, während die *in situ* Messungen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und OrgHP in der Arabischen See deutlich niedrigere Mischungsverhältnisse zeigten, als in den anderen Regionen. Auch die extremen Events im Persischen Golf mit über 3,32 ppb<sub>v</sub> in den *in situ* Daten werden vom Modell nicht erfasst. Auffällig ist, dass das MIM, also das Chemie Submodell, das weniger organische Spezies und deren Reaktionen mit einbezieht,

höher liegt als das MOM. Für  $H_2O_2$  lag genau der umgekehrte Fall vor. Auffällig ist weiterhin, dass sich die Tagesgänge zwischen Rotem Meer und Mittelmeer deutlich von denen in der Arabischen See unterscheiden. In der Arabischen See sind diese deutlich weniger ausgeprägt und nicht so regelmäßig, wie in den anderen Regionen.

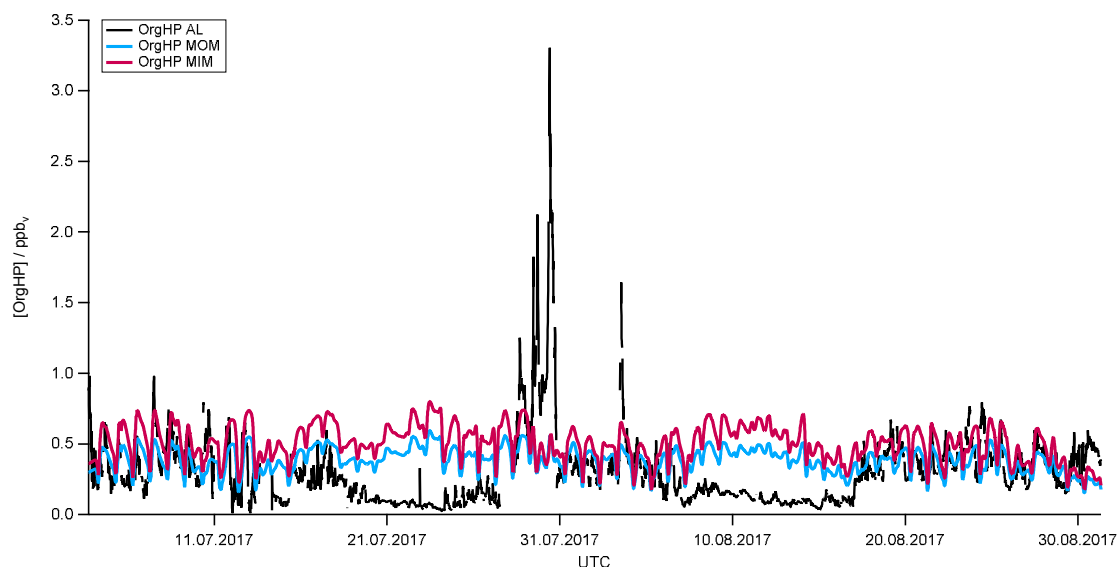


Abbildung 88: Zeitreihe des Modellvergleichs von OrgHP während AQABA. Gezeigt sind die Daten des MIM und MOM Modellaufs und die Ergebnisse der Messungen des AL.

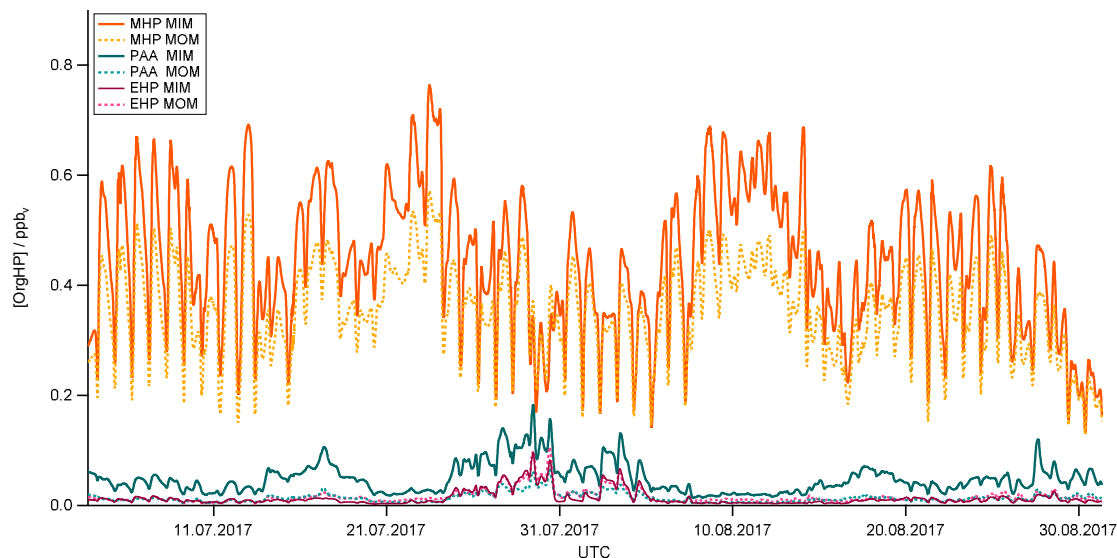


Abbildung 89: Zeitreihe der einzelnen OrgHP aus MIM und MOM.

Bei der Zusammensetzung der OrgHP stimmen die Daten von EMAC sehr gut mit den hier qualitativ ermittelten Daten überein. Abbildung 89 zeigt die Zeitreihe während AQABA. MHP ist klar das dominante OrgHP. In der Arabischen See

liegen kaum andere OrgHP vor. Im Persischen Golf dagegen sind deutlich höhere Mischungsverhältnisse von EHP und PAA zu sehen. Dies konnte in den *in situ* Daten ebenfalls beobachtet werden. In den anderen Regionen spielt EHP keine große Rolle. PAA zeigt jedoch auch im Roten Meer und Mittelmeer deutlich höhere Mischungsverhältnisse als in der Arabischen See, besonders im MIM. Dies konnte experimentell sowohl durch die Anreicherung, als auch durch *in situ* Messungen ebenfalls beobachtet werden.

## 5.5 Diskussion der Ergebnisse

Während der AQABA Kampagne wurden von Juli bis August 2017 Messungen auf dem Schiff *Kommandor Iona* in der maritimen Grenzschicht von mittlerem Mittelmeer über den Suezkanal und das Rote Meer bis in die Arabische See und den Persischen Golf durchgeführt. Dabei wurden Längengrade von 13–61 °O und Breitengrade von 11–40 °N abgedeckt. Insgesamt wurden die Daten von 59 Tagen ausgewertet und analysiert. Dabei wurden für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> maximale Messwerte von knapp 1 ppb<sub>v</sub> in Kuwait erreicht. Niedrigste Mischungsverhältnisse wurden im Median mit 121–145 ppt<sub>v</sub> im Bereich vom Golf von Aden, der Arabischen See und dem Golf von Oman gemessen. Das im Median höchste Mischungsverhältnis der Kampagne betrug 263 ppt<sub>v</sub> im Mittelmeer. Für OrgHP (obere Abschätzung MHP) wurden Werte bis 3,32 ppb<sub>v</sub> im Persischen Golf erhalten. Im Mittel lagen jedoch deutlich niedrigere Mischungsverhältnisse von 95 ppt<sub>v</sub> in der Arabischen See bis 376 ppt<sub>v</sub> und 373 ppt<sub>v</sub> im Persischen Golf und dem Mittelmeer vor. Die Messungen im Persischen Golf waren im Allgemeinen geprägt von extremen Events, vermutlich verursacht durch die Nähe der Route an Ölförderungsplattformen. In den engen Passagen Golf von Aden und Golf von Oman wurden verschiedene Bedingungen zwischen Hin- und Rückweg vorgefunden. Dagegen wurden im Mittelmeer, Roten Meer und der Arabischen See ziemlich konstante Bedingungen vorgefunden. Insgesamt stiegen die Mischungsverhältnisse immer dann an, wenn die Route nah an Kontinenten vorbei verlief. Bei besonders reiner Luft, vor allem in der Arabischen See, wurden höhere Mischungsverhältnisse für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorgefunden, als für OrgHP. In anthropogen beeinflussten Luftmassen dominierte dagegen OrgHP.

Ähnliche Messungen in den hier erforschten Gegenden sind nicht bekannt. Dennoch gab es einige Studien von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP sowohl im offenen Meer und damit der MBL, als auch an Küsten und Inseln im Mittelmeer. So fanden Slemr and Tremmel, 1994  $\text{H}_2\text{O}_2$  Mischungsverhältnisse von 120 ppt<sub>v</sub>–3,89 ppb<sub>v</sub> im Atlantik von 54 °N–51 °S. Heikes, 1992 berichteten von durchschnittlichen Mischungsverhältnissen von 900 ppt<sub>v</sub> und 150 ppt<sub>v</sub> für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP in der MBL, gemessen vom Mauna Loa Observatorium auf Hawaii (auf 3.397 m Höhe über dem Meeresspiegel). Fischer et al., 2015 zeigten durchschnittliche Werte von 350 ppt<sub>v</sub> für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 280 ppt<sub>v</sub> für MHP im Südatlantik. Werte für das Mittelmeer wurden auf einem kleinen Berg (600 m) nahe der Westküste von Zypern während der CYPHEX Kampagne erhalten und lagen für  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Median bei 601 ppt<sub>v</sub> (Fischer et al., 2019). Die während AQABA im Mittelmeer gemessenen Mischungsverhältnisse für  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagen im Median bei 263 ppt<sub>v</sub>, wobei maximale Werte bis 555 ppt<sub>v</sub> erreicht wurden. Damit liegen die Werte zwar in der gleichen Größenordnung, im Mittel jedoch nur halb so hoch. Auch auf dem Mauna Loa Observatorium wurden deutlich höhere Messwerte erhalten. Auf Grund der geographischen Höhe der Messstationen ist bei den beiden Messkampagnen wohl ein deutlicher Eintrag der freien Troposphäre für die deutlich höheren Mischungsverhältnisse verantwortlich. Die Summe aller OrgHP lag für die Tagesmittel (vgl. Abbildung 62) zwischen 148–275 ppt<sub>v</sub> und stimmt damit gut mit den Ergebnissen während CYPHEX überein. Die beobachteten Tagesgänge für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP zeigten Differenzen zwischen Minima und Maxima von 145 ppt<sub>v</sub> und 160 ppt<sub>v</sub> im Mittelmeer, von 100 ppt<sub>v</sub> und 220 ppt<sub>v</sub> im Roten Meer und von 90 ppt<sub>v</sub> und 30 ppt<sub>v</sub> in der Arabischen See. Ayers et al., 1996 zeigten eine Differenz der gesamten Peroxide von rund 160 ppt<sub>v</sub> bei Messungen von der Messstation Cape Grim in Australien aus. Mit einer Minimum zu Maximum Differenz von 44–58% für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 29–61% für MHP des jeweiligen Tagesmittels während AQABA liegen die Werte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  in dem Bereich bereits bekannter Studien, während MHP eine größere Differenz zeigt (50% für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 25% für OrgHP, Slemr and Tremmel, 1994). Frühere Messungen mit der hier verwendeten HPLC während CYPHEX zeigten Tagesgänge von MHP Mischungsverhältnissen im Bereich von 150 ppt<sub>v</sub> in den frühen Morgenstunden bis 220 ppt<sub>v</sub> kurz nach 12:00 UTC und damit einer Differenz von 70 ppt<sub>v</sub> (Hafermann, 2016). Die Tagesgänge sind in der MBL dennoch deutlich schwächer ausgeprägt als an Land (z. B. Sakugawa et al., 1990; Jacob and Klockow, 1992). Eine mögliche Ursache dafür könnte eine über den Tag verteilt variable Depositionsrates bei

konstanter BLH sein. Bereits veröffentlichte Studien fanden nächtliche Depositionsraten ( $k_{\text{dep}}$ ) für  $\text{H}_2\text{O}_2$  von etwa  $(0,5\text{--}1,8)\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (z. B. Ayers et al., 1996; Heikes et al., 1996b; Martin et al., 1997; Junkermann and Stockwell, 1999; Weller et al., 2000). Slemr and Tremmel, 1994 erhielten  $k_{\text{dep}}$  von etwa  $4\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Doppelt so hoch lag die während der CYPHEX Kampagne tagsüber berechneten Werte von  $8\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} (\pm 39\%)$  auf Zypern (Fischer et al., 2019). Während AQABA wurden im Mittelmeer Tageswerte von  $18\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und Nachtwerte von  $1,9\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Damit liegen die Werte nachts in dem Bereich der früheren Studien. Der Wert tagsüber ist fast zehnmal höher und damit auch höher, als die Tageswerte von Zypern aus. In der MBL ist das dennoch realistisch, da  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Meerwasser sehr gut löslich ist und durch thermisch induzierte Turbulenzen tagsüber damit größeren Verlusten unterliegen kann, als an Land. Eine (Anti-)Korrelation zwischen Staubpartikeln und ROOH konnte nicht nachgewiesen werden. Vorwiegend scheint damit die nasse Deposition für die Verluste verantwortlich zu sein. Eine variable Deposition konnten Fischer et al., 2019 während einer Messkampagne an der spanischen Mittelmeerküste im Winter 2008 ebenfalls beobachten. Die berechnete Depositionsgeschwindigkeit lag dort tagsüber 3,5-mal höher als nachts. Ein Vergleich der reinen Depositionsrate ist besonders tagsüber dennoch schwierig, da die BLH variabel ist. Ein Vergleich der Depositionsgeschwindigkeit kann hier auf Grund fehlender Daten nicht erfolgen.

Bei der Analyse der HPLC Daten gab es Hinweise darauf, dass neben MHP und PAA auch EHP gemessen wurde. Die Zeiträume wurden zusammengefasst in Perioden, in denen nur MHP als OrgHP gemessen wurde (blau), in Perioden mit MHP und PAA (grün) und Perioden mit MHP, PAA und mögliches EHP (rot). Die Bereiche sind in Abbildung 90 gezeigt. EHP entsteht bei der Oxidation von Ethan (vgl. 1.2). Daher ist hier zusätzlich eine Karte der Ethan-Emissionen der EDGAR (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*) Datenbank aus dem Jahr 2012 ergänzt, wobei nur die Emissionen von mehr als 100 t pro Jahr gezeigt sind (<http://edgar.jrc.ec.europa.eu>). Im Persischen Golf wurden die mit Abstand höchsten EHP Mischungsverhältnisse gemessen. Dort konnte EHP bei *in situ* Messungen nachgewiesen werden, ohne die Probe vorher anzureichern. Wie die Grafik zeigt, befinden sich direkt an der gefahrenen Route neben vielen kleineren auch zwei massive Ethan-Emissionsquellen, eine mit mehr als 15.000 t Ethan-Emission pro Jahr und eine mit über 25.000 t pro Jahr.

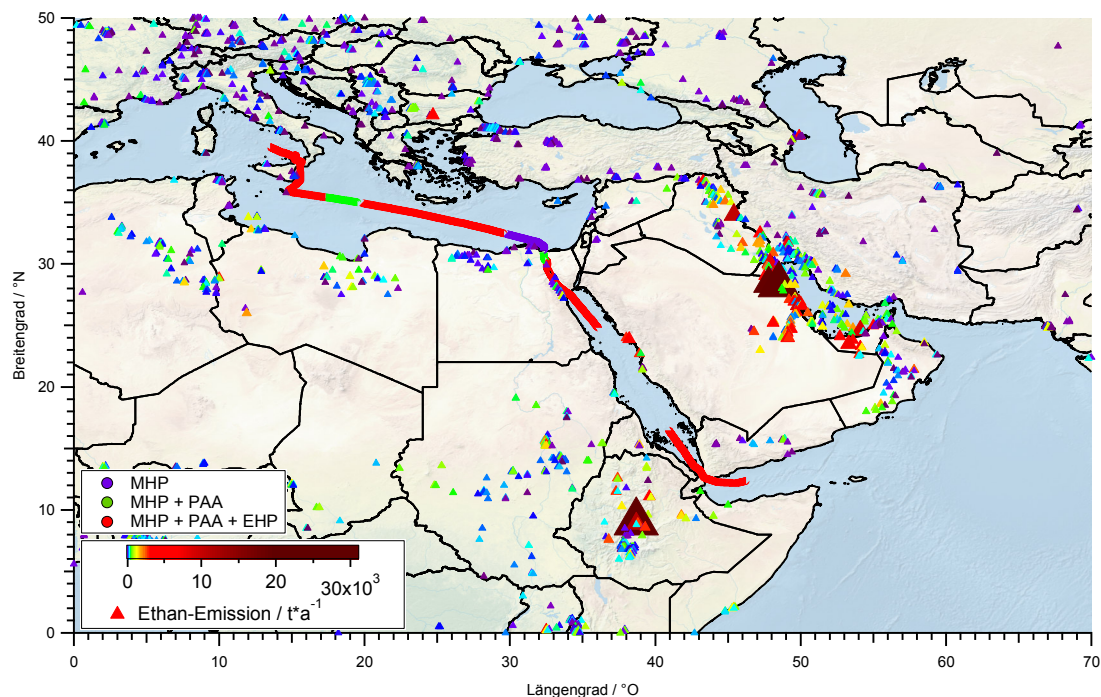


Abbildung 90: Übersicht über die Ethan-Emissionen und identifizierten OrgHP entlang der Strecke.

Bourtsoukidis et al., 2019 zeigten, dass während AQABA im Persischen Golf Ethan-Mischungsverhältnisse von bis zu 48 ppb<sub>v</sub> gemessen wurden. Pfannerstill et al., 2019 zeigten darüber hinaus, dass kurz nach der Abfahrt aus Kuwait die höchste OH-Reaktivität der ganzen Kampagne (Tanken ausgenommen) gemessen wurde. Das zeigt, dass hier sehr viel EHP gebildet werden kann und bekräftigt damit die Annahme, dass es sich bei dem beobachteten Peak um EHP handelt. Der zweite Bereich, in dem EHP gemessen wurde, lag im Golf von Aden und dem südlichen Roten Meer. Hier wurde eine Probe über zwei Tage lang angereichert. Eine besonders große Ethan-Quelle ist südwestlich der Strecke in Äthiopien zu sehen. Hier werden pro Jahr mehr als 30.000 t Ethan emittiert. Die Trajektorien zeigen auf dem Rückweg eine Herkunft der Luft unter anderem genau aus diesem Bereich (vgl. Abbildung 61). Die Quelle ist zwar deutlich weiter entfernt als im Persischen Golf, jedoch zeigen neben den Trajektorien auch die Winddaten, dass in diesem Bereich durchaus stärkere Winde aus Süd-Westen herrschten und höhere Mischungsverhältnisse von OrgHP in den Golf von Aden transportierten (vgl. Abbildung 59). Die Ethan-Mischungsverhältnisse lagen im südlichen Roten Meer bei maximal 1,97 ppb<sub>v</sub> (Bourtsoukidis et al., 2019). Damit sind diese zwar deutlich niedriger als im Persischen Golf, jedoch sind die Luftmassen auf Grund der größeren Entfernung zur Quelle schon weiter prozessiert. Das erklärt die gefundenen EHP Peaks in diesem Bereich. Kurz vor dem Suez-Kanal im Norden

des Roten Meeres sind bei einer Anreicherung über drei Tage ebenfalls kleine Mengen von EHP gefunden worden. Die Karte zeigt hier zwar keine großen Ethan-Emissionen, gemessen wurden jedoch hohe Mischungsverhältnisse von 17,33 ppb<sub>v</sub> (Bourtsoukidis et al., 2019). Der Abstand zwischen den Quellen und der Strecke ist sehr klein. Somit ist es auch hier realistisch, dass EHP vorhanden ist. Im Suez-Kanal konnte kein EHP mit der HPLC nachgewiesen werden. Hier wurde die Probe nur über den Zeitraum angereichert, in dem das Schiff den Suez-Kanal durchfuhr. Mit 11 Stunden war die Zeit damit möglicherweise zu kurz, um die Konzentration in der Probe so weit zu erhöhen, dass diese das Detektionslimit der HPLC übersteigt. Die anderen beiden OrgHP, MHP und PAA, konnten hier nachgewiesen werden, wobei PAA auch nur durch die Anreicherung hoch genug konzentriert war. In der *in situ* Messung konnte kein PAA-Peak beobachtet werden. Die Karte zeigt insgesamt für alle Bereiche, in denen EHP dem unbekanntem Peak rechnerisch zugeordnet wurde, dass die entsprechenden Vorläufer vorhanden waren.

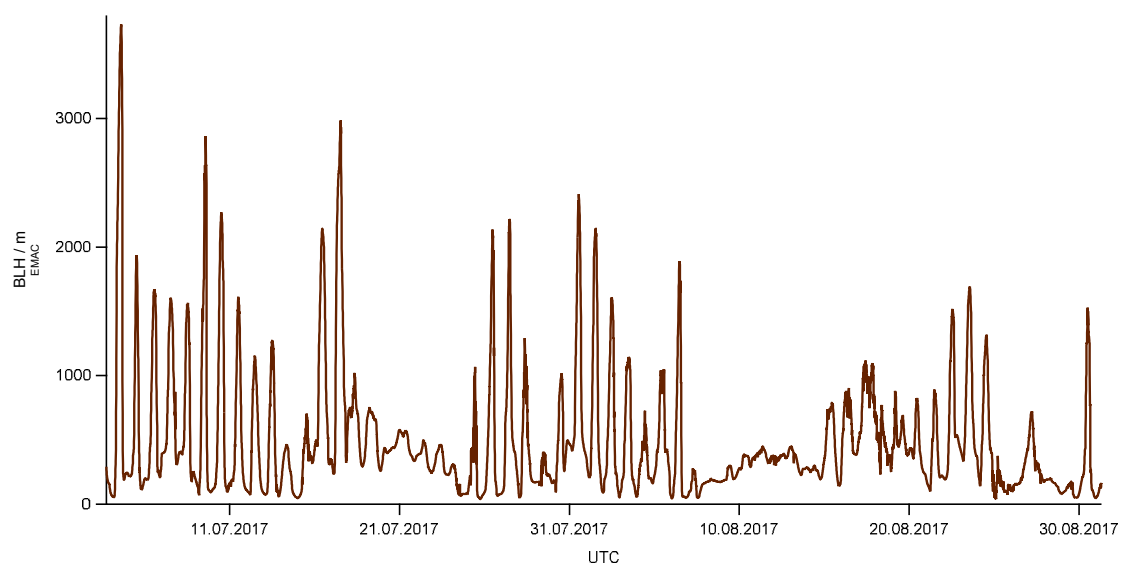


Abbildung 91: Zeitreihe der Modelldaten für die BLH während AQABA.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich tatsächlich um EHP handelte, liefert der Vergleich mit dem EMAC Modell. Dieses zeigte genau in den hier gezeigten Regionen ebenfalls erhöhte Werte für EHP und PAA. Die Mischungsverhältnisse von OrgHP wurden insgesamt gut vom Modell wiedergegeben. Für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen beiden Datensätzen beobachtet. Ein Parameter, der die Differenz zwischen Modell und Messung erklären könnte, wäre ein zu hoch eingeschätzter Transport aus der freien Troposphäre. Die im Modell berechnete Höhe der Grenzschicht ist in Abbildung 91 gezeigt. Hierbei sind im

Modell deutliche Unterschiede zwischen der Arabischen See und dem Mittelmeer im Vergleich zu den anderen Regionen zu sehen. Die PBL zeigt eine Art Tagesgang, da sich die Erde tagsüber erwärmt und nachts abkühlt. Über den Ozeanen in der MBL sollte sich dieser Tagesgang nicht in dem Maße zeigen, da die Ozeane nicht so stark aufwärmen und abkühlen wie die Kontinente. Dies wird im Modell gut wiedergegeben. In Bereichen, in denen das Schiff weiter entfernt von Kontinenten war (Arabische See und Mittelmeer), ist die modellierte MBL deutlich konstanter, als auf dem Rest der Strecke. In allen anderen Regionen scheint die Auflösung von EMAC mit dem etwa 125 km x 125 km großen Gitter einen zu großen Einfluss der PBL aufzuweisen. Das führt dazu, dass im Modell in den frühen Morgenstunden, wenn die Grenzschicht ansteigt, ein sehr hoher Anteil von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus der freien Troposphäre in die MBL gelangt. Dadurch wird der  $\text{H}_2\text{O}_2$  Eintrag am Morgen dort sehr stark überschätzt und die Werte steigen deutlich stärker an als in den Messungen. Diese Annahme ist auch deshalb begründet, da in diesen Bereichen einige Nächte vorliegen, in denen das Modell gut mit den Messungen übereinstimmt. Ein detaillierter Vergleich der Daten wird auf Grund der Probleme mit der Auflösung nur für die Bereiche Arabische See und Mittelmeer durchgeführt. Dort zeigt das Modell eine relativ konstante BLH. Dennoch zeigt sich in den Modelldaten ein deutlich stärker ausgeprägter Tagesgang für  $\text{H}_2\text{O}_2$ , als in den *in situ* Daten. Der Vergleich beider Datensätze zeigt für  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowohl in der Arabischen See, als auch dem Mittelmeer eine Überschätzung des Modells um den Faktor 5–6. Die Häufigkeitsverteilungen für das Modell und die Messdaten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP im Mittelmeer sind in Abbildung 92 gezeigt, die in der Arabische See in Abbildung 93. Für OrgHP sind die Tagesgänge im Modell weniger ausgeprägt als für  $\text{H}_2\text{O}_2$ , was eine schmalere Verteilung zur Folge hat. Im Mittelmeer liegt für OrgHP eine sehr gute Übereinstimmung beider Datensätze vor. Als OrgHP konnte neben MHP auch PAA und in kleinen Mengen EHP identifiziert werden. Die Lösungseffizienzen liegen bei 60% für MHP (Aero-Laser, 2005; O'Sullivan et al., 1996; Staffelbach and Kok, 1993), 90,6%–97% für PAA (O'Sullivan et al., 1996; Hafermann, 2016) und 81,5% für EHP (O'Sullivan et al., 1996). Mit einer geschätzten mittleren Lösungseffizienz von 85% statt der bisher angenommenen 60% würden sich die *in situ* Daten leicht verringern auf 263 ppt<sub>v</sub> und die Faktoren zwischen Modell und Messungen steigen auf 1,1 und 1,4. Im Gegensatz dazu wurde eine Überschätzung um den Faktor 4–6 in der Arabischen See vorgefunden. In diesem Bereich wurde neben MHP kein weiteres OrgHP gefunden.

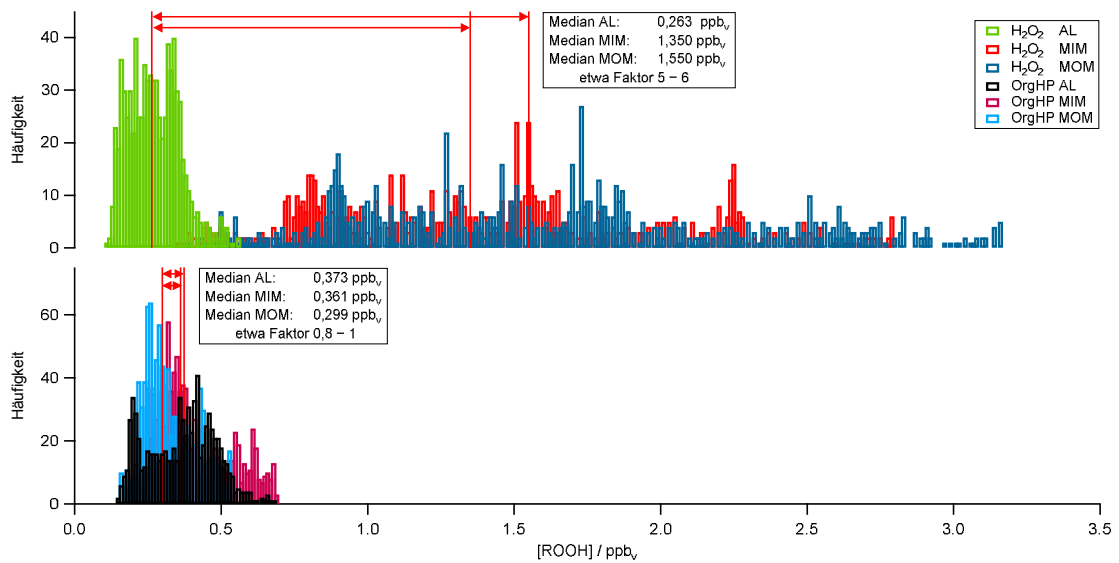


Abbildung 92: Histogramme der ROOH im Mittelmeer. Gezeigt sind die *in situ* Daten im Vergleich zum Modell.

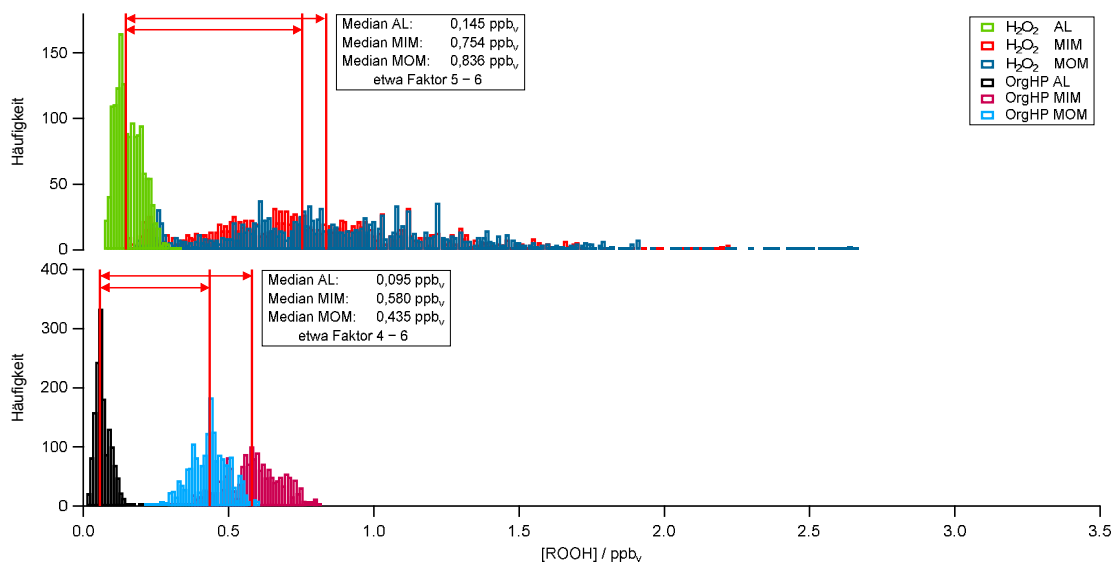


Abbildung 93: Histogramme der ROOH in der Arabischen See. Gezeigt sind die *in situ* Daten im Vergleich zum Modell.

Eine Überschätzung im Modell im Vergleich zu den Messungen kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann die Produktion (also  $\text{HO}_2$ ) überschätzt werden, zum anderen können Verluste durch die Reaktion mit OH und Deposition unterschätzt werden. Diese drei Faktoren werden im Folgenden genauer untersucht.

Unterschiede beider Spezies zeigen sich vor allem in der photochemischen Bildung durch die Abhängigkeit der Produktion von  $\text{HO}_2$  (für OrgHP linear, für  $\text{H}_2\text{O}_2$

quadratisch) und der deutlich besseren Löslichkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser im Vergleich zu dem hier dominanten MHP. Der Vergleich zwischen *in situ* erhaltenen  $\text{HO}_2$  Daten mit dem Modell zeigt eine Überschätzung der Tageshöchstwerte in der Arabischen See um den Faktor 3–5, über den gesamten Bereich ergibt sich im Median ein Faktor von 2,3–2,5 (Abbildung 94, hier ist auf Grund der niedrigen Datenabdeckung von  $\text{HO}_x$  auf dem Hinweg nur der Rückweg gezeigt).

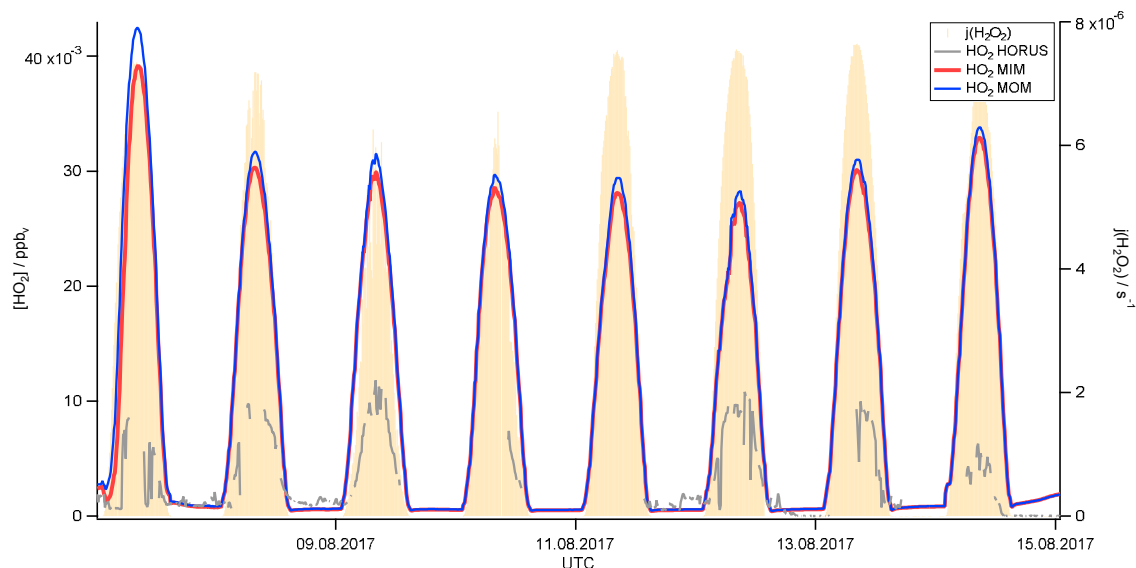


Abbildung 94: Zeitreihe von  $\text{HO}_2$  in der Arabischen See. Gezeigt sind die Daten aus der Messung mit dem HORUS (grau) und aus den Modellläufen MIM (rot) und MOM (blau).

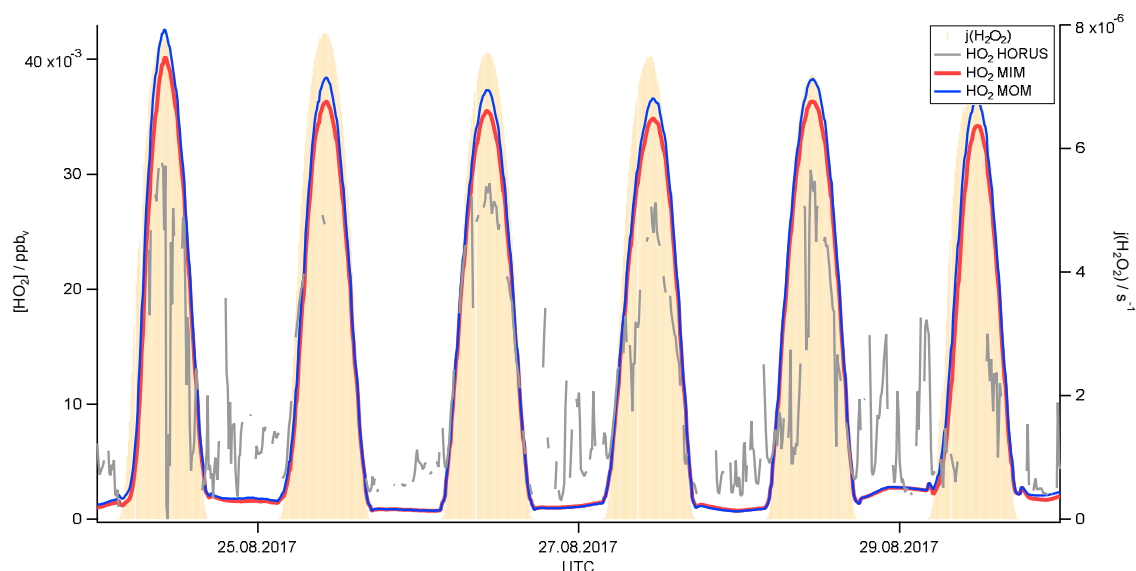


Abbildung 95: Zeitreihe von  $\text{HO}_2$  im Mittelmeer. Gezeigt sind die Daten aus der Messung mit dem HORUS (grau) und aus den Modellläufen MIM (rot) und MOM (blau).

Im Mittelmeer fallen besonders die Nächte der Messung auf. Hier liegen deutliche Werte  $>0$  vor (Abbildung 95). Im Modell liegen die Werte deutlich niedriger. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die  $\text{HO}_2$  Daten noch nicht final sind und die Korrektur der Alken-Interferenz, welche die  $\text{HO}_2$  Werte verringert, noch aussteht. Die für diese Arbeit tagsüber aus  $\text{HO}_2$  bestimmte Produktionsrate von  $0,08\text{--}0,12 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  stimmt dennoch mit Literaturwerten (z. B.  $0,12\text{--}0,14 \text{ ppt}_v \cdot \text{s}^{-1}$  in Fischer et al., 2019) überein. Tagsüber zeigt das Modell um den Faktor 1,7 höhere Werte als die Messungen, insgesamt gesehen liegt die Messung jedoch höher als das Modell (Faktor  $0,4\text{--}0,5$ ). Durch die Überschätzung von  $\text{HO}_2$  im Modell ergeben sich für  $\text{H}_2\text{O}_2$  Überschätzungen um den Faktor 5–6 für die Arabische See (insgesamt) und knapp 2,9 für das Mittelmeer (nur Tageswerte). Damit kann für die Arabische See die Differenz im  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwischen Modell und *in situ* Daten durch überschätztes  $\text{HO}_2$  erklärt werden, während im Mittelmeer weitere Faktoren eine Rolle zu spielen scheinen. Für OrgHP liegt im Mittelmeer eine sehr gute Übereinstimmung der Datensätze vor. Die Abweichung von  $\text{HO}_2$  im Bereich von  $0,4\text{--}1,7$  liegt in dem Bereich der bestimmten Werte für OrgHP mit  $0,8\text{--}1,4$ . In der Arabischen See würde der lineare Einfluss von  $\text{HO}_2$  auf OrgHP eine Überschätzung der OrgHP um den Faktor 2–3 erklären. Der tatsächlich vorgefundene Faktor liegt etwas höher (4–6). Auch hier scheint es weitere Faktoren zu geben, die hier nicht mit einbezogen wurden. Eine Zusammenfassung des Vergleichs zwischen EMAC und Messungen in Bezug auf  $\text{HO}_2$  ist in Tabelle 10 gezeigt.

 Tabelle 10: Überschätzung von EMAC in Bezug auf  $\text{HO}_2$ .

Spezies	Arabische See	Mittelmeer
$\text{H}_2\text{O}_2$	5–6	5–6 8 (Tageswerte)
$\text{HO}_2$	2,3–2,5	0,4–0,5 1,7 (Tageswerte)
$\text{H}_2\text{O}_2$ durch $\text{HO}_2$ in EMAC	5,3–6,3	2,9 (Tageswerte)
OrgHP	4–6	0,8–1 (Obergrenze) 1,1–1,4 (geschätzt) 0,8–1,1 (Tageswerte)
OrgHP durch $\text{HO}_2$ in EMAC	2,3–2,5	1,7 (Tageswerte)

Sowohl  $H_2O_2$  als auch OrgHP hängen durch die Verlustreaktion linear von OH ab. Dieses stimmt für *in situ* Messungen und Modell gut überein (Abbildung 96 Mittelmeer und Abbildung 97 Arabische See). Dabei werden die Tageshöchstwerte und damit die größten Verluste durch OH sogar leicht unterschätzt und kann so nicht die Überschätzung der ROOH erklären.

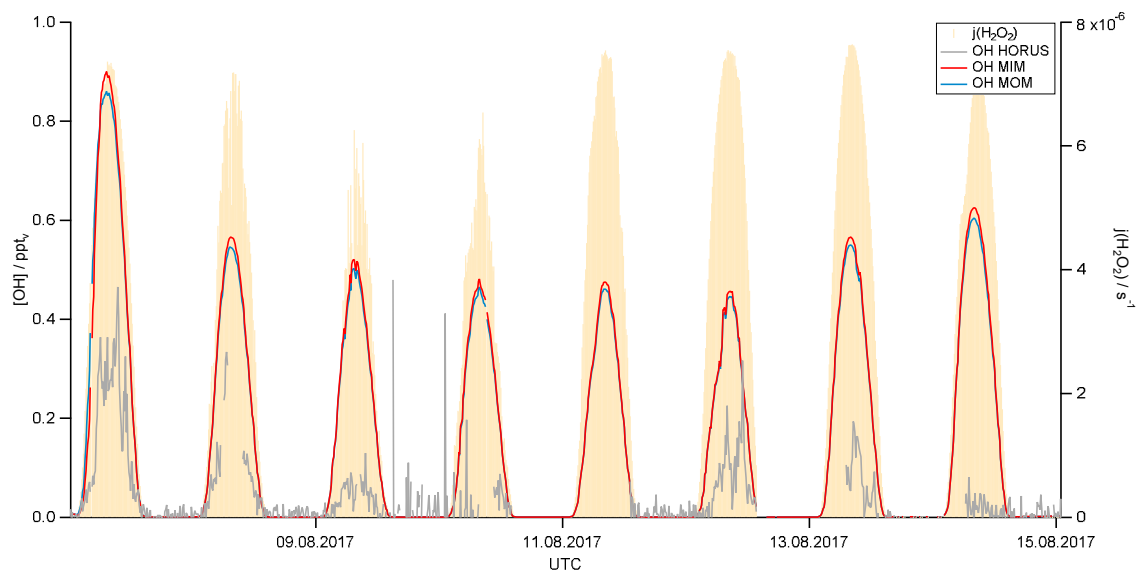


Abbildung 96: Zeitreihe von OH in der Arabischen See. Gezeigt sind die Daten aus der Messung mit dem HORUS (grau) und aus den Modellläufen MIM (rot) und MOM (blau).

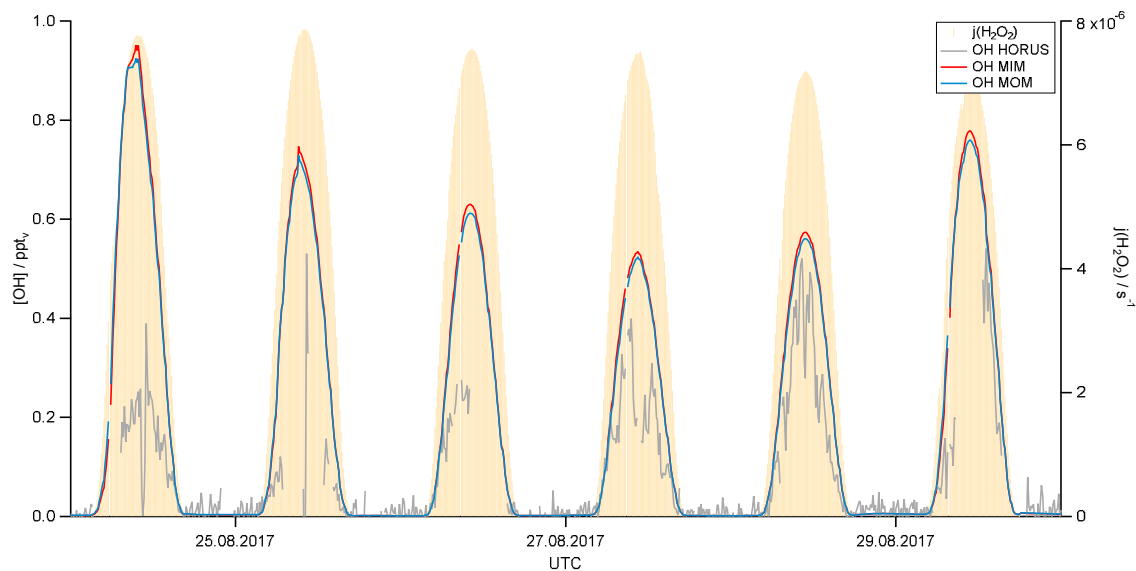


Abbildung 97: Zeitreihe von OH im Mittelmeer. Gezeigt sind die Daten aus der Messung mit dem HORUS (grau) und aus den Modellläufen MIM (rot) und MOM (blau).

Ein weiterer Parameter, der zu einem großen Unterschied zwischen Modell und Messung führen kann, ist die Deposition. Aus den EMAC Daten für die Höhe der

Grenzschicht und die Depositionsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde nach (83) die Depositionsrate  $k_{\text{dep}}$  bestimmt. Die erhaltene Zeitreihe der  $k_{\text{dep}}$  für das Mittelmeer ist in Abbildung 98 gezeigt. Zum Vergleich sind die Mediane der berechneten Depositionsraten ebenfalls aufgetragen (vgl. 5.4.3).

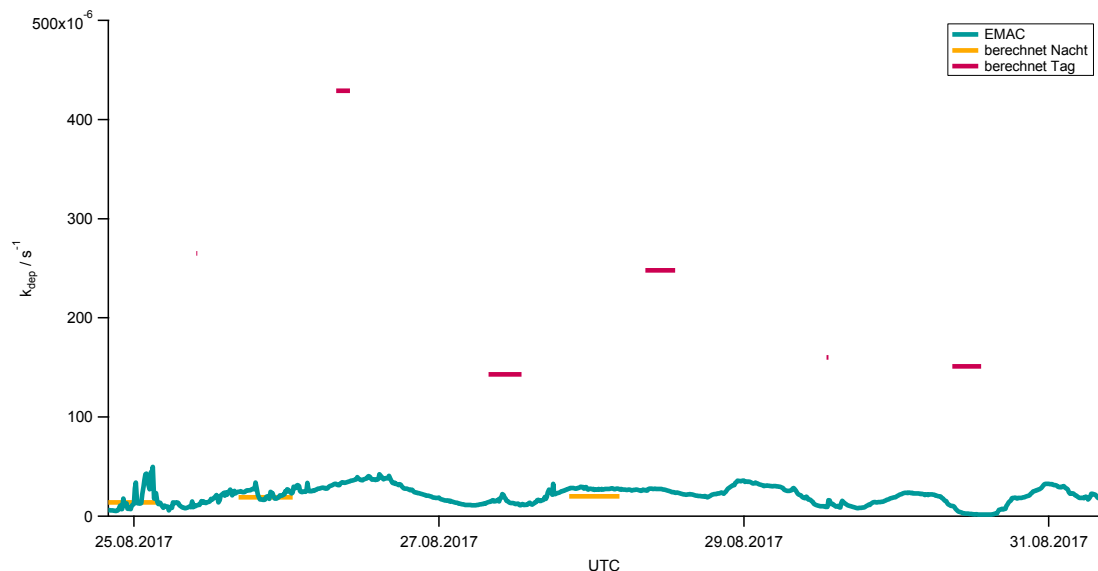


Abbildung 98: Zeitreihe der berechneten Depositionsraten im Mittelmeer. In türkis gezeigt sind die Daten aus EMAC, in gelb die berechneten Nachtwerte und in lila die Tageswerte aus der PSS-Abschätzung.

Aus der Abbildung geht hervor, dass die Depositionsrate im Modell tagsüber um den Faktor 10 niedriger liegt, als die Berechnung mit Hilfe der *in situ* Daten, während die Deposition nachts gut übereinstimmt. Damit werden die Verluste tagsüber deutlich unterschätzt. Das erklärt die besonders am Tag zu hohen Mischungsverhältnisse im Modell im Vergleich zur Messung im Mittelmeer (Faktor 8), welche nicht allein aus der erhöhten Produktion (Faktor 2,9) erklärt werden konnten. Gleichzeitig kann dadurch erklärt werden, wieso die Werte nachts viel besser übereinstimmen als tagsüber (vgl. Abbildung 87).

Ein Vergleich der Depositionsraten für die Arabische See ist in Abbildung 99 gezeigt. In diesem Fall stimmen die berechneten Werte im Mittel gut mit dem Modell überein. Tagsüber wird die Deposition von  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht unterschätzt, während diese nachts leicht überschätzt wird. Das stimmt gut mit den bereits diskutierten Werten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Arabischen See und der gezeigten Überschätzung der Produktion überein. Diese konnte bereits die Überschätzung erklären. Wie in Abbildung 87 gezeigt werden konnte, stimmen die Werte von EMAC und Messung gut für die Nächte in der Arabischen See überein, und das

trotz der tagsüber erhöhten Produktion durch überschätztes HO<sub>2</sub>. Eine Erklärung dafür könnte die gezeigte leichte Überschätzung der nächtlichen Deposition im Modell sein, die die erhöhte Produktion ausgleicht.

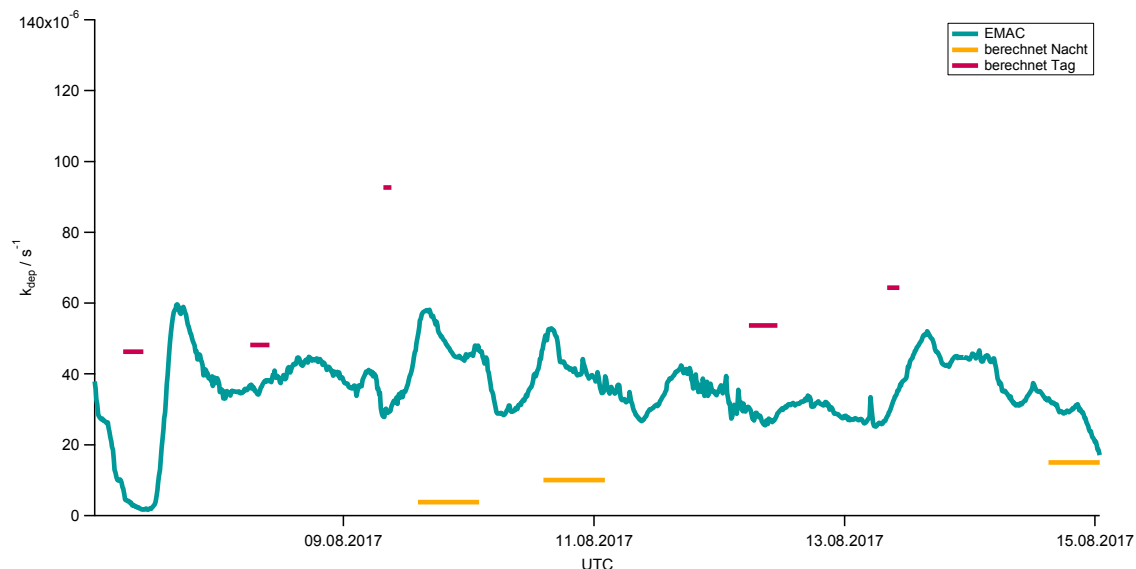


Abbildung 99: Zeitreihe der berechneten Depositionsraten in der Arabischen See. In türkis gezeigt sind die Daten aus EMAC, in gelb die berechneten Nachtwerte und in lila die Tageswerte aus der PSS-Abschätzung.

Für OrgHP, besonders MHP, spielt die Deposition auf Grund des niedrigeren Henry-Koeffizienten keine so starke Rolle. Die Abweichung von OrgHP im Modell kann zwar teilweise durch HO<sub>2</sub> erklärt werden, jedoch bleiben leichte Differenzen in der Arabischen See ungeklärt.

Es scheint so, dass das Modell insgesamt alles richtig macht, jedoch einen zu starken Einfluss der PBL auf Grund der Auflösung zeigt. Um diese These zu prüfen wurde die BLH der ERA5 (*5th generation of ECMWF reanalysis data*) Daten für einen Vergleich herangezogen. ERA5 liefert stündliche Schätzungen für viele atmosphärische, kontinentale und ozeanische Klimavariablen in 30 km x 30 km Gitterzellen und 137 Höhenlevel bis zu einer Höhe von 80 km. Die Daten sind frei verfügbar im *Copernicus Climate Change Service (C3S) Climate Data Store*<sup>1</sup>. Die BLH der ERA5 Daten (orange) ist neben der BLH aus EMAC (braun) in Abbildung 100 aufgetragen. Für die kleineren Gitterzellen der ERA5 Daten ist deutlich zu erkennen, dass die BLH konstanter verläuft, als die EMAC Daten mit den größeren

<sup>1</sup> <https://www.ecmwf.int/en/forecasts/datasets/reanalysis-datasets/era5>

Gitterzellen (125 km x 125 km). Dies ist besonders in den Regionen Rotes Meer, Golf von Aden, Golf von Oman und Persischer Golf zu beobachten.

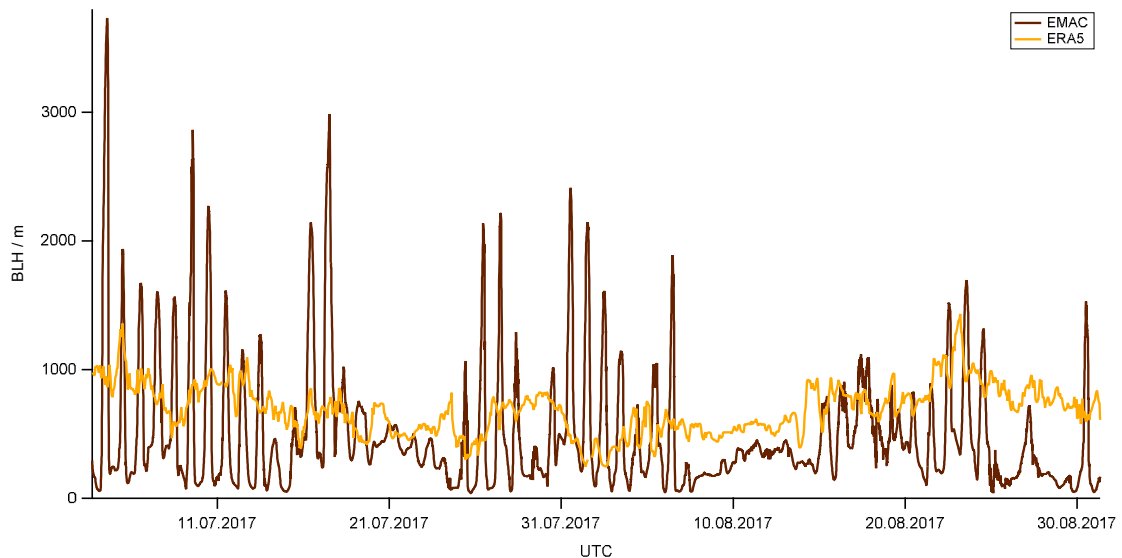


Abbildung 100: Zeitreihe der Modelldaten aus EMAC und ERA5 für die BLH während AQABA.

Für diese Regionen wurden auf Grund des offensichtlich zu hohen kontinentalen Einflusses keine Vergleiche der *in situ* Daten mit EMAC durchgeführt. Für die Bereiche, in denen die BLH in EMAC recht konstant ist, also in der Arabischen See und dem Mittelmeer, liegt die BLH der ERA5 Daten höher, als die in EMAC. Dieser Effekt ist auf dem Rückweg in der Arabischen See nur leicht ausgeprägt mit einer durchschnittlichen BLH in ERA5 von 572 m und in EMAC von 279 m. Im Mittelmeer ist der Unterschied mit 775 m in ERA5 und 235 m in EMAC deutlich größer. Wie bereits diskutiert, hängt die Depositionsgeschwindigkeit linear von der BLH ab. Ein Unterschied von mehr als 500 m hat somit einen großen Einfluss auf die Verlustprozesse, besonders für  $H_2O_2$ . Der zu große kontinentale Einfluss in EMAC während AQABA erklärt somit die Unterschiede zu den *in situ* Daten. Während der OOMPH Kampagne in der MBL über dem Südatlantik passten die Datensätze noch deutlich besser überein (Fischer et al., 2015). All diese Erkenntnisse zusammen genommen lassen den Schluss zu, dass das EMAC Modell die physikalischen und chemischen Prozesse entlang der Route gut wiedergibt und die Probleme nur durch die Auflösung zustande kommen.



# 6

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Daten von zwei Forschungsexpeditionen gezeigt und analysiert, sowie die dafür verwendeten Messinstrumente vorgestellt. Wasserstoffperoxid und organische Hydroperoxide wurden während der OMO Messkampagne in der oberen Troposphäre im nordhemisphärischen Hintergrund (NH) über dem westlichen Mittelmeer, in der Asiatischen Monsun Antizyklone (AMA) über der Arabischen Halbinsel und im südhemisphärischen Hintergrund (SH) über den Malediven im Sommer 2015 gemessen. Die erhaltenen Messdaten für Hintergrundmessungen sowohl in der Nord- als auch in der Südhemisphäre liegen im Bereich früherer Studien in diesen Regionen. Die Fallstudie zeigte erhöhte  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP Mischungsverhältnisse in der AMA im Vergleich zum NH. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für andere Flüge gefunden. Das globale Zirkulationsmodell EMAC unterschätzt  $\text{H}_2\text{O}_2$  leicht im NH und stark in der AMA, während es die Werte im SH überschätzt. Berechnungen über das photostationäre Gleichgewicht (PSS) für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP, die auf gemessenen Mischungsverhältnissen der  $\text{HO}_x$  Vorläuferradikale beruhen, zeigten deutlich niedrigere Werte, als die Messungen und das Modell. Aus der Differenz von gemessener Summe aller OrgHP und PSS-MHP ergibt sich eine Menge von OrgHP, die nicht identifiziert werden kann (UHP), welche besonders in der AMA hohe Mischungsverhältnisse aufweist. Der Vergleich zwischen EMAC und Messungen für  $\text{HO}_x$  als Vorläufer zeigt eine gute Übereinstimmung, was zu der Annahme führt, dass es sich bei den erhöhten Werten für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und OrgHP um transportbasierte Einflüsse handelt. Konvektive Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (und MHP) in die obere Troposphäre über Indien erzeugt Luftmassen mit erhöhten Mischungsverhältnissen, die durch die AMA weit verteilt werden. Dies

führt zu einem Gradienten mit absinkenden Mischungsverhältnissen über der Arabischen Halbinsel von Ost nach West, also mit zunehmender Entfernung zum AMA-Zentrum. Damit handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit zumindest beim Großteil des UHP um MHP oder PAA aus der Grenzschichtregion, die durch Konvektion in die UT gelangten.

Die AQABA-Messkampagne fand im Sommer 2017 während einer Fahrt in der maritimen Grenzschicht vom Mittelmeer über das Rote Meer um die Arabische Halbinsel herum bis in den Persischen Golf und Kuwait auf dem Schiff *Kommandor Iona* statt. Die gemessenen Mischungsverhältnisse für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und MHP wurden für sechs Regionen in Bezug auf Photolyseraten, Trajektorien und Winddaten gezeigt. Dabei wurden Maximalwerte von  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  und  $[\text{OrgHP}]$  mit 0,94 ppb<sub>v</sub> und 3,32 ppb<sub>v</sub> im Persischen Golf gefunden. Hier scheinen extreme Events durch lokale Einflüsse für die sprunghaften und extrem hohen Mischungsverhältnisse verantwortlich zu sein. Im Median liegen die Mischungsverhältnisse im Mittelmeer, Persischen Golf und Roten Meer am höchsten. Für OrgHP wurden die mit Abstand niedrigsten Werte ( $<1/2$ – $1/4$  der anderen Regionen) in der Arabischen See und den benachbarten Regionen Golf von Aden und Golf von Oman gemessen. In diesem Bereich wurden ebenfalls die niedrigsten Werte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  gefunden, der Unterschied ist jedoch nicht so hoch wie für OrgHP. Die Berechnung von Tagesgängen wurde für das Mittelmeer, das Rote Meer und die Arabische See durchgeführt. Für die Arabische See, in der Luftmassen weitgehend ohne anthropogene und kontinentale Einflüsse aus dem Indischen Ozean gemessen wurden, sind kaum Tagesgänge für beide Spezies zu erkennen. In den beiden anderen Regionen mit Einflüssen des europäischen, bzw. afrikanischen und asiatischen Kontinents sind etwas ausgeprägtere Tagesgänge zu beobachten. Eine Deposition in Zusammenhang mit der Partikelmassenkonzentration großer Staub-Partikel ( $\text{PM}_{10}$ – $\text{PM}_1$ ) zeigt keine (Anti-)Korrelation zu den ROOH Daten. Die Berechnung der physikalischen Verluste von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Nacht zeigt für einige Beispiele Werte im Bereich bekannter Studien. Die tagsüber erhaltenen Werte dagegen liegen teilweise höher als bisher angenommen. Die Analyse der OrgHP Deposition gestaltet sich deutlich schwieriger, da die Lösungseffizienzen der einzelnen Hydroperoxide variieren und die Zusammensetzung nicht bekannt ist. Eine Analyse der OrgHP Zusammensetzung mit Hilfe der HPLC Daten zeigte, dass MHP in allen Regionen vorgefunden wurde, PAA und EHP wurden zusätzlich in der Arabischen See, dem südlichen Roten Meer und dem Mittelmeer gefunden. Dies

steht im Einklang sowohl mit anderen AQABA-Studien zu Ethan-Messwerten und der OH-Reaktivität, als auch dem EMAC Modell. Für das EMAC Modell ist allgemein eine gute Übereinstimmung mit den OrgHP Messdaten zu finden, sowohl qualitativ, als auch quantitativ. Eine leichte Unterschätzung wurde für die Extrema im Persischen Golf beobachtet, während eine Überschätzung in der Arabischen See vorgefunden wurde.  $\text{H}_2\text{O}_2$  dagegen wird vom Modell in allen Regionen deutlich überschätzt. Bei näherer Betrachtung konnte festgestellt werden, dass für fast alle Regionen ein zu großer Einfluss der planetaren Grenzschicht für die erhöhten Mischungsverhältnisse verantwortlich ist. Die Auflösung des Modells mit  $125 \text{ km} \times 125 \text{ km}$  ist besonders in den schmalen Regionen Rotes Meer, Golf von Aden und Golf von Oman zu grob. Für die Arabische See und das Mittelmeer ist dieser Einfluss deutlich kleiner. In diesen Bereichen konnte die Überschätzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf eine Überschätzung von  $\text{HO}_2$  am Tag und einer zu niedrigen Verlustrate durch Deposition, besonders tagsüber im Mittelmeer, zurückgeführt werden. Ein Vergleich der Höhe der Grenzschichten zwischen EMAC und ERA5 Daten ( $30 \text{ km} \times 30 \text{ km}$ ) zeigte deutliche Unterschiede für alle Regionen, wobei die Arabische See mit dem wenigsten kontinentalen Einfluss die kleinste Differenz aufwies.



# 7

## Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

2-HPHP	2-HydroxyPropylHydroPeroxid
a.u.	<i>arbitrary units</i>
AQABA	<i>Air Quality and climate change in the Arabian BASin</i>
BLH	Höhe der Grenzschicht, <i>Boundary Layer Height</i>
CPI	Konstanter Druckeinlass, <i>Constant Pressure Inlet</i>
ECHAM	<i>European Center HAMburg</i>
ECMWF	<i>European Centre for Medium-range Weather Forecasting</i>
EDGAR	<i>Emissions Database for Global Atmospheric Research</i>
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure, <i>EthyleneDiamineTetraAcetic acid</i>
EHP	EthylHydroPeroxid
EMAC	<i>ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry</i>
ERA	<i>ECMWF ReAnalysis</i>
EUCAWS	<i>shipborne EUropean Common Automatic Weather Station</i>
FLEXPART	<i>FLEXible PARTicle dispersion model</i>
Gew. %	Gewichtsprozent
HALO	<i>High Altitude and LOng range research aircraft</i>
HMHP	HydroxyMethylHydroPeroxid
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HRP	Meerrettich-Peroxidase, <i>HorseRaddish Peroxidase</i>
HYPHOP	<i>HYdrogen Peroxide and Higher Organic Peroxide monitor</i>
IPDB	Spannungswandler und –verteiler, <i>Integrated Power Distribution Box</i>
IR	InfraRot
ISS	Internationale Raumstation, <i>International Space Station</i>

KHP	KaliumHydrogenPhthalat
LIF	Laser Induzierte Fluoreszenz
M	molar (mol/L)
MBL	maritime Grenzschicht, <i>Marine Boundary Layer</i>
MESSy	<i>Modular Earth Submodel System</i>
MHP	MethylHydroPeroxid
MIM	<i>Mainz Isoprene Mechanism</i>
MOM	<i>Mainz Organic Mechanism</i>
MS	<i>Massenspektrometrie</i>
NWG	NachWeisGrenze
PAA	Peroxyessigsäure, <i>PeroxyAcetic Acid</i>
PAN	PeroxyAcetylNitrat
PBL	planetare Grenzschicht, <i>Planetary Boundary Layer</i>
PFA	PerFluorAlkoxy-Polymere
PMT	Photoelektronenvervielfacher, <i>PhotoMultiplierTube</i>
POPHA	p-Hydroxyphenylelessigsäure, <i>P-hydrOxyPHenylAcetic acid</i>
ppb <sub>v</sub>	Teile pro Milliarde, <i>Parts Per Billion by Volume</i>
ppt <sub>v</sub>	Teile pro Billion, <i>parts per trillion by volume</i>
PSS	photostationäres Gleichgewicht, <i>PhotoStationary State</i>
PTR-MS	Protonen TRansfer MassenSpektrometrie
s.u.	siehe unten
s.	siehe
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute, <i>standard cubic centimeters per minute</i>
slpm	StandardLiter Pro Minute
SR	SpektralRadiometer
TDLAS	<i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i>
TMU	Totale MessUnsicherheit
TRISTAR	<i>TRacer In Situ TDLAS for Atmospheric Research</i>
UV	<i>UltraViolett</i>
vgl	vergleiche
VOCs	flüchtige organische Verbindungen, <i>Volatile Organic Compounds</i>
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>

## 7.2 Chemikalienliste

Tabelle 11: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Eigenschaft	Hersteller
Dikaliumhydrogenphosphat	für HPLC $\geq 99,0\%$	Fluka Analytics
Ethylendiamintetraessigsäure	99,6%, 100 g	Sigma Aldrich
Formaldehyd-Lösung	37%, 1 L	Carl ROTH GmbH
Hopkalit	IAC 330, 500 g	Headline Filters
Kaliumhydrogenphthalat	$>99,5\%$ , p. a., 1 kg	Carl ROTH GmbH
Kaliumpermanganat	0,01 N, Titrisol 1 L	Merck KGaA
Katalase	C-100, 50 mg	Sigma Aldrich
Meerrettich-Peroxidase	Typ IV, 1 g	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid-Lösung	1 M, 1 L	Fisher Chemical
Phosphorsäure	für HPLC 85–90%	Fluka Analytics
Peroxyessigsäure	39%, 100 mL	Sigma Aldrich
<i>p</i> -Hydroxyphenylessigsäure	98%, 25 g	ACROS Organics
Salzsäure	1 M, 1 L	Merck KGaA
Schwefelsäure	95–98%, 1 L	Merck KGaA
Silica-Gel Orange	IAC 504, 2–5 mm, 4 L	Headline Filters
Titantetrachlorid	$\geq 99,0\%$ , 250 mL	Sigma Aldrich
Wasser	Titripack	Merck KGaA
Wasserstoffperoxid	30–33 Gew.%, 500 mL	Sigma Aldrich
Wasserstoffperoxid	3 Gew.%, 10 mL	Sigma Aldrich

## 7.3 Versuchsvorschriften

### 7.3.1 Zusammensetzung der Lösungen für AL2021 und HYPHOP

Die für das AL2021 und HYPHOP verwendeten Lösungen mit allen Bestandteilen sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Zusammensetzung der Lösungen der HPLC in Tabelle 13.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Lösungen für AL2021 und HYPHOP.

Lösung	Bestandteile
KHP-Stammlösung	41 mg KHP, 185 mL NaOH (1 N), 100 mg EDTA, 1 mL HCHO (37%) mit Wasser bis zur 5 L Eichmarke aufgefüllt
Fluoreszenzlösung	500 mg POPHA, 30 mg HRP, 2 L KHP-Stammlösung
Sammellösung	0,5 L KHP-Stammlösung, 4,5 L Wasser
Konditionierungslösung ohne Katalase	2 L KHP-Stammlösung
Katalase-Stammlösung	1 mL Katalase mit KHP-Stammlösung aufgefüllt bis zur 100 mL Eichmarke
Konditionierungslösung mit Katalase	20 mL Katalase-Stammlösung, mit Wasser aufgefüllt bis zur 2 L Eichmarke
NaOH-Lösung	50 mL NaOH (1 N) mit Wasser aufgefüllt bis zur Eichmarke

Tabelle 13: Zusammensetzung der Lösung für die HPLC.

Lösung	Bestandteile
Eluent und Sammellösung	ca. 0,93 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> in 5 L Wasser (pH 3,2)
Fluoreszenzlösung	320 mg POPHA, 2,16 g K <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 1 L Wasser
Peroxidase-Lösung	30 mg HRP, 1,5 L Wasser

### 7.3.2 Herstellung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Stamm- und Standardlösungen

Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stammlösung wird durch Verdünnung von 1 mL des 30 Gew.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 1 L Wasser hergestellt. Für die AL2021 und HYPHOP Kalibrierungen wird die Konzentration dieser Stammlösung in zwei Verdünnungsstufen von je 1 mL auf 100 mL mit Wasser verringert. Die Konzentration der Standardlösung entspricht demnach 1/10.000 der Stammlösung. Die Stammlösung kann über mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden, während die Standardlösungen vor jeder Kalibrierung frisch hergestellt werden muss. Für die HPLC Kalibrierung werden zwischen 10–100 µL der Stammlösung entnommen und auf 1 L Wasser verdünnt.

### 7.3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Titration gegen KMnO<sub>4</sub>

10 mL der gekühlten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stammlösung werden in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit 2 Tropfen Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) versetzt. Diese Lösung wird gegen KMnO<sub>4</sub> (0,002 M) titriert. Die Berechnung der Konzentration erfolgt über Gleichung (85).

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{Stamm}} = \frac{5 \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot V(\text{KMnO}_4)}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{5 \cdot 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot V(\text{KMnO}_4)}{2 \cdot 10 \text{ mL}} \quad (85)$$

### 7.3.4 Photometrische Bestimmung der Permeationsquelle

Um das Mischungsverhältnis der Permeationsquelle zu bestimmen, wird das ausströmende Gas über einen längeren Zeitraum (ca. 24 h) in kaltem Wasser angereichert. Dafür werden drei Waschflaschen mit je 20 mL Wasser befüllt. Dabei werden die Permeationsquelle und zwei der Waschflaschen mit Schläuchen so verbunden, dass das Gas aus der Permeationsquelle erst in das Wasser der ersten Waschflasche und im Anschluss in das Wasser der zweiten Waschflasche gelangt (Abbildung 101). Dabei löst sich das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus der Permeationsquelle bereits vollständig in dem Wasser der ersten Waschflasche. Wird der Zeitraum zu lang gewählt oder ist das Mischungsverhältnis aus der Permeationsquelle zu hoch konzentriert, kann es vorkommen, dass die Lösung gesättigt ist und kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mehr aufnehmen kann. Zur Überprüfung der vollständigen Aufnahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der ersten Waschflasche wird das Wasser der zweiten Waschflasche ebenfalls analysiert. Die dritte Waschflasche dient der Nullmessung. Alle Waschflaschen werden gekühlt gelagert, der Fluss der Permeationsquelle vor der ersten Waschflasche (vor Beginn der Anreicherung) und hinter der zweiten Waschflasche

gemessen und die exakte Zeit gestoppt. Für Gasflussmessungen wird der Flusskalibrator Gilibrator™ 2 der Firma Gilian verwendet. Nach Beendigung der Anreicherung werden aus allen drei Waschflaschen je drei mal 5 mL entnommen und in einem 10 mL Messkolben vorgelegt. Jedem Kolben wird 1 mL der salzsauren TiCl<sub>4</sub>-Lösung (200 g TiCl<sub>4</sub> in 500 mL HCl, Pilz and Johann, 1974) zugegeben und der Kolben mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die neun Proben werden dann in Glasküvetten überführt und mit dem Spektralphotometer Genesys™ 10S UV-Vis bei 415 nm gemessen. Die Leerprobe dient dabei als Nullmessung.

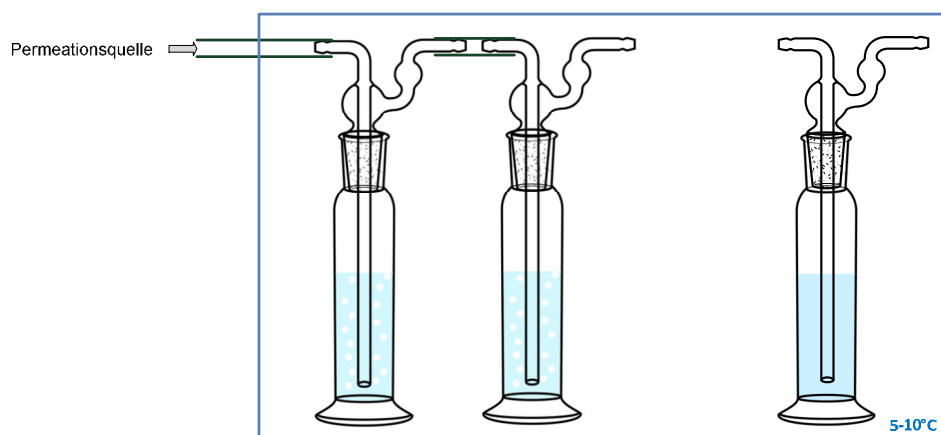


Abbildung 101: Schematischer Aufbau der Gasphasenkalibrierung.

Das Mischungsverhältnis der Permeationsquelle wird im Anschluss mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (86) berechnet.

$$E = c \cdot d \cdot \varepsilon \quad (86)$$

Dabei steht E für die Extinktion, c für die Konzentration, d für die Länge der Küvette (hier 1 cm) und  $\varepsilon$  für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten. Zusätzlich wird die Verdünnung von 5 mL auf 10 mL mit einbezogen (87).

$$c = \frac{E}{d \cdot \varepsilon} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \quad (87)$$

Die erhaltene Konzentration wird in die Stoffmenge umgerechnet und auf die Anreicherungsdauer normiert (88).

$$n = c \cdot V \cdot \frac{1}{t} \quad (88)$$

Das Mischungsverhältnis ergibt sich dann aus dem Quotienten der Stoffmenge pro Zeit und dem Volumenfluss normiert auf das Volumen eines idealen Gases  $V_m$  (89).

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n \cdot V_m}{Q_{\text{Quelle}}} \quad (89)$$

Um die Einlasseffizienz, also den Verlust in der Leitung und die Verluste während der Probenahme zu quantifizieren wird die Permeationsquelle direkt hinter der Nullluftkartusche eingespeist und das erhaltene Signal in ppb<sub>v</sub> umgerechnet und mit dem Mischungsverhältnis (89) verglichen.

## 7.4 Technische Daten der HPLC

Tabelle 14: Technische Daten der HPLC Messmethode.

Parameter	Wert
Anregungswellenlänge	286 nm
Emmissionswellenlänge	405 nm
Fluss der Sammellösung	0,12–0,37 mL/min
Fluss Eluent	0,5–0,6 mL/min
Fluss Fluoreszenzlösung	0,2 mL/min
Fluss HRP Lösung	0,3 mL/min
Luftfluss	1800 sccm
Temperatur Derivatisierungssofen	30 °C
Temperatur Säulenofen	5–10 °C
Trennsäule	Phenomenex Synergi Hydro-RP 80
Volumen Probenschleifen	20 µL, 50 µL, 100 µL
Vorsäule	Phenomenex SecurityGuard Standard

## 7.5 Messinstrumente anderer Datensätze

### 7.5.1 OMO

Spezies	Instrument	Methode	Anmerkung	Literaturverweis
CO CH <sub>4</sub>	TRISTAR	IR -Absorptions- spektroskopie	TMU: 5,1% (CO) 0,275% (CH <sub>4</sub> )	Schiller et al., 2008 Tadic et al., 2017 Tomsche et al., 2019
HO <sub>x</sub>	HORUS	Laser-induzierte Fluoreszenz	Präzision: 1,1–1,5·10 <sup>6</sup> Moleküle·cm <sup>-3</sup> (OH) 0,5–0,15 ppt <sub>v</sub> (HO <sub>2</sub> ) Genauigkeit: 21,1% (OH), 25,2% (HO <sub>2</sub> )	Faloona et al., 2004 Martinez et al., 2010
Ozon	FAIRO	UV-Photometrie Chemilumineszenz	Präzision: 0,08 ppb <sub>v</sub> Genauigkeit: 1,5%	Zahn et al., 2012
NO NO <sub>y</sub>	AENEAS	Chemilumineszenz	TMU: 8% @ 5 ppb <sub>v</sub> (NO) 6,5% @ 1ppb <sub>v</sub> (NO <sub>y</sub> )	Ziereis et al., 2000 Stratmann et al., 2016
Aceton	HKMS	PTR-MS	Genauigkeit 10%	Geiger, 2015
Photolyse- Raten	HALO-SR	Spektralradiometer	TMU: 15% (j(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )) 25% (j(MHP))	Burkholder et al., 2015 Bohn and Lohse, 2017

## 7.5.2 AQABA

Spezies	Instrument/Hersteller	Methode	Anmerkung	Literaturverweis
Ozon	Thermo Environ. Instruments Inc. Kalibrator 49C	UV-Absorption	Präzision: 1 ppb <sub>v</sub>	
Ozon	2B Ozone Monitor Model 202	UV-Absorption	Präzision: 2%	
NO	EcoPhysics 790SR, modifiziert	Chemilumineszenz	2 Kanäle, Präzision: 4,88%, TMU: 5,61% ± 4,4 ppt <sub>v</sub>	Beygi et al., 2011
HO <sub>x</sub>	HORUS	LIF	Präzision (Median): 3,4·10 <sup>5</sup> Moleküle·cm <sup>-3</sup> (OH) 9,92·10 <sup>6</sup> Moleküle·cm <sup>-3</sup> (HO <sub>2</sub> )	Faloona et al., 2004 Martinez et al., 2010
j(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Metcon CCD	SR	Präzision: 10%	
CINO <sub>2</sub> HCl	I-CIMS	MS	Präzision: 1% TMU: 22% ± 6 ppt <sub>v</sub> (CINO <sub>2</sub> ), 17% ± 72 ppt <sub>v</sub> (HCl)	Eger et al., 2019
AcCN	Ionicon PTR-ToF 8000	MS	Präzision: 2,5%	Jordan et al., 2009
PM	FMPS™: TSI Model 3091 OPC: Grimm model 1.109	Spektrometrie	TMU: 35%	Celik et al., 2019

## 7.6 Verwendete IUPAC Formeln

Alle verwendeten Formeln wurden auf Empfehlung der *IUPAC Task Group* ausgewählt und sind frei zugänglich (<http://iupac.pole-ether.fr/index.html>).

a)

$2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	( $k_1$ )
$2 \text{HO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	( $k_2$ )
$k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} = k_1 + k_2$	UT (OMO)
$k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} = (k_1 + k_2) \cdot \left\{ 1 + 1,4 \cdot 10^{-21} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \exp\left(\frac{2200}{T}\right) \right\}$	MBL (AQABA)
$k_1 = 2,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{600}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle}\cdot\text{s}}$	( $T=230-420 \text{ K}$ )
$k_2 = 1,9 \cdot 10^{-33} \cdot [\text{N}_2] \cdot \exp\left(\frac{980}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle}\cdot\text{s}}$	( $T=230-420 \text{ K}$ )

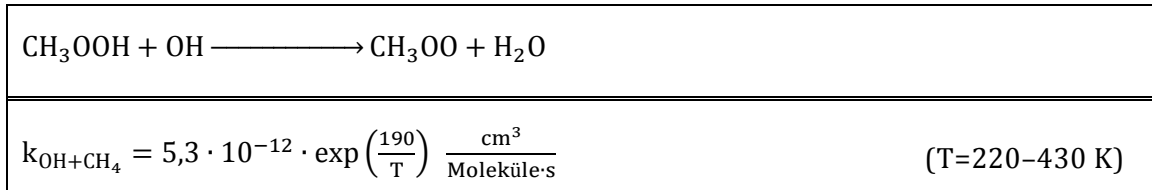
b)

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
$k_{\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}} = 2,9 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{160}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle}\cdot\text{s}}$	( $T=240-460 \text{ K}$ )

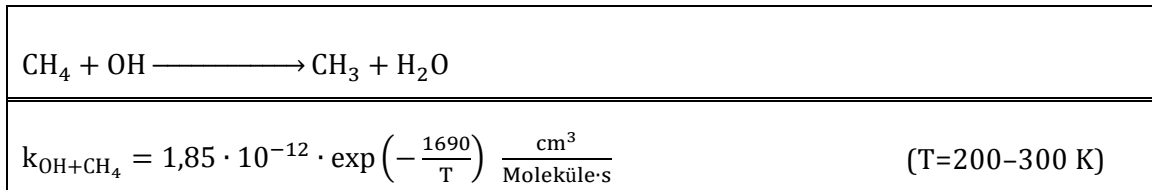
c)

$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	( $k_1$ )
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	( $k_2$ )
$k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} = k_1 + k_2 = 3,8 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{780}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Moleküle}\cdot\text{s}}$	( $T=205-580 \text{ K}$ )
$\frac{k_1}{k} = 0,9$	( $T=298 \text{ K}$ )

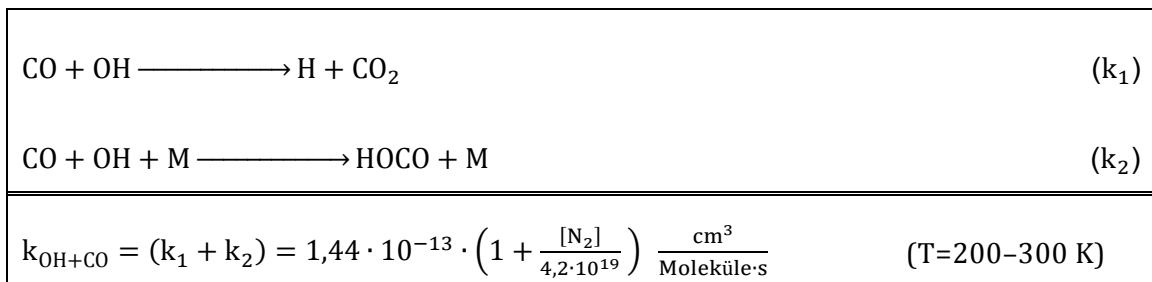
d)



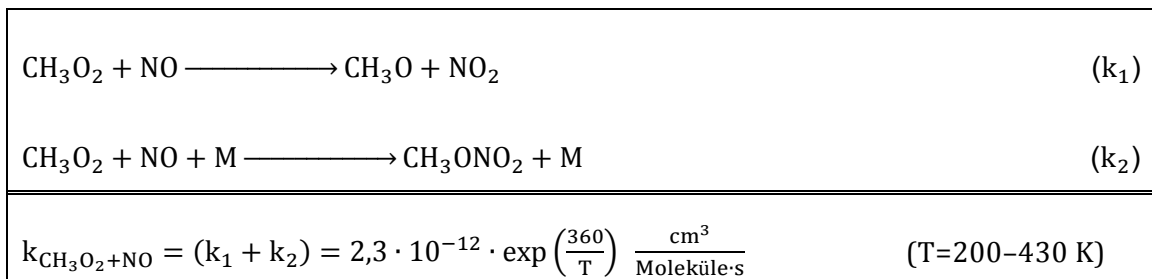
e)



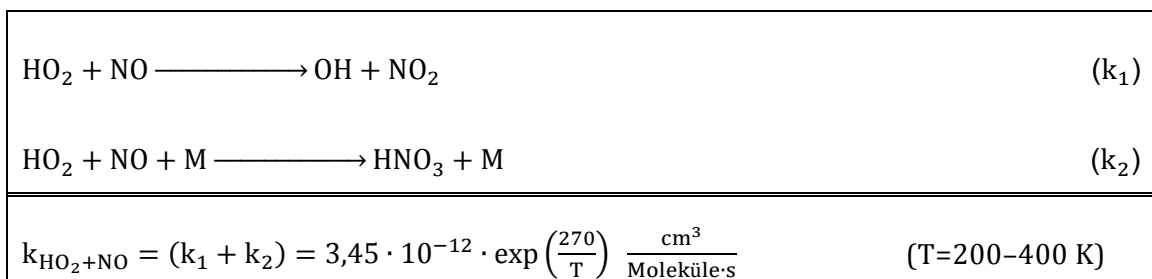
f)



g)



h)



---

## 7.7 Messy Submodelle

### 7.7.1 OMO

AEROPT	GWAVE	ORBIT	SEDI
AIRSEA	H2O	PTRAC	SORBIT
CLOUD	JVAL	QBO	SURFACE
CLOUDOPT	LNOX	RAD	TBUDGET
CONTRAIL	MECCA	S4D	TNUDGE
CONVECT	MSBM	USE_SATSIMS	TREXP
CVTRANS	O3ORIG	SCALC	TROPOP
DRADON	OFFEMIS	SCAV	VISO
DDEP	ONEMIS	SCOUT	

### 7.7.2 AQABA

AEROPT	E5VDIFF	ONEMIS	SCOUT
AIRSEA	GMXE	ORACLE	SEDI
BIOBURN	GWAVE	ORBIT	SURFACE
CLOUD	JVAL	OROGW	TNUDGE
CLOUDOPT	LNOX	RAD	TROPOP
CONVECT	MECCA	S4D	
CVTRANS	MEGAN	SCALC	
DDEP	OFFEMIS	SCAV	

# Literaturverzeichnis

Aero-Laser: AL2021 User Manual, Version 2.14, Garmisch-Partenkirchen, 2005.

Axinte, R. D.: The oxidation photochemistry and transport of hydrogen peroxide and formaldehyde at three sites in Europe: trends, budgets and 3-D model simulations, Dissertation, Mainz, 2016.

Ayers, G. P., Penkett, S. A., Gillett, R. W., Bandy, B., Galbally, I. E., Meyer, C. P., Elsworth, C. M., Bentley, S. T., and Forgan, B. W.: Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature*, 1992, 446–449, doi:10.1038/360446a0, 1992.

Ayers, G. P., Penkett, S. A., Gillett, R. W., Bandy, B., Galbally, I. E., Meyer, C. P., Elsworth, C. M., Bentley, S. T., and Forgan, B. W.: The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, Tasmania, *J Atmos Chem*, 23, 221–252, doi:10.1007/BF00055155, 1996.

Barth, M. C., Bela, M. M., Fried, A., Wennberg, P. O., Crouse, J. D., St. Clair, J. M., Blake, N. J., Blake, D. R., Homeyer, C. R., Brune, W. H., Zhang, L., Mao, J., Ren, X., Ryerson, T. B., Pollack, I. B., Peischl, J., Cohen, R. C., Nault, B. A., Huey, L. G., Liu, X., and Cantrell, C. A.: Convective transport and scavenging of peroxides by thunderstorms observed over the central U.S. during DC3, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, 4272–4295, doi:10.1002/2015JD024570, 2016.

Barth, M. C., Kim, S.-W., Skamarock, W. C., Stuart, A. L., Pickering, K. E., and Ott, L. E.: Simulations of the redistribution of formaldehyde, formic acid, and peroxides in the 10 July 1996 Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone deep convection storm, *J. Geophys. Res.*, 112, doi:10.1029/2006JD008046, 2007.

Barth, M. C., Stuart, A. L., and Skamarock, W. C.: Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers, *J. Geophys. Res.*, 106, 12381–12400, doi:10.1029/2001JD900139, 2001.

Beygi, Z. H., Fischer, H., Harder, H. D., Martinez, M., Sander, R., Williams, J., Brookes, D. M., Monks, P. S., and Lelieveld, J.: Oxidation photochemistry in the

- Southern Atlantic boundary layer: Unexpected deviations of photochemical steady state, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8497–8513, doi:10.5194/acp-11-8497-2011, 2011.
- Bohn, B. and Lohse, I.: Calibration and evaluation of CCD spectroradiometers for ground-based and airborne measurements of spectral actinic flux densities, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 3151–3174, doi:10.5194/amt-10-3151-2017, 2017.
- Bourtsoukidis, E., Ernle, L., Crowley, J. N., Lelieveld, J., Paris, J.-D., Pozzer, A., Walter, D., and Williams, J.: Non-methane hydrocarbon (C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>) sources and sinks around the Arabian Peninsula, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7209–7232, doi:10.5194/acp-19-7209-2019, 2019.
- Bozem, H., Pozzer, A., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lelieveld, J., and Fischer, H.: The influence of deep convection on HCHO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the upper troposphere over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11835–11848, doi:10.5194/acp-17-11835-2017, 2017.
- Brimblecombe, P. and Clegg, S. L.: The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol, *J Atmos Chem*, 7, 1–18, doi:10.1007/BF00048251, 1988.
- Burkholder, J. B., Sander S. P., Abbatt J., Barker J. R., Huie R. E., Kolb C. E., Kurylo M. J., Orkin V. L., and Wilmouth D. M. and Wine P. H.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2015.
- Celik, S., Drewnick, F., Fachinger, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Coe, H., Paris, J.-D., Eger, P. G., Schuladen, J., Tadic, I., Friedrich, N., Dienhart, D., Hottmann, B., Fischer, H., Crowley, J. N., Harder, H., and Borrmann, S.: Influence of vessel characteristics and atmospheric processes on the gas and particle phase of ship emission plumes: In-situ measurements in the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula, doi:10.5194/acp-2019-859, 2019.
- Crouse, J. D., Paulot, F., Kjaergaard, H. G., and Wennberg, P. O.: Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene, *Physical chemistry chemical physics PCCP*, 13, 13607–13613, doi:10.1039/C1CP21330J, 2011.
- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Hills, A. J., Lazrus, A. L., Leslie, A. C. D., Busness, K., and Boatman, J.: Measurements and Interpretation of Concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Related Species in the Upper Midwest During Summer, *J. Geophys. Res.*, 1990, 9857–9871, doi:10.1029/JD095iD07p09857, 1990.

- Eger, P. G., Friedrich, N., Schuladen, J., Shenolikar, J., Fischer, H., Tadic, I., Harder, H., Martinez, M., Rohloff, R., Tauer, S., Fachinger, F., Drewnick, F., Brooks, J., Darbyshire, E., Sciare, J., Pikridas, M., Lelieveld, J., and Crowley, J. N.: Shipborne measurements of ClNO<sub>2</sub> in the Mediterranean Sea and around the Arabian Peninsula during summer, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–37, doi:10.5194/acp-2019-531, 2019.
- Fadnavis, S., Schultz, M. G., Semeniuk, K., Mahajan, A. S., Pozzoli, L., Sonbawne, S., Ghude, S. D., Kiefer, M., and Eckert, E.: Trends in peroxyacetyl nitrate (PAN) in the upper troposphere and lower stratosphere over southern Asia during the summer monsoon season: Regional impacts, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12725–12743, doi:10.5194/acp-14-12725-2014, 2014.
- Faloona, I. C., Tan, D., Leshner, R. L., Hazen, N. L., Frame, C. L., Simpas, J. B., Harder, H., Martinez, M., Di Carlo, P., Ren, X., and Brune, W. H.: A Laser-induced Fluorescence Instrument for Detecting Tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: Characteristics and Calibration, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 139–167, doi:10.1023/B:JOCH.0000021036.53185.0e, 2004.
- Fels, M. and Junkermann, W.: The Occurrence of Organic Peroxides in Air at a Mountain Site, *Geophys. Res. Lett.*, 1994, 341–344, doi:10.1029/93GL01892, 1994.
- Finlayson-Pitts, B. J., Ezell, M. J., and Pitts, J. N.: Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ClONO<sub>2</sub>, *Nature*, 337, 241–244, doi:10.1038/337241a0, 1989.
- Fischer, H., Axinte, R., Bozem, H., Crowley, J. N., Ernest, C., Gilge, S., Hafermann, S., Harder, H., Hens, K., Janssen, R. H. H., Königstedt, R., Kubistin, D., Mallik, C., Martinez, M., Novelli, A., Parchatka, U., Plass-Dülmer, C., Pozzer, A., Regelin, E., Reiffs, A., Schmidt, T., Schuladen, J., and Lelieveld, J.: Diurnal variability, photochemical production and loss processes of hydrogen peroxide in the boundary layer over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 11953–11968, doi:10.5194/acp-19-11953-2019, 2019.
- Fischer, H., Pozzer, A., Schmitt, T., Jöckel, P., Klippel, T., Taraborrelli, D., and Lelieveld, J.: Hydrogen peroxide in the marine boundary layer over the South Atlantic during the OOMPH cruise in March 2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6971–6980, doi:10.5194/acp-15-6971-2015, 2015.

- Gäb, S., Hellpointner, E., Turner, W. V., and Korte, F.: Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature*, 1985, 535–536, 1985.
- Geiger, F.: Fast-response measurements of organic trace species in the Earth's atmosphere, Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2014, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; KIT Scientific Publishing, Hannover, Karlsruhe, 2 pp., 2015.
- Graedel, T. E., Mandich, M. L., and Weschler, C. J.: Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry: 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops, *J. Geophys. Res.*, 91, 5205, doi:10.1029/JD091iD04p05205, 1986.
- Hafermann, S.: Entwicklung und Anwendung von Messinstrumenten für spezifische Hydroperoxid-Messungen in der Troposphäre, Dissertation, Mainz, 2016.
- Heikes, B. G.: Formaldehyde and Hydroperoxides at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, 1992, 18,001-18,013, doi:10.1029/92JD00268, 1992.
- Heikes, B. G., Kok, G. L., Walega, J. G., and Lazrus, A. L.: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> Measurements in the Lower Troposphere Over the Eastern United States During Fall, *J. Geophys. Res.*, 1987, 915–931, 1987.
- Heikes, B. G., Lee, M., Bradshaw, J., Sandholm, S., Davis, D. D., Crawford, J., Rodriguez, J., Liu, S., McKeen, S., Thornton, D., Bandy, A., Gregory, G., Talbot, R., and Blake, D.: Hydrogen peroxide and methylhydroperoxide distributions related to ozone and odd hydrogen over the North Pacific in the fall of 1991, *J. Geophys. Res.*, 1996, 1891–1905, doi:10.1029/95JD01364, 1996a.
- Heikes, B. G., Lee, M., Jacob, D., Talbot, R., Bradshaw, J., Singh, H., Blake, D., Anderson, B., Fuelberg, H., and Thompson, A. M.: Ozone, hydroperoxides, oxides of nitrogen, and hydrocarbon budgets in the marine boundary layer over the South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 1996, 24,221-24,234, 1996b.
- Hellpointner, E. and Gäb, S.: Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature*, 1989, 631–634, doi:10.1038/337631a0, 1989.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., and Pfister, L.: Stratosphere-Troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 1995, 403–439, doi:10.1029/95RG02097, 1995.

- Hottmann, B.: Der Peroxid-Monitor HYPHOP: Charakterisierung und Anwendung bei OMO-Asia, Diplomarbeit, Mainz, 2016.
- Hua, W., Chen, Z. M., Jie, C. Y., Kondo, Y., Hofzumahaus, A., Takegawa, N., Chang, C. C., Lu, K. D., Miyazaki, Y., Kita, K., Wang, H. L., Zhang, Y. H., and Hu, M.: Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 6755–6773, 2008.
- Jacob, P. and Klockow, D.: Hydrogen Peroxide Measurements in the Marine Atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, 1992, 353–360, 1992.
- Jeuken, A. B. M., Siegmund, P. C., Heijboer, L. C., Feichter, J., and Bengtsson, L.: On the potential of assimilating meteorological analyses in a global climate model for the purpose of model validation, *J. Geophys. Res.*, 101, 16939–16950, doi:10.1029/96JD01218, 1996.
- Jöckel, P., Sander R., Kerkweg, A., Tost, H., and Lelieveld J.: Technical Note: The Modular Earth Submodel System (MESSy) – a new approach towards Earth System Modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 2005, 433–444, doi:10.5194/acp-5-433-2005, 2005.
- Jöckel, P., Tost, H., Pozzer, A., Brühl, C., Buchholz, J., Ganzeveld, L., Hoor, P., Kerkweg, A., Lawrence, M., G., Sander, R., Steil, B., Stiller, G., Tanarhte, M., Taraborrelli, D., van Aardenne, J., and Lelieveld, J.: The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: Consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5067–5104, doi:10.5194/acp-6-5067-2006, 2006.
- Jöckel, P., Tost, H., Pozzer, A., Kunze, M., Kirner, O., Brenninkmeijer, C. A. M., Brinkop, S., Cai, D. S., Dyroff, C., Eckstein, J., Frank, F., Garny, H., Gottschaldt, K.-D., Graf, P., Grewe, V., Kerkweg, A., Kern, B., Matthes, S., Mertens, M., Meul, S., Neumaier, M., Nützel, M., Oberländer-Hayn, S., Ruhnke, R., Runde, T., Sander, R., Scharffe, D., and Zahn, A.: Earth System Chemistry integrated Modelling (ESCiMo) with the Modular Earth Submodel System (MESSy) version 2.51, *Geosci. Model Dev.*, 9, 1153–1200, doi:10.5194/gmd-9-1153-2016, 2016.
- Jordan, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Märk, L., Seehauser, H., Schotchkowsky, R., Sulzer, P., and Märk, T. D.: A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS),

- International Journal of Mass Spectrometry, 286, 122–128, doi:10.1016/j.ijms.2009.07.005, 2009.
- Junkermann, W. and Stockwell, W. R.: On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 104, 8039–8046, doi:10.1029/1998JD100060, 1999.
- Klippel, T., Fischer, H., Bozem, H., Lawrence, M. G., Butler, T., Jöckel, P., Tost, H., Martinez, M., Harder, H., Regelin, E., Sander, R., Schiller, C. L., Stickler, A., and Lelieveld, J.: Distribution of hydrogen peroxide and formaldehyde over Central Europe during the HOOVER project, *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 4391–4410, doi:10.5194/acp-11-4391-2011, 2011.
- Kok, G. L., McLaren, S. E., and Staffbach, T. A.: HPLC Determination of Atmospheric Organic Hydroperoxides, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 12, 282–289, doi:10.1175/1520-0426(1995)012<0282:HDOAOH>2.0.CO;2, 1995.
- Kraus, H.: *Die Atmosphäre der Erde: Eine Einführung in die Meteorologie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- Lazrus, A. L., Kok, G. L., Gitlin, S. N., and Lind, J. A.: Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation, *Anal. Chem.*, 1985, 917–922, doi:10.1021/ac00281a031, 1985.
- Lazrus, A. L., Kok, G. L., Lind, J. A., Gitlin, S. N., Heikes, B. G., and Shetter, R. E.: Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Air, *Anal. Chem.*, 1986, 594–597, doi:10.1021/ac00294a024, 1986.
- Lee, M., Heikes, B. G., Jacob, D. J., Sachse, G., and Anderson, B.: Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 1997, 1301–1309, doi:10.1029/96JD01709, 1997.
- Lee, M., Heikes, B. G., and O'Sullivan, D. W.: Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmos. Environ.*, 2000, 3475–3494, doi:10.1016/S1352-2310(99)00432-X, 2000.
- Lee, M., Noone, B. C., O'Sullivan, D., and Heikes, B. G.: Method for the Collection and HPLC Analysis of Hydrogen Peroxide and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Hydroperoxides in the Atmosphere, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 1995, 1060–1070, doi:10.1175/1520-0426(1995)012<1060:MFTCAH>2.0.CO;2, 1995.

- Lelieveld, J., Bourtsoukidis, E., Brühl, C., Fischer, H., Fuchs, H., Harder, H., Hofzumahaus, A., Holland, F., Marno, D., Neumaier, M., Pozzer, A., Schlager, H., Williams, J., Zahn, A., and Ziereis, H.: The South Asian monsoon-pollution pump and purifier, *Science* (New York, N.Y.), 361, 270–273, doi:10.1126/science.aar2501, 2018.
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., and Taraborrelli, D.: Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12477–12493, doi:10.5194/acp-16-12477-2016, 2016.
- Levy, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 1971, 141–143, doi:10.1126/science.173.3992.141, 1971.
- Lind, J. A. and Kok, G. L.: Henry's Law Determination for Aqueous Solutions of Hydrogen Peroxide, Methylhydroperoxide, and Peroxyacetic Acid, *J. Geophys. Res.*, 1986, 7889–7895, doi:10.1029/JD091iD07p07889, 1986.
- Lind, J. A. and Kok, G. L.: Correction to "Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid", *J. Geophys. Res.*, 1994, 21,119, doi:10.1029/94JD01155, 1994.
- Lutgens, F. K. and Tarbuck, E. J.: *The atmosphere: An introduction to meteorology*, 12th edition, Pearson, Boston, xxiii, 506, 2013.
- Mari, C., Jacob, D. J., and Bechtold, P.: Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J. Geophys. Res.*, 105, 22255–22267, doi:10.1029/2000JD900211, 2000.
- Martin, D., Tsivou, M., Bonsang, B., Abonnel, C., Carsey, T., Springer-Young, M., Pszenny, A., and Suhre, K.: Hydrogen peroxide in the marine atmospheric boundary layer during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange experiment in the eastern subtropical North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, 6003–6015, doi:10.1029/96JD03056, 1997.
- Martin, L. R. and Damschen, D. E.: Aqueous Oxidation of Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at low pH, *Atmos. Environ.*, 1981, 1615–1621, doi:10.1016/0004-6981(81)90146-3, 1981.
- Martinez, M., Harder, H., Kubistin, D., Rudolf, M., Bozem, H., Eerdeken, G., Fischer, H., Klüpfel, T., Gurk, C., Königstedt, R., Parchatka, U., Schiller, C. L., Stickler, A., Williams, J., and Lelieveld, J.: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the

- Suriname rainforest: Airborne measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3759–3773, doi:10.5194/acp-10-3759-2010, 2010.
- Naik, V., Horowitz, L. W., Fiore, A. M., Ginoux, P., Mao, J., Aghedo, A. M., and Levy, H.: Impact of preindustrial to present-day changes in short-lived pollutant emissions on atmospheric composition and climate forcing, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 8086–8110, doi:10.1002/jgrd.50608, 2013.
- O'Sullivan, D. W., Lee, M., Noone, C., and Heikes, B. G.: Henry's Law Constant Determination of Hydrogen Peroxide, Methyl Hydroperoxide, Hydroxymethyl Hydroperoxide, Ethyl Hydroperoxide, and Peroxyacetic Acid, *J. Phys. Chem*, 1996, 3241–3247, 1996.
- Pfannerstill, E. Y., Wang, N., Edtbauer, A., Bourtsoukidis, E., Crowley, J. N., Dienhart, D., Eger, P. G., Ernle, L., Fischer, H., Hottmann, B., Paris, J.-D., Stöner, C., Tadic, I., Walter, D., Lelieveld, J., and Williams, J.: Shipborne measurements of total OH reactivity around the Arabian Peninsula and its role in ozone chemistry, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–38, doi:10.5194/acp-2019-416, 2019.
- Pilz, W. and Johann, I.: Die Bestimmung Kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1974, 257–270, doi:10.1002/3527600418.am772284d0013, 1974.
- Prather, M. J. and Jacob, D. J.: A persistent imbalance in HO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3189–3192, doi:10.1029/97GL03027, 1997.
- Reeves, C. E. and Penkett, S. A.: Measurements of Peroxides and What They Tell Us, *Chem. Rev.*, 2003, 5199–5218, 2003.
- Rivera-Rios, J. C., Nguyen, T. B., Crouse, J. D., Jud, W., St. Clair, J. M., Mikoviny, T., Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kaiser, J. B., Gouw, J. de, Wisthaler, A., Hansel, A., Wennberg, P. O., Seinfeld, J. H., and Keutsch, F. N.: Conversion of hydroperoxides to carbonyls in field and laboratory instrumentation: Observational bias in diagnosing pristine versus anthropogenically controlled atmospheric chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 8645–8651, doi:10.1002/2014GL061919, 2014.
- Roeckner, E., Bäuml, G., Bonaventura, L., Brokopf, R., Esch, M., and Giorgetta, M.: The atmospheric general circulation model ECHAM 5. PART I: model description., Technical Report, Max Planck Institute for Meteorology, 2003, 2003.

- Roeckner, E., Brokopf, R., Esch, M., Giorgetta, M., Hagemann, S., Kornblueh, L., Manzini, E., Schlese, U., and Schulzweida, U.: Sensitivity of Simulated Climate to Horizontal and Vertical Resolution in the ECHAM5 Atmosphere Model, *J. Climate*, 19, 3771–3791, doi:10.1175/JCLI3824.1, 2006.
- Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Tsai, W., and Cohen, Y.: Atmospheric hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 1452–1462, 1990.
- Sander, R., Baumgaertner, A., Cabrera-Perez, D., Frank, F., Gromov, S., Groöß, 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, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., Regelin, E., Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H., and Xie, Z.-Q.: The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0, *Geosci. Model Dev.*, 4, 373–380, doi:10.5194/gmd-4-373-2011, 2011.
- Schiller, C. L., Bozem, H., Gurk, C., Parchatka, U., Königstedt, R., Harris, G. W., Lelieveld, J., and Fischer, H.: Applications of quantum cascade lasers for sensitive trace gas measurements of CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and HCHO, *Appl. Phys. B*, 92, 419–430, doi:10.1007/s00340-008-3125-0, 2008.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N. J., 2006.
- Shepson, P. B., Bottenheim, J. W., Hastie, D. R., and Venkatram, A.: Determination of the relative ozone and PAN deposition velocities at night, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1121–1124, doi:10.1029/92GL01118, 1992.
- Slemr, F. and Tremmel, H. G.: Hydroperoxides in the Marine Troposphere over the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem*, 1994, 371–404, doi:10.1007/BF00694493, 1994.
- Snow, J. A., Heikes, B. G., Merrill, J. T., Wimmers, A. J., Moody, J. L., and Cantrell, C. A.: Winter-spring evolution and variability of HO<sub>x</sub> reservoir species, hydrogen peroxide, and methyl hydroperoxide, in the northern middle to high latitudes, *J. Geophys. Res.*, 2003, 8362–8676, doi:10.1029/2002JD002172, 2003.

- Snow, J. A., Heikes, B. G., Shen, H., O'Sullivan, D. W., Fried, A., and Walega, J.: Hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, and formaldehyde over North America and the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 2007, 1–17, doi:10.1029/2006JD007746, 2007.
- Staffelbach, T. A. and Kok, G. L.: Henry's Law Constants for Aqueous Solutions of Hydrogen Peroxide and Hydroxymethyl Hydroperoxide, *J. Geophys. Res.*, 1993, 12,713-12,717, 1993.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.
- Stickler, A.: HCHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>OOH in der Troposphäre, Dissertation, Mainz, 2006.
- Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G.: Validation of the lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large-scale tracer experiment data, *Atmospheric Environment*, 32, 4245–4264, doi:10.1016/S1352-2310(98)00184-8, 1998.
- Stratmann, G., Ziereis, H., Stock, P., Brenninkmeijer, C., Zahn, A., Rauthe-Schöch, A., Velthoven, P. V., Schlager, H., and Volz-Thomas, A.: NO and NO<sub>y</sub> in the upper troposphere: Nine years of CARIBIC measurements onboard a passenger aircraft, *Atmospheric Environment*, 133, 93–111, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.02.035, 2016.
- Tadic, I., Parchatka, U., Königstedt, R., and Fischer, H.: In-flight stability of quantum cascade laser-based infrared absorption spectroscopy measurements of atmospheric carbon monoxide, *Appl. Phys. B*, 123, 805, doi:10.1007/s00340-017-6721-z, 2017.
- 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.
- Thompson, A. M., Johnson, J. E., Torres, A. L., Bates, T. S., Kelly, K. C., Atlas, E., Greenberg, J. P., Donahue, N. M., Yvon, S. A., Saltzman, E. S., Heikes, B. G., Mosher, B. W., Shashkov, A. A., and Yegorov, V. I.: Ozone observations and a model of marine boundary layer photochemistry during SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, 98, 16955, doi:10.1029/93JD00258, 1993.

- Tomsche, L.: Spurengastransport aus dem Indischen Sommermonsun, Dissertation, 2018.
- Tomsche, L., Pozzer, A., Ojha, N., Parchatka, U., Lelieveld, J., and Fischer, H.: Upper tropospheric CH<sub>4</sub> and CO affected by the South Asian summer monsoon during the Oxidation Mechanism Observations mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1915–1939, doi:10.5194/acp-19-1915-2019, 2019.
- Tost, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Sander, R., and Lelieveld, J.: Technical note: A new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 565–574, 2006.
- Walker, S. J., Evans, M. J., Jackson, A. V., Steinbacher, M., Zellweger, C., and McQuaid, J. B.: Processes controlling the concentration of hydroperoxides at Jungfrauoch Observatory, Switzerland, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5525–5536, doi:10.5194/acp-6-5525-2006, 2006.
- Weinstein-Lloyd, J. and Schwartz, S. E.: Low-Intensity Radiolysis Study of Free-Radical Reactions in Cloudwater: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production and Destruction, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 791–800, doi:10.1021/es00016a027, 1991.
- Weinstein-Lloyd, J. B., Lee, J. H., Daum, P. H., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., and Newman, L.: Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res.*, 1998, 22,361-22,373, doi:10.1029/98JD01636, 1998.
- Weller, R., Schrems, O., Boddenberg, A., Gäb, S., and Gautrois, M.: Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N-35°S) measured during the Albatross campaign, *J. Geophys. Res.*, 105, 14401–14412, doi:10.1029/1999JD901145, 2000.
- Weschler, C. J., Mandich, M. L., and Graedel, T. E.: Speciation, Photosensitivity, and Reactions of Transition Metal Ions in Atmospheric Droplets, *J. Geophys. Res.*, 1986, 5189–5204, doi:10.1029/JD091iD04p05189, 1986.
- Wiesufer, S., Boddenberg A., Ligon, A. P., Dallmann, G., and Turner, W.V. and Gäb. S.: An Automated Instrument for Determining Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Hydroperoxides by Stripping and HPLC, *Environmental Science and Pollution Research*, 41–47, 2002.

- Wolff, S., Boddenberg, A., Thamm, J., Turner, W. V., and Gäb, S.: Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of carbonyl-oxide scavengers, *Atmospheric Environment*, 31, 2965–2969, doi:10.1016/S1352-2310(97)00114-3, 1997.
- Yin, Y., Carslaw, K. S., and Parker, D. J.: Redistribution of trace gases by convective clouds-mixed-phase processes, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 293–306, doi:10.5194/acpd-2-875-2002, 2002.
- Zahn, A., Weppner, J., Widmann, H., Schlote-Holubek, K., Burger, B., Kühner, T., and Franke, H.: A fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 363–375, doi:10.5194/amt-5-363-2012, 2012.
- Zepp, R. G., Faust, B. C., and Holgné, J.: Hydroxy Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 313–319, doi:10.1021/es00026a011, 1992.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., van Velthoven, P. F. J., and Slemr, F.: Distributions of NO, NO<sub>x</sub> and NO<sub>y</sub> in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61°N during POLINAT 2, *J. Geophys. Res.*, 105, 3653–3664, doi:10.1029/1999JD900870, 2000.