

PHOTOCHEMIE DER TROPOSPHÄRE IN NIEDRIGEN UND MITTLEREN BREITEN: DIE ROLLE VON KONVEKTION

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES GRADES
"DOKTOR
DER NATURWISSENSCHAFTEN"

AM FACHBEREICH PHYSIK, MATHEMATIK, INFORMATIK
DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT
IN MAINZ

HEIKO BOZEM

GEBOREN IN ALZENAU IN UNTERFRANKEN
MAINZ, DEN 31. MAI 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2010

D77 - Mainzer Dissertationen

Zusammenfassung

Ozon (O_3) ist in der Atmosphäre ein wichtiges Oxidanz und Treibhausgas. Während die höchsten Konzentrationen in der Stratosphäre beobachtet werden und die vor der gefährlichen UV-Strahlung schützende Ozonschicht bilden, können sich signifikante Änderungen der Ozon-Konzentration in der Region der Tropopause auf das Klima der Erde auswirken. Des Weiteren ist Ozon eine der Hauptquellen für das Hydroxylradikal (OH) und nimmt damit entscheidend Einfluss auf die Oxidationskraft der Atmosphäre. Der konvektive Transport von Ozon und seinen Vorläufergasen aus Regionen nahe der Erdoberfläche in die freie Troposphäre beeinflusst das Budget dieser Spezies in der Tropopausenregion.

Die Datengrundlage der Studie in der vorliegenden Arbeit basiert auf den flugzeuggetragenen Messkampagnen GABRIEL 2005 (Suriname, Südamerika) sowie HOOVER I 2006 und HOOVER II 2007 (beide in Europa). Mit dem zur Verfügung stehenden Datensatz wird das Ozonbudget in der freien, unbelasteten Hintergrundatmosphäre und in der durch hochreichende Konvektion gestörten, oberen Troposphäre untersucht. Anhand der auf in-situ Messungen von O_3 , NO, OH, HO_2 und dem aktinischen Strahlungsfluss basierten Berechnung der Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) werden für das Messgebiet Ozontendenzen in der unbelasteten Troposphäre abgeleitet und mit Simulationen des globalen Chemie-Transport-Modells MATCH-MPIC verglichen. Mit Hilfe zweier Fallstudien in den Tropen in Südamerika und den mittleren Breiten in Europa werden die Auswirkungen von hochreichender Konvektion auf die obere Troposphäre quantifiziert.

Die Ergebnisse zeigen für die Grenzschicht in niedrigen und mittleren Breiten eine eindeutige Tendenz zur Produktion von Ozon, was für den tropischen Regenwald in der Messregion nicht der allgemeinen Erwartung entsprach, nach der diese Region durch die Zerstörung von Ozon charakterisiert sein sollte. In der oberen Troposphäre ab etwa 7 km wird für die beiden Regionen eine leichte Tendenz zur Ozonproduktion beobachtet. Signifikante Unterschiede zeigen die Ergebnisse für die mittlere Troposphäre. Während die Tropen in dieser Region durch eine eindeutige Tendenz zur Zerstörung von Ozon charakterisiert sind, lässt sich über den mittleren Breiten zwar eine hohe photochemische Aktivität aber keine derart klare Tendenz feststellen. Die hohen Breiten zeichnen sich durch eine neutrale Troposphäre in Bezug auf die Ozontendenz aus und weisen kaum photochemische Aktivität auf. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit dem MATCH-MPIC Modell zeigt in weiten Teilen der Messregionen eine grundlegende Übereinstimmung in der Tendenz zur Produktion oder Zerstörung von Ozon. Die absoluten Werte werden vom Modell aber generell unterschätzt. Signifikante Unterschiede zwischen in-situ Daten und Modellsimulationen werden in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald identifiziert.

Der Einfluss der Konvektion ist durch eine signifikant erhöhte NOPR gekennzeichnet. In dieser Arbeit wird in den Tropen mit einem Median-Wert von $0.20 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ eine um den Faktor 3.6 erhöhte NOPR im Vergleich zur ungestörten oberen Troposphäre abgeschätzt. In den mittleren Breiten führt die um eine Größenordnung höhere NO-Konzentration zu einem Wert von $1.89 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$, was einer Überhöhung um einen Faktor 6.5 im Vergleich zum ungestörten Zustand entspricht. Diese Ergebnisse zeigen für beide Regionen in der oberen Troposphäre eine erhöhte Ozonproduktion als Folge konvektiver Aktivität.

Hochreichende Konvektion ist zudem ein sehr effektiver Mechanismus für den Vertikaltransport aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre. Die schnelle Hebung in konvektiven Wolken führt bei Spurengasen mit Quellen an der Erdoberfläche zu einer Erhöhung ihrer Konzentration in der oberen Troposphäre. Die hochgradig löslichen Spurenstoffe Formaldehyd (HCHO) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sind wichtige Vorläufergase der HO_x -Radikale. Es wird angenommen, dass sie aufgrund ihrer Löslichkeit in Gewitterwolken effektiv ausgewaschen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Fallstudie von hochreichender Konvektion im Rahmen des HOOVER II Projektes im Sommer 2007 analysiert. Am 19.07.2007 entwickelten sich am Nachmittag am Südostrand eines in nordöstlicher Richtung ziehenden mesoskaligen konvektiven Systems drei zunächst isolierte konvektive Zellen. Flugzeuggetragene Messungen in der Aus- und der Einströmregion einer dieser Gewitterzellen stellen einen exzellenten Datensatz bereit, um die Auswirkungen von hochreichender Konvektion auf die Verteilung verschiedener Spurengase in der oberen Troposphäre zu untersuchen. Der Vergleich der Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methan (CH_4) zwischen der oberen Troposphäre und der Grenzschicht deutet auf einen nahezu unverdünnten Transport dieser langlebigen Spezies in der konvektiven Zelle hin. Die Verhältnisse betragen (0.94 ± 0.04) für CO und (0.99 ± 0.01) für CH_4 . Für die löslichen Spezies HCHO und H_2O_2 beträgt dieses Verhältnis in der Ausströmregion (0.55 ± 0.09) bzw. (0.61 ± 0.08) . Dies ist ein Indiz dafür, dass diese Spezies nicht so effektiv ausgewaschen werden wie angenommen. Zum besseren Verständnis des Einflusses der Konvektion auf die Budgets dieser Spezies in der oberen Troposphäre wurden im Rahmen dieser Arbeit Boxmodell-Studien für den Beitrag der photochemischen Produktion in der Ausströmregion durchgeführt, wobei die gemessenen Spezies und Photolysefrequenzen als Randbedingungen dienten. Aus den Budgetbetrachtungen für HCHO und H_2O_2 wird eine Auswascheffizienz von $(67 \pm 24) \%$ für HCHO und $(41 \pm 18) \%$ für H_2O_2 abgeschätzt. Das für H_2O_2 überraschende Ergebnis lässt darauf schließen, dass dieses Molekül in einer Gewitterwolke deutlich effektiver transportiert werden kann, als aufgrund seiner hohen Löslichkeit aus der Henry-Konstanten zu erwarten wäre. Das Ausgasen von gelöstem H_2O_2 beim Gefrieren eines Wolkentropfens, d.h. ein Retentionskoeffizient kleiner 1, ist ein möglicher Mechanismus, der zum beobachteten Mischungsverhältnis dieser löslichen Spezies in der Ausströmregion beitragen kann.

Abstract

Ozone in the atmosphere is an important oxidant and a greenhouse gas. While the highest mixing ratios are found in the stratosphere which protect us from the dangerous UV radiation, changes of ozone at tropopause levels can have significant climate effects. Furthermore ozone is the main precursor of the hydroxyl radical (OH), thus strongly affecting the oxidation power of the atmosphere. Convective transport of ozone and its precursors between low altitudes near the surface and the middle and upper troposphere influences ozone in the tropopause region. In this study data from the airborne measurement campaigns GABRIEL 2005 (Suriname, South America), HOOVER I 2006 and HOOVER II 2007 (both over Europe) are used. With the available dataset the ozone budget in the free troposphere at background conditions and in cases of deep convection is investigated. In the

measurement region steady state calculations, based on in-situ measurements of O_3 , NO , OH , HO_2 and actinic radiation are used to derive ozone tendencies from the calculated net ozone production rate (NOPR) for the background atmosphere. The experimental results are compared to simulations with the global chemistry transport model MATCH-MPIC. Two case studies in the tropics and mid-latitudes are used to quantify the effect of deep convection on the upper troposphere.

The results show a clear tendency for ozone production in the boundary layer both at low- and mid-latitudes, which wasn't expected for the tropical region. In the upper troposphere in both regions a slight tendency for ozone production is observed at altitudes higher than 7 km. Significant differences are identified for the middle troposphere. While the tropics are characterised by a clear tendency for ozone destruction in this region, the mid-latitudes show a high photochemical activity but no distinct tendency. At high latitudes the whole troposphere is considered as neutral, with respect to production or destruction of ozone and almost no photochemical activity. Comparing these results with the MATCH-MPIC model shows a general agreement for the tendency to produce or destroy ozone in most parts of the measurement regions. But the absolute values are generally underestimated. Significant differences between in-situ data and model simulations are identified for the boundary layer over the tropical rainforest.

The influence of convection leads to a significantly enhanced NOPR. In the tropics a median value of $0.20 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ for the NOPR shows an enhancement of a factor of 3.6 compared to the undisturbed upper troposphere. At mid-latitudes for NO -concentrations, which are one order of magnitude higher, a NOPR of $1.89 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ is observed, resulting in an enhancement of a factor of 6.5 compared to the background situation. These results show enhanced ozone production following convective activity in both regions.

Furthermore deep convection is a highly efficient mechanism for vertical trace gas transport from the Earth's surface to the upper troposphere (UT). In convective clouds the rapid uplift of different trace gases with surface sources results in enhanced concentrations of these species in the upper troposphere. Formaldehyde ($HCHO$) and hydrogen peroxide (H_2O_2), which are important HO_x precursors, are highly soluble trace gases. In general, it is assumed, that they can be efficiently scavenged and subsequently removed by precipitation in deep convective clouds.

Here a case study of deep convection over Germany in summer 2007 within the framework of the HOOVER II project is analysed. On July 19 three isolated convective cells developed along the south eastern edge of a north easterly moving mesoscale convective system (MCS) in the early afternoon. Airborne in situ measurements in the outflow and near the assumed inflow region of one of these isolated cells provide an excellent data set to study the influence of deep convection on the mixing ratios of many different species in the UT region. A comparison of outflow and boundary layer mixing ratios indicate an almost undiluted transport of the longer lived species (CO , CH_4) to the UT with $[Outflow]/[BL]$ ratios of (0.94 ± 0.04) for CO and (0.99 ± 0.01) for CH_4 . For the highly soluble species $HCHO$ and H_2O_2 the ratio still amounts to (0.55 ± 0.09) and (0.61 ± 0.08) , respectively. Thus these species are not completely washed out in the convective updraft.

Box model calculations constrained by measurement data are performed to estimate the

contribution of photochemical production in order to better understand the effects of convection on the budgets of these species in the tropopause region. A scavenging efficiency of (67 ± 24) % for HCHO and (41 ± 18) % for H₂O₂ was estimated, indicating that especially H₂O₂ is transported much more efficiently in the convective updraft than expected from its Henry's law constant. Degassing during cloud drop freezing, i.e., a retention coefficient of less than unity, is one possible mechanism to explain the observed mixing ratios of these soluble species in the outflow.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Die Atmosphäre der Erde	1
1.2	Chemie der unbelasteten Troposphäre	3
1.2.1	Bedeutung von Ozon und HO _x	3
1.2.2	Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Methan	5
2	Das Quantenkaskadenlaserspektrometer TRISTAR	13
2.1	Absorptionsspektroskopie TDLAS	14
2.1.1	Das Lambert-Beer'sche Gesetz	15
2.1.2	Stärke und Gestalt der Absorptionslinie	16
2.1.3	Der Diodenlaser als Lichtquelle	17
2.1.4	Modulationsverfahren	18
2.2	Prinzipieller Aufbau des Spektrometers	19
2.3	Optischer und mechanischer Aufbau	20
2.3.1	Basisplatte	20
2.3.2	Laserkryostat	21
2.3.3	Strahlengang	22
2.4	Elektronischer Aufbau und Datenverarbeitung	24
2.4.1	Rampe und Modulation	25
2.4.2	Signalprozessierung	26
2.4.3	Datenerfassung und Steuerung	28
2.4.4	Analysesoftware IGOR Pro	29
2.5	Gasfluss und Kalibration	30
2.5.1	Hintergrundmessung	33
2.5.2	Kalibration	34
2.6	Qualität der Messungen mit TRISTAR	35
2.6.1	Präzision der Messungen von CO, CH ₄ und N ₂ O	35
2.6.2	Präzision und Nachweisgrenze für HCHO	38
2.7	Modifikationen für das neue Forschungsflugzeug HALO	42
2.7.1	Maßnahmen zur Reduzierung von Platz und Gewicht	43
2.7.2	Das neue Einlasssystem	44
2.7.3	Qualität der Messungen mit TRISTAR nach den Modifikationen	49
2.7.4	Ausblick	51

3	Die Projekte GABRIEL und HOOVER	53
3.1	GABRIEL 2005	53
3.1.1	Messstrategie	55
3.2	HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007)	57
3.2.1	Messstrategie	58
3.3	Instrumentierung	60
4	Ozontendenzen	63
4.1	Das Ozonbudget in der Troposphäre	63
4.1.1	Globale Ozontendenzen	64
4.1.2	Photochemie als wichtigste Quelle und Senke des troposphärischen Ozons	65
4.1.3	Lebensdauer von Ozon in der Troposphäre	68
4.1.4	Abschätzung über die Stärke der Quellen und Senken für Ozon in der Troposphäre	68
4.1.5	Einfluss der Meteorologie auf das Ozonbudget	69
4.2	Datengrundlage	70
4.2.1	In-situ Messdaten	70
4.2.2	Modellsimulationen mit MATCH-MPIC	70
4.2.3	Filterung der Daten	71
4.2.4	Datenkarte als typische Darstellungsform der Ergebnisse	72
4.3	Methodik	73
4.3.1	Abschätzung der Konzentration von CH_3O_2	74
4.4	Ozontendenzen in der freien Troposphäre	76
4.4.1	GABRIEL	76
4.4.1.1	Erhöhung der Datendichte für die Berechnung der NOPR	76
4.4.1.2	Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten	80
4.4.1.3	Ozontendenzen aus den MATCH-MPIC Modelldaten	84
4.4.1.4	Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC	87
4.4.2	HOOVER I	91
4.4.2.1	Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten	91
4.4.2.2	Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC	94
4.4.3	HOOVER II	96
4.4.3.1	Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten	96
4.4.3.2	Ozontendenzen aus den MATCH-MPIC Modelldaten	100
4.4.3.3	Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC	102
4.4.4	Vergleich der Kampagnen GABRIEL, HOOVER I und HOOVER II	106
4.5	Einfluss hochreichender Konvektion auf die NOPR	108
4.5.1	Meteorologische Situation bei der Bildung der konvektiven Zellen	109
4.5.2	Methodik und Annahmen bei der Berechnung der NOPR	110
4.5.3	Berechnete NOPR für die beiden Fallstudien	110
4.6	Ergebnis der Studie zu den Ozontendenzen	114

5	Hochreichende Konvektion	117
5.1	Charakteristische Eigenschaften einer Gewitterwolke	118
5.1.1	Einfluss von Konvektion auf das Budget verschiedener Spurengase in der Troposphäre	120
5.2	HCHO und H ₂ O ₂ in der Troposphäre	122
5.2.1	HCHO	122
5.2.1.1	Quellen und Senken von HCHO	122
5.2.1.2	Bedeutung von HCHO für die Chemie der Troposphäre	123
5.2.1.3	Vertikale Verteilung von HCHO	124
5.2.2	H ₂ O ₂	125
5.2.2.1	Quellen und Senken von H ₂ O ₂	125
5.2.2.2	Bedeutung von H ₂ O ₂ für die Chemie der Troposphäre	127
5.2.2.3	Vertikale Verteilung von H ₂ O ₂	128
5.3	Meteorologische Situation am 19.07.2007	128
5.4	Datengrundlage für die Fallstudie	133
5.5	Einfluss von Konvektion auf unlösliche und sehr lösliche Spezies	135
5.6	Boxmodellstudien	142
5.6.1	Boxmodell CAABA/MECCA	142
5.6.2	Initialisierung des Boxmodells	143
5.6.3	Ergebnisse der Modellsimulationen	145
5.6.3.1	HCHO	145
5.6.3.2	H ₂ O ₂	146
5.7	Budget der Spezies HCHO und H ₂ O ₂	147
5.7.1	HCHO	148
5.7.2	H ₂ O ₂	149
5.8	Ergebnis der Studie zu hochreichender Konvektion	150
6	Schlussfolgerungen und Zukunftsperspektiven	153
A	Akronyme und Abkürzungen	157
	Literaturverzeichnis	161

Abbildungsverzeichnis

2.1	TRISTAR im Learjet 35A während GABRIEL 2005	13
2.2	Schematische Profile der Absorptionslinie	16
2.3	Prinzip der Absorptionsspektroskopie TDLAS	20
2.4	Schematische Darstellung des optischen Layouts von TRISTAR.	21
2.5	Schematische Darstellung des Strahlengangs von TRISTAR	23
2.6	Schematischer Aufbau der TRISTAR Elektronik.	25
2.7	Schema für Rampe und Modulation	26
2.8	1. und 2. Ableitung der Absorptionslinie	27
2.9	Korrelation der Spektren	27
2.10	Prozessierung der Spektren	28
2.11	Ein- und Auslass für TRISTAR	31
2.12	Schemazeichnung des Gasflusses	32
2.13	Schemazeichnung des Ventilblocks	33
2.14	HCHO-Hintergrundspektrum während GABRIEL und HOOVER II	39
2.15	Ausschnitt des HCHO-Hintergrundspektrums während HOOVER II	40
2.16	Forschungsflugzeug HALO	42
2.17	Druckprobleme bei den Messungen	45
2.18	Druckkorrektur der Messungen	45
2.19	Schema des Teststandes zum Druckabfall	46
2.20	Ergebnisse der Drucktests für den „alten“ Einlass	46
2.21	Ergebnisse der Drucktests für den „neuen“ Scrubber	47
2.22	Ergebnisse der Drucktests für den „neuen“ Einlass	48
2.23	Neuer Gaslaufplan für TRISTAR	48
2.24	Temperaturdriften des Spektrometers und der Spezies	50
2.25	Temperaturdriften des HCHO-Absorptionssignals	51
2.26	Mini Modulbus-Sytem	52
3.1	Flugrouten aller Flüge während GABRIEL 2005.	55
3.2	Geplante Flugmuster und typisches Flugprofil während GABRIEL	56
3.3	Flugrouten und typisches Flugprofil während HOOVER	59
3.4	Instrumentierung des Learjet 35A während GABRIEL und HOOVER	62
4.1	Schematische Darstellung der NOPR	67
4.2	Typische Darstellungsform der NOPR	72
4.3	Verhältnis $\text{HO}_2/\text{CH}_3\text{O}_2$ und abgeschätzte CH_3O_2 -Konzentration	76
4.4	NOPR aus den Originaldaten für GABRIEL	77
4.5	Fitfunktionen der H_2O - und CH_3O_2 -Daten	78

4.6	NOPR aus den Sensitivitätsstudien für die H_2O - und CH_3O_2 -Daten	79
4.7	Vertikalprofil der NOPR aus den Sensitivitätsstudien für H_2O und CH_3O_2	80
4.8	NOPR, $\text{NO}_{\text{critical}}$ und $\text{NO}/\text{NO}_{\text{critical}}$ aus den in-situ Daten für GABRIEL	81
4.9	BOPR und BODR aus den in-situ Daten für GABRIEL	83
4.10	Vertikalprofile der BOPR und BODR aus den in-situ Daten für GABRIEL	84
4.11	NOPR, $\text{NO}_{\text{critical}}$ und $\text{NO}/\text{NO}_{\text{critical}}$ aus den Modelldaten für GABRIEL	85
4.12	BOPR und BODR aus den MATCH-MPIC Daten für GABRIEL	86
4.13	Vertikalprofile der BOPR und BODR aus den Modelldaten für GABRIEL	87
4.14	Vergleich der NOPR aus den in-situ Daten mit MATCH-MPIC für GABRIEL	88
4.15	Vertikalprofile der NOPR aus in-situ und Modelldaten für GABRIEL	90
4.16	NOPR aus original und rekonstruierten in-situ Daten für HOOVER I	91
4.17	NOPR, $\text{NO}_{\text{critical}}$ und $\text{NO}/\text{NO}_{\text{critical}}$ aus den in-situ Daten für HOOVER I	92
4.18	BOPR und BODR aus den in-situ Daten für HOOVER I	94
4.19	Vergleich der NOPR, BOBR und BODR aus in-situ und MATCH-MPIC Daten für HOOVER I	95
4.20	Vertikalprofile der NOPR aus in-situ und Modelldaten für HOOVER I	96
4.21	NOPR aus original und rekonstruierten in-situ Daten für HOOVER II	97
4.22	NOPR, $\text{NO}_{\text{critical}}$ und $\text{NO}/\text{NO}_{\text{critical}}$ aus den in-situ Daten für HOOVER II	98
4.23	BOPR und BODR aus den in-situ Daten für HOOVER II	99
4.24	NOPR, $\text{NO}_{\text{critical}}$ und $\text{NO}/\text{NO}_{\text{critical}}$ aus den Modelldaten für HOOVER II	100
4.25	BOPR und BODR aus den in-situ Daten für HOOVER II	101
4.26	Vergleich der NOPR, BOPR und BODR aus den in-situ und MATCH- MPIC Daten für HOOVER II	103
4.27	Vergleich der NOPR aus MATCH-MPIC mit der Sensitivitätsstudie für NO für HOOVER II	105
4.28	Vergleich der NOPR aus in-situ und MATCH-MPIC Daten für GABRIEL und HOOVER I + II	107
4.29	Satellitenbild der Konvektion für GABRIEL und HOOVER II	109
4.30	NOPR im Ausströmbereich für GABRIEL und HOOVER	111
4.31	Vertikale Verteilung von NO während GABRIEL und HOOVER II	112
5.1	Verschiedene Formen von Konvektion	117
5.2	Charakteristische Eigenschaften einer Gewitterwolke	119
5.3	Schematische Darstellung zweier typischer HCHO -Profile	124
5.4	Schematische Darstellung zweier typischer H_2O_2 -Profile	128
5.5	500 hPa Geopotential, Bodendruck und Temperaturverteilung auf 850 hPa	129
5.6	MSG Satellitenbild des MCS am 19.07.2007	131
5.7	Ort der Blitzaktivität und Intensität über Europa am 19.07.2007	132
5.8	RADOLAN-Regenradar Daten inklusive Flugroute	134
5.9	Zeitreihen verschiedener Spezies auf Messflug HOV08 am 19.07.2007	136
5.10	Vertikalprofile verschiedener Spezies auf Messflug HOV08 am 19.07.2007	139
5.11	Schema zur Initialisierung der Boxmodellstudien	144
5.12	Simuliertes HCHO -Mischungsverhältnis des Boxmodells inklusive HCHO - Budget	145

5.13 Simuliertes H_2O_2 -Mischungsverhältnis des Boxmodells	147
---	-----

Tabellenverzeichnis

2.1	Einfluss von Wolken auf die HCHO-Messung	31
2.2	Präzision und Unsicherheit der CO-Messung	36
2.3	Präzision und Unsicherheit der CH ₄ -Messung	37
2.4	Präzision und Unsicherheit der N ₂ O-Messung	37
2.5	Nachweisgrenze der HCHO-Messung	41
2.6	Qualität der Messungen vor und nach den Modifikationen	49
3.1	Technische Daten des Learjet 35A	60
3.2	Gemessene Spezies und Instrumente an Bord des Learjets 35A	61
3.3	Qualität der einzelnen Spurengasmessungen	61
4.1	NOPR im Ausströmbereich des Cbs und der ungestörten Troposphäre . . .	111
4.2	Studien zur NOPR in der Ausströmregion aus der Literatur	113
5.1	Mischungsverhältnisse verschiedener Spezies für die Fallstudie	138
5.2	Mischungsverhältnisse verschiedener Spezies für die Budgetbetrachtung . .	141

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit werden anhand von flugzeuggetragenen in-situ Spurengasmes-sungen in der Troposphäre wichtige Prozesse der Chemie der „unbelasteten“ Troposphäre diskutiert. Der Begriff unbelastet steht in diesem Zusammenhang für die typische Zusam-mensetzung der Hintergrund-Atmosphäre in einer bestimmten Region und zu einer be-stimmten Jahreszeit. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Atmo-sphäre und stellt die grundlegenden Prozesse der Chemie der unbelasteten Troposphäre vor.

1.1 Die Atmosphäre der Erde

Die Atmosphäre ist eine dünne gasförmige Hülle, die unsere Erde umgibt und die das Le-ben in der uns bekannten Form erst möglich macht. Sie besteht aus mehreren Schichten, die durch einen charakteristischen Temperaturverlauf unterschieden werden können. Diese Arbeit konzentriert sich auf die unterste Schicht der Atmosphäre, die als Troposphäre be-zeichnet wird. Die Troposphäre erstreckt sich je nach geographischer Breite von der Erd-oberfläche bis in eine Höhe von etwa 8 km an den Polen und bis zu 18 km in den Tropen am Äquator. In der Vertikalen begrenzt durch die Tropopause ist sie eine gut durchmischte Schicht, in der die meisten für das Wettergeschehen entscheidenden Prozesse ablaufen.

Etwa 90 % der gesamten Masse der Atmosphäre befinden sich in der Troposphäre. Sie setzt sich im trockenen Zustand im Wesentlichen aus den Gasen Stickstoff N_2 (78.1 %), Sauer-stoff O_2 (20.9 %) und Argon Ar (0.93 %) zusammen. Die Konzentration dieser Spezies ist auf geologischen Zeitskalen betrachtet als konstant anzusehen und ist vorwiegend be-stimmt durch Prozesse in der Biosphäre und dem Erdmantel. Ein weiterer sehr wichtiger Bestandteil der Atmosphäre ist das Wasser (H_2O). Kontrolliert durch Prozesse wie Ver-dampfung und Niederschlag hat Wasser sehr unterschiedliche Mischungsverhältnisse in der Troposphäre, die Werte von einem Bruchteil eines Prozentes in der Region der Tropo-pause bis 3 % am Erdboden annehmen können. Zusammen machen diese Gase etwa 99 % der Atmosphäre aus. Die restlichen 1 % werden von den so genannten Spurengasen über-nommen. Sie liegen in zeitlich und räumlich sehr variablen Mischungsverhältnissen vom sub-ppt_v¹-Bereich bis hin zu einigen 100 ppm_v vor. Trotz ihrer vergleichsweise geringen

¹ ppt_v: parts per trillion by volume ($1 \text{ ppt}_v = 1 \times 10^{-12}$)
ppb_v: parts per billion by volume ($1 \text{ ppb}_v = 1 \times 10^{-9}$)
ppm_v: parts per million by volume ($1 \text{ ppm}_v = 1 \times 10^{-6}$)

Mischungsverhältnisse spielen diese Spezies eine Schlüsselrolle in der Strahlungsbilanz der Erde und bei den chemischen Prozessen in der Atmosphäre.

Beobachtungen in den letzten Jahrzehnten haben gezeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung in der Atmosphäre in Bezug auf die Spurengase signifikant geändert hat. Der Vergleich aktueller Messungen mit vorindustriellen Daten zeigt einen dramatischen und sehr schnellen Anstieg der Konzentration verschiedener Spurengase wie Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffmonoxid (N_2O) und weiterer halogenhaltiger Verbindungen. Der Beitrag des Menschen zu diesem extremen Anstieg ist nicht erst seit dem letzten Klimastatusbericht des IPCC² unbestritten [IPCC, 2007]. Die letztgenannten Spezies werden auch als Treibhausgase bezeichnet, da sie in der Atmosphäre wie eine Art thermische Isolation wirken. Sie sind durchlässig für den größten Teil der kurzwelligen solaren Strahlung, haben aber das Vermögen, die von der Erde emittierte langwellige Strahlung zu absorbieren und wieder zurückzustreuen, was als natürlicher Treibhauseffekt bezeichnet wird.

Neben den klimarelevanten Gasen werden eine Vielzahl weiterer Spezies aus biogenen oder anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert. Durch die hohe „Selbstreinigungskraft“ der Atmosphäre bleibt ein Ansteigen der Konzentrationen dieser Spezies auf ein toxisches Level bisher aus. Durch diese Fähigkeit werden in die Atmosphäre emittierte flüchtige organische Verbindungen (VOCs³) und andere Stoffe durch sukzessive Oxidation in die Endprodukte CO_2 , H_2O , H_2SO_4 (Schwefelsäure) oder HNO_3 (Salpetersäure) überführt. Diese Moleküle können dann über trockene Deposition oder im Fall von stark wasserlöslichen Verbindungen in Form von Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt werden.

Molekularer Sauerstoff bildet mit 21 % den Hauptteil der oxidativen Substanzen in der Atmosphäre. Für die Oxidationskraft haben aber aufgrund der deutlich höheren Reaktivität das Hydroxyl-Radikal (OH) und Ozon (O_3), das zudem eine Hauptquelle von OH darstellt, die größte Bedeutung. Dazu nehmen Wasserstoffperoxid (H_2O_2), vor allem im Zusammenhang mit Oxidationsprozessen in Wolkentropfen, Nitrat (NO_3) unter Abwesenheit von Sonnenlicht und Formaldehyd (HCHO) direkt Einfluss auf die Oxidationsfähigkeit. Die Lebensdauer der meisten Spezies kann in diesem Zusammenhang über die Effizienz deren Reaktion mit dem OH -Radikal bestimmt werden. Je länger die Lebensdauer einer Spezies ist, desto gleichmäßiger ist deren zeitliche und räumliche Verteilung in der Atmosphäre.

Welche Bedeutung Ozon und HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) für die Chemie der Troposphäre haben, welche Rolle die Stickoxide NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) spielen, und welche Reaktionsmechanismen die Zusammensetzung der Troposphäre bestimmen, wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

² engl.: Intergovernmental Panel on Climate Change

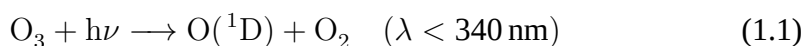
³ engl.: Volatile Organic Compounds

1.2 Chemie der unbelasteten Troposphäre

1.2.1 Bedeutung von Ozon und HO_x

Ozon ist eines der wichtigsten photochemisch aktiven Gase. 90 % des gesamten in der Atmosphäre vorhandenen Ozons ist in der Stratosphäre zu finden, einer Atmosphärenschicht, die sich oberhalb der Tropopause bis in eine Höhe von etwa 55 km erstreckt. Ozon bildet dort unter anderem die vor der gefährlichen ultravioletten Strahlung schützende Ozonschicht. Die übrigen 10 % des Ozons befinden sich in der Troposphäre mit Mischungsverhältnissen in einem Bereich von 15–100 ppb_v und haben dort einen entscheidenden Einfluss auf die photochemischen Prozesse. Während durch die Studien von Chapman [1930] die Herkunft des Ozons in der Stratosphäre weitestgehend verstanden war, wurde der Ursprung des Ozons in der Troposphäre bis zum Beginn der 70er Jahre kontrovers diskutiert. Es wurde angenommen, dass Ozon in der Stratosphäre gebildet wird und über dynamische Austauschprozesse in die Troposphäre gelangt. Dort wurde es als chemisch inert betrachtet und der Eintrag aus der Stratosphäre sollte durch die Zerstörung am Boden ausgeglichen werden [Regener, 1957; Junge, 1963; Fabian and Junge, 1970]. Gleichzeitig wurden aber auch erhöhte Ozon-Konzentrationen im Zusammenhang mit photochemischem Smog beobachtet, der bei langandauernden Hochdruck-Wetterlagen in den Sommermonaten auftreten kann [Haagensmit, 1952]. Diese Beobachtungen führten zu der Vermutung, dass Ozon auch in der Troposphäre photochemisch produziert werden könnte [Haagensmit and Fox, 1956; Leighton, 1961]. Die Bestätigung folgte durch Studien in den 70er Jahren, die zeigten, dass Ozon in der Troposphäre während der Oxidation von Methan (CH₄) und Kohlenstoffmonoxid (CO) photochemisch gebildet wird. Die Konzentration der Stickoxide (NO_x = NO + NO₂), die bei der Oxidation der organischen Verbindungen als Katalysator dienen, bestimmt dabei, ob es zu einer Produktion oder einer Zerstörung von Ozon kommt [Crutzen, 1973; 1974; Chameides and Walker, 1973]. Neben der photochemischen Quelle in der Troposphäre wird der Anteil an stratosphärischem Ozon in der Troposphäre mit Hilfe von Modellstudien und Feldmessungen auf 15–40 % geschätzt [Roelofs and Lelieveld, 1997; Wang et al., 1998; Crutzen et al., 1999].

Heute ist bekannt, dass Ozon eine entscheidende Rolle bei der Chemie der Troposphäre spielt. Ausgehend von der Photolyse von Ozon wird eine weit verzweigte Radikalchemie gestartet, die die wesentlichen Oxidationsprozesse der Atmosphäre enthält. Die Absorption von solarer ultravioletter Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 340 nm führt zur Entstehung von elektronisch angeregten Sauerstoff-Atomen O(¹D), die ausreichend Energie haben, um mit H₂O zu zwei OH-Radikalen zu reagieren [Levy, 1971]:



Während nur ein geringer Teil (ca. 1–10 %) des angeregten O(¹D) mit H₂O reagiert, wird der Großteil über Stöße mit molekularem Stickstoff (N₂) und molekularem Sauerstoff (O₂)

als primäre Stoßpartner (M) in den Grundzustand $O(^3P)$ überführt. Im Grundzustand führt die schnelle Rekombination mit molekularem Sauerstoff zur Ozonrückbildung, so dass kein Netto-Effekt bei der Ozon-Konzentration zu beobachten ist.

Am Tag ist die Photolyse von Ozon in Gegenwart von ausreichend Wasserdampf die Hauptquelle des OH-Radikals. In Regionen mit einem deutlich geringeren Wassergehalt, wie zum Beispiel in höheren Breiten oder in der oberen Troposphäre, übernehmen Reaktionen anderer Spezies diese Rolle. Hier sind im Wesentlichen Peroxide und Formaldehyd zu nennen, die unter derartigen atmosphärischen Bedingungen einen Anteil von bis zu 30 % an der OH-Produktion haben [Prather and Jacob, 1997; Jaeglé et al., 1997; Lee et al., 1997; Jaeglé et al., 1998; Cohan et al., 1999]. Obwohl die OH-Radikale nur in einer sehr geringen Konzentration von 10^6 Moleküle cm^{-3} vorliegen, ist es im Gegensatz zum molekularen Sauerstoff O_2 , der eine 10^{13} -fach höhere Konzentration zeigt, ein sehr reaktives Gas. Es initialisiert die Oxidation nahezu aller organischer Verbindungen, die in die Atmosphäre gelangen. Wie in Abschnitt 1.1 bereits erwähnt, können die Endprodukte dieser Oxidation dann auf verschiedene Art und Weise aus der Atmosphäre entfernt werden. Das OH-Radikal wird daher auch als das „Waschmittel“ der Atmosphäre bezeichnet. Zusammen mit Ozon als Vorläufergas bestimmt OH die Oxidationsfähigkeit der Atmosphäre, was diesen beiden Spezies eine entscheidende Bedeutung in der Chemie und folglich der Zusammensetzung der Troposphäre zukommen lässt [Levy, 1971; Thompson, 1992; Lelieveld et al., 2004]. Diese wird aber auch durch die immer stärker werdenden Emission von Luftschadstoffen beeinflusst.

Welche Folgen die Emissionen von Spurengasen aus vorwiegend anthropogenen Quellen, z.B. die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), in der Atmosphäre haben können, hat in negativer Hinsicht das „Ozonloch“ über der Antarktis und Arktis offen gelegt. Die FCKWs zählen neben Distickstoffmonoxid (N_2O) und Schwefelhexafluorid (SF_6) zu den Spurengasen, die in der Troposphäre nicht durch das OH-Radikal oxidiert werden können. Sie gelangen in die Stratosphäre und werden dort nur sehr langsam abgebaut, was in einer Lebensdauer von mehreren 100 bis 1000 Jahren resultiert. Gleichzeitig tragen diese klimawirksamen Spurengase, beispielsweise in Form des N_2O , zum anthropogenen Treibhauseffekt bei und unterstützen den Ozonabbau in der Stratosphäre.

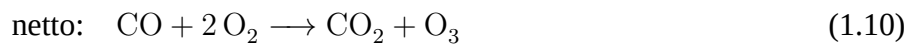
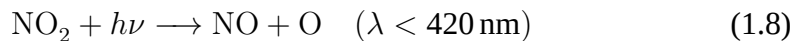
Während die Konzentration von Ozon in der Stratosphäre aufgrund der gestiegenen Emission von Luftschadstoffen abnimmt, kommt es zu einem Anstieg von Ozon in der Troposphäre. Das wirkt sich in zweierlei Hinsicht negativ auf das Leben auf der Erde aus. Ozon in der Stratosphäre absorbiert etwa 99 % der gefährlichen UV-B Strahlung und macht so Leben auf der Erde erst möglich. Durch eine Verringerung von Ozon in der Stratosphäre kann mehr UV-B Strahlung die Erdoberfläche erreichen. Zusätzlich wirkt Ozon in der Troposphäre ab einer bestimmten Konzentration schädlich für den Menschen sowie für Tiere und Pflanzen [WHO, 2003]. Gleichzeitig hat dieser Anstieg Auswirkungen auf das Klima, das eine hohe Sensitivität gegenüber Änderungen der O_3 -Konzentration in der Region der Tropopause zeigt. Daher ist es von großem Interesse, die räumliche und zeitliche Verteilung von Ozon gerade in der Troposphäre besser zu verstehen, um dessen Einfluss auf die Chemie und die Oxidationskraft und damit die Zusammensetzung der Atmosphäre charakterisieren zu können.

Das folgende Kapitel behandelt die entscheidenden Reaktionszyklen in der unbelasteten

Troposphäre und geht insbesondere auf den Einfluss der Stickoxide im Hinblick auf die Produktion und Zerstörung von Ozon in diesen Mechanismen ein.

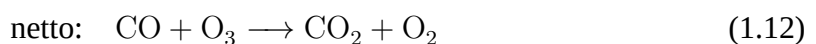
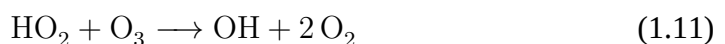
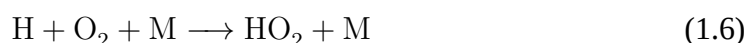
1.2.2 Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Methan - Reaktionszyklen der O_x - NO_x - HO_x -VOC-Chemie

Die in der unbelasteten Troposphäre am meisten vorhandenen photochemisch aktiven Spezies sind Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methan (CH_4) mit einer Lebensdauer von 1–2 Monaten bzw. 8 Jahren bei einer OH-Konzentration von 10^6 Moleküle cm^{-3} im globalen Mittel [Prinn et al., 1995]. Etwa 60 % der OH-Radikale reagieren mit CO, die restlichen 40 % mit CH_4 und seinen Oxidationsprodukten Methylhydroperoxid (CH_3OOH) und Formaldehyd (HCHO). Die Reaktion von OH mit reaktiveren Kohlenwasserstoffen natürlichen Ursprungs, wie zum Beispiel Isopren (C_5H_8), beeinflusst über die aus der Oxidation entstehende höhere Peroxyradikal-Konzentration direkt und über die Bildung zusätzlichen COs indirekt ebenfalls die Chemie in der unbelasteten Troposphäre. Die Oxidation von CO und CH_4 setzt autokatalytische Reaktionsketten in Gang, die, reguliert durch die Menge an vorhandenem NO_x , entweder zur Produktion oder zur Zerstörung von Ozon führen. In Regionen mit einer ausreichend hohen Konzentration an Stickoxiden führt die Oxidation von CO zu CO_2 zur Bildung von Ozon:



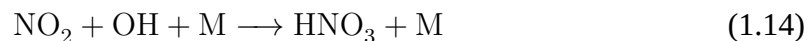
Das aus der CO-Oxidation entstehende Hydroperoxyradikal (HO_2) reagiert dann mit NO zu NO_2 weiter. Aus der Photolyse des gebildeten NO_2 resultiert schließlich eine Netto-Ozonproduktion nach diesem Reaktionsmechanismus, wie in der Reaktion 1.10 zusammengefasst.

Im Gegensatz dazu führt die Oxidation von CO bei geringen NO-Konzentrationen zu einer Ozonzerstörung:



HO_2 kann bei diesem Mechanismus auch mit sich selbst reagieren und bildet H_2O_2 . Die Photodissoziation des H_2O_2 führt dann zu einer Oxidation von CO zu CO_2 , ohne dass die Ozon-Konzentration davon beeinflusst wird.

In einer NO-armen Atmosphäre dominiert bei der CO-Oxidation die Reaktion 1.11 über die Reaktion 1.7, sobald das Verhältnis von O_3 zu NO einen Wert größer als 4400:1 erreicht, was dem Verhältnis der Reaktionskonstanten dieser beiden Reaktionen entspricht. Mit typischen O_3 -Mischungsverhältnissen zwischen einigen 10 ppb_v in der bodennahen Grenzschicht und bis zu etwa 100 ppb_v an der Tropopause, ergibt sich im globalen Mittel ein NO-Kompensationspunkt von ca. 5 ppt_v nahe der Erdoberfläche und 20 ppt_v in der oberen Troposphäre. An diesem Punkt geht die Atmosphäre in diesem idealisierten System von einem Ozon zerstörenden in ein Ozon produzierendes Regime über. Die Mischungsverhältnisse für NO am Kompensationspunkt sind sehr niedrig und doch werden sie in vielen Bereichen der Troposphäre nicht überschritten [Thompson et al., 1993; Carroll and Thompson, 1995]. Vor allem die marine Grenzschicht ist geprägt von sehr niedrigen NO-Mischungsverhältnissen, da die Emissionen aus dem Ozean nur sehr gering sind. Die folgenden beiden Reaktionen stellen in diesem Zusammenhang eine Hauptsenke der Stickoxide dar:



NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) wird innerhalb weniger Tage mit Hilfe von OH in die stark wasserlösliche Salpetersäure (HNO_3) überführt, was in einer sehr geringen Konzentration von NO_x resultiert. Die Bildung von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) als Senke für NO_x wird vor allem in der Nacht wichtig, da die photochemisch gebildeten OH-Radikale für die Oxidation des NO_2 zur Salpetersäure fehlen:



An der Oberfläche von Aerosolpartikeln oder in Wolkentropfen reagiert N_2O_5 mit H_2O weiter zu HNO_3 .



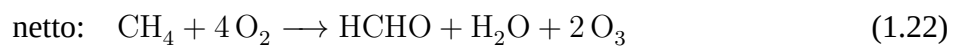
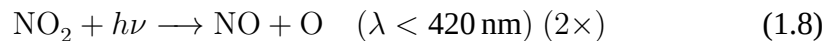
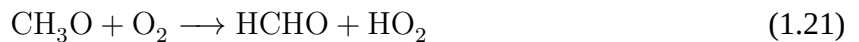
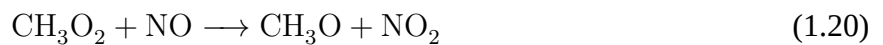
In vielen Fällen ist Reaktion 1.17 an Wichtigkeit gleichzusetzen mit der photochemischen Konversion von NO_x zu HNO_3 (Reaktion 1.13 und 1.14). Während die Bildung von N_2O_5 in der Dunkelheit begünstigt ist, ist deren Bedeutung und somit die Reaktion 1.17 am Tag vernachlässigbar, da NO_3 als Vorläufer von N_2O_5 sehr schnell photolysiert wird [Seinfeld and Pandis, 1998].

Generell ist die Bildung von HNO_3 vor allem in kalten Perioden mit wenig Strahlung wichtig, da sie hier durch die unterdrückte Photolyse und das Entfernen aus der Atmosphäre über nasse und trockene Deposition eine entscheidende Senke für NO_x darstellt.

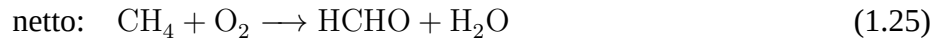
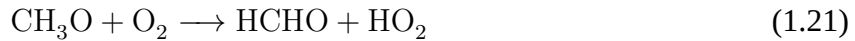
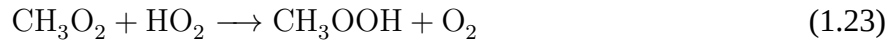
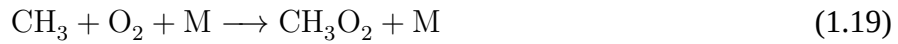
Global betrachtet ist NO_x durch seine geringe Lebensdauer zeitlich und räumlich sehr variabel. Die photochemische Produktion von Ozon ist daher vorwiegend in den Regionen der Erde zu finden, in denen lokale Quellen von Stickoxiden zu finden sind und die NO_x -Konzentration ausreichend hoch ist. Auf der Nordhemisphäre sind das im Wesentlichen die industrialisierten Regionen der mittleren Breiten, in denen das Verbrennen fossiler Brennstoffe eine der Hauptquellen anthropogener NO-Emissionen ist [Hameed and Dignon, 1992; Benkovitz et al., 1996]. In den Subtropen und Tropen sind vor allem die Regionen, in denen das Verbrennen von Biomasse während der Trockenzeit weit verbreitet ist, charakteristisch für ein ozonproduzierendes Regime [Crutzen and Andreae, 1990; Dignon and Penner, 1991; Hao and Liu, 1994]. Neben den anthropogenen Quellen stellt die Bildung von NO im Zusammenhang mit Blitzen eine natürliche Quelle für erhöhte Konzentrationen der Stickoxide dar, die bevorzugt über den kontinentalen Regionen der Tropen und mittleren Breiten zu finden ist [Price et al., 1997]. In der Summe sind die natürlichen Quellen von NO_x aber signifikant niedriger als die anthropogen bedingten Emissionen.

Die durch die Oxidation von CO gestarteten Reaktionsketten stellen ein sehr einfaches Beispiel dar, wie Ozon in der unbelasteten Troposphäre produziert werden kann. Die Oxidation von Methan (CH_4) ist über die Bildung von Peroxyradikalen etwas differenzierter. Sie setzt aber ebenfalls einen Reaktionsmechanismus in Gang, bei dem die Konzentration der Stickoxide entscheidet, welche Reaktionspfade im Einzelnen eingeschlagen werden und ob dabei Ozon produziert oder zerstört wird [Crutzen, 1973].

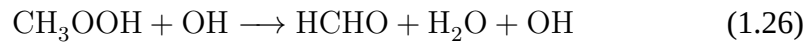
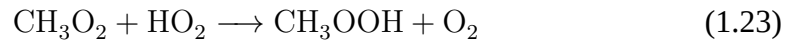
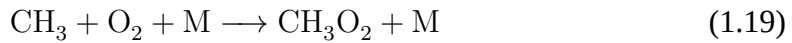
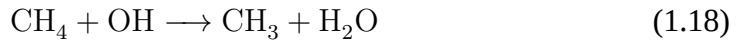
In Regionen mit einer ausreichend hohen NO-Konzentration führt die Oxidation von CH_4 innerhalb weniger Minuten zur Bildung von Ozon und Formaldehyd (HCHO), während NO_x und HO_x als Katalysatoren wirken:



Dagegen wird bei niedrigen NO-Konzentrationen CH_4 vorwiegend ohne die Bildung von O_3 zu HCHO oxidiert. Es spielen dabei im Wesentlichen zwei Reaktionspfade eine Rolle:

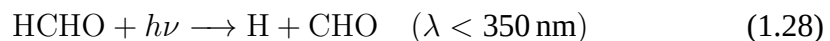


oder:

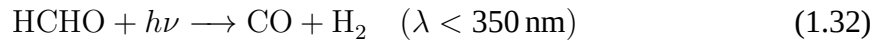


Unabhängig von der Stickoxid-Konzentration reagiert das aus der CH_4 -Oxidation entstehende Methylradikal (CH_3) nahezu instantan mit molekularem Sauerstoff (O_2) zum Methylperoxyradikal (CH_3O_2). Unter troposphärischen Bedingungen kann CH_3O_2 dann mit NO , HO_2 oder anderen organischen Peroxyradikalen (RO_2) weiterreagieren, wobei den Reaktionen mit NO und HO_2 in der unbelasteten Troposphäre die größte Bedeutung zukommt. Hier entscheidet dann die NO -Konzentration darüber, ob über Reaktion 1.20 durch Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an das entstandene Methoxyradikal (CH_3O) HCHO gebildet wird, oder ob das über Reaktion 1.23 produzierte Methylhydroperoxid (CH_3OOH) unter Entstehung von CH_3O und schließlich HCHO photolysiert (Reaktion 1.24) oder direkt zu HCHO und weiteren Produkten oxidiert wird (Reaktion 1.26).

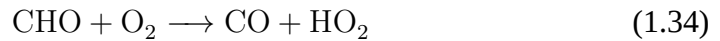
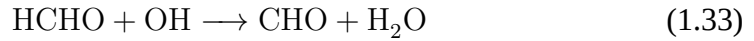
Das bei der CH_4 -Oxidation entstehende HCHO ist mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 4 Stunden ein photochemisch sehr reaktives Molekül. Es wird in der unbelasteten Troposphäre speziell für das Budget von Ozon wichtig, da aus der Photolyse oder der Oxidation von HCHO jeweils CO und auch HO_2 entstehen können, die abhängig von NO_x zur Produktion oder Zerstörung von Ozon beitragen. Im Einzelnen wird HCHO über die folgenden drei Reaktionspfade abgebaut:



bzw.

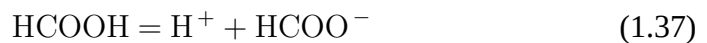


Dazu kann HCHO auch unter der Bildung von CO oxidiert werden:



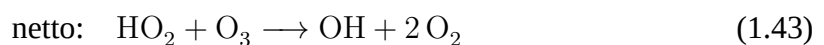
Formaldehyd spielt aber nicht nur für die Chemie in der Gasphase eine wichtige Rolle. Durch seine Löslichkeit hat es auch Einfluss auf Reaktionen, die in der flüssigen Phase, zum Beispiel in Wolkentropfen, ablaufen [Chameides and Davis, 1982; Graedel and Weschler, 1981; Penkett et al., 1979; Lelieveld and Crutzen, 1990]. Ein troposphärisches Luftpaket verbringt im Mittel etwa 15 % seiner Zeit in Wolken [Lelieveld and Crutzen, 1990; 1991], so dass die Flüssigphasenchemie nicht zu vernachlässigen ist und im Folgenden kurz diskutiert wird.

Da bei den Reaktionen in der flüssigen Phase, die durch die Oxidation von in H_2O gelöstem HCHO ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) durch OH gestartet werden, HCHO nicht zur Bildung von CO sondern von CO_2 führt, wird dadurch die CO-Produktion vermindert.



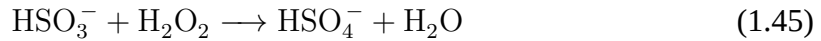
Im Zusammenhang mit der Chemie in der flüssigen Phase sind noch zwei weitere Reaktionsmechanismen zu nennen, die in der Atmosphäre auftreten können.

Gehen HO_2 -Radikale in einem Wolkentropfen in Lösung, kann das nach der folgenden Reaktionssequenz zu einer Zerstörung von Ozon führen:



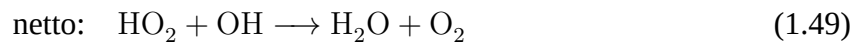
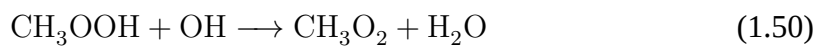
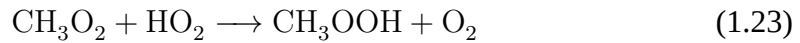
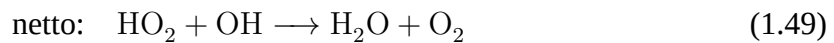
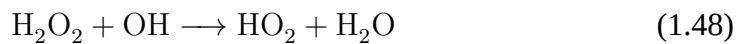
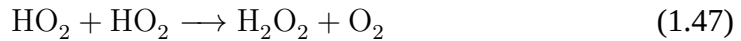
Durch diesen Mechanismus wird darüber hinaus die Bildung von Ozon über die Reaktionen 1.7 - 1.9 unterdrückt, da zwar HO_2 in Lösung geht, das NO aufgrund seiner weitaus geringeren Löslichkeit aber in der Gasphase verbleibt. Ein analoger Effekt wird auch bei der

Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) in der flüssigen Phase beobachtet. Hier reagiert das über die Selbstreaktion der HO_2 -Radikale gebildete H_2O_2 mit Hydrogensulfat (HSO_4^-), so dass HO_2 effektiv aus der Atmosphäre entfernt wird. Gleichzeitig kann kein OH mehr über die Photolyse von H_2O_2 gebildet werden. Das resultiert in einer Verminderung der HO_x -Konzentration und letztendlich auch in einer geringeren Ozon-Produktion [Chameides and Davis, 1982; Graedel and Weschler, 1981; Penkett et al., 1979]:



Wolken im Allgemeinen haben einen Einfluss auf die gesamte Photochemie der unbelasteten Troposphäre. Neben den Auswirkungen der Flüssigphasenchemie auf die Budgets verschiedener Spezies, ist vor allem der physikalische Effekt des Auswaschens bedeutend für sehr wasserlösliche Spezies, wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Schwefeldioxid (SO_2), Salpetersäure (HNO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl) sowie Ameisensäure (HCOOH) und Essigsäure (CH_3COOH). Diese Spezies werden in Wolkentropfen gelöst und können über den Niederschlag effektiv aus der Atmosphäre entfernt werden.

Neben der Verminderung der HO_x -Konzentration durch die Prozessierung einer Luftmasse durch Wolken, ist in einer NO-armen Umgebung die Selbstreaktion der über die CO- und CH_4 -Oxidation gebildeten Radikale eine entscheidende Senke dieser sehr reaktiven Moleküle. Hier sind im Wesentlichen die folgenden beiden Reaktionszyklen zu nennen:



In beiden Reaktionssequenzen werden HO_x -Radikale effektiv aus der Atmosphäre entfernt. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für das Budget von HO_x und Ozon in der unbelasteten Troposphäre die Konzentration der Stickoxide die entscheidende Rolle spielt. In NO-armen Regionen führt die Oxidation von CO und CH_4 zu einem Verlust von HO_x -Radikalen und zu einer Zerstörung von Ozon, während in Regionen mit ausreichend hoher Stickoxid-Konzentration die Produktion von Ozon über die Zerstörung dominiert. Wolken beeinflussen die Budgets dieser Spezies derart, dass HO_x -Radikale in heterogenen Reaktionen in Wolkentropfen oder durch Auswaschprozesse ihrer Reservoirspezies vermindert

werden und so die Ozonproduktion unterdrückt wird. Darüber hinaus kann Ozon auch in Wolkentropfen über heterogene Reaktionen zerstört werden.

Ergänzend zu der Chemie der unbelasteten Atmosphäre ist zu erwähnen, dass in einer durch anthropogene Emissionen stark verschmutzten Atmosphäre die Produktion von Ozon begünstigt ist. Durch die Oxidation von vor allem kurzlebigen flüchtigen Kohlenwasserstoffen werden zusätzliche organische Peroxyradikale gebildet. Da unter diesen Bedingungen die Konzentration an Stickoxiden in der Regel erhöht ist, kann so mehr NO in NO₂ umgesetzt werden, und die Ozonproduktion über die Reaktionen 1.7 - 1.9 wird verstärkt. Gleichzeitig wird auch die HO_x-Konzentration durch die stattfindende Photochemie erhöht [Jenkin and Clemitshaw, 2000; Atkinson, 2000]. Diese Arbeit konzentriert sich aber im Wesentlichen auf das Budget von Ozon in der unbelasteten Atmosphäre, so dass die Auswirkungen starker anthropogener Emissionen auf die Chemie einer verschmutzten Troposphäre nicht weiter diskutiert werden.

Kapitel 2

Das Quantenkaskadenlaserspektrometer TRISTAR



Abbildung 2.1: TRISTAR im Learjet 35A während GABRIEL 2005. Alle Komponenten des Instruments sind auf zwei 19"-Racks verteilt. TRISTAR hat inklusive der Optik eine Gesamtmasse von etwa 115 kg. Die Racks haben Abmessungen von (H x B x T) 53 cm x 51 cm x 51 cm bzw. 53 cm x 51 cm x 35 cm mit einer „Leermasse“ von ca. 5.5 kg.

Das Thema des folgenden Kapitels ist das Messinstrument TRISTAR⁴. Es basiert auf der Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS⁵). Die Lichtquelle ist bei TRISTAR ein so genannter Quantenkaskadenlaser (QCL⁶). Es werden in den folgen-

⁴ engl.: **TR**acer **I**n-Situ **T**unable diode laser absorption spectrometer for **A**tmospheric **R**esearch

⁵ engl.: **T**unable **D**iode **L**aser **A**bsorption **S**pectroscopy

⁶ engl.: **Q**uantum **C**ascade **L**aser

den Abschnitten die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie vorgestellt sowie der Aufbau und nötige Modifikationen an TRISTAR für den Betrieb auf einem Flugzeug während der drei Messkampagnen GABRIEL⁷ (2005), HOOVER⁸ I (2006) und HOOVER II (2007) diskutiert (weitere Informationen zu den Messkampagnen in Kapitel 3 dieser Arbeit). Der geplante Einsatz auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO⁹ stellt neue Herausforderungen an das Messinstrument. Die erforderlichen technischen Änderungen wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt.

2.1 Die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS)

Die Absorptionsspektroskopie untersucht die Aufnahme von elektromagnetischer Strahlung durch Atome und Moleküle. Dazu wird die durch ein Medium transmittierte Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge gemessen. Da verschiedene Moleküle die elektromagnetische Strahlung bei verschiedenen Wellenlängen sehr selektiv absorbieren, hat die Absorptionsspektroskopie in verschiedenen Bereichen eine breite Anwendung gefunden. Neben laborkinetischen Studien, medizinischen Anwendungen und Verbrennungsuntersuchungen wird vor allem bei der Messung von Spurenstoffen in der Atmosphäre diese Technik genutzt. Diese Messungen sind entscheidend für das Verständnis von wichtigen Prozessen in der Atmosphäre. Dazu zählen im Besonderen der Anstieg der Treibhausgase und deren Rolle beim Klimawandel sowie detaillierte Prozessstudien der Chemie der Atmosphäre. Mit Ausnahme der Edelgase und Molekülen aus zwei gleichen Atomen, wie zum Beispiel Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2), zeigen nahezu alle anderen molekularen Verbindungen in der Atmosphäre moderate oder starke Absorptionen im infraroten Spektralbereich.

Die Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) konzentriert sich bevorzugt auf den mittleren Infrarotbereich. Für die quantitative Messung von Spurengasen im ppb_v und sub-ppb_v-Bereich bietet sie den Vorteil, dass sich hohe Nachweisempfindlichkeiten erreichen lassen und dass Interferenzen bei der Detektion von Spurengasen aufgrund der hohen Selektivität der Absorptionslinien selten auftreten. Bei dieser Technik wird ein monochromatischer Laser über eine Rotations-Vibrationslinie des zu untersuchenden Moleküls gestimmt. Die Reduktion des Drucks in der Messzelle auf Werte um die 50 hPa hat eine Verschmälerung der Absorptionslinie zur Folge, da die Druck- oder Stoßverbreiterung der Absorptionslinie reduziert wird (siehe Abschnitt 2.1.2). Das Profil im Linienmittelpunkt ändert sich dabei nicht signifikant, so dass durch die Druckerniedrigung die Selektivität ohne einen Sensitivitätsverlust erhöht wird. Mögliche Interferenzen durch das Überlappen von Absorptionslinien anderer Spezies werden effektiv verringert. Der Einsatz von Multireflexionszellen führt durch größere Absorptionsweglängen zu einer Erhöhung der Nachweisgrenze auf sub-ppb_v-Level, so dass auch Moleküle mit geringen Mischungsverhältnissen in der Atmosphäre, wie HCHO, CO, CH₄, N₂O, H₂O₂, HNO₃

⁷ engl.: Guyanas Atmosphere-Biosphere exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet

⁸ engl.: HO_x OVer EuRope

⁹ engl.: High Altitude and LOng Range Research Aircraft

oder NH_3 , detektiert werden können [Schiff et al., 1994; Brassington, 1995; Tacke et al., 2000; Tittel et al., 2003]. Mit einer Zeitauflösung in der Größenordnung von Sekunden und Minuten lassen sich so optische Dichten¹⁰ von 10^{-6} bis 10^{-5} erreichen. Einige Moleküle, wie zum Beispiel HCHO , H_2O_2 oder HNO_3 , haben unter Hintergrundbedingungen in der unbelasteten Atmosphäre nur sehr geringe Konzentrationen. Dies führt trotz einer erhöhten Absorptionsweglänge nur zu optischen Dichten von 10^{-6} bis 10^{-5} , die somit in der Größenordnung der Nachweisgrenze des Spektrometers liegen. Um die Signaldetektion und somit die Nachweisgrenze zu verbessern, so dass auch derartig geringe Konzentrationen der Spurenstoffe in der Atmosphäre noch nachgewiesen werden können, werden verschiedene Modulationsverfahren verwendet (siehe Abschnitt 2.1.4).

Die nachfolgenden Kapitel diskutieren die wichtigsten Grundlagen und Methoden, die bei der Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern eine Rolle spielen.

2.1.1 Das Lambert-Beer'sche Gesetz

Die Grundlage der Spektroskopie stellt das Lambert-Beer'sche Gesetz dar. Es beschreibt die Intensität einer elektromagnetischen Welle der Frequenz ν , die durch ein mit einer absorbierenden Spezies gefülltes Volumen transmittiert. Es hat die folgende Form:

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-\alpha(\nu)L} \quad (2.1)$$

I_0 beschreibt die transmittierte Intensität der Strahlung, wenn keine Absorber in dem Volumen vorhanden sind. L ist die optische Weglänge, die das Licht in einer Messzelle als Volumen zurücklegt und $\alpha(\nu)$ der Absorptionskoeffizient. Es existiert der folgende funktionale Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten und dem Absorptionsquerschnitt σ , der charakteristisch für die emittierende Spezies ist:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) N \quad (2.2)$$

N bezeichnet die Konzentration der absorbierenden Spezies. Mit dieser Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Spezies in einem Volumen und der transmittierten Intensität der Strahlung durch die Zelle bestimmt.

Der Exponent im Lambert-Beer'schen Gesetz beschreibt eine weitere in der Optik oft verwendete Größe, die optische Dichte (OD). Die optische Dichte

$$OD = \alpha(\nu) L \quad (2.3)$$

ist wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben ein Maß für die Abschwächung der Strahlung in der Messzelle durch Absorption, dagegen wird die Transmission definiert durch $T = I/I_0$ [Brassington, 1995].

¹⁰ Die optische Dichte ist ein Maß für die Abschwächung von elektromagnetischer Strahlung in einem Volumen durch Absorption. Sie beschreibt die Änderung der Transmission durch ein Volumen.

2.1.2 Stärke und Gestalt der Absorptionslinie

Die Linienstärke S ist definiert durch den über die Frequenz integrierten Absorptionsquerschnitt:

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu \quad (2.4)$$

Sie ist abhängig von der Temperatur, aber im Gegensatz zur Form der Absorptionslinie unabhängig vom Druck. Die Form der spektralen Absorptionslinie eines Moleküls ist über verschiedene Mechanismen bestimmt.

Die Lebensdauer des angeregten Moleküls ist endlich. Dies führt zu einer Unbestimmtheit in der Energie bzw. der Frequenz der Absorptionslinie und sie nimmt die Form des Lorentz-Profils an (siehe Abbildung 2.2). Das wird als die natürliche Linienbreite bezeichnet [Measures, 1992]. Abhängig vom Druck und der Temperatur in der Messzelle werden noch zwei weitere Verbreiterungsmechanismen wichtig. Bei Atmosphärendruck (ca. 1000 hPa) wird die Form der Linie durch die Druck- oder Stoßverbreiterung bestimmt. Sie entsteht durch Stöße der Moleküle untereinander, die die Lebensdauer der angeregten Zustände reduzieren. Die Form der Linie folgt ebenfalls einem Lorentz-Profil. Wird der Druck in der Messzelle reduziert, nimmt der Einfluss der Druckverbreiterung ab, da sich die mittlere freie Weglänge der Moleküle vergrößert und Stöße untereinander weniger häufig auftreten. Die Linie wird schmaler bis bei einem Druck von nur noch einigen hPa die Dopplerverbreiterung dominiert.

Die Moleküle haben relativ zur einfallenden Strahlung unterschiedliche Geschwindigkeiten. Der Dopplereffekt bewirkt hier eine Frequenzverschiebung und damit eine Verbreiterung der Linie, die in diesem Regime einem Gauss-Profil folgt. Wird die Größenordnung der einzelnen Verbreiterungsmechanismen betrachtet, so sind die Werte für die natürliche Linienbreite vernachlässigbar. Es haben also nur die Doppler- und die Druckverbreiterung einen Einfluss auf die Gestalt der Linie.

Für die hier betrachtete Form der Absorptionsspektroskopie stellt der optimale Druck in der Messzelle einen Kompromiss zwischen Sensitivität (optimal bei hohem Druck) und der Selektivität der Linie (optimal bei niedrigem Druck) dar. Es hat sich gezeigt, dass die Sensitivität bei einer Reduzierung des Drucks unter Atmosphärendruck bis zu dem Punkt, an dem das Lorentz- und das Gauss-Profil identische Linienbreite zeigen, nicht signifikant abnimmt. In diesem Bereich des Zellendrucks (zwischen 10 und 50 hPa) wird ein TDLAS-System in der Regel betrieben. Die Form der Absorptionslinie in diesem Druckbereich wird durch eine Faltung zwischen Lorentz- und Gauss-Profil beschrieben. Die Gestalt wird als Voigt-Profil bezeichnet [Measures, 1992]. Im Folgenden

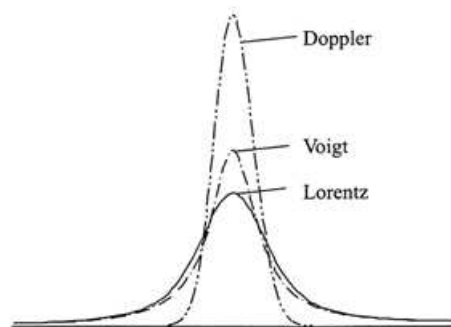


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei Profile, die die Absorptionslinien abhängig vom dominanten Verbreiterungsmechanismus annehmen. Es ist der Absorptionsquerschnitt gegenüber der Frequenz gezeigt. Das Voigt-Profil stellt eine Faltung aus Doppler/Gauss- und Lorentz-Profil dar.

werden die bei einer Messung erhaltenen Absorptionslinien und -strukturen auch als Spektren bezeichnet.

2.1.3 Der Diodenlaser als Lichtquelle

Für die Detektion von Spurengasen mit einem Spektrometer ist eine geeignete Lichtquelle von entscheidender Bedeutung. Seit Mitte der 60er Jahre stehen so genannte Halbleiterlaser zur Verfügung, die für den Einsatz im mittleren Infrarotbereich zwischen 3 und 30 μm entwickelt und kommerziell erhältlich wurden. In den letzten Jahrzehnten waren es vor allem die Bleisalzlaser, die in der Absorptionsspektroskopie im Spektralbereich des mittleren Infrarots eine breite Anwendung gefunden haben. Sie zeigen jedoch einige Schwachstellen. So ist eine charakteristische Ausgangsleistung von 0.1 bis 0.5 mW gerade für die Messung im sub-ppb_v-Bereich bei schwachen Absorptionslinien oftmals nicht mehr ausreichend. Des Weiteren haben wiederholte Zyklierungen¹¹ Einfluss auf die Charakteristik des Lasers. Eine Änderung der Ausgangsleistung ist die Folge. Deutlich schwerwiegender sind aber mögliche Änderungen in der Emissionswellenlänge, die dazu führen, dass die gewünschte Absorptionslinie der zu messenden Spezies nicht mehr erreicht wird. Der Laser kann für das vorgesehene Molekül nicht mehr verwendet werden. Weitere Schwachstellen dieser Laser sind der sehr kleine Abstimmbereich, in dem sich der Laser monomodal verhält sowie der sehr stark astigmatische und divergente Ausgangsstrahl, der eine aufwendige Einkoppeloptik in eine Messzelle nötig macht. Darüber hinaus sind flüssiger Stickstoff oder andere Methoden der Kühlung zum Erreichen der Betriebstemperatur notwendig. Die dazu benötigten Komponenten machen Messsysteme, die auf Bleisalzlasern basieren, groß und schwer und anfällig gegen mechanische Störeinflüsse, was speziell für den Einsatz dieser Instrumente auf Flugzeugen als Messplattform kritisch zu betrachten ist. Trotz dieser Nachteile wurden mit diesen Lasern in boden- und flugzeuggestützten Messungen minimale optische Dichten von 10^{-5} bis 10^{-6} erreicht [Fried et al., 1998; Werle, 1998].

Zuerst vorgeschlagen von Kazarinov and Suris [1971] entwickelten Faist et al. [1994] im Jahr 1994 einen neuartigen Quantenkaskadenlaser (QCL). Dieser Laser besteht aus Halbleiterstrukturen, die mit Molekularstrahlepitaxie gewachsen sind und deren Design auf der Entwicklung von Bandstrukturen basiert. Elektronen durchströmen eine Art Potentialtreppe unter Freisetzung eines Photons bei jedem Potentialschritt. Diese Schritte bestehen aus Potentialtöpfen, bei denen die Besetzungsinversion zwischen verschiedenen diskreten angeregten Zuständen innerhalb des Leitungsbandes durch das so genannte Tunneln von Elektronen gesteuert ist. Das bedeutet, dass ein Elektron nach der Emission eines Photons innerhalb des Leitungsbandes bleibt und recycelt wird. Durch das Tunneln in die nächste aktive Zone der Halbleiterstruktur generiert es ein weiteres Photon. Um diese kaskadenartige Emission von Photonen zu erreichen, werden aktive Zonen und dotierte Elektroneninjektoren im Wechsel verwendet und eine geeignete Vorspannung angelegt. Ein Quantenkaskadenlaser mit einer Emissionswellenlänge im Bereich von 4–8 μm hat typischerweise 20

¹¹ Als Zyklierung wird das Abkühlen des Lasers auf Betriebstemperaturen im Bereich von 90 bis 120 K und ein anschließendes Aufwärmen auf Raumtemperatur (~ 293 K) bezeichnet. Sie entsteht bei längeren Betriebspausen und bei Transport des Messinstruments, wenn der Laser nicht „kalt“ gehalten werden kann.

bis 35 dieser Stufen, bestehend aus Injektor-Region und aktiver Zone, wobei einige wenige bis zu 100 dieser Stufen möglich sind. Die Emissionswellenlänge des Lasers wird über die Schichtdicke der jeweiligen aktiven Zonen definiert und ist so unabhängig vom Material. Dieses Prinzip steht im Gegensatz zu einem Bleisalzlaser, bei dem die Emissionswellenlänge über die chemische Zusammensetzung des Materials der aktiven Zone und somit der daraus resultierenden Energiedifferenz der Bandlücke festgelegt ist. Der Kaskadeneffekt macht auch die im Vergleich zu einem Bleisalzlaser deutlich höhere Ausgangslichtleistung im Bereich von 1–100 mW möglich, da beim QCL ein Elektron mehrere Photonen emittiert, während beim Bleisalzlaser durch den Übergang vom Leitungs- ins Valenzband nur ein einzelnes Photon generiert wird.

Auch beim Quantenkaskadenlaser besitzt der Ausgangsstrahl ein divergentes und astigmatisches Profil, jedoch zeigt der Laser im Allgemeinen ein deutlich verbessertes spektroskopisches Verhalten, was die Sensitivität des Messgerätes deutlich steigert. Untersuchungen von Kormann et al. [2005] haben gezeigt, dass sich mit dieser neuen Lasergeneration Verbesserungen um einen Faktor 2 im Vergleich zu den herkömmlichen Bleisalzlasern realisieren lassen. Ausschlaggebend dafür sind ein verbessertes Singlemode-Verhalten, die geringeren Strom- und Temperaturabstimmraten und die deutlich höheren Lichtleistungsemissionen. Das erweist sich gerade für Spurengasmessungen im sub-ppb_v-Bereich als großer Vorteil.

Neben der neuen Generation von Lasern, mit der eine Verbesserung der Qualität der Messung und der Nachweisgrenze eines Spektrometers erreicht wird, gibt es auch bei der Signaldetektion und -prozessierung Verfahren, die die Qualität der Daten steigern. Dazu zählen vor allem die Modulationsverfahren, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.1.4 Modulationsverfahren

Bei der Detektion von Spurengasen mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie ist ein wichtiges Ziel eine möglichst hohe Detektionsfrequenz für die Messung zu erreichen, um das Rauschen der Lichtquelle selbst und weiterer 1/f-Rauschquellen so weit wie möglich zu minimieren. Um dieses Ziel zu erreichen, stehen verschiedene Modulationsverfahren zur Verfügung. Während bei Messmethoden, basierend auf direkter Absorption, eine kleine Änderung auf einem großen Signal detektiert werden muss, bietet die Modulation den Vorteil, dass ein Signal produziert wird, das direkt proportional zur Konzentration der betrachteten Spezies ist. Über das Anpassen der Modulationsfrequenz und/oder der Amplitude kann darüber hinaus optisches Rauschen bei einem Spektrometer effektiv reduziert werden [Brassington, 1995].

Es gibt im Wesentlichen zwei unterschiedliche Arten der Modulationsspektroskopie, die bei einem TDLAS basierten Messgerät zum Einsatz kommen:

- Wellenlängen-Modulationsspektroskopie (WMS)
- Frequenz-Modulationsspektroskopie (FMS)

Die Bezeichnungen sind insofern irreführend, da in beiden Fällen die Wellenlänge und somit auch die Frequenz des vom Laser emittierten Lichts moduliert wird. Der Unterschied

zwischen diesen beiden Methoden liegt in der Größenordnung der Modulationsfrequenz. Beim FMS-Verfahren wird mit einer Frequenz moduliert, die in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite der Absorptionslinie liegt. Im Fall der Vibrations-Rotationslinien (ca. 100 MHz) entspricht das einer Modulationsfrequenz von einigen 100 MHz. Dagegen ist beim WMS-Verfahren die Frequenz deutlich geringer, hier wird in der Regel mit einigen 10 kHz gearbeitet.

Die Modulation funktioniert im Allgemeinen nach dem folgenden Prinzip: dem Laserstrom wird eine Modulation im MHz- bzw. kHz-Bereich aufgeprägt, die eine sinusförmige Änderung der Emissionsfrequenz ω des Lasers bewirkt. Das Detektorsignal wird mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers sehr schmalbandig und phasenempfindlich verstärkt.

Wird die Periodizität des Detektorsignals als Fourierreihe dargestellt, lässt sich zeigen, dass durch den Lock-In-Verstärker bei der n -fachen Grundfrequenz $n\omega$ die n -te Fourierkomponente H_n gemessen und verstärkt wird. Diese ist direkt proportional zur Konzentration der gemessenen Spezies. Unter bestimmten Bedingungen kann die n -te Fourierkomponente auch mit der n -ten Ableitung des Signals genähert werden. In praktischen Anwendungen von TDLAS-Spektrometern wurde herausgefunden, dass die Fourierkomponente für $n = 2$ ein Optimum für die Modulation darstellt [Brassington, 1995]. Das bedeutet, dass für eine möglichst optimale Signalprozessierung mit der doppelten Modulationsfrequenz demoduliert werden sollte.

Mit der Frequenz-Modulationsspektroskopie lassen sich theoretisch Sensitivitäten für ein TDLAS-Spektrometer erreichen, die um bis zu zwei Größenordnungen die Sensitivitäten für Spektrometer mit der WMS-Methode übersteigen. Die Umsetzung dieser Methode bei einem Messgerät ist aber deutlich anspruchsvoller als beim WMS-Verfahren. Das FMS-Verfahren führt unter anderem zu einer signifikant erhöhten elektrischen und mechanischen Störanfälligkeit sowie einer starken Abhängigkeit von den Parametern des Lasers und seiner Stabilität. Das ist vor allem für den Feldeinsatz eines solchen Spektrometers kritisch zu betrachten.

2.2 Prinzipieller Aufbau des Spektrometers

Abbildung 2.3 zeigt die Komponenten, die für das Spektrometer entscheidend sind. Diese sind der Halbleiterlaser als Lichtquelle, das Messvolumen, wodurch das absorbierende Gas geleitet wird und das Detektorelement. Durch ein System von Spiegeln wird das vom Laser emittierte Licht in das Messvolumen geführt und danach auf den Detektor fokussiert. Bei der Messung von Spurengasen wird die Messzelle kontinuierlich vom Probegas durchflossen, um zu verhindern, dass so genannte Memory-Effekte die Messungen verfälschen. Als Memory-Effekt wird die Desorption von Molekülen von den Wänden der Zelle bezeichnet, nachdem Gas mit einer Spezies in sehr hoher Konzentration durch die Messzelle geleitet wurde. Bei einer nachfolgenden Messung von Probegas mit einer niedrigen Konzentration derselben Spezies kann so die Messung verfälscht werden.

In den folgenden Abschnitten wird das vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelte Spektrometer TRISTAR beschrieben. Das Instrument wurde für hoch präzise flugzeuggetragene Spurengasmessungen in der Troposphäre und der Tropopausenregion bis hin

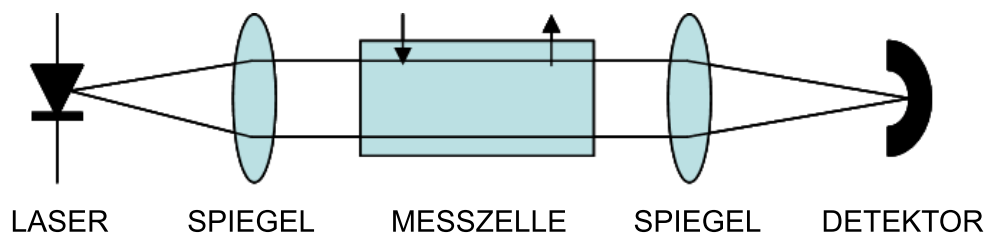


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Prinzips der Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) für TRISTAR.

zu Regionen in der unteren Stratosphäre konzipiert und optimiert. Der Einsatz auf Flugzeugen erfordert eine hohe zeitliche Auflösung der Messung. Eine Detektionsfrequenz von 1 Hz ($1 \text{ Hz} \hat{=} 1 \text{ Datenpunkt pro s}$) erlaubt bei typischen Geschwindigkeiten der Messflugzeuge von $50\text{--}200 \text{ m s}^{-1}$ eine maximale räumliche Auflösung von $50\text{--}200 \text{ m}$. Ein Flugzeug als Messplattform stellt eine große Herausforderung für die Entwicklung eines Spektrometers dar. Unempfindlichkeit gegen Vibrationen und Stöße sowie eine Optimierung im Hinblick auf minimales Volumen und minimales Gewicht sind ebenso zu beachten, wie ein weitestgehend automatischer Betrieb. Mit einer Gesamtmasse von 116 kg (inklusive Racks) und einer Leistungsaufnahme von 300 W bei 28 V für die Elektronik und 350 W bei 220 V für die Drehschieberpumpe konnte so ein den Anforderungen entsprechendes Messinstrument gebaut und in über 500 Flugstunden weiterentwickelt werden. Neben dem aktuellen Aufbau werden in den folgenden Abschnitten auch Modifikationen im Hinblick auf den Einsatz von TRISTAR auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO ¹² diskutiert.

2.3 Optischer und mechanischer Aufbau

Nach den oben genannten Kriterien wurde vom *Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik (IPM)* in Freiburg (Deutschland) das optische Layout von TRISTAR entwickelt (siehe Abbildung 2.4). Es basiert auf einer Multireflexionszelle nach dem Design von White [White, 1976]. Die Messzelle hat eine Basislänge von 50 cm und erlaubt bei 128 Reflexionen einen gefalteten Absorptionsweg von maximal 64 m . Das ursprüngliche in Wienhold et al. [1998] und Kormann et al. [2002] beschriebene Design wurde dahingehend geändert, dass für das Zeitmultiplexing der Laser zwei pneumatisch betriebene Hubspiegel verwendet werden und die Druckregelung in der Whitezelle mit einem schrittmotorgetriebenen Teflonventil realisiert ist.

2.3.1 Basisplatte

Die Basis für alle optischen und mechanischen Komponenten dieses Layouts stellt eine Aluminiumplatte mit den Abmessungen ($L \times B \times H$) $60 \text{ cm} \times 45 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ dar. Im Zentrum dieser Basisplatte befindet sich der 4-Kammer-Laserkryostat für flüssigen Stickstoff.

¹² engl.: **H**igh **A**ltitude **L**ong range research aircraft

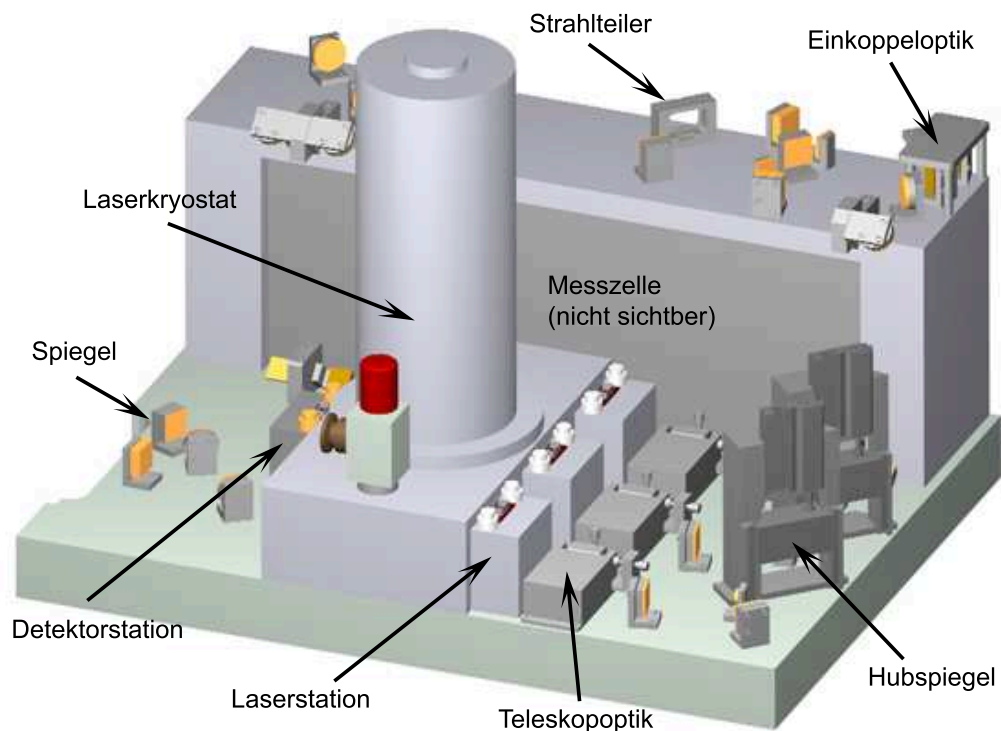


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des optischen Layouts von TRISTAR.

Im Laserkryostat sitzen die drei Halbleiterlaser und zwei Detektoren. Des Weiteren ist auf dieser Platte die Vielfachreflexionszelle sowie für die Kollimation, das Lenken und Fokussieren des Laserstrahls ein Satz von Ellipsoid-, Parabol- und Planspiegeln montiert. Die Optik von TRISTAR ist, wie in der Abbildung 2.1 zu sehen, auf die beiden Racks montiert. Die Basisplatte ist auf so genannte „Shockmounts“ gesetzt. Das sind sehr starke Federn, die mögliche Vibrationen und Stöße im Flugzeug dämpfen sollen. Die gesamte Optik inklusive Laserkryostat, Whitezelle und Spiegel hat eine Masse von 41.4 kg.

2.3.2 Laserkryostat

Der Laserkryostat, der für TRISTAR verwendet wird, gehört zu der neuen Generation von Kryostaten, die vom *Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK)* in Dresden (Deutschland) entwickelt wurden. Sie gewährleisten auch bei dem deutlich erhöhten Wärmeeintrag durch die Quantenkaskadenlaser (bis zu 5 W im Vergleich zu 1 W bei Bleisalzlasern) eine ausreichende Kühlleistung für die Temperaturregelung der Laser. Der Laserkristall, oder entsprechend der Detektor, sitzt auf einem Kühlfinger aus Kupfer, der permanent über massive gut wärmeleitende Kupferelemente und Kupferlitzen an das Stickstoffbad angebunden ist. Ein Saphirblättchen zwischen den Kupferelementen verhindert einen elektrischen Kontakt zwischen Laser und Gehäuse. Die Temperatur des Kühlfingers wird mit einem Temperatursensor (Typ Pt1000) gemessen. Eine Planarheizung mit einem Widerstand von ca. $15\ \Omega$ erlaubt das Regeln der Temperatur mit mK-Genauigkeit auf den gewünschten Sollwert, bei dem der Laser betrieben werden soll. Es stehen drei unabhängig voneinander regelbare „Laser-

stationen“ zur Verfügung, in denen die Quantenkaskadenlaser in einem Temperaturbereich von 90 bis 130 K betrieben werden. In der vierten Station, die nicht temperaturgeregelt ist, sitzen die beiden Infrarot-Detektoren für den Referenz- und den Signalzweig der Optik. Es sind beides photovoltaische Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektoren (MCT¹³) der Firma *Kolmar Technologies* (USA). Sie arbeiten stabil bei einer Temperatur von (78.5 ± 0.5) K. Das Stickstoffreservoir ermöglicht einen Betrieb des Spektrometers über 8 Stunden, bevor das Reservoir wieder aufgefüllt werden muss.

Beim aktuellen Experiment werden drei Quantenkaskadenlaser verwendet, die bei einer Wellenzahl von 1759.72 cm^{-1} (HCHO), 2158.30 cm^{-1} (CO) und 1268.98 cm^{-1} (CH₄) emittieren. Da bei 1269.29 cm^{-1} eine Absorptionslinie von N₂O zu finden ist und die Laser über einen gewissen Wellenzahlbereich abgestimmt werden können, ist es möglich, mit einem Laser alternierend die beiden Spezies CH₄ und N₂O zu detektieren, worauf in Kapitel 2.6.1 noch einmal näher eingegangen wird.

2.3.3 Strahlengang

Der Strahlengang der Optik und die zugehörigen Spiegel sind in den Abbildungen 2.4 und 2.5 dargestellt. Die Laser emittieren jeweils einen divergenten Strahl, der von einem 26° Off-Axis-Ellipsoid (OAE) mit 44 mm und 140 mm Brennweite gesammelt wird. Der Laserkristall befindet sich an dem Fokuspunkt mit der kürzeren Brennweite, was eine F/2-Abbildung liefert. Dieser OAE ist zusammen mit zwei Planspiegeln so montiert, dass sie ein Spiegelobjektiv bilden. Dieses Objektiv ist in drei orthogonalen Richtungen justierbar und wird daher auch „Teleskopoptik“ genannt. Nach der Teleskopoptik wird ein weiterer Planspiegel als Umlenkspiegel benutzt und ein 26° Off-Axis-Parabolspiegel (OAP) kollimiert den Strahl zu einem parallelen Strahl mit einem Durchmesser von 14 mm.

Zwischen Umlenkspiegel und der Teleskopoptik befindet sich ein Zwischenfokus, der für das Spektrometer zu Justagezwecken als Fixpunkt dient. Ausgehend von diesem Punkt kann der gesamte optische Aufbau über weitere Zwischenfoki entlang des Strahlengangs mit einem im sichtbaren Spektralbereich emittierenden Helium-Neon-Laser justiert werden. Darüber hinaus kann an diesem Fokuspunkt ein speziell gestalteter Monochromator in den Strahlengang gesetzt werden, um die genaue Wellenlänge des vom Laser emittierten Lichtes zu bestimmen oder die Modenstruktur des Lasers zu untersuchen.

Während die gerade beschriebene Spiegelanordnung für jeweils drei Laser existiert, wird der Strahl danach auf den Teil des Strahlengangs geleitet, der für alle drei Laser gleich ist. Dies geschieht für den Laser A mit einem Planspiegel, der wiederum nur als Umlenkspiegel benutzt wird. Für die Laser B und C wurde an der Stelle, an der der Strahl auf den gemeinsamen optischen Weg eingekoppelt wird, jeweils ein pneumatisch betriebener Hubspiegel montiert. Der Hubspiegel besteht aus einem senkrecht zur Basisplatte geführten Linearschlitten, auf dem ein justierbarer Planspiegel befestigt ist. Das stellt ein zeitliches und optisches Multiplexing dar. Mit Hilfe der Software des Messgerätes können die Schlitten so in Position gebracht werden, dass von den drei Laserstrahlen immer nur ein einzelner

¹³ engl.: Mercury Cadmium Telluride

„ausgewählt“ wird, der dann auf den restlichen optischen Weg geleitet wird. Die beiden anderen Strahlen werden durch die Hubspiegel geblockt. Bewegt werden die Schlitten durch einen pneumatischen Zwei-Wege-Zylinder, der senkrecht zur Strahlachse arbeitet. Eventuelle Probleme mit der genauen Justage am Endpunkt werden so vermieden.

Es wurde deshalb eine pneumatische Lösung für die Hubspiegel gewählt, da das die platzsparendste Variante ist und keine zusätzliche Wärmequelle verglichen mit einer elektrischen Lösung darstellt. Verschiedene Tests haben gezeigt, dass die entstehenden Schwingungen beim Auftreffen des Schlittens auf die Basisplatte innerhalb von 500 ms abgeklungen sind und dass die Justage dadurch nicht entscheidend beeinflusst wird [Kormann et al., 2002].

Der Laserstrahl wird nach den Hubspiegeln über weitere flache Umlenkspiegel und mit Hilfe eines 23° OAP und eines 23° OAE, die Umkehrung der Spiegelkombination zur Kollimation des Strahls, in die Whitezelle eingekoppelt. Die Whitezelle ist mit speziellen goldbeschichteten Spiegeln ausgestattet, die mit einer Reflektivität von über 99 % die nahezu verlustfreie Vielfachreflexion in der Zelle garantieren. Nach der Whitezelle wird der Strahl über eine weitere Kombination aus OAE und OAP mit Zwischenfokus erneut kollimiert, bevor er über einen 50/50-Strahlteiler in einen Referenz- (rot) und einen Signalteil (blau) aufgespalten wird (siehe Abbildung 2.5). Der Strahlteiler wurde mit einem Calciumfluorid (CaF_2) Fenster realisiert. Der Signalteil wird direkt über eine Reihe von Umlenkspiegeln mit einem 23° OAP auf den Signaldetektor fokussiert. Bevor der Referenzteil über eine identische Kombination von Spiegeln auf den Referenzdetektor fokussiert wird, durchläuft der Strahl noch eine oder mehrere kurze (ca. 5 cm) „Singlepass“-Referenzzellen. Die Referenzzellen, die die zu messende Spezies in hoher Konzentration enthalten, dienen als Identifikationshilfe für die Absorptionslinie. Diese ist für Spurengase, die in der Atmosphäre nur in sehr niedriger Konzentration vorhanden sind, nicht immer eindeutig reproduzierbar zu erkennen. Das „Line-Locking“, d.h. das Zentrieren der Absorptionslinie in dem durch den Laser „abgescannten“ Bereich, wird ebenfalls durch die Referenzzellen und der damit erhaltenen Referenz-Absorptionslinie ermöglicht.

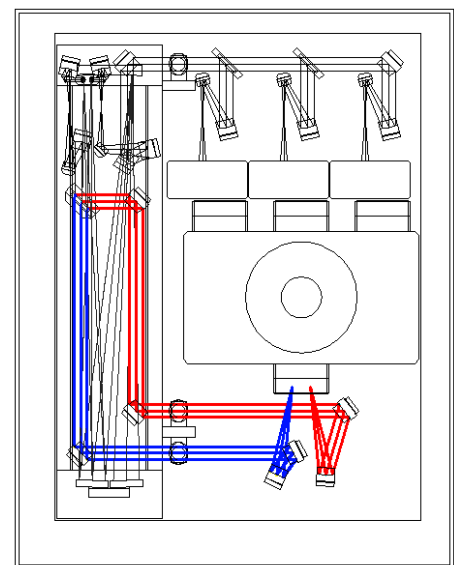


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Strahlengangs bei TRISTAR von der einzelnen Laserstation zu den beiden Detektoren. Der Strahlteiler spaltet den Laserstrahl in einen Referenz- (rot) und einen Signalteil (blau) auf.

2.4 Elektronischer Aufbau und Datenverarbeitung

Der schematische Aufbau der TRISTAR Elektronik ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Er ist vergleichbar mit der Elektronik des QUALITAS¹⁴ Instruments, die in Kormann et al. [2005] beschrieben ist. Zum Betrieb des Experiments und zur Signalprozessierung sind im Wesentlichen folgende Komponenten wichtig:

- Laser-Controller
- Modulator
- Detektor und Vorverstärker
- Lock-In-Verstärker
- DSP (Digital Signal Processor)
- PC
- V25

Der Laser Controller (ITC 110, *Tektronix Munich GmbH*, Karlsfeld, Deutschland) hat die Funktion, den Strom und die Temperatur der Laser zu regeln, um den Arbeitspunkt konstant zu halten. Ein konstanter Arbeitspunkt ist von entscheidender Bedeutung, denn er bestimmt die Wellenlänge, bei welcher der Laser emittiert. Bei der Spurengasmessung ist diese Wellenlänge auf die Absorptionslinie der zu messenden Spezies abgestimmt. Im Vorfeld der Messkampagne GABRIEL wurde bei Testmessungen im Labor ein erhöhtes Rauschlevel auf dem Lasersignal festgestellt, das auf die aktive Temperaturregelung des Laserarbeitspunktes zurückgeführt werden konnte. Daraufhin wurde auf eine aktive Regelung verzichtet, indem die Temperatur des Arbeitspunktes des Lasers über seine Gleichgewichtstemperatur im stromgesteuerten Betrieb definiert wurde. Dies ist möglich, da die Temperatur-Abstimmrate der Quantenkaskadenlaser mit ca. 2.2 GHz/K relativ gering ist. Als Folge davon ändert sich der Arbeitspunkt nur langsam mit der Temperatur, so dass diese Driften über den Strom korrigiert werden können [Mann et al., 2003]. Während GABRIEL wurden auf den Messflügen sehr schnelle Änderungen des Kabinendrucks zwischen 1000 und 780 hPa registriert. Diese Schwankungen des Drucks hatten Schwankungen der Verdampfungstemperatur des Stickstoffs zur Folge, was sich negativ auf die Stabilität des Arbeitspunktes ausgewirkt hat. Vor allem die HCHO-Messungen waren davon mit einer deutlich höheren Variabilität der Hintergrundspektren betroffen. Für die folgende Messkampagne HOOVER I wurde daher wieder eine aktive Regelung der Temperatur bevorzugt. Um weiter an Stabilität zu gewinnen, wurde eine Druckstabilisierung des Laserkryostats getestet, die aber aufgrund der Limitierung im Gesamtgewicht nicht realisiert werden konnte.

¹⁴ QUAntum cascade Laser Instrument for mid-infrared Trace gas Absorption Spectroscopy

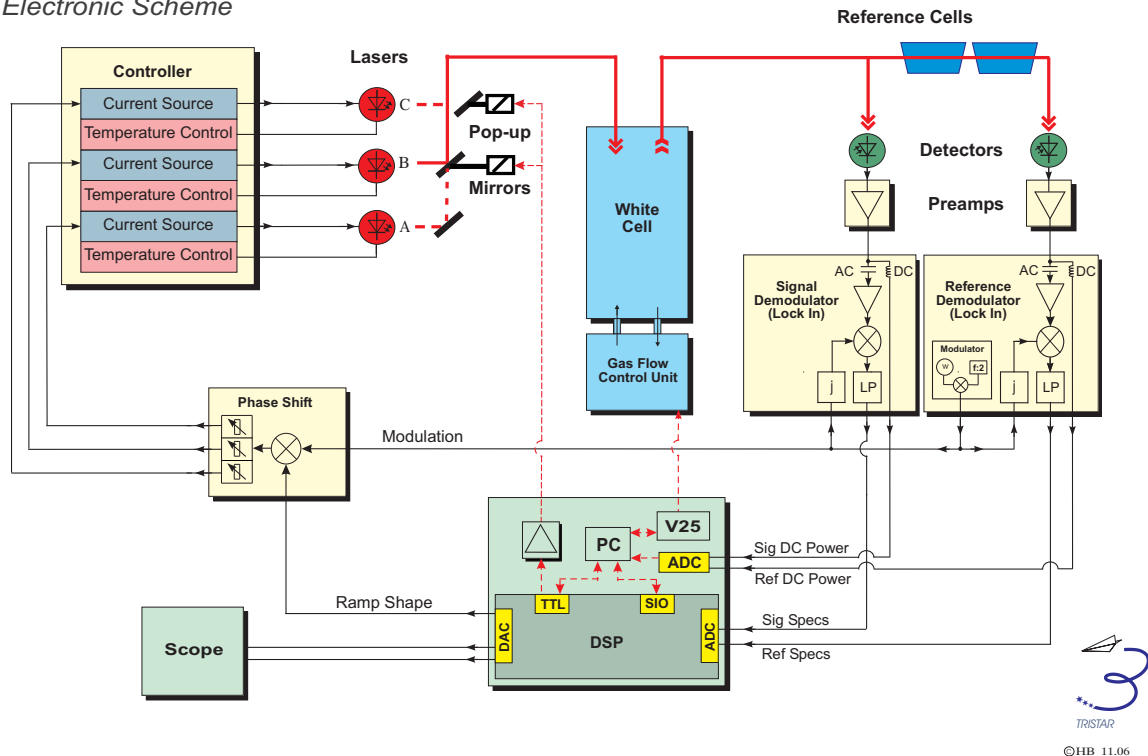
MPI-C TDLAS "TRISTAR"*Electronic Scheme*

Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der TRISTAR Elektronik.

2.4.1 Rampe und Modulation

Mit Hilfe einer sägezahnförmigen Rampe, die dem Laserstrom aufgeprägt wird, wird die Absorptionslinie „abgescannt“. Die Dauer dieses „Scans“ beträgt in der aktuellen Konfiguration von TRISTAR 66 ms für jeden Laser. Die Modulation des Laserstroms mit einer Frequenz von etwa 20 kHz und die Detektion des 2f-Signals mit 40 kHz vermindert das 1/f-Rauschen des Lasers (vgl. Abbildung 2.7).

Entgegen früherer Konfigurationen von TRISTAR, bei welchen die Frequenzmodulation (FMS) mit Frequenzen in der Größenordnung von 100 bis 120 MHz zur Anwendung kam, wird hier die Wellenlängenmodulation bevorzugt. Ein entscheidendes Argument für die WMS-Methode war, dass das elektronische Rauschen durch den Einfluss hochfrequenter Störungen auf den Flügen und das gegenseitige Beeinflussen der beiden in der selben Station im Laserkryostat montierten Detektoren bei der Methode der Frequenzmodulation nicht auf ein akzeptables Niveau reduziert werden konnte.

Gegenüber konventionellen Modulationsverfahren gibt es bei TRISTAR bei der Modulation eine zusätzliche Änderung. Die Phasenverschiebung der Modulation wird über den Laserstrom erreicht, um mögliche Einschwingzeiten der Detektor-Lock-In-Einheit beim Wechseln des Lasers zu verringern.

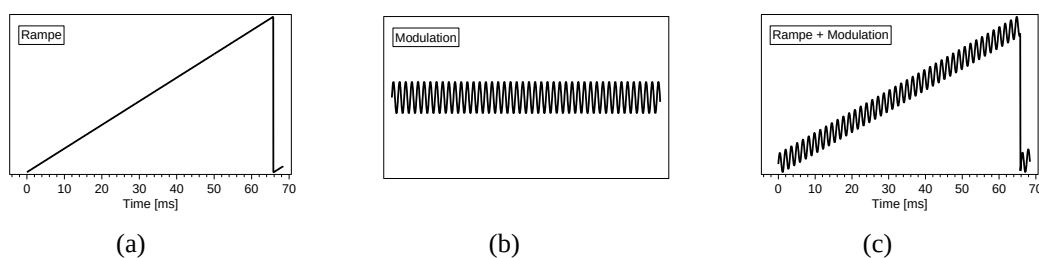


Abbildung 2.7: Rampe (a) und Modulation (b). Die Kombination aus Rampe und Modulation (c) wird dem Laserstrom aufgeprägt und so über die Absorptionslinie „gescannt“.

2.4.2 Signalprozessierung

Der nach dem Durchgang durch die Zelle auf den Referenz- und den Signaldetektor fokussierte Laserstrahl liefert ein Signal, das von dem jeweiligen Detektor erfasst und nach einer Verstärkung mit am MPI für Chemie entworfenen Vorverstärkern in den Lock-In-Verstärker eingespeist wird. Der Lock-In-Verstärker ist AC (alternating current) gekoppelt und somit wird der DC (direct current)-Anteil, d.h. der Gleichstromanteil des Signals, der physikalisch gesehen einen Offset darstellt, bereits geblockt. Im Lock-In wird dann das empfangene Signal mit dem Referenzsignal der Modulation gefaltet und auf diese Art demoduliert (siehe Abbildung 2.8).

Das Resultat wird mittels eines ADC¹⁵-Wandlers digitalisiert und im DSP¹⁶ weiter prozessiert. Die nun erhaltenen Absorptionsspektren werden auf die Position des Linienmaximums korrigiert. Mit der vom DSP aus dem Referenzspektrum berechneten Position des Linienmittelpunkts, die an den PC weitergegeben wird, wird das Maximum des Absorptionsspektrums auf diese Position geschoben. Auf diese Art wird mit Hilfe der Software ein aktives Line-Locking auf den Linienmittelpunkt bzw. das Linienmaximum erreicht. Mit der Methode des Line-Lockings können mögliche Driften des Lasers durch eine Veränderung in der Temperatur oder dem Strom, also eine kleine Änderung des Arbeitspunktes, korrigiert werden. Je nach Einstellung verschiedener Parameter in der Software ist es möglich, entweder einzelne Absorptionsspektren, d.h. jeder abgespeicherte Datenpunkt entspricht einem Einzelspektrum, oder bereits im DSP gemittelte Spektren abzuspeichern. Die gemittelten Spektren können sich beispielsweise aus 20 bis 30 Einzelspektren zusammensetzen. Um nun aus dem Spektrum eine Konzentration zu berechnen, wird das Absorptionsspektrum (engl.: Ambient; kurz: Amb) gegen ein vorher gemessenes und gespeichertes Kalibrationsspektrum (engl.: Calibration; kurz: Cal) kanalweise aufgetragen und eine Korrelation mittels linearer Regression erstellt (siehe Abbildung 2.9). Je nach Spezies wird vor dieser Korrelation vom Absorptionsspektrum noch ein Hintergrundspektrum (engl.: Background; kurz: Bgd) subtrahiert, das ebenfalls vorher aufgenommen wurde (siehe Abbildung 2.10). Diese Subtraktion ist notwendig, um zum Beispiel bei der Messung von HCHO ein relativ kleines Absorptionssignal im Vergleich zu den Hintergrundstrukturen im Transmissionssignal noch auflösen zu können. Das Kalibrationsspektrum wird erhalten, indem das

¹⁵ engl.: **A**nalog-to-**D**igital-**C**onverter

¹⁶ engl.: **D**igital **S**ignal **P**rocessor

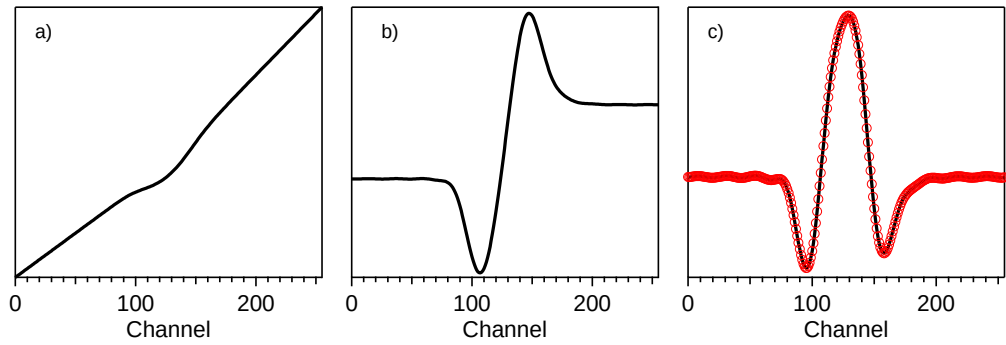


Abbildung 2.8: (a): Schematische Darstellung der Absorptionslinie. Die ansteigende Gerade repräsentiert die Rampe, mit der die Linie „abgescannt“ wird. Die „Beule“ in der Mitte der Geraden entsteht durch die Absorption des Laserlichts. (b): Schematische Darstellung der ersten Ableitung der Absorptionslinie. Bei TRISTAR wird die Absorptionslinie in der Form von Abbildung (c) für die Detektion von Spurengasen verwendet. Sie ergibt sich aus der Demodulation im Lock-In mit der doppelten Modulationsfrequenz. Diese Linienform kann mit der 2. Ableitung des Absorptionssignals beschrieben werden. Die roten Kreise markieren die einzelnen Kanäle, die der ADC zum Digitalisieren der Linie abtastet.

Messgerät in regelmäßigen Abständen in den Kalibrationsmodus versetzt wird. In dieser Zeit wird die Messzelle mit einem Kalibrationsgas durchspült, das die untersuchte Spezies in einer bekannten und konstanten Konzentration enthält. Beim Hintergrundspektrum wird analog verfahren. Auch hier wird in diesem Messmodus Luft durch die Zelle gesaugt. Im Gegensatz zur Kalibration ist diese jedoch frei von der untersuchten Spezies.

Das liefert die Spektren mit den Hintergrundstrukturen, die für die Korrektur der Absorptionslinie nötig sind. Die Steigung aus der Korrelation zwischen Absorptionsspektrum und Kalibrationsspektrum a , multipliziert mit der bekannten Konzentration der untersuchten Spezies im Kalibrationsgas $[X_{cal}]$ ergibt die Konzentration an dem betrachteten Messpunkt $[X_{amb}]$, die dem Absorptionsspektrum entspricht:

$$[X_{amb}] = [X_{cal}] \cdot a \quad (2.5)$$

Den so erhaltenen Daten liegt eine Relativmessung zu Grunde, bei der ein gemessenes und nach Bedarf hintergrundbereinigtes Absorptionsspektrum mit einem vorher aufgenommenen Kalibrationsspektrum verglichen wird. Die Unterschiede in der Amplitude geben Auskunft über die Konzentration des Spurengases.

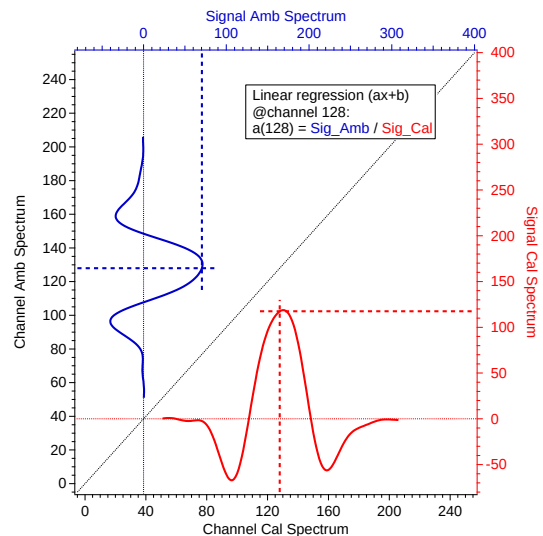


Abbildung 2.9: Korrelation zwischen Amb- und Cal-Spektrum exemplarisch. Bei der Berechnung wird kanalweise die Signalstärke verglichen. Die berechneten Steigungen für jeden einzelnen Kanal bestimmen die Steigung der Regressionsgeraden.

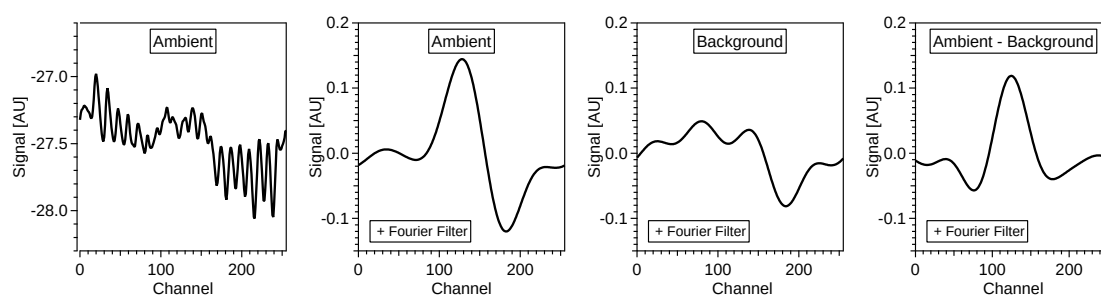


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Prozessierung der Spektren. Aus dem Rohsignal wird durch Hintergrundsubtraktion das Messsignal gewonnen. Es kann zusätzlich ein Fourier-Filter angewendet werden, um hochfrequente Strukturen (verursacht durch Fringes), die auf dem Rohsignal noch zu erkennen sind, zu beseitigen.

2.4.3 Datenerfassung und Steuerung

Die Software für die Datenerfassung erlaubt eine gewisse Flexibilität im Festlegen der Auflösung für die einzelnen Spezies. Die Integrationszeit für die Spektrenaufnahme kann individuell für verschiedene Spezies angepasst werden. Das wird vor allem für die Messung von HCHO wichtig, da dieses Molekül in der Atmosphäre geringe Mischungsverhältnisse in der Nähe der Nachweisgrenze des Instruments aufweist und somit eine längere Integrationszeit erfordert.

Für CO und CH₄ bzw. N₂O werden die Spektren im Allgemeinen zwischen 0.7 und 1.4 s akkumuliert und als gemittelttes Spektrum abgespeichert, wohingegen die Integrationszeit für HCHO zwischen 1.6 und 2 s beträgt. Wenn TRISTAR im Zweikanal-Modus betrieben wird (GABRIEL Messkampagne), beträgt der Anteil von HCHO-Messungen an der Gesamtmesszeit 60 %, die übrigen 40 % der Messzeit sind der Detektion von CO zugeordnet. Während der beiden HOOVER Kampagnen wurde TRISTAR als 3-Kanal-Spektrometer verwendet und die Gesamtmesszeit gliedert sich in 60 % HCHO und jeweils 20 % CO und CH₄ bzw. N₂O. Die Gesamtmesszeit für einen Zyklus an Außenluftmessungen im 3-Kanal-Betrieb beträgt 19.24 s. Während eines solchen Zyklus werden für HCHO 5 Spektren bestehend aus jeweils 30 integrierten Einzelspektren abgespeichert, was eine Zeit von 9.9 s ergibt. Für CO und CH₄ werden jeweils 5 Spektren aus jedoch nur 10 Einzelspektren aufgenommen, so dass jeweils 3.3 s für die Messung dieser beiden Spezies verwendet werden. Somit werden 86 % der Zeit in Außenluftmessungen investiert, der Rest der Zeit ist für das Einschwingen des Lock-in Verstärkers nötig, nachdem ein anderer Laser „ausgewählt“ wurde. Beim Wechsel zwischen Außenluft- und Hintergrundmessungen ist eine Spülzeit von 15–20 s nötig, um den vollständigen Luftaustausch in der Whitezelle zu gewährleisten. Die Spülzeit ist abhängig vom Fluss durch das Instrument und führt zu einer weiteren Verminderung der reinen Messzeit für Außenluftmessungen.

Die Steuerung des Messablaufs sowie das Verarbeiten und Speichern der Spektren, wird von einem kommerziellen PC der Firma *Lippert Automationstechnik* (Mannheim, Deutschland, Modell Cool Fox II) übernommen. Auf diesem PC läuft eine selbst entwickelte Software, die über eine Visualisierung der Prozessabläufe und für deren Regelung wichtiger Parameter durch eine Benutzeroberfläche ein manuelles Eingreifen in den sonst automati-

schen Betrieb des Messinstruments ermöglicht. Ein Mikrocontroller des Typs V25 der Firma *NEC CORPORATION* aus Japan übernimmt die automatische Steuerung weiterer für den Betrieb von TRISTAR wichtiger Komponenten. Dazu zählen die Gasflusssteuerung, die Druckregelung der Whitezelle sowie die Temperaturregelung der Optik und des HCHO-„Scrubbers“ (siehe Abschnitt 2.5.1). Des Weiteren speichert der Mikrocontroller wichtige Betriebsparameter, die bei einer Fehlfunktion des Instruments zur Diagnose herangezogen werden können. Diese Aufgaben der Steuerung und Datenerfassung werden von einer Software erfüllt, deren Grundlage ein objektorientiertes „multitasking“-fähiges Betriebssystem ist, das in der Elektronikabteilung des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz entwickelt wurde [Helleis, persönliche Kommunikation]. Der Mikrocontroller ist mit dem Lippert-PC über eine serielle Schnittstelle vom Typ RS232 verbunden, um Kommunikation und Datenaustausch zwischen den beiden Steuerungseinheiten zu gewährleisten.

2.4.4 Analysesoftware IGOR Pro

Für die Auswertung der Messdaten wird die Analysesoftware IGOR Pro der Firma *WaveMetrics Inc.* aus den USA verwendet. Mit Hilfe dieser Software wurde eine Auswerteroutine geschaffen, die flexibel das Wiederholen der einzelnen Schritte der Online-Prozessierung der Spektren, von dem abgespeicherten integrierten Spektrum ausgehend, zulässt, um die Mischungsverhältnisse der Spezies an jedem Datenpunkt zu berechnen. Das erlaubt bei Bedarf eine automatische Fourierfilterung der Spektren, die Subtraktion der Hintergrundspektren oder das „Fitten“ eines Spektrums einer Außenluftmessung an ein Kalibrationspektrum zum Bestimmen des Mischungsverhältnisses. Darüber hinaus können mit Hilfe von dreidimensionalen Grafiken über die zeitliche Entwicklung des Signals Driften oder sehr schnelle Strukturänderungen des Hintergrundes detektiert werden, die sich beispielsweise auf Änderungen des Kabinendrucks oder schnelle Lageänderungen des Flugzeugs zurückführen lassen. Diese Funktion gewährleistet die Qualitätssicherung der Daten. Ein weiterer Vorteil dieser Routine ist die Möglichkeit einer speziellen Hintergrundsubtraktion, falls sich die Strukturen nichtlinear und hochfrequent ändern. Gegenüber der üblichen zeitbasierten linearen Interpolation kann eine Fitroutine angewendet werden, die das „anfitten“ von Polynomen oder anderen Funktionen an die Strukturen des Hintergrundes erlaubt. Durch eine detaillierte Analyse der Zeitreihe des Absorptionssignals können starke kurzzeitige Änderungen identifiziert und die Daten zu diesen Zeitpunkten speziell ausgewertet oder verworfen werden. Darüber hinaus besteht die Option der Fourierfilterung für hochfrequente *Fringes*¹⁷. Sie ändern sich meist schnell mit der Zeit und können so von der gewöhnlichen Methode der Hintergrundsubtraktion nicht ausreichend erfasst werden. Das führt zu einer Erhöhung des optischen Rauschens des Instruments und einem Verlust an Sensitivität. Das Filtern dieser Strukturen, sowie eine angepasste Hintergrundsubtraktion unterstützen das Auswerten des reinen Absorptionssignals und verbessern die Nachweisgrenze des Spektrometers.

¹⁷ Als Fringes werden die Interferenzmuster bezeichnet, die sich in einem Etalon bilden. Ein Etalon ist ein optischer Resonator, der aus zwei parallel zueinander ausgerichteten reflektierenden Flächen besteht. Zwischen diesen wird ein Laserstrahl so reflektiert, dass sich Teile des Strahls überlagern und sich so konstruktive und destruktive Interferenz bilden.

2.5 Gasfluss und Kalibration

Die zu vermessende Außenluft wird über einen in Flugrichtung orientierten Einlass in die Kabine geleitet. Der Einlass wurde von der Firma *enviscope GmbH* (Frankfurt a. Main, Deutschland) entwickelt und ist auf einer Montageplatte im ersten Fenster auf der Steuerbordseite des Learjets befestigt (siehe Abbildung 2.11).

Durch den nach vorne gerichteten Edelstahleinlass wurde ein dünnwandiger Schlauch aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit einem Außendurchmesser von 10 mm geführt, der im Flugzeuginneren mit einem 1/2"-PFA-Schlauch verbunden ist. Der 1.5 m lange PFA-Schlauch ist in der Kabine durch das Rack zu dem gegen die Flugrichtung montierten Auslass geführt, der sich auf der gleichen Montageplatte wie der Einlass befindet. Dieser als Bypass gestaltete Einlass ermöglicht einen hohen Fluss und dementsprechend eine geringe Aufenthaltszeit der Luft innerhalb der Leitung, so dass bei permanentem Durchströmen des Einlasses Memory-Effekte und Verluste an den Wänden minimiert werden. Über ein T-Stück in dieser Bypass-Leitung wird die Luft dann durch das Messinstrument gesaugt. Der Druckabfall über den Bypass beträgt $\sim 30\text{--}50$ hPa. Bei einem baugleichen Einlass an einem anderen Instrument wurde experimentell über die Bestimmung der Verdünnung eines Kalibrationsgases mit bekannter Spurengaskonzentration ein Fluss von $\sim 100\text{ l min}^{-1}$ ermittelt. Das induziert für die zu vermessende Außenluft eine Fließgeschwindigkeit von 21 m s^{-1} und eine Aufenthaltszeit von weniger als 30 ms innerhalb der Bypass-Leitung. Aus dieser Leitung werden dann 5 slm^{18} entnommen und zum Messgerät geführt. Die Aufenthaltszeit in dieser Schlauchleitung beträgt ~ 40 ms.

Der in Flugrichtung montierte Einlass hat zur Folge, dass die Luft beim Strömen in den Einlass durch den Staudruck erwärmt wird. Durch den subisokinetischen Einlass ist diese Form der adiabatischen Erwärmung durch Kompression zu erwarten, so dass es nötig ist, einen möglichen Einfluss auf die Messung zu untersuchen. Geraten zum Beispiel Wolkentröpfchen in den Einlass, können diese durch die Erwärmung verdampfen und in der flüssigen Phase gelöste Spezies zurück in die Gasphase überführt werden. Bei den Messungen mit TRISTAR ist vor allem das Formaldehyd aufgrund seiner höheren Löslichkeit gegenüber CO, CH₄ und N₂O betroffen.

Für die folgenden Abschätzungen wurde die Annahme gemacht, dass das gesamte flüssige Wasser und somit alles gelöste HCHO im Einlass instantan verdampft und in die Gasphase gelangt. Die benutzte Henry-Konstante für die Berechnungen beträgt $6.3 \cdot 10^3\text{ M atm}^{-1}$ [Seinfeld and Pandis, 1998]. Bei einem Flüssigwassergehalt von 1 g/m^3 , was einer dichten tiefen oder mittelhohen Wolke entspricht, führt das Verdampfen der Tröpfchen zu einem Fehler von 15 % in der Konzentrationsmessung und somit einer Überschätzung der HCHO-Konzentration in der Gasphase [Schiller et al., 2008]. In der Ausströmregion, beispielsweise einer Cumulonimbus-Wolke, ist der Flüssigwassergehalt um einige Größenordnungen kleiner und beträgt typischerweise nur noch um die 0.01 g/m^3 [Weber et al., 1998]. Daraus folgt ein Fehler für die HCHO-Messung von nur 0.15 %.

Außerhalb von Wolken ist der Einfluss von verdampfenden Tröpfchen im Einlass, die HCHO in der flüssigen Phase enthalten, vernachlässigbar. Zudem wurden Flüge innerhalb

¹⁸ slm $\hat{=}$ Liter pro Minute bei Standardbedingungen von 0 °C und 1013.25 hPa.

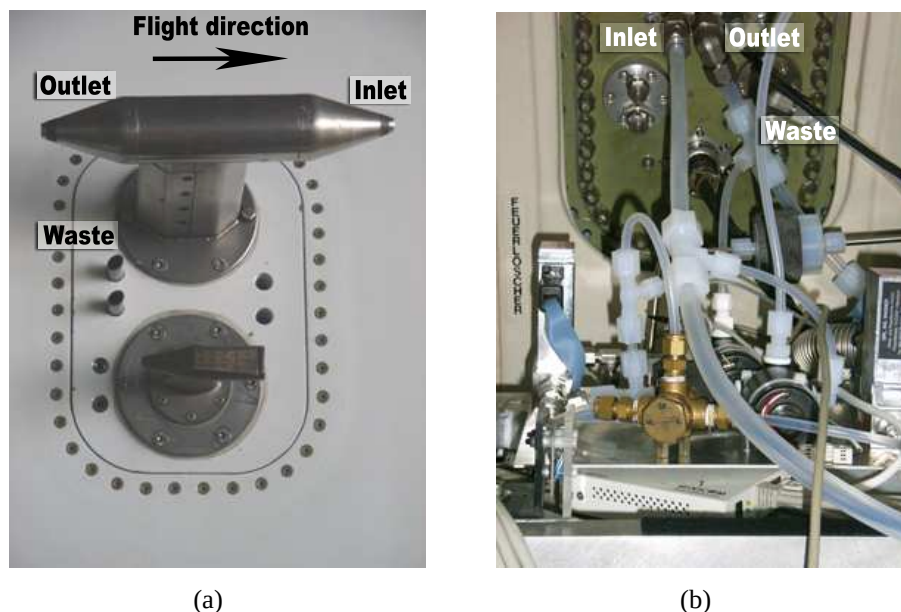


Abbildung 2.11: Die von der Firma *enviscope GmbH* entwickelten Ein- und Auslässe für TRI-STAR. (a): Montageplatte von außen in dem Fenster mit dem in Flugrichtung orientierten Einlass des Bypasses (Inlet). Sowohl der Bypass-Auslass (Outlet) als auch der Pumpenauslass (Waste) sind gegen die Flugrichtung gerichtet. (b): Einlässe in der Kabine. Unter den Ein- und Auslässen ist noch ein Teil der Gasflusssteuerung mit Ventilen und Massenflussreglern zu sehen.

von hochreichenden Gewitterwolken aufgrund der Gefahr für das Flugzeug weitestgehend vermieden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Abschätzung für verschiedene Flüssigwassergehalte ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Darüber hinaus ist entgegen der obigen Annahme das Verdampfen eines Wolkentröpfchens kein Prozess, der instantan abläuft. Das Tröpfchen verdampft nicht sofort komplett, sondern es dauert eine gewisse Zeit, bis der Phasenübergang vollendet ist. Xue et al. [2005] haben für Partikel größer als $10\ \mu\text{m}$ gezeigt, dass es etwa 0.1 bis 1 s dauert, bis H_2O im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist. Bei einer Aufenthaltszeit von nur 30 ms innerhalb des Bypass-Einlasses ist diese Zeit für das Tröpfchen zu kurz, um komplett verdampfen zu können. Somit ist es unwahrscheinlich, dass Verdampfungsprozesse aufgrund der Kompressionserwärmung der Luft im Einlass einen Einfluss auf die HCHO-Messungen haben. Abbildung 2.12 zeigt eine Schemazeichnung des Gasflusses im Einlass und innerhalb des

Wolkengattung	Typischer Flüssigwassergehalt (g/m^3)		Fehler für gemessenes HCHO [%]
Cb	1	[Borys and Wetzel, 1997]	15
Cu	0.2	[Rosenfeld and Lensky, 1998]	3
Ci	0.03	[Rosenfeld and Lensky, 1998]	0.45
wolkenfrei	0.01	[Weber et al., 1998]	0.15

Tabelle 2.1: Maximale Überschätzung der HCHO-Messungen aufgrund verdampfender mit HCHO angereicherten Tropfen.

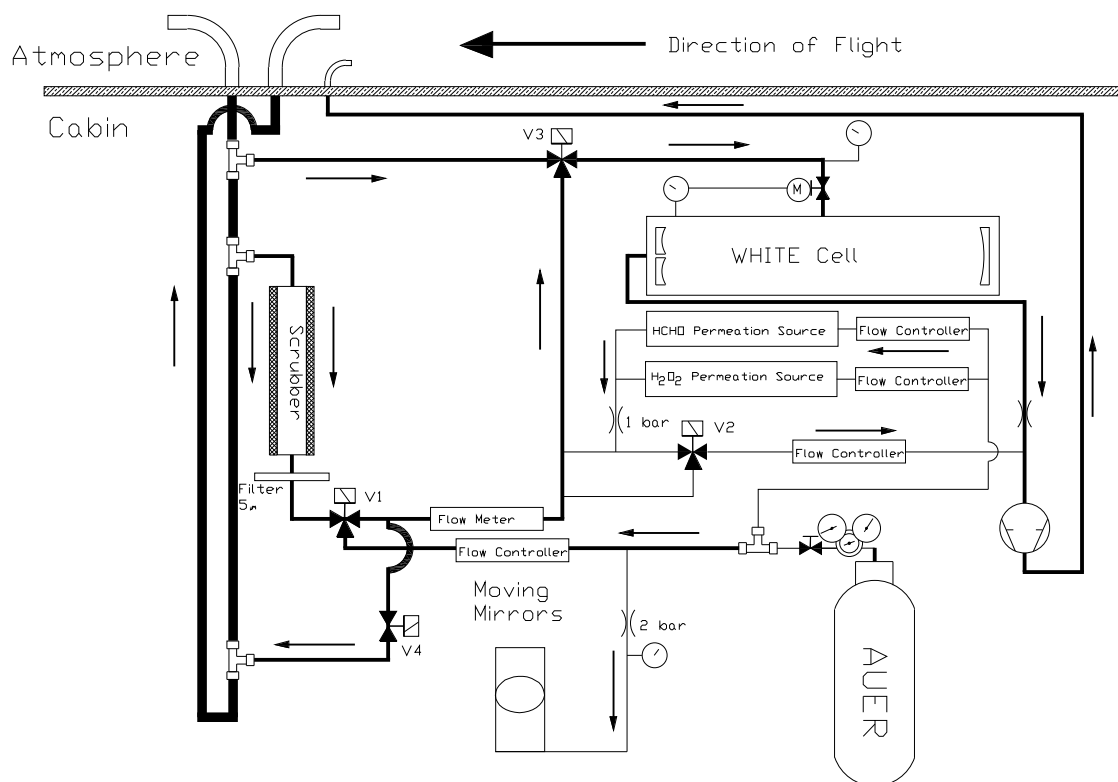


Abbildung 2.12: Schemazeichnung des Gasflusses für TRISTAR während GABRIEL und HOOVER.

Messgerätes und aller dazu benötigter Komponenten. Mit Hilfe einer hinter dem System sitzenden Pumpe wird die zu vermessende Außenluft über zwei Teflonventile („V3“ und „M“ in Abbildung 2.12) aus dem Bypass ins Messgerät gesaugt. Das erste 3-Wege-Teflonventil (V3) schaltet den Gasfluss von verschiedenen Quellen für die einzelnen Betriebsmodi des Instruments (Außenluftmessung (Amb), Kalibration (Cal), Hintergrundmessung (Bgd)). Das zweite Ventil (M) ist ein von einem Schrittmotor (*Nanotec Electronic GmbH & Co. KG*, Landsheim, Deutschland) angetriebenes Regelventil und hat die Aufgabe den Druck in der Whitezelle bei 50 hPa (GABRIEL) bzw. 45 hPa (HOOVER I + II) konstant zu halten. Dazu wird der Druck in der Einlassleitung kurz vor der Messzelle und innerhalb der Zelle gemessen und das Schrittmotorventil über eine modifizierte PID-Regelung gesteuert. Das Ventil zeigt einige Besonderheiten (siehe Abbildung 2.13).

Der Kolben wird orthogonal zum Gasstrom bewegt. Die zur Flussrichtung senkrechte Steuerachse hat den Vorteil, dass mögliche Druckstöße oder Druckschwankungen nicht in Richtung der Antriebsachse wirken und so den Kolben in seiner Position nicht beeinflussen können. Derartige Störungen müssten durch die Steuerung ständig kompensiert werden und würden sie ungenauer machen. Die Luftdurchführung durch das Ventil ist durch zwei Löcher unterschiedlicher Größe realisiert. Diese Durchführungen und das spezielle Design des Kolbens tragen der Tatsache Rechnung, dass der Luftdruck mit der Höhe einer exponentiellen Abnahme folgt. Die nichtlineare Dynamik hätte ein nichtlineares Steuerverhalten des Schrittmotors zur Folge, was aus technischen Gründen nur schwer umzusetzen ist.

Bei einer großen Druckdifferenz zwischen der Whitezelle und der Umgebung (Atmosphäre) sind nur kleine Querschnittsänderungen für die Druckregelung nötig, während bei einer geringen Druckdifferenz deutlich größere Änderungen des Querschnitts des Durchflusses erforderlich sind. Durch die besondere Geometrie des Ventils werden diese Anforderungen mit Hilfe der zur Verfügung stehenden linearen Stellbewegungen des Motors erfüllt und der Druck in der Whitezelle über den weiten Druckbereich in der Troposphäre (1030–100) hPa auf $\pm 1\%$ genau geregelt. Weitere Vorteile dieses Ventils sind ein geringer Druckabfall durch das gerade Durchströmen des Ventils und ein minimales Totvolumen, das Memory-Effekte im Ventil vernachlässigbar gering macht.

Der Fluss durch die Whitezelle wird über eine Blende vor der Pumpe auf 5 slm begrenzt. Mit einem Zellvolumen von 2.7 l ergibt das eine Austauschzeit für die Whitezelle von 1.5 s. Während der Messungen mit dem Spektrometer wird eine Spülzeit von 15 s nach einem Wechsel des Betriebsmodus (Hintergrundluft, Außenluft, Kalibrationsgas) vor dem nächsten gültigen Datenpunkt gesetzt, um für die Zelle und die Schlauchleitungen einen Luftaustausch von mehr als 99 % zu gewährleisten.

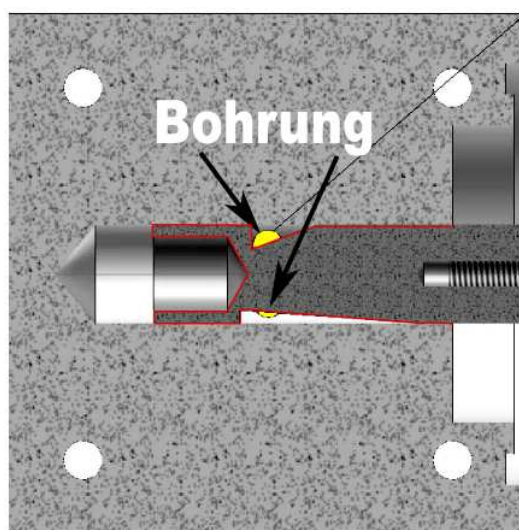


Abbildung 2.13: Schemazeichnung des Kolbens im Ventilblock, wenn das Ventil vollständig geöffnet ist. Die Bohrungen für die Luftdurchfuhr in die Whitezelle sind gelb hervorgehoben. Die rot umrandete Fläche stellt den Kolben mit den unterschiedlich großen Aussparungen dar.

2.5.1 Hintergrundmessung

Die Hintergrundmessung für Formaldehyd wird während der Flüge in einem Intervall von etwa 3–4 min durchgeführt. Dazu wird die Außenluft für 25–50 s durch einen HCHO-Filter (im Folgenden als „Scrubber“ bezeichnet) gesaugt, der gefüllt mit platinbeschichteten Aluminiumkugeln katalytisch HCHO zerstört. Der Scrubber wird nur während der Außenluftmessung von Luft durchströmt. Es wurde daher überprüft, ob dieses Prinzip einen Einfluss auf die Hintergrundmessung hat. Ein Vergleich der Hintergrundstrukturen direkt nach dem Umschalten (inklusive Abwarten der Spülzeit) mit den Hintergrundstrukturen am Ende der Messungen in diesem Modus zeigten keine signifikanten Unterschiede, so dass ein Einfluss des nicht permanenten Spülens des HCHO-Scrubbers ausgeschlossen werden kann. Für eine höhere Filtereffizienz wird der Scrubber auf 120 °C geheizt. Die Effizienz wurde im Vorfeld der Feldmessungen im Labor wiederholt überprüft, indem mit 15 ppb_v HCHO angereicherte Luft für mehr als eine Stunde durch den Scrubber geleitet wurde und die Luft nach dem Scrubber auf ein HCHO-Signal vermessen wurde. Beim Einsatz im Spektrometer wird nach dem Scrubber ein 5 µm Luftfilter im Gasstrom verwendet. Damit wird verhindert, dass sich lösende größere Partikel des Filtermaterials in die Whitezelle gelangen, in der sie die sensible Beschichtung der Spiegel beschädigen können.

Diese Art der Filterung, bei der eine Spezies selektiv zerstört wird, während andere wie CH_4 , N_2O oder H_2O mit nahezu ihrer Außenluftkonzentration durch den Filter gelangen, ermöglicht eine sehr gute Hintergrundsubtraktion und verbessert somit die Nachweisgrenze des Spektrometers.

2.5.2 Kalibration

Das Kalibrationsgas für CO , N_2O und CH_4 wird in 6 l Druckluftflaschen (Hersteller: MSA AUER GmbH, Berlin) bereitgestellt. Die Flaschen wurden vor den Feldmesskampagnen im Labor mit Außenluft auf einen Druck von 300 bar aufgedrückt und gegen einen NIST¹⁹-Standard kalibriert. Je nach Umgebungsbedingungen während des Füllvorgangs standen für CO Kalibrationsgase mit Mischungsverhältnissen zwischen 250 und 350 ppb_v zur Verfügung. Für CH_4 lagen die Mischungsverhältnisse zwischen 1850 und 1900 ppb_v und für N_2O in einem Bereich von 280 bis 380 ppb_v.

Für die Kalibrationen der HCHO -Messungen wird mit HCHO angereicherte Luft aus einer Permeationsquelle in HCHO -freie durch den Scrubber gefilterte Außenluft (Nullluft) gemischt und in die Messzelle geleitet. Die Permeationsquelle besteht aus einem 19"-Einschub, in den zwei Permeationsöfen für zwei verschiedene Spezies sowie Massenflussregler und Ventile zur Flusssteuerung integriert sind. Die beiden Permeationsöfen aus Kupfer werden auf unterschiedliche Temperaturen geregelt und enthalten je eine speziell gefertigte Waschflasche aus Glas. Diese enthält die Permeationseinheit und bietet zwei Anschlüsse für Verschraubungen, um Gas in die Waschflasche bis zum Boden zu leiten und dann am oberen Ende der Waschflasche wieder zu entnehmen. Dieses spezielle Design garantiert, dass das gesamte Volumen von Gas durchflossen wird und sich keine Toträume bilden können. Der erste Ofen wird für die HCHO -Permeation verwendet. Er wird auf $(70.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ geregelt und enthält ein etwa 3 cm langes Permeationsröhrchen (Modell HRT-002.50 3024/U, VICI). Das Röhrchen, das als so genannter „Wafer bezeichnet wird, enthält gepresstes Paraformaldehyd und permeiert HCHO temperaturabhängig durch die Wände des Wafers. In dem zweiten Ofen wird eine H_2O_2 -Quelle betrieben, die aber für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Das Gasflusssystem der Permeationsquelle wird auf einen konstanten Druck von (1050.0 ± 0.5) hPa geregelt, um einen Einfluß der Druckschwankungen in der Kabine auf die Permeationsrate zu minimieren. Mit Hilfe einer nasschemischen Kalibration nach dem Chromotropsäure-Verfahren [Wagner, 2000] wurde im Labor und während der Messkampagnen die Permeationsrate für HCHO bestimmt. In Abhängigkeit des Nullluftflusses wurde so ein HCHO -Mischungsverhältnis im Bereich von 5–8 ppb_v für die Kalibration ermittelt.

Während der Messkampagnen wurden auf den Messflügen Kalibrationen für CO und CH_4 bzw. N_2O etwa alle 30–40 min durchgeführt. Das Zeitintervall für die HCHO -Kalibrationen betrug etwa 20 min. Während der beiden HOOVER-Messkampagnen musste aufgrund von nötigen Platz- und Gewichtseinsparungen auf die HCHO -Kalibration während der Flüge verzichtet werden, da die nötigen Komponenten nicht mehr in das Rack integriert werden konnten. Als Alternative wurde jeweils vor und nach dem Messflug eine Kalibration durch-

¹⁹ engl.: National Institute of Standards and Technology

geführt. Dieses Verfahren wurde aber erst möglich, da die Stabilität des Spektrometers zwischen diesen beiden Kampagnen sehr stark gesteigert werden konnte.

2.6 Qualität der Messungen mit TRISTAR

Messungen der Spurengase CO, N₂O, CH₄ und HCHO stellen unterschiedliche Anforderungen an das Messinstrument TRISTAR. Die langlebigen Spezies CO, N₂O und CH₄ sind in der Atmosphäre in einer deutlich höheren Konzentration mit einer geringeren atmosphärischen Variabilität vorhanden als das kurzlebige HCHO. Um kleine Variationen der Spezies detektieren zu können, muss das Messinstrument über eine gute Präzision²⁰ verfügen. Da für HCHO in der freien Troposphäre die Mischungsverhältnisse im sub-ppb_v-Bereich liegen, ist für die Messung neben der Präzision vor allem eine möglichst geringe Nachweisgrenze von entscheidender Bedeutung. TRISTAR ist auf beide Parameter hin optimiert worden. Die Ergebnisse dazu sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

2.6.1 Präzision der Messungen von CO, CH₄ und N₂O

CO wurde während der beiden Projekte GABRIEL (2005) und HOOVER (2006, 2007) gemessen. Die Präzision als ein Gütemaß für diese Messungen wurde über die Standardabweichung aus der Reproduzierbarkeit des Kalibrationssignals während der Messflüge bestimmt. Daraus ergibt sich für die Präzision ein relativer Wert von 0.5 % (2 σ) bei einer Auflösung von 0.7 s sowie 0.3 % für 1.3 s Daten. Mit Hilfe der HITRAN²¹ 2000 Datenbank [Rothman et al., 2003] wurde die optische Dichte der CO-Absorptionslinie bei 2158.3 cm⁻¹ für ein CO-Mischungsverhältnis von 273 ppb_v berechnet. Unter der Annahme einer Voigt-Linienform ergibt die Berechnung eine optische Dichte von 5.38×10^{-2} . Optische Dichten von 5 % ($\cong 5 \times 10^{-2}$) oder mehr erfordern eine Korrektur der CO-Daten im Hinblick auf eine Nichtlinearität der Messung bei hohen Mischungsverhältnissen. Für GABRIEL und HOOVER lagen die Mischungsverhältnisse jedoch unterhalb des kritischen Niveaus, so dass keine Korrektur angewendet werden musste. Tabelle 2.2 fasst die Daten für die Präzision und weitere Angaben zur optischen Dichte zusammen.

Für die GABRIEL Kampagne wurden die Flüge in zwei Blöcke aufgeteilt, der erste bestehend aus den Flügen 3-5 und der zweite aus den Flügen 7-10. Die Blöcke unterscheiden sich in der verschiedenen Auflösung für die CO-Messung. Auf den Flügen 2 und 6 konnten aufgrund von technischen Schwierigkeiten keine Daten gewonnen werden. Bei Flug 1 führte eine verkürzte Vorbereitungszeit des Instruments im Vorfeld des Flugs zu einer stark reduzierten Präzision.

Für den ersten Block der Flüge 3-5 wurde eine gemittelte optische Dichte von 7.6×10^{-5} berechnet, was normalisiert auf die Absorptionsweglänge und die Auflösung der Messung einem Wert von $1.35 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ entspricht. Die normalisierte Angabe der optischen Dichte erlaubt den Vergleich der Qualität der Messungen bei unterschiedlichen Auflösun-

²⁰ Die Präzision ist ein Maß dafür, wie gut ein Instrument ein konstantes Eingangssignal bei wiederholten Messungen reproduzieren kann.

²¹ engl.: **H**igh-resolution **T**RANsmission molecular absorption database

Flug	Zeit- auflösung	1 σ Standardab- weichung	95 % Konfidenz Präzision	1 σ minimale OD	1 σ minimale OD normalisiert
	[s]	[ppb _v]	[%]	[$\times 10^{-4}$]	[$\times 10^{-6} \text{ Hz}^{-\frac{1}{2}} \text{ m}^{-1}$]
Labor GABRIEL	1.3	0.18	0.33	0.35	0.63
GABRIEL (3-5)	1.3	0.39	0.28	0.76	1.35
GABRIEL (7-10)	0.7	0.64	0.48	1.26	1.64
Labor HOOVER	0.7	0.62	0.41	1.22	1.54
HOOVER I	0.7	0.67	0.56	1.32	1.67
HOOVER II	0.7	0.87	0.76	1.71	2.23

Tabelle 2.2: Präzision und Unsicherheit der CO-Messung während GABRIEL und den beiden HOOVER Feldmesskampagnen. Die normalisierte minimale optische Dichte wurde für eine Absorptionsweglänge von 64 m und den angegebenen Zeitauflösungen berechnet.

gen und Absorptionsweglängen. In der Tabelle 2.2 sind als Vergleich die Parameter für Messungen im Labor im Vorfeld der Messkampagnen angegeben. Unter idealisierten Bedingungen im Labor, das heißt bei nahezu konstantem Druck und konstanter Temperatur, zeigt das Instrument eine bessere „Performance“ als bei den Feldmessungen. Dies ist zu erwarten, da die Temperaturschwankungen in der Kabine zwar durch eine bei HOOVER zum ersten Mal eingesetzte aktive Temperaturstabilisierung der Optik kompensiert werden konnten, die Auswirkungen der Druckschwankungen auf die Messung jedoch nicht. Die Tatsache, dass die Unterschiede gerade bei HOOVER nicht sehr groß sind, zeigt, dass das Instrument unter schwierigen Bedingungen im Flugzeug eine bezogen auf Labormessungen vergleichbare Qualität der Daten liefert und die Maßnahmen zur Verbesserung der Stabilität Wirkung zeigen. Zudem wird bei der Präzision die Stabilität des Whitezellendrucks als limitierender Faktor für eine Optimierung der Qualität der Messung vermutet. Die Gesamtunsicherheit der CO-Messung setzt sich zusammen aus der Präzision und der Unsicherheit des Kalibrationsstandards:

$$\text{Gesamtunsicherheit} = \sqrt{(\text{Präzision})^2 + (\text{Unsicherheit des Standards})^2} \quad (2.6)$$

Den größten Beitrag zur Gesamtunsicherheit der CO-Messungen hat mit einem relativen Wert von 2 % (2 σ) die Unsicherheit des verwendeten NOAA²² Standards als Referenz für die Kalibration der AUER-Flaschen.

CH₄ wurde nur auf den beiden HOOVER-Messkampagnen 2006 und 2007 gemessen. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Parameter zur Bestimmung der Qualität der Daten liefert Tabelle 2.3. Auch für CH₄ wurde die Präzision über die Kalibrationen berechnet. Der relative Wert von 0.72 % (2 σ) bei einer Auflösung der Messung von 0.7 s während HOOVER I wurde bei HOOVER II auf 0.61 % (2 σ) verbessert. Für CH₄ betrug die Unsicherheit des Kalibrationsstandards von NOAA nur 0.4 % (2 σ), so dass der dominierende Beitrag zur Gesamtunsicherheit der CH₄-Messung nicht beim Kalibrationsstandard, sondern auf der Instrumentenseite liegt. Unter der Annahme einer Voigt-Linienform und einem Mischungsverhältnis von 1903.3 ppb_v wurde mit Hilfe der HITRAN 2000 Datenbank für die CH₄-Absorptionslinie bei 1268.98 cm⁻¹ eine optische Dichte von 4.13×10^{-2} be-

²² engl.: National Oceanic and Atmospheric Administration

Flug	Zeit- auflösung	1 σ Standardab- weichung	95 % Konfidenz Präzision	1 σ minimale OD	1 σ minimale OD normalisiert
	[s]	[ppb _v]	[%]	[$\times 10^{-4}$]	[$\times 10^{-6} \text{ Hz}^{-\frac{1}{2}} \text{ m}^{-1}$]
HOOVER I	0.7	6.9	0.72	1.5	1.9
HOOVER II	0.7	5.7	0.61	1.2	1.6

Tabelle 2.3: Präzision und Unsicherheit der CH₄-Messung während der beiden HOOVER Feldmesskampagnen 2006 und 2007. Die normalisierte minimale optische Dichte wurde für eine Absorptionsweglänge von 64 m und der Zeitauflösung von 0.7 s berechnet.

rechnet. Auch hier mussten die Daten auf eine mögliche Korrektur bezüglich des nicht-linearen Verhaltens des Spektrometers bei hohen Absorptionen überprüft werden. Eine Korrektur der Messdaten war jedoch nicht nötig. Die beste „Performance“ bezogen auf die CH₄-Messung erreichte TRISTAR während HOOVER II mit einer minimalen optischen Dichte von 1.2×10^{-4} . Daraus ergibt sich die normalisierte optische Dichte von $1.6 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$, was im Bereich der Werte für CO für das HOOVER Projekt liegt. Während der HOOVER II Messkampagne wurden zum ersten Mal mit einem Kanal zwei Spezies gemessen. Dies ist möglich, da die Absorptionslinien von CH₄ und N₂O nur etwa 0.3 cm^{-1} auseinanderliegen und diese Differenz im Abstimmbereich des Quantenkaskadenlasers liegt. Realisiert wurde diese simultane Messung durch einen alternierenden „Scan“ über die jeweilige Absorptionslinie der Spezies. Auf die CH₄-Messung hat dies keine Auswirkung, außer dass die Auflösung heruntergesetzt und die Anzahl der Datenpunkte halbiert wurde. Da sowohl CH₄ als auch N₂O eine troposphärische Lebensdauer in der Größenordnung von Jahrzehnten haben, zeigen sie abseits von Quellregionen eine gute Durchmischung und geringe Variabilität, so dass auch bei flugzeuggetragenen Messungen die geringere Auflösung von 1.4 s noch ausreichend ist.

Die aus der Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bestimmte Präzision für N₂O betrug während der HOOVER II Messkampagne 0.54 % (2 σ) für eine Auflösung von 0.7 s. Auch für N₂O wurde mit Hilfe der HITRAN 2000 Datenbank [Rothman et al., 2003] für eine Linie bei 1269.28 cm^{-1} und einem Mischungsverhältnis von 315 ppb_v eine optische Dichte von 2.95×10^{-2} berechnet. Dieser Berechnung liegt zu Grunde, dass die Linienform ebenfalls einem Voigt-Profil entspricht. Aus der Präzision von 0.87 ppb_v ergibt sich eine minimale optische Dichte von 8.1×10^{-5} . Normiert auf die Auflösung der Messung und die Absorptionsweglänge von 64 m berechnet sich die normalisierte optische Dichte zu $1.1 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$. Das liegt etwas unter dem Ergebnis für CH₄. Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht über die Parameter für die Qualität der N₂O-Messung:

Flug	Zeit- auflösung	1 σ Standardab- weichung	95 % Konfidenz Präzision	1 σ minimale OD	1 σ minimale OD normalisiert
	[s]	[ppb _v]	[%]	[$\times 10^{-4}$]	[$\times 10^{-6} \text{ Hz}^{-\frac{1}{2}} \text{ m}^{-1}$]
HOOVER II	0.7	0.87	0.54	0.81	1.1

Tabelle 2.4: Präzision und Unsicherheit der N₂O-Messung während der HOOVER II Feldmesskampagne 2007. Die normalisierte minimale optische Dichte wurde für eine Absorptionsweglänge von 64 m und der Zeitauflösung von 0.7 s berechnet.

Die gerade diskutierten Ergebnisse zeigen eine sehr gute Präzision und Nachweisgrenze für diese N_2O -Absorptionslinie. Unmittelbar neben der N_2O -Linie ist jedoch eine starke H_2O -Absorptionslinie lokalisiert. Dies führte während HOOVER II zu Interferenzeffekten bei der N_2O -Messung ab einem H_2O -Mischungsverhältnis von etwa 1000 ppm_v. Nichtlineare Effekte dieser Interferenz ließen eine umfassende Korrektur der Daten nicht zu, so dass sie nur eingeschränkt verwendet werden können und daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden. Obwohl das einzig erreichbare Linienpaar nicht ideal gewesen ist, wurde gezeigt, dass eine alternierende Messung von zwei Spezies mit benachbarten Absorptionslinien ohne große Einbußen in der Präzision für beide Spezies möglich ist. Während der HOOVER II Messkampagne wurde während eines Flugs nach Norden sehr gut durchmischte Hintergrundluft vermessen. Das bietet die Möglichkeit die Präzision für die einzelnen Spezies aus der Standardabweichung der Messungen in diesem Flugabschnitt zu bestimmen. Für das 95 % Konfidenzintervall, d.h. einer Genauigkeit von 2σ , kann für CO ein relativer Wert von 0.45 %, für CH_4 ein Wert von 1.06 % und für N_2O ein Wert von 0.57 % berechnet werden. Die Präzision für CO und N_2O liegt in der Größenordnung der aus der Reproduzierbarkeit der Kalibrationen bestimmten Werte, für CH_4 liegt der Wert etwas darüber.

2.6.2 Präzision und Nachweisgrenze für HCHO

Die Mischungsverhältnisse für Formaldehyd, speziell in der oberen unbelasteten Troposphäre, liegen mit einigen 10 bis 100 ppt_v im Bereich der Nachweisgrenze des Spektrometers. Im Allgemeinen werden verschiedene Methoden wie Integration oder eine Korrektur des Hintergrundes bei der Analyse der Daten in Bezug auf die Nachweisgrenze der Messung herangezogen [Werle et al., 2004]. Auch bei TRISTAR ist neben der Integration vor allem die Hintergrundsubtraktion nötig, um Strukturen auf der Absorptionslinie, die kein Signal von HCHO liefern, herausrechnen zu können. Diese Strukturen haben ihre Ursache in Interferenzen durch breite Absorptionsbanden anderer Moleküle, wie H_2O , im betrachteten Wellenlängenbereich. Eine Änderung der Ausgangsleistung des Lasers oder Etalon-Fringes induzieren ebenfalls zeitlich und in der Amplitude variable Signale, die sich der Absorptionslinie des HCHO überlagern und bereinigt werden müssen. Da es nicht möglich ist, Außenluft und HCHO-bereinigte Hintergrundluft gleichzeitig zu messen, so wie es für eine optimale Hintergrundsubtraktion nötig wäre, können hochfrequente Störungen, hervorgerufen durch schnelle Änderungen des Drucks in der Whitezelle oder der Kabine sowie kurzzeitige Variationen der Temperatur der Optik, möglicherweise nicht erfasst werden. Ein gegenüber diesen Variationen der Parameter Druck und Temperatur stabiles Instrument ermöglicht jedoch alternierende Messungen von Außen- und Hintergrundluft mit einem Intervall von 3–10 min, was in diesem Fall ausreichend sein kann. Wie sich die Variationen auf die Struktur des HCHO-Absorptionsspektrums auswirken, ist in der Abbildung 2.14 dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der oberen Grafik in Abbildung 2.14 lässt zwei unterschiedliche Arten von Driften des Instruments erkennen. Der erste Teil des Flugs zeigt eine sehr schnelle Veränderung des Absorptionsspektrums. Dies korreliert mit kurzzeitigen Änderungen des Kabinendrucks. Die langsamen Driften im Verlauf des Flugs sind von kleinen Änderungen

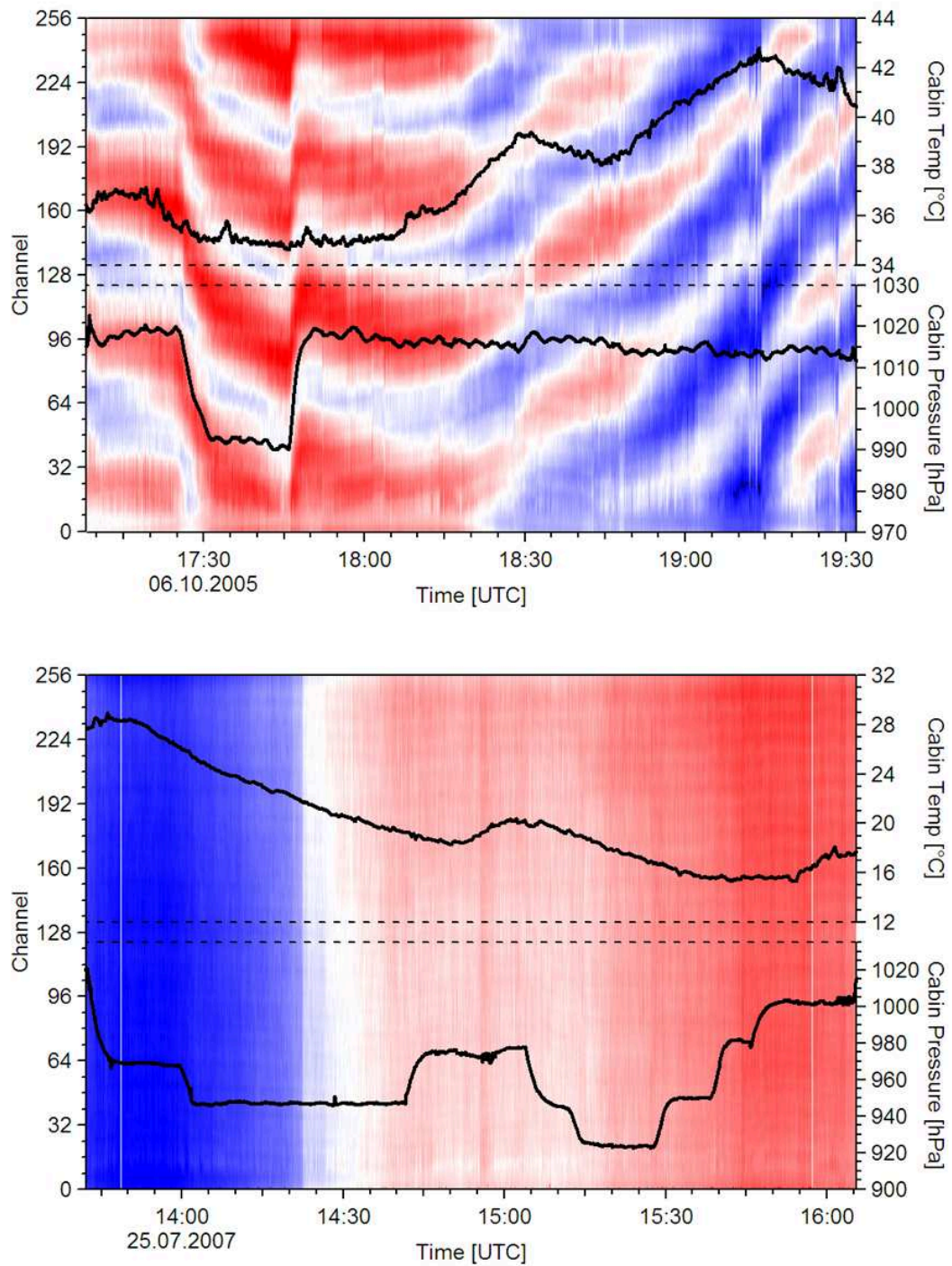


Abbildung 2.14: Oben: Zeitliche Drift des HCHO-Absorptionssignals vor der Hintergrundsubtraktion auf dem Flug 3 während der GABRIEL Messkampagne 2005 mit passiver Temperaturstabilisierung der Optik. Die vertikale Achse zeigt die 256 Kanäle, die bei einem „Scan“ abgetastet werden. Die horizontale Achse stellt die zeitliche Entwicklung des Signals dar. Die Farbkodierung ist ein Maß für die Amplitude der Strukturen. Sie beschreibt die Abweichung vom Mittelwert über den betrachteten Flug. Unten: Zeitlicher Verlauf des Signals während der HOOVER II Feldmessungen 2007 mit aktiver Temperaturstabilisierung der Optik zum Vergleich. Die Art der Abbildung ist identisch mit der obigen. Auf beiden Grafiken ist die zeitliche Entwicklung des Kabinendrucks und der Temperatur der Kabine den Spektren überlagert dargestellt.

der Kabinentemperatur verursacht, die Änderungen der Temperatur innerhalb der Optik zur Folge haben. Diese Variationen wurden während GABRIEL durch die Isolation der Optik zwar stark gedämpft, konnten aber nicht vollständig unterdrückt werden. Im Gegensatz dazu sind auf der unteren Grafik der Abbildung 2.14 derartige Driften trotz vergleichbarer Schwankungen von Druck und Temperatur nicht zu erkennen. Zwischen diesen beiden Messkampagnen wurde mit einer aktiven Temperaturregelung der Optik sehr viel an der Stabilität des Spektrometers gearbeitet. So konnte der Einfluss der Temperaturschwankungen in der Kabine auf die Hintergrundstrukturen eliminiert werden. Aus dem sich nur noch graduell ändernden Spektrum kann mit Hilfe der Hintergrundsubtraktion das Absorptionssignal für HCHO extrahiert werden. Abbildung 2.15 zeigt einen Ausschnitt der unteren Graphik aus Abbildung 2.14. Darin ist zu erkennen, dass sich die Temperaturschwankungen in der Kabine nicht mehr auswirken, es aber dennoch kleine Einflüsse aufgrund des sich ändernden Kabinendrucks oder durch Beschleunigungen des Flugzeugs gibt, die zu Strukturen im Absorptionsspektrum führen.

Die Steigerung der Stabilität, die durch eine Druckstabilisierung des Laserkryostats noch weiter optimiert werden kann, verbessert die Nachweisgrenze, wie in der Tabelle 2.5 für die Messkampagnen GABRIEL und HOOVER zusammengefasst wurde. In der Tabelle sind für die erste HOOVER-Mission auch die Nachweisgrenzen für gefilterte Daten angegeben. Die Filterung basiert auf einer Fouriertransformation, um hochfrequente Störungen durch Etalon-Fringes, die im Strahlengang entstehen können, zu eliminieren. Allerdings ist der Tabelle zu entnehmen, dass dies nur zu einer minimalen Verbesserung der Nachweisgrenze

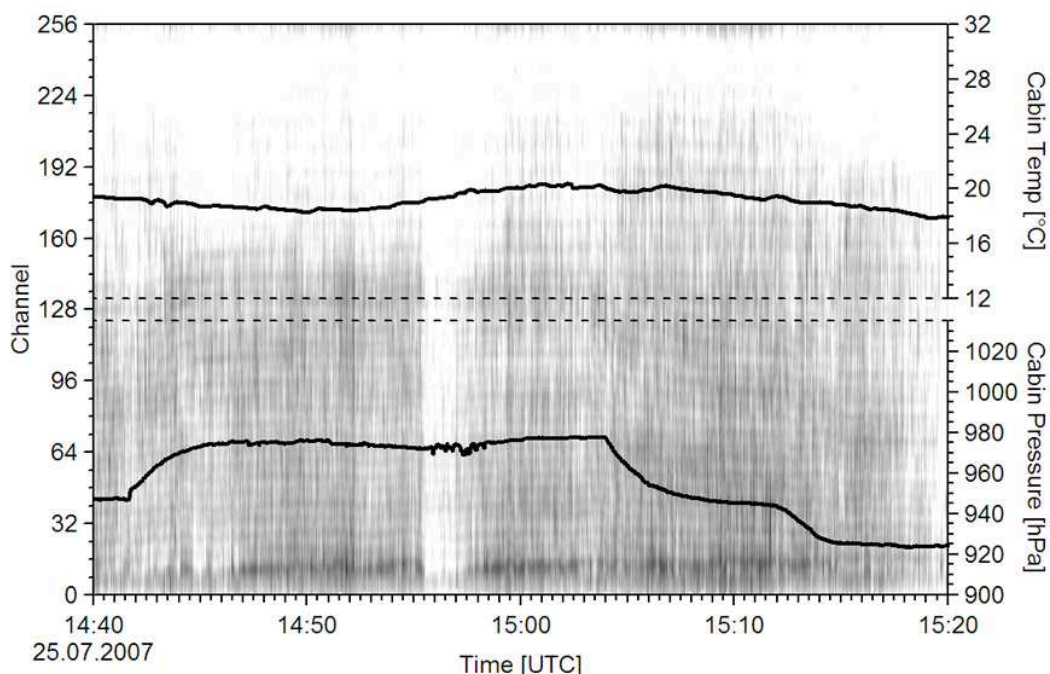


Abbildung 2.15: Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Abbildung 2.14 (unten) zwischen 14:40 UTC und 15:20 UTC. Zur besseren Sichtbarkeit der Strukturen wurde die Farbskala durch eine Grauskala ersetzt und die Skalierung angepasst.

Flug	Zeit- auflösung	1 σ Standardab- weichung	1 σ Standardab- weichung 120 s Mittel	1 σ minimale OD 120 s Mittel	1 σ minimale OD normalisiert
	[s]	[ppb _v]	[ppb _v]	[$\times 10^{-6}$]	[$\times 10^{-7}$ Hz $^{-\frac{1}{2}}$ m $^{-1}$]
GABRIEL (3-5)	1.65	0.71	0.34	13.5	5.7
GABRIEL (7-10)	1.65	0.45	0.13	5.0	3.6
HOOVER I	1.98	0.56	0.18	7.5	5.0
HOOVER I (FFT)	1.98	0.56	0.15	5.5	5.0
HOOVER II	1.98	1.64	0.032	1.28	5.67

Tabelle 2.5: Nachweisgrenze der HCHO-Messung während GABRIEL und den beiden HOOVER Feldmesskampagnen. Die normalisierte minimale optische Dichte wurde für eine Absorptionsweglänge von 64 m und den angegebenen Zeitauflösungen berechnet.

führt, so dass das Filtern der Daten auf Flügen mit nur geringem oder vernachlässigbarem Einfluss hochfrequenter Störungen keine entscheidende Verbesserung bringt.

Die Nachweisgrenze aus der 1 σ -Standardabweichung der Reproduzierbarkeit der Hintergrundmessungen beträgt für die ersten Flüge der GABRIEL-Messkampagne 0.71 ppb_v bei einer Auflösung von 1.65 s. Durch eine längere Integrationszeit von 1.98 s in der zweiten Hälfte der Messkampagne wurde die Nachweisgrenze auf 0.45 ppb_v verringert. Werden die Daten über ein Zeitintervall von 120 s integriert, lässt sich eine Standardabweichung und somit ein Detektionslimit von 0.34 ppb_v für den ersten und 0.13 ppb_v für den zweiten Teil der GABRIEL-Messungen erreichen. Bei den HOOVER I Feldmessungen werden ähnliche Werte erreicht, die bei HOOVER II für eine Integrationszeit von 120 s noch einmal um eine Größenordnung auf 0.032 ppb_v verbessert wurden. Dabei ist zu beachten, dass in dem Integrationsintervall von 120 s nur ein Teil der Zeit Hintergrundmessungen durchgeführt werden, so dass es zu einer Überschätzung der Nachweisgrenze kommt. Diese kann auch bei der Bestimmung der Werte aus der Reproduzierbarkeit der Hintergrundmessungen auftreten, da kurzzeitige Änderungen der Hintergrundstrukturen nicht erfasst werden und somit das Rauschen erhöhen.

Die Nachweisgrenze wurde zusätzlich aus der Standardabweichung der Messungen in sauberer Luft bestimmt. Während die Standardabweichung in diesem Fall gleichzusetzen ist mit der Präzision der Messung analog zu den Spezies CO, CH₄ und N₂O, berechnet sich die Nachweisgrenze aus der Division der Standardabweichung durch die Wurzel über die Anzahl der Datenpunkte [Wert et al., 2003]. Für HCHO wurden diese Bedingungen während GABRIEL oberhalb der marinen Grenzschicht über dem Ozean und während HOOVER oberhalb der planetaren Grenzschicht im Norden von Europa vorgefunden. Für GABRIEL konnte so auf dem Flug 9 eine Nachweisgrenze für 14 aufeinanderfolgende Datenpunkte von 37 ppt_v und für HOOVER II über einen Zeitraum von 20 min aus 29 Datenpunkten ein Wert von 100 ppt_v bestimmt werden. Die Werte wurden aus den 120 s-Daten berechnet. Sie liegen etwas niedriger als die aus der Reproduzierbarkeit der Hintergrundmessungen erhaltenen Werte auf den jeweiligen Flügen. Das bestätigt, dass die Stabilität der Hintergrundstrukturen ein entscheidendes Kriterium für die Nachweisgrenze und somit die Qualität des Spektrometers ist.

2.7 Modifikationen für das neue Forschungsflugzeug HALO

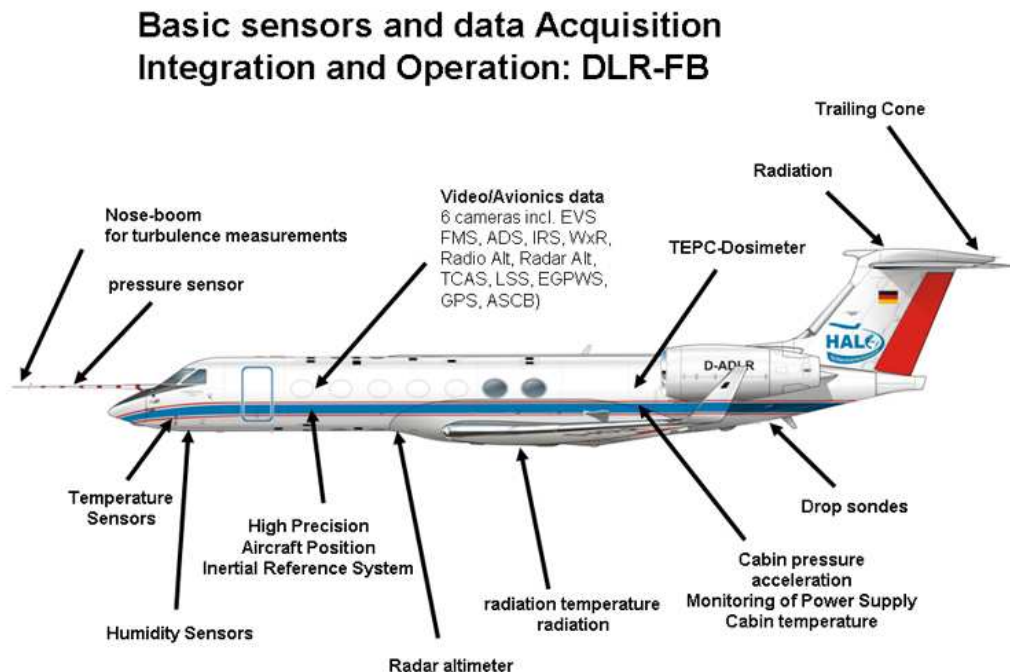


Abbildung 2.16: Forschungsflugzeug HALO mit seiner dauerhaft installierten Grundausrüstung.

Im Sommer 2009 war eine erste Demo-Mission (OMO²³) mit dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO geplant. HALO bietet gegenüber den bisher verfügbaren deutschen Forschungsflugzeugen und luftgetragenen Plattformen den Vorteil einer größeren Reichweite (12 500 km) bei einer höheren maximalen Flughöhe von 15 545 m. Dazu erlaubt die maximal mögliche wissenschaftliche Nutzlast von 2800 kg, dass eine Vielzahl von Instrumenten zugeladen werden kann, um umfassende Messungen in den Regionen der Troposphäre durchzuführen, die mit bisherigen Forschungsflugzeugen nur unzureichend beprobt werden konnten. Aus technischen Gründen und aufgrund von Problemen bei der Zertifizierung des Messflugzeugs sowie Verzögerungen bei der Fertigstellung vieler beteiligter Instrumente musste die erste Demo-Mission OMO jedoch kurz vor dem Start der intensiven Operationsphase verschoben werden. Die im folgenden diskutierten erforderlichen Modifikationen für TRISTAR wurden aber dennoch bis zum geplanten Start der Messungen umgesetzt und im Anschluss das Instrument im Labor getestet.

Während der drei Messkampagnen GABRIEL (2005), HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) wurde TRISTAR aufgeteilt in 2 Racks zusammen mit dem kommerziellen Peroxid-Monitor AL2021CA der Firma *Aero-Laser GmbH* (Garmisch-Partenkirchen, Deutschland) betrieben. Zusammen hatten diese beiden Instrumente ein Gewicht von ca. 139 kg. Für HALO gab es nun die Herausforderung, dass die beiden Instrumente in einem Rack mit ei-

²³ engl.: **Oxidation Mechanisms Observations**

nem Gewichtslimit von 100 kg in das Flugzeug integriert werden müssen. Neben den daraus resultierenden nötigen Platz- und Gewichtseinsparungen für die einzelnen Komponenten der Messgeräte, hatten die Vorteile der längeren Reichweite und größeren Flughöhe weitere wichtige Modifikationen bei den Instrumenten zur Folge, die in diesem Kapitel diskutiert werden. Ein teilweise neues und modifiziertes Zulassungssystem erforderte ebenfalls einen großen zeitlichen Aufwand, der neben den Arbeiten im Labor für eine fristgerechte Fertigstellung von Instrument und Dokumentation berücksichtigt werden musste.

Für TRISTAR galt es zu überprüfen, welche Modifikationen die neuen Anforderungen der längeren und höheren Flüge im Detail nach sich ziehen. Des Weiteren musste ein nahezu automatischer Betrieb des Spektrometers sichergestellt werden, da für Operatoren an Bord des Flugzeuges die Vielzahl der Instrumente eine deutlich reduzierte Aufmerksamkeit und Servicezeit pro Instrument zur Folge hat. Hier wurde der automatische Betrieb schon während der beiden HOOVER Messkampagnen erfolgreich realisiert. Die lange Flugzeit von ca. 8 bis 10 Stunden stellt speziell für die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Laser die Frage, ob die Kapazität des Laserkryostats für diese Zeit ausreicht. Tests im Labor haben gezeigt, dass das Instrument über mehr als 8 Stunden betrieben werden kann, ohne dass flüssiger Stickstoff nachgefüllt werden muss. Die beiden folgenden Abschnitte behandeln die entscheidenden Modifikationen, die für einen erfolgreichen Einsatz der Instrumente auf HALO umgesetzt werden mussten. Zum einen wurde der Bedarf an Platz und Gewicht der einzelnen Komponenten der beiden Instrumente reduziert, damit sie überhaupt zusammen innerhalb des Gewichtslimits von 100 kg in das HALO-Rack integriert werden können. Zum anderen wurde speziell bei TRISTAR die gesamte Einlassmimik modifiziert, so dass Messungen bis zu einem Atmosphärendruck von 100 hPa gewährleistet sind.

2.7.1 Maßnahmen zur Reduzierung von Platz und Gewicht

Die geänderten Anforderungen bei der Zertifizierung des Instruments hatten zur Folge, dass die Isolation der Optik modifiziert werden musste. Die dadurch nötigen Aluminiumplatten für die Optik und weitere Komponenten innerhalb des Racks für den Betrieb des Spektrometers führten zunächst zu einem zusätzlichen Gewicht von ca. 12 kg. Gewicht reduziert wurde schließlich mit 13 kg vor allem bei der Elektronik von TRISTAR, die von zwei 19"-Einschüben auf einen einzigen verkleinert wurde. Durch die Entscheidung, auf Kalibrationen während der Flüge zu verzichten, wurde mit einer zusätzlich neu entwickelten Pumpe noch einmal ca. 30 kg Gewicht und damit auch Platz eingespart. Der Verzicht auf Kalibrationen birgt jedoch auch Risiken, da mögliche Driften des Instruments, die aus Variationen der Ausgangsleistung des Lasers oder Temperatur- und Druckschwankungen entstehen, vor allem für die Spezies CO, CH₄ und N₂O nicht mehr detektiert und korrigiert werden können. Für HCHO wurde schon bei den Flügen für HOOVER auf Kalibrationen verzichtet. Hier dienen im Wesentlichen die Hintergrundmessungen als Verfahren für Driftkorrekturen. Tests im Labor haben gezeigt, dass sich keine einzelnen Parameter identifizieren lassen, um zum Beispiel Veränderungen in der Laserausgangsleistung nachzuweisen. Somit muss es für die Weiterentwicklung des Instruments ein Bestreben sein, durch weitere Gewichts- und Platzeinsparungen die Komponenten für Kalibrationen während des Flugs wieder ins Rack integrieren zu können (siehe Kapitel 2.7.4).

Bei TRISTAR konnten insgesamt 31 kg eingespart werden und durch eine zusätzliche Reduzierung beim Peroxid-Monitor war es möglich die beiden Instrumente mit einem Gesamtgewicht von 99 kg in ein gemeinsames Rack zu integrieren. TRISTAR selbst hatte dabei ein Gewicht von 74 kg bei einer Gesamtleistungsaufnahme von 250 W bei 115 V inklusive der Pumpe. Die neu entwickelte Pumpe ist eine modifizierte kommerziell erhältliche Scrollpumpe des Typs SC5D der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum GmbH* (Deutschland). Die Pumpe ist regelbar, was auch für die Neugestaltung des im folgenden Abschnitt beschriebenen Einlasssystems einen großen Vorteil bringt.

2.7.2 Das neue Einlasssystem

Auf den Messflügen während der HOOVER Kampagne traten ab einer Höhe von ca. 9 km Probleme bei der Druckregelung der Whitezelle auf (siehe Abbildung 2.17).

Aufgrund eines zu großen Druckabfalls im Einlasssystem konnte in dieser Höhe der Fluss in die Whitezelle nicht aufrechterhalten werden, was die Druckregelung für die Messzelle erschwerte. Wie in Abbildung 2.17 zu erkennen ist, treten die Probleme bei den Messungen auf den höchsten Flugleveln zwischen 7:45 Uhr und 8:20 Uhr besonders stark und zwischen 9:05 Uhr und 9:35 Uhr in abgeschwächter Form auf. Das Regelventil öffnet komplett, es kann jedoch nicht genügend Luft in die Whitezelle nachfließen, somit erniedrigt sich der Druck in der Zelle, da die Pumpe mit gleicher Leistung weiterarbeitet und nicht regelbar ist. Das wirkt sich auch auf die Spezies aus, und eine Korrektur der Mischungsverhältnisse zu den jeweiligen Zeitpunkten wird nötig. In Labortests wurden die Parameter für diese Korrektur ermittelt und auf die Spezies angewendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Die Zeitreihe des CO zeigt die Zuverlässigkeit der Routine, da in den Zeitintervallen, in denen es keine Abweichungen des Zellendrucks vom Solldruck gab, die korrigierten Werte mit den unkorrigierten Werten übereinstimmen.

Die Problematik der Druckregelung ab einer Höhe von ca. 9 km stellt für das neue Forschungsflugzeug mit einer maximalen Flughöhe von etwa 15 km eine große Herausforderung dar. Um in diesen Höhen bei Außendruck von etwas mehr als 100 hPa noch messen zu können, bieten sich zwei Möglichkeiten an. Die erste ist das Herabsetzen des Flusses von ca. 3.4 slm auf 1–1.5 slm, was aber die Austauschzeit in der Zelle deutlich erhöhen und damit die Auflösung des Spektrometers verschlechtern würde. Damit wird das eigentliche Problem des zu hohen Druckabfalls in der Einlassleitung aber nur umgangen. Die zweite Möglichkeit ist eine Neugestaltung des gesamten Einlasssystems. Die Umsetzung dieser Variante erforderte eine detaillierte Analyse der Komponenten des alten Gasflusssystems im Hinblick auf den Druckabfall einzelner Komponenten und damit der Identifizierung und Modifikation kritischer Elemente. Dazu wurde im Labor nach dem Schema in Abbildung 2.19 ein Teststand aufgebaut, mit dessen Hilfe der Druckabfall über einzelne Komponenten des Einlasses oder über den gesamten Einlass für verschiedene Flüsse und verschiedene simulierte atmosphärische Absolutdrücke bestimmt werden konnte.

Die Abbildung 2.20 zeigt das Ergebnis dieser Tests. Es wurde zum Vergleich der einzelnen Komponenten eine kritische Kombination von Druck und Fluss definiert. Der festgelegte Druck von 100 hPa liegt etwa 20–50 hPa niedriger als der zu erwartende Atmosphärendruck bei einer maximalen Flughöhe von 15 km, bei der die Druckregelung der Whitezelle

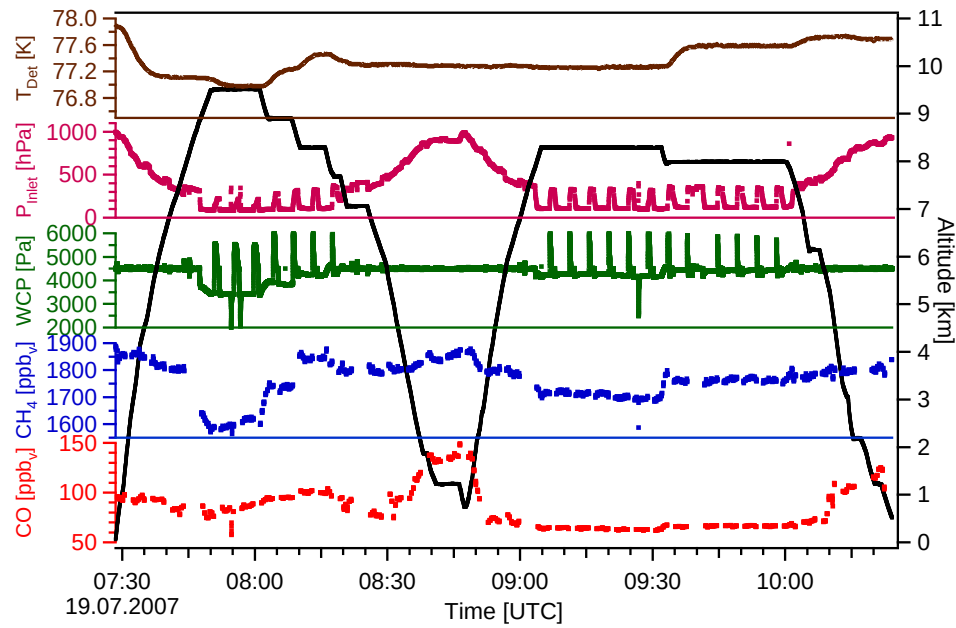


Abbildung 2.17: Unkorrigierte zeitliche Entwicklung der Spezies CO (rot) und CH₄ (blau) sowie der Geräteparameter Whitezellendruck (grün), Einlassdruck (pink) und der Detektortemperatur (braun) auf dem dritten Messflug während der HOOVER II Messkampagne 2007.

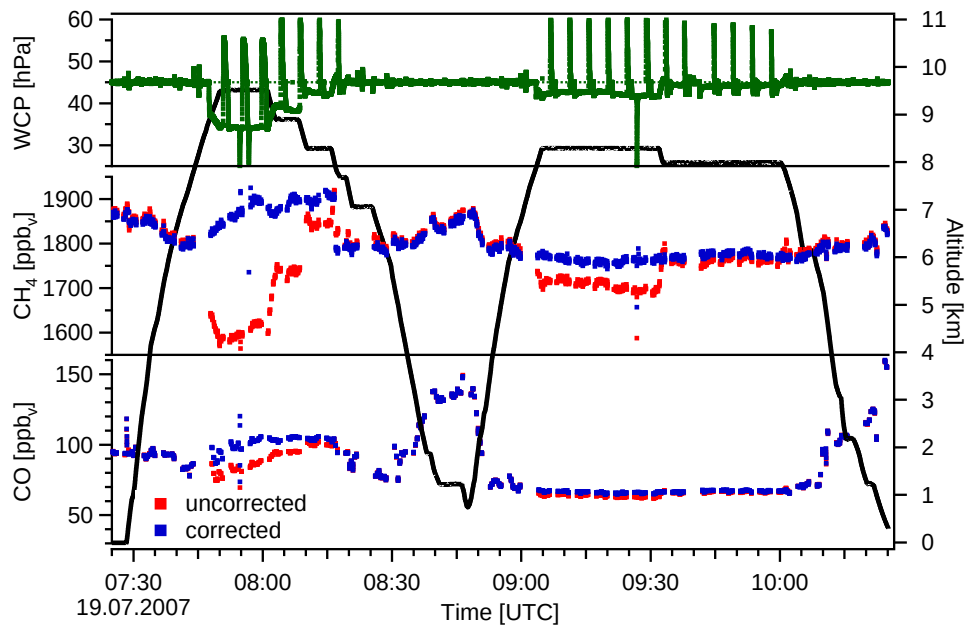


Abbildung 2.18: Zeitreihe für die korrigierten (blau) und unkorrigierten (rot) Datenpunkte für die Spezies CO und CH₄ auf dem dritten Messflug der HOOVER II Kampagne 2007. In den Zeitintervallen, in denen die Druckregelung fehlerfrei funktionierte, sind im Rahmen der Messfehler keine Unterschiede zwischen korrigierten und unkorrigierten Werten zu erkennen.

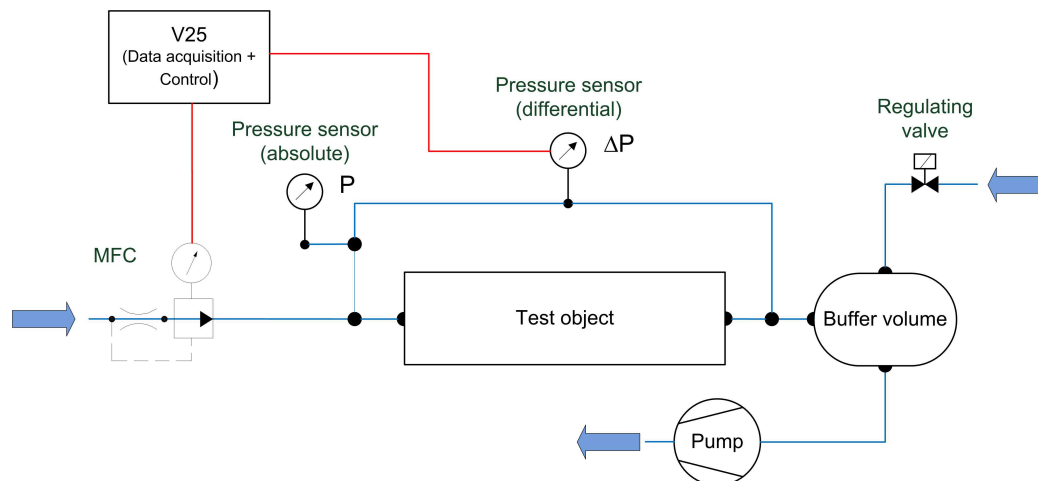


Abbildung 2.19: Schema des Teststandes, so wie er für die Testmessungen zum Druckabfall aufgebaut und betrieben wurde. Die blauen Pfeile beschreiben die Strömungsrichtung der Luft.

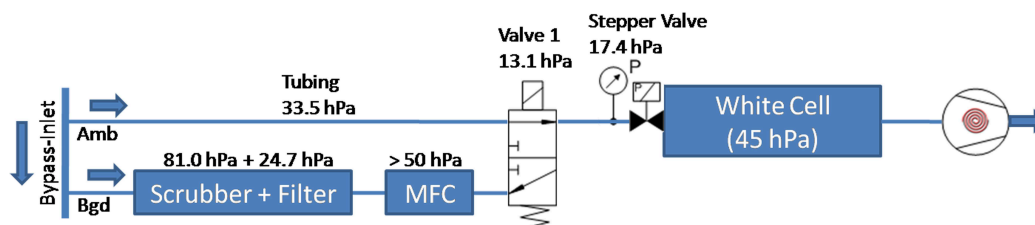


Abbildung 2.20: Ergebnisse der Labortests zum Druckabfall über einzelne Komponenten des Einlasses, der während der GABRIEL und HOOVER Messkampagnen verwendet wurde. Die Luft wird aus dem Bypass-Einlass angesaugt und über eine der beiden Leitungen in die Whitezelle geführt (blaue Pfeile kennzeichnen die Strömungsrichtung der Luft). Die obere der beiden Leitungen beschreibt den Einlass für die Messung der Außenluft (Amb = Ambient), während in der unteren Leitung zur Hintergrundmessung (Bgd = Background) noch der Scrubber zur HCHO-Filterung sowie ein Partikelfilter und ein Massenflussregler zur Flussbestimmung für die Kalibrationen integriert sind. Die angegebenen Werte für den Druckabfall wurden für einen Fluss von 3.4 slm und einem simulierten Absolutdruck von 100 hPa bestimmt.

noch problemlos funktionieren muss. Der Fluss wurde auf 3.4 slm gesetzt. Dieser Fluss, der für das Spektrometer erreicht werden soll, stellt einen Kompromiss zwischen einer minimal möglichen Austauschzeit in der Whitezelle (je höher der Fluss, desto geringer die Austauschzeit) und dem maximal möglichen Fluss mit der neu entwickelten Scrollpumpe dar. Für einen noch höheren Fluss und damit eine geringere Austauschzeit reicht die Kapazität des verwendeten Pumpenmodells nicht mehr aus und die nächst größere Version, mit deutlich erhöhtem Platz- und Gewichtsbedarf, hätte eingebaut werden müssen.

Während der Druckabfall über die gesamte Einlassleitung zur Außenluftmessung ca. 64 hPa betrug, zeigte alleine der Scrubber zur Filterung des Formaldehyds während der Hintergrundmessungen schon einen Druckabfall von 81 hPa. Zusammen mit dem Partikelfilter (25 hPa), dem Massenflussregler (>100 hPa, Wert bei diesem geringen Absolutdruck nicht ermittelbar) und den beiden Ventilen ergibt sich eine Summe von über 236 hPa. Der Druck

in der Messzelle beträgt 45 hPa und es ist eine gewisse Druckdifferenz zwischen Zelle und Atmosphäre nötig, damit Luft durch den Einlass in die Zelle strömen kann. Mit einem Druckverlust von 236 hPa über das Einlasssystem muss der Atmosphärendruck über 300 hPa liegen, um diese Bedingungen sicher zu gewährleisten. Das entspricht einer Höhe von ca. 9 km, was deutlich unterhalb der maximalen Flughöhe von HALO ist. Das Ziel war nun, den Druckabfall in den beiden Leitungen so gering wie möglich zu halten. Dazu wurde in beiden Leitungen der Querschnitt auf mindestens 3/8" erhöht und, wo möglich, wurde sogar ein Durchmesser von 1/2" realisiert. Das Schrittmotorventil und das Ventil zum Umschalten zwischen Außenluft- und Hintergrundmessung wurden entsprechend modifiziert bzw. durch ein Ventil mit einem größeren Innendurchmesser für den Durchfluss ersetzt. Der Massenflussregler wurde aufgrund des Verzichtes auf Kalibrationen während der Flüge entfernt und das Scrubber/Filter-Element einer Neugestaltung unterzogen. Abbildung 2.21 zeigt die Ergebnisse der Druckabfalltests für das neue verwendete Scrubbermodell. Der neu gestaltete Scrubber mit dem integrierten Partikelfilter hat einen Druckabfall von nur noch 24.6 hPa. Damit wurde beim entscheidenden Element zur Messung der Hintergrundluft der Widerstand der Leitung soweit minimiert, dass die gesamte Leitung einen Druckabfall von weniger als 50 hPa aufweist. Die Abbildung 2.22 zeigt die Ergebnisse für die Drucktests, bei denen der gesamte neu gestaltete Einlass für die Leitung zur Außenluftmessung simuliert und getestet wurde. Diese Resultate aus den Tests im Labor lassen darauf schließen, dass auch beim Einsatz im Flugzeug bei der maximalen Flughöhe und den in dieser Höhe zu erwartenden Atmosphärendrücken die Druckregelung der Whitezelle noch problemlos funktionieren sollte, ohne dass der Fluss oder der Arbeitsdruck in der Zelle herabgesetzt werden müssen. Der gesamte neu gestaltete Gasfluss im Spektrometer ist in Abbildung 2.23 zusammengefasst.

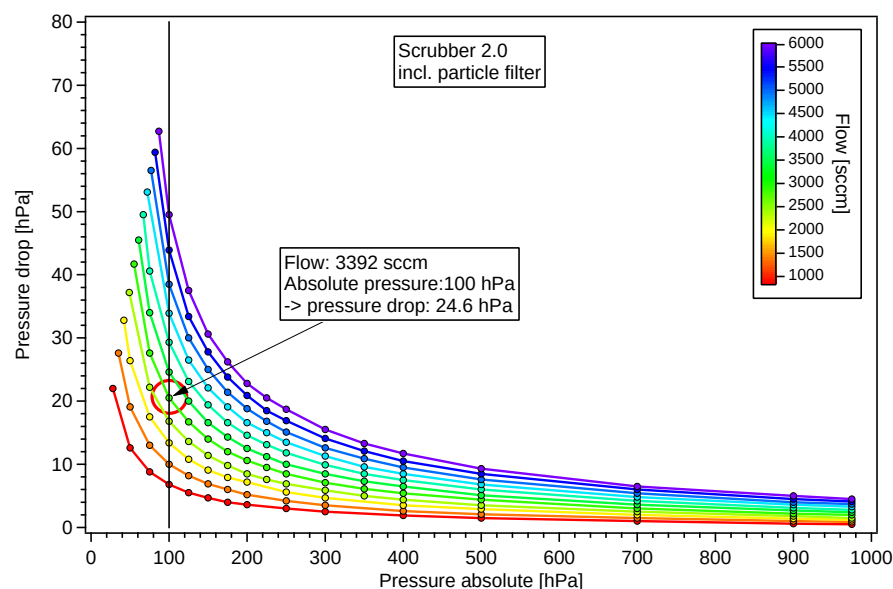


Abbildung 2.21: Ergebnisse für die Tests zum Druckabfall für den neu gestalteten Scrubber inklusive des Partikelfilters. Es ist der Druckabfall gegen den simulierten Absolutdruck aufgetragen. Die Farbkodierung der einzelnen Kurven beschreibt die verschiedenen getesteten Flüsse.

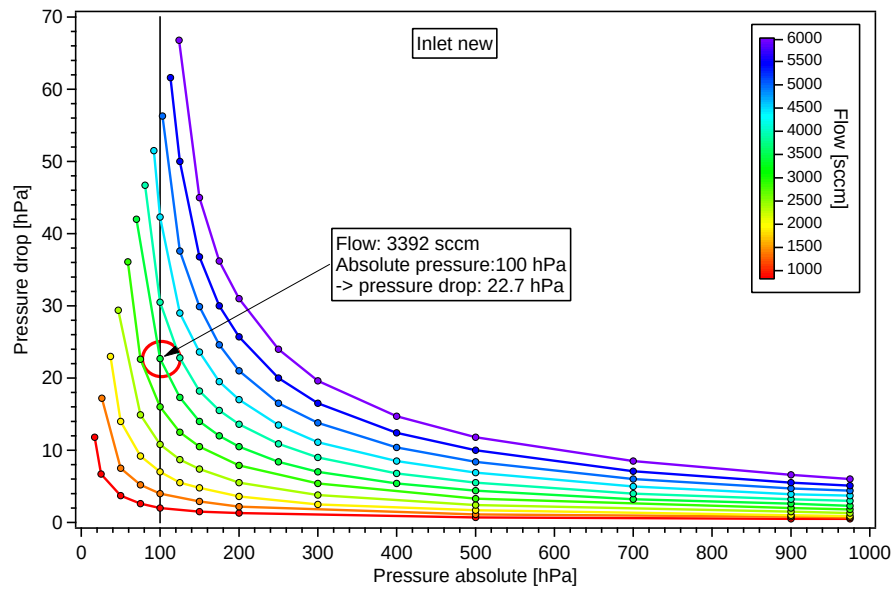


Abbildung 2.22: Ergebnisse für die Tests zum Druckabfall für die neu gestaltete Einlassleitung für die Außenluftmessungen. Es ist der Druckabfall gegen den simulierten Absolutdruck aufgetragen. Die Farbkodierung der einzelnen Kurven beschreibt die verschiedenen getesteten Flüsse.

TRISTAR

Gasflow

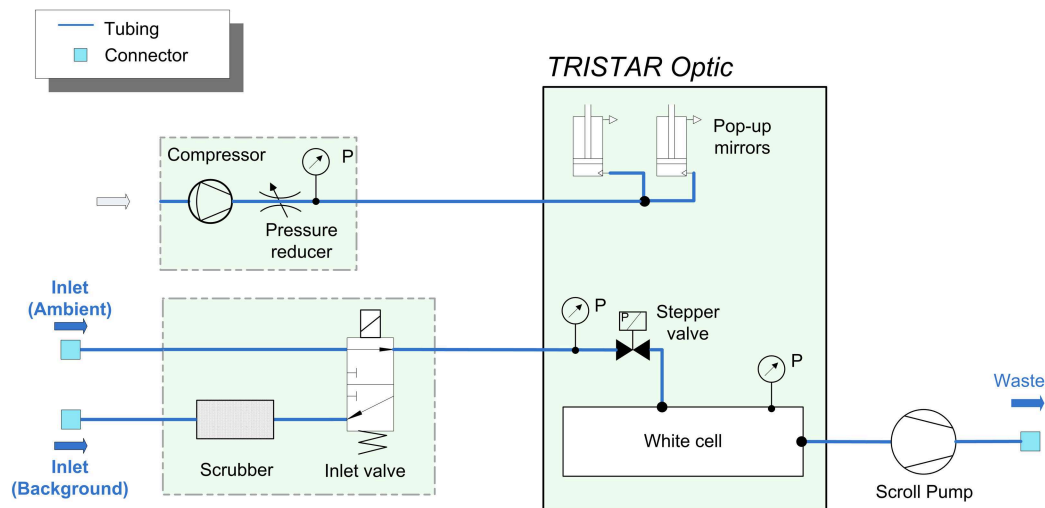


Abbildung 2.23: Schema des für HALO neu gestalteten Gasflusses im Spektrometer TRISTAR.

2.7.3 Qualität der Messungen mit TRISTAR nach den Modifikationen

Nachdem TRISTAR für den Umbau auf ein neues Rack und für die gesamten Modifikationen nahezu komplett zerlegt und wieder zusammengesetzt wurde, sollten erste Testmessungen im Labor die Qualität des Instruments nach den Umbaumaßnahmen zeigen. Die Tabelle 2.6 fasst die Ergebnisse dieser Messungen zusammen.

Spezies	Performance während HOOVER (Labor)	Performance nach Modifikationen (Labor)
CO	0.28 % @ 0.66 s (1 σ Präzision)	0.14 % @ 0.66 s (1 σ Präzision)
CH ₄	0.31 % @ 0.66 s (1 σ Präzision)	0.18 % @ 0.66 s (1 σ Präzision)
HCHO	560 ppt _v @ 1.98 s Daten (DL) 32 ppt _v @ 120 s Daten (DL)	439 ppt _v @ 1.98 s Daten (DL) 24 ppt _v @ 120 s Daten (DL)

Tabelle 2.6: Vergleich der Qualität der Messungen von TRISTAR vor den Modifikationen und danach. Es wird für CO und CH₄ die Präzision und für HCHO die Nachweisgrenze (DL = Detection Limit) für die hochaufgelöste Messung von 1.98 s und die über 120 s integrierten Daten angegeben.

Es zeigt sich, dass sich die Qualität der Messung im Vergleich zu den HOOVER Feldmessungen und auch im Vergleich zu den Ergebnissen von Labormessungen im Vorfeld von HOOVER und GABRIEL verbessert hat. Die Erfahrung aus der Arbeit mit dem Spektrometer lässt darauf schließen, dass die Performance während der Messungen im Flugzeug nicht deutlich schlechter als im Labor ist. Dies stellt eine gute Voraussetzung für die nächsten flugzeuggetragenen Messungen dar.

Um die Stabilität des neu gestalteten Instruments gegenüber Temperaturdriften zu überprüfen, wurden im Labor Temperaturtests durchgeführt. Dazu wurde das Instrument in einer Art Klimakammer betrieben, in der die Temperatur variiert und somit Temperaturschwankungen in der Kabine simuliert werden können. In Abbildung 2.24 (a) ist die zeitliche Entwicklung verschiedener Temperaturen der Optik des Spektrometers und der Umgebungstemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Variation der Umgebungstemperatur auch eine Variation verschiedener Temperaturen innerhalb der Optik zur Folge hatte. Mit diesen Schwankungen sind Driften in den einzelnen Spezies verbunden, die in der Abbildung 2.24 (b) gezeigt sind. Vor allem beim HCHO wirken sich die Temperaturvariationen auf die Strukturen des HCHO-Absorptionssignal aus, was in Abbildung 2.25 dargestellt ist. Diese Driften könnten durch regelmäßige Kalibrationen des Spektrometers aufgelöst und korrigiert werden. Da aber für die Flugzeugmessungen auf Kalibrationen während der Messflüge verzichtet werden muss, steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung. Es wurde daher nach verschiedenen Geräteparametern gesucht, die exklusiv auf diese Schwankungen der Betriebsbedingungen reagieren, um so Änderungen der Sensitivität des Spektrometers korrigieren zu können. Es konnten aber bisher keine Parameter identifiziert werden, die diese Eigenschaft zeigen. Das Nutzen einer Kombination von Parametern zur Driftkorrektur ist nahezu unmöglich, da auch hier die Reaktion der einzelnen Parameter auf Temperaturänderungen erst verstanden werden muss. Speziell für die HCHO-Messungen bedeuten diese Driften einen großen Nachteil, da sie die Subtraktion des Hintergrundes deutlich erschweren. Der Temperatureffekt führt sowohl bei den Spezies CO und CH₄ als auch bei HCHO zu einem signifikanten Qualitätsverlust bei der Messung. Diese Ergebnisse haben

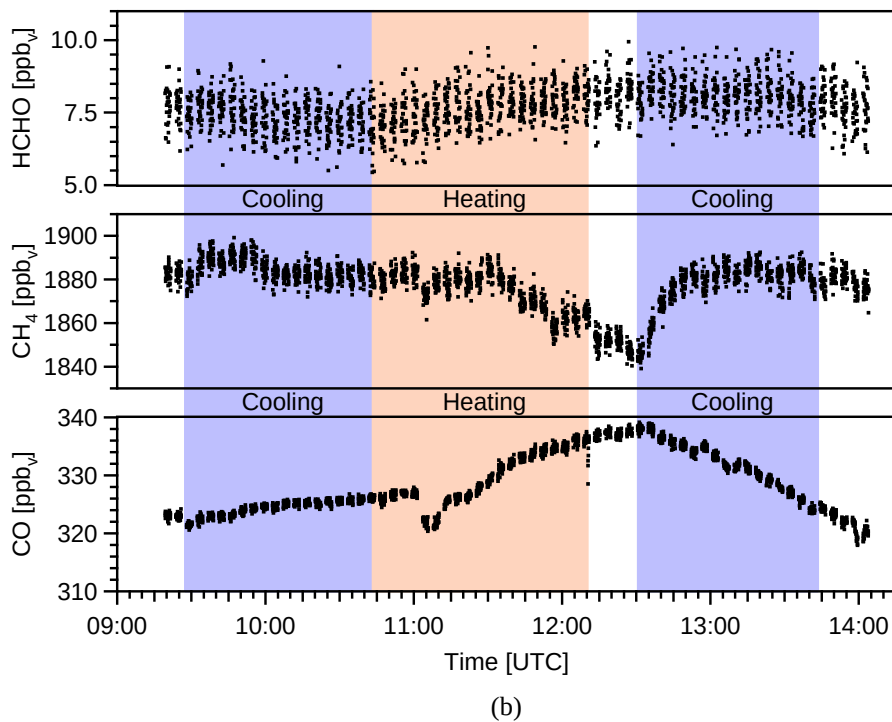
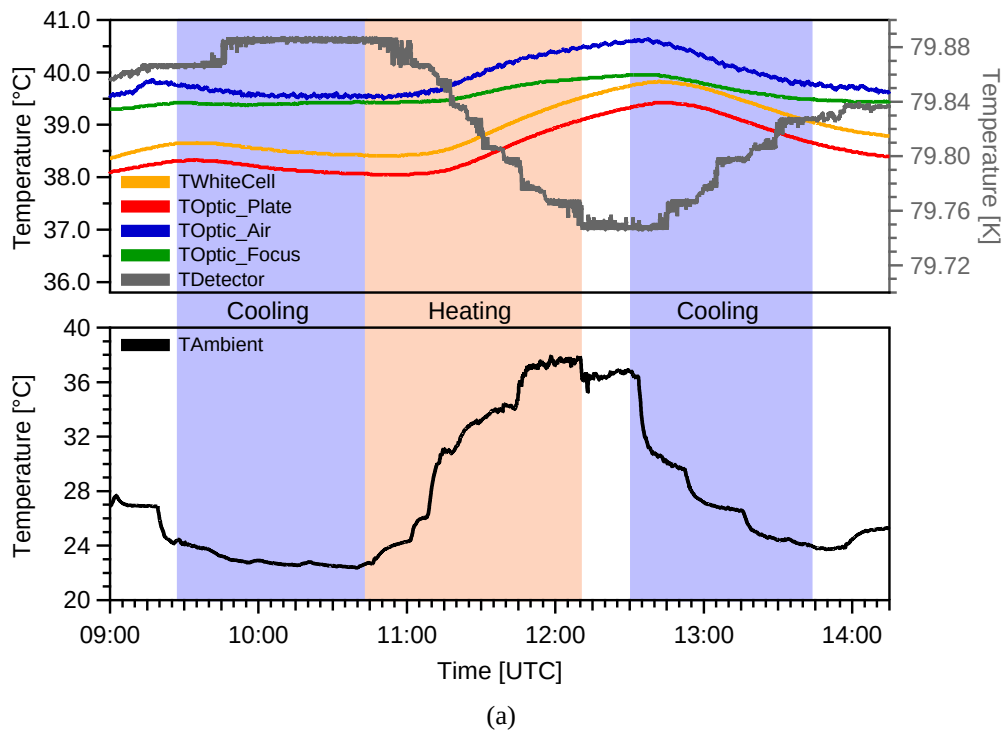


Abbildung 2.24: (a): Zeitreihe verschiedener Temperaturen innerhalb der Optik sowie der Umgebungstemperatur innerhalb der „Klimakammer“. Die Grafik zeigt die Reaktion der Optik auf die Schwankungen der Umgebungstemperatur. Blau eingefärbt sind die beiden Zeitintervalle, in denen das gesamte Instrument gekühlt wurde. In dem rot markierten Zeitintervall dazwischen wurde das Spektrometer innerhalb der Kammer geheizt. (b): Driften der drei Spezies CO, CH₄ und HCHO als Reaktion auf die Variationen der Temperatur innerhalb der Optik. Es ist die zeitliche Entwicklung des Mischungsverhältnisses während des Tests dargestellt.

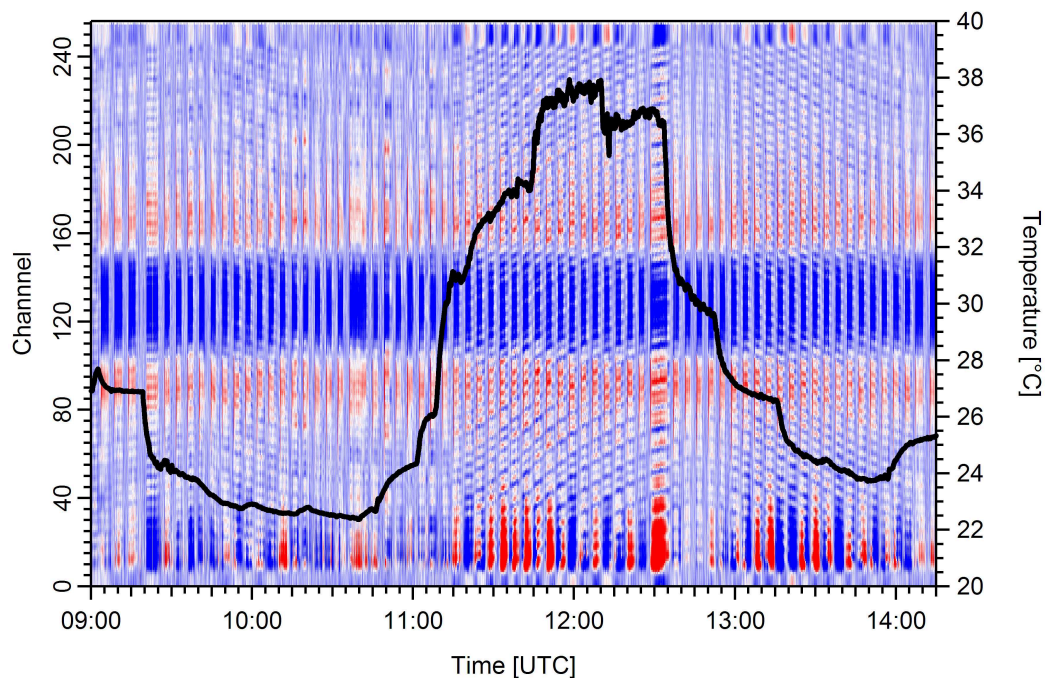


Abbildung 2.25: Variationen des HCHO-Absorptionssignals als Reaktion auf die Temperaturdriften. Auf der y-Achse sind die 256 Kanäle für die Detektion des Signals aufgetragen. Die Farbkodierung ist ein Maß für die Amplitude des Signals. Positive Werte sind in blau und negative Werte in rot dargestellt.

gezeigt, dass durch die Modifikationen des Instruments für das Forschungsflugzeug HALO an Stabilität gegenüber Temperaturschwankungen eingebüßt wurde.

Der folgende kurze Ausblick beschreibt Maßnahmen und Möglichkeiten, um diese Stabilität wieder zu erhöhen. Darüber hinaus werden Alternativen aufgezeigt, um weiter Gewicht und Platz zu sparen, so dass die Komponenten für Kalibrationen während der Flüge wieder ins Rack integriert werden können. Zudem werden weitere mögliche technische Neuerungen kurz vorgestellt.

2.7.4 Ausblick

Um die Stabilität des Spektrometers weiter zu erhöhen, gilt es zu überprüfen, wo genau die Probleme der aktiven Temperaturregelung der Optik liegen, bzw. warum es innerhalb der Optik eine Reaktion auf Variationen der Umgebungstemperatur gab. Es sind entweder Probleme mit der Isolation selbst oder mit der Regelung der Temperatur innerhalb der Optik möglich, da beide modifiziert wurden. In Bezug auf die Isolation wurde während der Tests im Labor festgestellt, dass das Spektrometer sehr sensitiv auf mechanische Verformungen der Optikisolation reagiert. Durch die Schwankungen der Temperatur kann es zu mechanischen Verformungen der Optikplatte kommen, die sich vor allem negativ auf die Hintergrundmessung für HCHO auswirken. Diese mechanischen Spannungen sind auch auf den Messflügen bei abrupten Lageänderungen des Flugzeugs zu erwarten, so dass eine

Optimierung der Isolation nötig ist. Für eine weitere Erhöhung der Stabilität und im Besonderen eine höhere Robustheit gegenüber Druckschwankungen in der Kabine, die sich auf die Verdampfungstemperatur des flüssigen Stickstoffs und somit auf den Arbeitspunkt des Lasers auswirken, ist eine Druckregelung des Laserkryostats eine Möglichkeit. Dies bedeutet aber zusätzliche Komponenten, die erst dann integriert werden können, wenn an anderer Stelle weiter Gewicht und Platz eingespart wird.

Neben der Stabilität gegenüber Schwankungen des Kabinendrucks ist vor allem auch die Konstanz des Drucks in der Whitezelle ein kritischer Punkt. Bei der Bestimmung der Präzision ist ein signifikanter Anteil des Rauschens auf die Druckmessung und -regelung in der Whitezelle zurückzuführen. Durch eine weitere Optimierung der Regelungsparameter und Modifikationen am Whitezellenventil kann auch hier noch entscheidend zu einer Verbesserung der Qualität der Messung beigetragen werden.

Großes Einsparpotential in Sachen Platz und Gewicht gibt es vor allem bei der Elektronik des Spektrometers. Ein neues Modulbussystem zur Regelung und Kontrolle der Messabläufe kann den bisher eingesetzten V25-Mikrocontroller ersetzen und ermöglicht deutliche Gewichts- und Platzreduzierungen (siehe Abbildung 2.26). Das Ersetzen der analogen Lock-In-Verstärker mit digitalen Äquivalenten bietet nicht nur weiteres Einsparpotential, sondern kann auch zur Optimierung des Spektrometers beitragen. Mehr Möglichkeiten in der Prozesssteuerung sowie eine schnellere Rampe durch geringere Zeitkonstanten der digitalen Lock-In-Verstärker können die Frequenz der Messung erhöhen. Eine daraus entstehende mögliche höhere Frequenz der HCHO-Hintergrundmessungen ohne einen Verlust an Messzeit für die Außenluftmessungen kann die Sensitivität des Spektrometers weiter erhöhen, was speziell für die HCHO-Messung wichtig ist. Darüber hinaus stehen seit einiger Zeit Quantenkaskadenlaser zur Verfügung, die nicht mehr bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff betrieben werden müssen, wodurch der Laserkryostat ersetzt werden kann und weiter Platz und Gewicht eingespart werden. Erste Tests dieser Laser im Labor waren sehr vielversprechend, so dass sie möglicherweise bald in das Spektrometer integriert werden können.

Eine weitere Erhöhung der Präzision der Messungen von CO und CH₄ sowie eine Verbesserung der Nachweisgrenze von TRISTAR wird durch Kalibrationen während der Messflüge erreicht. Durch die gerade diskutierten technischen Verbesserungen kann ausreichend Platz und Gewicht eingespart werden, um die für die Kalibrationen notwendigen Komponenten wieder ins Rack integrieren zu können. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass eine Robustheit des Spektrometers gegenüber Schwankungen der Umgebungsbedingungen wie Druck und Temperatur entscheidend für die Qualität der Messungen ist.

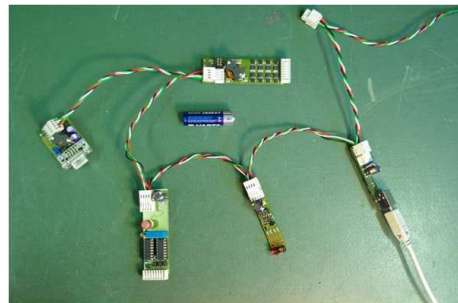


Abbildung 2.26: Neues Mini-Modulbus-System, das zur Regelung verschiedener Parameter des Spektrometers, wie Optiktemperatur, Whitezellendruck und Flußsteuerung eingesetzt werden kann. Es zeigt großes Einsparpotential bei Gewicht und Platz.

Kapitel 3

Die Projekte GABRIEL und HOOVER

3.1 GABRIEL 2005

GABRIEL war eine Messkampagne des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz in Kooperation mit den folgenden Institutionen und Firmen:

- *enviscope GmbH*, Frankfurt, Deutschland
- Meteorologischer Dienst Suriname (MDS)
- Anton de Kom Universität Suriname (ADEK)
- Königliches Meteorologisches Institut der Niederlande (KNMI)
- Stiftung für Naturschutz Suriname (STINASU)

GABRIEL war als ein Nachfolgeprojekt von LBA-CLAIRE²⁴ geplant. LBA-CLAIRE war eine flugzeugbasierte Messkampagne in Suriname in Südamerika, die im Zusammenhang mit dem internationalen Forschungsprojekt LBA²⁵ stattfand. Der Schwerpunkt dieses Projekts lag auf dem Verständnis des Ökosystems „Tropischer Regenwald“ in Bezug auf klimatologische, ökologische, biochemische und hydrologische Prozesse. LBA-CLAIRE sollte sich dabei speziell auf den Spurengas-Austausch zwischen Biosphäre und Atmosphäre im Amazonastiefland konzentrieren.

Mit einer erweiterten Ausrüstung im Vergleich zu 1998 und weiter entwickelten Geräten sollte während GABRIEL 2005 die OH- und HO₂-Produktion und -Zerstörung über dem tropischen Regenwald als Funktion des Atmosphären-Biosphärenaustauschs beobachtet und quantifiziert werden. Neben dem Fokus auf der Radikalchemie, war die Rolle des konvektiven Transports bei der vertikalen Verteilung primärer und sekundärer gasförmiger Spezies in Bezug auf die Troposphärenchemie und auf Spurengasbudgets von Interesse. Zum ersten Mal waren während GABRIEL in-situ Messungen der OH- und HO₂-Radikale möglich.

Des Weiteren sollte eine Bodenstation in Brownsberg in Suriname Langzeitklimatologien bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Luftmassen über dem Regenwald zu

²⁴ engl.: Cooperative LBA Airborne Regional Experiment 1998

²⁵ engl.: Large Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia

Hintergrundbedingungen liefern, um die flugzeuggetragenen Messungen im September und Oktober 2005 zu unterstützen.

Suriname (2 – 6° Nord, 54 – 57° West) liegt an der Nordostküste von Südamerika im Bereich der Tropen. Das Land hat eine Fläche von 163820 km², die zu 95 % mit tropischem Regenwald bedeckt ist. Die Einwohnerzahl des Landes beträgt ca. 500000. Der Großteil der Bevölkerung konzentriert sich an der Küste und in der Hauptstadt Paramaribo. Das reduziert den anthropogenen Einfluss bei den Messungen auf ein begrenztes Gebiet. Suriname bietet mit seiner geographischen Lage und den örtlichen Gegebenheiten nahezu ideale Voraussetzungen, um die oben genannten wissenschaftlichen Fragestellungen zu bearbeiten.

Der Nordost- bzw. Südostpassat in der kurzen und langen Trockenzeit führt maritim geprägte Luftmassen vom Atlantik über den Regenwald, die dann in der innertropischen Konvergenzzone ITCZ²⁶ aufsteigen und in der oberen Troposphäre wieder abfließen. Das schafft optimale Möglichkeiten, den Einfluss von Emissionen aus dem Regenwald auf die Atmosphäre zu untersuchen. Dieser Atmosphären-Biosphärenaustausch lässt sich zudem differenziert über Regenwaldregionen und über Küsten- bzw. Ozeanregionen betrachten. Da GABRIEL als ein Folgeprojekt geplant war, wurde aus diesem Grund versucht, möglichst die gleiche Region für die Messungen zu wählen. Bereits für LBA-CLAIRE diente Suriname als Standort für die Messplattform.

Die intensive Operationsphase von GABRIEL fand im September und Oktober 2005 statt. In dieser Zeit befindet sich die ITCZ, die für die Region wetterbestimmend ist, nördlich von Suriname über dem Atlantik. Klimatisch gesehen liegt dieser Zeitraum in der langen Trockenperiode des Landes, die etwa von August bis November dauert. Diese ist charakterisiert durch sehr geringe Niederschläge, geringe Luftfeuchte und hohe Temperaturen. Die vorherrschende Windrichtung in den untersten 3–4 km ist Südost, bedingt durch die Passatwinde. Darüber setzen sich dann immer mehr östliche und nordöstliche Winde durch. Diese für die lange Trockenzeit typischen Windbedingungen wurden auch während der GABRIEL Messkampagne vorgefunden. So gab es bis zum Nachmittag in den untersten 4 km schwache Winde aus Südost. Der Regenwald ist bekannt für die Emission großer Mengen flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs). Das führt zu einem Anstieg dieser Verbindungen und ihrer Oxidationsprodukte in der Grenzschicht, wenn sie mit den Passatwinden transportiert werden. In der oberen Troposphäre waren schwache Winde aus Nordost zu beobachten, verursacht durch zurückfließende Luftmassen aus der innertropischen Konvergenzzone.

Gegen Nachmittag änderte sich dann die vorherrschende Windrichtung in der unteren Troposphäre und es bildete sich eine Land-See-Wind-Zirkulation aus, von der die zu dieser Zeit schwachen Passatwinde überlagert wurden. Die Windrichtungsänderung von Südost auf Nordost hatte zur Folge, dass Luftmassen vom Nordatlantik nach Suriname transportiert wurden. Diese waren lediglich angereichert durch Emissionen aus dem Ozean und man konnte sie weitgehend als Hintergrund-Luftmassen charakterisieren.

²⁶ engl.: Inter-Tropical Convergence Zone

3.1.1 Messstrategie

Für das Projekt GABRIEL wurde im September und Oktober 2005 in Suriname eine Flugzeugmesskampagne durchgeführt. Es fanden für das Projekt 10 Messflüge mit einer Flugdauer zwischen 3 und 3.5 Stunden statt. Um die wissenschaftlichen Fragestellungen beantworten zu können, musste in der gesamten Region ein möglichst umfangreicher Datensatz gesammelt werden. Dies erlaubt Rückschlüsse von den Messungen in Suriname auf die tropischen Regionen im Allgemeinen sowie auf Küstenregionen und den Ozean.

Die Messungen wurden in einem Bereich zwischen 3.5 und 6° Nord und zwischen 59 und 51° West durchgeführt (siehe Abbildung 3.1). Die Darstellung der Flugrouten zeigt, dass die drei beschriebenen interessanten Regionen relativ flächendeckend vermessen wurden. Es wurden dabei nicht nur Messflüge über Suriname selbst durchgeführt, sondern das Operationsgebiet wurde auch auf Guyana im Westen, Französisch Guyana im Osten und auf den Ozean in Richtung Nordosten ausgedehnt. Guyana und Französisch Guyana sind ebenfalls zum größten Teil mit tropischem Regenwald bedeckt. Das Messflugzeug war auf dem Johann A. Pengel International Airport in Zanderij (5° Nord, 55° West) stationiert, von dem alle Aktivitäten im Rahmen von GABRIEL ausgingen. Im Einzelnen gab es drei Muster an Flugrouten, verbunden mit einem für alle Messflüge nahezu einheitlichen Flugprofil (siehe Abbildung 3.2 (a-d)).

Das erste Flugmuster (Abbildung 3.2 (a)) führte vom Start- und Zielflughafen in Zanderij nach Osten auf den Nordatlantik, um dort Messungen in der freien Troposphäre unter Hintergrundbedingungen in Bezug auf die Spurengaskonzentrationen durchführen zu können.

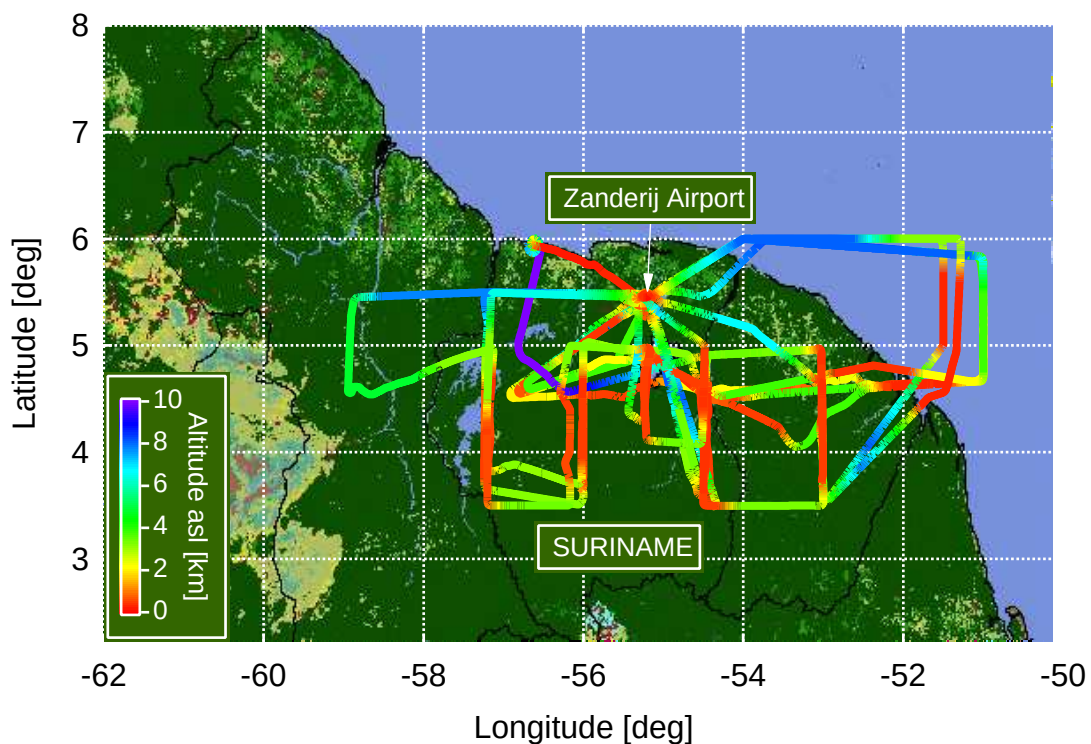


Abbildung 3.1: Flugrouten aller Flüge während GABRIEL 2005.

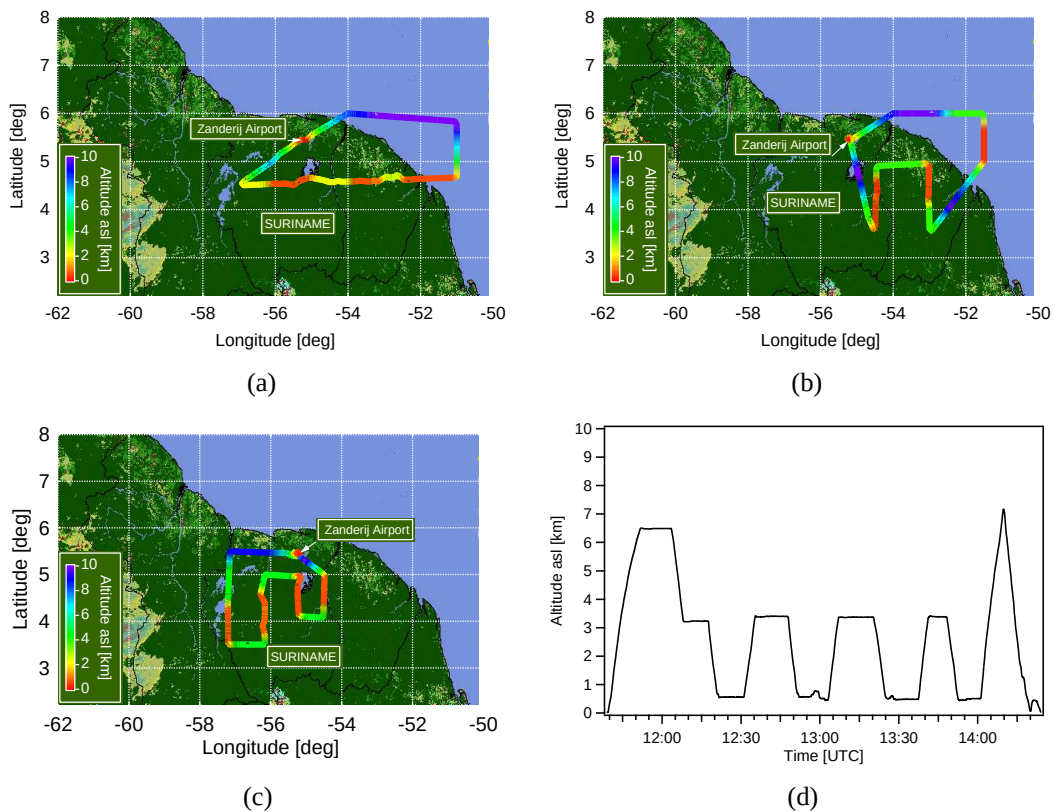


Abbildung 3.2: Geplante Flugmuster und typisches Flugprofil mit bestimmten Zielsetzungen während GABRIEL. (a): Route für Messungen hauptsächlich über dem Ozean und in Küstenregionen mit dem Fokus auf zonale Gradienten. Mit dem zweiten geplanten Flugmuster (b) wurde ein weiterer Fokus auf meridionale Gradienten gelegt. (c): Drittes geplantes Flugmuster während GABRIEL, um zonale und meridionale Gradienten über dem Regenwald zu identifizieren. (d): Typisches Flugprofil für die einzelnen Messflüge.

Ebenfalls von Interesse bei den Flügen über dem Atlantik war die Zusammensetzung der marinen Grenzschicht, um diese mit der Grenzschicht über Regenwaldregionen vergleichen zu können. Nach dem Teilstück über der Küstenregion von Französisch Guyana ging es dann über dem tropischen Regenwald zurück zum Flughafen. Mit der zweiten Hälfte des Flugmusters sollte die Möglichkeit geschaffen werden, aus den Messdaten Informationen über mögliche Gradienten in den verschiedenen Spurengasen gewinnen zu können. Das Hauptaugenmerk bei diesem Muster lag auf den zonalen Gradienten und dem Vergleich zwischen Land, Küste und Ozean.

Das zweite Flugmuster (Abbildung 3.2 (b)), das vom Start- und Zielflughafen aus gesehen ebenfalls nach Osten ausgerichtet war, hatte ähnlich wie das Muster 1 die vertikale Verteilung verschiedener Spurengase als Missionsziel. Neben den zonalen Gradienten wurden mit dem zweiten Flugmuster auch die meridionalen Gradienten berücksichtigt.

Das dritte Flugmuster (Abbildung 3.2 (c)), das vom Flughafen in Zanderij nach Westen führte, beinhaltete vor allem Gebiete im Landesinneren, d.h. die Regionen, die von den Emissionen des tropischen Regenwaldes in die Grenzschicht und in die freie Troposphäre

geprägt sein sollten. Die Flugroute war so angelegt, dass neben der vertikalen Zusammensetzung wieder meridionale und zonale Gradienten untersucht werden konnten. Zur Identifikation möglicher Tagesgänge wurden diese drei Flugmuster jeweils zu verschiedenen Tageszeiten (morgens, mittags, nachmittags bzw. abends) durchgeführt.

Das Profil für die einzelnen Flugmuster (Abbildung 3.2 (c)) war bei allen 10 Messflügen nahezu identisch aufgebaut und war nur geringen Modifikationen, bedingt durch die Durchführbarkeit des Flugplans, unterlegen. Wissenschaftlich interessante Wetterlagen konnten ebenfalls zu kleinen Änderungen führen. Zu Beginn des Flugs war ein Aufstieg bis zu einer, je nach meteorologischer Situation, definierten Höhe vorgesehen. In dem mittleren Drittel des Flugs war eine Art Rechteck-Profil geplant, bestehend aus Flughöhen in der freien Troposphäre und der Grenzschicht, um so Gradienten in diesen beiden Regionen zu untersuchen. Im letzten Drittel des Flugs war ein weiteres Profil mit einem Aufstieg bis zu der maximal mit dem Learjet erreichbaren Höhe (12 km) und anschließendem Absinken und Landeanflug vorgesehen. Insgesamt konnten sowohl die Flugmuster als auch die Profile mit geringen Abweichungen zu den 3 verschiedenen Tageszeiten durchgeführt werden. Mit wenigen Ausnahmen konnte so ein umfangreicher Datensatz gewonnen werden, der das Potential hat, die wissenschaftlichen Fragestellungen dieser Messkampagne zu beantworten.

3.2 HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007)

HOOVER war ein in Zusammenarbeit mit der Firma *enviscope GmbH* geplantes Projekt, dass aus vier Feldmesskampagnen zwischen 2006 und 2008 bestehen sollte. Der Schwerpunkt dieses Projektes lag auf der Untersuchung der saisonalen und meridionalen Variationen der OH und HO₂-Radikale und ihrer Vorläufergase in der oberen Troposphäre über Europa. Neben dem für die unbelastete Atmosphäre charakteristischen HO_x-Budget spielte auch der Transport von Luftmassen eine Rolle. In Bezug auf die globale Skala sollte der Ferntransport nach Europa im Hinblick auf die Quellregion der Luftmassen charakterisiert werden. Auf der lokalen Skala war der Einfluss von hochreichender Konvektion auf die Chemie und die Zusammensetzung der mittleren und oberen Troposphäre eine wichtige wissenschaftliche Fragestellung für dieses Projekt. Meridionale Gradienten verschiedener Spurengase sowie mögliche saisonale Variationen sollten ebenfalls untersucht werden.

Von den vier geplanten Messkampagnen konnten mit HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) jedoch nur zwei durchgeführt werden. HOOVER I fand im Oktober statt, HOOVER II im Juli in Kooperation mit dem Projekt COPS²⁷, das die Auslösemechanismen von hochreichenden konvektiven Systemen in Mitteleuropa untersuchen sollte [Wulfmeyer et al., 2008].

Im Gegensatz zu GABRIEL fanden die beiden Messkampagnen im Rahmen des HOOVER Projektes in den mittleren Breiten statt, die sich in vielerlei Hinsicht von den Tropen unterscheiden. Vor allem was das Klima und die Vegetation betrifft, sind in den mittleren Breiten deutlich andere Verhältnisse zu finden. Die Messregion in Europa liegt in der so genannten Westwinddrift, die die für Europa typischen Wettererscheinungen mit sich bringt. So wird

²⁷ engl.: Convective and Orographic Precipitation Study

das Wetter in Europa bestimmt durch Luftmassen unterschiedlicher Herkunft, die entlang der Polarfront in Tiefdruckgebieten verwirbelt werden. An den Fronten dieser Tiefdruckgebiete kann es dann zu Wolkenbildung und Niederschlagsereignissen kommen. Treffen warme feuchte Luftmassen aus dem Süden auf kalte Luftmassen aus dem Norden, so ist vor allem im Sommer das Ausbilden sehr intensiver Gewitter möglich. Eine Besonderheit für Europa stellt der Golfstrom dar, eine warme Meeresströmung, die speziell für Nordeuropa eine wichtige Wärmequelle bildet. Diese sorgt dafür, dass die Temperaturen um bis zu 15 °C über denen von Regionen in Nordamerika auf dem gleichen Breitenkreis liegen können. Während der beiden HOOVER Messkampagnen im Oktober 2006 und Juli 2007 gab es keine nennenswerten Ereignisse in Bezug auf das Wetter, die eine Charakterisierung der unbelasteten Troposphäre signifikant beeinflusst haben. Lediglich zu Beginn der Feldmessungen im Juli 2007 war über Mitteleuropa eine entscheidende Beeinflussung der Troposphäre durch den Durchzug eines intensiven mesoskaligen konvektiven Systems zu beobachten. Die übrige Messperiode war unauffällig und somit wettertechnisch als typisch für Europa zu charakterisieren.

Die Vegetation in Europa unterscheidet sich ebenfalls sehr stark von der in den Tropen. Der tropische Regenwald ist mit seinen Emissionen global betrachtet eine der Hauptquellen für biogene Kohlenwasserstoffe. In Europa findet sich durch die deutlich höhere Besiedlung eine um ein Vielfaches geringere Bedeckung mit Wald, die je nach Region sehr vielfältig ist. Während in Südeuropa im Mittelmeerraum vorwiegend Hartlaub-Vegetation zu finden ist, so ist Mitteleuropa geprägt von Laub- und Mischwald. Im Norden erstreckt sich dann die Taiga, eine im Wesentlichen durch Nadelhölzer dominierte Vegetation. Dazwischen sind landwirtschaftlich genutzte Flächen und Besiedlung sowie Industrie zu finden. Das wirkt sich auch auf die Emissionen von Spurengasen in Europa aus. Hier überwiegen die Emissionen aus anthropogenen Quellen gegenüber den biogenen Emissionen, so dass auch die Zusammensetzung der Troposphäre dementsprechend geprägt ist. Während global betrachtet die anthropogenen und biogenen Emissionen von Europa nicht signifikant sind, können sie für die „lokale“ Troposphäre über Europa dennoch entscheidenden Einfluss nehmen [Simpson et al., 1995; 1999].

3.2.1 Messstrategie

Die Basis für die Messflüge über Europa war der Militärflugplatz Hohn in Norddeutschland (54.2° Nord, 9.3° Ost). Von dort wurden Flüge nach Norden bis Kiruna (Schweden) und nach Süden bis Korsika (Frankreich) durchgeführt (siehe Abbildung 3.3 (a)). Um eine möglichst große meridionale Abdeckung bei den Messflügen zu erreichen, wurden die Flüge aufgrund der begrenzten Reichweite des Flugzeugs (siehe Tabelle 3.1) mit einer Zwischenlandung als Tankstopp an den Extrempunkten der Flugrouten geplant. Bei der Messkampagne HOOVER II im Sommer 2007 wurde auf einem Flug in Richtung Spitzbergen, inklusive Zwischenstopp und Übernachtung in Bodø (Norwegen) bei etwa 75° Nord der nördlichste Punkt für die Messungen erreicht. So konnten auf den beiden Missionen Messdaten in einem Breitenbereich von 40 bis 75° Nord gewonnen werden, die eine gute Basis für das Untersuchen meridionaler Gradienten verschiedener Spurengase darstellen.

Die Abbildung 3.3 (b) zeigt ein typisches Flugprofil für die Flüge während des HOOVER

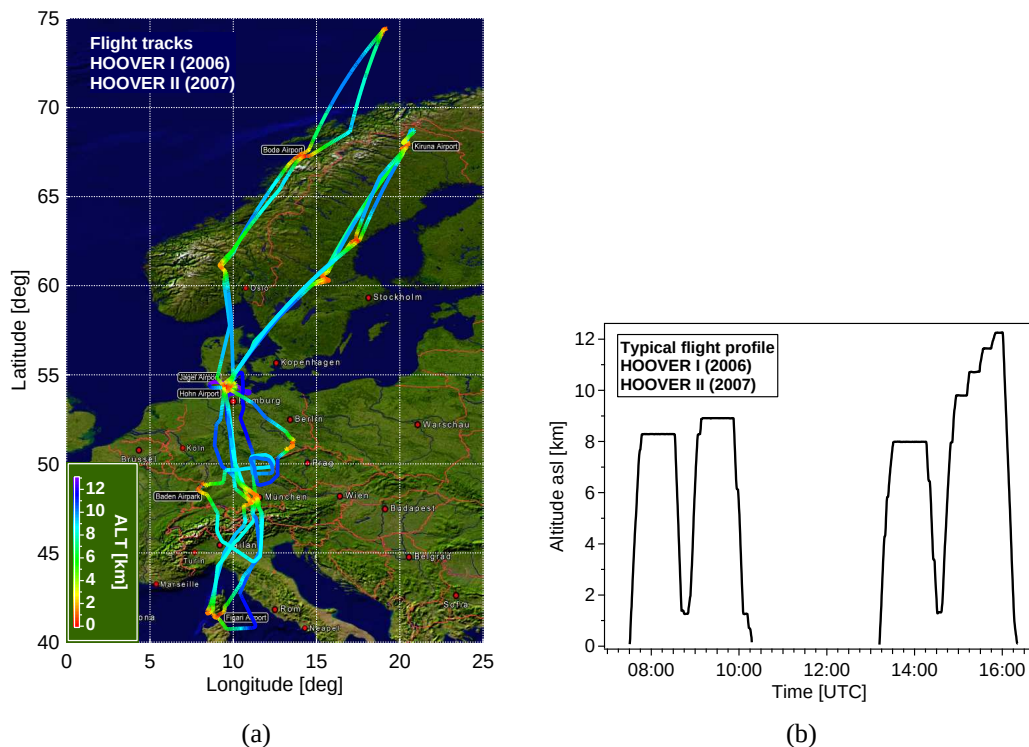


Abbildung 3.3: (a): Flugrouten aller Flüge während HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007). (b): Typisches Flugprofil für die Messflüge, die durch ein ähnliches Profil mit Flugleveln in der oberen Troposphäre und einem Vertikalprofil in der Mitte des Flugs charakterisiert sind.

Projekts. Für die Charakterisierung der unbelasteten Troposphäre wurde als Schwerpunkt der Höhenbereich zwischen 7 und 12.5 km vermessen. Um eine Information über die vertikale Verteilung der Spurengase zu bekommen, wurde etwa zur Hälfte eines Flugs ein Profil mit einem Abstieg bis zu der minimal zulässigen Höhe in der Region und einem anschließenden Aufstieg auf ein Fluglevel in der oberen Troposphäre durchgeführt.

Im Rahmen der HOOVER II Mission im Juli 2007 war auch das Untersuchen hochreichender Konvektion ein wissenschaftliches Ziel. Dazu sollte in Zusammenarbeit mit dem COPS-Projekt bei einer meteorologisch günstigen Situation für das Ausbilden konvektiver Zellen über Deutschland diese angefliegen und die kritischen Regionen einer derartigen Zelle beprobt werden. Das bedeutet Messungen in der unteren Troposphäre und der Grenzschicht als der möglichen Einströmregion des konvektiven Systems und zeitnahe Messungen in der oberen Troposphäre, um die potentielle Ausströmregion des Systems identifizieren zu können. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse eines Messflugs vom 19.07.2007 vorgestellt, auf dem eine Gewitterzelle nach diesen Gesichtspunkten vermessen wurde. Für die detaillierte Flugplanung stand für beide HOOVER Missionen, wie auch schon bei der GABRIEL Messkampagne, das Chemie-Transport-Modell MATCH-MPIC²⁸ [von Kuhlmann et al., 2003; Lawrence et al., 2003b] als Unterstützung zur Verfügung. Die Modellsimulationen mit MATCH-MPIC stellten eine Art „chemische Wettervorhersage“

²⁸ Model of Atmospheric Transport and CHemistry, Max Planck Institute for Chemistry Version 3.0

dar. Mit Hilfe dieser Vorhersage wurden bei wissenschaftlich interessanten Ereignissen die Flugroute und das Flugprofil angepasst.

3.3 Instrumentierung

Als Messplattform für GABRIEL und HOOVER stand ein Learjet 35A der *Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD)* in Hohn (Schleswig-Holstein, Deutschland) zur Verfügung. Die GFD ist ein Kooperationspartner der Firma *enviscope GmbH*, die an den beiden Projekten beteiligt war. Diese beiden Firmen haben zusammen ein Konzept entwickelt, um das Flugzeug innerhalb weniger Tage mit diversen Messgeräten auszustatten. Bei einem fest definierten Zeitrahmen für eine Messkampagne kann durch die geringen Ein- und Ausrüstzeiten mehr Zeit in das Vorbereiten und Durchführen der einzelnen Messflüge investiert werden.

Mit seinen technischen Möglichkeiten ist der Learjet sehr gut geeignet, auch in sehr geringer Höhe in der Grenzschicht über dem Ozean, über dem tropischen Regenwald sowie über besiedeltem Gebiet in den mittleren Breiten zu operieren. Des Weiteren ist er in der Lage, eine maximale Flughöhe von 14 Kilometern zu erreichen, die vor allem das Untersuchen von Konvektion ermöglicht. Durch die Wendigkeit und die hohen Steigraten lassen sich auf einem vergleichsweise kurzen Flug von drei Stunden die Vorgaben für einen aus wissenschaftlicher und auch wirtschaftlicher Sicht optimalen Messflug erfüllen. Die Tabelle 3.1 stellt die wichtigsten technischen Spezifikationen des Learjet 35 A zusammen.

Generelle Info	Learjet 35A
Kennzeichen	D-CGFD
Besatzung	Pilot, Copilot, 2 Wissenschaftler
Zulassungen	Tag, Nacht, VFR, IFR, Flug unter bekannten Vereisungsbedingungen
Reichweite	4070 km (2200 NM)
Abmessungen	
Länge	14.83 m
Höhe	3.73 m
Spannweite	12.04 m
Gewichte	
Max. Gewicht	8909 kg
Leergewicht	4727 kg
Treibstoff	3182 kg

Tabelle 3.1: Technische Daten des Learjet 35A der *Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD)*.

Instrumenten gemessen. Die Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht über verschiedene Parameter zur Qualität der Daten der für diese Arbeit wichtigen Spezies. Die Qualität der Messungen von CO, CH₄, N₂O und HCHO wurde in den Abschnitten 2.6.1 bzw. 2.6.2 diskutiert.

Die Abbildung 3.4 gibt einen Überblick, wo die einzelnen Instrumente im Learjet ange-

Neben den für das Radikalbudget notwendigen Messungen ist gerade für das Untersuchen der Konvektion von Interesse, Informationen über die Spezies oder Vorläuferprodukte zu erhalten, die von der Vegetation, dem Ozean oder von anthropogenen Quellen emittiert werden. Dies ermöglicht eine Aussage über deren vertikale Verteilung und den Einfluss auf die Chemie der Troposphäre. Die Instrumente an Bord des Learjets stammten, abgesehen von den Messungen für Temperatur, Druck, Feuchte und der Information über Position und Höhe, die von der Firma *enviscope* zur Verfügung gestellt wurden, ausschließlich vom Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) in Mainz. Insgesamt wurden die in Tabelle 3.2 aufgelisteten relevanten Spurengase und organischen Verbindungen mit unterschiedlichen Methoden und

Spezies	Instrument	Messprinzip	Arbeitsgruppe
NO, NO ₂ , O ₃	ECO	Chemielumineszenzdetektor (CLD)	OPTSPEC
JNO ₂		Filterradiometer	OPTSPEC
HCHO, CO, CH ₄ , N ₂ O	TRISTAR ^a	IR-Laserspektroskopie	OPTSPEC
H ₂ O ₂ , ROOH	AL	Fluoreszenz	OPTSPEC
OH, HO ₂	HORUS	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	HORUS
CO ₂ , H ₂ O	FABLE ^b	IR-Spektroskopie	OPTSPEC
VOC, NMHC + OVOC (ausgewählte Massen)	PTR-MS	Proton Transfer Massenspektrometer	ORSUM
NMHC	GC-MS	Gaschromatographie und Massenspektroskopie (Sammeln von Canister und Kartuschen)	ORSUM
T, p, RH		Standardverfahren	<i>enviscope</i>
POS		GPS, Avionik	<i>enviscope</i>

^a Während GABRIEL wurde mit TRISTAR lediglich HCHO und CO gemessen, erst bei den HOOVER Missionen gab es die Erweiterung mit CH₄ und N₂O.

^b Diese Messungen wurden nur während GABRIEL durchgeführt, während HOOVER gab es keine CO₂-Messungen mit FABLE. Die H₂O-Messungen wurden von einem Helten-Sensor (*Humidata*, Linnich-Tetz, Germany) übernommen.

Tabelle 3.2: Übersicht über gemessene Spezies sowie die zugehörigen Instrumente und Messprinzipien an Bord des Learjet 35A.

Spezies	Nachweisgrenze	Präzision	Genauigkeit der Kalibration	Gesamtunsicherheit
H ₂ O ₂	24 ppt _v	± 5 % @ 0.3 ppb _v	± 15 %	± 12 % @ 0.3 ppb _v
ROOH	24 ppt _v	± 5 % @ 0.2 ppb _v	± 26 %	± 21 % @ 0.2 ppb _v
OH	0.02 ppt _v	± 7 %	<20 %	
HO ₂	0.07 ppt _v	± 7 %	<30 %	
NO	5 ppt _v		± 12 %	± (8 ppt _v , 7 %)
O ₃	2 ppb _v		± 2 %	± (1 ppt _v , 4 %)
J(NO ₂)		± 1 %	± 10 %	± 15 %
H ₂ O	200 ppm _v		± 5 %	

Tabelle 3.3: Verschiedene Parameter zur Beschreibung der Qualität der einzelnen Spurengasmessungen. Die Nachweisgrenze beschreibt das minimal mögliche Mischungsverhältnis, das detektiert werden kann. Die Präzision ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen und die Genauigkeit der Kalibration beinhaltet die Unsicherheit des Kalibrationsstandards. Die Gesamtunsicherheit setzt sich über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz aus der Präzision und der Genauigkeit der Kalibration und weiteren möglichen instrumentenspezifischen Fehlerquellen zusammen.

ordnet waren. Das in Kapitel 2 beschriebene Instrument TRISTAR hat seinen Platz auf der Steuerbordseite des Flugzeugs. Die Komponenten des Instruments sind auf die beiden Racks Nummer 1 und 2 aufgeteilt (vgl. Abbildung 2.1). In Rack 1 befindet sich die gesamte Elektronik und Datenerfassung. Das Rack 2 enthält die Permeationsquelle (nur während GABRIEL) und eine Druckluftflasche der Firma *MSA-AUER*, Berlin (Deutschland) zur Gasversorgung und für die CO-CH₄-N₂O-Kalibration. Im Fuß dieses Racks ist eine Pumpe zum Ansaugen der zu vermessenden Außenluft untergebracht.

GABRIEL / LearJet

payload summary

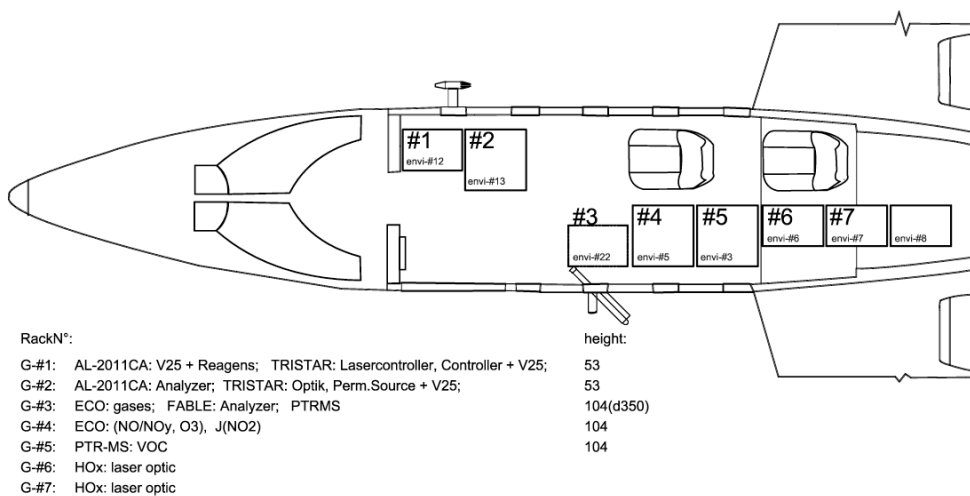


Abbildung 3.4: Instrumentierung des Learjet 35A während GABRIEL 2005. Die Instrumentierung während des HOOVER Projektes ist bis auf das Instrument zur CO₂- und H₂O- Messung analog zu der von GABRIEL.

Kapitel 4

Ozontendenzen in der freien Troposphäre über den Tropen und den mittleren Breiten

In diesem Kapitel werden anhand von in-situ Messdaten grundlegende Ozontendenzen in zwei verschiedenen Regionen der Erde diskutiert. Der Fokus liegt hierbei auf der unbelasteten freien Troposphäre oberhalb der Grenzschicht. Die Grenzschicht wird nur bei besonderen Beobachtungen in dieser Schicht in die Diskussion miteinbezogen. Wie bereits zu Beginn der Arbeit erläutert wird mit „unbelasteter“ Troposphäre die typische Hintergrundatmosphäre in der betrachteten Region der Tropen oder der mittleren Breiten bezeichnet. Die Daten wurden daher soweit möglich im Hinblick auf besondere meteorologische, biogene oder anthropogene Einflussfaktoren gefiltert (siehe Abschnitt 4.2.3). Zur Vereinfachung und zum besseren Verständnis der Analysen in diesem Kapitel werden folgende Regionen in der Troposphäre begrifflich definiert. Wenn nicht im jeweiligen Abschnitt gesondert angegeben, wird im weiteren Verlauf dieser Studie die Troposphäre zwischen 0 und 2 km als „Grenzschicht“ bezeichnet. Für die Region zwischen 2 und 7 km wird der Begriff „mittlere Troposphäre“ verwendet. Darüber schließt sich dann ab etwa 7 km die „obere Troposphäre“ an. Als „freie Troposphäre“ wird schließlich die gesamte Troposphäre oberhalb von 2 km bezeichnet. Nach einer Einführung in das Thema und die Methodik für die Analyse werden die Ozontendenzen für die drei Messkampagnen GABRIEL (2005), HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) diskutiert. Ein weiterer Abschnitt dieses Kapitels zeigt anhand zweier Fallstudien von hochreichender Konvektion, wie die Hintergrundatmosphäre durch dieses meteorologische Phänomen gestört wird und wie sich das im Speziellen auf die Ozonproduktion in der oberen Troposphäre auswirkt.

4.1 Das Ozonbudget in der Troposphäre

Für das Ozonbudget in der Troposphäre stellen sich zwei wichtige Fragen: Was sind die Quellen und Senken dieses Moleküls und wie lassen sich diese auf lokalen und globalen Skalen quantifizieren? Im Allgemeinen sind als Quellen für das Ozonbudget an einem bestimmten Ort der Transport aus der Stratosphäre, der horizontale Transport innerhalb der Troposphäre und die photochemische Produktion zu nennen. Dagegen wird Ozon über die nasse und trockene Deposition sowie über die photochemische Zerstörung aus der Tro-

osphäre entfernt. Das ergibt für eine bestimmte Region, abhängig von ihren charakteristischen Eigenschaften in Bezug auf Klima, Landnutzung oder den anthropogenen Einfluss durch Industrie oder Besiedlung eine charakteristische Signatur der einzelnen Quellen und Senken von Ozon. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der photochemischen Produktion und Zerstörung von Ozon. Daher wird im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick gegeben, wie sich verschiedene Regionen bezüglich ihrer Tendenz zur Ozonproduktion oder -zerstörung verhalten.

4.1.1 Globale Ozontendenzen

Um im globalen Maßstab die Ozontendenzen in der Troposphäre zu untersuchen, eignen sich vorwiegend Modellstudien, da in-situ Messungen meist nur eine Momentaufnahme in einer einzelnen Region der Erde darstellen. Trotzdem sind sie von enormer Bedeutung, um die Ergebnisse der Modelle zu validieren. Sie können darüber hinaus dazu beitragen, Schwächen in den Modellen aufzudecken und diese zu korrigieren.

Für die globalen Ozontendenzen finden Klonecki and Levy [1997] für die Grenzschicht und für die untere Troposphäre über dem Ozean eine Tendenz zur Zerstörung von Ozon. Geringe NO-Konzentrationen, hohe Wasserdampf-Konzentrationen und in den Tropen eine hohe Sonneneinstrahlung können sehr hohe Destruktionsraten verursachen. Dagegen wird über den Kontinenten in Regionen mit einer ausreichend hohen Stickoxid-Konzentration in der Regel eine Tendenz zur Ozonproduktion in der Grenzschicht beobachtet. Grundsätzlich ist für eine bestimmte Region auf der Erde die NO-Konzentration ein entscheidender Faktor bei der Frage, ob die Atmosphäre in dieser Region eine Tendenz zur Produktion oder zur Zerstörung von Ozon zeigt. Daher ist gerade über dem Kontinent eine hohe Ozonproduktionsrate in Regionen mit hohen Stickoxid-Emissionen zu finden. NO ist ein kurzlebiges, sehr reaktives Gas mit einer sehr variablen horizontalen und vertikalen Verteilung. Ein ähnliches Verhalten zeigt dementsprechend auch die Ozonproduktionsrate.

In der mittleren Troposphäre über dem Ozean ist ebenfalls eine Tendenz zur Zerstörung von Ozon zu beobachten. Ausnahmen bilden Regionen, in denen mit Ozonvorläufergasen aus Biomasseverbrennung oder anthropogenen Emissionen angereicherte Luftmassen vom Kontinent über den Ozean transportiert werden [Roelofs and Lelieveld, 1997]. In den Ursprungsregionen dieser Luftmassen sowie in Regionen mit erhöhter Gewitteraktivität ist die mittlere Troposphäre über dem Kontinent vorwiegend durch Produktion von Ozon charakterisiert. Kontinentale Gebiete ohne hohe anthropogene oder biogene Emissionen zeigen dagegen in der mittleren Troposphäre eine Tendenz zur Ozonzerstörung.

In der oberen Troposphäre verschwindet die Trennung zwischen Ozean und Kontinent weitestgehend. Hier setzt sich vornehmlich eine Tendenz zur Produktion von Ozon durch. Zu höheren Breiten hin nehmen positive oder negative Tendenzen in der gesamten Troposphäre immer geringere Werte an, bis schließlich keine eindeutige Tendenz mehr zu identifizieren ist [Klonecki and Levy, 1997].

Neben diesen Modellstudien gibt es Untersuchungen in verschiedenen Regionen der Erde, deren Ergebnisse aus in-situ gesammelten Daten das Bild aus den Modellen bestätigen oder widerlegen. Die Messungen werden in den meisten Fällen durch Modellsimulationen unterstützt, da vor allem reaktive Spezies wie NO_x oder die HO_x -Radikale nicht gut genug

oder gar nicht gemessen werden konnten. Eine Reihe von Studien in der Pazifik-Region, basierend auf der Kombination von in-situ Messungen und photochemischen Modellen, finden eine eindeutige Tendenz zur Zerstörung von Ozon in der unbelasteten marinen Grenzschicht [Liu et al., 1987; Chameides et al., 1987a; Crawford et al., 1997a; Wang et al., 2001]. Anthropogene Emissionen aus Asien führen dazu, dass sich das Regime über dem Ozean ändert und sich über dem östlichen Pazifik eine Tendenz zur Produktion von Ozon durchsetzt [Crawford et al., 1997b; Kondo et al., 2004]. Eine ähnliche Tendenz in der oberen Troposphäre wird in Übereinstimmung mit Modellergebnissen von Chameides et al. [1987b] und Crawford et al. [1997a] gezeigt. Cantrell et al. [2003a] beobachten im Rahmen der TRACE-P²⁹ Mission in der Pazifikregion sowohl positive als auch negative Tendenzen für troposphärisches Ozon, abhängig vom Vorhandensein von ausreichend NO_x aus anthropogenen Emissionen und Biomasseverbrennung.

Flugzeuggetragene Messungen über dem östlichen Nordatlantik im Rahmen des ACSOE³⁰ Projektes bestätigen die Tendenz zu einer Zerstörung von Ozon in der unteren und mittleren Troposphäre über dem Ozean. In der oberen Troposphäre setzt sich in der Messregion dann ein Ozon produzierendes Regime durch [Reeves et al., 2002]. Schließlich zeigen [Cantrell et al., 2003b], basierend auf Messungen zwischen 40 und 85° Nord über Nordamerika, dass die kontinentalen mittleren Breiten in der Messregion durch eine Tendenz zur Ozonproduktion in der gesamten Troposphäre charakterisiert sind. Zu höheren Breiten hin wird diese Tendenz signifikant geringer und Produktion und Zerstörung von Ozon halten sich die Waage.

Neben zahlreichen Untersuchungen in der Pazifik- und Nordatlantik Region sowie über Nordamerika, wurden derartige Studien der Ozontendenzen, die ausschließlich auf in-situ Messdaten basieren, für Europa und die tropischen Regionen noch nicht durchgeführt. Um diese Lücke zu schließen, werden in dieser Arbeit die Ozontendenzen für eine Region in den Tropen (GABRIEL) und für Europa (HOOVER I + II) anhand der Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) abgeschätzt. In den folgenden Abschnitten werden nach einer kurzen Einführung die Datengrundlage, die Methodik zur Berechnung der NOPR sowie die Ergebnisse diskutiert.

4.1.2 Photochemie als wichtigste Quelle und Senke des troposphärischen Ozons

In Abschnitt 1.2.2, der die Chemie der unbelasteten Troposphäre behandelte, wurden die wesentlichen Reaktionsmechanismen zur photochemischen Produktion und Zerstörung von Ozon bereits erwähnt.

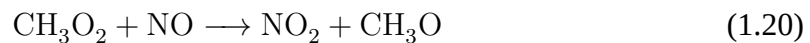
In der Troposphäre ist der einzig bekannte Mechanismus zur Produktion von Ozon in der Gasphase die Photolyse von NO₂ und die anschließende Reaktion des Photolyseproduktes O(³P) mit molekularem Sauerstoff (O₂) [Thompson et al., 1997]:

²⁹ engl.: **TR**Ansport and Chemical Evolution over the **P**acific

³⁰ engl.: **A**tmospheric Chemistry Studies in the **O**ceanic **E**nvironment



Die Konversion von NO zu NO₂ erfolgt in der unbelasteten Troposphäre über die folgenden beiden Reaktionen:



Eine weitere sehr wichtige Möglichkeit NO in NO₂ zu konvertieren, ist die Reaktion von NO mit O₃. Zusammen mit den Reaktionen 1.8 und 1.3 wird diese Sequenz jedoch als Nullzyklus bezeichnet, da Ozon weder produziert noch zerstört wird. Auf das Ozonbudget nimmt diese Reaktion daher keinen Einfluss.

In einer durch biogene oder anthropogene Emissionen „verschmutzten“ Atmosphäre sind aus der Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen gebildete Peroxyradikale (RO₂) in der Lage zusätzliches NO in NO₂ zu überführen, um so die Ozonproduktion zu verstärken. Die Brutto-Ozonproduktionsrate (BOPR = $P(\text{O}_3)$) in der Troposphäre kann mit Hilfe der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:

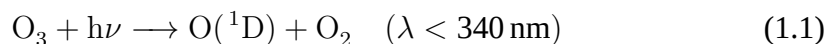
$$P(\text{O}_3) = k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{HO}_2] [\text{NO}] + \sum_i k_i [\text{RO}_2]_i [\text{NO}] \quad (4.1)$$

In der unbelasteten Atmosphäre kommt bei den organischen Peroxyradikalen dem Methylperoxyradikal (CH₃O₂) die größte Bedeutung zu, so dass in Gleichung 4.1 der zweite Ozonproduktionsterm vereinfacht werden kann:

$$P(\text{O}_3) = k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{HO}_2] [\text{NO}] + k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} [\text{CH}_3\text{O}_2] [\text{NO}] \quad (4.2)$$

Dabei beschreibt k_{x+y} die einzelnen Ratenkonstanten für die jeweiligen Reaktionen und [X] steht für die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Spezies.

Der Verlust von Ozon in der Troposphäre wird dominiert durch die O₃-Photolyse und die anschließende Reaktion des resultierenden O(¹D) mit H₂O. 90 % des O(¹D) werden zu O(³P) deaktiviert und ergeben wieder O₃. Des Weiteren sind die Reaktionen von Ozon mit HO₂ oder OH signifikante Verlustmechanismen:



Das kann wie folgt in der Gleichung für die Brutto-Ozondestruktionsrate (BODR = $L(\text{O}_3)$) zusammengefasst werden:

$$L(O_3) = \alpha \cdot J_{O(^1D)} [O_3] + k_{HO_2+O_3} [HO_2] [O_3] + k_{OH+O_3} [OH] [O_3] \quad (4.4)$$

k_{x+y} beschreibt auch hier die Ratenkonstante der jeweiligen Reaktion, $J_{O(^1D)}$ ist die Photolysefrequenz für die Photodissoziation von Ozon und α steht für den Teil an $O(^1D)$ -Molekülen, der über die Reaktion mit Wasser aus der Atmosphäre entfernt wird:

$$\alpha = \frac{k_{O(^1D)+H_2O} [H_2O]}{k_{N_2+O(^1D)} [N_2] + k_{O_2+O(^1D)} [O_2] + k_{O(^1D)+H_2O} [H_2O]} \quad (4.5)$$

Unter troposphärischen Bedingungen kann α je nach Region Werte zwischen 15 % in der Grenzschicht und 1 % in der oberen Troposphäre annehmen. Gleichung 4.4 stellt effektiv nur eine untere Grenze bezüglich der Verlustrate von Ozon dar, da weitere potentielle Verlustmechanismen nicht mit in die Berechnung eingehen. Dazu zählen vor allem chemische Prozesse wie die Wolkenchemie [Lelieveld and Crutzen, 1990], die NO_3 -Chemie (beschrieben im Abschnitt 1.2.2), die Halogen-Chemie und die Reaktion mit Alkenen, wie zum Beispiel Isopren, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

In einem System nur mit O_3 , NO und NO_2 stellt sich innerhalb weniger Minuten ein dynamisches Gleichgewicht zwischen diesen Spezies ein, da das photolysierte NO_2 aus der Reaktion von NO mit O_3 zurückgewonnen wird. Dieses Gleichgewicht wird auch als photostationäres Gleichgewicht (PSS³¹) bezeichnet und stellt für alle beteiligten Spezies einen Nullzyklus dar, da sie in gleichen Mengen produziert und zerstört werden [Leighton, 1961]. Aber auch in einem System wie der unbelasteten Troposphäre, in dem die Peroxyradikale signifikant zur Konversion von NO zu NO_2 beitragen, stellt sich ein gewisses Verhältnis zwischen den beteiligten Spezies ein. Das Verhältnis resultiert aus der Differenz zwischen Brutto-Ozonproduktion und Brutto-Ozonzerstörung. Die daraus entstehende Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR)

$$NOPR(O_3) = P(O_3) - L(O_3) \quad (4.6)$$

kann in dem betrachteten System der unbelasteten Troposphäre in Abhängigkeit von der Stickoxid-Konzentration positiv oder negativ sein.

Abbildung 4.1 zeigt diese Abhängigkeit und unterscheidet zwischen 3 verschiedenen Regimen. In Regime A ist die Stickoxid-Konzentration zu niedrig, so dass $P(O_3) < L(O_3)$, das heißt es wird netto Ozon zerstört. Wird am so genannten Kompensationspunkt ($P(O_3) = L(O_3)$) die kritische NO -Konzentration erreicht, so geht die Atmosphäre in das Regime B über, das durch Netto-Ozonproduktion ($P(O_3) > L(O_3)$) charakterisiert ist. Bei einer bestimmten Stickoxid-Konzentration erreicht das System einen Punkt, an dem die maximale Produktionsrate von

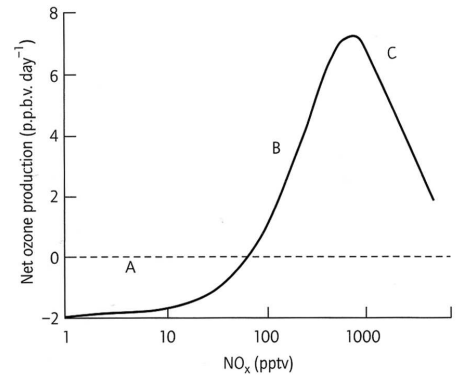
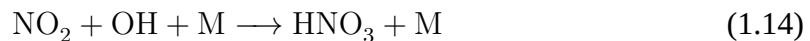


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der NOPR vom Mischungsverhältnis von NO_x . Die dieser Abbildung zugrunde liegenden Daten stammen aus Modellsimulationen (aus Monks and Leigh [2009]).

³¹ engl.: photochemical steady-state oder photostationary state

Ozon erreicht ist ($dP(\text{O}_3)/d\text{NO}_x = 0$). An diesem Punkt ist zwar die Produktion von Ozon noch signifikant höher als die Zerstörung, mit steigender Konzentration von NO_x wird die NOPR aber nicht mehr größer, sondern beginnt zu sinken. Ist die Atmosphäre in diesem als Regime C bezeichneten Zustand, so ist die sinkende Rate damit zu erklären, dass die Reaktion 1.14 an Wichtigkeit gewinnt und somit weniger NO_x zur Produktion von Ozon zur Verfügung steht.



4.1.3 Lebensdauer von Ozon in der Troposphäre

Während die Stickoxid-Konzentration einen ganz entscheidenden Einfluss auf die NOPR hat, ist es vor allem die solare Strahlung und die Konzentration des Wasserdampfes, die für die Lebensdauer von Ozon entscheidend sind (Reaktion 1.1 und 1.4). Dabei wird die Lebensdauer aus dem Verhältnis der Konzentration von Ozon zu der Summe der Verlustmechanismen bestimmt. In der Troposphäre hat Ozon abhängig von der geographischen Breite, der Höhe innerhalb der Troposphäre und der Jahreszeit eine sehr variable Lebensdauer. Die Lebensdauer ist im Sommer aufgrund der höheren solaren Einstrahlung kürzer als im Winter, und sie ist in der freien Troposphäre länger als in der Grenzschicht nahe der Erdoberfläche. In der Grenzschicht sind die Wasserdampf-Konzentrationen deutlich höher als in der Region der Tropopause. Vom Äquator zu den höheren Breiten hin wird eine stetige Zunahme der Lebensdauer aufgrund des immer geringer werdenden solaren Strahlungsflusses und der niedrigen H_2O -Konzentration beobachtet. Auf einer Breite von 20°N wird die Lebensdauer von Ozon am Boden im Sommer auf etwa 5 Tage und im Winter auf maximal 17 Tage geschätzt. Auf der gleichen Breite, aber in einer Höhe von ca. 10 km, ist die Lebensdauer im Vergleich zur Grenzschicht um einen Faktor 6 höher, d.h. sie erreicht Werte von etwa 1 Monat im Sommer und maximal 3 Monaten im Winter. Mit etwa 8 Tagen im Sommer und 100 Tagen im Winter in der Grenzschicht auf einer Breite von 40°N lässt sich die bereits erwähnte Zunahme der Lebensdauer hin zu höheren Breiten demonstrieren.

4.1.4 Abschätzung über die Stärke der Quellen und Senken für Ozon in der Troposphäre

Nach der Diskussion der entscheidenden photochemischen Prozesse, die das Ozonbudget beeinflussen, werden im folgenden Abschnitt diese und weitere Prozesse, die als Quellen und Senken für Ozon in der Troposphäre betrachtet werden können, quantifiziert. Im globalen Mittel wird der aus der Stratosphäre in die Troposphäre gerichtete Fluss an Ozon mit etwa $3\text{--}8 \times 10^{10} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. Der Verlust durch trockene Deposition am Erdboden beträgt etwa $8 \times 10^{10} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [Galbally and Roy, 1980]. Lelieveld et al. [1993] nehmen für den Verlust von Ozon durch die Photolyse und anschließende Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit H_2O einen Wert von ebenfalls $8 \times 10^{10} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ an. Am schwierigsten abzuschätzen ist die photochemische Ozonproduktion aufgrund der verschiedenen möglichen Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der Stickoxid-Konzentration. Unter der Annahme, dass das Ozon aus der CO - und der CH_4 -Oxidation entsteht und NO in

ausreichender Menge vorhanden ist, werden aus einem CO-Molekül ein O₃-Molekül und aus einem CH₄-Molekül etwa 2.7 O₃-Moleküle gebildet. Daraus ergibt sich eine mittlere Ozonproduktionsrate von ca. 6×10^{11} Moleküle cm⁻² s⁻¹. Diese Rate ist signifikant höher als die Summe der Verluste aus Deposition und photochemischer Zerstörung. Nach dieser Abschätzung würde die Ozon-Konzentration in der Troposphäre sehr schnell auf unrealistisch hohe Werte steigen. Daraus lässt sich schließen, dass die Annahme einer ausreichend hohen Stickoxid-Konzentration global nicht zutrifft und es vielmehr Regionen gibt, in denen es vorwiegend zu einer Ozonzerstörung aufgrund einer zu geringen NO-Konzentration in der Troposphäre kommt. Bisher konnten diese Berechnungen des Ozonbudgets nur anhand von Modellsimulationen durchgeführt werden, da vor allem die für das Berechnen der photochemischen Produktions- und Verlustraten erforderlichen Messungen der entscheidenden Spezies HO_x und NO_x nur unzureichend zur Verfügung standen.

4.1.5 Einfluss der Meteorologie auf das Ozonbudget

Die Analyse des Ozonbudgets in der Troposphäre erfordert auch das Einbeziehen der Meteorologie. So kann das Budget von Ozon in der unbelasteten Troposphäre durch besondere meteorologische Einflussfaktoren vom gewohnten Bild abweichen. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit in einem späteren Kapitel behandelt. Perioden mit sehr hohen, für den Menschen und die Natur schädlichen Ozon-Konzentrationen in Bodennähe stehen oft im Zusammenhang mit sehr stabilen, nur langsam ziehenden Hochdruckgebieten im Sommer. Diese Gebiete sind charakterisiert durch sehr schwache Horizontalwinde und eine großflächige Absinkbewegung der Luftmassen im nahezu gesamten Bereich der Troposphäre. Damit einhergehend ist eine Temperaturinversion meist oberhalb der Grenzschicht, die einen Vertikalaustausch der Luftmassen verhindert. Durch die Akkumulation anthropogener Emissionen in der Grenzschicht und der im hohen Maße zur Verfügung stehenden solaren Einstrahlung im Sommer ist diese Situation für die Entstehung des so genannten photochemischen Smogs, vor allem in der Umgebung von Großstädten, günstig [Logan, 1989; Dickerson et al., 1997; Zhang and Oanh, 2002].

Wolken haben wie bereits in Abschnitt 1.2.2 gezeigt einen entscheidenden Einfluss auf die Chemie der Troposphäre und somit auch auf das Ozonbudget. Sie spielen eine Schlüsselrolle beim Transport verschiedenster Luftschadstoffe und Vorläufergase aus der Grenzschicht in die mittlere oder obere Troposphäre [Dickerson et al., 1987; Collins et al., 2002; Bertram et al., 2007; Jaeglé, 2007]. Die Stärke des Transports ist dabei abhängig von der Art und der Größe der Wolke. Sowohl bei der Bildung von Gewittern in Hochdrucklagen im Sommer, als auch bei der Entstehung von Frontalgewittern aus Frontensystemen, bilden sich Cumulonimbus-Wolken (Cbs), die sich vertikal über die gesamte Troposphäre erstrecken können und in der Regel von starken Niederschlägen begleitet sind. Neben den Auswaschprozessen und der heterogenen Chemie in und an den Wolkentröpfchen hat die Dynamik dieser Wolken wichtige Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Troposphäre. Die konvektive Zelle dieser Wolken, ein sehr intensiver Aufwindbereich, ist in der Lage, innerhalb von wenigen Minuten große Mengen an Luftschadstoffen und vor allem für die Ozonchemie wichtigen Vorläufergasen aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre zu transportieren. Die Anreicherung der Vorläufergase in diesen Regionen kann in Verbindung

mit der deutlich längeren Lebensdauer zu einer erhöhten Ozonproduktion führen [Pickering et al., 1990; 1992b; Kita et al., 2003; DeCaria et al., 2005; Huntrieser et al., 2007]. Neben dem starken Aufwindbereich gibt es bei konvektiven Wolken auch einen intensiven Abwindbereich, der den Transport verschiedener Spezies in die umgekehrte Richtung begünstigen kann. Anschließende trockene oder nasse Deposition kann zu einem Entfernen dieser Spezies aus der Troposphäre führen [Lelieveld and Crutzen, 1994].

4.2 Datengrundlage

4.2.1 In-situ Messdaten

Für die Berechnung der Ozon-Tendenzen in diesem Kapitel bilden die bei den Feldmessungen GABRIEL (2005), HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) gewonnenen Daten die Grundlage. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, haben die drei Missionen in klimatisch sehr verschiedenen Regionen stattgefunden. Für GABRIEL wurde in Suriname, Guyana und Französisch-Guyana (Südamerika) in den Tropen gemessen. Das Projekt HOOVER fand in den mittleren Breiten statt. Das Messgebiet erstreckte sich hier von Süd- bis Nordeuropa (40° Nord - 75° Nord).

Die Originaldaten basieren auf flugzeuggetragenen in-situ Messungen mit einer Auflösung zwischen 1 s und 30 s. Die Daten der verschiedenen Instrumente sind zwar prinzipiell auf die gleiche Zeit synchronisiert, aber je nach Speicheralgorithmus werden die Daten in unterschiedlichen Intervallen gesichert. Um die für die Analyse benötigten Daten verschiedener Instrumente auf eine einheitliche äquidistante Zeitbasis zu bringen, wurden die Daten entweder gemittelt oder interpoliert und in einem Merge-File mit einer Auflösung von 30 s zusammengefasst. So wurde erreicht, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt von allen in-situ gemessenen Spezies ein Datenpunkt vorliegt, sofern es zu diesem Zeitpunkt bei dem entsprechenden Instrument keinen Ausfall der Messungen gab.

4.2.2 Modellsimulationen mit MATCH-MPIC

Die aus den experimentellen Daten erhaltenen Ozontendenzen werden mit Modellsimulationen des Chemie-Transport-Modells MATCH-MPIC verglichen. Das MATCH-MPIC Modell wird in Lawrence et al. [2003b] im Detail beschrieben. MATCH-MPIC wird im „offline-Modus“ betrieben, d.h. die wichtigsten meteorologischen Parameter wie Luftdruck, Temperatur, Horizontalwind, sensible und latente Wärme sowie die Oberflächenreibung müssen dem Modell vorgegeben werden. Die fehlenden Parameter für das Bestimmen der Neuverteilung und Transformation der chemischen „Tracer“³² werden dann vom Modell berechnet. Als Quelle der meteorologischen Daten wird das GFS³³-Modell des National Center for Environmental Prediction (NCEP) verwendet, das Teil der National Oceanic and

³² Als Tracer wird in der Atmosphärenchemie eine chemische Verbindung bezeichnet, die aufgrund ihrer chemischen (Reaktivität) und physikalischen (Löslichkeit, Depositionsgeschwindigkeit) Eigenschaften zur Verfolgung von Quellen oder zur Charakterisierung einer Luftmasse über einen relevanten Zeitraum in Feldmessung oder Modellierung geeignet ist.

³³ engl.: Global Forecast System

Atmospheric Administration (NOAA) in den USA ist. In MATCH-MPIC ist eine extensive NMHC³⁴-Chemie enthalten [von Kuhlmann et al., 2003]. Das Modell ist für die Anwendung in der Troposphäre optimiert. Die Chemie der Stratosphäre ist nicht implementiert. Die für die Chemie der Troposphäre als Randbedingungen benötigten Komponenten der Stratosphäre sind parametrisiert. Das Modell hat eine horizontale Auflösung von $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ (T42) bei 42 vertikalen Modellleveln bis auf ein Druckniveau von 2 hPa. Die Modelldatensätze sind mit einer zeitlichen Auflösung von 3 h erhältlich. Um einen mit den Messungen vergleichbaren Datensatz aus dem Modell zu bekommen, wurden so genannte „Flythrough“-Daten aus den Modelldatensätzen extrahiert. Dazu wurden virtuelle Flüge durch die dreidimensionalen globalen Datensätze erstellt. Die Koordinaten Zeit, Längengrad, Breitengrad und Druckhöhe entlang des Flugweges des Messflugzeugs dienten als Basis für die virtuellen Flüge, so dass durch zeitliche und räumliche Interpolation in Bezug auf Zeit und Ort den Messdaten äquivalente Datenpunkte aus den Modellsimulationen gewonnen werden konnten.

4.2.3 Filterung der Daten

Im Rahmen der Doktorarbeit werden in der in diesem Kapitel diskutierten Studie die Ozon-tendenzen in der freien unbelasteten Troposphäre abgeschätzt. Es gibt verschiedene Einflussfaktoren, die den so genannten Hintergrundzustand der Troposphäre stören können. Dazu zählen in beiden Regionen das Einmischen von stratosphärischer Luft in der oberen Troposphäre, hochreichende Konvektion sowie Abgasfahnen aus Großstädten oder großflächigen Industriekomplexen. Speziell bei den Daten der GABRIEL Messkampagne ist der Einfluss der Verbrennung von Biomasse nicht auszuschließen. Der zur Verfügung stehende Datensatz wurde im Hinblick auf diese Einflussfaktoren gefiltert. Da Ozon in der Stratosphäre deutlich höhere Mischungsverhältnisse als in der Troposphäre zeigt, lässt sich anhand von Ozon ein stratosphärischer Einfluss nachweisen. Als Filter wurde für die drei Messkampagnen ein stratosphärisches Ozon-Mischungsverhältnis von 100 ppb_v angenommen und alle Daten verworfen, sobald Ozon zu irgendeinem Zeitpunkt diesen Wert überschritten hat.

Für den Einfluss hochreichender Konvektion konnte für die drei Messkampagnen kein automatischer Filter angewendet werden. Hier wurden die Zeitintervalle markiert und bei den Berechnungen nicht berücksichtigt, die nach einer Sichtung verschiedener Spezies einen eindeutigen Hinweis auf einen derartigen Einfluss liefern. Bei der HOOVER II Messkampagne führte das dazu, dass nahezu der gesamte zweite Flug am 19.07.2007 nicht in die Berechnungen mit einging. Abgasfahnen einer anthropogenen Quelle konnten während der beiden Projekte GABRIEL und HOOVER nicht eindeutig identifiziert werden, so dass diesbezüglich keine Filterung vorgenommen wurde. Das Verbrennen von Biomasse hat beim HOOVER Projekt keine Rolle gespielt, bei den Messungen in Südamerika war es hingegen ein wichtiges Thema. Obwohl der gesamte Datensatz einen Einfluss von Rauchfahnen in der Troposphäre zeigt, wurden lediglich die Daten einer eindeutig nachgewiesenen Rauchfahne in der oberen Troposphäre auf dem Messflug am 6. Oktober 2005 nicht berücksich-

³⁴ engl.:Non-Methane HydroCarbons

tigt. Während es sich bei den herausgefilterten Daten um Ferntransport der Emissionen von Bränden in Afrika handelte und dies somit ein seltenes Ereignis darstellt, ist der Einfluss lokaler Feuer in der Messregion in Südamerika in der Trockenzeit nahezu permanent gegeben. Sie sind charakteristisch für den Hintergrundzustand und somit von Bedeutung für die Abschätzung der Ozontendenzen.

Bei den Modelldaten wurde analog zu den in-situ Daten ein Stratosphärenfilter angewendet. Zudem wurden die Modelldaten für die einzelnen Spezies dahingehend gefiltert, dass es nur zu dem Zeitpunkt einen Modelldatenpunkt gibt, an dem auch die entsprechenden in-situ Daten einen gültigen Datenpunkt liefern. So wurde für beide zur Verfügung stehenden Datensätze die gleiche Datendichte gewährleistet.

4.2.4 Datenkarte als typische Darstellungsform der Ergebnisse

Abbildung 4.2 zeigt eine typische Darstellungsform der Ergebnisse, so wie sie in diesem Kapitel häufig verwendet wird. Sie soll zum besseren Verständnis an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Auf diesen so genannten Datenkarten ist auf der vertikalen Achse die Höhe aufgetragen und auf der horizontalen Achse im Fall des GABRIEL Projektes die westliche Länge. Für das HOOVER Projekt wird aufgrund der längenkreisparallelen Ausrichtung der Flugrouten die nördliche Breite verwendet. In jedem Viereck ist farblich kodiert der Median Wert angegeben, der aus allen Datenpunkten bestimmt wird, die innerhalb des jeweiligen Höhen- und Längen- bzw. Breitenintervalls liegen. Die Zahl in der linken unteren Ecke eines Vierecks

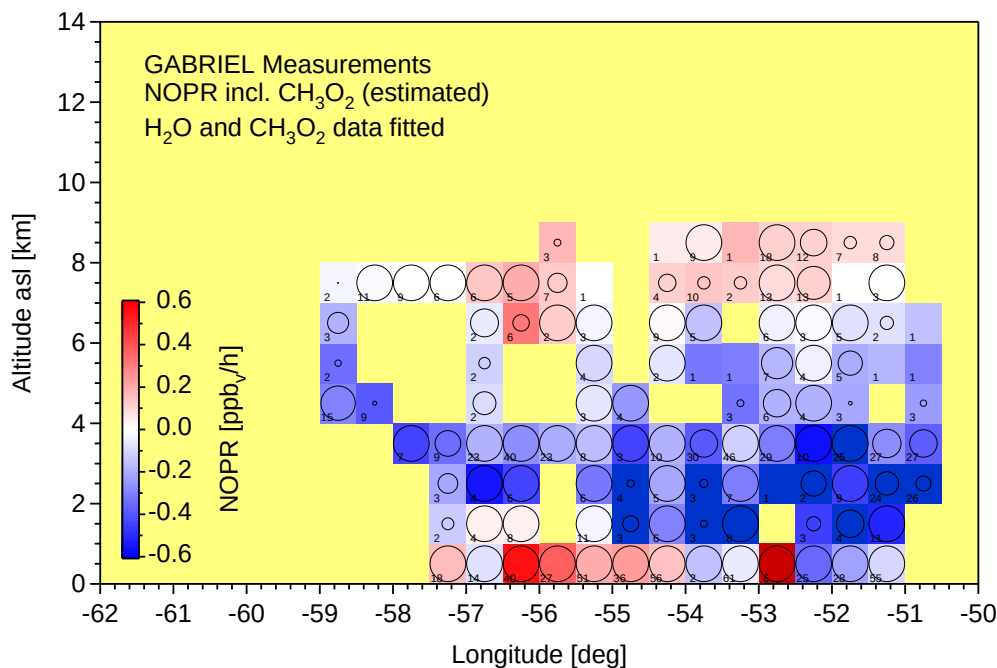


Abbildung 4.2: Typische Darstellungsform der NOPR, hier gezeigt für das Messgebiet der GABRIEL Kampagne. Detaillierte Erklärung der Abbildung im Text.

gibt die Anzahl der in die Berechnung eingehenden Datenpunkte an, während der Kreis ein Maß für die Variabilität des berechneten Wertes ist. Die Variabilität stellt in diesem Fall die atmosphärische Variabilität der Größe in dem betrachteten Höhen- und Längen- bzw. Breitenintervall dar. Sie wird aus der 1- σ -Standardabweichung für den Mittelwert der Datenpunkte in dem Intervall bestimmt. Dabei sind die Markierungen so skaliert, dass ein das Viereck ausfüllender Kreis eine Varianz von 50 % oder mehr beschreibt. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass die Standardabweichung nicht im statistischen Sinne verwendet wird, sondern nur als mathematisches Hilfsmittel, um die Variabilität abzuschätzen. Daher ist auch bei 5 und weniger Datenpunkten, wenn eine Standardabweichung als statistische Größe sehr fragwürdig ist, noch die Variabilität angegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden diese Datenkarten am häufigsten für die graphische Darstellung der NOPR im jeweiligen Messgebiet verwendet. Die NOPR ist dabei wie in Abbildung 4.2 zu sehen farblich kodiert. Rötliche Farben entsprechen einer positiven NOPR und sind ein Maß für die Tendenz zur Ozonproduktion. Dagegen beschreiben bläuliche Farben eine negative NOPR und liefern ein Indiz für Regionen mit einer Tendenz zur Ozonzerstörung. Ist ein Viereck, sich von den anderen Farbtönen deutlich absetzend, dunkelrot bzw. dunkelblau eingefärbt, so wird hier bei der NOPR die angegebene Skala überschritten. Im folgenden Abschnitt wird die methodische Vorgehensweise für die Berechnung der NOPR vorgestellt.

4.3 Methodik

Abschnitt 4.1.2 definiert die wichtigsten Quellen und Senken für Ozon in der unbelasteten Troposphäre. Die folgende Gleichung für die Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) fasst dies noch einmal zusammen:

$$\begin{aligned} \text{NOPR}(\text{O}_3) &= P(\text{O}_3) - L(\text{O}_3) \\ &= k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{HO}_2] [\text{NO}] + k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} [\text{CH}_3\text{O}_2] [\text{NO}] \\ &\quad - \alpha \cdot J_{\text{O}(^1\text{D})} [\text{O}_3] \\ &\quad - k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} [\text{HO}_2] [\text{O}_3] \\ &\quad - k_{\text{OH}+\text{O}_3} [\text{OH}] [\text{O}_3] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Gleichung 4.7 balanciert die Terme für die Brutto-Ozonproduktion (grün) und die Brutto-Ozonzerstörung (rot). Dabei sind die Parameter farblich markiert, die in Form der Ratenkonstanten, Photolysefrequenzen und der Konzentrationen der benötigten Spezies aus der Literatur oder den in-situ Messungen bekannt sind. Der Verlustterm von Ozon über die Photolyse konnte ebenfalls ohne weitere Annahmen bestimmt werden, da die für die Berechnung von α , d.h. den Teil an $\text{O}(^1\text{D})$ -Molekülen, der über die Reaktion mit Wasser aus der Atmosphäre entfernt wird, alle relevanten Informationen zur Verfügung standen. Die für diese Berechnungen nötigen Spezies wurden bis auf das Methylperoxyradikal (CH_3O_2) alle in-situ gemessen. Der Beitrag zur Ozonproduktion aus der Konversion von NO zu NO_2

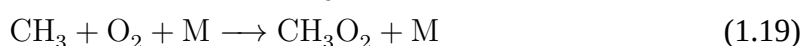
über CH_3O_2 beträgt nach einer Studie von Davis et al. [1996] zwischen etwa 50 % in der Grenzschicht und 10 % in der oberen Troposphäre. Je nach Region kann diese Reaktion also einen entscheidenden Anteil an der Ozonproduktion haben. Mit einer Abschätzung der CH_3O_2 -Konzentration bietet dieser Datensatz eine einzigartige Chance die Ozontendenzen ohne die Unterstützung von Modellsimulationen bestimmen zu können. Die dazu fehlende Konzentration von CH_3O_2 kann, wie der folgende Abschnitt zeigt, aus den vorhandenen Messdaten abgeschätzt werden. Die Begriffe „abgeschätzt“ und „berechnet“ werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels gleichbedeutend verwendet, da die NOPR zwar mit obiger Formel „berechnet“ wird, aber teilweise auf „abgeschätzten“ Daten basiert.

4.3.1 Abschätzung der Konzentration von CH_3O_2

Um die Konzentration des nicht gemessenen CH_3O_2 abzuschätzen, wurde der folgende Ansatz verfolgt. In der unbelasteten Troposphäre gilt für Bedingungen, wie sie zum Beispiel in der marinen Grenzschicht vorherrschen, die Annahme $[\text{RO}_2] \approx [\text{CH}_3\text{O}_2]$.

CH_3O_2 ist ein Produkt der CH_4 -Oxidation. Da die Konzentrationen anderer Kohlenwasserstoffe in dieser Region sehr gering sind, dominiert CH_3O_2 den Anteil an organischen Peroxyradikalen (RO_2). Modellsimulationen mit einem mit in-situ Messungen initialisierten Boxmodell [Stickler et al., 2007] und dem globalen Zirkulationsmodell EMAC³⁵ [Jöckel et al., 2006] haben gezeigt, dass das Verhältnis der Produktionsraten von HO_2 zu CH_3O_2 in etwa dem Verhältnis der Konzentrationen dieser Spezies entspricht und dass dieses Verhältnis in der marinen Grenzschicht der Südhemisphäre etwa 1 ist [Hosaynali Beygi et al., 2010]. Damit kann in dieser Region die Konzentration von CH_3O_2 gleich der Konzentration von HO_2 gesetzt werden.

Da bei den Projekten GABRIEL und HOOVER in der Nordhemisphäre bei signifikant höheren CO-Konzentrationen im Vergleich zur marinen Grenzschicht in der Südhemisphäre gemessen wurde, ist diese Annahme für die Berechnungen nicht geeignet. Es ist zu erwarten, dass das Verhältnis der Konzentrationen $[\text{HO}_2]/[\text{CH}_3\text{O}_2]$ in der unbelasteten kontinentalen Troposphäre von 1 verschieden ist. Es ist aber nach wie vor gegeben, dass das Verhältnis der Produktionsraten $P(\text{HO}_2)/P(\text{CH}_3\text{O}_2)$ gleich dem Verhältnis der Konzentrationen $[\text{HO}_2]/[\text{CH}_3\text{O}_2]$ ist. Aus der Oxidation von CO und CH_4 können die Reaktionen für die Produktion der Radikale wie folgt bestimmt werden:



Die Reaktion mit molekularem Sauerstoff (O_2) ist jeweils instantan, so dass sich aus diesen Reaktionen folgende Gleichung für das Verhältnis der beiden Radikale ableiten lässt:

³⁵ engl.: ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry

$$RadicalRatio = \frac{k_{CO+OH} [CO]}{k_{CH_4+OH} [CH_4]} = \frac{P(HO_2)}{P(CH_3O_2)} = \frac{[HO_2]}{[CH_3O_2]} \quad (4.8)$$

Mit Gleichung 4.8 lässt sich dann die CH_3O_2 -Konzentration über die gemessene Konzentration von HO_2 abschätzen:

$$[CH_3O_2] = \frac{[HO_2]}{RadicalRatio} \quad (4.9)$$

Bei GABRIEL wurde CH_4 in-situ auf dem Flugzeug nicht gemessen, so dass für das Abschätzen der CH_3O_2 -Konzentration eine Annahme für die CH_4 -Konzentration gemacht werden musste. Während der Messkampagne gab es jedoch Messungen dieser Spezies auf der Bodenstation in Brownsberg (Suriname). Da die Variabilität von CH_4 in der unbelasteten Troposphäre nur einige Prozent beträgt und die Abweichungen in der freien Troposphäre von den Messungen am Boden nur gering sind, wurde ein Median-Mischungsverhältnis aus den gesamten Messungen auf der Bodenstation verwendet. Dieses betrug 1743 ppb_v. Dieser Wert wurde auch für die Abschätzungen mit den Modelldaten verwendet, da in dem Datensatz der MATCH-MPIC Modellsimulationen keine CH_4 -Daten bereitgestellt wurden. Beim HOOVER Projekt gab es bei beiden Messkampagnen in-situ CH_4 -Messungen auf dem Flugzeug, so dass diese für die Abschätzung der CH_3O_2 -Konzentration verwendet werden konnten. Da aber auch hier das MATCH-MPIC Modell in dem verwendeten Datensatz kein CH_4 als Spezies zur Verfügung stellt, wurden für die Rechnungen mit den Modellsimulation CH_4 -Daten des EMAC-Modells verwendet. Hinsichtlich der implementierten Chemie zeigen die beiden Modelle keine großen Unterschiede, so dass diese Annahme gerechtfertigt ist. Für HOOVER I wurde ein Median-Mischungsverhältnis von 1783 ppb_v bestimmt und für HOOVER II lieferte das EMAC Modell über die Kampagne ein Median-Mischungsverhältnis von 1778 ppb_v. Die abgeschätzte CH_3O_2 -Konzentration für die drei Messkampagnen ist in der Abbildung 4.3 dargestellt.

In den Abbildungen 4.3 (a,c,e) ist zu beobachten, dass das Verhältnis der Radikal-Konzentrationen $[HO_2]/[CH_3O_2]$ den Wert 1 nicht erreicht. Vielmehr ist das Verhältnis in der gesamten Troposphäre sogar um ein Vielfaches größer als 1. Auch bei den einzigen Messungen über dem Ozean während GABRIEL (östlich von 52° West) ist das Verhältnis etwa zwischen 1.5 und 2. Der Grund für die Abweichungen während GABRIEL liegt in der deutlich erhöhten CO-Konzentration und der starken Temperaturabhängigkeit der CH_4 -Oxidation. Während in einer Studie von Hosaynali Beygi et al. [2010] das Mischungsverhältnis von CO in der marinen Grenzschicht im Mittel nur etwa 41 ppb_v betrug, waren während der GABRIEL Messungen die Werte selbst in der marinen Grenzschicht nie niedriger als 70 ppb_v. Sind die Mischungsverhältnisse von CO höher als etwa 40–50 ppb_v, so nimmt das Verhältnis der Radikale deutlich höhere Werte als 1 an. Gleichzeitig wird das Verhältnis durch die geringere Effektivität der CH_4 -Oxidation als Quelle des CH_3O_2 -Radikals bei niedrigeren Temperaturen weiter erhöht. In der oberen Troposphäre werden, wie in der Abbildung 4.3 zu sehen, die höchsten Werte für das Verhältnis und dementsprechend die niedrigsten CH_3O_2 -Konzentrationen erreicht.

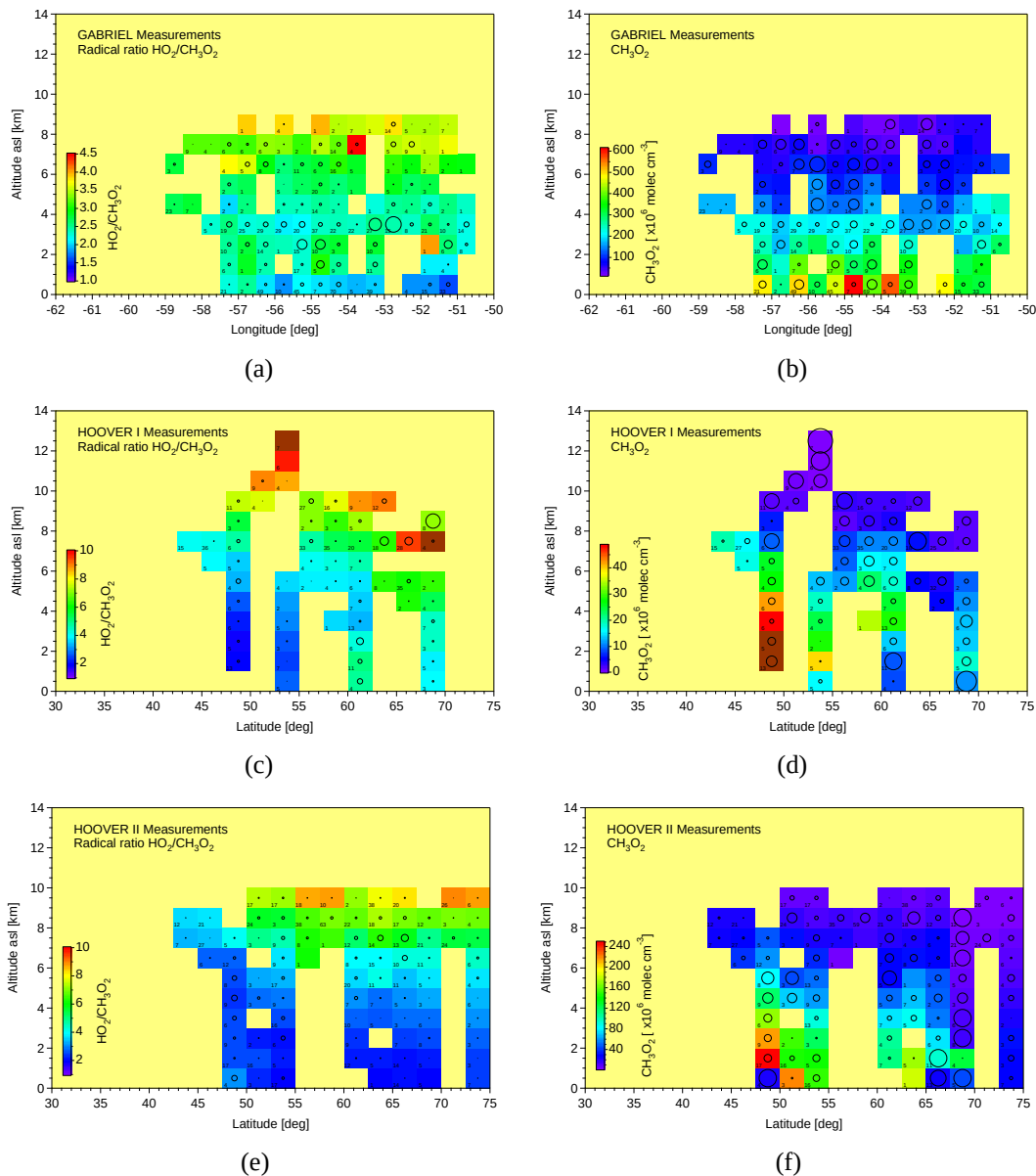


Abbildung 4.3: (a,c,e): Verhältnis der Konzentrationen von HO_2 und CH_3O_2 während der drei Messkampagnen GABRIEL, HOOVER I und HOOVER II. (b,d,f): Aus dem Radikalverhältnis abgeschätzte Konzentration des CH_3O_2 -Radikals.

4.4 Ozontendenzen in der freien Troposphäre

4.4.1 GABRIEL

4.4.1.1 Erhöhung der Datendichte für die Berechnung der NOPR

Mit der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methodik wurde die NOPR zur Abschätzung der Ozontendenzen für das Messgebiet der GABRIEL Kampagne berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Eine detaillierte Diskussion der Ozontendenzen wird später in diesem Kapitel durchgeführt.

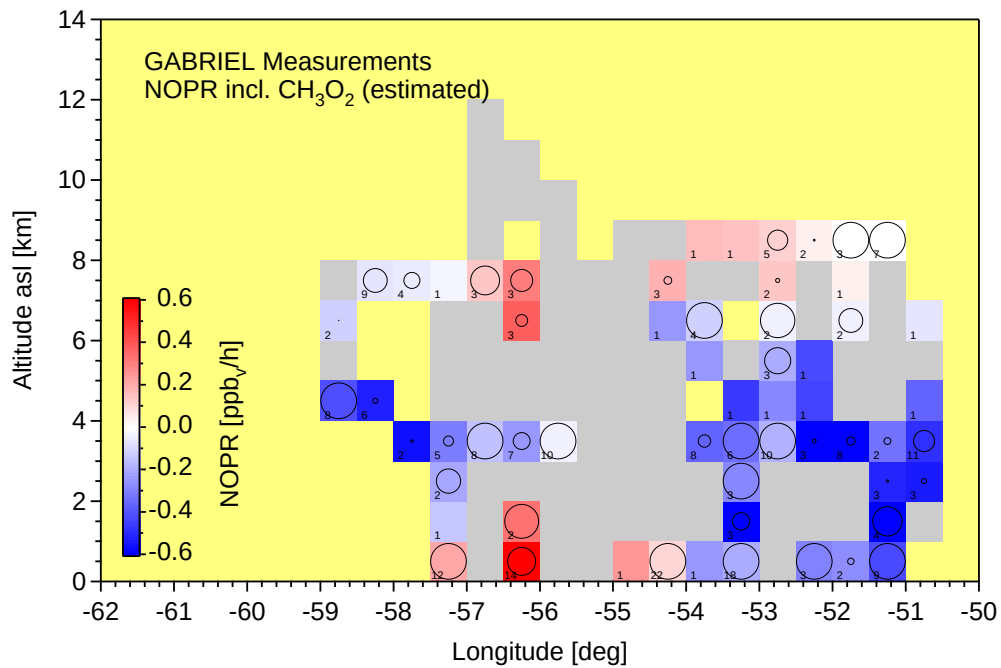


Abbildung 4.4: Aus den original in-situ Daten berechnete NOPR für das Messgebiet der GABRIEL Kampagne. Grau markiert ist die maximal mögliche Datendichte im Messgebiet.

In der Abbildung 4.4 ist sehr auffällig, dass die Abdeckung bei der abgeschätzten NOPR im Vergleich zu der maximal möglichen Datendichte deutlich geringer ist. Als Ursache dafür sind technische Probleme bei verschiedenen Messinstrumenten zu nennen. Diese Probleme haben zu Messausfällen auf mehreren Flügen geführt. Die davon betroffenen, in die Berechnung eingehenden Spezies H_2O und CO zeigen daher umfangreiche Datenlücken. Im Fall von H_2O wirkt sich das direkt auf die berechnete NOPR aus (Gleichung 4.7), bei CO indirekt über das abgeschätzte CH_3O_2 , da dessen Konzentration über das Verhältnis der Radikalproduktion aus der CO - und CH_4 -Oxidation bestimmt wird (Gleichung 4.8). Im Allgemeinen ist die gewählte Methode für die Abschätzung der Ozontendenzen dafür verantwortlich, dass die Abdeckung bei der NOPR deutlich geringer ist als maximal möglich. Es kann immer nur dann eine gültige NOPR berechnet werden, wenn jede in die Berechnung eingehende Spezies für diesen Zeitpunkt einen gültigen Datenpunkt aufweist.

Um die Datendichte bei den Spezies H_2O und dem abgeschätzten CH_3O_2 zu erhöhen, wurde versucht aus den während der Feldmessungen erhaltenen Daten im Messgebiet ein universelles Vertikalprofil der Spezies abzuleiten. Durch eine Fitfunktion, die das Vertikalprofil beschreibt, können so die Daten auf den fehlenden Flügen rekonstruiert werden. Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis für H_2O und CH_3O_2 .

Mit diesem interpolierten Datensatz für H_2O und das CH_3O_2 -Radikal wurde die NOPR für die GABRIEL-Region neu berechnet. Im ersten Schritt wurde die NOPR mit den erweiterten H_2O -Daten bestimmt. Zusätzlich wurde bezüglich der Qualität der gefitteten Daten eine Sensitivitätsstudie durchgeführt, bei der die Konzentration von Wasser um $\pm 50\%$ variiert wurde. Da das Wasser an der Hauptverlustreaktion des Ozons über die Photolyse beteiligt

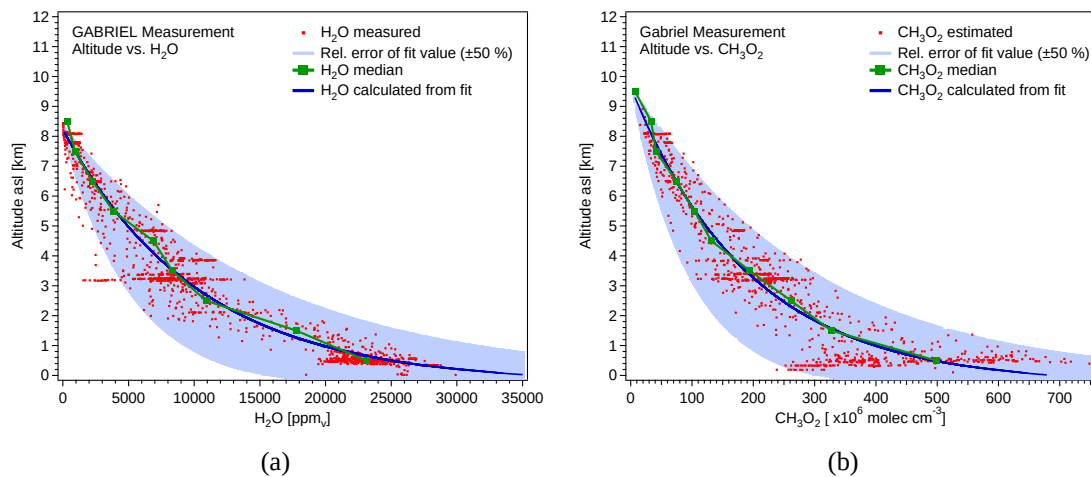


Abbildung 4.5: (a): Vertikale Verteilung der gemessenen und gefitteten H_2O -Mischungsverhältnisse für den gesamten GABRIEL-Datensatz. Die roten Punkte beschreiben die Messdaten, in grün ist der daraus berechnete Median und in dunkelblau die Fitfunktion für die gemessenen H_2O -Daten dargestellt. Die hellblaue Schattierung kennzeichnet die für eine Sensitivitätsstudie bezüglich der NOPR angewandte Variation der gefitteten H_2O -Daten um 50 %. (b): Vertikale Verteilung der abgeschätzten und gefitteten CH_3O_2 -Konzentration. Weitere Informationen analog zur Abbildung (a).

ist und die gefitteten Daten die natürliche Variabilität von H_2O in der Messregion nicht widerspiegeln können (siehe Abbildung 4.5 (a)), wurden mögliche Fehler durch den Fit mit der Sensitivitätsstudie abgeschätzt. Im zweiten Schritt wurde der um die rekonstruierten Daten erweiterte Datensatz für H_2O und CH_3O_2 für die Berechnung der NOPR verwendet. Auch hier wurde eine Sensitivitätsstudie durchgeführt, bei der die CH_3O_2 -Konzentration ebenfalls um jeweils $\pm 50\%$ verändert wurde. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.6 gezeigt.

Die Graphen (a) und (b) der Abbildung 4.6 mit den rekonstruierten Messdaten zeigen im Vergleich zur Abbildung 4.4, in der nur die original Messdaten in die Berechnung eingehen, keine signifikanten Unterschiede in der räumlichen Verteilung der Ozontendenzen. Während die Grenzschicht unterhalb von 2 km und die obere Troposphäre ab etwa 7 km im Wesentlichen durch eine Netto-Ozonproduktion charakterisiert sind, ist in der Troposphäre dazwischen Netto-Ozonzerstörung zu beobachten. Bei der Betrachtung der Sensitivitätsstudien für die rekonstruierten H_2O -Daten ist auffällig, dass sich die Variation der H_2O -Konzentration zwar nicht auf die grundlegende Tendenz der Troposphäre im Hinblick auf Ozonproduktion oder -zerstörung auswirkt, dass es aber zu einer offensichtlichen Verschiebung bei den absoluten Werten für die NOPR kommt. Da die Photolyse von Ozon und die anschließende Reaktion des gebildeten $\text{O}(^1\text{D})$ mit H_2O die entscheidende Senke ist, ist dieses Ergebnis auch zu erwarten. Wird die H_2O -Konzentration um 50 % erniedrigt, führt das zu einem geringeren Beitrag bei der Destruktion und die NOPR verschiebt sich zu höheren positiven Werten in der Grenzschicht und der oberen Troposphäre, während in der mittleren Troposphäre die Netto-Ozonzerstörung geringer wird. Analog dazu hat die Erhöhung der H_2O -Konzentration zur Folge, dass der Beitrag der Ozonzerstörung größer wird und sich das gesamte Regime zu einer geringeren positiven NOPR bzw. einer größe-

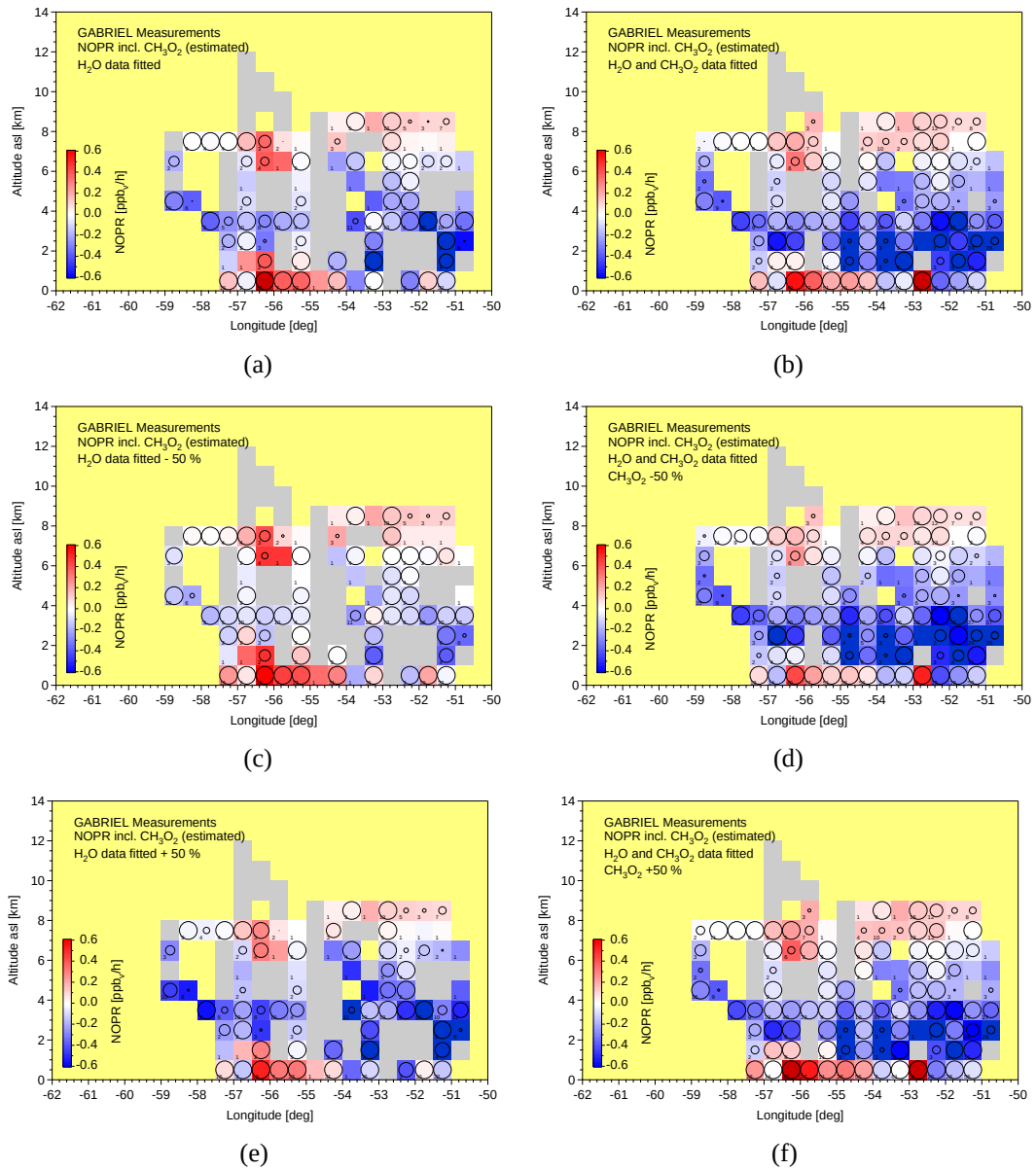


Abbildung 4.6: NOPR für die rekonstruierten H₂O- und CH₃O₂-Daten. (a,c,e): NOPR für die rekonstruierten H₂O-Daten und die beiden Sensitivitätsstudien mit der Variation des Fits um jeweils 50 %. (b,d,f): Analog berechnete NOPR inklusive der Sensitivitätsstudien für die erweiterten Datensätze beider Spezies H₂O und CH₃O₂.

ren negativen NOPR bewegt. Diese Verschiebung liegt in der Größenordnung der Variation der H₂O-Konzentration, wie in Abbildung 4.7 (a) zu beobachten ist.

Der Teil (b) dieser Abbildung zeigt das Vertikalprofil der NOPR für den rekonstruierten H₂O- und CH₃O₂-Datensatz und lässt keine signifikante Abhängigkeit der NOPR von der CH₃O₂-Konzentration bei der Sensitivitätsstudie erkennen. Das ist ein Indiz dafür, dass die Reaktion von CH₃O₂ mit NO (Reaktion 1.20) zwar einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Ozonproduktion hat, dieser jedoch deutlich geringer ist als der Beitrag der Reaktion von HO₂ mit NO (Reaktion 1.7).

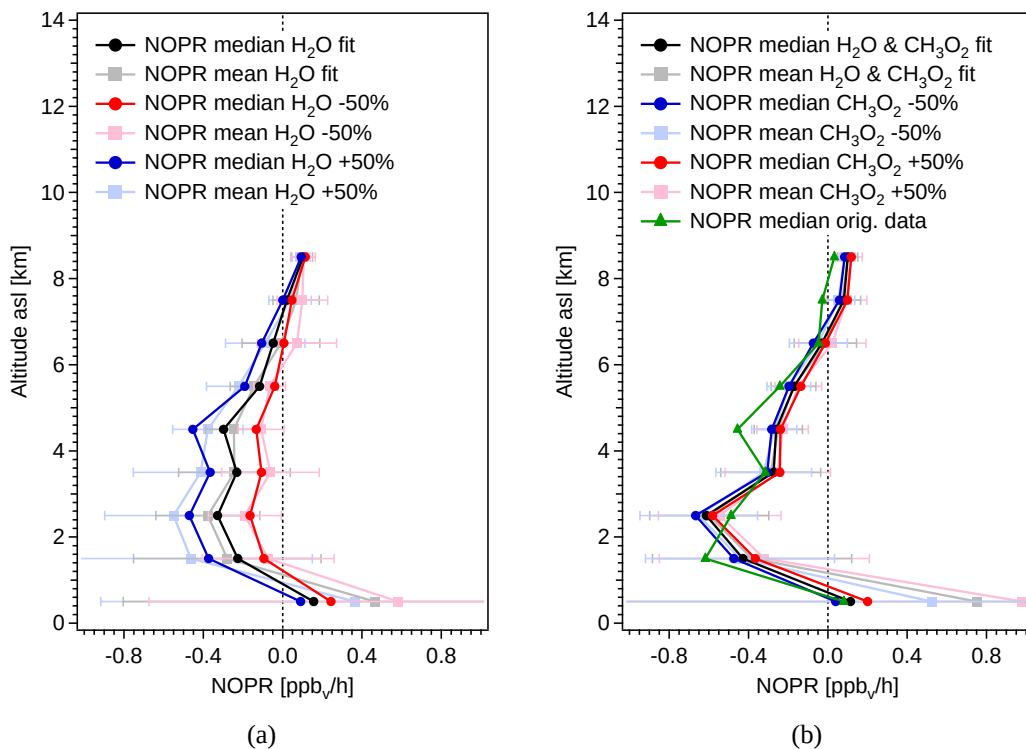


Abbildung 4.7: (a): Vertikalprofile der NOPR für die Rechnungen mit den rekonstruierten H₂O-Daten und der zugehörigen Sensitivitätsstudie. Es ist jeweils der Medianwert und der Mittelwert inklusive der Standardabweichung als meridionales und zonales Mittel über den gesamten Bereich der Messregion für die einzelnen Höhenstufen angegeben. (b): Analog berechnete Ergebnisse für die rekonstruierten H₂O- und CH₃O₂-Daten. Zusätzlich ist in grün das Vertikalprofil der Medianwerte der NOPR für die original Messdaten von H₂O und CH₃O₂ aufgetragen.

Für die weitere Analyse wird der erweiterte Datensatz verwendet, der die interpolierten H₂O- und CH₃O₂-Daten enthält. Eine mögliche höhere Unsicherheit bei der NOPR durch diese Annahme oder stark unterschiedliche Ozontendenzen im Vergleich zu den Originaldaten wurden durch die Sensitivitätsstudien nicht festgestellt. Vielmehr wurde eine höhere Datendichte erreicht, so dass die berechnete NOPR repräsentativer für das gesamte Messgebiet ist. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Abschätzungen für die Ozontendenzen in der Troposphäre während der GABRIEL Messkampagne diskutiert.

4.4.1.2 Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten

Die berechnete NOPR für das Messgebiet während GABRIEL ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Der Fokus liegt hier auf der freien Troposphäre. Ergänzend dazu werden aber auch interessante Ergebnisse in der Grenzschicht diskutiert. Die freie Troposphäre in dem betrachteten Messgebiet lässt sich in zwei Regime aufteilen. Die obere Troposphäre oberhalb von etwa 7 km ist charakterisiert durch eine leichte Tendenz zur Produktion von Ozon. Darunter ist bis zur Grenzschicht vorwiegend Ozonzerstörung zu beobachten. Innerhalb der mittle-

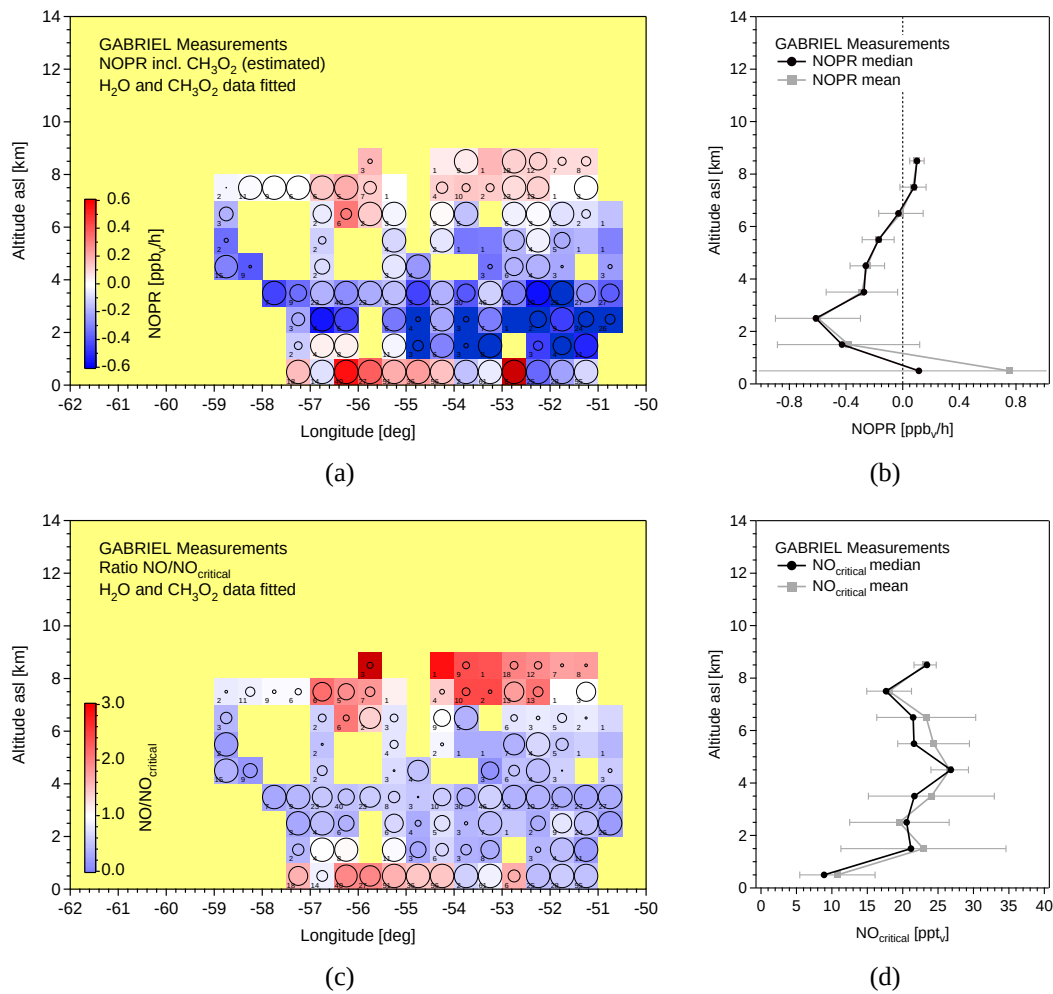


Abbildung 4.8: (a): Berechnete NOPR für das Messgebiet während GABRIEL. (b): Vertikalprofil der NOPR. Die Median- und Mittelwerte der NOPR wurden über ein 1 km Höhenintervall und über den gesamten Längen- bzw. Breitenbereich der Messungen gemittelt. (c): Verhältnis aus gemessener NO-Konzentration und der berechneten kritischen NO-Konzentration. (d): Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses über die gesamte Messregion.

ren Troposphäre ist zusätzlich ein horizontaler Gradient bei der NOPR zu erkennen. Vor allem in dem Höhenbereich zwischen 1 und 4 km wird die Rate der Ozonzerstörung nach Osten hin stetig größer. Maximale Werte erreicht sie östlich von 52° West. Dies ist damit zu erklären, dass hier die Messungen über dem Ozean stattfanden, über dem die geringsten Stickoxid- und die höchsten Wasserdampf-Konzentrationen beobachtet wurden (Daten nicht gezeigt).

Interessant ist auch die Entwicklung der NOPR in der Grenzschicht. Westlich von 54° West wird in der Grenzschicht Ozon produziert, dann ändert sich das Regime sobald die Messungen in Richtung Osten über Küstengebiet und schließlich über dem Ozean stattfanden. Nach dem Vorzeichenwechsel der NOPR bei etwa 54° West wird ein negativer Gradient in der NOPR in Richtung Ozean beobachtet. Die NOPR nimmt stetig höhere negative Werte an, die Tendenz zur Ozonzerstörung nimmt zum Ozean hin zu.

Abbildung 4.8 (b) zeigt die vertikale Variation der NOPR zusammengefasst für die gesamte Messregion. In der Grenzschicht ist eine positive NOPR mit Median-Werten bis etwa $0.15 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ zu erkennen. Die NOPR erreicht in der freien Troposphäre einen minimalen Wert von etwa $-0.6 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ unterhalb von 3 km und steigt dann stetig an bis auf eine positive Rate bei 8.5 km vergleichbar mit der Rate in der Grenzschicht.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, ist die Konzentration der Stickoxide in der unbelasteten Troposphäre dafür verantwortlich, ob eine Region durch Ozonzerstörung oder -produktion charakterisiert ist. In diesem Zusammenhang wurde auch der so genannte Kompensationspunkt eingeführt, der die Stickoxid-Konzentration beschreibt, bei der Zerstörung und Produktion von Ozon im Gleichgewicht sind ($\text{NOPR} = 0$). Der Kompensationspunkt wird in dieser Studie durch die kritische NO-Konzentration $\text{NO}_{\text{critical}}$ beschrieben, die in der Grenzschicht und der freien Troposphäre erreicht werden muss, damit in der Luftmasse Ozon produziert werden kann. Sie kann mit Hilfe der folgenden Formel berechnet werden:

$$\text{NO}_{\text{critical}} = \frac{\alpha \cdot J_{\text{O}(^1\text{D})} [\text{O}_3] + k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} [\text{HO}_2] [\text{O}_3] + k_{\text{OH}+\text{O}_3} [\text{OH}] [\text{O}_3]}{k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{HO}_2] + k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} [\text{CH}_3\text{O}_2]} \quad (4.10)$$

Abbildung 4.8 (d) fasst das kritische NO-Mischungsverhältnis in der Messregion als Vertikalprofil zusammen. Damit in der Troposphäre Ozon produziert werden kann, muss das Mischungsverhältnis von NO in der Grenzschicht 9 ppt_v und in der oberen Troposphäre etwa 23 ppt_v übersteigen. Dazwischen sind sogar leicht höhere Werte nötig. Abbildung 4.8 (c) zeigt das Verhältnis zwischen der gemessenen NO-Konzentration und dem berechneten kritischen Wert ($[\text{NO}]/[\text{NO}_{\text{critical}}]$) in der Troposphäre für den longitudinalen Schnitt durch die Messregion. Anhand dieses Verhältnisses ist es sehr schnell möglich die Regionen zu identifizieren, in denen die NO-Konzentration ausreichend hoch für ein Ozon produzierendes Regime war und wo aufgrund der zu geringen Konzentration der Stickoxide die Tendenz zur Ozonzerstörung vorliegt. Der Vergleich mit der berechneten NOPR zeigt deutlich, dass in den Regionen mit positiver NOPR die NO-Konzentration teilweise um mehr als einen Faktor zwei höher war als nötig. Die durch Ozonzerstörung charakterisierten Regionen zeigen ein Verhältnis nahe 0, was bedeutet, dass die Stickoxide hier deutlich niedrigere Konzentrationen hatten als nötig.

Über die kritische NO-Konzentration und das Verhältnis $[\text{NO}]/[\text{NO}_{\text{critical}}]$ lassen sich die Regionen nach ihrer Tendenz zur Ozonproduktion oder -zerstörung charakterisieren. Eine bezüglich des Beitrags einzelner Reaktionen spezifische Analyse der NOPR erlaubt eine detaillierte Betrachtung der Quellen und Senken von Ozon bei der Studie in den Tropen. Abbildung 4.9 stellt diese Informationen zur Verfügung und zeigt die Beiträge der einzelnen Reaktionen aus Gleichung 4.7 zur NOPR. Auf der Produktionsseite ist deutlich zu erkennen, dass in der gesamten Troposphäre inklusive der Grenzschicht die Reaktion von HO_2 mit NO die Hauptquelle für Ozon ist. Ihr Beitrag zur Brutto-Produktion liegt zwischen 70 und 86 % in der Troposphäre. Dies bestätigt die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie, die gezeigt hat, dass die Variation der CH_3O_2 -Konzentration nur geringe Auswirkungen auf die NOPR hat. Die hohe CO-Konzentration in der Messregion führt zu einer verstärkten Produktion des HO_2 -Radikals im Vergleich zur Bildung von CH_3O_2 aus der CH_4 -Oxidation, was sich letztendlich im Beitrag dieser Spezies zur Ozonproduktion widerspiegelt.

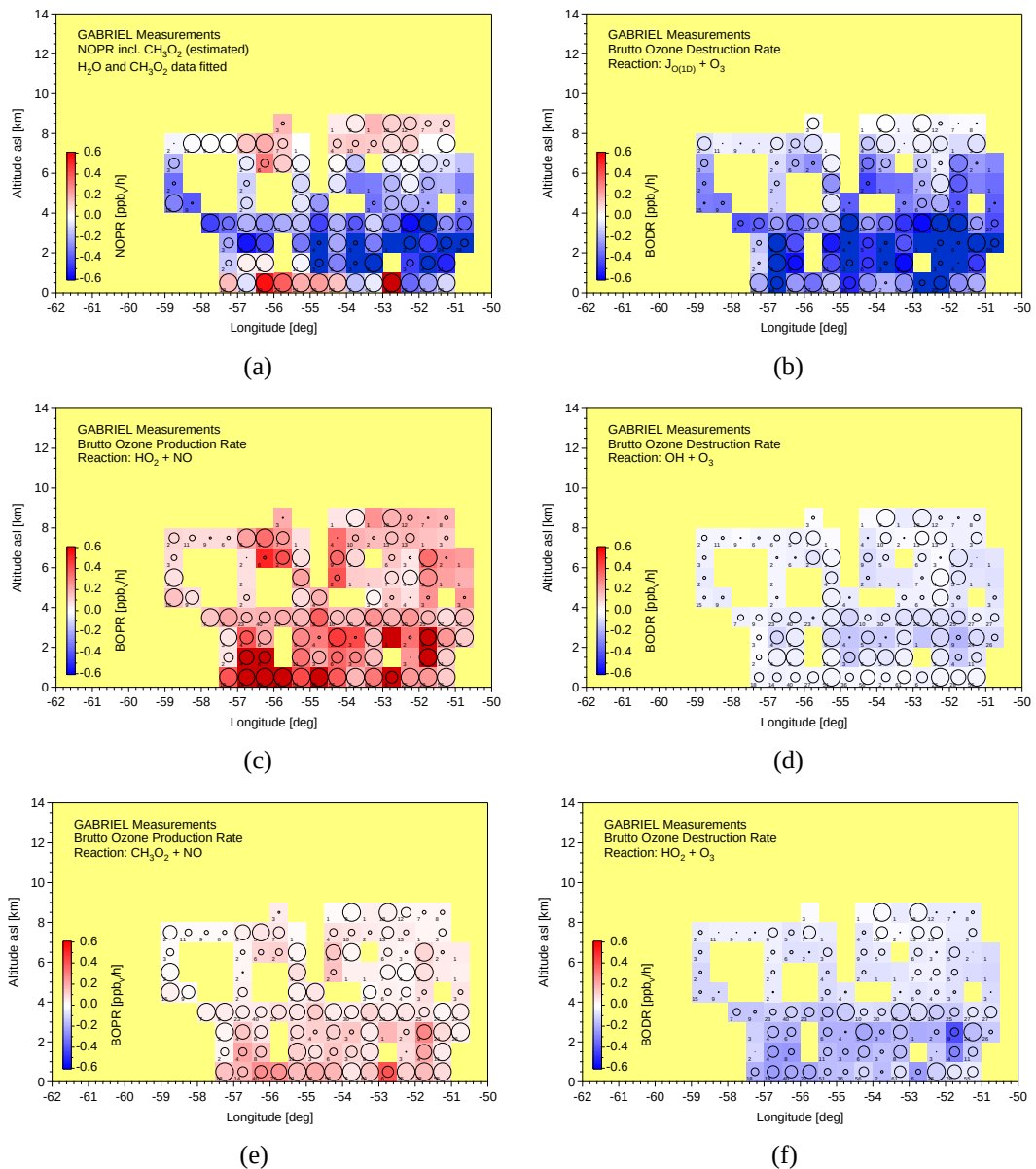


Abbildung 4.9: (a): Aus den in-situ-Daten berechnete NOPR für das Messgebiet während GABRIEL. (b-f): Beitrag der einzelnen Produktions- und Verlustterme zur NOPR nach Gleichung 4.7.

Die Zerstörung von Ozon wird eindeutig von der Photolyse von O_3 und der anschließenden Reaktion des $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasser dominiert (43–76 %). Lediglich in der oberen Troposphäre bei sehr niedrigen Wasserdampf-Konzentrationen sinkt der Beitrag auf 19 % ab und die Reaktionen von Ozon mit HO_2 (42 %) und mit OH (39 %) werden zur Hauptsenke für Ozon. Die Tropen sind die Region mit der höchsten absoluten Feuchte, vor allem in der unteren Troposphäre und der Grenzschicht (Daten nicht gezeigt). Gleichzeitig ist hier die größte Sonneneinstrahlung zu finden.

Es steht somit ausreichend Energie und Wasser für die entsprechende Verlustreaktion von Ozon zur Verfügung. Die zweitwichtigste Senke für Ozon ist die Reaktion mit dem HO_2 -

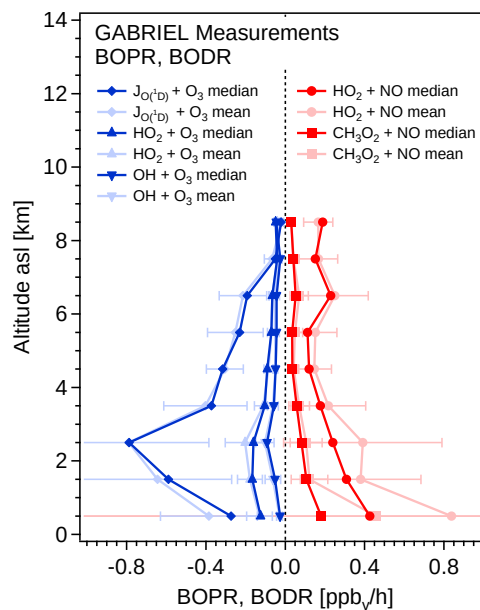


Abbildung 4.10: Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktionen aus den in-situ Daten gemittelt über die gesamte Messregion.

Radikal (15–35 %), während die Reaktion mit OH (6–21 %) vor allem in der unteren Troposphäre nur eine geringe Bedeutung hat.

In der Abbildung 4.10 sind die Vertikalprofile der Reaktionen dargestellt, die zur NOPR beitragen. Die Profile zeigen die über die gesamte Messregion zusammengefasste Information über die vertikale Verteilung der Quellen und Senken von Ozon. Es wird hier noch einmal deutlich, dass die Hauptquelle für Ozon die Reaktion von HO_2 mit NO ist und nur in der Troposphäre direkt oberhalb der Grenzschicht der Beitrag des CH_3O_2 auf Werte bis etwa 30 % ansteigt. Die Hauptsenke von Ozon gerade in dieser Region ist die Photolyse und der damit verbundene Verlust des gebildeten $\text{O}(^1\text{D})$ durch Wasser.

4.4.1.3 Ozontendenzen aus den MATCH-MPIC Modelldaten

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Abschätzung der Ozontendenzen aus den Modellsimulationen des MATCH-MPIC Modells vorgestellt.

Die Modelldaten haben in der Regel eine deutlich höhere Datendichte, da technische Probleme mit dem Messinstrument oder Zeitintervalle ohne gültigen Datenpunkt durch Kalibrationen bzw. Nullluftmessungen keine Rolle spielen. Die Modelldaten wurden daher speziell gefiltert (siehe Abschnitt 4.2.3).

Die Ergebnisse der Abschätzung aus dem Modell sind in Abbildung 4.11 (a-d) dargestellt. Die berechnete NOPR (Abbildung 4.11 (a)) zeigt in der gesamten Grenzschicht und der mittleren Troposphäre bis in eine Höhe von etwa 7 km negative Werte, d.h. hier ist die Troposphäre durch Ozonzerstörung charakterisiert. Die NOPR nimmt in diesen beiden Regionen mit der Höhe stetig ab, oberhalb von 7 km ist dann ein Wechsel des Regimes zu erkennen. Die obere Troposphäre ist bezüglich der NOPR weitestgehend als neutral zu bezeichnen, mit einer leichten Tendenz zur Produktion von Ozon im Westen des Messge-

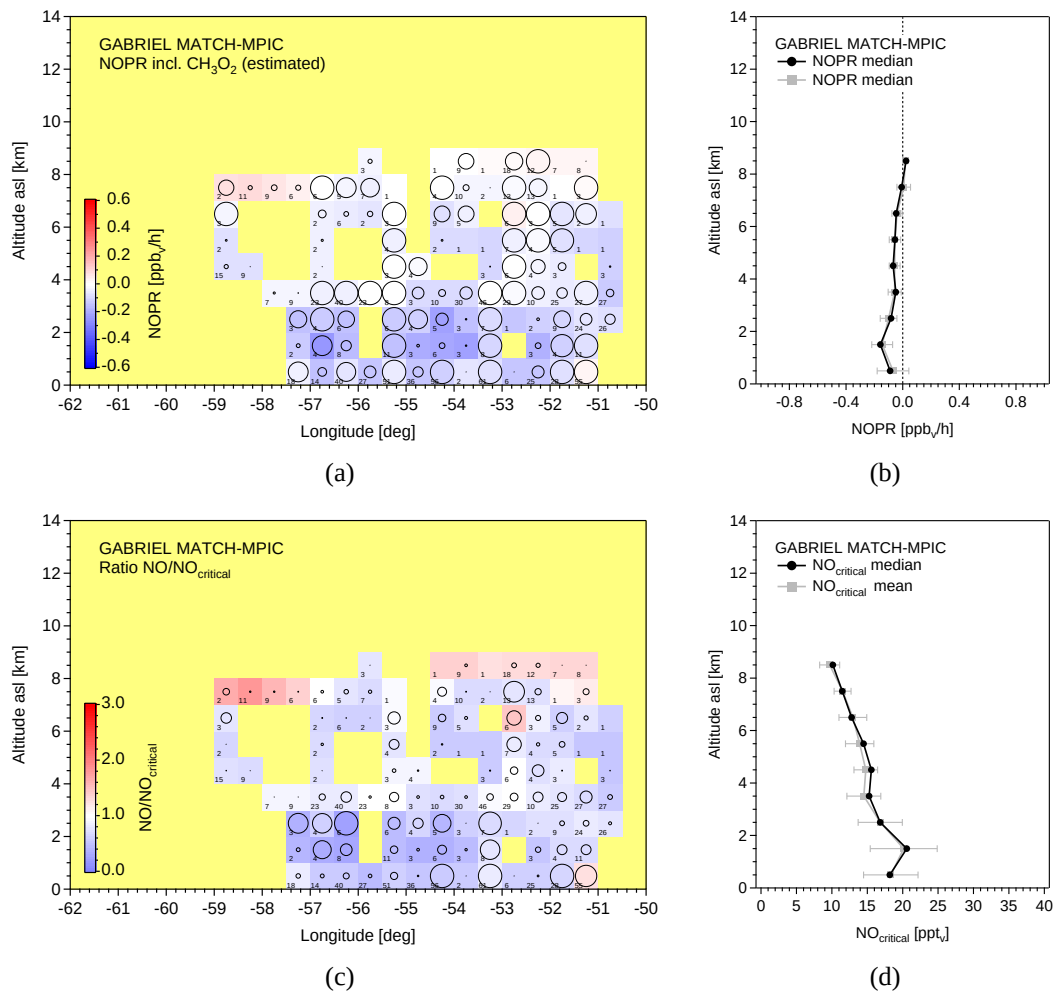


Abbildung 4.11: (a): Aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen berechnete NOPR für das Messgebiet während GABRIEL. (b): Zugehöriges Vertikalprofil der NOPR über das gesamte Messgebiet. (c): Verhältnis aus vom Modell simulierter NO-Konzentration und der aus den Modelldaten berechneten kritischen NO-Konzentration. (d): Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses über die gesamte Messregion.

bietes. Dies wird auch aus dem Profil der NOPR (Abbildung 4.11 (b)) deutlich, das die Ergebnisse aus den Modellsimulationen im gesamten Messgebiet zusammenfasst. Abbildung 4.11 (c) zeigt das Verhältnis aus simulierter NO-Konzentration und der mit Hilfe der Modelldaten berechneten kritischen NO-Konzentration. In der Messregion liegt $\text{NO}_{\text{critical}}$ für das MATCH-MPIC Modell zwischen 21 ppt_v in der Grenzschicht und etwa 10 ppt_v in der oberen Troposphäre (siehe Abbildung 4.11 (d)). Aus dem Verhältnis $[\text{NO}]/[\text{NO}_{\text{critical}}]$ wird deutlich, dass in dem Bereich der Troposphäre, der vorwiegend durch Ozonzerstörung charakterisiert ist, die NO-Konzentration nicht ausreichend hoch ist. In der oberen Troposphäre, oberhalb von 7 km im Westen und oberhalb von 8 km im Osten des Messgebietes, sind dann ausreichend Stickoxide vorhanden, um ausgehend von dem Verhältnis als Indikator Ozonproduktion zu beobachten. Wie weiter oben bereits erwähnt, liegt eine positive NOPR aber nur westlich von 57° West vor, der Rest der oberen Tropo-

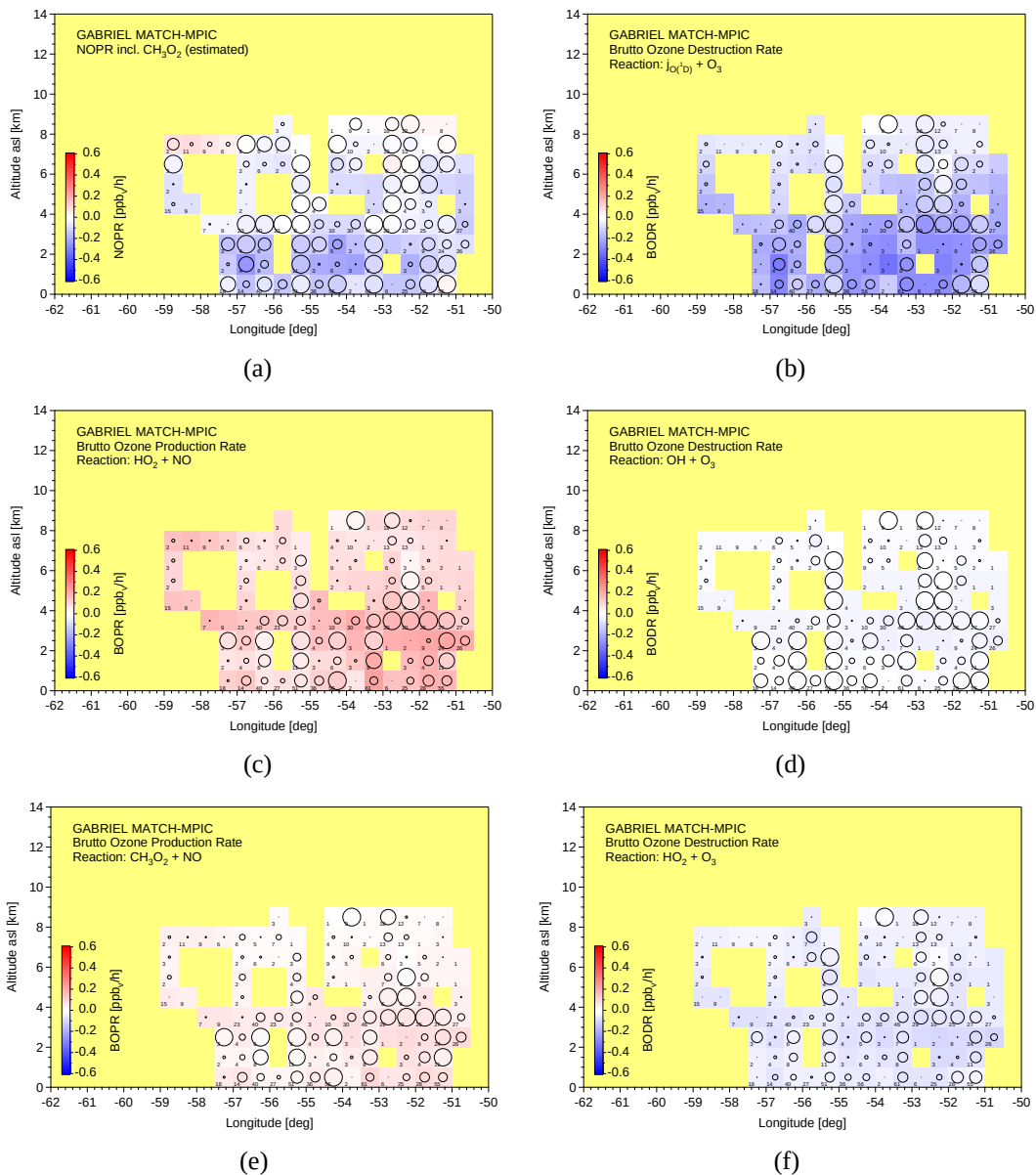


Abbildung 4.12: (a): Aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen berechnete NOPR. (b-f): Beitrag der einzelnen Produktions- und Verlustterme zur NOPR nach Gleichung 4.7.

sphäre verhält sich weitestgehend neutral. Warum das so ist, wird anhand der Abbildung 4.12 untersucht, die die Beiträge der einzelnen Reaktionen (b-d) zur NOPR (a) zusammenstellt. In der diskutierten Region in der oberen Troposphäre, mit Ausnahme der Region im Westen des Messgebietes, balancieren sich die Produktion von Ozon aus der Reaktion von HO_2 mit NO und die Zerstörung über die Photolyse und die Reaktion von Ozon mit HO_2 . Die Kompensation zwischen den Hauptquellen und -senken und der vernachlässigbare Beitrag der weiteren Reaktionen führt zu einer neutralen NOPR.

In der Troposphäre unterhalb dieser Region ist es dann die Photolyse des Ozons, die als Hauptsenke auftritt und die Produktion überkompensiert. Durch einen zusätzlichen Beitrag zur Zerstörung von Ozon über die Reaktion von Ozon mit dem HO_2 -Radikal ist die NOPR

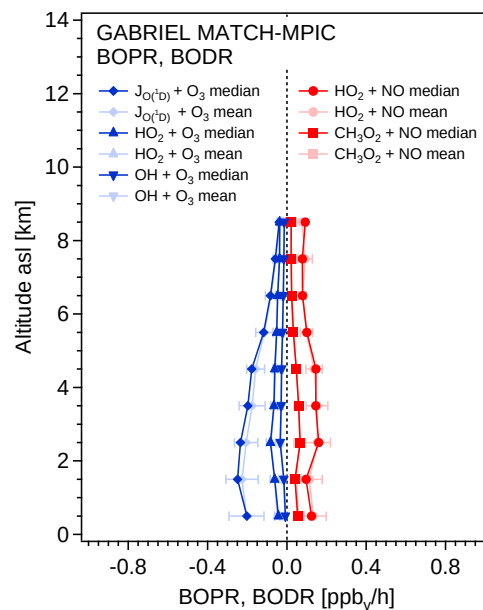


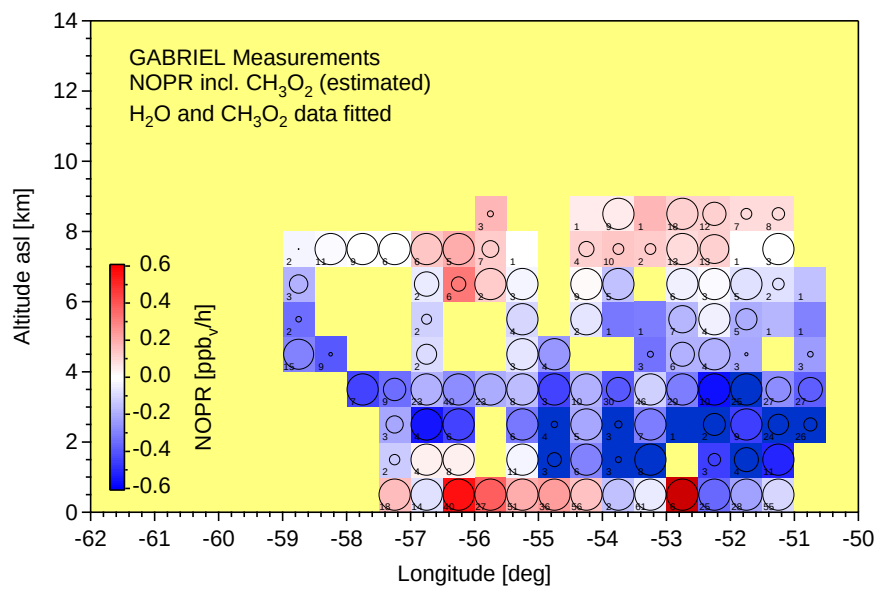
Abbildung 4.13: Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktionen aus dem MATCH-MPIC Modell gemittelt über die gesamte Messregion.

negativ und es zeigt sich eine Tendenz zum Ozonabbau. Abbildung 4.13 fasst den Beitrag der einzelnen Reaktionen zur NOPR als Vertikalprofil über die gesamte Messregion noch einmal zusammen und verdeutlicht, dass die Hauptquelle von Ozon die Reaktion von HO_2 mit NO ist und als Hauptsenke die Photolyse von O_3 mit der anschließenden Reaktion des $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasser auftritt. Dies war auch bei der Analyse der berechneten NOPR aus den in-situ Messungen zu beobachten. Wie sich die Ergebnisse aus in-situ Daten und Modellsimulation im Detail unterscheiden oder welche Gemeinsamkeiten es gibt, ist Thema des nachfolgenden Abschnitts.

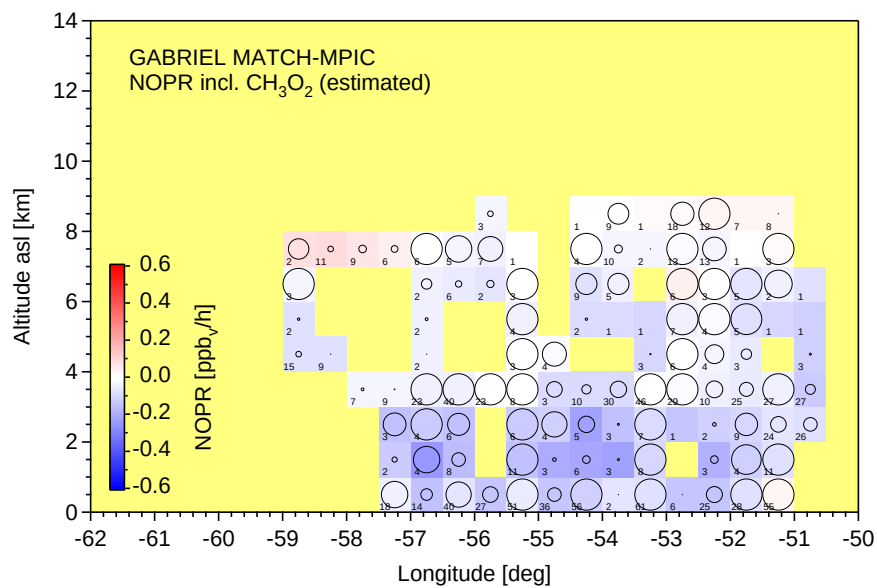
4.4.1.4 Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC

Beim Vergleich der NOPR aus den in-situ Daten und den Modellsimulationen (siehe Abbildung 4.14) ist in weiten Teilen der Troposphäre in der Messregion eine identische Tendenz zu beobachten. Bis in eine Höhe von etwa 7 km ist die freie Troposphäre charakterisiert durch Ozonzerstörung. Oberhalb von 7 km zeigen die Messdaten eine Tendenz zur Produktion von Ozon, während bei den Modellsimulationen diese Region als neutral bezeichnet werden kann. Darüber hinaus ist in der mittleren Troposphäre ein horizontaler Gradient in der negativen NOPR aus den Messdaten zu erkennen. Die Destruktionsrate in Richtung Osten, d.h. in Richtung Küste und Ozean, nimmt zu. In den Modelldaten ist kein analoges Verhalten der NOPR zu finden.

In der Grenzschicht sind für die Messregion zwischen in-situ und Modelldaten sehr interessante Unterschiede festzustellen. Während die aus den in-situ Daten berechnete positive NOPR einen negativen Gradienten in Richtung Osten aufweist, ist bei den Daten aus den Modellsimulationen kein vergleichbarer Gradient erkennbar. Im Osten der Messregion, beim Übergang vom Land zum Ozean, findet bei den in-situ Daten ein Regimewechsel



(a)



(b)

Abbildung 4.14: (a): Aus den in-situ Daten berechnete NOPR für das Messgebiet während GABRIEL. (b): Berechnete NOPR aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen.

statt und es dominiert zunehmend die Zerstörung von Ozon in der Grenzschicht. Entgegen diesen Beobachtungen entspricht das Verhalten der NOPR aus den Modelldaten den Erwartungen an diese Region im Vorfeld der Messkampagne. Luftmassen, die vom Ozean über den Kontinent und damit den tropischen Regenwald transportiert werden, erfahren eine Änderung der chemischen Zusammensetzung. Durch die gesteigerten Emissionen von Isopren über dem Regenwald im Vergleich zum Ozean ist eine Titration der OH-Radikale zu erwarten, die sich auch auf das Ozonbudget auswirkt. Es steht in der Folge weniger

HO₂ für die wichtigste Reaktion zur Ozonbildung zur Verfügung. Durch die Dominanz der Verlustreaktion über die Photolyse mit Wasser, das gerade in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald sehr hohe Konzentrationen aufweist (Daten nicht gezeigt), wurde angenommen, dass die Grenzschicht durch Ozonzerstörung charakterisiert ist. Das ist in den Ergebnissen aus den Modellsimulation auch zu sehen.

Die berechnete NOPR aus den in-situ Messungen zeigt ein etwas differenzierteres Bild. Über dem Ozean, d.h. östlich von etwa 52° Ost, ist eine generelle Tendenz zu Ozonabbau zu beobachten. Verantwortlich dafür ist im Wesentlichen die geringe NO-Konzentration bei gleichzeitig hoher Wasserdampf-Konzentration. Die Produktion wird durch den Verlust über den Photolysekanal überkompensiert. Eine Ausnahme bildet die Region zwischen 53 und 52.5° West, die durch sehr starke Ozonproduktion charakterisiert ist. Die Flugrouten in dieser Region führten häufig an Cayenne, der Hauptstadt von Französisch Guyana und dem Flughafen Rochambeau vorbei, einem insgesamt dichter besiedelten Gebiet im Vergleich zum Rest des Messgebietes in der Umgebung. Möglicherweise ist hier ein anthropogener Einfluss in der Grenzschicht vorhanden, was durch erhöhte Konzentrationen von NO, einem wichtigen Tracer für anthropogene Verschmutzung, unterstützt wird (Daten nicht gezeigt). Ab etwa 54° West ist dann eine ansteigende positive NOPR zu beobachten je weiter sich das Messgebiet über dem tropischen Regenwald befindet. Die Unterschiede zwischen in-situ Daten und Modell können für die Grenzschicht in dieser Region jedoch nicht ausschließlich auf die Unterschätzung von NO im Modell (Faktor 1.4 bis 2.3) zurückgeführt werden. Vielmehr zeigen sich Unterschiede zwischen Modell und Messung um einen Faktor 5 beim HO₂. Diese Spezies stellt über die Reaktion mit NO die Hauptquelle für Ozon dar. In einer Studie von [Lelieveld et al., 2008] wurde diskutiert, dass diese hohe Differenz im HO₂ durch eine fehlende Rezyklierung von OH bei der Isopren-Oxidation in dem verwendeten Chemie-Mechanismus im Modell erklärt werden könnte.

Die Beobachtungen einer durch Ozonproduktion und nicht durch Ozonzerstörung charakterisierten Grenzschicht über dem Regenwald widerlegen die Erwartungen für diese Region. Als Folge der großen Differenzen zwischen Messungen und Modell bei der HO_x-Konzentration, wurde die Isoprenchemie im Modell überarbeitet und die Effizienz der OH-Rezyklierung zwischen 40 und 80 % bestimmt [Lelieveld et al., 2008; Taraborrelli et al., 2009]. Der Mechanismus ist jedoch noch nicht vollständig im MATCH-MPIC Modell implementiert, so dass keine vergleichenden Berechnungen durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse in Bezug auf das Ozonbudget in der Grenzschicht wurden anhand von Boxmodell-Studien mit in-situ Daten als Randbedingungen in Stickler et al. [2007] bestätigt.

Abbildung 4.15 stellt in einem Vergleich die Vertikalprofile der NOPR aus den in-situ Daten und den Modellsimulationen für die gesamte Messregion einander gegenüber. Die Unterschiede in der Grenzschicht mit den beiden Regimes (Ozonproduktion bei den in-situ Daten, Ozonzerstörung bei den Modellsimulationen) werden hier noch einmal deutlich. Es ist auch zu erkennen, dass die absoluten Werte der negativen NOPR in der mittleren Troposphäre vom Modell deutlich unterschätzt werden. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass das Modell die H₂O-Konzentration auf der Senkenseite um einen Faktor 2 zu niedrig simuliert. Bei der Strahlung werden ebenfalls Abweichungen bis maximal 50 % beobachtet, bei denen das Modell zu geringe Werte im Vergleich zu den in-situ Daten zeigt. Die

Kombination dieser beiden Effekte führt zu einer Unterschätzung des Photolysekanals als Hauptsenke. Darüber hinaus wurde bereits erwähnt, dass es vor allem in der unteren Troposphäre eine große Differenz zwischen Messung und Modell bei der HO_2 -Konzentration gibt. Das führt dazu, dass im Modell zu wenig Ozon produziert wird, da auch die NO-Konzentration im Modell zu niedrig ist. Auf der Senkenseite wirkt sich diese Differenz beim HO_2 nicht entscheidend aus, da hier der Beitrag der Reaktion von HO_2 mit O_3 nur etwa 15–20 % beträgt.

In der oberen Troposphäre werden die Unterschiede bei der NOPR geringer, da hier sowohl H_2O als auch das HO_2 -Radikal vom Modell besser simuliert werden. Während das Modell nur eine leichte Tendenz zur Produktion von Ozon zeigt, erreicht die NOPR aus den in-situ Messungen eine vergleichbare Größenordnung wie in der Grenzschicht. Der Wechsel des Regimes in den in-situ Daten in der oberen Troposphäre kann zum einen mit dem immer geringer werdenden Einfluss der Verlustreaktion über die Photolyse erklärt werden, da die H_2O -Konzentration mit zunehmender Höhe stark absinkt. Zum anderen ist die Produktion von Stickoxiden über Blitze bei konvektiver Aktivität ein entscheidender Mechanismus für erhöhte NO-Konzentrationen in der oberen Troposphäre, die sich auf das Ozonbudget in dieser Region auswirken. Die Unterschiede zwischen in-situ Daten und Modelldaten können auf die generelle Unterschätzung der NO-Konzentration im Modell in der oberen Troposphäre zurückgeführt werden.

Mit der Hilfe des auf der GABRIEL-Messkampagne in den Tropen gewonnenen Datensatzes konnten die Ozontendenzen in der Troposphäre in dieser Region untersucht werden. Für die Analysen in den folgenden beiden Abschnitten bilden die Ergebnisse der Messungen während HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) die Datengrundlage. Diese beiden Messkampagnen fanden in den mittleren Breiten über Europa statt, so dass sie einen Vergleich der abgeschätzten Ozontendenzen zwischen tropischen Regionen und den mittleren Breiten ermöglichen. Ob und wie sich die Ozontendenzen in der Troposphäre in diesen beiden in Bezug auf Klima, Vegetation und anthropogenem Einfluss grundlegend verschiedenen Regionen unterschieden, ist Thema eines späteren Kapitels dieser Arbeit. Zunächst werden die Ergebnisse für die beiden Kampagnen in Europa im Einzelnen diskutiert.

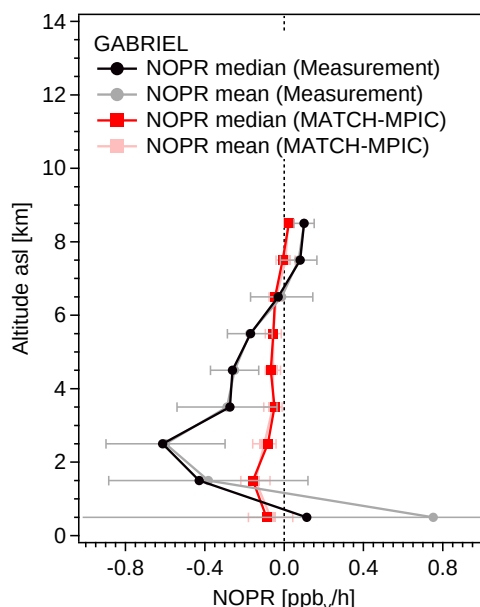


Abbildung 4.15: Vertikalprofile der NOPR berechnet aus den in-situ Daten und den Simulationen des MATCH-MPIC Modells. Es sind sowohl Median- als auch Mittelwerte angegeben

4.4.2 HOOVER I

4.4.2.1 Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten

Die HOOVER I Messkampagne fand im Oktober 2006 in Europa statt. Die nach Anwenden der in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Filterung der Daten berechnete NOPR ist in der Abbildung 4.16 (a) dargestellt.

Durch technische Probleme bei den Messungen von OH, CO und CH₄ auf dem ersten Flug nach Süden konnte nicht die maximal mögliche Datendichte (graue Fläche auf Abbildung 4.16 (a)) für die Berechnung der NOPR erhalten werden. Unabhängig von technischen Problemen ist die Datendichte für das CH₃O₂-Radikal immer eine kritische Größe. Die für die Abschätzung von CH₃O₂ benötigten Daten für CO und CH₄ wurden auf beiden HOOVER Messkampagnen vom Instrument TRISTAR (siehe Kapitel 2) aufgenommen. Da eine Simultanmessung dieser beiden Moleküle nicht möglich ist, kommt es automatisch zu einer geringeren Datendichte der beiden Spezies, was sich auf die abgeschätzte CH₃O₂-Konzentration auswirkt. Um eine größere Anzahl an Datenpunkten für das Berechnen der NOPR zu erhalten, wurde daher für die beiden HOOVER-Datensätze, analog zu der Vorgehensweise bei GABRIEL, über eine Fitfunktion aus den vorhandenen Informationen die Konzentration von CH₃O₂ in den fehlenden Zeitintervallen abgeschätzt. Ein analoges Verfahren wurde bei HOOVER I auch für den OH-Datensatz angewandt und die Konzentration dieser Spezies auf dem ersten Flug rekonstruiert. Sensitivitätsstudien, bei denen die Konzentration von OH und CH₃O₂ für das Prüfen des Unsicherheitsbereichs der rekonstruierten Daten jeweils um 50 % variiert wurde, haben keine signifikanten Auswirkungen auf die berechnete NOPR gezeigt.

Die Rekonstruktion der Daten erlaubt somit auch bei der HOOVER I Messkampagne eine höhere Datendichte ohne die Ozontendenzen im Vergleich zu dem Originaldatensatz grundlegend zu beeinflussen (siehe Abbildung 4.16 (b)). Abbildung 4.17 (a-d) stellt die Ergebnisse für die berechnete NOPR zusammen und zeigt anhand des Verhältnisses von gemessener NO-Konzentration zum berechneten kritischen NO, in welcher Region der Tro-

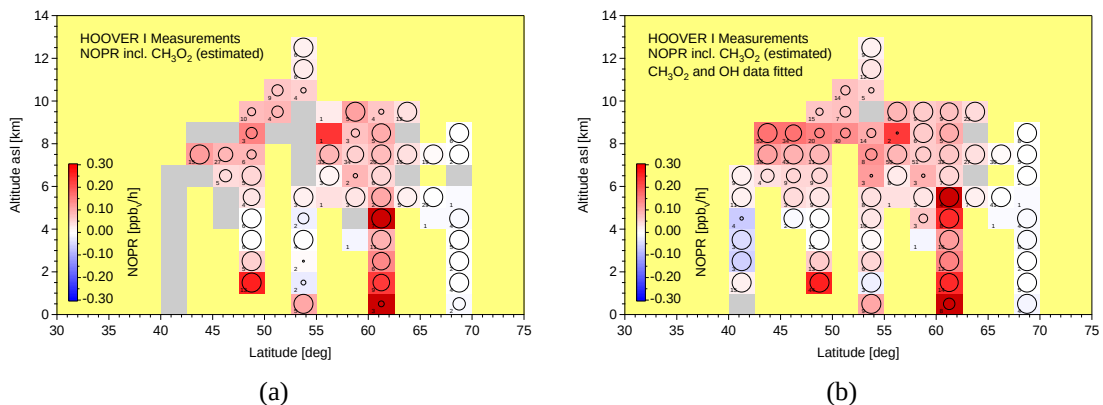


Abbildung 4.16: (a): Berechnete NOPR aus den original in-situ Daten für das Messgebiet der HOOVER I Kampagne. Grau markiert ist die maximal mögliche Datendichte im Messgebiet. (b): Berechnete NOPR für den erweiterten Datensatz von OH und CH₃O₂.

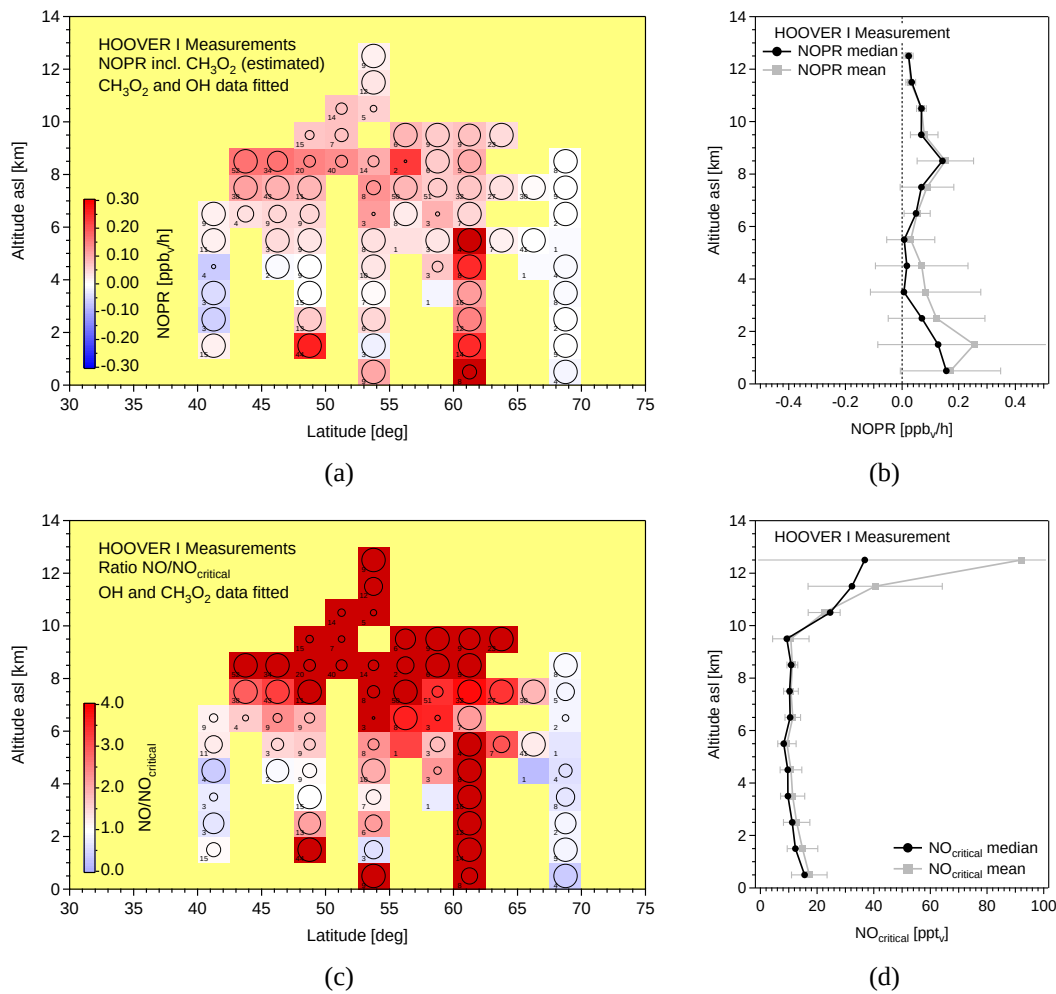


Abbildung 4.17: (a): Berechnete NOPR für das Messgebiet während HOOVER I. (b): Vertikalprofil der NOPR. Die Median- und Mittelwerte der NOPR wurden über ein 1 km Höhenintervall und über den gesamten Längen- bzw. Breitenbereich der Messungen gebildet. (c): Verhältnis aus gemessener NO-Konzentration und der berechneten kritischen NO-Konzentration. (d): Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses über die gesamte Messregion.

posphäre im Messgebiet eine ausreichend hohe Stickoxid-Konzentration vorhanden war, um potentiell Ozon zu produzieren. Der Fokus dieser Analyse liegt wieder auf der freien Troposphäre oberhalb der Grenzschicht. In der Grenzschicht ist speziell über Europa durch lokale biogene oder anthropogene Emissionen das Kriterium einer unbelasteten Atmosphäre nicht mehr gültig. Bis auf die Messungen im Süden ($< 42.5^\circ$ Nord) und sehr weit im Norden ($> 67.5^\circ$ Nord) ist nahezu die gesamte Troposphäre über Europa zu dieser Jahreszeit durch eine leichte Tendenz zur Ozonproduktion gekennzeichnet. Dabei zeigt die NOPR die höchsten Werte in der unteren Troposphäre und in einer Höhe von etwa 8–9 km in der freien Troposphäre.

Hier steigt die NOPR auf Median-Werte von etwa $0.17 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ an, während in der mittleren und oberen Troposphäre die NOPR nur geringe positive Werte annimmt (siehe Abbildung 4.17 (b)). Es werden jedoch auch Regionen mit keiner eindeutig identifizierbaren

Tendenz beobachtet, beispielsweise die mittlere Troposphäre zwischen 45° und 50° Nord. Das Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses liegt bis in eine Höhe von etwa 9.5 km zwischen 10 und 15 ppt_v, darüber ist ein stetiger Anstieg bis auf 38 ppt_v zu beobachten. Trotz des mit der Höhe ansteigenden erforderlichen NO-Mischungsverhältnisses, bleibt die NOPR positiv in der oberen Troposphäre. Die Abbildung 4.17 (c) zeigt, dass nach wie vor ausreichend NO zur Verfügung steht. Diese erhöhten NO-Konzentrationen in der oberen Troposphäre über Mitteleuropa können ihre Ursache in der charakteristischen Meteorologie der mittleren Breiten haben. Regelmäßig durchziehende Tiefdruckgebiete in der Westwinddrift führen zu regelmäßiger konvektiver Aktivität. Diese ist verbunden mit einem Aufwärtstransport von Luftmassen aus der unteren in die obere Troposphäre. Die Anreicherung von Ozon-Vorläufergasen in der oberen Troposphäre und die deutlich längere Lebensdauer dieser Spezies können dann zu der beobachteten erhöhten NOPR führen.

Die Messungen im Norden von Europa lassen keine Tendenz in der NOPR erkennen, die Troposphäre kann hier als neutral charakterisiert werden. In dieser vorwiegend ländlich geprägten Region ist das NO-Mischungsverhältnis mit Werten geringer als 10 ppt_v im Allgemeinen sehr niedrig. Das Verhältnis aus gemessenem NO und berechnetem kritischen NO zeigt in dieser Region trotzdem Werte unter 1. Die Konzentration der Stickoxide ist also zu niedrig für ein Ozon produzierendes Regime. Des Weiteren ist die Sonneneinstrahlung zu dieser Jahreszeit in dieser Region sehr gering. Durch das Fehlen von Vorläufergasen und die geringe photochemische Aktivität der Troposphäre ist sowohl die Produktion als auch die Zerstörung von Ozon vernachlässigbar klein.

Im Süden (< 42.5° Nord) ist bei der berechneten NOPR der Einfluss des Mittelmeeres offensichtlich. Die Flugroute führte hier im Wesentlichen über den Ozean und über Küstenregionen. Geringe Mischungsverhältnisse von NO (< 20 ppt_v) sowie hohe Wasserdampf-Konzentrationen (Daten nicht gezeigt), vor allem in der unteren Troposphäre, führen mit einem im Vergleich zu Mittel- und Nordeuropa höheren Strahlungseintrag dazu, dass die Photolyse von Ozon und die anschließende Reaktion des O(¹D) mit Wasser die niedrige Produktion von Ozon überkompensiert und eine Tendenz zur Zerstörung von Ozon überwiegt (Abbildung 4.18 (b,c)). In der unteren Troposphäre bis etwa 4 km ist ein zusätzlicher Verlust von Ozon über die Reaktion mit HO₂ (Abbildung 4.18 (f)) zu beobachten. Der Einfluss des Mittelmeeres nimmt mit der Höhe ab, so dass sich oberhalb von 5 km die Troposphäre neutral in Bezug auf Ozonproduktion und -zerstörung zeigt.

Insgesamt ist zu erkennen, dass die Troposphäre im Herbst über Europa vorwiegend in den südlichen Regionen eine erhöhte photochemische Aktivität zeigt und dass die NOPR sehr deutlich die Verteilung von NO widerspiegelt. Ist eine ausreichend hohe NO-Konzentration vorhanden, so nimmt die NOPR positive von „null“ verschiedene Werte an. In Regionen mit nur geringer NO-Konzentration ist keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Im Norden und Süden von Europa ist sogar eine leichte Tendenz zur Ozonzerstörung zu beobachten.

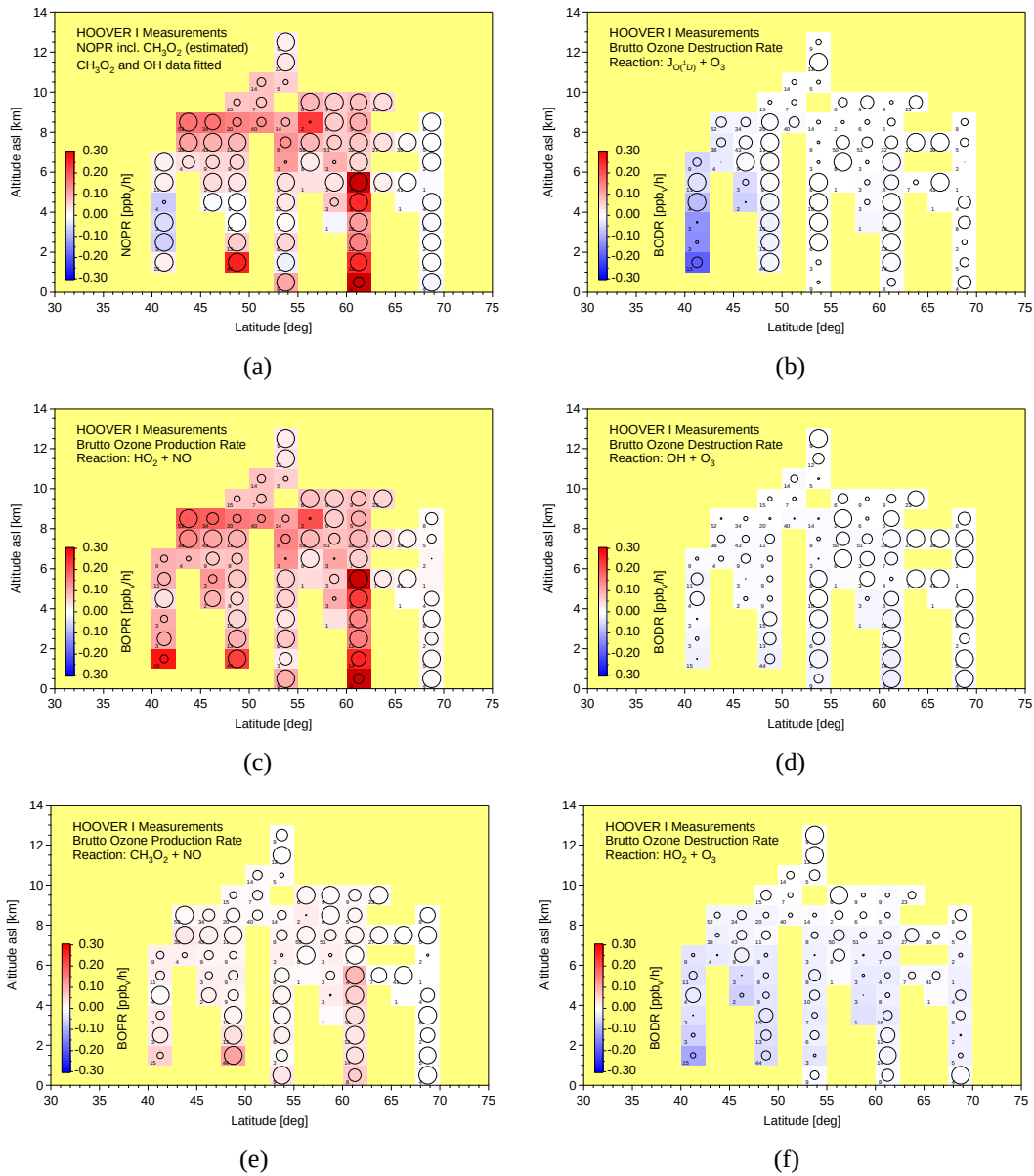


Abbildung 4.18: (a): Berechnete NOPR aus den in-situ Daten für HOOVER I. (b-f): Beitrag der einzelnen Produktions- und Verlustterme zur NOPR nach Gleichung 4.7.

4.4.2.2 Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC

In diesem Abschnitt werden die für die Messregion der HOOVER I Kampagne erhaltenen Ergebnisse für die Ozontendenzen mit den Daten der Modellsimulationen des MATCH-MPIC Modells verglichen (siehe Abbildung 4.19). Die Ergebnisse für die aus den Modellsimulationen berechnete NOPR werden nicht im Detail diskutiert, da die Analyse der NOPR aus den Modellsimulationen gezeigt hat, dass es in Bezug auf die Bedeutung der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktionen keine signifikanten Unterschiede zwischen Modell und Beobachtung gibt. Vielmehr werden anhand des Breitenschnittes der NOPR grundlegende Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Messungen und Modellsimu-

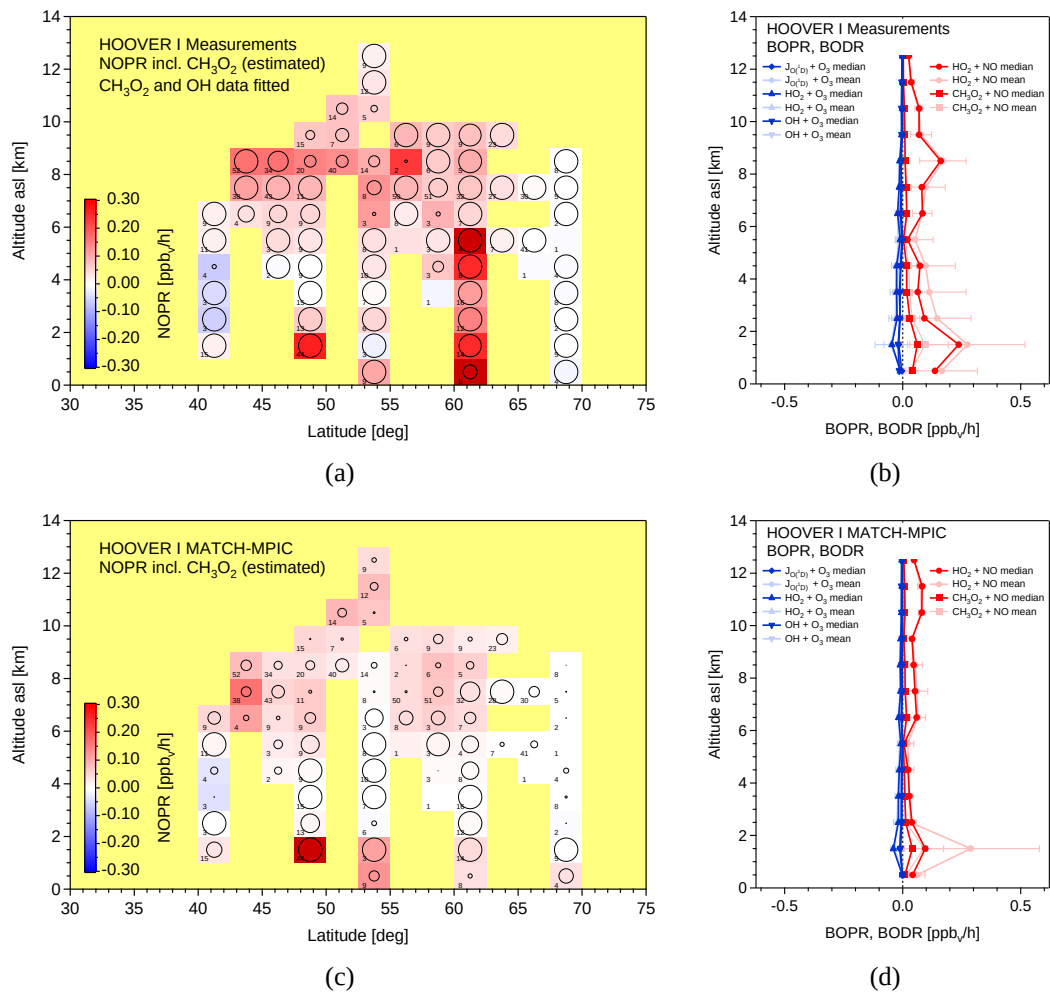


Abbildung 4.19: (a): Berechnete NOPR aus den in-situ Daten für das Messgebiet während HOOVER I. (b): Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktionen nach Gleichung 4.7. (c): Berechnete NOPR aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen. (d): Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktion aus den Simulationen des MATCH-MPIC Modells nach Gleichung 4.7.

lationen in der Troposphäre identifiziert und diskutiert. Der Vergleich der Abbildungen 4.19 (a) und (c) zeigt, dass die grundlegenden Tendenzen zur Produktion oder Zerstörung von Ozon in den verschiedenen Regionen der Troposphäre vom MATCH-MPIC Modell gut simuliert werden. Die Region mit einer negativen NOPR im Süden und die vorwiegend neutrale Troposphäre im Norden werden vom Modell reproduziert, ebenso wie die erhöhte Tendenz zur Ozonproduktion in der oberen Troposphäre oberhalb von 6 km im gesamten Messgebiet in Süd- und Mitteleuropa. Während die NOPR aus den in-situ Daten eine leichte Tendenz zu positiven Werten in Teilen der mittleren Troposphäre zeigt, wird dies bei den Modelldaten nicht beobachtet. Die NOPR ist hier nicht signifikant von „null“ verschieden. Ein deutlicher Unterschied ist in der Grenzschicht und mittleren Troposphäre zwischen 60° und 62.5° Nord zu beobachten.

Die NOPR der Messungen nimmt hier die größten Werte in der gesamten Messregion an, die teilweise sogar über die angegebene Skala hinausgehen. Das Modell zeigt an dieser Stelle aber kein derartiges Signal. In diesem Breitengradintervall in Schweden wurden die Vertikalprofile bei den nach Norden ausgerichteten Flügen durchgeführt. Neben einem Flughafen sind in der Region auch großflächig Industrieanlagen angesiedelt, deren Emissionen die Chemie in der Troposphäre dort beeinflussen können. Die Messungen für NO zeigen beim Flug über diesen Bereich um mehr als einen Faktor 2 erhöhte Werte im Vergleich zur Umgebung (Daten nicht gezeigt). Die NO-Daten der Modellsimulationen zeigen kein Signal und somit bleibt auch die daraus berechnete NOPR davon unbeeinflusst. Bei der NOPR der Messdaten ist dieser anthropogene Einfluss bis in eine Höhe von 6 km festzustellen.

Abbildung 4.20 fasst die Ergebnisse für die berechnete NOPR aus den in-situ Messungen und den Modellsimulationen mit einem Vertikalprofil der NOPR über das gesamte Messgebiet noch einmal zusammen. Bis auf die untere Troposphäre und die Region um etwa 9 km, in der das Modell die NOPR unterschätzt, stimmen Messungen und Modellsimulationen bei den grundlegenden Ozontendenzen überein.

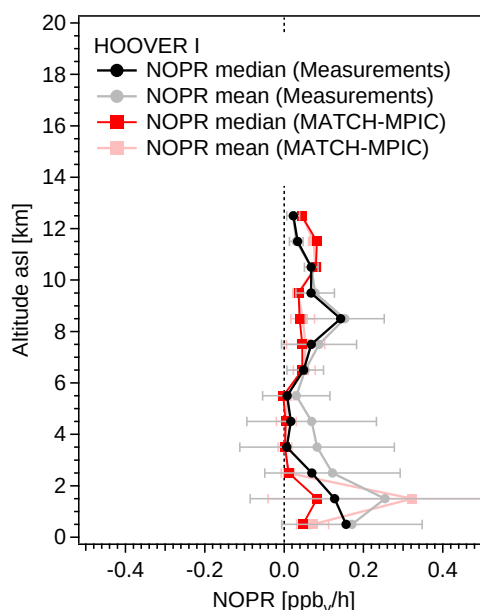


Abbildung 4.20: Vertikalprofile der NOPR über die Messregion berechnet aus den in-situ Daten und den Simulationen des MATCH-MPIC Modells. Es sind sowohl Median- als auch Mittelwerte dargestellt.

4.4.3 HOOVER II

4.4.3.1 Ozontendenzen aus den in-situ Messdaten

Die zweite Messkampagne, die in den mittleren Breiten stattfand, war die HOOVER II Kampagne im Juli 2007, d.h. im nordhemisphärischen Sommer. Die berechnete NOPR aus den gefilterten Daten ist in Abbildung 4.21 (a) dargestellt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass mit der berechneten NOPR nicht die Abdeckung im Messgebiet erreicht werden konnte, die aufgrund der durchgeführten Flüge zu erwarten war. Neben dem bekannten Problem mit der Datendichte des CH_3O_2 -Radikals, gab es bei dieser Messkampagne einen Totalausfall der NO-Messungen auf den Flügen nach Süden, so dass hier mit den Originaldaten keine NOPR berechnet werden konnte. Wie bereits für die beiden diskutierten Messkampagnen GABRIEL und HOOVER I wurde auch hier die CH_3O_2 -Konzentration für die fehlenden Zeitintervalle abgeschätzt und durch Sensitivitätsstudien die Unsicherheit der Fitfunktion getestet. Da die nicht gemessene CH_3O_2 -Konzentration aus der Oxidation der langlebigen Spurengase CO und CH_4 abgeschätzt wird und die Konzentration dieser Spezies in der unbelasteten Troposphäre keiner großen Variabilität unterlegen ist, funk-

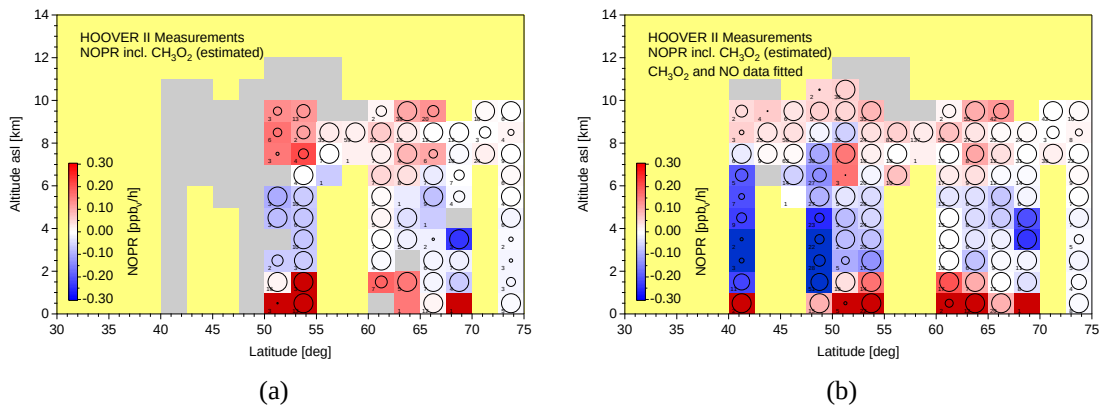


Abbildung 4.21: (a): Berechnete NOPR aus den original in-situ Daten für das Messgebiet der HOOVER II Kampagne. Grau markiert ist die maximal mögliche Datendichte im Messgebiet. (b): NOPR für den erweiterten Datensatz von OH und CH_3O_2 .

tioniert die Rekonstruktion der Daten sehr gut. Bei dem reaktiven NO-Molekül, mit einer sehr inhomogenen horizontalen und vertikalen Verteilung, ist dies mit mehr Unsicherheiten verbunden. Aufgrund der technischen Probleme auf den ersten beiden Messflügen nach Südeuropa, wurde auf dem dritten Flug, der als Vorbereitung für das Untersuchen eines mesoskaligen konvektiven Systems (MCS³⁶) über Deutschland (siehe Kapitel 5) dienen sollte, ein weiteres Mal nach Süden bis über Norditalien geflogen, um Daten in dieser Region sammeln zu können. Anhand dieser geringen Anzahl von Messungen und der daraus erhaltenen Information über die vertikale Verteilung von NO, wurde nach dem gleichen Prinzip wie für das CH_3O_2 -Radikal versucht, die fehlenden NO-Daten über Südeuropa zu rekonstruieren. Die damit verbundenen Unsicherheiten werden später in diesem Kapitel noch einmal im Detail diskutiert.

In der freien Troposphäre zwischen 55° und 70° Nord ist eine Zweiteilung bezüglich der NOPR zu erkennen (siehe Abbildung 4.22 (a)). In der mittleren Troposphäre zwischen 2 und 6 km gibt es eine Tendenz zum Abbau von Ozon, während sich darüber mit einer leicht positiven NOPR ein Ozon produzierendes Regime durchsetzt. Ein vergleichbares Bild zeigt die Troposphäre auch für Südeuropa, in der die fehlende NO-Konzentration für die Berechnung der NOPR abgeschätzt werden musste. Der Ozonabbau in der mittleren Troposphäre ist in dieser Region aufgrund des Einflusses des Mittelmeeres noch stärker. Durch die im Vergleich zu Nordeuropa wärmere Troposphäre wurde eine höhere absolute Feuchte gemessen (Daten nicht gezeigt). Zusätzlich herrscht eine höhere Sonneneinstrahlung, so dass die Photolyse als dominierende Senke für den Ozonabbau weiter an Bedeutung gewinnt (siehe Abbildung 4.23 (b,d,f). Diese Senke spielt in Nordeuropa (> 70° Nord) keine Rolle mehr. Da auch die weiteren Verlustreaktionen aufgrund der geringen photochemischen Aktivität in dieser Region vernachlässigbar kleine Beiträge zur NOPR zeigen und die geringe Konzentration an Ozonvorläufergasen eine signifikante Produktion von Ozon unterdrücken, ist die gesamte Troposphäre in Nordeuropa auch im Sommer als neutral in Bezug auf die Ozontendenzen zu charakterisieren.

³⁶ engl.: **Mesoscale Convective System**

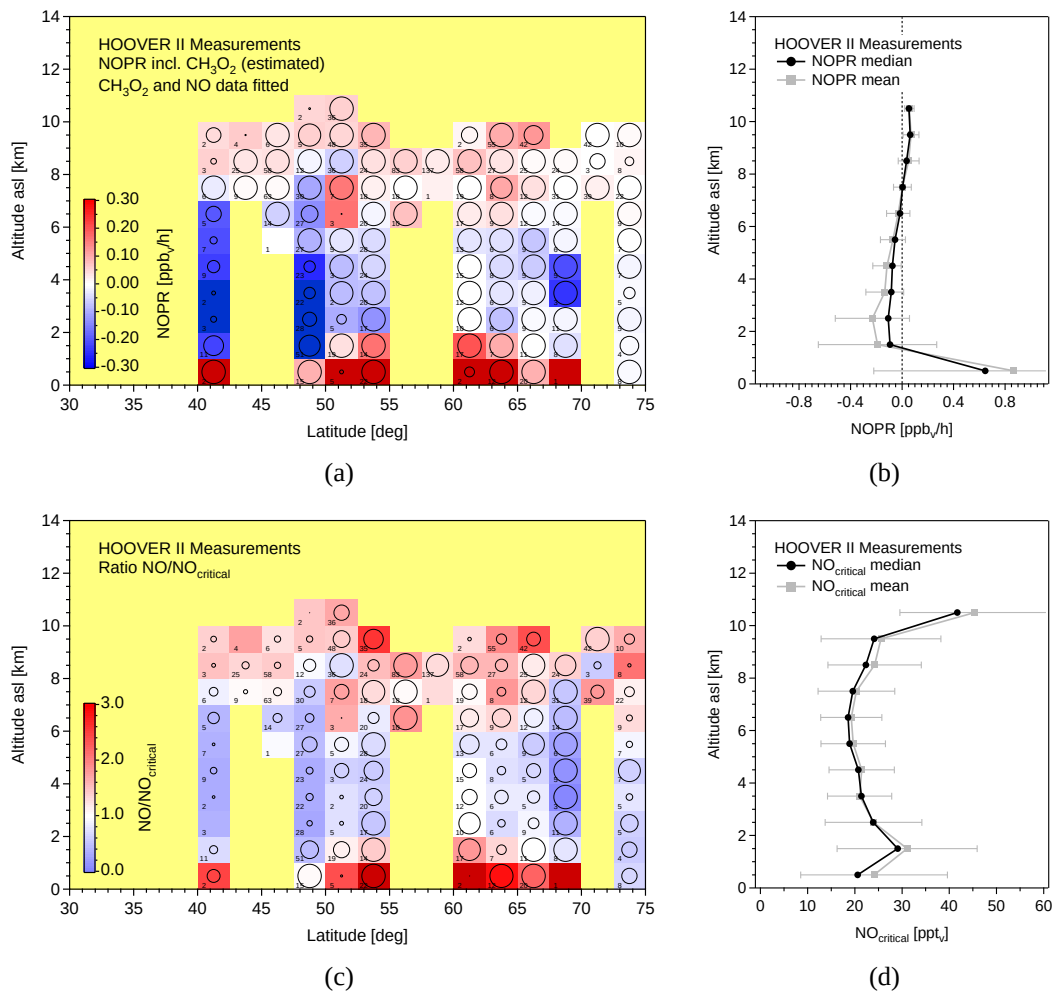


Abbildung 4.22: (a): Aus den in-situ Daten berechnete NOPR für das Messgebiet während HOOVER II. (b): Zugehöriges Vertikalprofil der NOPR. Die Median- und Mittelwerte der NOPR wurden über ein 1 km Höhenintervall und über den gesamten Längen- bzw. Breitenbereich der Messungen gemittelt. (c): Verhältnis aus gemessener NO-Konzentration und der berechneten kritischen NO-Konzentration. (d): Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses über die gesamte Messregion.

Das Verhältnis aus gemessener bzw. abgeschätzter NO-Konzentration und berechnetem kritischem NO zeigt, dass das kritische NO in der mittleren Troposphäre bis in eine Höhe von 6 km nicht überschritten wird. Im Mittel sind für eine theoretische Kompensation von Produktion und Zerstörung von Ozon Mischungsverhältnisse um 20 ppt_v nötig. In der oberen Troposphäre steigt das Mischungsverhältnis des berechneten kritischen NO dann auf Werte von 42 ppt_v an. Es ist dennoch ausreichend NO vorhanden, um in dieser Region eine positive Ozontendenz zu erhalten (siehe Abbildung 4.22 (a und c)). Die meteorologische Situation in den mittleren Breiten ist, wie bereits im Zusammenhang mit den Ergebnissen der HOOVER I Messkampagne diskutiert, eine Ursache für das Vorhandensein von Ozonvorläufergasen und den ausreichend hohen Stickoxid-Konzentrationen in der oberen Troposphäre über Europa. Während die Vorläufergase durch den konvektiven Vertikaltrans-

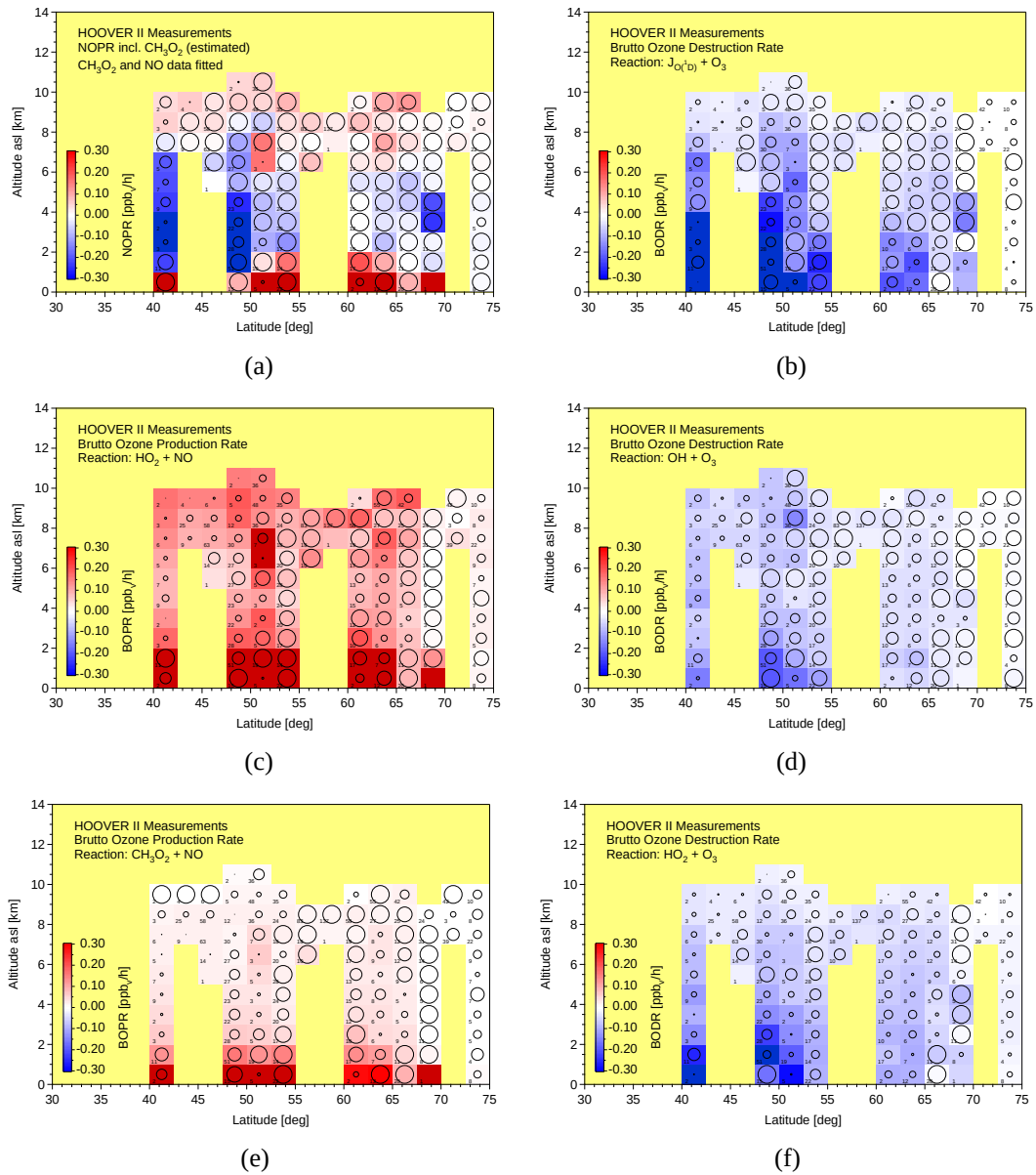


Abbildung 4.23: Aus den in-situ Daten berechnete NOPR für das Messgebiet der HOOVER II Kampagne. (b-f): Beitrag der einzelnen Produktions- und Verlustterme zur NOPR nach Gleichung 4.7.

port in die obere Troposphäre gelangen, ist die Ursache der erhöhten NO-Konzentrationen in der Bildung von NO bei Blitzaktivität zu suchen. Vor allem im Sommer bilden sich über Kontinentaleuropa regelmäßig Gewitter. Die elektrische Aktivität innerhalb der Gewitterwolken führt zu Entladungen in Form von Blitzen, die NO bilden. Die Lebensdauer der Stickoxide in der oberen Troposphäre liegt in der Größenordnung von Tagen, was den beobachteten Einfluss auf das Ozonbudget hat. Neben der erhöhten oder gleichbleibenden Produktion von Ozon aus der Reaktion von HO_2 mit NO nimmt gleichzeitig die Konzentration von Wasserdampf mit der Höhe signifikant ab. Abbildung 4.23 (b) zeigt, dass damit auch der Beitrag der Ozonzerstörung aus der Photolyse von -0.3 bis $-0.2 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ in der

unteren Troposphäre auf Werte kleiner als $-0.05 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ in der oberen Troposphäre absinkt. Auch der stetig geringer werdende Beitrag der Ozonsenken über die Reaktion von O_3 mit HO_2 und OH mit der Höhe führt dann zu der beobachteten positiven NOPR in der oberen Troposphäre über Europa (siehe Abbildung 4.23).

4.4.3.2 Ozontendenzen aus den MATCH-MPIC Modelldaten

Auch für die HOOVER II Kampagne wurden die Ozontendenzen für die Daten der Modellsimulationen des MATCH-MPIC Modells abgeschätzt (Abbildung 4.24).

Die berechnete NOPR aus den Modellsimulationen nimmt in der gesamten Troposphäre nördlich von 70° Nord Werte nahe 0 an und es lässt sich keine Tendenz zur Produktion

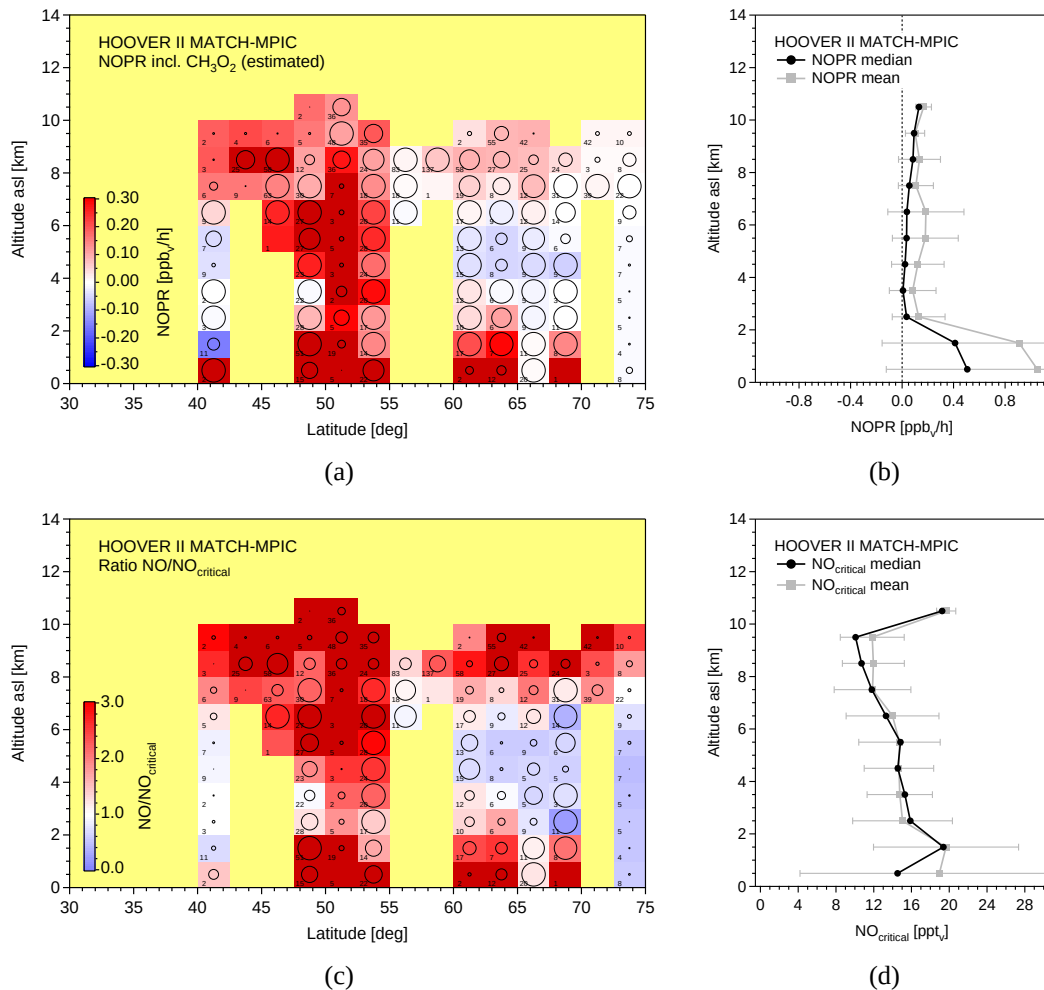


Abbildung 4.24: (a): Berechnete NOPR aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen für das Messgebiet während HOOVER II. (b): Zugehöriges Vertikalprofil der NOPR. Die Median- und Mittelwerte der NOPR wurden über ein 1 km Höhenintervall und über den gesamten Längen- bzw. Breitenbereich der Messungen gebildet. (c): Verhältnis aus vom Modell simulierter NO-Konzentration und der aus den Modelldaten berechneten kritischen NO-Konzentration. (d): Vertikalprofil des kritischen NO-Mischungsverhältnisses über die gesamte Messregion.

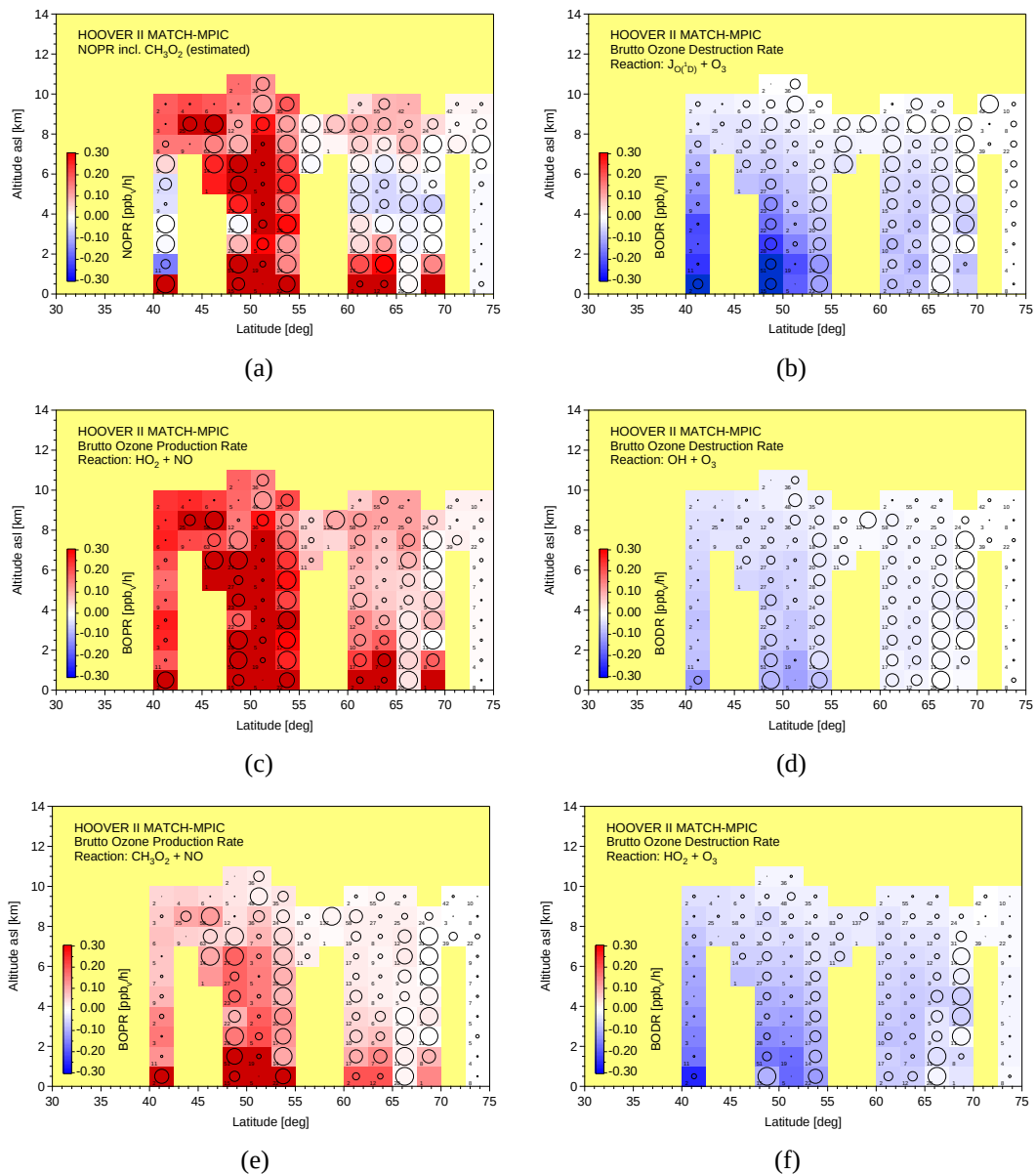


Abbildung 4.25: (a): Aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen berechnete NOPR für das Messgebiet während HOOVER II. (b-f): Beitrag der einzelnen Produktions- und Verlustterme zur NOPR nach Gleichung 4.7.

oder Zerstörung von Ozon feststellen. Zwischen 55° und 70° Nord ist eine Zweiteilung der freien Troposphäre oberhalb von 2 km zu beobachten. Bis in eine Höhe von 6 km gibt es eine Tendenz zur Zerstörung von Ozon, wobei die NOPR nur sehr geringe negative Werte annimmt und in verschiedenen Bereichen sogar so klein wird, dass keine eindeutige Tendenz festzustellen ist. Ausreichend vorhandene Stickoxide (Abbildung 4.24 (c)) sowie der geringer werdende Beitrag der Verlustreaktionen von Ozon (Abbildung 4.25 (b,d,f)) ermöglichen in der oberen Troposphäre dann eine Netto-Ozonproduktion. Zwischen 45° und 55° Nord ist die gesamte Troposphäre durch eine hohe positive NOPR gekennzeichnet. Die Messflüge führten hier nördlich der Alpen im Wesentlichen über Deutschland. Der

anthropogene Einfluss auf die Troposphäre ist in den NO-Daten der Modellsimulationen zu beobachten. Dies wirkt sich dementsprechend auch auf das Ozonbudget aus, indem die Troposphäre anhand der Modellsimulationen als ein Ozon produzierendes Regime in dieser Region zu bezeichnen ist. Während hier die Quellenreaktionen über die Verlustterme dominieren, ist das Bild weiter südlich wieder ein anderes. Der Einfluss des Mittelmeeres und eine hohe Wasserdampfkonzentration in dieser maritim geprägten Region mit geringeren NO-Konzentrationen als über Mitteleuropa führen zu einer erneuten Zweiteilung der freien Troposphäre in Bezug auf die Ozontendenzen. Bis in eine Höhe von 6 km nimmt die NOPR Werte um 0 bzw. geringfügig negative Werte an, in der oberen Troposphäre ist dann wieder eine eindeutige Tendenz zur Produktion von Ozon zu beobachten.

4.4.3.3 Vergleich der in-situ Daten mit MATCH-MPIC

Abbildung 4.26 stellt die Ergebnisse für die berechnete NOPR aus den in-situ Daten und den Modellsimulationen mit MATCH-MPIC gegenüber. Der Vergleich der zur NOPR beitragenden Reaktionen zeigt, dass im Mittel über die gesamte Messregion sowohl bei den in-situ Daten als auch bei den Daten aus den Modellsimulationen die Hauptquelle für Ozon die Reaktion von HO_2 mit NO ist (siehe Abbildung 4.26 (b und d)). Der Beitrag des CH_3O_2 -Radikals liegt bei etwa 25 % in der unteren Troposphäre oberhalb der Grenzschicht und sinkt mit zunehmender Höhe auf einen Wert von 6 % in der oberen Troposphäre ab. Bei den Verlustreaktionen ist in der unteren Troposphäre die wichtigste Senke für Ozon die Photolyse (46–54 %) gefolgt von den beiden Oxidationskanälen, wobei der Reaktion von Ozon mit HO_2 (28–36 %) die größere Bedeutung zukommt als der Reaktion mit OH (17–19 %). Ab etwa 3 km haben dann die beiden Oxidationskanäle zusammen (77–67 %) den größeren Beitrag zum Ozonverlust als die Photolyse, wobei in der mittleren Troposphäre die Reaktion von HO_2 mit O_3 (35–42 %) dominiert und in der oberen Troposphäre die Oxidation über OH die größte Bedeutung hat (36–56 %). Dabei ist jedoch zu beachten, dass vor allem in der oberen Troposphäre die absoluten Verlustraten Werte von weniger als $-0.05 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$ annehmen, der Beitrag zur Zerstörung von Ozon also vernachlässigbar wird.

In der Messregion ist nördlich von 55° Nord ein identisches Verhalten der Troposphäre in Bezug auf die Ozontendenzen aus Messungen und Modell zu beobachten. Sowohl die Abschätzungen aus den in-situ Daten als auch die Ergebnisse aus den Modellsimulationen charakterisieren die Troposphäre als neutral im nördlichsten Teil des Messgebietes. Die typische Zweiteilung der freien Troposphäre mit der Tendenz zu Ozonzerstörung in der mittleren Troposphäre und zu Ozonproduktion in der oberen Troposphäre ab etwa 6 km, die in den Messdaten gefunden wurde, wird von den Simulationen des MATCH-MPIC Modells gut reproduziert. Diese Zweiteilung existiert auch bei den Messungen in Südeuropa ($< 42.5^\circ$ Nord), auch hier zeigt das Modell ein ähnliches Verhalten mit einer jedoch stärkeren Tendenz zur Produktion von Ozon in der oberen Troposphäre.

In der mittleren Troposphäre zwischen 45° und 55° Nord unterscheiden sich die Ergebnisse aus den in-situ Daten und den Modellsimulationen grundlegend. Während die Messdaten auch in dieser Region auf zwei unterschiedliche Regime mit der Tendenz zur Ozonzerstörung in der mittleren Troposphäre und einer leichten Tendenz zur Produktion von Ozon in der oberen Troposphäre ab etwa 6 km hindeuten, ist bei der abgeschätzten NOPR aus den

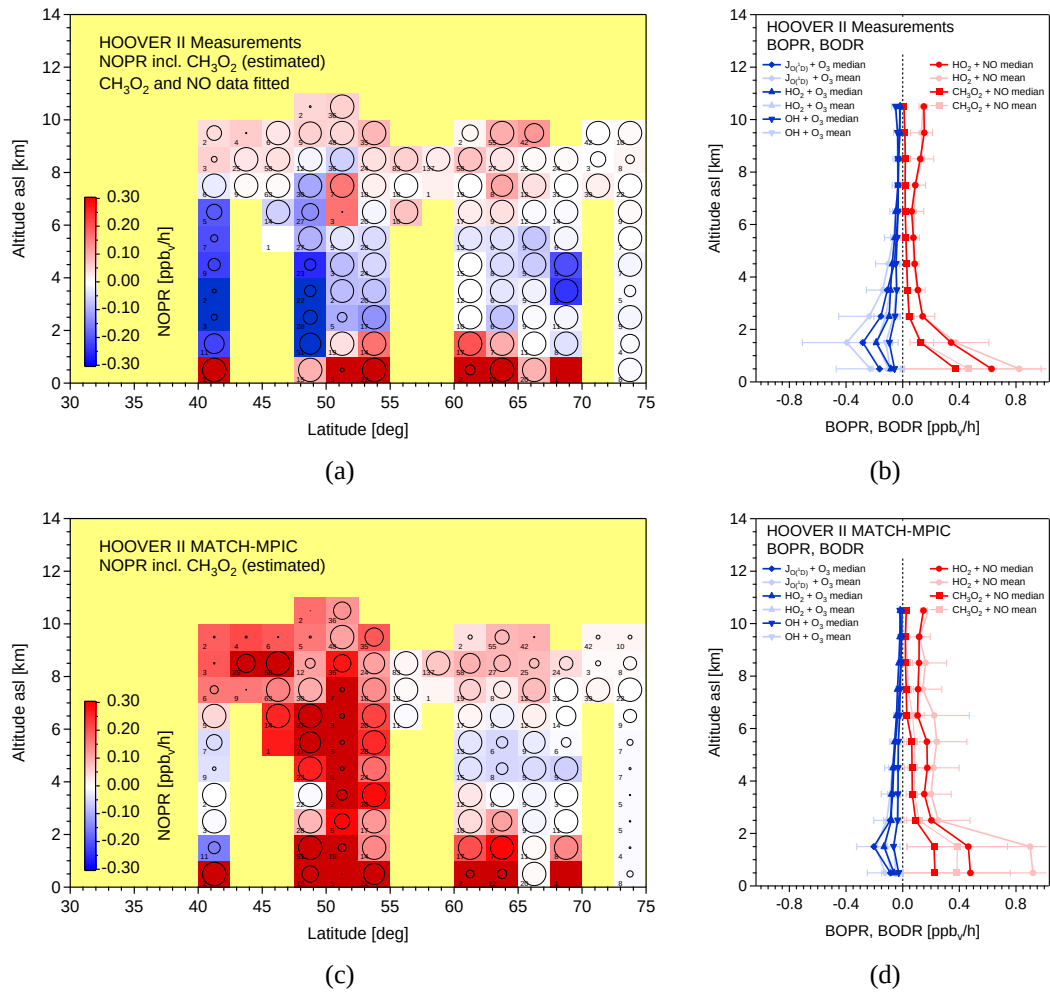


Abbildung 4.26: (a): Berechnete NOPR aus den in-situ Daten für das Messgebiet während HOOVER II. (b): Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktionen nach Gleichung 4.7. (c): Berechnete NOPR aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen. (d): Vertikalprofile der einzelnen zur NOPR beitragenden Reaktion aus den Simulationen des MATCH-MPIC Modells nach Gleichung 4.7.

Modellsimulationen in der gesamten Troposphäre eine eindeutige Tendenz zur Bildung von Ozon zu erkennen. Die Frage ist nun, ob die Ergebnisse der Modellsimulationen die NOPR überschätzen oder ob es andere Gründe für das unterschiedliche Verhalten von Modell und Messung gibt. Da der Vergleich der Senken vor allem in der mittleren Troposphäre, in der die Abweichungen am stärksten sind, in der Summe keine signifikanten Unterschiede zeigt, muss die Ursache auf der Quellenseite zu suchen sein. Hier ist zu erkennen, dass im Modell beide Produktionsterme im Vergleich zu den Ergebnissen aus den in-situ Messungen höhere Ozonproduktionsraten liefern. Da NO an beiden Quell-Reaktionen beteiligt ist, könnte hier die mögliche Ursache zu finden sein. Auf den gesamten Datensatz bezogen neigt das MATCH-MPIC Modell in Bezug auf NO eher zu einer Unterschätzung der Konzentration. Die Messungen südlich von 55° Nord stellen jedoch eine Ausnahme dar, hier liefert das Modell im Vergleich signifikant höhere NO-Konzentrationen (Faktor 2 bis 3), was sich auf

die berechnete NOPR auswirkt. Dabei ist zu beachten, dass auf den entsprechenden Flügen nach Süden aufgrund von technischen Problemen mit dem Instrument nur sehr wenig NO-Daten gesammelt werden konnten und die fehlenden Messungen rekonstruiert wurden. Eine fehlerhafte Rekonstruktion der Daten aus der anhand vorhandener Daten abgeleiteten Fitfunktion könnte die Ursache der Unterschiede zwischen Modell und Messung sein. Um dies herauszufinden, wurden Sensitivitätsstudien mit der abgeschätzten NO-Konzentration südlich von 55° Nord durchgeführt. Abbildung 4.27 (a) zeigt ein Ergebnis dieser Studien. Die mit den südlich von 55° Nord verdoppelten NO-Daten berechnete NOPR liefert ein anderes Bild für die Ozontendenzen über Mittel- und Südeuropa im Vergleich zu der NOPR aus den vorher verwendeten, um die rekonstruierten Daten erweiterten NO-Messungen. Während zwischen 45° und 55° Nord die NOPR unterhalb von 6 km nur geringfügig positive Werte annimmt und in der Alpenregion keine klare Tendenz zu beobachten ist, ist in der oberen Troposphäre eine eindeutige Tendenz zur Produktion von Ozon vorherrschend. Im Vergleich zur berechneten NOPR aus den Modellsimulationen sind die deutlichen Unterschiede in dieser Region nicht mehr präsent, vielmehr zeigen die Ergebnisse aus in-situ Daten und Modelldaten nun im gesamten Messgebiet eine grundlegende Übereinstimmung. Das Vertikalprofil der NOPR über die gesamte Messregion bestätigt dieses Ergebnis (siehe Abbildung 4.27 (d)). Die Abweichungen zwischen Modell und Messung (inklusive der rekonstruierten NO-Daten und der Verdopplung der NO-Konzentration südlich von 55° Nord) sind in der freien Troposphäre oberhalb der Grenzschicht nur gering.

Die Sensitivitätsstudien haben gezeigt, dass die Rekonstruktion der fehlenden NO-Daten in Mittel- und Südeuropa über eine Fitfunktion kritisch zu betrachten ist. Die starke räumliche Variabilität dieser reaktiven Spezies verhindert, dass über wenige Messungen in einer Region die Daten für ein größeres Gebiet ohne Messungen zufriedenstellend abgeschätzt werden können. Da gerade beim Ozonbudget NO die Schlüsselrolle spielt, hat das entscheidende Auswirkungen auf die berechnete NOPR. Dass die NOPR mit den über Mitteleuropa „angepassten“ NO-Daten nicht nur näher an den Ergebnissen des Modells liegt, sondern auch die realen Bedingungen in der Atmosphäre möglicherweise besser beschreibt, deutet der Vergleich des NO-Datensatzes der HOOVER II Messkampagne mit dem der UTOPIHAN³⁷ II Messkampagne an. UTOPIHAN II fand im Sommer 2003 in der gleichen Region statt und die dort gemessenen Stickoxid-Konzentrationen für den Bereich zwischen 45° und 55° Nord liegen in der Größenordnung der angepassten NO-Daten für HOOVER II.

Jedoch bleiben Fragen offen. Trotz der Erhöhung der NO-Konzentration um einen Faktor 2 südlich von 55° Nord, was zu einer im Vergleich zum Modell um etwa einen Faktor 1.5 höheren NOPR bei den in-situ Daten in der oberen Troposphäre geführt hat, sind die Ozontendenzen in der mittleren Troposphäre zwischen 2 und 7 km in den Messdaten signifikant niedriger. Das Unterschätzen sowohl der Strahlung (max. Faktor 2) als auch der Wasserdampf-Konzentration (max. Faktor 1.5) im Modell führt zu einem zu geringen Beitrag des Ozonverlustes über den Photolysekanal, der wie bereits gezeigt in dieser Region die wichtigste Senke für Ozon in der unteren Troposphäre darstellt. Zudem ist bei der aus den original Messdaten berechneten NOPR in dem gerade diskutierten Höhenbereich der

³⁷ engl.: Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HO_x and NO_x

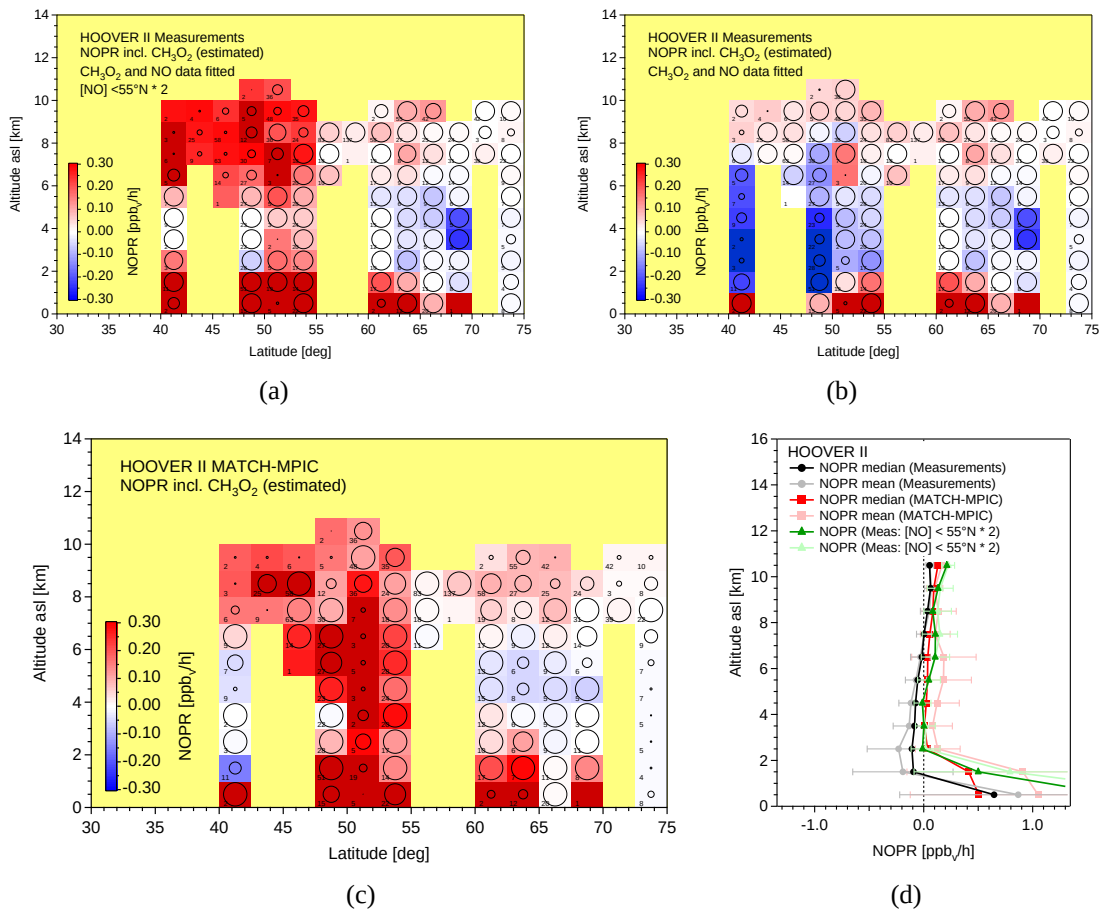


Abbildung 4.27: (a): Aus den in-situ Daten berechnete NOPR für das Messgebiet während HOOVER II. Es wurde für die Berechnung im Rahmen der Sensitivitätsstudie die NO-Konzentration südlich von 55° Nord verdoppelt. (b): Aus den in-situ Daten berechnete NOPR ohne Variation der NO-Konzentration. (c): Aus den Modellsimulationen analog berechnete NOPR für HOOVER II. (d): Vertikalprofile der NOPR berechnet aus den in-situ Daten und den Simulationen des MATCH-MPIC Modell über die Messregion. Es sind sowohl Median- als auch Mittelwerte dargestellt. Zusätzlich ist das Vertikalprofil der NOPR dargestellt, die aus den modifizierten NO-Daten der Sensitivitätsstudie berechnet wurde.

Troposphäre zwischen 50° und 55° Nord trotz der geringen Datendichte eine eindeutige Tendenz zur Ozonzerstörung zu beobachten (siehe Abbildung 4.21 (a)). Aufgrund der fehlenden NO-Daten in Mittel- und Südeuropa kann somit nicht eindeutig bestimmt werden, ob im Sommer diese Region durch Ozonproduktion oder Ozonzerstörung charakterisiert ist. Die Analysen und Sensitivitätsstudien mit den vorhandenen Daten deuten aber darauf hin, dass die mittlere Troposphäre durch eine schwache Tendenz zur Produktion von Ozon gekennzeichnet ist, die in der oberen Troposphäre ab etwa 7 km mit einer NOPR zwischen 0.2 und 0.3 ppb_v h⁻¹ eindeutig positiv wird. der Mittelmeerraum stellt hier eine gewisse Ausnahme dar. Durch den maritimen Einfluss kompensieren hier die Verlustreaktionen, allen voran die Photolyse von Ozon, die Produktionsterme und es ist keine eindeutige Tendenz in den in-situ Daten in der mittleren Troposphäre zu erkennen.

4.4.4 Vergleich der Kampagnen GABRIEL, HOOVER I und HOOVER II

Abbildung 4.28 stellt die aus den in-situ Daten und den Modellsimulationen berechneten Netto-Ozonproduktionsraten (NOPR) für die drei Messkampagnen GABRIEL (2005), HOOVER I (2006) und HOOVER II (2007) noch einmal zusammen.

Die Ozontendenzen zeigen im Vergleich der Messkampagnen untereinander signifikante Unterschiede. Speziell die berechnete NOPR in den Tropen und den mittleren Breiten über Europa liefert ein unterschiedliches Bild. Die Messungen in der tropischen Troposphäre beschreiben eine klare Tendenz zur Zerstörung von Ozon in der mittleren Troposphäre. Wie bereits erwähnt spielt hier das Vorhandensein von ausreichend Strahlung und eine hohe Wasserdampf-Konzentration die entscheidende Rolle bei der Photolyse als Hauptsenke für Ozon. Der nachlassende Einfluss dieser Senke mit der Höhe aufgrund der stark abfallenden H_2O -Konzentration, die längere Lebensdauer der Ozonvorläufgase sowie die NO_x -Bildung durch Blitze bei regelmäßig vorhandener konvektiver Aktivität, lassen in der oberen Troposphäre in den Tropen ein Regimewechsel bezüglich der Ozontendenzen zu. Es dominieren hier die Produktionsterme über die Verlustreaktionen mit dem Ergebnis einer positiven NOPR.

In den mittleren Breiten ist in der oberen Troposphäre eine vergleichbare Situation zu beobachten. Auch hier ist diese Region durch die Tendenz zur Ozonproduktion charakterisiert. Als Ursache ist unter anderem die Meteorologie mit den typischen Wettererscheinungen der mittleren Breiten zu nennen. Gerade im Sommer kommt es in Mitteleuropa zu erhöhter konvektiver Aktivität und Gewitterbildung, was die höhere NOPR bei der Sommerkampagne HOOVER II im Vergleich zu der im Herbst durchgeführten HOOVER I Kampagne erklärt.

Die mittlere Troposphäre über Europa unterscheidet sich aber grundlegend von den Tropen. Es ist hier bei den Messungen im Sommer 2007 nur im äußersten Süden des Messgebietes und in Nordeuropa eine leichte oder oft keine Tendenz zur Zerstörung von Ozon zu erkennen. Hohe Wasserdampf-Konzentrationen in der Mittelmeerregion führen hier zu einer Kompensation der Quellen und Senken. Dagegen ist es in den ländlich geprägten Gebieten in Nordeuropa vor allem die geringe Konzentration der Stickoxide und der damit verbundene geringere Beitrag der Produktionsmechanismen im Vergleich zu den Verlustreaktionen, die den Ausschlag für eine negative Tendenz bei der NOPR im Sommer gibt. Ab etwa 70° Nord ist dann keine Tendenz mehr festzustellen und die gesamte Troposphäre verhält sich neutral bezüglich Ozonproduktion oder -zerstörung. Die Messungen in Mitteleuropa, die vor allem über Deutschland durchgeführt wurden, zeigen den anthropogenen Einfluss auf die NOPR. Die ausreichend vorhandenen Vorläufgase führen zu einer positiven Tendenz für die Ozonproduktion, die jedoch wie im vorigen Abschnitt diskutiert nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnte. Im Gegensatz zu den Messungen im Sommer 2007 liefern die Ergebnisse der HOOVER I Mission im Oktober 2006 keine derartige Struktur in der mittleren Troposphäre. Die Troposphäre ist im Allgemeinen kälter als in den Sommermonaten und kann dementsprechend nur geringere Mengen an Wasser „speichern“. Die niedrigere absolute Feuchte und der geringere Strahlungseintrag führen zu einer verminderten photochemischen Aktivität und somit auch zu keinen eindeutigen Ozontendenzen.

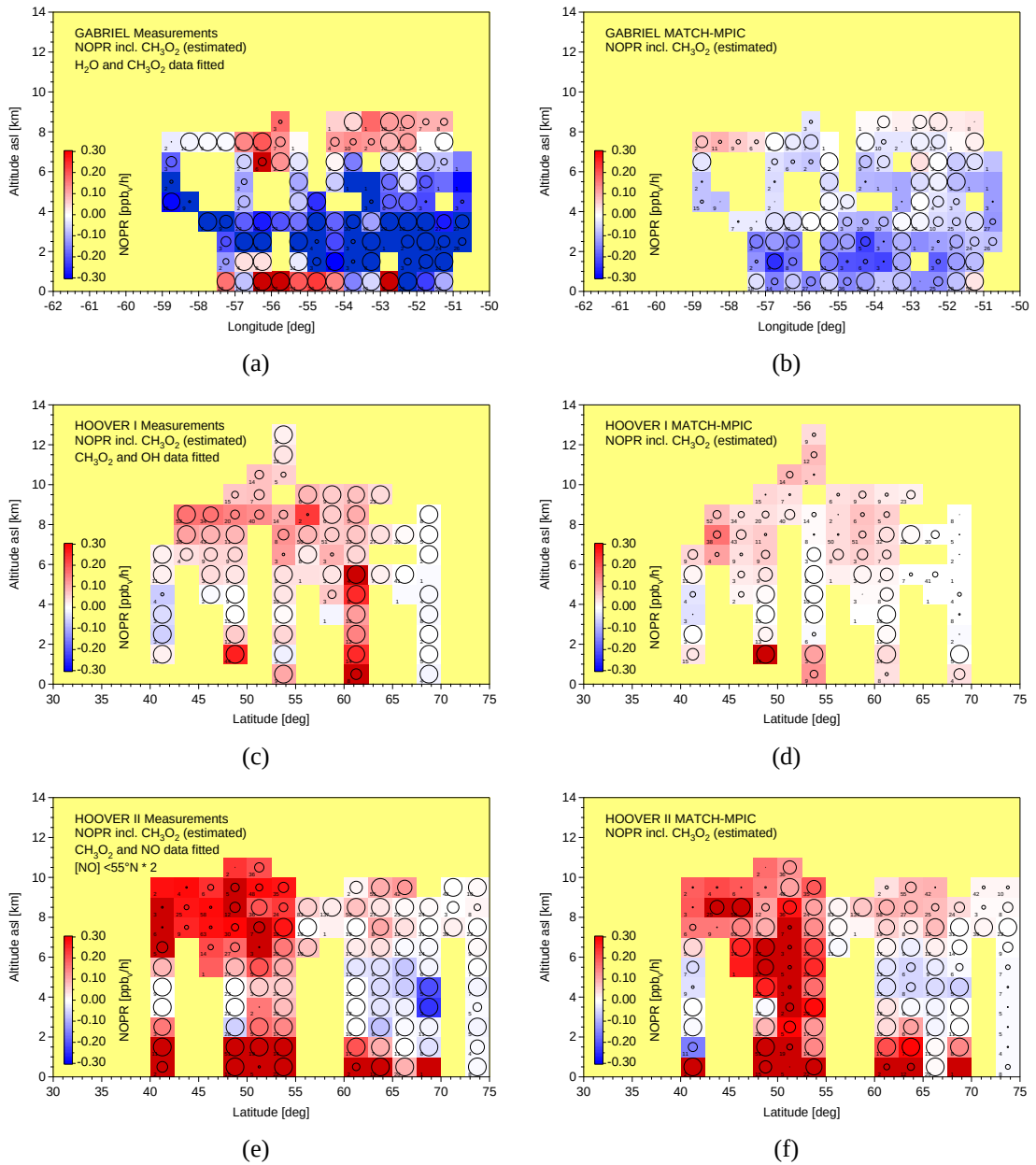


Abbildung 4.28: (a,c,e): Aus den in-situ Daten berechnete NOPR für die einzelnen Messkampagnen GABRIEL, HOOVER I und HOOVER II. Für die HOOVER II Kampagne wurde die Sensitivitätsstudie gewählt, bei der die NO-Konzentration südlich von 55°N für das Berechnen der NOPR verdoppelt wurde. (b,d,f): Aus den MATCH-MPIC Modellsimulationen berechnete NOPR für die einzelnen Messkampagnen. In den Abbildungen (a) und (b) wurde für die bessere Vergleichbarkeit der Kampagnen untereinander die Skala angepasst im Vergleich zur Diskussion der Ergebnisse für GABRIEL in Kapitel 4.4.1.

Während im Norden ($> 65^\circ\text{N}$) die Troposphäre neutral ist, ist über weite Teile Mittel- und Südeuropas eine leichte Tendenz zur Produktion von Ozon zu erkennen. Die aus den gerade genannten Gründen geringe Bedeutung der Photolyse als Hauptsenke ermöglicht die positive NOPR. In der Mittelmeerregion gewinnt diese Senke aber wieder an Einfluss und

kann zusammen mit den Oxidationspfaden über den Beitrag der Produktion dominieren. Generell zeigt sich beim Vergleich der Tropen mit den mittleren Breiten, dass in den Tropen eine deutlich höhere photochemische Aktivität in der Troposphäre zu beobachten ist als in den mittleren Breiten, speziell für den Vergleich von HOOVER I (2006) in Europa mit GABRIEL (2005) in Suriname, die beide im Oktober stattfanden. Die höhere Aktivität äußert sich in höheren Absolutwerten für die Brutto-Produktions- oder Verlustraten. Das gilt speziell für den Verlust von Ozon über die Photolyse und die anschließende Reaktion des gebildeten $O(^1D)$ mit H_2O . Bei geringer photochemischer Aktivität repräsentiert die Verteilung der NOPR sehr gut die Verteilung der Stickoxide.

Der Vergleich der Ozontendenzen aus den Messungen und dem Modell zeigt, dass das Modell die Tendenzen für alle drei Messkampagnen grundlegend richtig reproduziert. Unterschiede gibt es lediglich in den absoluten Werten der NOPR. Für die GABRIEL Messkampagne in den Tropen wird die Destruktion von Ozon in der mittleren Troposphäre deutlich unterschätzt. Der Grund hierfür ist das Unterschätzen der H_2O -Konzentration und der Strahlung im Modell um bis zu einen Faktor 2. In der oberen Troposphäre zeigt das Modell eine niedrigere NOPR im Vergleich zu den in-situ Daten. NO wird vor allem in der oberen Troposphäre von MATCH-MPIC grundsätzlich unterschätzt. Da NO entscheidend auf der Quellenseite für das Ozonbudget ist, wirkt sich das mit der im Vergleich zu den Messungen zu niedrigen NOPR dementsprechend auf die Ozontendenzen aus. Dieses Phänomen ist auch bei den beiden Messkampagnen in den mittleren Breiten zu beobachten. Auch hier werden die Ozontendenzen grundsätzlich richtig vom Modell reproduziert, wobei die NOPR in der oberen Troposphäre wieder unterschätzt wird. In dieser Studie kommt es zu einer allgemeinen Unterschätzung der NOPR in der oberen Troposphäre aufgrund der zu niedrigen NO-Konzentrationen im Modell. Warum die NO-Konzentrationen im Modell systematisch unterschätzt werden, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

4.5 Einfluss hochreichender Konvektion auf die NOPR

Im vorigen Abschnitt wurde bereits diskutiert, dass regelmäßige konvektive Aktivität zur positiven NOPR in der oberen Troposphäre während GABRIEL und den beiden HOOVER Kampagnen beiträgt. Es spielt dabei vor allem der Transport von Ozonvorläufergasen (NO , CO , CH_4 , VOCs) aus der Grenzschicht bzw. der unteren Troposphäre, in der sie meist in hoher Konzentration präsent sind, in die obere Troposphäre eine entscheidende Rolle. Gleichzeitig steht die Bildung von NO aus Blitzen im Zusammenhang mit dem Auftreten konvektiver Wolken. Diese am Ozonbudget beteiligten Spezies haben zudem eine deutlich höhere Lebensdauer in der oberen Troposphäre, so dass die Chemie über einen längeren Zeitraum beeinflusst werden kann. In dem folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen von hochreichender Konvektion auf die NOPR in der oberen Troposphäre untersucht und diese Ergebnisse mit den Berechnungen für die unbelastete Troposphäre verglichen. Dazu dienen zwei Fallstudien, bei denen im Rahmen der Messkampagnen GABRIEL und HOOVER II jeweils ein isoliertes konvektives System vermessen werden konnte. Dabei wurden Daten sowohl in der Einströmregion in der unteren als auch in der Ausströmregion in der oberen Troposphäre gesammelt. Da die beiden Gewitterzellen einmal in den

Tropen und einmal in den mittleren Breiten aufgetreten sind, ermöglicht das einen direkten Vergleich der Ergebnisse für zwei klimatisch verschiedene Regionen der Erde.

Es ist hinlänglich bekannt, dass hochreichende Konvektion die unbelastete freie Troposphäre stören kann, indem sie Einfluss auf die Verteilung von Spurengasen und damit auch auf die Chemie nimmt [Dickerson et al., 1987; Barth et al., 2007]. Dies spielt vor allem in den tropischen Regionen eine Rolle, da hier die Bedingungen für das Auftreten von hochreichender Konvektion sehr günstig sind [Holton et al., 1995]. Aber auch in den mittleren Breiten kann speziell in den Sommermonaten in Hochdrucklagen oder durch Frontensysteme sehr intensive Konvektion ausgelöst werden. Wie sich dies im Detail auswirkt, wird in Kapitel 5 dieser Arbeit ausführlich diskutiert. In Bezug auf das Ozonbudget führt sie im Allgemeinen zu einer signifikanten Erhöhung der Produktion von Ozon in den Stunden und Tagen nach einem derartigen Event [Pickering et al., 1992b]. Diese Erhöhung soll anhand dieser beiden Fallstudien quantifiziert werden.

4.5.1 Meteorologische Situation bei der Bildung der konvektiven Zellen

Bei den konvektiven Systemen während GABRIEL und HOOVER II handelte es sich in beiden Fällen um nahezu isolierte Gewitterzellen (siehe Abbildung 4.29).

Während der GABRIEL Kampagne konnte auf einem Messflug eine sich frisch gebildete Cumulonimbus-Wolke vermessen werden. Sie entstand in einer potentiell instabilen, sehr

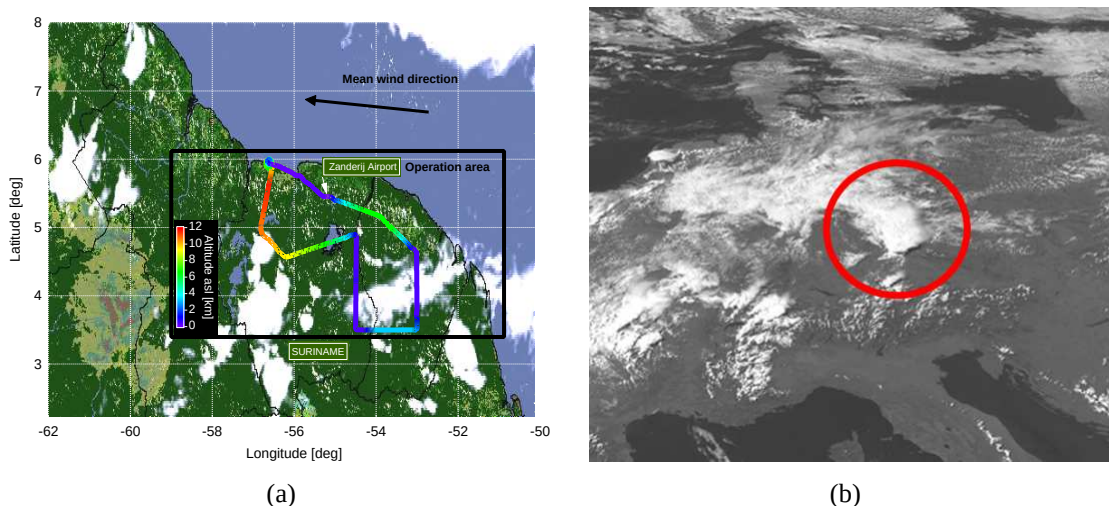


Abbildung 4.29: (a): „GOES-12 Regional View“ Satellitenbild vom 12.10.2005, 19:15 UTC, mit der konvektiven Zelle, die im Rahmen des Messflugs G08 während GABRIEL vermessen wurde. Der Flugweg mit der farbkodierten Höheninformation ist dem Satellitenbild überlagert. (b): MSG Satellitenbild der Wolkenstrukturen über Europa vom 19.7.2007 14:30 UTC. Das Bild wurde vom „High-Resolution Visible (HRV) Channel“ des MSG im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts aufgenommen. Der Messflug führte zu dieser Zeit durch die Ausströmregion der isolierten Zelle am Südostrand des mesoskaligen konvektiven Systems. Die Gewitterzelle ist mit dem roten Kreis markiert.

feuchten Troposphäre unter günstigen Windbedingungen, die in der unteren Troposphäre zu einer Konvergenz von Luftmassen geführt haben. Das interessante an der Zelle war ihre explosive Entwicklung bis in eine Höhe von etwa 11 km innerhalb von nur 2 bis 3 Stunden. Die konvektive Zelle in den mittleren Breiten entstand am Südostrand eines in nordöstlicher Richtung über Deutschland ziehenden konvektiven mesoskaligen Systems. Die Auslösung dieser Zelle ist vermutlich auf eine lokale Temperaturstörung zurückzuführen. Die genauen Prozesse, die in diesem Fall zur Entwicklung der Cumulonimbus-Wolke geführt haben, sind aber noch nicht im Detail verstanden (siehe auch Abschnitt 5.3). Auch hier war die Entwicklung sehr explosiv, so dass innerhalb kurzer Zeit große Mengen an Spurengasen in die obere Troposphäre transportiert werden konnten.

4.5.2 Methodik und Annahmen bei der Berechnung der NOPR

Die Methodik zur Berechnung der NOPR ist analog zu der Vorgehensweise bei der Abschätzung der Ozontendenzen in der unbelasteten Troposphäre in den vorangehenden Abschnitten. Nach der Abschätzung der CH_3O_2 -Konzentration aus dem Verhältnis der Oxidation von CO und CH_4 wurde schließlich die NOPR aus den in-situ Daten über das gesamte Zeitintervall der Messung in der Ausströmregion berechnet. Durch die Analyse des Budgets langlebiger Spurengase wie CO oder CH_4 konnte ein Vertikaltransport von Luftmassen aus der Grenzschicht und unteren Troposphäre in die Ausströmregion der konvektiven Zelle ohne signifikantes Einmischen von Umgebungsluft während des Aufwärtstransportes nachgewiesen werden. Für GABRIEL wird diese Analyse in Bozem et al. [2010] diskutiert, die Gewitterzelle während HOOVER II ist Thema des Kapitels 5 dieser Arbeit.

Für die Berechnung der NOPR wurde angenommen, dass sich die Ozonvorläufgase in der Ausströmregion der konvektiven Zelle akkumulieren. Unter Vorhandensein von ausreichender Strahlung außerhalb der Wolke und von durch Blitze gebildetem zusätzlichen NO_x , findet eine intensive Photochemie statt, die zur Produktion von Ozon führt. Des Weiteren wurde von einer geringen Einmischung von Umgebungsluft ausgegangen. Dass diese Annahmen berechtigt sind, zeigt die Tatsache, dass in beiden Fällen während GABRIEL und HOOVER II über einen Zeitraum von etwa 8 min (GABRIEL) und 5 min (HOOVER II) erhöhte Werte verschiedener Spurengase in der Ausströmregion beobachtet wurden. In dieser Zeit legt der Learjet eine Strecke von etwa 100 km bzw. 60 km zurück.

4.5.3 Berechnete NOPR für die beiden Fallstudien

Die berechnete NOPR ist in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zusätzlich ist die NOPR für die „ungestörte“ Troposphäre in der unmittelbaren Umgebung der Gewitterzellen als Vergleich aufgelistet. Die Median-Werte der NOPR in der Ausströmregion liegen für die Fallstudie während GABRIEL um einen Faktor 3 und für die HOOVER II Kampagne um einen Faktor 6.5 höher als die Werte in der ungestörten Umgebung in der Nähe der konvektiven Zelle (siehe auch Abbildung 4.30). Hochreichende Konvektion ist also in der Lage die NOPR deutlich zu erhöhen. Dieser Einfluss ist jedoch nicht nur auf die Zeit unmittelbar während oder nach der Konvektion beschränkt. Die längere Lebensdauer von NO und weiteren Vorläufgasen von Ozon in der oberen Troposphäre kann eine über Tage deutlich

Projekt		Ausströmregion	ungestörte Atmosphäre
GABRIEL	Median	$0.20 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$	$0.06 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$
	Mittelwert	$(0.27 \pm 0.13) \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$	$(0.06 \pm 0.04) \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$
HOOVER II	Median	$1.89 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$	$0.29 \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$
	Mittelwert	$(1.90 \pm 0.28) \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$	$(0.31 \pm 0.07) \text{ ppb}_v \text{ h}^{-1}$

Tabelle 4.1: Berechnete NOPR in der Auströmregion und der ungestörten Troposphäre in der unmittelbaren Umgebung der konvektiven Zelle für die beiden Messkampagnen GABRIEL und HOOVER II.

erhöhte Produktion von Ozon zur Folge haben. Die in dieser Studie erhaltenen NOPR nehmen extrapoliert auf eine Ozonproduktion pro Tag Werte von $2.4 \text{ ppb}_v \text{ d}^{-1}$ für GABRIEL bzw. $22.7 \text{ ppb}_v \text{ d}^{-1}$ für die Fallstudie der HOOVER II Kampagne an. Dieser Extrapolation liegt eine Annahme über Tageslichtbedingungen über einen Zeitraum von 12 Stunden zu Grunde, in dem durch die Strahlung angetriebene Photochemie stattfinden kann.

Wichtig bei den in der Tabelle 4.1 und Abbildung 4.30 gezeigten NOPR im Vergleich zum Mittel über die gesamte Messregion ist, dass nur Median- bzw. Mittelwerte der NOPR über den gesamten Ausströmbereich angegeben wurden. Über das gesamte Zeitintervall innerhalb dieser Region der konvektiven Zelle gibt es Zeitpunkte, zu denen die Ozonproduktion noch deutlich höhere Werte annimmt. Diese „Peaks“ in der NOPR korrelieren mit einer

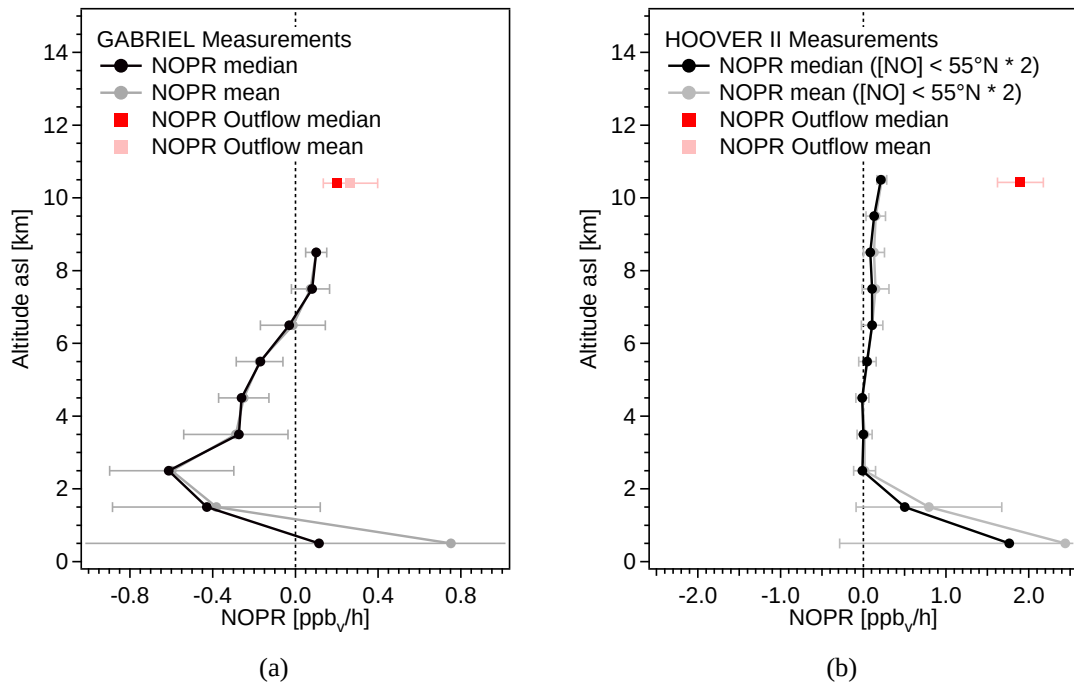


Abbildung 4.30: (a): Vertikalprofil der aus den in-situ Daten berechneten NOPR für das gesamte Messgebiet während GABRIEL. Zusätzlich ist die aus der Fallstudie berechnete NOPR in der Auströmregion in das Vertikalprofil integriert. (b) Gleiche Abbildung für die HOOVER II Messkampagne.

kurzzeitigen Überhöhung in der NO-Konzentration, die ihre Ursache vor allem im Auftreten von Blitzen haben kann. Es zeigt sich also eine gewisse Variabilität der NOPR abhängig von der elektrischen Aktivität einer Gewitterwolke.

Interessant ist auch ein Vergleich der beiden Fallstudien untereinander. Hier ist auffällig, dass die NOPR in der Ausströmregion in den mittleren Breiten während HOOVER II deutlich höher ist als in den Tropen. Es liegt etwa ein Faktor 10 zwischen den beiden Fallstudien. Die Ursache liegt in der NO-Konzentration. Bei der Fallstudie in den Tropen während GABRIEL wurde im Mittel in der Ausströmregion der Gewitterwolke ein NO-Mischungsverhältnis von etwa 0.1 ppb_v beobachtet. Dagegen lag das Mischungsverhältnis von NO bei den Messungen über der konvektiven Zelle in Europa bei etwa 1 ppb_v (siehe Abbildung 4.31). Auch hier liegt zwischen den Mischungsverhältnissen ein Faktor 10. Dies macht deutlich, wie entscheidend die NO-Konzentration bei sonst vergleichbaren Konzentrationen der am Ozonbudget beteiligten Spezies ist.

In der Literatur sind einige Studien zu finden, die sich mit der Produktion von Ozon in der Ausströmregion eines konvektiven Systems in den Tropen oder den mittleren Breiten beschäftigen. Die meisten dieser Studien zur Abschätzung der Ozonproduktionsrate basieren auf Modellsimulationen mit kleinskaligen wolkenauflösenden Modellen, da in-situ Messungen der Radikale HO_x und RO_x nicht vorhanden sind. Tabelle 4.2 vergleicht die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die ausschließlich auf in-situ Daten basierende NOPR mit in der Literatur zu findenden Resultaten. Je nach Verfügbarkeit dient als Parameter für den Vergleich der so genannte „Convective Enhancement Factor“ (CEF), der das Verhältnis der Ozonproduktion in den 24 h nach dem Ereignis zu der Produktion von Ozon in der unbelasteten oder ungestörten Troposphäre in diesem Zeitraum darstellt. Der zweite Vergleichsparameter ist die Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) pro Tag (unterschiedliche Berechnungen in den einzelnen Studien) bei einer für die aktuelle Studie angenommenen Tageslichtperiode von 12 Stunden. Während das Ergebnis für GABRIEL in den Tropen am unteren Rand des von den Literaturdaten aufgespannten Bereichs liegt, ist das Ergebnis für die mittleren Breiten während HOOVER II höher als die bekannten Resultate in der Literatur.

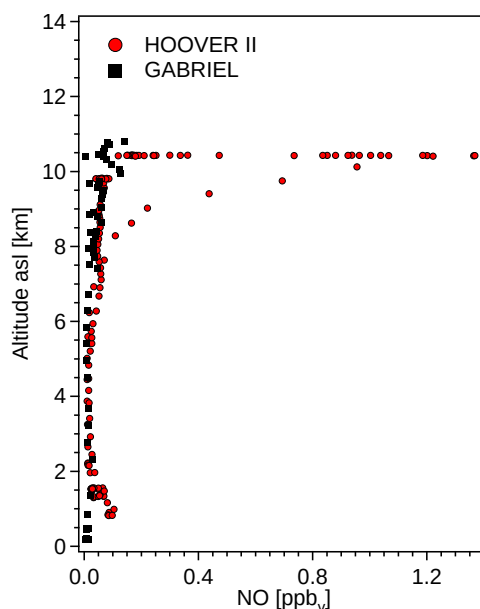


Abbildung 4.31: Vertikale Verteilung des NO-Mischungsverhältnisses während der Messkampagnen GABRIEL und HOOVER II. Es ist ein Ausschnitt des Datensatzes auf dem Flug gezeigt, bei dem jeweils die konvektive Zelle vermessen wurde. Die Daten beinhalten das Vertikalprofil des Flugs in der Umgebung der Gewitterzelle. Die Daten in der oberen Troposphäre ab etwa 9.5 km wurden innerhalb der Ausströmregion aufgenommen.

Studie	Beschreibung	CEF in der Ausströmregion in der oberen Troposphäre	NOPR [ppb _v d ⁻¹]
Tropische Regionen			
1	ABLE 2A, Aug. 3, 1985; [Pickering et al., 1991]	NOPR: - → +	0.2
2	ABLE 2A Sturm, Savannenbrände; [Pickering et al., 1992b]	53	7.4
3	ABLE 2A Sturm, Waldbrände; [Pickering et al., 1992b]	59	8.5
4	ABLE 2B, 6. Mai 1987; [Scala et al., 1990]	~ 1	
5	STEP/EMEX, 2. Februar 1987; [Pickering et al., 1993]	< 1	< 1
6	ABLE 2B, 26 April 1987; [Pickering et al., 1992a]		
	ländlich geprägt	2.5	1.5 - 1.7
	städtisch geprägt	35	16.5 - 17.2
7	Indonesien, BIBLE-A, Oktober 1998; [Kita et al., 2003]		1.8
8	Südatlantik, TRACE-A, 26.-27. Sept, 1992; [Thompson et al., 1997]	3 - 3.5	
9	Pazifik, PEM-Tropics, Oktober 1992; [Schultz et al., 1999]		1 - 1.5
10	Westpazifik, BIBLE-C, Dez., 2000; [Koike et al., 2007]	3.7 / 2.9	1.95 / 1.52
11	Südamerika, TROCCINOX 2004, 2005; [Huntrieser et al., 2007]	Indiz für starke Ozonproduktion	
12	GABRIEL, 12. Oktober 2005	3.6	2.4 (1.62 - 4.77)
Mittlere Breiten			
13	Oklahoma, PRESTORM, 15. Juni 1985; [Pickering et al., 1990]	4	~ 15
14	Oklahoma, PRESTORM, 10. Juni 1985; [Pickering et al., 1992a]		
	ländlich geprägt	2.5	5.7 - 6.2
	städtisch geprägt	3.9	9.4 - 9.9
15	Nordamerika, STERAO-A, 12. July 1996; [DeCaria et al., 2005]		10 - 13
16	Mitteleuropa, EULINOX, 21. Juli 1998 [Ott et al., 2007]		1.5 (Ausströmregion) max: 5 (bei 5.5 km)
17	HOOVER II, 17. Juli 2007	6.5	22.67 (19.47 - 26.11)

Tabelle 4.2: Die Tabelle fasst Studien zur erhöhten Produktion von Ozon nach konvektiven Ereignissen zusammen. Die Ergebnisse wurden von Pickering et al. [1992a] übernommen und erweitert.

4.6 Ergebnis der Studie zu den Ozontendenzen

In diesem Kapitel wurden die Ozontendenzen in der freien unbelasteten Troposphäre über den Tropen und den mittleren Breiten anhand von berechneten Netto-Ozonproduktionsraten (NOPR) abgeschätzt. Die Ergebnisse aus den in-situ Daten wurden mit Modellsimulationen des MATCH-MPIC Modells verglichen. Zusätzlich wurde der Einfluss von hochreichender Konvektion auf die NOPR untersucht.

Die Ergebnisse der Analyse der in-situ Daten zeigen, dass sowohl in den tropischen Regionen (GABRIEL) als auch in den mittleren Breiten zu verschiedenen Jahreszeiten (HOOVER I, HOOVER II) die obere Troposphäre (> 7 km) durch die Tendenz Ozon zu produzieren charakterisiert ist. In der mittleren Troposphäre (2–7 km) gibt es signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Regionen. Während in den Tropen aufgrund der hohen Wasserdampf-Konzentration und der hohen Sonneneinstrahlung eine klare Tendenz zur Zerstörung von Ozon vorliegt, zeigen die mittleren Breiten ein anderes Bild. In Südeuropa ist unter dem maritimen Einfluss des Mittelmeeres eine leichte Tendenz zur Zerstörung von Ozon zu beobachten, während in Mitteleuropa vor allem durch den anthropogenen Einfluss die Tendenz zur Ozonproduktion zu erkennen ist. Trotz hoher photochemischer Aktivität in Süd- und Mitteleuropa ist die beobachtete Tendenz nicht eindeutig und in verschiedenen Regionen eine neutrale Troposphäre in Bezug auf die Ozontendenz zu finden. Das deutlich ländlicher geprägte Nordeuropa ist in den Sommermonaten durch eine leicht negative NOPR charakterisiert. Zu höheren Breiten hin nimmt in der gesamten Troposphäre die NOPR stetig bis auf Werte um 0 ab, so dass keine klare Tendenz mehr identifiziert werden kann. Im Vergleich zu Mittel- und Südeuropa ist hier auch eine nur geringe photochemische Aktivität vorherrschend.

Der Fokus dieser Studie lag auf den Ozontendenzen in der freien Troposphäre. Die Grenzschicht ist während der drei Messkampagnen immer durch eine hohe Netto-Ozonproduktion geprägt. Speziell für die Messungen in den Tropen entspricht das nicht den Erwartungen aus Modellsimulationen, die eine Netto-Ozonzerstörung in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald zeigen. Die hohe Titration von OH durch Isopren beim Transport von Luftmassen vom Ozean über den Regenwald, die das Modell vorhersagt, findet in der Form über dem Regenwald nicht statt, somit stehen die Radikale nach wie vor zur Ozonproduktion zur Verfügung. Das führt zu einem Regimewechsel in der Ozontendenz von Zerstörung zu Produktion in der Küstenregion und einem positiven horizontalen Gradienten der NOPR in Richtung des Landesinneren in der Grenzschicht.

Bis auf die Unterschiede in der Grenzschicht in den Tropen ist das MATCH-MPIC Modell in der Lage die grundlegenden Ozontendenzen in der Troposphäre in den verschiedenen untersuchten Regionen zu reproduzieren. Abweichungen sind bei der absoluten NOPR zu finden. Die zu geringe Ozonzerstörung in den Tropen hat eine signifikante Unterschätzung der Wasserdampf-Konzentration und der Strahlung ($\text{JO}(^1\text{D})$) als Ursache. Eine zu niedrige positive NOPR in der oberen Troposphäre ist auf zu geringe NO-Konzentrationen in dieser Region zurückzuführen. Für die Unterschätzung der Stickoxide in der mittleren und oberen Troposphäre im Modell kann bis jetzt keine eindeutige Ursache identifiziert werden. Die implementierte Chemie und die Menge des aus Blitzen gebildeten NO_x , dessen Bildungsrate im Modell am unteren Ende des in der Literatur bekannten Bereichs liegt, können

mögliche Gründe sein.

Neben den Ozontendenzen in der unbelasteten Troposphäre wurden anhand von zwei Fallstudien in den Tropen und den mittleren Breiten die Auswirkungen von hochreichender Konvektion auf das Ozonbudget untersucht. Der Vergleich der NOPR im Ausströmbereich einer Gewitterwolke mit der NOPR in der ungestörten Troposphäre in der Umgebung der konvektiven Zelle liefert eine um einen Faktor 3.6 (Tropen) und eine um einen Faktor 6.5 (mittlere Breiten) höhere Netto-Produktionsrate für Ozon. Hochreichende Konvektion hat einen signifikanten Einfluss auf das Ozonbudget und somit die Chemie der oberen Troposphäre.

Der Vergleich der beiden Fallstudien untereinander macht deutlich, wie groß der Einfluss der NO-Konzentration auf die NOPR bei sonst wenig unterschiedlichen Konzentrationen der in die Berechnung eingehenden Spezies ist. In einem NO_x -limitierten System bedeutet eine um einen Faktor 10 geringere NO-Konzentration im Ausströmbereich der Cumulonimbus-Wolke in den Tropen im Vergleich zu der Zelle in den mittleren Breiten eine um einen Faktor 10 geringere NOPR.

Kapitel 5

Einfluss hochreichender Konvektion auf die Chemie der oberen Troposphäre

In diesem Kapitel wird anhand einer Fallstudie vom 19.7.2007, bei der im Rahmen der HOOVER II Messkampagne eine Gewitterwolke über Deutschland vermessen wurde, der Einfluss von hochreichender Konvektion auf die Chemie der oberen Troposphäre untersucht. Dazu werden die Budgets der beiden Spezies Formaldehyd (HCHO) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) im Detail analysiert.

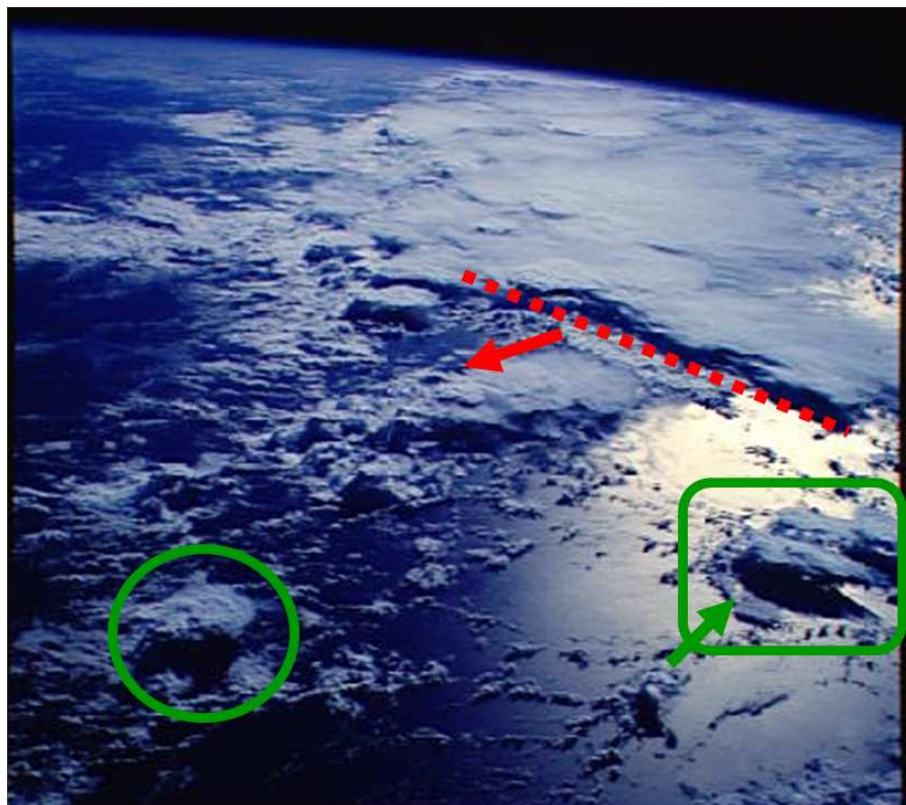


Abbildung 5.1: Verschiedene Formen der Konvektion. Neben der isolierten Cumulonimbus-Wolke (grüner Kreis) ist ein Multizellensystem (grünes Rechteck) sowie eine Squall-Line (rote gestrichelte Linie) gezeigt. Eine Besonderheit ist bei dem Multizellensystem zu erkennen. Der grüne Pfeil markiert eine so genannte Gust-Front, die sich aus dem Downdraft einer Gewitterzelle entwickeln kann. *Quelle: Image Science & Analysis Laboratory, NASA Johnson Space Center*

Es gibt verschiedene Arten konvektiver Zellen, die sich in ihrer Art und Intensität sehr stark unterscheiden (siehe Abbildung 5.1). Angefangen von einer isolierten Cumulonimbus-Wolke, dem am häufigsten vorkommende Typ einer konvektiven Zelle, können diese isolierten Wolken sich „willkürlich orientiert“ zu einem Multizellen-System oder die einzelne Wolke sich zu einer seltenen Form der Superzelle entwickeln. Bei der Superzelle, als stärksten Form der isolierten konvektiven Zelle, ist das Ausbilden von Tornados möglich. Eine höhere Intensität und eine größere horizontale Ausdehnung im Vergleich zu einer isolierten Wolke sind bei einem aus mehreren konvektiven Zellen bestehenden mesoskaligen konvektivem System (MCS) zu finden. Orientieren sich die einzelnen Aufwindregionen dabei entlang einer Linie, so wird auch von einer Squall-Line gesprochen.

Die einzelnen Charakteristika, Entstehungsmechanismen und Unterschiede zwischen den verschiedenen Formen der Konvektion sind nicht Thema dieser Arbeit und werden daher nicht näher diskutiert. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die typischen Eigenschaften einer isolierten Cumulonimbus-Wolke, der für diese Fallstudie relevanten Wolkengattung, eingegangen.

5.1 Charakteristische Eigenschaften einer Gewitterwolke

In Abbildung 5.2 ist ein Schema der wichtigsten Prozesse und Eigenschaften einer Gewitterwolke zusammengestellt. Dies umfasst sowohl physikalische als auch chemische Prozesse, die sich auf die Zusammensetzung der Troposphäre auswirken.

Zuerst ist an dieser Stelle die komplexe Dynamik der Wolke zu nennen. Zentrales Merkmal ist dabei die Aufwindregion der Cumulonimbus-Wolke, in der Vertikalgeschwindigkeiten bis zu einigen 10 m s^{-1} möglich sind. Luftmassen, die in der unteren Troposphäre in der Einströmregion der Wolke in diesen Aufwindbereich gelangen, werden innerhalb sehr kurzer Zeit in die obere Troposphäre transportiert. Während des Aufwärtstransports ist es möglich, dass Umgebungsluft in den Aufwindbereich eingemischt wird, was als „Entrainment“ bezeichnet wird. Dagegen beschreibt das „Detrainment“ das Ausströmen von Luft aus dem Aufwindbereich in die Umgebung der Wolke. Diese Prozesse sind im Verlauf des Vertikaltransports in der gesamten Troposphäre möglich.

Bei hochreichender Konvektion bis auf das Niveau der Tropopause stellt diese eine Barriere für das weitere Aufsteigen der Luftmassen dar. Sie werden zur Seite abgelenkt, was zu der typischen Ambossstruktur der Wolke in der oberen Troposphäre führt. Unter bestimmten Umständen ist es möglich, dass energiereiche Luftpakete die Tropopause durchdringen („Overshooting“). Häufiges Auftreten dieses Overshootings am Oberrand der Wolke in der Region der Tropopause fördert den Stratosphären-Troposphären-Austausch im Zusammenhang mit hochreichender Konvektion [Poulida et al., 1996]. Der starke Aufwärtstransport von Luftmassen in einer Cumulonimbus-Wolke wird in Bezug auf die Massenbilanz ausgeglichen durch eine Abwindregion in unmittelbarer Umgebung zum Aufwindbereich, in der generell auch eine Region intensiven konvektiven Niederschlags zu finden ist. Die Vertikalgeschwindigkeiten nehmen aber nicht die Intensitäten wie im Aufwindbereich an. Gleichzeitig findet in der oberen Troposphäre auch ein Horizontaltransport von Luftmassen und deren großflächiges Absinken in einiger Entfernung zur Wolke statt, um die Massenbilanz

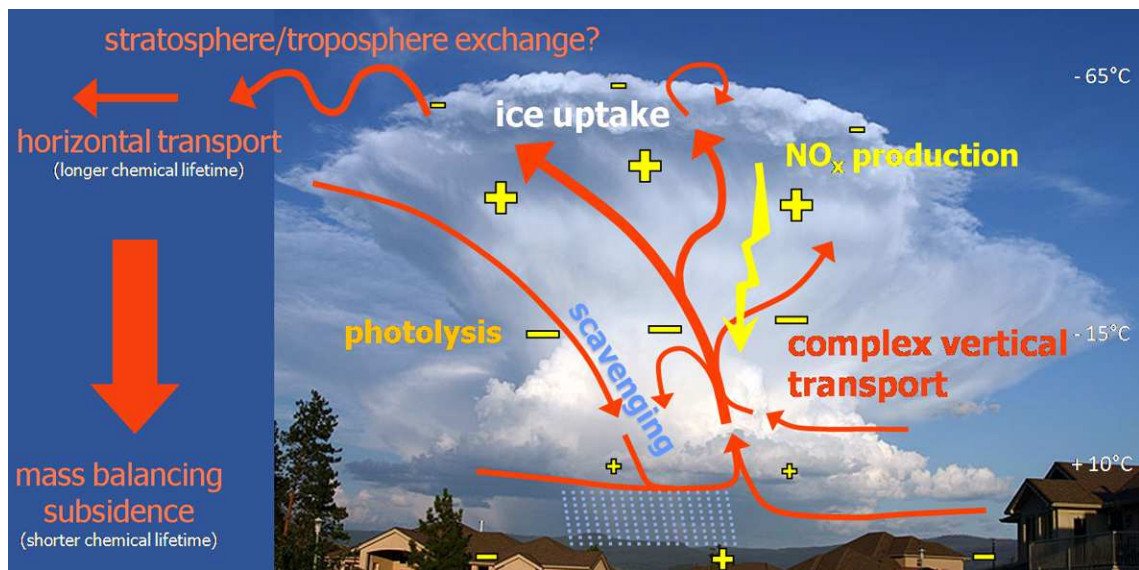


Abbildung 5.2: Schema der charakteristischen Eigenschaften und Prozesse einer Gewitterwolke.

auszugleichen [Houze, 1973; Lawrence and Salzmänn, 2008]. Ein Beispiel für dieses Phänomen ist die Hadley-Zirkulation, bei der in intensiver Konvektion in der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) im Bereich des Äquators in die obere Troposphäre gehobene Luftmassen bis in die subtropischen Breiten transportiert werden und dann großflächig absinken.

Die bereits erwähnte Niederschlagsregion innerhalb der Cumulonimbus-Wolke führt zu Auswaschprozessen von in den Wolkentröpfchen gelösten wasserlöslichen Spurengasen, Aerosolen und weiteren Bestandteilen der Atmosphäre [Wang and Crutzen, 1995b; Crutzen and Lawrence, 2000; Mari et al., 2000; Salzmänn et al., 2007]. Wolkentröpfchen, die nicht schwer genug sind, um als Niederschlag aus der Wolke auszufallen, können im Aufwindbereich in den oberen Teil der Wolke transportiert werden. Dort sind die Temperaturen so niedrig, dass das Gefrieren der Wolkentröpfchen möglich ist. Welche Einflüsse der Gefrierprozess selbst auf die Zusammensetzung der Troposphäre hat, ist Thema eines späteren Abschnitts dieses Kapitels. Gewachsene, schwere Eisteilchen werden dann wieder in die unteren Bereiche der Wolke fallen, während die leichteren Eisteilchen im oberen Bereich der Wolke den typischen Amboss bilden. Dem Wachsen von Wolkentröpfchen und Eisteilchen liegen Prozesse wie Koagulation, Koaleszenz und der Bergeron-Findeisen-Prozess zugrunde.

Die Anwesenheit von Wassertröpfchen und Eisteilchen spielt auch bei der Ladungstrennung innerhalb einer Wolke eine Rolle. Wie genau die Ladungstrennung in einer elektrisch aktiven Gewitterwolke funktioniert, ist Thema aktueller Forschung. Eine Theorie dazu besagt, dass die Kollision von Eisteilchen mit Graupelteilchen für diese Ladungstrennung verantwortlich ist [Stolzenburg et al., 1998c]. Laborexperimente haben gezeigt, dass die Polarität des Ladungstransfers bei der Kollision der Partikel von der Temperatur und dem Flüssigwassergehalt innerhalb der Wolke abhängt [Williams, 1988]. Unterhalb einer kritischen Temperatur, die in einem Bereich von etwa -10 bis -20 °C liegen kann, wird ne-

gative Ladung auf die Graupel-Partikel transferiert, oberhalb dieser Temperatur positive. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Beobachtung, dass sich die negative Ladung einer Gewitterwolke vorwiegend in dem unteren Bereich der Wolke mit Temperaturen um die $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ konzentriert. Die nach den Kollisionen zwischen Eis- und Graupelpartikeln in der Aufwindregion im oberen Teil der Wolke bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur negativ geladenen schwereren Graupel-Teilchen sinken ab und zurück bleiben die positiv geladenen Eisteilchen, die für einen Bereich positiver Ladung sorgen. Es bildet sich so ein elektrisches Feld innerhalb der Wolke und gleichzeitig zwischen Wolke und Erdboden aus. Durch Blitze werden diese Potentialdifferenzen schließlich wieder abgebaut. Mit dem Auftreten von Blitzen, sowohl innerhalb der Wolke, als auch zwischen Wolke und Erdboden, ist die für die Chemie der Troposphäre wichtige Bildung von Stickoxiden verbunden [Schumann and Huntrieser, 2007].

Wie sich diese Prozesse nun auf die Chemie und die Zusammensetzung vor allem der oberen Troposphäre auswirken, ist Thema des folgenden Abschnitts.

5.1.1 Einfluss von Konvektion auf das Budget verschiedener Spurengase in der Troposphäre

Hochreichende Konvektion ist in der Lage innerhalb von sehr kurzer Zeit Spurengase aus der Grenzschicht und der unteren Troposphäre in die obere Troposphäre zu transportieren und so eine effektive Umverteilung dieser Spezies zu realisieren [Gidel, 1983; Chatfield and Crutzen, 1984; Dickerson et al., 1987; Garstang et al., 1988; Pickering et al., 1989; Scala et al., 1990]. Die längere Lebensdauer dieser Spezies in der oberen Troposphäre und speziell in den mittleren Breiten sehr starke horizontale Winde ermöglichen, initialisiert durch die hochreichende Konvektion, einen Ferntransport sehr reaktiver Spezies, die ihre Quellen in der Regel an der Erdoberfläche haben. Zu diesen Spezies zählen beispielsweise NO_x und seine Reservoirspezies sowie Kohlenwasserstoffe und Kohlstoffmonoxid (CO) [Dickerson et al., 1987; Pickering et al., 1996; Jonquieres and Marenco, 1998; Ridley et al., 2004; Bertram et al., 2007; Jaeglé, 2007]. Bereits im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass hochreichende Konvektion einen entscheidenden Einfluss auf das Ozonbudget in der oberen Troposphäre hat. Durch die Anreicherung der oberen Troposphäre mit Ozonvorläufergasen wird die Ozonproduktion stark erhöht (siehe Abschnitt 4.5). Aber auch der Abwärtstransport innerhalb einer Cumulonimbus-Wolke kann Einfluss auf das Budget verschiedener Spurengase nehmen, indem diese aus der oberen Troposphäre in die Grenzschicht transportiert werden, in der sie durch trockene oder nasse Deposition effektiver aus der Atmosphäre entfernt werden können.

Wasserlösliche Spezies werden in Gewitterwolken sehr effektiv ausgewaschen, indem sie in den Wolkentröpfchen in Lösung gehen und über den Niederschlag aus der Atmosphäre ausgegnet werden [Wang and Crutzen, 1995b; Crutzen and Lawrence, 2000]. Anhand von Modellstudien konnte jedoch gezeigt werden, dass selbst sehr lösliche Spezies in die obere Troposphäre gelangen können und nicht komplett ausgewaschen werden [Crutzen and Lawrence, 2000; Mari et al., 2000; Barth et al., 2001; Yin et al., 2002]. Hier zeigt sich aber eine große Unsicherheit bei den Prozessen, die zu erhöhten Konzentrationen von sehr löslichen Spurengasen in der Ausströmregion einer Gewitterwolke führen. Während Crut-

zen and Lawrence [2000] die erhöhten Konzentrationen dieser Spezies auf lokale Produktion zurückführen, schließen Barth et al. [2001], dass es vorwiegend dynamische Prozesse sind, die für die Erhöhung der extrem löslichen Spurenstoffe in der oberen Troposphäre verantwortlich sind. Die Analyse eines Sturms in den mittleren Breiten mit einem wolkenauflösenden 3D Modell hat gezeigt, dass unter der Annahme, dass beim Gefrieren eines Tröpfchen die gelösten Spurengase wieder frei werden, sowohl unlösliche als auch sehr stark lösliche Spezies wie H_2O_2 in die obere Troposphäre transportiert werden können. Wird dagegen angenommen, dass die Gase beim Gefrieren im entstehenden Eispartikel verbleiben und nicht freigesetzt werden, dann werden sie effektiv durch das Ausregnen der Eispartikel ausgewaschen. Mari et al. [2000] haben basierend auf Ergebnissen einer 1D Modellstudie vorgeschlagen, dass das ineffektive Auswaschen von H_2O_2 in vereisenden Wolken die Beobachtungen von erhöhten H_2O_2 -Konzentrationen im Ausströmbereich von Gewitterwolken erklären könnte.

Neben erhöhten Konzentrationen von H_2O_2 wurde im Zusammenhang mit konvektiven Ereignissen aber auch ein Anstieg der HCHO -Konzentration in der oberen Troposphäre beobachtet [Prather and Jacob, 1997; Cohan et al., 1999; Stickler et al., 2006; Fried et al., 2008a]. Zusammen mit einer erhöhten H_2O_2 -Konzentration beeinflusst das lokal das HO_x Budget, indem gesteigerte HO_x -Produktionsraten aus H_2O_2 und HCHO in der Größenordnung der Produktionsrate aus $\text{O}(^1\text{D})$ plus H_2O einen Anstieg der HO_x -Konzentration in der Ausströmregion von Gewitterzellen bewirken [Jaeglé et al., 1997; Prather and Jacob, 1997; Lee et al., 1998; Wang and Prinn, 2000; Mari et al., 2003]. Das durch Blitze gebildete NO verstärkt diesen Effekt und führt schließlich wie bereits erwähnt bei Vorliegen ausreichender Konzentrationen an Ozon-Vorläufergasen zu einer Erhöhung der Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) in der oberen Troposphäre.

Für die Erhöhung der HCHO -Konzentration in der Ausströmregion einer Gewitterwolke kann neben dem dynamischen Transport noch ein weiterer Prozess eine wichtige Rolle spielen. Durch die Hebung von Luftmassen aus der unteren Troposphäre in die Ausströmregion gelangen auch HCHO -Vorläufergase, wie zum Beispiel Methanol (CH_3OH), Aceton (CH_3COCH_3) und Methylhydroperoxid (CH_3OOH), in die obere Troposphäre. Die erhöhte photochemische Aktivität in der Region ermöglicht einen signifikanten Beitrag der Produktion von Formaldehyd zur beobachteten Konzentration dieser Spezies [Prather and Jacob, 1997; Fried et al., 2008a].

In diesem Kapitel wird speziell der Einfluss der hochreichenden Konvektion auf die Spezies HCHO mit einer mittleren Löslichkeit (Henry-Konstante: $k_H = 3.2 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ bei STP^{38}) und H_2O_2 mit einer hohen Löslichkeit (Henry-Konstante: $k_H = 8.3 \times 10^4 \text{ M atm}^{-1}$ bei STP) untersucht. Um die Bedeutung dieser beiden Spezies für die Chemie der Troposphäre besser zu verstehen, werden im folgenden Abschnitt diese beiden Spezies mit ihren charakteristischen Eigenschaften sowie den wichtigsten Quellen und Senken kurz diskutiert.

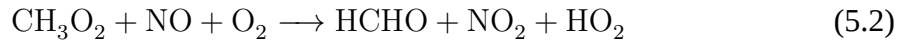
³⁸ STP: engl.: Standard Temperature and Pressure, entspricht $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1013.25 \text{ hPa}$

5.2 HCHO und H₂O₂ in der Troposphäre

5.2.1 HCHO

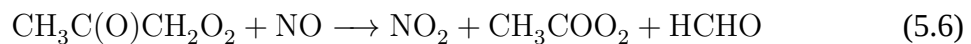
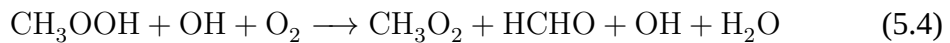
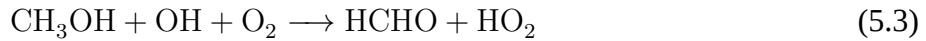
5.2.1.1 Quellen und Senken von HCHO

Formaldehyd (HCHO) wird als Zwischenprodukt beim photochemischen Abbau flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs) in der Troposphäre gebildet und stellt eines der wichtigsten partiell oxidierten Moleküle dar. In der unbelasteten Troposphäre ist die CH₄-Oxidation der bestimmende Mechanismus für die HCHO-Konzentration in der Troposphäre (siehe Abschnitt 1.2.2):

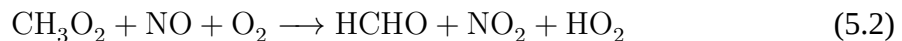
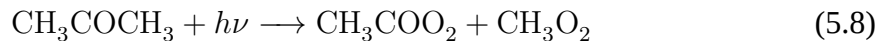
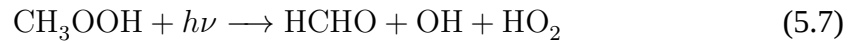


Dabei ist wichtig, dass Reaktion 5.2 erst ab NO-Mischungsverhältnissen von etwa 50 ppt_v eine Rolle spielt, unterhalb dieses kritischen Mischungsverhältnisses reagiert CH₃O₂ unter der Bildung von CH₃OOH mit dem Hydroperoxyradikal (HO₂) [Harder et al., 1997].

In der Troposphäre haben neben der CH₄-Oxidation eine Reihe von anthropogen oder biogen flüchtigen organischen Verbindungen eine Bedeutung für die Produktion von Formaldehyd³⁹. Dazu zählt die Oxidation von Methanol (CH₃OH) sowie von Methylhydroperoxid (CH₃OOH) und Aceton (CH₃COCH₃), die als die wichtigsten Spezies bei der Bildung von HCHO angesehen werden können:



Die Photolyse von CH₃OOH und CH₃COCH₃ ist eine weitere Quelle für HCHO in der Troposphäre:



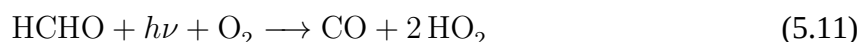
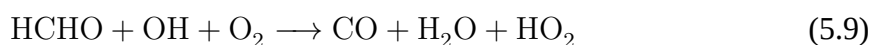
Zusätzlich kann HCHO über die Oxidation von PAN (Peroxyacetylnitrat) und bei höheren Temperaturen, wie sie in der Regel nur in der Grenzschicht und unteren Troposphäre

³⁹ Die Reaktionsgleichungen für die Bildung von HCHO sind dem Chemiemechanismus MECCA (**M**odule **E**fficiently **C**alculating the **C**hemistry of the **A**tmosphere), der in dem in dieser Arbeit verwendeten Boxmodell implementiert ist, entnommen [Sander et al., 2005]

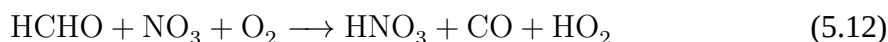
auftreten können, über die Reaktion von Alkenen und Isopren mit Ozon entstehen. Die letztgenannten Beiträge sowie noch einige weitere Photolysereaktionen von organischen Verbindungen spielen auf der Produktionsseite des HCHO-Budgets in der oberen Troposphäre aber keine entscheidende Rolle.

Neben der photochemischen Produktion gibt es verschiedene Prozesse, die HCHO direkt in die Atmosphäre emittieren [Carlier et al., 1986]. Dazu zählen zum Beispiel die unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe und von Biomasse [Lee et al., 1997; Yokelson et al., 1999]. Gleichzeitig kann HCHO aber auch bei Industrieprozessen oder direkt von der Vegetation in die Atmosphäre freigesetzt werden [Sigsby et al., 1987; Janson et al., 1999; Kesselmeier et al., 1997]. Wobei der tropische Regenwald im Amazonasgebiet in Südamerika nach Studien von Rottenberger et al. [2004] für Aldehyde im Allgemeinen eher als Senke charakterisiert werden kann.

Auf der Senkenseite des HCHO-Budgets in der Troposphäre sind unter Tageslichtbedingungen nur drei wesentliche Abbaureaktionen für HCHO in der Gasphase zu nennen: die Oxidation von HCHO durch das OH-Radikal und die beiden Photolysekanäle:



In der Nacht kann Formaldehyd zusätzlich über die Reaktion mit Nitrat (NO₃) abgebaut werden. Die Salpetersäure (HNO₃) als eines der Reaktionsprodukte ist sehr stark löslich, so dass diese Reaktion eine effektive Senke für HCHO darstellt:



Formaldehyd kann darüber hinaus durch trockene Deposition, heterogene Reaktionen an Aerosolpartikeln oder durch Niederschlag im Zusammenhang mit Wolkenbildung endgültig aus der Atmosphäre entfernt werden [Lelieveld and Crutzen, 1990; Heikes, 1992; Tie et al., 2001].

5.2.1.2 Bedeutung von HCHO für die Chemie der Troposphäre

Die Abbaureaktionen von HCHO in der Troposphäre (Reaktionen 5.9 - 5.12) liefern alle CO als Endprodukt. Vor allem die Photolyse von HCHO stellt in der unbelasteten Troposphäre eine wichtige Quelle für CO dar [Granier et al., 2000]. Gleichzeitig kann HCHO auch ein entscheidendes Vorläufergas für molekularen Wasserstoff (H₂) und Ameisensäure (HCOOH) in der Atmosphäre sein [Talbot et al., 1990; Novelli et al., 1999].

Vor allem in verschmutzten Luftmassen und bei Bedingungen mit nur geringer oder keiner Sonneneinstrahlung ist HCHO eine bedeutende Quelle für die HO_x-Radikale und hat so einen entscheidenden Einfluss auf die Oxidationskraft der Atmosphäre [Lelieveld and Crutzen, 1990; Crutzen et al., 1999]. Darüber hinaus wirkt sich die Produktion und Zerstörung von HCHO auf die Verhältnisse zwischen NO und NO₂ sowie zwischen OH und HO₂ aus, indem es zu einer Verschiebung dieser Verhältnisse von NO und OH hin zu NO₂ und

HO₂ kommt. Dies wirkt sich nachhaltig auf das Ozon-Budget in der oberen Troposphäre aus, da dieser Effekt zu einer erhöhten Ozonproduktion führen kann.

Die atmosphärische Lebensdauer von HCHO liegt in der Größenordnung von einigen Stunden. Diese relativ kurze Lebensdauer macht HCHO zu einem idealen Tracer für lokale und regionale Luftverschmutzung. Auch für die Validierung von Modellen ist HCHO von substantieller Bedeutung. Durch seine Eigenschaft als Indikator für aktive Photochemie in der Troposphäre ermöglicht es das Überprüfen der organischen Chemie in den verschiedenen Modellen [Carlier et al., 1986] und zeigt sich dabei um einen Faktor 2 sensitiver auf Vorläuforgasen als zum Beispiel HO_x [Crawford et al., 1999]. Schließlich haben Fischer et al. [2003] gezeigt, dass über die Korrelation von HCHO mit Spezies wie CO, O₃ oder NO_y⁴⁰ deren mögliche Quellen bestimmt werden können.

5.2.1.3 Vertikale Verteilung von HCHO

Für das Untersuchen des Einflusses von Konvektion auf das Budget von HCHO in der oberen Troposphäre ist es interessant, dessen vertikale Verteilung und typische Mischungsverhältnisse zu kennen.

Über dem Kontinent sind in der unbelasteten freien Troposphäre Mischungsverhältnisse zwischen 0.1 und 0.5 ppb_v zu erwarten [Schiller et al., 2008; Fried et al., 2008b]. In der Grenzschicht steigen diese Werte bis auf 1 ppb_v im Hintergrundfall und mehreren 10 ppb_v in der verschmutzten Grenzschicht in städtisch geprägten Regionen an [Harder et al., 1997; Dasgupta et al., 2005; Schiller et al., 2008; Fried et al., 2008b]. In der freien Troposphäre über dem Ozean sind die niedrigsten Werte von HCHO zu finden. Mischungsverhältnisse können hier deutlich unterhalb von 0.1 ppb_v liegen und sind auch in der Grenzschicht nur selten signifikant höher als 1 ppb_v [Kormann et al., 2003; Fried et al., 2003a; 2008b].

Generell ist eine mit der Höhe geringer werdende Konzentration von HCHO in der Troposphäre zu beobachten. Abbildung 5.3 zeigt schematisch dargestellt die vertikale Verteilung von HCHO, die durch eine Reihe von Studien bestätigt wird [Jaeglé et al., 2000; Heikes et al., 2001; Fried et al., 2003b; Snow et al., 2007]. Speziell über kontinentalen Regionen wurde teilweise ein

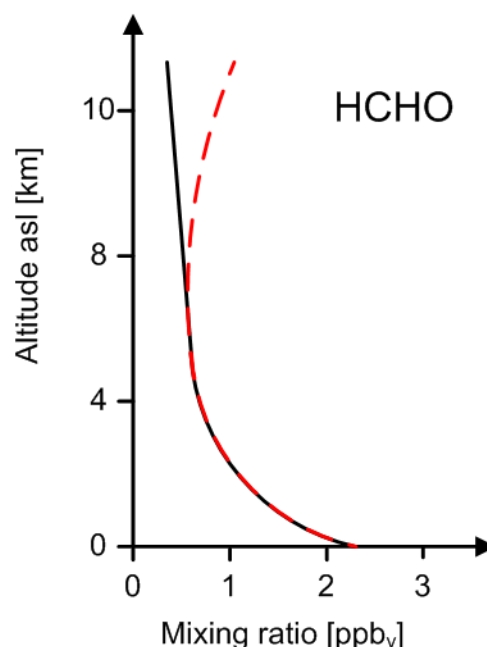


Abbildung 5.3: Typisches Vertikalprofil des HCHO-Mischungsverhältnisses (schwarze durchgezogene Linie). Über dem Kontinent und durch Konvektion beeinflusst kann das Vertikalprofil auch einen modifizierten Verlauf nehmen (rote gestrichelte Linie).

⁴⁰ Als NO_y wird die Summe aller in der Atmosphäre vorkommenden Stickstoffverbindungen bezeichnet, die eine Oxidationszahl größer I haben:

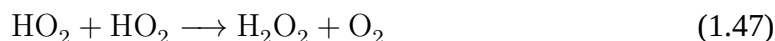
NO_y = HNO₃ + 2 N₂O₅ + ClONO₂ + NO + NO₂ + HNO₄ + NO₃ + HONO + BrONO₂ + PAN + nitrathaltiges Aerosol

etwas modifiziertes Bild der vertikalen Verteilung von HCHO beobachtet. Hier wurde ein erneutes Ansteigen der Konzentration mit zunehmender Höhe in der oberen Troposphäre festgestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieser Anstieg der HCHO-Konzentration im Zusammenhang mit konvektiver Aktivität in der Troposphäre steht. Formaldehyd wird dabei entweder direkt dynamisch in die obere Troposphäre transportiert, oder die photochemische Produktion in der Folge von konvektiver Hebung von HCHO-Vorläufergasen in die obere Troposphäre führt zu der beobachteten Erhöhung der HCHO-Konzentration [Kormann et al., 2003; Stickler et al., 2006; Snow et al., 2007; Fried et al., 2008a]. Hier spielt vor allem eine durch Blitzaktivität in konvektiv beeinflussten Regionen erhöhte NO-Konzentrationen eine wichtige Rolle, da die Produktion von HCHO entscheidend von der Stickoxid-Konzentration abhängt. Konvektive Aktivität kann also zu einer Modifikation des Vertikalprofils von Formaldehyd führen, indem sich ein in Abbildung 5.3 dargestelltes C-förmiges Profil in der Troposphäre ausbildet.

5.2.2 H₂O₂

5.2.2.1 Quellen und Senken von H₂O₂

In der Troposphäre wird H₂O₂ in der Gasphase fast ausschließlich über die Rekombination der HO₂-Radikale gebildet:



Daraus ergibt sich in der unbelasteten NO-armen Atmosphäre eine Abhängigkeit der H₂O₂-Produktion von der HO_x-Konzentration, die ihrerseits durch die Menge an vorhandenem Ozon, Wasserdampf und Strahlung sowie durch die vorherrschende CO-Konzentration bestimmt wird [Slemr and Tremmel, 1994; Penkett et al., 1995]. Übersteigt das NO-Mischungsverhältnis einen Schwellenwert, der im Bereich von 10–100 ppt_v liegt, so wird die Rekombination der HO₂-Radikale effektiv unterdrückt. Es dominiert die Reaktion von HO₂ mit NO über die Selbstreaktion [Lee et al., 2000].



Die Ozonolyse von Alkenen stellt eine weitere mögliche Quelle für H₂O₂ dar. H₂O₂ entsteht entweder über die Bildung von OH- und RO_x-Radikalen als Zwischenprodukt [Atkinson and Aschmann, 1993; Paulson and Orlando, 1996] oder direkt aus der Ozonolysereaktion ohne Radikale als Vorläufersubstanzen, wie in einigen Studien von Gäb et al. [1985]; Becker et al. [1990]; Simonaitis et al. [1991] und Hatakeyama et al. [1993] vorgeschlagen wird. Dabei werden die einzelnen Mechanismen und Bildungsraten kontrovers diskutiert. Unbestritten ist aber das Potential dieser Reaktionen als Quelle für die Peroxide aufgrund der hohen Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen in einigen Regionen der Erde [Fehsenfeld et al., 1992]. Lee et al. [1997; 1998] zeigen, dass auch das Verbrennen von Biomasse eine potentielle Quelle für H₂O₂ sein kann. In Abhängigkeit von der Art der Verbrennung oder des verbrannten Materials gibt es jedoch Unterschiede, so haben Messungen von Diesellabgasen eines Schiffes keine signifikant erhöhten Konzentrationen von H₂O₂ ergeben [Klippel, 2009].

Zu den wichtigsten Senken für Wasserstoffperoxid in der Troposphäre zählen die Photolyse bei Wellenlängen von $\lambda < 360$ nm und die Reaktion mit OH [Lee et al., 2000]:

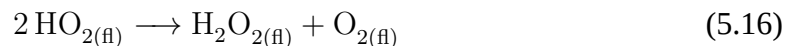


Für die HO_2 -Radikale stellt dabei die Reaktion 5.13 eine wichtige Senke dar, da die bei der Entstehung des H_2O_2 benötigten HO_2 -Radikale beide verloren gehen. Eine deutlich geringere Bedeutung hat die Reaktion von H_2O_2 mit NO als eine weitere Senke für H_2O_2 in der Troposphäre:



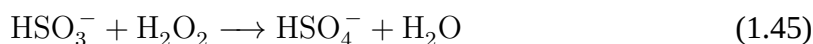
Neben den photochemischen Abbaureaktionen in der Troposphäre kann H_2O_2 auch durch nasse oder trockene Deposition effektiv aus der Atmosphäre entfernt werden. Durch die sehr hohe Löslichkeit dieser Spezies wird sie vor allem bei konvektiver Aktivität und Wolkenbildung in der freien Troposphäre schnell in die Flüssigphase überführt und beim Ausbilden von Niederschlag ausgewaschen. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass in Wolken, in denen die Eisphase vorhanden ist, H_2O_2 beim Gefrierprozess von Wolkentröpfchen wieder freigesetzt werden kann, was Thema eines späteren Abschnitts dieses Kapitels ist. Trockene Deposition spielt als Senke für troposphärisches H_2O_2 im Wesentlichen an der Erdoberfläche und bei heterogenen Reaktionen an Aerosolpartikeln eine Rolle [Logan et al., 1981; Zhang and Carmichael, 1999].

Da H_2O_2 ein sehr lösliches Gas ist, gilt es auch die Chemie in der Flüssigphase kurz zu betrachten, da sie einen wichtigen Einfluss auf das H_2O_2 -Budget in der Troposphäre haben kann. Wasserstoffperoxid wird in der flüssigen Phase entweder gebildet oder zerstört. Die Bildung von H_2O_2 erfolgt durch die Disproportionierung von in Wolkentropfen gelösten HO_2 -Radikalen ($\text{HO}_{2(\text{fl})}$) [Chameides, 1984; McElroy, 1986]:



Anfang der achtziger Jahre wurde im Zusammenhang mit Ozoninterferenzen bei Messinstrumenten eine Produktion von H_2O_2 über Ozon in der flüssigen Phase diskutiert [Staehelein and Hoigne, 1982; Heikes et al., 1982]. Die Reaktion von Ozon mit Oberflächen und die anschließende Reaktion mit Wasser oder darin enthaltenen Verunreinigungen ist dabei für die Entstehung von H_2O_2 verantwortlich. Es handelt sich bei diesem potentiellen Mechanismus zur Bildung von H_2O_2 um eine Kombination aus Oberflächen- und Flüssigphasenchemie. Dieser Effekt wurde jedoch nur im Zusammenhang mit Instrumenteneinlässen beobachtet und charakterisiert. In der freien Troposphäre ist diese Möglichkeit der H_2O_2 -Produktion bisher jedoch noch nicht nachgewiesen worden. Sie ist daher auch für die hier diskutierte Studie nicht ausgeschlossen, aber als weitere Quelle für H_2O_2 in der flüssigen Phase unwahrscheinlich.

Eine potentielle Senke für H₂O₂ in der flüssigen Phase ist die Reaktion mit Schwefeldioxid (SO₂) in Wolkentröpfchen:



Die Oxidation von SO₂ zu Schwefelsäure (H₂SO₄) bei einem pH-Wert kleiner als 4.5 in einem Wolkentröpfchen ist eine der Hauptursachen für die Ausbildung von saurem Regen [Penkett et al., 1979]. Abhängig von der Eisen (Fe(II))- und der H₂O₂-Konzentration kann in weiteren Reaktionen in der Flüssigphase H₂O₂ entweder zerstört oder produziert werden [Weinstein-Lloyd and Schwartz, 1991; Jackson, 1999]. Seit der Entschwefelung von Treibstoffen und Rauchgasentschwefelung bei Industrieabgasen seit den 80er Jahren ist die Schwefel-Konzentration in der Troposphäre in Nordamerika und Europa stark gesunken, so dass für diese Studie der H₂O₂-Verlust über diesen Mechanismus in der flüssigen Phase keine entscheidende Rolle spielen sollte. Im Allgemeinen ist die Chemie von H₂O₂ in der Flüssigphase weitaus komplexer als in der Gasphase, da sie von vielen Parametern, wie zum Beispiel Tropfenradius, chemische Zusammensetzung des Wolkentropfens, Strahlungseintrag oder Azidität des Tropfens abhängt [Gunz and Hoffmann, 1990].

5.2.2.2 Bedeutung von H₂O₂ für die Chemie der Troposphäre

Aus der Diskussion der Quellen und Senken im vorigen Abschnitt ist ersichtlich, dass H₂O₂ eine große Bedeutung als Reservoirspezies für die HO_x-Radikale hat. Auf der einen Seite ist die Photolyse von H₂O₂ unter der Bildung von 2 OH-Radikalen eine der wichtigsten Quellen von HO_x in der Troposphäre [Lee et al., 2000]. Auf der anderen Seite ist H₂O₂ aufgrund seiner hohen Löslichkeit und der damit verbundenen hohen Auswascheffizienz⁴¹ in Wolken die wichtigste Senke für die HO_x-Radikale. Die mehrfach erwähnte Bedeutung des OH-Radikals als Haupt-Oxidanz in der Troposphäre lässt den Einfluss von H₂O₂ auf die Oxidationskraft der Atmosphäre erkennen. Wasserstoffperoxid und Peroxide im Allgemeinen sind auch ein nicht zu vernachlässigender Bestandteil des photochemischen Smogs, der sich unter günstigen meteorologischen Bedingungen im Sommer in der Umgebung von Großstädten bilden kann. Ganz entscheidend ist die Bedeutung von H₂O₂ aber als Bindeglied zwischen der Radikalchemie in der Gasphase und der Chemie der Flüssigphase. Aufgrund seiner hohen Löslichkeit übernimmt H₂O₂ die Rolle als eines der wichtigsten Oxidanzien in der flüssigen Phase.

Im Vergleich zu HCHO hat H₂O₂ eine deutlich längere Lebensdauer in der Größenordnung von Tagen. Die horizontale Verteilung von H₂O₂ ist daher nicht nur mit photochemischer Produktion und Zerstörung zu erklären, sondern es müssen auch Transportprozesse in Betracht gezogen werden. Die vertikale Verteilung von H₂O₂ wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

⁴¹ Die Auswascheffizienz beschreibt den Anteil eines in einem Wolkentröpfchen gelösten Spurenstoffs, der durch Niederschlag oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt wird.

5.2.2.3 Vertikale Verteilung von H_2O_2

Die vertikale Verteilung von H_2O_2 wird im Wesentlichen durch seine Vorläufersubstanzen und damit durch die Vorläufersubstanzen der HO_x -Radikale bestimmt. Die Konzentrationen von Ozon und Wasserdampf sowie der Strahlungseintrag auf einer bestimmten Höhe bestimmen die Konzentration des H_2O_2 . In der Grenzschicht ist die Konzentration des Wasserdampfes am höchsten, so dass hier ein Maximum an H_2O_2 zu erwarten wäre.

Durch Deposition an der Erdoberfläche [Heikes et al., 1996; Lawrence and Crutzen, 1998; Hall et al., 1999] und zusätzliche Effekte in der Grenzschicht, wie zum Beispiel das Auswaschen durch Niederschlag oder heterogene Verlustprozesse an Aerosolpartikeln [O'Sullivan et al., 1999; Das and Husain, 1999] kommt es zu einer Überkompensation der Produktion in den untersten Schichten und das H_2O_2 -Mischungsverhältnis zeigt den in Abbildung 5.4 dargestellten Verlauf in der Grenzschicht.

Nach einem lokalen Minimum an der Erdoberfläche nimmt der Einfluss der Deposition mit der Höhe ab und es entsteht ein Maximum des Mischungsverhältnisses am Übergang zwischen der Grenzschicht und der freien Troposphäre in einer Höhe von 2–4 km. Mit zunehmender Höhe ist eine Abnahme des Mischungsverhältnisses durch die immer geringer werdenden Konzentrationen von Wasserdampf bis zu einem absoluten Minimum in der oberen Troposphäre zu beobachten. Eine Reihe von Studien in verschiedenen Regionen der Erde bestätigen diesen für H_2O_2 typischen vertikalen Verlauf [Daum et al., 1990; Gallagher et al., 1991; Tremmel et al., 1994; Weinstein-Lloyd et al., 1998; O'Sullivan et al., 1999; Snow et al., 2003; 2007]. Die Studien zeigen jedoch eine große Bandbreite was die absoluten Mischungsverhältnisse betrifft. Dies ist ein Zeichen für die große Variabilität von H_2O_2 in der Atmosphäre. Einzelne Profile können daher von diesem typischen Profil deutlich abweichen. Eine Art der Modifikation dieses Profils ist durch den Einfluss von Konvektion gegeben. Dazu beschreibt die rot gestrichelte Linie in Abbildung 5.4 ein typisches Vertikalprofil des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses in einer konvektiv beeinflussten Region.

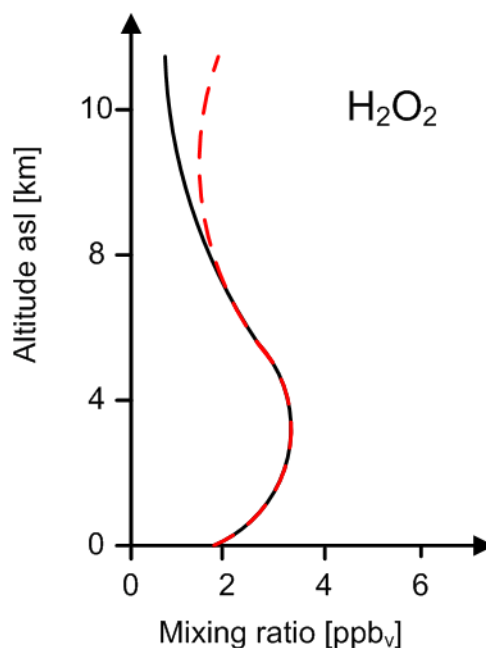


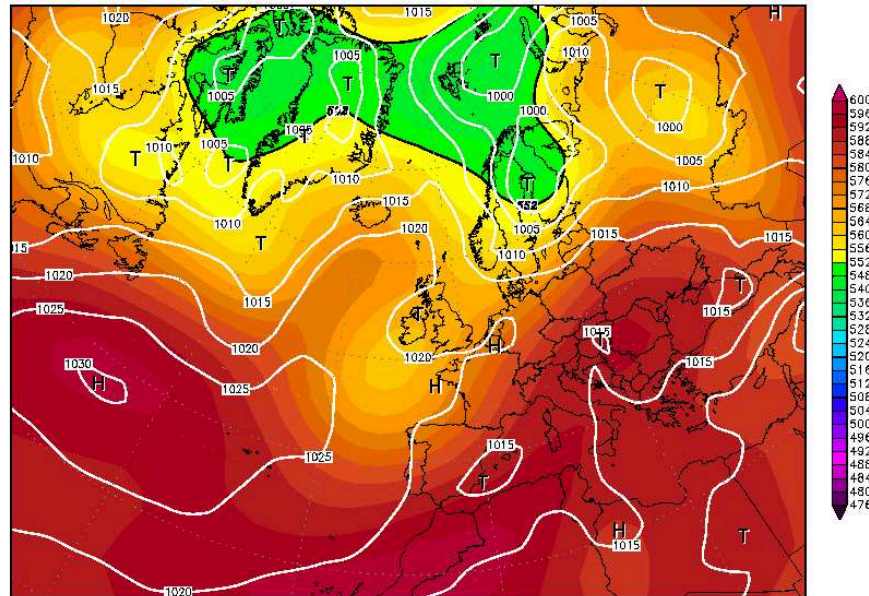
Abbildung 5.4: Typisches Vertikalprofil des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses (schwarze durchgezogene Linie). Durch Konvektion beeinflusst kann das Vertikalprofil auch einen modifizierten Verlauf nehmen (rote gestrichelte Linie).

5.3 Meteorologische Situation am 19.07.2007

Die meteorologische Situation über Europa stellte sich am 19.07.2007 wie folgt dar: von einem langen Trog, der sich in den Tagen zuvor vom Nordatlantik über die Britischen Inseln bis zu den Azoren erstreckte, hatte sich ein Kaltlufttropfen abgeschnürt, der nun als

19JUL2007 00Z

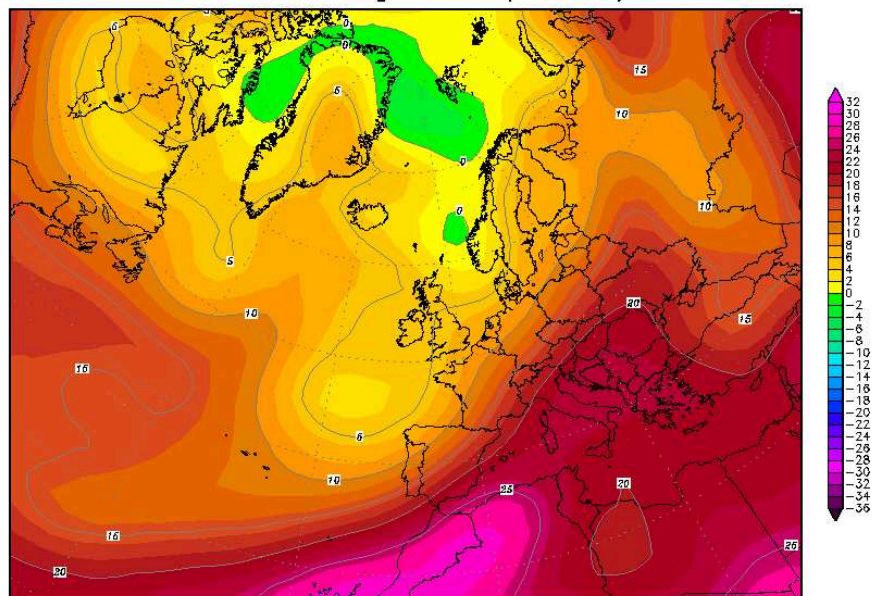
500 hPa Geopotential (gpm) und Bodendruck (hPa)



(a)

19JUL2007 00Z

850 hPa Temperatur (Grad C)



(b)

Abbildung 5.5: NCEP Reanalysedaten vom 19.07.2007. (a): Geopotentielle Höhe auf der 500 hPa Druckfläche. Die Farbskala ist ein Maß für die geopotentielle Höhe. Zusätzlich ist das Bodendruckfeld dem Geopotential überlagert dargestellt. (b): Temperaturverteilung auf der 850 hPa-Druckfläche. Quelle: www.wetterzentrale.de

Tiefdruckgebiet über dem Nordatlantik zwischen Spanien und Irland lag (siehe Abbildung 5.5 (a)). Dagegen hatte sich von Nordafrika über weite Teile der Mittelmeerregion und Südosteuropa bis in den Westen Russlands eine Hochdruckbrücke gebildet, die sich langsam abzuschwächen begann. Zwischen diesen beiden Systemen hatte sich eine starke Südwestströmung in der mittleren und oberen Troposphäre entwickelt, mit der warme, feuchte Luftmassen von Spanien in Richtung Nordwesteuropa transportiert wurden. In diese Strömung war eine Frontalzone am Boden eingebettet, die feuchte, heiße Luft im Südosten von trockener, kalter Luft im Nordwesten trennte (siehe Abbildung 5.5 (b)). Die Situation über der Südhälfte Deutschlands war aus diesem Grund günstig für das Ausbilden von Gewittern. Neben der potentiell instabilen Atmosphäre wurden vor allem über dem Südwesten Deutschlands hohe CAPE⁴²-Werte beobachtet.

In der Nacht zum 19.07.2007 bildeten sich an einer sich abschwächenden Kaltfront über Frankreich konvektive Zellen, die sich im Laufe der Nacht sehr schnell zu einem mesoskaligen konvektiven System (MCS) intensivierten und in nordöstlicher Richtung nach Deutschland zogen. In den frühen Morgenstunden erreichte das System Deutschland und bewegte sich, begleitet von sehr intensiven Niederschlägen, weiter in Richtung Nordosten, während es sich kontinuierlich abschwächte (siehe Abbildung 5.6).

Gegen Mittag kam es dann am Südostrand des mesoskaligen Systems über der Region von Nürnberg und Bamberg zu einer explosiven Entwicklung von drei zunächst isolierten Gewitterzellen. Innerhalb von nur 1 bis 2 Stunden erreichten die Cumulonimbus-Wolken eine vertikale Erstreckung von mehr als 10 km und somit über die gesamte Troposphäre. Wodurch diese explosive Entwicklung ausgelöst wurde, ist nicht eindeutig verstanden. Vermutlich handelt es sich um einen kombinierten Effekt bestehend aus dem Einfluss des benachbarten MCS, einer erzwungenen Hebung an den Gebirgszügen in der Region oder einer Temperaturanomalie als Impuls für freie Konvektion.

Mit einer derart intensiven konvektiven Aktivität ist im Allgemeinen auch das Auftreten von Blitzen verbunden. Abbildung 5.7 zeigt für den Großraum Europa am 19.07.2007 zwischen 0 UTC und 22 UTC alle detektierten Blitze mit ihrer Position (a) und Intensität (b). Anhand der Zeitinformation lässt sich sehr gut die Zugbahn des mesoskaligen konvektiven Systems und der am Rand dieses Systems entstandenen Gewitterzellen verfolgen. Bereits in der Nacht und am frühen Morgen konnte über Südwestfrankreich (blaue Kreuze) Blitzaktivität beobachtet werden, die sich dann über die explosive Entwicklung der Gewitterzellen über Deutschland (grüne und gelbe Kreuze) weiter in Richtung Osten (rötliche Kreuze) kontinuierlich fortsetzte. Teil (b) dieser Abbildung liefert ein Maß für die Intensität der Blitzaktivität, indem die Anzahl Blitze pro 30 min für einen Beobachtungspunkt angegeben wird. Hier zeigt sich in der speziell für diese Studie interessanten Region über dem Westen Deutschlands eine sehr intensive elektrische Aktivität im Vergleich zur Umgebung mit Werten von mehr als 50 Blitzen pro Minute. Diese Information ist entscheidend bei der Betrachtung verschiedener Spurengasbudgets, da mit dem Auftreten von Blitzen immer die Bildung von NO verbunden ist.

⁴² engl.: Convective Available Potential Energie: CAPE ist ein Maß für die für Konvektion zur Verfügung stehende potentielle Energie.

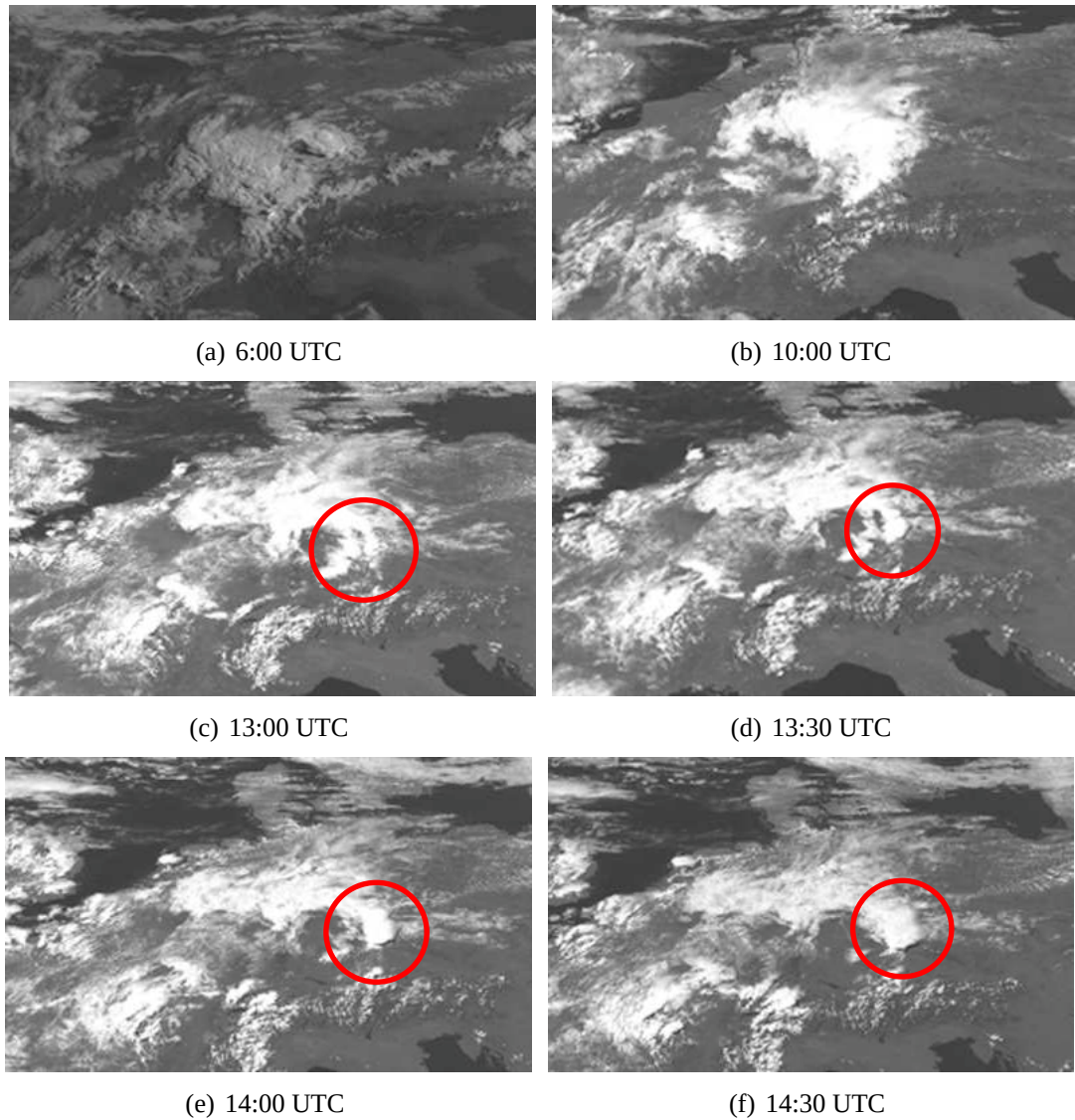
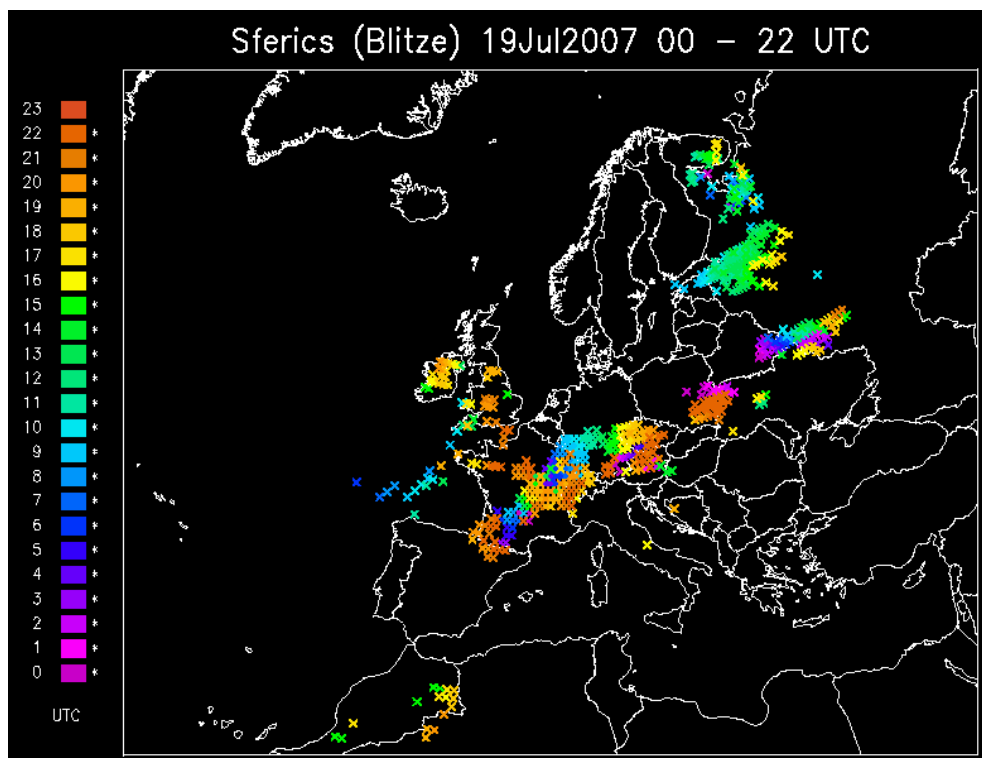
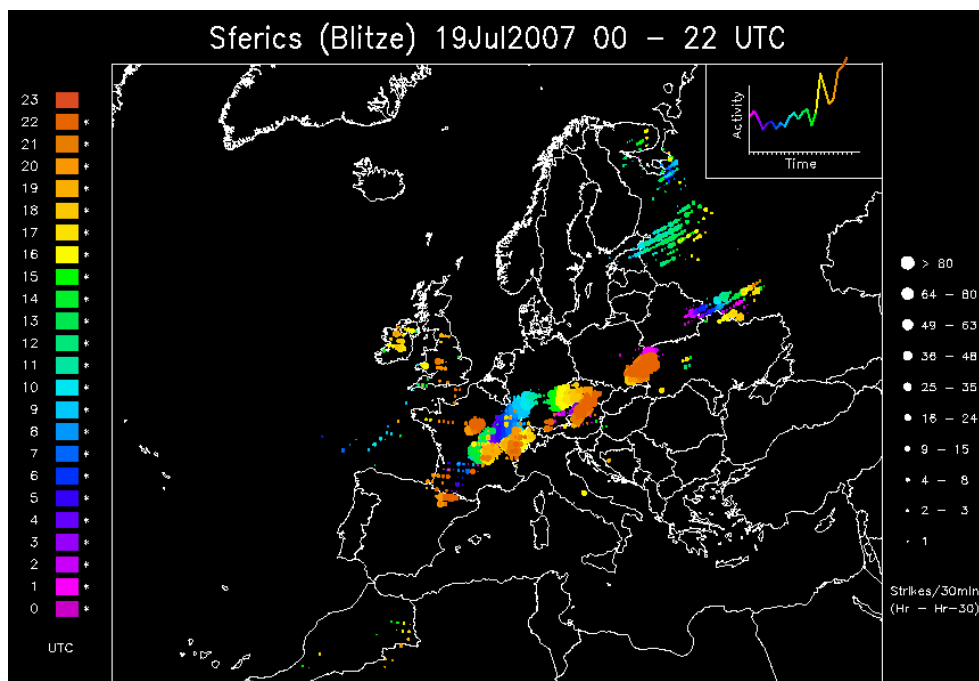


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung des MCS über Deutschland beobachtet vom Satelliten Meteosat Second Generation (MSG). Die Bilder wurden vom „High-Resolution Visible (HRV) Channel“ des MSG im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts aufgenommen.



(a)



(b)

Abbildung 5.7: (a): Ort der Blitzaktivität für den Zeitraum von 0 UTC bis 22 UTC am 19.07.2007 über Europa. (b): Intensität der Blitze bei ihrem Auftreten als Anzahl Blitze pro 30 min für den gleichen Zeitraum. Die Farbkodierung enthält die Information über die Zeit, wann der Blitz an dem jeweiligen Ort detektiert wurde. *Quelle: www.wetterzentrale.de*

5.4 Datengrundlage für die Fallstudie

In der Fallstudie in diesem Kapitel wird die Auswirkung von hochreichender Konvektion auf die Chemie der oberen Troposphäre untersucht. Dazu wird im Speziellen eine detaillierte Analyse der Budgets der beiden löslichen Spurengase HCHO und H₂O₂ in der Ausströmregion einer Gewitterwolke durchgeführt. Die Daten dieser beiden Spezies sowie weiterer für diese Untersuchung wichtiger Spurengase, wurden im Rahmen der HOOVER II Messkampagne auf einem Messflug am 19.07.2007 über Deutschland gesammelt. Abbildung 5.8 (a-c) zeigt RADOLAN⁴³-Daten des Niederschlagsradars des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zur Zeit der Entwicklung der Gewitterzellen.

Während das erste Zeitintervall von 11:30 UTC bis 12:30 UTC (Abbildung 5.8 (a)) nur das Niederschlagssignal des MCS zeigt, ist im Zeitintervall von 12:30 UTC bis 13:30 UTC in Abbildung 5.8 (b) der Beginn der Entwicklung der konvektiven Zellen zu beobachten. Die Flugroute führte in dieser Zeit vom Startflughafen „Baden-Airpark“ in die obere Troposphäre auf die Vorderseite des mesoskaligen konvektiven Systems. Die Abbildung (c) (Zeitintervall: 13:30 UTC - 14:30 UTC) zeigt die bereits intensiv ausgeprägte dreigeteilte Struktur des Niederschlagssignals. Es sind drei nicht völlig isolierte konvektive Zellen anhand des Niederschlagsfeldes zu beobachten, von denen die nördlichste mit einer Niederschlagsintensität⁴⁴ von etwa 30 mm h⁻¹ im Maximum die intensivste Gewitterzelle ist. Der Messflug führte hier auf verschiedenen Flugleveln um und über die konvektiven Zellen, um die obere Troposphäre auf die Auströmregion dieses Systems hin zu untersuchen. Die wurde im letzten Zeitintervall von 14:30 UTC bis 15:30 UTC vermessen. Auf etwa 10.5 km Höhe wurde östlich der Gewitterzellen für eine Zeit von etwa 5 min erhöhte Mischungsverhältnisse bei einer Vielzahl von Spurengasen beobachtet, was, wie später in diesem Abschnitt gezeigt, als Ausströmregion der vermutlich nördlichsten Zelle identifiziert wurde. Ob es die Ausströmregion einer einzelnen Zelle ist, kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die drei Zellen nicht als vollkommen isoliert betrachtet werden können. Die Information über die Windbedingungen in der oberen Troposphäre in dieser Region lassen aber auf die nördlichste und intensivste der drei Cumulonimbus-Wolken schließen. Das System war in diesem Zeitintervall schon an der Grenze zur Tschechischen Republik lokalisiert. Das erklärt die entlang der Grenze abgeschnittenen Niederschlagsdaten, die nur innerhalb Deutschlands zur Verfügung stehen. Die Messungen auf diesem Flug sollten ursprünglich in Kooperation mit dem COPS-Projekt durchgeführt werden, die Messregion lag zu diesem Zeitpunkt jedoch außerhalb des durch COPS abgedeckten Gebietes, so dass zusätzliche Daten von luft- und bodengestützten Messungen sowie umfangreiche meteorologische Daten nur zu einem geringen Teil für die Analyse der Fallstudie zur Verfügung standen.

Im weiteren Verlauf führte der Messflug auf die Vorderseite des sich abschwächenden mesoskaligen konvektiven Systems. Etwa in der Region von Dresden wurde ein Vertikalprofil geflogen, auf dem die untersten Fluglevel in der planetaren Grenzschicht lagen. Dieser

⁴³ **RADar-OnLine-ANeichung:** RADOLAN ist ein Routineverfahren zur Online-Aneichung der Radarniederschlagsdaten mit Hilfe von automatischen Bodenniederschlagsstationen (Ombrometer).

⁴⁴ Die dargestellte Niederschlagsintensität ist eine Extrapolation des aktuell gemessenen Wertes auf einen Zeitraum von 60 min.

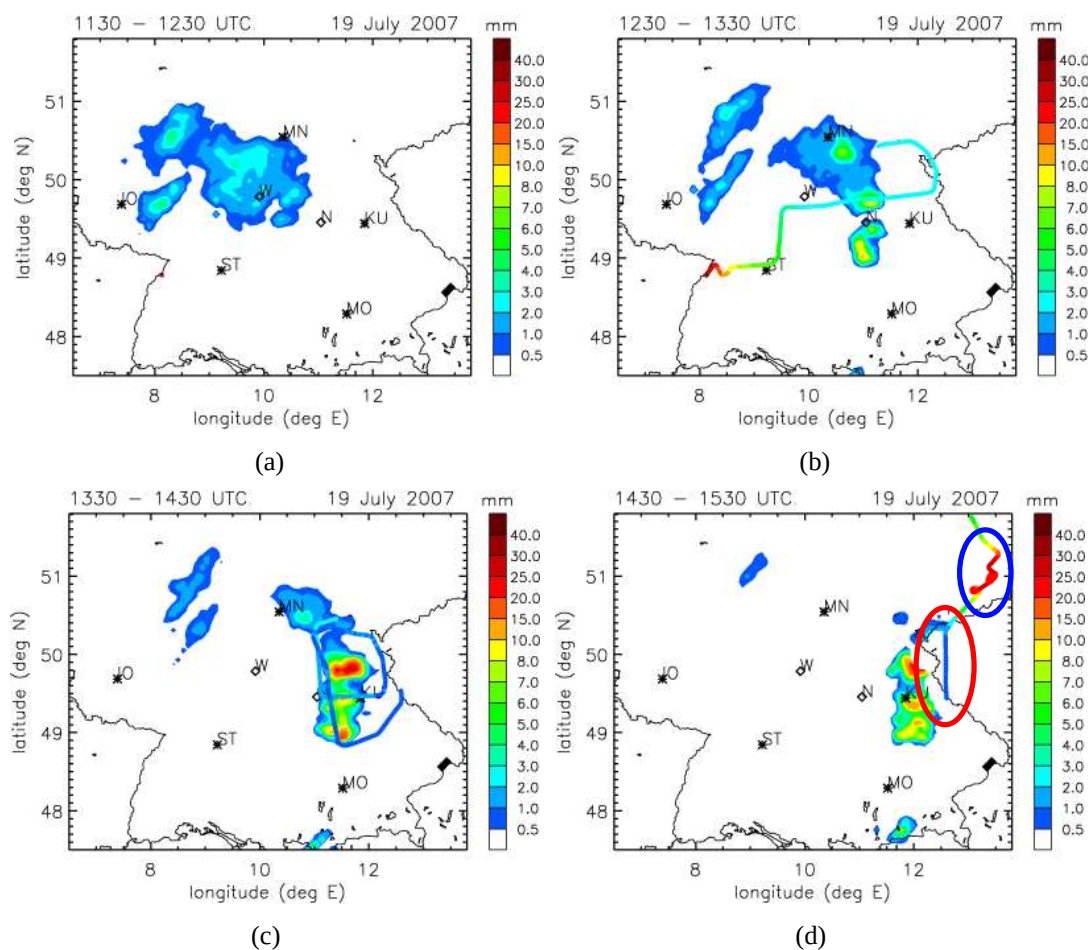


Abbildung 5.8: (a-d): RADOLAN-Daten des Niederschlagsradars des Deutschen Wetterdienstes. Die Intensität des Niederschlags ist farblich kodiert als Niederschlagsmenge in [mm] pro Stunde in dem betrachteten Zeitintervall dargestellt. Zusätzlich ist auf den Abbildungen mit der ebenfalls farblich kodierten Höheninformation (keine Skala angegeben; rote Farben: niedrige Fluglevel, blaue Farben: hohe Fluglevel) die Flugroute in dem Zeitintervall der Niederschlagsinformation überlagert. Der rot markierte Bereich in Abbildung (d) markiert den Flug durch die Ausströmregion der vermessenen Gewitterzelle, der blau markierte Bereich die Messzeit in der Einstömregion in der Grenzschicht in der Nähe von Dresden. Die Daten wurden zur Verfügung gestellt von M. Z., mit freundlicher Genehmigung von E. W. (DWD).

Abschnitt des Flugs sollte die Einstömregion der vermessenen Gewitterzellen charakterisieren, um wichtige Daten für die Budget-Betrachtungen verschiedener Spurengase gewinnen zu können. Anhand der Analyse der Daten wurde der blau umrandete Bereich der Flugroute in Abbildung 5.8 (d) als Einstömregion identifiziert. Es bleibt jedoch bei dieser Identifikation eine gewisse Unsicherheit, da nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, dass die Luftmassen, die beim Flug in der Grenzschicht und der unteren Troposphäre vermessen wurden, auch wirklich die Luftmassen sind, die in der Gewitterzelle in die obere Troposphäre transportiert wurden. Bei den Messungen in der Region zeigen die langlebigen Spurengase CO und CH_4 sowie das reaktive Ozon über einen Zeitraum von etwa 15 min keine große Variabilität im Mischungsverhältnis (siehe Abbildung 5.9). In diesem Zeitraum legt das Messflugzeug eine Strecke von etwa 180 km zurück. Diese Messungen sind daher

ein Indiz für eine relativ homogene Grenzschicht in der Messregion und können trotz einer gewissen Restunsicherheit als repräsentativ für die Einströmregion der Gewitterzellen bezeichnet werden. Nach dem Profil über Dresden führte die Flugroute schließlich zurück nach Hohn in Norddeutschland, dem Basis-Flughafen für die Messkampagne HOOVER II. Auf diesem Messflug konnten mit der Einströmregion in der Grenzschicht und der unteren Troposphäre sowie der Ausströmregion in der oberen Troposphäre zwei entscheidende Regionen einer Gewitterwolke charakterisiert werden, um den Einfluss von Konvektion auf verschiedene Spurengase sowohl aus dynamischer als auch aus photochemischer Sicht zu untersuchen. Im folgenden Abschnitt wird dieser Datensatz im Detail diskutiert. Für die Analyse liegt, analog zu den Untersuchungen im vorangehenden Kapitel, ein aus allen verfügbaren in-situ Daten zusammengestelltes „Merge-File“ vor. Es enthält auf einer Zeitbasis von 30 s für alle Spezies zu jedem Zeitpunkt einen Wert, sofern eine gültige Messung dieser Spezies verfügbar war.

5.5 Einfluss von Konvektion auf unlösliche und sehr lösliche Spezies

Abbildung 5.9 zeigt Zeitreihen einer Auswahl von Spurengasen, die auf dem Messflug am 19.07.2007 gemessen wurden. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, fand der erste Teil der Messungen auf diesem Flug in unmittelbarer Umgebung zu dem mesoskaligen konvektiven System bzw. den später gebildeten Gewitterzellen statt. Aus diesem Grund war zu erwarten, dass auf diesem Teil des Flugs konvektiv prozessierte Luftmassen vermessen werden. Die Bestätigung ist zu verschiedenen Zeitpunkten auf dem Flug in der Zeitreihe zu beobachten.

Direkt zu Beginn des Messflugs wurde zwischen 13:00 UTC und 13:10 UTC in einem Höhenbereich zwischen 7 und 8.5 km ein Ansteigen der Mischungsverhältnisse von CO und CH₄ auf signifikant höhere Werte als in der unmittelbaren Umgebung beobachtet. Dieser Teil des Flugs lag in den Regionen in Deutschland, über die das mesoskalige konvektive System im Verlauf des Tages bereits hinweggezogen war. Neben diesen beiden Spezies zeigen auch Ozon, die Peroxide sowie Aceton erhöhte Mischungsverhältnisse. Diese Beobachtungen könnten mit konvektiv prozessierter Luft durch das durchziehende mesoskalige System erklärt werden. Das erhöhte Ozon-Mischungsverhältnis ist bei frischer Konvektion jedoch ungewöhnlich, da sich die Produktion von Ozon nach einem konvektiven Ereignis erst mehrere Stunden später auf das Mischungsverhältnis auswirkt [DeCaria et al., 2005]. Da aber in den Tagen vor dem Messflug konvektive Aktivität in der Region beobachtet wurde, könnten die Erhöhungen in den Spurengasen auf eine bereits gealterte, durch Konvektion prozessierte Luftmasse zurückgeführt werden.

Ein Indiz für frische Konvektion ist dann etwa um 13:45 UTC und um 13:58 UTC zu beobachten. Hier zeigen nahezu alle dargestellten Spezies eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses im Vergleich zur Umgebung. Die Zeitreihe von Ozon lässt jedoch ein relatives Minimum zu den jeweiligen Zeitpunkten erkennen. Die Konzentration von Ozon in der Troposphäre hat in der Regel einen positiven Gradienten von der unteren hin zur oberen Troposphäre. Beim Vertikaltransport aus der Grenzschicht in die freie Troposphäre ist da-

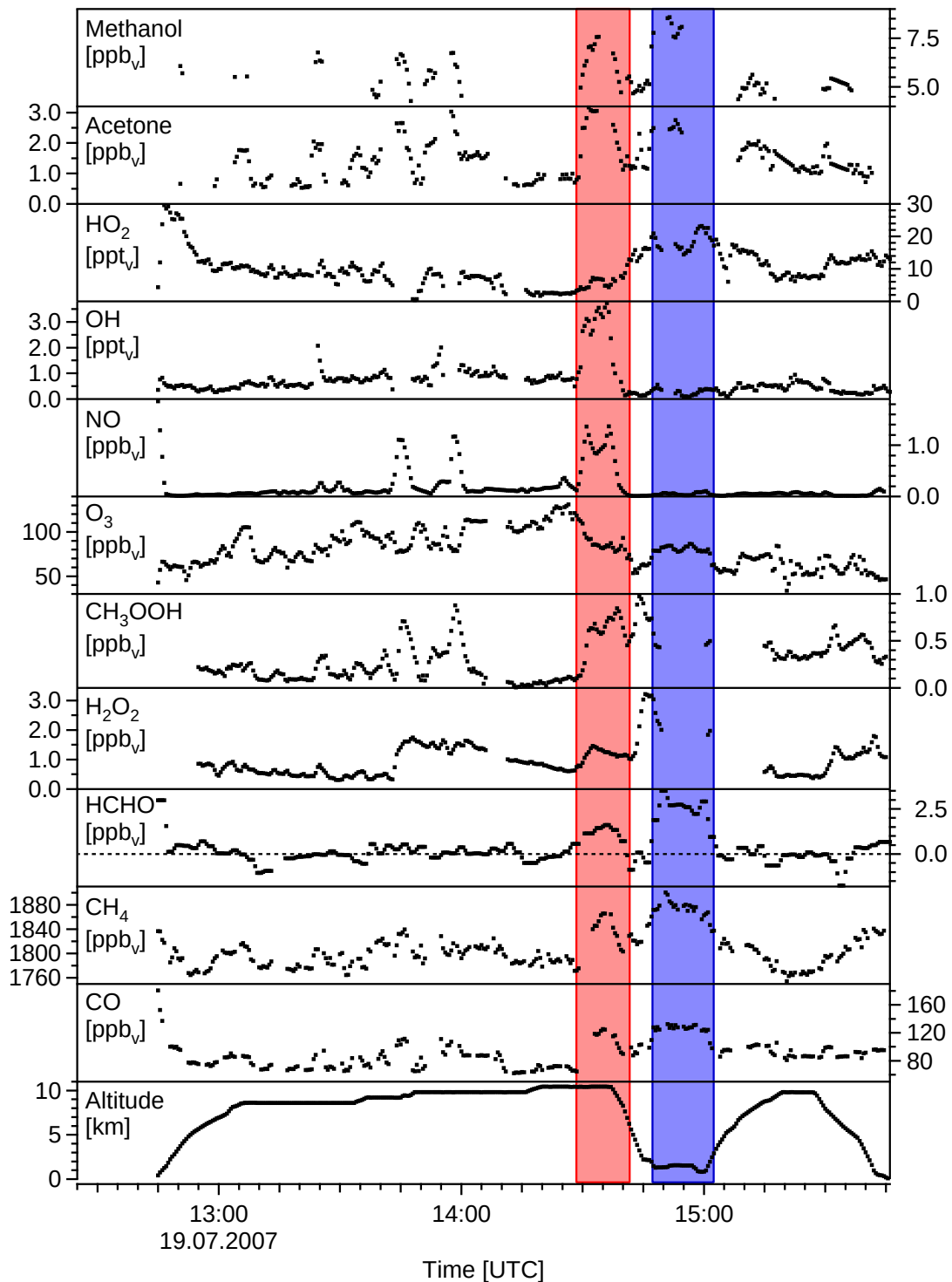


Abbildung 5.9: Zeitreihen verschiedener Spezies, die in-situ auf dem Messflug am 19.07.2007 gemessen wurden. Der rote Balken markiert das Zeitintervall, in dem die Ausströmregion des konvektiven Systems beprobt wurde. Mit blau ist der Teil des Flugs markiert, der in der Grenzschicht und unteren Troposphäre die Einströmregion der Cumulonimbus-Wolke untersucht.

her zu erwarten, dass im Ausströmbereich einer konvektiven Zelle Ozon-arme Luft aus der unteren Troposphäre zu den beobachteten Effekten führt. Die starke Erhöhung im NO-Mischungsverhältnis ist durch intensive Blitzaktivität in der Region zu erklären (siehe auch Abbildung 5.7).

Interessant ist das Verhalten vor allem der Spezies CO, CH₄ und O₃ kurz vor dem rot markierten Zeitintervall. Während CO und CH₄ deutlich auf Werte um die 65 ppb_v bzw. 1770 ppb_v fallen, ist beim Ozon ein Anstieg des Mischungsverhältnisses auf über 130 ppb_v zu beobachten. Der Eintrag von stratosphärischer Luft ist für dieses Verhalten verantwortlich. Die Tropopause lag in der Messregion nur etwa 1–2 km oberhalb der Flughöhe, so dass der im Zusammenhang mit hochreichender Konvektion auftretende Stratosphären-Troposphären-Austausch als dynamische Ursache des Eintrags stratosphärischer Luft in die obere Troposphäre sehr wahrscheinlich ist [Poulida et al., 1996].

Insgesamt war die obere Troposphäre auf dem ersten Teil dieses Messflugs stark beeinflusst von konvektiv prozessierten Luftmassen. Dabei wurden die Auswirkungen von sowohl am Tag des Messflugs als auch in den Tagen vor den Messungen aufgetretenen konvektiven Ereignissen beobachtet.

Der für diese Studie interessante Teil des Messflugs ist in Abbildung 5.9 farblich markiert. Das mit der roten Schattierung hervorgehobene Zeitintervall kennzeichnet den Teil der Messungen, die innerhalb der Ausströmregion der Gewitterzelle stattfanden. Dagegen ist in blau der Abschnitt des Flugs in der Grenzschicht, d.h. in der Einströmregion der Cumulonimbus-Wolke markiert. In der Ausströmregion zeigen alle in der Abbildung 5.9 dargestellten Spezies bis auf das Ozon eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses im Vergleich zur Umgebung. In Tabelle 5.1 sind die Werte für die Mischungsverhältnisse in der Ausströmregion und der Umgebung zusammengefasst. „Umgebung“ beschreibt in diesem Fall die Messungen um etwa 14:15 UTC unmittelbar vor dem identifizierten Eintrag an stratosphärischer Luft und den Messungen in der Ausströmregion. Die Messungen können zu diesem Zeitpunkt ebenfalls durch konvektive Aktivität oder durch Abwärtstransport aus der Stratosphäre beeinflusst sein, zeigen aber im Vergleich zu der Ausströmregion signifikant unterschiedliche Konzentrationen. Ebenfalls angegeben ist das Verhältnis der Median-Werte der Konzentration der Spezies in diesen beiden Regionen. Während die Überhöhung bei CH₄, ein langlebiges und in der Troposphäre sehr gut durchgemischtes Spurengas, nur etwa 4 % beträgt, liegt die Überhöhung für die anderen betrachteten Spezies zum Teil deutlich darüber.

Auffallend ist vor allem das Verhältnis für die Radikale OH und HO₂ sowie das um mehr als einen Faktor 7 überhöhte Mischungsverhältnis der reaktiven Spezies NO. Die hohen Werte für NO in der Ausströmregion sind auf Blitzaktivität zurückzuführen (siehe Abbildung 5.7). Das hohe NO führt über die Zyklierungsreaktionen zwischen OH und HO₂ zu den beobachteten Mischungsverhältnissen dieser beiden Spezies und liefert im Besonderen eine Erklärung für das ungewöhnlich hohe OH.

Das überhöhte Mischungsverhältnis von Methylhydroperoxid (CH₃OOH) im Vergleich zur Umgebung und vor allem im Vergleich zur Grenzschicht ist in diesem Zusammenhang ungewöhnlich. CH₃OOH hat als Hauptquelle in der Atmosphäre das aus der CH₄-Oxidation entstehende Methylperoxyradikal (CH₃O₂), das mit HO₂ zu CH₃OOH und molekularem Sauerstoff (O₂) reagiert. Obwohl OH in der Ausströmregion mit 3.3 ppt_v ein um einen

Spezies	Mischungsverhältnis Ausströmregion [ppb _v]	Mischungsverhältnis Umgebung [ppb _v]	Verhältnis [Ausström- region]/[Umgebung]
CO	118.5	63.7	1.86
CH ₄	1852.8	1785.6	1.04
HCHO	1.45	0.02 ^a	90 ^a
O ₃	83.8	104.8	0.80
H ₂ O ₂	1.25	0.91	1.37
CH ₃ OOH	0.68	0.03	24.7
HO ₂ [ppt _v]	6.63	2.71	2.44
OH [ppt _v]	3.3	0.73	4.51
NO	0.96	0.12	7.75
Aceton	2.84	0.64	4.44

^a Die Werte der Messungen in der Umgebungsluft liegen unterhalb der Nachweisgrenze des Instruments.

Tabelle 5.1: Median-Werte der Mischungsverhältnisse verschiedener Spezies in der Ausströmregion und der Umgebung der Gewitterzelle. Zusätzlich ist der Faktor der Überhöhung der Mischungsverhältnisse aus dem Vergleich zwischen Ausströmregion und Umgebung dargestellt.

Faktor 5 höheres Mischungsverhältnis im Vergleich zur Umgebung zeigt und somit aus der CH₄-Oxidation eine deutlich erhöhte Menge an CH₃O₂ entsteht, ist dessen Weiterreaktion zu CH₃OOH aber nur bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen (NO < 10–100 ppt_v [Lee et al., 2000]) zu erwarten. Da in der Ausströmregion etwa 1 ppb_v NO gemessen wurde, sollte diese Reaktion daher nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr dominiert in einem NO-reichen Regime die Reaktion von CH₃O₂ mit NO, wodurch die Entstehung von CH₃OOH unterdrückt wird. Eine chemische Erklärung für diese stark erhöhten Werte in der Ausströmregion ist daher unwahrscheinlich.

Den Daten für CH₃OOH liegt die Annahme zu Grunde, dass das Methylhydroperoxid (CH₃OOH) das dominante organische Peroxid ist, da mit dem Instrument nur die Summe an organischen Peroxiden gemessen werden kann. In der marinen Grenzschicht und der freien Troposphäre ist diese Annahme gerechtfertigt [Thompson et al., 1993; Jackson and Hewitt, 1996; Walker et al., 2004; 2006; Hua et al., 2008]. Aufgrund der generellen Unsicherheit bei dieser Annahme wird im vorliegenden Fall bei der Diskussion der Auswirkungen von Konvektion auf die Budgets verschiedener Spurengase das organische Peroxid nicht weiter betrachtet.

Um den Einfluss der hochreichenden Konvektion auf die Chemie der oberen Troposphäre zu untersuchen, ist es entscheidend zu wissen, wie in der Grenzschicht und unteren Troposphäre die Zusammensetzung der Luftmassen ist, die in die konvektive Zelle „eingesaugt“ werden. Der Vergleich dieser Messungen mit den Daten aus der Ausströmregion der Wolke erlaubt dann Rückschlüsse auf eine mögliche Prozessierung der Luftmassen innerhalb der Wolke und liefert einen Einblick in die stattfindenden Transportprozesse. Die Auswirkungen auf die chemischen Prozesse in der oberen Troposphäre können schließlich anhand der Information über die Zusammensetzung der Luftmassen in der Ausströmregion untersucht werden. Abbildung 5.10 zeigt die Vertikalprofile der schon in der Zeitreihe dargestellten Spezies.

Dabei sind nur die Daten auf dem letzten Teil des Flugs gezeigt, auf dem in der Ausström-

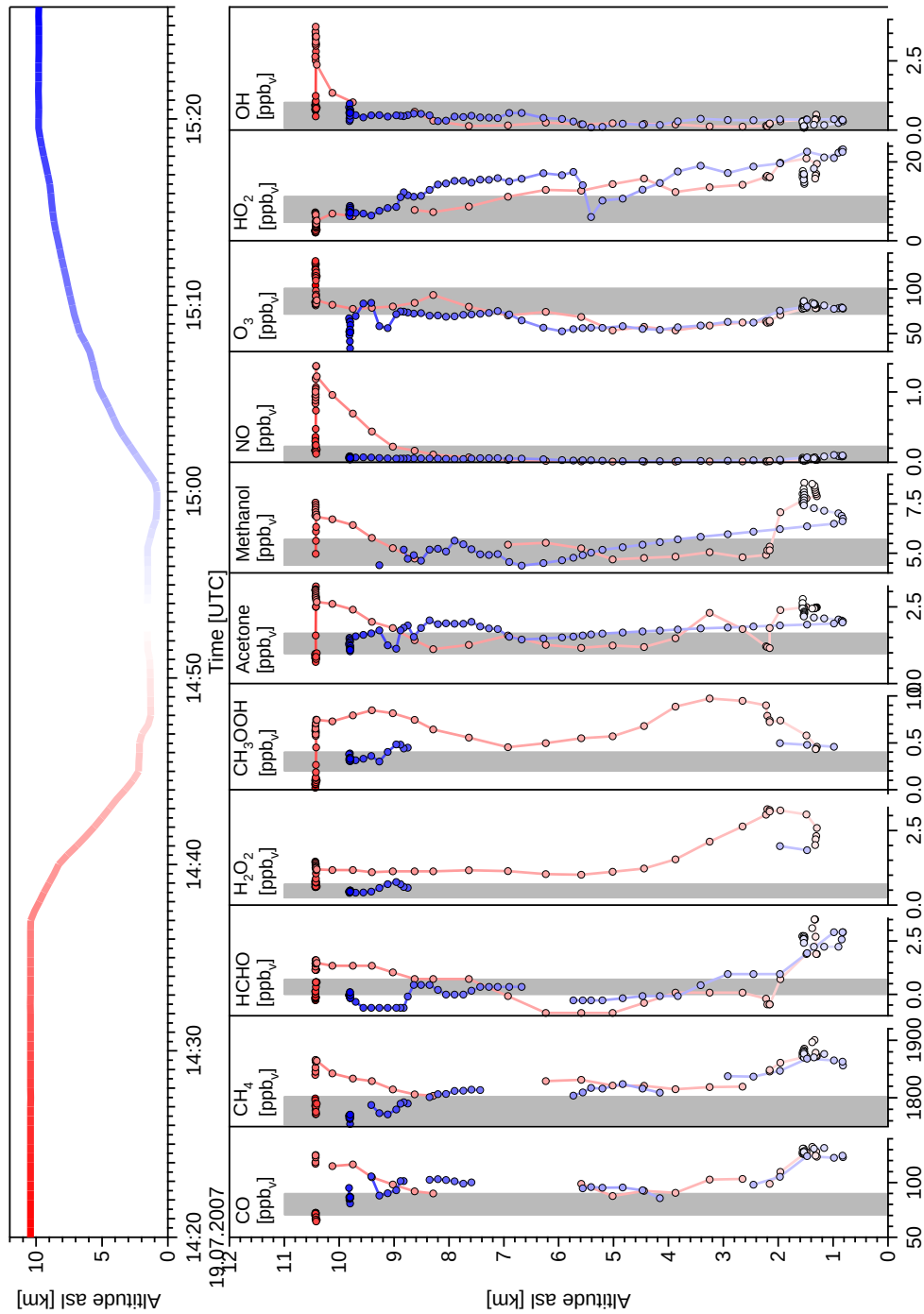


Abbildung 5.10: Vertikalprofile verschiedener Spezies aus den in-situ Messungen während des Messflugs HOV08 am 19.07.2007. Es ist ein Ausschnitt der Daten dargestellt, der nur die Information über das in der zweiten Hälfte geflogene Profil enthält. Der Ausschnitt der relevanten Daten ist auf dem oberen Teil der Abbildung als Zeitreihe der Höhenkoordinate gezeigt. Die grau schattierte Fläche im Vertikalprofil deckt den Bereich des Mischungsverhältnisses ab, in dem die jeweilige Spezies in der ungestörten oberen Troposphäre typischerweise liegt.

region gemessen und anschließend das Vertikalprofil über Dresden zur Charakterisierung der Grenzschicht geflogen wurde. Die vertikale Verteilung der Spurengase aus diesen Daten lässt eindeutig den Einfluss von Konvektion erkennen. Der Aufstieg ab etwa 15:00 UTC bis auf ca. 10 km (Datenpunkte in Abbildung 5.10 mit Blautönen eingefärbt) liegt vor dem mesoskaligen konvektiven System und den Gewitterzellen, so dass in Bezug auf frische Konvektion in einer ungestörten Troposphäre gemessen wurde. Die Spezies zeigen daher keine Hinweise auf konvektiven Einfluss und liegen in dem Bereich des Mischungsverhältnisses, der für das jeweilige Spurengas in der oberen Troposphäre in der Region typisch ist (grauer Balken in Abbildung 5.10). Dagegen zeigen die rötlich eingefärbten Datenpunkte, die während der Messungen in der Ausströmregion und auf dem nachfolgenden Abstieg gesammelt wurden, die Auswirkungen des mesoskaligen konvektiven Systems und insbesondere der vermessenen Gewitterzelle. Während in der Grenzschicht und der unteren Troposphäre noch vergleichbare Mischungsverhältnisse zu den Messungen vor der Konvektion beobachtet werden, gibt es signifikante Abweichungen in der oberen Troposphäre. Ab etwa 8 km ist ein Anstieg der Mischungsverhältnisse zu erkennen, der eindeutig auf die konvektive Aktivität zurückgeführt werden kann. Die Messungen in der Ausströmregion sind auf den Vertikalprofilen nur schwer zu erkennen, da diese Region auf dem gleichen Fluglevel durchflogen wurde und die Daten in dem Profil nur als horizontale Linie bei den Messungen in der größten Höhe dargestellt werden. Das Mischungsverhältnis erreicht für die meisten Spezies hier die größten Werte in der oberen Troposphäre. Die Ursache der Erhöhung kann entweder beim rein dynamischen Transport aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre liegen, oder die erhöhten Werte entstehen durch photochemische Produktion der jeweiligen Spezies in der Ausströmregion. Welcher Effekt bei welchen Spezies dominiert, bzw. ob die Beobachtungen auch durch eine Kombination dieser Effekte oder durch den Einfluss anderer Prozesse beschrieben werden können, wird nachfolgend anhand von vier ausgewählten Spurengasen untersucht.

Dazu werden die Budgets der löslichen Spurengase HCHO und H_2O_2 in der oberen Troposphäre im Detail analysiert und mit den Beobachtungen der nahezu unlöslichen Spezies CO und CH_4 verglichen. Für diese Analyse ist der erste Schritt ein Vergleich der Mischungsverhältnisse in der Einströmregion in der Grenzschicht und der Ausströmregion in der oberen Troposphäre. In Tabelle 5.2 sind die entsprechenden Werte für diese vier Spezies zusammengefasst und jeweils das Verhältnis zwischen Ausströmregion und Einströmregion angegeben.

Die Verhältnisse für die langlebigen Spurengase CO und CH_4 liegen mit Median-Werten von 0.93 bzw. 0.99 sehr nahe am Wert 1. Ein Verhältnis zwischen Aus- und Einströmregion mit dem Wert 1 stellt den Idealfall dar, bei dem in der Ausströmregion die entsprechende Spezies das gleiche Mischungsverhältnis hat wie in der Einströmregion. Das bedeutet, dass es einen unverdünnten Transport der Luftmasse aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre gegeben hat. Die Budgetbetrachtungen für CO und CH_4 in der hier diskutierten Fallstudie zeigen, dass anhand der berechneten Verhältnisse der Konzentrationen dieser Spezies ein nahezu unverdünnter Transport zwischen der Ein- und der Ausströmregion nachgewiesen wird. Es ist beim Vertikaltransport der Luftmassen kein signifikantes „Entrainment“ aufgetreten. Des Weiteren lässt sich aus der homogenen Verteilung der Spurengase im gesamten Messbereich der Ausströmregion ableiten, dass es auch in der Ausströmregion

Spezies	Mischungsverhältnis Ausströmregion [ppb _v]	Mischungsverhältnis Einströmregion [ppb _v]	Verhältnis [Ausströmregion]/ [Einströmregion]
CO	118.5 (119.8 ± 3.9)	127.8 (127.5 ± 3.0)	0.93 (0.94 ± 0.04)
CH ₄	1852.8 (1853.1 ± 12.0)	1876.7 (1876.4 ± 10.4)	0.99 (0.99 ± 0.01)
HCHO	1.45 (1.47 ± 0.11)	2.70 (2.69 ± 0.42)	0.54 (0.55 ± 0.09)
H ₂ O ₂	1.25 (1.28 ± 0.09)	2.11 (2.09 ± 0.21)	0.59 (0.61 ± 0.08)

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Mischungsverhältnisse für die Ausströmregion und die Einströmregion. Dazu ist das Verhältnis zwischen diesen beiden Regionen angegeben. Es wurde jeweils der Median-Wert und in Klammern der Mittelwert mit der 1 σ -Standardabweichung über alle Messungen innerhalb des jeweiligen Bereichs berechnet.

selbst keine entscheidenden Einmischprozesse gegeben hat.

Mit Hilfe dieser Budgetbetrachtungen von weiteren langlebigen Spurengasen und der Analyse der Vertikalprofile wird die Einströmregion in der Grenzschicht unterhalb von etwa 1.5 km vermutet. Gleichzeitig sind diese Ergebnisse eine Bestätigung dafür, dass es sich bei der vermessenen Region in der oberen Troposphäre, in der die Spurengase eine signifikante Erhöhung im Mischungsverhältnis zeigen, eindeutig um die Ausströmregion der untersuchten Gewitterzelle handelt.

Für die beiden unlöslichen und auf der Zeitskala des konvektiven Transports als chemisch inert zu bezeichnenden Spezies CO und CH₄ ist die Ursache der erhöhten Konzentration in der Ausströmregion demzufolge ausschließlich auf die Dynamik einer Gewitterwolke zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu ist das Verhältnis aus der Konzentration der Spezies in der Ausströmregion zur Konzentration in der Einströmregion für die löslichen Spurengase HCHO und H₂O₂ signifikant von 1 verschieden. Für HCHO mit einer mittleren Löslichkeit wurde ein Median-Wert von 0.54 berechnet, das sehr lösliche H₂O₂ hat überraschenderweise ein noch etwas höheres Verhältnis von 0.59 zwischen Aus- und Einströmregion. Bei löslichen Spezies spielt das Auswaschen (engl.: scavenging) beim Vertikaltransport innerhalb einer Gewitterwolke eine entscheidende Rolle. In der Einleitung dieses Kapitels wurde bereits diskutiert, dass in Modellstudien und vereinzelt auch bei Messungen in der Ausströmregion erhöhte Konzentrationen von HCHO und H₂O₂ beobachtet wurden. Bisher herrscht jedoch eine große Unsicherheit darüber, welche Prozesse im Detail für die erhöhten Werte verantwortlich sind. Mit Hilfe der in dieser Fallstudie zur Verfügung stehenden Messdaten wird im Folgenden eine idealisierte Budgetbetrachtung durchgeführt, um die Prozesse zu quantifizieren, die zu der Konzentration dieser Spezies in der Ausströmregion einen Beitrag leisten. Im einzelnen setzt sich das Budget für das Mischungsverhältnis der jeweiligen Spezies nach folgender Formel zusammen:

$$[X_{out}] = [X_{prod}] + [X_{trans}] - [X_{scav}] \quad (5.17)$$

$[X_{out}]$ beschreibt das gemessene Mischungsverhältnis der Spezies X im Ausströmbereich der Gewitterzelle, $[X_{prod}]$ ist der Beitrag der photochemischen Produktion, $[X_{trans}]$ der Beitrag aus dem konvektiven Transport und mit $[X_{scav}]$ wird dem Verlust über Auswaschprozesse innerhalb der Wolke während des Vertikaltransports der Luftmassen Rechnung

getragen. In dieser Gleichung sind bis auf das Mischungsverhältnis im Ausströmbereich alle weiteren Größen unbekannt, können aber über verschiedene Methoden berechnet bzw. abgeschätzt werden. Für den Beitrag der photochemischen Produktion werden Modellstudien mit einem 0D-Boxmodell durchgeführt. Die Modellläufe werden mit allen verfügbaren Messdaten initialisiert. Ist der Beitrag der Produktion bekannt, können die fehlenden Größen mit Hilfe des Mischungsverhältnisses der Spezies in der Grenzschicht $[X_{BL}]$ nach den folgenden Formeln abgeschätzt werden:

$$[X_{trans}] = [X_{out}] - [X_{prod}] \quad (5.18)$$

$$[X_{scav}] = [X_{BL}] - [X_{trans}] \quad (5.19)$$

Im folgenden Abschnitt wird das verwendete Boxmodell kurz vorgestellt und die Ergebnisse der Modellsimulationen für den Beitrag der photochemischen Produktion von HCHO und H₂O₂ diskutiert.

5.6 Boxmodellstudien für die photochemische Produktion von HCHO und H₂O₂ in der Ausströmregion

Studien mit 0D-Boxmodellen sind gut dafür geeignet die chemische Entwicklung eines Luftpakets zu untersuchen, während Chemie und Transportprozesse entkoppelt voneinander betrachtet werden. In diesen Boxmodellen werden sowohl die chemische Prozessierung einer Spezies als auch die entsprechenden Emissions- und Depositionsprozesse berücksichtigt. Durch die Entkopplung der Abläufe wird die Analyse von komplexen chemischen Systemen, die über eine Vielzahl von homogenen und heterogenen Reaktionen die Produktion und den Verlust einer Spezies in der Atmosphäre steuern, stark vereinfacht.

5.6.1 Boxmodell CAABA/MECCA

MECCA⁴⁵ ist ein Modul mit einem umfangreichen Chemie-Mechanismus für die Gasphasen- und Flüssigphasenchemie, sowohl für die Troposphäre als auch für die Stratosphäre [Sander et al., 2005]. Das Modul benutzt einen so genannten „Kinetic PreProcessor“ (KPP), ein flexibles Paket für die numerische Integration, das den Chemie-Mechanismus in einen Satz von gewöhnlichen Differenzialgleichungen umformt [Sandu and Sander, 2006]. Um den Chemie-Mechanismus für Studien in der Atmosphäre anzuwenden, muss MECCA an ein Basismodell gekoppelt werden. Dieses Basismodell kann entweder ein globales 3D-Modell oder wie im Fall dieser Studie das Boxmodell CAABA⁴⁶ sein. Die Kopplung selbst wird über die von Jöckel et al. [2006] entwickelte Schnittstelle MESSy⁴⁷ realisiert.

Für die Berechnung des Beitrags der photochemischen Produktion für die Spezies HCHO und H₂O₂ wurde das Boxmodell CAABA/MECCA in der Version 2.5d verwendet. Die

⁴⁵ engl.: **Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere**

⁴⁶ engl.: **Chemistry As A Boxmodel Application**

⁴⁷ engl.: **Modular Earth Submodel System**

für die Chemie der Atmosphäre wichtigen Reaktionen für O_3 , CH_4 , HO_x und NO_x sind in dem Modell enthalten. Darüber hinaus ist die Kohlenwasserstoffchemie durch den **Mainz Isoprene Mechanism (MIM)** beschrieben. Dieser Mechanismus erlaubt die Reduktion der detaillierten Isoprenchemie des **Master Chemical Mechanism (MCM)**, eines umfangreichen Chemie-Modells, auf eine geringe Anzahl von Spezies und Reaktionen [Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 1997; Pöschl et al., 2000; Saunders et al., 2003; Pinho et al., 2005].

5.6.2 Initialisierung des Boxmodells

CAABA/MECCA wurde für diese Studie mit einer vereinfachten CH_4 -Chemie initialisiert. Daraus ergibt sich ein Mechanismus für die Gasphasenchemie in der Troposphäre, der aus 76 Spezies und 153 Reaktionen besteht. Nicht berücksichtigt wurden die Reaktionen im Zusammenhang mit der Halogen-Chemie (Chlor (CL), Brom (Br), Iod (I)) und Reaktionen, an denen Quecksilber (Hg) beteiligt ist, was für Berechnungen in der freien Troposphäre eine gerechtfertigte Annahme ist. Bei den Boxmodellstudien wurde die Flüssigphasenchemie ebenfalls nicht berechnet. Sie kann zwar im Modell „angeschaltet“ werden, jedoch sind für die Initialisierung detaillierte Informationen über die Wolke und ihre Mikrophysik nötig, die für diese Studie nicht zur Verfügung standen. Zur Lösung der Gleichungssysteme wurde ein Rosenbrock-Schema verwendet. Dies stellt einen robusten Integrations-Mechanismus mit einer automatischen Zeitanpassung dar [Sandu et al., 1997; Sandu and Sander, 2006; Sander et al., 2006]. Emissions- und Depositionsprozesse wurden für die Modellläufe ausgeschaltet. Anhand des Schemas in Abbildung 5.11 werden nötige Annahmen und weitere Details für die Initialisierung der Modellläufe diskutiert.

Für die Boxmodellstudien zur Berechnung des Beitrags der photochemischen Produktion von HCHO und H_2O_2 zu deren Budget in der oberen Troposphäre können einige Parameter der Initialisierung der Modellläufe durch die Messungen definiert werden, für andere Parameter müssen jedoch Annahmen gemacht werden. Die Diskussion der Messdaten hat gezeigt, dass in der Gewitterzelle Spurenstoffe nahezu unverdünnt aus der Grenzschicht in die Ausströmregion in der oberen Troposphäre transportiert werden. Für die Berechnung wird nun virtuell eine Box um die Ausströmregion gelegt und das Boxmodell simuliert für eine Dauer von 8 Tagen die zeitliche Entwicklung der einzelnen Spezies. Dazu wurden alle gemessenen Spezies mit ihren Median-Werten initialisiert. Zusätzlich wurden die mit dem Strahlungstransportmodell TUV⁴⁸ an der gemessenen Photolysefrequenz für NO_2 skalierten Photolysefrequenzen als feste Parameter an das Modell übergeben. HCHO und H_2O_2 wurden in den entsprechenden Modellläufen jeweils mit dem Wert 0 initialisiert. Damit wird die maximal mögliche Konzentration der Spezies aus der Produktion unter den bekannten Randbedingungen in der Ausströmregion berechnet. Alle weiteren für die Modellläufe erforderlichen nicht gemessenen Spezies wurden soweit bekannt mit typischen Konzentrationen unter den beobachteten Bedingungen in der oberen Troposphäre initialisiert oder vom Modell frei berechnet.

Für die Bestimmung der maximal möglichen Konzentration der Spezies ist die Zeit in den Modellsimulationen eine sehr kritische Größe und setzt einige Annahmen voraus. Die Mes-

⁴⁸ engl.: Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model

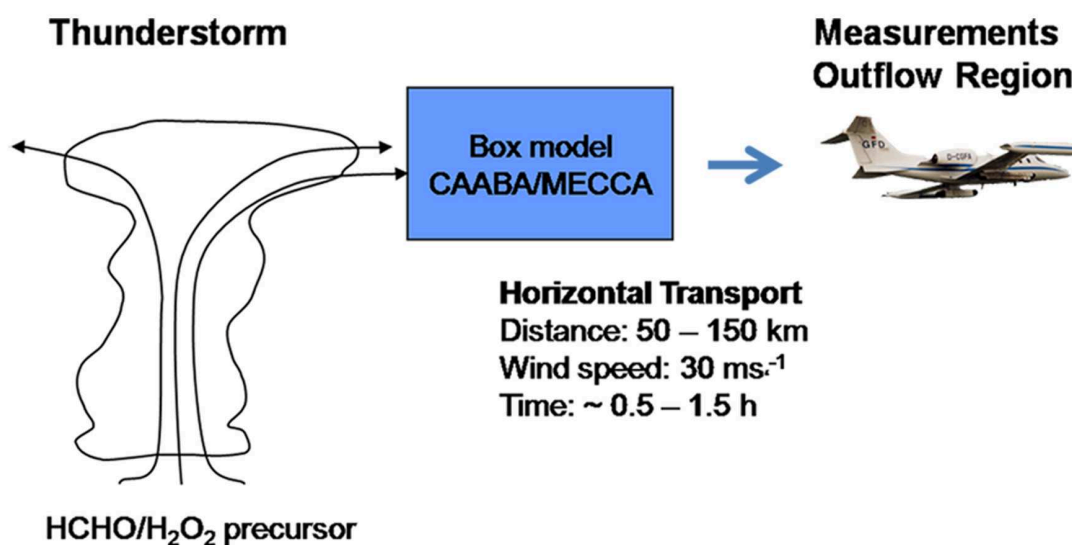


Abbildung 5.11: Schema zur Initilisierung der Boxmodellstudien.

sungen fanden in einer gewissen Entfernung zur Wolke statt. Aus den Beobachtungen und Analysen von Satellitenbildern und der Flugroute wird für die Entfernung zur Wolke eine Distanz zwischen etwa 50 und 150 km abgeschätzt. Über Radiosondenaufstiege und Messungen meteorologischer Parameter durch Instrumente im Messflugzeug wurde in der Ausströmregion eine Windgeschwindigkeit von etwa 30 ms⁻¹ bestimmt. Die Windrichtung lag bei West bis Südwest. Unter diesen Bedingungen würde ein Luftpaket aus der Grenzschicht ab dem Zeitpunkt, an dem es die Wolke nach dem Vertikaltransport innerhalb der Aufwindregion verlässt, etwa 30 bis 90 min benötigen, um zum Ort der Messung transportiert zu werden. In dieser Zeit wird vom Modell in einer abgeschlossenen Box um das Luftpaket mit den gemessenen Parametern als Randbedingungen die chemische Entwicklung der einzelnen Spezies berechnet. Die Prozesse innerhalb der Wolke werden für die Modellsimulationen vernachlässigt. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten dieser Abschätzungen wurde ein kritisches Zeitintervall von 180 min definiert. Innerhalb dieses Intervalls sollte die maximal simulierte Konzentration für HCHO und H₂O₂ als eine obere Grenze für den Beitrag der photochemischen Produktion zum Budget dieser Spezies in der Ausströmregion liegen.

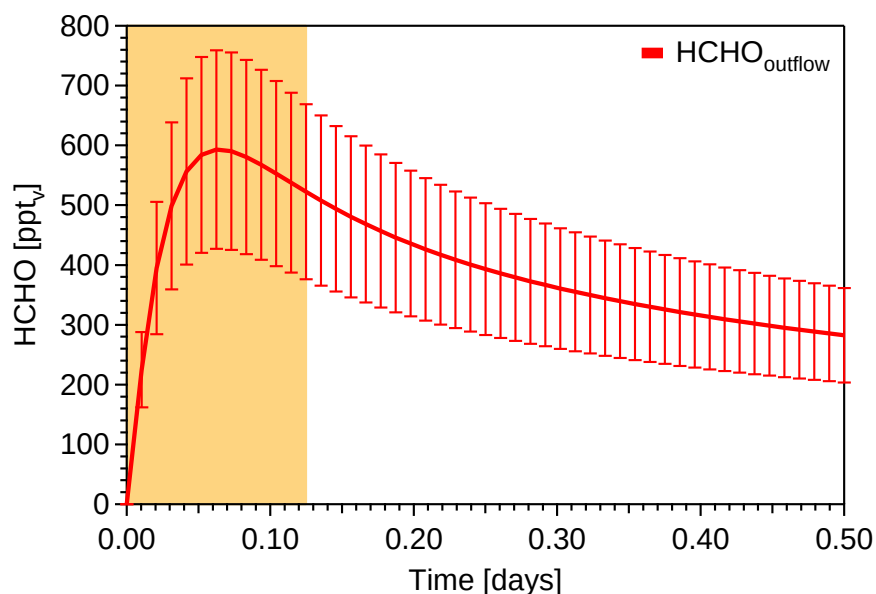
Um eine Information über die Varianz der Modellsimulationen zu erhalten, wurden Sensitivitätsstudien durchgeführt. In einem Monte Carlo-Verfahren wurden für jeden Modelllauf die Ratenkonstanten der einzelnen Gasphasenreaktionen mit einem zufälligen Faktor multipliziert. Es wurden dazu jeweils 10 verschiedene Modellläufe gerechnet, bei denen die Ratenkonstanten der am Budget beteiligten Spezies um bis zu 80 % variiert wurden. In weiteren Sensitivitätsstudien wurden die Konzentrationen der mit gemessenen Werten initialisierten Spezies um 25 % variiert.

5.6.3 Ergebnisse der Modellsimulationen

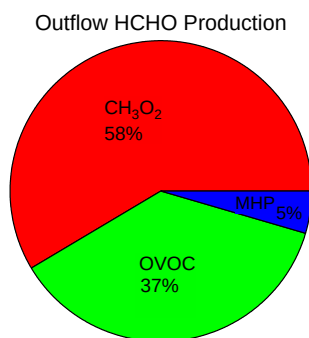
5.6.3.1 HCHO

Abbildung 5.12 (a) zeigt die zeitliche Entwicklung des vom Boxmodell simulierten HCHO-Mischungsverhältnisses in der Ausströmregion. Zusätzlich ist der Beitrag der wichtigsten Produktions- (b) und Destruktionsterme (c) zum Mischungsverhältnis gezeigt.

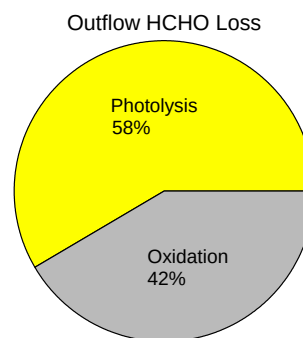
Das Maximum wird mit einem Wert von (592 ± 166) ppt_v nach etwa 90 min erreicht, danach



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.12: (a): Vom Boxmodell simulierte zeitliche Entwicklung des HCHO-Mischungsverhältnisses für die Ausströmregion. Die Fehlerbalken beschreiben die Varianz des Modells, die aus den Sensitivitätsstudien mit den zufällig geänderten Ratenkonstanten und den variierten Konzentrationen der Spezies bei den verschiedenen Modellläufen berechnet wurde. (b) und (c): Beiträge der einzelnen Produktions- und Verlustterme. Dabei beschreibt OVOC die Summe aus der Oxidation von Aceton und Methanol. MHP steht für Methylhydroperoxid (CH_3OOH). Auf der Senkenseite sind unter „Photolysis“ die beiden Photolysekanäle zusammengefasst.

fällt das Mischungsverhältnis wieder ab. Die Zeit von 90 min entspricht der in Abschnitt 5.6.2 abgeschätzten maximalen Transportzeit der Luftmassen von der Wolke bis zum Ort der Messung. Dieses Maximum wird für die Budgetbetrachtungen als obere Grenze für den Beitrag der photochemischen Produktion angesehen. Die Analyse der wichtigsten Reaktionen, die zur Produktion und Zerstörung von HCHO beitragen, zeigt, dass auf der Produktionsseite die Reaktion von CH_3O_2 mit NO (Reaktion 5.2) mit 58 % den größten Beitrag leistet. Die Oxidation von Methanol (CH_3OH) und Aceton (CH_3COCH_3) (auf Abbildung 5.12 (b) zusammengefasst als OVOC⁴⁹) hat einen ebenfalls signifikanten Anteil von 37 %, während die Oxidation des Methylhydroperoxids (CH_3OOH) mit 6 % nur einen geringen Anteil am produzierten Mischungsverhältnis von HCHO hat. Auf der Destruktionsseite haben mit 58 % die beiden Photolysekanäle zusammen etwas mehr Bedeutung als die Oxidation von HCHO durch OH (42 %).

Die Partitionierung zwischen den einzelnen zur Produktion und Zerstörung beitragenden Reaktionen in dieser Studie ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Stickler et al. [2006] und Fried et al. [2008a]. In beiden Untersuchungen wurde mit Hilfe von Boxmodellstudien unter ähnlichen Bedingungen der Einfluss von Konvektion auf das HCHO-Budget in der Troposphäre analysiert, ohne dabei jedoch direkt die Ausströmregion einer aktiven Gewitterzelle zu betrachten. Auf der Produktionsseite ist in beiden Studien die CH_4 -Oxidation die wichtigste Quelle für HCHO. Stickler et al. [2006] finden auf der Destruktionsseite eine nahezu gleiche Bedeutung zwischen der Photolyse (49 %) und der Oxidation (51 %) von HCHO in der oberen Troposphäre.

Für die HOOVER II Fallstudie wurde nach dem gleichen Prinzip auch die zeitliche Entwicklung von HCHO in der von Konvektion ungestörten Atmosphäre simuliert (Ergebnisse nicht gezeigt). Die mit den gemessenen Randbedingungen simulierte HCHO-Konzentration im Gleichgewichtszustand stimmt mit den Beobachtungen in der oberen Troposphäre im Rahmen der Unsicherheit überein. Auch hier sind die Ergebnisse der detaillierten Analyse der Quellen und Senken vergleichbar mit den entsprechenden Ergebnissen von Stickler et al. [2006] und Fried et al. [2008a]. Die in dieser Arbeit im Folgenden nicht weiter betrachteten Modellsimulation in der ungestörten Troposphäre dienten zum Überprüfen der Funktionalität des in dieser Konfiguration verwendeten Modells. Es konnte die korrekte Berechnung der chemischen Prozesse nachgewiesen werden.

5.6.3.2 H_2O_2

Die vom Boxmodell simulierte zeitliche Entwicklung der H_2O_2 -Konzentration ist in Abbildung 5.13 gezeigt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen für HCHO ist das Maximum des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses mit 256 ppt_v erst nach 53 Stunden erreicht. Nach der maximal abgeschätzten Transportzeit der Luftmassen von etwa 90 min von der Wolke bis zum Ort der Messung werden nur (38 ± 16) ppt_v H_2O_2 produziert und selbst nach 3 Stunden, dem unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten definierten Zeitintervall, kann in der Ausströmregion nur etwa (57 ± 24) ppt_v H_2O_2 produziert worden sein. Diese Resultate zeigen, dass die photochemische Produktion von H_2O_2 in der Gasphase in der Ausströmregion einen so geringen

⁴⁹ engl.: Oxigenated Volatile Organic Compounds

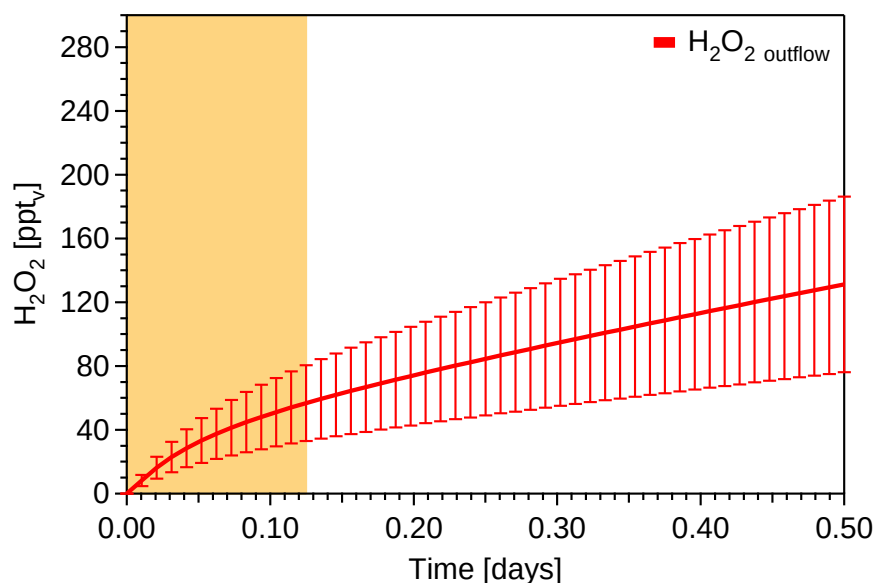


Abbildung 5.13: Vom Boxmodell simulierte zeitliche Entwicklung des H₂O₂-Mischungsverhältnisses für die Ausströmregion. Die Fehlerbalken beschreiben die Varianz des Modells, die aus den Sensitivitätsstudien mit den zufällig geänderten Ratenkonstanten und den bei den verschiedenen Modellläufen variierten Konzentrationen der Spezies berechnet wurde.

Beitrag liefert, dass sie nahezu vernachlässigbar ist. Es wird daher in dieser Arbeit auf eine detaillierte Diskussion der zu der Produktion und der Zerstörung beitragenden Reaktionen und ihrer Bedeutung für das Gesamtbudget verzichtet.

Für die Berechnung des Beitrags der Produktion am Gesamtbudget von H₂O₂ in der oberen Troposphäre wird nur die Gasphase betrachtet. In der Einführung zu diesem Kapitel wurde bereits diskutiert, dass auch in der Flüssigphase die Produktion von H₂O₂ entweder über HO₂-Radikale oder Ozon, die in dem Tröpfchen in Lösung gehen, möglich ist. Die Zeitskala des Vertikaltransports innerhalb der Wolke ist mit weniger als 30 min aber zu kurz, um signifikante Mengen an H₂O₂ aus den zudem nicht sehr stark löslichen Spezies HO₂ und O₃ zu erhalten [Prather and Jacob, 1997; Jacob, 2000]. Darüber hinaus ist die Produktion von H₂O₂ aus Ozon in der flüssigen Phase, außer in Einlässen von Messinstrumenten, in der freien Atmosphäre noch nicht beobachtet worden.

5.7 Budgets der Spezies HCHO und H₂O₂ in der Ausströmregion der Gewitterzelle

Mit den im vorigen Abschnitt berechneten maximalen Mischungsverhältnissen aus der photochemischen Produktion werden die Budgets dieser beiden Spezies im Ausströmbereich der Gewitterzelle aufgestellt und daraus die Auswascheffizienz abgeleitet. Es werden für diese Abschätzungen die Mittelwerte anstatt der Median-Werte verwendet, um eine in der atmosphärischen Variabilität der Spezies begründete Varianz für die Ergebnisse zu erhalten. Tabelle 5.2 zeigt, dass die Mittel- und Medianwerte nicht signifikant verschieden sind, so

dass zwischen diesen beiden Messgrößen keine unterschiedlichen Ergebnisse zu erwarten sind.

5.7.1 HCHO

Für das idealisierte Gesamtbudget von HCHO in der Ausströmregion der Gewitterzelle, bestehend aus den Beiträgen der photochemischen Produktion und dem dynamischen Transport unter Berücksichtigung von Auswaschprozessen, liefern die Gleichungen 5.17 bis 5.19 die folgenden Ergebnisse:

$$\begin{aligned}
 [\text{HCHO}_{out}] &= [\text{HCHO}_{prod}] + [\text{HCHO}_{trans}] - [\text{HCHO}_{scav}] \\
 [\text{HCHO}_{out}] &= (1.47 \pm 0.11) \text{ ppb}_v \\
 [\text{HCHO}_{BL}] &= (2.69 \pm 0.42) \text{ ppb}_v \\
 [\text{HCHO}_{prod}] &= (0.59 \pm 0.17) \text{ ppb}_v \\
 [\text{HCHO}_{trans}] &= (0.88 \pm 0.26) \text{ ppb}_v \\
 [\text{HCHO}_{scav}] &= (1.81 \pm 0.60) \text{ ppb}_v
 \end{aligned}$$

Aus diesen Ergebnissen wird die Bedeutung der einzelnen zum Budget beitragenden Prozesse abgeleitet. Der Beitrag der photochemischen Produktion von HCHO in der Ausströmregion zum beobachteten Mischungsverhältnis liegt bei 40 %. Die restlichen 60 % werden durch den Vertikaltransport von HCHO-reicher Luft aus der Grenzschicht erklärt. Über das Mischungsverhältnis von HCHO in der Einströmregion und dem Anteil des transportierten HCHO kann die Auswascheffizienz dieser Spezies abgeschätzt werden. Unter den Bedingungen und Annahmen dieser Studie wurde für die Auswascheffizienz ein Wert von $(67 \pm 24) \%$ bestimmt. Auch hier ist wichtig, dass dieser Wert nur eine obere Grenze darstellt. In diese Abschätzung geht der maximale Beitrag der photochemischen HCHO-Produktion ein. Er resultiert aus der größten angenommenen Entfernung der Messungen zur Wolke und somit der längsten Transportzeit, während der photochemische Aktivität möglich ist. Würde die Entfernung zur Wolke nur etwa 50 km betragen, reduziert sich der Anteil der photochemischen Produktion am Gesamtbudget auf 27 %. Die Transportzeit ist kürzer und es wird dementsprechend nicht so viel HCHO gebildet. Der konvektive Transport gewinnt an Bedeutung, was zu einer reduzierten Auswascheffizienz von nur noch $(60 \pm 21) \%$ führt.

Eine Reihe von Studien zeigen, dass die Konzentration von HCHO in der oberen Troposphäre in konvektiv prozessierten Luftmassen erhöhte Werte annehmen kann. Stickler et al. [2006] und Fried et al. [2008a] führen diese Erhöhung im Wesentlichen auf photochemische Produktion in der oberen Troposphäre zurück. Dabei werden Wolkeneffekte vernachlässigt, da nicht in der unmittelbaren Umgebung eines aktiven konvektiven Systems gemessen wurde, sondern gealterte, durch Konvektion Tage vor der Messung beeinflusste, Luftmassen untersucht wurden. In den Arbeiten von Mari et al. [2000], Barth et al. [2001] und Mari et al. [2003] wird mit Hilfe von Modellsimulationen und deren Vergleich mit

Beobachtungen der Einfluss eines aktiven konvektiven Systems auf das Budget von HCHO in der oberen Troposphäre untersucht. Sie stellen die Bedeutung von Auswaschprozessen während des konvektiven Aufwärtstransports heraus und diskutieren das Ausgasen beim Gefrieren eines Wolkentropfens als mögliche Ursache der erhöhten Konzentrationen, können die einzelnen Effekte aber nicht quantifizieren. Barth et al. [2007] nutzen ebenfalls Modellsimulationen einer beobachteten Gewitterzelle, um die Partitionierung von HCHO in der Wolke zwischen der Gasphase und der flüssigen bzw. nach dem Gefrieren festen Phase im Detail zu analysieren. Sie berechnen abhängig von unterschiedlichen Randbedingungen für die Modellsimulationen Auswascheffizienzen für HCHO im Bereich von 46 bis 67 %.

Basierend rein auf in-situ Daten und einer Boxmodellstudie zur photochemischen Produktion von HCHO in der Ausströmregion, zeigen die Ergebnisse der hier analysierten HOOVER II Fallstudie, dass bei einer aktiven Gewitterzelle sowohl photochemische als auch Transportprozesse eine wichtige Rolle für das Budget von HCHO in der Ausströmregion spielen. Die abgeschätzte Auswascheffizienz für diese Studie liegt mit $(67 \pm 24) \%$ in der Größenordnung der von Barth et al. [2007] erhaltenen Werte.

5.7.2 H₂O₂

Für das Budget von H₂O₂ in der Ausströmregion werden mit Hilfe der Boxmodellstudien nach Gleichungen 5.17 bis 5.19 die folgenden Beiträge der einzelnen Prozesse zum Gesamtbudget abgeschätzt:

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{out}}] = [\text{H}_2\text{O}_{2\text{prod}}] + [\text{H}_2\text{O}_{2\text{trans}}] - [\text{H}_2\text{O}_{2\text{scav}}]$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{out}}] = (1.28 \pm 0.09) \text{ ppb}_v$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{BL}}] = (2.09 \pm 0.21) \text{ ppb}_v$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{prod}}] = (0.038 \pm 0.016) \text{ ppb}_v$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{trans}}] = (1.24 \pm 0.52) \text{ ppb}_v$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{2\text{scav}}] = (0.85 \pm 0.37) \text{ ppb}_v$$

Die Ergebnisse zeigen, dass die photochemische Produktion von H₂O₂ in der Gasphase mit einem Beitrag von etwa 3 % keine entscheidende Rolle für das Budget von Wasserstoffperoxid in der Ausströmregion spielt. Mit einem Anteil von 97 % bestimmt der dynamische Transport in der konvektiven Zelle das Mischungsverhältnis dieser Spezies. Der Anteil der Produktion wurde unter der Annahme der maximalen Transportzeit von 90 min von der Wolke bis zur Messregion bestimmt. Auch eine Transportzeit von 3 Stunden erhöht den Beitrag der photochemischen Produktion nur auf 4.5 %. In den Ergebnissen für die Boxmodellsimulationen für H₂O₂ (siehe Abschnitt 5.6.3.2) wurde bereits diskutiert, dass die in diesen Simulationen nicht berücksichtigte Flüssigphasenchemie keinen signifikanten Einfluss auf das beobachtete Mischungsverhältnis in der Ausströmregion hat. Barth et al. [2007] leiten aus 3D-Modellsimulationen für den Verlust von H₂O₂ über Reaktionen

in Wolkentröpfchen einen Beitrag von weniger als 10 % ab. Gleichzeitig wird diskutiert, dass die Produktion in der flüssigen und vor allem in der Gasphase möglich ist, dass dies aber nur eine untergeordnete Rolle für das Budget spielt. Das Budget in der Ausströmregion wird durch dynamische Prozesse im Zusammenhang mit der Gewitterwolke unter Berücksichtigung der Löslichkeit dieser Spezies dominiert. Aus der in dieser Arbeit analysierten Fallstudie der Gewitterzelle während der HOOVER II Messungen wird aus dem Vergleich der transportierten Menge an H_2O_2 mit dem gemessenen Mischungsverhältnis in der Einströmregion die Auswascheffizienz dieser Spezies abgeschätzt. Mit einem Wert von $(41 \pm 18) \%$ liegt sie etwas niedriger als der aus den 3D-Modellsimulationen von Barth et al. [2007] erhaltene Bereich zwischen 55 und 65 %. Trotz einer sehr starken Löslichkeit dieser Spezies ist die Auswascheffizienz in dieser Arbeit kleiner als 50 %. In der Diskussion des Budgets von H_2O_2 in der Ausströmregion einer konvektiven Zelle vermuten Mari et al. [2000], Barth et al. [2001] und Mari et al. [2003] ein ineffektives Auswaschen von H_2O_2 aufgrund des Ausgasens von H_2O_2 beim Gefrieren eines Tröpfchens, um die erhöhten Mischungsverhältnisse in der Ausströmregion von Gewitterwolken zu erklären. Bei diesen Analysen ist zu beachten, dass Auswaschprozesse in Wolken im Modell parametrisiert werden müssen. Gerade diese Parametrisierungen sind aber bisher mit großen Unsicherheiten belastet und experimentelle Studien zu diesen Prozessen nur unzureichend verfügbar. Beispielsweise ist der Retentionskoeffizient, der den Anteil einer Spezies beschreibt, der beim Gefrierprozess eines Tröpfchens im gebildeten Eispartikel bleibt, mit einer großen Unsicherheit belastet. In der Literatur sind Werte in einem Bereich zwischen 5 und 100 % zu finden [Iribarne and Pyshnov, 1990; Snider et al., 1992; Conklin et al., 1993; Snider and Huang, 1998]. Durch diese Unsicherheiten ist es schwer, die einzelnen Prozesse zu quantifizieren.

Diese Quantifizierung war in der hier behandelten Fallstudie möglich. Aus der abgeschätzten Auswascheffizienz lässt sich zudem ein Wert für den Retentionskoeffizienten ableiten. Unter der Annahme, dass das gesamte in der Einströmregion in der Gasphase vorhandene H_2O_2 beim Vertikaltransport in die Wolkentröpfchen in Lösung geht, ist der Retentionskoeffizient gleichzusetzen mit der Auswascheffizienz und hat einen Wert von (0.41 ± 0.18) . Im Mainzer Windkanallabor wurden Experimente bezüglich der Retentionskoeffizienten verschiedener Spezies unter wechselnden Vereisungsbedingungen durchgeführt. Für H_2O_2 wurde ein Wert von (0.58 ± 0.08) ermittelt [Szakall, 2010, private Kommunikation].

5.8 Ergebnis der Studie zu hochreichender Konvektion

Die in diesem Kapitel durchgeführte Fallstudie hatte das Ziel, die Auswirkung von hochreichender Konvektion auf die Chemie und die Zusammensetzung der oberen Troposphäre zu untersuchen. Dazu wurde die Ein- und Ausströmregion einer Gewitterzelle charakterisiert, die sich am Südostrand eines über Deutschland ziehenden mesoskaligen konvektiven Systems während seiner Abschwächung gebildet hatte. Die Besonderheit dieser konvektiven Zelle war die explosive Entwicklung, bei der die Wolke innerhalb von 1-2 Stunden bis in die obere Troposphäre gewachsen war. Anhand der Analyse der Konzentration der langlebigen Spurengase CO und CH_4 wurde ein nahezu unverdünnter Transport der Luftmassen

aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre nachgewiesen. Doch auch die sehr löslichen Spurenstoffe HCHO und H₂O₂ zeigen überhöhte Konzentrationen in der Ausströmregion der Gewitterzelle. Etwa 54 % der Konzentration von HCHO in der Einströmregion werden auch in der oberen Troposphäre in der Umgebung der Cumulonimbus-Wolke beobachtet. Bei H₂O₂ liegt der Wert mit 59 % sogar noch etwas höher. Unter idealisierten Bedingungen wurden Budgets für diese beiden Spezies in der Ausströmregion aufgestellt, wobei sich die Konzentration einer Spezies aus dem Beitrag der photochemischen Produktion, dem Beitrag des konvektiven Transports innerhalb der Wolke und dem Verlust durch Auswaschprozesse während des konvektiven Transports zusammensetzt. Der Beitrag der photochemischen Produktion wurde mit Boxmodellstudien berechnet, für die die in-situ Messungen auf dem Learjet als Initialisierungsparameter für die Spezies und Photolysefrequenzen bei den Simulationen an das Modell übergeben wurden.

Für die beiden Spezies ergeben sich aus den Budgetbetrachtungen unterschiedliche Ergebnisse. Während bei HCHO der Beitrag der photochemischen Produktion mit 40 % eine entscheidende Rolle für die Konzentration in der Ausströmregion spielt, ist dieser Beitrag beim H₂O₂ mit nur 3 % nahezu vernachlässigbar. Das Vorhandensein hoher Konzentrationen von HCHO-Vorläufergasen in der von Konvektion beeinflussten oberen Troposphäre ermöglicht eine hohe photochemische Aktivität und die Bildung signifikanter Mengen an HCHO. Der Beitrag von 60 % aus dem konvektiven Transport von HCHO-reicher Luft aus der Grenzschicht schließt das Budget. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Stickler et al. [2006], die den Beitrag der Dynamik aufgrund der hohen Löslichkeit von HCHO als vernachlässigbar einstufen. Aus dem Budget wurde für HCHO eine obere Grenze der Auswascheffizienz von $(67 \pm 24) \%$ abgeleitet, die in der Größenordnung der Ergebnisse von aus der Literatur bekannten reinen Modellstudien liegt. Dies zeigt, dass ein signifikanter Teil an HCHO beim konvektiven Transport nicht ausgewaschen wird und zu einer Erhöhung der Konzentration dieser Spezies in der oberen Troposphäre beitragen kann.

Für H₂O₂ spielt mit einem Beitrag von 97 % die Dynamik die entscheidende Rolle für die Konzentration dieses Spurenstoffs in der Ausströmregion einer aktiven Gewitterwolke. Produktions- und Verlustprozesse in der flüssigen Phase sind bei dem sehr löslichen H₂O₂-Molekül nahezu vernachlässigbar. Die Auswascheffizienz für H₂O₂ liegt in dieser Studie bei $(41 \pm 18) \%$, ist also sogar noch niedriger als bei HCHO. Der unter anderem von Mari et al. [2003] vorgeschlagene Mechanismus des Ausgasens dieser Spezies bei Gefrierprozessen von Wolkentröpfchen und der damit reduzierten Auswascheffizienz im Vergleich zu der aufgrund der Löslichkeit erwarteten, konnte in dieser Studie experimentell bestätigt werden. Speziell für H₂O₂ ermöglicht der in dieser Studie erhaltene Retentionskoeffizient von 0.41 ± 0.18 zusammen mit dem Wert von 0.58 ± 0.08 aus Arbeiten im Mainzer Windkanallabor eine Einschränkung des Bereichs, in dem dieser Wert in der Atmosphäre liegen kann.

Kapitel 6

Schlussfolgerungen und Zukunftsperspektiven

Die hier durchgeführte Studie zu den Ozontendenzen in den Tropen und den mittleren Breiten hat gezeigt, dass es generell nur sehr wenige Regionen gibt, in denen im Messgebiet während GABRIEL und HOOVER innerhalb der Varianz der Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) von einer eindeutigen Tendenz zur Produktion oder Zerstörung von Ozon gesprochen werden kann. Dazu zählen die kontinentale Grenzschicht (Ozonproduktion), sowohl in den Tropen als auch den mittleren Breiten, die obere Troposphäre (Ozonproduktion), und die marine Grenzschicht (Ozonzerstörung). Eine Region, die ebenfalls eindeutige Tendenzen zeigt, ist die mittlere Troposphäre in den Tropen, in der sowohl über dem Kontinent als auch über dem Ozean die Zerstörung von Ozon dominiert. Dagegen ist in weiten Teilen der freien Troposphäre in den mittleren und hohen Breiten keine eindeutige Tendenz zu bestimmen. Die neutrale Tendenz in den hohen Breiten wurde auf eine geringe Konzentration an Ozonvorläufergasen und eine geringe photochemische Aktivität zurückgeführt.

Für Mitteleuropa trifft dies jedoch nicht mehr zu. Hier wurde eine hohe photochemische Aktivität nachgewiesen (siehe Kapitel 4.4.3), gleichzeitig ist diese Region dicht besiedelt und starke Emissionen aus anthropogenen Quellen sind vorhanden. Trotzdem wurde beobachtet, dass in den mittleren Breiten die mittlere Troposphäre keine eindeutige Tendenz zur Produktion oder Zerstörung von Ozon zeigt. Die gemessene NO-Konzentration ist nur wenig verschieden von der berechneten kritischen NO-Konzentration (Abweichung < 25 %). Das lässt für die Ozontendenz auf eine starke Abhängigkeit von der NO-Konzentration schließen, die über Produktion oder Zerstörung entscheidet. Somit können schon kleine Änderungen im NO zu einem Regimewechsel führen.

Vor dem Hintergrund der zwar stetig sinkenden aber dennoch hohen NO_x -Emissionen in dieser Region in den letzten Jahrzehnten stellt sich die interessante Frage: was führt dazu, dass eine eindeutige Tendenz zur Ozonproduktion nur in der Grenzschicht beobachtet wird und die freie Troposphäre nahezu im Gleichgewicht ist bezüglich der Ozontendenz? Eine Rolle spielt hier sicher die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre. Die Atmosphäre ist ein gepuffertes, sich selbst regulierendes System [Lelieveld et al., 2002; 2004]. Eine Vielzahl biogener und anthropogener Emissionen, die für das Budget von Ozon eine Rolle spielen, werden durch sukzessive Oxidation in Stoffe umgesetzt, die durch Deposition oder Auswaschprozesse aus der Atmosphäre entfernt werden, ohne dass sie entscheidend Einfluss auf die Produktion oder die Zerstörung von Ozon nehmen. Eine Studie von Parrish et al. [2004] zeigt basierend auf Messungen über Nordamerika, dass im Sommer nur

etwa 20 % der NO_x -Emissionen aus der Grenzschicht in die freie Troposphäre exportiert werden. Die Konversion dieser Emissionen noch innerhalb der Grenzschicht in die sehr lösliche Salpetersäure (HNO_3), die durch Auswaschprozesse im Zusammenhang mit flacher Cumulus-Konvektion effektiv aus der Troposphäre entfernt wird, wird als Erklärung dieser Beobachtungen diskutiert.

Dass es in den Regionen, in denen eine deutliche Tendenz beobachtet wurde, zu keiner Anreicherung oder einem vollständigem Verlust von Ozon kommt, liegt daran, dass die Atmosphäre zudem ein dynamisches System ist. Regelmäßiger Vertikal- und Horizontaltransport zwischen den verschiedenen Regimen führt zu einem Ausgleich der Differenzen im Ozonbudget. Neben den in dieser Studie betrachteten photochemischen Quellen und Senken für Ozon gibt es noch eine Reihe weiterer Mechanismen, die zu einer Erhöhung oder einer Erniedrigung der Ozon-Konzentration in den verschiedenen Regionen der Erde führen. Hier ist vor allem der Eintrag von ozonreicher Luft aus der Stratosphäre oder die Deposition von Ozon in der Grenzschicht zu nennen.

In Bezug auf die Ozontendenzen in der Atmosphäre ist im Zusammenhang mit anthropogenen Emissionen interessant zu beobachten, wie sich einzelne Regionen in Zukunft verhalten. Führen die sinkenden Emissionen von Stickoxiden in Europa dazu, dass sich in der Troposphäre über den mittleren Breiten ein Ozon zerstörendes Regime durchsetzt? Auch in Nordamerika werden sinkende Emissionen der Stickoxide beobachtet, während vor allem in den östlichen Regionen Chinas jährlich steigende Emissionen verbunden mit einer erhöhten Produktion von Ozon verzeichnet werden. Die Effekte sind regional sehr verschieden, wie diese Studie gezeigt hat. Um zukünftig mögliche Trends nachweisen zu können bzw. um verschiedene Regionen der Erde überhaupt in Bezug auf ihre Ozontendenzen charakterisieren zu können, sind umfangreiche Messungen der zum Ozonbudget beitragenden Spezies in den entsprechenden Regionen der Erde nötig. Denn wie am Beispiel der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald gezeigt, reicht das Verständnis über die chemischen Prozesse in der Troposphäre nicht immer aus, um mit Modellen die aktuelle Situation und zukünftige Entwicklungen zufriedenstellend simulieren zu können (siehe Kapitel 4.4.1.4). Um auch saisonale Variationen in den Ozontendenzen identifizieren zu können, ist die Datengrundlage dieser Studie zu gering, da nur im Sommer und im Herbst über Europa gemessen wurde. Eine Ausdehnung dieser Messungen auf den Winter und den Frühling würde zusätzliche Informationen liefern, die zum Verständnis der bisher erhaltenen Ergebnisse beitragen können.

Für einige Regionen stellen diese Ergebnisse eine Bestätigung der Erwartungen dar, im Besonderen für die Grenzschicht über dem tropischen Regenwald haben sie aber neue Erkenntnisse geliefert. Bereits die Messungen der HO_x -Radikale und deren Vergleich mit Modellsimulationen [Martinez et al., 2010] haben unabhängig von dieser Arbeit dazu geführt, dass der im MATCH-MPIC und EMAC Modell verwendete Chemiemechanismus überarbeitet wurde [Lelieveld et al., 2008; Taraborrelli et al., 2009]. In der Folge der hier vorgestellten Studie ist es nun interessant, die Ozontendenzen mit dem sich in der Testphase befindlichen neuen Chemiemechanismus zu berechnen. Nähern sich damit Modell und Beobachtungen an, oder gibt es weitere Unsicherheitsfaktoren, die mögliche Differenzen erklären könnten. Eine dieser potentiellen Unsicherheiten liegt auf der Seite der Messungen. Für die organischen Peroxyradikale (RO_2) liegen keine Messdaten vor. Deren Beitrag

wurde unter der Annahme, dass das Methylperoxyradikal (CH_3O_2) das dominierende organische Peroxyradikal ist, aus dem Verhältnis der CO - zur CH_4 -Oxidation abgeschätzt. Daraus ergibt sich ein geringer Beitrag dieses Terms zur NOPR in der Grenzschicht in den Tropen. Dies stellt jedoch nur eine untere Grenze der Abschätzung dar, da durch die Oxidation der vom Regenwald in großen Mengen emittierten Kohlenwasserstoffe eine höhere Konzentration an RO_2 entsteht. Es kann mehr NO in NO_2 umgesetzt und schließlich mehr Ozon produziert werden. Um den Einfluss der RO_2 -Radikale wirklich quantifizieren zu können, sind auch hier weitere Messungen in den entsprechenden Regionen notwendig, die im Besonderen auch die Messung der RO_2 -Radikale beinhalten.

Diese Studie schließt für das Verständnis photochemischer Prozesse in der Atmosphäre eine Lücke bei den Ozontendenzen über Europa in den mittleren Breiten und über Südamerika in den Tropen. Zum ersten Mal konnten Ozontendenzen ausschließlich basierend auf in-situ Daten oder daraus abgeleiteten Informationen über die Konzentration der an der Budgetbetrachtung beteiligten Spezies bestimmt werden. Gleichzeitig macht diese Studie interessante Vergleiche mit Globalmodellen möglich. Ein Vergleich der Ergebnisse der Messungen mit Resultaten der Simulationen mit dem MATCH-MPIC Modell hat gezeigt, dass das Modell in den Tropen und den mittleren Breiten grundlegende Tendenzen zwar richtig simuliert, die absoluten Werte für die Netto-Ozonproduktionsrate (NOPR) aber generell unterschätzt werden. Wie bereits erwähnt ist hier vor allem der Vergleich mit dem EMAC Modell inklusive des neuen Chemiemechanismus interessant.

Die Fallstudie zur hochreichenden Konvektion hat gezeigt, dass nicht nur langlebige unlösliche Spurengase in einer Gewitterzelle effektiv in die obere Troposphäre transportiert werden können. Es werden auch signifikante Mengen an Spezies mit einer mittleren (HCHO) und einer sehr hohen Löslichkeit (H_2O_2) in der Ausströmregion der konvektiven Zelle beobachtet. Es spielt hier die Struktur der Wolke eine wichtige Rolle. Wächst die Wolke bis in Regionen der Troposphäre, in der die Temperaturen ausreichend niedrig für die Bildung der Eisphase sind, so ändert dies signifikant die Zusammensetzung der Spurenstoffe in der Ausströmregion dieser Wolke. Das Gefrieren von Wolkentröpfchen überführt in dem Tröpfchen gelöstes H_2O_2 in Abhängigkeit seines Retentionskoeffizienten zurück in die Gasphase. Jedoch ist der Retentionskoeffizient mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet. In der Literatur sind Werte zwischen 0.05 und 1 zu finden (siehe Abschnitt 5.7.2). Im Mainzer Windkanallabor wurde experimentell ein Wert von 0.58 ± 0.08 bestimmt, für HCHO fehlen derartige Messungen bis jetzt.

Der in dieser Fallstudie vorgestellte Datensatz kann entscheidend dazu beitragen chemische und physikalische Prozesse im Zusammenhang mit einer Gewitterwolke besser zu verstehen. Ein wolkenauflösendes Modell, das in der Lage ist, die Meteorologie dieser Zelle im Rahmen der Unsicherheiten richtig zu simulieren, kann mit Hilfe der vorhandenen Information über die Spurenstoffverteilungen in den wichtigen Regionen der Gewitterzelle für chemische Simulationen genutzt werden. Die Ergebnisse dieser Simulationen lassen zum Beispiel Rückschlüsse auf das Auswaschen löslicher Spezies und dessen verminderte Effizienz in Wolken mit einer Eisphase zu. Gerade diese Prozesse stellen in Globalmodellen eine große Unsicherheit dar, wie eine aktuelle Studie von Klippel [2009] zeigt. Inwieweit jedoch diese Ergebnisse einer einzelnen Fallstudie zum Optimieren der Konvektionspara-

metrisierung eines Globalmodells dienen können, gilt es zu überprüfen. Für eine bessere Statistik und die Erhöhung der Signifikanz dieser Resultate sind weitere Messungen dieser Art nötig. Bei der Durchführung dieser Messungen ist von sehr großer Bedeutung, dass sowohl die Einstromregion der konvektiven Zelle als auch deren Ausstromregion identifiziert und umfangreich charakterisiert werden. Gerade bei den kurzlebigen Spezies HCHO und H₂O₂ mit einer Lebensdauer in der Größenordnung von mehreren Stunden bis Tagen ist eine homogene Verteilung in der Grenzschicht und unteren Troposphäre, wo sich die typische Einstromregion einer Gewitterzelle befindet, nicht unbedingt gewährleistet. Messungen in der freien Troposphäre in der unmittelbaren Umgebung der Wolke unterstützen die Analyse des Vertikaltransports langlebiger Spurengase, indem das Auftreten des Entrainments nachgewiesen und quantifiziert werden kann.

Neben diesen Ergebnissen gibt die Studie auch einen Einblick in die Auswirkungen von hochreichender Konvektion auf die Chemie in der oberen Troposphäre (siehe Kapitel 4.5). Da signifikante Mengen an HCHO und H₂O₂ im Zusammenhang mit aktiver Konvektion in der oberen Troposphäre beobachtet werden, ermöglicht das erhöhte Produktionsraten der HO_x-Radikale und führt schließlich zu einer erhöhten Ozonproduktion unter dem Vorhandensein hoher NO-Konzentrationen, wie sie bei dieser Fallstudie beobachtet wurden. Die Studie hat darüber hinaus gezeigt, wie wichtig NO für das Budget von HCHO ist. Gleichzeitig ermöglicht die in der oberen Troposphäre deutlich längere Lebensdauer von NO eine erhöhte photochemische Aktivität auch Tage nach dem Auftreten von Konvektion. Daraus lässt sich eine regionale und überregionale Bedeutung dieser Prozesse ableiten, da erhöhte photochemische Aktivität dann auf Zeitskalen für großräumige horizontale Transportprozesse möglich ist.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung zu den Ozontendenzen in dieser Arbeit stellt sich die Frage, ob es genau dieser Effekt ist, bzw. ein kumulativer Effekt regelmäßig auftretender konvektiver Aktivität, der in der oberen Troposphäre in beiden Regionen die Tendenz zu einem Ozon produzierenden Regime verursacht? Dass frische Konvektion in der oberen Troposphäre eine signifikante Erhöhung der Ozonproduktion zur Folge hat, wurde anhand zweier Fallstudien in den Tropen und den mittleren Breiten im Rahmen dieser Arbeit gezeigt. Es ist weiterhin aus zahlreichen Studien bekannt, dass auch Tage nach dem Auftreten eines konvektiven Ereignisses dessen Einfluss auf die Chemie und im Besonderen auf die Ozonkonzentration in der oberen Troposphäre wirksam ist (siehe Abschnitt 4.5). In den Tropen und den mittleren Breiten wurde jeweils über das gesamte Messgebiet die Tendenz zur Produktion von Ozon ab etwa 7 km beobachtet. Die überregionale Bedeutung der Konvektion in Bezug auf Ozon kann eine Erklärung dieser Beobachtungen sein.

Anhang A

Akronyme und Abkürzungen

Institutionen und Arbeitsgruppen

ADEK	Anton de Kom Universität Suriname
DWD	Deutscher Wetterdienst
GFD	Gesellschaft für Flugzieldarstellung
HORUS	Hydroxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy
ILK	Institut für Luft- und Kältetechnik
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPM	Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik
KNMI	Königliches Meteorologisches Institut der Niederlande
MDS	Meteorologischer Dienst Suriname
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NIST	National Institute of Standards and Technology
OPTSPEC	Optical Spectroscopy
ORSUM	Organic Reactive Species Understanding and Measurement
STINASU	Stiftung für Naturschutz Suriname

Instrumente und Meßtechnik

AC	Alternating Current (engl. Wechselstrom)
ADC	Analog-to-Digital Converter
AL	Aerolaser
CLD	Chemielumineszenzdetektor
DC	Direct Current (engl. Gleichstrom)
DSP	Digital Signal Processor
ECO	ECO PHYSICS CLD
FABLE	Fast Air-Borne Licor Experiment
FMS	Frequenz-Modulationsspektroskopie
GC-MS	Gas-Chromatographie–Massenspektrometer

GOES	Geostationary Operational Environmental Satellites
GPS	Global Positioning System
IR	Infrarot (Wellenlänge: 750 nm–1 mm)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LIS	Lightning Imaging Sensor
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MSG	Meteosat Second Generation
PTR-MS	Proton Transfer Massenspektrometer
QCL	Quantum Cascade Laser
RADOLAN	Radar-Online-Aneichung
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TRISTAR	Tracer In Situ TDLAS for Atmospheric Research
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model
UV	Ultraviolett (Wellenlänge: 10 nm–380 nm)
VIS	Visible (engl. sichtbar) (Wellenlänge: 380 nm–780 nm)
WMS	Wellenlängen-Modulationsspektroskopie

Modellierung

CAABA	Chemistry As A Boxmodel Application
EMAC	ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry
MATCH-MPIC	Model of Atmospheric Transport and Chemistry, Max Planck Institute for Chemistry Version 3.0
MECCA	Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere
MESSy	Modular Earth Submodel System
MCM	Master Chemical Mechanism
MIM	Mainz Isoprene Mechanism

Projekte

ABLE-2	Atmospheric Boundary Layer Experiment-2
BIBLE-A	Biomass Burning and Lightning Experiment phase A
CIRRUS II	Airborne Measurements in Cirrus Clouds and their Environment
COPS	Convective and Orographic Precipitation Study
EMEX	Equatorial Mesoscale Experiment
EULINOX	European Lightning Nitrogen Oxides Project
GABRIEL	Guyanas Atmosphere-Biosphere exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet
HOOVER	HO _x Over Europe
LBA	Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia

LBA-CLAIRE	Cooperative LBA Airborne Regional Experiment
OMO	Oxidation Mechanisms Observation
PEM	Pacific Exploratory Mission
PRESTORM	Preliminary Regional Experiment for STORM Central
STEP	Stratosphere-Troposphere Exchange Project
STERA0-A	Stratosphere-Troposphere Experiment: Radiation, Aerosols and Ozone
TRACE-A	Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator-Atlantic
TROCCINOX	Tropical Convection, Cirrus, and Nitrogen Oxides Experiment
UTOPIHAN ACT	Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HO _x and NO _x - The Impact of Aviation and Convectively Transported Pollutants in the Tropopause Region

Einheiten

hPa	Hektopascal (1 hPa = 100 Pa = 100 N m ⁻² = 100 kg m ⁻¹ s ⁻²)
K	Kelvin
kHz	Kilohertz (1 kHz = 10 ³ Hz = 10 ³ s ⁻¹)
MHz	Megahertz (1 MHz = 10 ⁶ Hz = 10 ⁶ s ⁻¹)
OD	Optische Dichte
ppt _v	parts per trillion by volume (1 ppt _v = 1e-12)
ppb _v	parts per billion by volume (1 ppb _v = 1e-9)
ppm _v	parts per million by volume (1 ppm _v = 1e-6)
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
slm	Standardliter pro Minute
UTC	Coordinated Universal Time
W	Watt (1 Watt = 1 kg m ² /s ³)

Sonstiges

CAPE	Convective Available Potential Energy
CEF	Convective Enhancement Factor
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
HITRAN	High-resolution Transmission molecular absorption database
ITCZ	Inter-Tropical Convergence Zone
MCS	Mesoscale Convective System
MHP	Methylhydroperoxide
NMHC	Non-Methane Hydrocarbons
OAE	Off-Axis-Ellipsoid
OAP	Off-Axis-Parabolspiegel

OVOC	Oxygenated Volatile Organic Compound
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
VOC	Volatile Organic Compounds

Literaturverzeichnis

- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, 34, 2063–2101, 2000.
- Atkinson, R. and Aschmann, S. M.: OH Radical Production from the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1357–1363, 1993.
- 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. - Atmos.*, 106, 12 381–12 400, 2001.
- 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.-Atmos.*, 112, 1–24, doi:10.1029/2006jd008046, 2007.
- Becker, K. H., Brockmann, K. J., and Bechara, J.: Production of Hydrogen-Peroxide in Forest Air by Reaction of Ozone with Terpenes, *Nature*, 346, 256–258, 1990.
- Benkovitz, C. M., Scholtz, M. T., Pacyna, J., Tarrason, L., Dignon, J., Voldner, E. C., Spiro, P. A., Logan, J. A., and Graedel, T. E.: Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 101, 29 239–29 253, 1996.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crounse, J. D., Kwan, A. J., Wennberg, P. O., Scheuer, E., Dibb, J., Avery, M. A., Sachse, G. W., Vay, S. A., Crawford, J. H., McNaughton, C. S., Clarke, A., Pickering, K. E., Fuelberg, H., Huey, G., Blake, D. R., Singh, H. B., Hall, S. R., Shetter, R. E., Fried, A., Heikes, B. G., and Cohen, R. C.: Direct Measurements of the Convective Recycling of the Upper Troposphere, *Science*, 315, 816 – 820, 2007.
- Borys, R. D. and Wetzel, M. A.: Storm peak laboratory: A research, teaching, and service facility for the atmospheric sciences, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 78, 2115–2123, 1997.
- Bozem, H., Fischer, H., Gurk, C., Schiller, C. L., Parchatka, U., Königstedt, R., Stickler, A., Martinez, M., Harder, H., Kubistin, D., Williams, J., Eerdeken, G., and Lelieveld, J.: Influence of convection on ozone production in the free troposphere during GABRIEL, in preparation, 2010.

- Brassington, D. J.: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for the Measurement of Atmospheric Species, vol. 24 of *Advances in Spectroscopy - Spectroscopy in Environmental Science*, Wiley, 1995.
- Cantrell, C. A., Edwards, G. D., Stephens, S., Mauldin, R. L., Zondlo, M. A., Kosciuch, E., Eisele, F. L., Shetter, R. E., Lefer, B. L., Hall, S., Flocke, F., Weinheimer, A., Fried, A., Apel, E., Kondo, Y., Blake, D. R., Blake, N. J., Simpson, I. J., Bandy, A. R., Thornton, D. C., Heikes, B. G., Singh, H. B., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Jacob, D. J., Avery, M. A., Barrick, J. D., Sachse, G. W., Olson, J. R., Crawford, J. H., and Clarke, A. D.: Peroxy radical behavior during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) campaign as measured aboard the NASA P-3B aircraft, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, –, doi:10.1029/2003jd003674, 2003a.
- Cantrell, C. A., Mauldin, L., Zondlo, M., Eisele, F., Kosciuch, E., Shetter, R., Lefer, B., Hall, S., Campos, T., Ridley, B., Walega, J., Fried, A., Wert, B., Flocke, F., Weinheimer, A., Hannigan, J., Coffey, M., Atlas, E., Stephens, S., Heikes, B., Snow, J., Blake, D., Blake, N., Katzenstein, A., Lopez, J., Browell, E. V., Dibb, J., Scheuer, E., Seid, G., and Talbot, R.: Steady state free radical budgets and ozone photochemistry during TOPSE, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, –, doi:10.1029/2002jd002198, 2003b.
- Carlier, P., Hannachi, H., and Mouvier, G.: The Chemistry of Carbonyl-Compounds in the Atmosphere - a Review, *Atmos. Environ.*, 20, 2079–2099, 1986.
- Carroll, M. A. and Thompson, A. M.: NO_x in the Non-Urban Troposphere, in: *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, edited by Barker, J. R., *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific, 1995.
- Chameides, W. and Walker, J. C. G.: A Photochemical Theory of Tropospheric Ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751–8760, 1973.
- Chameides, W. L.: The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 89, 4739–4755, 1984.
- Chameides, W. L. and Davis, D. D.: The Free-Radical Chemistry of Cloud Droplets and Its Impact Upon the Composition of Rain, *J. Geophys. Res. - Oc. Atm.*, 87, 4863–4877, 1982.
- Chameides, W. L., Davis, D. D., Rodgers, M. O., Bradshaw, J., Sandholm, S., Sachse, G., Hill, G., Gregory, G., and Rasmussen, R.: Net Ozone Photochemical Production over the Eastern and Central North Pacific as Inferred from GTE CITE-1 Observations during Fall 1983, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 92, 2131–2152, 1987a.
- Chameides, W. L., Davis, D. D., Bradshaw, J., Rodgers, M., Sandholm, S., and Bai, D. B.: An Estimate of the $\dot{A}$ NO_x Production-Rate in Electrified Clouds Based on NO Observations from the GTE CITE-1 Fall 1983 Field Operation, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 92, 2153–2156, 1987b.

- Chapman, S.: A Theory of Upper-Atmospheric ozone, *Mem. Roy. Meteor. Soc.*, 3, 103–125, 1930.
- Chatfield, R. B. and Crutzen, P. J.: Sulfur-Dioxide in Remote Oceanic Air - Cloud Transport of Reactive Precursors, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 89, 7111–7132, 1984.
- Cohan, D. S., Schultz, M. G., Jacob, D. J., Heikes, B. G., and Blake, D. R.: Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: Methyl iodide as a tracer of marine convection, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 5717–5724, 1999.
- Collins, W. J., Derwent, R. G., Johnson, C. E., and Stevenson, D. S.: A comparison of two schemes for the convective transport of chemical species in a Lagrangian global chemistry model, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 128, 991–1009, 2002.
- Conklin, M. H., Sigg, A., Neftel, A., and Bales, R. C.: Atmosphere-Snow Transfer-Function for H_2O_2 - Microphysical Considerations, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 98, 18 367–18 376, 1993.
- Crawford, J., Davis, D., Chen, G., Bradshaw, J., Sandholm, S., Kondo, Y., Liu, S., Browell, E., Gregory, G., Anderson, B., Sachse, G., Collins, J., Barrick, J., Blake, D., Talbot, R., and Singh, H.: An assessment of ozone photochemistry in the extratropical western North Pacific: Impact of continental outflow during the late winter early spring, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 102, 28 469–28 487, 1997b.
- Crawford, J., Davis, D., Olson, J., Chen, G., Liu, S., Gregory, G., Barrick, J., Sachse, G., Sandholm, S., Heikes, B., Singh, H., and Blake, D.: Assessment of upper tropospheric HO_x sources over the tropical Pacific based on NASA GTE/PEM data: Net effect on HO_x and other photochemical parameters, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 16 255–16 273, 1999.
- Crawford, J. H., Davis, D. D., Chen, G., Bradshaw, J., Sandholm, S., Kondo, Y., Merrill, J., Liu, S., Browell, E., Gregory, G., Anderson, B., Sachse, G., Barrick, J., Blake, D., Talbot, R., and Poeschel, R.: Implications of large scale shifts in tropospheric NO_x levels in the remote tropical Pacific, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 102, 28 447–28 468, 1997a.
- Crutzen, P.: Discussion of Chemistry of Some Minor Constituents in Stratosphere and Troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, 106, 1385–1399, 1973.
- Crutzen, P. J.: Photochemical Reactions Initiated by and Influencing Ozone in Unpolluted Tropospheric Air, *Tellus*, 26, 47–57, 1974.
- Crutzen, P. J. and Andreae, M. O.: Biomass Burning in the Tropics - Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990.
- Crutzen, P. J. and Lawrence, M. G.: The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases: A 3-dimensional model sensitivity study, *J. Atmos. Chem.*, 37, 81–112, 2000.

- Crutzen, P. J., Lawrence, M. G., and Pöschl, U.: On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus A*, 51, 123–146, 1999.
- Das, M. and Husain, L.: Photochemical and dynamical processes affecting gaseous H_2O_2 concentrations in the lower troposphere, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 21 367–21 383, 1999.
- Dasgupta, P. K., Li, J. Z., Zhang, G. F., Luke, W. T., Mcclenny, W. A., Stutz, J., and Fried, A.: Summertime ambient formaldehyde in five US metropolitan areas: Nashville, Atlanta, Houston, Philadelphia, and Tampa, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4767–4783, doi:Doi 10.1021/Es048327d, 2005.
- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Hills, A. J., Lazrus, A. L., Leslie, A. C. D., Busness, K., and Boatman, J.: Measurement and Interpretation of Concentrations of H_2O_2 and Related Species in the Upper Midwest during Summer, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 95, 9857–9871, 1990.
- Davis, D. D., Crawford, J., Chen, G., Chameides, W., Liu, S., Bradshaw, J., Sandholm, S., Sachse, G., Gregory, G., Anderson, B., Barrick, J., Bachmeier, A., Collins, J., Browell, E., Blake, D., Rowland, S., Kondo, Y., Singh, H., Talbot, R., Heikes, B., Merrill, J., Rodriguez, J., and Newell, R. E.: Assessment of ozone photochemistry in the western North Pacific as inferred from PEM-West A observations during the fall 1991, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 2111–2134, 1996.
- DeCaria, A. J., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., and Ott, L. E.: Lightning-generated NO_x and its impact on tropospheric ozone production: A three-dimensional modeling study of a Stratosphere-Troposphere Experiment: Radiation, Aerosols and Ozone (STERAO-A) thunderstorm, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, 13, doi:10.1029/2004jd005556, 2005.
- Dickerson, R. R., Huffman, G. J., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Pickering, K. E., Leslie, A. C. D., Lindsey, C. G., Slinn, W. G. N., Kelly, T. J., Daum, P. H., Delany, A. C., Greenberg, J. P., Zimmerman, P. R., Boatman, J. F., Ray, J. D., and Stedman, D. H.: Thunderstorms - An Important Mechanism in the Transport of Air Pollutants, *Science*, 235, 460–464, 1987.
- Dickerson, R. R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K. L., Doddridge, B. G., and Holben, B. N.: The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog, *Science*, 278, 827–830, 1997.
- Dignon, J. and Penner, J. E.: Biomass Burning. A Source of Nitrogen Oxides in the Atmosphere, in: *Global Biomass Burning - Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, edited by Levine, J. S., pp. 370 – 375, MIT Press, Cambridge, 1991.
- Fabian, P. and Junge, C. E.: Global Rate of Ozone Destruction at the Earth's Surface, *Arch. Met. Geoph. Biokl.*, 19, 161–172, 1970.
- Faist, J., Capasso, F., Sivco, D. L., Sirtori, C., Hutchinson, A. L., and Cho, A. Y.: Quantum Cascade Laser, *Science*, 264, 553–556, 1994.

- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, S., and Trainer, M.: Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochem. Cy.*, 6, 389–430, 1992.
- Fischer, H., de Reus, M., Traub, M., Williams, J., Lelieveld, J., de Gouw, J., Warneke, C., Schlager, H., Minikin, A., Scheele, R., and Siegmund, P.: Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 739–745, 2003.
- Fried, A., Henry, B., Wert, B., Sewell, S., and Drummond, J. R.: Laboratory, ground-based, and airborne tunable diode laser systems: performance characteristics and applications in atmospheric studies, *Appl. Phys. B*, 67, 317–330, 1998.
- Fried, A., Crawford, J., Olson, J., Walega, J., Potter, W., Wert, B., Jordan, C., Anderson, B., Shetter, R., Lefer, B., Blake, D., Blake, N., Meinardi, S., Heikes, B., O'Sullivan, D., Snow, J., Fuelberg, H., Kiley, C. M., Sandholm, S., Tan, D., Sachse, G., Singh, H., Faloon, I., Harward, C. N., and Carmichael, G. R.: Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, –, doi:10.1029/2003jd003451, 2003a.
- Fried, A., Wang, Y. H., Cantrell, C., Wert, B., Walega, J., Ridley, B., Atlas, E., Shetter, R., Lefer, B., Coffey, M. T., Hannigan, J., Blake, D., Blake, N., Meinardi, S., Talbot, B., Dibb, J., Scheuer, E., Wingenter, O., Snow, J., Heikes, B., and Ehlers, D.: Tunable diode laser measurements of formaldehyde during the TOPSE 2000 study: Distributions, trends, and model comparisons, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, –, doi:10.1029/2002jd002208, 2003b.
- Fried, A., Olson, J. R., Walega, J. G., Crawford, J. H., Chen, G., Weibring, P., Richter, D., Roller, C., Tittel, F., Porter, M., Fuelberg, H., Halland, J., Bertram, T. H., Cohen, R. C., Pickering, K., Heikes, B. G., Snow, J. A., Shen, H. W., O'Sullivan, D. W., Brune, W. H., Ren, X. R., Blake, D. R., Blake, N., Sachse, G., Diskin, G. S., Podolske, J., Vay, S. A., Shetter, R. E., Hall, S. R., Anderson, B. E., Thornhill, L., Clarke, A. D., McNaughton, C. S., Singh, H. B., Avery, M. A., Huey, G., Kim, S., and Millet, D. B.: Role of convection in redistributing formaldehyde to the upper troposphere over North America and the North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 113, –, doi:10.1029/2007jd009760, 2008a.
- Fried, A., Walega, J. G., Olson, J. R., Crawford, J. H., Chen, G., Weibring, P., Richter, D., Roller, C., Tittel, F. K., Heikes, B. G., Snow, J. A., Shen, H. W., O'Sullivan, D. W., Porter, M., Fuelberg, H., Halland, J., and Millet, D. B.: Formaldehyde over North America and the North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign: Methods, observed distributions, and measurement-model comparisons, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 113, –, doi:10.1029/2007jd009185, 2008b.
- 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*, 316, 535–536, 1985.

- Galbally, I. E. and Roy, C. R.: Destruction of Ozone at the Earth's Surface, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 106, 599–620, 1980.
- Gallagher, M. W., Choularton, T. W., Downer, R., Tyler, B. J., Stromberg, I. M., Mill, C. S., Penkett, S. A., Bandy, B., Dollard, G. J., Davies, T. J., and Jones, B. M. R.: Measurement of the Entrainment of Hydrogen-Peroxide into Cloud Systems, *Atmos. Environ. A - Gen.*, 25, 2029–2038, 1991.
- Garstang, M., Scala, J., Greco, S., Harriss, R., Beck, S., Browell, E., Sachse, G., Gregory, G., Hill, G., Simpson, J., Tao, W. K., and Torres, A.: Trace Gas Exchanges and Convective Transports over the Amazonian Rain-Forest, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 93, 1528–1550, 1988.
- Gidel, L. T.: Cumulus Cloud Transport of Transient Tracers, *J. Geophys. Res. - Oc. Atm.*, 88, 6587–6599, 1983.
- Graedel, T. E. and Weschler, C. J.: Chemistry within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops, *Rev. Geophys.*, 19, 505–539, 1981.
- Granier, C., Petron, G., Muller, J. F., and Brasseur, G.: The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, 34, 5255–5270, 2000.
- Gunz, D. W. and Hoffmann, M. R.: Atmospheric Chemistry of Peroxides - a Review, *Atmos. Environ. A - Gen.*, 24, 1601–1633, 1990.
- Haagensmit, A. J.: Chemistry and Physiology of Los-Angeles Smog, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1342–1346, 1952.
- Haagensmit, A. J. and Fox, M. M.: Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1484–1487, 1956.
- Hall, B., Claiborn, C., and Baldocchi, D.: Measurement and modeling of the dry deposition of peroxides, *Atmos. Environ.*, 33, 577–589, 1999.
- Hameed, S. and Dignon, J.: Global Emissions of Nitrogen and Sulfur-Oxides in Fossil-Fuel Combustion 1970-1986, *J. Air. Waste. Manage.*, 42, 159–163, 1992.
- Hao, W. M. and Liu, M. H.: Spatial and Temporal Distribution of Tropical Biomass Burning, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 495–503, 1994.
- Harder, J. W., Fried, A., Sewell, S., and Henry, B.: Comparison of tunable diode laser and long-path ultraviolet/visible spectroscopic measurements of ambient formaldehyde concentrations during the 1993 OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 102, 6267–6282, 1997.
- Hatakeyama, S., Lai, H., Gao, S., and Murano, K.: Production of Hydrogen-Peroxide and Organic Hydroperoxides in the Reaction of Ozone with Natural Hydrocarbons in Air, *Chem. Lett.*, pp. 1287–1290, 1993.

- Heikes, B., Snow, J., Egli, P., O'Sullivan, D., Crawford, J., Olson, J., Chen, G., Davis, D., Blake, N., and Blake, D.: Formaldehyde over the central Pacific during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 106, 32 717–32 731, 2001.
- Heikes, B. G.: Formaldehyde and Hydroperoxides at Mauna-Loa Observatory, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 97, 18 001–18 013, 1992.
- Heikes, B. G., Lazrus, A. L., Kok, G. L., Kunen, S. M., Gandrud, B. W., Gitlin, S. N., and Sperry, P. D.: Evidence for Aqueous Phase Hydrogen-Peroxide Synthesis in the Troposphere, *J. Geophys. Res. - Oc. Atm.*, 87, 3045–3051, 1982.
- 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. - Atmos.*, 101, 1891–1905, 1996.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B., and Pfister, L.: Stratosphere-Troposphere Exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403–439, 1995.
- Hosaynali Beygi, Z., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Sander, R., Brookes, D. M., Monks, P. S., and Lelieveld, J.: Mystery oxidant in the South Atlantic Atmosphere, in preparation, 2010.
- Houze, R. A.: Climatological Study of Vertical Transports by Cumulus-Scale Convection, *J. Atmos. Sci.*, 30, 1112–1123, 1973.
- 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.*, 8, 6755–6773, 2008.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Roiger, A., Lichtenstern, M., Schumann, U., Kurz, C., Brunner, D., Schwierz, C., Richter, A., and Stohl, A.: Lightning-produced NO_x over Brazil during TROCCINOX: airborne measurements in tropical and subtropical thunderstorms and the importance of mesoscale convective systems, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2987–3013, 2007.
- IPCC: Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: Climate Change 2007, edited by Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M. M. B., H. LeRoy Miller, J., and Chen, Z., Cambridge University Press, 2007.
- Iribarne, J. V. and Pyshnov, T.: The Effect of Freezing on the Composition of Supercooled Droplets .1. Retention of HCl , HNO_3 , NH_3 and H_2O_2 , *Atmos. Environ. A - Gen.*, 24, 383–387, 1990.

- Jackson, A. V.: Atmosphere hydrogen peroxide and organic hydroperoxides: A review, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 29, 175–228, 1999.
- Jackson, A. V. and Hewitt, C. N.: Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal, *Atmos. Environ.*, 30, 819–830, 1996.
- Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131–2159, 2000.
- Jaeglé, L.: Pumping Up Surface Air, *Science*, 315, 772 – 773, 2007.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Wennberg, P. O., Spivakovsky, C. M., Hanisco, T. F., Lanzendorf, E. J., Hints, E. J., Fahey, D. W., Keim, E. R., Proffitt, M. H., Atlas, E. L., Flocke, F., Schauffler, S., McElroy, C. T., Midwinter, C., Pfister, L., and Wilson, J. C.: Observed OH and HO₂ in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3181–3184, 1997.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Brune, W. H., Tan, D., Faloon, I., Weinheimer, A. J., Ridley, B. A., Campos, T. L., and Sachse, G. W.: Sources of HO_x and production of ozone in the upper troposphere over the United States, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1709 – 1712, 1998.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Brune, W. H., Faloon, I., Tan, D., Heikes, B. G., Kondo, Y., Sachse, G. W., Anderson, B., Gregory, G. L., Singh, H. B., Poeschel, R., Ferry, G., Blake, D. R., and Shetter, R. E.: Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 105, 3877–3892, 2000.
- Janson, R., Serves, C. D., and Romero, R.: Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden, *Agr. Forest Meteorol.*, 98-9, 671–681, 1999.
- Jenkin, M. E. and Clemitshaw, K. C.: Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Atmos. Environ.*, 34, 2499–2527, 2000.
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., and Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, 31, 81–104, 1997.
- 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., Aardenne, J. V., and Lelieveld, J.: The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5067–5104, 2006.
- Jonqueres, I. and Marenco, A.: Redistribution by deep convection and long-range transport of CO and CH₄ emissions from the Amazon basin, as observed by the airborne campaign TROPOZ II during the wet season, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 19 075–19 091, 1998.

- Junge, C. E.: Air chemistry and radioactivity, International Geophysics Series, New York: Academic Press, 1963.
- Kazarinov, R. F. and Suris, R. A.: Possibility of Amplification of Electromagnetic Waves in a Semiconductor with a Superlattice, *Sov. Phys. Semicond.*, 5, 1971.
- Kesselmeier, J., Bode, K., Hofmann, U., Muller, H., Schafer, L., Wolf, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Ferrari, C., Jacob, V., Fugit, J. L., Dutaur, L., Simon, V., and Torres, L.: Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms, *Atmos. Environ.*, 31, 119–133, 1997.
- Kita, K., Kawakami, S., Miyazaki, Y., Higashi, Y., Kondo, Y., Nishi, N., Koike, M., Blake, D. R., Machida, T., Sano, T., Hu, W., Ko, M., and Ogawa, T.: Photochemical production of ozone in the upper troposphere in association with cumulus convection over Indonesia, *J. Geophys. Res.*, 108, BIB4–1–BIB4–19, doi:10.1029/2001jd000844, 2003.
- Klippel, T.: Hydroperoxide und Formaldehyd in der Troposphäre über Europa, Ph.D. thesis, 2009.
- Klonecki, A. and Levy, H.: Tropospheric chemical ozone tendencies in CO-CH₄-NO_y-H₂O system: Their sensitivity to variations in environmental parameters and their application to a global chemistry transport model study, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 102, 21 221–21 237, 1997.
- Koike, M., Kondo, Y., Kita, K., Takegawa, N., Nishi, N., Kashiwara, T., Kawakami, S., Kudoh, S., Blake, D., Shirai, T., Liley, B., Ko, M., Miyazaki, Y., Kawasaki, Z., and Ogawa, T.: Measurements of reactive nitrogen produced by tropical thunderstorms during BIBLE-C, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, 24, doi:10.1029/2006jd008193, 2007.
- Kondo, Y., Nakamura, K., Chen, G., Takegawa, N., Koike, M., Miyazaki, Y., Kita, K., Crawford, J., Ko, M., Blake, D. R., Kawakami, S., Shirai, T., Liley, B., Wang, Y., and Ogawa, T.: Photochemistry of ozone over the western Pacific from winter to spring, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 109, –, doi:10.1029/2004jd004871, 2004.
- Kormann, R., Fischer, H., Gurk, C., Helleis, F., Klupfel, T., Kowalski, K., Konigstedt, R., Parchatka, U., and Wagner, V.: Application of a multi-laser tunable diode laser absorption spectrometer for atmospheric trace gas measurements at sub-ppbv levels, *Spectrochim. Acta A*, 58, 2489–2498, doi:10.1016/S1386-1425(02)00066-5, 2002.
- Kormann, R., Fischer, H., de Reus, M., Lawrence, M., Brühl, C., von Kuhlmann, R., Holzinger, R., Williams, J., Lelieveld, J., Warneke, C., de Gouw, J., Heland, J., Ziereis, H., and Schlager, H.: Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3D-model results, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 851–861, 2003.

- Kormann, R., Konigstedt, R., Parchatka, U., Lelieveld, J., and Fischer, H.: QUALITAS: A mid-infrared spectrometer for sensitive trace gas measurements based on quantum cascade lasers in CW operation, *Rev. Sci. Instrum.*, 76, –, doi:10.1063/1.1931233, 2005.
- Lawrence, M. G. and Crutzen, P. J.: The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distributions, *Tellus B*, 50, 263–289, 1998.
- Lawrence, M. G. and Salzmänn, M.: On interpreting studies of tracer transport by deep cumulus convection and its effects on atmospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6037–6050, 2008.
- Lawrence, M. G., Rasch, P. J., von Kuhlmann, R., Williams, J., Fischer, H., de Reus, M., Lelieveld, J., Crutzen, P. J., Schultz, M., Stier, P., Huntrieser, H., Heland, J., Stohl, A., Forster, C., Elbern, H., Jakobs, H., and Dickerson, R. R.: Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 267–289, 2003b.
- 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. - Atmos.*, 102, 1301–1309, 1997.
- Lee, M., Heikes, B. G., and Jacob, D. J.: Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 13 201–13 212, 1998.
- Lee, M. H., Heikes, B. G., and O’Sullivan, D. W.: Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review, *Atmos. Environ.*, 34, 3475–3494, 2000.
- Leighton, P. A.: *Photochemistry of air pollution*, New York and London. Academic Press, 1961.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: Influences of Cloud Photochemical Processes on Tropospheric Ozone, *Nature*, 343, 227–233, 1990.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The Role of Clouds in Tropospheric Photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 229–267, 1991.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere, *Science*, 264, 1759 – 1761, 1994.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., and Brühl, C.: Climate Effects of Atmospheric Methane, *Chemosphere*, 26, 739–768, 1993.
- Lelieveld, J., Peters, W., Dentener, F. J., and Krol, M. C.: Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, *J. Geophys. Res.*, 107, ACH17–1 – ACH17–11, doi:10.1029/2002jd002272, 2002.

- Lelieveld, J., Dentener, F. J., Peters, W., and Krol, M. C.: On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2337–2344, 2004.
- Lelieveld, J., Butler, T. M., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., and Williams, J.: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737–740, 2008.
- Levy, H.: Normal Atmosphere - Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173, 141, 1971.
- Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hubler, G., and Murphy, P. C.: Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 92, 4191–4207, 1987.
- Logan, J. A.: Ozone in Rural-Areas of the United-States, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 94, 8511–8532, 1989.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and Mcelroy, M. B.: Tropospheric Chemistry - a Global Perspective, *J. Geophys. Res. - Oc. Atm.*, 86, 7210–7254, 1981.
- Mann, C., Yang, Q. K., Fuchs, F., Bronner, W., Kiefer, R., Kohler, K., Schneider, H., Kormann, R., Fischer, H., Gensty, T., and Elsasser, W.: Quantum cascade lasers for the mid-infrared spectral range: Devices and applications, in: *Advances in Solid State Physics* 43, edited by Kramer, B., vol. 43 of *Advances in Solid State Physics*, pp. 351–368, Springer-Verlag Berlin, 2003.
- Mari, C., Jacob, D. J., and Bechtold, P.: Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 105, 22 255–22 267, 2000.
- Mari, C., Saut, C., Jacob, D. J., Staudt, A., Avery, M. A., Brune, W. H., Faloon, I., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Sandholm, S. T., Singh, H. B., and Tans, D.: On the relative role of convection, chemistry, and transport over the South Pacific Convergence Zone during PEM-Tropics B: A case study, *J. Geophys. Res.*, 108, PEM4–1–PEM4–16, doi: 10.1029/2001jd001466, 2003.
- Martinez, M., Harder, H., Kubistin, D., Rudolf, M., Bozem, H., Eerdekens, G., Fischer, H., Klupfel, T., Gurk, C., Konigstedt, 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, 2010.
- McElroy, W. J.: Sources of Hydrogen-Peroxide in Cloudwater, *Atmos. Environ.*, 20, 427–438, 1986.
- Measures, R. M.: *Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications*, Krieger Publishing Company, 1992.

- Monks, P. and Leigh, R.: Tropospheric chemistry and air pollution, in: *Atmospheric Science for Environmental Scientists*, edited by Hewitt, C. N. and Jackson, A. V., Wiley-Blackwell, 2009.
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., Myers, R., and Elkins, J. W.: Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 30 427–30 444, 1999.
- O’Sullivan, D. W., Heikes, B. G., Lee, M., Chang, W., Gregory, G. L., Blake, D. R., and Sachse, G. W.: Distribution of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide over the Pacific and South Atlantic Oceans, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 5635–5646, 1999.
- Ott, L. E., Pickering, K. E., Stenchikov, G. L., Huntrieser, H., and Schumann, U.: Effects of lightning NO_x production during the 21 July European lightning nitrogen oxides project storm studied with a three-dimensional cloud-scale chemical transport model, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, 1–18, doi:10.1029/2006jd007365, 2007.
- Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Holloway, J. S., Neuman, J. A., Roberts, J. M., Williams, J., Stroud, C. A., Frost, G. J., Trainer, M., Hübler, G., Fehsenfeld, F. C., Flocke, F., and Weinheimer, A. J.: Fraction and composition of NO_y transported in air masses lofted from the North American continental boundary layer, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 109, –, doi:10.1029/2003jd004226, 2004.
- Paulson, S. E. and Orlando, J. J.: The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3727–3730, 1996.
- Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Brice, K. A., and Eggleton, A. E. J.: Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen-Peroxide in Oxidizing Sulfur-Dioxide in Cloud and Rainwater, *Atmos. Environ.*, 13, 123–137, 1979.
- Penkett, S. A., Bandy, B. J., Reeves, C. E., McKenna, D., and Hignett, P.: Measurements of peroxides in the atmosphere and their relevance to the understanding of global tropospheric chemistry, *Faraday Discuss.*, pp. 155–174, 1995.
- Pickering, K. E., Dickerson, R. R., Luke, W. T., and Nunnermacker, L. J.: Clear-Sky Vertical Profiles of Trace Gases as Influenced by Upstream Convective Activity, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 94, 14 879–14 892, 1989.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Dickerson, R. R., Luke, W. T., McNamara, D. P., Greenberg, J. P., and Zimmerman, P. R.: Model Calculations of Tropospheric Ozone Production Potential Following Observed Convective Events, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 95, 14 049–14 062, 1990.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W. K., Simpson, J., and Garstang, M.: Photochemical Ozone Production in Tropical Squall Line Convection During NASA Global Tropospheric Experiment Amazon Boundary Layer Experiment 2A, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 96, 3099–3114, 1991.

- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W. K., Dickerson, R. R., and Simpson, J.: Free Tropospheric Ozone Production Following Entrainment of Urban Plumes Into Deep Convection, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 97, 17 985–18 000, 1992a.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Scala, J. R., Tao, W. K., and Simpson, J.: Ozone Production Potential Following Convective Redistribution of Biomass Burning Emissions, *J. Atmos. Chem.*, 14, 297–313, 1992b.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Tao, W. K., and Kucsera, T. L.: Upper Tropospheric Ozone Production Following Mesoscale Convection During STEP/EMEX, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 98, 8737–8749, 1993.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y. S., Tao, W. K., McNamara, D. P., Kirchhoff, V. W. J. H., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Bradshaw, J. D., Gregory, G. L., and Blake, D. R.: Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 101, 23 993–24 012, 1996.
- Pinho, P. G., Pio, C. A., and Jenkin, M. E.: Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data, *Atmos. Environ.*, 39, 1303–1322, 2005.
- Pöschl, U., von Kuhlmann, R., Poisson, N., and Crutzen, P. J.: Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atmos. Chem.*, 37, 29–52, 2000.
- Poulida, O., Dickerson, R. R., and Heymsfield, A.: Stratosphere-troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex, 1. Observations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 6823–6836, 1996.
- Prather, M. J. and Jacob, D. J.: A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3189 – 3192, 1997.
- Price, C., Penner, J., and Prather, M.: NO_x from lightning .1. Global distribution based on lightning physics, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 102, 5929–5941, 1997.
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Miller, B. R., Huang, J., Alyea, F. N., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Hartley, D. E., and Simmonds, P. G.: Atmospheric Trends and Lifetime of CH_3CCl_3 and Global OH Concentrations, *Science*, 269, 187–192, 1995.
- Reeves, C. E., Penkett, S. A., Bauguitte, S., Law, K. S., Evans, M. J., Bandy, B. J., Monks, P. S., Edwards, G. D., Phillips, G., Barjat, H., Kent, J., Dewey, K., Schmitgen, S., and Kley, D.: Potential for photochemical ozone formation in the troposphere over the North Atlantic as derived from aircraft observations during ACSOE, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 107, –, doi:Artn 4707 Doi 10.1029/2002jd002415, 2002.
- Regener, V. H.: The Vertical Flux of Atmospheric Ozone, *J. Geophys. Res.*, 62, 221–228, 1957.

- Ridley, B., Ott, L., Pickering, K., Emmons, L., Montzka, D., Weinheimer, A., Knapp, D., Grahek, F., Li, L., Heymsfield, G., McGill, M., Kucera, P., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Schultz, M., and Brasseur, G.: Florida thunderstorms: A faucet of reactive nitrogen to the upper troposphere, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 109, –, doi:10.1029/2004jd004769, 2004.
- Roelofs, G. J. and Lelieveld, J.: Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels, *Tellus B*, 49, 38–55, 1997.
- Rosenfeld, D. and Lensky, I. M.: Satellite-based insights into precipitation formation processes in continental and maritime convective clouds, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 79, 2457–2476, 1998.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Auwera, J. V., Varanasi, P., and Yoshino, K.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 82, 5–44, doi:10.1016/S0022-4073(03)00146-8, 2003.
- Rottenberger, S., Kuhn, U., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S. T., Tavares, T. M., and Kesselmeier, J.: Exchange of short-chain aldehydes between Amazonian vegetation and the atmosphere, *Ecol. Appl.*, 14, S247–S262, 2004.
- Salzmann, M., Lawrence, M. G., Phillips, V. T. J., and Donner, L. J.: Model sensitivity studies regarding the role of the retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2027–2045, 2007.
- Sander, R., Kerkweg, A., Jockel, P., and Lelieveld, J.: Technical note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgart, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E., and Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, JPL Publication 06-2, Evaluation Number 15, 2006.
- Sandu, A. and Sander, R.: Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 187–195, 2006.
- Sandu, A., Verwer, J. G., Blom, J. G., Spee, E. J., Carmichael, G. R., and Potra, F. A.: Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems .2. Rosenbrock solvers, *Atmos. Environ.*, 31, 3459–3472, 1997.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: World Wide Web site of a Master Chemical Mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmos. Environ.*, 31, 1249–1249, 1997.

- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161–180, 2003.
- Scala, J. R., Garstang, M., Tao, W. K., Pickering, K. E., Thompson, A. M., Simpson, J., Kirchhoff, V., Browell, E. V., Sachse, G. W., Torres, A. L., Gregory, G. L., Rasmussen, R. A., and Khalil, M. A. K.: Cloud Draft Structure and Trace Gas Transport, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 95, 17 015–17 030, 1990.
- Schiff, H., Mackay, G., Iguchi, T., and Ridley, B. A.: The Use of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for Atmospheric Measurements, vol. 127 of *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Wiley, 1994.
- Schiller, C. L., Bozem, H., Gurk, C., Parchatka, U., Konigstedt, R., Harris, G. W., Lelieveld, J., and Fischer, H.: Applications of quantum cascade lasers for sensitive trace gas measurements of CO, CH₄, N₂O and HCHO, *Appl. Phys. B - Lasers O.*, 92, 419–430, doi:10.1007/s00340-008-3125-0, 2008.
- Schultz, M. G., Jacob, D. J., Wang, Y. H., Logan, J. A., Atlas, E. L., Blake, D. R., Blake, N. J., Bradshaw, J. D., Browell, E. V., Fenn, M. A., Flocke, F., Gregory, G. L., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Sandholm, S. T., Shetter, R. E., Singh, H. B., and Talbot, R. W.: On the origin of tropospheric ozone and NO_x over the tropical South Pacific, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 5829–5843, 1999.
- Schumann, U. and Huntrieser, H.: The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3823–3907, 2007.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Pollution to Climate Change*, Wiley, Toronto, 1998.
- Sigsby, J. E., Tejada, S., Ray, W., Lang, J. M., and Duncan, J. W.: Volatile Organic-Compound Emissions from 46 in-Use Passenger Cars, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 466–475, 1987.
- Simonaitis, R., Olszyna, K. J., and Meagher, J. F.: Production of Hydrogen-Peroxide and Organic Peroxides in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Natural Alkenes, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 9–12, 1991.
- Simpson, D., Guenther, A., Hewitt, C. N., and Steinbrecher, R.: Biogenic Emissions in Europe .1. Estimates and Uncertainties, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 100, 22 875–22 890, 1995.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Borjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., and Oquist, M. G.: Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 8113–8152, 1999.

- Slemr, F. and Tremmel, H. G.: Hydroperoxides in the Marine Troposphere over the Atlantic-Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 19, 371–404, 1994.
- Snider, J. R. and Huang, J.: Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 1405–1415, 1998.
- Snider, J. R., Montague, D. C., and Vali, G.: Hydrogen-Peroxide Retention in Rime Ice, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 97, 7569–7578, 1992.
- 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_x reservoir species, hydrogen peroxide, and methyl hydroperoxide, in the northern middle to high latitudes, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, –, doi:10.1029/2002jd002172, 2003.
- Snow, J. A., Heikes, B. G., Shen, H. W., 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. - Atmos.*, 112, –, doi:10.1029/2006jd007746, 2007.
- Staehelin, J. and Hoigne, J.: Decomposition of Ozone in Water - Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen-Peroxide, *Envir. Sci. Tech.*, 16, 676–681, 1982.
- Stickler, A., Fischer, H., Williams, J., de Reus, M., Sander, R., Lawrence, M. G., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 111, –, doi:10.1029/2005jd007001, 2006.
- Stickler, A., Fischer, H., Bozem, H., Gurk, C., Schiller, C., Martinez-Harder, M., Kubistin, D., Harder, H., Williams, J., Eerdeken, G., Yassaa, N., Ganzeveld, L., Sander, R., and Lelieveld, J.: Chemistry, transport and dry deposition of trace gases in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean and the Guyanas during the GABRIEL field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3933–3956, 2007.
- Stolzenburg, M., Rust, W. D., and Marshall, T. C.: Electrical structure in thunderstorm convective regions - 3. Synthesis, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 14 097–14 108, 1998c.
- Tacke, M., Wienhold, F. G., Grisar, R., Fischer, H., and LÃ¼bken, F.-J.: Laser absorption spectroscopy, air monitoring by tunable mid-infrared diode, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, Wiley, 2000.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Jacob, D. J., and Beecher, K. M.: Sources and Sinks of Formic, Acetic, and Pyruvic Acids over Central Amazonia: 2. Wet Season, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 95, 16 799–16 811, 1990.
- 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, 2009.
- Thompson, A. M.: The Oxidizing Capacity of the Earths Atmosphere - Probable Past and Future Changes, *Science*, 256, 1157–1165, 1992.

- 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. - Atmos.*, 98, 16 955–16 968, 1993.
- Thompson, A. M., Tao, W. K., Pickering, K. E., Scala, J. R., and Simpson, J.: Tropical Deep Convection and Ozone Formation, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 78, 1043–1054, 1997.
- Tie, X., Brasseur, G., Emmons, L., Horowitz, L., and Kinnison, D.: Effects of aerosols on tropospheric oxidants: A global model study, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 106, 22 931–22 964, 2001.
- Tittel, F. K., Richter, D., and Fried, A.: Mid-infrared laser applications in spectroscopy, *Top. Appl. Phys.*, 89, 445–510, 2003.
- Tremmel, H. G., Junkermann, W., and Slemr, F.: Distribution of organic hydroperoxides during aircraft measurements over the northeastern United States, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 99, 5295–5307, 1994.
- von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., and Rasch, P. J.: A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, doi:10.1029/2002jd002893, 2003.
- Wagner, V.: Formaldehyd in der maritimen Grenzschicht $\frac{1}{4}$ ber dem indischen Ozean, Dissertation, Wissenschaftsverlag Dr. Wigbert Maraun, Frankfurt, 2000.
- Walker, S. J., Jackson, A. V., McQuaid, J. B., and Salmon, R.: The seasonal and diurnal cycle of gas-phase hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the troposphere: Halley, Antarctica and Jungfrauoch Observatory, Switzerland, 2004.
- 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, 2006.
- Wang, C. and Crutzen, P. J.: Impact of a Simulated Severe Local Storm on the Redistribution of Sulfur-Dioxide, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 100, 11 357–11 367, 1995b.
- Wang, C. and Prinn, R. G.: On the roles of deep convective clouds in tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 22 269–22 297, 2000.
- Wang, Y. H., Logan, J. A., and Jacob, D. J.: Global simulation of tropospheric O_3 - NO_x -hydrocarbon chemistry 2. Model evaluation and global ozone budget, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 10 727–10 755, 1998.
- Wang, Y. H., Liu, S. C., Wine, P. H., Davis, D. D., Sandholm, S. T., Atlas, E. L., Avery, M. A., Blake, D. R., Blake, N. J., Brune, W. H., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Shetter, R. E., Singh, H. B., Talbot, R. W., and Tan, D.: Factors controlling tropospheric O_3 , OH,

- NO_x and SO₂ over the tropical Pacific during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 106, 32 733–32 747, 2001.
- Weber, R. J., Clarke, A. D., Litchy, M., Li, J., Kok, G., Schillawski, R. D., and McMurry, P. H.: Spurious aerosol measurements when sampling from aircraft in the vicinity of clouds, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 28 337–28 346, 1998.
- Weinstein-Lloyd, J. and Schwartz, S. E.: Low-Intensity Radiolysis Study of Free-Radical Reactions in Cloudwater - H₂O₂ Production and Destruction, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 791–800, 1991.
- Weinstein-Lloyd, J. B., Lee, J. H., Daum, P. H., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., and Springston, S. R.: Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 103, 22 361–22 373, 1998.
- Werle, P.: A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors, *Spectrochim. Acta, Part A*, 54, 197–236, 1998.
- Werle, P. W., Mazzinghi, P., D'Amato, F., Rosa, M. D., Maurer, K., and Slemr, F.: Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta A*, 60, 1685–1705, doi:10.1016/j.saa.2003.10.013, 2004.
- Wert, B. P., Fried, A., Rauenbuehler, S., Walega, J., and Henry, B.: Design and performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for airborne formaldehyde measurements, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 108, doi:10.1029/2002jd002872, 2003.
- White, J. U.: Very Long Optical Paths in Air, *J. Opt. Soc. Am.*, 66, 411–416, 1976.
- WHO: Aspect of Air pollution with particulate matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Bonn, 2003.
- Wienhold, F. G., Fischer, H., Hoor, P., Wagner, V., Konigstedt, R., Harris, G. W., Anders, J., Grisar, R., Knothe, M., Riedel, W. J., Lubken, F. J., and Schilling, T.: TRISTAR - a tracer in situ TDLAS for atmospheric research, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 67, 411–417, 1998.
- Williams, E. R.: The Electrification of Thunderstorms, *Sci. Am.*, 259, 88, 1988.
- Wulfmeyer, V., Behrendt, A., Bauer, H. S., Kottmeier, C., Corsmeier, U., Blyth, A., Craig, G., Schumann, U., Hagen, M., Crewell, S., Girolamo, P. D., Flamant, C., Miller, M., Montani, A., Mobbs, S., Richard, E., Rotach, M. W., Arpagaus, M., Russchenberg, H., Schlussel, P., Konig, M., Gartner, V., Steinacker, R., Dorninger, M., Turner, D. D., Weckwerth, T., Hense, A., and Simmer, C.: THE CONVECTIVE AND OROGRAPHICALLY INDUCED PRECIPITATION STUDY A Research and Development Project of the World Weather Research Program for Improving Quantitative Precipitation Forecasting in Low-Mountain Regions, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 89, doi:10.1175/2008bams2367.1, 2008.

- Xue, H. W., Moyle, A. M., Magee, N., Harrington, J. Y., and Lamb, D.: Experimental studies of droplet evaporation kinetics: Validation of models for binary and ternary aqueous solutions, *J. Atmos. Sci.*, 62, 4310–4326, 2005.
- 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, 2002.
- Yokelson, R. J., Goode, J. G., Ward, D. E., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Wade, D. D., Bertsch, I., Griffith, D. W. T., and Hao, W. M.: Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 104, 30 109–30 125, 1999.
- Zhang, B. N. and Oanh, N. T. K.: Photochemical smog pollution in the Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions, *Atmos. Environ.*, 36, 4211–4222, doi:Pii S1352-2310(02)00348-5, 2002.
- Zhang, Y. and Carmichael, G. R.: The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia - A model study, *J. Appl. Meteorol.*, 38, 353–366, 1999.