



**Luftgestützte Messung von HO_x -Radikalkonzentrationen mittels
Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT:
Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der
unteren Troposphäre**

Sebastian Gomm

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Troposphäre (IEK-8)

Luftgestützte Messung von HO_x-Radikal- konzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT:

Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre

Sebastian Gomm

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 224

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-981-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
 Bildnachweis: Dr. Sebastian Broch, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 224

D 468 (Diss., Wuppertal, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-981-2

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Abstract

The OH radical is the major atmospheric oxidant that dominates the photochemical degradation of trace gases and pollutants in the atmosphere. The consumed OH can be recycled through the HO₂ radical by reacting with NO, thereby forming ozone. Thus, OH and HO₂ are ideal parameter in order to test the current understanding of the atmospheric degradation of trace gases.

In this work, an instrument for the measurement of OH and HO₂ radicals by laser induced fluorescence was developed and deployed on board a Zeppelin NT. The measurements presented here were conducted in July and August 2012 in the region Emilia Romagna in Northern Italy. The measurement platform Zeppelin NT allowed the observation of a comprehensive set of chemical and physical parameter within the lower troposphere between 75 – 900 m above ground.

During the measurement flights, strong trace gas gradients were observed in the early morning that could be explained by the layering within the Planetary Boundary Layer. Typically, low trace gas concentrations were found in the residual layer in high altitudes whereas the highest OH reactivities up to 10 s⁻¹ and NO_x mixing ratios up to 10 ppbv were observed in the mixed layer which is strongly influenced by ground emissions.

The linear correlation between observed OH and $j(\text{O}^1\text{D})$ with a slope of $4.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}\text{s}$ is comparable to other field measurements in continental regions. Additionally, the observed OH depends nonlinearly on NO_x resulting in enhanced mean OH concentrations by a factor of 2 for NO_x mixing ratios between 1.5 and 2.0 ppbv. Observed mean HO₂ concentrations in air masses with [NO] < 250 pptv were up to a factor of 5 higher than in air masses with [NO] > 1 ppbv. For the first time, this HO_x dependency on NO_x was observed locally when crossing vertical and horizontal NO_x gradients.

Box model calculations based on the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism reproduce the measured OH for [NO_x] < 3 ppbv. For higher NO_x mixing ratios, the model overestimates OH for more than 50 % of the data points. The model predicts HO₂ within the uncertainty of the measurements and the model. The prediction for OH could be improved by implementing a newly proposed gas phase mechanism forming HONO (Li et al., 2014).

The analysis of the HO_x data does not hint at a significant NO independent, non-classical OH-recycling during the measurement flights performed in Italy.

Kurzfassung

Das wichtigste atmosphärische Oxidationsmittel ist das OH-Radikal, welches den photochemischen Abbau von Spurengasen und Schadstoffen in der Atmosphäre dominiert. Das verbrauchte OH kann durch das HO₂-Radikal, welches mit NO reagiert, zurückgebildet werden, wobei auch Ozon entsteht. Deswegen sind OH und HO₂ ideale Messgrößen, um das aktuelle Verständnis des atmosphärischen Spurengasabbaus zu testen.

In dieser Arbeit wurde ein Instrument zur Messung von OH- und HO₂-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz entwickelt und auf einem Zeppelin NT eingesetzt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden im Juli und August 2012 in der Region Emilia Romagna in Norditalien durchgeführt. Die Messplattform Zeppelin NT ermöglichte die umfassende Messung physikalischer und chemischer Parameter innerhalb der unteren Troposphäre im Höhenbereich von 75 – 900 m über Grund.

Während der Messflüge wurden insbesondere am Morgen große Spurengaskonzentrationsunterschiede beobachtet, die auf die tageszeitabhängige Schichtung und Dynamik der Planetaren Grenzschicht zurückgeführt werden konnten. Niedrige Spurengaskonzentrationen wurden typischerweise in der abgesetzten Luftschicht in großen Flughöhen vorgefunden, wohingegen die höchsten OH-Reaktivitäten bis zu 10 s⁻¹ und NO_x-Mischungsverhältnisse bis zu 10 ppbv in der vom Erdboden beeinflussten Mischungsschicht gemessen wurden.

Der lineare Zusammenhang von OH mit $j(\text{O}^1\text{D})$ ist mit einer Steigung der Regressionsgeraden von $4.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}\text{s}$ vergleichbar mit anderen Feldmessungen in kontinentalen Regionen. Zusätzlich zeigt OH eine nichtlineare NO_x-Abhängigkeit mit im Mittel um einen Faktor 2 erhöhten OH-Konzentrationen für NO_x-Mischungsverhältnisse zwischen 1.5 und 2.0 ppbv. Die beobachteten mittleren HO₂-Konzentrationen in Luftmassen mit [NO] < 250 pptv waren im Vergleich zu Luftmassen mit [NO] > 1 ppbv um bis zu einen Faktor 5 höher. Diese NO_x-Abhängigkeit von HO_x konnte durch die Messungen auf dem Zeppelin zum ersten Mal direkt lokal und reproduzierbar beim Durchflug von vertikalen und horizontalen NO_x-Gradienten beobachtet werden.

Boxmodellberechnungen basierend auf dem Regional Atmospheric Chemistry Mechanism reproduzieren die während der Messflüge gemessenen OH-Konzentrationen für [NO_x] < 3 ppbv. Für [NO_x] > 3 ppbv zeigt sich jedoch für mehr als 50 % der Messwerte eine signifikante Überschätzung durch das Modell. Die HO₂-Konzentrationen werden innerhalb der Unsicherheiten von Messung und Modell vorhergesagt. Die Modellvorhersage für OH konnte durch eine zusätzliche HONO-Gasphasenbildungsreaktion, wie sie von Li et al. (2014) vermutet wird, verbessert werden.

Im Zuge der Analyse der HO_x-Daten wurden keine Hinweise auf eine signifikante NO-unabhängige, nichtklassische OH-Rezyklierung während der Messflüge in Italien gefunden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Die untere Troposphäre	5
2.2. Troposphärische Radikalchemie	7
2.2.1. OH-Primärquellen in der Troposphäre	7
2.2.2. Abbau von Spurengasen im klassischen Radikalzyklus	9
2.2.3. Nichtklassische OH-Rezyklierung	12
2.2.4. Troposphärische Radikalsenken	13
2.2.5. OH-Reaktivität	14
2.3. Messung von HO _x -Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz	15
2.3.1. Fluoreszenzmessung von OH	16
2.3.2. Messung von HO ₂ -Radikalen	21
2.3.3. Grundlagen des Kalibrierverfahren	21
2.3.4. Eigenschaften des LIF-Instruments	25
3. Die Messplattform Zeppelin NT	31
3.1. Der Zeppelin NT als Messplattform	31
3.2. Instrumentierung des Zeppelins	32
3.3. Beschreibung der Topplattform	34
4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten	43
4.1. Kalibrierungen	43
4.1.1. Radikalquellen	43
4.1.2. Ablauf einer Kalibrierung	43
4.1.3. Verwendung der Radikalquellen	44
4.1.4. Radikalquellenvergleich von RQ1 und KaLIF	46
4.2. Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern	47
4.2.1. Laserleistungsabhängigkeit und Abhängigkeit vom H ₂ O-Mischungsverhältnis	47
4.2.2. Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeit	50
4.3. Querempfindlichkeiten	52
4.3.1. Ozon-Wasser-Interferenz	52

4.3.2.	RO ₂ -Interferenz des HO ₂ -Messkanals	54
4.3.3.	NO-Interferenz des HO ₂ -Messkanals	55
4.4.	Mesempfindlichkeit während der Messkampagne	56
4.4.1.	Mesempfindlichkeit des OH-Kanals	56
4.4.2.	Mesempfindlichkeiten des HO ₂ -Kanals	58
4.5.	Genauigkeit der HO _x -Messungen	60
4.5.1.	Präzision der HO _x -Messungen	60
4.5.2.	Richtigkeit der HO _x -Messungen	61
4.5.3.	Genauigkeit des HO ₂ zu OH Verhältnis	63
4.6.	Zusammenfassung der Instrumenteneigenschaften	64
5.	Übersicht der HO_x-Messdaten	69
5.1.	Messkampagne in Italien	69
5.1.1.	Beschreibung der Messregion	69
5.1.2.	Flugplanung	70
5.1.3.	Flugübersicht	71
5.2.	Messdaten	73
5.2.1.	Allgemeine meteorologische und chemische Bedingungen	74
5.2.2.	Übersicht der HO _x -Konzentrationen	76
6.	Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen	81
6.1.	Abhängigkeit der OH-Konzentration von $j(\text{O}^1\text{D})$	81
6.2.	Abhängigkeit der OH-Konzentration von NO _x	84
6.3.	Abhängigkeit der HO ₂ *-Konzentration von NO	87
6.4.	HO ₂ * zu OH Verhältnis	89
6.5.	Experimentelles OH-Budget	90
6.6.	Experimentell abgeschätzte O ₃ -Produktionsrate	94
6.7.	Zusammenfassung	96
7.	Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen	99
7.1.	Flug 49 am 12. Juli 2012	99
7.2.	Flug 48 am 10. Juli 2012	109
7.3.	Zusammenfassung	112
8.	Modellierung der HO_x-Messdaten	115
8.1.	Methodik	115
8.1.1.	Modellierung der Flugdaten	115
8.1.2.	Chemiemechanismus	116
8.1.3.	Einflüsse durch die Messplattform Zeppelin NT	118
8.1.4.	Umgang mit Datenlücken	119
8.1.5.	Modellunsicherheit	120

8.2.	Untersuchung des Fluges 49 am 12. Juli 2012	121
8.2.1.	Modellierung der HO _x -Konzentrationen	122
8.2.2.	Budgetanalyse	127
8.2.3.	Diskussion einzelner Höhenprofile	133
8.2.4.	Zusammenfassung der Untersuchung von Flug 49	135
8.3.	Modell-Messvergleich aller HO _x -Flugdaten	136
8.3.1.	Vergleich der OH-Konzentrationen	137
8.3.2.	Vergleich der HO ₂ *-Konzentrationen	139
8.3.3.	Vergleich der HO ₂ * zu OH Verhältnisse	141
8.3.4.	Vergleich der OH-Reaktivitäten	142
8.3.5.	Diskussion des Vergleichs von Modell mit Messung	143
8.4.	HONO - eine OH-Primärquelle?	144
8.4.1.	Bildung von HONO	144
8.4.2.	Zusätzliche Gasphasenbildung von HONO	146
8.4.3.	Vergleich von Modell und Messung	147
9.	Zusammenfassung und Ausblick	151
A.	Zeitreihen der Italienmesskampagne	155
B.	Anhang zur Modellierung	169
B.1.	Ergänzungen des RACM	169
B.2.	Einfluss der Modellrandbedingungen	169
B.3.	Systematische Unsicherheiten durch Messungen auf dem Zeppelin	172
B.3.1.	Abschirmung durch den Zeppelin	172
B.3.2.	NO _x -Messung	175
B.4.	Interpolation von Datenlücken für die Modellierung	176
B.4.1.	Nadiranteil der aktinischen Flussdichte während Flug 46	176
B.4.2.	HCHO-Messungen	177
B.5.	Einfluss von Steigrate und NO _x -Gradienten auf die Modellierung	179

1. Einleitung

Weltweit werden sehr große Spurengasmengen durch anthropogene und biogene Quellen in die Atmosphäre emittiert. Vor der Jahrtausendwende standen Themen wie saurer Regen, Ozonsmog in Städten und Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre besonders im Fokus der Öffentlichkeit. Heutzutage zeigt uns die Klimaerwärmung und ihre Folgen für Natur, Wirtschaft und Gesellschaft, dass ein fundiertes Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse der Atmosphäre benötigt wird. Aufgrund von Forschungsergebnissen ist heute bekannt, dass die oben genannten Prozesse direkte oder indirekte Folge von anthropogen emittierten Spurengasen und deren Abbauprozesse in der Atmosphäre sind (IPCC, 2013). Die meisten der emittierten Spurengase und Schadstoffe werden durch chemische und physikalische Prozesse in der Atmosphäre umgewandelt und schlussendlich abgebaut. Beim Abbau dieser Spurengase bilden sich jedoch auch sekundäre Schadstoffe, die Luftqualität und Klima beeinflussen.

Die Luftschicht, in der wir Menschen leben und deren Luft wir atmen, heißt Troposphäre. In sie wird ein Großteil aller biogenen und anthropogenen Emissionen abgegeben. Neben anorganischen Spurengasen wie Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden, die beispielsweise bei Verbrennungsprozessen entstehen, werden auch große Mengen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOCs, *engl.*: Volatile Organic Compounds) emittiert, wobei 90 % dieser Verbindungen aus biogenen Quellen stammen (Guenther et al., 1995, 2012; Goldstein u. Galbally, 2007). Die Troposphäre selber ist durch einen mit der Höhe abnehmenden Temperaturverlauf gekennzeichnet und wird, abhängig von der geographischen Breite und Jahreszeit, in 8 - 15 km Höhe von der Tropopause begrenzt. Ab der Tropopause steigt die Lufttemperatur wieder an, weshalb der Transport von Spurengasen in die darüber liegende Stratosphäre stark verlangsamt wird, so dass nur Spurengase mit einer atmosphärischen Lebensdauer von mehreren Jahren in die Stratosphäre gelangen (Finlayson-Pitts u. Pitts, 1999). Aus diesem Grund bestimmen überwiegend chemische und physikalische Prozesse in der Troposphäre den Abbau von Spurengasen.

Typischerweise liegen die emittierten Spurengase in reduzierter oder teiloxidiert Form vor und können deswegen nur schlecht direkt durch physikalische Prozesse, wie z.B. Auswaschen durch Regen, aus der Atmosphäre entfernt werden. Aus diesem Grund müssen diese Verbindungen oxidiert werden, bevor sie durch Depositionsprozesse aus der Luft entfernt werden können. Vor ungefähr 40 Jahren erkannte Hiram Levy II (Levy, 1971, 1972) als Erster die Bedeutung des Hydroxylradikals (OH-Radikal oder kurz OH) für den atmosphärischen

1. Einleitung

Spurengasabbau, wodurch heutzutage bekannt ist, dass es das wichtigste atmosphärische Oxidationsmittel ist (Ehhalt, 1999). OH ist hochreaktiv gegenüber den meisten Spurengasen in der Atmosphäre, reagiert aber nicht mit Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Argon (Ar) oder Wasserdampf (H_2O), den Hauptbestandteilen der Luft. Die Oxidation durch die Reaktion mit OH leitet für viele Spurengase eine Reaktionskette ein, welche zu den Endprodukten führt, die durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden können. Der erste Reaktionsschritt mit OH ist dabei geschwindigkeitsbestimmend, weswegen die OH-Konzentration die atmosphärische Lebensdauer vieler Spurengase und Schadstoffe bestimmt. Deswegen wird OH auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Neben seiner hochreaktiven Eigenschaft machen zwei weitere Prozesse OH zum wichtigsten Oxidationsmittel der Troposphäre. Erstens wird OH durch Sonnenstrahlung aus Ozon und Wasserdampf gebildet, weswegen es am Tage omnipräsent ist. Zweitens wird das OH-Radikal im Verlauf der Spurengasoxidation nicht zerstört, sondern in das Hydroperoxyradikal (HO_2) und andere radikalische Produkte umgewandelt. Aus diesem Reservoir kann das OH zurückgebildet werden, wodurch in der Atmosphäre ein quasi-katalytischer Kreisprozess abläuft, in dessen Zuge das OH-Radikal mehrfach Spurengase oxidieren kann, bevor eine Abbruchreaktion diesen Kreislauf unterbricht.

Durch seine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Spurengasen ist die atmosphärische Lebensdauer von OH typischerweise sehr viel kürzer als eine Sekunde, weshalb es in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegt. Mittlere OH-Konzentrationen am Tag sind mehrere 10^6 Moleküle pro Kubikzentimeter, was Mischungsverhältnisse von unter 1 pptv (*engl.*: parts per trillion by volume, 10^{-12}) entspricht. Des Weiteren führt die kurze Lebensdauer zu einer sehr starken räumlichen und zeitlichen Variabilität der OH-Konzentration, die nur durch die chemischen Bedingungen bestimmt wird und nicht durch Transportprozesse. Dies macht die OH- und HO_2 -Radikale (zusammen auch HO_x genannt) zu idealen Messgrößen, um das Verständnis der chemischen Prozesse in unserer Atmosphäre zu testen.

Aufgrund der Entwicklung von neuen Techniken zur Messung von HO_x -Radikalkonzentrationen mit einer hohen Zeitauflösung war es seit Ende der 1980er Jahre möglich, eine Vielzahl von Feldmessungen am Boden, auf Flugzeugen und auf Schiffen in verschiedenen, chemischen Umgebungen durchzuführen (Heard u. Pilling, 2003; Stone et al., 2012 und darin enthaltene Referenzen). Aktuelle offene Fragen, die durch diese Feldmessungen zu Tage getreten sind und im speziellen die Radikalchemie betreffen, sind zum einen die Wechselwirkung von HO_x -Radikalen mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Insbesondere unter Bedingungen mit hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen und niedrigen Konzentrationen an Stickstoffmonoxid (NO) wurden unerklärt hohe OH-Konzentrationen gemessen, die auf neuartige, bisher wenig untersuchte OH-Bildungsmechanismen hindeuten. Zum anderen ist auch der Bildungsprozess eines weiteren wichtigen OH-Vorläufers, der salpetrigen Säure (HONO), nicht genau verstanden und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Weiter gefasste Fragestellungen sind, wie sich die HO_x -Chemie auf die Bildung von organischen Aerosolen auswirkt, die kli-

marelevanten Einfluss auf das Strahlungsbudget der Erde besitzen (IPCC, 2007), aber auch wie sich Klimaveränderungen auf die Wechselwirkung zwischen HO_x , Spurengasabbau und Aerosolbildung auswirken würden.

Bisherige Feldmessungen wurden überwiegend am Boden bzw. in Bodennähe (z.B. auf Messtürmen) oder auf Flugzeugen in der oberen Troposphäre und Stratosphäre durchgeführt (Heard u. Pilling, 2003; Stone et al., 2012). Bisher gibt es jedoch keine umfassenden Messungen von Spurengasen, atmosphärischen Radikalen und Teilchen, die mit hoher räumlicher Auflösung im Höhenbereich der unteren Troposphäre zwischen Erdboden und 1500 m durchgeführt wurden. Dieser Teil der Atmosphäre gehört zur Planetaren Grenzschicht (PGS) und wird direkt durch den Erdboden beeinflusst. Emissions- und Depositionsprozesse haben eine unmittelbare Auswirkung auf die Luftzusammensetzung, wohingegen der Wärmeaustausch mit dem Erdboden die Dynamik und dadurch die Transportprozesse innerhalb der PGS bestimmt. Damit haben meteorologische und chemische Prozesse in der PGS einen wichtigen Einfluss auf Luftqualität und Klima (Monks et al., 2009) und die Spurengase können eine hohe zeitliche und räumliche Variabilität aufweisen, die bisher noch nicht untersucht wurde.

Das europäische PEGASOS-Projekt (Pan-European Gas-AeroSOls-climate interaction Study) hat sich u.a. zum Ziel gesetzt, die oben angesprochenen Wissenslücken zu schließen. In diesem Projekt arbeiten 26 verschiedene Forschergruppen aus 15 Ländern zusammen, um die Stärke der Wechselwirkung zwischen atmosphärischer Chemie und Klimawandel auf regionaler und globaler Ebene zu untersuchen und damit die bisher vorherrschende Unsicherheiten zu reduzieren (Pandis, 2010). Des Weiteren sollen Strategien zur Verbesserung der Luftqualität entwickelt werden, die aber keine anderweitigen negativen Auswirkungen z.B. auf das Klima haben. Die Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind Teil des Arbeitspaketes „Airborne field studies“ im Themenbereich „Atmospheric processes“, in dem ein Zeppelin NT als Messplattform genutzt wurde. Der Zeppelin NT stellt aufgrund seiner einzigartigen Flugeigenschaften eine ideale Messplattform dar, um die Verteilung und Dynamik der Spurengase in der PGS mit einer hohen räumlichen Auflösung zu untersuchen. Ziele der Messungen auf dem Zeppelin sind die Untersuchung der HO_x -Chemie und der Auswirkung neuartiger OH-Bildungsmechanismen auf die Spurengasoxidation, die Untersuchung der Bildungsprozesse von Photooxidationsprodukten, wie z.B. HONO, und neuer Partikel durch Nukleation, sowie die Untersuchung der Alterung von sekundären organischen Aerosolen (SOA) innerhalb der PGS in verschiedenen Regionen Europas (Pandis, 2010). Die Messgebiete umschließen dabei die Metropolregion Rotterdam in den Niederlanden, die Po-Ebene in der Region um Bologna in Norditalien und ein boreales Waldgebiet in Finnland bei Hyttälä.

Ziel dieser Arbeit

Diese Arbeit hat zwei Hauptaspekte. Erstens war es Ziel dieser Arbeit, ein Instrument zur Messung von HO_x -Radikalen mittels Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) aufzubauen, welches

1. Einleitung

die Anforderungen einer luftgestützten Messkampagne erfüllt, und anschließend dieses Instrument für Messungen auf dem Zeppelin NT einzusetzen. Neben den flugbedingten Druck- und Temperaturunterschieden, denen das Instrument während der Messungen ausgesetzt war, kam erschwerend hinzu, dass der Zugang zum Instrument während der Messkampagne über mehrere Wochen beschränkt war, so dass sich besondere Anforderungen an Langzeitstabilität, Automatisierung und Fernsteuerung des Messsystems ergaben. Neben der Instrumentenentwicklung bzw. Ertüchtigung des Instruments umschließt dieser Teil der Arbeit auch die eingehende Charakterisierung der Instrumenteneigenschaften, wobei spezielle Aspekte von luftgestützten Messungen berücksichtigt werden mussten (z.B. Außendruckänderungen).

Der zweite Hauptaspekt dieser Arbeit ist die Auswertung und Analyse der in Italien gesammelten Messdaten. Die Analyse beinhaltet die Untersuchung der HO_x -Radikalkonzentrationen im Kontext anderer Spurengasmessung sowie den Vergleich mit durch Chemiemodelle vorhergesagten HO_x -Radikalkonzentrationen, um das aktuelle Verständnis des troposphärischen Spurengasabbaus zu testen. Von besonderem Interesse ist dabei die Untersuchung des Einflusses von Spurengasgradienten auf die HO_x -Radikalkonzentrationen, wobei im speziellen vertikale Strukturen in der unteren Troposphäre und deren Einfluss auf die atmosphärische Oxidationsstärke untersucht werden sollen. Des Weiteren ist eine wichtige Fragestellung, ob und in welchem Umfang neuartige OH-Bildungsprozesse in der PGS Einfluss auf die Oxidationsstärke der Troposphäre haben.

Abriss dieser Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in neun Kapitel. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Dynamik der Troposphäre, der atmosphärischen Radikalchemie und der LIF-Technik zur Messung von OH- und HO_2 -Radikalen erläutert. Danach folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung der Messplattform Zeppelin NT mit der verwendeten Instrumentierung. Der Fokus liegt hierbei auf der Beschreibung des verwendeten LIF-Instruments, mit dem die Messungen auf der luftgestützten Messplattform Zeppelin NT durchgeführt wurden. Kapitel 4 beschäftigt sich eingehend mit den Instrumenteneigenschaften, die durch Labormessungen nach der Kampagne charakterisiert wurden und deren Erkenntnisse direkt in die Auswertung der Messdaten eingeflossen sind. Eine Übersicht der allgemeinen chemischen und meteorologischen Bedingungen der Messkampagne in Norditalien wird in Kapitel 5 gegeben. In Kapitel 6 werden allgemeine Zusammenhänge der HO_x -Radikalkonzentrationen mit anderen gemessenen Parametern aufgezeigt und die Messungen werden in den Kontext zu weiteren Feldmessungen gesetzt. Die räumliche Variabilität von HO_x aufgrund der Dynamik und Schichtung der PGS wird in Kapitel 7 anhand von zwei Messflügen diskutiert. Im nachfolgenden Kapitel 8 werden die gemessenen HO_x -Konzentrationen mit Modellberechnungen verglichen, um das Verständnis der beobachteten, atmosphärischen Spurengaschemie zu testen. Die Arbeit wird in Kapitel 9 durch eine Zusammenfassung der Ergebnisse abgeschlossen.

2. Grundlagen

In dieser Arbeit werden die chemischen Prozesse innerhalb der unteren Troposphäre bis ca. 1000 m mit Messungen auf einem Zeppelin untersucht. Die Dynamik und Struktur der unteren Troposphäre kann diese chemischen Prozesse maßgeblich beeinflussen. Deswegen werden im ersten Teil dieses Kapitels die grundlegende Struktur der unteren Troposphäre und ihre tageszeitabhängige Dynamik erläutert. Danach werden die Grundlagen der wichtigsten chemischen Prozesse in der Troposphäre erklärt, die für den Abbau von Spurengasen und Schadstoffen verantwortlich sind. Diese beinhalten die Bildungsprozesse der atmosphärischen freien Radikale, sowie deren Einfluss auf den Spurengasabbau in der Troposphäre. Der letzte Teil des Kapitels befasst sich mit den Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Messtechnik zur Radikalmessung.

2.1. Die untere Troposphäre

Der Erdboden wird durch die Sonne aufgeheizt und bodennahe Luftmassen werden durch Wärmeaustausch erwärmt, wodurch Konvektion entsteht. Dabei steigen warme Luftmassen nach oben und werden durch kühlere Luftmassen aus größeren Höhen ersetzt. Aus diesem Grund ist die Troposphäre im Allgemeinen gut durchmischt. Des Weiteren ist die Troposphäre durch einen mit der Höhe abnehmenden Druckverlauf gekennzeichnet, weshalb sich aufsteigende Luftpakete adiabatisch ausdehnen und abkühlen. Dadurch nimmt die Temperatur innerhalb der Troposphäre um ca. $6 - 7^{\circ}\text{C}$ pro Kilometer ab.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der untere Teil der Troposphäre, der der Planetaren Grenzschicht (PGS) angehört. Die PGS lässt sich als die Schicht definieren, die „direkt von der Anwesenheit der Erdoberfläche beeinflusst wird und auf Einflüsse der Erdoberfläche [wie Einfluss von Bodenreibung auf die Luftströmung, Wärmeaustausch, Emission von Schadstoffen und Spurengasen, Evaporation etc.] auf Zeitskalen von einer Stunde oder kürzer reagiert“ (frei übersetzt nach Stull, 1988). Die PGS erstreckt sich typischerweise vom Erdboden bis in Höhen von ~ 100 bis 3000 m (Stull, 1988). Über der PGS liegt die freie Troposphäre, die sich bis zur Tropopause in $8 - 15\text{ km}$ ausdehnt.

Die PGS zeigt aufgrund des starken Einflusses der Erdoberfläche eine tageszeitabhängige Dynamik und Schichtung. In Abbildung 2.1 ist der Tagesverlauf der Schichtung innerhalb der PGS schematisch gezeigt. Die tageszeitabhängige Dynamik der PGS wird über die Erwärmung des Erdbodens durch die Sonne angetrieben, die für eine starke Durchmischung

2. Grundlagen

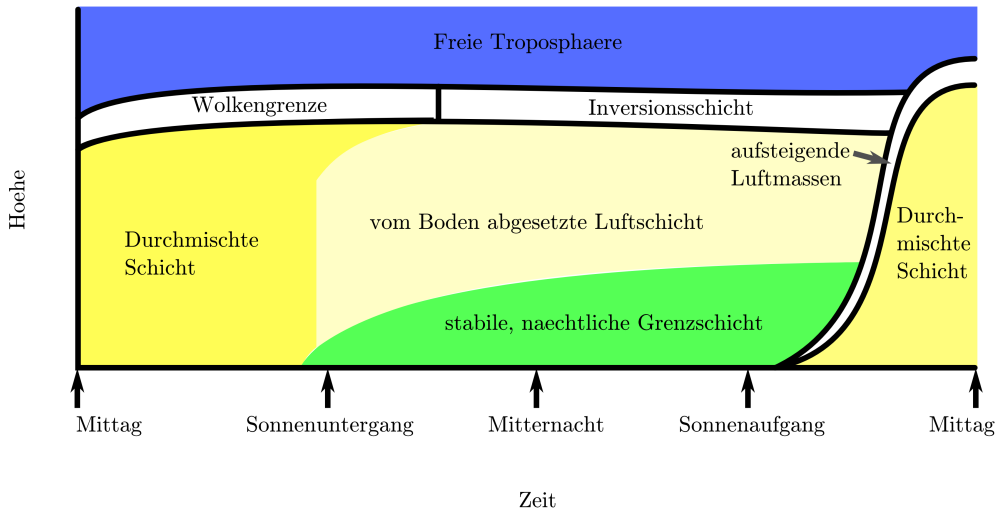


Abbildung 2.1.: Dynamik der Planetaren Grenzschicht (PGS) im Verlauf des Tages (adaptiert von Stull, 1988). Gezeigt ist der Verlauf der Schichtung innerhalb der PGS (gelb und grün), die durch eine Inversionsschicht von der freien Troposphäre (blau) getrennt ist. Durch Abkühlung des Bodens nach Sonnenuntergang kommt es zur Ausbildung der nächtlichen Grenzschicht. Alle Bodenemissionen in der Nacht werden in sie emittiert und aufgrund der stabilen Schichtung dort angesammelt. Nach Sonnenaufgang startet die konvektive Mischung der PGS, so dass über Tag eine gut durchmischte Schicht bis zur Inversionsschicht entsteht.

der PGS sorgt. Dadurch werden z.B. Bodenemissionen auf sehr kurzen Zeitskalen innerhalb der PGS verteilt.

Nach Sonnenuntergang kühlt sich der Erdboden durch die Emission von Wärmestrahlung schnell ab, wodurch die thermische Konvektion der PGS zum Erliegen kommt. Luftmassen, die direkten Bodenkontakt haben, folgen dem Temperaturverlauf des Bodens und kühlen schneller ab als Luftmassen in größerer Höhe. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer nächtlichen Grenzschicht, die durch eine mit der Höhe ansteigende Temperatur gekennzeichnet ist. Aus diesem Grund ist die Schichtung innerhalb der nächtlichen Grenzschicht stabil und Transportprozesse sind stark verlangsamt. Dies hat z.B. zur Folge, dass Spurengase, die nachts am Boden emittiert werden, sich innerhalb dieser Luftschicht ansammeln, wodurch starke Spurengasgradienten innerhalb der PGS aufgebaut werden können. Luftmassen in größerer Höhe sind durch die nächtliche Grenzschicht von der Erdoberfläche abgesetzt, weshalb zum einen die Luftmassen dieser Luftschicht nachts weniger stark abkühlen als Luftmassen in Bodennähe und zum anderen der Transport von am Boden emittierten Spurengasen bis in die abgesetzte Luftschicht verhindert wird. Damit enthält die abgesetzte Luftschicht die Spurengase, die tagsüber innerhalb der durchmischten PGS vorlagen und die nach Sonnenuntergang nicht oder nur langsam durch chemische oder physikalische Prozesse abgebaut werden.

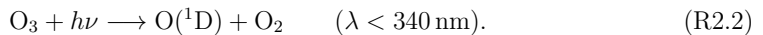
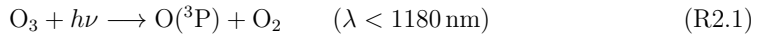
Nach Tagesanbruch beginnt die Sonne den Erdboden wieder aufzuheizen, wodurch bodennahe Luftmassen erwärmt werden. Dadurch wird im Verlauf des Morgens die nachts aufgebaute Temperaturinversion abgebaut und die konvektive Durchmischung der PGS startet von Neuem. Durch die Mischung verschwinden die nachts aufgebauten Spurengasgradienten.

2.2. Troposphärische Radikalchemie

Die Spurengasoxidation durch OH- und HO₂-Radikale, deren Wichtigkeit für den atmosphärischen Spurengasabbau in der Einleitung erläutert wurde, wird im folgenden Abschnitt zusammengefasst. Detailliert wird die troposphärische Radikalchemie u.a. auch in Finlayson-Pitts u. Pitts (1999) und Seinfeld u. Pandis (1998) behandelt.

2.2.1. OH-Primärquellen in der Troposphäre

Die global wichtigste atmosphärische OH-Quelle ist die Photolyse von Ozon (O₃). Ozon wird durch Licht mit einer Wellenlänge $\lambda < 1180$ nm photolysiert. Dabei entstehen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich Sauerstoffatome im Grundzustand O(³P), die durch die Reaktion mit Sauerstoffmolekülen (O₂) Ozon zurückbilden und somit keinen Beitrag zur OH-Produktion liefern. Für $\lambda < 340$ nm werden jedoch angeregte Sauerstoffatome O(¹D) gebildet (Levy, 1971, 1972):



Die O(¹D)-Atome sind metastabil mit einer Strahlungslebensdauer von $\tau \sim 148$ s, weil der Strahlungsübergang vom angeregten Singulett-Zustand in den Triplett-Grundzustand aufgrund der Spinauswahlregeln verboten ist (Matsumi et al., 2002). Aus diesem Grund geht der Großteil der O(¹D)-Atome durch Stöße mit den Luftmolekülen $M = \text{N}_2, \text{O}_2$ in den Grundzustand über und rekombiniert dann zusammen mit O₂ zu O₃.



Konkurrierend zu diesem Reaktionskanal steht die Reaktion von O(¹D)-Atomen mit atmosphärischen Wasserdampfmolekülen H₂O, die zur Bildung von zwei OH-Radikalen führt:



2. Grundlagen

Die Ausbeute für die Erzeugung von OH-Radikalen ist somit über das Verzweigungsverhältnis der beiden Verlustkanäle R2.3 und R2.5 für O(¹D)-Atome gegeben durch

$$\Phi_{\text{OH}} = \frac{k_{\text{O}(\text{1D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{O}(\text{1D})+\text{N}_2}[\text{N}_2] + k_{\text{O}(\text{1D})+\text{O}_2}[\text{O}_2] + k_{\text{O}(\text{1D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.1)$$

mit den Geschwindigkeitskonstanten der O(¹D)-Verlustreaktionen $k_{\text{O}(\text{1D})+\text{X}}$ (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) und den Konzentrationen der Reaktionspartner $[\text{X}] = [\text{H}_2\text{O}], [\text{N}_2], [\text{O}_2]$ (in cm^{-3}).

Insgesamt ist die OH-Produktionsrate damit gegeben durch:

$$\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt} \right)_{\text{Prod}} = 2\Phi_{\text{OH}}j(\text{O}^1\text{D})[\text{O}_3], \quad (2.2)$$

mit der Ozonphotolysefrequenz $j(\text{O}^1\text{D})$, die zur Bildung von O(¹D)-Atomen führt. Für ein typisches troposphärisches Wasserdampfmischungsverhältnis von 1 % reagieren ca. 10 % der durch die Ozonphotolyse gebildeten O(¹D)-Atome zu jeweils zwei OH-Radikalen weiter.

Zusätzlich zur Ozonphotolyse ist die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) durch Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda < 390 \text{ nm}$ eine weitere OH-Primärquelle (Platt et al., 1980):



Die Rekombinationsreaktion von OH mit Stickstoffmonoxid (NO) ist die einzige, sicher belegte Gasphasenreaktion, in der HONO gebildet wird:



Des Weiteren ist bekannt, dass HONO vor allem direkt am Boden emittiert wird und Stickoxide durch heterogene Prozesse zu HONO umgewandelt werden (Kleffmann, 2007; Calvert et al., 1994; Vogel et al., 2003). Nachts können durch den fehlenden Verlust über die Photolyse R2.6 innerhalb der nächtlichen Grenzschicht Mischungsverhältnisse von mehreren ppbv (*engl.*: parts per billion by volume, 10^{-9}) aufgebaut werden. In den Morgenstunden steigt die HONO-Photolysefrequenz $j(\text{HONO})$ früher als $j(\text{O}^1\text{D})$ an, da HONO bei längerwelligem Licht gespalten wird, wodurch die HONO-Photolyse die Ozonphotolyse als primäre OH-Quelle in ihrer Stärke am Morgen übertreffen kann (Platt et al., 1980; Calvert et al., 1994; Lammel u. Cape, 1996; Alicke et al., 2003).

Tagsüber ist die atmosphärische Lebensdauer von HONO durch den Verlust über die Photolyse R2.6 bestimmt, die für typische, maximale HONO-Photolysefrequenzen von $j(\text{HONO}) \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (diese Arbeit) bei ca. 10 min liegt. Aus diesem Grund wird angenommen, dass sich HONO am Tag im photostationärem Gleichgewicht, bestimmt durch die Reaktionen R2.6 und R2.7, befinden müsste. Feldmessungen zeigen jedoch, dass die beobachteten HONO-

Konzentrationen zum Teil eine Größenordnung über der erwarteten Gleichgewichtskonzentration liegt. Diese Diskrepanz kann nur durch eine starke, lichtabhängige HONO-Quelle erklärt werden, die an Oberflächen stickoxidhaltige Verbindungen zu HONO reduziert und dadurch HONO emittiert (Kleffmann et al., 2005; Kleffmann, 2007; Zhou et al., 2011). Die Stärke dieser HONO-Quelle müsste z.T. im Bereich von ~ 500 ppt/h liegen (Kleffmann et al., 2005). Der genaue Mechanismus, der HONO tagsüber in dieser Quellstärke produzieren würde, ist bisher nicht eindeutig geklärt und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen, die mit den in dieser Arbeit vorgestellten HO_x -Messungen eng verbunden sind (Li et al., 2014).

Eine weitere, photolytisch unabhängige Primärquelle von OH ist die Ozonolyse von Alkenen (Paulson u. Orlando, 1996; Paulson et al., 1997; Pfeiffer et al., 1998; Kroll et al., 2001b; Aschmann et al., 2002). Im ersten Schritt kommt es zur Addition des O_3 -Molekül an die Doppelbindung des Alkens, das zur Bildung eines Primärozonids führt. Diese instabile Verbindung zerfällt dann in eine Carbonylverbindung und ein angeregtes Biradikal, dem Criegee-Intermediat. Dieses Radikal kann entweder durch Stöße mit Luftmolekülen energetisch stabilisiert werden oder es durchläuft einen weiteren unimolekularen Zerfall, bei dem OH-Radikale abgespalten werden können (Gutbrod et al., 1997; Fenske et al., 2000; Kroll et al., 2001a,b). Die OH-Ausbeute der Ozonolyse liegt für einige natürlich emittierte Alkene, wie α -Pinen, Limonen und Myrcen im Bereich von 0.6–0.8 (Atkinson et al., 1992; Aschmann et al., 2002). Insbesondere nachts kann dieser OH-Produktionspfad bedeutend sein, da er im Gegensatz zu den anderen Primärquellen kein Sonnenlicht benötigt. Die Ozonolyse von Alkenen wird als eine Ursache des beobachteten Nacht-OHs angesehen (Paulson et al., 1997; Ariya et al., 2000; Bey et al., 2001; Geyer et al., 2003; Geyer u. Stutz, 2004)

2.2.2. Abbau von Spurengasen im klassischen Radikalzyklus

Eine außergewöhnliche Eigenschaft des OH-Radikals ist, dass es zwar hochreaktiv gegenüber einer Vielzahl von Spurengasen und Schadstoffen in unserer Atmosphäre ist, aber trotzdem nicht mit den Hauptbestandteilen der Luft, N_2 , O_2 , Ar und H_2O , reagiert.

Der einzige atmosphärische Abbauprozess des hochtoxischen Gases Kohlenstoffmonoxid (CO) ist die Oxidation durch OH zu Kohlenstoffdioxid (CO_2):



Das dabei entstehende freie Wasserstoffatom reagiert mit O_2 und bildet ein HO_2 -Radikal



Das HO_2 -Radikal kann über die Reaktion mit NO oder O_3 zu OH rezykliert werden:

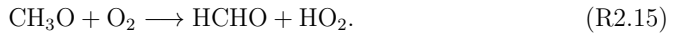
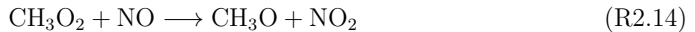


2. Grundlagen

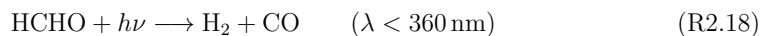
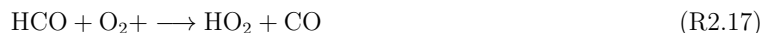


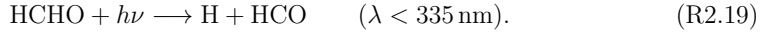
wobei Stickstoffdioxid (NO_2) entsteht. Die Reaktion von HO_2 mit NO läuft dabei ca. 4000 mal schneller ab als die Reaktion mit O_3 (Atkinson et al., 2004), so dass die OH-Rezyklierung über die Reaktion R2.11 bei typischen, troposphärischen Ozonkonzentrationen von 40 ppbv erst bei sehr geringen NO -Konzentration kleiner 10 pptv anfängt zu dominieren. In kontinentalen Luftmassen liegt die durchschnittliche NO -Konzentration in der Regel über 10 pptv, weswegen die Kopplung zwischen OH und HO_2 durch Reaktion R2.10 bestimmt ist.

Das OH-Radikal initiiert auch den Oxidationsprozess von vielen flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOCs, *engl.*: Volatile Organic Compounds). Die Reaktion mit OH stellt dabei meistens den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionschritt dar, weswegen die atmosphärische Lebensdauer dieser VOCs (und auch von CO) durch die OH-Konzentration bestimmt wird. Dieser Abbauprozess soll hier beispielhaft anhand des in der Atmosphäre in den höchsten Konzentrationen vorliegenden Kohlenwasserstoffes Methan (CH_4) diskutiert werden. CH_4 besitzt eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von ca. 8 Jahren, wodurch es global mit einer mittleren Konzentration von $[\text{CH}_4] \approx 1.803 \text{ ppmv}$ (2011, IPCC 2013, *engl.*: parts per million by volume, 10^{-6}) homogen verteilt ist. Sein Abbau wird überwiegend durch die Reaktion mit OH initiiert. Im ersten Reaktionsschritt wird ein Methylradikal (CH_3) gebildet, welches dann über eine Dreierstoßreaktion mit O_2 in ein Methylperoxyradikal (CH_3O_2) umgewandelt wird. In NO belasteten Luftmassen wird aus diesem Peroxyradikal im nächsten Schritt ein Methoxyradikal (CH_3O) gebildet, das mit dem Luftsauerstoff zu HO_2 und Formaldehyd (HCHO) reagiert, wodurch mit R2.10 der Reaktionszyklus zu OH wieder geschlossen ist:



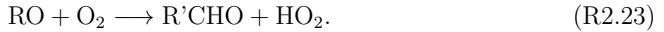
Obwohl dieser Abbauprozess radikalhaltend ist und es keine Nettproduktion an Radikalen gibt, können Oxidationsprodukte wie z.B. HCHO als Radikalquelle dienen. HCHO kann entweder mit OH reagieren, was effektiv zu einer Umwandlung von OH zu HO_2 führt (R2.16 und R2.17) oder es kann photolysiert werden und damit als Radikalquelle dienen (R2.19 und R2.9):





Effektiv werden in diesem Abbauprozess pro abgebautes CH_4 -Molekül ca. 0.3 HO_x -Radikale zusätzlich produziert (Ehhalt, 1999).

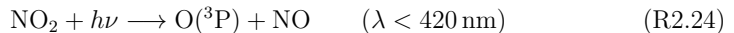
Andere VOCs werden in ähnlichen Reaktionsketten über die Bildung von organischen Peroxyradikalen (RO_2) und Alkoxyradikalen (RO) abgebaut, wobei R die organische Gruppe bezeichnet:



Aufgrund der oben beschriebenen Reaktionen, sind OH, HO_2 , RO und RO_2 über radikalische Kettenreaktionen verbunden. In Anwesenheit von NO kommt es zu einer starken Rezyklisierung dieser Radikale, weshalb deren Summe auch als RO_x ($=\text{OH} + \text{HO}_2 + \text{RO} + \text{RO}_2$) bezeichnet wird.

RO_2 -Radikale können auch durch Oxidationsreaktionen von Nitratradikalen (NO_3) mit VOCs gebildet werden. Jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen von NO_3 -Radikalen mit den meisten VOCs signifikant kleiner (Faktor 100-1000) als die der Reaktionen mit OH, und NO_3 -Radikale werden tagsüber sehr effektiv zu NO_2 bzw. NO photolysiert, weswegen die NO_3 -Reaktionen typischerweise eine untergeordnete Rolle für die Tagradikalchemie spielen. Für die Nachtradikalchemie kann dieser Abbaupfad für Spurengase jedoch dominant werden.

Als Nebenprodukt des Spurengasabbaus werden auch Schadstoffe gebildet. Die einzige troposphärische Quelle für O_3 wird von der Spurengasoxidation durch HO_x -Radikale angetrieben. NO_2 ist ein Ozonvorprodukt, da es am Tag photolysiert wird und O_3 bildet:



Das gebildete O_3 kann wiederum mit NO zu NO_2 reagieren, so dass effektiv kein O_3 gebildet wird:



Durch die Reaktionen von HO_2 mit NO (R2.10) und von RO_2 mit NO (R2.22) wird jedoch zusätzlich zu R2.26 NO_2 gebildet. Dieser Produktionsmechanismus von NO_2 , in dem kein O_3 verbraucht wird, ist mit der anschließenden Photolyse die Hauptquelle von tropo-

2. Grundlagen

sphärischem O_3 (Fishman u. Crutzen, 1978; Liu et al., 1980; Ehhalt, 1999). Nachts, wenn keine NO_2 -Photolyse stattfindet, läuft nur R2.26 ab, so dass sich das NO_x (= $NO + NO_2$) Gleichgewicht zu NO_2 verschiebt und keine photochemische O_3 -Produktion stattfindet.

2.2.3. Nichtklassische OH-Rezyklierung

Bei zahlreichen Feldmessungen, z.B im Pearl-River-Delta (PRD) und Beijing in China (Hofzumahaus et al., 2009; Lu et al., 2012, 2013), über dem Amazonasregenwald (Lelieveld et al., 2008; Kubistin et al., 2010), im Regenwald in Borneo (Whalley et al., 2011) und in Waldgebieten in Nordamerika (Tan et al., 2001; Ren et al., 2008; Wolfe et al., 2011), wurden im Vergleich zu gängigen Atmosphärenchemiemodellen unerklärt hohe OH-Konzentrationen gemessen. Die Verhältnisse von Messung zu Modell reichen von einem Faktor 2.6 (Beijing, China; Lu et al. 2013), 3 – 5 (PRD, China; Hofzumahaus et al. 2009; Lu et al. 2012), 6 (Sierra Nevada, USA; Wolfe et al. 2011) bis zu 4 – 12 (Suriname, Südamerika; Kubistin et al. 2010). Die unerwartet hohen OH-Konzentrationen wurden jeweils unter Bedingungen mit niedrigen NO_x -Konzentrationen, aber hohen VOC-Konzentrationen beobachtet. Nach der klassischen HO_x -Radikalchemie erwartet man bei Abwesenheit von NO , dass nur eine schwache OH-Rezyklierung stattfindet (z.B. über Reaktion R2.11), sodass durch hohe VOC-Konzentrationen nur niedrige OH-Konzentrationen auftreten. Um mit den gängigen Modellen die hohen, gemessenen OH-Konzentrationen vorherzusagen, muss ein zusätzlicher OH-Rezyklierungsmechanismus eingeführt werden, der OH ohne die Beteiligung von NO rezykliert. Diese Hypothese wird durch die Analyse der OH-Verlust- und Produktionsraten, berechnet aus rein experimentellen Größen, unterstützt, welche zeigt, dass ein unbekannter Mechanismus zur Bildung von OH bei niedrigen NO -Konzentrationen beitragen muss (Hofzumahaus et al., 2009)

Es wird vermutet, dass diese nichtklassische Rezyklierung durch biogene VOCs oder deren Abbauprodukte verursacht wird, da diese während einiger der Feldmessungen in sehr hohen Konzentrationen vorlagen. Von besonderem Interesse ist dabei Isopren, da es global gesehen die höchste Emissionsrate unter Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen hat und damit einen großen, potentiellen Einfluss auf die Radikalchemie (siehe z.B. Peeters et al., 2009; da Silva et al., 2010). Neueste Untersuchungen an der Jülicher Atmosphärensimulationskammer SA-PHIR haben den ersten experimentellen Beweis geliefert, dass durch den Oxidationsprozess von Isopren zusätzlich OH rezykliert werden kann (Fuchs et al., 2013). Erklärt wird der Mechanismus über unimolekulare Reaktionen der Isoprenperoxyradikale, die anschließend in OH und organische Produkte zerfallen. Der Einfluss dieser unimolekularen Prozesse auf die OH-Produktion ist in isoprenreicher Atmosphäre signifikant, kann aber die Unterschiede, die in Feldmessungen gefunden wurden, nicht komplett erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass noch nicht alle Unterschiede zwischen gemessenen und modellierten OH-Konzentrationen erklärt sind. Es gibt inzwischen einen experimentellen Beweis für die OH-Rezyklierung im Zuge der Isoprenoxidation, der aber alleine nicht

ausreicht, um die Diskrepanzen zwischen Modell und Feldmessungen vollständig zu erklären. Dieser Prozess lenkt jedoch das Augenmerk auf eine bestimmte Klasse von Reaktionen, die unter Umständen auch bei weiteren VOCs zu einer OH-Rezyklierung führen können, so dass die Summe aller VOCs, die diesem Prozess unterliegen, die Messungen erklären könnten. Die Untersuchung der Stärke dieser NO-unabhängigen OH-Rezyklierung innerhalb der unteren Troposphäre in verschiedenen Regionen von Europa und ihre Auswirkungen auf das Verständnis der HO_x-Radikalchemie und den Abbau von Spurengasen ist ein Ziel des PEGASOS-Projektes, in dessen Rahmen die Messungen auf dem Zeppelin, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, stattfanden.

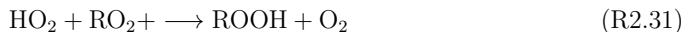
2.2.4. Troposphärische Radikalsenken

Durch den oben beschriebenen quasi-katalytischen Radikalkreislauf können die OH- und HO₂-Radikale mehrfach ineinander umgewandelt werden, bevor sie durch Verlustreaktionen aus dem Radikalkreislauf entfernt werden. Die wichtigste OH-Senke für kontinentale Luftmassen ist die Reaktion von OH mit NO₂, die Salpetersäure HNO₃ bildet:



HNO₃ kann durch Nass- oder Trockendeposition aus der Atmosphäre entfernt werden.

In schadstoffarmer Luft werden Radikalverluste durch andere Radikal-Radikal Reaktionen bedeutender gegenüber Reaktion R2.27:

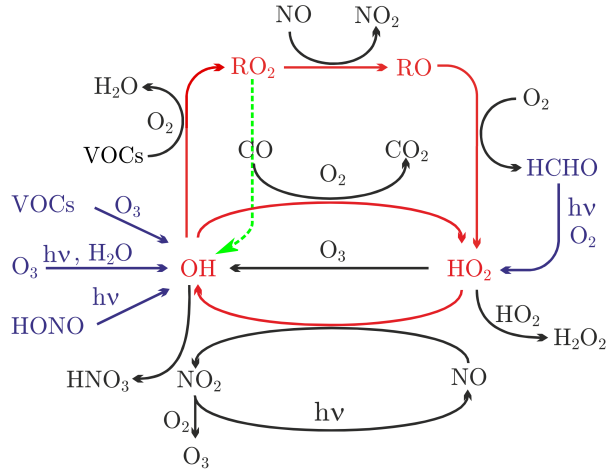


mit Wasserstoffperoxid H₂O₂ und organischen Hydroperoxiden ROOH. Die Stärke des Verlustpfades über die OH-Reaktionen ist aufgrund der niedrigen OH-Konzentrationen vernachlässigbar und der Verlust über die Peroxyradikal-Reaktionen dominiert. Die in den Reaktionen R2.30 und R2.31 gebildeten Hydroperoxide können am Boden deponiert und damit aus dem Radikalkreislauf entfernt werden. Sie können jedoch auch wieder photolysiert werden, wodurch HO_x-Radikale zurückbildet werden. Die Photolyse von H₂O₂ erzeugt dabei zwei OH-Radikale, wohingegen die Photolyse von organischen Hydroperoxiden Aldehyde, HO₂ und OH bildet.

In Abbildung 2.2 ist der vereinfachte Radikalzyklus dargestellt, der den in den vorherigen Abschnitten erklärten Spurengasabbau durch HO_x-Radikale zusammenfasst. Ein primär gebildetes OH-Radikal (blaue Pfeile) kann den Radikalzyklus mehrfach durchlaufen und dabei

2. Grundlagen

Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung des Radikalzyklus (modifiziert übernommen aus Broch, 2011). HO_x -Primärquellen sind in blau gekennzeichnet. Beim Spurengasabbau werden RO_x -Radikale ineinander umgewandelt, was zu einer Rezyklierung von OH führt (rot). Die vermutete nichtklassische OH-Rezyklierung über RO_2 -Radikale bei hohen VOC- und niedrigen NO -Konzentrationen ist als grüner Reaktionspfad gekennzeichnet.



Spurengase oxidieren (rote Pfeile), bevor es durch Abbruchreaktionen aus dem Radikalzyklus entfernt wird. Zusätzlich wird die Rezyklierung von OH aus RO_2 -Radikalen vermutet, die ohne die Beteiligung von NO abläuft (grüner Pfeil). Aufgrund der Kopplung von OH und HO_2 ist es für das Verständnis der Spurengasoxidationsmechanismen essentiell beide Konzentrationen zu kennen.

2.2.5. OH-Reaktivität

Die atmosphärische Lebensdauer von OH ist durch die Reaktion mit Spurengasen, die durch OH oxidiert werden, bestimmt. Sie ist definiert als

$$\tau_{\text{OH}} = \frac{1}{\sum_i k_{\text{X}_i+\text{OH}}[\text{X}_i]}, \quad (2.3)$$

wobei $[\text{X}_i]$ die Konzentration der Spurengase, die von OH abgebaut werden (CO , NO_x , VOCs etc.), und $k_{\text{X}_i+\text{OH}}$ die zugehörige bimolekulare Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Die reziproke OH-Lebensdauer wird auch als OH-Reaktivität k_{OH} bezeichnet und stellt die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für OH dar:

$$k_{\text{OH}} = \tau_{\text{OH}}^{-1}. \quad (2.4)$$

Die Messung von k_{OH} kann als Maß für die Menge der in der Atmosphäre enthaltenen Spurengase und Schadstoffe, die durch die Reaktion mit OH umgesetzt werden, angesehen werden. Atmosphärische OH-Reaktivitäten reichen von $k_{\text{OH}} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ in Reinluft bis zu $k_{\text{OH}} \gtrsim 100 \text{ s}^{-1}$ für schadstoffbelastete Luftmassen (siehe z.B. Ren et al., 2003a; Shirley et al., 2006), wodurch die atmosphärische Lebensdauer von OH kürzer als 1 s ist. Die OH-Reaktivität wird in dieser Arbeit mit Hilfe einer Erweiterung des LIF-Instruments gemessen (s. Kapitel 3.3).

2.3. Messung von HO_x-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

Für die Analyse und Interpretation von Messdaten kann die Messung der OH-Reaktivität einen wichtigen Beitrag leisten. Neben den anorganischen Spurengasen, die die Radikalchemie beeinflussen, gibt es in der Atmosphäre mehr als 10⁵ verschiedene VOCs (Goldstein u. Galbally, 2007), wobei aber mit herkömmlichen Messmethoden typischerweise nur wenige Hundert gemessen werden. Feldmessungen bestätigen, dass oft ein nicht zu vernachlässigender Anteil der organischen Substanzen messtechnisch nicht erfasst wird (Ren et al., 2006; Lou et al., 2010; Nölscher et al., 2012; Edwards et al., 2013). Diese Lücke kann zu sehr großen Unsicherheiten in atmosphärischen Chemiemodellen für die Vorhersage von OH und HO₂ führen.

Aus diesem Grund bietet die Kenntnis der gesamten OH-Reaktivität k_{OH} zusätzlich zu den herkömmlichen Spurengasmessungen vielfältige Möglichkeiten zur Analyse und Interpretation der Messdaten. Insbesondere kann die aus der Summe aller gemessenen Spurengasen berechnete OH-Reaktivität $k_{\text{OH}}^{\text{calc}}$ mit k_{OH} verglichen werden, um die Vollständigkeit der mit den herkömmlichen Messinstrumenten erfassten Spurengase zu überprüfen. Des Weiteren kann dieser Vergleich auch mit der OH-Reaktivität $k_{\text{OH}}^{\text{model}}$, die in Atmosphärenchemiemodellen vorhergesagt wird, durchgeführt werden, um das atmosphärenchemische Verständnis der Spurengasoxidation zu testen. Die dritte wichtige Anwendung ist die Möglichkeit der Berechnung der totalen OH-Verlustrate aus rein experimentell gemessenen Größen:

$$D_{\text{OH}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}]. \quad (2.5)$$

Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer von OH befindet es sich im quasistationären Gleichgewicht, d.h.

$$D_{\text{OH}} \approx P_{\text{OH}}, \quad (2.6)$$

mit der OH-Produktionsrate P_{OH} . Durch den Vergleich mit der Summe aller bekannten OH-Produktionsterme P_{OH} können mögliche unbekannte OH-Produktionspfade gefunden und deren Stärke abgeschätzt werden (Hofzumahaus et al., 2009).

2.3. Messung von HO_x-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

Für den direkten Nachweis von OH-Radikalen gibt es zwei etablierte, optische Messmethoden; zum einen die Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) und zum anderen die Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF), die bei dieser Arbeit verwendet wurde.

Bei der DOAS wird die OH-Konzentration anhand des gemessenen OH-Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich um 308 nm und des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz bestimmt. Diese Messtechnik benötigt keine Kalibrierung und die Unsicherheit ist durch den Fehler auf den Absorptionsquerschnitt von OH bestimmt (8%, Dorn et al., 1995). Nachteilig bei dieser Messmethode ist, dass Lichtwege von mehreren Kilometern notwendig sind,

2. Grundlagen

um die nötige Nachweisgrenze für die niedrigen, atmosphärischen OH-Konzentrationen zu erreichen. Trotz Mehrfachreflektion des Messlaserlichts durch den Einsatz von hochreflektiven Spiegeln, sind die Möglichkeiten für eine kompaktere Bauweise eines DOAS-Instruments begrenzt. Des Weiteren sind die Anforderungen an die mechanische Stabilität des Laser-OH-DOAS-Instruments sehr hoch, so dass es für den mobilen Einsatz (z.B. auf luftgestützten Messplattformen) ungeeignet ist.

In dieser Arbeit wurde für die Messungen von OH-Konzentrationen ein mobiles LIF-Instrument genutzt. Bei diesem Messverfahren werden OH-Radikale in eine Messzelle mit niedrigem Druck (~ 3.5 hPa) gesaugt und dann mit UV-Laserlicht bei $\lambda = 308$ nm elektronisch angeregt. Die bei dem Übergang der angeregten Moleküle in den Grundzustand abgestrahlten Fluoreszenzphotonen werden mit einem Photodetektor detektiert. Ihre Anzahl ist proportional zur OH-Konzentration. Es handelt sich hierbei um eine Messmethode, bei der eine der größten Herausforderungen die Entwicklung und Anwendung eines stabilen und genauen Kalibrierverfahrens ist, um absolute OH-Konzentrationen bestimmen zu können. Das Kalibrierverfahren wird in Abschnitt 2.3.3 detailliert beschrieben. HO₂-Radikale können nur indirekt mit der LIF-Technik gemessen werden, indem sie vor der Anregung mit dem UV-Laserlicht chemisch über die Reaktion R2.10 in OH umgewandelt werden. Dies geschieht in einer zweiten, baugleichen Messzelle, die jedoch noch eine zusätzliche Zudosierungsdüse besitzt, um dem Außenluftgasstrahl NO zuzusetzen.

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der LIF-Messtechnik, des zugehörigen Kalibrierverfahrens und mögliche Querempfindlichkeiten erläutert.

2.3.1. Fluoreszenzmessung von OH

Das OH-Molekül besitzt ein starkes UV-Absorptionslinienspektrum für den Übergang vom elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ im Vibrationszustand $v'' = 0$ in den ersten elektronisch angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ für $v' = 1$ im Wellenlängenbereich um 282 nm und für $v' = 0$ um 308 nm. Aus diesem Grund ist es mit schmalbandigem Laserlicht möglich, OH gezielt in einen bestimmten Vibrationszustand anzuregen (s. Abbildung 2.3). Für eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 282$ nm können die angeregten Moleküle entweder durch Stoßrelaxation (SR) mit Luftmolekülen (N₂, O₂, H₂O oder Ar) wieder in den elektronischen Grundzustand oder durch Vibrationsrelaxation in den Zustand $v' = 0$ übergehen. Angeregte OH-Moleküle im Vibrationszustand $v' = 0$ (OH*) können ebenso über Stöße oder aber auch durch Emission eines Fluoreszenzphotons im Wellenlängenbereich von 307-311 nm in den Grundzustand relaxieren. Der Vorteil einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 282$ nm wäre somit, dass spektral zwischen Anregungslaserlicht und Fluoreszenzlicht, z.B. anhand von Filtern, unterschieden werden kann. In diesem Wellenlängenbereich besitzt jedoch auch O₃ einen großen Absorptionsquerschnitt, so dass es zu einer starken laserinduzierten, künstlichen OH-Bildung über die Reaktionen R2.2 und R2.5 kommt, die die Messung verfälschen kann (Smith u. Crosley, 1990; Hard et al., 1992; Hofzumahaus u. Holland, 1993).

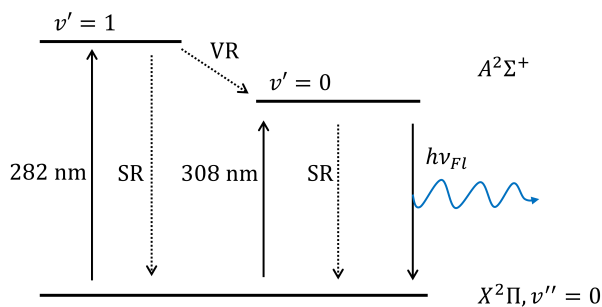


Abbildung 2.3: Vereinfachte schematische Darstellung der OH-Anregung mit UV-Licht. OH kann durch Licht mit $\lambda = 282 \text{ nm}$ und $\lambda = 308 \text{ nm}$ in den Zustand $A^2\Sigma^+$ angeregt werden. Für den Vibrationszustand $v' = 1$ kann OH durch Stoßrelaxation (SR) in den Grundzustand $X^2\Pi, v'' = 0$ oder durch Vibrationsrelaxation (VR) in den Vibrationszustand $v' = 0$ übergehen. Aus $v' = 0$ kann OH durch SR oder durch die Emission eines Fluoreszenzphotons $h\nu_{\text{Fl}}$ in den Grundzustand relaxieren.

Aus diesem Grund wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten LIF-Instrument das Linienspektrum bei 308 nm genutzt, um die OH-Moleküle anzuregen. In diesem Wellenlängenbereich ist der O_3 -Absorptionsquerschnitt um ca. einen Faktor 31 reduziert (Molina u. Molina, 1986) und die laserinduzierte OH-Bildung durch Ozonphotolyse für typische troposphärischen Ozonkonzentrationen liegt nur im Bereich der Nachweisgrenze des Instruments (Hofzumahaus et al., 1998; Holland et al., 2003; Stevens et al., 1994). Ein weiterer Vorteil bei dieser Wellenlänge ist ein um den Faktor 3.95 erhöhter OH-Absorptionsquerschnitt, d.h. bei gleicher Laserleistung werden mehr OH-Radikale angeregt. Nachteilig ist aber, dass nicht mehr spektral sondern nur noch zeitlich zwischen Laser- und Fluoreszenzlicht unterschieden werden kann. Dies wird in der Praxis durch den Einsatz von gepulsten Laserlicht bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ erreicht.

Der zeitliche Intensitätsverlauf der OH^* -Fluoreszenz folgt einem exponentiellen Abfall

$$I_{\text{FL}} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{FL}}}\right) \quad (2.7)$$

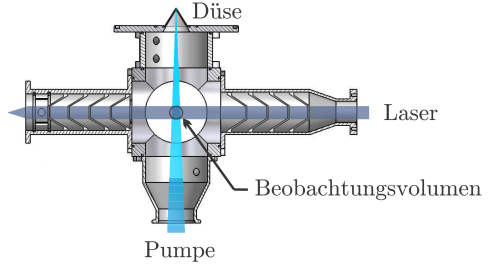
mit der Fluoreszenzlebensdauer τ_{FL} der angeregten Radikale OH^* . Damit zeitlich zwischen Anregungs- und Fluoreszenzlicht diskriminiert werden kann, muss τ_{FL} länger als der Laserpuls (typische Halbwertsbreite zwischen $30\text{-}50 \text{ ns}$) und das lasergenerierte Streulicht sein. Die Fluoreszenzlebensdauer ist gegeben aus dem Kehrwert der aufsummierten Ratenkoeffizienten mit denen OH^* durch strahlende Prozesse k_{S} und durch nicht strahlende Prozesse k_{NS} zerfällt mit

$$\frac{1}{\tau_{\text{FL}}} = k_{\text{S}} + k_{\text{NS}}, \quad (2.8)$$

wobei die Relaxationsraten gegeben sind durch

2. Grundlagen

Abbildung 2.4: Querschnitt einer Standardmesszelle zur LIF-Messung von OH-Radikalen (aus Broch, 2011). Durch eine Pumpe wird der Messzellendruck auf ungefähr 3 hPa reduziert. Die Außenluft wird durch die Einlassdüse in die Zelle hineingesaugt und durch den senkrecht in der Messzelle verlaufenden Messlaserstrahl beleuchtet. Der Photodetektor ist senkrecht zur Zeichnungsebene ausgerichtet, um die Fluoreszenzphotonen detektieren.



$$k_S = A = \frac{1}{\tau_{\text{Rad}}} \quad (2.9)$$

$$k_{\text{NS}} = \sum_i k_{\text{NS}}^i \cdot [M_i] \quad (2.10)$$

mit

- $A = 1/\tau_{\text{Rad}}$: Einsteinkoeffizient für spontane Emission (s^{-1}),
- τ_{Rad} : natürliche Strahlungslebensdauer von OH^* , $\sim 689 \text{ ns}$ für $N' = 1$ (German, 1975)
- $[M_i]$: Teilchendichte des umgebenden Gases i (in cm^{-3})
- k_{NS}^i : zugehörigen Geschwindigkeitskonstante für die Stoßdeaktivierung durch das Gas i (in $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Bei Atmosphärendruck ist die Fluoreszenzlebensdauer (2.8) durch die Stoßdeaktivierung (2.10) dominiert und beträgt $\tau_{\text{FL}} \approx 1 \text{ ns}$. Durch eine Verkleinerung der Teilchendichte des umgebenden Gases, also durch eine Druckreduzierung, kann τ_{FL} hinreichend stark vergrößert werden (z.B. $\tau_{\text{FL}} \approx 150 \text{ ns}$ bei $p = 3.5 \text{ hPa}$), um eine zeitlich diskriminierte OH-Fluoreszenzmessung durchzuführen. Erreicht wird dies in der Praxis durch den Einsatz von Messzellen in welche die Außenluft eingesaugt und die Fluoreszenzmessung bei stark reduziertem Druck durchgeführt wird. Die Fluoreszenzphotonen werden innerhalb der Messzelle mit Photodetektoren gemessen. Der Querschnitt einer in dieser Arbeit verwendeten Messzelle ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Für die zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung wird ein Zählerfenster T_C definiert, in dem die Photonen durch den Detektor gemessen werden (s. Abbildung 2.5). Das Zählerfenster ist dabei um ΔT_C vom Laserpuls zeitlich versetzt. In dieser Zwischenzeit ist die Verstärkung des Photodetektors stark reduziert, damit dieser bzw. die Messelektronik durch das intensive Laserlicht nicht beschädigt wird. Die Fluoreszenzmessung für einen Laserpuls wird über einen Zeitraum t_{Akk} aufsummiert und das Messsignal wird als mittlere Photonenzählrate angegeben. Typische Integrationszeiten für die Fluoreszenzmessung sind $t_{\text{Akk}} = 25 \text{ s}$ bei einer Pulswiederholungsfrequenz des Messlasers von 8.5 kHz . Die Zählrate s_{on} enthält neben

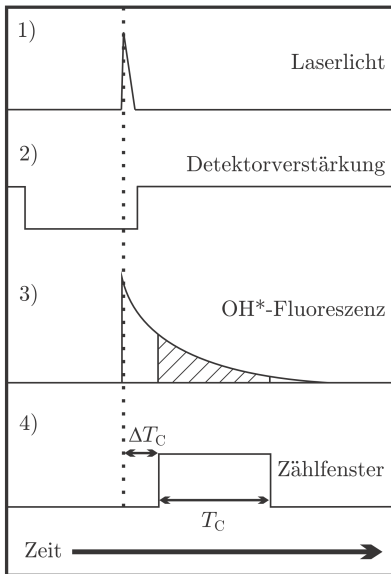


Abbildung 2.5: Schematischer Verlauf der zeitversetzten Fluoreszenzmessung von OH (aus Broch, 2011). Während des Laserpulses (1) wird, um einer Beschädigung des Photodetektors und der Elektronik vorzubeugen, die Verstärkung des Photodetektors reduziert (2). Die Fluoreszenzlebensdauer der angeregten OH-Radikale ist sehr viel länger als der Laserpuls (3), so dass die Fluoreszenzphotonen im zeitlich versetzten Zählfenster (schraffierter Anteil) vom Detektor registriert werden können (4).

dem eigentlichen Fluoreszenzsignal auch das Messrauschen, welches verschiedene Ursache haben kann:

$$s_{\text{on}} = s_{\text{OH}} + s_{\text{L}} + s_{\text{D}} + s_{\text{So}}, \quad (2.11)$$

mit

- s_{OH} : OH*-Fluoreszenzsignal (in cps, *engl.*: counts per second)
- s_{L} : Laseruntergrund (in cps, Erläuterung im Text)
- s_{D} : Detektordunkelsignal, verursacht durch Detektordunkelstrom und elektronisches Rauschen der Signalverstärkung (in cps)
- s_{So} : Sonnenuntergrund, verursacht durch die Einlassdüse in die Messzelle einfallendes Tageslicht (in cps).

Der Laseruntergrund kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann der Detektor aufgrund des Streulichts des durchgelaufenen Laserpulses ein erhöhtes Dunkelsignal zeigen. Zum anderen besitzt ein Laserpuls im Allgemeinen eine asymmetrische Pulsform, d.h. der Intensitätsanstieg ist Gauß-förmig, mit einem langsamen Abklingen der Pulsintensität (*engl.*: tailing). Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der verwendeten Photodetektoren, kann dieses langsame Abklingen des Laserpulses noch bis zu mehrere hundert Nanosekunden nach Durchlauf des Pulsmaximums nachgewiesen werden. Deshalb muss der Zeitversatz des Zählerfensters vom Laserpuls ΔT_C optimal eingestellt werden, so dass ein maximales Signal-zu-Rausch Verhältnis erreicht wird. Damit das Messsignal um den Laseruntergrund korrigiert werden kann, wird sein Betrag mit einer Untergrundmessung im regulären Messbetrieb gemessen.

2. Grundlagen

Dafür wird in periodischen Abständen die Laserwellenlänge von der OH-Resonanzwellenlänge verschoben, so dass keine OH*-Moleküle erzeugt werden. Damit gilt für die Photonenzählrate der nichtresonanten Messpunkte nach (2.11):

$$s_{\text{off}} = s_{\text{L}} + s_{\text{D}} + s_{\text{So}}. \quad (2.12)$$

Bei den beiden laserunabhängigen Untergrundbeiträge s_{So} und s_{D} dominiert in der Regel der vom Tageslicht erzeugte Untergrund gegenüber dem Detektordunkelsignal. Beide Beiträge werden anhand eines zweiten Zählerfensters, das weit nach Abklingen der OH-Fluoreszenz liegt, nach jedem Puls gemessen und das Messsignal wird um diese Beträge korrigiert. Somit erhält man für das um die laserunabhängigen Beiträge korrigierte Messsignal:

$$\tilde{s}_{\text{on}} = s_{\text{on}} - s_{\text{D}} - s_{\text{So}}, \quad (2.13)$$

$$\tilde{s}_{\text{off}} = s_{\text{off}} - s_{\text{D}} - s_{\text{So}}. \quad (2.14)$$

Das resultierende, korrigierte Messsignal \tilde{s} beinhaltet mit dem Fluoreszenzsignal und dem Laseruntergrund nur noch laserabhängige Anteile und wird deswegen auf die Laserleistung P_{L} normiert, mit

$$S_{\text{on}} = \frac{\tilde{s}_{\text{on}}}{P_{\text{L}}}, \quad (2.15)$$

$$S_{\text{off}} = \frac{\tilde{s}_{\text{off}}}{P_{\text{L}}}. \quad (2.16)$$

Aus der Differenz des resonanten und des nichtresonanten Messsignals berechnet sich das eigentliche OH-Fluoreszenzsignal

$$S_{\text{OH}} = S_{\text{on}} - S_{\text{off}} \quad \text{in} \quad \frac{\text{cps}}{\text{mW}}. \quad (2.17)$$

Damit aus dem Messsignal eine Konzentration berechnet werden kann, muss für das verwendete LIF-Instrument eine Messempfindlichkeit C_{OH} bestimmt werden. Theoretische Ansätze zur Berechnung der Messempfindlichkeit sind schon mehrfach detailliert diskutiert worden (Stevens et al., 1994; Holland et al., 1995; Weber, 1998; Broch, 2011) und zeigen, dass eine Vielzahl der Einflussfaktoren einer zu großen Unsicherheit unterliegen, um mit ihnen eine hinreichend genaue Messempfindlichkeit zu berechnen. Aus diesem Grund muss die Messempfindlichkeit in der Praxis experimentell bestimmt werden. Die Grundlagen des Kalibrierverfahrens werden in Abschnitt 2.3.3 erläutert.

Mit der Messempfindlichkeit C_{OH} kann aus dem Messsignal (2.17) die gemessene Konzentration berechnet werden zu

$$[\text{OH}] = \frac{S_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}}} \quad \text{in} \quad \text{cm}^{-3}. \quad (2.18)$$

2.3.2. Messung von HO₂-Radikalen

Der Nachweis von HO₂-Radikalen ist nur indirekt möglich, indem sie vor der Detektion chemisch über R2.10 mit NO in OH-Radikale konvertiert werden. Die Messung erfolgt in einer zum OH-Kanal baugleichen Messzelle, die zusätzlich eine NO-Zudosierungsdüse unterhalb der Einlassdüse besitzt, die den Außenluftgasstrahl mit NO versetzt. Durch eine wohl definierte Zugabe von NO mit Hilfe eines Massenflussreglers, wird ein konstanter Anteil der in der Außenluft enthaltenen HO₂-Radikale in OH umgewandelt. Die durch die Umwandlung erzeugten und die in der Außenluft enthaltenen OH-Radikale werden dann, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, detektiert. Im Folgenden bezeichnen die gestrichelten Größen die Parameter, die dem HO₂-Kanal zuzuordnen sind. Das resultierende Messsignal setzt sich analog zu (2.11) aus den folgenden Anteilen zusammen:

$$s'_{\text{on}} = s'_{\text{HO}_2} + s'_{\text{OH}} + s'_L + s'_D + s'_{\text{So}} + s'_{\text{NO}}. \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet s'_{HO_2} den Signalanteil, der der Konversion von HO₂ zu OH zu zuschreiben ist, und s'_{OH} das Signal, das aufgrund der zusätzlich in der Außenluft vorhandenen OH-Radikale zustande kommt. Zusätzlich entsteht ein Untergrundsignal s'_{NO} durch die Zudosierung von NO in die Messzelle, dessen Höhen im Vergleich zum Messsignal klein ist und experimentell bestimmt wird. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, werden die nicht laserabhängigen Untergrundsignale korrigiert und man bekommt durch Differenzbildung das normierte Fluoreszenzsignal, das sich aus einem HO₂- und OH-Signalanteil zusammensetzt:

$$S'_{\text{HO}_x} = S'_{\text{OH}} + S'_{\text{HO}_2}. \quad (2.20)$$

Während der Kalibrierung werden für die HO₂-Messzelle zwei Empfindlichkeiten bestimmt, die HO₂-Messempfindlichkeit C'_{HO_2} und die OH-Messempfindlichkeit C'_{OH} auf dem HO₂-Messkanal. Mit Hilfe der HO₂-Messempfindlichkeit C'_{HO_2} kann aus (2.20) die HO₂-Konzentration berechnet werden, wobei der OH-Signalanteil S'_{OH} mit Hilfe der auf dem OH-Kanal parallel gemessenen OH-Konzentration [OH] vom Fluoreszenzsignal S'_{HO_x} abgezogen wird:

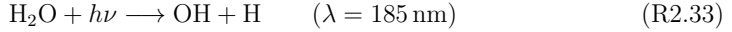
$$[\text{HO}_2] = \frac{S'_{\text{HO}_2}}{C'_{\text{HO}_2}} = \frac{S'_{\text{HO}_x} - S'_{\text{OH}}}{C'_{\text{HO}_2}} = \frac{S'_{\text{HO}_x} - C'_{\text{OH}} [\text{OH}]}{C'_{\text{HO}_2}} \quad \text{in cm}^{-3}. \quad (2.21)$$

2.3.3. Grundlagen des Kalibrierverfahren

Aufgrund der sehr hohen Reaktivität der OH-Radikale, die z.B. auch bei Oberflächenkontakt zerstört werden, kann kein lagerbarer Kalibrierstandard hergestellt werden. Aus diesem Grund wird ein am Forschungszentrum Jülich entwickeltes Kalibrierverfahren zur quantitativen in-situ Produktion von OH- und HO₂-Radikalen durch Wasserdampfphotolyse bei $\lambda = 185 \text{ nm}$ unter atmosphärischen Bedingungen ($p = 1013 \text{ hPa}$ und $(\text{H}_2\text{O}) \approx 1\%$) eingesetzt (Aschmutat et al., 1994; Holland et al., 1995; Schultz et al., 1995; Hofzumahaus et al.,

2. Grundlagen

1997; Sedlacek, 2001):



Für die Produktion der HO_x -Radikale wird eine Radikalquelle (RQ) eingesetzt, welche aus einem 600 mm langem Quarzglasströmungsrohr mit einem Innendurchmesser von 18.6 mm besteht (s. Abbildung 2.6). Die Quelle wird direkt über der Einlassdüse der Fluoreszenz-zelle platziert und am oberen Ende werden ca. 20 slm (1 slm = 1 l/min bei $T = 293 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ hPa}$) befeuchtete, synthetische Luft (SL) zugegeben. Dafür wird trockene, synthetische Luft in einer Kalibrierungsmischanlage kontrolliert befeuchtet. Das Wasserdampf-mischungsverhältnis des Kalibrierungsgases wird dabei genauestens überwacht und kann über einen Bereich, der typisch für troposphärische Verhältnisse (0 – 1.5 %) ist, variiert werden. Luftfluss und Länge des Strömungsrohres sind so gewählt, dass sich am unteren Ende der Quelle eine laminare Strömung ausbildet (Aschmutat et al., 1994). In einem Abstand von 64 mm oberhalb der Düse sind an der Seite der RQ eine Quecksilberniederdrucklampe (Hg-Lampe), die UV-Licht mit $\lambda_{\text{Hg}} = 185 \text{ nm}$ emittiert, und auf der gegenüberliegenden Seite ein CsI-Photodetektor (Hamamatsu R10825, CsI-Solarblind), der die Lampenintensität misst, installiert. Vor dem Photodetektor ist ein Interferenzfilter für 185 nm mit einer Halbwertsbreite von 27.5 nm installiert, um sicher zu gehen, dass nur die Intensität der für die Wasserdampfphotolyse relevanten Strahlung gemessen wird. Da auch Sauerstoff UV-Strahlung absorbiert, müssen Lampe und Detektor mit N_2 umspült werden, um Absorption von UV-Licht außerhalb des Strömungsrohres zu verhindern. Des Weiteren befindet sich zwischen Lampe und Strömungsrohr eine Küvette in die optional Distickstoffmonoxid (N_2O) gegeben werden kann, das die Lichtintensität stark abschwächt, so dass atmosphärische OH- und HO_2 -Konzentrationen ($10^7 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$) produziert werden. Durch die Einlassdüse der Messzelle werden typischerweise 1 – 4 slm eingesaugt, wobei die Messzelle das Kalibrierungsgas mittig von der laminaren Strömung beprobt. Die Gastemperatur wird im Kalibrierungsgasüberschuss, der als Abluft an den Seiten der Düse abfließt, gemessen.

Die Produktionsrate, mit der die OH und HO_2 -Moleküle im Bestrahlungsvolumen der Radikalquelle erzeugt werden, lautet

$$\frac{d}{dt}[\text{OH}]_{\text{RQ}} = \frac{d}{dt}[\text{HO}_2]_{\text{RQ}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}}) \cdot \phi_{\text{OH}} \cdot F, \quad (\text{2.22})$$

mit

- $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}})$: Absorptionsquerschnitt von Wasser bei 185 nm (in cm^2)
- ϕ_{OH} : Quantenausbeute für OH
- F : Photonenflussdichte der Quecksilberdampf Lampe bei $\lambda_{\text{Hg}} = 185 \text{ nm}$ in (in $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

2.3. Messung von HO_x-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

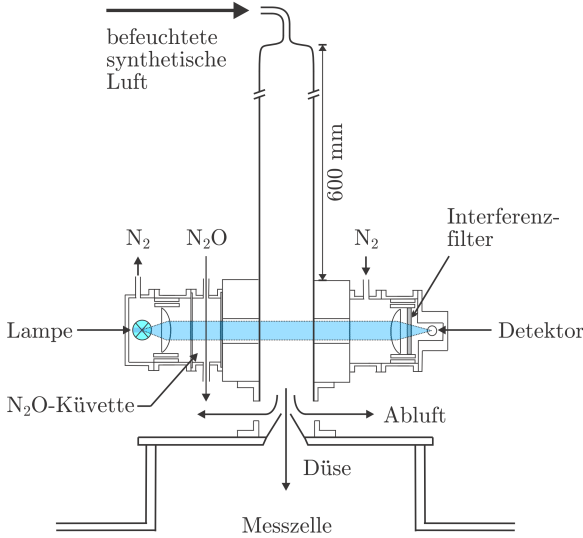
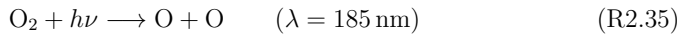


Abbildung 2.6: Schematische Zeichnung einer standardmäßig verwendeten Radikalquelle (aus Broch, 2011). In befeuchteter Luft wird durch Wasserdampfphotolyse bei $\lambda = 185$ nm kontrolliert OH und HO₂ erzeugt. Die Strahlung der Lampe kann optional durch N₂O abgeschwächt werden, um atmosphärische Konzentrationen zu erreichen. Die Messzelle beprobt das Kalibriergas mittig vom Strömungsrohr um OH-Wandverluste zu vermeiden. Die überschüssige Luft wird seitlich an der Einlassdüse vorbeigeführt.

Durch Integration der Gleichung (2.22) über die Zeit, wobei t_0 die Belichtungszeit des Kalibriergases in der Radikalquelle durch die Photolysestrahlung bezeichnet, folgt

$$[\text{OH}]_{\text{RQ}} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}}) \cdot \phi_{\text{OH}} \cdot F \cdot t_0. \quad (\text{R2.23})$$

Für die spektrale Breite der Hg-Lampenemission bei 185 nm ist die Wellenlängenabhängigkeit von $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ vernachlässigbar klein und es wird ein mittlerer Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}}) = 7.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ verwendet (Hofzumahaus et al., 1997; Cantrell et al., 1997). Die Quantenausbeute für OH ist $\phi_{\text{OH}} = 1.0$ (Engel et al., 1992). Das Produkt $F \cdot t_0$ ist experimentell schwer messbar, weswegen in diesem Fall ausgenutzt wird, dass UV-Strahlung bei 185 nm auch O₂ photolysiert und dabei O₃ bildet, welches sehr genau gemessen werden kann:



Die erzeugte O₃-Konzentration ist damit gegeben durch:

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}(\lambda_{\text{Hg}}) \cdot \Phi_{\text{O}_3} \cdot F \cdot t_0, \quad (\text{R2.24})$$

mit dem Sauerstoffabsorptionsquerschnitt σ_{O_2} . Dieser besitzt im Bereich zwischen 176 und 192.6 nm aufgrund der Schuman-Runge Banden eine starke Wellenlängenabhängigkeit. Deswegen muss für jede Hg-Lampe separat ein effektiver Sauerstoffabsorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$

2. Grundlagen

bestimmt werden (Hofzumahaus et al., 1997; Sedlacek, 2001). Aus der Stöchiometrie der Reaktionen R2.35 und R2.36 folgt für die Quantenausbeute der O₃-Produktion $\Phi_{\text{O}_3} = 2$. Damit folgt aus den Gleichungen (2.23) und (2.24):

$$[\text{OH}]_{\text{RQ}} = [\text{O}_3] \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}})}{2[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}. \quad (2.25)$$

Da das Photodetektorsignal (Sedlacek, 2001), sowie die erzeugte O₃-Konzentration (Fuchs, 2006), linear mit der Hg-Lampenintensität in der Radikalquelle ansteigen, kann der Photodetektor der Radikalquelle in einer separaten Messung anhand der Messung der erzeugten O₃-Konzentration kalibriert werden, so dass gilt:

$$[\text{O}_3] = \frac{aI_{\text{Hg}}}{Q_V}, \quad (2.26)$$

mit

- I_{Hg} : Photodetektorsignal der gemessenen Lichtintensität (in V)
- a : radikalquellenspezifischer Proportionalitätsfaktor zwischen I_{Hg} und der erzeugten O₃-Konzentration (in ppb·l/(min·V))
- Q_V : Volumenfluss des Kalibrierungsgases (in l/min).

Die Ozonkonzentration ist proportional zur Bestrahlungszeit des Luftvolumens im Strömungsrohr, die wiederum vom Volumenfluss des Kalibrierungsgases abhängt. Aus diesem Grund muss der Volumenfluss Q_V separat gemessen werden. Somit sind alle Parameter bekannt oder können in-situ gemessen werden, so dass die erzeugte OH-Konzentration berechnet wird mit

$$[\text{OH}]_{\text{RQ}} = \frac{aI_{\text{Hg}}}{Q_V} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_{\text{Hg}})}{2[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}. \quad (2.27)$$

Die laminare Gasströmung mit hoher Geschwindigkeit innerhalb der Radikalquelle und das mittige Ansaugen der Probenluft aus dem Strömungsrohr gewährleisten, dass transportbedingte Wandverluste von OH-Radikalen zwischen dem Beleuchtungsvolumen und der Einlassdüse der Fluoreszenzzelle vernachlässigbar sind. Des Weiteren sind auch Gasphasenverluste durch Radikal-Radikal Reaktionen aufgrund der kurzen Reaktionszeit unbedeutend.

Anhand dieser quantitativen Erzeugung von OH-Radikalen kann eine Kalibrierung des LIF-Instruments durchgeführt und eine Nachweisempfindlichkeit C_{OH} bestimmt werden:

$$[\text{OH}]_{\text{RQ}} = \frac{S_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}}} \Leftrightarrow C_{\text{OH}} = \frac{S_{\text{OH}}}{[\text{OH}]_{\text{RQ}}} \quad \text{in cps}/(\text{mW}10^6 \text{ cm}^{-3}). \quad (2.28)$$

Für die Berechnung der HO₂-Konzentration müssen nach (2.21) die HO₂-Messempfindlichkeit C'_{HO_2} und die OH-Messempfindlichkeit C'_{OH} gemessen werden. Hierfür werden zwei Kalibriermodi benötigt, der HO_x-Modus und der HO₂-Modus, in denen ausgenutzt wird, dass die RQ

2.3. Messung von HO_x-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

OH- und HO₂-Radikale im Verhältnis von 1:1 erzeugt (Fuchs, 2006; Fuchs et al., 2011). Im HO_x-Modus wird die RQ normal betrieben und das Messsignal setzt sich nach (2.20) aus einem OH- und HO₂-Anteil zusammen. Im HO₂-Modus wird dem Kalibriergas ausreichend CO beigesetzt, so dass das in der RQ erzeugte OH über R2.8 und R2.9 vollständig in HO₂ überführt wird. Die Messsignale der beiden Modi lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} S'_{\text{HO}_x} &= C'_{\text{HO}_2}[\text{HO}_2]_{\text{RQ}} + C'_{\text{OH}}[\text{OH}]_{\text{RQ}} \\ &= (C'_{\text{HO}_2} + C'_{\text{OH}})[\text{OH}]_{\text{RQ}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} S'_{\text{HO}_2} &= 2C'_{\text{HO}_2}[\text{HO}_2]_{\text{RQ}} \\ &= 2C'_{\text{HO}_2}[\text{OH}]_{\text{RQ}}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Über algebraische Umformungen können die beiden benötigten Empfindlichkeiten berechnet werden:

$$C'_{\text{OH}} = \frac{2S'_{\text{HO}_x} - S'_{\text{HO}_2}}{2[\text{OH}]_{\text{RQ}}} \quad (2.31)$$

$$C'_{\text{HO}_2} = \frac{S'_{\text{HO}_2}}{2[\text{OH}]_{\text{RQ}}}. \quad (2.32)$$

Die Unsicherheit auf die berechnete Radikalkonzentration bestimmt die Unsicherheit des Kalibrierverfahrens, und somit die Genauigkeit der Messempfindlichkeiten. Unsicherheiten der Messempfindlichkeiten pflanzen sich systematisch auf die HO_x-Konzentrationen fort und fließen deshalb in den systematischen Fehler auf die gemessenen OH- und HO₂-Konzentrationen mit ein. Tabelle 2.1 zeigt die relativen Fehler auf die einzelnen Parameter, die in die Berechnung einfließen. Der Gesamtfehler, berechnet mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung, beträgt 9.4 % (1σ). Messvergleiche mit dem DOAS-Instrument in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR bestätigen die abgeschätzte Richtigkeit des Kalibrierverfahrens (Schlosser et al., 2006, 2009; Fuchs et al., 2012).

2.3.4. Eigenschaften des LIF-Instruments

In diesem Abschnitt werden theoretische Überlegungen zu den Instrumenteneigenschaften wie Nachweisgrenze, äußere Einflüsse auf die Messempfindlichkeit und bekannte Querempfindlichkeit erläutert.

Theoretische Nachweisgrenze (NWG)

Das LIF-Messverfahren basiert nach (2.11) auf der Zählung von Photonen der OH*-Fluoreszenz und der Untergrundbeiträge. Somit folgt die Messung der Photonenergebnisse N der Poissonstatistik, bei der der relative Fehler \sqrt{N}/N mit steigender Anzahl der Ereignisse kleiner wird.

2. Grundlagen

Tabelle 2.1.: Parameter mit ihren relativen Unsicherheiten bei Kalibrierungen mit der Standardradikalquelle unter Laborbedingungen für die Berechnung der erzeugten OH-Konzentration. Der Gesamtfehler wurde durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung der Einzelunsicherheiten berechnet.

Parameter	Wert	1 σ -Unsicherheit / %	Quelle
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	$7.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$	3.0	Hofzumahaus et al. (1997) (Cantrell et al., 1997)
ϕ_{OH}	1.0	< 0.5	
$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$	$1.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$	4.0	Hofzumahaus et al. (1997) Sedlacek (2001)
Φ_{O_3}	2.0	< 0.5	aus (R2.35) und R2.36
[H ₂ O]	0.01	2.0	gemessen
[O ₂]	0.205	2.5	
a	$10.5 \frac{\text{ppb}\cdot\text{l}}{\text{V}\cdot\text{min}}$	5.0	gemessen
Q_V	201/min	2.0	gemessen
I_{185}	3.0 V	5.0	gemessen
Gesamt		9.4	

In das Signal-Rausch-Verhältnis S/R für die LIF-Messung fließen nach Gleichung (2.17) das Rauschen des resonanten und des nichtresonanten Messsignals mit ein:

$$S/R = \frac{N_{\text{OH}}}{\sigma_{\text{on}} + \sigma_{\text{off}}} = \frac{N_{\text{OH}}}{\sqrt{N_{\text{on}}} + \sqrt{N_{\text{off}}}}, \quad (2.33)$$

mit

- N_{OH} : OH-Fluoreszenzsignal
- $\sigma_{\text{on}} = \sqrt{N_{\text{on}}}$: Standardabweichung des resonanten Messsignal
- $\sigma_{\text{off}} = \sqrt{N_{\text{off}}}$: Standardabweichung des nichtresonanten Messsignal.

Für die Berechnung der theoretischen NWG wird angenommen, dass das OH-Messsignal sehr klein ist und dadurch das Rauschen des resonanten Messsignals durch das Rauschen des Untergrunds bestimmt ist, so dass $\sigma_{\text{on}} \approx \sigma_{\text{off}}$ gilt. Das OH*-Fluoreszenzsignal ist maßgeblich durch die Messempfindlichkeit C_{OH} , die Leistung des Messlaserlichts P_L und die Messdauer auf den resonanten und nichtresonanten Wellenlängen bestimmt. Im Messbetrieb werden jeweils mehrere resonante und nichtresonante Messpunkte gemittelt, so dass für die NWG

2.3. Messung von HO_x -Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz

gilt (Holland et al., 1995):

$$[OH]_{\text{NWG}} = \frac{S/R}{C_{\text{OH}} \cdot P_L} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \cdot \sigma_U, \quad (2.34)$$

mit

- m : Anzahl der resonanten Messpunkte
- n : Anzahl der nichtresonanten Messpunkte.

Nach Gleichung (2.12) gilt für die Standardabweichung des Untergrundsignals σ_U mit der Messdauer auf jedem Messpunkt t_{Akk}

$$\sigma_U = \sqrt{\frac{1}{t_{\text{Akk}}} \cdot s_{\text{off}}} = \sqrt{\frac{1}{t_{\text{Akk}}} \cdot (s_L + s_D + s_{S_0})}. \quad (2.35)$$

Äußere Einflüsse auf die Messempfindlichkeit

Nach den detaillierten, theoretischen Überlegungen von Stevens et al. (1994); Holland et al. (1995); Weber (1998) und Broch (2011) besitzt die Nachweisempfindlichkeit folgende Abhängigkeiten:

$$C \sim Q \cdot f_{T_C} \cdot \omega, \quad (2.36)$$

mit der Quantenausbeute der OH-Fluoreszenz Q , dem zeitlich nachgewiesenen Fluoreszenzanteil f_{T_C} und dem Expansionsverhältnis ω . Diese drei Größen hängen von Umgebungsparametern wie Druck, Temperatur und Wasserdampfmischungsverhältnis ab und werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Die Quantenausbeute der OH-Fluoreszenz Q bezeichnet den Anteil der angeregten OH-Moleküle, die über die Emission eines Fluoreszenzphotons in den Grundzustand übergehen. Sie ist gegeben durch das Verhältnis der Fluoreszenzlebensdauer τ_{FL} zur natürlichen Strahlungslebensdauer τ_{rad} und lautet nach den Gleichungen (2.8) und (2.9)

$$Q = \frac{\tau_{\text{FL}}}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{A}{A + \sum_i k_{\text{SR}}^i \cdot [M_i]}, \quad (2.37)$$

womit ein niedrigerer Zelldruck zu einer höheren Quantenausbeute führt. Des Weiteren existieren auch Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Stoßrelaxation mit den verschiedenen Bestandteilen der Luft. Tabelle 2.2 zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante für Wasserdampf fünfmal größer im Vergleich zu der für O_2 ist und dem zwanzigfachen der Geschwindigkeitskonstante von N_2 entspricht. Somit hat das Wasserdampfmischungsverhältnis, das hoch variabel in troposphärischer Luft ist, einen nicht zu vernachlässigen Einfluss auf die Quantenausbeute und damit auf die Empfindlichkeit.

Der zeitlich nachgewiesene Fluoreszenzanteil f_{T_C} beschreibt den Teil der angeregten OH-Radikale, die aufgrund der zeitlich versetzten Fluoreszenzmessung detektierbar sind.

2. Grundlagen

Tabelle 2.2.: Geschwindigkeitskonstanten der Stoßrelaxation der angeregten OH-Radikale aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand für die Hauptbestandteile der Luft bei $T = 293\text{ K}$

Gas M_i	$k_{\text{SR}}^i / 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Anteil / %	Quelle
N ₂	3.1	78.0	Bailey et al. (1997)
			Heard u. Henderson (2000)
O ₂	14.1	20.9	Bailey et al. (1997)
			Heard u. Henderson (2000)
H ₂ O	66.7	0.0 – 3.0	Bailey et al. (1999)
			Heard u. Henderson (2000)

Für die zeitlich versetzte Fluoreszenzmessung wird ein Zählerfenster der Länge T_C definiert, welches mit dem Zeitversatz ΔT_C nach dem Laserpuls liegt. Ausschließlich in diesem Zeitfenster werden die vom Photodetektor registrierten Fluoreszenzphotonen von der Elektronik gezählt. Für den Fluoreszenzanteil gilt damit nach (2.7):

$$f_{T_C} \sim \left[\exp\left(-\frac{\Delta T_C}{\tau_{\text{Fl}}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta T_C + T_C}{\tau_{\text{Fl}}}\right) \right]. \quad (2.38)$$

Ein niedrigerer Zelldruck führt zu einer höheren Fluoreszenzlebensdauer, wodurch f_{T_C} größer wird. Das Zählerfenster wird so gewählt, dass nur wenig Reststreulicht des Laserpulses detektiert wird, sich aber noch möglichst viele OH-Moleküle im angeregten Zustand befinden, um eine maximale Anzahl von Fluoreszenzphotonen zu detektieren.

Das Expansionsverhältnis ω gibt die Reduktion der Teilchendichte in der angesaugten Probenluft an, die aufgrund des Druckunterschieds beim Eintritt in die Messzelle auftritt:

$$\omega \sim \frac{p_z}{p_a} \cdot \frac{T_a}{T_z}, \quad (2.39)$$

mit dem Außendruck p_a , der Außentemperatur T_a , dem Zelldruck p_z und der Zelltemperatur T_z . Durch eine Reduktion des Außendrucks erhöht sich bei konstantem Zelldruck das Expansionsverhältnis. Wird der Zelldruck nicht aktiv geregelt, können bei konstantem Saugvermögen der Pumpe Außendruckänderungen auch den Zelldruck beeinflussen und somit auf das Expansionsverhältnis einwirken.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass der Einfluss äußerer Parameter wie Druck, Temperatur und Feuchte auf die Messempfindlichkeit nicht zu vernachlässigen ist. Theoretisch genau beschreiben lässt sich die Feuchteabhängigkeit der Messempfindlichkeit, die durch die höhere Geschwindigkeitskonstante für die Stoßrelaxation von OH* mit H₂O und der damit verbundenen kleineren Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} bedingt ist. Die Zusammen-

hänge einer Außendruckabhängigkeit der Empfindlichkeit sind komplexer. Neben den oben diskutierten druckabhängigen Einflussfaktoren, kann sich durch eine Außendruckänderung die Gasströmung innerhalb der Messzelle verändern. Der Einfluss der Strömungsänderung auf die Messempfindlichkeit kann theoretisch nur ungenau beschrieben werden, weshalb in der Praxis versucht wird, möglichst viele Einflussfaktoren experimentell zu bestimmen. Die experimentell bestimmten Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten LIF-Instrument werden Kapitel 4.2 diskutiert.

Ozon-Wasser-Interferenz

Wie am Anfang dieses Abschnitts schon erwähnt wurde, kommt es durch die Reaktionen R2.2 und R2.5 aufgrund des Laserlichts bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ in der Messzelle zur Bildung von OH-Radikalen durch Ozonphotolyse. Damit ein Interferenzsignal entsteht, muss dieses lasergenerierte OH bis zum nächsten Laserpuls im Nachweisvolumen der Messzelle verbleiben, um detektiert zu werden. Ist der zeitliche Abstand der Laserpulse größer als die Verweildauer der lasergenerierten OH-Radikale, wird dieses nicht detektiert und folglich entsteht kein Interferenzsignal. Aus diesem Grund hängt die Höhe der Ozon-Wasser-Interferenz vom Messzellendesign und den Betriebseinstellungen des Instruments ab (für eine detaillierte Beschreibung siehe Broch, 2011). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Messzellendesign liegt die Ozon-Wasser-Interferenz für typische atmosphärische Ozonkonzentrationen von 50 ppbv im Bereich der Nachweisgrenze des Instruments (Holland et al., 1998, 2003; Schlosser et al., 2006, 2009). Die Untersuchung dieser Interferenz ist auch Teil der experimentellen Charakterisierung des verwendeten LIF-Instruments (s. Kapitel 4.3).

RO_2 -Interferenz für HO_2 -Messungen

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, werden HO_2 -Radikale mit Hilfe von NO chemisch zu OH konvertiert, bevor sie detektiert werden können. Die Reaktionen R2.20- R2.23 zeigen, dass RO_2 -Radikale durch die Reaktion mit NO zu RO-Radikalen umgewandelt werden können, die dann mit O_2 zu HO_2 -Radikalen und danach mit NO weiter zu OH-Radikalen reagieren. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die HO_2 -Messungen eine Querempfindlichkeit gegenüber RO_2 -Radikalen zeigen.

Für die Reaktionskette ist R2.23 geschwindigkeitsbestimmend. Damit es zu einer Querempfindlichkeit auf RO_2 -Radikale kommt, muss die Reaktionszeit, die durch den Zeitpunkt der NO-Zudosierung in den Außenluftgasstrahl und dem Zeitpunkt, an dem das Außenluftgasvolumen das Detektionsvolumen erreicht, bestimmt ist, lang genug sein, um die Reaktionskette vollständig zu durchlaufen. Experimentelle Untersuchungen in der Vergangenheit zeigten, dass Peroxyradikale aus Alkanen, wie Methan und Ethan, die Reaktionen nur langsam durchlaufen, so dass es nur zu einer sehr kleinen, vernachlässigbaren Interferenz kommt (Weber, 1998; Kanaya et al., 2001; Holland et al., 2003). Alkoxyradikale, die von Alkenen, Aromaten oder (OVOCs) abstammen, zerfallen anstatt mit O_2 zu reagieren. Das

2. Grundlagen

Zerfallsprodukt reagiert sehr schnell mit O_2 und bildet HO_2 . Neueste Untersuchungen zeigen, dass es durch diese Peroxyradikalspezies zu signifikanten Querempfindlichkeit kommt (Fuchs et al., 2011). Das gemessene Signal setzt sich damit aus dem Messsignal der wahren HO_2 -Konzentration und einem zusätzlichen, durch RO_2 -Radikale verursachten, Interferenzsignal zusammen, so dass gilt:

$$[HO_2^*] = [HO_2] + \sum_i \alpha_i \cdot [RO_2^i] \quad (2.40)$$

mit

- der gemessenen Konzentration $[HO_2^*]$,
- der wahren Außenluft HO_2 -Konzentration $[HO_2]$,
- der relativen Messempfindlichkeit für das RO_2^i bezogen auf die HO_2 -Messempfindlichkeit $\alpha_i = \frac{C_{RO_2^i}}{C_{HO_2}}$,
- der Konzentration des spezifischen, interferenzverursachenden organischen Peroxyradikals $[RO_2^i]$.

Die Stärke dieser Querempfindlichkeit hängt zum einen von der zudosierten NO -Konzentration ab, und zum anderen davon, wie lang die Reaktionszeit innerhalb der Messzelle ist, was vom Messzellendesign abhängt. In der Vergangenheit wurde stets versucht, durch eine hohe NO -Zudosierung, das atmosphärische HO_2 möglichst vollständig in OH zu überführen. Unter diesen Betriebsbedingungen gilt für einen Messzellentyp, der baugleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten ist, dass die Querempfindlichkeit auf RO_2 , die aus Alkenen und Aromaten entstehen, bei über 80 % liegt. Für RO_2 aus Isopren und seinen Abbauprodukte Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR) beträgt die Querempfindlichkeit 80 % bzw. 60 % (Fuchs et al., 2011).

Eine Möglichkeit, die Querempfindlichkeiten zu verringern, ist die Reduktion der zudosierten NO -Menge. Dadurch verringert sich auf der einen Seite die Effizienz der Umwandlung von HO_2 in OH und somit die Messempfindlichkeit, aber auf der anderen Seite reduziert sich die RO_2 -Interferenz. Der Verlust an Messempfindlichkeit ist für troposphärische Bedingungen akzeptabel, weil die HO_2 -Konzentration typischerweise dem 20 – 100 fachen der OH -Konzentration entspricht. Bei einer Reduktion der HO_2 -Messempfindlichkeit um einen Faktor acht bis zehn durch eine entsprechende Anpassung der NO -Zudosierung kann die RO_2 -Interferenz für alle untersuchten RO_2 um 65-70 % reduziert werden (Fuchs et al., 2011).

3. Die Messplattform Zeppelin NT

Im folgenden Kapitel wird die Messplattform Zeppelin NT beschrieben, die im Rahmen des PEGASOS-Projektes für Feldmessungen in den Niederlanden, Italien und Finnland genutzt wurde. Der Fokus liegt auf der Beschreibung des LIF-Instrumentes mit seinen Weiterentwicklungen für die Anwendung auf der Messplattform Zeppelin NT.

3.1. Der Zeppelin NT als Messplattform

Der Zeppelin NT (Zeppelin Neuer Technologie) ist ein 75 m langes Luftschiff mit einer starren Innenstruktur, an der Zeppelinhülle, Triebwerke, Leitwerke und Kabine befestigt sind. Der maximale Durchmesser der Zeppelinhülle beträgt 14 m. Zusammen mit dem Trägergas Helium erzeugen drei Triebwerke ausreichend Auftrieb um ca. 1000 kg wissenschaftliche Ausrüstung und zusätzlich zwei Piloten und einen Wissenschaftler zu befördern. Je ein Triebwerk sitzt an der Seite des Zeppelins, die beide um 90° aus der Horizontalen nach oben und dann weiter um 30° hinten gedreht werden können. Zusätzlich ist ein drittes Triebwerk am Heck des Zeppelins montiert, das um 90° nach unten schwenkbar ist. Außerdem befindet sich am Heck ein seitlicher Lenkpropeller. Diese Konfiguration verleiht dem Zeppelin eine sehr gute Manövrierfähigkeit, die es ihm erlaubt, z.B. Flugmanöver ohne horizontale Fluggeschwindigkeit durchzuführen.

Die maximale Fluggeschwindigkeit des Zeppelins beträgt 115 km/h. Der Zeppelin kann theoretisch zwischen Höhen von 75 bis 2600 m über Grund fliegen. Die maximale Flughöhe ist in der Praxis durch die Prallhöhe bestimmt, die von mehreren Faktoren abhängt. Aufgrund des niedrigeren Außendrucks bei größeren Flughöhen muss der Innendruck des Zeppelins, der durch das Helium bestimmt wird, reduziert werden, da ansonsten die Hülle reißen würde. Dies wird durch vom Helium abgetrennte Volumina innerhalb des Zeppelins, den sogenannten Ballonets, erreicht. In die Ballonets kann ein variabler Anteil an Außenluft gepumpt werden. Durch entleeren der Ballonets mit steigender Flughöhe, wird das Volumen für das Helium vergrößert und der Druck innerhalb der Zeppelinhülle reduziert. Die Prallhöhe ist erreicht, sobald die Ballonets vollständig entleert sind. Das Startgewicht des Zeppelins bestimmt die Menge an Helium, die verwendet werden muss, um genügend Auftrieb zu erzeugen. Je mehr Helium benötigt wird, desto leerer sind die Ballonets beim Start, so dass nur ein kleinerer Druckunterschied, also eine niedrigere Flughöhe, kompensiert werden kann. Des Weiteren müssen die Piloten während des Fluges auch eine Vergrößerung des Heliumvolumens durch

3. Die Messplattform Zeppelin NT



Abbildung 3.1.: Zeppelin NT während eines Messfluges. Instrumente befinden sich in der Topplattform (rot umrandet) und in der Kabine (grün umrandet). An der Mastspitze (schwarz umrandet) sind Sensoren für meteorologische Parameter und Einlässe von anderen Instrumenten in der Kabine installiert.

die Erwärmung des Zeppelins durch die Sonne beachten.

Die einzigartigen Flugeigenschaften des Zeppelins machen ihn zu einer idealen Messplattform für die Untersuchung der unteren Troposphäre. Durch die niedrige Fluggeschwindigkeit kombiniert mit hoher Nutzlast von 1000 kg können umfassende Messungen mit einer hohen räumlichen Auflösung durchgeführt werden. Dies ist ein Vorteil gegenüber Messungen auf Flugzeugen mit ähnlichen Nutzlasten, bei denen aufgrund der hohen Fluggeschwindigkeit ($\sim 300 - 900 \text{ km/h}$) auch für Instrumente mit einer hohen Zeitauflösung ($\sim 15 \text{ s}$) mehrere Kilometer ($\sim 1.0 - 3.5 \text{ km}$) zwischen den Messpunkten liegen. Der zweite große Vorteil ist die einzigartige Manövrierfähigkeit des Zeppelins, die es erlaubt z. B. sehr lokalisierte Höhenprofile zu fliegen.

Limitiert wird der Einsatz des Zeppelins durch die Flugbedingungen. Der Zeppelin darf nur unter Sichtflugbedingungen (VFR, *engl.*: Visual Flight Rules) fliegen. Des Weiteren sind hohe Windgeschwindigkeiten und Turbulenzen insbesondere bei Start und Landung problematisch und können das Luftschiff gefährden.

Die typischen Einsatzbedingungen durch Wetter, Zuladung und Flugbestimmungen in Italien erlaubten Messflüge, die meistens am frühen Morgen starteten und in der Mittagszeit endeten. Zu einer späteren Tageszeit wurden durch Temperaturen von über 30° Thermiken in Bodennähe zu stark, um eine sichere Landung zu gewährleisten. Die maximale Dauer der Messflüge betrug ca. 10 Stunden mit einer typischen Fluggeschwindigkeit von $50 - 60 \text{ km/h}$. Die Flughöhe variierte zwischen 75 und 900 m über Grund.

3.2. Instrumentierung des Zeppelins

Auf dem Zeppelin können Instrumente in der Kabine und in der Topplattform installiert werden (s. Abbildung 3.1). In der Kabine sind die Instrumente an Bodenschielen, an denen normalerweise Passagiersitze montiert sind, befestigt. Die Einlässe dieser Instrumente sind

entweder an der Mastspitze des Zeppelins, durch eine Bodenluke oder durch ein Seitenfenster der Kabine nach außen geführt. Die Ausstattung der Kabine teilt sich in Instrumente auf, die bei jedem Messflug an Bord waren, und in Instrumente, die je nach wissenschaftlicher Fragestellung ausgetauscht wurden. Hierfür wurden verschiedene Instrumentenpakete CL5, CL8 und CL9 (CL, *engl.*: Cabin Layout) festgelegt, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden. Die Topplattform wird an der festen Innenstruktur auf dem Zeppelin befestigt. Sie kann im Feld nicht demontiert werden und ist damit Bestandteil jedes Instrumentenpakets. Das LIF-Instrument, welches in dieser Arbeit verwendet wurde und in Abschnitt 3.3 detailliert beschrieben wird, ist in der Topplattform installiert.

Permanente Instrumentierung der Kabine

Die Instrumente sind in Racks eingebaut. In einem Rack befinden sich z.T. mehrere Instrumente, die verschiedene Parameter messen. Racks, die fest in der Kabine installiert waren, sind das LDA-Rack, das NO_x-Rack, das COD-Rack und das CPN-Rack.

Das LDA-Rack (Luftschiff Daten Aufzeichnung) zeichnet Avionikdaten und meteorologische Parameter auf. Diese beinhalten Druck, Temperatur, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung. Das NO_x-Rack enthält Instrumente zur Messung von NO, NO₂, O₃ und aktinischer Flussdichte. NO und NO₂ werden mit einem modifizierten, kommerziell erhältlichen Chemilumineszenzinstrument (Eco Physics, CLD TR 780, Rohrer u. Brüning, 1992) alternierend gemessen (s. auch Anhang B.3.2). O₃ wird durch UV Absorption gemessen (ENVIRONNEMENT S.A. O342M). Zusätzlich beinhaltet dieses Rack das Spektralradiometer, dessen Eingangsoptik unter der Kabine nach unten (Nadir) ausgerichtet ist, um von der Bodenalbedo oder von Luftmolekülen und Teilchen reflektierte bzw. gestreute Sonnenstrahlung zu messen. Die Kalibrierung des Spektralradiometers und die Berechnung der Photolysefrequenzen wird in Bohn et al. (2008) beschrieben. Das COD-Rack beinhaltet ein Instrument zur Messung der CO-Konzentration mit Hilfe von Resonanzfluoreszenz (Gerbig et al., 1999). Das CPN-Rack enthält einen Teilchengrößenverstärker (PSM, *engl.*: Particle Size Magnifier, Vanhanen et al., 2011), drei Kondensationspartikelzähler (CPC, *engl.*: Condensation Particle Counter), zwei Aerosolneutralisatoren, zwei differentielle Mobilitätsanalysatoren (DMA, *engl.*: Differential Mobility Analyser) und einen optischen Partikelzähler (OPC, *engl.*: Optical Particle Counter) zur Messung der Teilchenanzahl und Größenverteilung von 1 nm bis 20 µm.

CL5 - Das SOA-Paket

Das SOA-Paket (CL5) wurde zur Messung von sekundären organischen Aerosolen (SOA) und der Untersuchung ihrer Zusammensetzung und ihres Alterungsprozesses in der Atmosphäre ausgelegt. Für diese Zielsetzung wurden zusätzlich zur permanenten Instrumentierung Messinstrumente zur Messung von SOA und VOCs, sowie das PSI-Rack eingebaut.

3. Die Messplattform Zeppelin NT

Zur Analyse der Zusammensetzung von SOA wird ein Aerosol-Massenspektrometer (HR-ToF-AMS, engl.: High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Rubach, 2013) verwendet. VOCs werden mit einem schnellen Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer als Detektor gemessen (GC-MSD, Jäger, 2013). Mit dem GC-MSD-System können mehr als 50 verschiedene flüchtige C₄ – C₁₀ Kohlenwasserstoffe gemessen werden. Das PSI-Rack wird von Kollegen des Paul-Scherrer-Instituts (PSI) betreut und enthält Instrumente zur Messung von Rußpartikeln und der Hygroskopizität von Aerosolen.

CL8 - Das Photochemiepaket

Das Photochemiepaket (CL8) hat zur Zielsetzung, die photochemischen Prozesse in der unteren Troposphäre zu untersuchen. Dazu wurde speziell darauf Wert gelegt, dass wichtige Spezies, die HO_x erzeugen oder mit HO_x reagieren durch die Messungen abgedeckt werden. CL8 enthält neben der Standardinstrumentierung Instrumente zur Messung von HONO, HCHO und VOCs.

Zur Messung von HONO wird ein LOPAP-Instrument (*engl.*: LOng PATH Absorption Photometer) verwendet (Häseler et al., 2009). HCHO wird mit Faserlaser-induzierter Fluoreszenz gemessen (Hottle et al., 2009; DiGangi et al., 2011).

CL9 - Das Nukleationspaket

Ziel der Flüge mit CL9 war die Untersuchung von Partikelbildungsereignissen in der unteren Troposphäre. Für Flüge mit CL9 wurden das API-Rack und das NAS-Rack im Zeppelin installiert.

Das API-Rack enthält ein Flugzeitmassenspektrometer (API-ToF-MS, *engl.*: Atmospheric Pressure Interface Time-of-Flight Mass Spectrometer) zur Messung von natürlich geladenen Ionen und Clustern (Junninen et al., 2010). Im NAS-Rack ist ein Nanometer-Luftionen-Spektrometer zur Messung der elektrischen Mobilität von Ionen montiert.

3.3. Beschreibung der Topplattform

In der Topplattform, die auf dem Zeppelin montiert ist, ist das LIF-Instrument zusammen mit einer Erweiterung zur Messung der OH-Lebensdauer und einem Spektralradiometer zur Messung der aktinischen Flussdichte installiert. Die Eingangsoptik dieses Spektralradiometers ist dabei nach oben ausgerichtet (Zenit). Die Photolysefrequenzen werden aus der Summe der aktinischen Flussdichte aus Nadir und Zenit berechnet (Bohn et al., 2008). Die Installation der Topplattform ist nur in Friedrichshafen im Hangar möglich und während der Feldmessungen ist der Zugang zur Topplattform limitiert. Es können im Feld nur einfache Wartungs- und Reparaturarbeiten durchgeführt werden. Aus diesem Grund sind die Anforderungen an Instrumentenstabilität und Zuverlässig für die Messungen auf dem Zeppelin

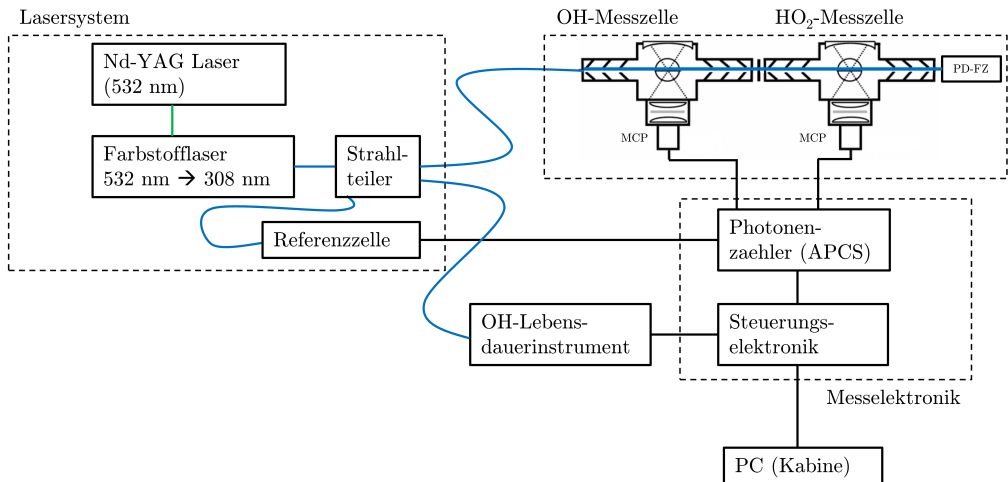


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des LIF-Instruments und der Erweiterung zur Messung der OH-Lebensdauer. Die Topplattform kann in vier Hauptkomponenten eingeteilt werden, dem Lasersystem, den OH-/HO₂-Messzellen, der Messelektronik und dem OH-Lebensdauerinstrument. Blaue Verbindungen zeigen den Weg des Laserlichts, schwarze Verbindungen stellen Signal- bzw. Datenkabel dar. MCP bezeichnet die verwendeten Photodetektoren und PD-FZ die Photodiode zur Messlaserleistungsmessung (s. Beschreibung der Messzellen).

sehr hoch. Die Versorgung der Topplattform mit Elektrizität (110 V, 230 V), Gasen (N₂, SL) und Netzwerkverbindung geschieht über die Nabelschnur. Diese verläuft innerhalb der Zepelinhülle auf direktem Weg von der Kabine zur Topplattform. Während des Fluges läuft das LIF-Instrument vollautomatisch und kann bei Bedarf über einen Steuerungscomputer in der Kabine kontrolliert werden.

Schematischer Aufbau des LIF-Instruments

In Abbildung 3.2 ist der Instrumentenaufbau des LIF-Instruments mit dem OH-Lebensdauerinstrument schematisch dargestellt. Das Instrument setzt sich aus vier Hauptkomponenten zusammen, dem Lasersystem, den OH- und HO₂-Messzellen, der Messelektronik zur Steuerung des Instruments und zur Messdatenaufzeichnung, und dem OH-Lebensdauerinstrument. Das Lasersystem erzeugt das benötigte UV-Laserlicht, welches über optische Fasern zu den Messzellen geleitet wird (blaue Verbindungen). In den beiden Messzellen werden, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, OH- und HO₂-Radikale detektiert. Die Messsignale werden von der Messelektronik, die auch das Instrument steuert, aufgezeichnet. Des Weiteren wird das OH-Lebensdauerinstrument mit UV-Laserlicht bei 308 nm versorgt. Die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Abschnitten detaillierter beschrieben. Ein Großteil der Komponenten des hier verwendeten LIF-Instruments wurde aus älteren Instrumentenaufbauten unverändert bzw. geringfügig modifiziert übernommen, die detailliert in Broch (2011) beschrieben

3. Die Messplattform Zeppelin NT

wurden.

Das Lasersystem

Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem wurde speziell für die Zeppelinmesskampagnen und für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug HALO (**H**igh **A**ltitude and **L**ong Range Research Aircraft) aus dem vorher genutzten Lasersystem weiterentwickelt. Diese Weiterentwicklung geschah in enger Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Lasertechnik in Aachen und dem Zentralinstitut Engineering, Elektronik und Analytik 1 des Forschungszentrum Jülich. Im folgenden Abschnitt werden die grundlegende Funktionsweise des Lasers und die wichtigsten Weiterentwicklungen gegenüber dem alten Lasersystems beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung und Analyse des alten und neuen Lasersystems wird in Strotkamp et al. (2013) gegeben.

Zur zeitlich versetzten Fluoreszenzmessung von OH-Radikalen wird Laserlicht bei einer Wellenlänge von 308.16 nm mit einer Pulswiederholungsfrequenz von 8.5 kHz und einer Pulsdauer von $\sim 30 - 50$ ns verwendet. Das Laserlicht muss über einen Frequenzbereich von 100 GHz durchstimmbare sein und die spektrale Breite des Laserlichts sollte kleiner als 7 GHz sein. Des Weiteren muss das Laserlicht für die Anwendung auf luftgestützten Messplattformen wellenlängen- und leistungsstabil bei Außendruck- und Temperaturänderungen zwischen 800 - 1000 hPa und $10^\circ - 40^\circ\text{C}$ sein. Zur Erzeugung dieser Laserstrahlung wird ein Farbstofflaser mit einem frequenzverdoppelten, diodengepumpten und gütegeschalteten Nd:YAG Laser (Spectra Physics, Navigator) gepumpt, der Laserlicht mit einer Ausgangsleistung von $P_L \approx 4$ W bei 532 nm und einer Pulswiederholungsfrequenz von 8.5 kHz emittiert. Als aktives Medium des Farbstofflasers wird Rhodamin 101 (Radiant Dyes) in Ethanol (KMF, Ethanol 510 absolute) Lösung (80 mg Rhodamin pro 1 l Ethanol) benutzt. Mit Hilfe von drei Dispersionsprismen (Material SF10), einem Festkörper Etalon, das an einem motorisierten Arm montiert ist, und einem frequenzverdoppelnden Beta-Bariumborat-Kristalls innerhalb des Farbstofflaserresonators wird die erforderliche Wellenlänge von 308.16 nm mit einer spektralen Breite von 6 GHz erzeugt und der geforderte Durchstimmbereich erreicht. Nach der Auskopplung des UV-Laserlichts aus dem Farbstofflaser wird dieses durch Strahlteiler in drei optische Fasern (Oz Optics, QMMJ-5,5HP-UVVIS-200/240-3AS-6) eingekoppelt, die das Laserlicht zu den OH/HO₂-Messzellen, zum OH-Lebensdauerinstrument und zur Referenzzelle leiten. Die Ausgangsleistung des Farbstofflasers liegt zwischen 20 und 100 mW. Die Leistungsaufteilung bei der Fasereinkopplung ist ungefähr 50 % für die Messzellen, 40 % für das OH-Lebensdauerinstrument und 10 % für die Referenzzelle. In der Referenzzelle werden künstlich mit einer rot glühenden Wendel sehr hohe OH-Konzentrationen durch die Pyrolyse von Wasserdampf erzeugt, die anschließend mittels LIF detektiert werden. Die Referenzzelle wird als Wellenlängenreferenz für das Lasersystem und für die Signalverarbeitung genutzt (s. Abschnitt 3.3).

Bei diesem Lasersystem gibt es mehrere wichtige Weiterentwicklungen gegenüber dem Sys-

tem, das von Broch (2011) beschrieben wurde. Die Grundplatte des neuen Lasersystems, auf der sich Resonator, Pumplaserstrahlkopplung und Strahlteiler befinden, ist auf 0.1°C temperaturstabilisiert. Die Lasergrundplatte ist zusätzlich durch eine Haube vollständig staubdicht von der Umgebungsluft abgeschlossen, um Verschmutzungen während der Feldmessungen zu vermeiden und Konvektion, die die Stabilität des Laserresonators verschlechtern würde, zu verhindern. Des Weiteren befindet sich die Grundplatte und der Pumplaserkopf in einer Kiste, der sogenannten Laserbox, die auf $\pm 1^\circ\text{C}$ temperaturstabilisiert ist, um den Einfluss von Außentemperaturänderungen auf das Lasersystem zu minimieren. Außerdem wurden spezielle, nicht kommerzielle, Festkörpergelenk-Spiegelhalter verwendet, die darauf ausgelegt sind, eine möglichst hohe mechanische und thermische Stabilität zu besitzen. Aus diesem Grund kommt es im Betrieb nur zu minimalen thermischen Ausdehnungen und Verkipnungen z.B. von Spiegelhaltern des Resonators, so dass auch bei schwankenden Außentemperaturen ein stabiler Laserbetrieb möglich ist. Des Weiteren wurden die Dispersionsprismen in einem druckabgedichteten Gehäuse montiert und, anstatt eines Luftspaltetalons, ein Festkörperetalon verwendet. Diese Maßnahmen gewährleisten die Wellenlängenstabilität des Laserlichts bei Außendruckänderungen, die zur Messung von OH essentiell ist.

Die OH/HO₂-Messzellen

Die OH- und HO₂-Messzellen sind nahezu identisch, bis auf eine zusätzliche NO-Zudosierung in der HO₂-Messzelle. Die Messzellen bestehen aus einem schwarz eloxierten Aluminiumblock auf dem an der Oberseite jeweils eine Einlassdüse mit 0.4 mm Durchmesser (Beam Dynamics) montiert ist. Das Vakuumpumpensystem wird an der Unterseite der Messzellen angeschlossen und erzeugt den notwendigen Unterdruck zur LIF-Messung von OH in den Messzellen. Der Zellendruck wird nicht aktiv geregelt, weshalb er, aufgrund von Außendruckänderungen mit der Flughöhe, zwischen 2.9 und 3.5 hPa variiert. Der resultierende Gasfluss durch die Einlassdüsen beträgt ca. 1 slm. An der Seite des Messzellenblocks sind Blendenarme angebracht, über die das Laserlicht in die Messzellen eingekoppelt wird. Dabei wird der Laserstrahl auf ca. 7 mm Durchmesser aufgeweitet. Die OH- und HO₂-Messzelle sind über die Blendenarme verbunden, so dass das Laserlicht erst durch die OH-Messzelle und danach durch die HO₂-Messzelle läuft (s. Abbildung 3.2). Am Ausgang der HO₂-Messzelle befindet sich eine Photodiode (PD-FZ in Abbildung 3.2) zur Leistungsmessung des Messlaserlichts, damit das Messsignal auf die Laserleistung normiert werden kann (s. Abschnitt 2.3.1). Die Blendenarme dienen zur Reduzierung von Laserstreulicht und zur Unterdrückung von Sonnenlichteinfall in die Messzellen. Sie sind durch Quarzglasfenster druckdicht abgeschlossen. Um Totvolumina innerhalb der Messzelle zu vermeiden, werden die Blendenarme mit 200 sccm (1 sccm = 1 cm³/min bei $T = 293\text{ K}$ und $p = 1013\text{ hPa}$) und der Messzellenblock mit 800 sccm N₂ (Reinheit 99.99990 %) gespült. Im Winkel von 90° zu den Blendenarmen ist der Detektorflansch angebracht, in dem sich ein Mikrokanalplatten-Elektronenvervielfacher (MCP-PMT oder kurz MCP, Photek PMT325) mit einer zusätzlichen Abbildungsoptik be-

3. Die Messplattform Zeppelin NT

findet. Auf der gegenüberliegenden Seite ist ein Hohlspiegel montiert, der den effektiven Raumwinkel zur Photonendetektion nahezu verdoppelt. Die Signale der detektierten Photonen werden mit einem Vorverstärker (Photek, PA200-10) verstärkt, bevor sie zur Messelektronik weitergeleitet werden. Damit die hochempfindlichen MCPs nicht durch das Laserlicht beschädigt werden, wird die Verstärkung der MCPs durch ein Schaltmodul (Photek GM10-50B) für die Dauer des Laserpulses stark reduziert. In die HO₂-Messzelle wird zusätzlich durch eine Glasringdüse eine 2% NO (Reinheit 99.5%) in N₂ (Reinheit 99.99990%) Mischung mit einem Fluss von 1 sccm direkt unterhalb der Einlassdüse dem Außenluftgasstrahl hinzugesetzt.

Messelektronik und Datenaufnahme

Die Messelektronik enthält die zentrale Komponente des Instruments, die Steuerungselektronik. Dieser Einschub enthält einen Rechner, der die weiteren Komponenten des Instruments autark kontrolliert.

Die Messsignale der detektierten Fluoreszenzphotonen werden nach der Vorverstärkung als Spannungspulse mit einer Höhenverteilung zwischen 150 und 800 mV an den Photonenzähler (APCS, *engl.*: Advanced Photon Counting System von der Fa. Sigmaspace) weitergeleitet (s. Abbildung 3.2). Nach einer Diskriminatorstufe von 100 mV, um Rauschsignale von MCP und Vorverstärker zu minimieren, werden die Pulse von einer Zählerkarte registriert. Nach Abschnitt 2.3.1 wird in periodischen Abständen das Messrauschen durch die Verschiebung der Laserwellenlänge von der OH-Resonanzwellenlänge bestimmt. Die Messeinstellungen zur Verschiebung der Laserwellenlänge werden auch von der APCS kontrolliert. Insgesamt werden pro Messzyklus sieben Messpunkte mit einer Integrationszeit von 5 s pro Messpunkt genutzt. Mit zwei Messpunkten wird das Untergrundsignal bestimmt und mit fünf Messpunkten das OH*-Fluoreszenzsignal. Um sicherzustellen, dass sich die Laserwellenlänge auf dem Absorptionsmaximum der OH-Linie befindet, wird mit den fünf resonanten Messpunkten ein kleiner Spektralbereich um die Resonanzlinie $Q_1(3)$ des OH-Radikals abgefahren (s. Abbildung 3.3). Anhand des Referenzzellensignals kann das OH-Linienprofil bestimmt werden. Das Außenluftmesssignal wird auf dieses Linienprofil normiert, so dass eine wellenlängenabhängige Empfindlichkeitsänderung aufgrund der Verschiebung vom Maximum der OH-Absorptionslinie nicht mehr von Bedeutung ist. Das OH-Messsignal wird durch Mittelwertbildung der fünf Messpunkte berechnet, woraus nach Abschnitt 2.3.1 die Konzentration berechnet wird. Die Variation der Messpunkte innerhalb eines Messzyklus ist durch die Poissonstatistik oder durch Variation der OH-Außenluftkonzentration gegeben. Die Zeitauflösung des LIF-Instruments ist aufgrund dieser Messeinstellungen inklusive der Verfahrzeit des Etalons zur Wellenlängenvariation ca. 42 s.

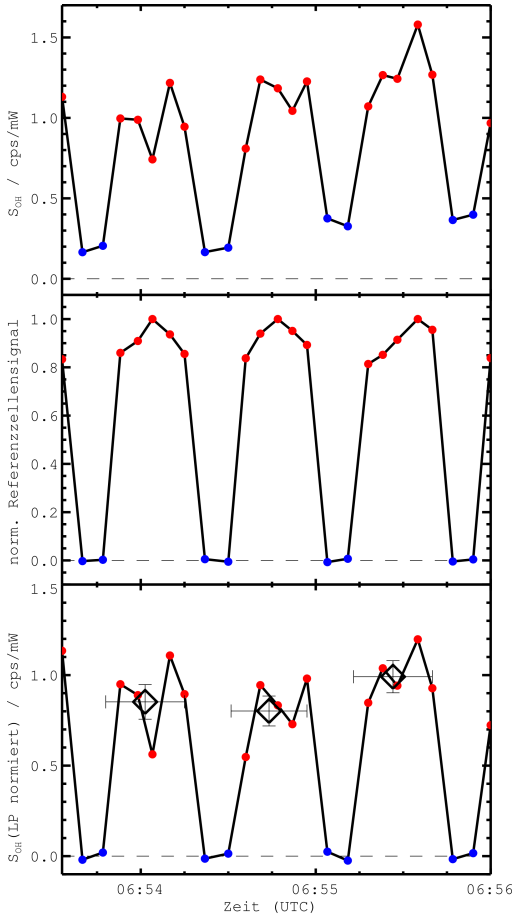


Abbildung 3.3: Drei Messzyklen der OH-Außenluftmessungen auf dem Zeppelin am 12.07.2012. Ein Messzyklus besteht aus fünf resonanten Messpunkten (rot) und zwei nicht-resonanten Messpunkten (blau). Oben ist das auf die Laserleistung normierte Außenluftmesssignal gezeigt. In der Mitte das normierte Referenzzellensignal, das zur Bestimmung des OH-Linienprofils (LP) der $Q_1(3)$ -Linie genutzt wird. Unten ist das auf die Laserleistung und das Linienprofil normierte Messsignal gezeigt, aus dem durch Mittelwertbildung über die fünf resonanten Messpunkte die Zählrate zur Bestimmung der OH-Konzentration nach Abschnitt 2.3.1 berechnet wird.

Das OH-Lebensdauerinstrument

Die OH-Lebensdauer, die in Abschnitt 2.2.5 erklärt wurde, kann durch eine Erweiterung des LIF-Instruments gemessen werden. Das Messprinzip basiert auf einem Anregungs-Abfrage-Experiment (*engl.*: pump-probe) entwickelt von Calpini et al. (1999) und Sadanaga et al. (2004). Hierfür wird Laserblitzphotolyse von O_3 bei 266 nm genutzt, um künstlich OH in einem Strömungsrohr mit Außenluft zu erzeugen. Der zeitliche Abfall der OH-Konzentration erfolgt nach pseudo-erster Ordnung und ist bestimmt durch die chemische Reaktivität der Luftprobe (k_{OH}) und durch konstante Wandverluste von OH am Strömungsrohr. Über eine zeitlich aufgelöste Fluoreszenzmessung kann die exponentielle Abnahme der OH-Radikale in der Außenluftprobe gemessen und durch die Anpassung einer exponentiellen Kurve die Zeitkonstante τ_{OH} bestimmt werden. Diese Zeitkonstante entspricht der chemischen Lebensdauer von OH aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Außenluftprobe und der Wandverluste am Strömungsrohr. Nach Abschnitt 2.2.5 ist τ_{OH} definiert als die reziproke

3. Die Messplattform Zeppelin NT

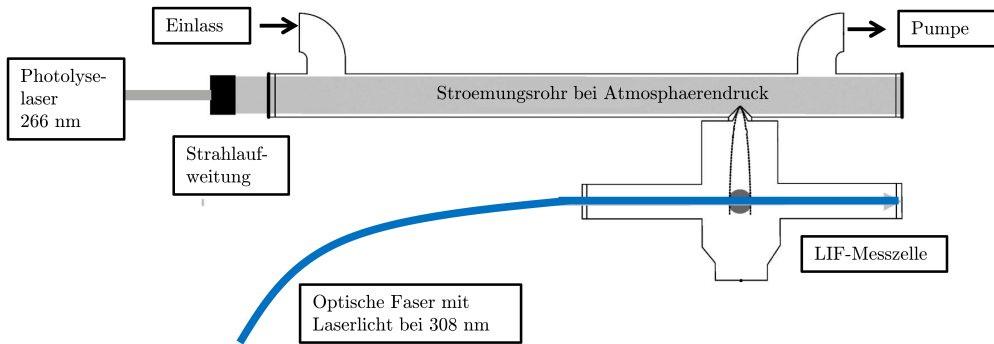


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des OH-Lebensdauerinstrumentes (adaptiert von Nehr et al., 2011). Die Außenluftprobe wird durch Strömungsrohr bei Atmosphärendruck geleitet. Durch einen Photolyse-Laserpuls bei 266 nm wird in der Außenluftprobe OH erzeugt. Der Verlust an OH durch die Reaktion mit Spurengasen in der Außenluftprobe wird mittels LIF in einer Messzelle beobachtet, woraus dann die OH-Lebensdauer bestimmt werden kann.

OH-Reaktivität k_{OH} . Die Stärke der Wandverluste wird durch eine Nullpunktmessung bestimmt und vom Messwert abgezogen, um die chemische OH-Reaktivität der Außenluftprobe zu bestimmen.

Beim Jülicher OH-Lebensdauerinstrument (Lou et al., 2010) wird die Außenluft mit einem Volumenfluss von ca. 20 l/min in ein Strömungsrohr gesaugt, in dem sich eine laminare Strömung ausbildet (s. Abbildung 3.4). Mit einem gepulsten und frequenzvervierten Nd:YAG Laser (266 nm, Pulsbreite ca. 10 ns, 1 Hz, Modell Ultra 100 der Fa. Quantel) wird das Rohr in Flussrichtung bestrahlt. Durch eine optische Aufweitung des Laserpulses entspricht der Strahldurchmesser ungefähr dem Strömungsrohrdurchmesser. In Anwesenheit von O_3 und H_2O werden durch den Laserpuls über die O_3 -Photolyse (Reaktionen R2.1 und R2.5) OH-Konzentrationen von $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ gleichmäßig im gesamten Strömungsrohr gebildet. Am Ende des Rohres wird die eingesaugte Luft mit dem künstlich erzeugten OH in einem konstanten Fluss an einer Messzelle zur Detektion von OH mittels LIF vorbeigeführt, in der das zeitliche Abklingen des OH-Signals mit einer Auflösung von 1 ms aufgenommen wird. Für einen Messpunkt werden 60 Abklingkurven gemittelt, so dass die Zeitauflösung des OH-Lebensdauerinstrumentes ca. 2 min ist. Danach wird der exponentielle Abfall angepasst, wodurch die OH-Lebensdauer bestimmt wird. Als Messgröße wird die OH-Reaktivität k_{OH} angegeben.

Mobile Radikalquelle KaLIF

In Abschnitt 2.3.3 wurde das Kalibrierverfahren durch die quantitative in-situ Produktion von OH- und HO_2 -Molekülen vorgestellt. Aufgrund des beschränkten Zugangs zur Topplattform während der Feldmessungen wurde eine speziell für die Zeppelinmessungen entwickelte Radikalquelle KaLIF eingesetzt. KaLIF basiert auf dem gleichen Prinzip wie das Standard-



Abbildung 3.5: KaLIF im Bereitschaftszustand über der HO₂-Einlassdüse. Für Kalibriermessungen wird KaLIF weiter abgesenkt, so dass der Fuß bündig mit der Messzellenoberseite abschließt. Während des Fluges wird KaLIF in die Parkposition in einen Kasten innerhalb der Topplattform gefahren, dessen rechteckige Öffnung hier zu erkennen ist.

kalibrierverfahren, wobei sie jedoch eine sehr kompakte Bauweise besitzt. Dies ermöglicht KaLIF an einem elektronisch gesteuerten, mechanischen Arm in der Topplattform zu installieren, so dass sie zur Kalibrierung ferngesteuert auf die OH- bzw. HO₂-Messzelle gefahren werden kann (s. Abbildung 3.5). Während des Fluges wird KaLIF in einem Kasten innerhalb der Topplattform in die Parkposition gefahren.

KaLIF dient als Sekundärstandard, der gegen eine Standardradikalquelle (s. Abschnitt 2.3.3) vor und nach der Kampagne kalibriert wurde. Die Hauptunterschiede zwischen KaLIF und den Standardradikalquellen (s. Abbildung 2.6) sind ein auf 150 mm verkürztes Strömungsrohr und dass bei KaLIF auf eine N₂O-Küvette zur Abschwächung der Photoanalysestrahlung der Hg-Lampe verzichtet wurde. Die Versorgung von KaLIF mit befeuchteter SL zur Erzeugung von HO_x-Radikalen geschieht durch eine PFA-Leitungen der Nabelschnur. Die N₂-Versorgung zur Spülung der Radikalquelle wird durch die Instrumentengasversorgung gewährleistet, über die auch die Messzellenspülung gesteuert wird.

Übersicht der Topplattform

Die Topplattform inklusive der Instrumentierung, wie sie oben beschrieben wurde, wiegt ca. 500 kg. Sie ist 6.5 m lang und 1.5 m hoch. In Abbildung 3.6 ist eine Zeichnung der ausgerüsteten Topplattform dargestellt (Flugrichtung nach rechts). Auf der linken Seite ist die Laserbox montiert. In ihr befindet sich der Farbstofflaser zusammen mit dem Pumplaserkopf des Nd:YAG Lasers. Im Rack rechts neben der Laserbox befinden sich die Einschübe zur Lasersteuerung (Laserelektronik), das Pumplasernteil, in dem sich auch die Pumpdioden des Nd:YAG-Lasers befinden, das Spektralradiometer (SR), dessen Eingangsoptik auf der Topplattform angebracht ist, der Farbstoffkreislauf, der den Farbstofflaser mit dem aktiven Medium versorgt, und die NO-Versorgung, die die NO-Zudosierung in die HO₂-Messzelle steuert. Im mittleren Rack befinden sich die APCS zur Aufnahme des Messsignals der Messzellen, der Gaseinschub, über den die Spülflüsse der Messzellen und von KaLIF gesteuert werden, die Steuerungselektronik, die das Instrument zentral steuert, und das Netzteil des Photolyse-lasers (266 nm) zur Erzeugung von OH im Strömungsrohr des OH-Lebensdauerinstrument.

3. Die Messplattform Zeppelin NT

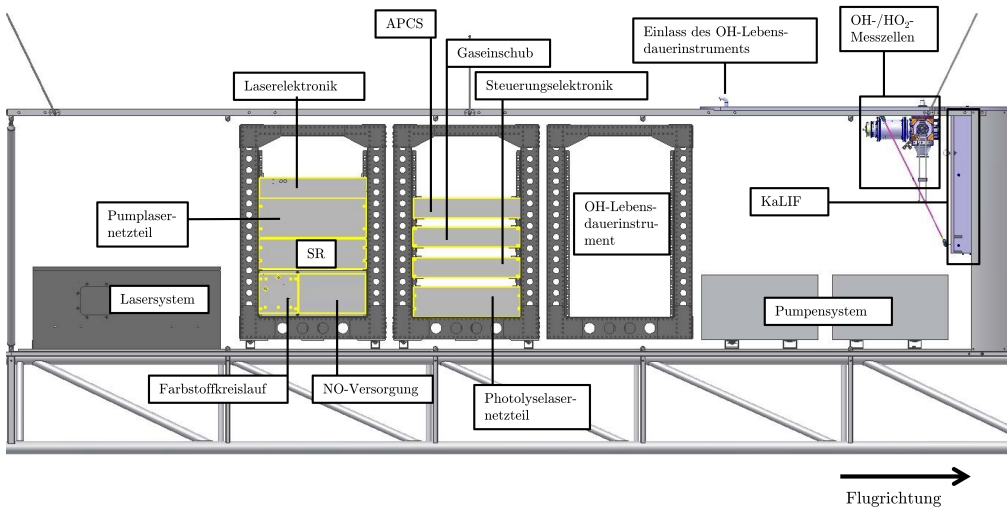


Abbildung 3.6.: Zeichnung der Topplattform inklusive Instrumentierung. Die Topplattform ist 6.5 m lang und wiegt ca. 500 kg.

Im rechten Rack befindet sich das OH-Lebensdauerinstrument, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Der Einlass zum Ansaugen der Außenluftprobe befindet sich im Deckel der Topplattform. Neben den Racks befindet sich das zweistufige Pumpensystem, das aus einer Scrollpumpe und einem Blower besteht (Entwickelt vom Max-Planck Institut für Chemie in Mainz). Dieses Pumpensystem erzeugt einen Unterdruck von 2.9 - 3.5 hPa in den drei Messzellen (OH, HO₂, OH-Lebensdauer). Oberhalb des Pumpensystems sind die OH- und HO₂-Messzellen am Deckel der Topplattform installiert, so dass nur die Einlassdüsen oben herausragen. Rechts neben den Messzellen befindet sich ein Kasten in dem KaLIF seine Parkposition einnimmt.

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

In diesem Kapitel werden die Kalibrierungen während der Feldkampagne und die experimentelle Charakterisierung des LIF-Instruments nach der Kampagne diskutiert. Das Kapitel wird durch eine Diskussion der Unsicherheiten auf die gemessenen HO_x -Radikalkonzentrationen abgeschlossen.

4.1. Kalibrierungen

4.1.1. Radikalquellen

Alle in Jülich am IEK-8 verwendeten Radikalquellen (s. auch Abbildung 2.6) basieren auf der Wasserdampfphotolyse bei einer Wellenlänge von 185 nm nach Abschnitt 2.3.3 (Aschmutat et al., 1994). Es gibt zwei Radikalquellen, RQ1 und RQ2, die seit mehreren Jahren regelmäßig zum Einsatz kommen (Holland et al., 2003; Fuchs et al., 2011). Insbesondere wurde mit Quervergleichen in SAPHIR gezeigt, dass das dortige LIF-Instrument, welches mit beiden Radikalquellen kalibriert wurde, innerhalb der abgeschätzten Genauigkeit auf das Kalibrierverfahren (s. Abschnitt 2.1) mit dem Referenzstandard, dem DOAS-Instrument, übereinstimmt (Schlosser et al., 2006; Fuchs et al., 2012).

Weitere Radikalquellen sind die speziell für Zeppelinmissionen entwickelte, automatisierte Radikalquelle KaLIF (s. Abschnitt 3.3) und RQ3. Das Design von RQ3 basiert auf dem der Standardradikalquellen, wobei der Druck innerhalb des Strömungsrohres kontrolliert reduziert werden kann, um Außendruckänderungen, wie sie bei Messungen auf luftgestützten Messplattformen auftreten, zu simulieren. Beide Quellen wurden noch nicht bezüglich ihres Absorptionsquerschnitts von Sauerstoff und des Proportionalitätsfaktors a nach (2.26) charakterisiert. Deswegen wurden sie nur als Sekundärstandard durch den Vergleich mit RQ1 verwendet.

4.1.2. Ablauf einer Kalibrierung

Der im Folgenden beschriebene, allgemeine Ablauf einer Kalibrierung ist für die Radikalquellen RQ1, RQ2 und RQ3, sowie für KaLIF identisch, weswegen sich hier nur auf eine unspezifische Radikalquelle (RQ) bezogen wird. Ca. 90 – 120 min vor jeder Kalibrierung

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

wurde das LIF-Instrument in Bereitschaft versetzt, damit sich alle Komponenten, vor allen Dingen das Lasersystem, bei der Kalibrierung in einem stabilen Betriebszustand befanden. Nach einer ca. 10 – 15 minütigen Einlaufphase des Instruments und der RQ wurde die Kalibrierung gestartet. Für OH-Kalibrierungen lief die RQ im OH-Modus. Die Messung bei einer eingestellten Feuchte dauerte ungefähr 10 min. Typischerweise wurde aus Zeitgründen während der Kalibrierungen im Feld nur bei einer Feuchte kalibriert. Bei der Kalibrierung der HO₂-Zelle müssen nach Abschnitt 2.3.3 zwei Messempfindlichkeiten bestimmt werden, die nur über zwei verschiedene Betriebsmodi der RQ bestimmt werden können. Im ersten Modus, dem HO_x-Modus, wird die RQ nur mit SL betrieben und das Messsignal setzt sich nach (2.29) zusammensetzt. Nach Ende des HO_x-Modus wird dem Kalibriergas über die Gasmischanlage 200 sccm 1 %-ige CO in N₂ Mischung (optional auch H₂) beigefügt, so dass die RQ im HO₂-Modus betrieben wird, da die OH-Radikale durch die Reaktionen R2.8 und R2.9 komplett in HO₂ überführt werden.

Als Kalibriergas wurde synthetische Luft (SL) mit hoher Reinheit (99.99990 %, Linde) verwendet. In einer separaten Gasmischanlage wurde ein Teil der SL mit MilliQ-Wasser in einem Gassprudler befeuchtet und danach wohldefiniert mit trockener Luft gemischt, um die gewünschte Feuchte zu erhalten. Es wurde ein Gasfluss von ca. 20 slm eingestellt und die RQ wurde durch eine Perfluoralkoxy-Leitung (PFA) mit der befeuchteten SL versorgt. Für Kalibrierungen im Feld musste die Gasmischanlage in der Nähe des Zeppelins platziert werden, um KaLIF über die Nabelschnur mit Kalibriergas zu versorgen. Aus Mobilitätsgründen wurden für die Gasversorgung 101 SL-Flaschen mit einem Fülldruck von 200 bar und hoher Reinheit verwendet (H₂O < 3 ppmv, C_nH_m < 0.1 ppmv, CO₂ < 1 ppmv, CO < 1 ppmv, Air Liquide Italia), deren Inhalt für eine komplette Kalibrierung ausreichte. Die Gasmischanlage selber misst Gastemperatur, relative Feuchte der SL und Druck zur Berechnung des Wasserdampf-mischungsverhältnisses (s. Tabelle 2.1). Die Messung der Außentemperatur und des Außendrucks zur Berechnung des Volumenflusses innerhalb der Radikalquelle wurde während der Feldmessungen durch Sensoren innerhalb der Topplattform durchgeführt.

4.1.3. Verwendung der Radikalquellen

In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht der während der Messkampagne und den Labormessungen verwendeten RQ mit ihren entsprechenden Einsatzzwecken gegeben. Für die Feldkalibrierungen wurde die Zeppelinradikalquelle KaLIF verwendet (s. Abschnitt 2.1). Die Kalibrierungen vor und nach der Kampagne in Friedrichshafen, die auch den Quervergleich mit KaLIF mit einschließen, wurden mit RQ1 durchgeführt. Des Weiteren wurde auch die experimentelle Charakterisierung des LIF-Instruments mit RQ1 durchgeführt. Mit RQ3 wurde die Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeiten charakterisiert.

Bei Kalibrierungen mit den Radikalquellen RQ1 und RQ2 besteht die Möglichkeit die Photolysestrahlung der Hg-Lampe durch N₂O, das durch eine Küvette hinter der Lampe geleitet wird (s. Abbildung 2.6), so stark abzuschwächen (ca. Faktor 100), dass OH etwa in atmosphä-

Tabelle 4.1.: Übersicht der verwendeten Radikalquellen und der verwendeten Betriebsmodi. „Mit N₂O“ bezeichnet Messungen mit Abschwächungen, „ohne N₂O“ bezeichnet Messungen ohne Abschwächung. Die Fehlerangabe der Empfindlichkeitsverhältnisse beruht auf den Fehlern der Empfindlichkeiten, die aus den Signalschwankungen während der Kalibrierung berechnet wurden. Die Empfindlichkeit, die mit RQ1 und Abschwächung durch N₂O bestimmt wurde, wird als Referenz für den Quervergleich mit RQ2 und mit KaLIF verwendet.

	Modus	Quervergleich C_i/C_{Ref} für $P_L = 15 \text{ mW}$	Verwendung
RQ1	mit N ₂ O	1.00 ± 0.02	Referenz für alle Kalibrierungen (C_{Ref}), Charakterisierung OH-Kanal
	ohne N ₂ O	1.13 ± 0.02	Charakterisierung OH-Kanal und HO ₂ -Kanal
RQ2	mit N ₂ O	0.93 ± 0.03	Quervergleich mit RQ1
	ohne N ₂ O	0.97 ± 0.02	Quervergleich mit RQ1
KaLIF	ohne N ₂ O	s. Abschnitt 4.1.4	für Feldkalibrierungen
RQ3	ohne N ₂ O	-	für Charakt. der Druckabhängigkeit

rischen Konzentrationen erzeugt wird ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$). Dieser Betriebsmodus der RQ1 wurde in der Regel zur OH-Kalibrierung verwendet. Für die Kalibrierungen der HO₂-Messzelle wurden nur Messungen ohne Abschwächung durchgeführt, da die HO₂-Konzentration in der Troposphäre 1 - 2 Größenordnungen größer ist als die OH-Konzentration. Des Weiteren wäre das HO₂-Messsignal bei Kalibrierungen mit Abschwächung zu klein, um eine stabile und genaue Kalibrierung durchführen zu können, weil aufgrund der RO₂-Interferenz (s. Abschnitt 2.3.4) die NO-Zudosierung auf ein notwendiges Minimum reduziert wurde, wodurch Konversionseffizienz von HO₂ zu OH maximal nur ca. 10 % betrug. Für Kalibrierungen im Feld, wurde nur ohne Abschwächung kalibriert, da KaLIF aufgrund seiner kompakten Bauweise keine N₂O-Küvette besitzt.

Der Vergleich von KaLIF wurde mit RQ1 mit und ohne Abschwächung durch N₂O durchgeführt und wird in Abschnitt 4.1.4 diskutiert. Für die Laborcharakterisierung des LIF-Instruments wurde für den OH-Messkanal RQ1 mit und ohne Abschwächung durch N₂O verwendet und für den HO₂-Messkanal nur RQ1 ohne Abschwächung. Kalibrierungen mit RQ1, die ohne Abschwächung durchgeführt wurden, zeigten im direkten Vergleich zu Kalibrierungen mit Abschwächung durch N₂O durchweg eine um 10 % höhere OH-Empfindlichkeiten. Aus diesem Grund wurde ein Quervergleich von RQ1 und RQ2 für beide Betriebsmodi bei einer Messlaserleistung von $P_L = 15 \text{ mW}$ durchgeführt (s. Tabelle 4.1). Dieser Vergleich zeigte nur beim Betrieb von RQ1 ohne Abschwächung durch N₂O signifikante Abweichungen im Vergleich zu Messungen mit RQ2 mit und ohne Abschwächung, was auf ein RQ1-spezifisches Phänomen beim Betrieb ohne Abschwächung durch N₂O hindeutet. Aus diesem Grund wird für die folgenden Untersuchungen die Messung mit RQ1 mit Abschwächung durch N₂O als

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Referenz verwendet. Die Ursache der Diskrepanz ist nicht bekannt.

4.1.4. Radikalquellenvergleich von RQ1 und KaLIF

Der Quervergleich von RQ1 und KaLIF wurde vor und nach der Kampagne in Friedrichshafen durchgeführt. Dabei wurden mit beiden Quellen direkt hintereinander OH-Kalibrierungen unter fast identischen Betriebsparametern durchgeführt, wobei RQ1 jeweils mit und ohne Abschwächung durch N_2O betrieben wurde. Da für beide Messungen die OH-Empfindlichkeit identisch ist, kann ein Vergleichsfaktor z berechnet werden, der das KaLIF-spezifische Verhältnis zum radikalquellenspezifischen Proportionalitätsfaktor a nach (2.26) und (2.27) bestimmt. Für das Verhältnis von Signal zur produzierten OH-Konzentration gilt für RQ1 und KaLIF:

$$C(\text{OH}) = \frac{S_{\text{RQ1}}}{[\text{OH}]_{\text{RQ1}}} = \frac{S_{\text{KaLIF}}}{[\text{OH}]_{\text{KaLIF}}} \quad (4.1)$$

$$\Leftrightarrow \frac{S_{\text{RQ1}}}{S_{\text{KaLIF}}} = \frac{[\text{OH}]_{\text{RQ1}}}{[\text{OH}]_{\text{KaLIF}}}. \quad (4.2)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.27) und Umformung folgt

$$z := \frac{\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff, RQ1}}}{\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff, KaLIF}}} \frac{a_{\text{KaLIF}}}{a_{\text{RQ1}}} = \frac{I_{\text{Hg}}^{\text{RQ1}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{RQ1}}}{S_{\text{RQ1}}Q_{\text{V}}^{\text{RQ1}}} \cdot \frac{S_{\text{KaLIF}}Q_{\text{V}}^{\text{KaLIF}}}{I_{\text{Hg}}^{\text{KaLIF}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{KaLIF}}}. \quad (4.3)$$

Alle Größen für die Berechnung von z sind bekannt oder wurden während der Vergleichsmessungen gemessen. Die Standardabweichung $\sigma(z)$ des einzelnen Quervergleichs wird aus den Schwankungen der gemessenen Größen S , I_{Hg} , $[\text{H}_2\text{O}]$ und Q_{V} berechnet. Die Verhältnisse z aus den verschiedenen Quervergleichsmessungen (s. Tabelle 4.2) zeigen eine Übereinstimmung innerhalb von 3% für den Vergleich vor und nach der Kampagne. Dies lässt auf einen sehr konstanten Betrieb von KaLIF über den Zeitraum der Kampagne schließen. Es zeigt sich auch hier ein Unterschied zwischen den beiden Betriebsmodi der RQ1, der konsistent mit dem Ergebnis des Quervergleichs von RQ1 und RQ2 im vorherigen Abschnitt ist.

Für die Auswertungen der Feldkalibrierungen wird der Vergleichsfaktor, der aus den Messungen mit RQ1 mit Abschwächung gewonnen wurde, genutzt, um alle Kalibrierungen mit KaLIF auszuwerten und die Messempfindlichkeiten $C(\text{OH})$, $C'(\text{HO}_2)$ und $C''(\text{OH})$ zu bestimmen. Da nach Tabelle 4.2 die Schwankung der Einzelvergleiche $\sigma(z)$ in diesem Betriebsmodus zum Teil größer ist als der Standardfehler des Mittelwerts $\sigma(\bar{z})$, wird die Unsicherheit auf z mit der mittleren Standardabweichung $\bar{\sigma}(z) = 0.08$ abgeschätzt. Dies ergibt eine relative Unsicherheit von $\frac{\bar{\sigma}(z)}{z} = 4.0\%$.

4.2. Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern

Datum	mit N ₂ O		ohne N ₂ O	
	z	$\sigma(z)$	z	$\sigma(z)$
31.05.2012	1.88	0.09	1.57	0.04
01.06.2012	1.91	0.05	1.69	0.03
	1.79	0.05	1.61	0.04
21.07.2012	1.86	0.11	-	-
30.07.2012	-	-	1.70	0.07
09.08.2012	-	-	1.66	0.04
14.08.2012	-	-	1.69	0.01
$\bar{z} \pm 1\sigma(\bar{z})$	1.86 \pm 0.05		1.65 \pm 0.05	

Tabelle 4.2: Ergebnis der Vergleichsmessung von RQ1 mit und ohne Abschwächung mit KaLIF vor und nach der Italienmesskampagne. Die Schwankung der Einzelmessungen ist zum Teil größer als die Standardabweichung des gemittelten Verhältnisses \bar{z} , weswegen zur Abschätzung der Unsicherheit von z die Schwankung der Einzelmessungen gemittelt wird. Unterschiede für den Betriebsmodus von RQ1 mit und ohne Abschwächung resultieren aus den RQ1-spezifischen Eigenschaften (s. Tabelle 4.1).

4.2. Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern

Wie in Abschnitt 2.3.4 diskutiert wurde, werden Abhängigkeiten für die Messempfindlichkeit vom Wasserdampfmischungsverhältnis und Außendruck erwartet. Des Weiteren zeigte sich während der Kampagne, dass sich die Messempfindlichkeit auch mit der eingestrahlten Messlaserleistung änderte. Dieses Verhalten wird aufgrund der Normierung des Messsignals auf die Laserleistung theoretisch nicht erwartet, kann aber in der Praxis auftreten. Deswegen wurde auch dieser zusätzliche Einflussfaktor in den Labormessungen untersucht. Die Messungen wurden zum Großteil direkt im Anschluss an die Italienmesskampagne im August und September 2012 in Jülich durchgeführt.

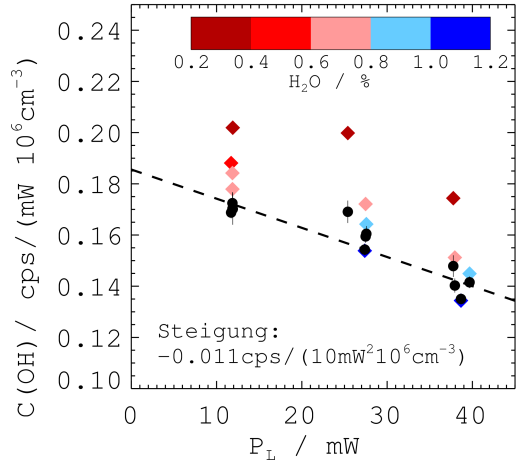
4.2.1. Laserleistungsabhängigkeit und Abhängigkeit vom H₂O-Mischungsverhältnis

Für die Charakterisierung dieser beiden Abhängigkeiten wurden drei Leistungsniveaus der Laserstrahlung ausgewählt, die den während der Messkampagne verwendeten Leistungsbereich des Messlasers repräsentieren. Dabei wurden bei jeder Laserleistung jeweils vier verschiedene Wasserdampfmischungsverhältnisse im Kalibrier gas eingestellt. Die Messungen wurden für beide Messzellen durchgeführt.

Die Stärke beider Abhängigkeiten wird anhand der Messungen für den OH-Kanal diskutiert, die mit RQ1 und Abschwächung durch N₂O durchgeführt wurden. Die Feuchteabhängigkeit der Messempfindlichkeit lässt sich nach 2.3.4 theoretisch genau beschreiben und wird in der Datenauswertung korrigiert. In Abbildung 4.1 sind die Kalibrierungen bei verschiedenen Laserleistungen und Feuchten gegen die Laserleistung aufgetragen. Die farbki codierten Messpunkte kennzeichnen die unkorrigierten Empfindlichkeiten für Kalibrierungen bei ver-

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Abbildung 4.1: OH-Empfindlichkeitsänderungen (unterdrückter Nullpunkt) aufgrund des Wasserdampf-mischungsverhältnisses und der Messlaserleistung für Messungen mit RQ1 und Abschwächung durch N_2O . Die unkorrigierte Messempfindlichkeiten bei vier verschiedenen Feuchten (farbkodierte Rauten) sind gegen die Laserleistung aufgetragen. Nach Korrektur auf das Wasserdampf-mischungsverhältnis zeigt die Empfindlichkeit (schwarze Punkte) eine lineare Abhängigkeit von der Laserleistung. Die 1σ -Standardabweichungen der Empfindlichkeiten, die durch Signalschwankungen der Parameter während der Kalibrierungen bedingt sind, sind aus Übersichtsgründen nur für die korrigierten Empfindlichkeiten angegeben. Der Fehler auf die Steigung beträgt 6.6%.



schiedenen Wasserdampf-mischungsverhältnissen. Die Empfindlichkeit variiert um bis zu 25% über den verwendeten Feuchtebereich. Nach Anwendung der theoretisch abgeleiteten Korrektur für die Feuchteabhängigkeit der Messempfindlichkeit zeigt die Messempfindlichkeit eine eindeutige, lineare Abhängigkeit von der Messlaserleistung (schwarze Punkte). Dies zeigt die Gültigkeit dieser Empfindlichkeitskorrektur für das hier verwendete LIF-Instrument. Die Abhängigkeit von der Laserleistung wird mit einer Ausgleichsgeraden parametrisiert, deren Steigung $-0.011 \text{ cps}/(10 \text{ mW}^2 10^6 \text{ cm}^{-3})$ mit einem Fehler von 6.6% ist. Die gleiche Untersuchung mit RQ1 ohne Abschwächung durch N_2O zeigt eine um einen Faktor 2 stärkere Laserleistungsabhängigkeit von $-0.023 \text{ cps}/(10 \text{ mW}^2 10^6 \text{ cm}^{-3})$. Damit zeigt dieser Betriebsmodus von RQ1 neben der absoluten Abweichung nach Tabelle 4.1 auch eine unterschiedliche Laserleistungsabhängigkeit.

Die Untersuchung des HO_2 -Messkanals wurde, aufgrund der niedrigen HO_2 -Messempfindlichkeit, nur mit RQ1 ohne Abschwächung durchgeführt. Die gemessene Laserleistungsabhängigkeit der OH-Messempfindlichkeit in der HO_2 -Messzelle C'_{OH} zeigt das gleiche Verhalten wie die Messempfindlichkeit der OH-Messzelle C_{OH} für die Messungen mit RQ1 ohne Abschwächung durch N_2O (s. Tabelle 4.3). Dies lässt darauf schließen, dass beide Messzellen die gleiche Abhängigkeit von der Laserleistung besitzen. Aus diesem Grund wird für C'_{OH} die gleiche Laserleistungskorrektur von $-0.011 \text{ cps}/(10 \text{ mW}^2 10^6 \text{ cm}^{-3})$ wie für C_{OH} angewendet, weil Kalibrierungen mit RQ1 ohne Abschwächung durch N_2O Abweichungen zeigten.

Die HO_2 -Messempfindlichkeit C'_{HO_2} ist um einen Faktor 15-20 kleiner als C'_{OH} . Deswegen ist es nicht möglich, eine ähnliche Abschätzung für die Laserleistungsabhängigkeit von C'_{HO_2} wie für C'_{OH} durchzuführen und es wird die mit RQ1 gemessene Abhängigkeit ohne Abschwächung durch N_2O von $-2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cps}/(10 \text{ mW}^2 10^6 \text{ cm}^{-3})$ für C'_{HO_2} als Korrektur

4.2. Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern

Tabelle 4.3.: Laserleistungsabhängigkeit des OH- und HO₂-Messkanals gemessen mit RQ1 mit und ohne Abschwächung durch N₂O. Messungen mit Abschwächung durch N₂O wurden nur für den OH-Messkanal durchgeführt. C_{OH} und C'_{OH} besitzen die gleiche Laserleistungsabhängigkeit (gemessen mit RQ1 ohne Abschwächung).

Laserleistungsabhängigkeit / cps/(10 mW ² 10 ⁶ cm ⁻³)			
für	C_{OH}	C'_{OH}	C'_{HO_2}
RQ1 mit N ₂ O	-0.011	-	-
RQ1 ohne N ₂ O	-0.023	-0.023	$-2.6 \cdot 10^{-4}$

angewendet. Der Fehler auf die Steigung beträgt 5 %.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die Korrektur der Messempfindlichkeit aufgrund der Variabilität des Wasserdampfmischungsverhältnisses während der Messflüge in Italien auf beiden Messkanälen kleiner als 15 % ist. Die zusätzliche Unsicherheit auf die Messempfindlichkeit aufgrund der Feuchtekorrektur ist für beide Messkanäle kleiner als 1 % und deswegen vernachlässigbar. Aufgrund der linearen Abhängigkeit von der Messlaserleistung variiert die OH-Empfindlichkeit ungefähr mit 1 % pro 1 mW Messlaserleistung, was einer Empfindlichkeitsvariation über die Kampagne von ± 10 % um die Empfindlichkeit bei der durchschnittlichen Messlaserleistung von $\bar{P}_L \approx 19$ mW entspricht. Für die HO₂-Empfindlichkeit beträgt die Variation ± 5 % und für die OH-Messempfindlichkeit des HO₂-Messkanals ± 10 %.

Theoretisch erwartet wird ein linearer Zusammenhang zwischen Laserleistung und Messsignal, der durch die entsprechende Signalnormierung nach (2.15) herausgerechnet wird. Die verbleibende Laserleistungsabhängigkeit des normierten Messsignals deutet auf eine nichtlineare Abhängigkeit hin, deren genaue Ursache in den Laboruntersuchungen nicht festgestellt werden konnte. Ausgeschlossen werden kann ein nichtlineares Verhalten der Photodiode zur Laserleistungsmessung, deren Linearität durch einen Quervergleich mit einem Laserleistungsmesskopf (Fieldmaster GS mit Messkopf LM-10, Coherent) überprüft wurde. Weiterhin unwahrscheinlich ist ein nichtlineares Verhalten der MCP zur Fluoreszenzdetektion für größere Messsignale. Messungen mit RQ2 in beiden Betriebsmodi zeigen, dass bei Kalibrierungen ohne N₂O, bei denen die Messsignale um einen Faktor 100 größer sind als bei Kalibrierungen mit N₂O, die Empfindlichkeiten identisch sind.

Eine laserleistungsabhängige Empfindlichkeit wurde auch von Stevens et al. (1994) und Faloon et al. (2004) beobachtet. Stevens et al. (1994) vermuteten, dass das nichtlineare Verhalten durch die Sättigung des Übergangs von OH in den ersten angeregten elektronischen Zustand verursacht wird. Eine Abschätzung für die Betriebsparameter des hier verwendeten Instruments ($P_L < 50$ mW, $d_{\text{Laser}} = 7$ mm, Pulslänge 30 ns) ergibt, dass sich weniger als 10 % des OH im angeregten Zustand befinden sollte, weswegen diese Erklärung unwahrscheinlich ist. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass sehr hohe Photonendichten durch eine inhomogene Intensitätsverteilung über den Laserstrahlquerschnitt erreicht wurden, die einen größeren Anteil von OH elektronisch anregen würden. Faloon et al. (2004) erklären

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

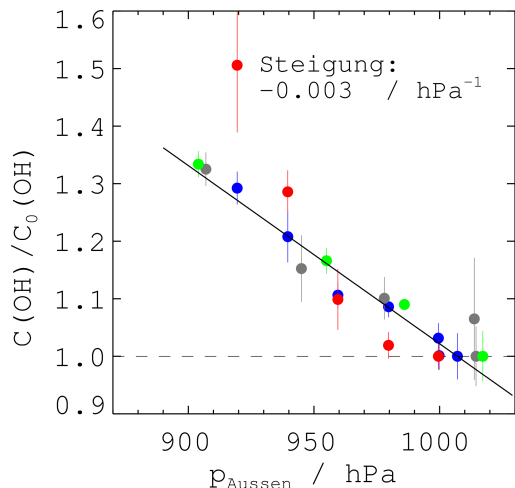
die Laserleistungsabhängigkeit durch einen Empfindlichkeitsverlust des Photodetektors aufgrund der Intensität des Laserstreulichts. Aus den oben genannten Gründen kann für das Zeppelin-LIF ein Empfindlichkeitsverlust, der direkt mit der Fluoreszenzintensität korreliert, ausgeschlossen werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Intensität des Laserstreulichts, dessen Maximum im Totbereich des Detektors liegt, das Einschaltverhalten oder die Empfindlichkeit des Photodetektors beeinflusst.

4.2.2. Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeit

Durch die Höhenänderungen des Zeppelins kommt es zu Außendruckänderungen, die auf das LIF-Instrument einwirken. Da der Messzellendruck des Instruments während der Messungen nicht aktiv geregelt wurde, variierte auch der Zellendruck durch die Höhenänderungen. Zusätzlich verursachten auch hohe Temperaturen von z.T. über 35°C , die während der Messflüge innerhalb der Topplattform herrschten, eine Drosselung der Pumpenmotoren und somit eine Reduktion des Pumpensaugvermögens, welches zu einer Druckerhöhung in den Messzellen führte. Insgesamt variierte der Druck in den Messzellen während der Italienmesskampagne über einen Druckbereich von 2.9 – 3.5 hPa. Der minimale Außendruck für die maximal erreichten Flughöhen lag bei 890 hPa.

Die Messempfindlichkeit kann nach (2.36) eine Abhängigkeit vom Außendruck und/oder vom Messzellendruck zeigen. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchung mehrere Messreihen mit RQ3, in denen der Außendruck im Bereich von 900 – 1020 hPa variiert wurde, durchgeführt. Die Messreihen untereinander unterscheiden sich durch verschiedene Messzellendrücke, die über eine Änderung des Pumpensaugvermögens eingestellt wurden. Abbildung 4.2 zeigt, dass die relative Änderung der Messempfindlichkeit für den OH-Kanal vom Außendruck abhängt. Folglich besitzt das Expansionsverhältnis ω nach (2.39), das als einziger Faktor von (2.36) eine explizite Außendruckabhängigkeit aufweist, eine sehr viel stärkere

Abbildung 4.2: Untersuchung der Druckabhängigkeit der OH-Messempfindlichkeit. Relative Empfindlichkeitsänderungen gegenüber der Empfindlichkeit bei Normaldruck $C_0(\text{OH})$ sind aufgetragen gegen den Außendruck. Die verschiedenen Farben der Messpunkte geben jeweils verschiedene Messreihen an, bei denen z.T. der Zellendruck im Bereich 2.9 – 3.3 hPa über die Saugleistung der Messzellenpumpe variiert wurde. Die Fehlerbalken repräsentieren die Schwankungen der Messsignale während der Kalibrierung. Die Empfindlichkeit steigt mit sinkendem Außendruck um 3 % pro 10 hPa.



4.2. Abhängigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern

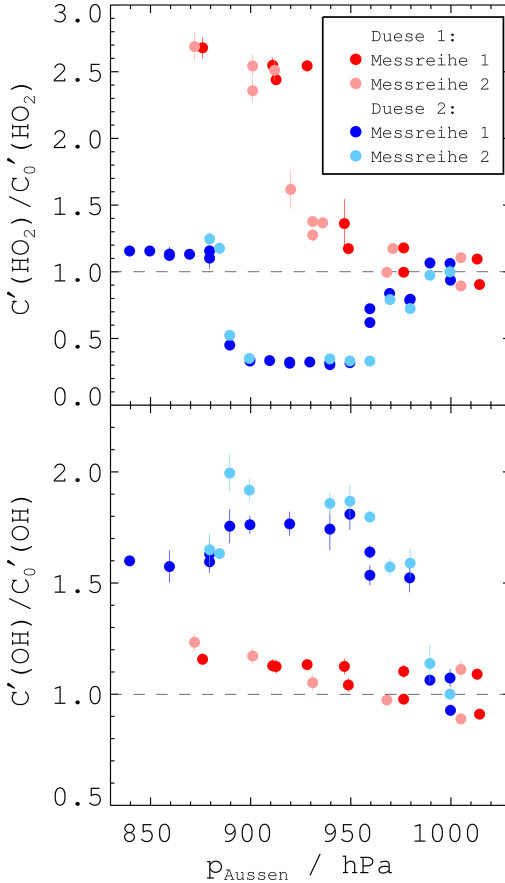


Abbildung 4.3: Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeiten der HO_2 -Zelle. Die relative Empfindlichkeitsänderung im Vergleich zur Empfindlichkeit bei Normaldruck $C'_0(\text{HO}_2)$ bzw. $C'_0(\text{OH})$ ist aufgetragen gegen Außendruck. Die 1σ -Standardabweichungen der Empfindlichkeiten sind durch Signalschwankungen der gemessenen Parameter während der Kalibrierungen bedingt. Die Untersuchung wurde mit zwei verschiedenen, zur Originaldüse baugleichen Einlassdüsen (Beam Dynamics, Durchmesser der Düsenöffnung 0.4 mm) durchgeführt. Für beide Düsen wurden jeweils zwei Messreihen an verschiedenen Tagen aufgenommen.

Druckabhängigkeit als das Produkt der Quantenausbeute und des zeitlich nachgewiesenen Fluoreszenzanteil $Q \cdot f_{TC}$, die nach (2.37) und (2.38) beide nur vom Messzellendruck abhängen. Die Messempfindlichkeit ändert sich um 0.3% pro 1 hPa, welches einer maximalen Empfindlichkeitserhöhung von ca. 30% für die höchsten, erreichten Flughöhen entspricht. Der Fehler auf die Steigung beträgt 6%.

Die Untersuchung der Druckabhängigkeiten der HO_2 -Messzelle lieferte keine eindeutigen Ergebnisse. Die Originaldüse wurde auf dem Rücktransfer von Italien nach Friedrichshafen irreparabel beschädigt. Deswegen wurden die Labormessungen mit zwei Einlassdüsen, die baugleich zu der während der Messkampagne verwendeten Düse (Beam Dynamics, Durchmesser der Düsenöffnung 0.4 mm) sind, durchgeführt. In Abbildung 4.3 sind die relativen Änderungen der Empfindlichkeiten $C'(\text{HO}_2)$ und $C'(\text{OH})$ in je zwei Messreihen mit zwei unterschiedlichen, aber baugleichen Düsen gezeigt. Auch in diesem Fall dominiert die Druckabhängigkeit des Expansionsverhältnis ω , wobei jedoch beide Düsen keine eindeutige, vergleichbare Druckabhängigkeit aufweisen. Auffällig sind starke, sprunghafte Änderungen der HO_2 -Empfindlichkeiten um bis zu einem Faktor 2.5. Beide Messreihen mit Düse 1 (rötli-

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

che Datenpunkte) zeigen einen leichten Anstieg von $C'(\text{HO}_2)$ bis zu einem Außendruck von 930 hPa. Für niedrigere Drücke erhöht sich die Empfindlichkeit um einen Faktor 2.5. Messungen mit Düse 2 hingegen (bläuliche Messpunkte) zeigen in beiden Messreihen ein entgegengesetztes Verhalten. $C'(\text{HO}_2)$ fällt erst mit abnehmenden Außendruck ab, bleibt dann über einen Druckbereich von 70 hPa konstant, bevor sie wieder nahezu auf die Ausgangsempfindlichkeit zurückspringt. $C'(\text{OH})$ zeigt für Düse 1 wenig Variation mit dem Außendruck und für Düse 2 eine Erhöhung für Druckbereiche, in denen $C'(\text{HO}_2)$ erniedrigt ist.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchung der Druckabhängigkeit von $C'(\text{HO}_2)$ und $C'(\text{OH})$ kein eindeutiges Ergebnis. Für beide Düsen scheinen die Empfindlichkeiten über einen größeren Druckbereich konstant zu sein, wobei sich aber sprunghafte Änderungen der HO_2 - und/oder der OH -Empfindlichkeit zeigen. Der Verlust der Originaldüse macht es in diesem Fall unmöglich, dieses Verhalten für die während der Messkampagne verwendete Konfiguration zu quantifizieren. Aus diesem Grund wird für die Messdatenauswertung keine explizite Korrektur angewendet und für die Interpretation und Analyse der HO_2 -Daten muss die Möglichkeit von Empfindlichkeitssprüngen von bis zu einem Faktor 2.5 beachtet werden.

4.3. Querempfindlichkeiten

Wie in Abschnitt 2.3.4 diskutiert wurde, gibt es bekannte Querempfindlichkeiten, die die Messergebnisse beeinflussen können. Die Stärke dieser Interferenzen wurde in Labormessungen charakterisiert, um die Messsignale korrigieren zu können.

4.3.1. Ozon-Wasser-Interferenz

Für die Stärke der Ozon-Wasser-Interferenz wird aufgrund der Reaktionen R2.2 und R2.5 eine Abhängigkeit von Laserleistung, Ozonkonzentration und Wasserdampf-mischungsverhältnis erwartet.

Die Untersuchung der Abhängigkeit von der Ozonkonzentration wurde auf einem Laserleistungsniveau durchgeführt, das am oberen Ende des bei der Messkampagne verwendeten Leistungsspektrum liegt. Mit Hilfe der Kalibriergasmischanlage wurde befeuchtete Luft ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 1.4\%$) kontrolliert mit Ozon versetzt und über RQ1 auf die Messzellen gegeben. Dabei war die Hg-Lampe ausgeschaltet, so dass keine HO_x -Radikale erzeugt wurden. Das gemessene Signal entspricht dem Interferenzsignal, welches durch die photolytische Bildung von OH -Radikalen durch das Messlaserlicht erzeugt wird. Für die Messungen wurde die Ozonkonzentration im Bereich von 0 – 150 ppbv variiert und deckte somit den Bereich der in Italien gemessenen Außenluftkonzentrationen von 30 – 100 ppbv ab. In Abbildung 4.4 (a) ist zu sehen, dass das Interferenzsignal eine eindeutige, lineare Abhängigkeit von der Ozonkonzentration zeigt. Die Ausgleichsgerade für beide Messkanäle haben nahezu die gleiche Steigung und sind gegeben durch $S_{\text{OH}}^{\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}}(\text{O}_3) = (1.28 \cdot 10^{-3} \times [\text{O}_3]) \text{ cps}/(\text{mW ppbv})$ bei $P_L \approx 30 \text{ mW}$ bzw. $S_{\text{HO}_2}^{\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}}(\text{O}_3) = (1.11 \cdot 10^{-3} \times [\text{O}_3] + 0.21 \text{ ppbv}) \text{ cps}/(\text{mW ppbv})$ bei

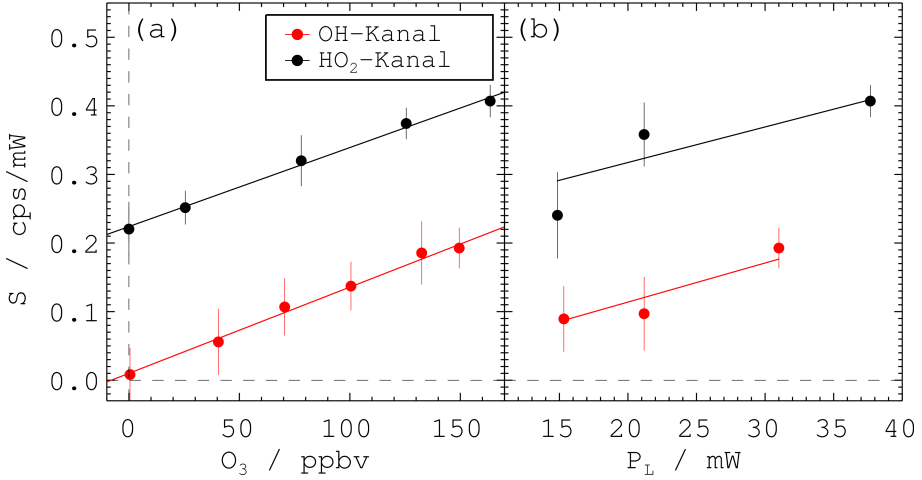


Abbildung 4.4.: (a) Abhängigkeit des Interferenzsignals von der Ozonkonzentration bei hohen Laserleistungen von $P_L \approx 30$ mW (OH-Kanal) bzw. $P_L \approx 35$ mW (HO₂-Kanal) und $[H_2O] \approx 1.4\%$. Die Fehlerbalken der Messpunkte repräsentieren die 1σ -Standardabweichungen der Interferenzsignale. Die lineare Abhängigkeit ist für beide Kanäle nahezu identisch. Der Achsenabschnitt für den HO₂-Kanal kommt durch die zusätzliche NO-Interferenz zustande (s. Abschnitt 4.3.3). (b) Laserleistungsabhängigkeit des Interferenzsignals bei hoher Ozonkonzentration von 150 ppbv. Auch in diesem Fall zeigen beide Messkanäle ein ähnliches Verhalten.

$P_L \approx 35$ mW für die O_3 -Konzentration in ppbv. In einer weiteren Messreihe (s. Abbildung 4.4 (b)) wurde bei einer konstant hohen Ozonkonzentration von 150 ppbv die Abhängigkeit von der Laserleistung getestet. Auch in diesem Fall ergeben sich für beide Messkanäle fast identische Ergebnisse mit Änderungen von $6.7 \cdot 10^{-2}$ cps/mW pro 1 mW Laserleistung für die OH-Messzelle bzw. $6.1 \cdot 10^{-2}$ cps/mW pro 1 mW für die HO₂-Messzelle. Das bedeutet, dass das Interferenzsignal linear mit der Laserleistung skaliert. Die Achsenabschnitte von 0.21 cps/mW in den beiden Messreihen der HO₂-Messzelle lassen sich durch das Interferenzsignal aufgrund der NO-Zudosierung (s. Abschnitt 4.3.3) erklären. Eine potentielle Abhängigkeit vom Wasserdampf-mischungsverhältnis zeigt sich nur sehr schwach über den Bereich der troposphärischen Werte, weswegen keine zusätzliche Feuchteabhängigkeit parametrisiert wurde. Aus diesem Grund ist die Korrektur der OH- und HO₂-Messsignale aufgrund der Ozon-Wasser-Interferenz insgesamt gegeben durch

$$S_{OH}^{O_3-H_2O}(O_3, P_L) = 1.28 \cdot 10^{-3} \times [O_3] \times \frac{P_L}{30 \text{ mW}} \frac{\text{cps}}{\text{mW} \cdot \text{ppbv}} \quad (4.4)$$

$$S_{HO_2}^{O_3-H_2O}(O_3, P_L) = 1.11 \cdot 10^{-3} \times [O_3] \times \frac{P_L}{35 \text{ mW}} \frac{\text{cps}}{\text{mW} \cdot \text{ppbv}}. \quad (4.5)$$

Obwohl auf die Nachweisgrenze des Zeppelin-LIF erst in Abschnitt 4.5 genauer eingegangen wird, soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Interferenzsignale auf beiden Kanälen für typische O_3 -Konzentrationen in Italien von 80 ppbv und den höchsten, während

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

der Messungen verwendeten Laserleistungen, im Bereich bzw. unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Aufgrund der niedrigen Höhe der Interferenzsignale wird der Fehler auf diese Querempfindlichkeit als vernachlässigbar angenommen.

4.3.2. RO₂-Interferenz des HO₂-Messkanals

Nach Abschnitt 2.3.4 kann es für die HO₂-Messung zu einer Querempfindlichkeit auf spezifische RO₂-Radikale kommen. Die Stärke der Querempfindlichkeit wird nach (2.40) durch die RO₂-spezifische, relative Messempfindlichkeit α_i bestimmt, die von der in die Messzelle zudosierten NO-Menge abhängt.

Laboruntersuchungen und Modellrechnungen für die Bestimmung von α_i für verschiedene Klassen von RO₂-Radikalen wurden von Fuchs et al. (2011) und Lu et al. (2012) durchgeführt. In den Charakterisierungsmessungen für das Zeppelin-LIF wurden deswegen nur stichprobenartig Interferenzmessungen für β -hydroxyalkyl Peroxyradikale, die aus der Reaktion von OH mit Propen entstehen, durchgeführt. Von diesen Peroxyradikalen wird erwartet, dass sie eine sehr starke Querempfindlichkeit auf dem HO₂-Messkanal verursachen. Für drei durchgeführte Messreihen mit dem Zeppelin-LIF wurde eine mittlere, relative Querempfindlichkeit auf β -hydroxyalkyl Peroxyradikale von $\alpha_{\text{RO}_2}^{\text{Zep}} = 0.29 \pm 0.02$ gemessen. Verglichen mit dem von Fuchs et al. (2011) gemessenen Wert von $\alpha_{\text{RO}_2}^{\text{Fuchs}} = 0.95 \pm 0.03$, für eine große, zudosierte NO-Menge, um möglichst das gesamte Außenluft-HO₂ zu konvertieren, konnte für das Zeppelin-LIF die relative RO₂-Querempfindlichkeit durch eine Verringerung der zudosierten NO-Menge um 69 % reduziert werden. Unter der Annahme, dass die Reduktion der Querempfindlichkeit für alle RO₂-Radikale im gleichen Maße durch die zudosierte NO-Menge bestimmt wird, werden die aus den Labormessungen von Fuchs et al. (2011) und den Modellrechnungen von Lu et al. (2012) bestimmten Querempfindlichkeiten α_i für andere nicht explizit untersuchte RO₂-Spezies mit dem gemessenen Verhältnis $\alpha_{\text{RO}_2}^{\text{Zep}}$ zu $\alpha_{\text{RO}_2}^{\text{Fuchs}}$ für RO₂ aus Propen gewichtet.

Die gemessenen HO₂*-Konzentrationen ($= [\text{HO}_2] + \sum_i \alpha_i \cdot [\text{RO}_2^i]$) werden nicht standardmäßig auf die RO₂-Interferenz korrigiert. Der Grund dafür sind fehlende RO₂-Messungen auf dem Zeppelin, weswegen für diese Korrektur immer chemische Boxmodelle hinzugezogen werden müssen, um die RO₂-Konzentrationen abschätzen zu können. Dies ist zum einen mit zusätzlichen, modellbedingten Unsicherheiten behaftet und zum anderen nicht für alle Messflüge möglich, da die Instrumentierung des Zeppelins variabel war und damit nicht immer alle Parameter, die für die Modellrechnungen benötigt werden, gemessen wurden. Viel mehr wird die aus den Laboruntersuchungen abgeschätzte, relative RO₂-Empfindlichkeit dazu genutzt, um beim Vergleich der Messungen mit Modellrechnungen oder anderen Analysen, die die HO₂-Konzentrationen beinhalten, die Höhe des möglichen RO₂-Anteils an den HO₂*-Messwerten abzuschätzen und in der Interpretation der Ergebnisse mit einzubeziehen. Wie später gezeigt wird (s. Abschnitt 8.3.2), ist der geschätzte RO₂-Signalanteil am HO₂-Messsignal typischerweise kleiner als 10 %.

4.3.3. NO-Interferenz des HO₂-Messkanals

Ein zusätzliches Interferenzsignal beim HO₂-Kanal tritt aufgrund der NO-Zudosierung in die Messzelle auf, welches OH-Radikalen zugeschrieben wird, die laserphotolytisch aus HONO entstehen, das als Kontamination im zudosierten NO enthalten ist. Durch Messungen mit ausgeschalteter Hg-Lampe während der Kalibrierungen wird dieses Interferenzsignal charakterisiert. Erfahrungsgemäß liegt das Signal im Bereich von $\lesssim 0.3 \frac{\text{cps}}{\text{mW}}$, was einer HO₂-Konzentration von $\lesssim 6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Damit ist das NO-Interferenzsignal für die Kalibrierungen vernachlässigbar klein, muss jedoch für die Außenluftmessungen korrigiert werden.

Die über den Kampagnenverlauf gemittelten NO-Interferenzmessungen während der Feldkalibrierungen sind mit $S_{\text{NO}} = (1.38 \pm 0.55) \text{ cps/mW}$ unerwartet hoch und außerdem sehr variabel. Aufgrund dieser Messwerte wurden schon während der Messkampagne Tests durchgeführt. Bei Kalibrierungen in Dunkelheit (also ohne photolytische Radikalbildung in der Außenluft) am sehr frühen Morgen wurde das NO-Interferenzsignal, das bei ausgeschalteter Hg-Lampe mit KaLIF mitgemessen wurde, direkt mit dem Außenluftmesssignal auf dem HO₂-Kanal verglichen. Es zeigte sich, dass das Außenluftmesssignal im direkten Vergleich zur NO-Interferenzmessung mit KaLIF signifikant kleiner war. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass das im Feld gemessene NO-Interferenzsignal während der Kalibrierungen nicht durch das LIF-Instrument verursacht wurde, sondern durch Radikale, die auch bei ausgeschalteter Hg-Lampe im Kalibriergas entstehen. Diese Signalhöhe ist für Kalibrierungen weiterhin vernachlässigbar, verursacht aber für die Außenluftmessungen eine erhebliche Unsicherheit für die Korrektur der NO-Interferenz bei Außenluftmessungen.

Durch den Einsatz einer Gasreinigungskartusche gefüllt mit Natriumhydroxid-Granulat (NaOH, Merck) bei der NO-Zudosierung und Tests mit verschiedenen NO-Mischungen ist eine erhöhte Interferenzsignal aufgrund einer erhöhten Kontamination des zudosierten NO unwahrscheinlich. Bei weiteren Messungen im Anschluss der Messkampagne sanken die Interferenzsignale mit zunehmender Dauer der Laboruntersuchung, d.h. je länger das Gasversorgungssystem (Gasmischanlage und Zuleitungen) mit hochreiner Luft aus der Hausversorgung des Instituts gespült wurde, desto niedriger waren die Interferenzsignale. Dies spricht für eine Kontamination des Leitungssystems bzw. der Radikalquelle, die Radikale im Kalibriergas erzeugt hat und durch den Laborbetrieb mit hochreiner Luft im Laufe der Zeit reduziert wurde. Des Weiteren könnte auch eine schwankende Gasqualität der während der Kampagne benutzten SL die Interferenzmessungen beeinflusst haben.

Für die Datenauswertung der Außenluftmessungen wird aufgrund der o.g. Hinweise der mittlere Wert der Laboruntersuchungen von $S_{\text{NO}} = (0.37 \pm 0.11) \text{ cps/mW}$ als Interferenz vom HO₂-Messsignal abgezogen. Die Standardabweichung dieses Messsignals wird durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung auf das Messsignal fortgepflanzt. Als obere Grenze der Interferenz können die Außenluftmessungen in Dunkelheit am 28. und 29. Juni 2012 angesehen werden, da diese noch mögliche Signalanteile aufgrund von Außenluft-HO₂, das in Dunkelheit

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Tabelle 4.4.: Tabelle mit den normierten NO-Interferenzsignalen gemessen während der Feldkampagne und in Laboruntersuchungen. Außenluftmesssignale in Dunkelheit für den HO₂-Messzelle sind am 28. und 29. Juni 2012 deutlich niedriger als die NO-Interferenz im Kampagnendurchschnitt. Im Verlauf der Labormessungen nahm das Interferenzsignal stetig ab.

Datum	$S_{\text{NO}} \pm 1\sigma_{S_{\text{NO}}} / (\text{cps/mW})$	Anmerkung
17.06 - 13.07.2012	1.38 ± 0.55	Über die gesamte Kampagne gemittelt Interferenzsignal
28.06.2012	0.41 ± 0.21	Außenluftmessung in Dunkelheit
29.06.2012	0.54 ± 0.18	Außenluftmessung in Dunkelheit
01.08. - 10.08.2012	(0.51 ± 0.09) bis (0.27 ± 0.04)	Messungen im Labor; mit der Zeit stetig abnehmend

durch Ozonolyse entstehen kann, oder aufgrund der RO₂-Interferenz enthalten kann. Damit kann die Unsicherheit auf das NO-Interferenzsignal anhand des Außenluftsignals $S_{\text{NO}}^{\text{außen}}$ vom 29. Juni 2012 zu $S_{\text{NO}}^{\text{außen}} - S_{\text{NO}} = (0.17 \pm 0.22) \text{ cps/mW} \leq 0.39 \text{ cps/mW}$ abgeschätzt werden, womit die Unsicherheit auf S_{NO} ungefähr ein Faktor 2 ist.

4.4. Messempfindlichkeit während der Messkampagne

Während der Messkampagne wurde nach Möglichkeit zwischen allen Messflügen das LIF-Instrument mit der mobilen, in der Topplattform installierten Radikalquelle KaLIF kalibriert. Das Instrument konnte in der Regel nicht zwischen 12 Uhr und 21 Uhr für Kalibriermessungen betrieben werden. Dies lag zum einen an hohen Außentemperaturen von über 30°C zur Mittagszeit, so dass die Innentemperatur der Topplattform die maximale Betriebstemperatur des LIF-Instruments überstieg und zum anderen verhinderten thermische Turbulenzen einen sicheren Anschluss der Gasmischanlage an die Nabelschnur des Zeppelins. Da der Start der meisten Messflüge am Morgen war und die Messungen bis in den späten Vormittag reichten, konnten Kalibriermessungen nur sehr früh morgens vor dem Start oder abends/nachts durchgeführt werden.

4.4.1. Messempfindlichkeit des OH-Kanals

In Abbildung 4.5 sind alle auf Laserleistung, Wasserdampfmischungsverhältnis und Außendruck normierten OH-Kalibrierungen, die während der Messkampagne mit KaLIF durchgeführt wurden, gezeigt. Als Referenz wurden die Durchschnittsbedingungen während der Feldkalibrierungen in Italien verwendet ($P_L \approx 19 \text{ mW}$, $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle = 1.0\%$, $p_{\text{außen}} = 1007 \text{ hPa}$). Zusätzlich sind auch Vergleichsmessungen mit RQ1, die vor und nach der Kampagne in Friedrichshafen (eingedrahter Bereich) durchgeführt wurden, dargestellt. Wie Abschnitt 4.1.4 be-

4.4. Messempfindlichkeit während der Messkampagne

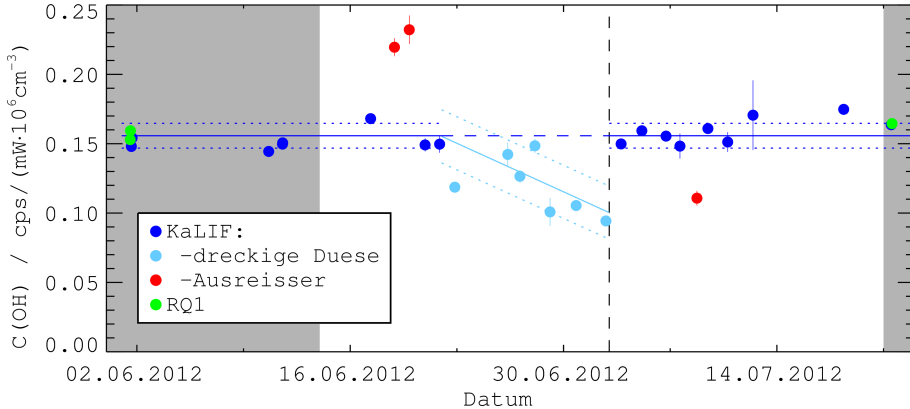


Abbildung 4.5.: OH-Kalibrierungen vor, während und nach der Messkampagne in Italien. Der Zeitraum vor und nach der Kampagne ist grau hinterlegt. Fehlerbalken der Einzelmessungen werden aus den Signalschwankungen während der Kalibrierung berechnet und sind meist kleiner als die Datenpunkte. Die blaue, durchgezogene Linie zeigt den Kampagnenmittelwert $C_0(\text{OH}) = (0.156 \pm 0.009) \text{ cps}/(\text{mW } 10^6 \text{ cm}^{-3})$, die blaue, gestrichelte Linie repräsentiert $\pm 1\sigma(C_0(\text{OH}))$. Die abnehmende Empfindlichkeit aufgrund der verschmutzten Düse (hellblaue Punkte) wird linear parametrisiert (hellblaue Linie; gestrichelte Linie repräsentiert wieder die Streuung ($\pm 1\sigma$) um die Gerade). Rote Messpunkte werden von den Berechnungen ausgeschlossen und grüne Messpunkte zeigen die Vergleichsmessungen mit RQ1.

schrieben, zeigen diese eine sehr gute Übereinstimmung. Die OH-Messempfindlichkeiten sind über den Kampagnenzeitraum stabil (blaue Messwerte), mit der Ausnahme einer abnehmenden Empfindlichkeit über den Zeitraum vom 22. Juni - 01. Juli 2012 (hellblaue Messwerte) und drei abweichenden Empfindlichkeiten am 18. Juni, 19. Juni und 08. Juli 2012 (rote Messwerte). Die abnehmende Empfindlichkeit vom 22. Juni - 01. Juli 2012 kann durch eine sukzessiv zunehmende Verschmutzung der Einlassdüse über diesen Zeitraum erklärt werden, welches sich auch durch einen feinen Staubbefall auf den Einlassdüsen und der Eingangsoptik des Spektralradiometers äußerte. Durch die Reinigung der Einlassdüse am 03. Juli 2012 konnte die ursprüngliche Empfindlichkeit wiederhergestellt werden. Die abweichenden Empfindlichkeiten am 18. Juni, 19. Juni und 08. Juli 2012 können nicht durch ungewöhnliche Betriebsparameter während der Kalibrierungen erklärt werden, weshalb der genaue Grund dieser Abweichungen unbekannt ist. Mögliche Ursachen können wechselnde Gasqualität der SL, Einfluss von äußeren Bedingungen wie z.B. Wind oder Temperatur auf die Radikalquelle, oder aber auch eine reale Änderung der Messempfindlichkeit sein.

Für die Berechnung der Messempfindlichkeit über den Kampagnenzeitraum wurden alle Kalibrierungen vor und nach Reinigung der OH-Düse gemittelt, so dass sich eine mittlere Messempfindlichkeit von $C_0(\text{OH}) = (0.156 \pm 0.009) \text{ cps}/(\text{mW } 10^6 \text{ cm}^{-3})$ ergibt (s. auch Tabelle 4.5). Ausgenommen von der Mittelwertbildung sind die abweichenden Empfindlichkeiten vom 18. Juni, 19. Juni und 08. Juli 2012, weil deren Wert mehr als 3σ von $C_0(\text{OH})$ entfernt liegt. Alle Messflüge, mit Ausnahme des Zeitraums vom 22. Juni - 01. Juli 2012

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Tabelle 4.5.: Mittlere Messempfindlichkeiten mit relativen Schwankungen während der Italienmesskampagne, die zur Auswertung der Messdaten verwendet wurden.

Messkanal	Anmerkung	\bar{C} / cps/mW·10 ⁶ cm ⁻³	$\frac{\sigma(\bar{C})}{\bar{C}}$ / %
OH	Start - 21.06.2012;	0.156	5.8
	04.07.2012 - Ende		
	22.06 - 03.07.2012	0.156 – 0.005/Tag	12.2 - 20.0
HO ₂	HO ₂ -Empfindlichkeit	0.005	20.0
	OH-Empfindlichkeit	0.269	10.8

wurden mit dieser mittleren Empfindlichkeit ausgewertet. Die abweichenden Empfindlichkeiten vom 18. Juni, 19. Juni und 08. Juli 2012 können nicht mit absoluter Sicherheit als Artefakte angesehen werden, weswegen die OH-Konzentrationsdaten dieser Messtage einer erhöhten Unsicherheit unterliegen. Die Abnahme der Empfindlichkeit über den Zeitraum vom 22. Juni - 01. Juli 2012 wurde mit einem linearen Abfall parametrisiert mit $C_0(\text{OH}) = (0.156 - 0.005 \times N_{\text{Tage}} \pm 0.019) \text{ cps}/(\text{mW } 10^6 \text{ cm}^{-3})$, wobei N_{Tage} die Anzahl der Tage, die seit dem 22. Juni vergangen sind, angibt. Wie in der Fehlerdiskussion noch genauer diskutiert wird, fließt die Standardabweichung der mittleren Empfindlichkeiten in die Genauigkeit der Messungen mit ein. Daraus folgt, dass durch die größere Standardabweichung die Messwerte in diesem Zeitraum einer erhöhten Unsicherheit unterliegen.

4.4.2. Messempfindlichkeiten des HO₂-Kanals

Die über den Kampagnenzeitraum gemessenen Empfindlichkeiten $C'(\text{HO}_2)$ und $C'(\text{OH})$ der HO₂-Messzelle sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die NO-Zudosierung wurde aufgrund der in den Abschnitten 2.3.4 und 4.2 diskutierten RO₂-Interferenz vor der Kampagne so eingestellt, dass $C'(\text{HO}_2) \approx 0.25 \text{ cps}/(\text{mW } 10^7 \text{ cm}^{-3})$ entsprach, also ca. einen Faktor 6 kleiner als $C'(\text{OH})$. Für die Messung von HO₂-Radikalen ist eine in dem Maße reduzierte Messempfindlichkeit und damit erhöhte Nachweisgrenze unkritisch, da die HO₂-Konzentration in der Regel dem 10-100-fachen der OH-Konzentration entspricht. Jedoch zeigten die Kalibrierungen, dass es direkt zu Beginn der Kampagne zu einem starken Empfindlichkeitsverlust für $C'(\text{HO}_2)$ um einen Faktor 5 kam, wohingegen sich $C'(\text{OH})$ ungefähr verdoppelte. Im weiteren Verlauf der Kampagne bestätigten sich diese Werte und auch bei den Abschlusskalibrierungen nach der Kampagne wurde übereinstimmend mit RQ1 und KaLIF die niedrige HO₂-Empfindlichkeit gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass der Empfindlichkeitsverlust kein radikalquellenbedingtes Artefakt war, sondern der wirklichen Messempfindlichkeit entsprach. Des Weiteren kam es auf dem Rücktransfer am Ende der Kampagne zum Verlust der Messdüse für den HO₂-Kanal, so dass die experimentelle Untersuchung der HO₂-Messzelleneigenschaften nicht

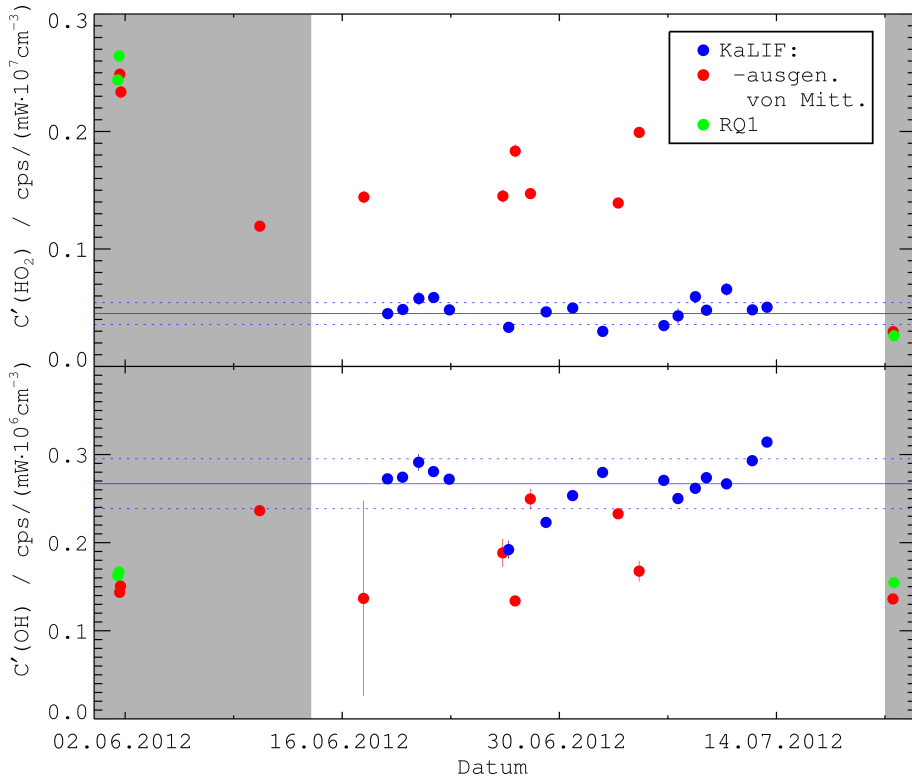


Abbildung 4.6.: Kalibrierungen der HO_2 -Messzelle vor, während und nach der Messkampagne. Fehlerbalken der Einzelmessungen sind aus den Signalschwankungen während der Kalibrierung berechnet. Messungen außerhalb des Kampagnenzeitraumes sind grau hinterlegt. Der Mittelwert beider Empfindlichkeiten (blaue Linie; gestrichelte blaue Linie entspricht der 1σ -Streuung um den Mittelwert) wird mit $C'_0(\text{HO}_2) = (0.005 \pm 0.001) \text{ cps}/(\text{mW } 10^6 \text{ cm}^{-3})$ und $C'_0(\text{OH}) = (0.269 \pm 0.029) \text{ cps}/(\text{mW } 10^6 \text{ cm}^{-3})$ aus den blauen Messwerten bestimmt. Rote Messwerte sind aus der Berechnung ausgeschlossen und grüne Messwerte entsprechen Kalibrierungen mit RQ1.

mit der Originalkonfiguration von Messzelle und Einlassdüse durchgeführt werden konnte. Untersuchungen mit baugleichen Düsen zeigen (s. Abschnitt 4.2), dass es potentiell durch Außendruckänderung zu Empfindlichkeitssprüngen kommen kann. Jedoch konnten Empfindlichkeitsänderungen in dem Maße, wie sie während der Kampagne auftraten (Faktor 5) nicht im Labor reproduziert werden (Faktor 2.5). Somit gibt es auch nach aktuellem Kenntnisstand keine Erklärung für dieses Phänomen.

Für die Bestimmung der mittleren Messempfindlichkeiten des HO_2 -Kanals wurden die konstant niedrigen HO_2 -Empfindlichkeiten $C'(\text{HO}_2)$ mit den zugehörigen OH -Empfindlichkeiten $C'(\text{OH})$ gemittelt (blaue Messwerte). Die so berechneten Empfindlichkeiten sind in Tabelle 4.5 angegeben. Die sporadisch auftretenden hohen HO_2 -Messempfindlichkeiten werden als Ausreißer interpretiert, obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, dass diese Werte den wahren Empfindlichkeiten zu den Zeitpunkten oder an den Tagen entsprachen. Viel mehr muss

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

die Analyse und Interpretation der HO₂-Konzentrationen dieser Tage mit erhöhter Vorsicht durchgeführt werden.

4.5. Genauigkeit der HO_x-Messungen

Die Messgenauigkeit setzt sich aus der Präzision und Richtigkeit der Messung zusammen. Die Präzision des LIF-Instruments ist durch das Messprinzip statistisch bedingt, die Richtigkeit durch die Güte der Kalibrierungen. Beide Größen werden im folgenden Abschnitt für das Zeppelin-LIF-Instrument diskutiert. Unsicherheiten der HO₂-Kalibrierungen, die aufgrund des Verlusts der Originaleinlassdüse nicht genau quantifizierbar waren, werden in der allgemeinen Diskussion der Messgenauigkeit nicht berücksichtigt, da ihr möglicher Einfluss für jede Messdatenanalyse und Interpretation individuell diskutiert werden muss.

4.5.1. Präzision der HO_x-Messungen

Die gemessene OH-Konzentration wird nach (2.18) aus dem normierten, untergrundbereinigten Messsignal und der kalibrierten Messempfindlichkeit berechnet. Für die Messung wird angenommen, dass die Instrumentenempfindlichkeit, ohne äußere Störungen, konstant ist und nicht statistisch schwankt. Aus diesem Grund ist die Präzision über einen einzelnen Messflug alleine durch die statistische Schwankung des Messsignals gegeben. Das Messprinzip der LIF-Messung von HO_x-Radikalen basiert, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, auf der Zählung von Fluoreszenzphotonen, weswegen die Messsignale der Poissonstatistik gehorchen sollten. Die Standardabweichung der in einem Zeitintervall t_{akk} gezählten Photonen N ist gegeben durch $\sigma_N = \sqrt{N}$ mit der Zählrate $S = N/t_{\text{akk}}$. Das OH-Fluoreszenzsignal wird nach (2.17) aus den Zählraten der resonanten und nichtresonanten Messung berechnet, weswegen die Standardabweichung des OH-Messsignals mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung gegeben ist durch

$$\sigma(S_{\text{OH}}) = \sqrt{\sigma^2(S_{\text{on}}) + \sigma^2(S_{\text{off}})}, \quad (4.6)$$

mit $\sigma(S_{\text{on}}) \sim \sqrt{N_{\text{on}}}$ und $\sigma(S_{\text{off}}) \sim \sqrt{N_{\text{off}}}$. Damit gilt für die Standardabweichung der gemessenen OH-Konzentration, die die Präzision der Messung angibt,

$$\sigma(\text{OH}) = \frac{\sigma(S_{\text{OH}})}{C_{\text{OH}}}. \quad (4.7)$$

Analog berechnet sich die Standardabweichung der HO₂*-Konzentration, nur dass in diesem Fall nach (2.21) zusätzlich der OH-Signalanteil beachtet werden muss. Daraus folgt

$$\sigma(\text{HO}_2^*) = \frac{1}{C'_{\text{HO}_2}} \sqrt{\sigma^2(S'_{\text{HO}_x}) + (C'_{\text{OH}}\sigma(\text{OH}))^2}. \quad (4.8)$$

	[OH] _{NWG} / cm ⁻³	[HO ₂ *] _{NWG} / cm ⁻³
Dunkelheit	0.67 × 10 ⁶	36 × 10 ⁶
Mittagszeit	~ 1.3 × 10 ⁶	~ 81 × 10 ⁶

Tabelle 4.6: Typische Nachweisgrenzen für $S/R = 2$ und einer Zeitauflösung von 42 s bei Dunkelheit und zur Mittagszeit, zu der, unter sonnigen Bedingungen, der größte tageslichtgenerierte Untergrund erwartet wird.

Aufgrund der Poissonstatistik nimmt der relative, statistische Fehler der OH- und HO₂*-Konzentrationen mit größeren Messsignalen ab.

Ausschlaggebend ist die Präzision des Instruments für die Nachweisgrenze (NWG), die sich nach (2.34) berechnen lässt. Da in die Präzision die Standardabweichung des Untergrundsignals mit einfließt, ist die NWG in der Regel durch die Höhe des tageslichtgenerierten Untergrunds bestimmt. Typischerweise treten HO_x-Konzentrationen, die im Bereich oder unterhalb der NWG liegen, nur im Dunkeln oder bei Dämmerung auf. Aus diesem Grund sind in Tabelle 4.6 zwei Nachweisgrenzen, eine für Dunkelheit und eine für die Mittagszeit, für ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis $S/R = 2$ und der LIF-Zeitauflösung von 42 s angegeben. Zu beachten ist, dass $[\text{OH}]_{\text{NWG}} \sim \frac{1}{C}$ gilt, weswegen die NWG im Zeitraum vom 22. Juni - 01. Juli 2012 entsprechend höher ist.

4.5.2. Richtigkeit der HO_x-Messungen

Die Messung von HO_x-Radikalen mit LIF ist eine relative Messmethode. Deswegen ist die Richtigkeit der Messung durch die Unsicherheit der Messempfindlichkeit C bestimmt. Diese ist zum einen durch die abgeschätzten Unsicherheiten des Kalibrierverfahrens selber gegeben und zum anderen durch die Schwankung der gemessenen Empfindlichkeiten.

Wie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert wurde, bestimmt die Unsicherheit auf die in der Radikalquelle produzierte OH-Konzentration die Unsicherheit des Kalibrierverfahrens. Die Einzelfehler der Kalibrierparameter sind in Tabelle 2.1 angegeben und wurden schon in dem zugehörigen Abschnitt diskutiert. Für Kalibrierungen im Feld mit der mobilen Radikalquelle KaLIF sind diese Fehler weiterhin gültig. Die einzige Ausnahme bildet der Quotient aus dem radikalquellenspezifische Proportionalitätsfaktor a und dem effektiven Sauerstoffabsorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$, der für KaLIF durch die Quervergleichsmessungen mit RQ1 bestimmt wurde (s. Abschnitt 4.1.4). Die Unsicherheit des bestimmten Verhältnisfaktors z wurde über den Kampagnenzeitraum mit 4.0 % abgeschätzt. Über den Zusammenhang $a_{\text{KaLIF}} = z \cdot a_{\text{RQ1}}$ wirkt sich die Unsicherheit auf z systematisch auf alle Kalibrierungen aus, weswegen die relativen Unsicherheiten addiert werden:

$$\frac{\sigma(a_{\text{KaLIF}})}{a_{\text{KaLIF}}} = \frac{\sigma(z)}{z} + \frac{\sigma(a_{\text{RQ1}})}{a_{\text{RQ1}}} = 9.0\%, \quad (4.9)$$

mit $\frac{\sigma(a_{\text{RQ1}})}{a_{\text{RQ1}}} = 5.0\%$ nach Tabelle 2.1. Damit ergibt sich eine relative Unsicherheit für das Kalibrierverfahren während der Messkampagne von $\sigma_{\text{Kal}}^{\text{rel}} = 12.0\%$.

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Zusätzlich zur Kalibrierunsicherheit zeigen die Empfindlichkeiten, die in Tabelle 4.5 angegebenen sind, über den Kampagnenzeitraum Schwankungen. In die Standardabweichungen der mittleren Messempfindlichkeiten fließen die instrumentenspezifischen Schwankungen über den Mittelungszeitraum mit ein und zusätzlich aber auch alle weiteren unbekanntem Faktoren, die die Reproduzierbarkeit des Kalibrierverfahrens oder die Instrumentenstabilität negativ beeinflussen. In der Praxis ist die Quantifizierung der Ursachen nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Standardabweichung der mittleren Messempfindlichkeit $\sigma(\bar{C})$ als ein Maß für die Messunsicherheit betrachtet, das alle weiteren unbekanntem Einflussfaktoren berücksichtigt, die die Stabilität des Instruments und/oder des Kalibrierverfahrens beeinträchtigen.

Der Gesamtfehler auf die Messempfindlichkeiten während der Zeppelinmesskampagne ist damit gegeben durch:

$$\frac{\Delta\bar{C}}{\bar{C}} = \sqrt{(\sigma_{\text{KaLIF}}^{\text{rel}})^2 + \left(\frac{\sigma(\bar{C})}{\bar{C}}\right)^2}. \quad (4.10)$$

Damit gilt für den Fehler auf die OH-Konzentrationen, der die Richtigkeit der Messung bestimmt:

$$\Delta\text{OH} = \frac{S_{\text{OH}}}{\bar{C}_{\text{OH}}} \cdot \frac{\Delta\bar{C}_{\text{OH}}}{\bar{C}_{\text{OH}}} \quad (4.11)$$

Für die HO₂-Konzentration muss wiederum beachtet werden, dass der OH-Signalanteil nach (2.21) subtrahiert werden muss, weswegen nach (2.18) und (2.21) gilt:

$$[\text{HO}_2] = \frac{1}{\bar{C}'_{\text{HO}_2}} \left(S'_{\text{HO}_x} - \frac{\bar{C}'_{\text{OH}}}{\bar{C}_{\text{OH}}} S_{\text{OH}} \right), \quad (4.12)$$

wobei die gestrichenen Größen die des HO₂-Messkanals sind und die des OH-Kanals ungestrichen. Für das Verhältnis beider OH-Messempfindlichkeiten

$$\gamma = \frac{\bar{C}'_{\text{OH}}}{\bar{C}_{\text{OH}}}, \quad (4.13)$$

hängt die Unsicherheit nicht mehr von den Fehlern auf die Parameter des Kalibrierverfahrens ab, da diese für die Bestimmung beider Empfindlichkeiten identisch sind und sich herauskürzen. Dadurch ist die Unsicherheit auf das Verhältnis $\sigma(\gamma)$ nur durch die Reproduzierbarkeit der OH-Messempfindlichkeiten beider Messzellen gegeben:

$$\frac{\sigma(\gamma)}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(\bar{C}_{\text{OH}})}{\bar{C}_{\text{OH}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\bar{C}'_{\text{OH}})}{\bar{C}'_{\text{OH}}}\right)^2}. \quad (4.14)$$

Damit gilt für den Fehler auf die HO₂-Konzentrationen:

$$\Delta\text{HO}_2 = \sqrt{\left([\text{HO}_2] \cdot \frac{\Delta\bar{C}'_{\text{HO}_2}}{\bar{C}'_{\text{HO}_2}}\right)^2 + \left(\frac{S_{\text{OH}}}{\bar{C}'_{\text{HO}_2}} \cdot \sigma(\gamma)\right)^2}. \quad (4.15)$$

Nach (4.15) hängt damit die systematische Unsicherheit der HO₂-Konzentration im RO₂-interferenzfreien Fall maßgeblich von der Größe des variablen OH-Signalanteils ab und kann sich somit signifikant im Verlauf eines Messfluges ändern.

Die Richtigkeit der HO_x-Konzentrationen aufgrund der Unsicherheit auf die Messempfindlichkeiten wurde in der Datenauswertung individuell für jeden Messpunkt berechnet. Für die OH-Konzentrationen liegt die abgeschätzte relative Richtigkeit bei 13.3 %, für die HO₂-Konzentration, je nach Signalzusammensetzung, zwischen 23.3 % und ca. 30 %. Im Zeitraum der abnehmenden OH-Empfindlichkeit vom 22. Juni - 01. Juli 2012 ist die Streuung um die mittlere, parametrisierte Empfindlichkeit größer, was sich nach Tabelle 4.5 in einer Standardabweichung von bis zu 20 % ausdrückt. Dies führt zu einer größeren Ungenauigkeit in diesem Zeitraum, so dass die Richtigkeit zwischen 17.2 % und 23.3 % liegt.

4.5.3. Genauigkeit des HO₂ zu OH Verhältnis

Für die spätere Analyse und Interpretation der Messdaten wird auch das Verhältnis der HO₂- zur OH-Konzentration betrachtet:

$$R_{\text{HO}_x} := \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{OH}]} = \frac{(S'_{\text{HO}_x} - S_{\text{OH}} \cdot \gamma)}{S_{\text{OH}}} \cdot \Gamma, \quad (4.16)$$

mit $\Gamma = \frac{C_{\text{OH}}}{\bar{C}'_{\text{HO}_2}}$. Die Standardabweichung des Verhältnisses lässt sich durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung aus den statistischen Fehler beider Konzentrationen berechnen:

$$\sigma(R_{\text{HO}_x}) = \sqrt{\left(\Gamma \frac{S'_{\text{HO}_x}}{S_{\text{OH}}}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{\sigma(\text{OH})}{[\text{OH}]}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\text{HO}_2)}{[\text{HO}_2]}\right)^2\right]}. \quad (4.17)$$

Auch in diesem Fall wird der Fehler, der die Richtigkeit von R_{HO_x} bestimmt, aufgrund der Empfindlichkeitsverhältnisse γ und Γ alleine durch die Schwankungen der Messempfindlichkeiten bestimmt. Der Fehler ist gegeben durch:

$$\Delta R_{\text{HO}_x} = \sqrt{\left(\frac{S'_{\text{HO}_x}}{S_{\text{OH}}} - \gamma\right)^2 \cdot \sigma^2(\Gamma) + (\Gamma \cdot \sigma(\gamma))^2}, \quad (4.18)$$

mit

$$\frac{\sigma_\Gamma}{\Gamma} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(\bar{C}(\text{OH}))}{\bar{C}(\text{OH})}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\bar{C}(\text{HO}_2))}{\bar{C}'(\text{HO}_2)}\right)^2}. \quad (4.19)$$

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

Das Verhältnis R_{HO_x} mit seinen Fehlern wurde auch in der Datenauswertung berechnet. Die relative Richtigkeit von R_{HO_x} ist im Mittel 21.5 %.

4.6. Zusammenfassung der Instrumenteneigenschaften

Das LIF-Instrument wurde umfassend charakterisiert, um Querempfindlichkeiten und Empfindlichkeitsänderungen korrigieren zu können. Als Referenzbedingung werden in der Messdatenauswertung die Durchschnittsbedingungen während der Feldmessungen bzw. der Feldkalibrierungen verwendet. Das durchschnittliche Wasserdampf-mischungsverhältnis bei den Kalibrierungen lag bei 1 % und damit im unteren Bereich der atmosphärischen Bedingungen in Italien. Die mittlere Laserleistung während der Messungen in Italien betrug ungefähr $\bar{P}_L \approx 19 \text{ mW}$ und der mittlere Außendruck während der Feldkalibrierungen war 1007 hPa.

Die Empfindlichkeitsänderung aufgrund der Variation der Messlaserleistung um \bar{P}_L im Verlauf der Messkampagne bzw. der Messflüge beträgt für die OH-Empfindlichkeiten beider Messkanäle $\pm 10 \%$ und für die HO₂-Messempfindlichkeit $\pm 5 \%$. Die Höhe der Empfindlichkeitskorrekturen aufgrund der Fluoreszenzlöschung durch Wassermoleküle ist für beide Messkanäle während der Messflüge typischerweise kleiner als 15 %. Der Einfluss von Außendruckänderungen auf die Empfindlichkeit des OH-Kanals ist für die maximal erreichten Flughöhen kleiner als 30 %. Die Messungen für den HO₂-Messkanal ergaben, aufgrund des Verlusts der Einlassdüse während der Kampagne, keine eindeutigen Ergebnisse und eine Druckkorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Fehler auf die Empfindlichkeitskorrekturen liegen jeweils im Bereich von $\lesssim 7 \%$.

Des Weiteren wurde das Instrument auf bekannte Querempfindlichkeit charakterisiert. Die Höhe des Messsignals aufgrund der Ozon-Wasser-Interferenz liegt für beide Messkanäle im Bereich der theoretisch erwarteten Nachweisgrenze bei Dunkelheit. Aufgrund der kleinen Ozon-Wasser-Interferenz wird der Fehler auf diese Querempfindlichkeit vernachlässigt. Die angenommene NO-Interferenz liegt für den HO₂-Messkanal bei $S_{\text{NO}} = (0.37 \pm 0.11) \text{ cps/mW}$, was einer HO₂-Konzentration von $[\text{HO}_2]_{\text{NO}} \approx 7.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Die NO-Interferenz konnte im Feld durch die Kalibrierungen nicht genau quantifiziert werden (s. Abschnitt 4.3.3), so dass als obere Grenze die Außenluftmessungen bei Dunkelheit angesehen werden können (s. Tabelle 4.4). Dadurch ergibt sich eine Unsicherheit von ca. einem Faktor 2 auf dieses Untergrundsignal. Die Stärke der Querempfindlichkeit auf spezifische RO₂-Radikale konnte durch die Verringerung der zudosierten NO-Menge um 69 % im Vergleich zu früher genutzten Betriebseinstellungen reduziert werden.

Die Richtigkeit der Messungen ist durch die Unsicherheit des Kalibrierverfahrens und durch die Reproduzierbarkeit der Kalibrierungen gegeben, und war während der Messflüge in Italien 13 % für OH und 23 – 30 % für HO₂. Die NWG des Instruments wird maßgeblich durch die Höhe des tageslichtgenerierten Untergrundsignals bestimmt und ist für ein Signal zu Rausch Verhältnis von 2 in Dunkelheit $0.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ für OH und $3.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für

4.6. Zusammenfassung der Instrumenteneigenschaften

HO₂. Bei typischen Tageslichtverhältnissen zur Mittagszeit betrug die NWG $1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ für OH und $8.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für HO₂.

Das Flussdiagramm in Abbildung 4.7 zeigt, wie die einzelnen Instrumenteneigenschaften in die Datenauswertung mit eingeflossen sind. Ausgangspunkte der Datenauswertung waren die Kalibrierungen im Feld und die normierten Messsignale der Außenluftmessungen, die direkt aus der Datenaufnahme gewonnen werden (in blau). Die in den Abschnitten 4.2 und 4.3 experimentell bestimmten Eigenschaften des LIF-Instruments wurden dazu genutzt, die einzelnen Feldkalibrierungen auf die oben genannten Durchschnittsbedingungen zu normieren. Diese Normierung ist durch die Laserleistungsabhängigkeit der Empfindlichkeit dominiert, da die Feldkalibrierungen jeweils bei ähnlichen Außendrücken und Wasserdampfmischungsverhältnissen der SL durchgeführt wurden. Im weiteren Verlauf wurden die, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, mittleren Messempfindlichkeiten bestimmt. Anhand der bekannten Abhängigkeiten wurden diese Empfindlichkeiten auf die flugspezifischen Bedingungen angepasst. Für die Randbedingungen während der in Italien durchgeführten Messflüge liegt die flugspezifische Korrektur der Messempfindlichkeit typischerweise unter 30%.

In Tabelle 4.7 sind alle experimentell bestimmten Eigenschaften des LIF-Instruments zusammengefasst, die in die Auswertung der Messdaten der Italienmesskampagne mit eingeflossen sind. Des Weiteren sind wichtige Kenngrößen des Instruments wie Messempfindlichkeit, Nachweisgrenze und abgeschätzte Richtigkeit der gemessenen HO_x-Konzentrationen aufgeführt. Außerdem gibt die Tabelle eine Übersicht über die Messtage, an denen die Empfindlichkeit aufgrund der Kalibrierergebnisse einer erhöhten Unsicherheit unterliegen könnten. Der letzte Teil der Tabelle führt zusätzlich noch weitere, mögliche Unsicherheiten für die HO₂*-Messungen auf, die nicht durch Labormessungen quantifiziert werden konnten.

4. Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten

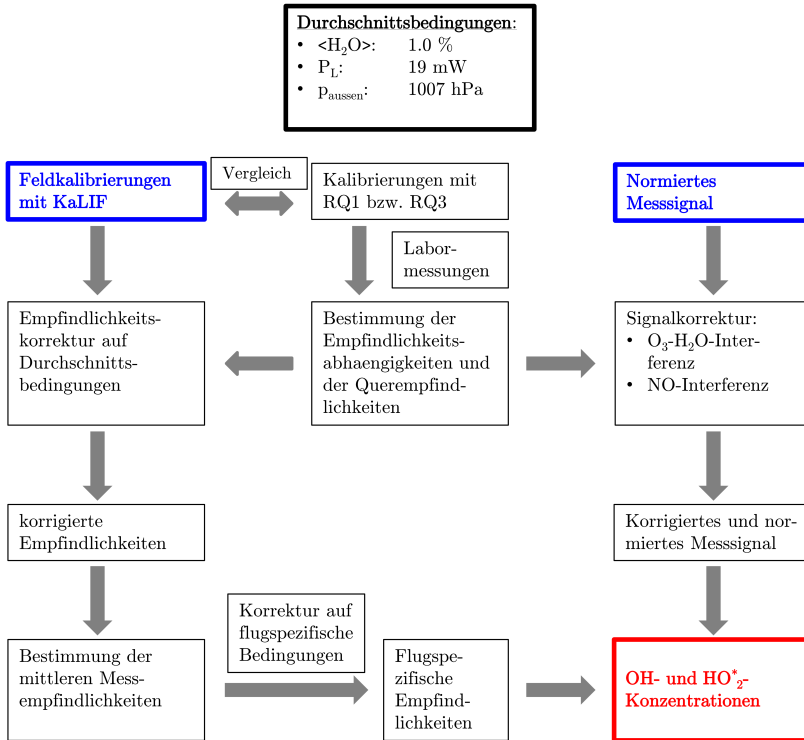


Abbildung 4.7.: Flussdiagramm der Datenauswertung. Ausgangspunkte der Auswertung waren die Feldmessungen und Feldkalibrierungen (in blau). Die im Feld kalibrierten Messempfindlichkeiten wurden durch die Anwendung der in den Labormessungen experimentell bestimmten Abhängigkeiten des LIF-Instruments auf die Durchschnittsbedingungen normiert. Aus den normierten Empfindlichkeiten wurden wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, die mittleren Messempfindlichkeiten des Instruments bestimmt, um aus diesen anschließend flugspezifische Messempfindlichkeiten zu berechnen. Die normierten Messsignale wurden auch flugspezifisch auf ihre charakterisierten Querempfindlichkeiten korrigiert. Zusammen mit den entsprechenden Messempfindlichkeiten wurden im letzten Schritt die HO_x -Konzentrationen berechnet.

Tabelle 4.7.: Zusammenfassung aller Instrumenteneigenschaften. Zusätzlich angemerkt sind mögliche Einflussfaktoren, die aus den oben genannten Gründen nicht quantifizierbar waren und Einfluss auf die HO₂-Konzentrationsdaten haben könnten.

	OH-Kanal	Anmerkung	HO ₂ -Kanal	Anmerkung
mittl. Empfindlichkeiten in cps/(mW 10 ⁶ cm ⁻³)	0.156 ± 0.009	außer u.g. Zeitraum; abw. Empfindlichkeiten am 18./19.06 u. 08.07.2012	0.005 ± 0.001 (HO ₂) 0.269 ± 0.029 (OH)	unklare Empfindlichkeit während Transferfügen; abw. Empfindlichkeiten am 27./28.06 und 03./04.07.2012
rel. Richtigkeit in %	0.156 - 0.005 · N _{Tage} ± 0.019 13.3 17.2-23.3	vom 22.06 - 01.07.2012	23.3 - ca. 30.0	abh. von Signalzusammensetzung
Nachweisgrenze in 10 ⁶ cm ⁻³ (S/R=2)	0.67 ~ 1.3	bei Dunkelheit zur Mittagszeit	36 ~ 81	bei Dunkelheit zur Mittagszeit
Empfindlichkeitskorrekturen		rel. Auswirkung auf die Messempfindlichkeit		rel. Auswirkung auf die Messempfindlichkeit
Fluoreszenzlöschung durch H ₂ O (rel. Änderung)	Standardkorrektur	< 15 %	Standardkorrektur	< 15 %
Laserleistungabh. in cps/(10 mW ² 10 ⁶ cm ⁻³)	0.011	< ± 10 %	0.011 2.564 · 10 ⁻⁴	< ± 10 % < ± 5 %
Außendruckabh. (rel. Änderung)	+ 0.3 % pro hPa	< 30 %	-	unklar aufgrund d. Verlustes der Originaldüse
Signalkorrekturen		als [HO ₂]-Äquivalent		als [HO ₂]-Äquivalent
O ₃ -H ₂ O-Inter. in cps/mW	1.28 · 10 ⁻³ · [O ₃] · $\frac{P_a}{30 \text{ mW}}$	bei 80 ppb O ₃ ; [OH] _{Int} ^{O₃-H₂O} ≲ [OH] _{NWG}	1.11 · 10 ⁻³ · [O ₃] · $\frac{P_a}{35 \text{ mW}}$	bei 80 ppb O ₃ ; [HO ₂] ≲ [HO ₂] _{NWG}
NO-Interferenz in cps/mW	-	-	0.37 ± 0.11	[HO ₂] _{Int} ^{NO} ≈ 7.5 · 10 ⁷ cm ⁻³ Unsicherheit: Faktor 2
RO ₂ -Interferenz	-	-	um 69 % reduziert	verglichen zu Fuchs et al. (2011)
nicht quantifizierbare Unsicherheiten	1. NO-Interferenz: Feldkalibrierungen zeigen im Mittel um Faktor 3.5 erhöhte Interferenzsignale. Genaue Ursache ist unbekannt. Außenluftsignal nach Tabelle 4.4 werden als obere Grenze angesehen, wodurch die Unsicherheit auf dieses Untergrundsignal des HO ₂ -Kanals bei einem Faktor 2 liegt. 2. Durch den Verlust der Originaldüse des HO ₂ -Kanals, konnte die Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeit nicht bestimmt werden. Messungen mit baugleichen Düsen zeigen, dass Empfindlichkeitsprünge um Faktor 2.5 für Außendruckänderungen möglich sind.			

5. Übersicht der HO_X-Messdaten

Die Zeppelinmessungen waren in drei separate Einzelkampagnen unterteilt, die im Frühjahr 2012 in der Metropolregion von Rotterdam, Niederlande, im Sommer 2012 in der Region Emilia Romagna, Norditalien, und im Frühjahr 2013 in Zentralfinnland stattgefunden haben. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Analyse und Interpretation der Messdaten, die während der Italienmesskampagne im Sommer 2012 gesammelt wurden. Das folgende Kapitel gibt eine allgemeine Übersicht der Messkampagne und der Bedingungen in Norditalien.

5.1. Messkampagne in Italien

5.1.1. Beschreibung der Messregion

Die Italienmesskampagne fand zwischen dem 14. Juni und 20. Juli 2012 statt. Der Zeppelin NT war vom 18. Juni - 15. Juli 2012 am Flughafen AVIOSUPERFICIE „Guglielmo Zamboni“ in Ozzano (44°28'18.59"N, 11°32'32.84"E), ca. 16 km östlich von Bologna stationiert. Vom 14. Juni - 18. Juni und vom 16. Juli - 20. Juli fanden Transferflüge von bzw. nach Friedrichshafen (FN, Deutschland) über Wels, Graz (beide Österreich) und Gorizia (Italien) nach Ozzano statt.

In Abbildung 5.1 ist die Gesamtflugstrecke des Zeppelins inklusive Transferflügen dargestellt. Die Messflüge in Italien wurden im östlichen Teil der Region Emilia Romagna, in den Provinzen Bologna, Ravenna, Ferrara und Modena durchgeführt. Diese Region gehört zur Po-Ebene, die geographisch im Norden durch die Alpen, im Süden durch den Apennin und im Osten durch das Adriatische Meer begrenzt ist. Die größte Stadt und wichtigster Verkehrsknotenpunkt in diesem Teil der Po-Ebene ist Bologna mit ca. 380 000 Einwohnern (Metropolregion ca. 1 000 000 Einwohner). Durch die geographischen Gegebenheiten dieser Region kommt es im Allgemeinen nur zu einem schlechten Austausch der Luftmassen, was, gekoppelt mit Verkehrsemissionen, industrieller Aktivität und Landwirtschaft, zu einer sehr stark schadstoffbelasteten Luft in der Po-Ebene führt (CAFE, 2005; Pernigotti et al., 2013). Bodenstationen, an denen regelmäßig atmosphärenchemische Messungen durchgeführt werden, befinden sich ca. 20 km nördlich von Ozzano in San Pietro Capofiume (SPC, 44°37'0"N 11°40'0"E, Decesari et al., 2001) und im Apennin auf dem Gipfel des Monte Cimone in einer Höhe von 2165 m über NN (MtCimone).

5. Übersicht der HO_x -Messdaten

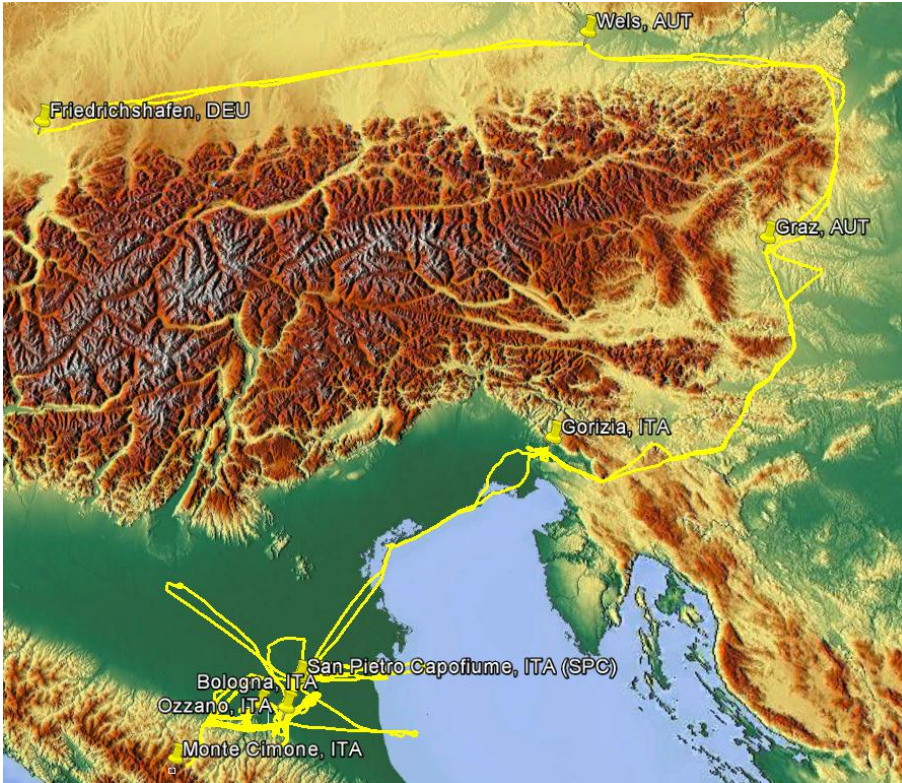


Abbildung 5.1.: Gesamte Flugstrecke des Zeppelins inklusive Transferflügen von und nach Friedrichshafen während der Italienmesskampagne, dargestellt in Google Earth. Die Messflüge in Italien wurden im östlichen Teil der Po-Ebene in der Region um Bologna durchgeführt, wobei vereinzelte Transekte zum Adriatischen Meer, in die Ausläufer des Apennin und zum Naturschutzgebiet Bosco Fontano in der Nähe von Mantova geflogen wurden.

5.1.2. Flugplanung

Die Einsatzmöglichkeiten des Zeppelin NT hingen stark von den Wetterbedingungen ab. Aus diesem Grund wurde jeweils am Nachmittag vor dem nächsten Messflug festgelegt, welches Flugmuster geflogen werden soll. Die Flugplanung erfolgte anhand der Flugbedingungen in enger Absprache mit Zeppelin-Chefpilot Paul Ströhle und unter Berücksichtigung der chemischen Wettervorhersage, die für die jeweilige Kampagnenregion durch das Rheinische Institut für Umweltforschung an der Universität Köln (RIU) während der PEGASOS-Messkampagnen zur Verfügung gestellt wurde. Die chemischen Bedingungen wurden durch das EURAD-IM Modell (EURopean Air pollution Dispersion-Inverse Model extension) vorhergesagt und alle 24 h aktualisiert (Elbern et al., 2007). Die Modellrechnungen boten eine umfassende Vorhersage für die nächsten 48 h für fünf verschiedene Höhengiveaus bis ca. 1000 m über Grund. Neben meteorologischen Parametern wie Temperatur, relative Feuchte und horizon-

talem Wind, wurden die wichtigsten Gasphasenspezies (NO_x , O_3 , CO , HCHO , Isopren und Benzen), Teilchen- und Aerosolkonzentrationen (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, org. PM_1 , Teilchendichte, NH_4NO_3 und Meersalz), Radikalkonzentrationen (HO_x) und Sonnenintensität ($j(\text{O}^1\text{D})$), sowie zum Teil aus diesen Größen abgeschätzte Umsatzraten berechnet.

Der Zeppelin NT als Messplattform bot die einzigartige Möglichkeit mit hoher räumlicher Auflösung die vertikale und horizontale Struktur der unteren Troposphäre bis 900 m über Grund zu untersuchen. Daher wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Flugmuster, Transektflüge und Höhenprofilflüge (s. auch Tabelle 5.1), durchgeführt. Während der Transekte wurden auf konstanter Höhe längere, horizontale Strecken zurückgelegt, um z.B. die horizontale Verteilung von Spurengasen zu messen. Solche Spurengasgradienten wurden hauptsächlich in der Ablufftahn von Bologna vorgefunden oder bei starken Änderungen der geographischen Gegebenheiten, z.B. bei Flügen in die Appenintäler Richtung Mt. Cimone. Des Weiteren wurde versucht z.T. durch mehrfaches Pendeln zwischen zwei Wegpunkten und durch Variation der Flughöhe für jeden Transekt auch die zeitliche und räumliche Entwicklung der Gradienten zu messen. Transferflüge nach und von Ozzano fallen auch unter Transektflüge.

Das zweite, häufig verwendete Flugmuster waren Höhenprofilflüge, um die vertikale Struktur der unteren Troposphäre zu untersuchen. Der Zeppelin NT erlaubte es, unter idealen Bedingungen Höhenprofile mit einer minimalen Flughöhe von ca. 75 m zu fliegen. Die maximale Flughöhe war durch die Prallhöhe des Zeppelin NT gegeben und konnte im Verlauf eines Fluges aufgrund der Außenbedingungen variieren. Die Prallhöhe des Zeppelin NT lag typischerweise zwischen 800 m und 900 m über Grund.

5.1.3. Flugübersicht

Im Verlauf der Italienmesskampagne wurden 35 Messflüge mit einer gesamten Flugzeit von ca. 157 Stunden durchgeführt. Eine Übersicht aller Messflüge mit Flugzeiten, Instrumentierung, Messregion und Flugmuster ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Von besonderem Interesse für die Untersuchung der atmosphärischen Radikalchemie sind Flüge, die mit dem Photochemiepaket (CL8) durchgeführt wurden. Diese Instrumentierung des Zeppelins war speziell auf die möglichst umfassende Messung von Spurengasen, die maßgeblichen Einfluss auf die HO_x -Radikalkonzentrationen besitzen, ausgelegt. Fast alle Messflüge in Italien wurden am frühen Morgen bis in die Mittagszeit hinein durchgeführt. Dies lag an den hohen, sommerlichen Außentemperaturen von über 30°C , die nachmittags bis in den Abend hinein herrschten. Zum einen erwärmte sich dadurch die Kabine sehr stark, so dass Kabinentemperaturen von über 40°C erreicht wurden. Eine Vielzahl der Messinstrumente war nicht für diese hohen Betriebstemperaturen ausgelegt, so dass eine genaue und zuverlässige Messung nicht mehr gewährleistet gewesen wäre. Zum anderen bildeten sich ab der Mittagszeit starke Thermiken, die Start und Landung des Zeppelin NT behindert hätten und z.T. auch haben. Am 07. Juli 2012 fand ein Flug während der Abendstunden statt. Weitere Nachtflüge konnten aufgrund

5. Übersicht der HO_x-Messdaten

eines generellen Nachtflugverbots nicht durchgeführt werden.

Während der Messkampagne wurden 128 Stunden HO_x-Daten gesammelt, was einer Datenabdeckung von ca. 80 % entspricht. Neben kurzzeitigen Instrumentenausfällen, die überwiegend am Anfang der Kampagne wegen Überhitzung des Pumpensystems den hohen Außentemperaturen geschuldet waren, kam es an fünf Messtagen zum Komplettausfall des LIF-Instruments (s. Tabelle 5.1). Diese waren durch einen Ausfall des Pumpensystems bzw. der Vakuumentleitung von den Pumpen zu den Messzellen (am 20. und 25. Juni), durch elektronische Probleme des Photonen Zählers (am 05. Juli), sowie durch den Verlust der Einlassdüse des HO₂-Kanals (18. und 20. Juli) bedingt.

Tabelle 5.1.: Übersicht aller 35 Messflüge während der Italienmesskampagne. Zeiten sind in UTC (Ortszeit - 2 h). Außerdem ist eine kurze Flugbeschreibung und der LIF-Instrumentenstatus während des Messfluges angegeben. Die Flüge mit dem Photochemiepaket sind hervorgehoben.

Flug-Nr.	Datum	Start (UTC)	Landung (UTC)	Flugbeschreibung	Status HO _x -LIF	CL
F019	14. Juni	10:44	14:50	Transfer FN- Wels	Ok	8
F020	15. Juni	5:27	9:29	Transfer Wels- Graz	Ok	8
F021	15. Juni	10:02	15:40	Transfer Graz- Gorizia	Ok	8
F022	16. Juni	10:09	16:14	Transfer Gorizia- Ozzano	Ok	8
F023	18. Juni	2:50	7:08	Höhenprofile bei SPC	Ok	8
F024	18. Juni	7:17	9:39	Höhenprofile bei SPC	Ok	8
F025	19. Juni	4:30	6:54	Höhenprofile bei SPC	Ok	9
F026	19. Juni	7:09	12:00	Höhenprofile bei SPC	Ok	9
F027	20. Juni	4:30	8:29	Höhenprofile bei SPC	Ok	5
F028	20. Juni	8:44	12:30	Höhenprofile bei SPC	Ausfall	5
F029	21. Juni	3:53	6:55	Transekt SPC- Bologna- Appenin	Ok	5
F030	21. Juni	7:10	10:17	Transekt SPC- Bologna- Appenin	Ok	5
F031	22. Juni	4:00	8:28	Transekt SPC- Adriat. Meer	Ok	5
F032	24. Juni	7:00	13:10	Transekt SPC- Adriat. Meer	Ok	5
F033	25. Juni	6:07	9:02	Transekt Bologna (Abwind)	Ausfall	8
F034	25. Juni	9:25	12:16	Transekt Bologna (Abwind)	Ausfall	8
F035	27. Juni	5:07	10:05	Höhenprofile bei SPC	Ok	9
F036	28. Juni	4:25	9:28	Höhenprofile bei SPC	Ok	9
F037	29. Juni	4:50	10:40	Höhenprofile bei SPC + Transekt SPC- Ravenna	Ok	9

Flug-Nr.	Datum	Start (UTC)	Landung (UTC)	Flugbeschreibung	Status	CL HO _x -LIF
F038	30. Juni	4:44	10:30	Höhenprofile bei SPC + Transekt um Ferrara	Ok	9
F039	01. Juli	4:40	10:06	Höhenprofile bei Ozzano + Transekt Ozzano- Bologna- Mt. Cimone	Ok	5
F040	03. Juli	3:50	9:37	Höhenprofile bei Bosco Fontana	Ok	5
F041	04. Juli	5:09	11:15	Transekt Bologna- Mt. Cimone- SPC	Ok	5
F042	05. Juli	4:50	8:10	Höhenprofile bei Argenta	Ausfall	8
F043	05. Juli	8:20	11:40	Höhenprofile bei Argenta	Ausfall	8
F044	07. Juli	6:00	10:05	Höhenprofile bei Argenta	Ok	8
F045	07. Juli	17:00	20:20	Höhenprofile bei Argenta	Ok	8
F046	08. Juli	6:00	10:15	Transekt Bologna- Mt. Cimone	Ok	8
F047	09. Juli	6:06	10:35	Höhenprofile bei Argenta	Ok	8
F048	10. Juli	6:03	10:35	Transekt Bologna- Mt. Cimone	Ok	8
F049	12. Juli	3:20	9:20	Höhenprofile bei SPC	Ok	8
F050	13. Juli	6:00	8:12	Transekt Appennin- SPC	Ok	8
F051	16. Juli	9:37	15:25	Transfer Ozzano- Gorizia	Ok	8
F052	17. Juli	6:00	10:22	Transfer Gorizia- Graz	Ok	8
F053	18. Juli	12:15	17:00	Transfer Graz- Wels	Ausfall	8
F054	20. Juli	6:45	11:55	Transfer Wels- FN	Ausfall	8

5.2. Messdaten

In diesem Abschnitt werden die allgemeinen chemischen und meteorologischen Bedingungen zusammengefasst, um die Messung der HO_x-Konzentrationen besser einordnen zu können. In Tabelle 5.2 ist eine Übersicht der gemessenen Radikale, Spurengase und meteorologischen Parameter zusammen mit ihrer Genauigkeit während der Messflüge in Italien gegeben. VOCs, HONO und HCHO wurden nur bei Flügen mit CL8 gemessen (VOCs auch bei CL5, s. Abschnitt 3.2). Die kompletten Zeitreihen der Messungen der für die Radikalchemie wichtigsten Spurengase und Parameter sind in Anhang A gezeigt.

5. Übersicht der HO_x-Messdaten

Tabelle 5.2.: Übersicht der gemessenen Radikale und Spurengase mit ihrer Zeitauflösung und Genauigkeit.

Messgröße	Zeitauf- lösung	Präzision (1 σ)	Richtigkeit (1 Δ)	Quelle
OH	42 s	¹ $< 1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ² $< 0.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	13 %	s. Abschnitt 4.5
HO ₂	42 s	¹ $< 81 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ² $< 36 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	23 - 30 %	s. Abschnitt 4.5
k _{OH}	125 s	4 - 10 % ³	0.5 s ⁻¹ + 10 % ⁴	pers. Mitt. H. Fuchs Hofzumahaus et al. (2009) Lou et al. (2010)
NO	60 s	10 pptv	5 %	pers. Mitt. F. Rohrer
NO ₂	60 s	30 pptv	7.5 %	pers. Mitt. F. Rohrer
O ₃	20 s	1 ppbv	3 %	pers. Mitt. F. Rohrer
CO	1 s	5 ppbv	5 %	pers. Mitt. F. Rohrer
HONO	180 s	1.3 pptv	12 %	pers. Mitt. X. Li
HCHO	1 s	20-200 pptv	15 %	pers. Mitt. J. Kaiser
C ₄ -C ₁₀ VOCs	180 s	3-10 %	6-15 %	Jäger (2013)
j-Werte	1 s	-	15 %	pers. Mitt. B. Bohn
rel. Feuchte	1 s	0.1 % rF	2 % rF	Vaisala
Temperatur	1 s	0.1 °C	0.1 %	PT100, Hersteller OMEGA
Druck	1 s	< 0.5 mbar	0.33 mbar	SETRA

5.2.1. Allgemeine meteorologische und chemische Bedingungen

Über den Kampagnenzeitraum herrschte in der Region Emilia Romagna eine stabile Hochdrucklage mit einer Durchschnittstemperatur von 28 °C und einer Maximaltemperatur von 38 °C am 01. Juli 2012. Typische Minimaltemperaturen kurz vor Sonnenaufgang lagen bei 20 °C. Die Temperaturen während der Messflüge in Italien, die hauptsächlich am Morgen/Vormittag stattfanden, lagen zwischen 20 und 30 °C. Die mittlere, relative Feuchte (rF) betrug 46 %, wobei morgens vor Sonnenaufgang (über den Kampagnenzeitraum zwischen 3:29 und 3:43 UTC) z.T. Werte über 90 % erreicht wurden. Am 23. Juni und 06. Juli 2012 gab es leichte Regenfälle. Ansonsten waren die Tage durch keine bis sehr geringe Bewölkung gekennzeichnet. Die Flughöhe variierte während der Messflüge in Italien zwischen 75 und 900 m über Grund, so dass der minimale Außendruck ungefähr 900 hPa betrug.

¹Nachweisgrenze bei hohem Sonnenstand

²Nachweisgrenze bei Dunkelheit

³Gegeben durch den Fehler der Anpassung des exponentiellen Abfalls an die Abklingkurven

⁴Fehler der Nullpunktskorrektur + Fehler der OH-Reaktivitätsmessung

Die Sonneneinstrahlung zur Mittagszeit war sehr intensiv und es wurden O_3 -Photolysefrequenzen $j(O^1D)$ bis zu $3.6 \times 10^{-5} s^{-1}$ und NO_2 -Photolysefrequenzen $j(NO_2)$ bis zu $11 \times 10^{-3} s^{-1}$ gemessen. Aufgrund der Hochdrucklage während der Kampagne zeigten die Photolysefrequenzen wenig Variation durch Bewölkung.

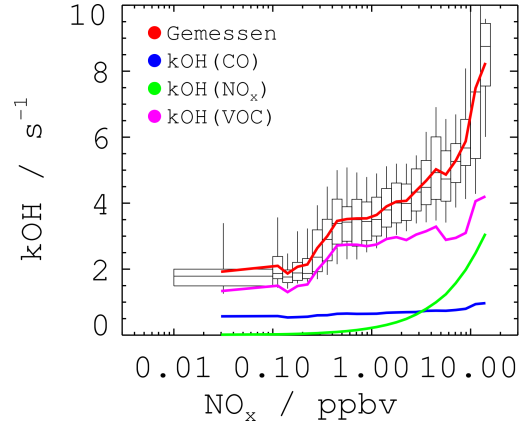
Die chemischen Bedingungen während der Messungen zeichneten sich, aufgrund der sich bewegenden Messplattform Zeppelin, durch eine hohe Variabilität aus. Insbesondere innerhalb der nächtlichen Grenzschicht, d.h. am frühen Morgen in niedrigen Flughöhen, wurden höhere NO_x -Mischungsverhältnisse im Bereich von 10 ppbv und höher gemessen. In höheren Luftschichten hingegen lagen die minimalen NO_x -Mischungsverhältnisse zum Teil unterhalb von 0.1 ppbv. Das mittlere O_3 -Mischungsverhältnis während der Kampagne lag bei 65 ppbv, wobei die O_3 -Mischungsverhältnisse einen Langzeittrend über den Zeitraum der Kampagne zeigten. Am Anfang der Messflüge in Italien, zwischen dem 18. und 20. Juni 2012, wurden maximale Mischungsverhältnisse über 100 ppbv beobachtet. Im weiteren Verlauf nahmen die durchschnittlichen O_3 -Mischungsverhältnisse ab, so dass sie in der Regel zwischen 40 und 80 ppbv lagen. Die gemessenen CO-Mischungsverhältnisse variierten in Italien zwischen 100 und 200 ppbv, wobei diese ebenfalls eine Abnahme über den Kampagnenzeitraum zeigten. Die CO-Konzentrationen zeigten eine Höhenabhängigkeit, die jedoch sehr viel schwächer ausgeprägt war als z.B. die Variation von NO_x mit der Höhe.

Die Messung von VOCs wurde nur bei Flügen mit CL5 und CL8 durchgeführt. Die Analyse dieser Messdaten und Zusammensetzung der OH-Reaktivität waren Teil einer anderen Arbeit (Jäger, 2013) und die wichtigsten Ergebnisse werden hier nur zusammengefasst. Nach Jäger (2013) konnte anhand der Spurengasmessungen für die Flüge mit CL5 und CL8 die gemessene OH-Gesamtreaktivität k_{OH} in vielen Fällen quantitativ erklärt werden. Der anorganische Anteil an den in Italien gemessenen OH-Reaktivitäten wurde durchschnittlich zu 50.1% durch NO_x und zu 33.4% durch CO verursacht. Die restliche, anorganische OH-Reaktivität war durch O_3 , H_2 , HONO und HO_2 bedingt. Der organische Anteil (Klassifizierung der VOCs nach Jäger, 2013) der Reaktivität war durchschnittlich zu 65.1% durch oxigenierte VOCs (OVOCs: Aldehyde, Alkohole, Ketone und Ester) bedingt. Der restliche Anteil wurde ungefähr zu gleichen Teilen durch anthropogene (AVOCs: Alkane - ohne CH_4 , Alkene - ohne biogene VOCs, Aromaten) und biogene (BVOCs: Isopren, Terpene) VOCs, sowie durch CH_4 verursacht.

In Abbildung 5.2 sind die in Italien gemessenen OH-Reaktivitäten für alle Flughöhen in Boxplots für äquidistante $\log(NO_x)$ -Intervalle von 0.1 dargestellt, wobei alle Werte kleiner als 100 pptv in einem Intervall zusammengefasst sind. Die Box umfasst alle Messwerte zwischen der unteren (25%) und oberen Quartile (75%), wobei der Median durch den Querstrich gekennzeichnet ist. Die Antennen („Whisker“) umfassen alle Messwerte zwischen 10% und der unteren Quartile bzw. zwischen der oberen Quartile und 90%. Die OH-Reaktivität zeigt eine eindeutige Korrelation zur NO_x -Konzentration. Die höchsten, gemessenen Reaktivitäten in Italien liegen bei $10 s^{-1}$ und wurden für NO_x -Konzentrationen ≥ 10 ppbv gemessen,

5. Übersicht der HO_x-Messdaten

Abbildung 5.2: Boxplot-Darstellung der gemessenen, gesamten OH-Reaktivitäten in äquidistanten $\Delta \log(\text{NO}_x)$ -Intervallen von 0.1 ppbv. Die Box stellt die 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 -Quantile dar. Die rote Linie repräsentiert die mittlere, gemessene OH-Reaktivität. Die Reaktivitäten, die durch NO_x (grün) und CO (blau) verursacht wurden, sind anhand der entsprechenden Spurengasmessungen berechnet worden, um den organischen Anteil an der Reaktivität (pink) mit $k_{\text{OH}}(\text{VOC}) \approx k_{\text{OH}}(\text{LIF}) - k_{\text{OH}}(\text{NO}_x) - k_{\text{OH}}(\text{CO})$ abschätzen zu können.



wohingegen die niedrigsten Reaktivitäten in Reinflucht bei NO_x -Konzentrationen niedriger als 100 pptv gemessen wurden. Des Weiteren sind die Anteile an der OH-Reaktivität, die durch NO_x und CO verursacht und aus den entsprechenden Spurengasmessungen berechnet wurden, dargestellt. CO besitzt keine eindeutige Abhängigkeit von NO_x was sich in einem relativ konstanten Reaktivitätsuntergrund zeigt. Der VOC-Anteil der OH-Reaktivität für alle Messflüge wird vereinfacht mit $k_{\text{OH}}(\text{VOC}) \approx k_{\text{OH}}(\text{LIF}) - k_{\text{OH}}(\text{NO}_x) - k_{\text{OH}}(\text{CO})$ abgeschätzt. Hierbei wird angenommen, dass k_{OH} hauptsächlich durch NO_x , CO und VOCs verursacht wurde. Diese Annahme wird durch die Analyse von Jäger (2013) in den meisten Fällen bestätigt. Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, korreliert der abgeschätzte organische Anteil an der OH-Reaktivität mit der NO_x -Konzentration, wodurch NO_x für die Messungen auf dem Zeppelin ein Maß für die Konzentration anderer Spurengase darstellt.

Die Messung von HCHO und HONO waren nur Teil des Photochemiepaketes CL8. Die gemessenen HCHO-Mischungsverhältnisse lagen bei 1 - 4 ppbv, wobei der Konzentrationsverlauf oft dem Verlauf der CO-Konzentrationen ähnelte. Die HONO-Mischungsverhältnisse lagen tagsüber für alle Flughöhen in der Regel zwischen 50 und 100 pptv. Insbesondere in den Morgenstunden zeigte HONO aber eine stark ausgeprägte Höhenabhängigkeit mit Mischungsverhältnissen größer als 600 pptv in Bodennähe.

5.2.2. Übersicht der HO_x-Konzentrationen

Die gesamte Zeitreihe der OH-Konzentrationsmessung für alle Flüge in Italien (ohne Transferflüge) ist mit $j(\text{O}^1\text{D})$ in der Zeitauflösung des LIF-Instruments von 42 s in Abbildung 5.3 gezeigt. Die OH-Konzentrationen zeigten eine starke, tageszeitabhängige Variation, die oft dem Verlauf von $j(\text{O}^1\text{D})$ folgten, mit Maximalwerten bis zu $20 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, am 29. Juni 2012 sogar bis $25 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Datenlücken wie z.B. am 20. Juni 2012 sind den oben erwähnten Pumpenausfällen aufgrund von Überhitzung geschuldet. Regelmäßige Variationen der OH-Konzentration wie z.B. am 27. und 28. Juni traten überwiegend bei Höhenprofilflügen auf (s. Tabelle 5.1). Auch bei Transektflügen wie z.B. am 24. Juni und 8. Juli wurden OH-

Konzentrationsgradienten beobachtet. Am 7. Juli 2012 wurde am Morgen und am Abend ein Messflug durchgeführt.

Analog zu den OH-Konzentrationen ist in Abbildung 5.4 die gesamte Zeitreihe der gemessenen HO_2^* -Konzentrationen dargestellt. Auch die HO_2^* -Konzentrationen zeigten eine tageszeitabhängige Variation. Typische Maximalkonzentrationen zwischen 10 und $20 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ wurden jeweils gegen Ende der Flüge am späten Vormittag bzw. zur Mittagszeit erreicht. Am 24. Juni 2012 wurden hohe Maximalkonzentrationen von fast $30 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Insgesamt zeigten die HO_2^* -Konzentrationen im Vergleich zu OH eine stärkere Variabilität während der Flüge. Besonders auffällig sind ausgeprägte Konzentrationsänderungen beim Höhenwechsel während Höhenprofilflügen (z.B. 27. und 28. Juni 2012, 9. und 12. Juli 2012).

5. Übersicht der HO_x-Messdaten

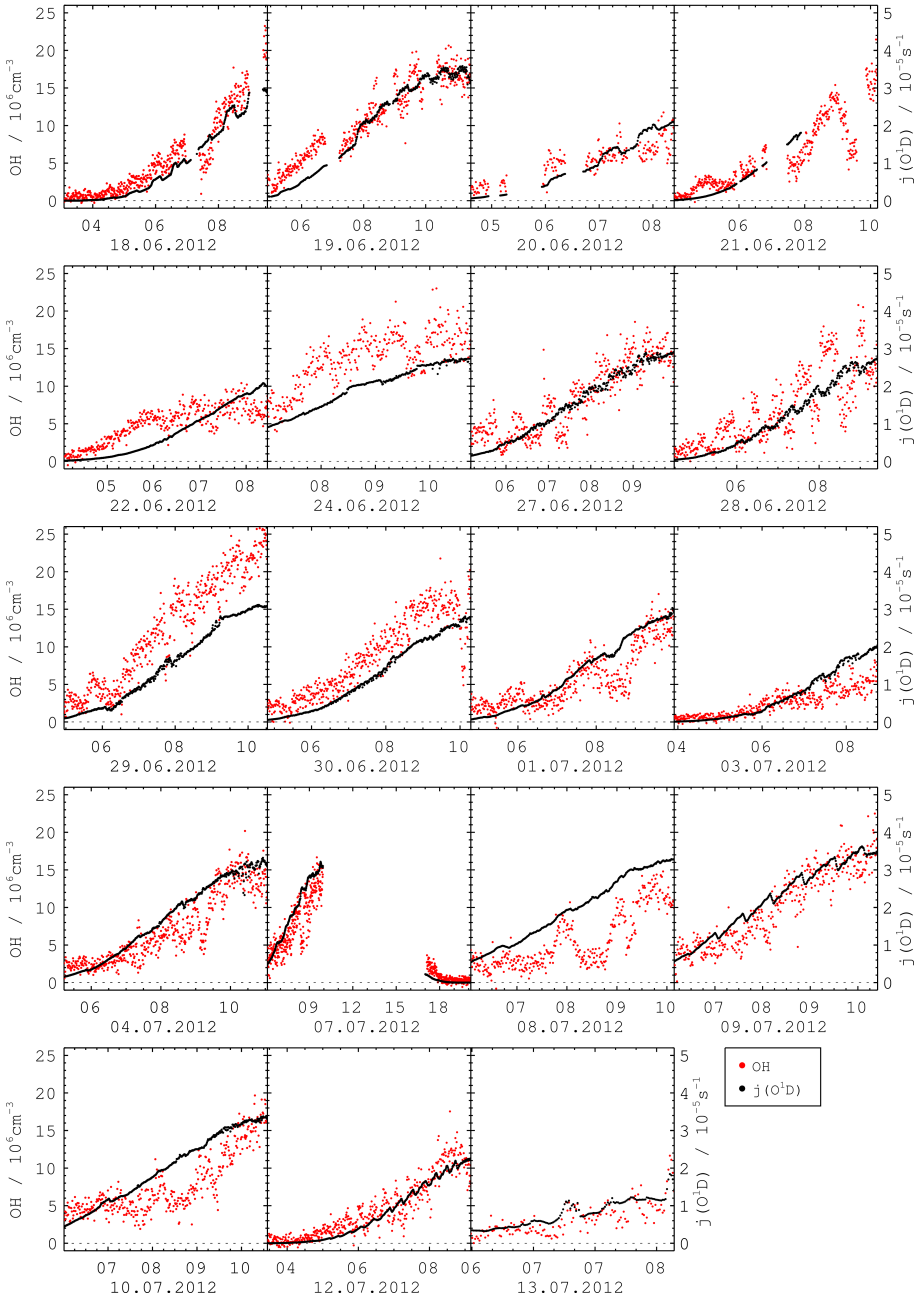


Abbildung 5.3.: Übersicht der OH-Konzentrationen und $j(\text{O}^1\text{D})$, die während aller Messflüge in Italien gemessen wurden, dargestellt in der Zeitaufösung des LIF-Instruments von 42s. Alle Zeiten sind in UTC (Ortszeit - 2h).

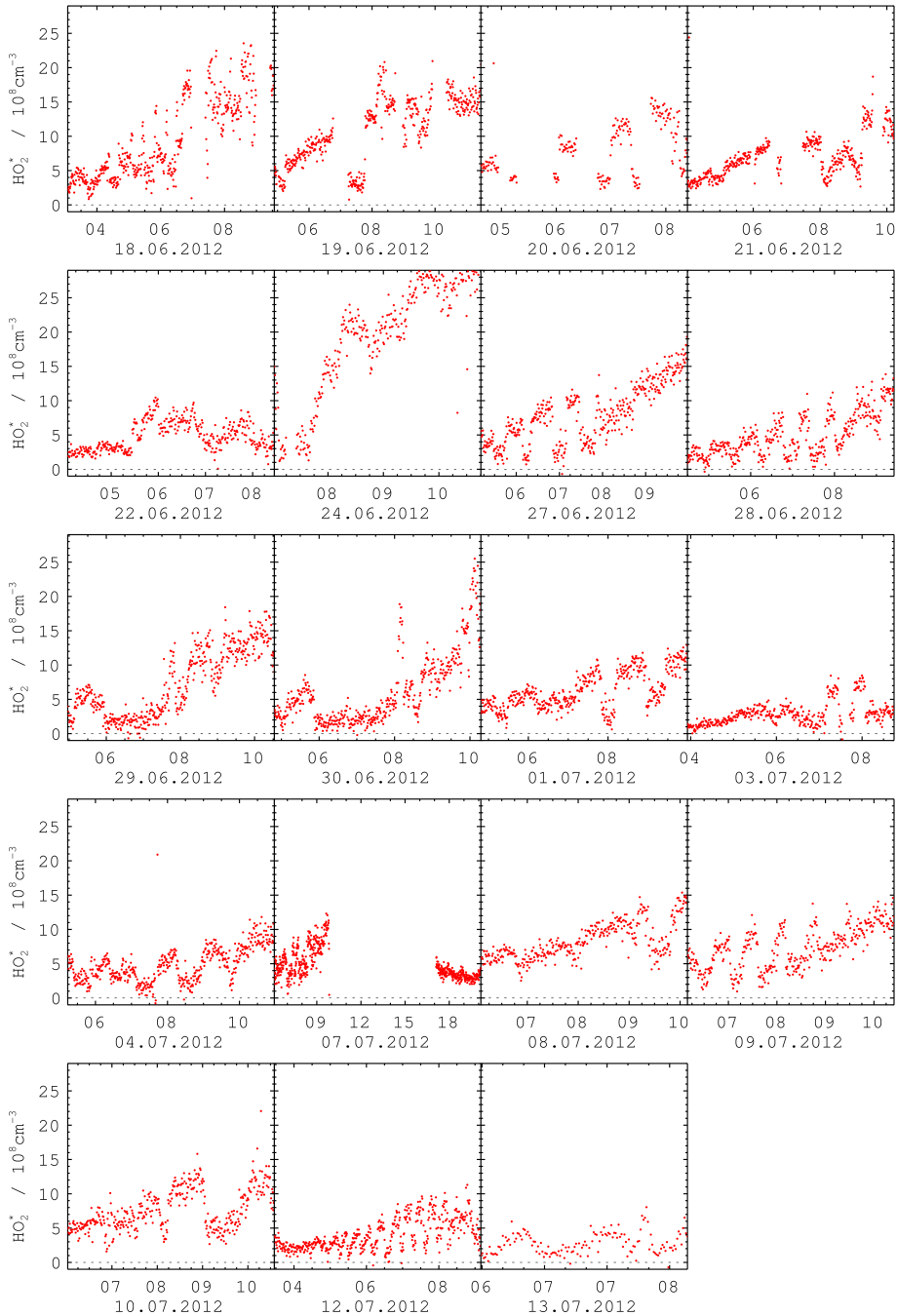


Abbildung 5.4.: Übersicht der HO_2^* -Konzentrationen, die während aller Messflüge in Italien gemessen wurden, dargestellt in der Zeitaufösung des LIF-Instruments von 42 s. Alle Zeiten sind in UTC (Ortszeit- 2h).

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

In diesem Kapitel werden für die Gesamtheit der gemessenen HO_x-Konzentrationen die Abhängigkeiten von Photolysefrequenzen und Stickoxiden qualitativ diskutiert. Des Weiteren ermöglichen die umfassenden Spurengasmessungen während der Messflüge mit dem Photochemiepaket CL8 (s. Abschnitt 3.2) die Untersuchungen des experimentellen OH-Budgets, welches hier diskutiert wird. Das Kapitel wird mit einer Abschätzung der O₃-Produktionsrate, die aus gemessenen Parametern berechnet wird, abgeschlossen. Zusätzlich werden die in Italien gemachten Beobachtungen in den Kontext zu anderen Feldmesskampagnen gesetzt.

Die Messungen auf dem Zeppelin boten die einmalige Möglichkeit, verschiedene Luftmassen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in kurzen Abständen (d.h. während eines Fluges auf Zeitskalen < 1 h) zu untersuchen. Insbesondere in den Morgenstunden wurden starke Spurengasgradienten aufgrund der Schichtung der unteren Troposphäre beobachtet. Aufgrund der hoch variablen Randbedingungen können die Messdaten *a priori* nicht als ein Datensatz, der in einer Luftmasse gemessen wurde, behandelt werden. Die im folgenden Abschnitt diskutierte Untersuchung der Gesamtheit der gemessenen HO_x-Konzentrationen zeigt, dass die HO_x-Konzentrationen, trotz der variablen Randbedingungen, eindeutige Abhängigkeiten von anderen Parametern aufweisen.

6.1. Abhängigkeit der OH-Konzentration von $j(\text{O}^1\text{D})$

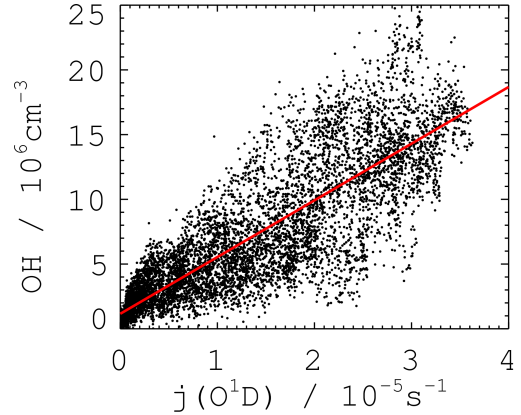
Der Zusammenhang zwischen OH-Konzentration und $j(\text{O}^1\text{D})$ wurde in früheren Arbeiten beobachtet und detailliert diskutiert (Rohrer u. Berresheim, 2006; Ehhalt u. Rohrer, 2000; Holland et al., 1998; Ehhalt, 1999; Holland et al., 2003). Die Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Ozonphotolysefrequenz $j(\text{O}^1\text{D})$ kann durch ein empirisches Potenzgesetz beschrieben werden (Rohrer u. Berresheim, 2006):

$$[\text{OH}] = a \times \left(\frac{j(\text{O}^1\text{D})}{10^{-5} \text{ s}^{-1}} \right)^b + c. \quad (6.1)$$

Der Exponent b repräsentiert dabei die Stärke aller photolytischen Prozesse, die direkt oder indirekt zur Bildung von OH beitragen. Darunter fallen z.B. die Photolyse von O₃, NO₂,

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

Abbildung 6.1: Streudiagramm des Zusammenhangs zwischen OH-Konzentration und $j(\text{O}^1\text{D})$ für alle Italienmessdaten. Eine lineare Regression ergibt den Zusammenhang $[\text{OH}] = (4.4 \times 10^{11} \times j(\text{O}^1\text{D}) + 1.1 \times 10^6) \text{ cm}^{-3}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.71$. Das bedeutet, dass 71 % der beobachteten Varianz der OH-Konzentration durch die Ozonphotolysefrequenz erklärt werden kann. Weitere 6 % der Varianz sind durch die Präzision der Messung bedingt.



HONO, H₂O₂ und HCHO. Alle photolytischen Prozesse sind miteinander korreliert, wobei der Zusammenhang nicht notwendigerweise linear ist. Der Faktor a gibt die Abhängigkeit der OH-Konzentration von NO_x, VOCs, O₃ und H₂O wieder. Der Parameter c beschreibt alle photolytisch unabhängigen Produktionsterme von OH.

Bei vielen Messkampagnen gilt für den Exponent $b \lesssim 1$, weswegen anstatt (6.1) oft eine lineare Ausgleichsgerade angepasst wird. In Abbildung 6.1 ist der lineare Zusammenhang zwischen der OH-Konzentration und der Ozonphotolysefrequenz $j(\text{O}^1\text{D})$ für alle Messflüge in Norditalien gezeigt. Obwohl sich während den Messflügen die chemischen Bedingungen sehr dynamisch änderten, existiert ein starker linearer Zusammenhang zwischen den beiden Messgrößen. Eine lineare Regression ergibt den Zusammenhang $[\text{OH}] = (4.4 \times 10^{11} \times j(\text{O}^1\text{D}) + 1.1 \times 10^6) \text{ cm}^{-3}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.71$, d.h. 71% der Varianz der OH-Konzentration können durch $j(\text{O}^1\text{D})$ erklärt werden. Weitere 6 % der Varianz wird durch die Streuung der OH-Konzentrationen aufgrund der Präzision der LIF-Messung verursacht. Die restlichen 23 % der OH-Varianz spiegeln den Einfluss und die Variabilität der chemischen Randbedingungen, wie NO_x- und VOC-Konzentrationen, wieder, in denen die Messungen durchgeführt wurden.

Aufgrund der starken Abhängigkeit von $j(\text{O}^1\text{D})$ wurde in Abbildung 6.2 auch die tageszeitabhängige Variation der OH-Konzentration untersucht. Der durchschnittliche Tagesgang der OH-Konzentration ist durch Mittelung aller in der Po-Ebene gemessenen OH-Konzentrationen über tageszeitabhängige Zeitfenster von 20 min bestimmt worden. Zusätzlich sind die mittleren Tagesgänge von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ gezeigt. Wie nach den Abbildungen 5.3 und 6.1 erwartet wird, folgt die OH-Konzentration dem Anstieg von $j(\text{O}^1\text{D})$. Im Zeitraum von 4:30 - 7:00 UTC weicht die mittlere OH-Konzentration jedoch nach oben ab. Der Verlauf von $j(\text{NO}_2)$ zeigt, dass die Intensität des Sonnenlichts für größere Wellenlängen ca. 2 h vor $j(\text{O}^1\text{D})$ ansteigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die abweichenden OH-Konzentrationen in diesem Zeitraum durch die früher einsetzende HO_x-Primärproduktion aufgrund der Photolyse von OH-Vorprodukten wie HONO und HCHO im sichtbaren Spek-

6.1. Abhängigkeit der OH-Konzentration von $j(\text{O}^1\text{D})$

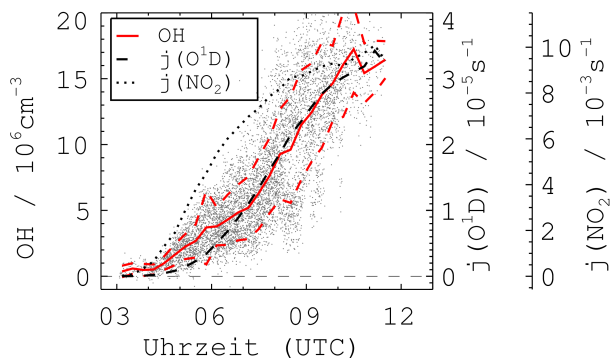


Abbildung 6.2: Die mittlere, tageszeitabhängige OH-Konzentration (rot) mit 1σ -Standardabweichung (rot gestrichelt) ist zusammen mit den mittleren Tagesgängen von $j(\text{O}^1\text{D})$ (schwarz gestrichelt) und $j(\text{NO}_2)$ (schwarz gepunktet) dargestellt. Die OH-Messwerte (graue Messpunkte) und die Photolysefrequenzen sind über Zeitfenster von 20 min gemittelt.

tralbereich bedingt sein könnten. Ab 6:30 UTC, also für $j(\text{O}^1\text{D}) \geq 0.75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, beginnt $j(\text{O}^1\text{D})$ den Tagesgang der OH-Konzentrationen zu dominieren. Die mittlere, maximale, gemessene OH-Konzentration von $16 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ wurde gegen 11 h UTC (13 h Lokalzeit) für $j(\text{O}^1\text{D}) \approx 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ erreicht, wobei dies aufgrund fehlender Messungen am Nachmittag nicht notwendigerweise dem Tagesmaximum entsprechen muss.

Im Vergleich zu anderen Messkampagnen, die in Kontinentaleuropa durchgeführt wurden, liegen die in Italien gemessenen OH-Konzentrationen signifikant über Messwerten, die z.B. im Sommer im Nordosten von Deutschland (Hofzumahaus et al., 1996; Holland et al., 1998, 2003) beobachtet wurden. Die durchschnittlichen OH-Maximalkonzentrationen dort lagen bei $8 - 10 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, wobei jedoch auch die maximale O_3 -Photolysefrequenz $j(\text{O}^1\text{D})$ um ungefähr einen Faktor 2 niedriger war. Aus diesem Grund ist die Höhe der bei diesen Kampagnen gemessenen OH-Konzentrationen nicht direkt mit den in Italien beobachteten Werten vergleichbar. Es können aber die Steigungen der linearen Abhängigkeit der OH-Konzentration von $j(\text{O}^1\text{D})$ für verschiedene Messkampagnen miteinander verglichen werden. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.1 die linearen Zusammenhänge von OH und $j(\text{O}^1\text{D})$ für Messkampagnen in verschiedenen Regionen angegeben. Es zeigt sich, dass die für Italien berechnete Steigung vergleichbar ist mit Steigungen, die bei Messungen in kontinentalen Regionen beobachtet wurden (Holland et al., 1998; Lu et al., 2012, 2013) bzw. ca. um einen Faktor 2 größer als diese ist (Holland et al., 2003; Rohrer u. Berresheim, 2006). Bei Messungen in marinen Luftmassen wurden Steigungen von $1.0 - 1.5 \times 10^{11} \text{ s cm}^{-3}$ gemessen (Brauers et al., 2001; Vaughan et al., 2012), die damit um ungefähr einen Faktor 3 - 4 unter der in Italien beobachteten Steigung liegen. Dies drückt sich für Messungen in Kap Verde in 3 - 4 mal niedrigeren OH-Konzentrationen aus, obwohl $j(\text{O}^1\text{D})$ -Werte von maximal $4.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gemessen wurden (Whalley et al., 2010; Vaughan et al., 2012).

Weitere Messkampagnen bei denen die lineare Abhängigkeit zwischen OH und $j(\text{O}^1\text{D})$ nicht explizit untersucht wurde, aber die gemessenen $j(\text{O}^1\text{D})$ -Werte vergleichbar mit den Messwerten in Italien sind, fanden in Houston und LaPorte (Texas, USA, Mao et al. 2010) statt. Die dort beobachteten OH-Konzentrationen für NO_x -Konzentrationen, die im Bereich der maximalen NO_x -Konzentrationen in Italien lagen, waren mit $1.5 - 2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ähn-

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

Tabelle 6.1.: Übersicht des Zusammenhangs von OH und $j(\text{O}^1\text{D})$ für Messkampagnen, die in verschiedenen Regionen durchgeführt wurden. Der Zusammenhang von OH und $j(\text{O}^1\text{D})$, der während der Zeppelinmessungen in Italien beobachtet wurde, ist vergleichbar mit Messungen, die in anderen kontinentalen Regionen durchgeführt wurden.

Kampagne	Steigung / $10^{11} \text{ s cm}^{-3}$	Ort	Datum	Referenz
PEGASOS2012	4.4	Po-Ebene, Italien	Juni/Juli 2012	diese Arbeit
PRIDE-PRD2006	4.0	PRD, China	Juli 2006	Lu et al. (2012)
CAREBeijing2006	4.0	Beijing, China	Aug./Sep. 2006	Lu et al. (2013)
POPCORN	3.9	Pennewitt, Deutschland	Aug. 1994	Holland et al. (1998)
MOHp	2.4	Hohenpeissenberg, Deutschland	1999-2003	Rohrer u. Berresheim (2006)
BERLIOZ	2.0	Pabstthum, Deutschland	Juli/Aug. 1998	Holland et al. (2003)
ALBATROSS	1.4	Atlantik	Okt./Nov. 1996	Brauers et al. (2001)
SOS1-SOS3	1.2	Kap Verde	Feb./März, Juni, Sep. 2009	Vaughan et al. (2012)

lich hoch wie die Messwerte in Italien. Messungen in Mexiko City bei sehr hohen NO_x-Konzentrationen von 20 – 100 ppbv lagen, trotz Photolysefrequenzen größer $4.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, mit OH-Maximalkonzentrationen von $11 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ unter den Messwerten in Italien (Shirley et al., 2006).

6.2. Abhängigkeit der OH-Konzentration von NO_x

Neben dem Zusammenhang zwischen OH und $j(\text{O}^1\text{D})$ wird für die klassische Radikalchemie eine starke, nichtlineare Abhängigkeit der OH-Konzentration von der NO_x-Konzentration erwartet (Ehhalt, 1999). Für NO_x-Mischungsverhältnisse kleiner 1 ppbv sollte die OH-Konzentration für größer werdende NO_x-Werte ansteigen, da die OH-Rezyklierung über die Reaktion von HO₂ mit NO (R2.10) stärker wird. Für größere NO_x-Konzentrationen beginnt der Verlustpfad über die Reaktion von OH mit NO₂ (R2.27) zu dominieren, so dass die OH-Konzentration unterdrückt wird. Dieser Zusammenhang gilt nur, wenn die OH-Rezyklierung durch NO gesteuert wird und andere Rezyklierungsmechanismen, wie z.B. bei der nicht-klassischen Rezyklierung die Konversion von RO₂ zu OH ohne die Beteiligung von NO (s. Abschnitt 2.2.3), keinen signifikanten Einfluss haben.

Damit die NO_x-Abhängigkeit der OH-Konzentration untersucht werden kann, muss die photolytische Abhängigkeit, die nach Abbildung 6.1 durch $j(\text{O}^1\text{D})$ charakterisiert wird, aus den Messdaten herausgerechnet werden. Dafür werden die Messdaten für $j(\text{O}^1\text{D}) >$

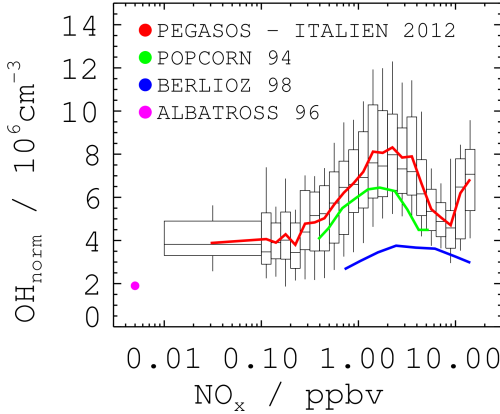


Abbildung 6.3: NO_x -Abhängigkeit der normierten OH-Konzentration nach (6.2) für $j_0(\text{O}^1\text{D}) = 1.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in Boxplot-Darstellung (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9-Quantile) und Mittelwerte (rote Linie) für äquidistante $\log(\text{NO}_x)$ -Intervalle von 0.1. Im Vergleich dazu sind die mittleren, normierten OH-Konzentrationen für die ALBATROSS, POPCORN und BERLIOZ Kampagne gezeigt. Die OH-Konzentrationen in Italien liegen über den Messwerten der anderen Messkampagnen, wobei die NO_x -Abhängigkeit vergleichbar zu POPCORN ist.

$7.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ gefiltert, da nach Abbildung 6.2 ab diesem Wert $j(\text{O}^1\text{D})$ die photolytische Abhängigkeit der OH-Konzentration dominiert. Um die Messdaten mit Messwerten der ALBATROSS (Brauers et al., 2001), POPCORN (Hofzumahaus et al. 1996; Holland et al. 1998) und BERLIOZ (Holland et al., 2003) Kampagne vergleichen zu können, werden die OH-Konzentrationen auf $j(\text{O}^1\text{D})$ normiert und anschließend, analog zu den Messwerten der oben genannten Kampagnen, mit der mittleren Photolysefrequenz der POPCORN-Kampagne $j_0(\text{O}^1\text{D}) = 1.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ multipliziert. Damit gilt

$$[\text{OH}]_{\text{norm}} = \frac{j_0(\text{O}^1\text{D})}{j(\text{O}^1\text{D})} \cdot [\text{OH}]_{\text{LIF}}. \quad (6.2)$$

In Abbildung 6.3 ist die Abhängigkeit der normierten OH-Konzentrationen vom NO_x -Mischungsverhältnis für die Messdaten der Italienmesskampagne gezeigt. Die Messungen der Italienmesskampagne sind in Boxplots für äquidistante $\log(\text{NO}_x)$ -Intervalle von 0.1 dargestellt, wobei alle Werte kleiner als 100 pptv in einem Intervall zusammengefasst sind. Die Box umfasst alle Messwerte zwischen der unteren (25%) und oberen Quartile (75%), wobei der Median durch den Querstrich gekennzeichnet ist. Die Antennen („Whisker“) umfassen alle Messwerte zwischen 10% und der unteren Quartile bzw. zwischen der oberen Quartile und 90%. Die Mittelwerte für jedes NO_x -Intervall sind zusätzlich mit einer roten Kurve gekennzeichnet. Für niedrige NO_x -Konzentrationen liegt die mittlere normierte OH-Konzentration bei ungefähr $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und steigt mit der NO_x -Konzentration an. Die mittlere maximale OH-Konzentration, die zwischen 1.5 und 2.5 ppbv NO_x liegt, ist mit ungefähr $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ um einen Faktor 2 größer als Konzentrationen, die für NO_x -Mischungsverhältnisse kleiner 200 pptv gemessen wurden. Zu höheren NO_x -Werten fällt die OH-Konzentration wieder ab und erreicht ihr Minimum bei 10 ppbv NO_x . Für die letzten beiden NO_x -Intervalle steigt die mittlere, normierte OH-Konzentration wieder an.

Der Verlauf der NO_x -Abhängigkeit von OH ist für $\text{NO}_x < 10 \text{ ppbv}$ vergleichbar mit Berechnungen von Ehhalt (1999), der diese Abhängigkeit für konstante Randbedingungen bei

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

ähnlichen Spurengaskonzentrationen untersucht hat. Die Untersuchungen von Ehhalt wurden für Randbedingungen durchgeführt, in denen die (damals unbekannt) NO-unabhängige OH-Rezyklierung keinen signifikanten Einfluss auf die OH-Konzentration hat. Damit ist die in Italien beobachtete NO_x-Abhängigkeit ein Hinweis darauf, dass die OH-Rezyklierung zum Großteil über die Reaktion von HO₂ mit NO bestimmt wurde und nicht durch nichtklassische Rezyklierungsmechanismen.

Abweichend von den Untersuchungen von Ehhalt, steigen die OH-Konzentrationen für NO_x-Mischungsverhältnisse größer 10 ppbv wieder an. Diese Mischungsverhältnisse wurden über Zeiträume von länger als 10 min nur am 19. / 20. Juni und am 04. Juli 2012 gemessen. Für den Flug am 4. Juli liegen die normierten OH-Konzentrationen OH_{norm} bei NO_x-Mischungsverhältnissen über 10 ppbv im Bereich von $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und sind damit nicht ausschlaggebend für den beobachteten Anstieg. Normierte OH-Konzentrationen von $7 - 9 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ für NO_x-Mischungsverhältnisse größer 10 ppbv wurden von 7:10 - 7:45 UTC am 19. Juni 2012 (Flug 26, CL9) und von 6:45 - 7:00 UTC am 20. Juni 2012 (Flug 27, CL5) beobachtet. Beide Flüge waren Höhenprofilflüge in der Nähe von SPC bei denen die NO_x-Werte von mehr als 10 ppbv jeweils in Flughöhen von 100–150 m über Grund gemessen wurden. In den oben genannten Zeiträumen ist das NO zu NO₂ Verhältnis bei beiden Flügen mit 0.3 erhöht gegenüber dem durchschnittlichen NO zu NO₂ Verhältnis von 0.24 während aller Messflüge in Italien am Tag (für $j(\text{NO}_2) > 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, entspricht $j(\text{O}^1\text{D}) \gtrsim 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Dies könnte auf eine verstärkte Bildung von OH durch die Reaktion von NO mit HO₂ und RO₂ hindeuten, was die OH-Konzentration erhöhen würde. Des Weiteren korrelierten bei beiden Flügen die hohen NO_x-Konzentrationen mit hohen OH-Reaktivitäten von $9 - 11 \text{ s}^{-1}$, die nach Abbildung 5.2 zu den höchsten in Italien gemessenen Werten gehören. Aufgrund der Instrumentierung des Zeppelins wurden nur bei Flug 27 am 20. Juni explizit VOCs gemessen. Die Messdaten zeigen über den Zeitraum erhöhter OH-Konzentrationen erhöhte Werte an Isopren (300 pptv), Cis-2-Hexen (150 pptv), Hexan (150 pptv) und Cyclopentan (130 pptv). Durch die Oxidation der VOCs durch OH kann es zu einer verstärkten Bildung von RO₂ kommen, die durch NO zu HO₂ und anschließend zu OH weiter reagieren (s. Abbildung 2.2). Damit würde eine verstärkte OH-Bildung durch die Rezyklierung von OH aus HO₂ und RO₂ unterstützt, wodurch der OH-Konzentrationsanstieg erklärt werden könnte.

Im Vergleich zu den Messwerten der anderen Messkampagnen, die in Abbildung 6.3 gezeigt sind, sind die in Italien gemessenen, mittleren, normierten OH-Konzentrationen am höchsten. Die NO_x-Abhängigkeit der OH-Konzentration für die Messwerte der POPCORN-Messkampagne zeigt ein Maximum zwischen 1.0 und 1.1 ppbv NO_x, womit dieses bei niedrigeren NO_x-Konzentrationen liegt, als das Maximum der in Italien gemessenen Daten. Die während POPCORN gemessenen, mittleren OH-Konzentrationen verlaufen unterhalb der Italienmessdaten, wobei die NO_x-Mischungsverhältnisse nur zwischen 0.4 und 5.0 ppbv NO_x variierten. Die mittleren, normierten OH-Konzentrationen der BERLIOZ-Kampagne liegen im Maximum um einen Faktor 2.5 unter den Messwerten der Italienmesskampagne.

Des Weiteren zeigen die BERLIOZ-Messwerte ein schwächer ausgeprägtes Maximum der OH-Konzentration bei 1.2 ppbv NO_x . Auch bei OH-Konzentrationsmessungen, die in New York (Ren et al., 2003a) und Nashville (Martinez et al., 2003, beide USA) durchgeführt wurden, ist qualitativ die gleiche NO_x -Abhängigkeit zu beobachten. Bei Messungen im PRD in China war das Maximum der normierten OH-Konzentrationen bei 3 – 4 ppbv NO_x nur schwach ausgeprägt (Lu et al., 2012) und bei Messungen in den südlichen Außenbezirken von Beijing, China, zeigte sich keine Abhängigkeit von der NO_x -Konzentration (Lu et al., 2013). Diese Beobachtungen für die Messungen in China sind ein Indiz dafür, dass NO-unabhängige OH-Produktionsmechanismen die dortige Radikalchemie stark beeinflusst haben. Bestätigt wurde diese Tatsache in den Arbeiten von Hofzumahaus et al. (2009); Lu et al. (2012, 2013), in denen explizit gezeigt wurde, dass die gemessenen OH-Konzentrationen bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen nur durch einen zusätzlichen, NO-unabhängigen OH-Rezyklierungsmechanismus erklärt werden können. Da ähnliche Beobachtungen in Italien nicht gemacht wurden, gibt es auf Basis der hier gezeigten Messungen keinen Hinweis auf eine nichtklassische Rezyklierung für die in Italien vorherrschenden Randbedingungen.

6.3. Abhängigkeit der HO_2^* -Konzentration von NO

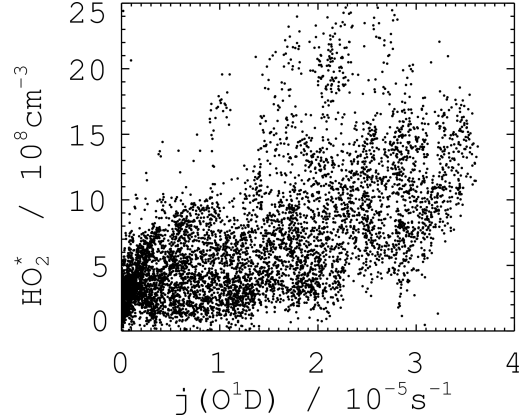
Nach R2.10 reagiert HO_2 sehr schnell mit NO, weswegen eine NO-Abhängigkeit der HO_2^* -Konzentrationen erwartet wird. Das Streudiagramm der gemessenen HO_2^* -Konzentrationen gegen $j(\text{O}^1\text{D})$ in Abbildung 6.4 zeigt für HO_2^* eine hohe Variabilität, die nur zu einem kleinen Teil durch $j(\text{O}^1\text{D})$ bedingt ist. Eine lineare Regression (nicht explizit in der Abbildung gezeigt) ergibt in diesem Fall einen kleinen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.36$. Aus diesem Grund sind die HO_2^* -Konzentrationen für die Untersuchung der Abhängigkeit von NO nicht auf den photolytischen Einfluss normiert.

In Abbildung 6.5 sind die gemessenen HO_2^* -Konzentrationen gegen das NO-Mischungsverhältnis aufgetragen. Die Boxplots geben die 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 -Quantile an und die rote Linie den Mittelwert der äquidistanten $\log(\text{NO})$ -Intervalle. Die HO_2^* -Konzentrationen zeigen eine starke Abhängigkeit von NO. Für sehr niedrige NO-Mischungsverhältnisse steigt die mittlere HO_2^* -Konzentration mit NO bis zum Maximum von $10 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ an, das bei 200 - 250 pptv NO liegt. Für höhere NO-Mischungsverhältnisse kommt es zu einem starken Abfall der HO_2^* -Konzentrationen, die für die höchsten NO-Werte von 3.5 ppbv bei ca. $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ liegen.

Qualitativ kann dieses Verhalten der HO_2^* -Konzentrationen durch eine NO_x -dominierte Radikalchemie erklärt werden (s. Abbildung 2.2). Für niedrige NO-Konzentrationen ist die Bildung von OH aus HO_2 langsam. Das bedeutet, dass aufgrund der Spurengasoxidation durch OH, bei der HO_2 und RO_2 gebildet werden, das Radikalgleichgewicht zu HO_2 und RO_2 verschoben wird, wenn NO-unabhängige Rezyklierungsprozesse keinen signifikanten Einfluss auf die OH-Produktion besitzen. Die HO_x -Verluste werden unter diesen Bedingun-

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

Abbildung 6.4: Streudiagramm für den Zusammenhang von HO₂^{*} und $j(\text{O}^1\text{D})$. HO₂^{*} zeigt eine starke Variabilität, die nicht durch $j(\text{O}^1\text{D})$ bestimmt ist, was sich in einem niedrigen Korrelationskoeffizienten für eine lineare Regression dieser beiden Messgrößen von $R^2 = 0.36$ ausdrückt (hier nicht explizit dargestellt). Damit werden nur 36% der HO₂^{*}-Variabilität durch $j(\text{O}^1\text{D})$ erklärt.



gen durch Radikal-Radikal Abbruchreaktionen, die H₂O₂ oder ROOH (R2.30 und R2.31) bilden, dominiert. Mit ansteigender NO-Konzentration steigt der HO₂-Verlust durch die OH-Bildung an (R2.10). Auf der anderen Seite steigt auch die HO₂-Produktion aufgrund der Konversion von RO₂-Radikalen durch die Reaktion mit NO an. Aus diesem Grund wird keine oder nur eine schwache NO-Abhängigkeit der HO₂-Konzentration erwartet, solange aufgrund der Spurengasoxidation durch OH weiterhin HO₂- und RO₂-Radikale gebildet werden. Mit weiter steigender NO-Konzentration, die in der Troposphäre im Allgemeinen auch mit einer steigenden NO₂-Konzentration einhergeht, wird jedoch die Verlustreaktion von OH mit NO₂ (R2.27) bedeutsam, so dass weniger HO₂ bzw. RO₂ durch die Oxidation von z.B. CO oder VOCs gebildet wird. Dadurch sinken die HO₂- bzw. RO₂-Bildungsrate für höhere NO_x-Konzentrationen und die HO₂-Konzentration fällt ab, weil der Verlust durch Reaktion R2.10 weiterhin hoch ist.

Der Anstieg von HO₂^{*} für NO-Mischungsverhältnisse unter 250 pptv kann durch zwei Effekte verursacht sein. Zum einen wurden die HO₂^{*}-Konzentrationen hier nicht auf den photolytischen Einfluss normiert, weswegen der Anstieg durch eine systematisch höhere, photolytische HO₂^{*}-Primärproduktion in diesem NO-Konzentrationsbereich verursacht sein könnte. Zum anderen korreliert nach Abbildung 5.2 die abgeschätzte OH-Reaktivität durch VOCs $k_{\text{OH}}(\text{VOC})$ mit NO_x. Letzteres könnte auf eine höhere RO₂-Produktionsrate hindeuten, die auch die HO₂-Produktion erhöhen würde.

Im Vergleich zu Messwerten, die während der BERLIOZ-Kampagne gemessen wurden (Holland et al., 2003), waren die HO₂^{*}-Konzentrationen in Italien bis zu zehnmal höher. HO₂^{*}-Konzentrationen, die im PRD und südöstlich von Beijing (China) beobachtet wurden lagen auf einem vergleichbaren Niveau wie in Italien (Lu et al., 2012, 2013), obwohl diese Messungen noch durch eine stärkere Querempfindlichkeit auf RO₂-Radikale beeinflusst waren. Hohe HO₂^{*}-Konzentrationen von über $10 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ wurden auch in Gebieten mit sehr intensiver Sonneneinstrahlung gemessen (Martinez et al., 2003; Shirley et al., 2006; Mao et al., 2010), wobei auch für diese Messungen die Höhe der RO₂-Interferenz unbekannt ist.

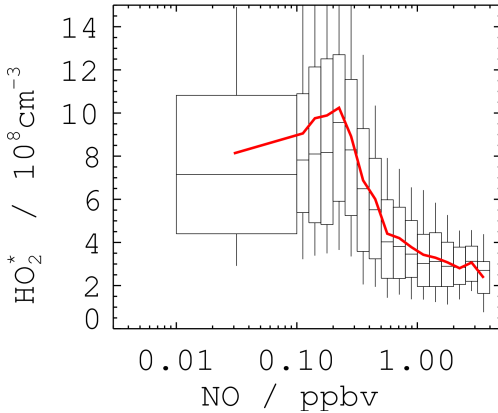


Abbildung 6.5: HO_2^* -Konzentration für äquidistante $\Delta \log(\text{NO})$ -Intervalle mit einer Breite von 0.1. Die Boxplots repräsentieren die 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 -Quantile. Die rote Linie gibt die mittlere HO_2^* -Konzentration der entsprechenden Intervalle an. Das Konzentrationsniveau liegt für niedrige NO-Mischungsverhältnisse deutlich über dem für hohe NO-Werte, da die HO_2^* -Konzentration stark durch die Reaktion mit NO (R2.10) beeinflusst wird.

6.4. HO_2^* zu OH Verhältnis

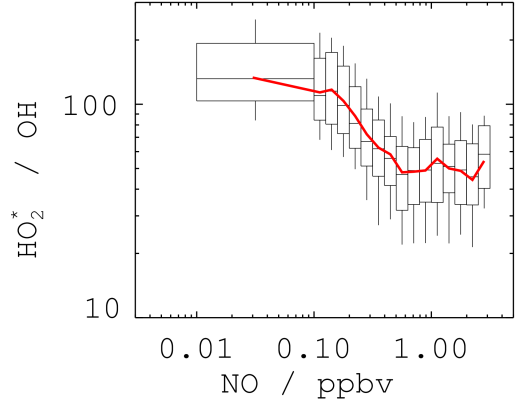
Eine weitere, wichtige Kenngröße für die Einordnung der chemischen Bedingungen stellt das Verhältnis von HO_2 zu OH dar, welches ein Maß für die Stärke der Konversionsprozesse der HO_x -Radikale ineinander darstellt (Stevens et al., 1997; Mihelcic et al., 2003). Für niedrige NO-Konzentrationen ist die OH-Rezyklierung für Bedingungen, in denen die nichtklassische OH-Rezyklierung keinen signifikanten Beitrag zur OH-Produktion liefert, langsam. Dadurch verschiebt sich, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, das Radikalgleichgewicht zum HO_2 und ein hohes HO_2 zu OH-Verhältnis wird erwartet. Für höhere NO-Konzentrationen wird die OH-Rezyklierung durch die Reaktion von HO_2 mit NO stärker und das HO_2 zu OH Verhältnis sollte mit steigender NO-Konzentration sinken.

In Abbildung 6.6 ist das gemessene HO_2^* zu OH Verhältnis in Boxplot-Darstellung für Messdaten mit $j(\text{O}^1\text{D}) > 7.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ gegen das NO-Mischungsverhältnis aufgetragen. Für niedrige NO-Mischungsverhältnisse liegt das Verhältnis zwischen 100 und 200. Mit steigenden Mischungsverhältnissen sinkt das Verhältnis auf ungefähr 50 bei 700 pptv NO. Für NO-Mischungsverhältnisse über 700 pptv bleibt das Verhältnis relativ konstant bei 50. Damit folgt das beobachtete HO_2^* zu OH Verhältnis den theoretischen Erwartungen einer OH-Rezyklierung, die durch NO dominiert wird.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei Messungen in New York (USA) beobachtet, wo das Verhältnis auch ein Plateau im Bereich zwischen 700 pptv und 2 ppbv NO zeigt. Die Verhältnisse lagen dabei aber unter den in Italien gemessenen Werten und variierten zwischen 70 bei ungefähr 100 pptv NO und 5 bei 80 ppbv NO (Ren et al., 2003b). Ähnliche Absolutwerte für das HO_2^* zu OH Verhältnis wurden für niedrige NO-Konzentration in Mexiko-City gefunden, wobei die Messungen jedoch ein mit steigender NO-Konzentration stetig kleiner werdendes Verhältnis zeigten (Shirley et al., 2006). In beiden Fällen konnte jedoch auch die damals nicht bekannte RO_2 -Interferenz einen signifikanten Anteil am HO_2 -Messsignal gehabt haben.

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

Abbildung 6.6: HO₂^{*} zu OH Verhältnis in Boxplot-Darstellung, die die 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 -Quantile repräsentieren, für Messdaten mit $j(\text{O}^1\text{D}) > 7.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Die mittleren Verhältnisse sind als rote Linie eingezeichnet. Das Verhältnis nimmt bis ungefähr 700 pptv NO ab. Für größere NO-Konzentrationen bleibt das Verhältnis relativ konstant bei 50.



6.5. Experimentelles OH-Budget

Die Untersuchung des experimentellen OH-Budgets wurde nur für Messflüge mit CL8 in Italien durchgeführt, weil nur während dieser Flüge das wichtige OH-Vorprodukt HONO gemessen wurde. Nach Tabelle 5.1 umfasst dies die Flüge 23, 24, 44, 45, 46, 47, 48, 49 und 50.

Aufgrund der sehr kurzen OH-Lebensdauer von unter einer Sekunde, befindet sich OH stets im quasistationären Gleichgewicht, weswegen $P(\text{OH}) \approx D(\text{OH})$ gilt. Nach Abschnitt 2.2 sind die Hauptquellen von OH die Ozon- und HONO-Photolyse, sowie die Reaktion von HO₂ mit NO bzw. O₃. Damit ist die OH-Produktionsrate gegeben durch

$$P_{\text{OH}} = P_{\text{O}_3+h\nu} + P_{\text{HONO}+h\nu} + P_{\text{HO}_2+\text{NO}} + P_{\text{HO}_2+\text{O}_3}, \quad (6.3)$$

mit den Beiträgen $P_{\text{O}_3+h\nu}$ durch die Ozonphotolyse, $P_{\text{HONO}+h\nu}$ durch HONO-Photolyse und $P_{\text{HO}_2+\text{NO}}$ bzw. $P_{\text{HO}_2+\text{O}_3}$ durch die Reaktion von HO₂ mit NO oder O₃. Die einzelnen Bildungsraten sind nach den Reaktionen R2.2, R2.5, R2.6, R2.10 und R2.11 gegeben mit

$$P_{\text{O}_3+h\nu} = 2 \cdot j(\text{O}^1\text{D}) \cdot [\text{O}_3] \cdot \Phi_{\text{OH}}, \quad (6.4)$$

$$P_{\text{HONO}+h\nu} = j(\text{HONO}) \cdot [\text{HONO}], \quad (6.5)$$

$$P_{\text{HO}_2+\text{NO}} = k_{\text{HO}_2+\text{NO}} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}], \quad (6.6)$$

$$P_{\text{HO}_2+\text{O}_3} = k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad (6.7)$$

mit der OH-Ausbeute Φ_{OH} nach (2.1). Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung von P_{OH} sind in Tabelle 6.2 angegeben. Für die Berechnung der OH-Bildung durch die Reaktion von HO₂ mit NO müssen die gemessenen HO₂^{*}-Konzentrationen um den RO₂-Signalanteil korrigiert werden. Für die Messungen auf dem Zeppelin kann dies nur anhand von Modellabschätzungen durchgeführt werden, die in Abschnitt 8 diskutiert werden.

Tabelle 6.2.: Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung des OH-Budgets.

k	Wert / $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Quelle
$k_{\text{HO}_2+\text{NO}}$	$3.45 \times 10^{-12} \times \exp\left(\frac{270 K}{T}\right)$	IUPAC, Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{HO}_2+\text{O}_3}$	$2.03 \times 10^{-16} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{4.57} \times \exp\left(\frac{693 K}{T}\right)$	IUPAC, Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{O}^1\text{D}+\text{N}_2}$	$2.0 \times 10^{-11} \times \exp\left(\frac{130 K}{T}\right)$	IUPAC, Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{O}^1\text{D}+\text{O}_2}$	$3.2 \times 10^{-11} \times \exp\left(\frac{67 K}{T}\right)$	IUPAC, Atkinson et al. (2004)
$k_{\text{O}^1\text{D}+\text{H}_2\text{O}}$	2.2×10^{-10}	IUPAC, Atkinson et al. (2004)

Die Korrektur des RO_2 -Signalanteils entsprach weniger als 10 % des HO_2^* -Messsignals. Mit der direkten Messung der gesamten OH-Reaktivität und der OH-Konzentration kann die OH-Verlustrate nach (2.5) berechnet werden mit $D_{\text{OH}} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]$.

In der folgenden Untersuchung des OH-Budgets wird das Verhältnis von Produktions- zu Destruktionsrate untersucht:

$$PD = \frac{P_{\text{OH}}}{D_{\text{OH}}}. \quad (6.8)$$

Wird die OH-Produktion durch (6.3) vollständig beschrieben, erwartet man ein $PD = 1$, weil durch die OH-Reaktivität die Stärke aller OH-Verlustprozesse bekannt ist. Ein $PD < 1$ deutet auf nicht gemessene OH-Bildungsterme hin wie es z.B. im PRD in China beobachtet für Bedingungen beobachtet wurde, unter denen NO-unabhängige OH-Produktionsprozesse dominierten (Hofzumahaus et al., 2009; Lu et al., 2013). Ein $PD > 1$ würde eine größere OH-Bildungsrate als Verlustrate bedeuten. Da jedoch nach bisherigem Kenntnisstand mit der Messung der gesamten OH-Reaktivität alle Verlustprozesse von OH erfasst werden, wäre ein solches Ergebnis unerwartet. Um ein aussagekräftiges Ergebnis der OH-Budgetanalyse zu erhalten, müssen die Fehler der Messinstrumente berücksichtigt werden. Dafür wird die systematische Unsicherheit ΔX der Messgröße X durch eine Reihenentwicklung bis zum linearen Glied auf PD fortgepflanzt.

In Abbildung 6.7 ist das Verhältnis von OH-Produktion zu OH-Destruktion in Boxplot-Darstellung für äquidistante $\log(\text{NO}_x)$ -Intervalle von 0.1 gegen NO_x aufgetragen. Der graue Bereich repräsentiert die systematische Unsicherheit der Messparameter, die auf PD fortgepflanzt wurde. Die mittlere relative Unsicherheit des Verhältnisses variiert zwischen 44 und 53 %. Für NO_x -Mischungsverhältnisse kleiner als 0.4 ppbv liegen mehr als 50 % der Datenpunkte innerhalb der abgeschätzten Unsicherheit, wodurch das OH-Budget weitgehend geschlossen ist, d.h. $P(\text{OH}) \approx D(\text{OH})$. Für höhere NO_x -Mischungsverhältnisse wird diese Abweichung zunehmend größer. Ab 3 ppbv NO_x weichen mehr als 75 % der Datenpunkte signifikant vom erwarteten Verhältnis von eins ab. In diesem NO_x -Konzentrationsbereich besitzt die Reaktion von HO_2 mit NO im Mittel einen Anteil von mindestens 75 % an der OH-Gesamtproduktion und ist damit ausschlaggebend für die hohe Produktionsrate. Für

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

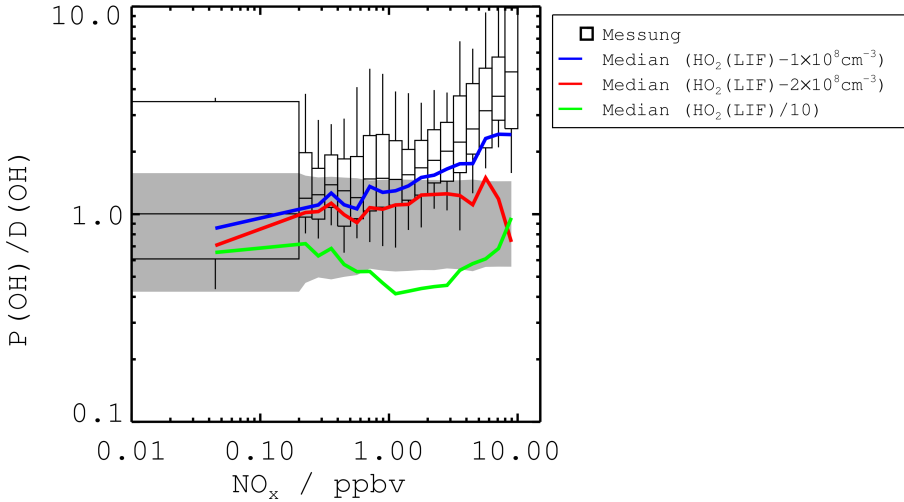


Abbildung 6.7.: Aus gemessenen Parametern berechnetes Verhältnis von OH-Produktions- und OH-Destruktionsrate in Boxplot-Darstellung (Box repräsentiert die 0.25- und 0.75-Quantile, die Antennen 0.1- und 0.9-Quantile) gegen die NO_x-Konzentration aufgetragen. Zum Vergleich ist der Median für das Verhältnis gezeigt, wenn die gemessene HO₂^{*}-Konzentration um $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (blau), um $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (rot) und um einen Faktor 10 (grün) reduziert wird.

NO_x-Mischungsverhältnisse bei 10 ppbv ist die experimentell bestimmte Produktionsrate im Mittel ca. um einen Faktor 5 größer als die Destruktionsrate.

Diese Diskrepanz deutet auf eine messtechnische Ursache hin, die entweder zu einer Unterschätzung der OH-Destruktionsrate oder einer Überschätzung der berechneten OH-Produktionsrate bei hohen NO_x-Konzentrationen führt. Um die Diskrepanz durch die Destruktionsrate $D(\text{OH})$ erklären zu können, müsste das Produkt von OH-Reaktivität und OH-Konzentration in Abhängigkeit von NO_x um bis zu einem Faktor 5 zu niedrig gemessen worden sein. Der OH-Messkanal zeigte im Verlauf der Kampagne und der anschließenden Labormessungen keine Auffälligkeiten. Für die Messung der OH-Reaktivität ist bekannt, dass bei hohen NO-Konzentrationen im Strömungsrohr, durch die Rückbildung von OH durch die Reaktion von HO₂ mit NO, der beobachtete OH-Abbau verlangsamt und damit die gemessene OH-Reaktivität unterschätzt wird. Dies würde bei der hier verwendeten Messtechnik erst ab NO-Mischungsverhältnissen von ca. 30 ppbv signifikanten Einfluss auf das Messsignal haben (Lou et al., 2010). Die maximalen in Italien gemessenen NO-Mischungsverhältnisse waren ungefähr 4 ppbv und die Messsignale der OH-Lebensdauermessungen zeigten keine Auffälligkeiten, weswegen auch für die OH-Lebensdauermessung keine erhöhte Unsicherheit anzunehmen ist. Aus diesen Gründen ist eine zu niedrig bestimmte OH-Destruktionsrate unwahrscheinlich.

Auf der anderen Seite bestimmt der Umsatz der Reaktion von HO₂ mit NO für NO_x größer als 3 ppbv mehr als 75% der OH-Produktionsrate, weswegen es wahrscheinlich ist, dass dieser Produktionsprozess für die erhöhte Produktionsrate verantwortlich ist. Die NO-

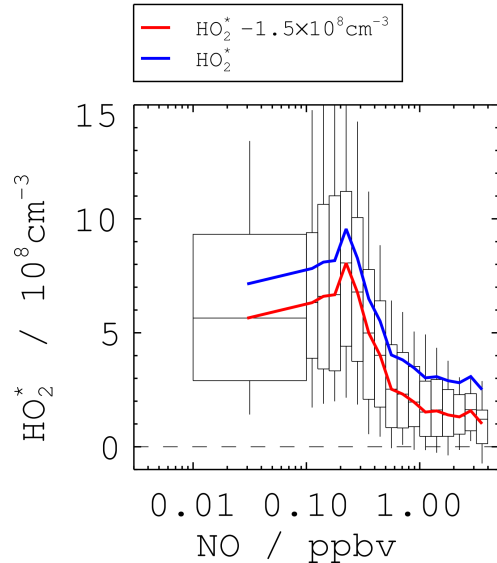
Konzentration wurde durch Chemilumineszenz gemessen und die Messungen zeigten keine Unsicherheiten, die systematisch für hohe NO-Konzentrationen die Messungen um einen Faktor 5 beeinflussen könnten. Auf der anderen Seite gibt es nach Abschnitt 4.6 zwei zusätzliche Unsicherheiten, die die HO_2^* -Messungen beeinflusst haben könnten und die durch die Labormessungen nach der Kampagne nicht genauer quantifiziert werden konnten. Zum einen wurde eine erhöhte NO-Interferenz während der Kalibrierungen im Feld beobachtet und zum anderen traten Empfindlichkeitssprünge bei druckabhängigen Kalibrierungen während der Labormessungen auf (s. Abschnitt 4.2).

Aus diesem Grund wurde das OH-Budget für drei weitere Fälle untersucht, um zu testen, ob das OH-Budget für eine zusätzliche Untergrundkorrektur oder eine relative Korrektur der HO_2^* -Konzentrationen um einen beliebigen Faktor geschlossen ist. In Abbildung 6.7 ist der Median für das OH-Budget gezeigt, wenn die HO_2^* -Konzentrationen um einen Betrag von $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (blau) bzw. $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (rot) oder um einen Faktor 10 (grün) reduziert wird. Für hohe NO_x -Mischungsverhältnisse sind die HO_2^* -Konzentrationen im Mittel sehr viel niedriger (s. auch Abbildung 6.5) als für niedrige NO_x -Konzentrationen, weswegen in diesen Fällen eine Änderung der HO_2^* -Konzentration um einen konstanten Betrag einer großen, relativen Änderung entspricht. Da zusätzlich $P(\text{OH})$ bei hohen NO_x -Konzentrationen durch die Reaktion von HO_2 mit NO dominiert wird, ist die Auswirkung einer Reduktion der HO_2^* -Konzentration von $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (blau) bzw. $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (rot) auf das Verhältnis PD sehr viel stärker als sie für niedrige NO_x -Konzentrationen ist. Bei einer Reduktion um $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ verringert sich PD um einen Faktor 2 bei den größten NO_x -Konzentrationen, wohingegen sich das Verhältnis bei NO_x -Mischungsverhältnisse kleiner 100 pptv nur um 15 % ändert. Für eine Reduktion der HO_2^* -Messungen um $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ kann das OH-Budget im Mittel geschlossen werden, wobei dadurch jedoch 140 Datenpunkte nach der Korrektur negativ sind. Um eine ähnliche Änderung durch einen Faktor zu erreichen, muss die HO_2^* -Konzentration um einen Faktor 10 reduziert werden (grün). Eine Korrektur der HO_2^* -Konzentrationen dieser Art würde bedeuten, dass die Empfindlichkeit systematisch für hohe NO_x -Konzentrationen um einen Faktor 10 zu niedrig bestimmt worden wäre. Für das Kalibrierverfahren selber gibt es keine Hinweise auf eine Unsicherheit, die diese Diskrepanz erklären würde. In Laboruntersuchungen zeigte sich bei der Charakterisierung des LIF-Instruments, dass Empfindlichkeitssprünge um einen Faktor 2.5 bei Außendruckänderungen auftreten können (s. Abschnitt 4.2.2), die aber diesen Unterschied nicht erklären würden. Des Weiteren würde die Korrektur um einen Faktor 10 dazu führen, dass PD zwischen 600 pptv und 2 ppbv NO_x signifikant um einen Faktor 2.5 kleiner als $PD = 1$ wäre. Damit kann ein hypothetisch angenommener Kalibrierfehler die NO_x -abhängige Diskrepanz nicht erklären. Deswegen wird angenommen, dass ein zusätzliches, unbekanntes Untergrundsignal die HO_2^* -Messungen beeinträchtigt hat, dessen Höhe einer HO_2 -Konzentration von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ entspricht.

Die Höhe dieses Untergrundsignals müsste damit, zusätzlich zur korrigierten NO-Interferenz von $(0.37 \pm 0.11) \text{ cps/mW}$, zwischen 0.5 und 1.0 cps/mW liegen. Für die NO-Interferenz

6. Diskussion der HO_x -Konzentrationsmessungen

Abbildung 6.8: Gemessenen HO_2^* -Konzentration (blaue Linie gibt den Median an) und um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte HO_2^* -Konzentration (rote Linie gibt den Median an) in Boxplot-Darstellung aufgetragen gegen NO. Insbesondere für niedrige HO_2^* -Konzentrationen bei hohen NO-Konzentrationen führt eine Reduktion um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ zu einer Änderung um einen Faktor 2.



konnte anhand von Außenlufttests, die während der Kampagne durchgeführt wurden, eine obere Grenze des NO-Interferenzsignals von $(0.54 \pm 0.18) \text{ cps/mW}$ festgelegt werden. Damit würden maximal 35 - 70 % des zusätzlichen Untergrundsignals durch eine falsch angenommene NO-Interferenz erklärt, weswegen die NO-Interferenz als alleinige Ursache unwahrscheinlich ist. Der RO_2 -Signalanteil verursacht im Mittel weniger als 10 % des HO_2^* -Messsignals, wodurch eine falsch bestimmte Querempfindlichkeit auf RO_2 -Radikale als Ursache ausgeschlossen werden kann.

Um die Auswirkungen eines zusätzlichen, unbekanntes Untergrundsignals für die Messungen zu visualisieren, sind in Abbildung 6.8 alle gemessenen HO_2^* -Konzentrationen um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduziert gegen NO aufgetragen. Zum Vergleich ist der Verlauf des Medians aus Abbildung 6.5 für die unkorrigierten Konzentrationen gezeigt. Diese Korrektur bedeutet für die HO_2^* -Konzentrationen bei NO-Mischungsverhältnissen über 1 ppbv eine große relative Änderung um bis zu einen Faktor 2. Für HO_2^* -Konzentrationen bei NO-Mischungsverhältnissen unter 200 pptv entspricht die Korrektur einer Änderung von 20 - 30 %.

6.6. Experimentell abgeschätzte O_3 -Produktionsrate

Die einzige troposphärische Ozonquelle nach Abschnitt 2.2 ist die Photolyse von NO_2 , das durch die Reaktionen von HO_2 und RO_2 mit NO (R2.10 und R2.22) gebildet wird. Die O_3 -Produktionsrate am Tag kann dadurch über die Bildungsrate von NO_2 durch R2.10 und R2.22 abgeschätzt werden. Bei dieser Abschätzung werden Verlustprozesse von längerketigen RO_2 -Radikalen, die organische Nitrate bilden, und der Verlust von NO_2 durch die

Reaktion mit OH vernachlässigt. Die O₃-Produktionsrate ist mit (2.40) gegeben durch

$$P_{O_3}(HO_2, RO_2, NO) = \left(k_{HO_2+NO} [HO_2] + \sum_i k_{RO_2^i+NO} [RO_2^i] \right) [NO] \quad (6.9)$$

$$= \left[k_{HO_2+NO} [HO_2^*] + \sum_i k_{RO_2^i+NO} [RO_2^i] (1 - \alpha_i) \right] [NO] \quad (6.10)$$

$$\geq P_{O_3}(HO_2^*, NO). \quad (6.11)$$

Dabei bezeichnet $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ die berechnete O₃-Produktionsrate aus der gemessenen HO₂^{*}-Konzentration:

$$P_{O_3}(HO_2^*, NO) = k_{HO_2+NO} [HO_2^*] [NO]. \quad (6.12)$$

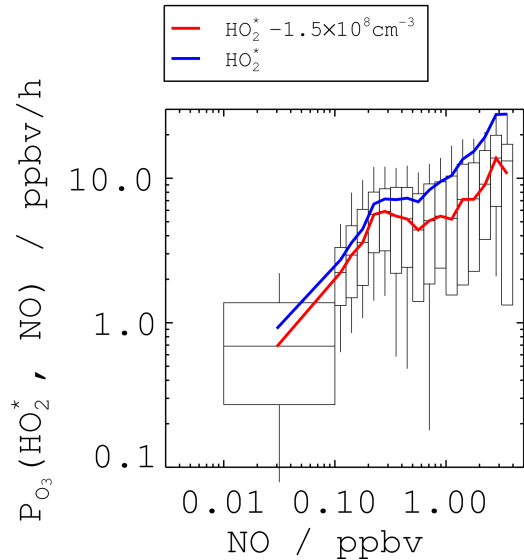
$P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ stellt eine untere Grenze der wahren Ozonproduktionsrate dar, da die Anteile der Reaktion $RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$ nicht erfasst werden. Aufgrund der Schlussfolgerung aus der OH-Budgetuntersuchung sind in Abbildung 6.9 die O₃-Produktionsraten für die gemessenen HO₂^{*}-Konzentrationen (blau) und für um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte HO₂^{*}-Konzentrationen (rot) gegen NO aufgetragen. In der folgenden Beschreibung wird sich auf die aus den korrigierten HO₂^{*}-Konzentrationen berechnete O₃-Produktionsrate bezogen. Bis zu einem NO-Mischungsverhältnis von 200 pptv steigt $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ bis auf 6 ppbv/h an. Zwischen 200 pptv und 1 ppbv NO fällt $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ leicht auf 4.5 – 5.0 ppbv/h ab und steigt dann für höhere NO-Mischungsverhältnisse weiter bis ca. 12 ppbv/h bei 3 ppbv NO an. Für die höchsten NO-Konzentrationen deutet sich eine Abnahme von $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ an. Der Vergleich mit $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ berechnet aus den unkorrigierten HO₂^{*}-Konzentrationen zeigt, dass sich auch hier die Korrektur durch eine relative Änderung von $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ um ungefähr einem Faktor 2 ab NO-Mischungsverhältnissen von ca. 3 ppbv auswirkt. Die Ursache hierfür ist die schon oben diskutierte, große relative Änderung der HO₂^{*}-Konzentration für NO größer 1 ppbv.

Feldmessungen von HO₂- und RO₂-Radikalen auf dem Schauinsland bei Freiburg (1284 m über NN, Deutschland) und in Pabstthum (Deutschland, während BERLIOZ) haben gezeigt, dass für NO-Mischungsverhältnisse kleiner als 1.4 ppbv das Verhältnis von RO₂ zu HO₂ für $j(NO_2) \geq 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ in vielen Fällen ungefähr Eins ist (Mihelcic et al., 2003). Zusammen mit der Abschätzung, dass für die durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen von RO₂ mit NO $\bar{k}_{RO_2+NO} \approx k_{HO_2+NO}$ gilt (Atkinson, 1997; Eberhard u. Howard, 1997), würde man erwarten, dass die wahre O₃-Produktionsrate um ungefähr einen Faktor 2 größer ist als die in Abbildung 6.9 dargestellte. Dies impliziert die Annahme, dass der RO₂-Signalanteil an den gemessenen HO₂^{*}-Konzentrationen klein ist (was auch in der Modellanalyse in Abschnitt 8.3 gezeigt wird).

Im Vergleich zu O₃-Produktionsraten, die aus HO₂- und RO₂-Messungen auf dem Schauinsland, in Pabstthum und auf Teneriffa (Spanien) berechnet wurden (Mihelcic et al., 2003), zeigt die hier berechnete O₃-Produktionsrate für NO-Mischungsverhältnisse unter 1 ppbv qualitativ das gleiche Verhalten. In den Untersuchungen von Mihelcic deutet sich für hö-

6. Diskussion der HO_x-Konzentrationsmessungen

Abbildung 6.9: Die nach (6.12) aus gemessenen HO₂^{*}- und NO-Konzentrationen berechnete O₃-Produktionsrate in Boxplot-Darstellung, die die 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 -Quantile repräsentieren. Entgegen den Erwartungen steigt $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ stetig bis maximal 25 ppbv/h mit steigender NO-Konzentration an. $P_{O_3}(HO_2^*, NO)$ zeigt ein Plateau für NO-Mischungsverhältnisse zwischen 200 und 600 pptv.



here NO-Konzentrationen eine weitere Abnahme der O₃-Produktionsrate an, wohingegen sie für Italien weiter anwächst. Die Beobachtungen von Mihelcic geben die theoretischen Untersuchungen von Ehhalt (1999) wieder, nach denen man erwarten würde, dass die Ozonproduktionsrate für höhere NO-Konzentrationen wieder abnimmt, da HO₂ durch NO stark unterdrückt werden sollte. Die Messungen in Italien zeigen aber, dass HO₂^{*} für die höchsten, gemessenen NO-Konzentrationen im Mittel nur auf $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (bzw. $2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ für die unkorrigierten Messwerte) zurückging und dieser Wert im Bereich von 1-3 ppbv NO relativ konstant blieb (s. Abbildung 6.8). Dies bedeutet wiederum aber auch, dass in diesem NO-Konzentrationsbereich $P_{O_3}(HO_2^*, NO) \sim [NO]$ gilt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in Nashville (USA) (Martinez et al., 2003) beobachtet, wo die abgeschätzte O₃-Produktionsrate auch für niedrige NO-Mischungsverhältnisse bis 300 pptv anstieg, dann bis ungefähr 2 ppbv NO konstant blieb und danach bis zu einem NO-Mischungsverhältnis von über 30 ppbv weiter stetig stieg. Messungen in New York (USA) (Ren et al., 2003b) zeigten sogar eine stetig steigende O₃-Produktionsrate berechnet aus gemessenen HO₂-Konzentrationen bis zu Mischungsverhältnissen von 80 ppbv NO.

6.7. Zusammenfassung

Die in Italien gemessenen OH-Konzentrationen zeigen klare Abhängigkeiten von $j(O^1D)$ und NO_x. Die lineare Korrelation von OH mit $j(O^1D)$ ergab, dass die in Italien beobachteten chemischen Bedingungen vergleichbar mit anderen Feldmessungen in kontinentalen Regionen sind. Des Weiteren zeigt OH eine klare, nichtlineare Abhängigkeit von NO_x, die für NO_x-Mischungsverhältnisse kleiner 10 ppbv durch eine NO-dominierte OH-Rezyklierung erklärt

werden kann. Abweichend davon wurden bei zwei Flügen für NO_x -Mischungsverhältnisse größer 10 ppbv außergewöhnlich hohe OH-Konzentrationen gemessen. Mögliche Ursachen für diese Beobachtung waren ein in diesem Zeitraum erhöhtes NO zu NO_2 Verhältnis zusammen mit erhöhten VOC-Konzentrationen. Eine starke Abhängigkeit von NO wurde auch für die HO_2^* -Konzentrationen gefunden. Auch in diesem Fall kann das beobachtete Verhalten durch das klassische Verständnis der HO_x -Chemie erklärt werden.

Die eindeutigen Abhängigkeiten für die Gesamtheit der gemessenen HO_x -Konzentrationen von wenigen Parametern war aufgrund der Messungen auf der luftgestützten Messplattform Zeppelin *a priori* nicht zu erwarten. Insbesondere scheint die Höhe der NO_x -Konzentration bestimmend für die beobachtete HO_x -Chemie in Italien zu sein. Diese Tatsache ist ein starker Hinweis darauf, dass NO-unabhängige OH-Rezyklierungsprozesse (s. Abschnitt 2.2.3) die in Italien beobachtete HO_x -Chemie nicht signifikant beeinflusst haben. Neben dem chemischen Einfluss von NO_x auf HO_x zeigen die OH-Reaktivitätsmessungen (s. Abbildung 5.2), dass auch andere Spurengase mit der NO_x -Konzentration korrelieren. Deswegen ist NO_x zusätzlich ein Parameter, der die chemischen Randbedingungen während der Messflüge repräsentiert. An dieser Stelle soll nochmal betont werden, dass die anderen Spurengaskonzentration nicht direkt an NO_x gekoppelt sind, sondern dass alle Spurengase ähnliche höhen- bzw. luftschicht-abhängige Konzentrationen zeigen und die NO_x -Konzentration diese nur wiedergibt.

Die Untersuchung des experimentellen OH-Budgets zeigte eine Überschätzung der OH-Produktionsrate aufgrund der Umsatzrate der Reaktion von HO_2 mit NO. Das Budget konnte durch eine Korrektur von HO_2 um $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ geschlossen werden. Diese Tatsache deutet daraufhin, dass die HO_2^* -Messungen durch ein Untergrundsignal beeinflusst wurden und nicht durch einen systematischen Kalibrierfehler. Die Ursache des abgeschätzten, unbekanntes Untergrundsignals ist bisher unbekannt. Die RO_2 - und NO-Interferenz konnten aufgrund der Höhe des Untergrundsignals als alleinige Ursache ausgeschlossen werden. Eine Korrektur der gemessenen HO_2^* -Konzentrationen um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ bedeutet für Messwerte bei NO größer 1 ppbv große relative Änderungen von bis zu einem Faktor 2. Für HO_2^* -Konzentrationen bei NO-Mischungsverhältnisse unter 200 pptv entspricht die Korrektur einer Änderung von 20 – 30%. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass durch die Untersuchung des experimentellen OH-Budgets nur die ungefähre Höhe, die das unbekanntes Untergrundsignal besitzen müsste, abgeschätzt werden kann. Es kann keine quantitative Aussage darüber getroffen werden, wie konstant dieses Untergrundsignal im Verlauf eines Fluges oder über den Kampagnenzeitraum war.

Für eine Korrektur der HO_2^* -Messungen um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ würde die abgeschätzte O_3 -Produktionsrate für NO-Mischungsverhältnisse über 1 ppbv um ca. einen Faktor 2 reduziert. Nichtsdestotrotz steigt die O_3 -Produktionsrate, berechnet aus den korrigierten HO_2^* -Konzentrationen, für NO-Mischungsverhältnisse größer 1 ppbv an. Damit zeigt die in dieser Arbeit bestimmte O_3 -Produktionsrate Abweichungen zu Messungen von Mihelcic et al. (2003) und zu theoretischen Untersuchungen von Ehhalt (1999), ist aber vergleichbar mit

6. Diskussion der HO_x -Konzentrationsmessungen

Messkampagnen, die in urbanen Regionen durchgeführt wurden (Martinez et al., 2003; Ren et al., 2003b).

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

In diesem Kapitel wird anhand von zwei Messflügen gezeigt, dass aufgrund der NO_x-Abhängigkeit der HO_x-Konzentrationen, wie sie in Kapitel 6 für die Gesamtheit der Messdaten diskutiert wurde, auch lokale Unterschiede für HO_x beobachtet wurden. Dafür wird ein Höhenprofilflug am 12. Juli 2012 und ein Transektflug in ein Bergtal des Apennin am 10. Juli 2012 detailliert diskutiert. Beim zuerst beschriebenen Flug 49 wurden in der Nähe von San Pietro Capofiume (SPC) Höhenprofile geflogen, um die Schichtung der unteren Troposphäre zu untersuchen, welche am Morgen und am Vormittag anhand der Spurengasmessungen explizit beobachtet wurde. Der zweite, beschriebene Flug ist ein Beispiel für einen Transektflug, der in die Ausläufer des Apennin führte. Die chemischen Bedingungen für diesen Flug waren im Tal durch biogene Emissionen dominiert, während außerhalb des Tals der anthropogene Einfluss überwog

7.1. Flug 49 am 12. Juli 2012

Zeitreihen des Fluges

Der Zeppelin NT startete am 12. Juli 2012 um 03:20 UTC zu einem 6 Stunden langen Messflug, bei dem 14 Höhenprofile über einem Feld in der Nähe von San Pietro Capofiume (SPC) durchgeführt wurden (s. Abbildung 7.1). Der Start erfolgte vor Sonnenaufgang (03:42 UTC) mit dem Ziel die nächtliche Grenzschicht mit der darüber liegenden, abgesetzten Luftschicht zu beproben. Damit Spurengasgradienten möglichst gut von allen Messinstrumenten erfasst werden konnten, wurde als Flugmuster ein „Sägezahn“-Höhenprofil ausgewählt, indem ein langsamer Steigflug gefolgt von einem schnellem Sinkflug durchgeführt wurde. Für den Steigflug wurde die maximale Flughöhe von ca. 720 m über Grund während eines Höhenprofils innerhalb von 10–15 min erreicht und für den Sinkflug die minimale Flughöhe von 50 m über Grund typischerweise in weniger als 5 min. Der Zeppelin flog nach dem Start auf direktem Weg zum Messort in der Nähe von SPC und startete in Kreisen die Höhenprofile über einem Feld. Die Instrumentierung des Zeppelins für diesen Flug war das Photochemiepaket, mit dem zusätzlich zur Standardinstrumentierung VOCs, HONO und HCHO gemessen wurden.

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

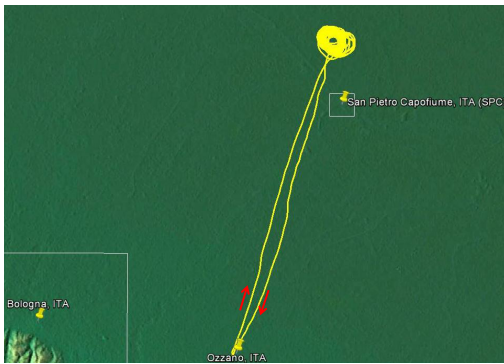


Abbildung 7.1.: GPS-Positionsdaten des Zeppelins während Flug 49 am 12.07.2012 dargestellt in Google Earth. Die roten Pfeile geben die Flugrichtung an. Bei diesem Messflug wurden Höhenprofile kreisend über einem Feld in der Nähe von SPC geflogen.

auch noch die Messwerte von $j(\text{O}^1\text{D})$ und der NO_x-Konzentrationen dargestellt. Die OH-Reaktivität ist zusammen mit der Höhe über Grund des Zeppelins, im untersten Teil der Abbildung gezeigt.

Wie anhand des Verlaufs von $j(\text{O}^1\text{D})$ zu erkennen ist, herrschten zu Beginn des Fluges Dämmerungsbedingungen, bei denen schwache photolytische Aktivität erwartet wird. Erst für $j(\text{O}^1\text{D})$ -Werte über $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ab 05:00 UTC wurden OH-Konzentrationen größer als $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Bis 5:30 UTC stieg die OH-Konzentration bis $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und folgte $j(\text{O}^1\text{D})$. Für die Höhenprofile in diesem Zeitraum zeigte OH nur eine schwach ausgeprägte Modulation mit der Höhe. Zwischen 05:30 und 07:30 UTC erhöhte sich die OH-Konzentration bis auf $6.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, wies aber zusätzlich eine starke Variation mit der Flughöhe auf. Wie die detaillierte Ansicht von zwei Höhenprofilen, die zwischen 6:35 und 7:17 UTC geflogen wurden, in Abbildung 7.3 zeigt, lagen die OH-Konzentrationsmaxima nicht bei minimaler oder maximaler Flughöhe, sondern traten in mittleren Flughöhen auf. Die Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Profils liegen zwischen einem Faktor 1.5 - 2.5. Nach 07:30 UTC verschwand diese Modulation mit der Höhe und die OH-Konzentration folgte $j(\text{O}^1\text{D})$.

Im mittleren Teil der Abbildung 7.2 sind die Zeitreihen der HO₂^{*}- und NO-Konzentration gezeigt. Das HO₂^{*}-Niveau lag zu Beginn des Fluges, trotz Dämmerungsbedingungen, bei $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und variierte bis 05:00 UTC wenig. Mit ansteigender photolytischer Aktivität stiegen auch die HO₂^{*}-Konzentrationen bei niedrigen NO-Konzentrationen an. Die niedrigen NO-Konzentrationen lagen in großen Flughöhen vor, so dass auch die HO₂^{*}-Konzentrationen in diesen Höhen mit stärker werdender Sonneneinstrahlung auf $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ gegen 08:00 UTC anstiegen. Für niedrige Flughöhen wurden bis 08:30 UTC hohe NO-Konzentrationen gemessen, weswegen das HO₂^{*} durch die Reaktion mit NO (R2.10) unterdrückt wurde und damit im

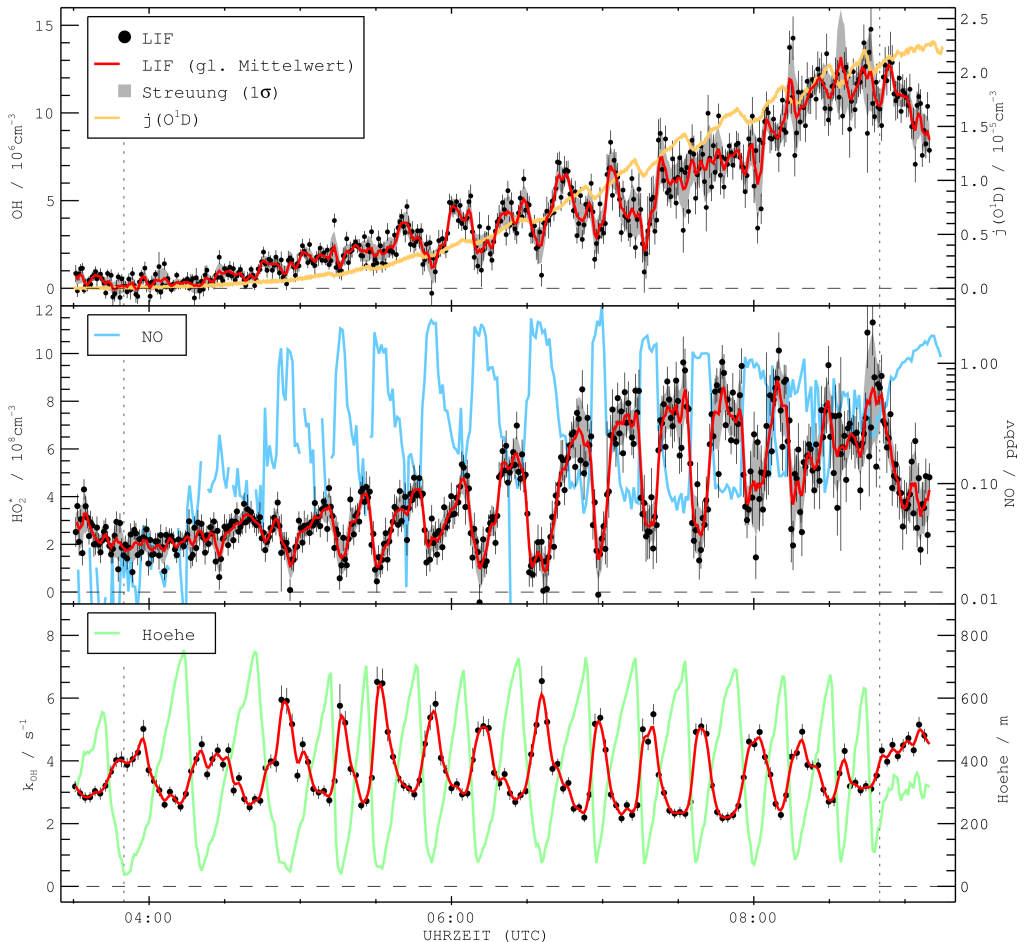
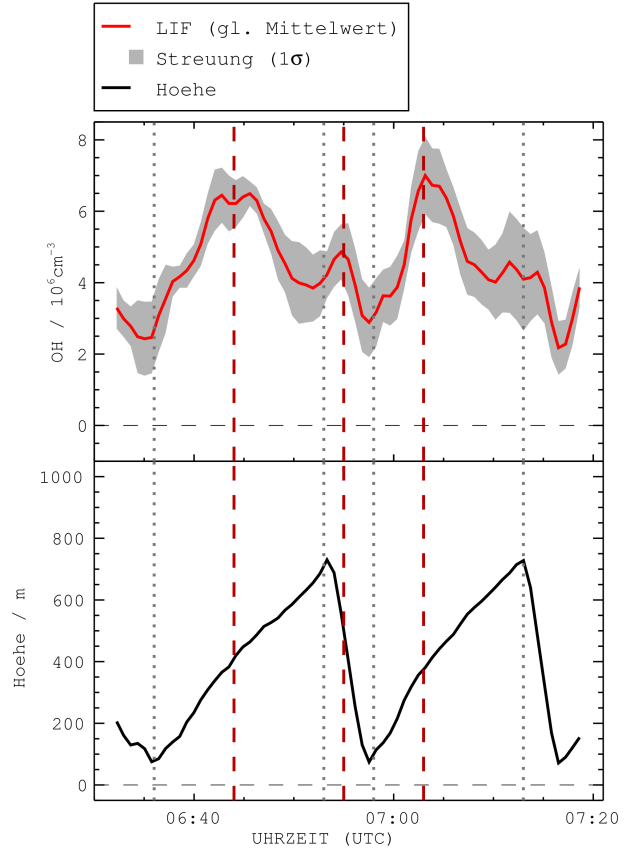


Abbildung 7.2.: Zeitreihe der HO_x -Radikal- und OH -Reaktivitätsmessungen zusammen mit $j(\text{O}^1\text{D})$, NO -Konzentration und der Höhe während Flug 49 am 12. Juli 2012. Der Anfang und das Ende der eigentlichen Höhenprofile sind durch vertikale, gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die HO_x -Messdaten sind jeweils in schwarz (Fehlerbalken geben 1σ -Standardabweichung der Messung an) mit ihrem gleitenden Mittelwert in rot dargestellt. Das grau hinterlegte Band repräsentiert die 1σ -Streuung der Messwerte um den gleitenden Mittelwert über das Mittelungsintervall. Zusätzlich sind aufgrund der starken Korrelationen zu den HO_x -Konzentrationen auch die beobachteten Messwerte von $j(\text{O}^1\text{D})$ und der NO -Konzentrationen (logarithmische Skala) gezeigt. Im untersten Teil der Abbildung ist die Flughöhe mit der OH -Reaktivitätsmessung zu erkennen.

Vergleich zu großen Flughöhen schwächer anstieg. Ab 08:00 UTC begann der NO -Gradient zu verschwinden, wodurch die Variation der HO_2^* -Konzentrationen ab 08:30 UTC nur noch schwach war. Aufgrund der Schlussfolgerung aus der Untersuchung des experimentellen OH -Budgets in Abschnitt 6.5 könnten die HO_2^* -Messungen ein unbekanntes Untergrundsignal von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ enthalten. Eine Korrektur der gemessenen HO_2^* -Konzentrationen in die-

7. Räumliche Variabilität der HO_x -Konzentrationen

Abbildung 7.3: Detaillierte Ansicht der OH-Konzentration im Vergleich zur Flughöhe für zwei Höhenprofile, die zwischen 6:35 und 7:17 UTC geflogen wurden. Vertikale, grau gepunktete Linien geben die minimale bzw. maximale Flughöhe innerhalb eines Höhenprofils an und vertikale, dunkelrot gestrichelte Linien markieren lokale OH-Maxima. Es ist zu erkennen, dass die OH-Konzentration auf mittleren Flughöhen zwischen einem Faktor 1.5 - 2.5 über den OH-Konzentrationen in maximaler bzw. minimaler Flughöhe liegt.



ser Größenordnung würde insbesondere für die niedrigen HO_2^* -Werte in niedriger Flughöhe eine große, relative Änderung bedeuten. Für hohe HO_2^* -Konzentrationen in großen Flughöhe entspräche die Korrektur einer relativen Änderung von ca. 20 – 30 %.

Im untersten Teil der Abbildung sind die Messungen der OH-Reaktivität und die Höhe über Grund des Zeppelins dargestellt. Die OH-Reaktivitäten waren in niedrigen Flughöhen größer als in hohen Flughöhen und variierten zwischen 2.0 und 6.5 s^{-1} . Damit korreliert die OH-Reaktivität auch für diesen einzelnen Flug mit der NO-Konzentration, was konsistent zur Gesamtkampagnenbeobachtung in Abbildung 5.2 ist. Analog zur NO-Konzentration, verschwand der Gradient von k_{OH} ab 08:30 UTC.

Neben den NO-Konzentrationen, wiesen auch die O_3 , HONO, HCHO und VOC-Konzentrationen Gradienten für die verschiedenen Flughöhen auf. In Abbildung 7.4 sind im oberen Teil die Zeitreihen von O_3 und NO_x , im mittleren Teil die Zeitreihen von CO und HCHO, und im unteren Teil die Zeitreihe von HONO zusammen mit der der Flughöhe dargestellt. Über den gesamten Flug wurden in maximaler Flughöhe (ca. 650 – 700 m) konstante O_3 -Mischungsverhältnisse von 60 – 70 ppbv beobachtet. In niedriger Flughöhe (unter 100 m) wurden jedoch am Anfang des Fluges Werte von 50 ppbv gemessen, die dann bis 5:15 UTC

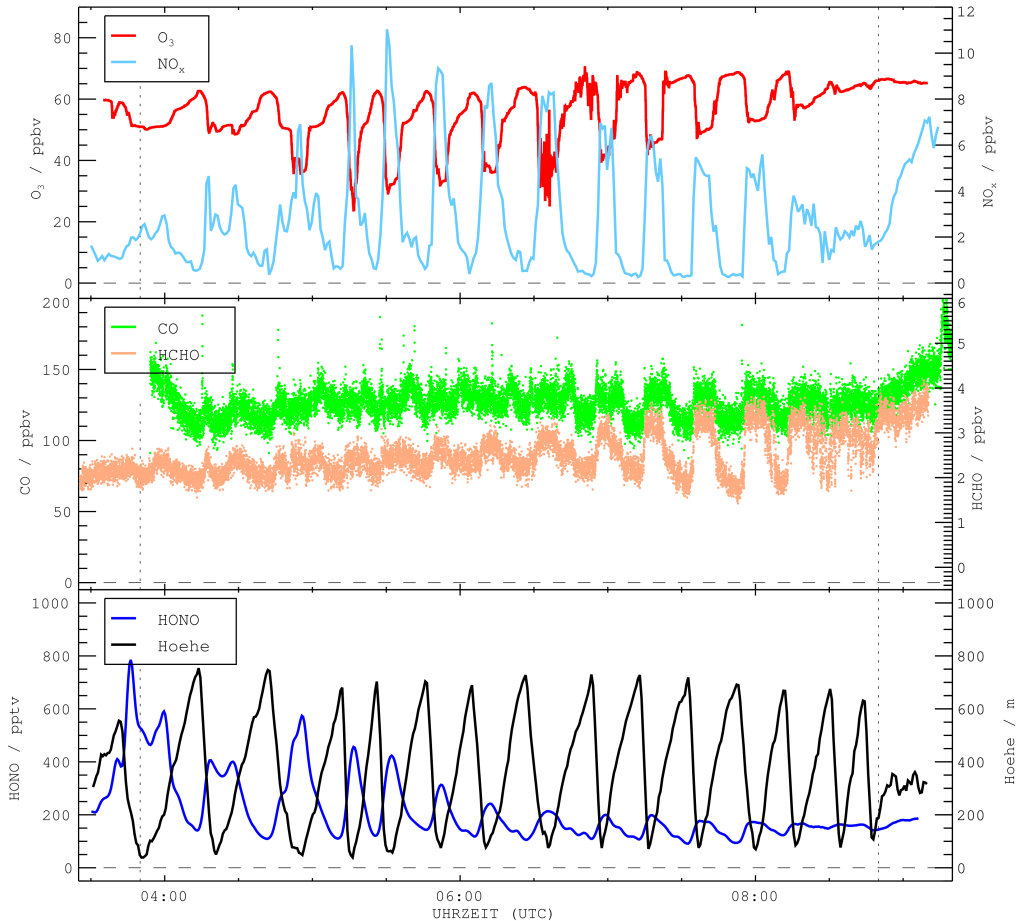


Abbildung 7.4.: Zeitreihen der gemessenen O_3 , NO_x , CO , $HCHO$ und $HONO$ -Konzentrationen zusammen mit der Flughöhe des Zeppelins für Flug 49.

rasch auf 25 ppbv abfielen. Die niedrigen O_3 -Konzentrationen in niedriger Flughöhe stiegen im Verlauf des Fluges annähernd linear wieder an, bis sich am Ende des Fluges die O_3 -Konzentration in niedrigster Flughöhe denen in der höchsten Flughöhe angeglichen hatte. NO_x verhielt sich mit den kleinsten Mischungsverhältnissen in großer Flughöhe und den größten Mischungsverhältnissen in niedrigster Flughöhe antikorreliert zu O_3 . Auffällig ist, dass die Änderung der Konzentrationsdifferenzen von O_3 und NO_x im Verlauf des Fluges qualitativ den gleichen Verlauf beschreiben. Die Mischungsverhältnisse von CO und $HCHO$ lagen für diesen Flug zwischen 110 – 140 ppbv bzw. zwischen 1 und 3.5 ppbv. Beide Messungen zeigten in der ersten Hälfte des Fluges bis ca. 6:30 UTC wenig Variation. Danach bildeten sich für beide Spurengase Gradient aus, wobei die niedrigeren Konzentrationen jeweils in größerer Flughöhe beobachtet wurden. $HONO$ zeigt in der größten Flughöhe über den Flug fast konstante Mischungsverhältnisse zwischen 100 und 150 pptv. Am Anfang des

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

Fluges wurden in Bodennähe hohe Konzentrationen von fast 800 pptv HONO gemessen, die sich im Verlauf des Fluges reduzierten bis sich am Ende des Fluges die Konzentrationen in verschiedenen Flughöhen wieder anglichen.

Grenzschichtdynamik und vertikale Verteilung von Spurengasen und Radikalen

Im Allgemeinen sind längerlebige Spurengase (O₃, NO_x, CO, HCHO, HONO), neben (photo-) chemischen Gasphasenprozessen, von Transport und teilweise von Emissions- und Depositionsprozessen am Boden abhängig. Demzufolge hat die tageszeitabhängige Schichtung der Planetaren Grenzschicht (PGS) und ihre dynamische Entwicklung einen direkten Einfluss auf die Höhenverteilung dieser Spurengase (s. Abschnitt 2.1). Im Gegensatz dazu sind HO_x-Radikale sehr kurzlebig und ihre Konzentrationen werden durch die chemischen (wie O₃, NO_x, CO etc.) und photolytischen Randbedingungen bestimmt. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die vertikale HO_x-Verteilung indirekt durch die Dynamik der PGS beeinflusst wird.

Längerlebige Spurengase

Der zeitliche Verlauf der höhenabhängigen Spurengaskonzentrationen kann durch die in Abschnitt 2.1 erläuterte, tageszeitabhängige Schichtung der PGS erklärt werden. Nach Sonnenuntergang stellt sich die Photolyse von NO₂ ein (R2.24), weswegen keine photochemische O₃-Produktion mehr stattfindet und sich durch die Reaktion von O₃ mit NO (R2.26) das Gleichgewicht zu NO₂ verschiebt. Zu Beginn der Nacht kommt es zur Ausbildung der nächtlichen Grenzschicht und der in größeren Höhen liegenden, abgesetzten Luftschicht. Die abgesetzte Luftschicht ist durch die Temperaturinversion (s. Abbildung 2.1) vom Boden getrennt, aber bleibt selber weiterhin gut durchmischt. Somit wird O₃, welches tagsüber durch die photochemische Produktion aufgebaut wurde, weder durch Deposition am Boden noch durch Bodenemissionen von NO aus dieser Luftschicht entfernt. In der nächtlichen Grenzschicht liegt durch den mit der Höhe ansteigenden Temperaturverlauf eine stabile Schichtung vor, weswegen Transportprozesse in dieser Schicht verlangsamt sind. Aufgrund von O₃-Deposition am Boden und möglichen NO-Bodenemissionen wird O₃ in Bodennähe entfernt und man erwartet in der nächtlichen Grenzschicht eine O₃-Abnahme zum Boden hin. Dies zeigt sich in den Messungen mit einem Konzentrationsunterschied zwischen größter und niedrigster Flughöhe von 10 ppbv O₃ vor 5:00 UTC. Einige Zeit nach Sonnenaufgang hat die Sonne den Erdboden so stark aufgewärmt, dass die konvektive Mischung der Luft in Bodennähe startet, welche bodennahe Luftmassen in größere Höhe transportiert. Diese Luftmassen enthalten zum einen Bodenemissionen, die sich z.T. auch in Bodennähe über Nacht angesammelt haben, und besitzen des Weiteren auch niedrige O₃-Konzentrationen, weil O₃ am Boden deponiert wird. Ab ca. 5:00 UTC erreicht die neu ausgebildete Mischungsschicht das unterste Flugniveau des Zeppelins bei ca. 50 - 80 m und die Messungen zeigen eine starke Abnahme des O₃-Mischungsverhältnis auf 35 ppbv, die antikorreliert zu einer Zunahme des

NO_x-Mischungsverhältnis auf 7 ppbv ist. Die O₃-Konzentration sinkt aufgrund der Mischung mit Luftmassen mit niedrigerer Konzentration und durch Titration mit am Boden emittierten NO. Für mittlere Flughöhen zeigt die O₃-Konzentration eine „Schulter“ auf dem Konzentrationsniveau, das in den Profilen vorher der nächtlichen Grenzschicht entsprach. Letzteres bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt, mit der oben beschriebenen Mischungsschicht, eine dritte Schicht durch die Erwärmung des Erdbodens gebildet wurde, die dann durch thermische Konvektion die niedrigsten Flughöhen des Zeppelins erreicht hat. Die folgenden Profile zeigen weiterhin diese drei Schichten (neu gebildete Mischungsschicht, nächtliche Grenzschicht, abgesetzte Luftschicht), wobei durch die weitere Erwärmung des Bodens und damit der Mischungsschicht die nachts aufgebaute Temperaturinversion in der nächtlichen Grenzschicht immer weiter abgebaut wird. Dies führt dazu, dass die Mischungsschicht immer weiter in der Höhe über Grund ansteigt und schlussendlich die gesamte, nächtliche Grenzschicht integriert hat. Durch die Mischung von Luftmassen mit niedrigen und hohen Spurengaskonzentrationen, passen sich die Konzentrationsniveaus der Schichten im Verlauf des Mischungsprozesses, also von Profil zu Profil, immer mehr an. Gegen Ende des Fluges ist die Mischung der unteren Troposphäre abgeschlossen und die Spurengasgradienten sind verschwunden.

Neben O₃ und NO_x zeigen auch andere Spurengase vertikale Variationen. Die HONO-Konzentration in den niedrigsten Flughöhen liegt am Anfang des Fluges zwischen 400 und 800 pptv. Dies deutet auf heterogene Bodenquellen hin, die die HONO-Konzentration in der nächtlichen Grenzschicht aufgebaut haben. Nach Sonnenaufgang setzt zum einen der Abbau von HONO durch Photolyse ein und zum anderen startet die konvektive Mischung mit Luftmassen niedriger HONO-Konzentration, wodurch die HONO-Konzentration in der Mischungsschicht im Verlauf des Fluges reduziert wird. Auffällig sind die HONO-Konzentrationen von 100 pptv, die in der abgesetzten Luftschicht gemessen wurden. Da diese Luftschicht keinen Bodenkontakt besitzt, müssen diese Konzentrationen, insbesondere nach Einsetzen der HONO-Photolyse, ohne heterogene Bildung am Boden oder direkte Bodenemissionen gebildet worden sein. Die Untersuchung der Prozesse, die für die HONO-Bildung verantwortlich sein könnten sind Teil einer anderen Arbeit (Li et al., Veröffentlichung in Arbeit) und werden in Kapitel 8.4 näher erläutert.

Die Zeitreihen CO und HCHO zeigen im Vergleich zueinander ein ähnliches Verhalten. Vor 6:30 UTC variieren CO und HCHO wenig mit der Höhe. Dies deutet für diese beiden langlebigen Spurengase (atmosphärische Lebensdauer von 50 Tagen für CO und 1 Tag für HCHO bei $[\text{OH}] = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ohne Photolyse) darauf hin, dass keine starken, lokale Quellen am Messort vorhanden waren. Nach 6:30 UTC zeigen beide Zeitreihen unterschiedliche Konzentrationen für die niedrigste und höchste Flughöhe. Dabei liegen die Konzentrationen in der Mischungsschicht (130 – 140 ppbv CO und 3.0 – 3.5 ppbv HCHO) über den Konzentrationen in der abgesetzten Luftschicht (110 – 120 ppbv CO und 1.7 – 2.2 ppbv HCHO).

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

HO_x-Radikale

Aufgrund der unterschiedlichen, chemischen Bedingungen in den verschiedenen Luftschichten, die, wie oben beschrieben wurde, eng verknüpft sind mit der Dynamik der PGS, variieren auch die HO_x-Radikalkonzentrationen mit der Flughöhe (s. Abbildung 7.2 und 7.3). In Abbildung 7.5 sind die Höhenprofile der OH- und NO_x-Konzentrationen der langsamen Steigflüge im Zeitraum von 06:10 bis 08:43 UTC zu sehen. Für diese Zeiten ist $j(\text{O}^1\text{D}) > 4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, so dass die atmosphärische Chemie schon maßgeblich durch photolytische Prozesse beeinflusst wird. Die OH-Messwerte sind nach (6.2) auf $j(\text{O}^1\text{D})$ normiert, um die tageslichtabhängige Variabilität herauszurechnen. In Abbildung 7.5 ist der gleitende Mittelwert der gemessenen OH-Konzentration über 210 s dargestellt (rot) mit der 1σ -Streuung der Einzelmesswerte (graues Band). Im ersten Profil der Abbildung zeigt die NO_x-Konzentration einen starken Gradienten im Höhenbereich von 150 – 200 m über Grund. Die normierten OH-Konzentrationen in größerer Höhe sind im Vergleich zu den niedrigen Flughöhen um ca. 30 % erhöht. Die Streuung der OH-Einzelmesswerte ist jedoch für dieses Profil sehr hoch. Dies ändert sich in den drei darauffolgenden Höhenprofilen. Der NO_x-Gradient ist weiterhin sehr stark und der Übergang von hohen zu niedrigen NO_x-Konzentrationen steigt in der Höhe über Grund von Profil zu Profil an. Die OH-Konzentrationen zeigen genau in der Übergangszone zwischen 1 und 2 ppbv NO_x ein Maximum, das gegenüber den Messwerten in der darüber und darunter liegenden Luftschicht um einen Faktor 2 höher liegt. Damit entspricht die Stärke dieses OH-Maximums und der NO_x-Konzentrationsbereich, in dem diese OH-Erhöhung liegt, dem Verhalten, das auch die Gesamtheit der gemessenen OH-Konzentrationen nach Abbildung 6.3 zeigt. Das fünfte Profil, welches um 07:37 UTC gestartet wurde, zeigt kein OH-Maximum mehr. Neben der höheren Sonnenintensität bei diesem Profil ist auffällig, dass der NO_x-Gradient aufgrund der einsetzenden, konvektiven Durchmischung der Luftschichten schwächer als am frühen Morgen ist. Im weiteren Verlauf des Fluges setzt sich dieser Prozess fort, bis im letzten Profil die untersten 700 m vollständig durchmischt sind, was sich in einer über die Höhe konstanten NO_x-Konzentration ausdrückt. Die Breite der beobachteten OH-Überhöhungen ist durch die vertikale Ausdehnung des NO_x-Gradienten bestimmt. Für das zweite Profil beträgt die Halbwertsbreite ungefähr 250 m. Für die beiden weiteren Profile mit OH-Konzentrationsmaximum nimmt die Breite um jeweils 50 m ab und das Maximum erstreckt sich über 200 m bzw. 150 m in der Höhe.

Nach Abbildung 7.2 zeigen die HO₂^{*}-Konzentrationen eine starke Antikorrelation zur NO-Konzentration. Die Höhenprofile des gleitenden Mittelwerts der HO₂^{*}-Konzentration über 210 s ab 06:10 UTC sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Im Gegensatz zur OH-Konzentration zeigt schon das erste Profil um 06:10 UTC einen starken HO₂^{*}-Gradienten, mit Konzentrationsunterschieden zwischen minimaler und maximaler Flughöhe von einem Faktor 2. Dieser ausgeprägte Gradient bleibt bis einschließlich des Höhenprofils um 08:00 UTC erhalten. Wie in Abbildung 7.5 zu sehen ist, zeigt die NO_x-Konzentration ab 08:16 UTC nur eine schwache Variation, was sich in einer über die Höhe fast konstanten HO₂^{*}-Konzentration widerspiegelt.

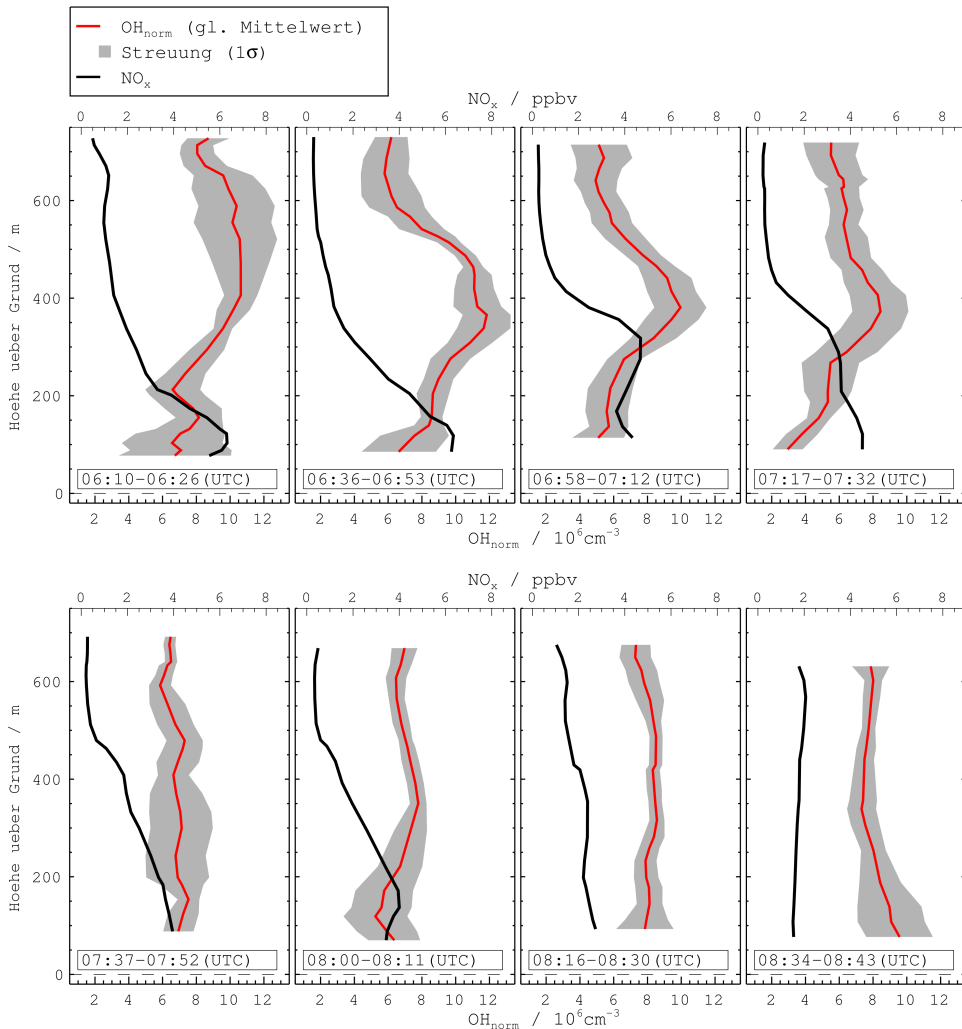


Abbildung 7.5.: Gleitender Mittelwert der auf $j(\text{O}^1\text{D})$ normierten OH-Konzentrationen (rot, Nullpunkt unterdrückt) ist zusammen mit den NO_x -Konzentrationen (schwarz, obere X-Achse) im Höhenprofil für die Steigflüge ab 06:10 UTC dargestellt. Das graue Band gibt die Streuung der Einzelmesswert um den gleitenden Mittelwert über das Mittelungsintervall (210s) an. In den Höhenprofilen um 06:36, 06:58 und 07:17 UTC zeigen die OH-Konzentrationen im Bereich von 1-2 ppbv NO_x eine Überhöhung um einen Faktor 2. Die Breite der Überhöhung variiert zwischen 250 und 150 m. Für schwächere NO_x -Gradienten zu späteren Zeiten verschwindet das OH-Maximum.

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

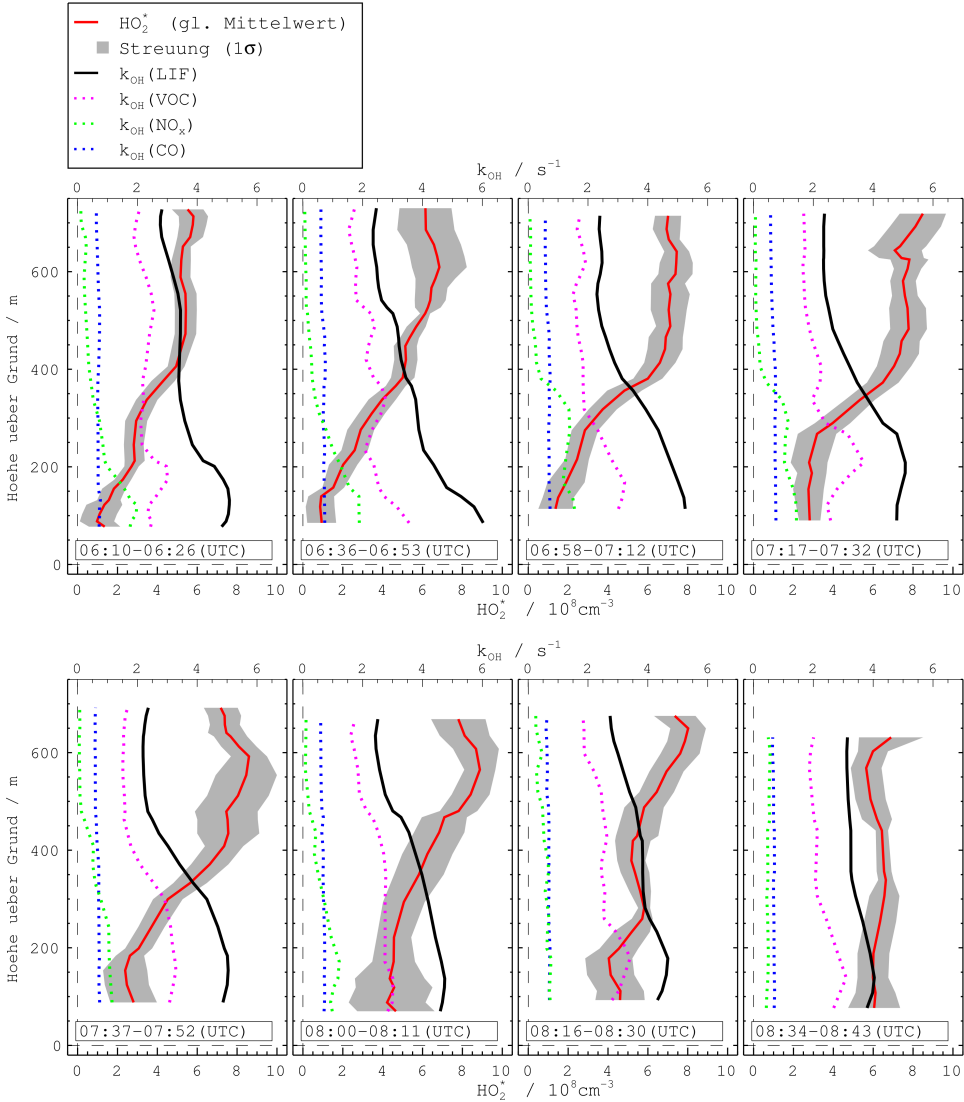


Abbildung 7.6.: Gleitender Mittelwert der HO₂*-Konzentrationen (rot) ist zusammen mit den OH-Reaktivitäten für die Steigflüge ab 06:10 UTC im Höhenprofil dargestellt. Das graue Band gibt die 1 σ -Streuung der Einzelmesswerte um den gleitenden Mittelwert über das Mittelungsintervall (210 s) an. Die gesamte, gemessene OH-Reaktivität k_{OH} (LIF) (schwarz) ist, analog zu Abbildung 5.2, in drei Anteile aufgeteilt (CO: blau, NO_x: grün, VOCs: pink). Die HO₂*-Konzentrationen zeigen Unterschiede zwischen niedriger und großer Flughöhe, die antikorreliert sind zur NO_x-Konzentration (siehe Abbildung 7.5). Die gesamte OH-Reaktivität zeigt mit hohen Werten in niedrigen Flughöhe und v. v. qualitativ das gleiche Verhalten wie die NO_x-Konzentration. Alleine der Reaktivitätsanteil der durch CO bedingt ist zeigt keine Höhenvariation.

Neben der HO_2^* -Konzentration ist in den Höhenprofilen auch die OH-Reaktivität $k_{\text{OH}}(\text{LIF})$ mit den nach Abschnitt 5.2.1 berechneten Reaktivitätsanteilen gezeigt. Die OH-Reaktivität zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie die NO_x -Konzentration (s. Abbildung 7.5), so wie es nach Abbildung 5.2 auch für die Gesamtkampagnendaten beobachtet wurde. Alleine der Reaktivitätsanteil, der durch CO bedingt ist, bleibt über den Höhenverlauf konstant.

7.2. Flug 48 am 10. Juli 2012

Am 10. Juli wurde ein Transektflug von Ozzano über Bologna in die Ausläufer des Apennins hineingeflogen. Ziel war es, mit dem Zeppelin möglichst weit in das Bergtal, das Richtung Mt. Cimone führt, hineinzufiegen. Die chemischen Bedingungen in diesem Tal sind durch biogene Emissionen bestimmt, wohingegen in der Po-Ebene um Bologna anthropogene Emissionen dominieren.

Der Zeppelin startete um 06:00 UTC zu einem 4 Stunden langen Messflug. Nach dem Start flog der Zeppelin südlich von Bologna zum Apennintal, das Richtung Mt. Cimone führt. Vor Einflug in das Tal wurde ein Höhenprofil durchgeführt. Den Umkehrpunkt im Tal legte der Pilot aufgrund der Flugbedingungen fest. Nach einem zweiten Talflug, umflog der Zeppelin auf dem Rückweg nach Ozzano Bologna nördlich. In Abbildung 7.7 ist die Flugstrecke des Zeppelins gezeigt. Die Pfeile geben die Flugrichtung an. Der rote Kreis markiert den Eingang des Tals an dem ein Höhenprofil geflogen wurde und der auch als Umkehrpunkt für den zweiten Talflug diente. In diesem Gebiet befindet sich eine Ortschaft, in der auch kleinere Industrieanlagen zu erkennen waren.

Die Zeitreihe der HO_x -Radikalmessungen und der OH-Reaktivitäten ist in Abbildung 7.8 gezeigt. Die gestrichelten, vertikalen Linie geben die Zeitpunkte an, an denen der Zeppelin in das Tal hinein bzw. hinaus flog (diese Position ist in Abbildung 7.7 als roter Kreis markiert). Dies bedeutet, dass jeweils zwischen den gestrichelten Linien ein kompletter Talflug (Taleingang-Umkehrpunkt-Talausgang) liegt. Im obersten Teil der Abbildung sind die OH-Konzentration und die Ozonphotolysefrequenz $j(\text{O}^1\text{D})$ dargestellt. Des Weiteren ist für die OH-Konzentration der gleitende Mittelwert (rote Linie) mit der 1σ -Streuung der Ein-

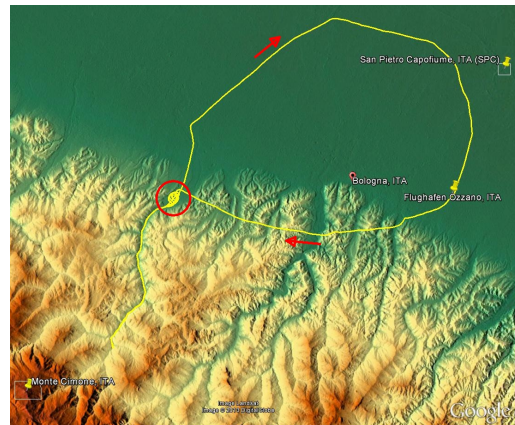


Abbildung 7.7.: GPS-Positionsdaten des Zeppelins für Flug 48 dargestellt in Google Earth. Die roten Pfeile geben die Flugrichtung an. Der rote Kreis markiert die Position des Höhenprofils und des Umkehrpunktes vor dem zweiten Talflug. Der Flug startete um 06:00 UTC und dauerte ungefähr 4 Stunden.

7. Räumliche Variabilität der HO_x-Konzentrationen

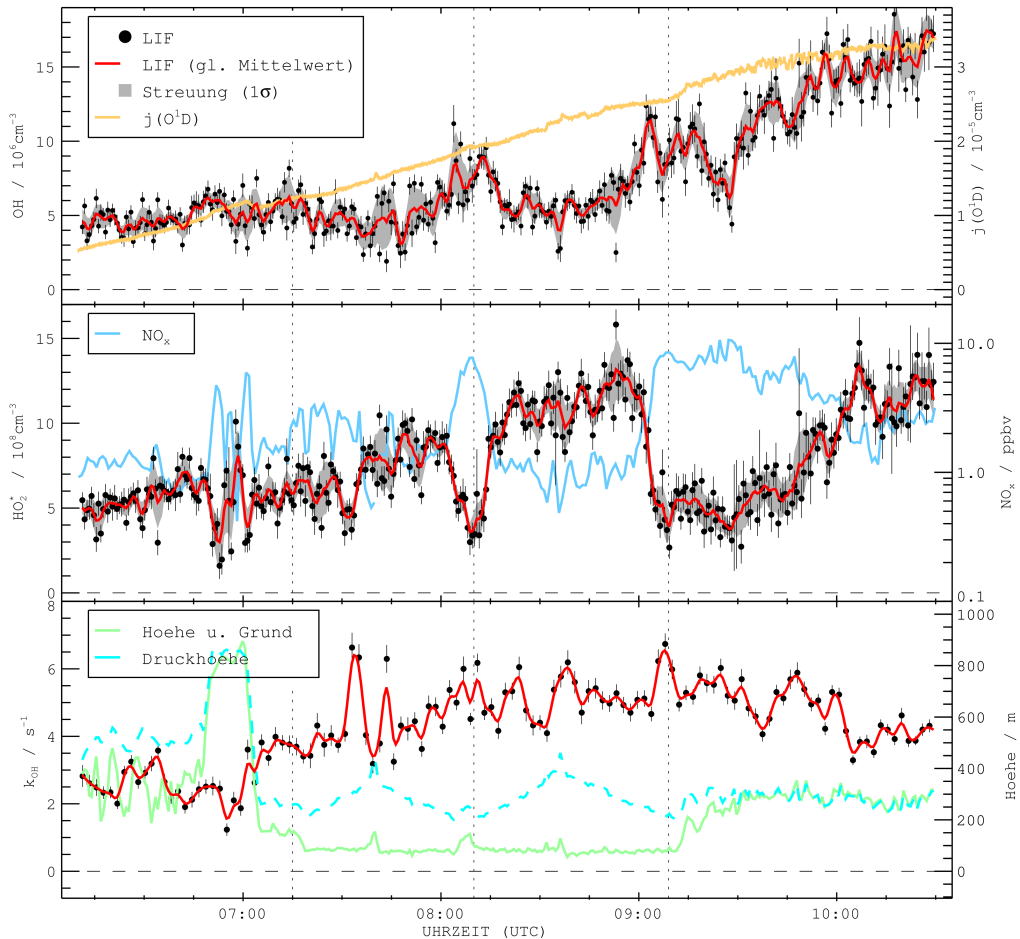


Abbildung 7.8.: Zeitreihe der HO_x-Radikal- und OH-Reaktivitätsmessungen während Flug 48 am 10. Juli 2012. Die Zeitpunkte des Einflug- und Ausfluges in bzw. aus dem Bergtal sind durch vertikale, gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die LIF-Messdaten sind jeweils in schwarz (Fehlerbalken geben 1 σ -Präzision des Instruments an) mit ihrem gleitenden Mittelwert über 210s in rot dargestellt. Das grau hinterlegte Band repräsentiert die 1 σ -Streuung der Messwerte um den gleitenden Mittelwert über das Mittelungsintervall. Zusätzlich sind aufgrund der starken Korrelationen zu den HO_x-Konzentrationen auch die beobachteten Messwerte von $j(\text{O}^1\text{D})$ und der NO_x-Konzentrationen gezeigt. Im untersten Teil der Abbildung ist mit der OH-Reaktivitätsmessung die Höhe des Zepelins über Grund und die Druckhöhe eingezeichnet.

zelmesswerte um den Mittelwert im Mittelungsintervall von 210s (graues Band) gezeigt. Der Start war über 2 Stunden nach Sonnenaufgang, so dass am Anfang des Fluges die OH-Konzentration für $j(\text{O}^1\text{D}) \approx 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei $4 - 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ liegt. Im weiteren Verlauf des Fluges steigt $j(\text{O}^1\text{D})$ stetig bis $3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ an. Die OH-Konzentrationen im Tal zeigen wenig Variation und liegen für den Großteil beider Talflüge zwischen 4 und $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Signifikante Änderungen treten nur außerhalb des Tals am Umkehrpunkt zwischen den beiden Talflügen auf. Während des Rückfluges nach Ozzano durchläuft die OH-Konzentration gegen 09:30 UTC zuerst ein Minimum, wonach sie während der letzten 30 Flugminuten auf $15 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ansteigt. Betrachtet man im direkten Vergleich im mittleren Teil der Abbildung die gemessenen NO_x -Konzentrationen, ist es auffällig, dass die OH-Konzentrationen nur dann starke Variationen zeigen, wenn NO_x -Gradienten durchflogen wurden. So steigt die NO_x -Konzentration um 08:10 UTC, also genau zwischen den beiden Talflügen außerhalb des Tals, auf 8 ppbv an. Für dieses NO_x -Maximum, das wahrscheinlich durch anthropogene Emissionen aus der Ortschaft bedingt ist, zeigt die OH-Konzentration ein doppeltes Maximum, d.h. für die niedrigste und höchste NO_x -Konzentration ist die OH-Konzentration niedriger als beim zweimaligen Durchgang des Konzentrationsbereichs 1–3 ppbv NO_x . Auch am Ende des zweiten Talfluges steigt die NO_x -Konzentration wieder an und es zeigt sich ein OH-Maximum bei einem NO_x -Mischungsverhältnis zwischen 1–2 ppbv NO_x . Die NO_x -Konzentrationen im Tal liegen zwischen 600 pptv und 2 ppbv NO_x , wohingegen sie am Anfang des Rückfluges nach Ozzano auf 7–10 ppbv steigen. Im weiteren Verlauf fallen sie wieder ab und erreichen 1–2 ppbv am Ende des Fluges.

Wie schon für Flug 49 diskutiert wurde, zeigen die HO_2^* -Konzentrationen ein zu den NO_x -Konzentrationen antikorreliertes Verhalten. Minimale HO_2^* -Konzentrationen von $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ wurden am Anfang des Fluges und in Luftmassen mit hohen NO_x -Konzentrationen gemessen. Gegen Ende des zweiten Talfluges und kurz vor Landung war die HO_2^* -Konzentration mit $13 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ maximal.

Im untersten Teil der Abbildung sind die OH-Reaktivität $k_{\text{OH}}(\text{LIF})$ zusammen mit der Höhe über Grund und der Druckhöhe gezeigt. Anhand der beiden Höhenangaben ist zu erkennen, dass der Zeppelin im Tal konstant 100 m über Grund geflogen ist, aber durch den Anstieg des Bergtals im Verlauf des Talfluges um 200 m über NN aufgestiegen ist. Das Maximum der Druckhöhe während der beiden Talflüge gibt den Umkehrpunkt im Tal an. Die OH-Reaktivitäten liegen zu Beginn zwischen 2 und 3 s^{-1} und steigen während des Talfluges auf $4–6 \text{ s}^{-1}$ an. Insbesondere kurz vor und kurz nach den Umkehrpunkten im Tal zeigen sich Reaktivitätssprünge von 2 bzw. 1.5 s^{-1} . Für den Rückflug nach Ozzano liegt die OH-Reaktivität ebenfalls bei $4–6 \text{ s}^{-1}$.

Die OH-Reaktivität schwankt nach 07:30 UTC auf konstantem Niveau zwischen $4–6 \text{ s}^{-1}$. In Abbildung 7.9 ist analog zu Abschnitt 5.2.1 die vereinfachte Zusammensetzung der OH-Reaktivität dargestellt. Wie zu erkennen ist, verursacht CO über den ganzen Flug einen OH-Reaktivitätsuntergrund von $0.6–0.7 \text{ s}^{-1}$. Die durch NO_x verursachte OH-Reaktivität ist aufgrund der niedrigen NO_x -Konzentrationen im Tal nur 0.3 s^{-1} , steigt aber außerhalb des Tals auf ungefähr 2.0 s^{-1} an. Die VOC-Messungen während des Fluges zeigen weiterhin, dass die Isoprenkonzentrationen im Tal zwischen 400 und 600 pptv lagen und damit bis zu 1.5 s^{-1} der OH-Reaktivität verursachten (J. Jäger, persönliche Mitteilung). Diese Isoprenkonzentrationen gehören zu den höchsten Werten, die während der Italienmesskam-

7. Räumliche Variabilität der HO_x -Konzentrationen

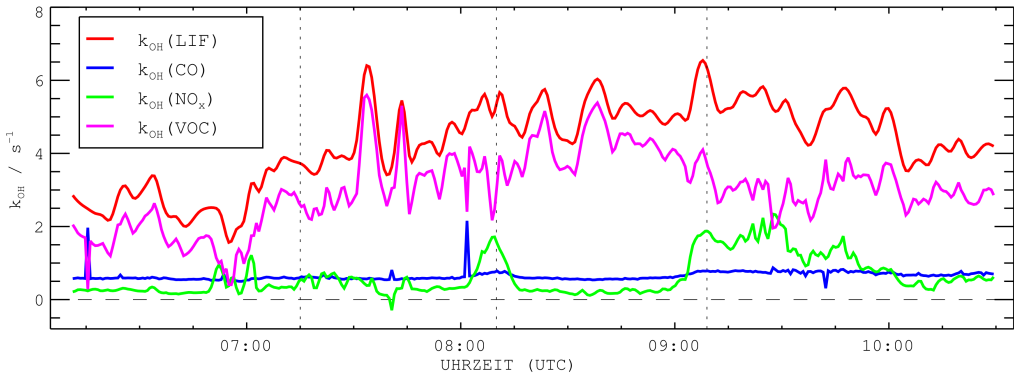


Abbildung 7.9.: Vereinfachte Berechnung der OH-Reaktivitätszusammensetzung für Flug 48 analog zu Abschnitt 5.2.1. Während der beiden Talfüge wird bis zu 1.5 s^{-1} der OH-Reaktivität durch Isopren (enthalten in $k_{OH}(\text{VOC})$) verursacht. Außerhalb des Tals geht der Isoprenanteil auf fast Null zurück, wohingegen die Reaktivität aufgrund von NO_x um einen ähnlichen Betrag ansteigt. Dadurch ist die Höhe der OH-Reaktivität während und nach den Talfügen fast gleich.

pagne gemessen wurden (Jäger, 2013). Außerhalb des Tals war die Isoprenkonzentration sehr niedrig. Der Verlust an OH-Reaktivität beim Herausflug aus dem Tal durch den Rückgang der Isoprenkonzentration wird außerhalb des Tals im gleichen Maße durch hohe NO_x -Konzentrationen kompensiert. Dadurch liegen die OH-Reaktivitäten außerhalb und innerhalb des Tals auf ähnlichem Niveau.

7.3. Zusammenfassung

Die Spurengasgradienten und ihre zeitliche Entwicklung, die während der Höhenprofilflüge in Italien am Morgen und Vormittag beobachtet wurden, lassen sich qualitativ durch die zeitabhängige Schichtung und Dynamik der Planetaren Grenzschicht (PGS) erklären. Für Flug 49 zeigte die Entwicklung der Spurengaskonzentrationen im Verlauf des Fluges, dass die einsetzende konvektive Mischung der PGS nach Sonnenaufgang bodennahe Luftmassen in größere Höhen transportiert. Diese Luftmassen sind stark durch den Erdboden bzw. durch Bodenemissionen beeinflusst und was sich durch erhöhte NO_x - und HONO-Konzentrationen und niedrigere O_3 -Konzentrationen im Vergleich zur abgesetzten Luftschicht zeigte.

Nach Kapitel 6 zeigt die Gesamtheit der in Italien gemessenen HO_x -Konzentrationen eine starke Abhängigkeit von den chemischen Bedingungen. Dieser Einfluss der Spurengase auf HO_x konnte auch lokal mehrmals beim Durchflug von Spurengasgradienten während der Messflüge beobachtet werden. Letzteres drückte sich bei Flug 49 für OH in einem Maximum der Konzentration in dem Höhenbereich aus, in dem NO_x einen Übergang von hohen zu niedrigen Konzentrationen zeigt. Der lokale Konzentrationsunterschied für OH war bis zu einem Faktor 2.5. Im weiteren Verlauf des Fluges nahm die Variabilität der Spurengaskonzentrationen aufgrund der voranschreitenden Durchmischung der PGS ab, wodurch das OH-

Maximum verschwand. HO_2^* zeigte auch eine stark ausgeprägte NO-Abhängigkeit, so dass die HO_2^* -Konzentrationen in großen Flughöhen bis zu einem Faktor 5 über den Konzentrationen in niedrigen Flughöhen lagen. Auch in diesem Fall verschwanden die Gradienten nach Mischung der Schichten. Diese Untersuchung zeigt, dass die Dynamik der PGS, die die vertikale Spurengasverteilung und die mischungsbedingten Konzentrationsverläufe bestimmt, indirekt die HO_x -Konzentrationen beeinflusst, da diese durch die chemischen Bedingungen geprägt werden. Bei Flug 48 konnte die HO_x -Abhängigkeit von NO_x auch für horizontale Gradienten, beispielsweise beim Ein- und Ausflug aus dem Bergtal, beobachtet werden.

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

Wie anhand der Messdaten in Kapitel 7 gezeigt wurde, sind die beobachteten Spurengasgradienten eng verbunden mit der zeitabhängigen Schichtung und Dynamik der PGS. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel Modelluntersuchungen durchgeführt, um den Einfluss der Spurengasgradienten auf HO_x zu untersuchen. Dafür wird zuerst der in Kapitel 7.1 vorgestellte Flug 49 detailliert untersucht. Danach erfolgt die Analyse aller weiteren Messflüge mit dem Photochemiepaket in Italien.

8.1. Methodik

8.1.1. Modellierung der Flugdaten

HO_x-Radikale besitzen eine kurze, atmosphärische Lebensdauer (OH < 1s, HO₂ < 45s für [NO] > 100 pptv), weswegen angenommen werden kann, dass sich HO_x in homogenen, troposphärischen Luftmassen im quasistationären Gleichgewicht befindet. Dadurch werden die HO_x-Konzentrationen durch die chemischen Randbedingungen bestimmt und nicht durch Transportprozesse. Sind alle chemischen Randbedingungen bekannt, die HO_x beeinflussen, können die Radikalkonzentrationen in nulldimensionalen Modellen (Boxmodelle) mit einem Chemiemechanismus berechnet werden, um das Verständnis der chemischen Prozesse innerhalb der Troposphäre zu testen.

Zur Untersuchung der gemessenen HO_x-Konzentrationen wird im folgenden Kapitel ein solches Boxmodell verwendet. Die chemischen Randbedingungen werden durch die Spurengasmessungen, die bei Messflügen mit dem Photochemiepaket (CL8) durchgeführt wurden, vorgeschrieben. Die Instrumentierung von CL8 (s. Abschnitt 3.2) war darauf ausgelegt, möglichst umfassend alle Spurengase, die für die HO_x-Chemie relevant sind, zu messen. Für die folgenden Modelluntersuchungen werden die gemessenen Zeitreihen der in Tabelle 5.2 angegebenen Messgrößen herangezogen (O₃, NO, NO₂, HONO, CO, C₄ – C₁₀ Kohlenwasserstoffe, Photolysefrequenzen, relative Feuchte, Außentemperatur, Außendruck). Die Untersuchungen werden auf dem Zeitraster der HO_x-Messdaten von 42s durchgeführt.

Bei der Untersuchung der Messflüge mit einem Boxmodell wird angenommen, dass das beprobte Luftvolumen über das Zeitintervall eines Datenpunktes eine homogene Zusammensetzung bezüglich der Spurengaskonzentrationen, der meteorologischen Parameter und der aktinischen Strahlung aufweist. Bei einer Zeitaufösung von 42s und einer durchschnittlichen, wahren Fluggeschwindigkeit (*engl.*: True Air Speed, TAS; Geschwindigkeit gegenüber

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

der umgebenden Luft) des Zeppelins während der Messflüge von ca. 15 m/s mit Steig- bzw. Sinkraten von maximal 2 m/s, entspricht dies einem Luftvolumen von horizontal ca. 600 m und vertikal ca. 80 m. Damit impliziert dieser Modellansatz, dass die Höhendifferenz von 17 m zwischen den Sammelpunkten der Spurengase (Kabine) und der HO_x-Radikale (Topplattform) vernachlässigbar ist. Limitiert werden kann die Anwendung eines Boxmodells durch schnelle Änderungen der äußeren Randbedingungen, z.B. beim Durchflug von Spurengasgradienten, bei denen die Modellannahmen nicht erfüllt sein könnten.

8.1.2. Chemiemechanismus

Der in dieser Arbeit für das Boxmodell verwendete Chemiemechanismus ist eine Modifikation des Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM, Stockwell et al., 1997), der einen durch Karl et al. (2006) aktualisierten Isoprenabbaumechanismus enthält. Dieser Mechanismus ist eine modifizierte Version des von Geiger et al. (2003) zusammengefassten Mainz Isoprene Mechanism (MIM, Pöschl et al., 2000). Des Weiteren wurden durch Karl et al. (2006) Geschwindigkeitskonstanten von anorganischen Reaktionen aktualisiert. Eine Auflistung der in diesem Mechanismus enthaltenen Reaktionen und der verwendeten Geschwindigkeitskonstanten wird von Lu et al. (2012) gegeben (Anhang der Veröffentlichung, Tabelle S1, Modell M0). Außerdem wurden in dieser Arbeit aktuelle Ergebnisse von Fuchs et al. (2013), die den Isoprenabbau betreffen, berücksichtigt. Alle Ergänzungen gegenüber dem RACM, der in der Arbeit von Lu et al. (2012) genutzt wurde, sind im Anhang B.1 aufgelistet. Zusätzlich wurde die Geschwindigkeitskonstante der HONO-Bildungsreaktion über OH und NO (R2.7) nach der IUPAC-Empfehlung angepasst (Atkinson et al., 2004), da diese, übereinstimmend mit der NASA-JPL Empfehlung (Sander et al., 2011), um ungefähr einen Faktor 2 über dem im RACM verwendeten Wert liegt.

Im RACM werden die Kohlenwasserstoffe in verschiedene Modellklassen zusammengefasst, deren Zuordnung in Tabelle 8.1 angegeben ist. Durch den verbesserten Isoprenabbaumechanismus wird MVK explizit behandelt (Karl et al., 2006). Methan und H₂ wurden nicht gemessen und aufgrund ihrer großen, atmosphärischen Lebensdauer von mehreren Jahren mit dem globalen Mittelwerten $[\text{CH}_4] = 1.803 \text{ ppmv}$ (2011, IPCC 2013) und $[\text{H}_2] = 550 \text{ ppbv}$ (Ehhalt u. Rohrer, 2009) angenommen.

Aufgrund der Zusammenfassung der VOCs in verschiedene Modellklassen, werden im RACM nur zusammengefasste RO₂-Spezies berechnet. Damit die gemessenen HO₂^{*}-Konzentrationen mit den Modellergebnissen verglichen werden können, müssen die in Abschnitt 2.3.4 diskutierten, relativen RO₂-Empfindlichkeiten für die modellierten RO₂-Spezies bestimmt werden. Die Abschätzung dieser Querempfindlichkeiten für die RACM-spezifischen RO₂-Klassen basiert auf der Arbeit von Fuchs et al. (2011) und Lu et al. (2012) und den in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten Labormessungen. In Tabelle 8.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten relativen RO₂-Empfindlichkeiten α_{RO_2} angegeben.

Für alle Modellberechnungen wurde für jeden Messpunkt das quasistationäre Gleichge-

Tabelle 8.1.: Zuordnung der gemessenen Kohlenwasserstoffe in die RACM-spezifischen Modellklassen nach Stockwell et al. (1997).

RACM	gemessene Kohlenwasserstoffe
HC3	Butan, Methanol, Ethanol, Methylacetat, Ethylacetat
HC5	Cyclopentan, Isopentan, Pentan, Hexan, Heptan, 2-Propanol, Propanol, 2-3-Dimethylbutan
HC8	Cyclohexan, Octan, Nonan, Decan
ALD	Acetaldehyd, Propanal, Butanal, Pentanal, Hexanal
API	α -Pinen
DIEN	Trans-1-3-Hexadien, Myrcen, 1-3-Butadien
ISO	Isopren
KET	Aceton, Methyl-Ethyl-Keton, Cyclohexanon, 4-Methyl-2-Pentanon
LIM	Limonen
MACR	Methacrolein
MVK	Methyl-Vinyl-Keton ¹
OLI	Cis-Penten, Cyclopenten, Tran-Penten, Cis-2-Hexen, Cyclohexen
OLT	1-Penten, 1-Buten
TOL	Benzen, Toluene, Ethylbenzen, Isopropylbenzen, Propylbenzen
XYL	m-Xylen, o-Xylen, Styren, Indan, Mesitylen, Benzaldehyd, 1-2-3-Trimethylbenzen, 1-2-4-Trimethylbenzen

wicht mit einer Modelllaufzeit von 100 Tagen berechnet. Des Weiteren wurde ein zusätzlicher Verdünnungsprozess für alle Modellspezies mit einer Zeitkonstanten von 24 h eingeführt, um zu verhindern, dass langlebige Spezies im Modell künstlich angesammelt werden. Die Messungen auf dem Zeppelin waren durch eine hohe Variabilität der Randbedingungen geprägt, weswegen der Einfluss dieser Modellrandbedingungen auf die modellierten HO_x -Konzentrationen nur durch die Konstruktion von zwei separaten Datensätzen exemplarisch anhand der Modelluntersuchung von Flug 49 abgeschätzt wurde (s. Anhang B.2). Der Einfluss von Änderungen der Modelllaufzeit auf die berechnete HO_x -Konzentrationen ist für OH kleiner als 5% und für HO_2^* kleiner als 12%. Änderungen der Zeitkonstanten des Verdünnungsprozess um einen Faktor 2 beeinflussen die OH-Konzentration um weniger als 1% und die HO_2^* -Konzentration um weniger als 3%. Diese Robustheit gegenüber den Modellrandbedingungen zeigt, dass der Großteil der Spurengase, die Einfluss auf die HO_x -Chemie haben, gemessen und dem Modell aufgeprägt wurden. Dies betrifft neben den anorganischen Spurengase auch die primär emittierten und oxigenierten Kohlenwasserstoffe.

¹aus Erweiterung von Karl et al., 2006

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

Tabelle 8.2: Relative RO₂-Empfindlichkeiten für die RACM-spezifischen RO₂-Klassen, die zur Berechnung der modellierten HO₂*-Konzentrationen genutzt werden, basierend auf den in Abschnitt 4.3.2 diskutierten Labormessungen und den Untersuchungen von Fuchs et al. (2011) und Lu et al. (2012).

RACM		
Kohlenwasserstoff	RO ₂	α_{RO_2}
HC3	HC3P	0.02 ± 0.03
HC5	HC5P	0.16 ± 0.18
HC8	HC8P	0.16 ± 0.18
CH4	MO2	0.01 ± 0.04
ETE	ETEP	0.28 ± 0.05
ETH	ETHP	0.02 ± 0.03
ISO	ISOP	0.26 ± 0.05
MACR/MVK	MACP	0.20 ± 0.07
OLI	OLIP	0.32 ± 0.03
OLT	OLTTP	0.32 ± 0.03
TOL	TOLP	0.29 ± 0.13
XYL	XYLP	0.29 ± 0.13

8.1.3. Einflüsse durch die Messplattform Zeppelin NT

Veränderung des aktinischen Strahlungsfelds

Die aktinische Flussdichte in einem Luftvolumen setzt sich aus direkter, von der Bodenbede zurück reflektierter und an Luftmolekülen und -teilchen gestreuter Sonnenstrahlung zusammen. Aus diesem Grund kann die Zeppelhülle einen Teil der aktinischen Flussdichte im beprobten Luftvolumen abschirmen oder durch Reflektion an der Zeppelhülle erhöhen. Änderungen der Photolysefrequenzen hätten starke Auswirkungen auf das chemische System. Abschätzungen durch Modellrechnungen und die Untersuchung der Reflektivität der Zeppelhülle haben ergeben, dass der Einfluss der Abschirmung durch die Zeppelhülle auf OH und HO₂ kleiner als 3% ist (s. Anhang B.3.1). Der Einfluss auf längerlebige Spezies wie NO₂ und HONO (Lebensdauer länger als 1 min), deren Konzentration auch maßgeblich durch die Photolyse bestimmt wird, kann aufgrund der kurzen Abschirmungszeit durch den Zeppelin von unter 2 s ausgeschlossen werden. Insgesamt wird damit der Einfluss des Zeppelins auf das aktinische Strahlungsfeld als vernachlässigbar angesehen.

NO_x-Messung

Zur Messung von NO_x auf dem Zeppelin wurde ein Chemilumineszenzinstrument mit einem Messkanal eingesetzt, wobei NO und NO + NO₂ mit einer Zeitauflösung von 60 s alternierend gemessen wurden. Der NO-Anteil am NO + NO₂ Signal wird durch Interpolation zwischen der vorher und nachher gemessenen NO-Konzentration korrigiert. Aufgrund des Messprinzips der Chemilumineszenz können schnelle Konzentrationsänderungen (auf Zeitskalen unter einer Minute) nur schlecht aufgelöst werden. Insbesondere der NO₂-Messmodus zeigt durch die

Korrektur des NO-Signalanteils eine größere Antwortzeit als der NO-Messmodus. Bei starken NO_x -Gradienten führt dies zu einem Zeitversatz zwischen der NO und NO_2 -Zeitreihe, welcher bei schnellen NO_x -Konzentrationsänderungen das NO zu NO_2 Verhältnis um bis zu einen Faktor 3 verändern kann. Für die NO_x dominierte Chemie in Italien, kann dieser Effekt sich im Modell mit einem Faktor 2.5 auf die berechneten OH-Konzentrationen auswirken. Um diesen Effekt zu vermeiden, kann dem Chemiemodell nur die NO oder NO_2 -Messung vorgegeben werden. Unter der Annahme, dass sich NO und NO_2 im photostationären Gleichgewicht befinden, wird der nicht vorgegebene Parameter durch das Modell berechnet. Aufgrund der höheren atmosphärischen NO_2 -Konzentrationen ist die NO_2 -Messung präziser als die NO-Messung. Deswegen wurden für die Modellierung aller Flüge mit CL8 (s. Abschnitt 8.3) nur die NO_2 -Konzentrationen vorgegeben und NO wurde durch das Modell berechnet. Die Abweichungen in der Höhe der modellierten und gemessenen NO-Konzentration ist über große Zeiträume kleiner als 20% und ist im Anhang B.3.2 gezeigt. Für Untersuchungen bei denen NO im Modell berechnet wird, wird eine erhöhte Unsicherheit von 20% auf die NO-Konzentration angenommen.

Für die detaillierte Untersuchung von Flug 49 wurde anders verfahren, was in Abschnitt 8.2 für die jeweilige Untersuchung explizit erläutert wird.

Eigenkontamination

Um das Sammeln von Abgasen der Zeppelintriebwerke zu vermeiden, wurde während der Messflüge darauf geachtet, dass der Zeppelin sich stets in Vorwärtsbewegung befindet. Wie oben schon erwähnt wurde, war die durchschnittliche wahre Fluggeschwindigkeit ca. 15 m/s (ca. 50 km/h), so dass sichergestellt war, dass die Abgase zum Heck des Luftschiffs abgetragen und damit nicht beprobt wurden. Außerdem wurde die Instrumentenabluft durch Schläuche zum Heck geführt und dort an die Außenluft abgegeben. Hinweise auf systematische Eigenkontamination durch den Zeppelin wurde in den Messdaten (z.B. CO, NO_x) nicht gefunden.

8.1.4. Umgang mit Datenlücken

Für die CL8-Flüge am 25. Juni und 5. Juli 2012 war das LIF-Instrument zur HO_x -Messung ausgefallen, weswegen diese Flüge hier nicht untersucht werden. Alle Flüge, für die die HO_x -Konzentrationen modelliert wurden, sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Während dieser Flüge traten z.T. auch Probleme mit anderen Instrumenten auf. Bei Flug 46 fiel das Spektralradiometer (SR) zur Messung der vom Boden zurück reflektierten Strahlung aus. Die Photolysefrequenzen dieses Fluges wurden, anhand des Verhältnisses der gemessenen Photolysefrequenzen für Zenit und Nadir bei vorherigen Flügen, höhenabhängig aus dem gemessenen Nadiranteil berechnet. Des Weiteren zeigte einer von zwei Messkanälen des GC-MSD Systems bei diesem Flug Auffälligkeiten, weswegen er nicht berücksichtigt wurde und sich

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

Table 8.3.: Übersicht aller CL8-Messflüge in Italien, für die ein Vergleich der modellierten zu gemessenen HO_x-Konzentrationen durchgeführt wurde.

Flug	Datum	Zeit (UTC)	Flugbeschreibung	Status Messdaten
F023	18.06	2:50 - 7:08	Höhenprofile bei SPC	Ausfall HCHO
F024	18.06	7:17 - 9:39	Höhenprofile bei SPC	vollständig
F044	07.07	6:00 - 10:05	Höhenprofile bei Argenta	Teilausfall HCHO
F045	07.07	17:00 - 20:20	Höhenprofile bei Argenta	vollständig
F046	08.07	6:00 - 10:15	Transekt Bologna- Mt. Cimone	Ausfall SR in Kabine, Teilausfall HCHO, Ausfall eines GC-Messkanals
F047	09.07	6:06 - 10:35	Höhenprofile bei Argenta	vollständig
F048	10.07	6:03 - 10:35	Transekt Bologna- Mt. Cimone	Teilausfall HCHO
F049	12.07	3:20 - 9:20	Höhenprofile bei SPC	vollständig
F050	13.07	6:00 - 8:12	Transekt Appennin- SPC	Teilausfall HCHO

damit die Zeitaufösung der VOC-Messungen halbierte. Während der Flüge 23, 44, 46, 48 und 50 kam es zu (Teil-) Ausfällen der Messung von HCHO. HCHO zeigte eine flugspezifische Korrelation mit CO. Aus diesem Grund wurden für die Zeiträume der Datenlücken die HCHO-Konzentrationen anhand der CO-Messungen geschätzt. Für die geschätzten HCHO-Messdaten wird eine erhöhte Unsicherheit von 50 % angenommen. Genauere Angaben zum Umgang mit Datenlücken werden in Anhang B.4 gemacht.

8.1.5. Modellunsicherheit

Die kombinierte Unsicherheit des modifizierten RACM, wie er oben beschrieben wurde, und der gemessenen Randbedingungen wurde für andere Feldkampagnen mit ca. 40 % abgeschätzt (Hofzumahaus et al., 2009; Lu et al., 2012, 2013). Dieser Wert beinhaltet die Unsicherheit aufgrund der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen im Chemiemechanismus, die Richtigkeit der gemessenen Spurengase und Photolysefrequenzen, und den Einfluss des Modellverdünnungsprozesses. Für diese Arbeit hier sind der Großteil der Unsicherheiten der gemessenen Parameter, die in das Modell eingeflossen sind, vergleichbar mit den oben genannten Feldmessungen. Des Weiteren ergeben sich zusätzliche Unsicherheiten aufgrund der Berechnung von NO aus den NO₂-Messungen und der Schätzung von HCHO für die Datenlücken. Sensitivitätsanalysen der Modellrechnungen für eine angenommene, erhöhte Unsicherheit von 20 % für NO und 50 % für HCHO zeigen, dass die zusätzlichen Unsicherheiten OH um 6 % und HO₂ um 10 % beeinflussen können.

Deswegen wird für Modellrechnungen, bei denen NO durch die Vorgabe von NO₂ berechnet wird und für die geschätzte HCHO-Konzentrationen verwendet werden, eine Modellunsicherheit von 45 % für OH und 50 % für HO₂ angenommen. Bei Untersuchungen in denen

NO und HCHO durch gemessene Konzentrationen vorgeschrieben werden, reduziert sich die Modellunsicherheit für OH und HO₂ auf 40 %.

Für den Vergleich von Messung mit Modell wird im weiteren Verlauf das Verhältnis der gemessenen zu der mit dem Modell berechneten Größe betrachtet. Zur Interpretation des Ergebnisses ist es notwendig, die abgeschätzten, systematischen Unsicherheiten der Messgröße und der Modellgröße zu berücksichtigen. Das Modell beschreibt die Messung, wenn das Verhältnis der modellierten Größe X_{Mod} zur gemessenen Größe X_{Mes} innerhalb des folgenden Intervalls liegt:

$$\frac{X_{\text{Mod}} - \Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}} + \Delta X_{\text{Mes}}} \leq \frac{X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}}} \leq \frac{X_{\text{Mod}} + \Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}} - \Delta X_{\text{Mes}}}, \quad (8.1)$$

mit der systematischen Unsicherheit des Modells ΔX_{Mod} und der Richtigkeit der Messung ΔX_{Mes} . Für ein richtiges Modell wird ein Verhältnis von Modell zur Messung von Eins erwartet, d.h.:

$$\frac{X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}}} \stackrel{!}{=} 1. \quad (8.2)$$

Unter dieser Annahme kann (8.1) durch Ausklammern umgeformt werden zu:

$$\frac{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}}{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}} \leq \frac{X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}}} \leq \frac{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}}{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}}. \quad (8.3)$$

Das bedeutet, dass alle Datenpunkte $\frac{X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mes}}}$, die innerhalb des Intervalls (8.3) liegen, durch die kombinierte Modell- und Messunsicherheit erklärt werden können, und dass für alle Datenpunkte, die außerhalb dieses Intervalls liegen, die Annahme, dass das Modell die Messung beschreibt, widerlegt ist.

Für den lineare Zusammenhang zwischen Modell und Messung gilt nach (8.3) :

$$X_{\text{Mod}} \leq \left(\frac{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}}{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}} \right) X_{\text{Mes}} \quad \wedge \quad X_{\text{Mod}} \geq \left(\frac{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}}{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}} \right) X_{\text{Mes}}, \quad (8.4)$$

weswegen die Steigung der Gerade $X_{\text{Mes}} = a \cdot X_{\text{Mod}}$ innerhalb von

$$\left[\frac{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}}{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}}, \frac{1 - \frac{\Delta X_{\text{Mes}}}{X_{\text{Mes}}}}{1 + \frac{\Delta X_{\text{Mod}}}{X_{\text{Mod}}}} \right] \quad (8.5)$$

liegen muss, damit die Annahme erfüllt ist, dass das Modell die Messung erklärt.

8.2. Untersuchung des Fluges 49 am 12. Juli 2012

Die Messungen der HO_x-Radikalkonzentrationen, sowie der OH-Reaktivität und der Konzentrationen von O₃, NO_x und HONO während Flug 49 am 12. Juli 2012 wurden schon

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

detailliert in Abschnitt 7.1 vorgestellt. Insbesondere die Spurengasmessungen dieses Fluges zeigen, dass mit dem Zeppelin drei verschiedene Luftschichten (abgesetzte Luftschicht, nächtliche Grenzschicht, Mischungsschicht) beprobt wurden. Besonders eindeutig lässt sich zwischen abgesetzter Luftschicht in Flughöhen über 600 m mit niedrigen Spurengaskonzentrationen ($\text{NO}_x < 250 \text{ pptv}$, $k_{\text{OH}} < 3 \text{ s}^{-1}$) und neu gebildeter Mischungsschicht unter 160 m mit höheren Spurengaskonzentrationen ($\text{NO}_x > 10 \text{ ppbv}$, $k_{\text{OH}} > 6 \text{ s}^{-1}$) trennen.

Diese beiden Luftschichten deren Spurengaskonzentrationen über Bereiche, die typisch für die Messflüge in Italien waren, variierten, sollen im ersten Schritt dazu genutzt werden, um HO_x-Konzentrationen zu berechnen und mit den Messungen zu vergleichen. Im Anschluss dazu wird die gesamte Zeitreihe des Flug 49 modelliert, um zu testen, wie gut der relative Konzentrationsverlauf der gemessenen HO_x-Konzentrationen durch das Modell vorhergesagt wird. Am Ende dieses Abschnitts werden durch Budgetuntersuchungen die Hauptquellen und -senken von HO_x in den beiden Luftschichten mit ihren unterschiedlichen, chemischen Zusammensetzungen identifiziert.

Für die abgesetzte Luftschicht und Mischungsschicht werden durch Interpolation zwischen zwei Höhenprofilen zwei separate Datensätze konstruiert, die zur Berechnung der HO_x-Radikalkonzentrationen genutzt werden. Dafür werden bei jedem Höhenprofil die Konzentrationen der gemessenen Spurengase für die abgesetzte Luftschicht bestimmt ($h > 600 \text{ m}$), zwischen denen dann die restlichen Datenpunkte interpoliert werden. Analog wird für die Mischungsschicht verfahren ($h < 160 \text{ m}$), wobei die interpolierte Zeitreihe der Mischungsschicht erst um 5:15 UTC startet, da zu dieser Uhrzeit die Mischungsschicht das erste Mal beprobt wurde. Die zeitliche Entwicklung der Spurengaskonzentrationen innerhalb der jeweiligen Luftschicht zeigt keine schnelle Änderungen (auf Zeitskalen unter 1 min), weswegen für die folgenden Untersuchungen NO und NO₂ dem Modell als Randbedingung vorgegeben wurden. Des Weiteren wurde mit diesem Modellansatz, wie in Anhang B.2 genauer beschrieben wird, der Einfluss von Modellrandbedingungen wie Modelllaufzeit und Verdünnungsprozess untersucht.

8.2.1. Modellierung der HO_x-Konzentrationen

In Abbildung 8.1 sind die gemessenen und die modellierten OH-Konzentrationen in der Mischungsschicht (a) und in der abgesetzten Luftschicht (b) dargestellt. Die Interpolation der gemessenen OH-Konzentrationen in der jeweiligen Luftschicht (dunkelrote Linie) wurde analog zur Konstruktion der separaten Datensätze durchgeführt (s. oben). Die Streuung der Messpunkte (1σ), die zur Interpolation genutzt wurden, wird durch ein graues Band repräsentiert. Für die modellierten OH-Konzentrationen der jeweiligen Luftschicht (blaue Linie) ist zusätzlich die Modellunsicherheit von 40 % gezeigt (blau gestrichelte Linie).

Die modellierte und gemessene OH-Konzentration in der Mischungsschicht (a) beschreiben qualitativ den gleichen Verlauf. Das Modell überschätzt OH im Mittel um ca. 40 %, wobei die Abweichung durch die Streuung der Messwerte und durch die Modellunsicherheit erklärt

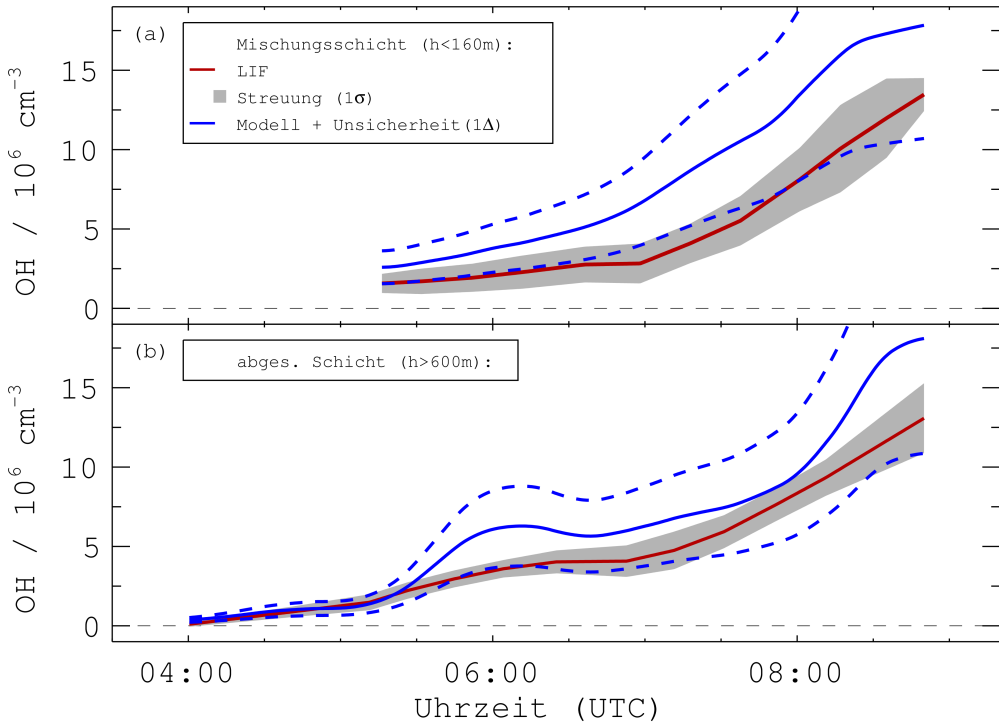


Abbildung 8.1.: Vergleich von Modell zur Messung in der Mischungsschicht (a) und in der abgesetzten Luftschicht (b) für Flug 49. Die modellierte OH-Konzentration (blaue Linie) ist mit der Modellunsicherheit von 40 % (blau gestrichelte Linie) dargestellt. Die interpolierte, gemessene OH-Konzentration (dunkelrote Linie) der jeweiligen Luftschicht ist mit der Streuung der Messpunkte, die zur Interpolation genutzt wurden, gezeigt (graues Band). Die Zeitreihen der Mischungsschicht starten erst um 5:15 UTC, da diese zu dieser Uhrzeit zum ersten Mal mit dem Zeppelin durchflogen wurde.

werden kann. In der abgesetzten Luftschicht (b) zeigt die Modellrechnung um 6:00 UTC ein Maximum, welches mit einer Erhöhung der NO_x -Konzentration korreliert, aber in den Messdaten nicht auftritt. Danach gleichen sich die Konzentrationsverläufe wieder an, wobei das Modell am Ende des Fluges einen stärkeren Anstieg der OH-Konzentrationen vorhersagt als gemessen wurde. Auch in diesem Fall können die Abweichungen zwischen Modell und Messung durch die Modellunsicherheit erklärt werden.

In Abbildung 8.1 zeigen die interpolierten OH-Messreihen der abgesetzten Luftschicht und der Mischungsschicht im Vergleich zueinander qualitativ einen ähnlichen Verlauf, wohingegen der Verlauf der modellierten OH-Konzentrationen in beiden Luftschichten unterschiedlich ist. Um den Konzentrationsverlauf direkt miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 8.2 die modellierte OH-Konzentration in der Mischungsschicht (blaue Linie, $h < 160 \text{ m}$) im Vergleich zur modellierten OH-Konzentration in der abgesetzten Luftschicht dargestellt (rote Linie, $h > 600 \text{ m}$). Zusätzlich ist der gleitende Mittelwert der gesamten OH-Messreihe für

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

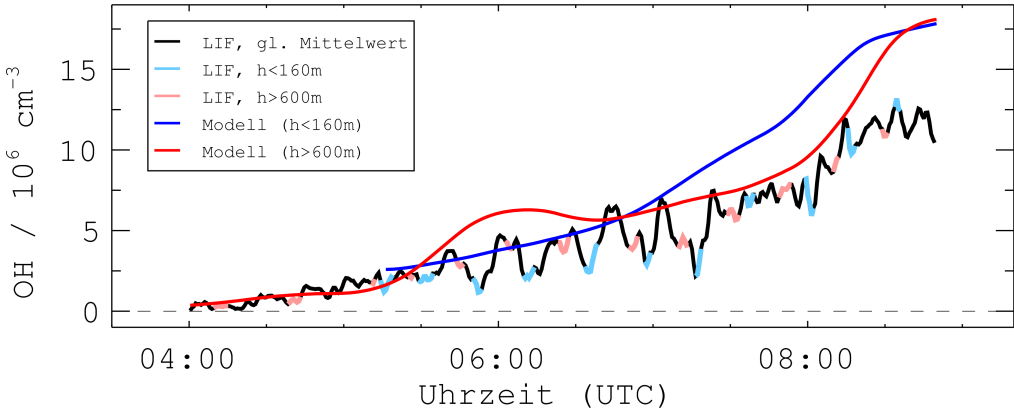


Abbildung 8.2.: Vergleich der modellierten OH-Konzentration in der Mischungsschicht (blau) und der abgesetzten Luftschicht (rot). Zusätzlich gezeigt ist der gleitende Mittelwert der OH-Messungen, wobei die Messpunkte in der jeweiligen Luftschicht hervorgehoben sind (hellblau: Mischungsschicht, hellrot: abgesetzte Luftschicht)

diesen Flug (schwarze Linie) gezeigt, wobei die Messpunkte, die in der jeweiligen Luftschicht gemessen wurden, hervorgehoben sind (hellblau: Mischungsschicht, hellrot: abgesetzte Luftschicht). Um 6:00 UTC besitzt die gemessene OH-Konzentration ein lokales Maximum, welches in der abgesetzten Luftschicht beobachtet wurde. Die niedrigen OH-Konzentrationen vor und nach dem Maximum wurden in der Mischungsschicht gemessen. Auch das Modell sagt für 6:00 UTC ein lokales Maximum in der abgesetzten Luftschicht vorher, wohingegen die vorhergesagte OH-Konzentration in der Mischungsschicht niedriger ist. Das bedeutet, dass das Modell den relativen Verlauf der OH-Messung in diesem Zeitraum wiedergibt, wobei aber die Modellkonzentrationen insgesamt um $1 - 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ höher liegen.

Nach 7:00 UTC beginnen die modellierten OH-Konzentrationen der beiden Luftschichten zu divergieren, weswegen gegen 8:00 UTC die Modellkonzentration in der Mischungsschicht ca. 30-40% über der Modellvorhersage für die abgesetzte Luftschicht liegt. Im Gegensatz dazu zeigen die gemessenen OH-Konzentrationen keine Variabilität. Damit wird in diesem Zeitraum der relative Verlauf der OH-Konzentrationen durch das Modell schlecht beschrieben, obwohl die absoluten Abweichungen zwischen Modell und Messung in beiden Fällen nicht signifikant sind. Dies deutet auf eine unterschiedlich gute Beschreibung von OH für die verschiedenen chemischen Randbedingungen der beiden Luftschichten hin.

Die gemessenen und modellierten HO₂^{*}-Konzentrationen sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Für beide Schichten wird der relative Verlauf der HO₂^{*}-Konzentration durch das Modell gut beschrieben, wobei aber die HO₂^{*} für beide Schichten um ungefähr $1.0 - 1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ unterschätzt wird. Dieses Ergebnis unterstützt die Schlussfolgerung, die aus der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets in Abschnitt 6.5 gezogen wurde, dass die HO₂^{*}-Messungen durch ein unbekanntes Untergrundsignal beeinflusst wurden, das $[\text{HO}_2^*] \approx 1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$

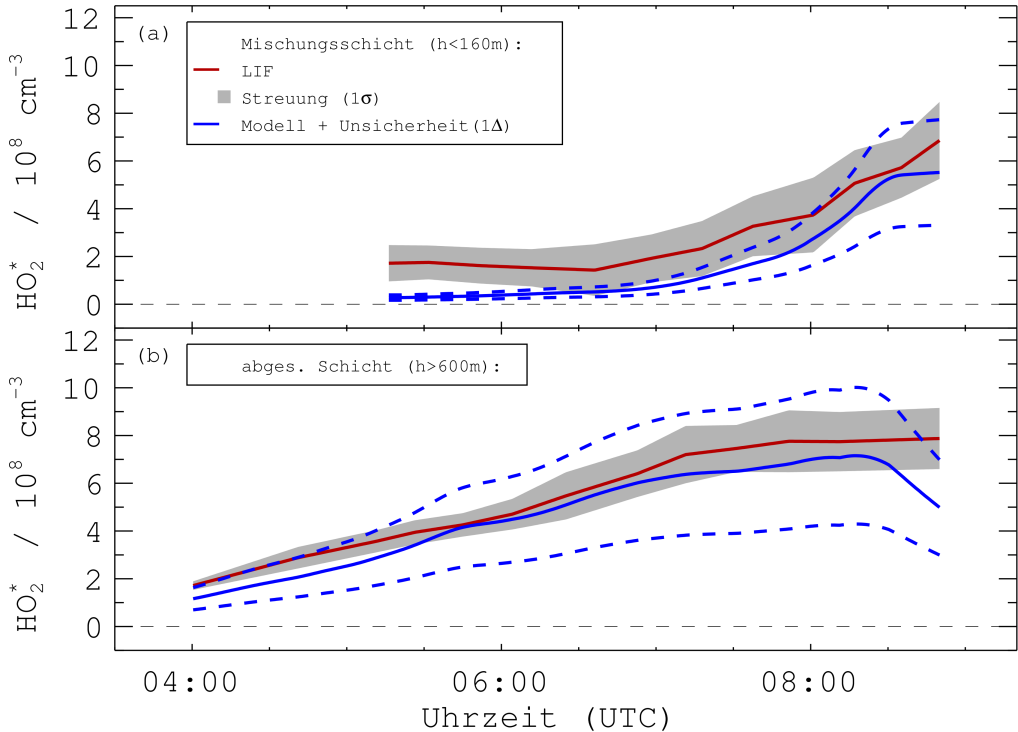


Abbildung 8.3.: Gemessene und modellierte HO_2^* -Konzentrationen in der Mischungsschicht (a) und der abgesetzten Luftschicht (b) für Flug 49 am 12.07.2012. Die modellierte HO_2^* -Konzentration (blaue Linie) ist mit der Modellunsicherheit von 40% (blau gestrichelte Linie) dargestellt. Die interpolierte, gemessene HO_2^* -Konzentration (dunkelrote Linie) der jeweiligen Luftschicht ist mit der Streuung der Messpunkte, die zur Interpolation genutzt wurden, gezeigt (graues Band). Die Zeitreihen der Mischungsschicht starten erst um 5:15 UTC, da diese zu dieser Uhrzeit zum ersten Mal mit dem Zeppelin durchflogen wurde. Das Modell unterschätzt die HO_2^* -Konzentrationen für beide Schichten um $1.0 - 1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

entspricht. Der RO_2 -Interferenzanteil am modellierten HO_2^* beträgt 5.2% für die Mischungsschicht und 4.2% für die abgesetzte Luftschicht und spielt damit hier eine untergeordnete Rolle.

Die oben durchgeführte Untersuchung der beiden Schichten hat gezeigt, dass HO_x innerhalb der Modellunsicherheit vorhergesagt wird, wenn für HO_2^* ein zusätzliches Untergrundsignal angenommen wird. Jedoch gibt es Hinweise darauf, dass OH in der Mischungsschicht, also bei höheren Spurengaskonzentrationen, tendenziell schlechter beschrieben wird. Im nächsten Schritt wird die gesamte Zeitreihe von Flug 49 modelliert, um zu testen wie akkurat die Übergänge zwischen der abgesetzten Luftschicht und der Mischungsschicht durch das Modell wiedergegeben werden. Für diese Untersuchung wird, im Gegensatz zur separaten Untersuchung der beiden Luftschichten, nur NO vorgegeben und NO_2 durch das Modell

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

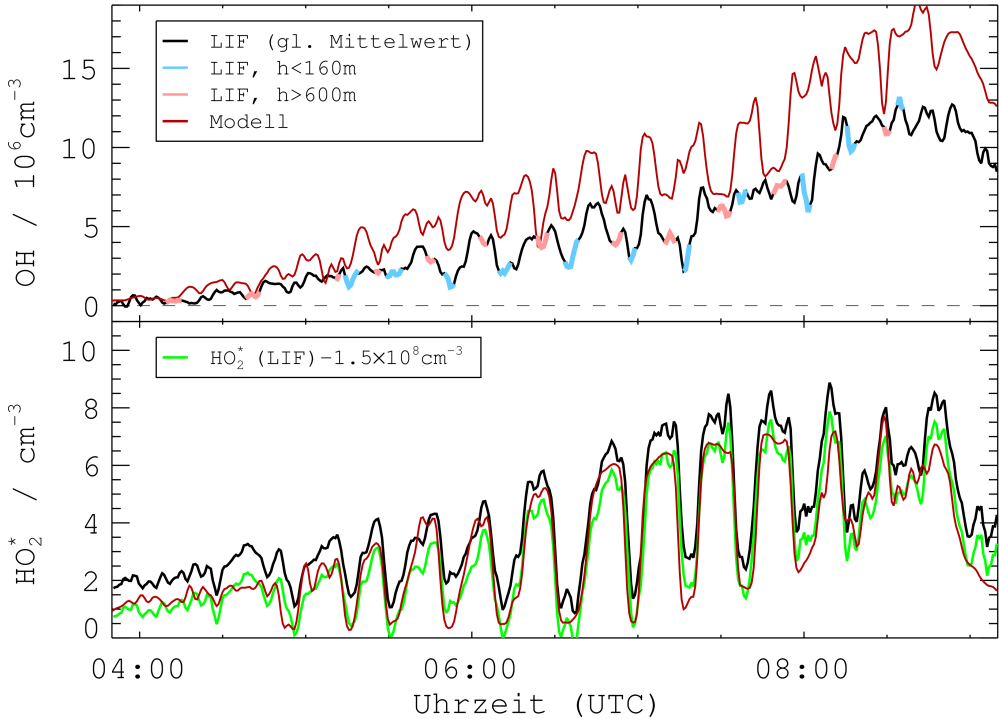


Abbildung 8.4.: Modellierte HO_x-Konzentrationen (dunkelrot) der gesamten Zeitreihe von Flug 49 am 12.07.2012 im Vergleich zur HO_x-Messung (schwarz). Messpunkte innerhalb der abgesetzten Luftschicht (hellblau) und der Mischungsschicht (hellrot) sind hervorgehoben. Für die HO₂*-Messungen ist, aufgrund des vermuteten, zusätzlichen Untergrundsignals, zusätzlich die Zeitreihe um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ korrigiert dargestellt (grün).

berechnet. Der Grund ist eine kürzere Antwortzeit der NO-Messung gegenüber der NO₂-Messung, weswegen erwartet wird, dass die NO_x-Konzentrationsübergänge beim Wechsel der Luftschichten durch die NO-Zeitreihe besser wiedergegeben werden. Die Höhe der modellierten NO₂-Konzentration stimmt für beide Luftschichten mit der gemessenen innerhalb von 20% überein. In Abbildung 8.4 ist die Modellrechnung der kompletten Zeitreihe (dunkelrot) im direkten Vergleich zum gleitenden Mittelwert der HO_x-Messungen (schwarz, über 200s) dargestellt. Dabei sind die der jeweiligen Luftschicht zugehörigen Messpunkte hervorgehoben (hellblau: $h > 600\text{m}$ für die abgesetzte Luftschicht, hellrot: $h < 160\text{m}$ für die Mischungsschicht). Zusätzlich ist eine, aufgrund des vermuteten, zusätzlichen Untergrundsignals, um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ korrigierte HO₂*-Zeitreihe (grün) dargestellt.

Für das Höhenprofil um 5:15 UTC, in dem die Mischungsschicht zum ersten Mal beprobt wurde, zeigen die gemessenen OH-Konzentrationen beim Übergang von der Mischungsschicht zur abgesetzten Schicht (während des Steigfluges von der hellblauen zur hellroten Einfärbung) keine Variation, wohingegen das Modell ein Maximum vorhersagt. Im Höhenprofil

gegen 6:00 UTC wurde eine erhöhte OH-Konzentration in der abgesetzten Luftschicht gemessen. Dieser Gradient wird, wie schon in der separaten Untersuchung der beiden Schichten gezeigt wurde, vom Modell wiedergegeben, wobei aber die Modellkonzentrationen ca. $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ über den Messwerten liegen. Für die zwei Höhenprofile zwischen 6:35 UTC und 7:10 UTC liegen die gemessenen und modellierten OH-Konzentrationen in beiden Luftschichten jeweils auf gleichem Niveau. Das OH-Maximum, welches beim Übergang zwischen den Luftschichten beobachtet wurde (s. auch Abbildung 7.5), wird durch das Modell vorhergesagt, wobei OH aber um $2 - 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ überschätzt wird. Ab 7:00 UTC bilden sich Gradienten in der modellierten OH-Konzentration aus, wohingegen die Messung keine Variabilität zeigt. Aufgrund der Angleichung der chemischen Randbedingungen durch die Mischung beider Schichten gegen 8:30 UTC, verschwinden die modellierten OH-Gradienten.

Insgesamt wird die Struktur der gemessenen OH-Konzentrationen im Zeitraum bis ca. 7:00 UTC durch das Boxmodell zufriedenstellend wiedergegeben. Nach 7:00 UTC zeigt die modellierte OH-Konzentration eine ausgeprägte, höhenabhängige Struktur, wohingegen die gemessene OH-Konzentration keine Variation aufweist. Speziell für Messpunkte innerhalb der Mischungsschicht, wird OH stärker überschätzt als in der abgesetzten Luftschicht, wodurch die Modellzeitreihe Gradienten aufweist.

Der relative Verlauf der HO_2^* -Zeitreihe wird durch das Modell genau vorhergesagt, wobei das Modell am Anfang des Fluges, insbesondere in der Mischungsschicht, HO_2^* z.T. um ca. $1.0 - 1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ unterschätzt. Für eine um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ korrigierte HO_2^* -Zeitreihe zeigt das Modell eine sehr genaue Übereinstimmung mit der Messung. Dieses Ergebnis unterstützt die Schlussfolgerung aus der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets, dass die HO_2^* -Messungen ein zusätzliches, unbekanntes Untergrundsignal enthalten.

8.2.2. Budgetanalyse

Zum Verständnis der Radikalchemie ist es notwendig, die Hauptproduktions- und Destruktionsprozesse von OH und HO_2 zu identifizieren. Für die Interpretation der Modellergebnisse ist außerdem von Interesse, ob die Hauptquellen und -senken von HO_x dem Modell durch direkte Messungen aufgeprägt werden oder ob es sich um Substanzen handelt, die durch das Modell berechnet werden. Im Folgenden wird die Untersuchung des OH- und HO_2 -Budgets durch die Modellberechnung der HO_x -Konzentrationen durchgeführt. Diese Untersuchung wird separat für die abgesetzte Luftschicht und die Mischungsschicht durchgeführt, da diese verschiedene chemische Zusammensetzungen besitzen.

OH-Budget

In Abbildung 8.5 sind für beide Luftschichten die Hauptbeiträge der modellierten OH-Produktion dargestellt. Die OH-Gesamtproduktion in der Mischungsschicht steigt von $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ am frühen Morgen bis auf $7.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ gegen Ende des Fluges an. Die wich-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

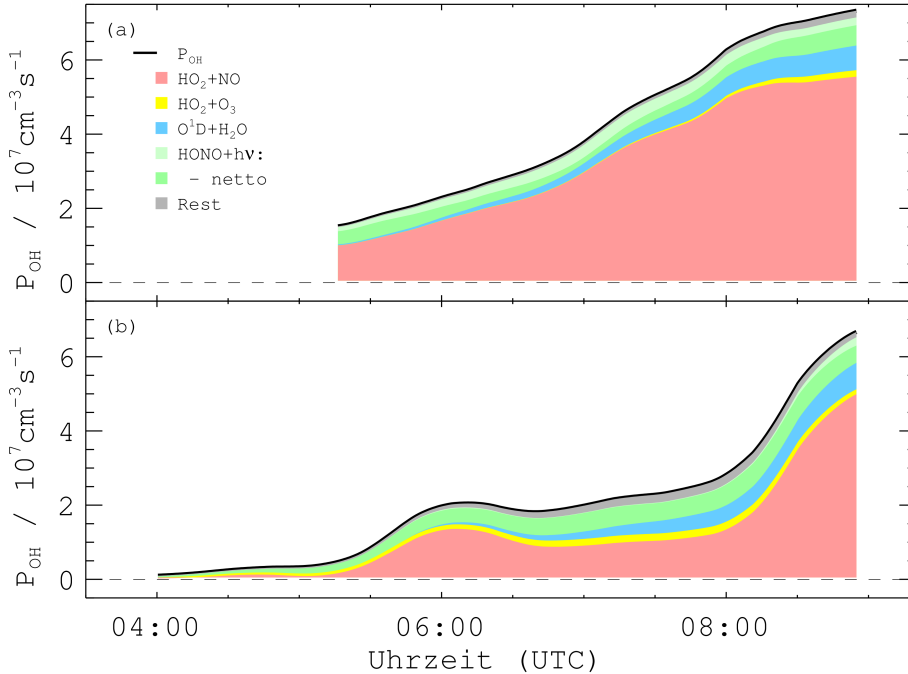


Abbildung 8.5.: Modellierte OH-Produktionsraten für die Mischungsschicht (a) und die abgesetzte Luftschicht (b) für Flug 49 am 12.07.2012. Die OH-Primärproduktion wird am Morgen durch die HONO-Photolyse dominiert. Ab ca. 7:00 UTC überwiegt die Ozonphotolyse die HONO-Photolyse. Für beide Schichten ist der Anteil der OH-Produktion durch die Rezyklierung von HO₂ sehr groß. In der Mischungsschicht ist dieser Prozess aufgrund der hohen NO-Konzentrationen alleine durch die Reaktion mit NO (R2.10) bestimmt. In der abgesetzten Luftschicht wird auch ein signifikanter Anteil der Rezyklierung durch die Reaktion mit O₃ (R2.11) verursacht.

tigste OH-Primärquelle am Morgen ist in dieser Luftschicht die Photolyse von HONO (grün). Das gebildete OH durch die HONO-Photolyse ist nur teilweise eine Netto-OH-Quelle, weil HONO über die Reaktion von NO mit OH (R2.7) auch zurückbildet wird. Damit erzeugt der zurückgebildete Anteil effektiv kein OH. Für die Mischungsschicht werden am Anfang ca. 25% der OH-Gesamtproduktion durch die HONO-Photolyse verursacht, wobei ungefähr 80% der HONO-Photolyse zur Netto-OH-Produktion beiträgt. Dies liegt zum einen daran, dass bei diesem Flug in der Mischungsschicht bis zu 400 pptv HONO beobachtet wurden und zum anderen, dass die HONO-Photolyse im längerwelligem Spektralbereich am Morgen früher als die Ozonphotolyse einsetzt. Der Anteil der HONO-Photolyse an der OH-Gesamtproduktion in der Mischungsschicht wird im Verlauf des Fluges immer kleiner, da die HONO-Konzentration abnimmt und weil mit steigender OH-Konzentration immer mehr HONO durch die Reaktion von OH mit NO gebildet wird und damit einen Nullzyklus bildet. Ab 7:00 UTC beginnt die Ozonphotolyse die OH-Primärproduktion zu dominieren und

verursacht am Ende des Fluges ungefähr 10 % der OH-Gesamtproduktion. Der Großteil des OH wird durch die Rezyklierung über die Reaktion von HO_2 mit NO (R2.10) gebildet. Der Anteil an der Gesamtproduktion liegt im Verlauf des Fluges konstant zwischen 65 und 80 %. Aufgrund der hohen NO-Konzentrationen in der Mischungsschicht spielt die Rezyklierung über die Reaktion von HO_2 mit O_3 keine Rolle (R2.11).

In der abgesetzten Luftschicht steigt die OH-Gesamtproduktion von Null auf knapp $7.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ gegen Ende des Fluges an. Gegen 6:00 UTC durchläuft die OH-Produktion ein Maximum und flacht danach ab. Erst ab 8:00 UTC steigt die OH-Produktion stark an. Dieser Verlauf unterscheidet sich vom Verlauf in der Mischungsschicht, in der die OH-Produktion während des Fluges stetiger ansteigt. Auch in der abgesetzten Luftschicht setzt die HONO-Photolyse vor der Ozonphotolyse ein, wobei diese wieder ab ca. 7:00 UTC beginnt zu dominieren. Aufgrund der sehr niedrigen NO-Konzentrationen in der abgesetzten Luftschicht von unter 100 pptv wirkt die HONO-Photolyse in diesem Fall fast vollständig als Nettoquelle, die am Anfang des Fluges ca. 25 % der OH-Gesamtproduktion ausmacht. Im Verlauf des Fluges verringert sich dieser Anteil auf 5 – 10 %. Zwischen 7:00 und 8:00 UTC verursacht die Ozonphotolyse zwischen 20 und 25 % der OH-Produktion, wobei sich der Anteil der Ozonphotolyse, konsistent mit den Ergebnissen für die Mischungsschicht, nach kompletter Mischung der Schichten am Ende des Fluges auf ca. 10 % verringert. Die Bildung von OH aus HO_2 spielt wieder eine wichtige Rolle, wobei in der abgesetzten Schicht die Reaktion von HO_2 mit O_3 (R2.11) aufgrund der niedrigen NO-Konzentration im Vergleich zur Mischungsschicht höhere Umsatzraten zeigt. Das OH-Maximum um 6:00 UTC wird durch eine zu diesem Zeitpunkt verstärkte Rezyklierung über die Reaktion von HO_2 mit NO (R2.10) verursacht.

Neben der Höhe der OH-Produktionsrate bestimmt auch die Stärke der OH-Senken die OH-Konzentrationen. In Abbildung 8.6 sind, analog zu den OH-Produktionsraten, die verschiedenen Anteile der OH-Destruktionsrate dargestellt. Da das Modell das quasistationäre Gleichgewicht berechnet, sind OH-Destruktionsrate und OH-Produktionsrate betragsmäßig gleich groß. Alle, bis auf CH_4 , in Abbildung 8.6 dargestellten Hauptsinken des OH wurden direkt gemessen und werden nicht durch das Modell berechnet.

Für beide Schichten sind 40 – 50 % der Destruktionsrate durch die OH-Reaktivität mit CH_4 , CO, NO_x und O_3 bestimmt. Die beiden weiteren starken OH-Senken sind die Reaktionen mit den oxigenierten Kohlenwasserstoffen HCHO und den Substanzen der ALD-Modellklasse, die auch explizit gemessen wurden. Nach Jäger (2013) sind die Hauptanteile bzgl. der OH-Reaktivität in dieser Modellklasse Acetaldehyd und zu kleinerem Anteil Propanal. Eine weitere Senke, die in der Abbildung gezeigt ist, ist die Reaktion von OH mit den RACM-Klassen HC3, HC5 und HC8, die Alkane, Alkohole und Acetate beinhalten (s. Tabelle 8.1). Der restliche Anteil der OH-Destruktionsrate, der für beide Schichten ungefähr 20 % beträgt, setzt sich aus Beiträgen zusammen, deren Umsatz niedriger als die explizit dargestellten OH-Senken ist. Darin sind z.T. auch weitere Anteile von gemessenen Kohlen-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

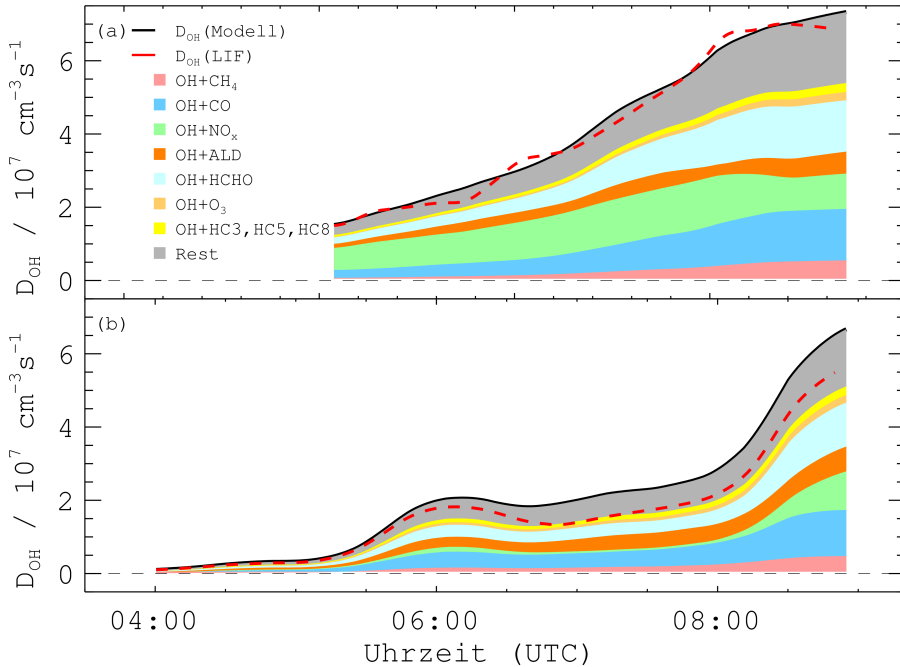


Abbildung 8.6.: Modellierte und gemessene OH-Destruktionsrate für die Mischungsschicht (a) und die abgesetzte Luftschicht (b) für Flug 49 am 12.07.2012. Die modellierte OH-Destruktionsrate zeigt innerhalb der Messgenauigkeit eine Übereinstimmung mit der aus der gemessenen OH-Reaktivität berechneten OH-Destruktionsrate. Alle hier gezeigten Anteile an der OH-Destruktionsrate wurden, bis auf CH₄, explizit gemessen und dem Modell als Randbedingung vorgegeben. Neben CH₄, CO und NO_x sind die oxygenierten Kohlenwasserstoffe HCHO und die der ALD-Modellklasse die Hauptsinken von OH.

wasserstoffen enthalten.

Zusätzlich zur modellierten Destruktionsrate ist in Abbildung 8.6 zum Vergleich die Destruktionsrate mit der gemessenen Reaktivität dargestellt (rot gestrichelt). Da sich die Destruktionsrate aus dem Produkt $k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]$ zusammensetzt und sich die gemessene OH-Konzentration von der modellierten unterscheidet, wurde die gemessene Destruktionsrate aus dem Produkt $D_{\text{OH}}(\text{LIF}) = k_{\text{OH}}(\text{LIF}) \cdot [\text{OH}]_{\text{Modell}}$ berechnet. Die so berechnete Destruktionsrate stimmt für die Mischungsschicht mit der modellierten Destruktionsrate überein. Für die abgesetzte Luftschicht wird die Destruktionsrate vom Modell ab ca. 6:00 UTC leicht überschätzt und ab 6:30 UTC liegt die mittlere Überschätzung durch das Modell bei ungefähr 30%. Letzteres entspricht einer Reaktivitätsdifferenz von $\Delta k_{\text{OH}} \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ und liegt damit innerhalb der abgeschätzten Genauigkeit der OH-Reaktivitätsmessung (s. Tabelle 5.2)

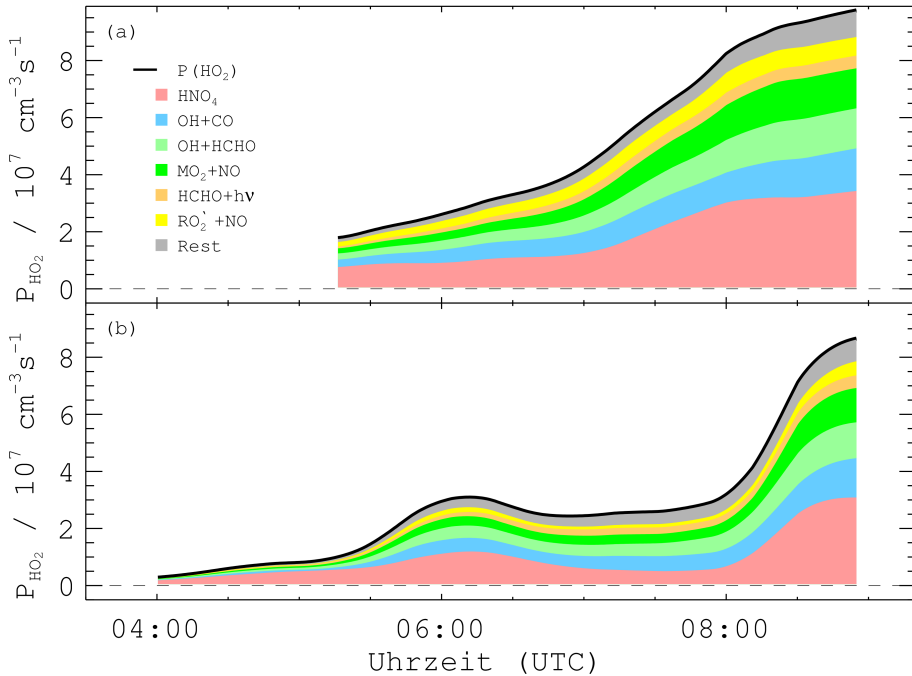


Abbildung 8.7.: Modellierte HO₂-Produktionsraten für die Mischungsschicht (a) und die abgesetzte Luftschicht (b) für Flug 49 am 12.07.2012. Die HO₂-Gesamtproduktion steigt für beide Schichten am Ende des Fluges auf $9.0 - 9.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. In der abgesetzten Luftschicht zeigt sich, analog zur OH-Produktionsrate, ein Maximum gegen 6:00 UTC. Hauptbildungsprozesse sind der Zerfall von HNO₄, die Reaktion von OH mit CO bzw. HCHO, die Photolyse von HCHO und die Konversion von RO₂ in HO₂ durch die Reaktion mit NO. Die RO₂ sind in der Abbildung aufgeteilt in CH₃O₂ (hier mit dem RACM-Name MO₂ benannt, grün) und RO₂ von Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen RO₂' (gelb).

HO₂-Budget

In Abbildung 8.7 sind die Hauptproduktionsprozesse von HO₂ dargestellt. Der Verlauf der HO₂-Gesamtproduktion in beiden Luftschichten ähnelt dem Verlauf der OH-Gesamtproduktion, wobei in diesem Fall maximale Produktionsraten von $9.0 - 9.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ am Ende des Fluges erreicht werden. Für die Mischungsschicht stehen ca. 40% des HO₂ im chemischen Gleichgewicht mit der Peroxosalpetersäure (HNO₄). HNO₄ ist eine instabile Verbindung, die durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ gebildet wird und wieder in ihre Edukte zerfallen kann, wodurch es ein Reservoir für HO₂ bildet. HNO₄ wird im Modell ausschließlich durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ gebildet. Deswegen wird die Produktion von HO₂ über diesen Reaktionspfad durch eine gleichgroße HO₂-Senke, die HNO₄ bildet, ausgeglichen, wodurch die Netto-HO₂-Produktion Null ist (s. Abbildung 8.8). Der zweitstärkste HO₂-Produktionsprozess ist die Konversion von CH₃O₂-Radikalen in HO₂ durch die Reak-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

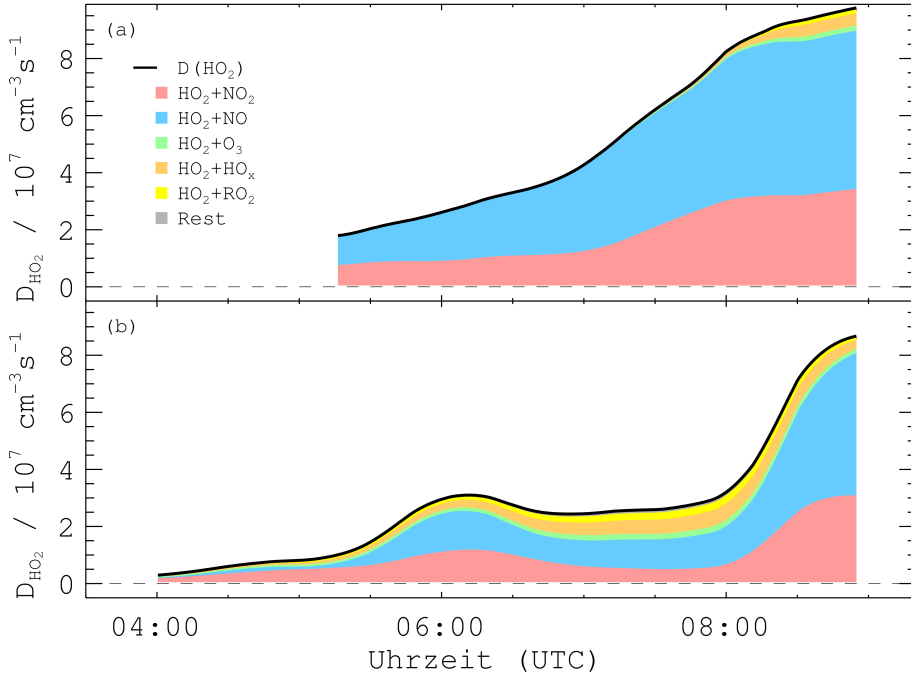


Abbildung 8.8.: Modellerte HO₂-Destruktionsraten für die Mischungsschicht (a) und die abgesetzte Luftschicht (b) für Flug 49 am 12.07.2012. Für beide Schichten sind die Konversion von HO₂ in OH über R2.10 und die Bildung von HNO₄ durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ die größten HO₂-Senken. In der abgesetzten Luftschicht sind Radikal-Radikal-Verlust sowie die Reaktion von HO₂ in O₃ weitere signifikante HO₂-Verlustkanäle.

tion mit NO (R2.14 und R2.15), die ungefähr 20% der Gesamtproduktion ausmacht. Die weiteren Produktionsterme von HO₂ sind die Reaktionen von OH mit CO bzw. HCHO, sowie die Photolyse von HCHO. Des Weiteren werden RO₂ von Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen durch die Reaktion mit NO in HO₂-Radikale umgewandelt. Wie an P_{HO_2} für die abgesetzte Luftschicht zu erkennen ist, wird das Maximum um 6:00 UTC durch HNO₄ hervorgerufen. Die erhöhte HNO₄-Konzentration und die damit verbundene, erhöhte HO₂-Produktionsrate wird durch ein Maximum der NO₂-Konzentrationen zu dieser Uhrzeit verursacht.

Abbildung 8.8 zeigt die HO₂-Destruktionsraten für beide Luftschichten. Die Hauptverluste von HO₂ werden durch die Reaktionen mit NO_x verursacht. Der größte HO₂-Anteil wird dabei durch die Reaktion mit NO in OH konvertiert. Die zweitgrößten HO₂-Destruktionsraten zeigt die Reaktion mit NO₂, welches das HO₂-Reservoir HNO₄ bildet. Für die abgesetzte Luftschicht mit niedrigen NO_x-Konzentrationen kommt es außerdem auch durch die Reaktion von HO₂ mit O₃ und mit RO₂ zu signifikanten Verlusten.

8.2.3. Diskussion einzelner Höhenprofile

Aufgrund der höhenabhängigen Unterschiede zwischen Modell und Messung werden im folgenden Abschnitt drei Höhenprofile, die um 05:52, 6:58 und 7:37 UTC in niedrigster Flughöhe gestartet wurden, diskutiert (s. Abbildung 8.9). Gezeigt sind gemessene und modellierte OH-Konzentrationen (linke Spalte), deren höhenabhängiges Verhältnis (2. Spalte von links), sowie die relativen Anteile der Produktions- (3. Spalte von links) und Destruktionsraten (rechte Spalte). Für die OH-Destruktionsrate ist zum Vergleich die Destruktionsrate $D_{\text{OH(LIF)}} = k_{\text{OH(LIF)}} \cdot [\text{OH}]_{\text{Modell}}$ gezeigt. Die angegebene Unsicherheit auf das Verhältnis von Modell zur Messung in der 2. Spalte ist durch das Intervall [0.49, 1.67] gegeben, welches sich nach (8.3) aus der Modellunsicherheit von 45 % und der Richtigkeit der OH-Messung von 13 % berechnet.

Die drei oben genannten Höhenprofile wurden ausgewählt, da beim ersten Profil die gemessene und modellierte OH-Konzentration in der abgesetzten Luftschicht höher als in der Mischungsschicht ist, beim zweiten Profil Messung und Modell konsistent ein OH-Maximum beim Übergang zwischen den Luftschichten zeigen und beim 3. Profil das Modell, abweichend von den Messungen, in der Mischungsschicht eine erhöhte OH-Konzentration berechnet.

Das Höhenprofil von 5:52 - 6:04 UTC zeigt in der abgesetzten Luftschicht eine dreimal höhere, gemessene OH-Konzentration als in der Mischungsschicht, wobei die OH-Konzentration über den gesamten Höhenbereich überschätzt wird. Der Gradient der modellierten OH-Konzentration liegt bei 200 m über Grund, wohingegen die gemessene OH-Konzentration erst ab 350 m anfängt stark zu steigen (1. Spalte von links). Aus diesem Grund überschätzt das Modell OH um einen Faktor 3 für Höhen kleiner als 350 m. Dieser Unterschied zwischen Messung und Modell liegt außerhalb der abgeschätzten Unsicherheit des Verhältnisses (2. Spalte von links) und ist damit signifikant. Für größere Flughöhen liegt das Verhältnis innerhalb der abgeschätzten Unsicherheit. Die OH-Produktion wird über den gesamten Höhenbereich durch die Reaktion von HO_2 mit NO dominiert, die 70 – 80 % der gesamten OH-Produktionsrate verursacht (3. Spalte von links). Die wichtigste OH-Primärquelle für dieses Höhenprofil ist die HONO-Photolyse mit einem Anteil von 15 – 20 % an der OH-Gesamtproduktion. Die höhenabhängige, modellierte OH-Reaktivität (4. Spalte von links) stimmt mit der Messung gut überein, weshalb systematische Unterschiede aufgrund der Antwortzeit der Messinstrumente (bis auf die Messung von NO_x , deren Problematik schon oben erläutert wurde) bei der Beprobung von starken Spurengasgradienten ausgeschlossen werden und damit auch nicht den unterschiedlichen Höhenverlauf der gemessenen und modellierten OH-Konzentration erklären können. Die wichtigste OH-Senke in niedriger Flughöhe ist NO_x , die aufgrund des NO_x -Konzentrationsgradienten eine starke Höhenabhängigkeit zeigt. Des Weiteren steigt der relative Anteil der OH-Reaktivität durch CO mit der Höhe von 10 – 15 % auf 20 – 25 % an. Alle weiteren OH-Senken zeigen keine oder nur eine schwache Höhenabhängigkeit.

Im zweiten Höhenprofil, welches von 6:58 - 7:12 UTC geflogen wurde, zeigen modellierte

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

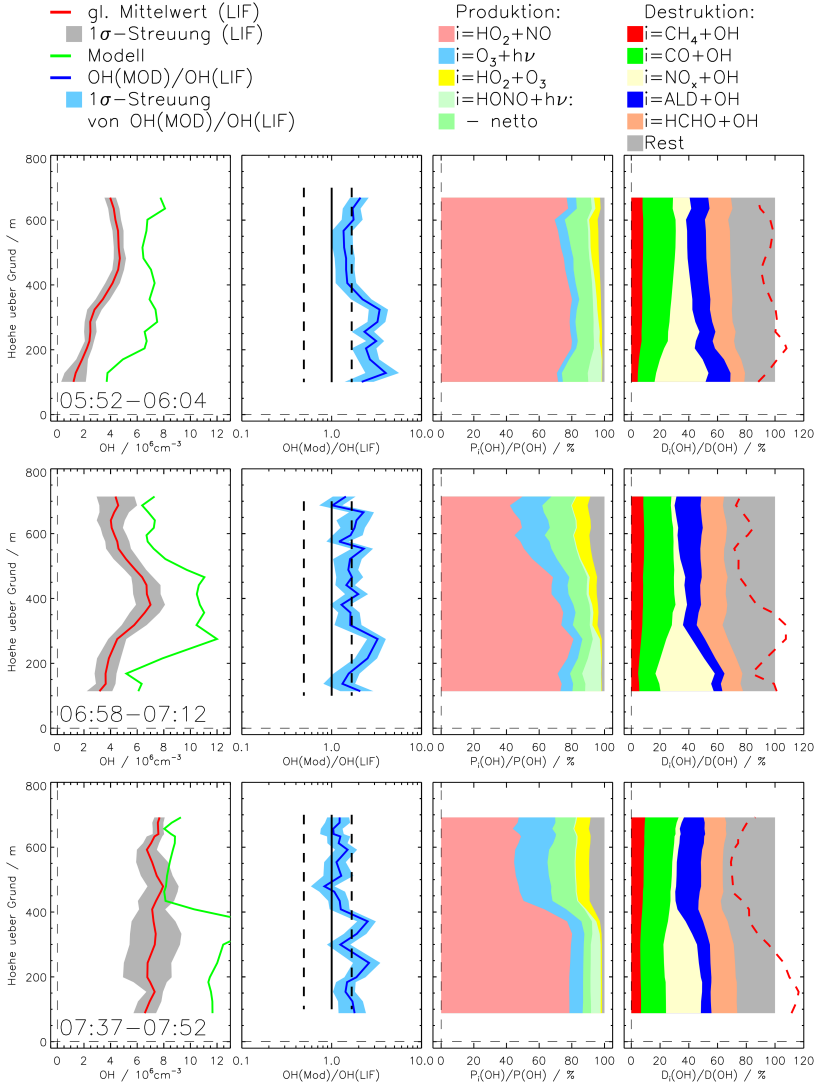


Abbildung 8.9.: Gemessene OH-Konzentration zusammen mit Modellergebnissen für drei Höhenprofile startend um 5:52, 6:58 und 7:37 UTC. 1. Spalte von links: gleitender Mittelwert (rot) mit 1σ -Streuung der Messwerte (graues Band) im Vergleich zur Modellrechnung (grün). 2. Spalte von links: Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Konzentration gezeigt (blau) mit 1σ -Standardabweichung des Verhältnisses, aufgrund der Streuung der LIF-Messungen um den gleitenden Mittelwert (hellblaues Band). Zusätzlich ist Verhältnis von Eins (schwarze Linie) mit der kombinierten Unsicherheit von Modell und OH-Messung angegeben (schwarz gestrichelte Linie). 3. Spalte von links: OH-Produktionsrate mit ihren Hauptbeiträgen, wobei explizit der Anteil an der HONO-Photolyse, der als Netto-OH-Quelle wirkt, gezeigt ist. 4. Spalte von links: OH-Destruktionsrate mit ihren Hauptbeiträgen. Zum Vergleich ist die gemessene OH-Destruktionsrate (rot gestrichelte Linie) gezeigt.

und gemessene OH-Konzentration ein Maximum für den Übergang zwischen den Luftschichten, wobei der Unterschied zwischen Modell und Messung über den gesamten Höhenbereich bei $2-4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ liegt. Das Verhältnis von Modell zur Messung liegt großteils innerhalb der abgeschätzten Unsicherheit. Für dieses Höhenprofil ist in der höchsten Flughöhe der relative Anteil der OH-Produktion über die Reaktion von HO_2 mit NO mit 40 – 50 % schwächer als im ersten Höhenprofil. Des Weiteren liegt in diesem Profil die modellierte OH-Reaktivität in der abgesetzten Luftschicht über der gemessenen OH-Reaktivität. Dieser Unterschied ist im Rahmen der Messunsicherheit nicht signifikant, aber eine niedrigere, der Messung genau angepasste OH-Reaktivität würde die modellierte OH-Konzentration für große Flughöhen erhöhen.

Im letzten Höhenprofil, das um 7:37 UTC gestartet wurde, variiert die gemessene OH-Konzentration nicht, wohingegen die modellierte Konzentration einen scharfen Konzentrationsunterschied zwischen großen und niedrigen Flughöhen zeigt. Eine ähnliche Struktur zeigt der relative Anteil der Reaktion von HO_2 mit NO an der OH-Gesamtproduktion. Letzteres deutet darauf hin, dass das sprunghafte Verhalten der modellierten OH-Konzentration durch die höhenabhängige Struktur der NO_x -Konzentration verursacht wird. Des Weiteren überschätzt das Modell OH-Senken in der abgesetzten Luftschicht und unterschätzt welche in der Mischungsschicht. Eine Angleichung des Modells an die gemessene OH-Reaktivität würde die OH-Konzentration in großer Flughöhe anheben und in niedriger Flughöhe senken und damit dem scharfen Gradienten entgegenwirken.

8.2.4. Zusammenfassung der Untersuchung von Flug 49

Die OH-Konzentration wird für Flug 49 im Rahmen der abgeschätzten Unsicherheit von Modell und Messung vorhergesagt. Lokale OH-Maxima, die beim Durchflug von NO_x -Gradienten beobachtet wurden, können z.T. vom Modell reproduziert werden. Im späteren Verlauf des Fluges überschätzt das Modell die OH-Konzentrationen in der Mischungsschicht deutlich stärker als in der schadstoffarmen, abgesetzten Luftschicht (s. Abbildung 8.4). Dadurch sagt das Modell zwischen 7:00 und 8:30 UTC einen OH-Gradienten vorher, obwohl die Messungen in diesem Zeitraum keine höhenabhängige Variation zeigen. Die vorhergesagten Konzentrationen in der Mischungsschicht sind zum Teil mehr als 40 % größer als zum gleichen Zeitpunkt in der abgesetzten Luftschicht. Die HO_2^* -Konzentration wird für beide Luftschichten und für den Übergang zwischen den Luftschichten in ihrem relativen Verlauf genau vorhergesagt. Das Modell unterschätzt aber, unabhängig von den der Luftschicht und damit von den chemischen Bedingungen, die HO_2^* -Konzentrationen um ca. $1.0-1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem Ergebnis der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets.

Die HO_x -Budgetanalyse hat gezeigt, dass die stärksten HO_x -Primärquellen und HO_x -Senken durch die umfassenden Spurengasmessungen dem Modell aufgeprägt wurden. Die OH-Primärproduktion wurde bei diesem Flug durch die HONO- und die O_3 -Photolyse dominiert, die im Modell beide durch die gemessenen Randbedingungen vorgegeben sind. Die mo-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

dellierte OH-Reaktivität wurde auch fast vollständig durch direkt gemessene OH-Reaktanten bestimmt, weswegen der durch das Modell zusätzlich berechnete Anteil an der modellierten OH-Reaktivität klein war. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Arbeit von Jäger (2013), in der gezeigt wurde, dass die gemessene OH-Gesamtreaktivität keine signifikanten Abweichung von der aus den Spurengasen berechneten OH-Reaktivität zeigt. Aufgrund der genauen Beschreibung der OH-Senken, wird auch die HO₂-Produktion durch die Konversion von OH bei der Spurengasoxidation stark durch die Messungen bestimmt. Des Weiteren wurde auch die HCHO-Photolyse, welche eine wichtige HO₂-Primärquelle ist, im Modell direkt aus Messgrößen berechnet, wodurch insgesamt die vorhergesagte HO₂-Konzentration stark durch gemessene Randbedingungen geprägt ist.

Ein Teil der Diskrepanz zwischen gemessener und modellierter OH Konzentration kann durch die Unterschiede zwischen gemessener und modellierter OH-Reaktivität erklärt werden. Nach Abbildung 8.6 ist in der Mischungsschicht das Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Reaktivität über den gesamten Flug nahezu Eins. In der abgesetzten Luftschicht überschätzt das Modell die OH-Reaktivität ab ungefähr 6:30 UTC (s. in Abbildung 8.9 für Höhenprofil startend um 6:58 und 7:37 UTC). Dadurch liegt die modellierte OH-Destruktionsrate ab diesem Zeitpunkt in der abgesetzten Luftschicht im Mittel 30 % über der aus der gemessenen OH-Reaktivität berechneten OH-Destruktionsrate. Der Unterschied zwischen Messung und Modell ist aufgrund der Genauigkeit der OH-Reaktivitätsmessung nicht signifikant. Ein größeres Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Reaktivität wirkt sich jedoch antiproportional auf das Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Konzentration aus. Eine Anpassung der Modellreaktivität an die Messung könnte die OH-Konzentration in der abgesetzten Luftschicht um maximal 30 % erhöhen, was dem modellierten Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Luftschichten entgegenwirken würde. Dadurch würde die höhenabhängige Variation der gemessenen OH-Konzentration besser wiedergegeben, wodurch ein Teil des Unterschiedes zwischen den modellierten OH-Konzentrationen der beiden Luftschichten erklärt werden könnte.

Auf der anderen Seite könnte die Vorhersage der OH-Konzentration auch durch eine Verringerung der HO_x-Primärproduktion verbessert werden. Nach der Budgetanalyse sind jedoch die Hauptquellen durch direkt gemessene Parameter vorgegeben. Für diese Messgrößen gibt es bisher keine Anzeichen, dass sie einer erhöhten Unsicherheit unterliegen. Aus diesem Grund könnte die Stärke der HO_x-Quellen ausschließlich durch ein Abänderung des dem Modell zugrunde liegenden Mechanismus verringert werden.

8.3. Modell-Messvergleich aller HO_x-Flugdaten

Im folgenden Abschnitt werden für alle Flüge nach Tabelle 8.3, die mit CL8 in Italien durchgeführt wurden, die modellierten mit den gemessenen HO_x-Konzentrationen verglichen. Für diese Untersuchungen wird NO durch das Modell anhand der gemessenen NO₂-

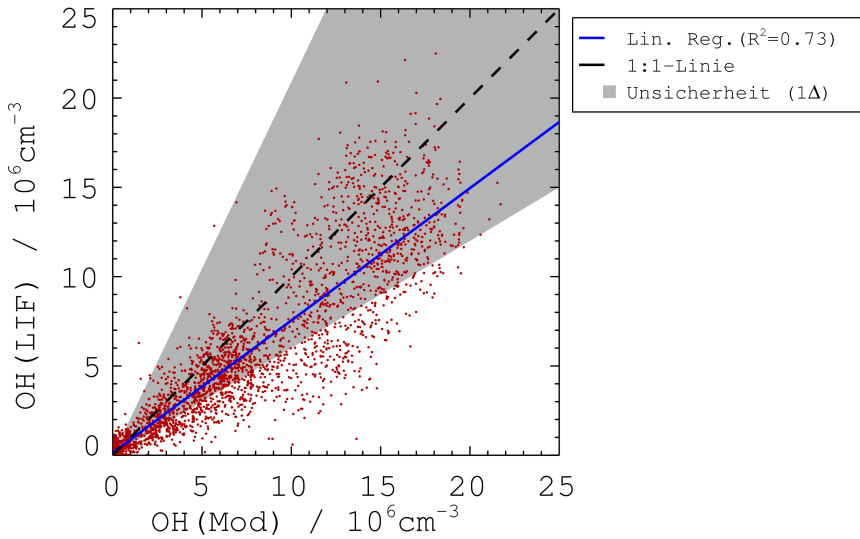


Abbildung 8.10.: Streudiagramm der gemessenen und berechneten OH-Konzentrationen. Die lineare Regression ist durch $[\text{OH}](\text{LIF}) = (0.74 \pm 0.01) \cdot [\text{OH}](\text{Mod}) + (0.15 \pm 0.09) \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.73$ gegeben. Damit liegen die Modellergebnisse im Mittel innerhalb der kombinierten Unsicherheit von Messung und Modell (grauer Bereich, gegeben durch Geraden mit Steigungen von 2.04 bzw. 0.60).

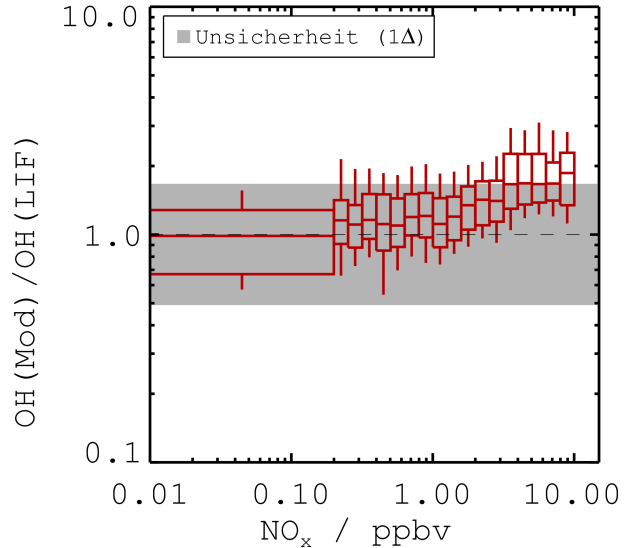
Konzentrationen berechnet, um Artefakte des NO zu NO₂ Verhältnisses auszuschließen. Insgesamt werden 2607 Datenpunkte zum Vergleich des Modellergebnis mit den Messwerten verwendet.

8.3.1. Vergleich der OH-Konzentrationen

In Abbildung 8.10 ist das Streudiagramm der gemessenen OH-Konzentrationen gegen die modellierten OH-Konzentrationen aufgetragen. Die lineare Regression ergibt den Zusammenhang $[\text{OH}](\text{LIF}) = (0.74 \pm 0.01) \cdot [\text{OH}](\text{Mod}) + (0.15 \pm 0.09) \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ($[\text{OH}]$ in cm^{-3}) mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.73$. Der statistische Fehler auf die Steigung ist aufgrund der großen Anzahl der Datenpunkte sehr klein und erklärt die Abweichung vom erwarteten 1:1-Zusammenhang nicht. Die Abweichung vom Nullpunkt ist statistisch nicht signifikant. Die erklärable Abweichung vom erwarteten 1:1-Zusammenhang von Messung und Modell wird durch die kombinierte Unsicherheit aus Richtigkeit der OH-Messung (13%, s. Tabelle 4.7) und Modellunsicherheit (45%) bestimmt. Nach (8.5) wird der Unsicherheitsbereich (in grau) durch zwei Geraden mit der Steigung von 2.04 bzw. 0.60 aufgespannt. Die Regressionsgerade liegt innerhalb der Unsicherheiten von Modell und Messung, womit der Unterschied von Modell zu Messung im Mittel nicht signifikant ist. Jedoch zeigt ein großer Anteil der einzelnen Wertepaare eine signifikante Überschätzung der OH-Konzentrationen. Die Abweichungen erstrecken sich über den gesamten OH-Konzentrationsbereich. In Abbil-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

Abbildung 8.11: Verhältnis von berechneter zu gemessener OH-Konzentration in Boxplot-Darstellung für äquidistante log(NO_x)-Intervalle von 0.1. Der graue Bereich repräsentiert die kombinierte Unsicherheit von Messung und Modell, die durch das Intervall [0.49, 1.67] gegeben ist. Für NO_x-Mischungsverhältnisse kleiner 2 ppbv stimmen Modell und Messung gut überein, für größere NO_x-Konzentrationen kommt es zu einer signifikanten Überschätzung von OH durch das Modell für mehr als 50 % der Datenpunkte.



dung 6.1 wurde gezeigt, dass die OH-Konzentration linear von $j(\text{O}^1\text{D})$ abhängt. Das bedeutet, dass die Abweichungen in Abbildung 8.10 über einen großen Bereich von $j(\text{O}^1\text{D})$ -Werten auftreten, weswegen die Abweichungen nicht durch bestimmte photolytische Bedingungen, z.B. Dämmerung, verursacht werden.

Die Ergebnisse der Feldmessung in Abschnitt 6 haben gezeigt, dass die OH-Konzentrationen eine nichtlineare Abhängigkeit von NO_x zeigen. Aus diesem Grund ist in Abbildung 8.11 das Verhältnis von OH(LIF) und OH(Mod) in Boxplot-Darstellung gegen die NO_x-Konzentration aufgetragen. Um Ausreißer für den Quotienten von modelliertem zu gemessenem OH aufgrund sehr niedriger, gemessener OH-Konzentrationen unterhalb der theoretischen Nachweisgrenze zu vermeiden, wurden die Daten für gemessene OH-Konzentrationen größer der Nachweisgrenze bei Dunkelheit $[\text{OH}] > 0.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ gefiltert. Dadurch fließen in diese Analyse 2362 Datenpunkte mit ein. Die Box umfasst die obere und untere Quartile der Daten eines NO_x-Intervalls und der Querstrich den Median. Die Antennen repräsentieren die 0.1- und 0.9-Quantile. Die Breite der Boxen ist in äquidistante, logarithmierte NO_x-Intervalle von 0.1 aufgeteilt, wobei alle NO_x-Konzentrationen kleiner als 200 pptv in einem Intervall zusammengefasst wurden. In jedem NO_x-Intervall sind mindestens 30 Datenpunkte enthalten. Das graue Band repräsentiert die systematische Unsicherheit des erwarteten Verhältnisses $\text{OH}(\text{Mod})/\text{OH}(\text{LIF}) = 1$ aufgrund der kombinierten Unsicherheit von Modell und Messung, welche nach (8.3) durch das Intervall [0.49, 1.67] gegeben ist. Bis 2 ppbv NO_x wird OH durch das Modell beschrieben. Ab 3 ppbv NO_x liegen jedoch mehr als 50 % der Quotienten von modelliertem zu gemessenem OH oberhalb der Fehlergrenze und zeigen damit eine signifikante Abweichung. Die maximale Überschätzung liegt bei einem Faktor 3. Durch die Auswahl der Messdaten für $[\text{OH}] > 0.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ tritt diese Überschätzung nicht systematisch für sehr niedrige OH-Konzentrationen auf, bei denen schon kleine, absolute Abweichungen von

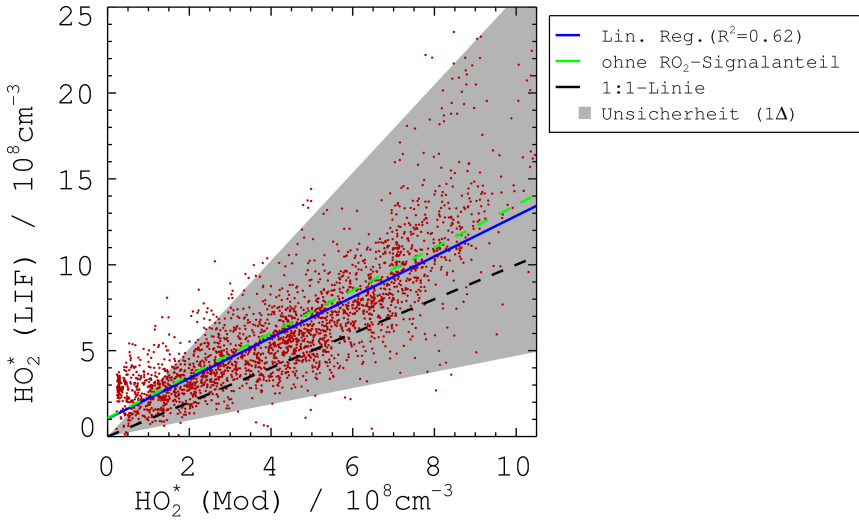


Abbildung 8.12.: Streudiagramm der gemessenen gegen die berechneten HO₂^{*}-Konzentrationen. Die lineare Regression ist durch $[\text{HO}_2^*](\text{LIF}) = (1.22 \pm 0.02) \cdot [\text{HO}_2^*](\text{Mod}) + (0.92 \pm 0.09) \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.62$ gegeben. Der graue Bereich repräsentiert die kombinierte Unsicherheit von Messung und Modell und wird aufgespannt durch zwei Geraden mit der Steigung von 2.56 bzw. 0.47. Abweichungen von der Linearität treten für berechnete HO₂^{*}-Konzentrationen kleiner als $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und größer als $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ auf. Der Einfluss der RO₂-Interferenz auf die hier untersuchten Messungen ist klein.

Modell zur Messung zu sehr großen Verhältnissen führen kann.

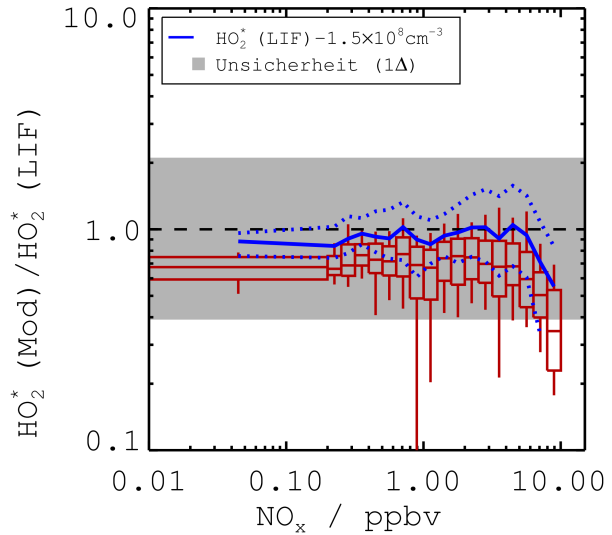
Wie in Abschnitt 8.1 diskutiert wurde, kann die Modellannahme eines homogen durchmischten Luftvolumens in dem die Boxmodellrechnung durchgeführt wurde, beim schnellen Durchflug von starken Spurengasgradienten z.B. bei schnellen Höhenwechseln, nicht erfüllt sein und damit die Modellrechnungen systematisch beeinflussen. Das Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Konzentration zeigt keine Abhängigkeit von der NO_x-Änderungsrate oder von der Steig- bzw. Sinkrate des Zeppelins (s. Anhang B.5). Aus diesem Grund können die Abweichungen von Modell zur Messung nicht durch systematisch auftretende Inhomogenitäten im modellierten Luftvolumen erklärt werden.

8.3.2. Vergleich der HO₂^{*}-Konzentrationen

In Abbildung 8.12 ist das Streudiagramm der gemessenen gegen die berechneten HO₂^{*}-Konzentrationen aufgetragen. Die lineare Regression ergibt den Zusammenhang $[\text{HO}_2^*](\text{LIF}) = (1.22 \pm 0.02) \cdot [\text{HO}_2^*](\text{Mod}) + (0.92 \pm 0.09) \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.62$. Auch hier ist der statistische Fehler der Steigung aufgrund der großen Anzahl der Datenpunkte klein und erklärt die Abweichung vom erwarteten 1:1-Zusammenhang nicht. Der Achsenabschnitt zeigt eine statistisch signifikante Abweichung vom Nullpunkt. Der graue Bereich gibt die kombinierte Unsicherheit von Messung und Modell an. Die Modellunsicher-

8. Modellierung der HO_x -Messdaten

Abbildung 8.13: Verhältnis von berechneter zu gemessener HO_2^* -Konzentration in Boxplot-Darstellung für äquidistante $\log(NO_x)$ -Intervalle von 0.1. Zusätzlich ist in blau das Verhältnis für eine um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte HO_2^* -Messung gezeigt (durchgezogene Linie gibt den Median an, die gepunkteten Linien geben die 0.25- bzw. 0.75-Quantile an). Der graue Bereich repräsentiert das Unsicherheitsintervall [0.39, 2.11].



heit für HO_2^* beträgt 50 % und für die HO_2^* -Konzentration wurde die mittlere Unsicherheit von 29 % angenommen, obwohl diese nach Abschnitt 4.5 variabel ist. Die Steigung liegt damit innerhalb des Unsicherheitsbereichs, der durch zwei Geraden mit der Steigung von 2.56 bzw. 0.47 aufgespannt wird. Das Verhältnis von gemessener zu modellierter HO_2^* -Konzentration weicht für modellierte Konzentrationen kleiner als $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ und größer als $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ vom linearen Zusammenhang ab. Für die niedrigen Modellwerte liegt der Großteil der gemessenen HO_2^* -Konzentrationen auf einem konstantem Niveau von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ anstatt, wie vom Modell vorhergesagt, gegen Null zu gehen. Zusammen mit dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden von $0.92 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ unterstützt dieses Ergebnis die Schlussfolgerung aus der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets, dass die HO_2^* -Messungen ein zusätzliches, nicht erklärtes Untergrundsignal in der Größenordnung von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ enthalten. Zusätzlich ist als grün gestrichelte Linie die lineare Regression, für das Modellergebnis ohne RO_2 -Signalanteil eingezeichnet, der für die hier untersuchten Flüge typischerweise weniger als 10 % des HO_2^* -Messsignals ausmachte. Diese zeigt, dass die RO_2 -Interferenz nur einen kleinen Einfluss auf die Regressionsgerade hat, womit selbst ein großer Fehler auf die RO_2 -Querempfindlichkeit des hier verwendeten Instruments nicht signifikant wäre.

In Abbildung 8.13 ist das Verhältnis von modellierter zu gemessener Konzentration gegen die NO_x -Konzentration in Boxplot-Darstellung aufgetragen. Die Messwerte sind für HO_2^* -Konzentrationen, die über der Nachweisgrenze bei Dunkelheit von $[HO_2]_{NWG} = 36 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ liegen, gefiltert. Hier liegt ein Großteil der Datenpunkte für NO_x -Mischungsverhältnisse kleiner 8 ppbv innerhalb des abgeschätzten Unsicherheitsintervalls von [0.39, 2.11]. Für höhere NO_x -Mischungsverhältnisse wird HO_2^* zunehmend unterschätzt und die Verhältnisse weichen signifikant nach unten ab. Im NO_x -Intervall mit den höchsten NO_x -Mischungsverhältnissen liegen mehr als 50 % der Datenpunkte außerhalb des Fehlerbereichs.

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets in Abschnitt 6.5 ist in Abbildung 8.13 zusätzlich das Verhältnis für gemessene HO₂*-Konzentrationen, die um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduziert wurden (blaue Linie), dargestellt. Durch diese Korrektur der HO₂*-Konzentrationen verändern sich die Verhältnisse für niedrige NO_x-Konzentrationen nur um ca. 20 – 30 %. Verhältnisse bei größeren NO_x-Konzentrationen werden aufgrund der niedrigen HO₂*-Konzentrationen durch die Korrektur um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ stärker beeinflusst, wodurch nun Datenpunkte, die vorher signifikante Abweichungen zeigten, innerhalb der Unsicherheit liegen.

Auch hier zeigt das Verhältnis von modellierter zu gemessener HO₂*-Konzentration keine systematische Abhängigkeit von NO_x-Änderungsrate oder Steig- bzw. Sinkrate des Zeppelins (s. Anhang B.5), weswegen eine Nichterfüllung der Modellannahmen die oben diskutierten Abweichungen nicht erklärt.

8.3.3. Vergleich der HO₂* zu OH Verhältnisse

In diesem Abschnitt werden die modellierten und gemessenen HO₂* zu OH Verhältnisse, $R_{\text{HO}_x}(\text{Mod})$ bzw. $R_{\text{HO}_x}(\text{LIF})$, verglichen. Für $R_{\text{HO}_x}(\text{LIF})$ hängt nach Abschnitt 4.5 die Richtigkeit nicht mehr von der Richtigkeit des Kalibrierverfahrens ab, da diese Unsicherheit sich aus dem Verhältnis herauskürzt. Des Weiteren erwartet man für $R_{\text{HO}_x}(\text{Mod})$ im quasistationärem Gleichgewicht, dass dieses weniger stark durch Unsicherheiten von HO_x-Primärproduktionsprozessen abhängt, sondern hauptsächlich durch die Stärke der OH und HO₂ Konversion ineinander bestimmt ist.

In Abbildung 8.14 ist $R_{\text{HO}_x}(\text{Mod})/R_{\text{HO}_x}(\text{LIF})$ gegen NO_x aufgetragen, wobei das angegebene Unsicherheitsintervall [0.45, 1.86] anhand der mittleren Genauigkeit des gemesse-

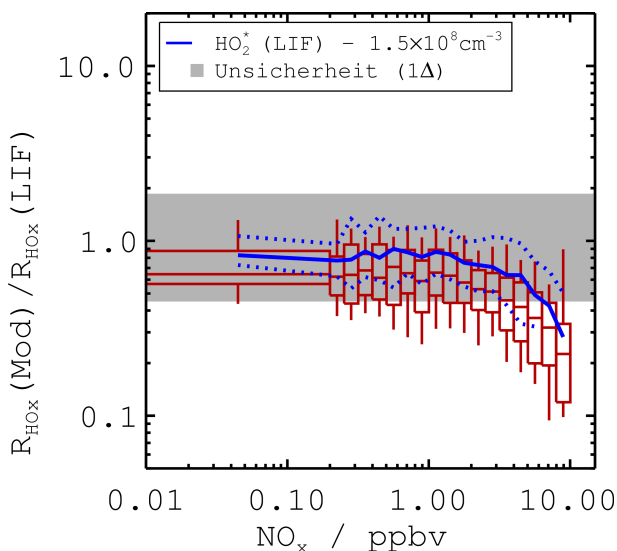


Abbildung 8.14: Quotient von $R_{\text{HO}_x}(\text{Mod})$ und $R_{\text{HO}_x}(\text{LIF})$ in Boxplot-Darstellung für äquidistante $\log(\text{NO}_x)$ -Intervalle von 0.1. Zusätzlich ist in blau das Verhältnis für eine um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte HO₂*-Messung gezeigt (durchgezogene Linie gibt den Median an, die gepunkteten Linien geben die 0.25- bzw. 0.75-Quantile an). Der graue Bereich repräsentiert die kombinierte Unsicherheit von Messung und Modell, die durch das Intervall [0.45; 1.86] gegeben ist.

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

nen HO₂^{*} zu OH Verhältnisses von 22 % und der angenommenen Modellunsicherheit von 45 % berechnet wurde. Es zeigt sich, dass auch hier Messung und Modell für höhere NO_x-Mischungsverhältnisse signifikante Diskrepanzen aufweisen. Für niedrige NO_x-Mischungsverhältnisse kleiner 3 ppbv wird R_{HO_x} vom Modell tendenziell unterschätzt, wobei ein Großteil der Datenpunkte innerhalb der abgeschätzten Unsicherheit von Modell und Messung liegen. Für NO_x größer 3 ppbv liegen mindestens 50 % der Datenpunkte außerhalb der Fehlergrenzen, wobei für die höchsten NO_x-Konzentrationen Abweichungen von bis zu einem Faktor 10 auftreten. Eine Korrektur der gemessenen HO₂^{*}-Konzentrationen um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ führt auch in diesem Fall zu einer Verbesserung der Übereinstimmung

8.3.4. Vergleich der OH-Reaktivitäten

Neben den HO_x-Konzentrationen kann die OH-Reaktivität des Modells gegen die Messung verglichen werden, um die OH-Senken im Modell, die zum Großteil durch gemessenen Spurengase wie NO_x, CO und VOCs bestimmt sind, aber auch durch Verbindungen, die im Modell aufgebaut werden, unabhängig von den einzelnen Spurengasmessung zu überprüfen. Abweichungen zwischen der OH-Reaktivität im Modell und der direkt gemessenen würden auf eine falsche Beschreibung der OH-Senken im Modell hindeuten, welches sich auch direkt auf den Vergleich der modellierten mit der gemessenen OH-Konzentration auswirken würde. Die relative Unsicherheit der gemessenen OH-Reaktivität $k_{OH}(\text{LIF})$ ist für niedrige Reaktivitäten aufgrund der konstanten Unsicherheit der Nullpunktkorrektur von 0.5 s^{-1} (s. Tabelle 5.2) höher als für hohe Reaktivitäten. Aus diesem Grund variiert die obere Grenze der Unsicherheit auf das Verhältnis $k_{OH}(\text{Mod})/k_{OH}(\text{LIF})$ von 2.2 – 1.75 und die untere Grenze von 0.44 – 0.50.

In Abbildung 8.15 ist das Verhältnis von Modellreaktivität zur gemessenen Reaktivität dargestellt. Die OH-Reaktivität wird durch das Modell innerhalb der Unsicherheit gut beschrieben, wobei die Reaktivitäten tendenziell überschätzt werden. Für niedrige Reaktivitäten ist die Überschätzung größer, wobei in diesem Fall auch die Unsicherheit größer ist. Des Weiteren ist der Median der OH-Reaktivität gezeigt, die aus den gemessenen Spurengasen berechnet wurde (blau). Die Berechnung erfolgte anhand der RACM-spezifischen VOC-Klassen, die durch die Messungen vorgegeben wurden, und den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten (s. Tabelle 8.1 und Stockwell et al., 1997). Die berechnete OH-Reaktivität liegen im Mittel ca. 15 % unter der Modellreaktivität, d.h. 15 % der Reaktivität im Modell wird durch modellspezifische Spezies verursacht, die nicht gemessen wurden. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Beobachtung, dass die OH-Reaktivität in vielen Fällen durch die Spurengasmessungen quantitativ erklärt wird (Jäger, 2013 und Abschnitt 5.2.2).

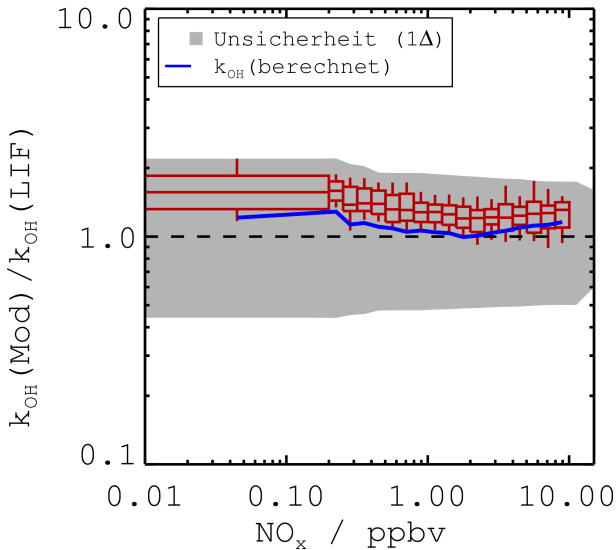


Abbildung 8.15: Verhältnis von Modellreaktivität und gemessener OH-Reaktivität in Boxplot-Darstellung für äquidistante $\log(\text{NO}_x)$ -Intervalle von 0.1. Der graue Bereich repräsentiert die kombinierte Unsicherheit von Messung und Modell. Die OH-Reaktivität wird vom Modell innerhalb der kombinierten Unsicherheit von Modell und Messung erklärt. Zusätzlich ist der Median der OH-Reaktivität gezeigt (blau), die im Modell aus den direkt gemessenen Spurengase berechnet wurde.

8.3.5. Diskussion des Vergleichs von Modell mit Messung

Es wurde gezeigt, dass das hier verwendete Chemiemodell die OH-Konzentrationen für NO_x-Mischungsverhältnisse kleiner als 3 ppbv gut beschreibt. Für größere NO_x-Konzentrationen wird OH jedoch für mehr als 50 % der Datenpunkte signifikant überschätzt, wobei gleichzeitig die OH-Reaktivität innerhalb der Unsicherheit erklärt wird und damit die OH-Senken vom Modell vollständig beschrieben werden. Deswegen ist die Diskrepanz zwischen Modell und Messung nur durch eine zu große OH-Produktionsrate zu erklären. Die Untersuchung des Fluges 49 (Abschnitt 7.1) hat für die Mischungsschicht, in der die NO_x-Mischungsverhältnisse zwischen 4 und 10 ppbv variierten, gezeigt, dass die OH-Produktion für diese chemischen Bedingungen zwischen 65 und 80 % durch die Reaktion von HO₂ mit NO verursacht wird. Der Anteil der OH-Rezyklierung über die HO₂-Reaktion mit O₃ ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar klein. Die Ozon- und HONO-Photolyse tragen jeweils zwischen 10 und 20 % zur OH-Gesamtproduktionsrate bei, wobei deren Stärke aus direkt gemessenen Parametern berechnet wird. Der einzige OH-Produktionsprozess, der eine vom Modell berechnete Komponente enthält, ist damit die Reaktion von HO₂ mit NO. Damit muss der Unterschied zwischen Messung und Modell durch zu hohe, vom Modell berechnete HO₂-Konzentrationen oder durch fehlendes Prozessverständnis der OH-Produktionsprozesse verursacht sein. Um die OH-Überschätzung von einem Faktor 2 - 3 durch die berechnete HO₂-Konzentration zu erklären, müsste diese um mindestens den gleich Faktor reduziert werden. Dies würde aber dem Vergleich von HO₂*-Messung zur Modellberechnung (Abbildung 8.13) widersprechen, der gezeigt hat, dass das Modell HO₂* bis 8 ppbv NO_x gut beschreibt und die signifikanten Abweichungen für höhere NO_x-Konzentrationen durch ein zusätzliches Untergrundsignal von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ erklärt werden können (s. Abschnitt 6.5). Die beiden anderen Pro-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

duktionsprozesse bilden OH primär, wobei ihre jeweiligen Anteile an der OH-Produktion so klein sind, dass selbst die komplette nicht Beachtung dieser Prozesse die Unterschiede für OH von einem Faktor 2 - 3 nicht erklären könnten. Da es sich aber um primäre Bildungsprozesse handelt, würden Änderungen ihrer Stärke durch die starke Rückführung von OH über die Reaktion von HO₂ mit NO mehrfach verstärkt. Damit ist die Reduktion der HO_x-Primärproduktion die einzige Möglichkeit, die vorhergesagte OH-Konzentration zu verringern. Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens von OH und HO₂ kann nur anhand einer Modellanalyse abgeschätzt werden, wie stark die HO_x-Primärproduktion reduziert werden müsste, um die Diskrepanz zwischen Messung und Modell erklären zu können.

Die HO₂*-Konzentrationen werden über einen großen Konzentrationsbereich durch das Modell gut erklärt, mit einer signifikanten Unterschätzung für NO_x-Mischungsverhältnisse größer als 8 ppbv. Die Untersuchung hat gezeigt, dass die Abweichung durch eine Reduzierung der gemessenen Konzentration um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ erklärt werden kann. Zum einen unterstützt dieses Resultat die Schlussfolgerung aus der Untersuchung des experimentellen OH-Budget in Abschnitt 6.5. Zum anderen zeigt es auch, dass ein Kalibrierfehler die NO_x-abhängige Diskrepanz nicht erklären kann.

Der Vergleich der HO₂* zu OH Verhältnisse für Modell und Messung (s. Abbildung 8.14) verdeutlicht den gegenläufigen Effekt der Überschätzung von OH bei gleichzeitiger Unterschätzung von HO₂* für hohe NO_x-Konzentrationen. Auch hier zeigt die Reduktion der gemessenen HO₂*-Konzentration um einen Betrag von $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ eine Verbesserung des Vergleichsergebnisses. In diesem Fall kann jedoch nicht die gesamte Diskrepanz durch eine Anpassung der HO₂*-Konzentrationen erklärt werden, da auch die modellierte OH-Konzentration eine signifikante Abweichung für höhere NO_x-Konzentrationen zeigt.

8.4. HONO - eine OH-Primärquelle?

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das Modell OH aufgrund einer zu starken HO_x-Primärproduktion überschätzt. Aktuelle Untersuchungen von Li et al. (2014), die eng mit dieser Arbeit verbunden sind, zeigen neue, mögliche HONO-Bildungswege durch Gasphasenreaktionen auf. In diesem Kapitel werden die Auswirkungen dieser neuen Mechanismen auf die vorhergesagten HO_x-Konzentrationen diskutiert.

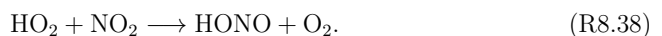
8.4.1. Bildung von HONO

Nach heutigem Kenntnisstand ist die Reaktion von OH mit NO (R2.7) die einzige, bedeutende Gasphasenreaktion, die HONO bildet. Bei vielen Feldmessungen wurden bei Tageslicht HONO-Konzentrationen gemessen, die nicht alleine durch R2.7 erklärt werden können. Heutzutage ist bekannt, dass HONO bei Tag zusätzlich durch lichtabhängige, heterogene Prozesse an Oberflächen, z.B. am Boden oder auf Aerosolen, gebildet wird (s. Abschnitt 2.2 für genauere Ausführungen), die effektiv NO₂, HNO₃ und Nitrate zu HONO reduzieren

und freisetzen können. Es ist jedoch unklar in welchem Umfang die einzelnen Reaktionen zur HONO-Bildung beitragen und wie weit sich der Einfluss über die Höhe der Troposphäre erstreckt.

Li und Co-Autoren haben HONO-Messungen, die zeitgleich mit den hier vorgestellten HO_x-Messungen auf dem Zeppelin während der Messkampagne in Italien durchgeführt wurden, bezüglich HONO-Produktions- und Destruktionsprozesse analysiert. Für diese Untersuchungen wurde ausgenutzt, dass der in Abschnitt 7.1 vorgestellte und in Abschnitt 8.2 untersuchte Flug 49 bis ca. 08:00 UTC eine eindeutige Trennung zwischen Mischungsschicht und der abgesetzten Luftschicht zeigt. Anhand der Zeitreihen von O₃ und NO_x konnte gezeigt werden (s. Abschnitt 7.1), dass die Mischungsschicht direkten Bodenkontakt besitzt und in sie alle Bodenemissionen abgegeben werden, u.a. auch HONO durch heterogene Bildung an Oberflächen. Die abgesetzte Luftschicht ist hingegen durch eine Temperaturinversion, die als Transportbarriere für Luftmassen aus der Mischungsschicht dient, vom Boden entkoppelt, d.h. Bodenemissionen haben keinen direkten Einfluss auf sie. Aus diesem Grund muss die gemessene HONO in dieser Luftschicht durch eine Gasphasenreaktion oder durch heterogene Konversion von NO₂ an Aerosoloberflächen gebildet werden. Anhand der Partikelgrößenverteilung und der gemessenen NO₂-Konzentration wurde weiterhin gezeigt, dass die Konversionseffizienz an Aerosoloberflächen um 3–4 Größenordnungen größer sein müsste als in bisherigen Laboruntersuchungen gemessen wurde, um die HONO-Konzentrationen zu erklären (Ammann et al., 1998; Bröske et al., 2003). Deswegen wird dieser Bildungspfad für HONO ausgeschlossen. Des Weiteren zeigen NO_x-Budgetuntersuchungen, dass HONO nicht aus einem langlebigen, stickstoffhaltigem Reservoir stammen kann, da in diesem Fall NO_x, welches in Form von NO durch die Photolyse von HONO produziert wird, in der abgesetzten Luftschicht ansteigen müsste, was aber nicht beobachtet wurde. Diese Gründe führen Li und Co-Autoren zu der Schlussfolgerung, dass HONO neben R2.7 nur durch eine zusätzliche Gasphasenreaktion von HO_x mit NO_x gebildet werden kann. Die einzigen beiden Reaktionen, deren Umsätze ausreichen würden, um den HONO-Verlust $j(\text{HONO}) \times [\text{HONO}]$ ausgleichen zu können, sind die Reaktion von HO₂ mit NO oder mit NO₂.

Die Reaktion von HO₂ mit NO besitzt keine bekannten Reaktionspfade, die HONO bilden können. Auf der anderen Seite wurde schon in den 1970er Jahren postuliert, dass die Reaktion von HO₂ mit NO₂ nicht nur im thermischen Gleichgewicht mit HNO₄ steht, sondern auch HONO bildet (Simonaitis u. Heicklen, 1974):



Aufgrund von bisheriger Laboruntersuchung ist die Bildung von HONO in troposphärischen Luftmassen durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ nicht ausgeschlossen, weil alle Messungen in trockener Luft durchgeführt wurden, welches nicht den Bedingungen in der unteren

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

Troposphäre entspricht (Cox u. Derwent, 1975; Graham et al., 1977; Howard, 1977; Levine et al., 1977; Niki et al., 1977; Zhu et al., 1993; Tyndall et al., 1995; Dransfield et al., 2001). Des Weiteren ist bekannt, dass in feuchter Luft bis zu 30 % der HO₂-Konzentration als HO₂ – H₂O-Komplex vorliegt (Aloisio et al., 2000). Dieser Komplex reagiert bis zu 3.5 mal schneller mit NO₂ als HO₂ (Sander u. Peterson, 1984) und könnte als Produkt HONO bilden.

8.4.2. Zusätzliche Gasphasenbildung von HONO

Die Frage, die sich stellt, ist, welche Auswirkungen dieser hypothetische HONO-Bildungspfad auf die HO_x-Konzentration hat. Um diese Fragestellung zu untersuchen, wurde der in dieser Arbeit verwendete Chemiemechanismus um die Reaktion R8.38 ergänzt, wobei Reaktion R8.37 weiterhin beibehalten wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden wie folgt definiert:

$$k_{\text{HO}_2+\text{NO}_2\rightarrow\text{HNO}_4} = 0.8 \times k_{\text{HO}_2+\text{NO}_2\rightarrow\text{HNO}_4}^0, \quad (8.6)$$

$$k_{\text{HO}_2+\text{NO}_2\rightarrow\text{HONO}} = 0.2 \times \alpha \times k_{\text{HO}_2+\text{NO}_2\rightarrow\text{HNO}_4}^0, \quad (8.7)$$

mit $k_{\text{HO}_2+\text{NO}_2\rightarrow\text{HNO}_4}^0$ der Geschwindigkeitskonstante im ursprünglichen RACM-Modell (Stockwell et al., 1997). Abschätzungen anhand der HO₂*- und Feuchtemessungen während der Messflüge zeigen, dass im Mittel ca. 20 % der HO₂-Radikale als HO₂ – H₂O-Komplex vorliegen (Gleichgewichtskonstante nach Sander et al., 2011, Tabelle 3.1), weswegen in diesem konkreten Fall angenommen wird, dass 20 % der HO₂-Radikale durch die Reaktion mit NO₂ HONO bilden und nicht HNO₄. Der Parameter α kann, aufgrund der möglichen, schnelleren Reaktion des HO₂ – H₂O-Komplexes mit NO₂, zwischen 1 und 3.5 variieren. Für die folgenden Modellrechnungen wurde der Parameter $\alpha = 1$ gesetzt. Für höhere Werte von α können potentiell höhere HONO-Bildungsraten in Luftmassen mit hohen NO_x-Konzentrationen erreicht werden, als durch die Messung erklärt werden kann. Damit würde eine modellbedingte HO₂-Senke erschaffen werden, was künstlich die HO_x-Konzentrationen verringern würde.

In Abbildung 8.16 ist ein stark vereinfachter HO_x-Radikalzyklus dargestellt (s. auch Abbildung 2.2), um die Auswirkung dieser zusätzlichen Reaktion auf die HO_x-Konzentrationen zu illustrieren. Der Radikalzyklus, der OH und HO₂ ineinander umwandelt, ist in rot dargestellt und wird durch primäre HO_x-Quellen gespeist (in blau, hier stark vereinfacht nur O₃- und HONO-Photolyse). Ohne Reaktion R8.38 müsste der Anteil an HONO, welcher nicht durch die Reaktion von OH mit NO erklärt werden kann, aus externen Quellen, wie z.B. heterogener Bildung an Oberflächen, stammen. Durch die anschließende Photolyse am Tag wirkt HONO unter diesen Umständen als Netto-OH- und NO-Quelle. Durch die zusätzliche HONO-Bildungsreaktion R8.38 (grüner Pfeil), kann jedoch mehr HONO durch HO_x-NO_x-Reaktionen erklärt werden, was die Wirkung von HONO als OH-Primärquelle abschwächt. Effektiv wird HO₂ durch R8.38 über das Zwischenprodukt HONO in OH überführt, was ei-

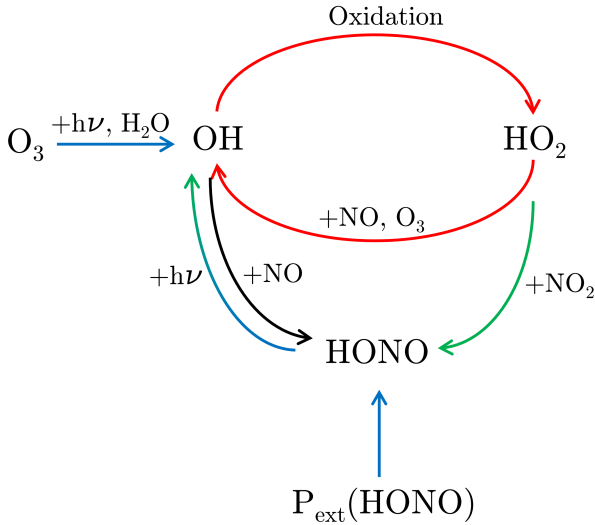


Abbildung 8.16: Vereinfachte Darstellung des HO_x-Radikalkreislaufs mit zusätzlicher, hypothetischer HONO-Bildungsreaktion R8.38. Rote Pfeile geben Reaktionspfade an, die OH und HO₂ ineinander umwandeln, während primäre HO_x-Quellen in blau gekennzeichnet sind. Durch R8.38 würde HONO teilweise Zwischenprodukt eines zusätzlichen OH-Rezyklierungspfades sein (grüner Pfeil). HONO, das nicht durch HO_x-NO_x-Reaktionen erklärt werden kann, stammt weiterhin aus einer externen Quelle, weswegen die HONO-Photolyse weiterhin abgeschwächt als Netto-OH-Quelle wirken kann.

nem zusätzlichen OH-Rezyklierungspfad gleichkommt. Die quantitativen Auswirkungen auf die HO_x-Konzentrationen können nur anhand von Modellrechnungen untersucht werden.

8.4.3. Vergleich von Modell und Messung

Die mit dem modifizierten Modell berechneten HO_x-Konzentrationen werden im folgenden Abschnitt mit den gemessenen Konzentrationen verglichen. Auch hier wird der Vergleich zuerst am Flug 49 diskutiert und danach folgt der Vergleich für die Modellberechnungen der weiteren CL8-Flüge.

Im oberen Teil von Abbildung 8.17 sind der gleitende Mittelwert der gemessenen OH-Konzentration mit der Streuung der Einzelmesspunkt (schwarze Linie mit grauen Bereich) zusammen mit dem Ergebnis des Standardmodells (dunkelrote Linie) und des modifizierten Modells mit zusätzlicher HONO-Bildung über die Reaktion von HO₂ mit NO₂ gezeigt (blaue Linie). Durch den zusätzlichen HONO-Bildungspfad wird die vorhergesagte OH-Konzentration im Vergleich zum Standardmodell im Mittel um 13% verringert und verbessert damit die Vorhersage. Zusätzlich zeigt sich bis ca. 7:00 UTC, dass die Vorhersage der OH-Variabilität durch das modifizierte Modell verbessert wird. Nach 7:00 UTC zeigt das Standardmodell nach Abschnitt 8.2 ein divergierendes Verhalten zwischen den modellierten OH-Konzentrationen in der abgesetzten Luftschicht und in der Mischungsschicht, das nicht durch die Messungen wiedergegeben wird. Diese Diskrepanz wird im modifizierten Modell durch eine Reduktion der OH-Konzentration in der Mischungsschicht reduziert.

Im unteren Teil von Abbildung 8.17 sind gemessene und modellierte HO₂^{*}-Konzentrationen dargestellt. Aufgrund des vermuteten, zusätzlichen Untergrundsignals für die HO₂^{*}-Messungen, ist zusätzlich die gemessene HO₂^{*}-Konzentration um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduziert gezeigt (grüne Linie). Durch die zusätzliche HONO-Bildungsreaktion ändert sich die Struk-

8. Modellierung der HO_x-Messdaten

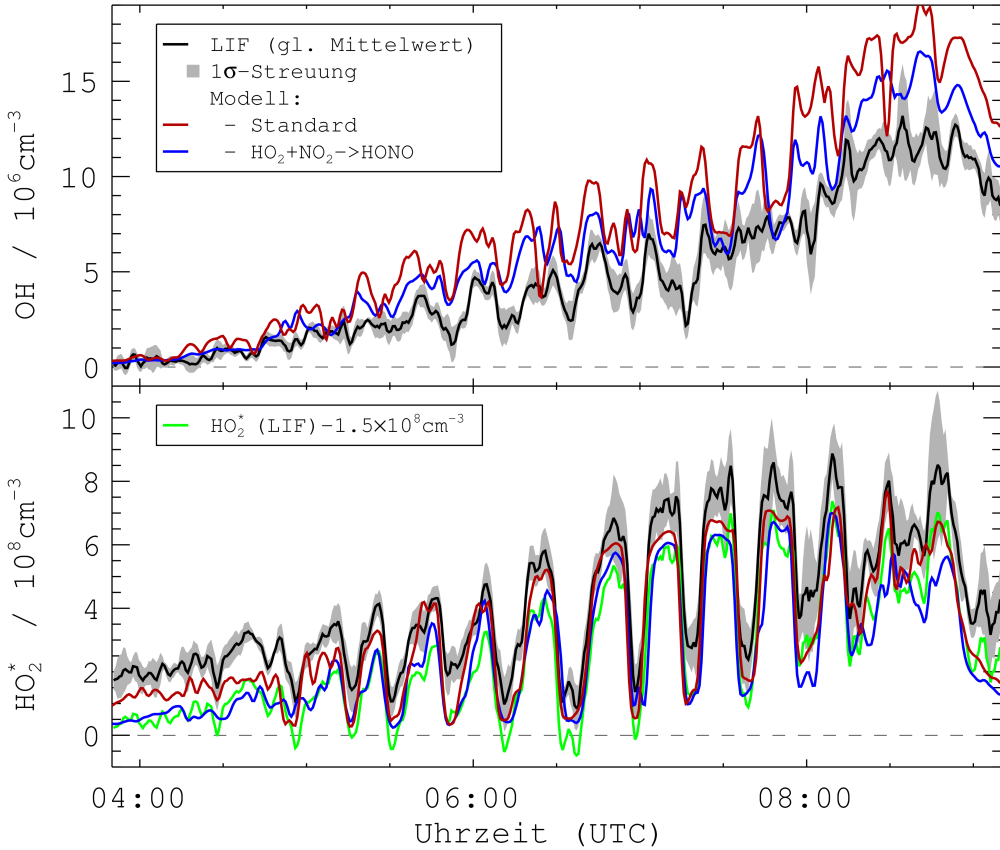


Abbildung 8.17.: Oben: Vergleich der gemessenen (schwarze Linie) mit den vorhergesagten OH-Konzentrationen für Modellläufe mit (blaue Linie) und ohne (dunkelrote Linie) zusätzliche HONO-Bildungsreaktion durch HO₂ mit NO₂. Unten: Analog der Vergleich der gemessenen mit den modellierten HO₂*-Konzentrationen. Zusätzlich ist die gemessene HO₂*-Konzentration um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduziert eingezeichnet.

Die Übereinstimmung der modellierten HO₂*-Zeitreihe nicht, jedoch werden auch die HO₂*-Konzentrationen im Mittel um 13% verringert. Der Vergleich mit der reduzierten, gemessenen Zeitreihe ergibt eine gute Übereinstimmung in der Höhe der HO₂*-Konzentrationen, sowie auch in der Struktur der Zeitreihe. Damit gibt das modifizierte Modell eine weitgehend konsistente Beschreibung der OH- und HO₂*-Konzentrationen, wenn die HO₂*-Messungen um einen Betrag von $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ korrigiert werden.

Für die weiteren CL8-Flüge nach Tabelle 8.3 ist in Abbildung 8.18 (links) das Verhältnis von modelliertem zu gemessenem OH in Boxplot-Darstellung gegen die NO_x-Konzentration aufgetragen, wobei die HONO-Bildungsreaktion R8.38 in das Modell integriert wurde. In diesem Fall wird die Vorhersage der OH-Konzentration durch das modifizierte Modell, insbesondere im Bereich von NO_x-Mischungsverhältnissen größer als 3 ppbv, verbessert. Knapp

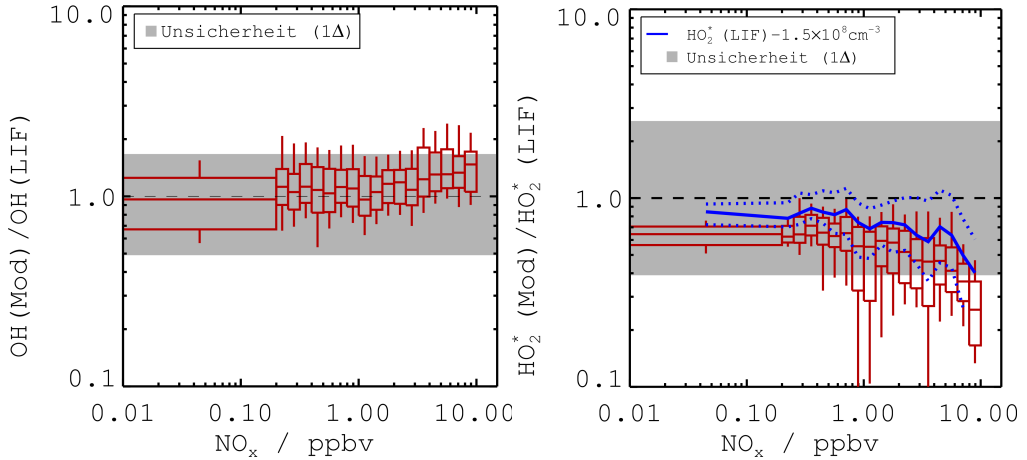


Abbildung 8.18.: Verhältnis von modellierter zu gemessener OH- (links) und HO_2^* - (rechts) Konzentration in Boxplot-Darstellung aufgetragen gegen die NO_x -Konzentration. Für HO_2^* ist zusätzlich das Verhältnis für eine um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte, gemessene Konzentration dargestellt (blaue Linie gibt den Median an; blaue, gepunktete Linie die oberen bzw. untere Quartile). Die Unsicherheit für OH ist gegeben durch das Intervall $[0.49, 1.67]$ und für HO_2^* durch $[0.39, 2.11]$.

75% der Datenpunkte liegen für diese NO_x -Mischungsverhältnisse innerhalb der kombinierten Unsicherheit von Messung und Modell, und die maximale Überschätzung liegt bei einem Faktor 2. Im Vergleich dazu zeigte der Vergleich mit dem Basismodell (s. Abschnitt 8.3.1), dass bei einem NO_x -Mischungsverhältnis größer als 3 ppbv OH für mehr als 50% der Datenpunkte bis zu einem Faktor 3 überschätzt wird. Auf der anderen Seite wird die Unterschätzung von HO_2^* durch das ursprüngliche Modell verstärkt (Abbildung 8.18, rechts). Durch die zusätzliche Bildungsreaktion von HONO werden für NO_x -Mischungsverhältnisse von 8 – 9 ppbv für mehr als 75% der Datenpunkte die HO_2^* -Konzentrationen unterschätzt. In Abbildung 8.18 ist zusätzlich, aufgrund des vermuteten, zusätzlichen Untergrundsignals, der Median und die obere bzw. untere Quartile für eine um $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ reduzierte, gemessene HO_2^* -Konzentration dargestellt. Diese Korrektur würde die Diskrepanz zwischen Modell und Messung signifikant verkleinern. Aber auch in diesem Fall weichen für NO_x -Mischungsverhältnisse größer als 8 ppbv mehr als die Hälfte der modellierten HO_2^* -Konzentrationen signifikant von der Messung ab.

Die Modelluntersuchung zeigt, dass die zusätzliche Bildungsreaktion R8.38 von HONO die Vorhersage von OH deutlich verbessert. Durch diese Reaktion wird ein zusätzlicher OH-Rezyklierungspfad für die Konversion von HO_2 in OH geöffnet, wodurch HONO nur ein Zwischenprodukt ist und somit nicht mehr zur OH-Primärproduktion beiträgt. Ein Vergleich der Umsatzraten zeigt, dass die HONO-Photolyse für die hier untersuchten Messflüge in Italien im Standardmodell im Mittel zu 80% als effektive OH-Quelle wirkt, wohingegen sie durch Reaktion R8.38 auf 20% reduziert wird. Aufgrund der starken Kopplung von OH und HO_2 verringert eine verkleinerte Netto-OH-Produktion beide HO_x -Konzentrationen. Da-

8. Modellierung der HO_x -Messdaten

durch wird die Vorhersage der HO_2^* -Konzentration weiter verschlechtert. Diese Unterschiede zwischen Modell und Messung sind aber aufgrund des möglichen, zusätzlichen Untergrundmesssignals nach Abschnitt 6.5 und 8.3 kein Ausschlusskriterium für die Reaktion R8.38.

Abschließend muss hervorgehoben werden, dass die hier diskutierte HONO-Bildung durch die Reaktion von HO_2 mit NO_2 hypothetisch ist. Durch diese zusätzliche Reaktion können jedoch das HONO- und NO_x -Budget konsistent beschrieben werden (Li et al., 2014) und die Vorhersage von HO_x wird durch das Boxmodell verbessert. In Zukunft muss noch in Labor- oder SAPHIR-Experimenten gezeigt werden, ob die Gasphasenreaktion R8.38 abläuft und in welchem dem Maße sie HONO bilden kann. Falls sich die Hypothese von Li und Co-Autoren bestätigt, würde die Nettoproduktion von OH durch die Photolyse von HONO generell überschätzt werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein LIF-Instrument zur luftgestützten Messung von HO_x-Radikalkonzentrationen auf einem Zeppelin NT in Norditalien im Rahmen des PEGASOS-Projektes eingesetzt. Zusammen mit der Messungen weiterer Spurengaskonzentrationen und meteorologischen Parametern an Bord des Zeppelins wurde die HO_x-Radikalchemie der Planetaren Grenzschicht (PGS) untersucht. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst.

Das in dieser Arbeit verwendete LIF-Instrument arbeitete technisch zuverlässig, wodurch eine Datenabdeckung von mehr als 80 % erreicht wurde. Die Richtigkeit der Messungen ist durch die Unsicherheit des Kalibrierverfahrens und durch die Reproduzierbarkeit der Kalibrierungen gegeben, und war während der Messflüge in Italien 13 % für OH und 23–30 % für HO₂. Die Nachweisgrenze (NWG) des Instruments wird maßgeblich durch die Höhe des tageslichtgenerierten Untergrundsignals bestimmt. Für ein Signal zu Rausch Verhältnis von 2 war die NWG in Dunkelheit $0.67 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ für OH und $3.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für HO₂. Bei typischen Tageslichtverhältnissen zur Mittagszeit betrug die NWG $1.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ für OH und $8.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für HO₂.

Die OH-Messempfindlichkeit zeigte Abhängigkeiten vom Wasserdampfmischungsverhältnis, von der Intensität des Messlaserlichts und von Außendruckänderungen. Die Empfindlichkeitsänderungen während der Messflüge in Italien waren typischerweise kleiner als 30 %. Beim HO₂-Messkanal kam es am Ende der Kampagne zum Verlust der Einlassdüse, so dass die Charakterisierungsmessungen mit baugleichen Einlassdüsen durchgeführt werden mussten. Die gefundenen Abhängigkeiten vom Wasserdampfmischungsverhältnis und von der Intensität des Messlaserlichts für diesen Messkanal sind konsistent mit den Ergebnissen der Untersuchungen des OH-Kanals. Die Untersuchung der Außendruckabhängigkeit lieferte keine eindeutigen Ergebnisse und wurde deswegen in der Datenauswertung nicht explizit berücksichtigt. Die O₃-H₂O-Interferenz war für typische troposphärische Verhältnisse im Bereich der theoretischen Nachweisgrenze. Der HO₂-Messkanal besitzt zusätzlich eine Querempfindlichkeit auf RO₂-Radikale, deren Signalanteil am HO₂*-Messsignal während der Messflüge in Italien kleiner als 10 % war. Ein erhöhtes NO-Interferenzsignal konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Kalibrierverfahren zurückgeführt werden und Außenluftmesssignale in Dunkelheit von $S_{\text{NO}} = (0.54 \pm 0.18) \text{ cps/mW}$ wurden als obere Grenze angenommen.

Aus der Untersuchung des experimentellen OH-Budgets wurde geschlossen, dass die gemessenen HO₂*-Konzentrationen ein unbekanntes Untergrundsignal von $1 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ enthalten. Aufgrund der Höhe des Untergrundsignals kann als Ursache eine falsch bestimmte

9. Zusammenfassung und Ausblick

Stärke der RO₂-Interferenz ausgeschlossen werden. Des Weiteren kann diese Signalhöhe auch nicht innerhalb der oberen Grenze der NO-Interferenz erklärt werden, weshalb die genaue Ursache dieses zusätzlichen Untergrundsignals nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Messkampagne in Italien war durch eine Hochdrucklage mit Temperaturen zwischen 20 und 35 °C und intensiver Sonneneinstrahlung mit Photolysefrequenzen von $j(\text{O}^1\text{D})$ bis zu $3.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gekennzeichnet. Typische Spurengaskonzentrationen waren 100 – 200 ppbv CO, 0.1 – 10 ppbv NO_x und 40 – 100 ppbv O₃ bei OH-Reaktivitäten zwischen 2 und 10 s^{-1} . Während der Messflüge in Italien wurden insbesondere am Morgen große Spurengaskonzentrationsunterschiede beobachtet, die auf die tageszeitabhängige Schichtung und Dynamik der PGS zurückgeführt werden konnten. Niedrige Spurengaskonzentrationen wurden typischerweise in der abgesetzten Luftschicht in großen Flughöhen vorgefunden, während die höchsten OH-Reaktivitäten bis zu 10 s^{-1} und NO_x-Mischungsverhältnisse bis zu 10 ppbv in der vom Erdboden beeinflussten Mischungsschicht gemessen wurden.

Trotz variabler Randbedingungen zeigen die gemessenen OH- und HO₂*-Konzentrationen eindeutige Abhängigkeiten von $j(\text{O}^1\text{D})$ und NO_x. Der lineare Zusammenhang von OH mit $j(\text{O}^1\text{D})$ ist mit einer Steigung der Regressionsgeraden, die ein Maß für die chemischen Bedingungen im beprobten Luftvolumen darstellt, von $4.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}$ vergleichbar mit anderen Feldmessungen in kontinentalen Regionen. Des Weiteren zeigt OH eine nichtlineare NO_x-Abhängigkeit, die qualitativ durch eine NO dominierte OH-Rezyklierung durch die Reaktion von HO₂ mit NO und durch OH-Verlusten über die Reaktion mit NO₂ erklärt werden kann. Die gemessenen OH-Konzentrationen sind für NO_x-Mischungsverhältnisse zwischen 1.5 und 2.0 ppbv im Mittel um einen Faktor 2 erhöht. Konsistent mit den theoretischen Erwartungen der klassischen Radikalchemie wurden bis zu fünf mal höhere, mittlere HO₂*-Konzentrationen in Luftmassen mit $[\text{NO}] < 250 \text{ pptv}$ im Vergleich zu Luftmassen mit $[\text{NO}] > 1 \text{ ppbv}$ beobachtet. Diese NO_x-Abhängigkeit von HO_x für die Gesamtheit der Messdaten konnte durch die Messungen auf dem Zeppelin zum ersten Mal direkt lokal und reproduzierbar beim Durchflug von NO_x-Gradienten beobachtet werden. Es wurde gezeigt, dass die Variation der HO_x-Konzentrationen die chemische Antwort auf die durch die Schichtung und Dynamik der PGS verursachten Spurengasgradienten ist, wobei insbesondere die vertikale Verteilung von NO_x den maßgeblichen Einfluss auf HO_x ausübte.

Die Boxmodelluntersuchung von Flug 49 sagt HO_x innerhalb der Modell- und Messfehler vorher. Für vier Höhenprofile zwischen 5:30 und 7:15 UTC beschreibt das Modell auch die vertikale Struktur der OH-Konzentration, wohingegen zum Ende des Fluges OH-Gradienten vorhersagt werden, die nicht beobachtet wurden. HO₂* wird in seiner höhenabhängigen Struktur für den gesamten Flug gut durch das Modell vorhergesagt. Des Weiteren zeigen die Modellbudgetuntersuchungen, dass die Hauptproduktions- und Destruktionsprozesse von HO_x durch Parameter dominiert werden, die gemessen und damit nicht vom Modell berechnet wurden. Die OH-Produktion war durch die Reaktion von HO₂ mit NO dominiert. Als OH-Primärquellen startete am frühen Morgen die HONO-Photolyse, wohingegen am

späten Vormittag die Ozonphotolyse dominierte. Die OH-Destruktion wurde, in Übereinstimmung mit Jäger (2013), innerhalb der Unsicherheiten durch das Modell vorhergesagt. Die Hauptproduktion von HO₂ erfolgte durch die Konversion von OH bei der Oxidation von Spurengasen, wobei die Hauptprimärquelle von HO₂ die HCHO-Photolyse war.

Die Übereinstimmung von gemessenen mit modellierten OH-Konzentrationen ist für alle Messflüge mit CL8 für [NO_x] ≤ 3 ppbv gut. Für [NO_x] > 3 ppbv zeigen mehr als 50% der Modelldatenpunkte signifikante Abweichungen von der Messung. Aufgrund der umfassenden Spurengasmessungen und der genauen Beschreibung der OH-Senken im Modell kann die Vorhersage von OH nur durch eine Reduktion der HO_x-Primärquellen verbessert werden. Dies impliziert, dass teilweise das aktuelle Verständnis dieser Prozesse unzureichend ist. Die HO₂*-Konzentration wird für NO_x-Mischungsverhältnisse unter 8 ppbv vorhergesagt. Für größere NO_x-Konzentrationen konnte die Diskrepanz zwischen Modell und Messung durch das zusätzliche Untergrundsignal für die HO₂*-Messung erklärt werden.

Untersuchungen von Li et al. (2014), die eng mit den Ergebnissen dieser Arbeit verbunden sind, vermuten eine zusätzliche Gasphasenreaktion, die HONO durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ bildet, wodurch ein zusätzlicher OH-Rezyklierungspfad geöffnet werden würde. Die Modelluntersuchungen zeigen, dass dadurch die HONO-Photolyse als Netto-OH-Quelle signifikant abgeschwächt werden würde, was die Modellvorhersage für OH verbessert.

Im Zuge der Analyse der HO_x-Daten wurden keine Hinweise gefunden, dass die NO-unabhängige, nichtklassische Rezyklierung nach Abschnitt 2.2.3 einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen OH-Konzentrationen während der Messflüge in Italien hatte. Damit spielt die nichtklassische OH-Rezyklierung innerhalb der PGS für die Bedingungen in der Po-Ebene, wie sie während der Messflüge vorgefunden wurden, keine signifikante Rolle für die Oxidationsstärke der Troposphäre

Für zukünftige LIF-Messungen ist es wichtig die Ursache des zusätzlichen Untergrundsignals der HO₂-Messung zu identifizieren, um die Problematik, die sich bei diesen Messungen hier gezeigt hat, zu vermeiden. Des Weiteren wäre es für zukünftige Zeppelinmessungen vorteilhaft die Zeitauflösung der NO_x-Messungen zu verbessern, beispielsweise durch den Einsatz der Cavity Ring Down Spektroskopie zur separaten Messung von NO₂.

Des Weiteren ist es für das Verständnis der Spurengaschemie innerhalb der PGS von Interesse, ob die lokal beobachteten OH-Maxima, die durch NO_x-Gradienten verursacht wurden, signifikanten Einfluss auf die Abbauprozesse von Spurengasen innerhalb der PGS besitzen. Für diese Untersuchungen müsste mit Chemietransportmodellen der räumliche Umfang einer solchen Mischungszone zwischen zwei Luftschichten mit erhöhten OH-Konzentrationen abgeschätzt werden. Außerdem muss in Zukunft die Existenz der HONO-Bildung durch die Reaktion von HO₂ mit NO₂ gezeigt werden. Dazu bedarf es gezielter Labor- bzw. SAPHIR-Experimente, um die Kinetik dieser Reaktion genauer zu untersuchen. Würden Umsatzraten, wie sie von Li und Co-Autoren abgeschätzt wurden, bestätigt, würde diese Reaktion die Rolle von HONO als wichtige Netto-OH-Quelle stark abschwächen.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

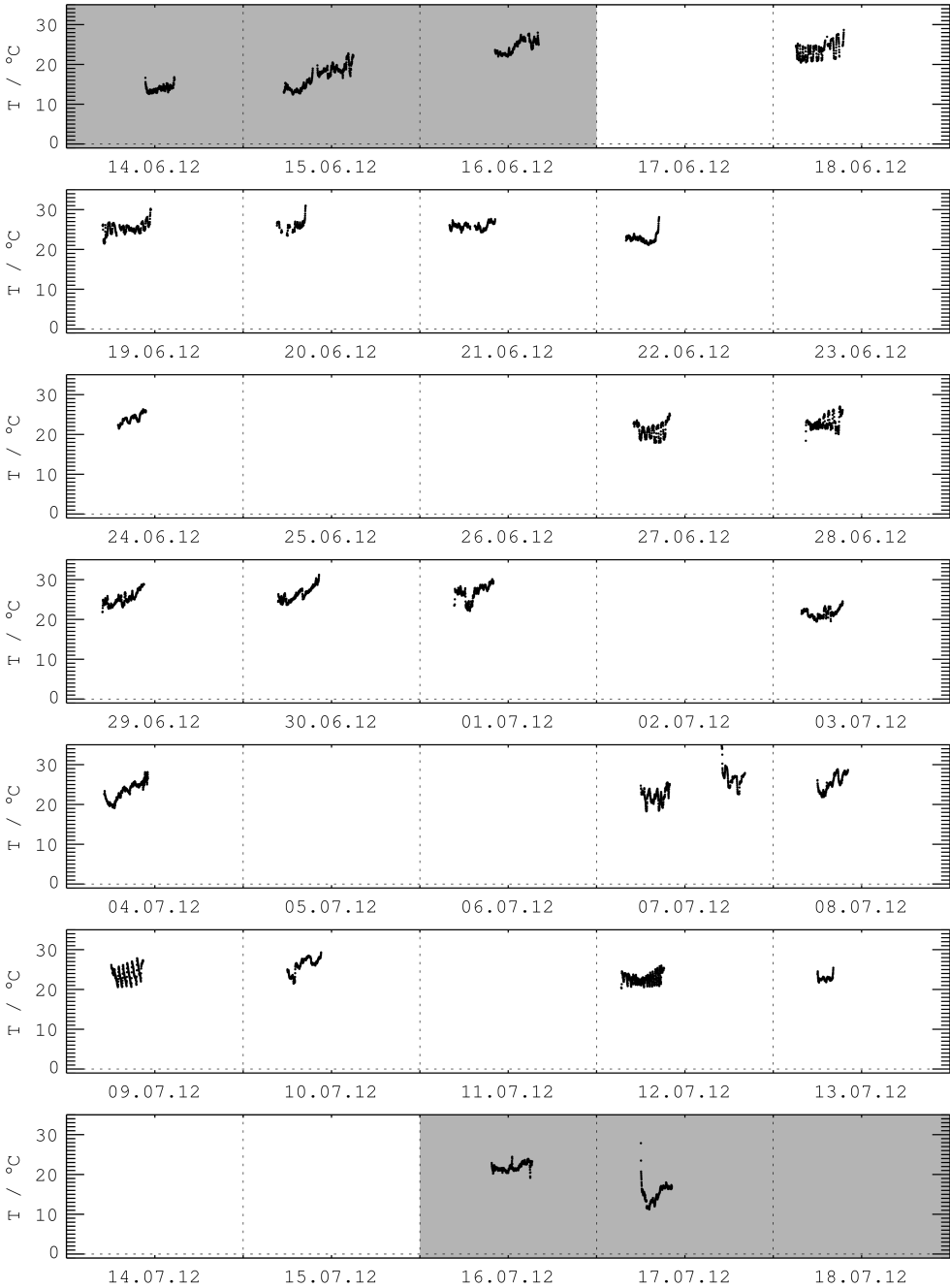


Abbildung A.1.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen Außentemperatur. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

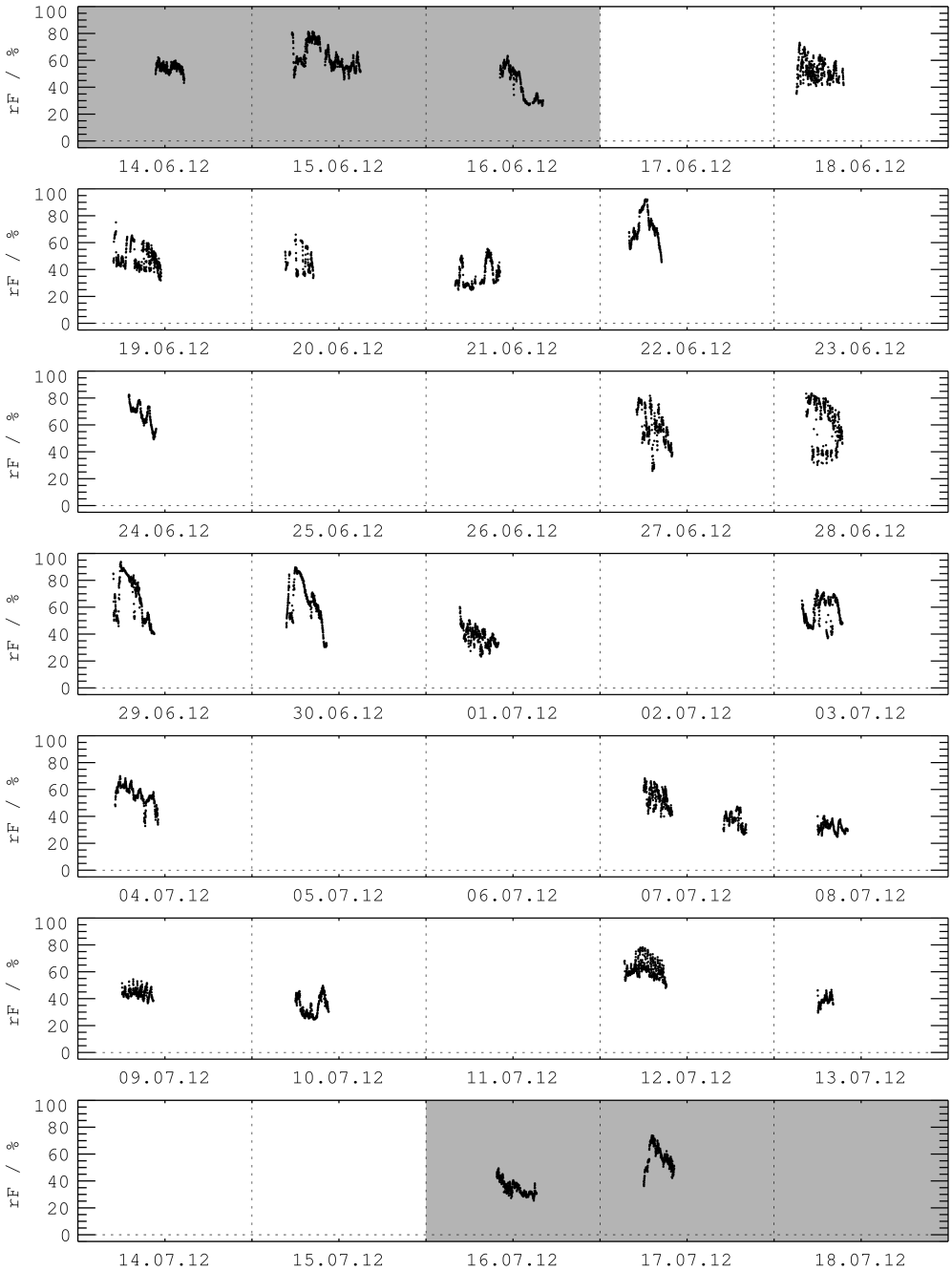


Abbildung A.2.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen relativen Feuchte. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

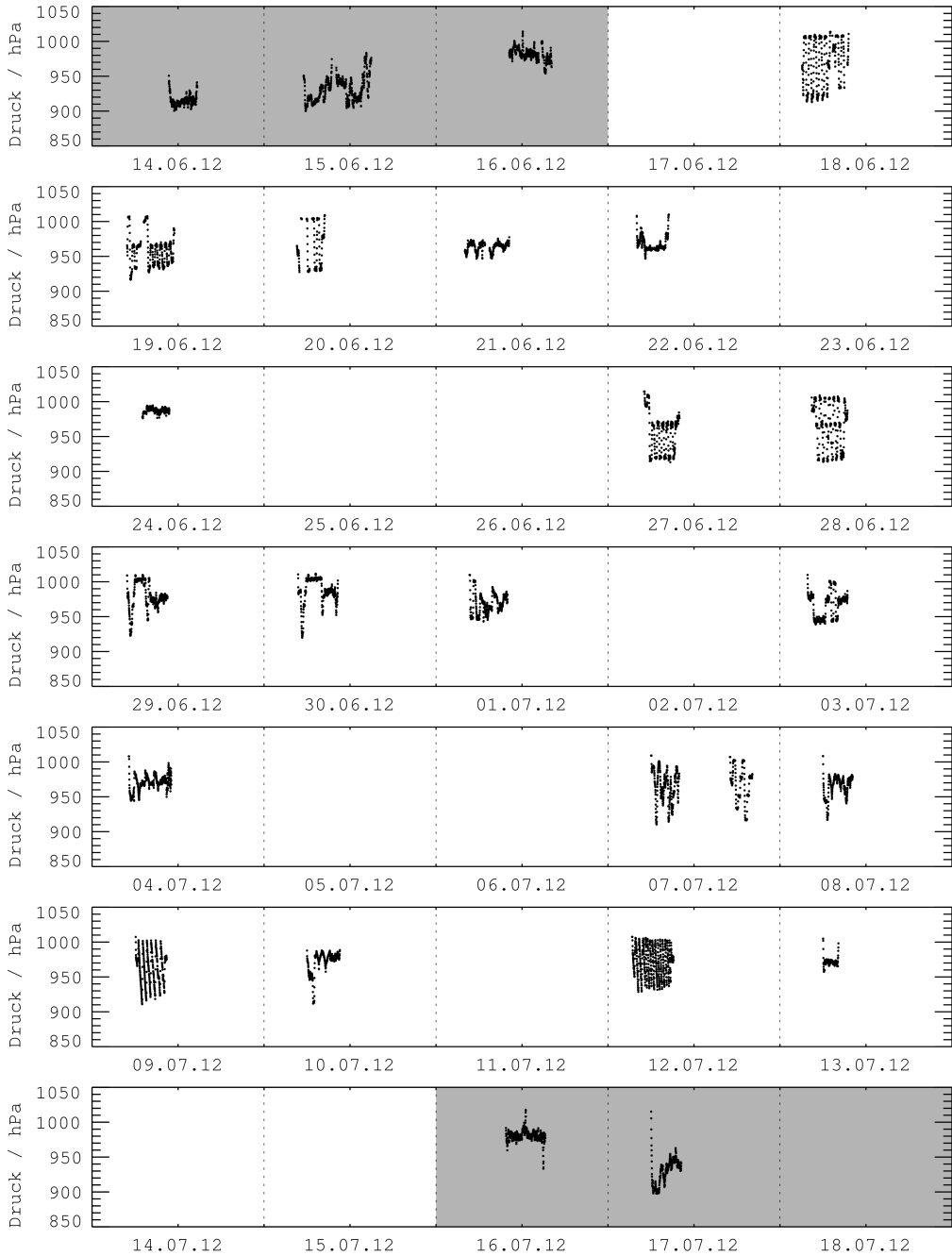


Abbildung A.3.: Zeitreihe des auf dem Zepplin gemessenen Außendrucks. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

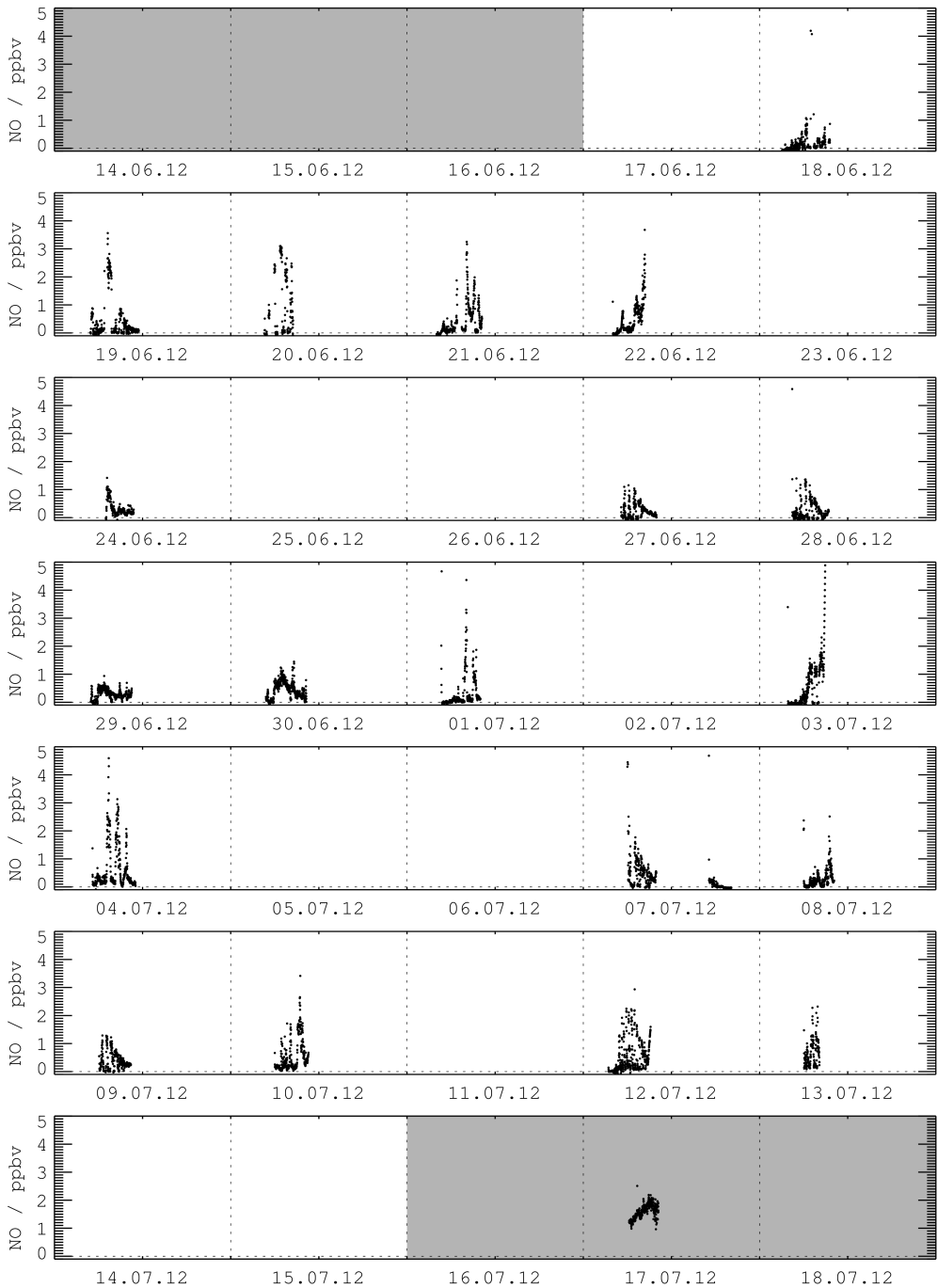


Abbildung A.4.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen NO-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

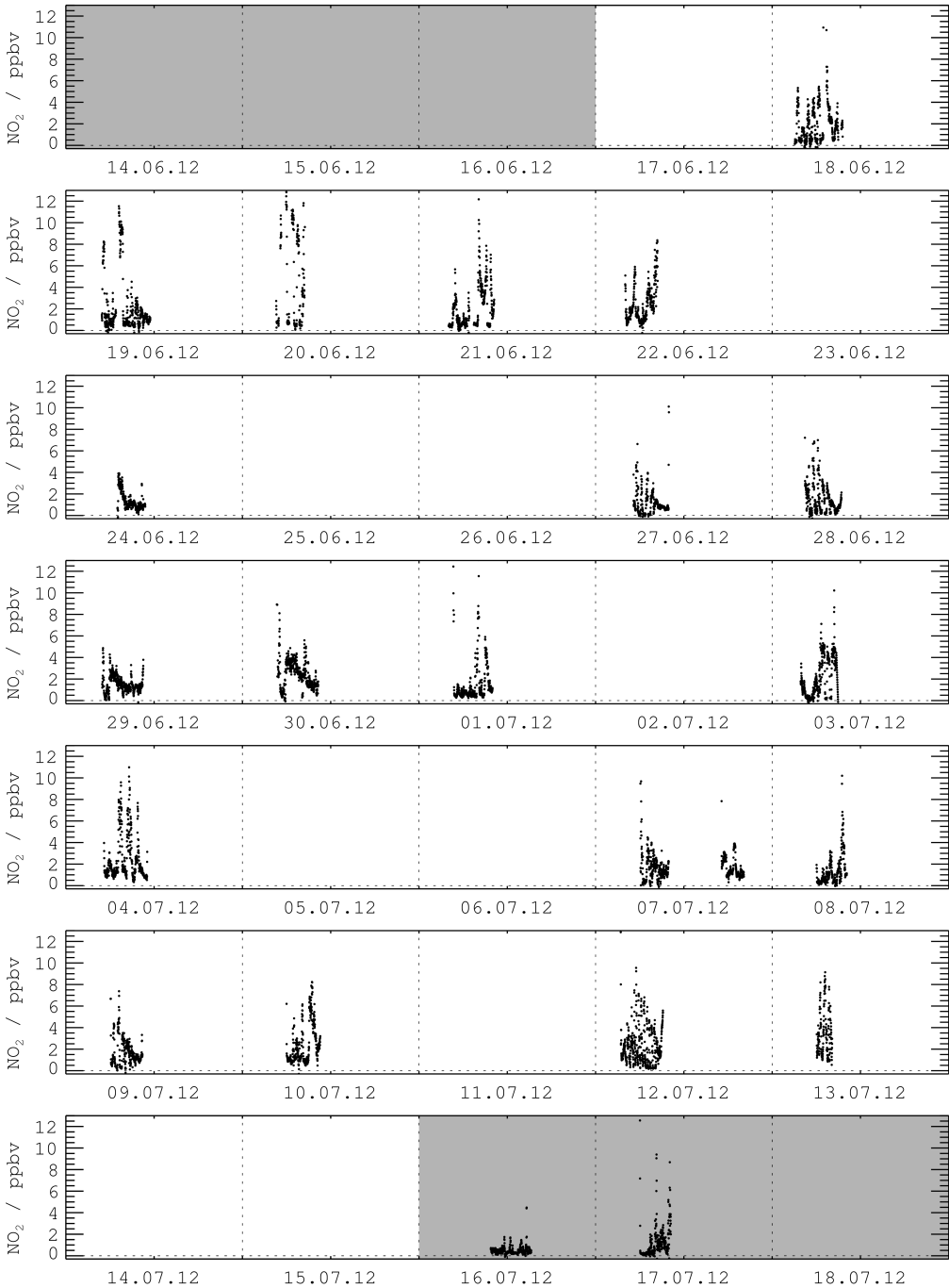


Abbildung A.5.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen NO₂-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

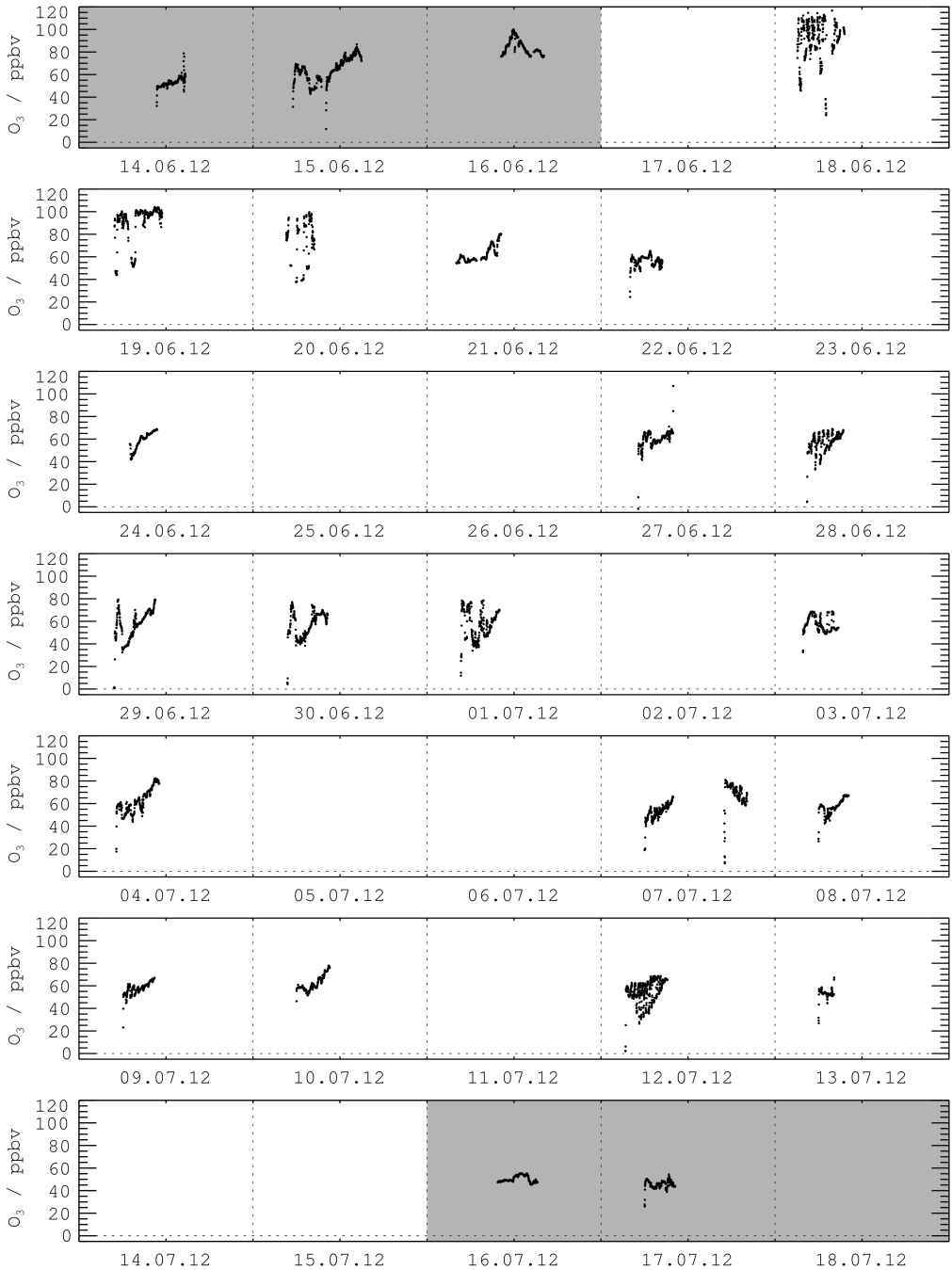


Abbildung A.6.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen O₃-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

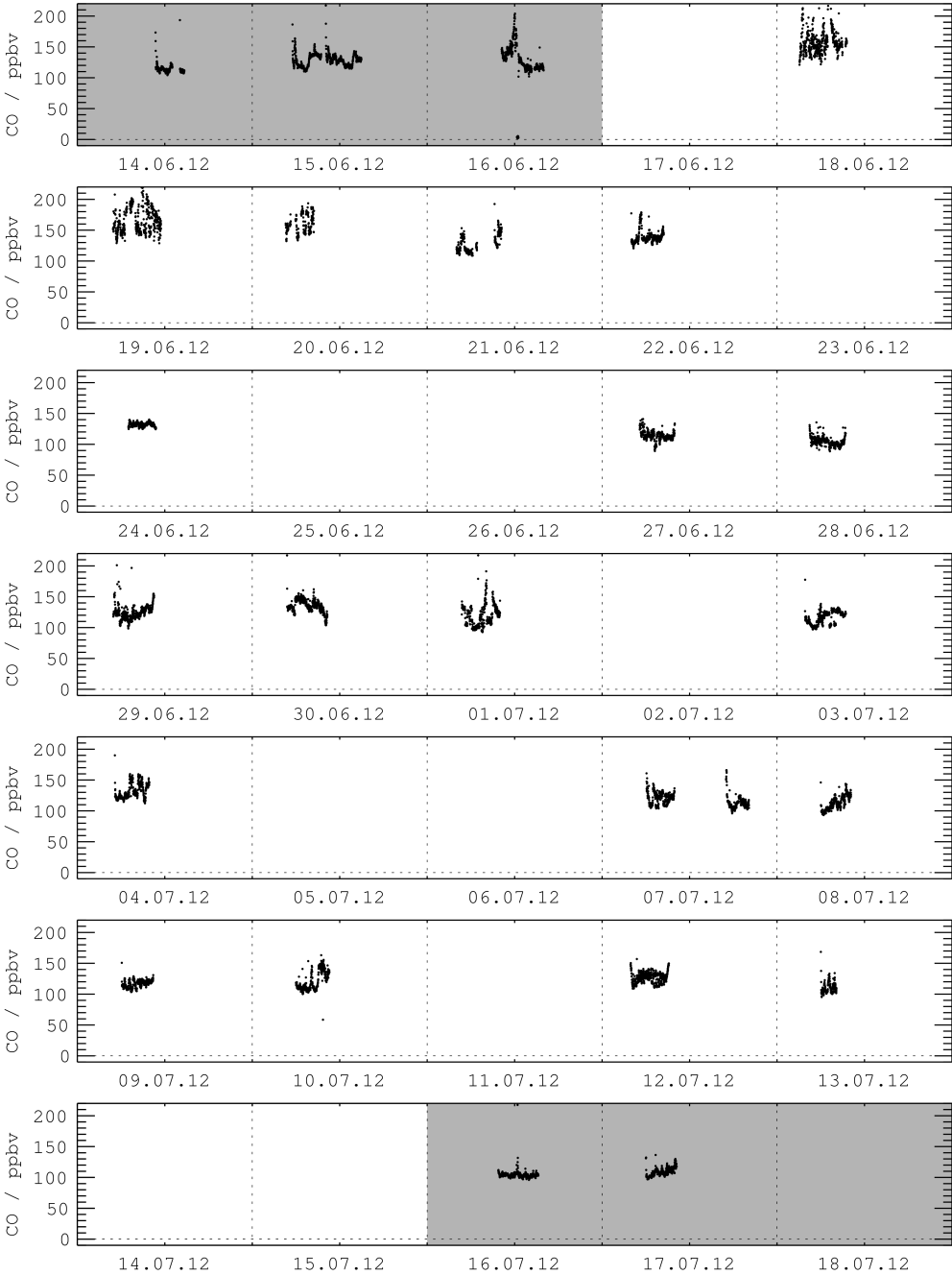


Abbildung A.7.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen CO-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

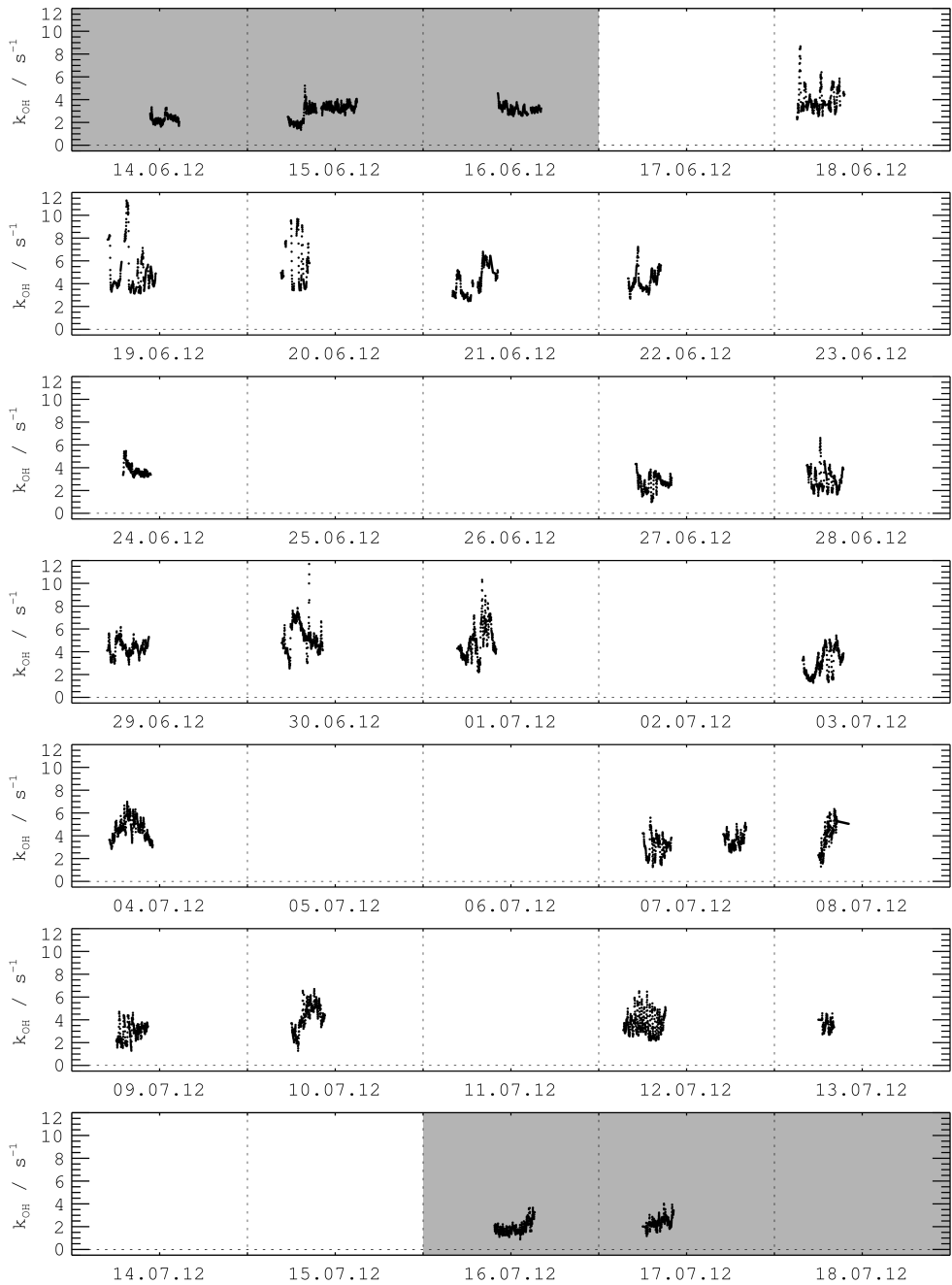


Abbildung A.8.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen OH-Reaktivität. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

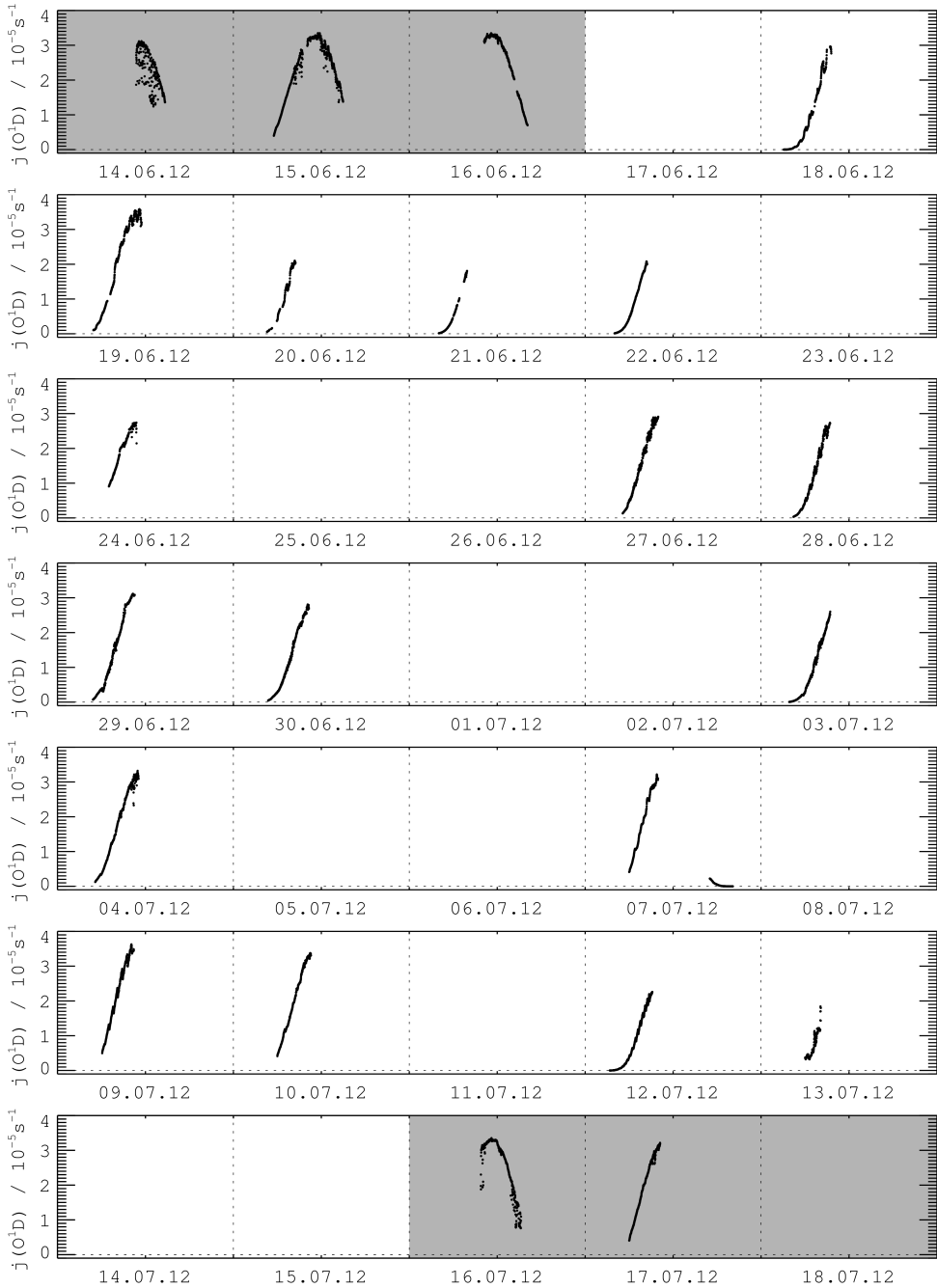


Abbildung A.9.: Zeitreihe von $j(O^1D)$. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

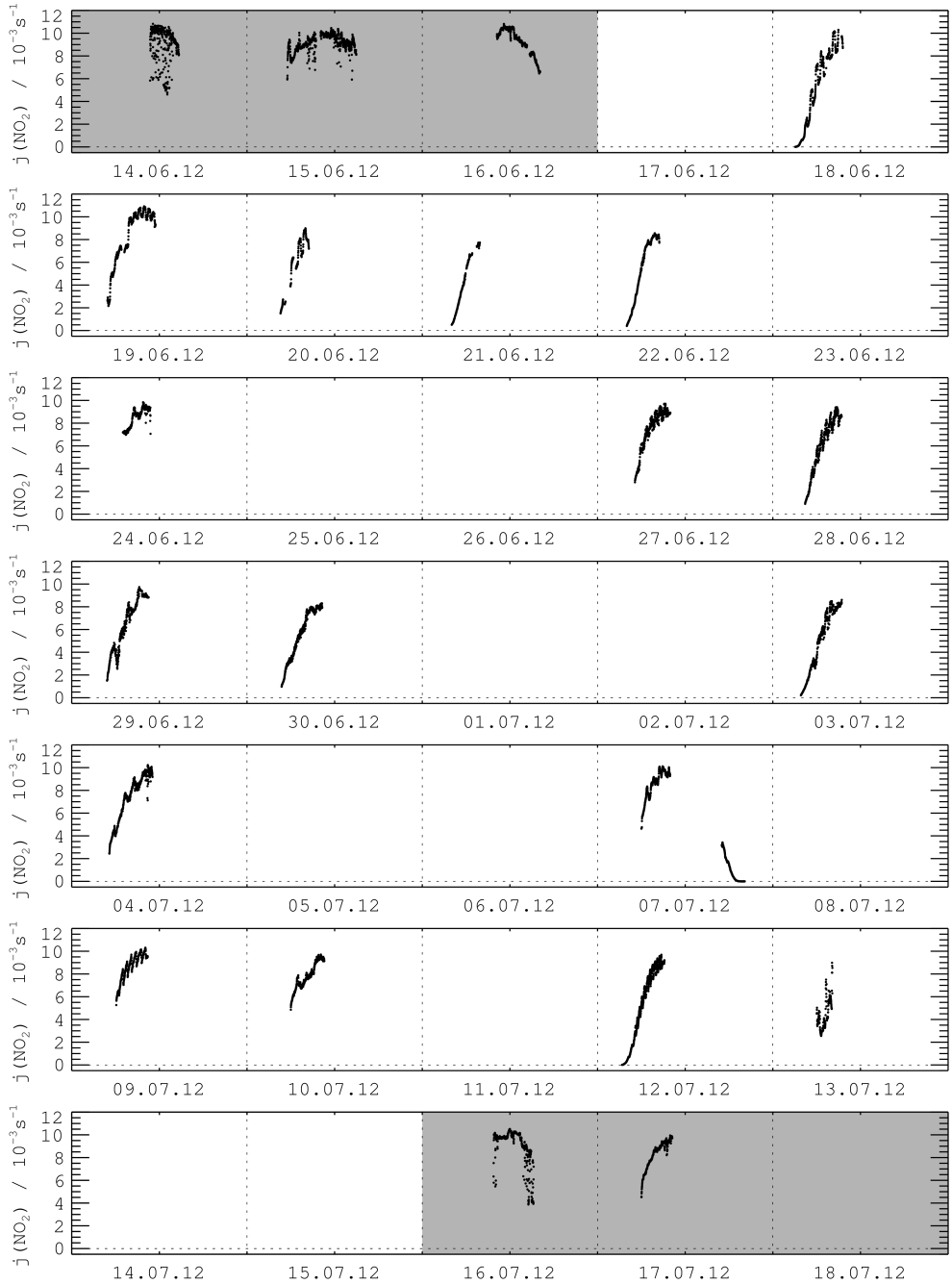


Abbildung A.10.: Zeitreihe von $j(\text{NO}_2)$. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

A. Zeitreihen der Italienmesskampagne

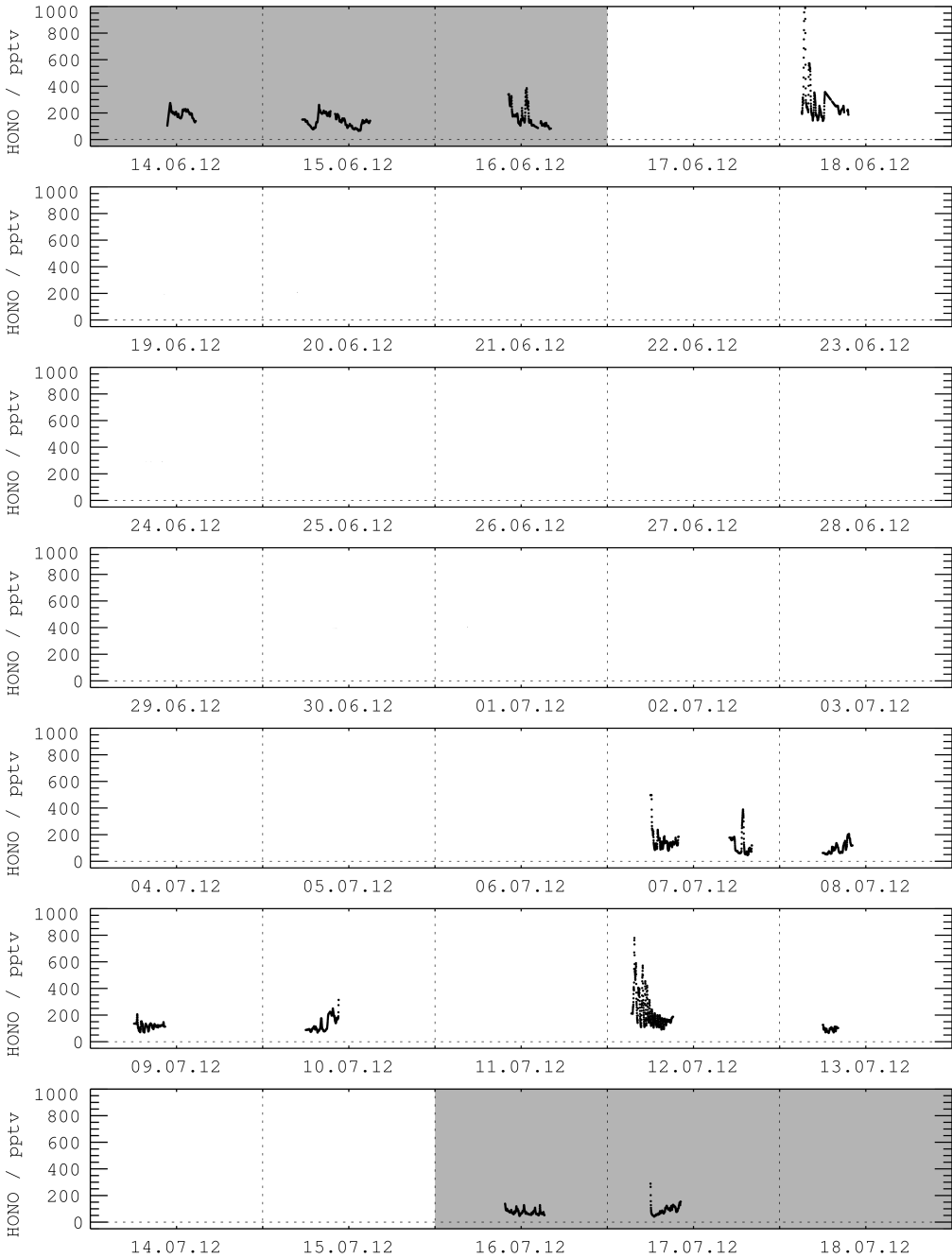


Abbildung A.11.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen HONO-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

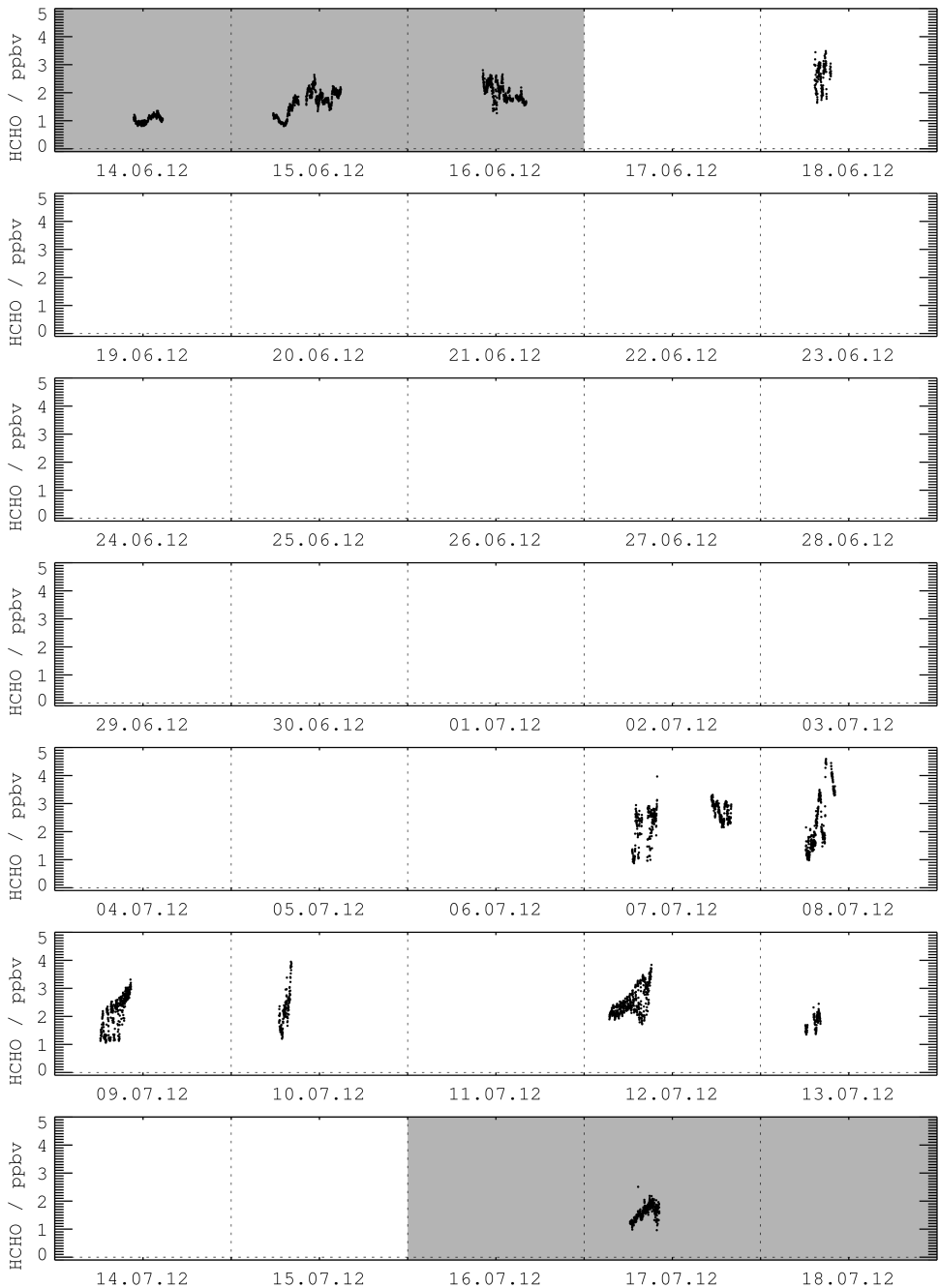


Abbildung A.12.: Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen HCHO-Konzentration. Transferflüge nach/von Ozzano sind in grau hinterlegt. Die gestrichelte Linie gibt jeweils Mitternacht an.

B. Anhang zur Modellierung

B.1. Ergänzungen des RACM

Die in dieser Arbeit verwendeten Ergänzungen des RACM basieren auf den Leuven Isoprene Mechanism nach Peeters u. Müller (2010) und sind in Tabelle B.1 angegeben. Die Anpassung der Bildung von OH durch die Isomerisation von Isopren-RO₂ basiert auf experimentellen Ergebnissen von Fuchs et al. (2013). Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen * wurde durch Fuchs auf das 15-fache der Geschwindigkeitskonstante, die durch da Silva et al. (2010) berechnet wurde, angehoben. Die Photolysefrequenz für MACR wird durch die Parametrisierung des MCMv3.1 berechnet.

Aufgrund der niedrigen Isoprenkonzentrationen während der Messflüge in Italien wird durch die Implementierung der in Tabelle B.1 angegebenen Reaktionen in den RACM OH im Mittel um weniger als 3% erhöht.

B.2. Einfluss der Modellrandbedingungen

Die Messflüge mit CL8 waren auf die umfassende Messung von Spurengasen ausgelegt, die maßgeblichen Einfluss auf die HO_x-Chemie besitzen. Im Chemiemechanismus werden aber auch (Zwischen-) Produkte aufgebaut, die nicht direkt gemessen wurden. Diese Substanzen können z.T. auch die HO_x-Chemie beeinflussen, weswegen Modellrandbedingungen, die die Höhe der nicht gemessenen Substanzen bestimmen, die modellierten HO_x-Konzentrationen beeinflussen können. Für die Modellierung von HO_x-Konzentrationen bei Bodenmesskampagnen mit Hilfe von nulldimensionalen Chemiemodellen werden normalerweise zeitabhängige Rechnungen durchgeführt. Dabei werden die modellspezifischen, nicht gemessenen Produkte innerhalb einer bestimmten Einlaufzeit des Chemiemodells (*engl.*: spin up time) von 2–3 Tagen berechnet und anschließend als Anfangsbedingung der zeitabhängigen Modellrechnung verwendet. Bei diesem Ansatz befinden sich nur kurzlebige Substanzen im quasistationären Zustand, wodurch er für die Modellierung der Messungen auf dem Zeppelin nicht verwendet werden kann. In Abschnitt 7.1 wurde gezeigt, dass die Variabilität der Spurengasmessungen mit dem Zeppelin durch die Beprobung verschiedener Luftschichten mit verschiedenen, chemischen Zusammensetzung bedingt war. Bei einer zeitabhängigen Berechnung der HO_x-Konzentrationen würden dadurch beim Übergang von Luftschicht A nach Luftschicht B längerlebige Modellprodukte von A nach B transportiert.

Tabelle B.1.: Ergänzungen des RACM aufgrund der Ergebnisse von Fuchs et al. (2013), die auf dem Mechanismus von Peeters u. Müller (2010) basieren. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in s^{-1} für Reaktionen 1. Ordnung und in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ für Reaktionen 2. Ordnung, mit $\text{ARRH}(A, B) = A \times \exp(-B/T)$. $f(\text{MACR})$ wird nach der Parametrisierung des MCMv3.1 berechnet.

Reaktion	k	Quelle
*ISOP \rightarrow MVK+HCHO+OH	$0.444 \times 15.0 \times 2.38 \times 10^{12} \times \exp(-10770/T)$	Fuchs et al. (2013)
*ISOP \rightarrow MACR+HCHO+OH	$0.306 \times 15.0 \times 1.27 \times 10^{12} \times \exp(-10570/T)$	Fuchs et al. (2013)
ISOP \rightarrow HPALDI+HO ₂	$\text{ARRH}(4.87 \times 10^7, 7302)$	Crouse et al. (2011)
ISOP \rightarrow HPALD2+HO ₂	$\text{ARRH}(5.10 \times 10^7, 7432)$	Crouse et al. (2011)
HPALDI+OH \rightarrow OH	4.6×10^{-11}	Peeters u. Müller (2010)
HPALDI+OH \rightarrow OH	4.6×10^{-11}	Peeters u. Müller (2010)
HPALDI + $h\nu$ \rightarrow 3OH+HO ₂ +0.5MGLY+HCHO	$100 \times f(\text{MACR})$	Peeters u. Müller (2010)
HPALD2 + $h\nu$ \rightarrow 3OH+HO ₂ +0.5GLY+HCHO	$100 \times f(\text{MACR})$	Peeters u. Müller (2010)

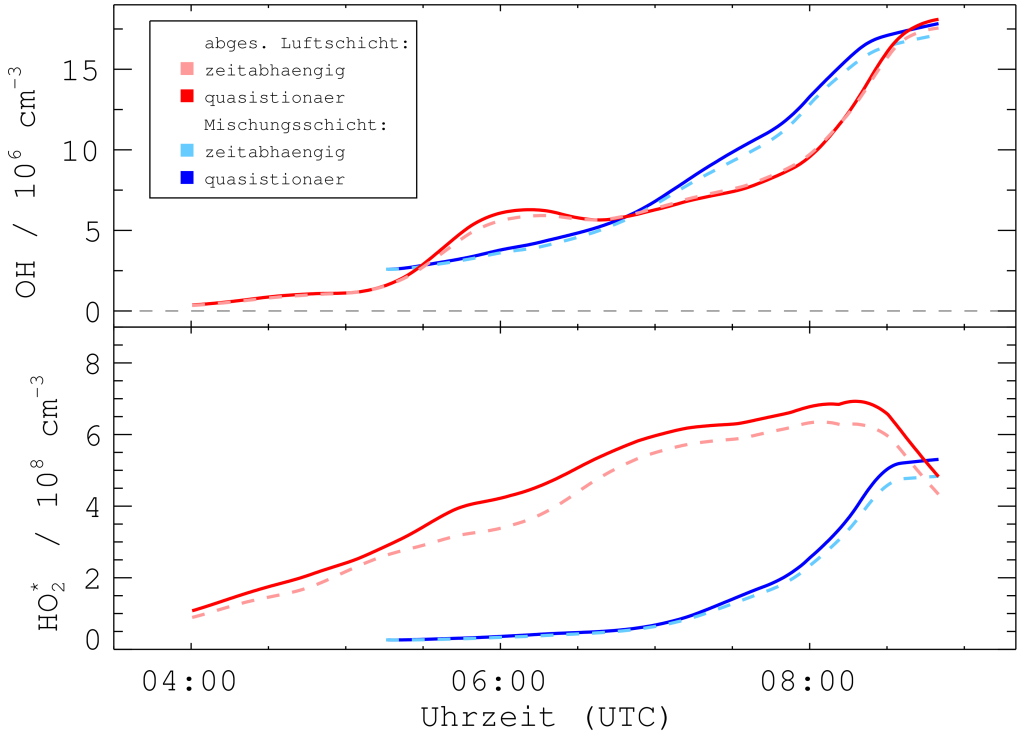


Abbildung B.1.: Vergleich der zeitabhängigen zur quasistationären Modellrechnung für OH und HO_2^* für Flug 49. Gezeigt sind die Modellläufe für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht.

Die Alternative zur zeitabhängigen Rechnung ist die Berechnung der quasistationären Gleichgewichtskonzentration für jede modellierte Substanz zu jedem Zeitpunkt, welches als quasistationäres Modell bezeichnet wird. Dabei kann es prinzipiell dazu kommen, dass mehr Modellprodukte, die auch die Radikalkonzentrationen beeinflussen können, aufgebaut werden als es in einer zeitabhängigen Rechnung geschehen würde. Um zu testen, ob der Unterschied zwischen quasistationärem Modell und zeitabhängiger Modellrechnung signifikanten Einfluss auf die Radikalkonzentrationen hat, wurde für Flug 49 ausgenutzt, dass mehrfach verschiedene Luftschichten beprobt wurden. Dadurch konnten zwei separate Datensätze für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht konstruiert werden (s. Abschnitt 8.2), um die zeitabhängige Berechnung von HO_x direkt mit den Konzentrationen im quasistationären Gleichgewicht zu vergleichen. In Abbildung B.1 sind für beide Schichten die zeitabhängige im Vergleich zur quasistationären Berechnung von OH und HO_2^* gezeigt. Die Modelllaufzeit für das quasistationäre Gleichgewicht, sowie die Einlaufzeit der zeitabhängigen Rechnung beträgt jeweils 100 Tage. Der Einfluss von Änderungen der Modelllaufzeit auf die berechnete HO_x -Konzentrationen ist für OH kleiner als 5% und für HO_2^* kleiner als 12%. Der

B. Anhang zur Modellierung

RO₂-Interferenzanteil am modellierten HO₂* beträgt ca. 5%. Der Unterschied zwischen zeitabhängiger und quasistationärer Berechnung der interferenzverursachenden RO₂-Radikale ist im Mittel nur 10%, weswegen Änderungen der HO₂*-Konzentrationen aufgrund des RO₂-Signalanteils vernachlässigbar sind.

Des Weiteren wurde anhand der beiden separaten Datensätze auch der Einfluss des Modellverdünnungsprozesses getestet. Änderungen der Zeitkonstanten des Verdünnungsprozess von 24 h um einen Faktor 2 beeinflussen die OH-Konzentration um weniger als 1% und die HO₂*-Konzentration um weniger als 3%. Daraus folgt, dass die zeitabhängige Berechnung der HO_x-Konzentrationen nur einen kleinen Unterschied im Vergleich zur Berechnung des quasistationären Zustands zeigt. Dies ist in erster Linie dadurch bedingt, dass ein Großteil der OH-Reaktanten, u.a. eine Vielzahl von primär emittierten und oxigenierten Kohlenwasserstoffen, gemessen und dem Modell aufgeprägt wurden.

B.3. Systematische Unsicherheiten durch Messungen auf dem Zeppelin

B.3.1. Abschirmung durch den Zeppelin

Die mittlere wahre Fluggeschwindigkeit des Zeppelins war 15 m/s. Die Länge des Zeppelins von der Topplattform bis zur Spitze ist ca. 20 m, wodurch sich für ein Luftpaket, das die HO_x-Einlassdüsen anströmt, eine maximale Aufenthaltsdauer über der Zeppelinhülle von 1.25 s ergibt. Somit ist das Luftpaket maximal 1.25 s einer möglichen Änderung der Photolysefrequenzen durch Abschirmung oder Reflektion an der Zeppelinhülle ausgesetzt. OH besitzt eine Lebensdauer von unter einer Sekunde, weswegen eine Änderung von $j(O^1D)$ durch den Zeppelin die OH-Konzentration signifikant beeinflussen könnte. Je nach chemischen Bedingungen kann auch die troposphärische Lebensdauer von HO₂ nur wenige Sekunden lang sein (z.B. ungefähr 2 s bei 2 ppbv NO), wodurch auch die HO₂-Konzentration durch den Zeppelin gestört werden könnte. Für Substanzen wie NO_x und HONO, die auch maßgeblich durch die Photolyse beeinflusst werden, stellt sich der photostationäre Zustand langsamer als für HO_x ein. Typische Zeitkonstanten für NO_x sind wenige Minuten und für HONO 10–20 min, weswegen der Einfluss der Zeppelinhülle auf diese Substanzen vernachlässigbar ist.

Die gemessene, aktinische Flussdichte setzt sich aus Messungen der oberen und unteren Hemisphäre zusammen, wobei der Zenitanteil ca. 85–90% der gemessenen Sonnenintensität ausmacht (s. auch Abschnitt B.4.1). Der Nadiranteil kommt durch Rückreflektion der Sonnenstrahlung durch die Bodenalbedo und durch Streuung an Molekülen und Teilchen in der Atmosphäre zustande. Unter Annahme, dass der Zeppelin ein Zylinder ist, wird für ein Luftpaket direkt über den HO_x-Einlassdüsen ca. 60% des Raumwinkels der unteren Hemisphäre durch die Zeppelinhülle abgeschirmt, d.h. man würde näherungsweise eine Reduktion des Nadiranteils der spektralen aktinischen Flussdichte um ca. 40% erwarten, was 4–6%

B.3. Systematische Unsicherheiten durch Messungen auf dem Zeppelin

	Reflektivität
$j(\text{O}^1\text{D}) = j(\text{HCHO}, \text{r,m})$	0.085
$j(\text{HONO})$	0.12
$j(\text{NO}_2)$	0.23

Tabelle B.3: Ergebnis der Reflektivitätsmessung der Zeppelhülle bezogen auf die jeweiligen Photolysefrequenzen (pers. Mitteilung Dr. Birger Bohn)

der gesamten aktinischen Flussdichte entspricht. Andererseits kann die weiße Zeppelhülle selber auch Sonnenlicht reflektieren und so eine nicht gemessene Erhöhung der Photolysefrequenzen verursachen.

Reflektivitätsuntersuchungen der Zeppelhülle (pers. Mitteilung Dr. B. Bohn) haben gezeigt, dass die Reflektivität für $j(\text{O}^1\text{D})$ vergleichbar mit der erwarteten Albedo ist (s. Tabelle B.3). Damit entspricht die Reflektivität der Zeppelhülle ungefähr dem Nadiranteil von $j(\text{O}^1\text{D})$, wodurch der Einfluss der Zeppelhülle abgeschwächt wird. Für einen maximalen Nadiranteil von 15% an der aktinischen Flussdichte würde die Abschirmung durch den Zeppelin aufgrund der Reflektivität für $j(\text{O}^1\text{D})$ ungefähr halbiert, was einer maximalen Reduktion der aktinischen Flussdichte um 3% entspricht.

Des Weiteren hängt die Sensitivität der OH-Konzentrationsänderung bzgl. der zeitlichen Änderungen von $j(\text{O}^1\text{D})$ von den chemischen Randbedingungen ab. Der Grund ist das HO_2 -Radikal, das für das OH-Radikal ein Reservoir bildet. Verringert man z.B. die OH-Primärproduktion über die Reduktion der Ozonphotolyse, wird OH solange aus dem HO_2 -Reservoir nachgeführt, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand für OH und HO_2 gebildet hat. In Abbildung B.2 sind Modellrechnungen gezeigt, die das Verhalten von OH und HO_2 unter

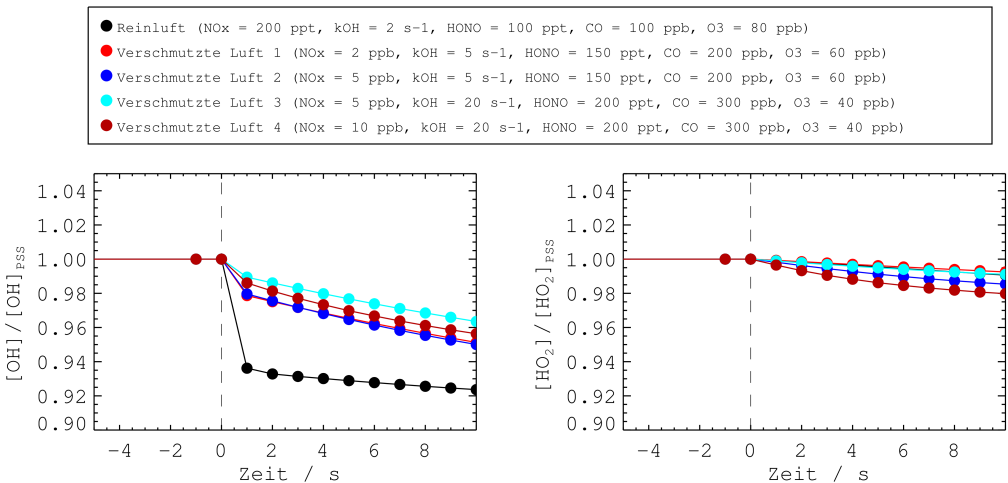


Abbildung B.2.: Modellberechnung der relativen Änderungen der OH- (links) und HO_2 - (rechts) Konzentration durch die Zeppelinabschirmung, die hier die Photolysefrequenzen um 10% abschwächt. Das chemische System ist für $t < 0$ s im quasistationären Gleichgewicht und bei $t = 0$ s werden alle Photolysefrequenzen um 10% reduziert.

B. Anhang zur Modellierung

verschiedenen, chemischen Bedingungen, die typisch für die Verhältnisse in Italien sind, bei plötzlicher Reduktion der Photolysefrequenzen um 10 % zeigt. Im Modellfall *Reinluft* ist die Konversion von HO_2 in OH aufgrund der Abwesenheit von NO schwach, weshalb sich die Abschwächung der Photolysefrequenz instantan durch eine Reduktion der OH-Konzentration um 6 % ausdrückt. Für alle weiteren Fälle verringert sich OH innerhalb der ersten beiden Sekunden um 2 %. Die Auswirkungen auf die HO_2 -Konzentration ist für alle Bedingungen kleiner als 2 %.

Insgesamt zeigt die Untersuchung, dass der Einfluss der Abschirmung durch die Zeppelinhülle auf HO_x kleiner als 3 % ist. Auf längerlebige Substanzen wie NO_2 und HONO hat die Abschirmung durch die Zeppelinhülle aufgrund der kurzen Abschirmungszeit keinen Einfluss. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Zeppelinhülle in den weiteren Untersuchungen vernachlässigt.

B.3.2. NO_x-Messung

In Abbildung B.3 ist die gemessene mit der modellierten NO-Konzentration in der Zeitauf-
 lösung der Modelluntersuchung von 42 s gezeigt. Die Übereinstimmung in der Höhe der modellierten und gemessenen NO-Konzentration ist über große Zeiträume gut, wobei es jedoch
 stellenweise auch zu signifikanten Abweichungen kommen kann (z.B. am 09. Juli 2012 gegen
 7:15 UTC und am 12. Juli 2012 gegen 5:00 UTC).

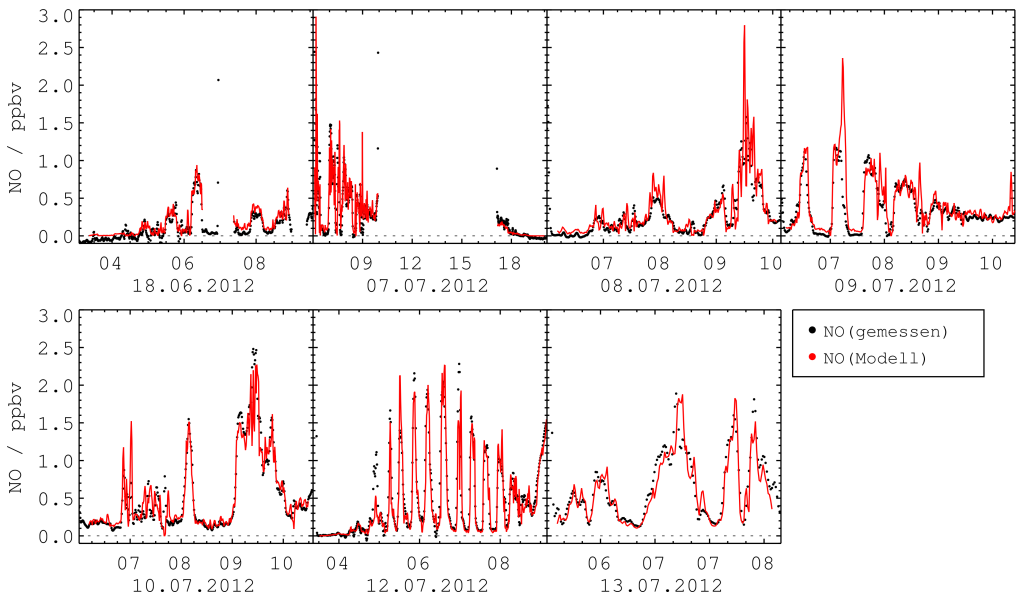


Abbildung B.3.: Vergleich der gemessenen zur modellierten NO-Zeitreihe mit Uhrzeit in UTC. Die modellierte NO-Konzentration wurde im Modell durch Vorgabe von NO₂ und allen anderen zur Untersuchung der HO_x-Radikalchemie verwendeten Parameter berechnet.

B.4. Interpolation von Datenlücken für die Modellierung

B.4.1. Nadiranteil der aktinischen Flussdichte während Flug 46

Bei Flug 46 kam es zum Ausfall des Spektralradiometers in der Kabine, so dass der Nadiranteil bei diesem Flug nicht gemessen wurde. Der Nadiranteil der gemessenen aktinischen Flussdichte hängt von der Bodenalbedo und der Streuung an Luftmolekülen und -partikeln ab. Die Abschätzung des nicht gemessenen Anteils an der aktinischen Flussdichte während Flug 46 wurde anhand der Messdaten der Flüge 44, 47 und 48 durchgeführt. Diese drei Flüge fanden am Tag vor bzw. in den beiden Tagen nach Flug 46 zur gleichen Tageszeit statt. Das Verhältnis des Nadiranteils zum Zenitanteil dieser drei Flüge (s. Abbildung B.4) zeigt eine Höhenabhängigkeit für $j(O^1D)$ und $j(NO_2)$, die hier mit einem linearen Zusammenhang parametrisiert wurde:

$$\frac{j_n(O^1D)}{j_z(O^1D)} = 0.0657 + 0.0002 \times h, \quad (B.1)$$

$$\frac{j_n(NO_2)}{j_z(NO_2)} = 0.0760 + 0.0002 \times h, \quad (B.2)$$

mit j_n und j_z dem Nadir- bzw. Zenitanteil der Photolysefrequenz und h der Höhe über Grund (in m). Aufgrund des nicht signifikanten Unterschieds zwischen $j(O^1D)$ und $j(NO_2)$ werden alle bei Flug 46 gemessenen Photolysefrequenzen mit

$$j_{ges} = (1.0700 + 0.0002 \times h) \cdot j_z \quad (B.3)$$

korrigiert. Abweichungen von der hier angenommenen Linearität wirken sich mit weniger als 4% auf j_{ges} aus, weswegen keine zusätzliche Unsicherheit auf die Photolysefrequenzen des Fluges 46 angenommen wird.

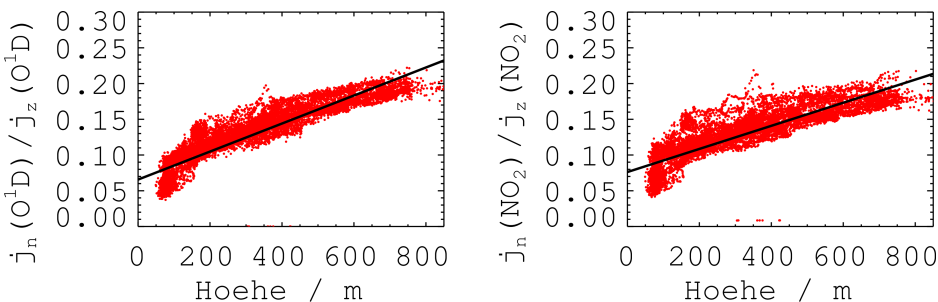


Abbildung B.4.: Verhältnis des Nadiranteils zum Zenitanteil für $j(O^1D)$ und $j(NO_2)$ in Abhängigkeit von der Höhe, die hier mit einem linearen Zusammenhang parametrisiert wurde.

B.4.2. HCHO-Messungen

Das Instrument zur Messung von HCHO fiel während Flug 23 vollständig aus und hatte während der Flüge 44 (07.07.2012), 46 (08.07.2012), 48 (10.07.2012) und 50 (13.07.2012) Teilausfälle. Der empirische Vergleich zwischen den HCHO- und CO-Konzentrationen zeigte tagespezifische Korrelationen dieser beiden Messgrößen. Aus diesem Grund wurden die lückenlosen, zeitlich hochaufgelösten CO-Messdaten dazu verwendet fehlende HCHO-Messdaten zu schätzen. Hierfür wurde für die betreffenden Flüge eine gewichtete, lineare Regression der gemessenen HCHO-Datenpunkte gegen die CO-Messung durchgeführt und die Datenlücken anhand des linearen Zusammenhangs geschlossen (s. Tabelle B.4 und Abbildung B.5 und B.6). Zur Wichtung wurden die statistischen Fehler, die bei der Abbildung der Zeitreihen auf 42s bestimmt werden, verwendet. Bei Flug 23 kam es zu einem Totalausfall des HCHO-Instruments. Aus diesem Grund wurde für diesen Flug die Messdaten von Flug 24, der am gleichen Tag nach einem Tankstopp stattfand, verwendet. Der Korrelationskoeffizient für Flug 24 und Flug 48 ist kleiner als bei den anderen Flügen.

Flug	HCHO/ ppbv	R^2
23/24	$= -16.00 + 0.12 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}$	0.33
44	$= -8.27 + 0.09 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}$	0.76
46	$= -9.46 + 0.11 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}$	0.77
48	$= -9.16 + 0.10 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}$	0.42
50	$= -3.13 + 0.05 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}$	0.67

Tabelle B.4: Linearer Zusammenhang von HCHO mit CO für Flüge in denen es zu Teilausfällen der HCHO-Messung kam zusammen mit den jeweiligen Korrelationskoeffizienten. Bei Flug 23 kam es zum Totalausfall des Instrumentes, weswegen in diesem Fall Flug 24, der am gleichen Tag nach einem Tankstopp stattfand, zur Schließung der Datenlücken genutzt wurde.

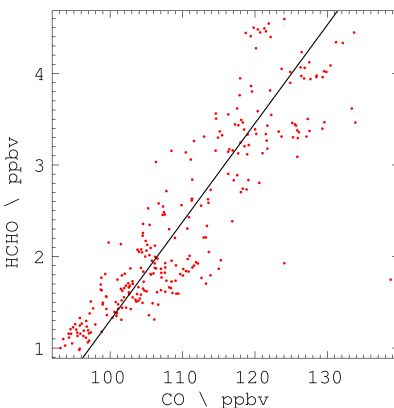


Abbildung B.5: Streudiagramm von HCHO und CO für Flug 48. Die gewichtete, lineare Regression ergibt den Zusammenhang $[\text{HCHO}] = (-9.16 + 0.10 \times [\text{CO}] / \text{ppbv}) \text{ ppbv}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.77$.

B. Anhang zur Modellierung

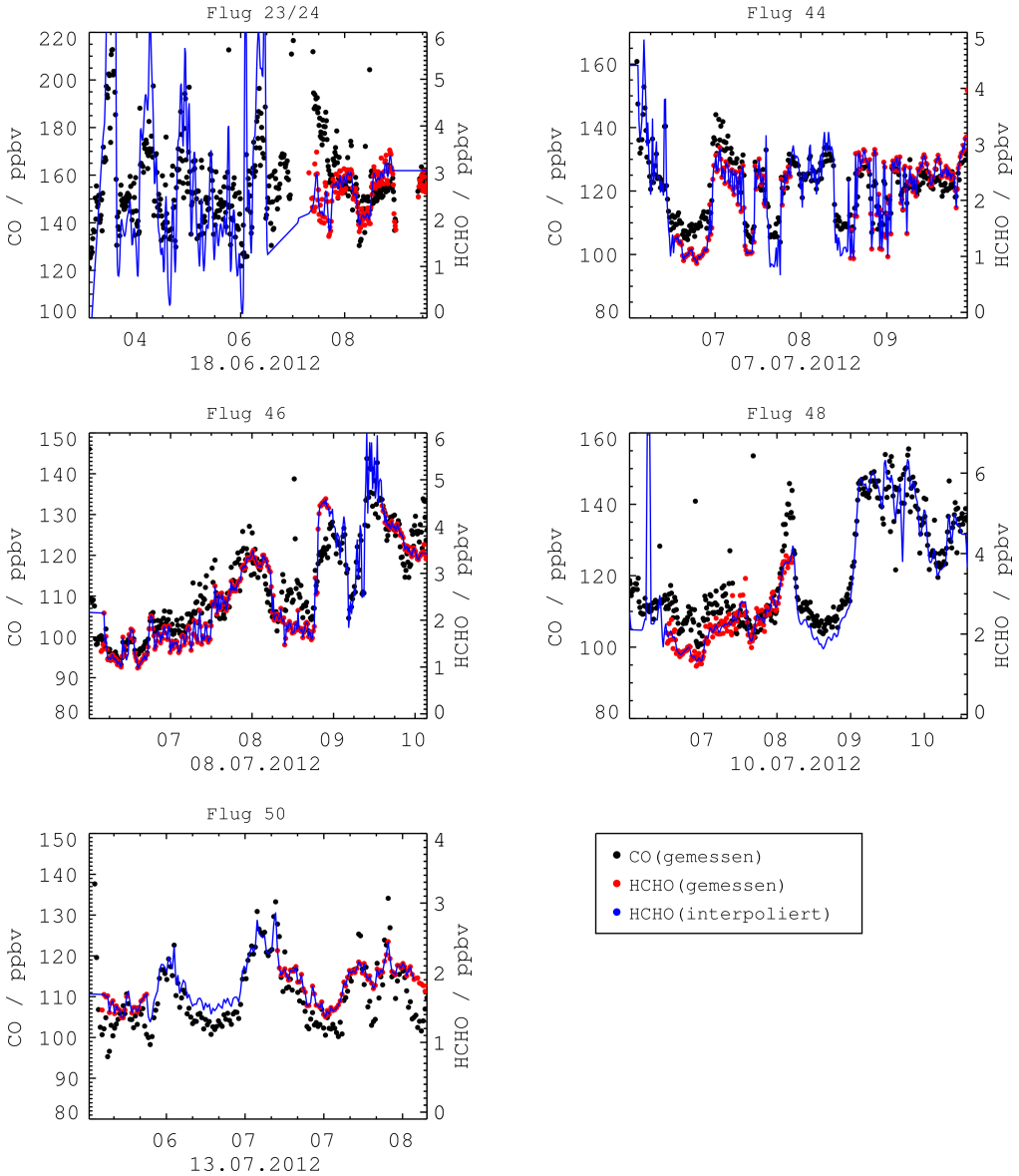


Abbildung B.6.: Zeitreihe der HCHO-Messungen (rote Punkte) mit den gemessenen CO-Konzentrationen (schwarze Punkte) bei Messflügen in denen es zu Teilausfällen des Instruments kam. HCHO zeigte eine tagesspezifische Korrelation mit CO, weswegen die Datenlücke anhand der Leitsubstanz CO geschlossen wurde. Die Modellrandbedingungen (blaue Linie) sind somit durch die gemessenen HCHO-Konzentrationen gegeben, in die die interpolierten Datenpunkte für die Datenlücken integriert wurden.

B.5. Einfluss von Steigrate und NO_x -Gradienten auf die Modellierung

Für die Verwendung eines Boxmodells zur Untersuchung der HO_x -Chemie auf der luftgestützten Messplattform Zeppelin NT wurde nach Abschnitt 8.1 angenommen, dass das beprobte bzw. modellierte Luftvolumen homogen bzgl. Spurengaskonzentrationen, meteorologischen Parametern und aktinischer Strahlung ist. Abweichungen von dieser Annahme, die beispielsweise beim Durchflug von NO_x -Gradienten beim schnellen Höhenwechsel auftreten können, könnten den Vergleich von Modell zur Messung systematisch beeinflussen. In Abbildung B.7 ist das Verhältnis von Modell zur Messung für OH und HO_2^* gegen die Änderungsrate der NO_x -Konzentration über das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkte (42s) und gegen die Steig- bzw. Sinkrate des Zeppelins dargestellt. In allen vier Fällen tritt keine Abhängigkeit auf, woraus geschlossen werden kann, dass die beobachteten Abweichungen vom Modell zur Messung nicht durch systematische Abweichungen von den Modellannahmen bedingt sind. Für einzelne Datenpunkte können Artefakte aufgrund von Inhomogenitäten im beprobten Luftvolumen nicht ausgeschlossen werden.

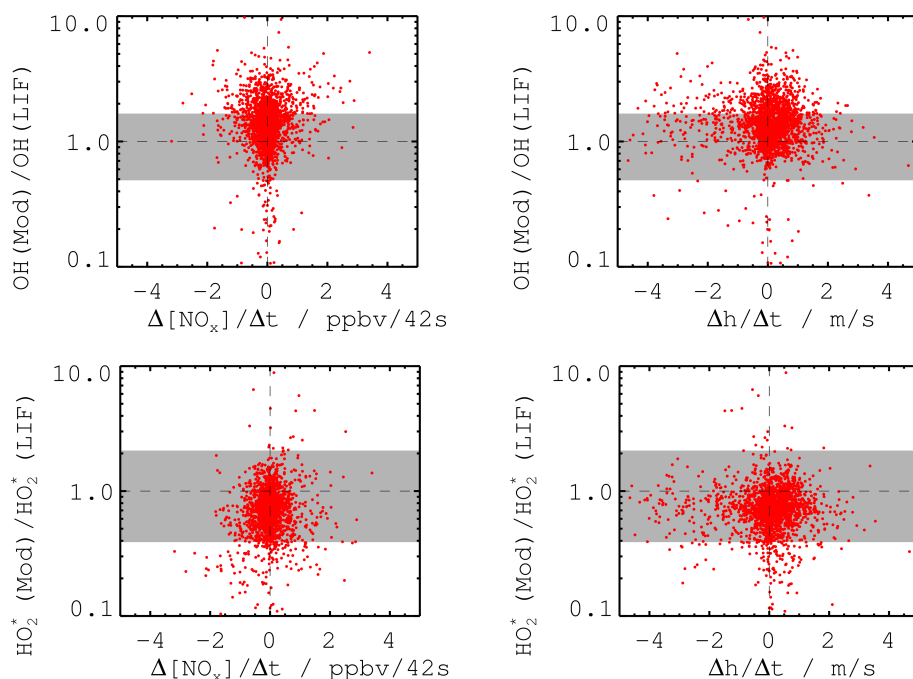


Abbildung B.7.: Verhältnis von modellierter zu gemessener OH- bzw. HO_2^* -Konzentration aufgetragen gegen die NO_x -Änderungsrate $\Delta[\text{NO}_x]/\Delta t$ bzw. gegen die Steig-/Sinkrate des Zeppelins $\Delta h/\Delta t$. Zusätzlich ist analog zu Abschnitt 8.3 das Unsicherheitsintervall für das Verhältnis von Modell zur Messung von [0.49, 1.67] für OH und von [0.39, 2.11] für HO_2^* als grauer Bereich dargestellt. Für keinen der vier Fälle wird eine systematische Abhängigkeit beobachtet.

Literaturverzeichnis

- [Alicke et al. 2003] ALICKE, B ; GEYER, A ; HOFZUMAHAUS, A ; HOLLAND, F ; KONRAD, S ; PÄTZ, H. W. ; SCHÄFER, J ; STUTZ, J ; VOLZ-THOMAS, A ; PLATT, U: OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *Journal of Geophysical Research* 108 (2003), Nr. D4, 8247
- [Aloisio et al. 2000] ALOISIO, S ; FRANCISCO, J. S. ; FRIEDL, R. R.: Experimental Evidence for the Existence of the HO₂ – H₂O Complex. *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), Nr. 28, 6597–6601
- [Ammann et al. 1998] AMMANN, M ; KALBERER, M ; JOST, D. T. ; TOBLER, L ; ROSSLER, E ; PIGUET, D ; GAGGELER, H. W. ; BALTENSPERGER, U: Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature* 395 (1998), Nr. 6698, 157–160
- [Ariya et al. 2000] ARIYA, P. a. ; SANDER, R ; CRUTZEN, P. J.: Significance of HO_x and peroxides production due to alkene ozonolysis during fall and winter: A modeling study. *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), Nr. D14, 17721
- [Aschmann et al. 2002] ASCHMANN, S. M. ; AREY, J ; ATKINSON, R: OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmospheric Environment* 36 (2002), Nr. 27, 4347–4355
- [Aschmutat et al. 1994] ASCHMUTAT, U ; HESSLING, M ; HOLLAND, F ; HOFZUMAHAUS, A: A tunable source of hydroxyl (OH) and hydroperoxy (HO₂) radicals: In the range between 10⁶ and 10⁹ cm⁻³. In: ANGELETTI, G (Hrsg.) ; RESTELLI, G (Hrsg.) ; European Commission (Veranst.): *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants* Bd. 2. Brussels, 1994, S. 811–816
- [Atkinson 1997] ATKINSON, R: Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26 (1997), Nr. 2, 215
- [Atkinson et al. 2004] ATKINSON, R ; BAULCH, D. L. ; COX, R. A. ; CROWLEY, J. N. ; HAMPSON, R. F. ; HYNES, R. G. ; JENKIN, M. E. ; ROSSI, M. J. ; TROE, J: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004), Nr. 6, 1461–1738

- [Atkinson et al. 1992] ATKINSON, R ; ASCHMANN, S. M. ; AREY, J ; SHOREES, B: Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Journal of Geophysical Research* 97 (1992), Nr. D5, 6065
- [Bailey et al. 1999] BAILEY, A ; HEARD, D ; HENDERSON, D ; PAUL, P: Collisional quenching of OH(A², v' = 0) by H₂O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching. *Chemical Physics Letters* 302 (1999), Nr. 1-2, 132–138
- [Bailey et al. 1997] BAILEY, A. E. ; HEARD, D. E. ; PAUL, P. H. ; PILLING, M. J.: Collisional quenching of OH (A², v' = 0) by N₂, O₂ and CO₂ between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93 (1997), Nr. 16, 2915–2920
- [Bey et al. 2001] BEY, I ; AUMONT, B ; TOUPANCE, G: A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere: 2. Origin and evolution of HO_x. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (2001), Nr. D9, 9991–10001
- [Bohn et al. 2008] BOHN, B ; CORLETT, G. K. ; GILLMANN, M ; SANGHAVI, S ; STANGE, G ; TENSING, E ; VREKOSSIS, M ; BLOSS, W. J. ; CLAPP, L. J. ; KORTNER, M ; DORN, H.-P ; MONKS, P. S. ; PLATT, U ; PLASS-DÜLMER, C ; MIHALOPOULOS, N ; HEARD, D. E. ; CLEMITSCHAW, K. C. ; MEIXNER, F. X. ; PREVOT, a. S. H. ; SCHMITT, R: Photolysis frequency measurement techniques: results of a comparison within the ACCENT project. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8 (2008), Nr. 3, 10301–10352
- [Brauers et al. 2001] BRAUERS, T ; HAUSMANN, M ; BISTER, A ; KRAUS, A ; DORN, H.-P: OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean: 1. Measurements by long-path laser absorption spectroscopy. *Journal of Geophysical Research* 106 (2001), Nr. D7, 7399
- [Broch 2011] BROCH, S: *Ein neues LIF-Instrument für flugzeug- und bodengebundene Messungen von OH- und HO₂-Radikalen in der Troposphäre*, Bergische Universität Wuppertal, Dissertation, 2011
- [Bröske et al. 2003] BRÖSKE, R ; KLEFFMANN, J ; WIESEN, P: Heterogeneous conversion of NO₂ on secondary organic aerosol surfaces: A possible source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere? *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (2003), Nr. 3, 469–474
- [CAFE 2005] CAFE: CAFE (2005) Impact Assessment, Annex to COM 446 and 447. Brussels, 2005. – Forschungsbericht
- [Calpini et al. 1999] CALPINI, B ; JEANNERET, F ; BOURQUI, M ; CLAPPIER, a ; VAJTAI, R ; BERGH, H van d.: Direct measurement of the total reaction rate of OH in the atmosphere. *Analisis* 27 (1999), Nr. 4, 328–336

- [Calvert et al. 1994] CALVERT, J ; YARWOOD, G ; DUNKER, A: An Evaluation of the Mechanism of Nitrous Acid Formation in the Urban Atmosphere. *Research on Chemical Intermediates* 20 (1994), Nr. 3, 463–502
- [Cantrell et al. 1997] CANTRELL, C. A. ; ZIMMER, A ; TYNDALL, G. S.: Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm. *Geophysical Research Letters* 24 (1997), Nr. 17, 2195–2198
- [Cox u. Derwent 1975] COX, R ; DERWENT, R: Kinetics of the reaction of HO₂ with nitric oxide and nitrogen dioxide. *Journal of Photochemistry* 4 (1975), Nr. 1-2, 139–153
- [Crounse et al. 2011] CROUNSE, J. D. ; PAULOT, F ; KJAERGAARD, H. G. ; WENNBORG, P. O.: Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 13607-13613
- [Decesari et al. 2001] DECESARI, S ; FACCHINI, M ; MATTA, E ; LETTINI, F ; MIRCEA, M ; FUZZI, S ; TAGLIAVINI, E ; PUTAUD, J.-P: Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35 (2001), Nr. 21, 3691–3699
- [DiGangi et al. 2011] DIGANGI, J. P. ; BOYLE, E. S. ; KARL, T ; HARLEY, P ; TURNIPSEED, a ; KIM, S ; CANTRELL, C ; MAUDLIN III, R. L. ; ZHENG, W ; FLOCKE, F ; HALL, S. R. ; ULLMANN, K ; NAKASHIMA, Y ; PAUL, J. B. ; WOLFE, G. M. ; DESAI, a. R. ; KAJII, Y ; GUENTHER, a ; KEUTSCH, F. N.: First direct measurements of formaldehyde flux via eddy covariance: implications for missing in-canopy formaldehyde sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 20, 10565–10578
- [Dorn et al. 1995] DORN, H.-P ; NEUROTH, R ; HOFZUMAHAUS, A: Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2 v' = 0 \leftarrow X^2 \Pi v'' = 0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements. *Journal of Geophysical Research* 100 (1995), Nr. D4, 7397–7409
- [Dransfield et al. 2001] DRANSFIELD, T. J. ; DONAHUE, N. M. ; ANDERSON, J. G.: High-Pressure Flow Reactor Product Study of the Reactions of HO_x + NO₂ : The Role of Vibrationally Excited Intermediates. *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), Nr. 9, 1507–1514
- [Eberhard u. Howard 1997] EBERHARD, J ; HOWARD, C. J.: Rate Coefficients for the Reactions of Some C3 to C5 Hydrocarbon Peroxy Radicals with NO. *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 18, 3360–3366
- [Edwards et al. 2013] EDWARDS, P. M. ; EVANS, M. J. ; FURNEAUX, K. L. ; HOPKINS, J ; INGHAM, T ; JONES, C ; LEE, J. D. ; LEWIS, a. C. ; MOLLER, S. J. ; STONE, D ; WHALLEY, L. K. ; HEARD, D. E.: OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest

- during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 18, 9497–9514
- [Ehhalt u. Rohrer 2009] EHHALT, D. H. ; ROHRER, F: The tropospheric cycle of H_2 : a critical review. *Tellus B* 61 (2009), Nr. 3, 500–535
- [Ehhalt 1999] EHHALT, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere Plenary Lecture. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999), Nr. 24, 5401–5408
- [Ehhalt u. Rohrer 2000] EHHALT, D. H. ; ROHRER, F: Dependence of the OH concentration on solar UV. *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), Nr. D3, 3565
- [Elbern et al. 2007] ELBERN, H ; STRUNK, a ; SCHMIDT, H ; TALAGRAND, O: Emission rate and chemical state estimation by 4-dimensional variational inversion. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 7 (2007), Nr. 1, 1725–1783
- [Engel et al. 1992] ENGEL, V ; STAEMMLER, V ; VANDER WAL, R. L. ; CRIM, F. F. ; SENSION, R. J. ; HUDSON, B ; ANDRESEN, P ; HENNIG, S ; WEIDE, K ; SCHINKE, R: Photodissociation of water in the first absorption band: a prototype for dissociation on a repulsive potential energy surface. *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), Nr. 8, 3201–3213
- [Faloona et al. 2004] FALOONA, I. C. ; TAN, D ; LESHER, R. L. ; HAZEN, N. L. ; FRAME, C. L. ; SIMPAS, J. B. ; HARDER, H ; MARTINEZ, M ; DI CARLO, P ; REN, X ; BRUNE, W. H.: A Laser-induced Fluorescence Instrument for Detecting Tropospheric OH and HO_2 : Characteristics and Calibration. *Journal of Atmospheric Chemistry* 47 (2004), Nr. 2, 139–167
- [Fenske et al. 2000] FENSKE, J. D. ; KUWATA, K. T. ; HOUK, K. N. ; PAULSON, S. E.: OH Radical Yields from the Ozone Reaction with Cycloalkenes. *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), Nr. 31, 7246–7254
- [Finlayson-Pitts u. Pitts 1999] FINLAYSON-PITTS, B ; PITTS, J: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Elsevier Science, 1999. – ISBN 9780080529073
- [Fishman u. Crutzen 1978] FISHMAN, J ; CRUTZEN, P. J.: The origin of ozone in the troposphere. *Nature* 274 (1978), Nr. 5674, 855–858
- [Fuchs et al. 2011] FUCHS, H ; BOHN, B ; HOFZUMAHAUS, A ; HOLLAND, F ; LU, K. D. ; NEHR, S ; ROHRER, F ; WAHNER, A: Detection of HO_2 by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO_2 radicals. *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (2011), Nr. 6, 1209–1225

- [Fuchs et al. 2012] FUCHS, H ; DORN, H.-P ; BACHNER, M ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; GOMM, S ; HOFZUMAHAUS, a ; HOLLAND, F ; NEHR, S ; ROHRER, F ; TILLMANN, R ; WAHNER, a: Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration. *Atmospheric Measurement Techniques* 5 (2012), Nr. 7, 1611–1626
- [Fuchs et al. 2013] FUCHS, H ; HOFZUMAHAUS, a ; ROHRER, F ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; DORN, H.-P ; HÄSELER, R ; HOLLAND, F ; KAMINSKI, M ; LI, X ; LU, K ; NEHR, S ; TILLMANN, R ; WEGENER, R ; WAHNER, a: Experimental evidence for efficient hydroxyl radical regeneration in isoprene oxidation. *Nature Geoscience* (2013), Nr. October, 10–13
- [Fuchs 2006] FUCHS, H: *Measurement of Peroxy Radicals using Laser-Induced Fluorescence Technique*, Humboldt-Universität Berlin, Dissertation, 2006
- [Geiger et al. 2003] GEIGER, H ; BARNES, I ; BEJAN, I ; BENTER, T ; SPITTLER, M: The tropospheric degradation of isoprene: an updated module for the regional atmospheric chemistry mechanism. *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. 11, 1503–1519
- [Gerbig et al. 1999] GERBIG, C ; SCHMITGEN, S ; KLEY, D ; VOLZ-THOMAS, A ; DEWEY, K ; HAAKS, D: An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument. *Journal of Geophysical Research* 104 (1999), Nr. D1, 1699
- [German 1975] GERMAN, K. R.: Direct measurement of the radiative lifetimes of the $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) states of OH and OD. *The Journal of Chemical Physics* 62 (1975), Nr. 7, 2584
- [Geyer et al. 2003] GEYER, A ; BÄCHMANN, K ; HOFZUMAHAUS, A ; HOLLAND, F ; KONRAD, S ; KLÜPFEL, T ; PÄTZ, H.-W ; PERNER, D ; MIHELICIC, D ; SCHÄFER, H.-J ; VOLZ-THOMAS, A ; PLATT, U: Nighttime formation of peroxy and hydroxyl radicals during the BERLIOZ campaign: Observations and modeling studies. *Journal of Geophysical Research* 108 (2003), Nr. D4, 8249
- [Geyer u. Stutz 2004] GEYER, A ; STUTZ, J: The vertical structure of OH-HO₂ – RO₂ chemistry in the nocturnal boundary layer: A one-dimensional model study. *Journal of Geophysical Research* 109 (2004), Nr. D16, D16301
- [Goldstein u. Galbally 2007] GOLDSTEIN, A. H. ; GALBALLY, I. E.: Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41 (2007), Nr. 5, 1514–1521
- [Graham et al. 1977] GRAHAM, R. A. ; WINER, A. M. ; PITTS, J. N.: Temperature dependence of the unimolecular decomposition of pernitric acid and its atmospheric implications. *Chemical Physics Letters* 51 (1977), Nr. 2, 215–220

- [Guenther et al. 2012] GUENTHER, A. B. ; JIANG, X ; HEALD, C. L. ; SAKULYANONTVIT-TAYA, T ; DUHL, T ; EMMONS, L. K. ; WANG, X: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development* 5 (2012), Nr. 6, 1471–1492
- [Guenther et al. 1995] GUENTHER, A ; HEWITT, C. N. ; ERICKSON, D ; FALL, R ; GERON, C ; GRAEDEL, T ; HARLEY, P ; KLINGER, L ; LERDAU, M ; MCKAY, W. A. ; PIERCE, T ; SCHOLE, B ; STEINBRECHER, R ; TALLAMRAJU, R ; TAYLOR, J ; ZIMMERMAN, P: A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100 (1995), Nr. D5, 8873
- [Gutbrod et al. 1997] GUTBROD, R ; KRAKA, E ; SCHINDLER, R. N. ; CREMER, D: Kinetic and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Ozonolysis of Isoprene: Carbonyl Oxides as an Important Source for OH Radicals in the Atmosphere. *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), Nr. 31, 7330–7342
- [Hard et al. 1992] HARD, T. M. ; MEHRABZADEH, A. A. ; CHAN, C. Y. ; O'BRIEN, R. J.: FAGE measurements of tropospheric HO with measurements and model of interferences. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97 (1992), Nr. D9, 9795–9817
- [Häselner et al. 2009] HÄSELER, R ; BRAUERS, T ; HOLLAND, F ; WAHNER, a: Development and application of a new mobile LOPAP instrument for the measurement of HONO altitude profiles in the planetary boundary layer. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 2 (2009), Nr. 4, 2027–2054
- [Heard u. Henderson 2000] HEARD, D. E. ; HENDERSON, D. a.: Quenching of OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) by several collision partners between 200 and 344 K. Cross-section measurements and model comparisons. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), Nr. 1, 67–72
- [Heard u. Pilling 2003] HEARD, D. E. ; PILLING, M. J.: Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chemical reviews* 103 (2003), Nr. 12, 5163–98
- [Hofzumahaus et al. 1998] HOFZUMAHAUS, A ; ASCHMUTAT, U ; BRANDENBURGER, U: Intercomparison of Tropospheric OH Measurements by Different Laser Techniques during the POPCORN Campaign 1994. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1998), S. 227–246
- [Hofzumahaus et al. 1996] HOFZUMAHAUS, A ; ASCHMUTAT, U ; HEGLING, M ; HOLLAND, F ; EHHALT, D. H. ; HESSLING, M: The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN Field Campaign. *Geophysical Research Letters* 23 (1996), Nr. 18, 2541–2544
- [Hofzumahaus et al. 1997] HOFZUMAHAUS, A ; BRAUERS, T ; ASCHMUTAT, U ; BRANDENBURGER, U ; DORN, H.-P ; HAUSMANN, M ; HESSLING, M ; HOLLAND, F ; PLASS-DÜLMER, C ; SEDLACEK, M ; WEBER, M ; EHHALT, D. H.: Reply [to Comment on

- 'The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign' by Hofzumahaus et al. and 'Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path'. *Geophysical Research Letters* 24 (1997), Nr. 23, 3039–3040
- [Hofzumahaus u. Holland 1993] HOFZUMAHAUS, A ; HOLLAND, F: Laser-induced fluorescence based detection system for measurement of tropospheric OH using 308 nm excitation at low pressure. *Optical Methods in Atmospheric Chemistry* (1993), Nr. Proc SPIE 1715, S. 163–173
- [Hofzumahaus et al. 2009] HOFZUMAHAUS, A ; ROHRER, F ; LU, K ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; CHANG, C.-C ; FUCHS, H ; HOLLAND, F ; KITA, K ; KONDO, Y ; LI, X ; LOU, S ; SHAO, M ; ZENG, L ; WAHNER, A ; ZHANG, Y: Amplified trace gas removal in the troposphere. *Science (New York, N.Y.)* 324 (2009), Nr. 5935, 1702–4
- [Holland et al. 1998] HOLLAND, F ; ASCHMUTAT, U ; HESSLING, M ; HOFZUMAHAUS, A: Highly Time Resolved Measurements of OH during POPCORN Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1998), S. 205–225
- [Holland et al. 1995] HOLLAND, F ; HESSLING, M ; HOFZUMAHAUS, A: In situ measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence-A description of the KFA instrument. *Journal of the atmospheric Sciences* 52 (1995), 3393-3401
- [Holland et al. 2003] HOLLAND, F ; HOFZUMAHAUS, A ; SCHÄFER, J ; KRAUS, A ; PÄTZ, H.-W: Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ. *Journal of Geophysical Research* 108 (2003), Nr. D4, 8246
- [Hottle et al. 2009] HOTTLE, J. R. ; HUISMAN, A. J. ; DIGANGI, J. P. ; KAMMRATH, A ; GALLOWAY, M. M. ; COENS, K. L. ; KEUTSCH, F. N.: A laser induced fluorescence-based instrument for in-situ measurements of atmospheric formaldehyde. *Environmental science & technology* 43 (2009), Nr. 3, 790–5
- [Howard 1977] HOWARD, C. J.: Kinetics of the reaction of HO₂ with NO₂. *The Journal of Chemical Physics* 67 (1977), Nr. 11, 5258
- [IPCC 2007] IPCC: Climate Change 2007 - The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the IPCC 4th Assessment Report - Changes to the Underlying Scientific/Technical Assessment. 2007. – Forschungsbericht
- [IPCC 2013] IPCC: Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the IPCC 5th Assessment Report - Changes to the Underlying Scientific/Technical Assessment. 2013. – Forschungsbericht

- [Jäger 2013] JÄGER, J: *Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System*, Universität Köln, Dissertation, 2013. – 204 S.
- [Junninen et al. 2010] JUNNINEN, H ; EHN, M ; PETÄJÄ, T ; LUOSUJÄRVI, L ; KOTIAHO, T ; KOSTIAINEN, R ; ROHNER, U ; GONIN, M ; FUHRER, K ; KULMALA, M ; WORSNOP, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (2010), Nr. 4, 1039–1053
- [Kanaya et al. 2001] KANAYA, Y ; SADANAGA, Y ; HIROKAWA, J. U. N. ; KAJII, Y ; AKIMOTO, H: Development of a Ground-Based LIF Instrument for Measuring HO_x Radicals : Instrumentation and Calibrations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38 (2001), Nr. 1, S. 73–110
- [Karl et al. 2006] KARL, M ; DORN, H.-P ; HOLLAND, F ; KOPPMANN, R ; POPPE, D ; RUPP, L ; SCHAUB, a ; WAHNER, a: Product study of the reaction of OH radicals with isoprene in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Journal of Atmospheric Chemistry* 55 (2006), Nr. 2, 167–187
- [Kleffmann 2007] KLEFFMANN, J: Daytime Sources of Nitrous Acid (HONO) in the Atmospheric Boundary Layer. *ChemPhysChem* 8 (2007), Nr. 8, 1137–1144
- [Kleffmann et al. 2005] KLEFFMANN, J ; GAVRILOAIEI, T ; HOFZUMAHUS, A ; HOLLAND, F ; KOPPMANN, R ; RUPP, L ; SCHLOSSER, E ; SIESE, M ; WAHNER, A: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest. *Geophysical Research Letters* 32 (2005), Nr. 5, L05818
- [Kroll et al. 2001a] KROLL, J. H. ; CLARKE, J. S. ; DONAHUE, N. M. ; ANDERSON, J. G.: Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone - Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields. *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), Nr. 9, 1554–1560
- [Kroll et al. 2001b] KROLL, J. H. ; SAHAY, S. R. ; ANDERSON, J. G. ; DEMERJIAN, K. L. ; DONAHUE, N. M.: Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. 2. Prompt versus Thermal Dissociation of Carbonyl Oxides to Form OH. *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), Nr. 18, 4446–4457
- [Kubistin et al. 2010] KUBISTIN, D ; HARDER, H ; MARTINEZ, M ; RUDOLF, M ; SANDER, R ; BOZEM, H ; EERDEKENS, G ; FISCHER, H ; GURK, C ; KLÜPFEL, T ; KÖNIGSTEDT, R ; PARCHATKA, U ; SCHILLER, C. L. ; STICKLER, a ; TARABORRELLI, D ; WILLIAMS, J ; LELIEVELD, J: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 19, 9705–9728

- [Lammel u. Cape 1996] LAMMEL, G ; CAPE, J. N.: Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chemical Society Reviews* 25 (1996), Nr. 5, 361
- [Lelieveld et al. 2008] LELIEVELD, J ; BUTLER, T. M. ; CROWLEY, J. N. ; DILLON, T. J. ; FISCHER, H ; GANZVELD, L ; HARDER, H ; LAWRENCE, M. G. ; MARTINEZ, M ; TARABORRELLI, D ; WILLIAMS, J: Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature* 452 (2008), Nr. 7188, 737–40
- [Levine et al. 1977] LEVINE, S. Z. ; USELMAN, W. M. ; CHAN, W. H. ; CALVERT, J. G. ; SHAW, J. H.: The kinetics and mechanisms of the HO₂-NO₂ reactions; the significance of peroxyxynitric acid formation in photochemical smog. *Chemical Physics Letters* 48 (1977), Nr. 3, 528–535
- [Levy 1971] LEVY, H: Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science (New York, N.Y.)* 173 (1971), Nr. 3992, 141–3
- [Levy 1972] LEVY, H: Photochemistry of the lower troposphere. *Planetary and Space Science* 20 (1972), Nr. 6, 919–935
- [Li et al. 2014] LI, X ; ROHRER, F ; HOFZUMAHAUS, A ; BRAUERS, T ; HÄSELER, R ; BOHN, B ; BROCH, S ; FUCHS, H ; GOMM, S ; HOLLAND, F ; JÄGER, J ; KAISER, J ; KEUTSCH, F. N. ; LOHSE, I ; LU, K ; TILLMANN, R ; WEGENER, R ; WOLFE, G. M. ; MENDEL, T. F. ; KIENDLER-SCHARR, A ; WAHNER, A: Missing Gas-Phase Source of HONO Inferred from Zeppelin Measurements in the Troposphere. *Science* 344 (2014), Nr. 6181, 292-296
- [Liu et al. 1980] LIU, S. C. ; KLEY, D ; MCFARLAND, M ; MAHLMAN, J. D. ; LEVY, H: On the origin of tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 85 (1980), Nr. C12, 7546
- [Lou et al. 2010] LOU, S ; HOLLAND, F ; ROHRER, F ; LU, K ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; CHANG, C ; FUCHS, H ; HÄSELER, R ; KITA, K ; KONDO, Y ; LI, X ; SHAO, M ; ZENG, L ; WAHNER, A ; ZHANG, Y ; WANG, W ; HOFZUMAHAUS, A: Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta - China in summer 2006: measurement and model results. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 22, 11243–11260
- [Lu et al. 2013] LU, K. D. ; HOFZUMAHAUS, a ; HOLLAND, F ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; FUCHS, H ; HU, M ; HÄSELER, R ; KITA, K ; KONDO, Y ; LI, X ; LOU, S. R. ; OEBEL, a ; SHAO, M ; ZENG, L. M. ; WAHNER, a ; ZHU, T ; ZHANG, Y. H. ; ROHRER, F: Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO₂ concentrations in summer 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 2, 1057–1080

- [Lu et al. 2012] LU, K. D. ; ROHRER, F ; HOLLAND, F ; FUCHS, H ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; CHANG, C. C. ; HÄSELER, R ; HU, M ; KITA, K ; KONDO, Y ; LI, X ; LOU, S. R. ; NEHR, S ; SHAO, M ; ZENG, L. M. ; WAHNER, A ; ZHANG, Y. H. ; HOFZUMAHAUS, A: Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Nr. 3, 1541–1569
- [Mao et al. 2010] MAO, J ; REN, X ; CHEN, S ; BRUNE, W. H. ; CHEN, Z ; MARTINEZ, M ; HARDER, H ; LEFER, B ; RAPPENGLÜCK, B ; FLYNN, J ; LEUCHNER, M: Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies. *Atmospheric Environment* 44 (2010), Nr. 33, 4107–4115
- [Martinez et al. 2003] MARTINEZ, M ; HARDER, H ; KOVACS, T. A. ; SIMPAS, J. B. ; BASSIS, J ; LESHER, R ; BRUNE, W. H. ; FROST, G. J. ; WILLIAMS, E. J. ; STROUD, C. A. ; JOBSON, B. T. ; ROBERTS, J. M. ; HALL, S. R. ; SHETTER, R. E. ; WERT, B ; FRIED, A ; ALICKE, B ; STUTZ, J ; YOUNG, V. L. ; WHITE, A. B. ; ZAMORA, R. J.: OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Nr. D19, n/a–n/a
- [Matsumi et al. 2002] MATSUMI, Y ; COMES, F. J. ; HANCOCK, G ; HOFZUMAHAUS, A ; HYNES, A. J. ; KAWASAKI, M ; RAVISHANKARA, A. R.: Quantum yields for production of O(¹D) in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data. *Journal of Geophysical Research* 107 (2002), Nr. D3, 4024
- [Mihelcic et al. 2003] MIHELICIC, D ; HOLLAND, F ; HOFZUMAHAUS, A ; HOPPE, L ; KONRAD, S ; MÜSGEN, P ; PÄTZ, H.-W ; SCHÄFER, H.-J ; SCHMITZ, T ; VOLZ-THOMAS, A ; BÄCHMANN, K ; SCHLOMSKI, S ; PLATT, U ; GEYER, A ; ALICKE, B ; MOORTGAT, G: Peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: Measurements, radical budgets and ozone production. *Journal of Geophysical Research* 108 (2003), Nr. D4, 8254
- [Molina u. Molina 1986] MOLINA, L. T. ; MOLINA, M. J.: Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range. *Journal of Geophysical Research* 91 (1986), Nr. D13, 14501
- [Monks et al. 2009] MONKS, P ; GRANIER, C ; FUZZI, S ; STOHL, a ; WILLIAMS, M ; AKIMOTO, H ; AMANN, M ; BAKLANOV, a ; BALTENSPERGER, U ; BEY, I ; BLAKE, N ; BLAKE, R ; CARSLAW, K ; COOPER, O ; DENTENER, F ; FOWLER, D ; FRAGKOU, E ; FROST, G ; GENEROSO, S ; GINOUX, P ; GREWE, V ; GUENTHER, a ; HANSSON, H ; HENNE, S ; HJORTH, J ; HOFZUMAHAUS, a ; HUNTRIESER, H ; ISAKSEN, I ; JENKIN, M ; KAISER, J ; KANAKIDOU, M ; KLIMONT, Z ; KULMALA, M ; LAJ, P ; LAWRENCE, M ; LEE, J ; LIOUSSE, C ; MAIONE, M ; McFIGGANS, G ; METZGER, a ; MIEVILLE, a ;

- MOUSSIOPOULOS, N ; ORLANDO, J ; O'DOWD, C ; PALMER, P ; PARRISH, D ; PETZOLD, a ; PLATT, U ; PÖSCHL, U ; PRÉVÔT a.S.H. ; REEVES, C ; REIMANN, S ; RUDICH, Y ; SELLEGRI, K ; STEINBRECHER, R ; SIMPSON, D ; BRINK, H ten ; THELOKE, J ; WERF, G van d. ; VAUTARD, R ; VESTRENG, V ; VLACHOKOSTAS, C ; GLASOW, R von: Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43 (2009), Nr. 33, 5268–5350
- [MtCimone] MTCIMONE: Internetpräsenz des Italian Climate Observatory (abgerufen am 14. Januar 2014).
- [Nehr et al. 2011] NEHR, S ; BOHN, B ; FUCHS, H ; HOFZUMAHAUS, A ; WAHNER, A: HO₂ formation from the OH + benzene reaction in the presence of O₂. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13 (2011), Nr. 22, 10699–708
- [Niki et al. 1977] NIKI, H ; MAKER, P ; SAVAGE, C ; BREITENBACH, L: Fourier transform IR spectroscopic observation of pernitric acid formed via HOO + HO₂ → HOONO₂. *Chemical Physics Letters* 45 (1977), Nr. 3, 564–566
- [Nölscher et al. 2012] NÖLSCHER, a. C. ; WILLIAMS, J ; SINHA, V ; CUSTER, T ; SONG, W ; JOHNSON, a. M. ; AXINTE, R ; BOZEM, H ; FISCHER, H ; POUVESLE, N ; PHILLIPS, G ; CROWLEY, J. N. ; RANTALA, P ; RINNE, J ; KULMALA, M ; GONZALES, D ; VALVERDE-CANOSSA, J ; VOGEL, a ; HOFFMANN, T ; OUWERSLOOT, H. G. ; VILÀ-GUERAU DE ARELLANO, J ; LELIEVELD, J: Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Nr. 17, 8257–8270
- [Pandis 2010] PANDIS, S. N. (Hrsg.): *Description of Work PEGASOS*. 7th Framework Programme (FP7-ENV-2010-265148), 2010
- [Paulson u. Orlando 1996] PAULSON, S. E. ; ORLANDO, J. J.: The reactions of ozone with alkenes: An important source of HO_x in the boundary layer. *Geophysical Research Letters* 23 (1996), Nr. 25, 3727–3730
- [Paulson et al. 1997] PAULSON, S. E. ; SEN, A. D. ; LIU, P ; FENSKE, J. D. ; FOX, M. J.: Evidence for formation of OH radicals from the reaction of O₃ with alkenes in the gas phase. *Geophysical Research Letters* 24 (1997), Nr. 24, 3193–3196
- [Peeters et al. 2009] PEETERS, J ; NGUYEN, T. L. ; VERECKEN, L: HO_x radical regeneration in the oxidation of isoprene. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 11 (2009), Nr. 28, 5935–9
- [Peeters u. Müller 2010] PEETERS, J ; MÜLLER, J.-F: HO_x radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), 14227-14235

- [Pernigotti et al. 2013] PERNIGOTTI, D ; THUNIS, P ; CUVELIER, C ; GEORGIEVA, E ; GSELLA, a ; MEIJ, a ; PIROVANO, G ; BALZARINI, a ; RIVA, G. M. ; CARNEVALE, C ; PISONI, E ; VOLTA, M ; BESSAGNET, B ; KERSCHBAUMER, a ; VIAENE, P ; DE RIDDER, K ; NYIRI, a ; WIND, P: POMI: a model inter-comparison exercise over the Po Valley. *Air Quality, Atmosphere & Health* (2013)
- [Pfeiffer et al. 1998] PFEIFFER, T ; FORBERICH, O ; COMES, F: Tropospheric OH formation by ozonolysis of terpenes. *Chemical Physics Letters* 298 (1998), Nr. 4-6, 351–358
- [Platt et al. 1980] PLATT, U ; PERNER, D ; HARRIS, G. W. ; WINER, A. M. ; PITTS, J. N.: Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption. *Nature* 285 (1980), Nr. 5763, 312–314
- [Pöschl et al. 2000] PÖSCHL, U ; KUHLMANN, R. V. O. N. ; POISSON, N ; CRUTZEN, P. J.: Development and Intercomparison of Condensed Isoprene Oxidation Mechanisms for Global Atmospheric Modeling. *Journal of Atmospheric Chemistry* (2000), Nr. 3, S. 29–52
- [Ren et al. 2006] REN, X ; BRUNE, W. H. ; OLIGER, A ; METCALF, A. R. ; SIMPAS, J. B. ; SHIRLEY, T ; SCHWAB, J. J. ; BAI, C ; ROYCHOWDHURY, U ; LI, Y ; CAI, C ; DEMERJIAN, K. L. ; HE, Y ; ZHOU, X ; GAO, H ; HOU, J: OH, HO₂, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison. *Journal of Geophysical Research* 111 (2006), Nr. D10, D10S03
- [Ren et al. 2003a] REN, X ; HARDER, H ; MARTINEZ, M ; LESHER, R. L. ; OLIGER, A ; SHIRLEY, T ; ADAMS, J ; SIMPAS, J. B. ; BRUNE, W. H.: HO_x concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001. *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. 26, 3627–3637
- [Ren et al. 2003b] REN, X ; HARDER, H ; MARTINEZ, M ; LESHER, R. L. ; OLIGER, A ; SIMPAS, J. B. ; BRUNE, W. H. ; SCHWAB, J. J. ; DEMERJIAN, K. L. ; HE, Y ; ZHOU, X ; GAO, H: OH and HO₂ Chemistry in the urban atmosphere of New York City. *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. 26, 3639–3651
- [Ren et al. 2008] REN, X ; OLSON, J. R. ; CRAWFORD, J. H. ; BRUNE, W. H. ; MAO, J ; LONG, R. B. ; CHEN, Z ; CHEN, G ; AVERY, M. a. ; SACHSE, G. W. ; BARRICK, J. D. ; DISKIN, G. S. ; HUEY, L. G. ; FRIED, A ; COHEN, R. C. ; HEIKES, B ; WENNBERG, P. O. ; SINGH, H. B. ; BLAKE, D. R. ; SHETTER, R. E.: HO_x chemistry during INTEX-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies. *Journal of Geophysical Research* 113 (2008), Nr. D5, D05310
- [Rohrer u. Brüning 1992] ROHRER, F ; BRÜNING, D: Surface NO and NO₂ mixing ratios measured between 30° N and 30° S in the Atlantic region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15 (1992), Nr. 3-4, 253–267

- [Rohrer u. Berresheim 2006] ROHRER, F ; BERRESHEIM, H: Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. *Nature* 442 (2006), Nr. 7099, 184–7
- [Rubach 2013] RUBACH, F: *Aerosol processes in the Planetary Boundary Layer: High resolution Aerosol Mass Spectrometry on a Zeppelin NT Airship*, Universität Wuppertal, Dissertation, 2013. – 204 S.
- [Sadanaga et al. 2004] SADANAGA, Y ; YOSHINO, A ; WATANABE, K ; YOSHIOKA, A ; WAKAZONO, Y ; KANAYA, Y ; KAJII, Y: Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique. *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), Nr. 8, 2648
- [Sander et al. 2011] SANDER, S. P. ; FRIEDL, R. R. ; BARKER, J. R. ; GOLDEN, D. M. ; KURYLO, M. J. ; SCIENCES, G. E. ; WINE, P. H. ; ABBATT, J. P. D. ; BURKHOLDER, J. B. ; KOLB, C. E. ; MOORTGAT, G. K. ; HUIE, R. E. ; ORKIN, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 17 NASA Panel for Data Evaluation :. (2011), Nr. 17
- [Sander u. Peterson 1984] SANDER, S. P. ; PETERSON, M. E.: Kinetics of the reaction $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$. *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), Nr. 8, 1566–1571
- [Schlosser et al. 2009] SCHLOSSER, E ; BRAUERS, T ; DORN, H.-P ; FUCHS, H ; HÄSELER, R ; HOFZUMAHAUS, a ; HOLLAND, F ; WAHNER, a ; KANAYA, Y ; KAJII, Y ; MIYAMOTO, K ; NISHIDA, S ; WATANABE, K ; YOSHINO, a ; KUBISTIN, D ; MARTINEZ, M ; RUDOLF, M ; HARDER, H ; BERRESHEIM, H ; ELSTE, T ; PLASS-DÜLMER, C ; STANGE, G ; SCHURATH, U: Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9 (2009), Nr. 3, 14081–14139
- [Schlosser et al. 2006] SCHLOSSER, E ; BOHN, B ; BRAUERS, T ; DORN, H.-P ; FUCHS, H ; HÄSELER, R ; HOFZUMAHAUS, A ; HOLLAND, F ; ROHRER, F ; RUPP, L. O. ; SIESE, M ; TILLMANN, R ; WAHNER, A: Intercomparison of Two Hydroxyl Radical Measurement Techniques at the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56 (2006), Nr. 2, 187–205
- [Schultz et al. 1995] SCHULTZ, M ; HEITLINGER, M ; MIHELICIC, D ; VOLZ-THOMAS, A: Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H_2O and O_2 photolysis at 185 nm. *Journal of Geophysical Research* 100 (1995), Nr. D9, 18811
- [Sedlacek 2001] SEDLACEK, M: *Messung der Hydroxylradikal-Konzentration in der marinen Troposphäre mittels laserinduzierter Fluoreszenz*, Universität Bonn, Dissertation, 2001

- [Seinfeld u. Pandis 1998] SEINFELD, J ; PANDIS, S: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 1998. – 1326 S.
- [Shirley et al. 2006] SHIRLEY, T. R. ; BRUNE, W. H. ; REN, X ; MAO, J ; LESHER, R ; CARDENAS, B ; VOLKAMER, R ; MOLINA, L. T. ; MOLINA, M. J. ; LAMB, B ; VELASCO, E ; JOBSON, T ; ALEXANDER, M: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), Nr. 9, 2753–2765
- [da Silva et al. 2010] SILVA, G da ; GRAHAM, C ; WANG, Z.-F: Unimolecular beta-hydroxyperoxy radical decomposition with OH recycling in the photochemical oxidation of isoprene. *Environmental science & technology* 44 (2010), Nr. 1, 250–6
- [Simonaitis u. Heicklen 1974] SIMONAITIS, R ; HEICKLEN, J: Reaction of hydroperoxyl radicals with nitrogen monoxide and nitrogen dioxide. *The Journal of Physical Chemistry* 78 (1974), Nr. 7, 653–657
- [Smith u. Crosley 1990] SMITH, G. P. ; CROSLLEY, D. R.: A photochemical model of ozone interference effects in laser detection of tropospheric OH. *Journal of Geophysical Research* 95 (1990), Nr. D10, 16427
- [Stevens et al. 1994] STEVENS, P. S. ; MATHER, J. H. ; BRUNE, W. H.: Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure. *Journal of Geophysical Research* 99 (1994), Nr. D2, 3543
- [Stevens et al. 1997] STEVENS, P. S. ; MATHER, J. H. ; BRUNE, W. H. ; EISELE, F ; TANNER, D ; JEFFERSON, A ; CANTRELL, C ; SHETTER, R ; SEWALL, S ; FRIED, A ; HENRY, B ; WILLIAMS, E ; BAUMANN, K ; GOLDAN, P ; KUSTER, W: HO₂ /OH and RO₂ /HO₂ ratios during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment: Measurement and theory. *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), Nr. D5, 6379
- [Stockwell et al. 1997] STOCKWELL, W. R. ; KIRCHNER, F ; KUHN, M ; SEEFELD, S: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), Nr. D22, 25847
- [Stone et al. 2012] STONE, D ; WHALLEY, L. K. ; HEARD, D. E.: Tropospheric OH and HO₂ radicals: field measurements and model comparisons. *Chemical Society reviews* 41 (2012), Nr. 19, 6348–404
- [Strotkamp et al. 2013] STROTKAMP, M ; MUNK, A ; JUNGBLUTH, B ; DAHLHOFF, K ; JANSEN, P ; BROCH, S ; GOMM, S ; BACHNER, M ; FUCHS, H ; HOLLAND, F ; HOFZUMAHAUS, A: Design of a rugged 308 nm tunable UV laser for airborne LIF measurements on top of Zeppelin NT, 2013 (March), 85990L

- [Stull 1988] STULL, R. B.: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 1988. ISSN 00359009
- [Tan et al. 2001] TAN, D ; FALOONA, I ; SIMPAS, J. B. ; BRUNE, W ; SHEPSON, P. B. ; COUCH, T. L. ; SUMNER, A. L. ; CARROLL, M. A. ; THORNBERRY, T ; APEL, E ; RIEMER, D ; STOCKWELL, W: HO_x budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign. *Journal of Geophysical Research* 106 (2001), Nr. D20, 24407
- [Tyndall et al. 1995] TYNDALL, G. S. ; ORLANDO, J. J. ; CALVERT, J. G.: Upper Limit for the Rate Coefficient for the Reaction HO₂+NO₂ → HONO+O₂. *Environmental science & technology* 29 (1995), Nr. 1, 202–6
- [Vanhanen et al. 2011] VANHANEN, J ; MIKKILÄ, J ; LEHTIPALO, K ; SIPILÄ, M ; MANNINEN, H. E. ; SIIVOLA, E ; PETÄJÄ, T ; KULMALA, M: Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology* 45 (2011), Nr. 4, 533–542
- [Vaughan et al. 2012] VAUGHAN, S ; INGHAM, T ; WHALLEY, L. K. ; STONE, D ; EVANS, M. J. ; READ, K. a. ; LEE, J. D. ; MOLLER, S. J. ; CARPENTER, L. J. ; LEWIS, a. C. ; FLEMING, Z. L. ; HEARD, D. E.: Seasonal observations of OH and HO₂ in the remote tropical marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Nr. 4, 2149–2172
- [Vogel et al. 2003] VOGEL, B ; VOGEL, H ; KLEFFMANN, J ; KURTENBACH, R: Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part II. Model simulations and indications for a photolytic source. *Atmospheric Environment* 37 (2003), Nr. 21, 2957–2966
- [Weber 1998] WEBER, M: *Entwicklung und Einsatz eines Instrumentes zur Bestimmung der Konzentration von HO₂-Radikalen in der Troposphäre*, Universität Köln, Dissertation, 1998
- [Whalley et al. 2011] WHALLEY, L. K. ; EDWARDS, P. M. ; FURNEAUX, K. L. ; GODDARD, a ; INGHAM, T ; EVANS, M. J. ; STONE, D ; HOPKINS, J. R. ; JONES, C. E. ; KARUNAHARAN, a ; LEE, J. D. ; LEWIS, a. C. ; MONKS, P. S. ; MOLLER, S. J. ; HEARD, D. E.: Quantifying the magnitude of a missing hydroxyl radical source in a tropical rainforest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 14, 7223–7233
- [Whalley et al. 2010] WHALLEY, L. K. ; FURNEAUX, K. L. ; GODDARD, a ; LEE, J. D. ; MAHAJAN, a ; OETJEN, H ; READ, K. a. ; KAADEN, N ; CARPENTER, L. J. ; LEWIS, a. C. ; PLANE, J. M. C. ; SALTZMAN, E. S. ; WIEDENSOHLER, a ; HEARD, D. E.: The chemistry of OH and HO₂ radicals in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 4, 1555–1576

- [Wolfe et al. 2011] WOLFE, G. M. ; THORNTON, J. a. ; BOUVIER-BROWN, N. C. ; GOLDSTEIN, a. H. ; PARK, J.-H ; MCKAY, M ; MATROSS, D. M. ; MAO, J ; BRUNE, W. H. ; LAFRANCHI, B. W. ; BROWNE, E. C. ; MIN, K.-E ; WOOLDRIDGE, P. J. ; COHEN, R. C. ; CROUNSE, J. D. ; FALOONA, I. C. ; GILMAN, J. B. ; KUSTER, W. C. ; GOUW, J. a. ; HUISMAN, a ; KEUTSCH, F. N.: The Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (CAFE) Model - Part 2: Application to BEARPEX-2007 observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 3, 1269–1294
- [Zhou et al. 2011] ZHOU, X ; ZHANG, N ; TERAVEST, M ; TANG, D ; HOU, J ; BERTMAN, S ; ALAGHMAND, M ; SHEPSON, P. B. ; CARROLL, M. A. ; GRIFFITH, S ; DUSANTER, S ; STEVENS, P. S.: Nitric acid photolysis on forest canopy surface as a source for tropospheric nitrous acid. *Nature Geosci* 4 (2011), Nr. 7, 440–443
- [Zhu et al. 1993] ZHU, T ; YARWOOD, G ; CHEN, J ; NIKI, H: Evidence for the heterogeneous formation of nitrous acid from peroxyntic acid in environmental chambers. *Environmental Science & Technology* 27 (1993), Nr. 5, 982–983

Abkürzungsverzeichnis

AMS	Aerosol-Massenspektrometer
APCS	Advanced Photon Counting System - Photonenzähler
API-ToF-MS	Atmospheric Pressure Interface Time-of-Flight Mass Spectrometer
CL	engl.: Cabin Layout, Instrumentierung der Zeppelinkabine
CPC	Condensation Particle Counter - Kondensationspartikelzähler
DMA	Differential Mobility Analyser - differentielle Mobilitätsanalysator
DOAS	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie
EURAD-IM	EUROpean Air pollution Dispersion-Inverse Model extension
GC-MSD	Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Detektor
HALO	High Altitude and LOng Range Research Aircraft
HO _x	= OH + HO ₂
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDA	Luftschiff Daten Aufzeichnung
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
LOPAP	LOng PAth Absorption Photometer zur Messung von HONO
MIM	Mainz Isoprene Mechanism
MCP	Mikrokanalplatten-Elektronenvervielfacher
NWG	Nachweisgrenze
NASA-JPL	Jet Propulsion Laboratory
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

Literaturverzeichnis

NO _x	= NO + NO ₂
OPC	Optical Particle Counter - optischer Partikelzähler
OVOCS	Oxygenierte Kohlenwasserstoffe
ppmv	party per million by volume, Mischungsverhältnis 10 ⁻⁶
ppbv	party per billion by volume, Mischungsverhältnis 10 ⁻⁹
pptv	parts per trillion by volume, Mischungsverhältnis 10 ⁻¹²
PEGASOS	Pan-European Gas-AeroSOls-climate interaction Study
PGS	Planetare Grenzschicht
PM10	Teilchengröße kleiner als 10 µm
PM1	Teilchengröße kleiner als 1 µm
PM2.5	Teilchengröße kleiner als 2.5 µm
PRD	Pearl River Delta in China
PSI	Paul-Scherrer-Institut
PSM	Particle Size Magnifier - Teilchengrößenverstärker
KaLIF	Zeppelinradikalquelle
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RO _x	= OH + HO ₂ + RO + RO ₂
SPC	Messstation San Pietro Capofiume
SAPHIR	Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction Chamber - Atmosphärens simulationskammer am FZ Jülich
scm	Standardkubikzentimeter pro Minute, 1 scm = 1 cm ³ /min bei $T = 293\text{ K}$ und $p = 1013\text{ hPa}$
slm	Standardliter pro Minute, 1 slm = 1 l/min bei $T = 293\text{ K}$ und $p = 1013\text{ hPa}$
SOA	Sekundäre organische Aerosole
SL	Synthetische Luft, 20.5 % Sauerstoff in Stickstoff
UV	Ultraviolett, Wellenlängenbereich zwischen 100 u. 380 nm
VOCs	flüchtige Kohlenwasserstoffe, engl.: Volatile Organic Compounds

Abbildungsverzeichnis

2.1. Dynamik der Planetaren Grenzschicht	6
2.2. Radikalzyklus	14
2.3. Darstellung der OH-Anregung mit UV-Licht	17
2.4. Querschnitt einer Standardmesszelle für die Messung von OH	18
2.5. Verlauf der zeitversetzten Fluoreszenzmessung von OH	19
2.6. Schematische Zeichnung einer Radikalquelle	23
3.1. Foto des Zeppelin NT	32
3.2. Schematische Darstellung des LIF-Instruments	35
3.3. Darstellung der Linienprofilnormierung für drei Messzyklen	39
3.4. Schematische Darstellung des OH-Lebensinstruments	40
3.5. Foto von KaLIF	41
3.6. Zeichnung der Topplattform	42
4.1. Laserleistungsabhängigkeit des OH-Messkanals	48
4.2. Außendruckabhängigkeit der OH-Empfindlichkeit	50
4.3. Außendruckabhängigkeit der HO ₂ -Empfindlichkeit	51
4.4. Messung der Ozon-Wasser-Interferenz	53
4.5. OH-Empfindlichkeit während der Messkampagne in Italien	57
4.6. HO ₂ -Empfindlichkeit während der Messkampagne in Italien	59
4.7. Flussdiagramm der Datenauswertung	66
5.1. Gesamte Flugstrecke des Zeppelins während der Messkampagne in Italien . .	70
5.2. Gemessene OH-Reaktivität mit ihren abgeschätzten Anteilen	76
5.3. Übersicht der OH-Konzentrationen und $j(\text{O}^1\text{D})$	78
5.4. Übersicht der HO ₂ [*] -Konzentrationen	79
6.1. Streudiagramm des Zusammenhangs zwischen gemessener OH-Konzentration und $j(\text{O}^1\text{D})$	82
6.2. Mittlere, tageszeitabhängige OH-Konzentration mit Tagesgängen von $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$	83
6.3. NO _x -Abhängigkeit der normierten OH-Konzentration	85
6.4. Streudiagramm für den Zusammenhang von HO ₂ [*] und $j(\text{O}^1\text{D})$	88
6.5. NO-Abhängigkeit der gemessenen HO ₂ [*] -Konzentration	89

Abbildungsverzeichnis

6.6. NO-Abhängigkeit des HO_2^* zu OH Verhältnis	90
6.7. Experimentelles OH-Budget für alle Flüge mit CL8	92
6.8. Auswirkung der Korrektur von HO_2^* auf die gemessenen Konzentrationen	94
6.9. Experimentell bestimmte O_3 -Produktionsrate	96
7.1. GPS-Positionsdaten des Zeppelins während Flug 49 am 12.07.2012	100
7.2. Zeitreihe der HO_x -Radikalkonzentration, OH-Reaktivitäten, $j(\text{O}^1\text{D})$, NO-Konzentration und Höhe für Flug 49	101
7.3. Detaillierte Ansicht von zwei Höhenprofilen von Flug 49	102
7.4. Zeitreihen der gemessenen O_3 , NO_x , CO, HCHO und HONO-Konzentration für Flug 49	103
7.5. Höhenprofile von OH und NO_x für Flug 49	107
7.6. Höhenprofile von HO_2^* und k_{OH} für Flug 49	108
7.7. GPS-Positionsdaten des Zeppelins für Flug 48	109
7.8. Zeitreihe der HO_x -Radikalkonzentration, OH-Reaktivitäten, $j(\text{O}^1\text{D})$, NO_x -Konzentration und Höhe für Flug 48	110
7.9. OH-Reaktivitätszusammensetzung für Flug 48	112
8.1. OH-Modellberechnung für die Mischungsschicht und abgesetzte Luftschicht für Flug 49	123
8.2. Vergleich der modellierten OH-Konzentration in der Mischungsschicht und der abgesetzten Luftschicht	124
8.3. HO_2^* -Modellberechnung für die Mischungsschicht und abgesetzte Luftschicht für Flug 49	125
8.4. Modellierte HO_x -Konzentrationen für Flug 49	126
8.5. Modellierte OH-Produktionsraten für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht für Flug 49	128
8.6. Modellierte und gemessene OH-Destruktionsrate für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht für Flug 49	130
8.7. Modellierte HO_2 -Produktionsraten für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht für Flug 49	131
8.8. Modellierte HO_2 -Destruktionsraten für die Mischungsschicht und die abgesetzte Luftschicht für Flug 49	132
8.9. Modellergebnis für drei Höhenprofile während Flug 49	134
8.10. Streudiagramm der gemessenen und berechneten OH-Konzentrationen für alle Flüge mit CL8	137
8.11. Verhältnis von berechneter zu gemessener OH-Konzentration für alle Flüge mit CL8	138
8.12. Streudiagramm der gemessenen und berechneten HO_2^* -Konzentrationen für alle Flüge mit CL8	139

8.13. Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Konzentration für alle Flüge mit CL8	140
8.14. Verhältnis von $R_{\text{HO}_x}(\text{Mod})$ und $R_{\text{HO}_x}(\text{LIF})$ für alle Flüge mit CL8	141
8.15. Verhältnis von Modellreaktivität und gemessener OH-Reaktivität für alle Flüge mit CL8	143
8.16. Darstellung des HO_x -Radikalkreislaufs mit zusätzlicher HONO-Bildungsreaktion	147
8.17. Vergleich von Messung und Modell mit zusätzlicher HONO-Bildung für Flug 49	148
8.18. Verhältnis von modellierter zu gemessener HO_x -Konzentration mit zusätzlicher HONO-Bildung für alle Flüge mit CL8	149
A.1. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen Außentemperatur	156
A.2. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen relativen Feuchte	157
A.3. Zeitreihe des auf dem Zeppelin gemessenen Außendrucks	158
A.4. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen NO-Konzentration	159
A.5. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen NO_2 -Konzentration	160
A.6. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen O_3 -Konzentration	161
A.7. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen CO-Konzentration	162
A.8. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen OH-Reaktivität	163
A.9. Zeitreihe von $j(\text{O}^1\text{D})$	164
A.10. Zeitreihe von $j(\text{NO}_2)$	165
A.11. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen HONO-Konzentration	166
A.12. Zeitreihe der auf dem Zeppelin gemessenen HCHO-Konzentration	167
B.1. Vergleich der zeitabhängigen zur quasistationären Modellrechnung für Flug 49	171
B.2. Modellberechnung der Zeppelinabschirmung	173
B.3. Vergleich der gemessenen zur modellierten NO-Zeitreihe	175
B.4. Verhältnis des Nadiranteils zum Zenitanteil für $j(\text{O}^1\text{D})$	176
B.5. Streudiagramm von HCHO und CO für Flug 48	177
B.6. (Interpolierte) Zeitreihe der HCHO-Messungen	178
B.7. Verhältnis von modellierter zu gemessener OH- bzw. HO_2^* -Konzentration aufgetragen gegen die NO_x -Änderungsrate bzw. gegen die Steig-/Sinkrate des Zeppelins	179

Tabellenverzeichnis

2.1. Unsicherheiten der Parameter des Kalibrierverfahrens	26
2.2. Übersicht der Geschwindigkeitskonstanten zur Stoßrelaxation von OH*	28
4.1. Übersicht der verwendeten Radikalquellen	45
4.2. Ergebnis der RQ1-KaLIF Vergleichsmessungen	47
4.3. Übersicht der Laserleistungsabhängigkeit der HO _x -Messempfindlichkeiten . .	49
4.4. Übersicht der gemessenen NO-Interferenzsignale	56
4.5. Übersicht der Messempfindlichkeiten während der Messkampagne in Italien .	58
4.6. Nachweisgrenzen bei Dunkelheit und zur Mittagszeit	61
4.7. Zusammenfassung aller Instrumenteneigenschaften	67
5.1. Übersicht aller 35 Messflüge während der Italienmesskampagne	72
5.2. Übersicht der Messgrößen, die für die Modellanalyse genutzt wurden	74
6.1. Übersicht des Zusammenhangs von OH und $j(\text{O}^1\text{D})$ für verschiedene Mess- kampagnen	84
6.2. Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung des OH-Budgets.	91
8.1. Zuordnung der gemessenen VOCs in die RACM-Klassen	117
8.2. Relative RO ₂ -Empfindlichkeiten für die RACM RO ₂ -Klassen	118
8.3. Übersicht aller CL8-Messflüge in Italien	120
B.1. Ergänzungen des RACM	170
B.3. Reflektivitäten der Zeppelinhülle	173
B.4. Linearer Zusammenhang von HCHO mit CO	177

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Mitarbeit vieler weiterer Personen und Kollegen nicht möglich gewesen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken will.

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Ralf Koppmann, PD Dr. Andreas Hofzumahaus und Prof. Dr. Andreas Wahner für die Betreuung und Ermöglichung dieser Arbeit an der Bergischen Universität Wuppertal und am IEK-8 des Forschungszentrum Jülichs. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Andreas Klümper und Dr. Marc Krebsbach für die Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Arbeitsgruppe, ohne sie wären die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht möglich gewesen. PD Dr. Andreas Hofzumahaus danke ich sehr herzlich für die exzellente Betreuung in den letzten drei Jahre mit vielen hilf- und lehrreichen Diskussionen. Ich danke Dr. Sebastian Broch für die super Einarbeitung in die LIF-Messtechnik, die Zusammenarbeit beim Aufbau des Instruments und ausführliches Korrekturlesen. Dr. Hendrik Fuchs danke ich für viele hilfreiche Ratschläge während der letzten 3 Jahre und kritische Anmerkungen zu dieser Arbeit. Dr. Frank Holland danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen bzgl. IDL und der aufwendigen Bearbeitung der Instrumentenzulassung für den Einsatz auf dem Zeppelin. Mathias Bachner danke ich für die Unterstützung in allen elektronischen und softwaretechnischen Fragen. Dominik Raak gilt mein Dank für die elektronische Unterstützung beim Aufbau des Instruments und während der Kampagne.

Ich danke PD Dr. Thomas Mentel und Prof. Dr. Astrid Kiendler-Scharr für die Organisation und Koordination der PEGASOS-Zeppelinmesskampagnen. Außerdem gilt mein Dank Dr. Birger Bohn, Rolf Häsel, Dr. Julia Jäger, Jennifer Kaiser, Prof. Dr. Frank Keutsch, Dr. Xin Li, Insa Lohse, Dr. Keding Lu, Dr. Franz Rohrer, Dr. Robert Wegener und Dr. Glenn Wolfe deren Messungen mit in die Interpretation der HO_x -Daten eingeflossen sind. Ein besonderer Dank gilt Dr. Franz Rohrer für die Einführung in die Boxmodellierung mit vielen Diskussionen über Modellergebnisse, und Dr. Birger Bohn für die Untersuchung der Reflektivität der Zeppelhülle. Die Zuverlässigkeit des Instruments wäre nicht ohne die Unterstützung bei der Instrumenten- und Laserentwicklung von Knut Dahlhoff, Peter Jansen (ZEA-1, FZ Jülich), Michael Strotkamp, Alexander Munk und Bernd Jungbluth (ILT Aachen) möglich gewesen. Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin Evelin, meinem Vater Willy und Kristin & Johannes für das fleißige Korrekturlesen.

The PEGASOS project is funded by the European Commission under the Framework Programme 7 (FP7-ENV-2010-265148).

Band / Volume 211

Study on the Complex Li-N-H Hydrogen Storage System

L. Du (2014), I, 132 pp

ISBN: 978-3-89336-952-2

Band / Volume 212

**Transport and Retention of Stabilized Silver Nanoparticles
in Porous Media**

Y. Liang (2014), IV, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-957-7

Band / Volume 213

**Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken
mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren**

S. T. Schiebahn (2014), XXII, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-958-4

Band / Volume 214

**Lebensdauer und Schädigungsentwicklung martensitischer Stähle für
Niederdruck-Dampfturbinenschaufeln bei Ermüdungsbeanspruchung
im VHCF-Bereich**

S. Kovacs (2014), IV, 140 pp

ISBN: 978-3-89336-959-1

Band / Volume 215

Micro- and Macro- Mechanical Testing of Transparent MgAl₂O₄ Spinel

O. Tokariev (2014), X, 99 pp

ISBN: 978-3-89336-960-7

Band / Volume 216

**Potentiale des Strommanagements zur Reduzierung
des spezifischen Energiebedarfs von Pkw**

T. Grube (2014), IX, 255 pp

ISBN: 978-3-89336-961-4

Band / Volume 217

**Transmutation von Transuranen in einem gasgekühlten
beschleunigergetriebenen System**

K. H. Biß (2014), IV, 157 pp

ISBN: 978-3-89336-964-5

Band / Volume 218

**Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus
in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR**

M. Kaminski (2014), 148, VI pp

ISBN: 978-3-89336-967-6

Band / Volume 219

**Interaction of Phosphoric Acid with Cell Components
in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells**

F. Liu (2014), i, 147 pp

ISBN: 978-3-89336-972-0

Band / Volume 220

**Machbarkeitsstudie zum Aufbau und Betrieb eines Prüfstandes
für Antriebsstränge von Windenergieanlagen mit Getriebe im
Leistungsbereich bis 15 MW am Standort Forschungszentrum Jülich**

(2014), 72 pp

ISBN: 978-3-89336-973-7

Band / Volume 221

**Phenotyping Nannochloropsis gaditana under different conditions
in controlled photobioreactors in laboratory and upscaled
photobioreactors in greenhouse**

R. Braun (2014), III, 177 pp

ISBN: 978-3-89336-975-1

Band / Volume 222

**Fundamental processes of plasma and reactive gas surface treatment
for the recovery of hydrogen isotopes from carbon co-deposits
in fusion devices**

S. Möller (2014), 99 pp

ISBN: 978-3-89336-977-5

Band / Volume 223

**Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-
Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**

G. Jost (2014), viii, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-978-2

Band / Volume 224

**Luftgestützte Messung von HOx-Radikalkonzentrationen mittels
Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung
der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre**

S. Gomm (2014), 5, iii, 205 pp

ISBN: 978-3-89336-981-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 224
ISBN 978-3-89336-981-2

