

INAUGURAL DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Vorgelegt von Dipl. Chem. Tim Klippel
aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2009

Hydroperoxide und Formaldehyd in der Troposphäre über Europa

Gutachter Prof. J. P. Spatz |
Prof. J. Lelieveld |

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden flugzeuggetragene Messungen im Rahmen des "HO_x Over Europe Projekts" (HOOVER) durchgeführt, welches dazu ausgelegt war, die saisonale Variation und räumliche Verteilung wichtiger troposphärischer Spurengase über Europa zu charakterisieren. In zwei Messzeiträumen im Oktober 2006 und Juli 2007 konnten Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd von 40°N bis 75°N gemessen werden. Das nasschemische Verfahren zum Messen der Hydroperoxide basiert auf Fluoreszenzspektroskopie. Nach dem Überführen der Spezies von der Gas- in die Flüssigphase folgt eine enzymatische Derivatisierung der Peroxide und nachfolgend die Detektion der entstandenen Fluoreszenzfarbstoffe. Zum Umfang dieser Arbeit gehörte der Aufbau eines Einlasssystems zum Generieren eines konstanten Vordrucks für das Peroxidinstrument sowie die Modifikation und Instandhaltung des eigentlichen Messgerätes. Um Ansprüchen an zukünftige flugzeugbasierte Messkampagnen auf dem Forschungsflugzeug HALO zu entsprechen, wurde darüber hinaus ein neues Messgerät geplant und aufgebaut.

Hydroperoxide und Formaldehyd haben einen signifikanten Einfluss auf das Budget von HO_x (HO₂+OH), den Hauptoxidantien der Troposphäre und damit auf die Selbstreinigungskraft unserer Atmosphäre. Die Analyse der gemessenen Profile zeigt für die Peroxide und das Formaldehyd eine Abnahme mit der Höhe und der Breite. Der Mittelmeerraum nimmt eine Sonderrolle in Europa ein, mit den jeweils höchsten Mischungsverhältnissen für die hier besprochenen Spezies. Ein Vergleich der Messungen mit den globalen Computermodellen MATCH-MPIC und EMAC zeigt eine gute Reproduktion der Trends innerhalb der Modelle, deckt aber auch signifikante Schwächen in der Reproduktion der absoluten Mischungsverhältnisse auf. Eine Sensitivitätsstudie mit dem EMAC zeigt das Auswaschen von Wasserstoffperoxid als eine potentielle Schwachstelle im Modell auf und demonstriert den Einfluss der Peroxide auf das Budget von HO_x.

Abstract

In this thesis airborne measurements were carried out in the framework of the “HO_x OVer EuRope project” (HOOVER) which was intended to obtain seasonal variations and spatial distributions of important tropospheric trace gases over Europe. In two measuring periods, in October 2006 and July 2007, tropospheric mixing ratios of hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide and formaldehyde could be obtained from 40°N to 75°N. The wet chemical method used to measure the hydroperoxides is based on fluorescence spectroscopy. Transfer of the hydroperoxides from ambient air gas phase to the liquid phase is followed by enzymatic derivatisation and detection of the yielded fluorescent dye. One objective of this thesis was to draft and engineer an inlet system generating a constant pre-pressure for the peroxide monitor operating in low pressure regimes in the upper troposphere. In order to meet the requirements of future airborne campaigns on the research aircraft HALO a new instrument setup was designed and constructed. Hydroperoxides and formaldehyde have a significant impact on the budget of HO_x (HO₂+OH) which are the main tropospheric oxidants and hence on the self-cleaning power of our atmosphere. Analysis of the measured peroxide and formaldehyde profiles shows a decline of mixing ratios with height and latitude. The mediterranean region stands out as the place with the highest mixing ratios for all species discussed here. Computer simulations of the HOOVER measurements performed with the two global models MATCH-MPIC and EMAC show a good reproduction of the trends within the models. On the other hand the models often significantly underestimate the absolute mixing ratios. A sensitivity study with EMAC reveals the scavenging of hydrogen peroxide as a potential problem in the model and shows the significance of the peroxides for the budget of HO_x.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Hintergrund	1
1.1	Grundlegende Mechanismen der Troposphärenchemie	1
1.1.1	Die wichtigsten chemischen Prozesse der Troposphäre: Die VOC-NO _x -O _x -HO _x -Chemie	3
1.1.2	Der Einfluss von Wolken auf die Atmosphärenchemie	9
1.2	Troposphärenchemie der Peroxide	10
1.2.1	Wasserstoffperoxid	11
1.2.1.1	Chemie der Gasphase	11
1.2.1.2	Chemie der Flüssigphase	15
1.2.2	Organische Peroxide	16
1.2.2.1	Chemie der Gasphase	16
1.2.2.2	Chemie der Flüssigphase	18
1.3	Die räumliche Verteilung der Peroxide - Stand der Forschung	19
1.3.1	Vertikale Verteilung	19
1.3.2	Geographische Verteilung	21
1.3.3	Tagesgang und saisonale Variation	22
1.4	Die räumliche Verteilung von Formaldehyd - Stand der Forschung	23
1.4.1	Vertikale Verteilung	23
1.4.2	Geographische Verteilung	24
1.4.3	Tagesgang und saisonale Variation	25
2	Experimenteller Teil 1 - Die Peroxidmessungen	27
2.1	Der Messaufbau	27

2.1.1	Das Messprinzip	28
2.1.2	Die Abschätzung des organischen Teils der Peroxidmessungen	31
2.1.3	Interferenzen	32
2.1.3.1	Die SO ₂ -Interferenz	32
2.1.3.2	Die Metallionen-Interferenz	33
2.1.3.3	Die Ozon-Interferenz	33
2.1.4	Das Konstantdruck-Einlasssystem	34
2.1.5	Der Messaufbau im Flugzeug	38
2.1.6	Datenerfassung und Steuerung	38
2.1.7	Gerätespezifikationen	40
2.2	Kalibration	41
2.2.1	Flüssigkalibration	41
2.2.2	Gasphasenkalibration	41
2.3	Präparation der Reagenzlösungen und verwendete Chemikalien . .	42
2.4	Der Neuaufbau des Peroxid Monitors	42
3	Experimenteller Teil 2 - Formaldehyd und andere Spezies	45
3.1	Formaldehyd	45
3.1.1	Der Messaufbau	45
3.1.2	Kalibration	46
3.1.3	Gerätespezifikationen	46
3.2	Andere Spezies	47
4	Räumliche Verteilung von H₂O₂, CH₃OOH und HCHO über Europa während der HOOVER Messkampagnen	49
4.1	Zielsetzung des HOOVER Projektes	49
4.2	Gesamtübersicht des Datensatzes	51
4.3	Verteilung der Spurengase während HOOVER	56
4.3.1	Wasserstoffperoxid	56
4.3.1.1	Vertikale Verteilung	56
4.3.1.2	Horizontale Verteilung	59

4.3.1.3	Zusammenfassung der Messungen	60
4.3.2	Methylhydroperoxid	64
4.3.2.1	Vertikale Verteilung	64
4.3.2.2	Horizontale Verteilung	66
4.3.2.3	Zusammenfassung der Messungen	67
4.3.3	Formaldehyd	70
4.3.3.1	Vertikale Verteilung	70
4.3.3.2	Horizontale Verteilung	72
4.3.3.3	Zusammenfassung der Messungen	73
4.4	Das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Methylhydroperoxid . .	76
4.5	Korrelationen der Peroxide mit ausgewählten Spezies	80
4.6	Vergleich der HOOVER und UTOPIHAN-ACT Kampagnen . . .	84
4.7	Repräsentativität der HOOVER Messungen	85
5	Vergleich der Messungen mit den globalen 3D Modellen MATCH- MPIC und EMAC	91
5.1	Beschreibung der verwendeten Modelle	92
5.1.1	Das Chemie Transport Modell MATCH-MPIC	92
5.1.2	Das “Atmospheric Chemistry General Circulation Model” EMAC	93
5.2	Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen	94
5.2.1	Wasserstoffperoxid	94
5.2.1.1	Vertikale Verteilung	94
5.2.1.2	Horizontale Verteilung	95
5.2.1.3	Zusammenfassung der Simulationen	97
5.2.2	Methylhydroperoxid	100
5.2.2.1	Vertikale Verteilung	100
5.2.2.2	Horizontale Verteilung	102
5.2.2.3	Zusammenfassung der Simulationen	102
5.2.3	Formaldehyd	105
5.2.3.1	Vertikale Verteilung	105

5.2.3.2	Horizontale Verteilung	105
5.2.3.3	Zusammenfassung der Simulationen	105
5.3	Kritische Betrachtung der Vergleiche von Simulation und Messung	109
5.4	Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC Simulationsszenarien	113
5.5	Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H ₂ O ₂ und HO _x	118
6	Zusammenfassung und Ausblick	125
A	Zeitserien der HOOVER Messflüge	129
B	Breitengradienten ausgewählter Spurengase	137
C	Zeitserien der Sensitivitätsstudie	149
	Literaturverzeichnis	155

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der VOC-NO _x -O _x -HO _x -Chemie	4
1.2	Vereinfachte schematische Übersicht der Troposphärenchemie der Peroxide.	11
1.3	Einfluss von NO auf die MHP- und Formaldehydchemie in der Troposphäre	18
1.4	Schematische Darstellung der idealisierten vertikalen Verteilung von Wasserstoffperoxid	20
1.5	Schematische Darstellung der idealisierten horizontalen Verteilung von Wasserstoffperoxid in der Atmosphäre.	21
1.6	Schematische Darstellung der idealisierten vertikalen Verteilung von Formaldehyd in der Atmosphäre	25
2.1	Flusschema des 2-Kanal Aufbaus zur Messung atmosphärischer Peroxide.	29
2.2	Typische Flüssigkalibrationsmessung des 2-Kanal Peroxidmonitors	31
2.3	Schematische Darstellung des Konstant-Druck-Einlasssystems . . .	36
2.4	Abbildung des zu Forschungszwecken umgerüsteten Learjets 35 A	37
2.5	Einlasssystem des Versuchsaufbaus integriert im Learjet 35 A . . .	37
2.6	Schematische Darstellung des Gesamtmessaufbaus im Learjet 35 A	39
2.7	Photo des neu aufgebauten Peroxidmessgeräts.	43
4.1	Exemplarische Zeitserie von Daten der HOOVER 1 Kampagne . . .	50
4.2	Überblick über die Flugrouten der HOOVER und UTOPIHAN Kampagnen	52
4.3	Datenkarten von H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO für HOOVER 1 . . .	54

4.4	Datenkarten von H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO für HOOVER 2 . . .	55
4.5	Flugprofile der HOOVER 1 Kampagne	56
4.6	Vertikale Gradienten von H_2O_2	58
4.7	Horizontale Gradienten von H_2O_2 von HOOVER 1	62
4.8	Horizontale Gradienten von H_2O_2 von HOOVER 2	63
4.9	Vertikale Gradienten von CH_3OOH	65
4.10	Horizontale Gradienten von CH_3OOH von HOOVER 1	68
4.11	Horizontale Gradienten von CH_3OOH von HOOVER 2	69
4.12	Vertikale Gradienten von HCHO	71
4.13	Horizontale Gradienten von HCHO von HOOVER 1	74
4.14	Horizontale Gradienten von HCHO von HOOVER 2	75
4.15	Vertikale Profile für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis der beiden HOOVER Kampagnen	77
4.16	Breitenprofile für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis der beiden HOO- VER Kampagnen	78
4.17	Korrelationen ausgesuchter Spezies mit Wasserstoffperoxid für die HOOVER 1 Kampagne	82
4.18	Korrelationen ausgesuchter Spezies mit Wasserstoffperoxid für die HOOVER 2 Kampagne	83
4.19	Monatsmittel des MATCH-MPIC Modells für H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO für beide HOOVER Messkampagnen.	88
4.20	Monatsmittel des EMAC Modells für H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO für beide HOOVER Messkampagnen.	89
5.1	Vertikale Gradienten der HOOVER Missionen von H_2O_2	96
5.2	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von H_2O_2	98
5.3	Horizontale Gradienten der HOOVER 2 Mission von H_2O_2	99
5.4	Vertikale Gradienten der HOOVER Missionen von CH_3OOH	101
5.5	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von CH_3OOH	103
5.6	Horizontale Gradienten der HOOVER 2 Mission von CH_3OOH	104
5.7	Vertikale Gradienten der HOOVER Missionen von HCHO	106
5.8	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von HCHO	107

5.9	Horizontale Gradienten der HOOVER 2 Mission von HCHO	108
5.10	Zeitserien ausgewählter Spezies der Flüge 09 und 10 der HOOVER 2 Kampagne: Zwei EMAC Zeitaufösungen	110
5.11	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 05 und 06 der HOOVER 2 Kampagne: Zwei EMAC Zeitaufösungen	111
5.12	Horizontalschnitte durch Modelldaten vom MATCH-MPIC Modell für H ₂ O ₂	113
5.13	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO von den Flügen 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Vergleich von zwei unterschiedlicher EMAC Simulationen	115
5.14	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO von den Flügen 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne. Vergleich von zwei unterschiedli- chen EMAC Simulationen	116
5.15	Zeitserien für andere ausgewählte Spurengase des Flugs 02 der HOOVER 1 Kampagne. Vergleich von zwei unterschiedlichen EMAC Simulationen	117
5.16	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von H ₂ O ₂	120
5.17	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von CH ₃ OOH . .	121
5.18	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von HO ₂	122
5.19	Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von OH	123
A.1	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO des Flugs 1 der HOO- VER 1 Kampagne	130
A.2	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne	131
A.3	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne	132
A.4	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 05 und 06 der HOOVER 1 Kampagne	133
A.5	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 07 und 08 der HOOVER 1 Kampagne	134
A.6	Zeitserien für H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und HCHO der Flüge 09 und 10 der HOOVER 1 Kampagne	135

A.7	Zeitreihen für H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO der Flüge 11 und 12 der HOOVER 1 Kampagne	136
B.1	Horizontale Gradienten von H_2O von der HOOVER 1 Mission . . .	138
B.2	Horizontale Gradienten von H_2O von der HOOVER 2 Mission . . .	139
B.3	Horizontale Gradienten von O_3 von der HOOVER 1 Mission . . .	140
B.4	Horizontale Gradienten von O_3 von der HOOVER 2 Mission	141
B.5	Horizontale Gradienten von HO_2 von der HOOVER 1 Mission . . .	142
B.6	Horizontale Gradienten von HO_2 von der HOOVER 2 Mission . . .	143
B.7	Horizontale Gradienten von OH von der HOOVER 1 Mission . . .	144
B.8	Horizontale Gradienten von OH von der HOOVER 2 Mission . . .	145
B.9	Horizontale Gradienten von NO von der HOOVER 1 Mission . . .	146
B.10	Horizontale Gradienten von NO von der HOOVER 2 Mission . . .	147
C.1	Zeitreihen der Sensitivitätsstudie für H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO ; Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne.	150
C.2	Zeitreihen der Sensitivitätsstudie für H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO ; Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne.	151
C.3	Zeitreihen der Sensitivitätsstudie für HO_x ; Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne.	152
C.4	Zeitreihen der Sensitivitätsstudie für HO_x ; Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne.	153

Tabellenverzeichnis

3.1	Gerätespezifikationen für die Formaldehydmessungen des QCL Spektrometers TRISTAR während der beiden HOOVER Kampagnen. .	47
3.2	Gerätespezifikationen für die CO- und CH ₄ -Messungen des QCL Spektrometers TRISTAR während der beiden HOOVER Kampagnen.	47
4.1	Auflistung der einzelnen Flüge der HOOVER Kampagnen	53
4.2	Gradienten von Wasserstoffperoxid während HOOVER.	60
4.3	Mittlere Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid in ppbv während der HOOVER Kampagnen.	60
4.4	Gradienten von Methylhydroperoxid während HOOVER.	66
4.5	Mittlere Mischungsverhältnisse von Methylhydroperoxid in ppbv während während der HOOVER Kampagnen.	67
4.6	Mittlere Mischungsverhältnisse von Formaldehyd in ppbv während während der HOOVER Kampagnen.	71
4.7	Tabellarischer Vergleich von UTOPIHAN-ACT mit HOOVER . . .	85
5.1	Unterschiede der eval19 und M2E23 EMAC Simulationen.	114

Kapitel 1

Theoretischer Hintergrund

In den folgenden Abschnitten wird eine grundlegende Einführung in die Atmosphärenchemie, im Speziellen in die Troposphärenchemie, gegeben. Dies dient dazu, die Arbeit und ihre Bedeutung in einem Gesamtkontext begreiflich zu machen und soll aktuelle Fragestellungen der Troposphärenchemie aufzeigen.

1.1 Grundlegende Mechanismen der Troposphärenchemie

Unsere Atmosphäre besteht zu mehr als 99% aus den Gasen Stickstoff (78.1%), Sauerstoff (20.9%), Argon (0.93%) und CO₂ (0.0035%). Diese Verhältnisse verändern sich im Laufe der Zeit nur sehr langsam, so dass sie in unserer Zeitempfindung als konstant betrachten werden können. Neben diesen Hauptkonstituenten der Atmosphäre existieren noch eine grosse Anzahl Moleküle, deren jeweilige Konzentrationen zum Teil stark schwanken. Obgleich diese Spezies quantitativ nur einen sehr geringen Teil der Atmosphäre ausmachen, sind es doch diese sogenannten Spurengase, die in um viele Grössenordnungen kleineren Mischungsverhältnissen von ppmv bis sub-pptv vorliegen¹, die einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften unserer Atmosphäre haben. Sie beeinflussen faktisch alle Bereiche des Lebens unseres terrestrischen Ökosystems. So lassen sie zum Beispiel nur sehr selektive Bereiche des elektromagnetischen Spektrums auf die Oberflä-

¹ ppmv = engl. parts per million by volume = 10^{-6} mol/mol; pptv = engl. parts per trillion by volume = 10^{-12} mol/mol

che unseres Planeten kommen. Die Ozonschicht in der Stratosphäre filtert die für Landlebewesen auf unserem Planeten tödliche UV-B Strahlung zu ca 99% heraus, so dass ein Leben in der uns bekannten Form überhaupt erst möglich ist.

Es sind auch die Spurengase, die einen massgeblichen Einfluss auf das Klima auf unserem Planeten haben. Im Zuge der immer stärker werdenden Auswirkungen des Klimawandels und der wachsenden Anzeichen für einen signifikanten anthropogenen Einfluss auf das Klima, wird ein für unser Leben hier auf der Erde ebenfalls essentieller Effekt genannt: der Treibhauseffekt. Kurzwellige Sonnenstrahlen erwärmen unseren Planeten während dieser die Energie zu höheren Wellenlängen verschoben im thermischen Infrarotbereich wieder abgibt. Einige Gasmoleküle sowie Wolkentröpfchen und Aerosolpartikel haben die Eigenschaft diese thermische Infrarotstrahlung zu absorbieren. Da die von diesen Teilchen wieder abgegebene Energie gleichförmig in alle Raumrichtungen emittiert wird, bedeutet das eine Teilrückstrahlung der Energie in Richtung Erde. Somit wirkt der Effekt einer gleichförmigen Abkühlung entgegen, und erzeugt eine dem normalen thermischen Gleichgewichtszustand gegenüber erhöhte Temperatur auf der Erde. Diese Eigenschaft der Absorption und Reemission von Infrarotstrahlung variiert von Molekül zu Molekül sehr stark. Methan, Lachgas und Kohlenstoffdioxid zum Beispiel, sind Gase mit einem starken Treibhauseffekt. Sie beeinflussen das Klima auf unserem Planeten signifikant, obwohl sie nur in vergleichbar sehr kleinen Mischungsverhältnissen vorkommen.

Wie kann es nun aber sein, dass bei ständigen Emissionen, sowohl anthropogenen als auch natürlichen Ursprungs, die Konzentrationen der vielen Spurengase im Vergleich zu den Hauptkonstituenten der Atmosphäre dauerhaft so gering bleiben? Dieser Effekt ist auf die atmosphärische Selbstreinigungskraft zurückzuführen. Ein Hauptmerkmal unserer Atmosphäre ist ihre einzigartig hohe Oxidationskraft. Flüchtige organische Verbindungen und andere Stoffe, die in die Atmosphäre gelangen, werden durch sukzessive Oxidation zu CO_2 , H_2SO_4 und HNO_3 in lösliche Verbindungen überführt und per nasser und trockener Deposition aus dem System entfernt. Diese Oxidationsmechanismen sind demnach dafür verantwortlich, die in die Atmosphäre emittierten Verbindungen zu entfernen, und unterdrücken so eine ansonsten mit wachsenden Emissionen einhergehende immer stärker werdende klimatische Veränderung. Hydroperoxide und Formaldehyd haben einen direkten Effekt auf die Oxidationskraft der Atmosphäre. Die troposphärische Oxidationschemie ist ein zentraler Aspekt dieser Arbeit. In den

folgenden Abschnitten werden die wichtigsten allgemeinen Oxidationsmechanismen in der Troposphäre, die sogenannte VOC-NO_x-O_x-HO_x-Chemie,² erläutert.

1.1.1 Die wichtigsten chemischen Prozesse der Troposphäre: Die VOC-NO_x-O_x-HO_x-Chemie

Eine Schlüsselrolle für die Oxidationskraft der Atmosphäre hat das Ozon, dessen Photolyse in der Troposphäre eine weitverzweigte Radikalchemie startet, welche die eigentlichen elementaren Oxidationsprozesse der Troposphärenchemie beinhaltet. Von diesen Radikalen wiederum kommt dem extrem reaktiven Hydroxyl-Radikal (OH)³ eine Schlüsselrolle zu, da es als Hauptakteur in weitem Umfang die Oxidationskraft der Atmosphäre determiniert (*Lelieveld et al.*, 2004). Aus diesem Grund wird das OH-Radikal auch als atmosphärisches Waschmittel bezeichnet. Eine schematische Darstellung der wichtigsten troposphärenchemischen Prozesse findet sich in Abbildung 1.

Bis in die siebziger Jahre wurde davon ausgegangen, dass die Ozonproduktion in der Stratosphäre stattfindet. Das gebildete Ozon gelangt über dynamische Prozesse in die Troposphäre, um letztendlich am Boden zerstört zu werden (*Junge*, 1963). Erst 1973 wies *Crutzen* (1973) auf eine photochemische Produktion innerhalb der Troposphäre hin, die bei Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH₄) in Gegenwart ausreichender Mengen von Stickoxiden stattfindet. Nach heutigem Erkenntnisstand aus Feldmessungen und Modellergebnissen wird von einem Anteil von 15-40 % an stratosphärischem Ozon in der Troposphäre ausgegangen (*Roelofs and Lelieveld*, 1997; *Wang et al.*, 1998; *Crutzen et al.*, 1999). Trotz seiner geringen Hintergrundmischungsverhältnisse von ca. 15 ppbv in der unbelasteteren südlichen Hemisphäre und von ca. 30 ppbv in der Nordhemisphäre (*Crutzen and Zimmermann*, 1991) hat das Ozon einen maßgeblichen Einfluss auf die Chemie der Troposphäre. Bei der Photolyse von Ozon durch Strahlung mit $\lambda < 335$ nm wird ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom⁴ freigesetzt. Dessen

² VOC = flüchtige organische Verbindungen von engl. Volatile Organic Compounds; NO_x = NO + NO₂; O_x = O₃ + NO₂; HO_x = OH + HO₂

³ Die atmosphärische Lebensdauer der OH Radikale liegt unterhalb einer Sekunde (*Heard and Pilling*, 2003)

⁴ O(¹D) = elektronisch angeregte Form von Sauerstoff
O(³P) = elektronische Grundzustandskonfiguration von Sauerstoff

1.1. Grundlegende Mechanismen der Troposphärenchemie

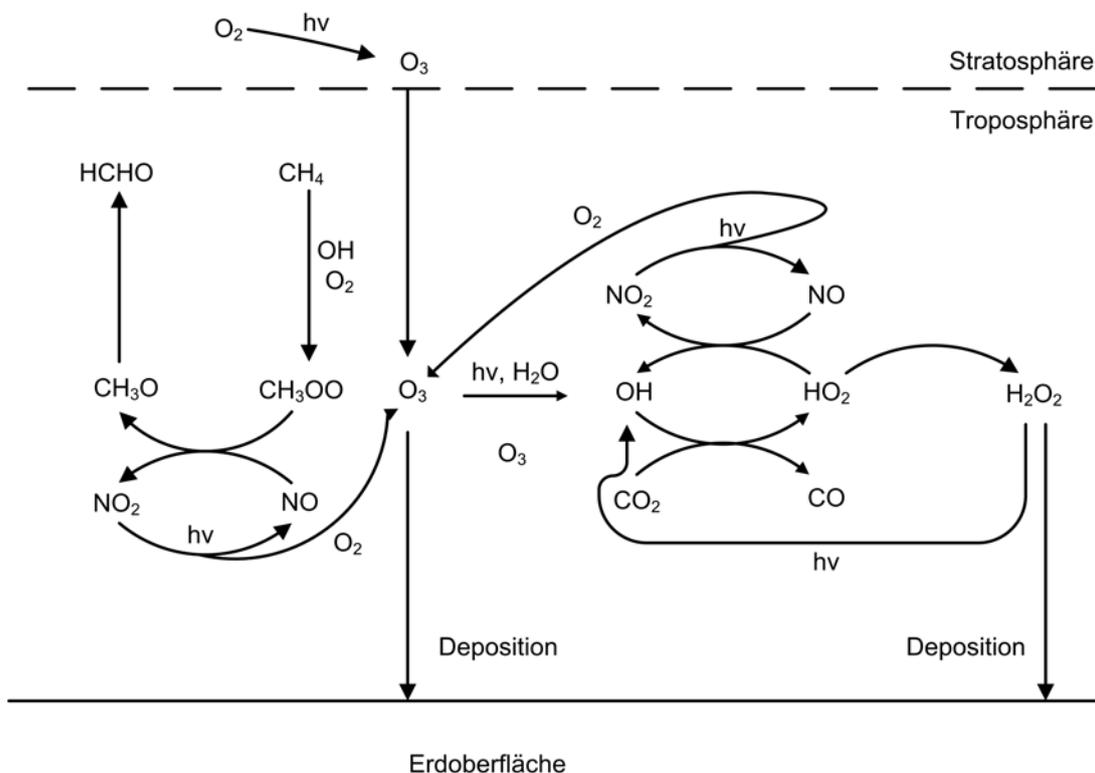
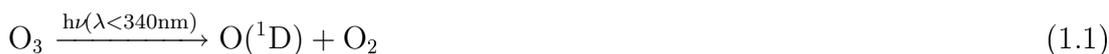


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der wichtigsten chemischen Prozesse der Troposphäre: die sogenannte VOC-NO_x-O_x-HO_x-Chemie.

Reaktion mit Wasserdampf liefert zwei OH Radikale:

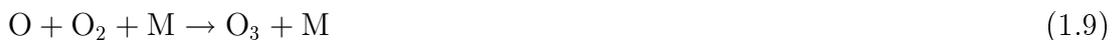


Bei 298 K, Normaldruck⁵ und 50% relativer Luftfeuchtigkeit werden ca. 0.2 OH-Radikale pro O(¹D) erzeugt. Der Rest der angeregten Sauerstoffatome wird durch Stöße mit Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen in die desaktivierte O(³P) Konfiguration überführt. Die Photolyse von Ozon in Gegenwart von Wasserdampf ist tagsüber die Hauptquelle für OH Radikale, zumindest in Bereichen der Atmosphäre mit ausreichender Wasserdampfkonzentration. In den Bereichen der Atmosphäre in denen die Luft trockener ist, wie in grossen Höhen und hohen Breiten, kommt

⁵ Normaldruck $p = 1013.25 \text{ hPa}$

anderen Reaktionen eine zunehmende Bedeutung für die OH-Produktion zu. Hier spielen zum Beispiel die Peroxide eine Rolle (*Crawford et al.*, 2000; *Cohan et al.*, 1999; *Folkins et al.*, 1998; *Prather and Jacob*, 1997; *Jaeglé et al.*, 1997). Zusammen mit Formaldehyd sind sie für ca. 30 % der HO_x-Produktion verantwortlich (*Lee et al.*, 1997). Die OH Radikale liegen in einer Konzentration von nur etwa 10⁶ Molekülen pro cm³ vor, dennoch sind sie aufgrund der hohen Reaktivität verantwortlich für die Oxidation des größten Teils der organischen Verbindungen, die in die Atmosphäre gelangen. Die OH-Konzentration definiert somit die Oxidationskraft der Atmosphäre und beeinflusst damit maßgeblich ihre Zusammensetzung. In der unbelasteten Atmosphäre wird die Photochemie durch Oxidation von CO und CH₄ bestimmt, wobei etwa 60-70 % der OH Radikale mit CO reagieren und der Großteil der restlichen 40 % mit CH₄. Eine wichtige Rolle als Katalysatoren nehmen die Stickoxide in der Troposphärenchemie ein. Die Stickoxidmischungsverhältnisse bestimmen häufig den Verlauf des oxidativen Abbaus der organischen Substanzen in der Atmosphäre. So werden die chemischen Bedingungen anhand von NO_x der in zwei Regime aufgeteilt.

In Gegenwart von ausreichenden Mengen Stickoxid ⁶ entsteht bei der Oxidation von Kohlenmonoxid Ozon:

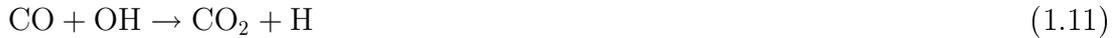


In einer Umgebung mit niedrigen NO_x-Konzentrationen ⁷ erfolgt die Oxidation von CO jedoch nach folgendem Mechanismus, bei dem Netto eine Ozonzerstörung

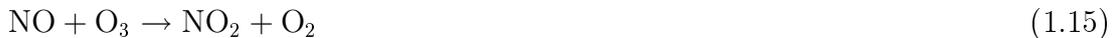
⁶ "High-NO_x-Regime": NO-Mischungsverhältnis > 50 pptv

⁷ "Low-NO_x-Regime": NO-Mischungsverhältnis < 50 pptv

stattfindet:



Das Verhältnis der Reaktionskonstanten von 1.13 zu 1.7 beträgt etwa 1:4000. Typische Ozonmischungsverhältnisse in der Grenzschicht liegen bei 25 ppbv und gehen bis zu 100 ppbv in der oberen Troposphäre. Nach Gleichung 1.7 dominiert die O_3 -Produktion den O_3 -Verlust ab einem Mischungsverhältnis von 5 pptv NO in der Grenzschicht, und ab 20 pptv NO in der oberen Troposphäre. Obwohl diese Mischungsverhältnisse extrem niedrig sind werden sie dennoch in weiten Teilen der unbelasteten Troposphäre, wie etwa der maritimen Grenzschicht, unterschritten. NO -Emissionen aus dem Meer sind sehr gering und es wird rasch zur wasserlöslichen Salpetersäure (HNO_3) oxidiert (*Carroll and Thompson, 1995*).



In der Abwesenheit von OH -Radikalen bildet sich nachts N_2O_5 :



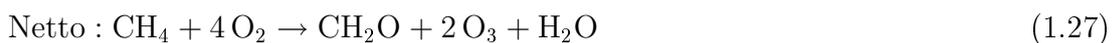
Dieses reagiert auf der Oberfläche von Aerosolen und in Wolkenröpfchen mit Wasser zu HNO_3



Die Produktion von Salpetersäure ist demnach hoch in in dunklen und kalten Perioden, wenn die Entstehung von N_2O_5 begünstigt ist. Sie wird effektiv durch nasse oder trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Aufgrund der geringen Photolyserate ist sie eine absolute Senke für NO_x .

Die kurze Lebensdauer von NO_x beschränkt die troposphärische Produktion von

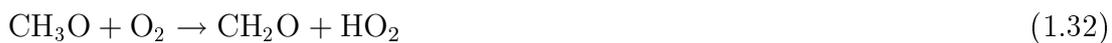
O₃ damit hauptsächlich auf Gegenden mit lokalen Stickoxidquellen. Ein Reservoir für Stickoxide in Regionen fernab von Emissionsquellen bildet das Peroxyacetylnitrat (PAN). Dieses Molekül hat in den kalten Regionen der mittleren und oberen Troposphäre eine lange Lebensdauer und wird deshalb auch in Gegenden transportiert, in die keine kurzlebigen anthropogenen Emissionen gelangen. In warmen Regionen der Troposphäre zerfällt das thermisch instabile PAN zu NO_x und vergrößert somit den Einflussbereich der NO_x-Chemie (*Singh et al.*, 1986, 1996). In der Nordhemisphäre sind die Stickoxid-Emissionen hauptsächlich anthropogener Natur, während in den Tropen Blitze und Biomassenverbrennung als Quellen dominieren. In der freien maritimen Troposphäre wurden Mischungsverhältnisse von <5pptv gemessen (*Carroll and Thompson*, 1995; *Thompson et al.*, 1993), was bedeutet, dass in weitreichenden Gebieten der Troposphäre Ozon abgebaut wird. Neben der Kohlenmonoxid-Oxidation spielt Methan in der unbelasteten Troposphäre eine bedeutende Rolle in der Oxidationschemie und beeinflusst sowohl das HO_x- als auch das O_x-Budget. Die CH₄-Oxidation wird durch Abstraktion eines H-Atoms durch ein OH-Radikal eingeleitet. Nach Anlagerung eines Sauerstoffatoms an das Methylradikal entscheidet wieder die NO_x-Konzentration über den weiteren Verlauf der Reaktion. In Gegenwart ausreichender Mengen von Stickoxiden reagiert das Methylperoxyl-Radikal mit NO zum Methoxyradikal weiter, welches mit Sauerstoff zu Formaldehyd (HCHO) reagiert:



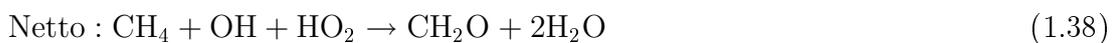
Liegt hingegen eine niedrige NO_x Konzentration vor, verläuft die Oxidation unter

1.1. Grundlegende Mechanismen der Troposphärenchemie

Bildung von Formaldehyd über einen der beiden folgenden Mechanismen:



oder



In einer NO-reichen Umgebung erfolgt die Oxidation von Methan unter Bildung von Ozon. Bei fehlendem NO hingegen werden bei der Oxidation von Methan HO_x -Radikale zerstört. Unabhängig vom Verlauf der Methanoxidation entsteht in jedem Fall Formaldehyd. Dieses Molekül hat eine Lebensdauer von ca. 4 h und ist photochemisch sehr reaktiv. Es wird entweder photolytisch oder durch Reaktion mit OH zu CO abgebaut:

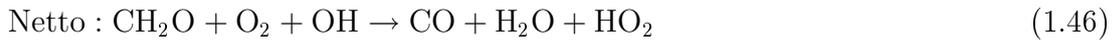


oder via alternativem Photolysekanal:

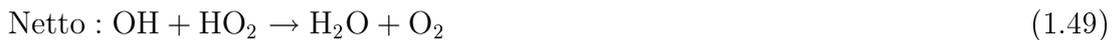


Die oxidative Abbaureaktion mit OH-Radikalen verläuft nach folgenden Reak-

tionsgleichungen:



Die bei der Methanoxidation intermediär entstandenen Methylperoxyradikale können auch einen direkten Einfluss auf das HO_x-Budget haben. Sie katalysieren, wie in den folgenden Gleichungen beschrieben, eine Kombination von OH- und HO₂-Radikalen:



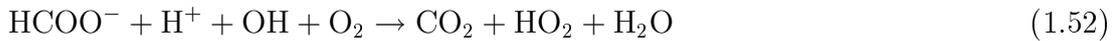
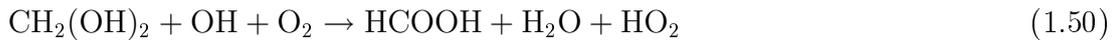
Je nach Reaktionskanal werden entweder die HO_x-Radikale umverteilt oder Hydroperoxyl (HO₂)-Radikale gebildet. Formaldehyd kann demnach einen signifikanten Einfluss auf das HO_x-Budget und das Verhältniss von OH zu HO₂ haben. Die Methanoxidation resultiert somit in NO-reichen Regimen in einer Produktion von Ozon und einer Destruktion von HO_x. Die komplexeren Reaktionszweige unter NO-armen Bedingungen führen zu einer Zerstörung von HO_x, welche durch die Weiteroxidation des entstandenen HCHO kompensiert werden kann. Entgegen früherer Annahmen, dass Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe⁸ keinerlei Einfluss auf die Chemie der unbelasteten Troposphäre haben, ist nach neueren Studien davon auszugehen, dass etwa 15% des Ozonbudgets auf NMHC zurückzuführen ist (*Wang et al.*, 1998).

1.1.2 Der Einfluss von Wolken auf die Atmosphärenchemie

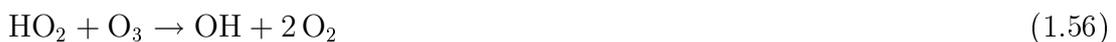
Ein troposphärisches Luftpaket befindet sich ca. 15% seiner Zeit innerhalb von Wolken, was einen massgeblichen Einfluss auf das Budget von manchen Spezies hat (*Lelieveld and Crutzen*, 1990). Wasserlösliche Spurengase wie H₂O₂ und HCHO, sowie diverse Säuren wie HNO₃, Schwefelsäure (H₂SO₄), Salzsäure (HCl), Ameisensäure (HCOOH) und Essigsäure (CH₃COOH) können in Wolkenröpf-

⁸ Von hier an: NMHC von engl. Non-Methane-Hydro-Carbon

chen gelöst und dann durch nasse Deposition aus dem System entfernt werden. Neben dem rein physikalischen Prozess des Auswaschens von Spezies finden aber auch chemische Reaktionen in der flüssigen Phase der Tröpfchen statt, die einen Einfluss auf die Chemie der Troposphäre haben. Ein Beispiel ist die Oxidation von HCHO durch OH in der flüssigen Phase, bei der intermediär Ameisensäure gebildet wird, die letztendlich zu Kohlendioxid weiteroxidiert wird:



HO₂-Radikale werden in Wolkentröpfchen gelöst und führen in der flüssigen Phase zum Abbau von Ozon:



Demnach hat eine Prozessierung eines Luftpaketes durch Wolken immer eine Verringerung der HO_x-Radikalkonzentration zur Folge.

1.2 Troposphärenchemie der Peroxide

In Abbildung 1.2 ist eine vereinfachte Darstellung der wesentlichen Reaktionen der Peroxide in der Troposphäre und deren Bezug zu den im vorangehenden Kapitel erläuterten Prozessen dargestellt. Wie aus der Darstellung ersichtlich ist, hängt die Konzentration von Formaldehyd direkt mit der der Peroxide zusammen. Das Zusammenspiel dieser Spezies hat einen signifikanten Einfluss auf das Budget von HO_x. Daher werden Formaldehyddaten im Rahmen dieser Arbeit mitbesprochen.

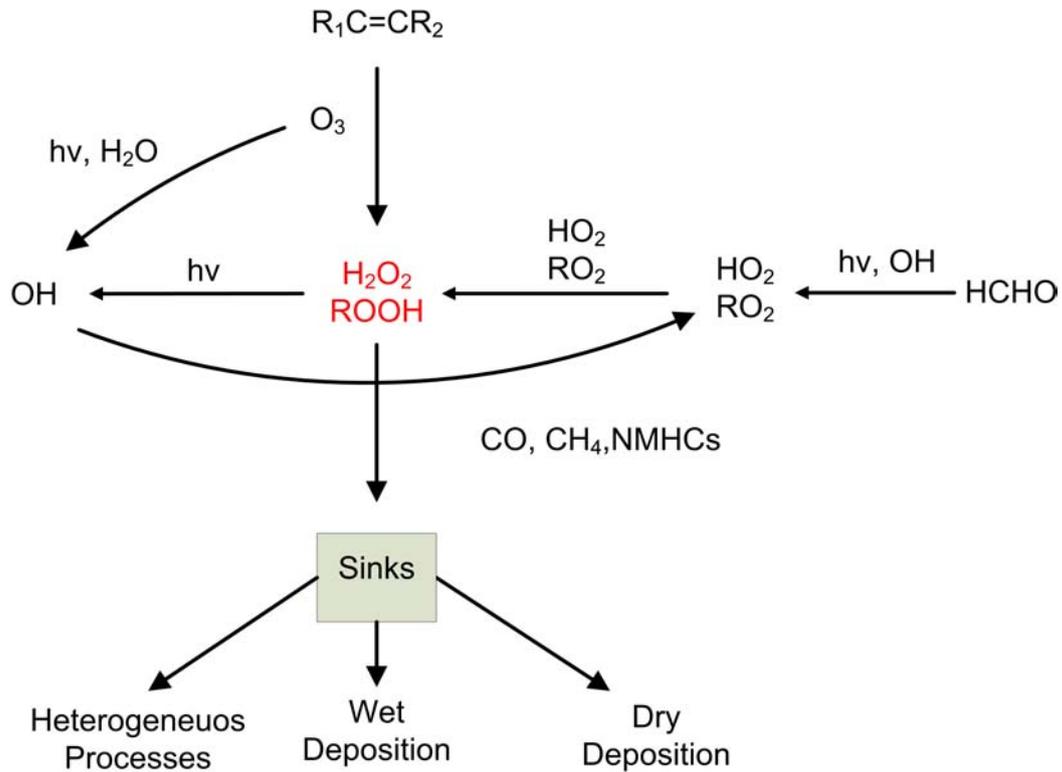
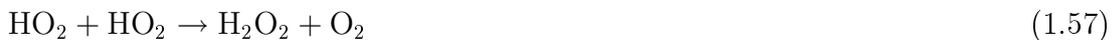


Abbildung 1.2: Vereinfachte schematische Übersicht der Troposphärenchemie der Peroxide.

1.2.1 Wasserstoffperoxid

1.2.1.1 Chemie der Gasphase

Atmosphärisches Wasserstoffperoxid entsteht hauptsächlich aus der Rekombination von HO_2 (Kleinman, 1986; Logan *et al.*, 1981):



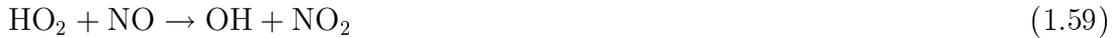
Diese Reaktion kann mit Wasser als Stoßpartner auch nach



mit erhöhter Reaktionsrate verlaufen (Hamilton and Lii, 1977). Diese Selbstreaktion der HO_2 -Radikale wird jedoch effektiv unterbunden, wenn ausreichend

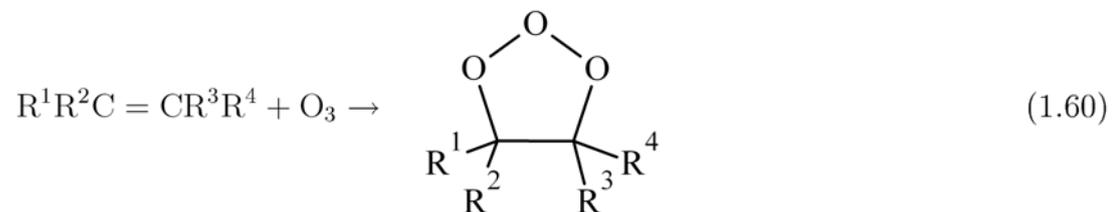
1.2. Troposphärenchemie der Peroxide

NO-Radikale, d.h. $\text{NO} > 0.01\text{-}0.1\text{ppbv}$ anwesend sind, da die Reaktion



schneller abläuft als die Rekombination der Radikale (*Lee et al.*, 2000). Für den low NO_x -Fall hängt die Produktion von Wasserstoffperoxid direkt von den Radikalquellen Ozon, Wasserdampf und Strahlung ab. Dieses Resultat wird bestätigt durch einfache Steady-State-Kalkulationen (*Daum et al.*, 1990; *Slemr and Tremmel*, 1994) sowie Messungen in der freien Troposphäre (*Daum et al.*, 1990; *Penkett et al.*, 1995) und der unverschmutzten planetaren Grenzschicht (*Ayers et al.*, 1992).

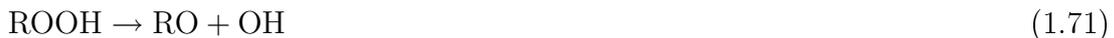
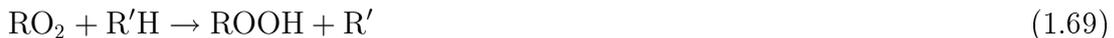
Eine weitere Quelle für Peroxide ist die Ozonolyse von Alkenen, bei der OH- und eventuell RO_x -Radikale gebildet werden (*Atkinson and Aschmann*, 1993; *Paulson and Orlando*, 1996; *Paulson et al.*, 1992; *Niki et al.*, 1987; *Horie and Moortgat*, 1991). Auf Angriff eines Ozon Moleküls an ein Alken erfolgt die Bildung eines zyklischen Fünfrings, dem Primärozonid:



Diese energiereiche Zwischenstufe zerfällt zu einem stabilen Keton bzw. Aldehyd mit der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ und einem energetisch angeregten und labilen Crige-Intermediat $\text{R}^3\text{R}^4\text{OO}^*$. Dieses Biradikal-Intermediat geht nun weitere Reaktionen innerhalb des Systems ein, bei denen CO, CO_2 , organische Verbindungen und freie Radikale entstehen. Die genauen Reaktionspfade des Abbaus der Biradikale sind nach wie vor unvollständig aufgeklärt, jedoch sind verschiedene Produktionsraten für das OH-Radikal aus Reaktionen von Alkenen mit Ozon bekannt (*Niki et al.*, 1987). Mit niedrigen NO_x -Konzentrationen können sich aus den HO_x -Spezies dann Peroxide bilden.

Es finden sich in der Literatur Aussagen, dass Peroxide auch direkt aus der Ozonolysereaktion entstehen können ohne HO_x als intermediäre Vorläufersubstanzen zu durchlaufen (*Hatakeyama et al.*, 1993; *Gäb et al.*, 1985; *Becker et al.*, 1990; *Hewitt and Kok*, 1991; *Horie et al.*, 1994; *Simonaitis et al.*, 1991). Jedoch sind

die bislang angegebenen Mechanismen und Bildungsraten in verschiedenen Studien widersprüchlich. In Anbetracht der großen biogenen Emissionen von VOC (*Fehsenfeld et al.*, 1992) sind diese Reaktionen potentiell bedeutsame Quellen für Peroxide. Eine Abschätzung des Anteils dieser Reaktionen an der Peroxidproduktion ist aufgrund des lückenhaften Wissensstandes derzeit nicht möglich. Eine weitere in der Literatur diskutierte Bildungsreaktion für atmosphärische Peroxide ist die direkte Bildung durch Biomassenverbrennung (*Lee et al.*, 1998, 1997). Folgende Reaktionen werden in diesen Studien angeführt, um die Produktion von Peroxiden zu erklären:



Über die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Teilschritte leiten die Autoren eine stärkere Bildung von Wasserstoffperoxid im Vergleich zu organischen Peroxiden für Feuer mit hohen Temperaturen ab. Bestätigung findet diese Vermutung durch Messergebnisse aus dieser Studie, die stark erhöhte Konzentrationen von Wasserstoffperoxid in der Nähe von Biomassenverbrennung zeigen aber nur schwach erhöhte Werte für Methylhydroperoxid. Auch Ergebnisse von Laborstudien zu Feuern unterstützen in der gleichen Studie die Emission von Peroxiden bei Verbrennungsprozessen. Im Rahmen dieser

1.2. Troposphärenchemie der Peroxide

Arbeit wurden auch Peroxidmessungen auf einem Forschungsschiff durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass im Laufe dieser Kampagne fast nur durch Abgase des eigenen Schiffschornsteins verschmutzte Luft gemessen werden konnte, werden diese Daten hier nicht gezeigt. Es ist jedoch in diesem Zusammenhang bemerkenswert, dass beim Messen von Schiffsdieselabgasen keinerlei Erhöhung der Peroxidkonzentrationen festzustellen war. Es muss also qualitative Unterschiede geben, z.B. bei der Art der verbrannten Biomasse um diese widersprüchlichen Ergebnisse in Einklang miteinander zu bringen.

Die Senken für Wasserstoffperoxid sind die Photolyse



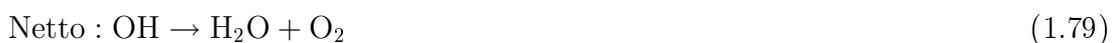
die Reaktion mit OH



und zu einem quantitativ geringen Teil die Reaktion mit NO



Die wichtigsten Senken insgesamt stellen die Photolyse und die Reaktion mit OH dar (*Lee et al.*, 2000). Daneben werden Peroxide noch sehr effektiv durch Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Sowohl die trockene als auch die nasse Deposition des sehr gut löslichen H_2O_2 finden mit hoher Effektivität statt, was sich in der hohen Henry Konstante von $K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^5 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ausdrückt (*Sander et al.*, 2005a). Da für die Bildung von H_2O_2 zwei HO_x -Moleküle benötigt werden, bei dessen Photolyse jedoch auch zwei entstehen, kann H_2O_2 als Reservoirspezies betrachtet werden. So stellt jede Senke von H_2O_2 potentiell auch eine Senke von HO_x dar. Ein Beispiel hierfür ist folgende Reaktionssequenz:



Peroxide sind aufgrund ihrer effektiven Deposition im Allgemeinen eine effektive

Radikalsenke in der Atmosphäre, auch wenn sie wie oben beschrieben in Teilen der Atmosphäre als HO_x-Quellen fungieren.

1.2.1.2 Chemie der Flüssigphase

Aufgrund seiner hohen Löslichkeit spielt die Chemie der Flüssigphase eine erhebliche Rolle im Budget von Wasserstoffperoxid. Dabei kann in Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren Wasserstoffperoxid in der flüssigen Phase sowohl gebildet als auch zerstört werden. Durch Disproportionierung von HO₂-Radikalen in Wolkentröpfchen wird Wasserstoffperoxid gebildet:



Die HO₂-Radikale gelangen durch Auswaschprozesse in Wolken in die flüssige Phase (*McElroy*, 1986b; *Chameides and Davis*, 1982; *Chameides*, 1984; *Chameides and Davis*, 1983). In Abhängigkeit vom pH-Wert der flüssigen Phase gibt es alternative Reaktionswege, wie zum Beispiel über das Superoxid-Ion (*McElroy*, 1986a; *Finlayson-Pitts and Pitts*, 1986). Eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Wasserstoffperoxid in flüssiger Phase diskutieren *Anastasio et al.* (1994) und *Arakaki et al.* (1995). Hier wird die photochemische Produktion von Peroxiden vorgeschlagen, jedoch ohne einen konkreten Mechanismus zu etablieren. Beteiligt an der Reaktion sind verschiedene organische Verbindungen, aber auch anorganische Komplexe und Suspensionen von Titanoxiden (*Zuo and Hoigne*, 1992; *Faust and Allen*, 1992; *Faust and Zepp*, 1993; *Deng and Zuo*, 1999).

Eine wichtige Senke für Wasserstoffperoxid in Wolkentröpfchen ist die Reaktion mit Schwefeldioxid (SO₂):



Bei einem pH-Wert unterhalb von 4.5 ist die Oxidation von SO₂ durch Peroxide zu Schwefelsäure in Wolkentröpfchen einer der maßgeblichen Gründe für die Bildung von saurem Regen (*Penkett et al.*, 1979; *Finlayson-Pitts and Pitts*, 1986). Außerdem geht Wasserstoffperoxid Fenton-ähnliche Reaktionen mit Übergangsmetallen wie Eisen (Fe(II)) ein (*Weschler et al.*, 1986; *Graedel and Goldberg*, 1983;

Jackson and Hewitt, 1999).



Diese Reaktionen resultieren normalerweise in einer Nettozerstörung der Peroxide. Jedoch kann es unter Umständen, in Abhängigkeit von Eisen- und Peroxidkonzentrationen, sein, dass folgende Reaktionen auch eine Nettoproduktion von Wasserstoffperoxid ergeben (*Weinstein-Lloyd and Schwartz, 1991*):



Aufgrund seiner Vorläufer und Senken zeigt Wasserstoffperoxid oft eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit von Umweltfaktoren wie Wasserdampfkonzentration, Sonneneinstrahlung, Bodennähe sowie Art und Häufigkeit von Wolken.

1.2.2 Organische Peroxide

1.2.2.1 Chemie der Gasphase

Die organischen Peroxide ROOR' sind Derivate des Wasserstoffperoxids, bei denen entweder ein oder beide Wasserstoffatome durch einen organischen Kohlenwasserstoffrest substituiert sind. Doppelte Substitution liefert organische Peroxide, einfache Substitution führt zu organischen Hydroperoxiden. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die Hydroperoxide besprochen. Sie entstehen ihres gleichen Aufbaus wegen folglich analog zur Bildung von H₂O₂ aus Rekombination von Radikalen



wobei die organischen Peroxyradikale durch photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen nach Gleichung 1.21 gebildet werden. Organische Peroxide können aber auch aus der Ozonolyse von Alkenen entstehen (*Becker et al., 1990; Hewitt*

and Kok, 1991)



Bislang wurden in Studien folgende Peroxide in der Atmosphäre identifiziert: Methylhydroperoxid (MHP), Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP), Hydroxyethylhydroperoxid (1-HEHP), Ethylhydroperoxid (EHP) und Bis-hydroxymethylhydroperoxid (BHMP) (*Lee et al.*, 1997; *Fels and Junkermann*, 1994; *Hewitt and Kok*, 1991; *Hellpointner and Gäb*, 1989; *Hua et al.*, 2008).

Den größten Teil der organischen Peroxide macht MHP aus. In der maritimen Grenzschicht und freinen Troposphäre ist es das bislang einzige in signifikanten Mengen nachgewiesene organische Peroxid (*Weller et al.*, 2000; *Lee et al.*, 1998; *O'Sullivan et al.*, 1999). MHP entsteht hauptsächlich durch Oxidation von Methan



Aufgrund der schnelleren Reaktion des NO Radikals mit dem Methylperoxyradikal (CH_3OO) als von HO_2 mit CH_3OO ist die Produktion von MHP stark von der NO Konzentration abhängig. Schon ab einem Mischungsverhältnis von wenigen hundert pptv NO findet fast ausschließlich die Reaktion 1.22 statt und eine Bildung von organischem Peroxid wird effektiv unterdrückt, und es bildet sich Formaldehyd nach:



Das Reaktionsschema in Abbildung 1.3 zeigt den Zusammenhang und den Einfluss von NO und HCHO auf die Bildung von MHP. Der Angriff vom OH-Radikal auf Methan und die H-Abstraktion leitet die Oxidierung ein. Nach Anlagerung von O_2 an das intermediär gebildete Methylradikal eröffnen sich dem entstandenen Methylperoxyradikal zwei Reaktionswege. Einmal die Reaktion mit NO zum Methoxyradikal, was mit O_2 Formaldehyd bildet. Oder alternativ die Reaktion mit HO_2 zu MHP. Die wichtigsten Senken stellen analog zu H_2O_2 die Deposition,

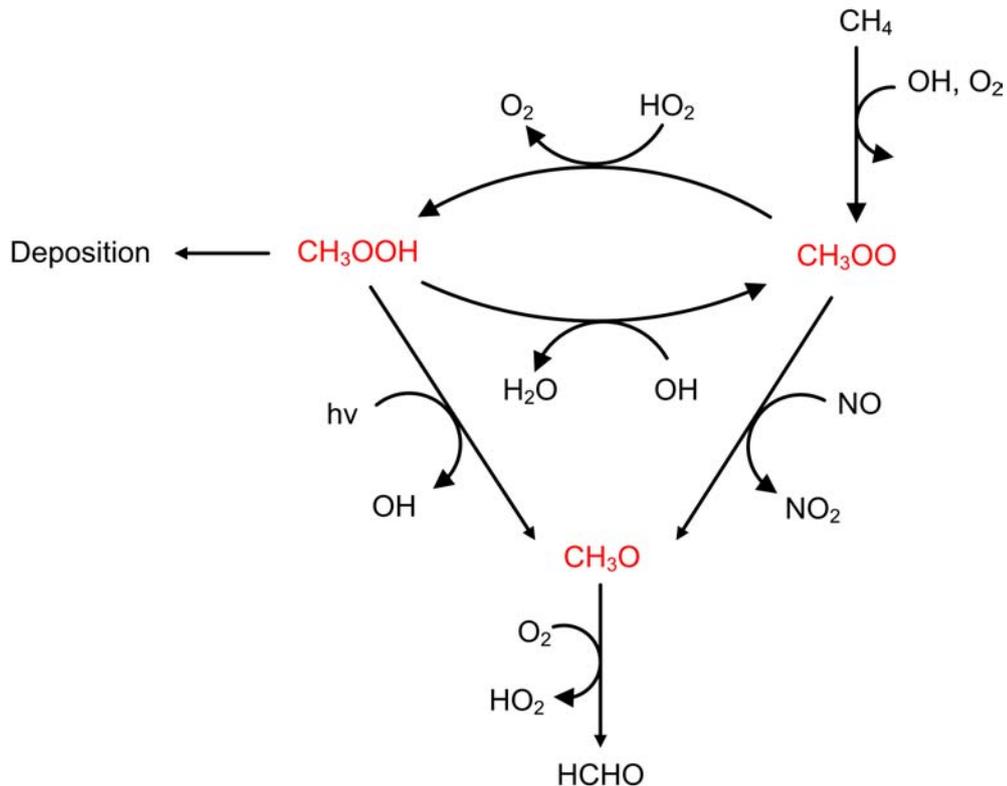


Abbildung 1.3: Einfluss von NO auf die MHP- und Formaldehydchemie in der Troposphäre. Schon ab wenigen hundert pptv NO verläuft praktisch nur noch die Reaktion des Methylperoxyradikals zum Methoxyradikal unter Bildung von NO₂ ab. Die Bildung von MHP wird so unterdrückt.

Photolyse und Reaktion mit OH dar.



Methan ist die Hauptvorläufersubstanz für Methylhydroperoxid in der Troposphäre. Es ist aufgrund seiner langen Lebensdauer von ca. 8 Jahren relativ homogen verteilt (*Lelieveld et al.*, 1998). Das lässt für Methylhydroperoxid ebenfalls eine homogenere Verteilung vermuten als das für Wasserstoffperoxid der Fall ist.

1.2.2.2 Chemie der Flüssigphase

Analog zur Bildung von Wasserstoffperoxid diskutieren *Anastasio et al.* (1994) und *Arakaki et al.* (1995) auch eine photochemische Quelle innerhalb von Hy-

drometeoren für Hydroxymethylhydroperoxid. Ebenso können einige organische Peroxide, wie Methylhydroperoxid und Peroxyessigsäure, analog zu Wasserstoffperoxid S(IV)-Spezies zu S(VI)-Spezies zu oxidieren (*Calvert and Stockwell*, 1983; *Calvert et al.*, 1985). Daher sind Wolkentropfen auch für organische Peroxide eine Senke. Jedoch ist sowohl die Löslichkeit der organischen Peroxide als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Oxidationsreaktion geringer. Somit sind die Auswirkungen auf beiden Seiten kleiner als für Wasserstoffperoxid.

1.3 Die räumliche Verteilung der Peroxide - Stand der Forschung

In diesem Abschnitt werden relevante Ergebnisse früherer Messungen zusammengefasst, die einen Überblick über den bisherigen Stand der Forschung geben. Die Anzahl Studien über die räumliche Verteilung der atmosphärischen Peroxide ist immer noch gering und nur wenige Studien im Sinne dieser Arbeit wurden bisher durchgeführt. So ist noch keine systematische Untersuchung der Mischungsverhältnisse der Peroxide über Europa und deren saisonale Variation in der Literatur bekannt. Die vorliegende Arbeit schliesst eine bis dato existierende Lücke an Messdaten für troposphärische Peroxide.

1.3.1 Vertikale Verteilung

In der ersten Studie über die vertikale Verteilung von Peroxiden Anfang der achtziger Jahre wurde ein Maximum für Wasserstoffperoxid am oberen Rand der planetaren Grenzschicht in einer Höhe von 2-4 km über den USA beobachtet (*Heikes et al.*, 1987). Die Beobachtung eines Maximums in dieser Höhe wurde später von Studien über Großbritannien (*Gallagher et al.*, 1991), den USA (*Daum et al.*, 1990; *Ray et al.*, 1992; *Tremmel et al.*, 1994; *Weinstein-Lloyd et al.*, 1998; *Snow et al.*, 2003; *Snow and Walega*, 2007), dem Atlantik (*Perros*, 1993; *OSullivan et al.*, 1999) und dem Pazifik (*Genfa et al.*, 1999; *OSullivan et al.*, 1999) bestätigt. Für MHP wurde ein vergleichbares Maximum zum Teil, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt, ebenfalls in den Studien von (*Weinstein-Lloyd et al.*, 1998; *Palenik et al.*, 1987; *OSullivan et al.*, 1999; *Snow et al.*, 2003; *Snow and Walega*, 2007) gefunden. Diese Form der vertikalen Verteilung von Wasserstoffperoxid

kann durch das Zusammenspiel mehrerer Effekte verstanden werden.

Generell ist die Konzentration der Peroxide stark von den Vorläufersubstanzen abhängig, das heisst von den HO_x -Radikalen und damit von Ozon, Wasserdampf und Strahlung. Daher nimmt die Konzentration mit steigender Höhe analog zur Wasserdampfkonzentration ab. Daher sollte die Konzentration in der Grenzschicht und in Bodennähe am höchsten sein. Hier spielt jedoch der Effekt der Deposition eine entgegengesetzte Rolle (*Hall et al.*, 1999; *Hall and Claiborn*, 1997; *Heikes et al.*, 1996; *Jonson and Isaksen*, 1992; *Lawrence and Crutzen*, 1998). Zusätzlich werden Peroxide hier durch Niederschlag (*OSullivan et al.*, 1999) sowie heterogenen Reaktionen mit Partikeln, Eis und Wolken entfernt (*Audiffren et al.*, 1999; *Snider and Murphy*, 1995; *Das and Husain*, 1999). Die daraus resultierende vertikale Verteilung der Peroxide ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Beim Betrachten unterschiedlicher Studien fällt eine große Bandbreite der gefundenen Mischungsverhältnisse auf. In der Literatur wird immer wieder eine große Variabilität der Peroxide hervorgehoben, so dass einzelne Profile deutlich von diesem "Idealbild" abweichen können.

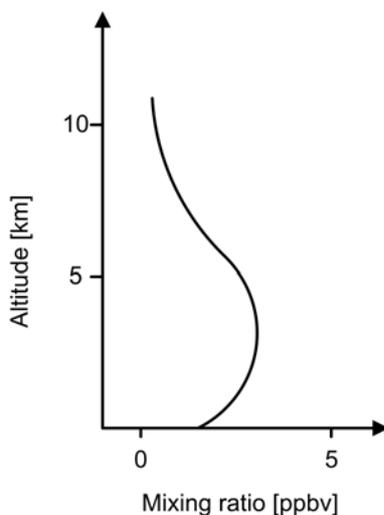


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des vertikalen Wasserstoffperoxidprofils. Die Abnahme am Boden ist auf Depositionseffekte zurückzuführen. Die Abnahme mit der Höhe geht mit dem fallenden Wassergehalt und damit reduzierten Radikalquellen einher.

1.3.2 Geographische Verteilung

Zur geographischen Verteilung findet sich in *Heikes et al.* (1987) bereits ein Hinweis auf einen negativen Breitengradienten (d.h. abnehmende Konzentration mit steigendem Breitengrad) von Wasserstoffperoxid. Eine schematische Darstellung der Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses vom Breitengrad findet sich in Abbildung 1.5. Diese Beobachtung findet sich in der Studie nur für die Grenzschicht und in der unteren Troposphäre, während im oberen Bereich der Messung von 3-3.5 km keinerlei Gradient ermittelt werden konnte. Im gleichen Jahr zeigen *van Valin et al.* (1987) in einer Studie über den mittleren USA in einer Höhe von 1700-2600 m einen Nord-Süd-Gradienten von 0.04-0.05 ppbv/° H₂O₂. Diese Werte werden in gleicher Größenordnung bestätigt über dem Atlantik vom Äquator bis 50°N von *Jacob and Klockow* (1992). Weitere Studien über dem Atlantik belegen einen Breitengradienten der Peroxide in der maritimen Grenzschicht (*Slemr and Tremmel*, 1994; *Perros*, 1993; *Weller et al.*, 2000). Diesen schiffsbasierten Studien folgten flugzeuggestützte Messungen, die das bisherige Bild auf die gesamte Troposphäre ausweiteten. *OSullivan et al.* (1999) finden einen Gradienten der Peroxide über dem Pazifik und dem Nordatlantik bis in die freie Troposphäre, wobei die Stärke des Trends mit wachsender Höhe abnimmt und ab 8 km nicht mehr signifikant ist. Diese Messungen bestätigten zum ersten Male im vollen Umfang eine bis dato nur vermutete Bestimmung der Peroxide durch die Photochemie. Dies konnte später durch Messungen von *Snow et al.* (2003) und *Snow and Walega* (2007) über dem Norden der USA ebenfalls in der gesamten freien Troposphäre bestätigt werden.

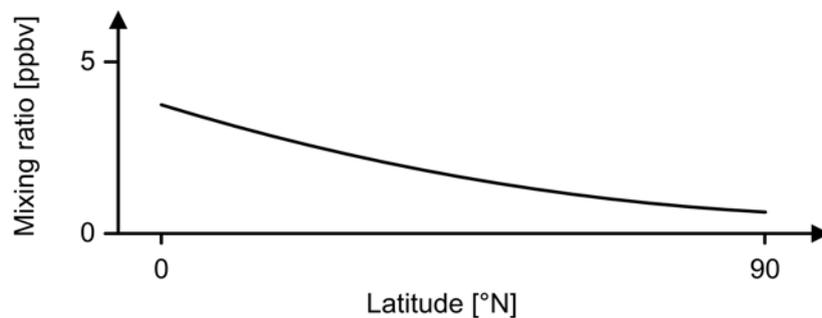


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der idealisierten horizontalen Verteilung von Wasserstoffperoxid in der Atmosphäre.

1.3.3 Tagesgang und saisonale Variation

Erste Ergebnisse über Tagesgänge und saisonale Variation von Wasserstoffperoxid finden sich in *Jacob et al.* (1987). Diese Studie über Messungen in Dortmund findet ein Maximum der Konzentrationen im Sommer und am Nachmittag, sowie ein Minimum der Konzentration im Winter. Analoge Ergebnisse werden später für die mittleren USA (*van Valin et al.*, 1987), Virginia (*Olszyna et al.*, 1988), Los Angeles (*Sakugawa and Kaplan*, 1988, 1989), Cape Grim (Tasmanien) (*Ayers et al.*, 1992, 1996), die kanadische Polarregion (*de Serves*, 1994), die Bayrischen Alpen (*Fels and Junkermann*, 1994) und die maritime Grenzschicht über dem subtropischen Pazifik bestätigt (*Watanabe et al.*, 1996). *Fels and Junkermann* (1994) finden auch für Hydroxymethyl-Hydroperoxid (HMHP) und MHP einen Jahresgang mit Maximum im Mai. *OSullivan et al.* (2004) finden bei Langzeitstudien in der gesamten Pazifischen Troposphäre für die Konzentration von Wasserstoffperoxid (38 ± 16)% und für MHP (61 ± 15)% höhere Konzentrationen im Herbst als im Frühling.

Verschiedene Studien zur Untersuchung von Tagesgängen von Peroxiden finden in Abhängigkeit vom Messpunkt scheinbar widersprüchliche Ergebnisse. Jedoch kann man unter Berücksichtigung der relativ langen Lebensdauer von einigen Tagen speziell in der unteren Troposphäre und unter Berücksichtigung der Meteorologie an den Messstationen, einen gewissen Konsens in der Literatur finden. In der freien Troposphäre und an Bergstationen wird häufig kein signifikanter Tagesgang (*van Valin et al.*, 1987; *Cohen et al.*, 1989; *Daum*, 1989; *Daum et al.*, 1990) beobachtet, während in Bodennähe bei Strahlungswetter meist ein Minimum nachts oder am frühen Morgen und ein Maximum am späten Nachmittag gefunden wird (*Jacob et al.*, 1988; *Olszyna et al.*, 1988; *Sakugawa and Kaplan*, 1988, 1989; *Tsai et al.*, 1991; *Ayers et al.*, 1992; *Aneja and Das*, 1995; *Watanabe and Tanaka*, 1995; *Jackson and Hewitt*, 1996; *Watanabe et al.*, 1996; *Balasubramanian and Husain*, 1997). Vereinzelt finden aber auch für bodennahe Messpunkte oder über dem Meer keinerlei signifikanten Tagesgang (*Cohen et al.*, 1989; *Weller and Schrems*, 1993).

Im Allgemeinen finden sich für Bergmessstationen, die tagsüber in der Grenzschicht liegen nachts aber in der freien Troposphäre, oder generell für Stationen, die aufgrund der meteorologischen Situation starke freitroposphärische Einmischung in die Grenzschicht erfahren, verschiedentlich Maxima in der Nacht (*Ja-*

cob and Klockow, 1992; Ross et al., 1992; Aneja and Das, 1995; Watanabe and Tanaka, 1995; Watanabe et al., 1996; Balasubramanian and Husain, 1997). Diese Beobachtungen, zusammen mit der Tatsache, dass freitroposphärische Konzentrationen von Peroxiden immer eine relativ starke Abhängigkeit vom Wasserdampf-mischungsverhältnis zeigen, machen deutlich welchen Einfluss Transportprozesse auf die Peroxidverteilung haben. Diese Tatsache wird in vielen Studien explizit hervorgehoben (*Heikes et al., 1987; Daum, 1989; Ross et al., 1992; de Serves, 1994; Aneja and Das, 1995; Ayers et al., 1996; Balasubramanian and Husain, 1997*). Für organische Peroxide finden *Hewitt and Kok (1991)* an einer Bodenstation in Colorado ebenfalls einen Tagesgang mit einem Maximum am Nachmittag.

1.4 Die räumliche Verteilung von Formaldehyd - Stand der Forschung

Bereits seit den sechziger Jahren wurden Messungen von Formaldehyd und anderen Aldehyden in der Atmosphäre durchgeführt (*Kuwata et al., 1979; Fushimi and Miyake, 1980; Cleveland et al., 1977; Altshuller and McPherson, 1963; Renzetti and Bryan, 1961*). Diese Messungen beschränkten sich auf urbane Gegenden mit hohen Formaldehydkonzentrationen. Es dauerte bis in die frühen achtziger Jahre, bis dem Formaldehyd, aufgrund der immer besser werdenden Nachweisgrenzen, mehr Aufmerksamkeit auch in weniger verschmutzten Gegenden gewidmet werden konnte. Studien für unverschmutzte Hintergrundbedingungen wurden zuerst von *Platt and Perner (1980); Lowe and Schmidt (1983)* und *Fushimi and Miyake (1980)* durchgeführt. Eine Übersicht über die frühen Messungen findet sich in *Carlier et al. (1986)*.

1.4.1 Vertikale Verteilung

Formaldehyd entsteht bei der Oxidation von fast allen organischen Emissionen, sowohl natürlichen als auch menschlichen Ursprungs. Es wird durch Pflanzen (*Carlier et al., 1986*), aber auch durch Biomassenverbrennung direkt emittiert (*Lee et al., 1997*). Daneben sind Automobilabgase eine große Quelle für Formaldehyd (*Viskari et al., 2000*). Typische Mischungsverhältnisse liegen bei 1 ppbv im kontinentalen Hintergrundfall (*Harder et al., 1997*) und reichen bis zu hohen zwei-

stelligen ppbv Werten für verschmutzte Luft über urbanen Regionen (*Dasgupta et al.*, 2005). In der unbelasteten Hintergrundatmosphäre ist Methan der Hauptvorläufer für Formaldehyd. Hier liegen die Mischungsverhältnisse von HCHO im Bereich unter 100 pptv, beziehungsweise bei ungefähr 50 pptv in der oberen Troposphäre (*Fried et al.*, 2003a). Ein idealisiertes vertikales Profil von HCHO ist in Abbildung 1.6 gezeigt. Auch andere Studien belegen eine abnehmende Konzentration für Formaldehyd mit steigender Höhe innerhalb der Troposphäre (*Arlander et al.*, 1995; *Jacob et al.*, 1996; *Jaeglé et al.*, 2000; *Heikes et al.*, 2001; *Fried et al.*, 2003b; *Kormann et al.*, 2003; *Snow and Walega*, 2007). Teilweise wird beobachtet, dass die Konzentrationen in der oberen Troposphäre wieder leicht ansteigen (*Fried et al.*, 2003b; *Kormann et al.*, 2003; *Stickler et al.*, 2006; *Heikes et al.*, 2001; *Snow and Walega*, 2007). Diese Befunde können unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass Formaldehyd, analog zu den Peroxiden, durch konvektiven Transport in die obere Troposphäre gelangen kann (*Stickler et al.*, 2006; *Fried et al.*, 2008, 2002; *Kormann et al.*, 2003; *Arlander et al.*, 1995; *Snow and Walega*, 2007). Dies führt zu erhöhten Konzentrationen in der oberen Troposphäre für konvektiv beeinflusste Regionen und kann aus dem normalen Profil eines stetigen Abfalles ein C-förmiges Profil machen. Eine andere Erklärung für die auch in dieser Arbeit bestätigte erhöhte Konzentration von Formaldehyd in der oberen Troposphäre sind dieser Höhe ebenfalls erhöhten NO_x-Mischungsverhältnisse von denen die Formaldehydproduktion abhängig ist (*Stickler et al.*, 2006).

1.4.2 Geographische Verteilung

Aufgrund der Abhängigkeit der Formaldehydkonzentration von der Photochemie kann analog zu Wasserstoffperoxid eine Breitenabhängigkeit der Formaldehydkonzentration abgeleitet werden. Die Existenz dieses Breitengradienten ist in zahlreichen Studien bestätigt worden (*Weller et al.*, 2000; *Fried et al.*, 2003b, 2002; *Arlander et al.*, 1995). Die Ergebnisse dieser Studien beziehen sich auf die planetare und insbesondere auf die maritime Grenzschicht. Es sind jedoch keine Gradienten in der oberen Troposphäre bekannt. Eine aktuelle Studie von *Dufour et al.* (2009) vergleicht Satellitenobservationen mit zwei globalen Computermodellen. Ein Focus der Studie ist die Breitenabhängigkeit von Formaldehyd vom Äquator bis hin zu den Polen. Die Satellitendaten zeigen im Einklang mit den Modellen einen starken Abfall der Mischungsverhältnisse von den Tropen zu den

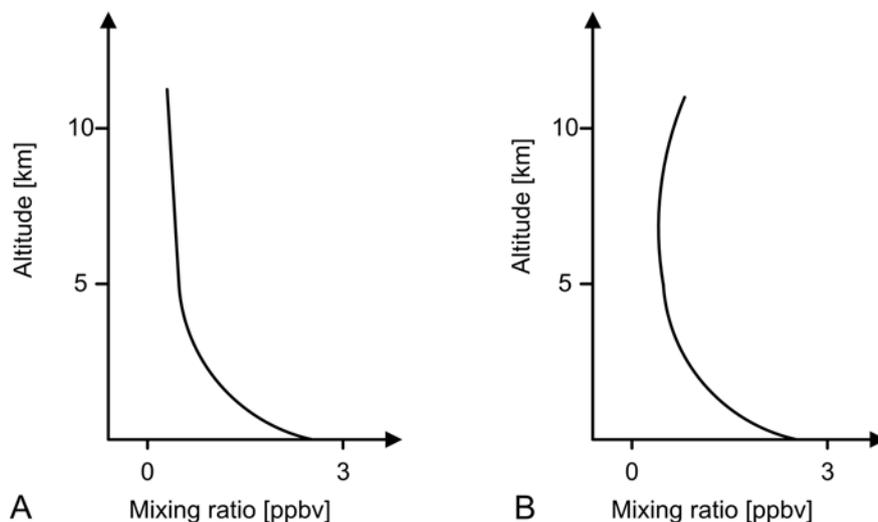


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der idealisierten vertikalen Verteilung von Formaldehyd in der Atmosphäre. A: Profil für den idealisierten Zustand einer ungestörten Troposphäre. B: Nach konvektiver Injektion von HCHO-reicher Luft aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre.

Subtropen, dem sich ein Bereich relativ konstanter Mischungsverhältnisse in den mittleren Breiten anschließt. Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

1.4.3 Tagesgang und saisonale Variation

Aufgrund seiner Lebenszeit von wenigen Stunden (*Lowe and Schmidt, 1983*), sowie seiner direkten Abhängigkeit von der Photochemie, weist Formaldehyd einen Tagesgang auf. Das Maximum wird am frühen Abend, das Minimum am frühen Morgen gefunden (*Slemr et al., 1996; Wagner et al., 2002, 2001*).

Bereits *Tanner and Meng (1984)* finden einen Jahresgang für Formaldehyd in kontinentaler Umgebung, der im Sommer hohe und im Winter niedrige Konzentrationen zeigt. *Zhou et al. (1996)* bestätigen diesen Befund für ein maritimes Umfeld (Mauna Loa Observatorium, Hawaii). *Dufour et al. (2009)* zeigen in ihrer Studie saisonale Variationen von Formaldehyd für eine Höhe von 6.5 und 8.5 km in verschiedenen Teilen der Erde in Einstimmigkeit mit zwei Modellen. Über Europa und Russland gibt es deutliche Maxima jeweils für den Juni/Juli/August Zeitabschnitt. Diese Beobachtungen treffen auch für Messungen über Nordamerika zu. Die Verhältnisse ändern sich über der südlichen Hemisphäre. Hier sind die

1.4. Die räumliche Verteilung von Formaldehyd - Stand der Forschung

saisonalen Unterschiede deutlich geringer und antizyklisch zur Nordhemisphäre.

Kapitel 2

Experimenteller Teil 1 - Die Peroxidmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flugzeuggetragene Messungen von Spurengasen durchgeführt. Das Gerät zum Messen der Peroxiden basiert auf fluoreszenzspektrometrischer Detektion eines in situ hergestellten Derivates der zu messenden Spezies. Zur Verwendung kommt hierzu ein kommerziell erhältliches Gerät mit der Typenbezeichnung AL2021CA der Firma Aerolaser (Garmisch Partenkirchen). In den folgenden Abschnitten wird auf die speziellen Anforderungen von flugzeuggetragenen Messungen und die dafür notwendigen Modifikationen am bisherigen instrumentellen Aufbau eingegangen und dieser detailliert beschrieben.

Da bei flugzeuggetragenen Messungen spezielle Anforderungen an Gewicht und Bedienbarkeit von Geräten besteht, wurde im Hinblick auf zukünftige Messungen ein kompletter Neuaufbau des bisherigen Monitors mit wesentlichen Verbesserungen durchgeführt. Dieser neue Monitor wurde noch nicht für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Dennoch findet sich eine Beschreibung hier, da der Neuaufbau zum praktischen und experimentellen Teil dieser Dissertation gehört.

2.1 Der Messaufbau

Für die Messung von atmosphärischen, gasförmigen Peroxiden eignen sich eine Reihe von gängigen Methoden. Mittels TDLAS (tuneable diode laser absorption spectroscopy) lassen sich, bei Integrationszeiten von mehreren Minu-

ten, Nachweisgrenzen von unter 1 ppbv (*Slemr et al.*, 1986) erreichen. Die Methode ist sehr spezifisch, jedoch ungeeignet zur Detektion organischer Peroxide. Für stratosphärische Messungen von Peroxiden auf Messballons wurde sogenanntes "limb-sounding" im Mikrowellenbereich eingesetzt (*Waters et al.*, 1981). Am weitesten verbreitet sind jedoch nasschemische Verfahren zur Detektion von atmosphärischen Peroxiden. Hier gibt es mehrere unterschiedliche Varianten, eine davon ist das Luminol (5-Amino-2,3-dihydrophthalazin-1,4-dion) - Chemilumineszenz Verfahren (*Kok et al.*, 1978; *Hoshino and Hinze*, 1987; *Li and Dasgupta*, 2001). Eine andere, auch in dieser Arbeit eingesetzte Technik, ist das p-Hydroxyphenylessigsäure-Fluoreszenzverfahren (*Guilbault et al.*, 1968; *Lazrus et al.*, 1985, 1986; *Kok et al.*, 1986), welches auch in Verbindung mit vorangehender HPLC-Trennung Verwendung findet (*François et al.*, 2005). Daneben wurden noch das Peroxyoxalat-Chemilumineszenz-Verfahren (*Rauhut et al.*, 1967; *Scott et al.*, 1980; *Klockow and Jacob*, 1986), ein kolorimetrisches Verfahren, das auf der enzymkatalysierten Oxidation von N,N-Diethyl-p-phenyldiamin (DPD) beruht (*Bader et al.*, 1988) und die spektrophotometrische Bestimmung des Oxoperoxy-pyridin-2,6-dicarboxylatovanadat (V) - Chelats (*Hartkamp and Bachhausen*, 1987) eingesetzt. Eine neuere Methode, die erfolgreich zur Detektion von Peroxiden verwendet wird, ist die "chemical ionisation mass spectrometry" (CIMS) (*Crounse et al.*, 2006). Ferner sind noch eine ganze Reihe weiterer Verfahren genutzt worden, jedoch selten für atmosphärische Messungen. Einen guten Überblick über angewandte Messmethoden geben die Übersichtsartikel *Gunz and Hoffmann* (1990) und *Jackson and Hewitt* (1999).

2.1.1 Das Messprinzip

Um das für die Messungen in der freien und oberen Troposphäre benötigte Detektionslimit von wenigen pptv zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das p-Hydroxyphenylessigsäure-Fluoreszenzverfahren eingesetzt. Um nicht nur H₂O₂ sondern auch eine Abschätzung der organischen Peroxide zu erhalten, bedient sich das verwendete Gerät einer 2-Kanal-Technik, die auf Arbeiten von *Lazrus et al.* (1985, 1986) basierend entwickelt wurde. Eine schematische Abbildung des Messapparates findet sich in Abbildung 2.1.

Die in der Luft befindlichen Peroxide werden hierbei in einer Glas-Rohrschlange (SP = Sammelspirale) in eine gepufferte Sammellösung (Kaliumhydrogenphthalat/

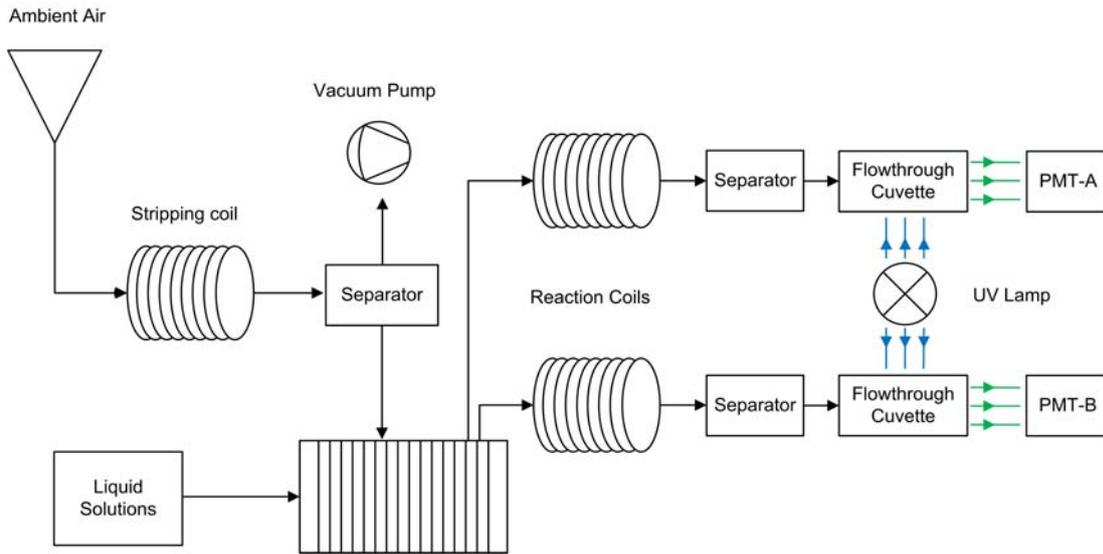


Abbildung 2.1: Flussschema des 2-Kanal Aufbaus zur Messung atmosphärischer Peroxide.

NaOH) überführt. Dabei haben die unterschiedlichen Peroxide, in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Löslichkeit, verschiedene Sammeleffizienzen (engl. stripping efficiencys), so dass erhaltene Konzentrationen mit einem entsprechenden Faktor korrigiert werden müssen. Nach Überführung der Peroxide in die Flüssigphase erfolgt sogleich eine Trennung der Flüssigkeit auf 2 Kanäle. Anschließend wird eine konzentrierte Pufferlösung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Formaldehyd (HCHO) zugegeben, die für Kanal 2 zusätzlich mit Katalase versetzt ist. Das EDTA bindet interferierende Metallionen, das HCHO bindet aus der Luft gelöstes SO_2 in Form von HOCH_2SO_3 . Damit werden zwei der wesentlichen Interferenzen des Systems unterbunden. Die Katalase in Kanal 2 zerstört sehr effektiv (bis zu 99%) und absolut selektiv H_2O_2 und hinterlässt eine Lösung rein organischer Peroxide. Nun wird in beiden Kanälen p-Hydroxyphenylacetic acid (POPHA von engl. P-hydroxyPhenyl-Acetic-acid) und Peroxidase zugegeben. Die vorhandenen Peroxide reagieren, katalysiert von der Peroxidase, zum jeweiligen Derivat des fluoreszenzfähigen Dimers 6,6'-Dihydroxy-3,3'-biphenyldiessigsäure.

Zuletzt wird der pH-Wert durch Zugabe einer NaOH-Lösung vor der Detektion angehoben, da die gebildeten POPHA-Farbstoffe ihre optimale Fluoreszenzausbeute bei pH-Werten >10 haben. Die Bestrahlung der Flüssigkeit findet in einer Durchflussküvette statt. Die fluoreszenzfähigen Produkte werden mit ei-

ner Cd-Lampe bei $\lambda = 326$ nm angeregt. Die Fluoreszenz wird im 90° -Winkel dazu und bandpassgefiltert bei $\lambda = 400-420$ nm mit einem H957-01 Photomultiplier¹(Hamamatsu Photonics Deutschland, Herrsching) vermessen. Indem die "nullkorrigierten"² und mit der Sensitivität des jeweiligen Kanals skalierten Signale voneinander subtrahiert werden, kann das „flüssigkalibrierte“ H_2O_2 -Mischungsverhältnis berechnet werden:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ [ppbv]} = \frac{\frac{\text{Signal A [v]} - \text{Null A [v]}}{\text{Sensitivität A [V/(g/l)]}} - \frac{\text{Signal B [v]} - \text{Null B [v]}}{\text{Sensitivität B [V/(g/l)]}}}{\text{KatEff} \cdot \text{UF}(\text{ppb} \rightarrow \mu\text{g/l})[(\text{g/l})/\text{V}]} \quad (2.1)$$

Die Katalaseeffizienz KatEff ist der Anteil des Wasserstoffperoxids, der durch die Katalasezugabe zerstört wird und der Umrechnungsfaktor UF ist wie folgt definiert:

$$\text{UF}_{\text{H}_2\text{O}_2} [(\mu\text{g/l})/\text{V}] = \frac{10^{-3} \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) [\text{g/mol}] \cdot F [\text{sl/min}]}{22,414 \text{ l/mol} \cdot \text{StripFlow} [\text{l/min}]} \quad (2.2)$$

Hierin ist StripFlow (Volumenfluss der Sammellösung) $\approx 8,9$ ml/min, F (Gasfluss durch die Sammelglasrohrschlange) = 2 slm und die Molmasse $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01468$ g/mol. Die Sensitivität des Kanals B wird durch Abzug eines Nullsignals vom Kalibrationssignal erhalten, beides ohne zugeschaltete Katalase. Die Katalaseeffizienz hingegen ergibt sich durch Null- und Flüssigstandardmessung mit angeschalteter Katalasezugabe. Für eine komplette Kalibration der Flüssigphasenchemie ist daher ein Zyklus von 4 Messungen notwendig. Ein vollständiger Flüssigkalibrationszyklus ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Für die Messungen der HOOVER Kampagnen wurde eine obere Abschätzung vom CH_3OOH -Mischungsverhältnis berechnet, unter der Annahme, dass das gesamte organische Peroxid in Form von Methylhydroperoxid vorliegt. Diese Annahme wird durch Angaben in der Literatur bestätigt (*Walker*, 2004). Mit der bekannten Sammeleffizienz für CH_3OOH von $\approx 60\%$ ergibt sich dann das entsprechende „flüssigkalibrierte“ Mischungsverhältnis als:

$$\text{CH}_3\text{OOH} \text{ [ppbv]} = \frac{\frac{\text{Signal A [v]} - \text{Null A [v]}}{\text{Sensitivität A [V/(g/l)]} \text{UF}(\text{ppbv} \rightarrow \mu\text{g/l})[(\text{g/l})/\text{V}]} - \text{H}_2\text{O}_2}{0,6} \quad (2.3)$$

¹ Im weiteren Verlauf abgekürzt als PMT von engl. Photo Multiplier Tube

² Messsignale abzüglich einer peroxidfreien Gas- oder Flüssignullmessung

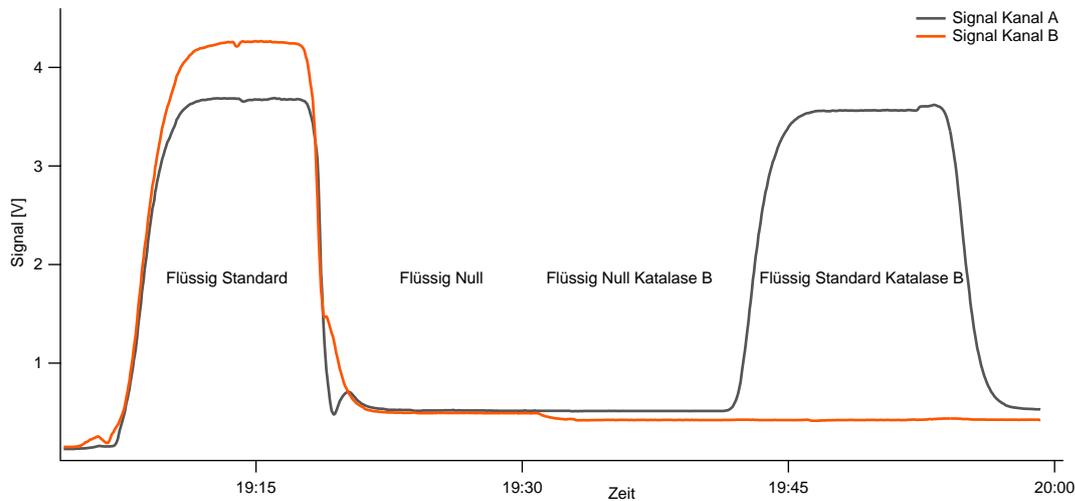


Abbildung 2.2: Typische Flüssigkalibrationsmessung des 2-Kanal Peroxidmonitors bestehend aus 4 Zyklen. Flüssig Standard - Flüssig Null ergibt die Sensitivität des Kanals A. Flüssig Standard Katalase B - Flüssig Null Katalase B ergibt die Sensitivität des Kanals B. Die Katalaseeffizienz für Kanal B resultiert aus Flüssig Standard Katalase B/Flüssigstandard.

2.1.2 Die Abschätzung des organischen Teils der Peroxidmessungen

Ayers et al. (1992) und *Stelmr et al.* (1996) rechtfertigen es aufgrund von Computersimulationen den Teil organischer Peroxide, der mit dem vorhergehend beschriebenen Zweikanalaufbau gemessen werden kann, ausschliesslich als Methylhydroperoxid zu betrachten. Diese Annahmen wurden durch nachfolgende Messungen teils bestätigt (*Thompson et al.*, 1993; *Jackson and Hewitt*, 1996; *Walker*, 2004; *Walker et al.*, 2006; *Hua et al.*, 2008; *Hellpointner and Gäb*, 1989), teils aber auch widerlegt. *Grossmann et al.* (2001) und *Weinstein-Lloyd et al.* (1998) zum Beispiel finden signifikante Konzentrationen von Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP). *Fels and Junkermann* (1994); *Hewitt and Kok* (1991); *Lee et al.* (1993) und *Weinstein-Lloyd et al.* (1998) messen sogar höhere HMHP-Konzentrationen als MHP in der Luft. Eine gute Übersicht über bisherige Messungen von Hydroperoxiden, sowie den Größenordnungen und Mengenanteilen der jeweiligen Spezies, findet sich in *Jackson and Hewitt* (1999). In dieser Arbeit

wurde angenommen, dass der organische Anteil ausschließlich aus MHP besteht. Für die freie Troposphäre über Europa ist dieser Ansatz durchaus vertretbar, da biogene Emissionen relativ gering sind und literaturbekannte Studien in der freien Troposphäre keinerlei signifikante Mengen an höheren organischen Peroxiden finden. Dennoch ist mit dieser Annahme immer ein gewisser Fehler verbunden. Im Speziellen ist zu beachten, dass in Bereichen, in denen andere organische Peroxide eine größere Rolle spielen können, wie zum Beispiel in der planetaren Grenzschicht und in Regionen erhöhter Emissionen, eine Überschätzung von MHP stattfindet. Primär werden vereinfachend alle höheren Peroxide zu MHP dazu gezählt, was schon in einer Überschätzung der Spezies resultiert. Dazu kommt eine systematisch bedingte Überschätzung aufgrund der unterschiedlichen Sammeleffizienzen der organischen Peroxide. Die Werte von MHP werden mit einem bekannten Wert der Sammeleffizienz von 0.6 korrigiert. HMHP wird aber zum Beispiel effektiver gesammelt, so dass eventuell gesammeltes HMHP mit dem Korrekturfaktor für MHP überkorrigiert wird. Das führt zu einer Überschätzung der Gesamtkonzentration der organischen Peroxide. Diese Faktoren werden auch bei der Diskussion der Daten berücksichtigt.

2.1.3 Interferenzen

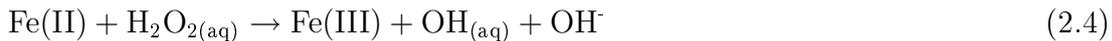
In den folgenden Abschnitten wird dezidiert auf die verschiedenen Interferenzen der verwendeten Messmethode eingegangen, die daraus folgenden Konsequenzen erläutert und Strategien zum Vermeiden dieser Interferenzen diskutiert.

2.1.3.1 Die SO₂-Interferenz

Die Oxidation von Schwefeldioxid (SO₂) durch Peroxide zu Schwefelsäure in Wolkenröpfchen ist einer der Hauptauslöser für sauren Regen. SO₂ ist hauptsächlich dafür verantwortlich, dass Peroxide in Wolkenröpfchen beim konvektiven Transport des Gases durch die Wolken effektiv entfernt werden können. Die gleichen Reaktionen finden in der Sammellösung statt wenn atmosphärisches SO₂ ebenfalls in der Sammelwendel in die Flüssigphase überführt wird. Dies führt unter Umständen zu einer drastischen Unterschätzung der Peroxide. Durch Zugabe von Formaldehyd zur Sammellösung, welches bevorzugt mit SO₂ zu HOCH₂SO₃ abreagiert, kann eine Interferenz quantitativ unterdrückt werden.

2.1.3.2 Die Metallionen-Interferenz

Wasserstoffperoxid geht Fenton-ähnliche Reaktionen mit Übergangsmetallen, wie zum Beispiel Fe(II), ein (*Weschler et al.*, 1986; *Graedel and Goldberg*, 1983; *Jackson and Hewitt*, 1999):



Diese Reaktionen resultieren in einer Nettozerstörung von Wasserstoffperoxid. Um diese Interferenz zu umgehen, wird der Sammellösung Ethylendiamintetraacetat (EDTA) zugegeben. Dieses Molekül ist aufgrund seiner sterischen Beschaffenheit ein sehr starker Komplexbildner. Durch Ausbildung sehr stabiler Chelatkomplexe desaktiviert das EDTA daher alle in Lösung vorliegenden Metallionen durch Komplexbildung und verhindert so die Zerstörung der Peroxide durch obige Reaktionsmechanismen.

2.1.3.3 Die Ozon-Interferenz

Staelin and Hoigné (1982) und *Heikes et al.* (1982) berichteten Anfang der achtziger Jahre von H_2O_2 Produktion bei der Durchleitung von O_3 durch Glas oder PTFE³ Waschflaschen. *Staelin and Hoigné* (1982) führten das auf eine Flüssigphasenreaktion zurück, eingeleitet durch den Abbau von O_3 nach Angriff von Hydroxidionen. *Heikes et al.* (1982) widerlegen dies partiell und führen die Produktion auf eine Kombination von Oberflächen- und Flüssigphasenchemie zurück. Genauer machen sie eine Adsorption an bzw. Reaktion von O_3 mit Oberflächen und anschließender Reaktion mit Wasser oder darin enthaltenen Verunreinigungen für die Entstehung von Peroxiden verantwortlich. Eine Reihe weiterer Studien zeigen die Möglichkeit einer metalloxidkatalysierten Oxidation von Alkenen auf Glasoberflächen auf. Diese Alkene können aus PTFE beschichteten Membranen, wie in der Pumpe des "Konstant-Druck-Einlass"⁴ verwendet, ausgasen. Dabei können partiell oxidierte Verbindungen wie HCHO, aber auch organische Peroxide entstehen (*Aika and Lunsford*, 1977, 1978; *Takita*, 1980; *Takita and Lunsford*,

³ PTFE = PolyTetraFluorEthylen (Teflon)

⁴ Ab hier CPI von engl. Constant-Pressure-Inlet

1979; *Iwamoto and Lunsford*, 1980).

In späteren Studien wurde auf die Abhängigkeit dieser Interferenzen von anderen Parametern wie dem Oberflächenmaterial hingewiesen (*Tanner et al.*, 1986; *Keuken et al.*, 1988). Einen neuen Aspekt brachten zwei Studien, die Peroxidproduktion auf Basis von Gasphasenozonolyse von Alkenen im Einlasssystem diskutierten (*Hasson et al.*, 2001b,a). In Gegenwart feuchter Luft konnte hier eine Produktion von Peroxiden nach den postulierten Mechanismen nachgewiesen werden. *Stickler* (2006), der das in dieser Arbeit verwendete Gerät auf seine spezielle Ozoninterferenz untersuchte, konnte einige dieser Befunde bestätigen. Die Interferenz ist demnach von der Ozonkonzentration, der Luftfeuchte und der Art des Einlasses abhängig. Ergebnisse der Arbeit von *Stickler*, die eine unterschiedliche Interferenz für beide Betriebsarten mit und ohne CPI messen, legen nahe, dass die Produktion von Peroxiden schon vor Erreichen der eigentlichen Flüssigphase in der Sammelwendel des Gerätes stattfindet.

Der Hersteller Aerolaser gibt in der Betriebsanleitung eine Ozoninterferenz des Gerätes von 0.0003 ppbv H₂O₂/1 ppbv O₃ an (AEROLASER). *Stickler* (2006) findet eine Ozoninterferenz von 0.000582 ± 0.000054 mit Konstant-Druck-Einlasssystem und 0.000150 ± 0.000055 ohne Einlasssystem. Die Daten in dieser Arbeit wurden mit dem Wert mit Einlasssystem korrigiert, da das Gerät auch hier ausschließlich mit einem CPI betrieben wurde. Dieses CPI ist ebenfalls mit einer komplett teflonbeschichteten Chemiemembranpumpe (Vacuubrand, Wertheim) bestückt und hat ähnliche Eigenschaften. Eine Möglichkeit die Ozoninterferenz zu umgehen besteht in der Titration des Ozons mit NO nach



und wird von *Tanner et al.* (1986), allerdings mit abweichender Messmethodik, angewendet. Jedoch ist sowohl vom Hersteller Aerolaser als auch aus Studien bekannt, dass das hier verwendete Messverfahren eine Interferenz mit NO mit sich bringt (*Ischiropoulos et al.*, 1996).

2.1.4 Das Konstantdruck-Einlasssystem

Der kommerziell erhältliche Peroxidmonitor AL2001CA der Firma Aerolaser ist aufgrund seines Aufbaus von Werk aus nicht dafür geeignet, ihn für flugzeug-

getragene Messungen einzusetzen. Die Druckverhältnisse der Tropopausenregion (ca. 100 hPa Außendruck) überfordern die eingebauten Pumpen. Labortests ergeben, dass bis ca. 600 hPa Vordruck ohne signifikante Beeinflussung gemessen werden kann. Darüberhinaus ist keine Messung mehr möglich. Eine Vergrößerung der integrierten Pumpe, welche sich, wie in Abbildung 1.1 ersichtlich, hinter der Sammelwendel befindet, löst aber dieses Problem auch nicht. Das liegt in der speziellen Sammeltechnik begründet. Die Sammelwendel ist für einen Fluss von 2l/min bei Normaldruck ausgelegt. Das heißt, die Luftmoleküle in der Glasrohrschlange haben eine definierte Aufenthaltsdauer über dem Flüssigkeitsfilm, der an der Oberfläche des Glases entlangfließt. Um nun gegen einen immer kleiner werdenden Außendruck den Massendurchfluss konstant zu halten, müssten die angesaugten Moleküle immer schneller durch die Wendel bewegt werden, was aber bedeuten würde, dass die Aufenthaltszeit über der Sammelflüssigkeit abnehmen würde. Demnach müsste eine drastische Verlängerung der Sammelwendel vorgenommen werden, um diesen Effekten Rechnung zu tragen. Ausserdem entstehen Probleme mit dem Dampfdruck der wässrigen Sammellösung bei Drücken von 100 hPa, das heißt es müsste eine sehr effektive Kühlung erfolgen. Diesen Schwierigkeiten Rechnung tragend wurde eine alternative Lösung verwirklicht. Der Aufbau eines Einlasssystems, das einen konstanten Vordruck generiert, so dass das Gerät immer Normaldruck "sieht". Eine schematische Abbildung des Einlasssystems ist in Abbildung 2.3 gegeben.

Außenluft wird durch eine teflonbeschichtete Membranpumpe (Vacuubrand MD1 VARIO SP, Wertheim) angesaugt. Am Ausgang der Pumpe teilt sich der Luftfluss in zwei Wege auf. Der eine führt zum Peroxidmonitor, der andere zum eigentlichen Kontrollzweig des Systems. Dieser besteht aus einem Regelventil (TEQCOM, Santa Ana, USA), durch welches der Druck innerhalb des Systems reguliert wird, einem Überschussventil (TEQCOM, Santa Ana, USA), welches eventuelle Druckstöße kompensiert und einem Massenflussmesser (Sensortech-nics FTAL010, Puchheim), der den Überfluss des Systems misst. Kontrolliert und gesteuert wird das ganze System mit einem V25-Controller und Custom Software, die in Zusammenarbeit mit der hausinternen AG-Elektronik des MPIs entwickelt wurden. Dieser Controller zeichnete ebenfalls alle Daten des Peroxidmonitors auf und dient zur Steuerung aller Parameter des ganzen Aufbaus.

Die zu messende Luft geht direkt zum Gerät, für den "ambient-Messmodus", oder wird alternativ per Teflonmagnetventil (TEQCOM, Santa Ana, USA) durch zwei

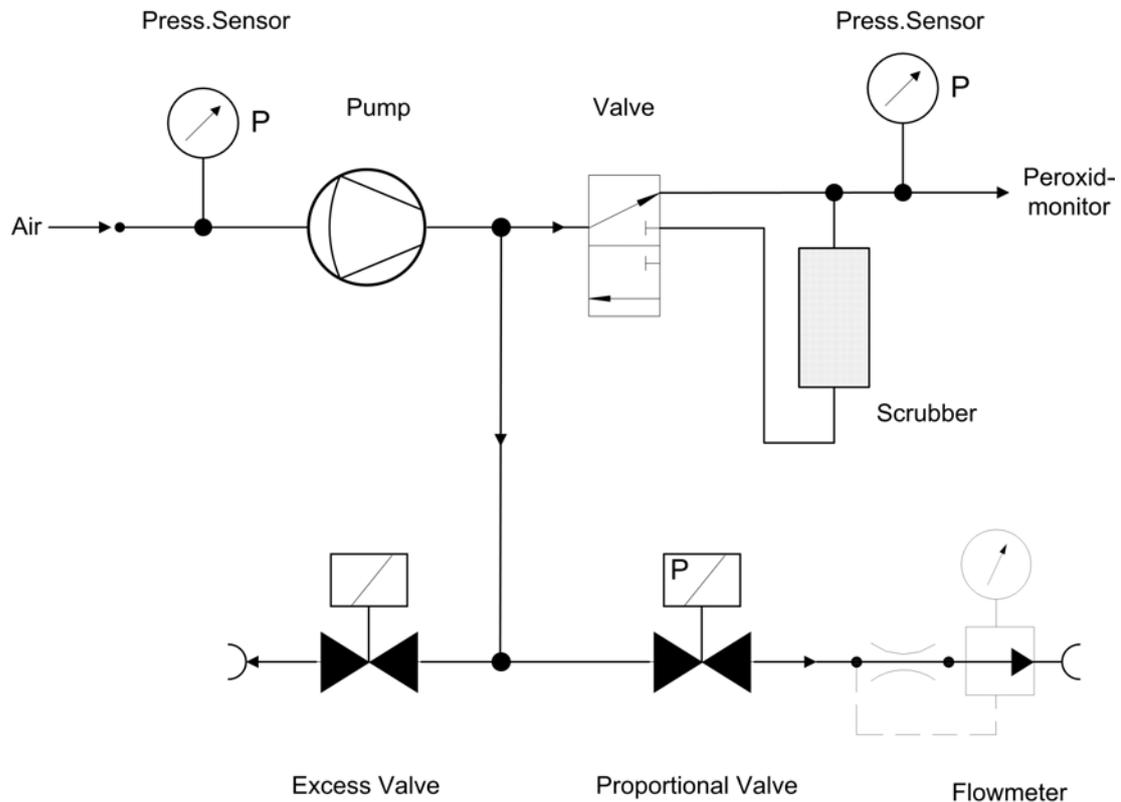


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Konstant-Druck-Einlasssystems zur Generation eines konstanten Vordrucks.

Filterkartuschen umgeleitet, zur Detektion des Nullsignals. Die erste dieser Kartuschen ist zum Trocknen der Luft mit Blaugel (Fisher Scientific) gefüllt und die darauffolgende mit Hopkalit (VWR International) zum Entfernen der Peroxide. So wird in situ ein peroxidfreies Luftgemisch erzeugt mit der gleichen Gasmatrix der zu messenden Luft, das für den “zerogas-Messmodus” verwendet wird.

Das Ziel eines solchen Einlass-Aufbaus muss sein, so genannte Wandeffekte zu minimieren. Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid, sind Moleküle, die sich an Oberflächen anhaften und dort auch abreagieren können. Außerdem zeigt das Messgerät eine Ozoninterferenz, die ebenfalls durch Wandeffekte beeinflusst werden kann (näheres hierzu siehe Abschnitt 2.1.3.3). Daher wurde in Laborversuchen mit teflonbeschichteten Membranpumpen die kleinstmögliche Variante ermittelt, die es ermöglicht bis in die Tropopausenregion messen zu können. Der Solldruck des Systems war bei den Flugzeugmessungen auf 1050 hPa, also einen leichten Überdruck, eingestellt, um das Ansaugen von Luft am Boden durch das falsche Ende des Einlasses zu vermeiden.



Abbildung 2.4: Abbildung des zu Forschungszwecken umgerüsteten Learjets 35 A der Gesellschaft für Flugzielerstellung in Hohn.

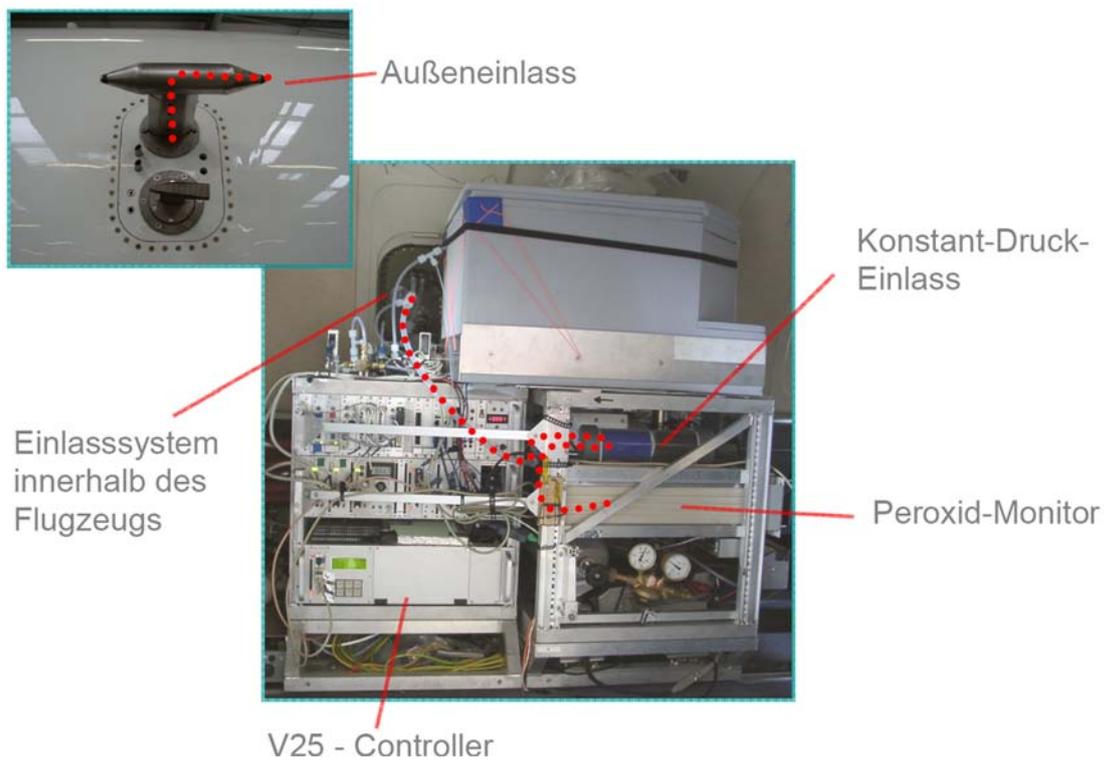


Abbildung 2.5: Abbildung des Einlasssystems für den Peroxid-Monitor am Learjet 35 A. Links: der Edelstahlfenstereinsatz, der den Außeneinlass trägt. Rechts: Der Geräteaufbau für die Peroxidmessungen und das TRISTAR Instrument. Die rot gepunktete Linie zeigt den Fluss der Messluft bis zum Messen im Monitor.

2.1.5 Der Messaufbau im Flugzeug

Die Feldmessungen in dieser Arbeit wurden alle mit einem Flugzeug des Typs Learjet 35 A der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD) in Hohn durchgeführt. In der Abbildung 2.4 ist der zu Forschungszwecken umgerüstete Learjet zu sehen, mit dem Wingpod am linken Flügel, der das Laserspektrometer enthält, mit dem die hochreaktiven HO_x-Radikale gemessen werden. Dem im letzten Abschnitt beschriebenen CPI vorhergehend befindet sich das eigentliche Einlasssystem des Flugzeuges. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen sind in einem durch eine Metallplatte ersetzten Fenster des Learjets Edelstahleinlässe integriert. Im rot markierten Edelstahlfenster befindet sich ein 1/2" Teflonschlauch, der vorne etwas über den Rand des Metalls heraussteht, um Beeinflussung der Umgebungsluft durch den Einlass selbst zu minimieren. Dieser Schlauch führt in das Flugzeug hinein, um nach einer Schleife wieder durch einen Auslass in der selben Stahlplatte nach außen geleitet zu werden. An dieser Schlauchschleife, dem sogenannten "Bypass", sind zwei Messinstrumente angeschlossen. Ein Infrarotspektrometer, basierend auf Quantenkaskadenlasern, das die Mischungsverhältnisse von Kohlenmonoxid, Methan und Formaldehyd misst und der hier beschriebene Peroxidanalyser. Die Außenluft wird also passiv, nur durch die Geschwindigkeit des Flugzeugs, durch den Teflonschlauch bewegt. Abbildung 2.6 zeigt das Gesamtsetup des Messaufbaus im Learjet 35 A als Schema. Hier sind alle Komponenten welche direkt mit der Messung der Peroxide zusammenhängen abgebildet. Nicht im Bild ist das IR-Spektrometer, das Formdehyd misst.

2.1.6 Datenerfassung und Steuerung

Zur Datenerfassung und Steuerung der Parameter des Messgerätes kommt eine sogenannte "V25" zum Einsatz. Dies ist ein von einem V25-Mikrocontroller (NEC CORPORATION, Japan) gesteuertes modulares Computersystem das mit Hilfe von analogen und digitalen Ein- und Ausgangskarten dazu in der Lage ist, elektronische Signale zu senden und zu detektieren. Diese Aufgaben der Steuerung und Datenerfassung werden von einer Software erfüllt, deren Grundlage ein objektorientiertes multitaskingfähiges Betriebssystem ist, das von der Elektronikabteilung des MPI für Chemie in Mainz entwickelt wurde *Helleis* (2006). So konnten alle ausgegebenen Daten des Aerolaser Gerätes empfangen, sowie auch alle Messmodi

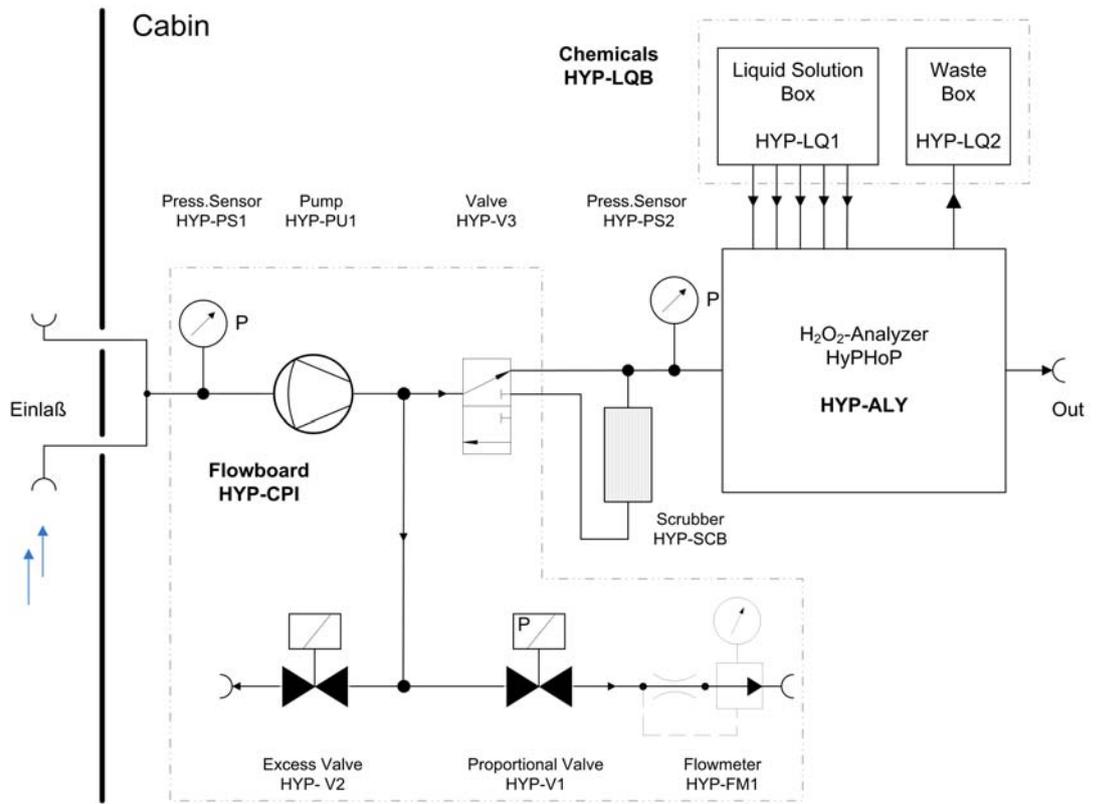


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Messaufbaus im Learjet 35 A. Der Bypass führt die Luft in die Kabine und wieder heraus. An dieser Bypass-Schleife sind der Peroxidmonitor und TRISTAR (nicht abgebildet) angeschlossen. Den eigentlichen Peroxidmonitor vorhergehend befindet der Konstant-Druck-Einlass.

ausgelöst und sonstige Parameter kontrolliert werden. Auch die komplette Drucksteuerung des CPI wurde, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, von der V25 Einheit übernommen. Neben den analogen Signalen der Photomultiplierausgangsstufen, also dem eigentlichen Messsignal, wurden noch Parameter wie Druck des Einlasssystems, Außendruck, Temperaturen der Flüssigkeiten, Temperaturen der PMTs, alle Gasflüsse und sämtliche Ventilstellungen aufgezeichnet, damit im Falle einer Fehlfunktion eine genaue Fehleranalyse aller Faktoren möglich ist und gegebenenfalls in die Auswertung einfließen können.

2.1.7 Gerätespezifikationen

Die Nachweisgrenze (NG) des Monitors wurde bestimmt aus der 1-sigma Abweichung einer 20-minütigen Nullgasmessung mit vorgeschaltetem CPI. Sie beträgt:

$$\text{NG}(\text{H}_2\text{O}_2) = 26 \text{ pptv} \quad (2.8)$$

$$\text{NG}(\text{OrgPer}) = 26 \text{ pptv} \quad (2.9)$$

Die Präzision P, oder Wiederholbarkeit (engl. precision) wurde aus einem Teil einer Flugzeugmessung, in der ein reiner Hintergrundfall ohne nennenswerte Änderungen der Mischungsverhältnisse über 10 Minuten gemessen wurde, ermittelt:

$$\text{P}(\text{H}_2\text{O}_2) = \pm 5.3 \% @ 0.39 \text{ ppbv} \quad (2.10)$$

$$\text{P}(\text{OrgPer}) = \pm 5.3 \% @ 0.18 \text{ ppbv} \quad (2.11)$$

Die Absolutgenauigkeit G (engl. accuracy) beträgt:

$$\text{G}(\text{H}_2\text{O}_2) = \pm 12.3 @ 0.26 \text{ ppbv} \quad (2.12)$$

$$\text{G}(\text{OrgPer}) = \pm 20.6 @ 0.18 \text{ ppbv} \quad (2.13)$$

Die sich nach folgenden Formeln berechnet:

$$\text{G}(\text{H}_2\text{O}_2) = \sqrt{(\text{P})^2 + (\delta\text{S})^2(\delta\text{E})^2(\delta\text{OK})^2} \quad (2.14)$$

$$\text{G}(\text{OrgPer}) = \sqrt{(\text{P})^2 + (\delta\text{Z})^2} \quad (2.15)$$

mit:

$$\text{P} = \text{Präzision} \quad (2.16)$$

$$\delta\text{S} = \text{Ungenauigkeit des Flüssigstandards} \quad (2.17)$$

$$\delta\text{E} = \text{Fehler Einlasseffizienz} \quad (2.18)$$

$$\delta\text{OK} = \text{Fehler Ozonkorrektur} \quad (2.19)$$

$$\delta\text{Z} = \text{Relativer Fehler der genauen Zusammensetzung/} \quad (2.20)$$

Relative Stripping Effizienzen

Für die Berechnung der oberen Abschätzung der organischen Peroxide, bzw von Methylhydroperoxid, wurde ein zusätzlicher Fehler der Sammeleffizienzen von 20% angenommen. Die in Kapitel 2.1.2.3 diskutierte Ozoninterferenz führt zu einer relativen Unsicherheit für Wasserstoffperoxid von 25%. Diese 25% sind eine obere Abschätzung. In weiten Teilen der Troposphäre sind die Daten mit einer deutlich niedrigeren Unsicherheit (ca.10-15%) zu interpretieren.

2.2 Kalibration

Zur Charakterisierung der Empfindlichkeit des Gerätes bei Feld- und Labormessungen wurden zwei Arten von Kalibrationen eingesetzt. Vor jeder Messreihe wurde mit Flüssigstandards kalibriert, um die abfallende Sensitivität des Gerätes später korrigieren zu können. Diese resultiert aus der schwächer werdenden Leistung der als Lichtquelle eingesetzten Cd-Lampe, die mit wachsender Brenndauer allmählich an Leistung verliert. Zusätzlich wurde, um Einlasseffizienzen zu berücksichtigen, mit einem Gasphasenstandard aus einem Permeationsofen kalibriert.

2.2.1 Flüssigkalibration

Als Flüssigkalibrationsstandard wurde eine $9.87 \cdot 10^{-7}$ molare Lösung von H_2O_2 verwendet. Hierfür wurde 1 ml einer mit 30 % Methanol stabilisierten H_2O_2 Lösung mit hochreinem Wasser (Titripack, Merck) auf 1000 ml verdünnt. Diese Stammlösung kann bei $+8^\circ\text{C}$ im Kühlschrank über längere Zeit aufbewahrt werden. Die Konzentration wurde in regelmäßigen Abständen per Titration des Standards gegen eine 0.002 N Kaliumpermanganatlösung (Titrisol, Merck) kontrolliert. Für die Kalibration wurde durch zweifache Verdünnung (je 1/100) mit Wasser die eigentliche Konzentration von $9.87 \cdot 10^{-7}$ mol/l erreicht. Diese beiden letzten Verdünnungsstufen sind jedoch nicht stabil und müssen deshalb vor jeder Kalibration frisch angesetzt werden.

2.2.2 Gasphasenkalibration

Zur Gewinnung eines gasförmigen Kalibrationsgases wurde eine Permeationsquelle eingesetzt. Eine Glasfritte, die mit durch Methanol stabilisiertem H_2O_2 (VWR

International) befüllt ist, befindet sich in einem temperaturgeregelten Ofen. Über der H_2O_2 -Lösung im gesättigten Dampf läuft ein Polyethylen-Schlauch, der mit peroxidfreier Luft (so genannter Nullluft) durchströmt wird. Eine von der Temperatur und somit dem Dampfdruck der H_2O_2 Lösung abhängige, aber vom Druck völlig unabhängige, definierte Menge an Peroxidmolekülen permeiert durch die Wand des PE Schlauches, mischt sich mit einer definierten Menge an Nullgas und kann als Gasphasenstandard verwendet werden. Zur Bestimmung der Permeationsrate des Ofens wurde das gewonnene Kalibrationsgas durch Waschflaschen geleitet und die Flüssigphasenkonzentration entweder per Titration mit KMnO_4 oder per Extinktionsmessung mit TiCl_4 nach (*Pilz and Johann, 1974*) vermessen. Bei der Extinktionsmessung wird das Kalibrationsgas ca. 24 h durch ultrasauberes Wasser geleitet. Die entstandene Peroxidlösung wird mit einer TiCl_4 -Lösung in konzentrierter Salzsäure versetzt, und die Absorption des entstandenen Komplexes bei 415 nm mit einem UV-Spektrometer (Hitachi U1100) gemessen.

2.3 Präparation der Reagenzlösungen und verwendete Chemikalien

Für die Herstellung der Reagenzlösungen sowie der Flüssigstandards und Reagenzien für Kalibrationen der Permeationsquelle wurde ausschließlich Wasser zur Analyse (Wasser z.A., VWR) verwendet. Die Reagenzlösungen wurden in Duran[©]-Glasflaschen (Schott, Mainz) in Kühlschränken gelagert. Die Stripperlösung wurde außerhalb eines Kühlschranks gelagert. Im Labor wurde die Stripperlösung durch schwarzes Samttuch lichtgeschützt, während der Messkampagnen durch Aufbewahrung in lichtgeschützten Fässern (CurTec, Mönchengladbach). Es wurden ausschließlich Chemikalien höchsten Reinheitsgrades (zur Analyse) verwendet.

2.4 Der Neuaufbau des Peroxid Monitors

Im Laufe der Arbeit mit dem kommerziellen AL2021CA der Firma Aerolaser wurde relativ schnell klar, dass es im Hinblick auf die Anforderungen an einen Einsatz in einem Messflugzeug nicht optimiert war. Die maßgeblichen Anforderungen an ein Messgerät in einem Flugzeug sind:

- leichtgewichtige Bauweise
- kleine Einbaugröße
- leichte und schnelle Integration möglich
- wartungsarm

Keines dieser Kriterien war für den Aufbau, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde optimiert. Da die Instandhaltung und Wartung der Geräte, die ständige Charakterisierung vor und während Feldmessungen sowie deren Planung und Durchführung einen enormen Zeitaufwand erfordern, konnte erst nach der letzten Kampagne, im Hinblick auf zukünftige Einsätze, ein optimierter Neuaufbau des Peroxidmonitors erfolgreich durchgeführt werden. Im für die HOOVER Kampagne eingesetzten Aufbau waren das Messgerät und die V25-Controller-Einheit noch zwei getrennte Geräte, die miteinander verkabelt werden mussten (siehe Abbildung 2.5). Im Neuaufbau dagegen sind alle Komponenten zu einem Gerät verschmolzen (siehe Abbildung 2.7).

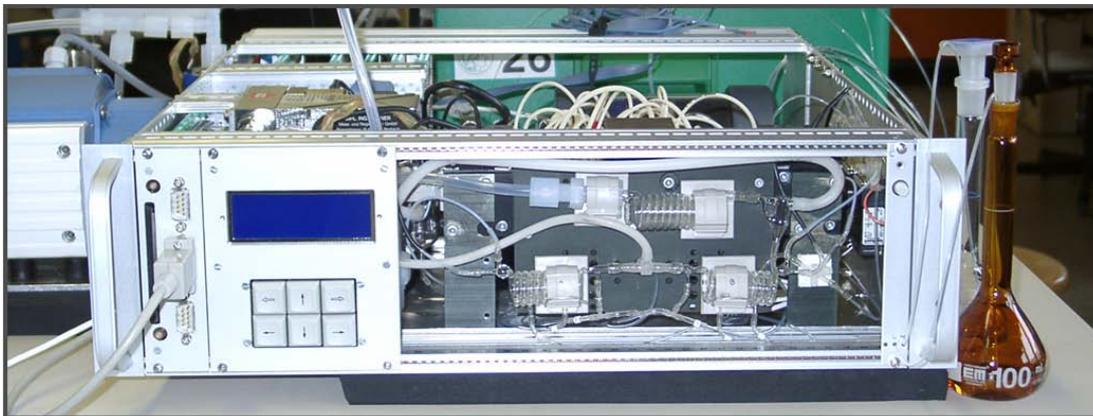


Abbildung 2.7: Photo des neu aufgebauten Peroxidmessgeräts.

Die komplette Elektronik basiert nun auf einer V25-Einheit. Alle elektronischen Komponenten, einschließlich derer, die vorher im Aerolaser Gerät von diesem selbst geregelt wurden, werden jetzt von der V25 geregelt. Dadurch konnte eine massive Verkleinerung des Gerätes, einhergehend mit einer deutlichen Gewichtsabnahme realisiert werden. Außerdem fällt eine aufwendige Verkabelung, die automatisch mechanische Schwachpunkte mit sich bringt und den Integrationsbau in das Flugzeug verlängert, weg. Die Erstellung der Software wurde

ebenfalls hausintern durchgeführt. Das ermöglicht Zugriff auf alle Parameter des Gerätes und hebt die Beschränkungen einer Software eines kommerziellen Herstellers auf. Diese Tatsache hatte im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit des öfteren zu Problemen geführt. Eine Integration des CPI in das gleiche Gehäuse wie das eigentliche Messgerät macht an dieser Stelle nur teilweise Sinn, da die Pumpe aufgrund ihrer hohen Abwärme und der starken Vibrationen den Messbetrieb stören würde. So sind alle Teile, bis auf die Pumpe, im Gehäuse untergebracht. Diese wird im künftigen Aufbau in eine Lücke des Racks direkt unterhalb des Messgerätes integriert werden, wo sie ohne Hülle besser belüftet werden kann und weniger nah an den empfindlichen Komponenten des eigentlichen Messaufbaus positioniert ist.

Kapitel 3

Experimenteller Teil 2 - Formaldehyd und andere Spezies

3.1 Formaldehyd

3.1.1 Der Messaufbau

Formaldehyddaten wurden mittels eines Infrarotspektrometers aufgezeichnet. Das TRISTAR Instrument (TRacer In Situ Tdlas for Atmospheric Research) ist ein Mehrkanallaserspektrometer zum Messen von Spurengasen in Flugzeugen. Angefangen mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDL von engl. tuneable diode laser) bis nun aktuell zu Quantenkaskadenlasern (QCL von engl. quantum cascade laser) wurde das Instrument immer weiter optimiert und an den Betrieb auf Flugzeugen mit Platz- und Gewichtslimitierungen angepasst. Das Messprinzip basiert auf der Anregung von Schwingungs-Rotationslinien der zu messenden Spezies mittels Bestrahlung im mittleren Infrarotbereich. Diese Technik wird erfolgreich zur Detektion für eine ganze Reihe von Spurengasen wie HCHO, H₂O₂, NO₂, HNO₃, NH₃, NCS, HCl, HONO, CO, CH₄ und N₂O eingesetzt (*Tacke et al.*, 2000; *Tittel et al.*, 2003; *Brassington*, 1995; *Schiff et al.*, 1994). Eine Absorption der Spezies in einem bestimmten Wellenlängenbereich zieht eine Verringerung der Energie des detektierten Strahls nach sich und kann in ein Mischungsverhältnis umgerechnet werden. Durch Absenken des Drucks in der Messzelle auf ~ 50 hPa wird eine schmalere Absorptionslinie erreicht, die ein Überlappen mit Linien anderer Spezies minimiert.

Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion des Messaufbaus des während der HOOVER Kampagnen geflogenen Setups findet sich in *Schiller et al.* (2008). Das optische Setup basiert auf einer White-Zelle mit einer Basislänge von 0.5 m, die auf einen 128-fachen Durchlauf der Laserstrahlen justiert ist, so dass eine Gesamtweglänge von 64 m durch das Messgas erreicht wird. Die Strahlen der drei Quantenkaskadenlaser (Alpes Laser, Lausanne, Schweiz) können über computer-gesteuerte pneumatische Hubspiegel nacheinander in die White Zelle eingekoppelt werden. So ist es möglich die 3 Spezies HCHO, CO und CH₄ alternierend zu messen. Es wurde respektive bei folgenden Wellenzahlen gemessen: 1268.98 cm⁻¹, 2158.30 cm⁻¹, 1268.98 cm⁻¹. Die gesamte Optik ist aktiv auf (40±0.2)°C temperaturstabilisiert, um temperaturbedingte Driften zu vermeiden und das schwarzkörperstrahlungsbedingte Hintergrundrauschen des Detektors konstant zu halten. Das Signal wird nach Durchgang durch die Messzelle mit einem Quecksilber/Cadmium/Tellurid Detektor (Kolmar Technologies Inc., Newburyport, MA) detektiert. Eine genaue Beschreibung der Elektronik des QCLs, welche der QUA-LITAS Elektronik entspricht, findet sich in *Kormann et al.* (2005).

3.1.2 Kalibration

Die Gaskalibration der HCHO Messungen mit dem Quantenkaskadenlaser wurden analog zu den Peroxidmessungen mit Hilfe einer Permeationsquelle durchgeführt. Ein kommerziell erhältliches Permeationsröhrchen (VICI, Schenkon, Schweiz) wird in einem auf 70°C temperaturgeregelten Ofen mit einer definierten Menge an formaldehydfreier Luft durchströmt, die als Gasreferenz für Messungen dient. Die Kalibration der Permeationsquelle erfolgt mit UV- spektrometrischer Vermessung eines Chromotropsäurederivates von Formaldehyd nach *Wagner* (2000).

3.1.3 Gerätespezifikationen

Die Spezifikationen für das QCL-Spektrometer sind in den beiden Tabellen 3.1 und 3.2 angegeben. Tabelle 3.1 gibt die Spezifikationen für Formaldehyd an, Tabelle 3.2 für Methan und Kohlenmonoxid.

	Time resolution	1σ standard deviation	1σ minimum OD	1σ standard deviation for 120s averages	1σ minimum OD 120s resolution	1σ normalised minimum OD
	(s)	(ppbv)	($\times 10^{-5}$)	(ppbv)	($\times 10^4$)	($\times 10^{-7}$ Hz $^{-1/2}$ m $^{-1}$)
H 1	1.98	0.56	2.20	0.15	5.5	5.0
H 2	1.98	0.164	2.58	0.032	1.28	5.67

Tabelle 3.1: Gerätespezifikationen für die Formaldehydmessungen des QCL Spektrometers TRISTAR während der beiden HOOVER Kampagnen.

	Time resolution	1σ standard deviation	95% confidence precision	1σ minimum OD	1σ normalized minimum OD
	(s)	(ppbv)	(%)	($\times 10^{-4}$)	($\times 10^{-6}$ Hz $^{-1/2}$ m $^{-1}$)
CO					
H 1	0.7	0.67	0.56	1.32	1.67
H 2	0.7	0.87	0.76	1.71	2.23
CH ₄					
H 1	0.7	6.9	0.72	1.5	1.9
H 2	0.7	5.7	0.61	1.2	1.6

Tabelle 3.2: Gerätespezifikationen für die CO- und CH₄-Messungen des QCL Spektrometers TRISTAR während der beiden HOOVER Kampagnen.

3.2 Andere Spezies

NO, NO₂ und O₃ wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (ECO PHYSICS SR790H) in Verbindung mit einem photolytischen Konverter (Blue light converter, Droplet Measurement Technologies, Boulder USA) gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm(7.38$ pptv, 6.58 %) des Messwerts für NO bei 1 s Auflösung und $\pm(0.94$ ppbv, 4 %) des Messwerts für O₃. J(NO₂)-Photolysefrequenzdaten wurden mittels zweier Filtradiometer (Meteorologie Consult, Glashütten) aufgenommen. Das Radiometer für den nach oben gerichteten Halbraum ist in der Decke des Flugzeuges integriert, das nach unten gerichtete in einem Außenlastbehälter am Flügel. Die Präzision der Messung beträgt 1 %, die Genauigkeit 15 %. CO und CH₄ wurden mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Quantenkaskadenlaserinstrument gemessen. Zum Messen einer großen Anzahl verschiedener

VOCs wurden während der Messflüge 24 elektropolierte Edelstahlbehälter mit je 0.8 l Volumen mit Aussenluft befüllt. Eine Beschreibung des Systems findet sich in *Gros et al.* (2003). Die Behälter sind mit 1/4" Edelstahlrohren miteinander verbunden und werden mit pneumatischen Edelstahlventilen rechnergesteuert geöffnet und geschlossen. Die Analyse erfolgt anschliessend mit einem GC-MS System (modifiziertes GC/MS Agilent 6890/5973, Agilent Technology, Palo Alto, USA). Die Nachweisgrenze liegt bei 0.05 pptv, die Präzision bei 5-15 % und die Genauigkeit bei 15%. Folgende VOCs wurden zudem im Flug in situ mit einem Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTRMS) gemessen: protoniertes Aceton (m59), Methanol (m39), Acetaldehyd (m45), Benzen (m79) und Toluol (m93). Die Genauigkeit der Messung ist nicht bekannt. Die Präzision liegt bei 15 %. HO_x wurde mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) gemessen. Das Instrument hat eine Nachweisgrenze von 0.02 pptv und liefert Daten mit einer Präzision von 7 % für OH und 1 % für HO_2 . Wasserdaten wurden mittels eines Helten Sensors (Humidata, Linnich-Tetz) aufgezeichnet.

Die allgemeinen Flugdaten (Länge, Breite, Höhe, Windgeschwindigkeit und -richtung, Driftwinkel, statischer und Außendruck) wurden mit dem flugzeugeigenen Flugmanagementsystem und dem Enviscope Datenerfassungssystem (Enviscope, Frankfurt) aufgezeichnet.

Kapitel 4

Räumliche Verteilung von H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO über Europa während der HOOVER Messkampagnen

In diesem Kapitel werden vertikale Gradienten und Breitengradienten einer Reihe wichtiger Spezies aus diesem einzigartigen Datensatz über Europa gezeigt und mit Ergebnissen aus anderen Studien verglichen. Alle gezeigten Daten sind gefiltert, um stratosphärische Luftmassen auszuschließen. Dazu wurden für die Analyse sämtliche Messwerte in Regionen mit Ozon-Mischungsverhältnissen > 100 ppbv aus dem Datensatz ausgeschlossen.

4.1 Zielsetzung des HOOVER Projektes

Das “ HO_x Over Europe” (HOOVER) Projekt besteht aus zwei Messkampagnen, die im Oktober 2006 und Juli 2007 stattgefunden haben. Diese wurden ausgelegt um die räumliche Verteilung einer ganzen Reihe chemisch wichtiger Spurengase über Europa zu verschiedenen Jahreszeiten zu vermessen. Insbesondere sollte der chemische Hintergrundfall charakterisiert werden. Es wurden aber auch Flüge im ”outflow“- Bereich von konvektiven Systemen (Cumulonimbus, Cumulus congestus) durchgeführt, um den Einfluss von hochreichender Konvektion auf die Chemie der oberen Troposphäre zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden von Hohn

4.1. Zielsetzung des HOOVER Projektes

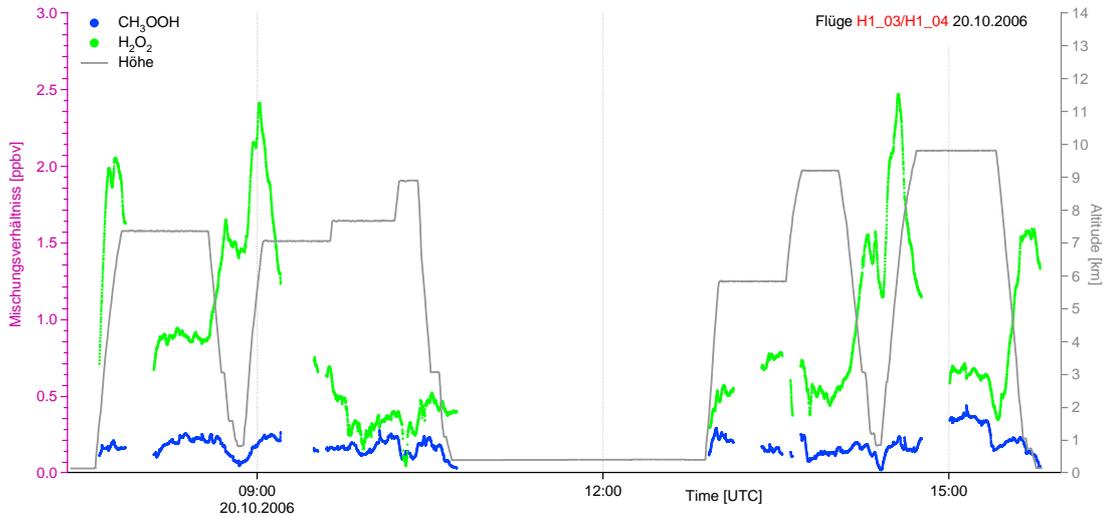


Abbildung 4.1: Zeitserie von HOOVER 1 Flugtag 2. Zu sehen sind die beiden Kanäle des Peroxidanalysers in grün (Peroxide gesamt) und blau (Organische Peroxide). Sehr schön lässt sich im Vergleich mit den ebenfalls in grau dargestellten Höheninformationen die Variation der Mischungsverhältnisse auf verschiedenen Flugleveln nachvollziehen. Abgebildet ist ein ganzer Flugtag mit Hin (links)- und Rückflug (rechts).

(Norddeutschland, $54^{\circ}19' N$) ausgehend jeweils Flüge nach Kiruna (Schweden, $67^{\circ} 51' N$) und darüberhinaus, sowie nach Süden (Sardinien, respektive Korsika) durchgeführt. So konnten Messdaten im Bereich von $40^{\circ} N$ bis $75^{\circ} N$ gewonnen werden. Die Flugprofile waren hauptsächlich auf eine Flughöhe von 7-13 km ausgelegt. Zusätzlich wurden so genannte "dives" in der Mitte der Flüge ausgeführt. Darunter versteht man Tauchgänge des Flugzeugs aus der oberen Troposphäre in die planetare Grenzschicht um zusätzliche vertikale Profilinformatoren jenseits der Start- und Landeflughäfen zu erhalten. Eine typische Zeitserie der erhaltenen Daten in Verbindung mit der Höheninformation zum jeweiligen Zeitpunkt ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Durch die speziellen Flugprofile konnte eine gute Abdeckung aller Höhen über den gesamten Breitenbereich erreicht werden. Für die Planung der Flüge stand eine "chemische Wettervorhersage" zur Verfügung (Lawrence *et al.*, 2003b), die mit dem 3D-CTM MATCH-MPIC¹ (Kuhlmann *et al.*, 2003) im Vorwärtsmodus ausgeführt wurde. Die Zukunftsprojektion der chemischen Bedingungen kann zu einer genauen Flugplanung genutzt werden.

¹ Siehe Kapitel 5.1 für Informationen zum MATCH-MPIC Modell

Zusätzlich werden in dieser Arbeit Daten aus dem UTOPIHAN-ACT²Projekt verwendet in dem in der gleichen Region vergleichbare Flugprofile geflogen wurden. Aufgrund geringerer Raumabdeckung der UTOPIHAN-ACT Daten ist nur ein tabellarischer (Tabelle 4.7) Vergleich sinnvoll. Im Fokus dieser Arbeit liegt die räumliche Verteilung von H_2O_2 , CH_3OOH und HCHO , die erstmalig für dieses Gebiet gezeigt und besprochen wird. Die Ergebnisse der Einflüsse von hochreichender Konvektion werden hier nicht diskutiert, da sie Teil einer anderen Dissertation sind. Eine kartographische Übersicht über die Flüge der beiden HOOVER Kampagnen ist in Abbildung 4.2 gegeben. Eine Auflistung der einzelnen Flüge findet sich in Tabelle 4.1.

In den beiden Studien von *Snow et al.* (2003) und *Snow and Walega* (2007) wird ebenfalls eine räumliche Verteilung der hier besprochenen Spezies in der Troposphäre beschrieben. Sie zeigen vergleichbare Daten für Messungen über Nordamerika. Aufgrund der Ähnlichkeit zum hier erhaltenen Datensatz und der bislang einzigartigen Aufarbeitung der räumlichen Verteilung der Spezies über die gesamte Troposphäre bietet sich ein Vergleich mit den HOOVER Daten an.

4.2 Gesamtübersicht des Datensatzes

Für eine Übersicht über den Datensatz sind in diesem Abschnitt Datenkarten entlang von Breitenschnitten gezeigt. Diese Karten bestehen aus Feldern, in denen die Messdaten in Untergruppen von 2.5° Breite und 1 km Höhe zusammengefasst werden und mit dem Median des jeweiligen Kästchens farbkodiert sind. Diese Art der Abbildung ermöglicht auf eine intuitive Art und Weise eine Vorstellung über die räumliche Verteilung der Spurengase zu bekommen. Auf den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind diese Karten für beide HOOVER Kampagnen gezeigt.

Formaldehyd zeigt für beide Kampagnen eine homogenere Verteilung als die Peroxide. Wasserstoffperoxid zeigt die größte Variabilität der Mischungsverhältnisse und auch die deutlichsten Trends. Bei von der Aktivität der Photochemie direkt abhängigen Spezies wie Wasserstoffperoxid ist ein negativer Trend mit

² UTOPIHAN-ACT = Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HO_x and NO_x The Impact of Aviation and Convectively Transported Pollutants in the Tropopause Region

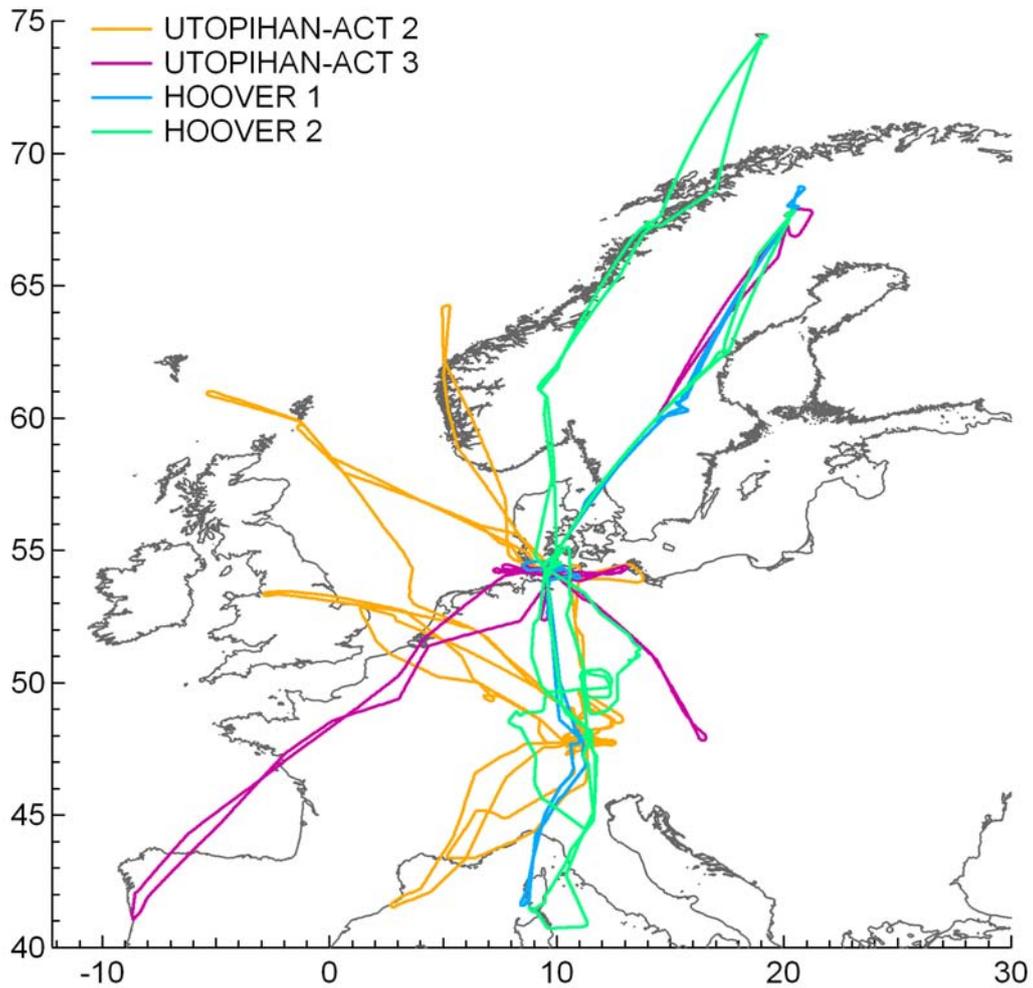


Abbildung 4.2: Überblick über die Flugrouten der HOOVER- und UTOPIHAN-ACT-Kampagnen. Es wurden Routen mit Nord-Süd-Ausrichtung gewählt, wobei Höhenprofile jeweils an den Start- und Landepositionen, sowie in der Mitte des jeweiligen Flugtracks geflogen wurden, um eine Profilinformatio an repräsentativen Stellen über die gesamte geographische Breite zu erhalten.

steigendem Breitengrad zu erwarten. In Richtung der Pole wird die Strahlungsdichte als Funktion des solaren Zenitwinkels immer geringer. Zusätzlich nimmt die Konzentration von Wasserdampf in der Atmosphäre mit kälter werdenden Luftmassen polwärts ab. Damit einhergehend verringert sich die Konzentration an HO_x -Radikalen, welche als direkte Vorläufersubstanzen die Hauptperoxidquellen darstellen, die beim Bestrahlen von Ozon in Gegenwart von Wasserdampf entstehen (siehe Gleichung 1.1 und folgende). Auch für die organischen Peroxide sind

FLUGNUMMER	DATUM	VON	NACH
H01_01	18.10.2006	Hohn	Ajaccio (Korsica)
H01_02	18.10.2006	Ajaccio (Korsika)	Hohn
H01_03	20.10.2006	Hohn	Kiruna
H01_04	20.10.2006	Kiruna	Hohn
H02_05	17.07.2007	Schleswig	Figari(Korsica)
H02_06	17.07.2007	Figari(Korsika)	Hohn
H02_07	19.07.2007	Schleswig	Baden Airpark
H02_08	19.07.2007	Baden Airpark	Hohn
H02_09	23.07.2007	Schleswig	Kiruna
H02_10	23.07.2007	Kiruna	Hohn
H02_11	25.07.2007	Schleswig	Bodø
H02_12	25.07.2007	Bodø	Bodø
H02_13	26.07.2007	Bodø	Hohn

Tabelle 4.1: Auflistung der einzelne Flüge der HOOVER-Kampagnen. Der Flug H02_08 war ein Flug zur Vermessung des “In- und Outflow” Bereiches eines konvektiven Systems über Ostdeutschland. Ein konvektives System transportiert Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht (inflow-Region) in die obere Troposphäre (outflow-Region). Der Flug H02_12 war ein Vorstoß in den arktische Breiten von Bodø aus.

die HO_x-Radikale Vorläufersubstanzen. Die Bildung von Wasserstoffperoxid ist jedoch abhängig von [HO₂]² das es aus Kombination zweier HO₂ Radikale entsteht. So erwartet man eine deutlichere Abhängigkeit von Wasserstoffperoxid von HO₂ als von Methylhydroperoxid. Es zeigt sich auch in den Daten für Wasserstoffperoxid eine deutliche Abnahme der Konzentration mit der Höhe korrelierend zu einer Abnahme der Wasserdampfkonzentration, die weder bei Formaldehyd noch bei MHP leicht zu erkennen ist. Alle drei Spurengase zeigen erhöhte Mischungsverhältnisse über der Mittelmeerregion. Für Formaldehyd ist diese Region die Einzige mit einer nennenswerten Erhöhung der Mischungsverhältnisse. Formaldehyd ist den mittleren und nördlicheren Breiten sehr homogen verteilt. Ein Blick auf die Veränderungen zwischen beiden Kampagnen und damit ein Indiz für jahreszeitliche Variation zeigt einige Unterschiede zwischen den betrachteten Spezies. Während bei Formaldehyd und MHP eine Zunahme im Sommer zu verzeichnen ist, ist die saisonale Variation für Wasserstoffperoxid umgekehrt. Die maximalen Mischungsverhältnisse werden in der Herbstkampagne über der Mittelmeerregion verzeichnet. Die Mischungsverhältnisse in den höheren Breiten liegen in den gleichen Größenverhältnissen.

4.2. Gesamtübersicht des Datensatzes

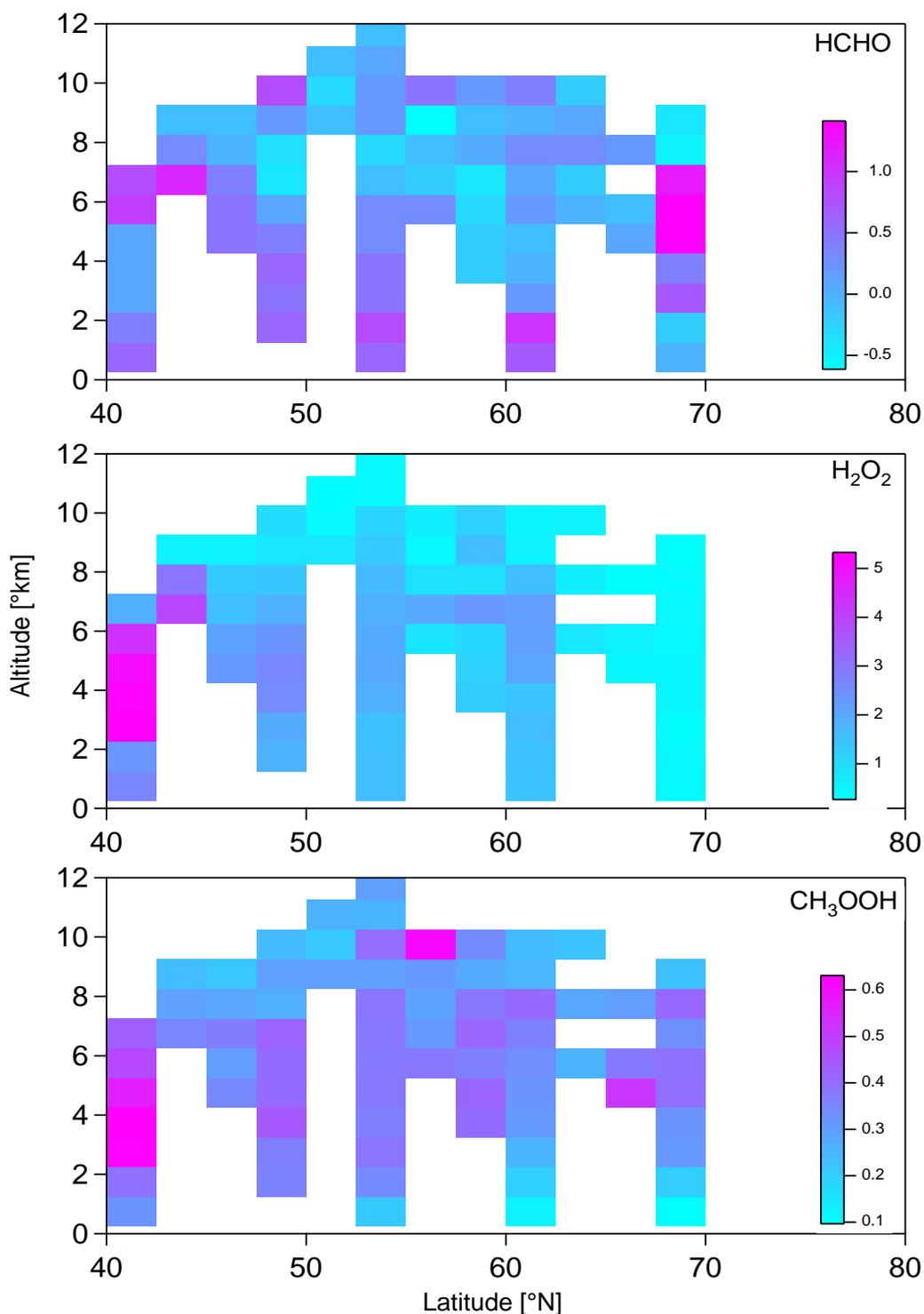


Abbildung 4.3: Datenkarten von H₂O₂, CH₃OOH und HCHO für die HOOVER 1 Kampagne im Oktober 2006. Die einzelnen Felder entsprechen Unterguppen von Daten von 2.5° Breite und 1 km Höhe. Die Farbkodierung gibt den Wert des Median der jeweiligen Unterguppe in ppbv an.

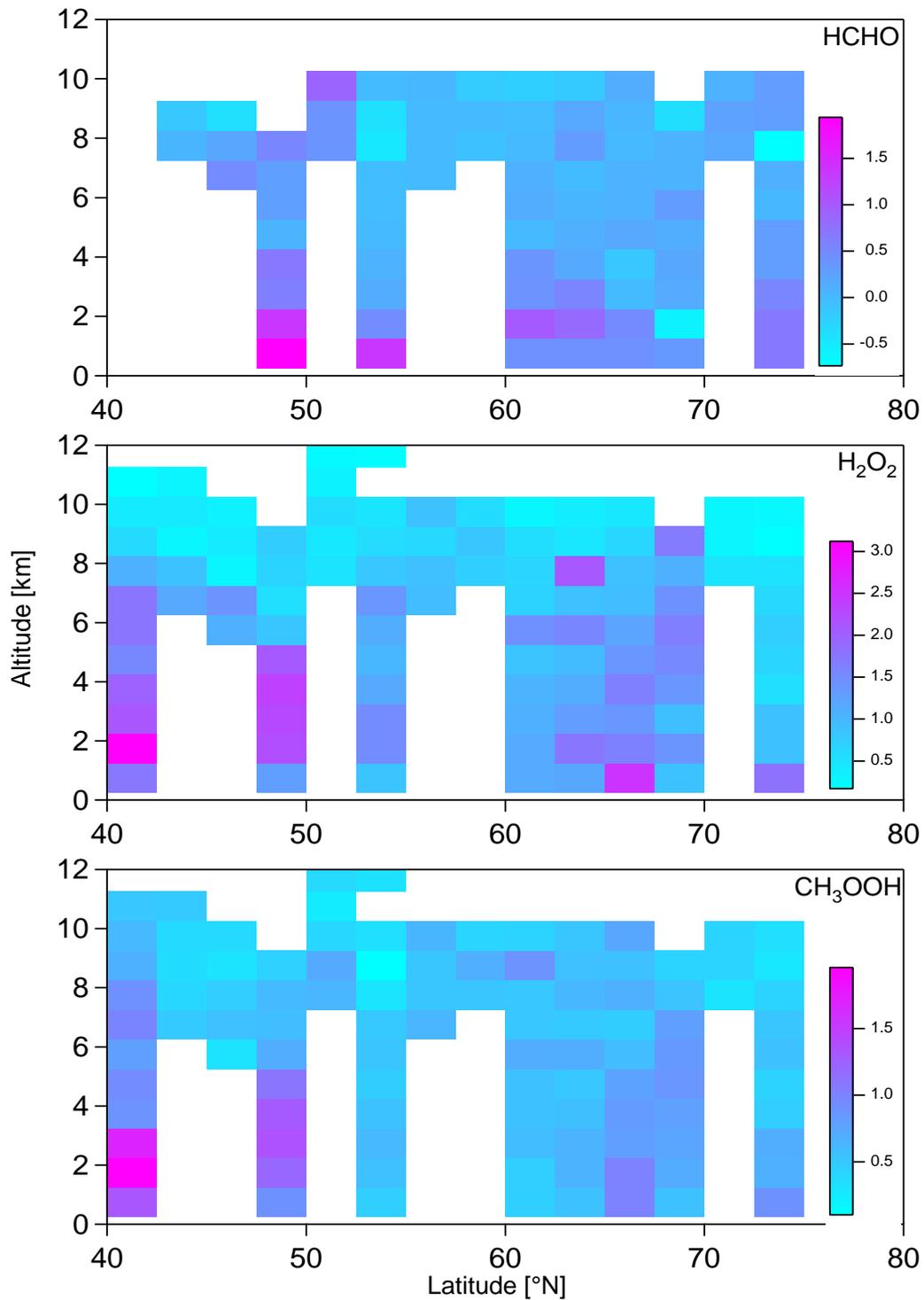


Abbildung 4.4: Datenkarten von H₂O₂, CH₃OOH und HCHO für die HOOVER 2 Kamapgne im Juli 2007. Die einzelnen Felder entsprechen Unterguppen von Daten von 2.5° Breite und 1 km Höhe. Die Farbkodierung gibt den Wert des Median der jeweiligen Unterguppe in ppbv an.

4.3 Verteilung der Spurengase während HOOVER

Die Aufarbeitung der vertikalen Information der HOOVER Kampagnen erfolgt in Profilen von drei verschiedenen Breitenbereichen. In Abbildung 4.5 sind Höhenprofile typischer HOOVER Flüge gegen die geographischen Breite aufgetragen.

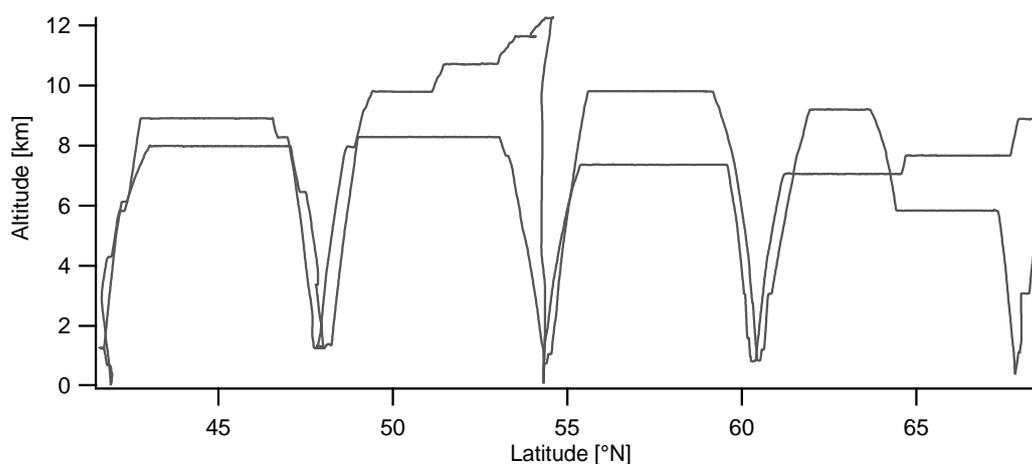


Abbildung 4.5: Vertikalschnitt der Flugprofile der HOOVER 1 Kampagne. Vom zentralen Flughafen Hohn (54.19°N) aus gehen Flüge in den Süden und den Norden. Gut erkennbar sind die "dives" jeweils in etwa der Mitte der Flüge. Es erfolgt eine Aufteilung der Daten in 3 Abschnitte von 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N für die Diskussion der Daten. Diese Aufteilung erfolgt entlang der geflogenen Profile um eine vergleichbare Datenmenge als Grundlage der Diskussion für die einzelnen Bereiche zu schaffen.

4.3.1 Wasserstoffperoxid

4.3.1.1 Vertikale Verteilung

In Kapitel 1.3.1 wurde bereits ein idealisiertes Bild eines Wasserstoffperoxidprofils gezeigt und die Begründung für dessen Verlauf diskutiert. Dieses Bild findet sich bei einem Blick auf die Höhenprofile für Wasserstoffperoxid in Abbildung 4.6 für den südlichen Teil Europas, also für Daten im Bereich 40-50°N. Die Mischungsverhältnisse der HOOVER 1 Kampagne im Oktober 2006 für diesen Breitenbereich beginnen am Boden bei 2.6 ppbv, und steigen von Bodennähe bis in eine Region von 2-4 km bis auf 2.9 ppbv an. Dann fallen sie mit zunehmender Höhe stark ab

und erreichen bei ca. 8 km einen Wert von 0.5 ppbv, der sich bis zur maximalen Messhöhe nicht weiter verändert. Im mittleren Breitenbereich von 50 - 57.5°N fangen die Werte bei 1.57 ppbv an, steigen auf 2.01 ppbv bei 6 km und fallen dann auf ~0.4 ppbv in größeren Höhen ab. Sowohl die mittleren als auch die nördlichen Höhenprofile in Europa zeigen keine solche signifikante "Bauchregion" am oberen Rand der planetaren Grenzschicht, wie es für den Süden der Fall ist. Im nördlichen Bereich steigt das Mischungsverhältnis von 1.40 ppbv am Boden nur minimal auf 1.54 ppbv an. Das entspricht einer relativ gleichmäßigen Abnahme der Mischungsverhältnisse mit steigender Höhe. Ab einer Höhe von 8 km ändern sich hier die Mischungsverhältnisse kaum noch und liegen, wie im mittleren Bereich, bei 0.3-0.4 ppbv. Zusätzlich zum Verlauf der Profile zeigt sich in den absoluten Werten ein deutliches Gefälle zwischen Nord und Süd. Die Beobachtungen für den mittleren Bereich liegen zwischen den Nord und Süd-Werten und sind tendenziell dem Norden ähnlicher als dem Süden.

Die Ergebnisse für die HOOVER 2 Kampagne im Juli 2007 sehen ähnlich aus. Wieder weisen die Profile im Süden eine stärkere Variabilität auf. Mischungsverhältnisse fangen bei 1.57 ppbv an, steigen bis in die Höhe von 1.5-3 km auf 2.23 ppbv und fallen dann auf Werte von 0.2-0.4 ppbv ab einer Höhe von 7 km ab. Im mittleren Bereich sowie für den Norden Europas findet man ein weniger ausgeprägtes mitteltroposphärisches Maximum. Werte in der Mitte steigen von 0.86 ppbv auf 1.50 ppbv an, um dann bis auf 0.2-0.3 ppbv ab 10 km zu fallen. Im Norden fallen die Werte von einem Maximum am Boden bei 1.69 ppbv über ein Zwischenmaximum bei 6 km (1.52 ppbv) bis auf 0.37 ppbv beim höchsten Fluglevel. Die Höhe des mitteltroposphärischen Maximums steigt hier zwischen Nord- und Südeuropa entlang von Isentropen was einen Hinweis auf isentropische Transportvorgänge gibt. Die gemittelten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 4.3 gegeben. Es fällt auf, dass die vertikalen Gradienten im Herbst deutlich stärker ausgeprägt sind als im Sommer. Ein Vergleich beider Kampagnen zeigt die höchsten gemittelten Mischungsverhältnisse für den Herbst im Süden, gefolgt von Sommer im Süden, dann kommt Herbst Mitte/Norden und zuletzt Sommer Mitte/Norden. Für Wasserstoffperoxid ist die saisonale Variation von Herbst zu Sommer geringer als die Gradienten zwischen Nord- und Südeuropa. Die Werte ändern sich von der Herbst- zur Sommerkampagne um den Faktor 1.85 im Süden, 1.34 in der Mitte und bleiben gleich im Norden. Es fällt auf, dass der Süden im Allgemeinen eine stärkere Variabilität in Abhängigkeit sowohl von der Höhe als

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

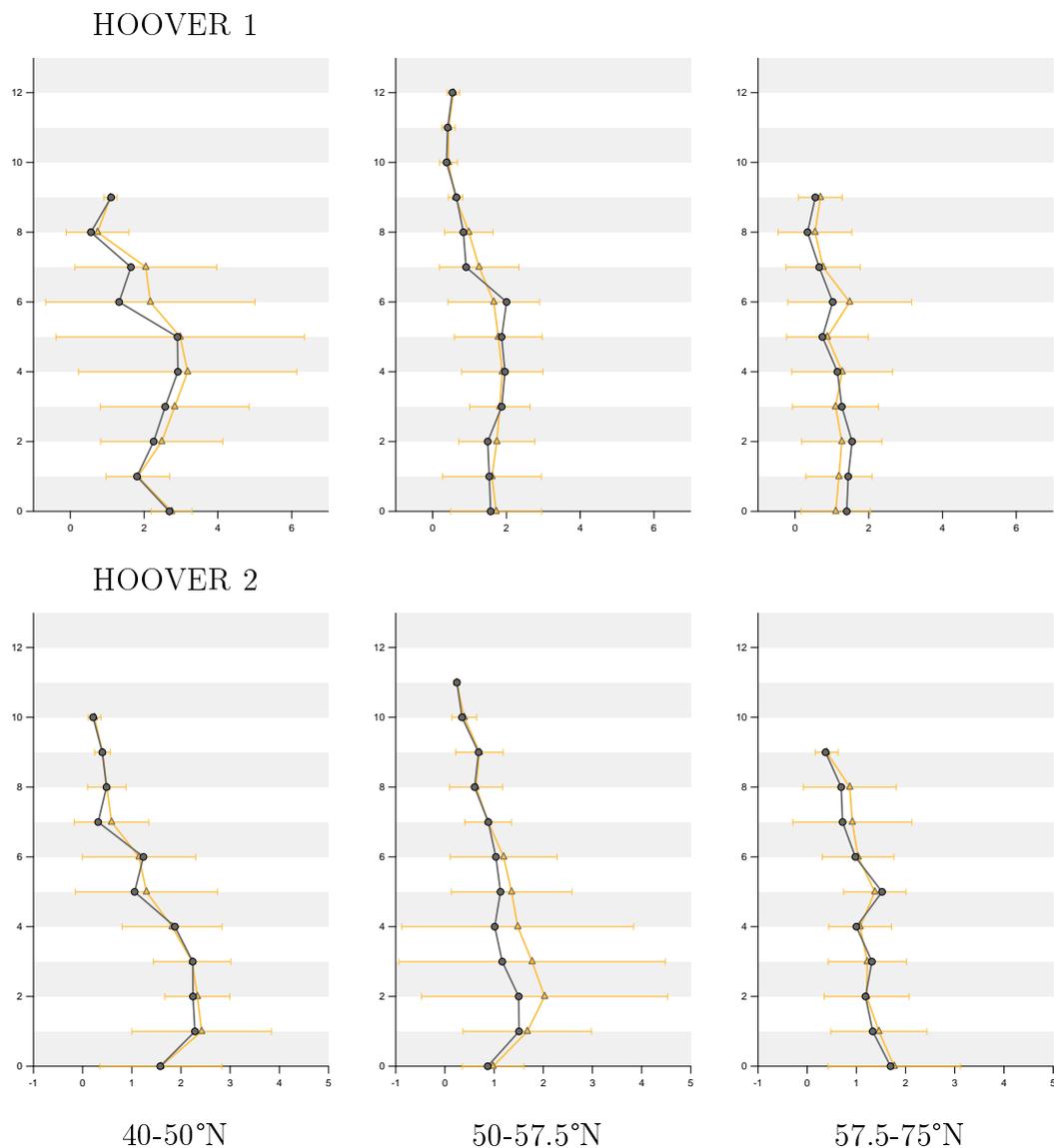


Abbildung 4.6: Vertikale Gradienten von H₂O₂ dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv]. Median Value (grau), Mean Value ± 2-Sigma (gelb). Die Spalten von links nach rechts enthalten Daten für die Bereiche: 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N.

auch der Jahreszeit zeigt.

In einer Studie zu den amerikanischen INTEX-NA, TOPSE und SONEX Kampagnen³ (*Snow and Walega, 2007*) fällt auf, dass die beschriebenen Kampagnen

³ INTEX-NA: INTERcontinental chemical Transport EXperiment - North America
TOPSE: Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox
SONEX: Subsonic assessment, Ozone and Nitrogen oxide EXperiment

schon innerhalb der USA eine sehr starke Variabilität der absoluten Mischungsverhältnisse der Peroxide aufweisen. Die Autoren begründen die vielfach höheren Werte von INTEX-NA gegenüber TOPSE und SONEX mit dem Zeitpunkt und der geographischen Ausrichtung der Flüge. INTEX-NA ist die einzige Kampagne im Sommer. TOPSE fand im Winter-Frühling statt und SONEX im Herbst. Darüber hinaus lagen die Flüge von INTEX-NA mehr über dem Kontinent und dem stärker industriell geprägten Nordosten der USA. Während die SONEX und TOPSE Kampagnen sehr kleine Mittelwerte von 100 - 200 pptv finden, liegen die Mittelwerte der INTEX-NA Kampagne um das Zehnfache höher. Damit liegen die Werte der INTEX-NA Kampagne in der gleichen Größenordnung wie die HOOVER Messungen. Aufgrund der ähnlichen Dimension der gemessenen Mischungsverhältnisse bietet sich ein Vergleich der HOOVER Kampagne mit der INTEX-NA Kampagne an. Diese hat in den Sommermonaten im gleichen Breitengradbereich, von 30-75°N über Nordamerika stattgefunden. INTEX-NA zeigt die selbe Charakteristik in den Höhenprofilen. Leichter Anstieg vom Boden bis oberhalb der planetaren Grenzschicht, dann deutliche Abnahme der Mischungsverhältnisse. Die Befunde der beiden HOOVER Kampagnen sind mit denen der INTEX-NA Kampagne vergleichbar. Die absoluten Mischungsverhältnisse sind während HOOVER über Europa höher als in den Studien über Nordamerika.

4.3.1.2 Horizontale Verteilung

In den Abbildungen 4.7 und 4.8 ist die Breitenverteilung von Wasserstoffperoxid für die beiden HOOVER Kampagnen abgebildet. Die Darstellungen gliedern sich in drei Höhenabschnitte, von 0-2 km repräsentativ für die planetare Grenzschicht (BL von engl. boundary layer), 2-5 km für die freie Troposphäre (FT von engl. free troposphere) und 5-14 km für die obere Troposphäre (UT von engl. upper troposphere). Wie schon im Kapitel 1.3.2 diskutiert berichten bisherige Studien von einem negativen Trend für Wasserstoffperoxid. Dieser ist deutlich vom Äquator in Richtung Pol für alle Höhenabschnitte erkennbar.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

	HOOVER 1			HOOVER 2		
	40°N	67.5°N	Gradient	40°N	72.5°N	Gradient
BL	2.76	0.39	86 pptv/°N	2.32	1.20	34 pptv/°N
FT	3.99	0.42	130 pptv/°N	1.83	0.70	35 pptv/°N
UT	1.21	0.38	30 pptv/°N	0.81	0.40	15 pptv/°N

Tabelle 4.2: Gradienten von Wasserstoffperoxid während HOOVER. Dargestellt sind die Mischungsverhältnisse in ppbv am jeweils nördlichsten und südlichsten Punkt, und der daraus resultierende Gradient.

Die Gradienten der beiden HOOVER Kampagnen sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Sie liegen bei 86 pptv/°N (BL), 130 pptv/°N (FT), 30 pptv/°N (UT). Für HOOVER finden sich Gradienten von 34 pptv/°N (BL), 35 pptv/°N (FT), 15 pptv/°N (UT). Die Mediane der Herbstkampagne liegen bei 1.62 (BL), 1.81 (FT), 0.80 (UT), die der Sommerkampagne bei 1.60 (BL), 1.46 (FT), 0.59 (UT). Damit sind die HOOVER 1 Werte im Vergleich 101% (BL), 128.4% (FT), 133.9% (UT) von den HOOVER 2 Beobachtungen. Die gemittelten gesamt troposphärischen Mischungsverhältnisse sind zum Überblick in Tabelle 4.3 dargestellt.

	40-50°N	50-57.5°N	57.5-75°N
HOOVER 1	1.87	1.16	0.93
HOOVER 2	1.01	0.86	0.94

Tabelle 4.3: Mittlere Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid in ppbv während der HOOVER Kampagnen.

In *Snow et al. (2003)* und *van Valin et al. (1987)* werden für die Breitengradienten Werte von $\sim 40\text{-}50$ pptv/°N als Gradient für das Gesamtperoxidmischungsverhältnis angegeben. Die HOOVER Werte für die Gesamtperoxidgradienten liegen mit ~ 90 pptv/°N (HOOVER 1) und ~ 35 pptv/°N (HOOVER 2) in der gleichen Größenordnung.

4.3.1.3 Zusammenfassung der Messungen

- Es existieren mitteltroposphärische Maxima der Mischungsverhältnisse; diese liegen im Süden (2-3 km) niedriger als im Norden (4-5 km) und damit entlang von Isentropen, was ein Indiz für isentropischen Transport sein kann.

- Die mitteltroposphärischen Maxima liegen in Europa Schnitt höher (3-4 km) als über Nordamerika (2-3km)
- Die mitteltroposphärischen Maxima sind über dem Mittelmeer am stärksten ausgeprägt.
- Es existieren negative Breitengradienten: HOOVER 1 (Herbst) ~ 90 pptv/ $^{\circ}$ N; HOOVER 2 (Sommer) ~ 35 pptv/ $^{\circ}$ N, die in der gleichen Größenordnung liegen wie literaturbekannte Werte (*van Valin et al.*, 1987; *Snow et al.*, 2003).
- Die Mischungsverhältnisse sind im Herbst um einen Faktor 1.4 höher als im Sommer was ein Hinweis auf starke Depositions- oder Auswaschprozesse im Sommer sein, da die photochemische Produktion im Sommer am höchsten ist.
- Die saisonale Variation ist kleiner als das Nord-Süd-Gefälle der Mischungsverhältnisse innerhalb des Messbereichs.
- Die Mittelmeerregion spielt eine Sonderrolle mit den höchsten Mischungsverhältnissen; die anderen Teile Europas innerhalb des Messbereichs zeigen schwächere Gradienten.
- Die Mischungsverhältnisse über Europa sind höher als in vergleichbaren Studien über Nordamerika.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

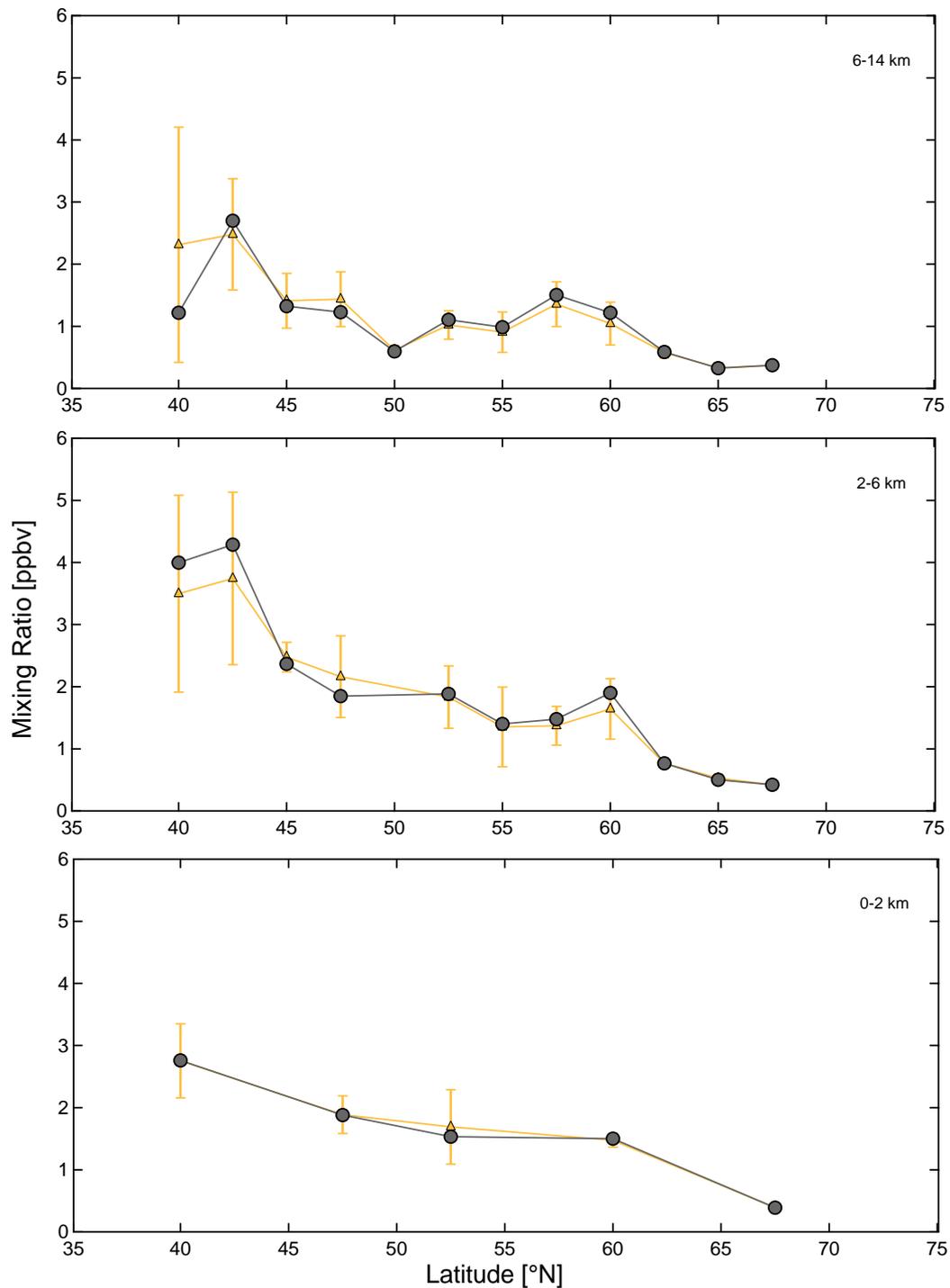


Abbildung 4.7: Horizontale Gradienten von H_2O_2 der HOOVER 1 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value \pm 2-Sigma (gelb) dargestellt.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

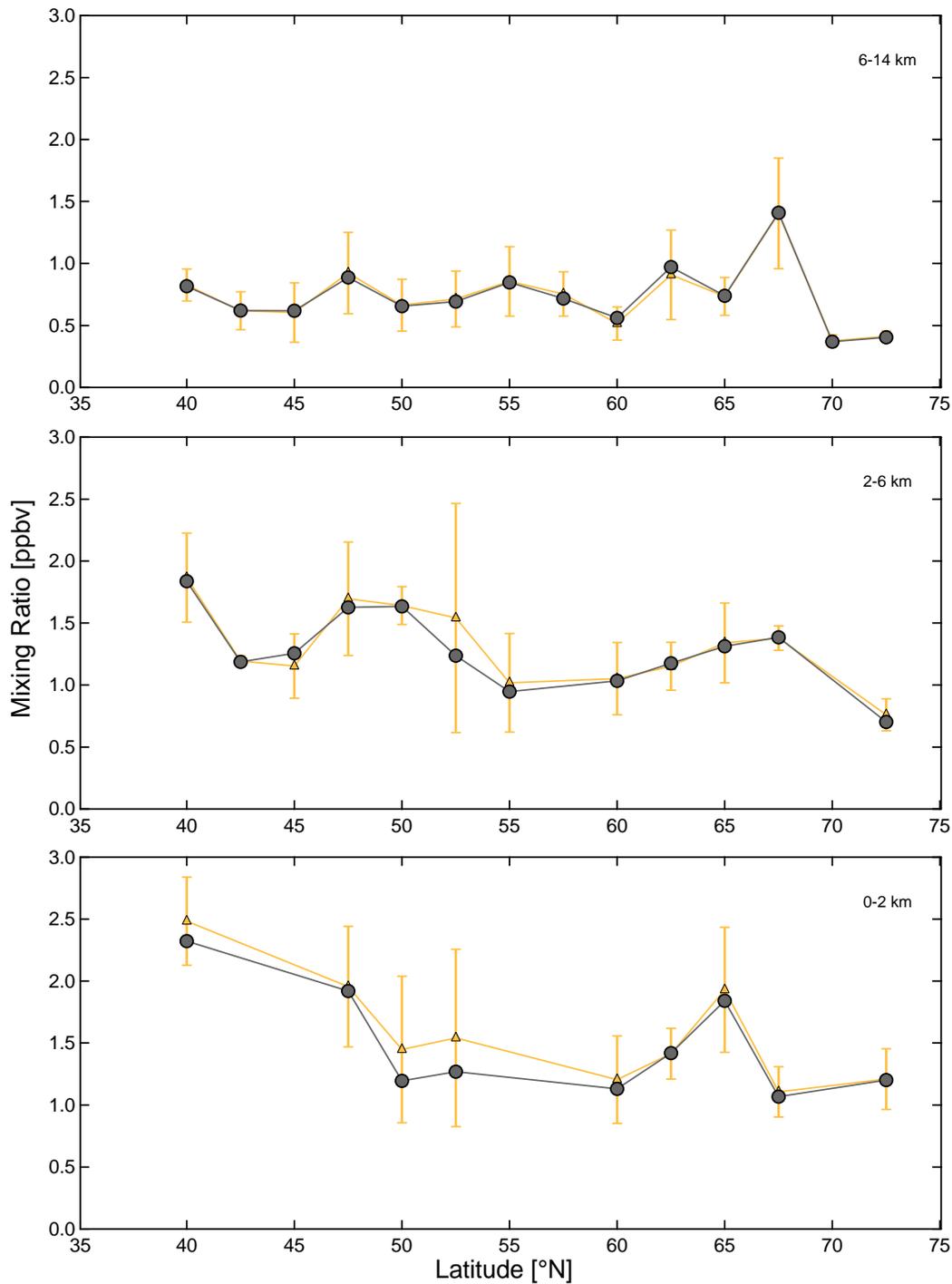


Abbildung 4.8: Horizontale Gradienten von H_2O_2 der HOOVER 2 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value \pm 2-Sigma (gelb) dargestellt.

4.3.2 Methylhydroperoxid

4.3.2.1 Vertikale Verteilung

Abbildung 4.9 zeigt die vertikalen Profile von Methylhydroperoxid für die beiden HOOVER Kampagnen. Die Profile aus dem Süden zeigen analog zu WP auch für MHP eine stärkere Variabilität als die nördlichen Profile. Die Mischungsverhältnisse der HOOVER 1 Kampagne fangen im Süden am Boden bei 0.18 ppbv an und steigen bis in eine Region von 2-3 km bis auf 0.36 ppbv. Dann fallen sie mit zunehmender Höhe stetig bis auf einen Wert von 0.14 ppbv ab. Im mittleren Breitenbereich steigen die Werte von 0.16 ppbv am Boden bis 0.27 ppbv in 2-3 km und fallen dann ab 6 km minimal mit steigender Höhe auf 0.12-0.16 ppbv ab. Der herausstechende Wert bei 9 km sollte nicht überinterpretiert werden. In Profilflügen durchgeführte Gasnullen sind hier für eine geringe Datendichte verantwortlich. Das kann dazu führen, dass ein hoher Wert eines Messfluges an dieser Stelle nicht durch andere Flüge "kompensiert" wird und verzerrt so das Bild des Mittelwertes. Im Norden fangen Mischungsverhältnisse am Boden bei 0.09 ppbv an, steigen dann auf 0.26 ppbv an bei 4 km und fallen ab 8 km auf 0.18 ppbv ab. Hinsichtlich absoluter Mischungsverhältnisse zeigt sich nur ein geringes Gefälle zwischen Nord- und Südeuropa im Vergleich mit den Wasserstoffperoxidaten.

Das Bild für die HOOVER 2 Kampagne im Juli 2007 zeigt ähnlich Profilverläufe mit höheren Mischungsverhältnissen. Wieder ist das Profil im Süden stärker variabel, die Werte fangen bei 1.21 ppbv an, steigen bis in die Höhe von 1.5 bis 3 km auf 1.49 ppbv und fallen dann auf Werte von 0.35-0.5 ppbv ab einer Höhe von 8 km ab. Auch hier zeigt sich für die Mitte und den Norden Europas ein weniger ausgeprägtes Maximum. Die Werte im mittleren Breitenbereich steigen von 0.46 ppbv auf 0.62 ppbv an, um dann bis auf 0.2-0.4 ppbv in größeren Höhen zu fallen. Im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid ist die saisonale Variation größer als die Unterschiede zwischen Norden und Süden über Europa. Ein Vergleich beider Kampagnen zeigt die höchsten Messungen für Sommer im Süden, gefolgt von Sommer Mitte/Norden, dann kommt Herbst Süden und zuletzt Herbst Mitte/Norden. Für Methylhydroperoxid steigen die Werte von der Herbst- zur Sommerkampagne um den Faktor 3.7 im Süden, 2.1 in der Mitte und um den Faktor 2.6 im Norden. Ein Vergleich mit Werten der amerikanischen INTEX-NA, TOPSE und SONEX Kampagnen (*Snow and Walega, 2007*) zeigt auch für MHP, dass die Größenordnung der HOOVER Werte mit denen der INTEX-NA Kampagne übereinstimmt,

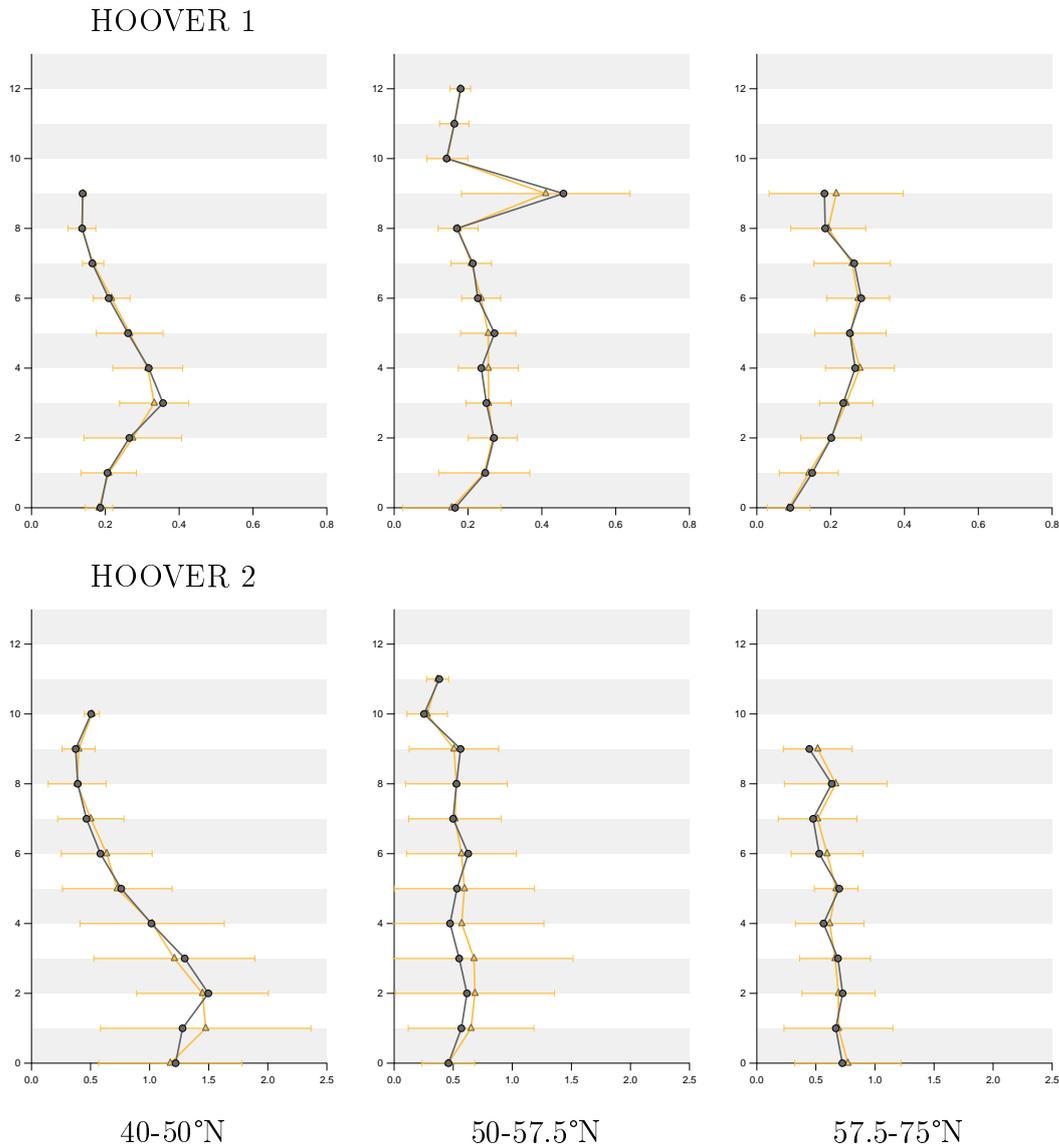


Abbildung 4.9: Vertikale Gradienten von CH_3OOH , dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv]. Median Value (grau), Mean Value \pm 2-Sigma (gelb). Die Spalten von links nach rechts enthalten Daten für die Bereiche: 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N.

wobei die Verhältnisse über Europa insgesamt höher sind. Die INTEX-NA Werte liegen in Bodennähe bei 0.7 ppbv, für 1-6 km bei 0.6 ppbv und in der oberen Troposphäre bei 0.15 ppbv. Die Werte liegen zwischen den Herbst- und Sommerwerten für Europa. Sie zeigen eine kontinuierliche Abnahme vom Boden bis zur Tropopause, während bei den HOOVER Missionen ein leichter Anstieg vom Boden zur mittleren Troposphäre gemessen wurde. Außerdem fallen die INTEX-NA

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

Werte stärker ab in der oberen Troposphäre, von 0.7 ppbv am Boden zu 0.15 ppbv in der UT, wohingegen zum Beispiel die Mischungsverhältnisse während HOOVER 2 im Süden von 1.53 ppbv auf 0.35 ppbv fallen. Alle anderen Profile von HOOVER fallen zum Teil noch deutlich schwächer.

4.3.2.2 Horizontale Verteilung

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 ist die Breitenverteilung von Methylhydroperoxid für die beiden HOOVER Kampagnen gezeigt. Für Methylhydroperoxid ist analog zu Wasserstoffperoxid ein negativer Trend vom Äquator in Richtung Pol für alle Höhenabschnitte erkennbar. Es zeigt sich wie hoch die Konzentrationen über der Mittelmeerregion im Vergleich mit den nördlichen Breiten über Europa sind. Die höchsten Mischungsverhältnisse werden, analog zu Wasserstoffperoxid, am südlichsten Punkt der Flüge gemessen.

	HOOVER 1			HOOVER 2		
	40°N	67.5°N	Gradient	40°N	72.5°N	Gradient
BL	0.25	0.15	3.6 pptv/°N	1.65	0.76	27 pptv/°N
FT	0.31	0.26	NF pptv/°N	1.07	0.53	16 pptv/°N
UT	0.23	0.24	NF pptv/°N	0.75	0.40	10 pptv/°N

Tabelle 4.4: Gradienten von Methylhydroperoxid während HOOVER. Dargestellt sind die Mischungsverhältnisse in ppbv am jeweils nördlichsten und südlichsten Punkt, und der daraus resultierende Gradient. (NF: nicht feststellbar)

Für HOOVER 1 finden sich nur in der Grenzschicht ein negativer Gradient von 3.6 pptv/°N. Für die Sommerkampagne HOOVER 2 wurden negative Gradienten von 27 pptv/°N (BL), 16 pptv/°N (FT), 10 pptv/°N (UT) gemessen. Die gesamt-troposphärischen Mediane der Herbstkampagne liegen im Schnitt bei 0.22 ppbv (BL), 0.27 ppbv (FT), 0.22 ppbv (UT), die der Sommerkampagne bei 0.85 ppbv (BL), 0.77 ppbv (FT), 0.50 ppbv (UT). Damit sind die HOOVER 1 Werte im Vergleich 28.6% (BL), 35.1% (FT), 44.0% (UT) von den HOOVER 2 Beobachtungen. Die gemittelten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

	40-50°N	50-57.5°N	57.5-75°N
HOOVER 1	0.19	0.24	0.23
HOOVER 2	0.71	0.51	0.61

Tabelle 4.5: Mittlere Mischungsverhältnisse von Methylhydroperoxid in ppbv während während der HOOVER Kampagnen.

Wie für Wasserstoffperoxid finden *Snow et al.* (2003) und *van Valin et al.* (1987) auch Breitengradienten für Methylhydroperoxid. Analog zu Wasserstoffperoxid sind die gefundenen Werte in Relation zu den absoluten Mischungsverhältnissen der beiden Kampagnen vergleichbar.

4.3.2.3 Zusammenfassung der Messungen

- Vertikale Profile von Methylhydroperoxid weisen nur über der Mittelmeerregion ein signifikantes Maximum in einer Höhe von 4 km (HOOVER 1) und 3 km (HOOVER 2) auf; die Profile in nördlichen Breiten zeigen keinerlei Maxima und sind insgesamt homogener.
- Es existiert im Herbst nur in der Grenzschicht ein signifikanter Breitengradient von ~ 5 pptv/°N; ein gesamt troposphärischer Gradient ist vernachlässigbar.
- Im Sommer gibt es einen gesamt troposphärischen Breitengradient von ~ 20 pptv/°N.
- Die Mischungsverhältnisse im Sommer sind um den Faktor 2.7 größer als im Herbst.
- Die saisonalen Variationen sind in der gleichen Größenordnung wie das Nord-Süd Gefälle der Mischungsverhältnisse im Sommer.
- die Mittelmeerregion zeigt im Sommer die bei weitem größten Mischungsverhältnisse.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

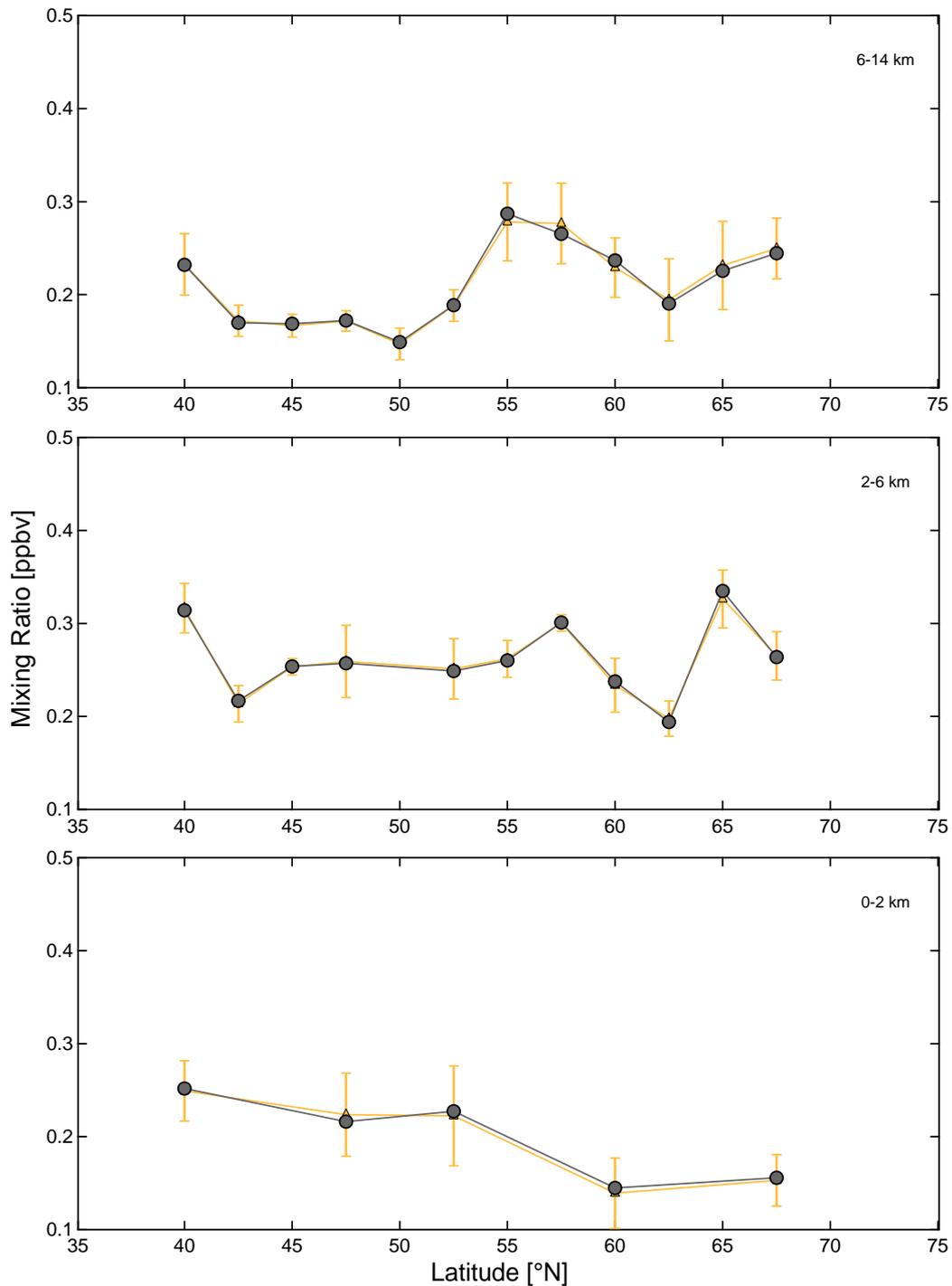


Abbildung 4.10: Horizontale Gradienten von CH_3OOH der HOOVER 1 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value \pm 2-Sigma (gelb) dargestellt.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

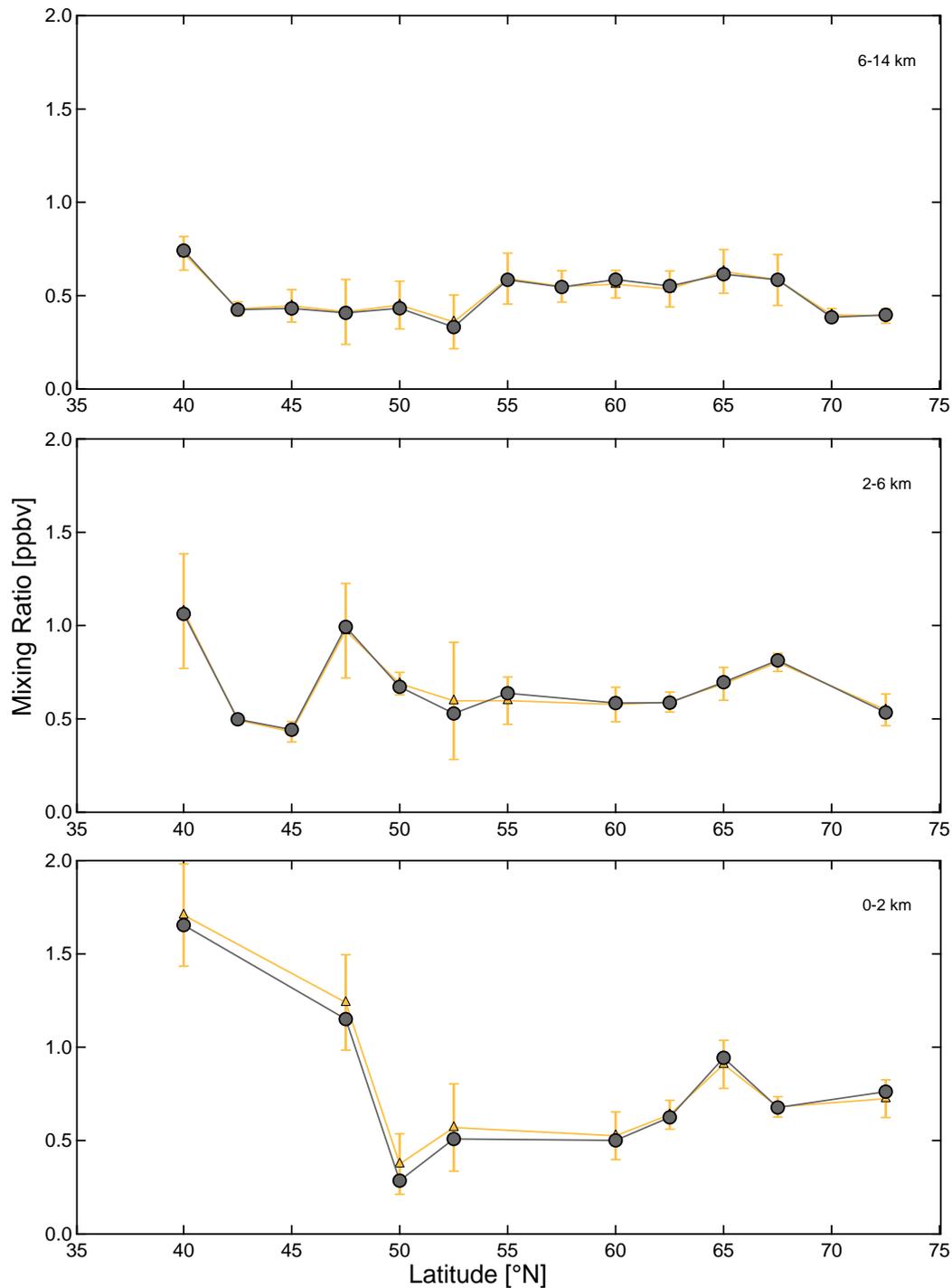


Abbildung 4.11: Horizontale Gradienten von CH_3OOH der HOOVER 2 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value ± 2 -Sigma (gelb) dargestellt.

4.3.3 Formaldehyd

4.3.3.1 Vertikale Verteilung

Die Formaldehydmessungen sind aufgrund eines elektronischen Effektes etwas verrauscht. Die zum Teil negativen Werte resultieren aus starken Änderungen des Hintergrundes der Messung. Trotzdem zeigen die Werte richtige Trends und auch die richtigen absoluten Mischungsverhältnisse. Einzelne Ausreißer hingegen sollten dagegen nicht überinterpretiert werden. Die vertikalen Profile der beiden HOOVER Kampagnen für Formaldehyd sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Mischungsverhältnisse mehr oder weniger gleichmäßig vom Boden an abnehmen, ohne ein, wie von den Peroxiden bekanntes, signifikantes Zwischenmaximum zu erreichen. Die Werte der HOOVER 1 Kampagne fangen für den Süden am Boden bei 0.6 ppbv an und fallen mit zunehmender Höhe bis auf Werte unterhalb der NG ab. In der Mitte liegen die Werte am Boden bei 0.6 ppbv, steigen auf 0.8 ppbv bei 1 km und fallen dann stetig ab bis bei 7 km Werte unterhalb der NG erreicht werden. Im Norden liegen die Werte am Boden bei 0.4 ppbv, steigen auf 0.8 ppbv bei 1 km und fallen dann ebenfalls unter die NG ab. Es zeigt sich nur ein geringes Gefälle zwischen Nord und Süd.

Die Ergebnisse für die HOOVER 2-Kampagne im Juli 2007 sehen auf den ersten Blick ähnlich aus, jedoch fallen im Vergleich sehr hohe Mischungsverhältnisse für die planetare Grenzschicht im Süden Europas auf. Die Werte fangen hier bei 1.93 ppbv an und fallen ab einer Höhe von 8 km auf Werte unterhalb der NG. Im mittleren Breitenbereich findet sich ein stetiger Abfall von 1.36 ppbv am Boden auf Werte <NG ab 4 km. Im Norden Europas findet man ein ähnliches Bild, die Werte fallen von 0.83 ppbv am Boden ab bis unter die NG ab 7 km. Die Formaldehydmischungsverhältnisse steigen von der Herbst- zur Sommerkampagne um den Faktor 1.4 im Süden, sinken um den Faktor 1.3 in der Mitte und um den Faktor 2.1 im Norden. In der oberen Troposphäre ist während beider Kampagnen zum Teil ein Anstieg von Formaldehyd zu erkennen. Diese erhöhten Konzentrationen von Formaldehyd in der oberen Troposphäre können auf die ansteigenden NO_x -Konzentrationen zurückgeführt werden, da HCHO eine hohe Sensitivität bezüglich der Stickoxidmischungsverhältnisse aufweist (siehe Gleichungen 1.22 und 1.23)(*Stickler et al.*, 2006). Diese Beobachtung ist von besonderem Interesse da gerade hier erhöhte Konzentrationen von Formaldehyd von Bedeutung für das HO_x -Budget sind.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

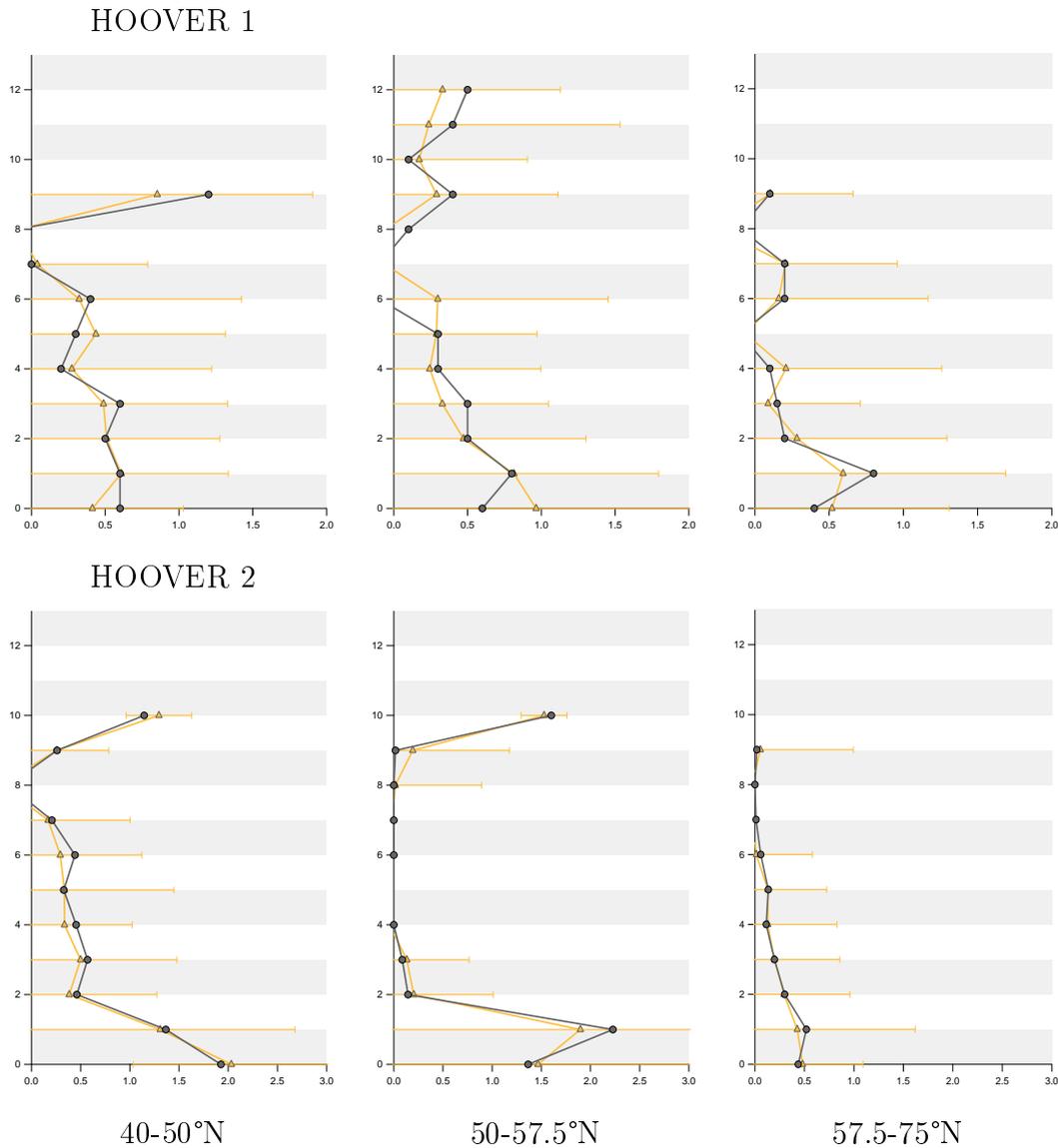


Abbildung 4.12: Vertikale Gradienten von HCHO dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv]. Median Value (grau), Mean Value \pm 2-Sigma (gelb). Die Spalten von links nach rechts enthalten Daten für die Bereiche: 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N.

	40-50° N	50-57.5° N	57.5-75° N
HOOVER 1	0.24	0.23	0.15
HOOVER 2	0.35	0.18	0.07

Tabelle 4.6: Mittlere Mischungsverhältnisse von Formaldehyd in ppbv während während der HOOVER Kampagnen.

Im Vergleich mit den INTEX-NA, TOPSE und SONEX Kampagnen (*Snow and Walega, 2007*) fällt auf, dass die Größenordnungen der HOOVER Werte, wie für die Peroxidmessungen auch, mit denen der INTEX-NA Kampagne übereinstimmen. Auch hier finden sich im Vergleich die höheren Werte über Europa. Die INTEX-NA Werte liegen in Bodennähe bei 1.3 respektive 1.8 ppbv (resultierend aus 2 Parallelmessungen während INTEX-NA), für 1-6 km bei 0.3 ppbv respektive 0.5 ppbv und in der oberen Troposphäre bei 0.05 ppbv respektive 0.1 ppbv. Die Sommerwerte über den USA liegen also wie bei Methylhydroperoxid zwischen den Herbst- und Sommerwerten für Europa. Die Werte der INTEX-NA Kampagne zeigen eine kontinuierliche Abnahme vom Boden bis zur Tropopause. Mischungsverhältnisse der oberen Troposphäre liegen auch dort im Bereich der Nachweisgrenzen.

4.3.3.2 Horizontale Verteilung

In den Abbildungen 4.13 und 4.14 ist die Formaldehyd-Breitenverteilung der beiden HOOVER Kampagnen abgebildet. Für Formaldehyd sind im Gegensatz zu den Peroxiden keine eindeutigen Nord-Süd-Gefälle der Mischungsverhältnisse zu finden. Herausragend sind nur die Werte der Sommerkampagne über der Mittelmeerregion. Hier finden sich deutlich erhöhte Werte bis über zwei ppbv, die ansonsten nicht erreicht werden. Für HOOVER 1 liegen die Mediane für 40°N bei: BL 0.36 ppbv, FT 0.40 ppbv und UT 0.80 ppbv. Die Mischungsverhältnisse bei 67.5°N sind: BL 0.38 ppbv, FT 1.02 ppbv und UT 0.10 ppbv.

Für HOOVER 2 liegen die Mediane für 40°N bei: BL 1.30 ppbv, FT 0.47 ppbv und UT < NG. Die Mischungsverhältnisse bei 72.5°N sind: BL 0.62 ppbv, FT 0.24 ppbv und UT unter NG bei 72.5°N. Die gemittelten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Die Werte der Herbstkampagne liegen im Schnitt bei 0.6 ppbv (BL), 0.2 ppbv (FT), 0.1 ppbv (UT), die der Sommerkampagne bei 0.7 ppbv (BL), 0.19 ppbv (FT), < NG (UT). Damit sind die HOOVER 1 Werte im Vergleich 85% (BL), 105% (FT) von den HOOVER 2 Beobachtungen. Formaldehyd ist homogener verteilt als die Peroxide. Mit Ausnahme der hohen Werte in der Mittelmeerregion im Allgemeinen, speziell im Sommer, ist die Verteilung über Europa relativ gleichmässig. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der aktuellen Studie von *Dufour et al. (2009)*, die einen starken Abfall der Mischungsverhältnisse von Formaldehyd beim Übergang von den Tropen zu

den Subtropen finden. Ab den mittleren Breiten jedoch zeigen sowohl Modelle als auch die ACE-Satellitendaten in der Studie einen relativ homogenen Bereich. Die Daten der HOOVER Kampagne zeigen auch nur signifikant erhöhte Werte über der Mittelmeerregion. Alle weiter nördlich liegenden Teile Europas sind hingegen mit geringfügigen Abweichungen homogen gemischt.

4.3.3.3 Zusammenfassung der Messungen

- Es existieren keine signifikanten Breitengradienten.
- Die Formaldehydkonzentrationen nehmen vom Maximum am Boden stetig ab und liegen ab ca 7 km in der Nähe der Nachweisgrenze.
- Es finden sich mehrfach erhöhte Konzentrationen von Formaldehyd in der oberen Troposphäre, was zu einem C-förmigen Profil führt; dieser Befund kann durch ein Ansteigen der NO_x -Konzentrationen in diesen Höhen erklärt werden (*Stickler, 2006*).
- Es findet sich keine signifikante saisonale Variation der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse.
- Die höchsten Mischungsverhältnisse finden sich immer in der Grenzschicht im Südlichen Europa; homogene Verteilung von Formaldehyd über Nordeuropa.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

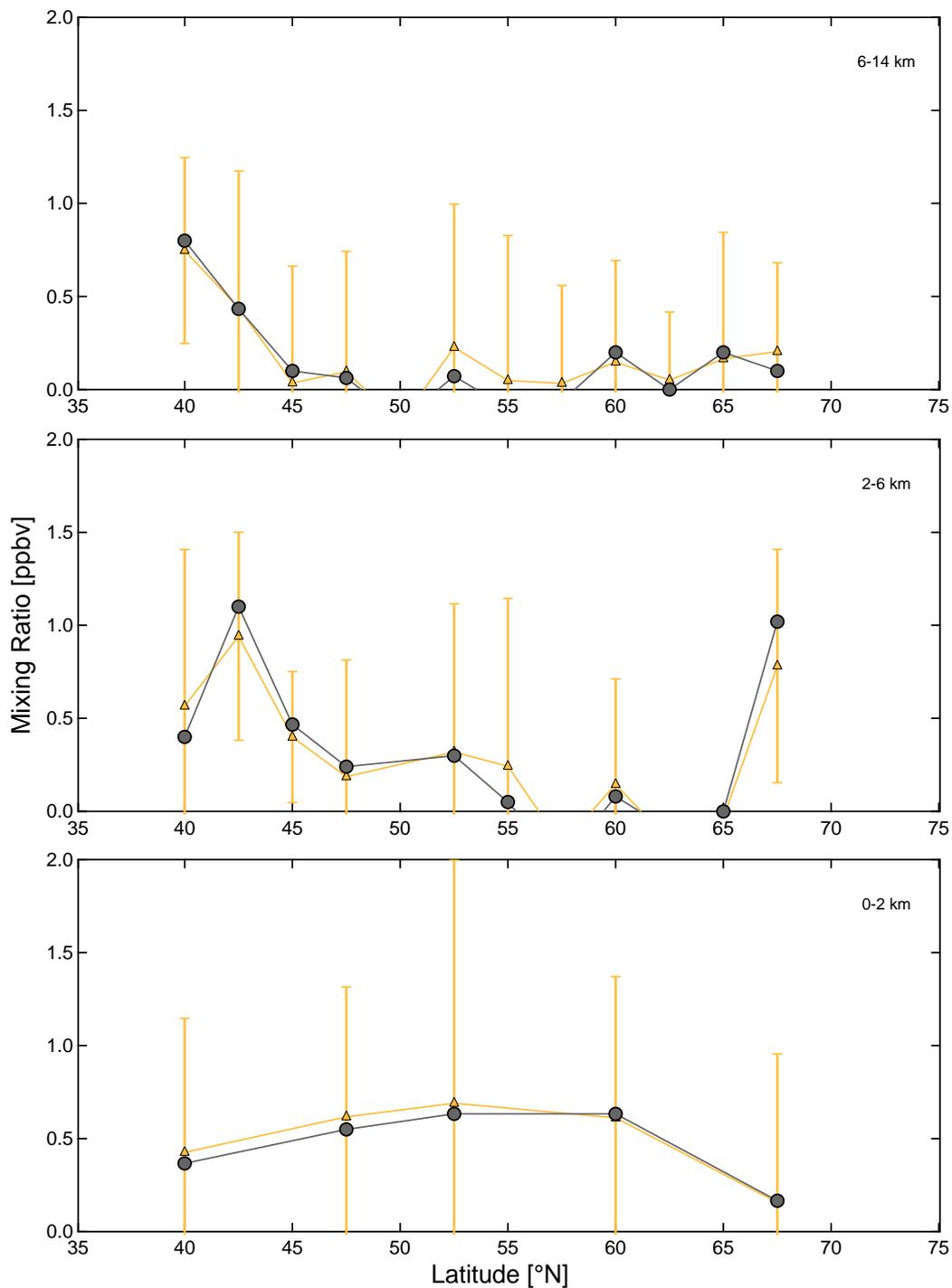


Abbildung 4.13: Horizontale Gradienten von HCHO der HOOVER 1 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value \pm 2-Sigma (gelb) dargestellt.

4.3. Verteilung der Spurengase während HOOVER

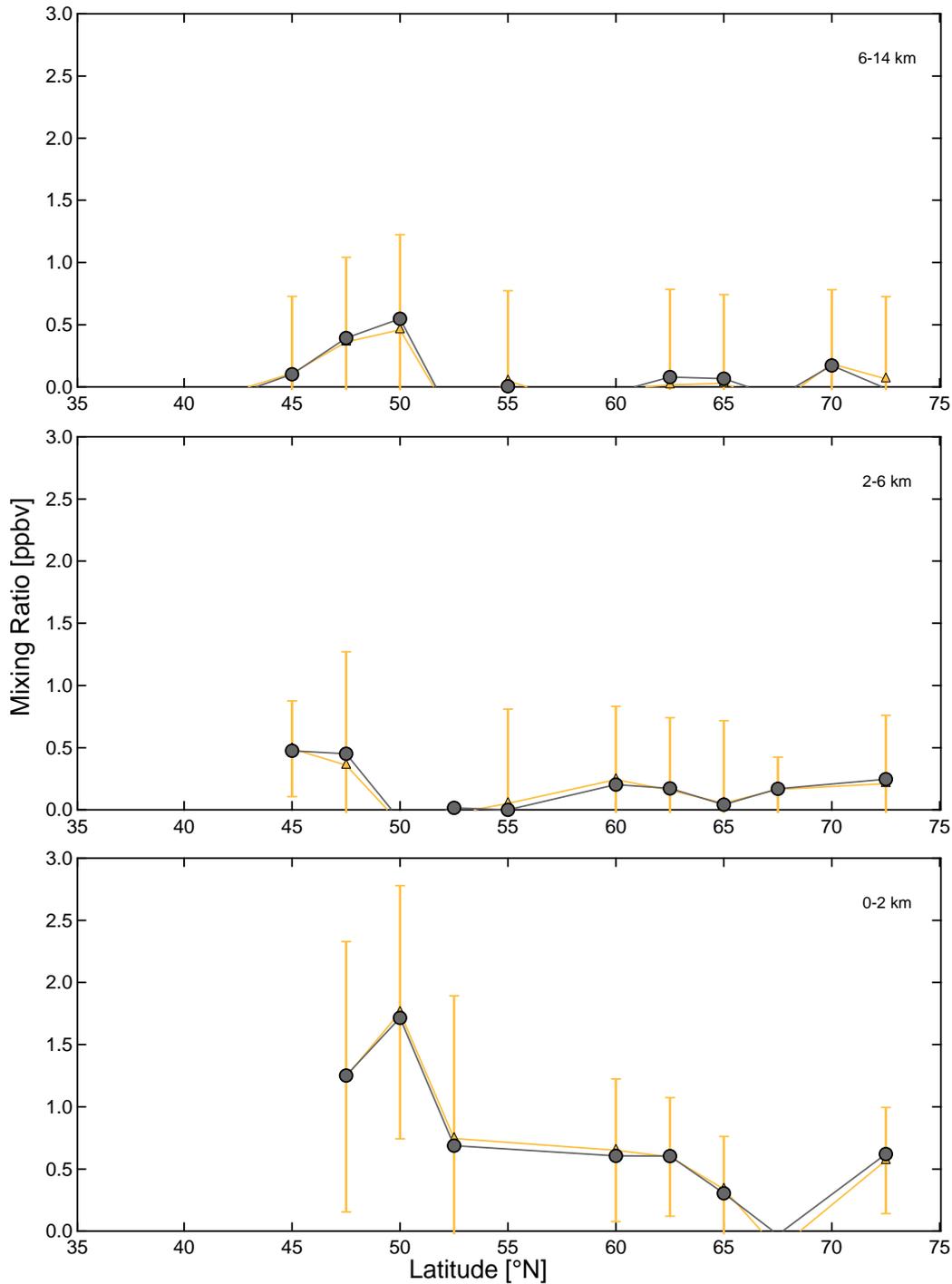


Abbildung 4.14: Horizontale Gradienten von HCHO der HOOVER 2 Mission. Es sind jeweils der Median Value (grau) und der Mean Value \pm 2-Sigma (gelb) dargestellt.

4.4 Das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Methylhydroperoxid

In weiten Teilen der konvektiv unbeeinflussten Troposphäre ist das Verhältnis von CH_3OOH zu H_2O_2 im Bereich von $\sim \frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$. Es gibt eine Reihe von Studien, in denen das Verhältnis $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ als Indikator für die Prozessierung einer Luftmasse durch Wolken und Konvektion vorgeschlagen und genutzt wird (*OSullivan et al.*, 1999; *Snow et al.*, 2003; *Heikes et al.*, 1996). Die Autoren gehen davon aus, dass beim Steigen des Wertes über 1 die Luft konvektiv prozessiert wurde. Die Begründung für eine Verlagerung des "normalen" Verhältnisses ist die höhere Auswascheffizienz von H_2O_2 im Vergleich zu CH_3OOH begründet durch die höhere Henry Konstante von H_2O_2 . Beim konvektiven Transport von Luft aus der Grenzschicht durch eine Wolke wird mehr H_2O_2 in Wolkenröpfchen gelöst als CH_3OOH . Ausregnen der Wolken oder sukzessives Abbauen der Peroxide durch SO_2 in der flüssigen Phase entfernt die Peroxide aus dem System. Damit vergrößert sich das Verhältnis von CH_3OOH zu H_2O_2 immer mehr, und nimmt schließlich Werte >1 an (*Pickering et al.*, 1996). Diese auf einem großen Teil von Konvektionsprozessen sicherlich zutreffende Annahme birgt jedoch bei einseitiger Interpretation Risiken. Schon (*Kim et al.*, 2002) stellte in seiner Studie klar, dass die Beeinflussung von Wolken auf das Verhältnis der beiden Spezies sehr stark von Randbedingungen wie der NO_x -Konzentration und der Tageszeit der Konvektion abhängen kann. Außerdem hängt die Effektivität der Auswaschung von Wasserstoffperoxid auch von der Temperatur in der Wolke, dem SO_2 -Gehalt der Wolkenröpfchen und generell vom Aggregatzustand der Hydrometeore ab (*Mohnen and Kadlecek*, 1989; *Heikes et al.*, 1987; *Penkett et al.*, 1989; *Clegg and Abbatt*, 2001).

Veröffentlichungen zu dem Retentionskoeffizienten von Wasserstoffperoxid machen deutlich, dass es keinen einfachen, allgemeingültigen Fall gibt. Auch lösliche Spurengase wie die Peroxide können effektiv durch konvektiven Transport die obere Troposphäre erreichen (*Snider et al.*, 1992; *Salzmann et al.*, 2007; *Barth et al.*, 2003, 2001). Zusätzlich gibt es, wie in Kapitel 1.2.1.2 schon beschrieben, Hinweise auf photochemische Produktion von Peroxiden in Wolkenröpfchen. Im Bewusstsein der grossen Komplexität des Sachverhaltes eine sinnvolle Aussage darüber zu treffen, inwiefern sich konvektive Prozessierung einer Luftmasse in einem

4.4. Das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Methylhydroperoxid

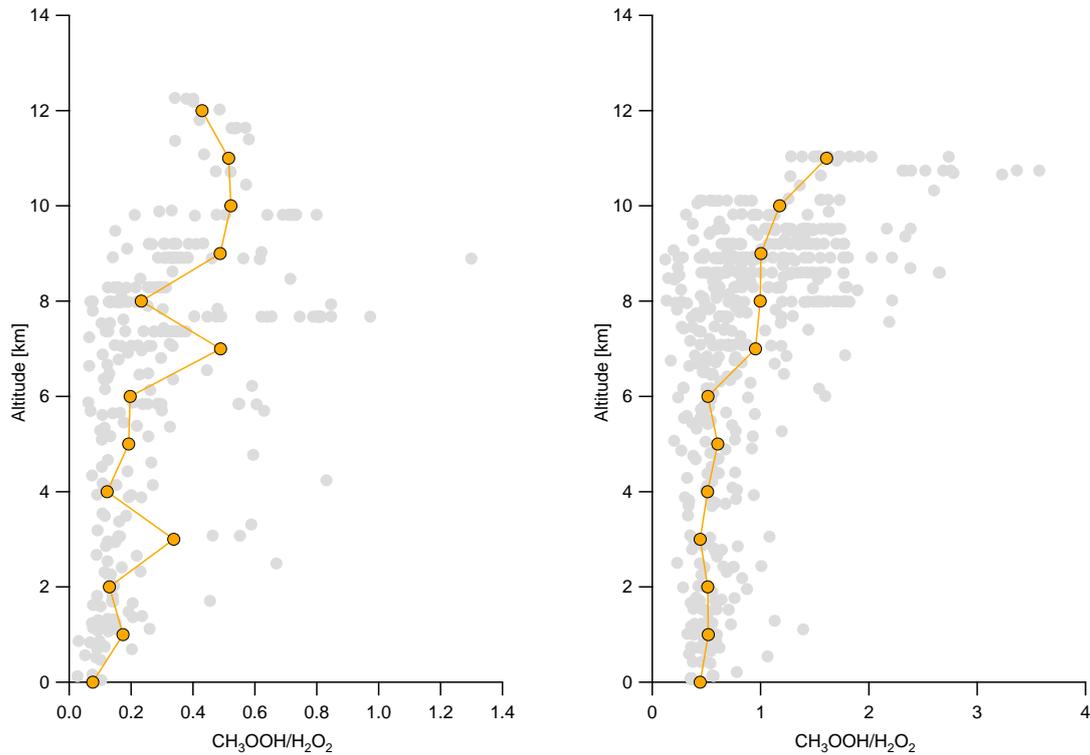


Abbildung 4.15: Vertikale Profile für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis der beiden HOOVER Kampagnen. Links im Bild Werte für HOOVER 1, rechts im Bild Werte für HOOVER 2. Dargestellt sind 5 Minuten Daten (grau) und über Höhenabschnitte gemittelte Daten (orange) in 1 km Schritten.

speziellen Fall auf das Verhältnis der Peroxide auswirken wird, erscheint optimistisch. Zu diesem Schluss kommen auch *Stickler et al.* (2006) bei der Untersuchung des UTOPIHAN-ACT Datensatzes im Hinblick auf einen Zusammenhang vom $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis zur Prozessierung in Wolken. Zwar kann in den meisten Fällen davon ausgegangen werden, dass eine Wolkenprozessierung eine erhöhte $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Ratio mit sich bringt, was aber im jeweiligen Fall passiert, ist schwierig abzuschätzen und kann so zu falschen Annahmen über ein Luftpaket führen. So ist das grobe Einteilen einer Luftmasse wie in oben genannten Studien in wolkenprozessiert und nicht wolkenprozessiert wohl im Regelfall legitim um stark vereinfachte Schlüsse zu ziehen. Beim Interpretieren dieser Daten sollte jedoch berücksichtigt werden, dass es keine scharfe Trennlinie gibt und nicht nur den einen optimalen Fall des erhöhten Auswaschen von H_2O_2 .

Für die HOOVER 1 Kampagne hat das durchschnittliche $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis einen Wert von 0.3 und für die HOOVER 2 Kampagne von 0.51. In Abbil-

4.4. Das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Methylhydroperoxid

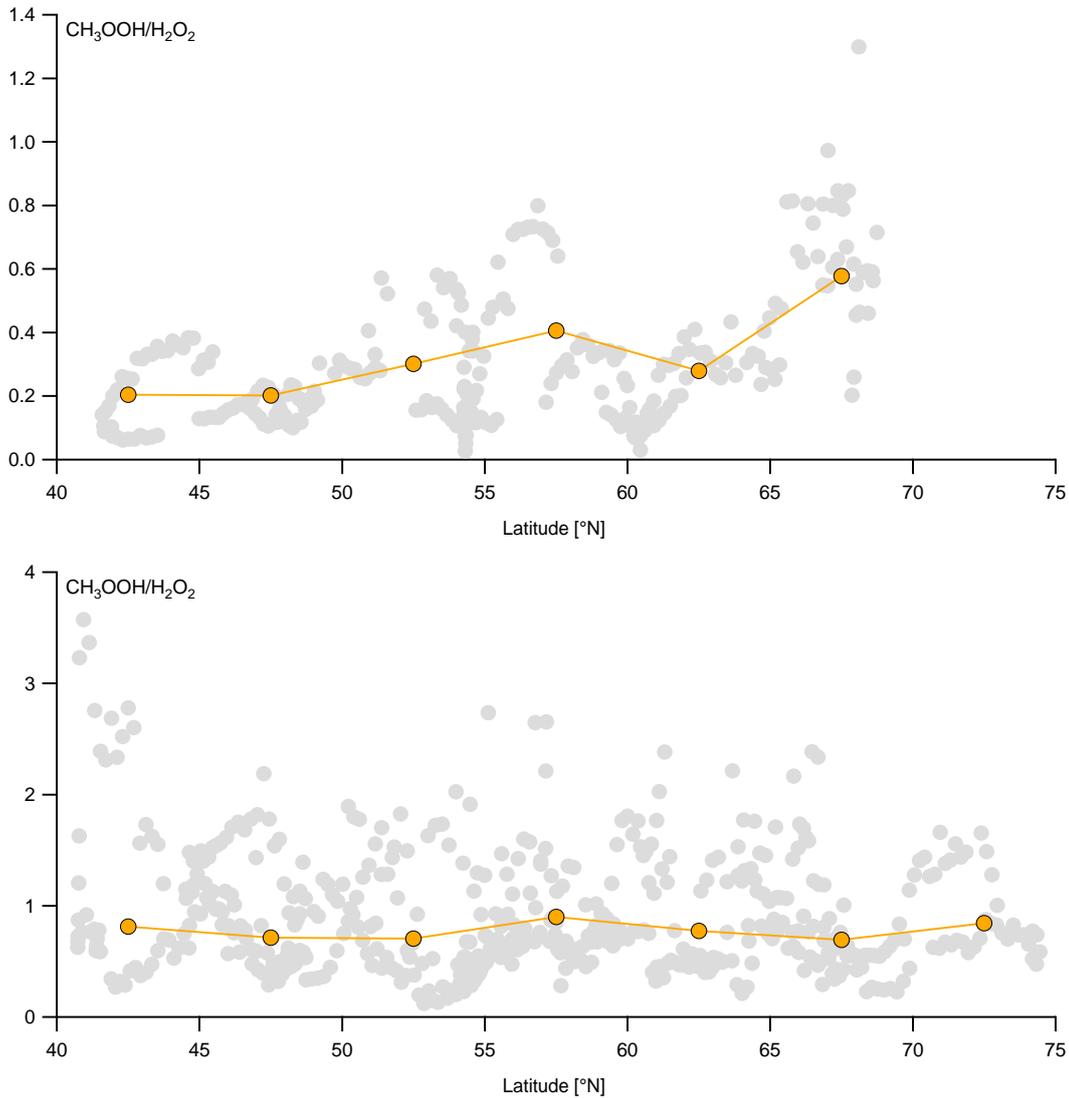


Abbildung 4.16: Breitenprofile für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis. Oben: Werte für HOOPER 1. Unten: Werte für HOOPER 2. Dargestellt sind 5 Minuten Daten (grau) und geographisch gemittelte (orange) in 5° Schritten.

Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit des Peroxidverhältnisses von der Höhe für beide Kampagnen dargestellt. Die angegebenen Werte sind über 120s gemittelt. Für beide Kampagnen ist eine deutliche Zunahme des Verhältnisses mit steigender Höhe erkennbar. Wie in den vorigen Kapiteln ersichtlich ist das vertikale Profil von Methylhydroperoxid weniger stark höhenabhängig wie das von Wasserstoffperoxid. H_2O_2 nimmt stark mit steigender Höhe ab. Das führt eben zu steigenden Werten für das Verhältnis, was sich zum Teil sogar in Werten über 1 ausdrückt.

Für den Herbst liegen die Verhältnisse signifikant niedriger als für den Sommer. Das steht in Widerspruch zu den Ergebnissen von *Snow et al.* (2003) und *Snow and Walega* (2007), die vom Winter zum Frühjahr einen Wechsel von einem organischem Peroxid-dominierten Regime ins Wasserstoffperoxid-dominierte Regime verzeichnen. Das würde eine Umgekehrte Entwicklung erwarten lassen. Diese Beobachtung steht jedoch mit der Tatsache in Einklang, dass sehr hohe Wasserstoffperoxidkonzentrationen in der Herbstkampagne gemessen wurden, die sogar signifikant höher waren als die Werte im Sommer. Während also im Herbst kaum Werte über 1 gefunden werden, liegen im Sommer die Werte ab einer Höhe von 8 km zu einem sehr grossen Teil über 1, maximal bis 4. Im Allgemeinen stimmen die Ergebnisse im Sommer gut mit denen der UTOPIHAN-ACT 3 Sommerkampagne überein (*Stickler*, 2006). Hier werden ebenfalls steigende Verhältnisse mit einem signifikanten Anteil an Werten über 1 ab 8 km Höhe gefunden. Jedoch sind die Daten für Winter in UTOPIHAN-ACT 2 nicht mit denen der Herbstkampagne HOOVER 1 in Einklang zu bringen. Für UTOPIHAN-ACT 2 findet sich ein deutlich höheres $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Verhältnis, mit maximalen Werten bis >10 . Ein signifikanter Teil der Datenpunkte ab 8 km Höhe liegt zum Teil deutlich über 1. Für HOOVER 1 aber finden wir kleinere Verhältnisse als für HOOVER 2.

Bei einem Blick auf die Breitenprofile der $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ Ratio in Abbildung 4.16 ist eine deutliche Abhängigkeit des CH_3OOH zu H_2O_2 Verhältnisses von der Breite für den Fall Herbst erkennbar. Das Verhältnis steigt von 0.2 bei 40°N bis auf 0.6 bei 70°N . Einen Anstieg des Verhältnisses findet sich auch in den Daten der UTOPIHAN-ACT III Winterkampagne, wenngleich hier in einer Grössenordnung höheren Werten. Für den Fall Sommer lässt sich keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Breite feststellen. Die höchsten Werte finden sich hier sogar im Süden, was aber auch mit der maximalen Flughöhe zusammenhängen kann, da die Flüge in den Norden nicht die gleiche maximale Höhe erreichen. Diese Beobachtung macht insofern Sinn, als dass Temperatur und andere Klimafaktoren im Sommer über Europa geringere Unterschiede aufweisen als im Herbst/Winter.

4.5 Korrelationen der Peroxide mit ausgewählten Spezies

In den Abbildungen 4.17 und 4.18 sind Korrelationen von Wasserstoffperoxid mit ausgewählten Spezies dargestellt. In den Diagrammen sind jeweils alle Daten der jeweiligen Messkampagne enthalten. Ausnahme bildet die Korrelation mit der Temperatur, die auf Werte <2 km Höhe beschränkt ist. Eine Temperaturkorrelation über den ganzen Messbereich würde aufgrund der stark abnehmenden Temperaturen mit steigender Höhe sonst lediglich eine verwaschene Höhenkorrelation darstellen. Korrelationen eines gesamten Datensatzes können immer nur allgemeine Trends zwischen Spezies abbilden und enthalten in der Regel auch Datenbereiche die sich einer einfachen und allgemeingültigen Interpretation entziehen. Es findet sich für die Messungen der HOOVER 1 Kampagne eine positive Korrelationen von Wasserstoffperoxid mit: H_2O , OH , HO_2 und mit der Temperatur. Diese Befunde untermauern das bisherige Verständnis der Photochemie der Peroxide. Der Zusammenhang mit Wasser als Vorläufersubstanz der HO_x -Radikale liegt auf der Hand. Ebenso ist ein Zusammenhang mit den HO_x -Radikalspezies selbst einleuchtend, da sie die direkte Vorläufersubstanzen der Peroxide sind. Der Zusammenhang mit der Temperatur ist leicht zu erklären. Höhere Temperaturen bedeutet in der Regel eine höhere Luftfeuchtigkeit und stehen für erhöhte Strahlung, was wiederum die Produktion der Radikale steigert. Da Methylhydroperoxid auch, abgesehen vom sehr homogen verteilten Methan, HO_2 als Vorläufersubstanz benötigt, ist auch die positive Korrelation der Peroxide untereinander wie im vorangehenden Kapitel gezeigt schlüssig. Beim Blick auf die Korrelationen von Wasserstoffperoxid mit Wasser speziell im niedrigen Konzentrationsbereich verdeutlicht die starke Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration. Die Abhängigkeit scheint mit steigenden Wassermischungsverhältnissen weniger strikt zu werden und mit abfallender Steigung zu verlaufen. In Bereichen sehr kleiner Mischungsverhältnissen ist sie dafür sehr deutlich zu erkennen und verläuft steiler. Negative Korrelationen mit Wasserstoffperoxid zeigen O_3 und NO . Für NO ist die Sachlage einfach. Wie in den einleitenden Kapiteln zur Troposphärenchemie erwähnt, ist eine Produktion von Peroxiden ab einer gewissen NO Hintergrundkonzentration effektiv gehemmt, da in diesem high - NO_x -Regime Peroxy-Radikale von NO abgebaut werden anstatt durch eine Radikalkombination zur Peroxid-

bildung zu führen. Diese Aussage lässt sich durch die Korrelationen vom vorliegenden Datensatz bestätigen. Alle wirklich hohen Konzentrationen von Wasserstoffperoxid liegen bei Werten unterhalb von ~ 50 pptv NO liegen. Dieser Wert teilt den Datensatz aber nicht klar in zwei Regime. Dieser Befund ist auf den ersten Blick nicht so wie es die Literatur vermuten lässt. Hier wird ein Grenzwert von bereits 5-10 pptv NO angegeben, ab dem bereits eine komplette Hemmung der Peroxidproduktion auftritt. Hierbei ist die unterschiedliche Lebensdauer der beteiligten Spezies zu beachten, welche für Peroxide im Bereich von einigen Tagen liegen kann. So lässt eine gemessene NO Konzentration an einem bestimmten Ort und einer bestimmten Zeit natürlich keine direkte Aussage darüber zu, in was für einem Stickoxid-Regime diese Luftmasse die letzten Tage verbracht hat, oder welches chemische Alter diese Luftmasse hat. Die Korrelationen der HOOPER 2 Kampagne sind analog zu denen der HOOPER 1 Kampagne. Einziger augenfälliger Unterschied ist eine fehlende Korrelation von Wasserstoffperoxid mit OH für den Sommer.

4.5. Korrelationen der Peroxide mit ausgewählten Spezies

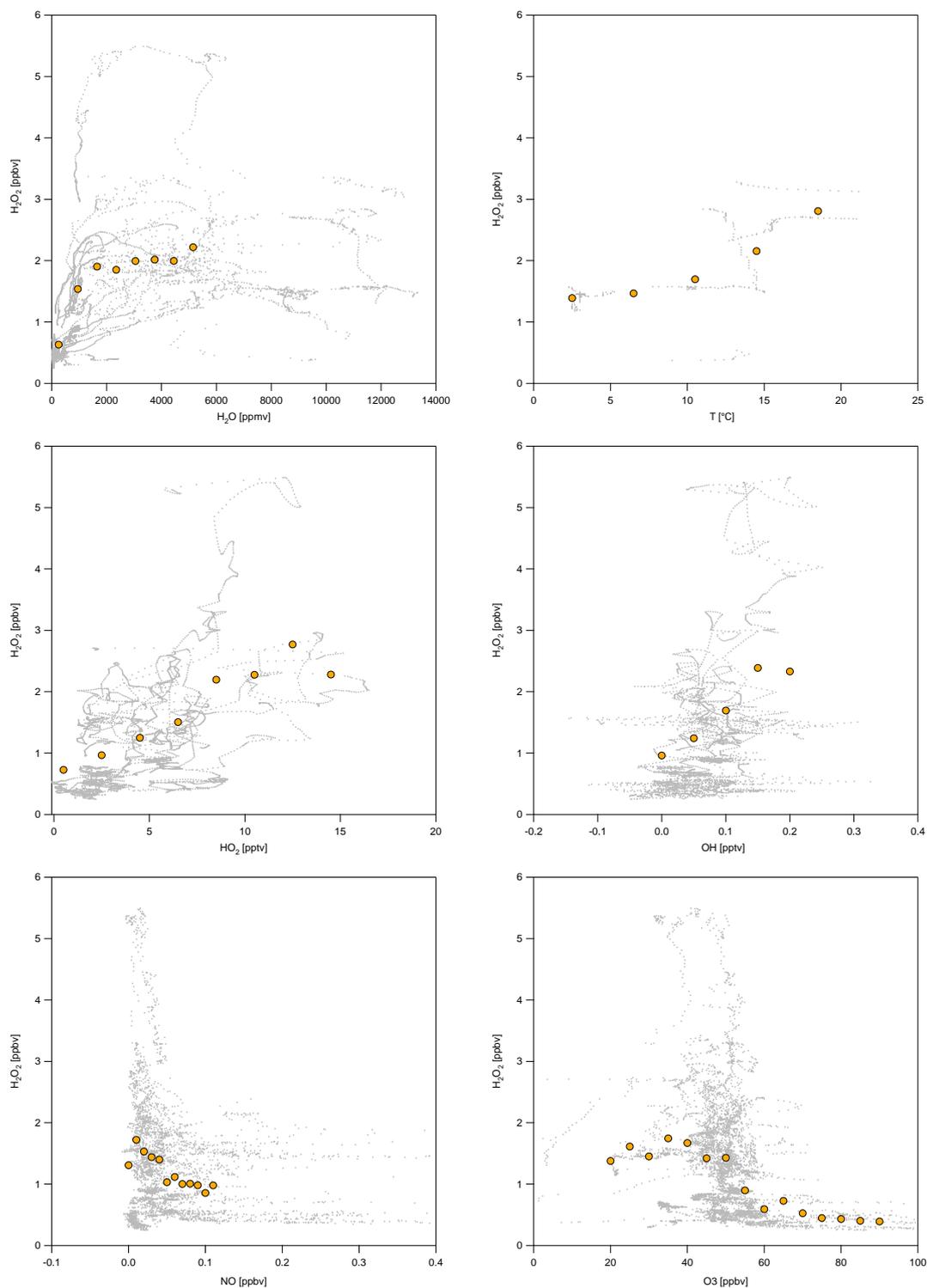


Abbildung 4.17: Korrelationen ausgesuchter Spezies mit Wasserstoffperoxid für die HOOVER 1 Kampagne. Dargestellt sind Messdaten (grau) und Datenmittel über äquidistante x-Achsenabschnitte (gelb) sofern eine ausreichende Datendichte vorhanden ist.

4.5. Korrelationen der Peroxide mit ausgewählten Spezies

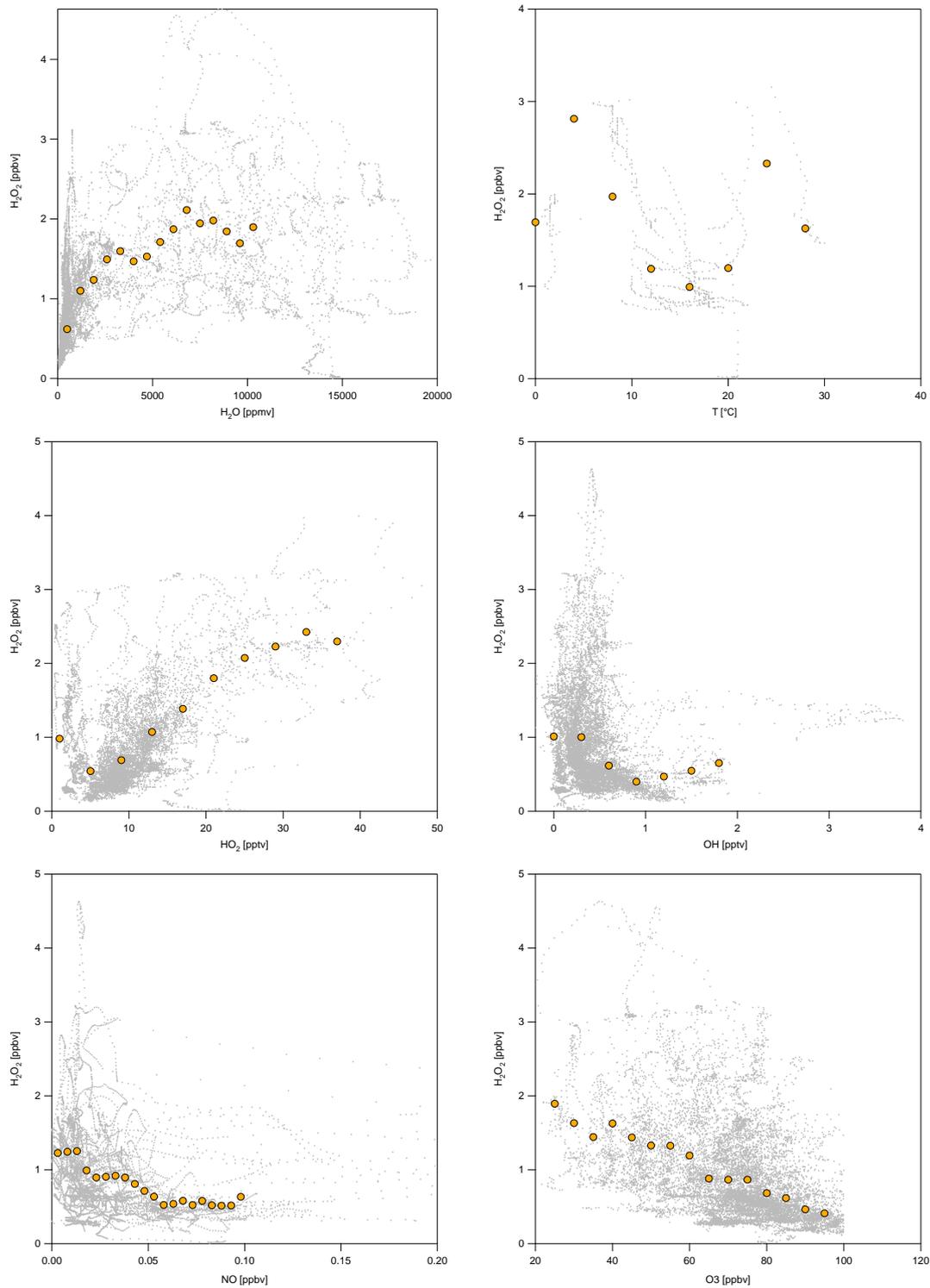


Abbildung 4.18: Korrelationen ausgesuchter Spezies mit Wasserstoffperoxid für die HOOPER 2 Kampagne. Dargestellt sind Messdaten (grau) und Datenmittel über äquidistante x-Achsenabschnitte (gelb) sofern eine ausreichende Datendichte vorhanden ist.

4.6 Vergleich der HOOVER und UTOPIHAN-ACT Kampagnen

In den Jahren 2003 und 2004 wurde eine Serie von 3 flugzeuggetragenen Messkampagnen unter dem Projektnamen UTOPIHAN-ACT durchgeführt. In Abbildung 4.2 sind neben den Flugtracks der HOOVER Mission auch die von UTOPIHAN-ACT abgebildet. Aufgrund der Tatsache, dass bei beiden Projekten die selben Spezies im gleichen Breitenbereich vermessen wurden, eignet sich der Datensatz der UTOPIHAN-ACT Missionen zu einem direkten Vergleich. Die Daten von UTOPIHAN-ACT stammen vermehrt aus der oberen Troposphäre, da hier nicht so viele vertikale Profile geflogen wurden wie bei HOOVER. Aus diesem Grund sind Plots mit Trends aus diesem Datensatz nicht analog zu dem vorangehenden Abschnitt gezeigt, da die Raumabdeckung viel zu gering wäre. Um allerdings ein Gefühl für die Reproduzierbarkeit der Daten zu erhalten, ist in Tabelle 4.7 ein Vergleich der Kampagnen dargestellt. Der Einfachheit halber sind die Daten auch nur für Nord und Südeuropa gezeigt und nicht, wie bislang, in 3 Bereiche aufgeteilt. Es geht in diesem Fall um den Vergleich von verschiedenen Kampagnen und nicht den Nord-Süd-Gradienten im Detail.

Besonders interessant ist der Vergleich der UTOPIHAN 2 und HOOVER 2 Kampagnen, die zur selben Jahreszeit, jedoch im Abstand von drei Jahren, durchgeführt wurden. Für alle 3 Spezies zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Daten, die innerhalb eines Bereiches von ca. 25 % übereinstimmen, was in Anbetracht der endlichen Datenmenge und der natürlichen Variabilität der betrachteten Spezies sehr gut ist. Die größte Abweichung zwischen den beiden Sommerkampagnen zeigt Methylhydroperoxid. Beim Betrachten der jahreszeitlichen Unterschiede zeigt sich deutlich eine Verringerung der Peroxide zum Winter hin um einen Faktor 2. Formaldehyd jedoch weist keinen ausgeprägten jahreszeitlichen Verlauf auf, im Gegenteil finden sich für die Winterkampagne UTOPIHAN-ACT 3 sogar teilweise höhere Werte als im Sommer.

Es ist anzumerken, dass die Formaldehyddaten der UTOPIHAN-ACT Kampagnen nicht mit dem QCL-Spektrometer gemessen wurden, das während der HOOVER Kampagnen verwendet wurde. Hier wurde ein auf einer Hantzsch-Reaktion basierendes nasschemisches Verfahren verwendet, das in *Stickler (2006)* beschrieben wird. *Snow and Walega (2007)* führen die Unterschiede hinsichtlich absoluter

4.7. Repräsentativität der HOOVER Messungen

Median Values in ppbv		UTOPIHAN II		UTOPIHAN III		HOOVER I		HOOVER II	
		July 2003		March 2004		October 2006		July 2007	
		<54°N	>54°N	<54°N	>54°N	<54°N	>54°N	<54°N	>54°N
H_2O_2 CH_3OOH HCHO									
Messungen	0-2 km	1.51				2.03	1.46	2.23	1.30
		0.65				0.26	0.14	1.26	0.59
		1.83				0.60	0.70	1.38	0.60
	2-6 km	1.90		0.91		2.44	1.14	1.91	1.25
		0.68		0.27		0.32	0.25	1.00	0.65
		0.32		0.40		0.30	0.10	0.44	0.18
	6-13 km	0.62		0.33	0.10	1.15	0.66	0.41	0.64
		0.39		0.17	0.29	0.21	0.24	0.43	0.54
		0.19		0.58	0.34	0.01	0.20	0.17	0.01
MATCH- MPIC	0-2 km	0.97				0.80	0.07	1.45	0.86
		0.23				0.24	0.12	0.37	0.27
		1.21				0.51	0.29	1.26	0.54
	2-6 km	1.02		0.89		0.77	0.06	1.43	0.76
		0.35		0.46		0.30	0.20	0.39	0.29
		0.27		0.12		0.21	0.07	0.29	0.18
	6-13 km	0.18		0.04	0.03	0.23	0.03	0.37	0.21
		0.07		0.11	0.20	0.21	0.17	0.09	0.15
		0.08		0.03	0.03	0.07	0.07	0.08	0.07

Tabelle 4.7: Tabellarischer Vergleich der UTOPIHAN-ACT Kampagnen mit den HOOVER Kampagnen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte für die jeweiligen Höhenabschnitte in ppbv.

Mischungsverhältnisse der INTEX-NA zu den SONEX und TOPSE Kampagnen zum Teil auf unterschiedliche Jahreszeiten der Messungen zurück. Beim Vergleich der Messungen von HOOVER und UTOPIHAN-ACT fällt auf, dass durchaus jahreszeitliche Unterschiede bestehen, diese aber kaum einen Faktor 10 zwischen Sommer und Winter aufweisen. Das deutet darauf hin, dass die Unterschiede der amerikanischen Kampagnen wahrscheinlich signifikant von den Flugrouten abhängen.

4.7 Repräsentativität der HOOVER Messungen

Bei einem zeitlich eingeschränkten und quantitativ begrenzten Datensatz, wie er bei der Durchführung von einzelnen Messkampagnen entsteht, stellt sich die

Frage, wie repräsentativ der gewonnene Einblick überhaupt für die jeweilige Jahreszeit und Spezies ist. Dazu bietet sich ein Vergleich mit bekannten Studien an. Wie in den vorangehenden Kapiteln besprochen, sind die Ergebnisse der HOOVER Kampagne vergleichbar mit denen der INTEX-NA Kampagne über dem nordamerikanischen Kontinent (*Snow et al.*, 2003; *Snow and Walega*, 2007). Diese Messkampagnen wurden in ihrer Art analog zur HOOVER Kampagne durchgeführt. Die Messungen von INTEX-NA ergeben vergleichbare Mischungsverhältnisse für Hydroperoxide und Formaldehyd, ebenso wie horizontale und vertikale Profile. Natürlich finden sich Unterschiede zwischen den Kampagnen, jedoch lassen sich diese unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen der Missionen auf verschiedenen Kontinenten erklären. Auch ein Vergleich der HOOVER Kampagnen mit den Messdaten der UTOPIHAN-ACT Messkampagnen zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Messungen (siehe Kapitel 4.6). Vergleiche mit vorangegangenen europäischen Studien, die in den Kapiteln 1.3 und 1.4 detailliert aufgeführt sind, zeigen, dass sich die Messungen der HOOVER Kampagnen sich gut in das bekannte Bild der jeweiligen Spezies einfügen.

Eine zusätzliche Option zur Evaluierung der Messungen im Hinblick auf ihre saisonale Repräsentativität ist der Vergleich mit zeitlich gemittelten Simulationen von 3D-Modellen. In den Abbildungen 4.19 und 4.20 sind Monatsmittel der beiden Modelle MATCH-MPIC und EMAC für die jeweiligen Zeiträume der beiden HOOVER Kampagnen dargestellt⁴. Ein Vergleich der Monatsmittel der Modelle mit den Datenkarten in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigt, dass die gemittelten Daten der HOOVER Kampagnen durchaus eine repräsentative Auswahl an Daten darstellt. So entspricht das gefundene Bild insgesamt den Monatsmitteln der Simulationen. Es existieren analoge Trends für Modellrechnungen und Messungen, wobei aufgrund der endlichen Datenmenge der Messungen hier eine grössere Variabilität vorherrscht, als dies für die Monatsmittel der Modelle der Fall ist. Im Allgemeinen repräsentieren die Messdaten das von den Modellen simulierte Gesamtbild. Wasserstoffperoxid zeigt dabei den im Vergleich stärksten Breitengradienten, während für Methylhydroperoxid der Gradient etwas schwächer ist. Formaldehyd zeigt nur erhöhte Konzentrationen über der Mittelmeerregion und ist ansonsten homogen verteilt über dem Norden Europas. Es gibt allerdings Diskrepanzen zwischen den absoluten Mischungsverhältnissen der Simulationen und denen der Messungen. So werden im Herbst höhere Mischungsverhältnisse

⁴ Eine Beschreibung der beiden Modelle findet sich in Kapitel 5.1

von Wasserstoffperoxid als im Sommer gemessen, was nach der photochemischen Theorie ungewöhnlich erscheint und auch von den Modellen so nicht berechnet wird. Diese zeigen den Erwartungen nach den gegenteiligen Fall mit höheren Mischungsverhältnissen im Sommer. Auch bei Methylhydroperoxid ist die Diskrepanz zwischen Modell und Messung für den Sommer am höchsten. Die in situ - Daten werden hier dauerhaft unterschätzt. So sagen die Modelle richtige und den Messdaten analoge Trends voraus. Um allerdings eine wirkliche chemische Klimatologie der Spezies zu bekommen und demnach die Diskrepanzen zwischen Modell und Messung eindeutig interpretieren zu können, sind weitere Kampagnen dieser Art unerlässlich, zeigen doch die beteiligten Spezies ein hohes Maß an natürlicher Variabilität.

4.7. Repräsentativität der HOOVER Messungen

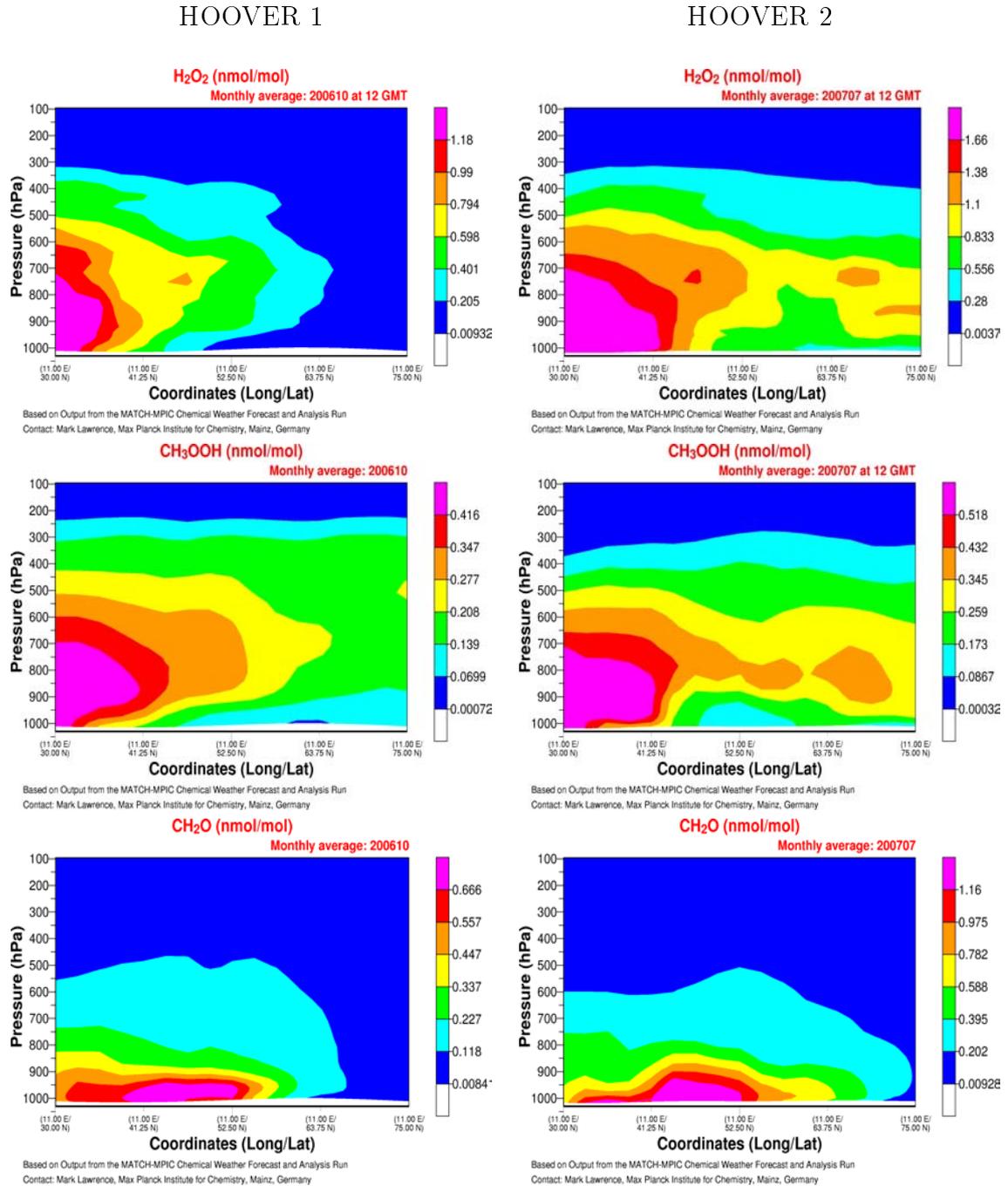


Abbildung 4.19: Monatsmittel des MATCH-MPIC Modells für H₂O₂, CH₃OOH und HCHO für beide HOOVER Messkampagnen.

4.7. Repräsentativität der HOOVER Messungen

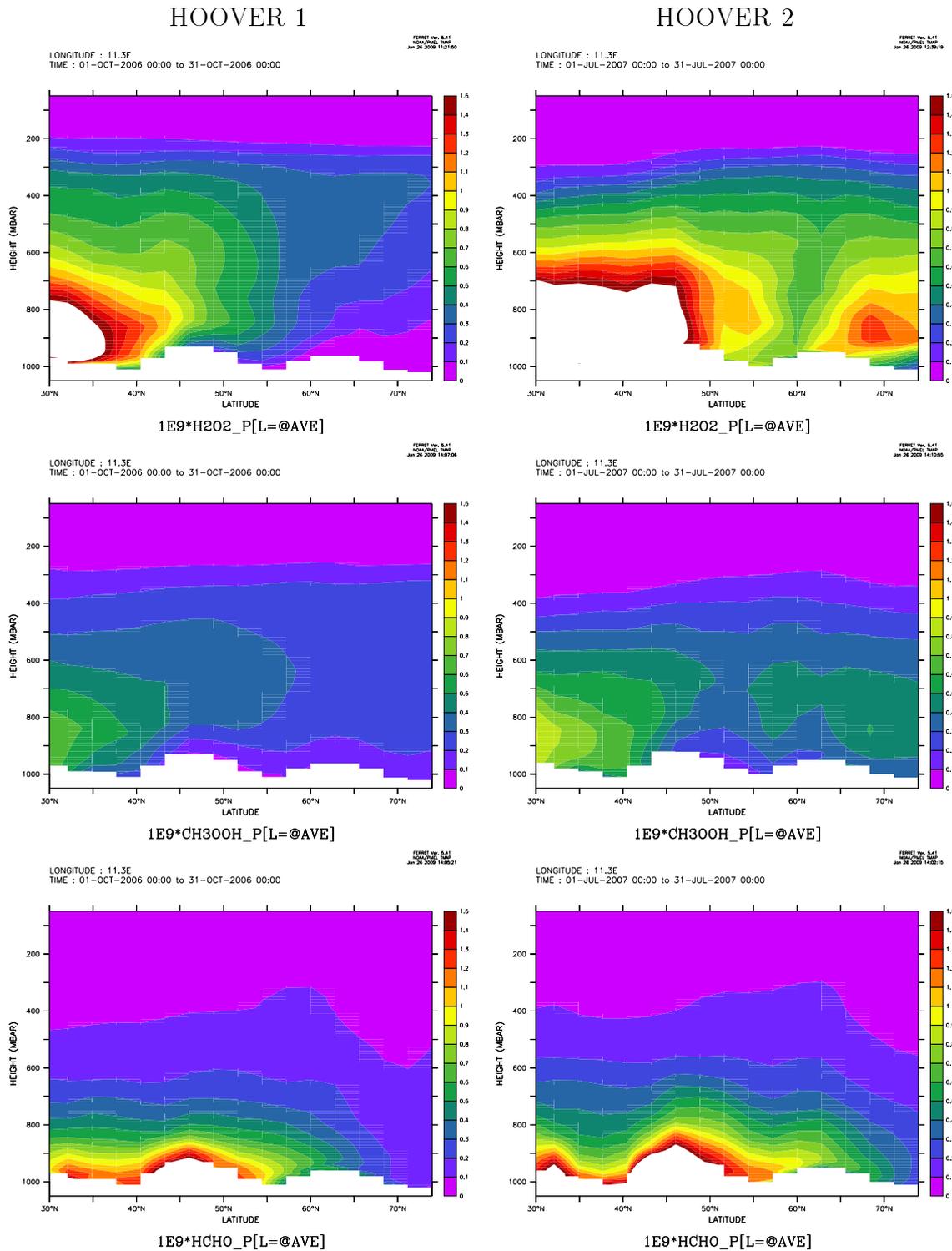


Abbildung 4.20: Monatsmittel des EMAC Modells für H_2O_2 , CH_3OOH und $HCHO$ für beide HOOVER Messkampagnen.

Kapitel 5

Vergleich der Messungen mit den globalen 3D Modellen MATCH-MPIC und EMAC

In diesem Kapitel werden die Daten der HOOVER Kampagnen mit Simulationen des Chemie-Transport-Modells (CTM) MATCH-MPIC und des Atmospheric Chemistry General Circulation Model (AC-GCM) ECHAM5/MESy1 (EMAC) verglichen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Modellsimulationen zum Vergleich herangezogen, da bislang keine vergleichbaren Messungen über Europa stattgefunden haben und demnach ein Feedback aus den Messungen für das Modell in dieser Region neu und wichtig ist. Es werden hier Diskrepanzen zwischen Messungen und Simulationen sowie deren mögliche Ursachen diskutiert und Lösungsansätze aufgezeigt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Simulationen als interessante Vergleichsmöglichkeit genutzt. Die Vergleiche sollen als Grundstein für eine Optimierung der Modelle von Seiten der Modellierer dienen, da diese Aufgabe den Rahmen dieser experimentellen Arbeit überschreitet. Um geeignete Vergleichsdaten aus den Modellen zu erhalten, wurden entlang der Koordinaten der Flugwege virtuelle Flüge durch die globalen dreidimensionalen Datensätze erstellt. Für jeden Datenpunkt der Messungen an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit, wurde ein Punkt mit gleicher Zeit und gleichen Koordinaten aus dem Feld der Modelle extrahiert. Die Prozessierung dieser Simulationen erfolgte anschließend analog zu den Messdaten. Die Daten der Modelle liegen in einem Zeitraster von 3 h (MATCH-MPIC) und 5 h (EMAC) vor. Ein virtueller

Flug der maximal 4 h dauert, setzt sich, in Abhängigkeit davon wie er relativ zum Zeitraster der Modelldaten liegt, aus maximal 2 Modelldatensätzen zusammen. Unter diesen Rahmenbedingungen ist es nicht sinnvoll Tagesgänge im Modell zu betrachten oder im Allgemeinen sehr kurzlebige Spezies im Vergleich mit den Modelldaten zu analysieren. In dieser Arbeit werden keine besonders kurzlebige Spezies betrachtet. Auch schnellere dynamische Events wurden nach Möglichkeit beim Messen während der HOOVER Kampagnen umgangen. So sollten die Modelldaten im Vergleich mit den Messungen die richtigen Trends und im Mittel auch die richtigen absoluten Mischungsverhältnisse aufzeigen. Die HOOVER Missionen waren auf eine Charakterisierung des chemischen Hintergrundfalles ausgelegt, d.h. möglichst ohne Erfassen von zeitlich kleinskaligen Events wie etwa Konvektion.

In Kapitel 5.2 werden zuerst Vergleiche von Messdaten und Simulationen gezeigt. Um eine Einsicht zu erhalten, inwiefern ein Vergleich von zeitlich hochaufgelösten in situ Daten mit Modellsimulationen von 5 h - Auflösung überhaupt sinnvoll ist, werden in Kapitel 5.3 von der HOOVER 2 Kampagne zwei Datensätze unterschiedlicher Zeitauflösung verglichen. Für die HOOVER 1 Kampagne liegen zwei Datensätze des EMAC Modells mit unterschiedlichen Parametern vor, was einen direkten Vergleich der beiden Modellläufe und die Auswirkungen auf die für diese Arbeit relevanten Spezies in Kapitel 5.4 möglich macht. In Kapitel 5.5 wird die Abhängigkeit der Peroxidkonzentration und des HO_x-Budgets von Auswaschprozessen in einer Sensitivitätsstudie mit dem EMAC Modell untersucht.

5.1 Beschreibung der verwendeten Modelle

5.1.1 Das Chemie Transport Modell MATCH-MPIC

Ein Teil der Simulationen in dieser Arbeit stammen vom Chemie Transport Modell "Model of Atmospheric Transport and CHemistry, Max-Planck-Institute for Chemistry Version 3.0" (MATCH-MPIC). Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur noch die Bezeichnung MATCH verwendet. Eine detaillierte Beschreibung des Modells findet sich in *Lawrence et al.* (2003a). MATCH ist ein so genanntes "offline" Modell. Das bedeutet es benötigt grundlegende meteorologische Daten wie Temperatur, horizontale Winde, Luftdruck, latente und sensible Wärme und Oberflächenreibung, um daraus die fehlenden Parameter zu berechnen, die benö-

tigt werden um, die Neuverteilung und Transformation von chemischen Tracern zu beschreiben. Diese Daten stammen vom National Centre for Environmental Prediction (NCEP) Global Forecast System (GFS). MATCH enthält eine extensive NMHC-Chemie, die im Detail in *von Kuhlmann et al.* (2003) beschrieben ist. Das Modell ist für die Troposphäre optimiert und enthält keine Stratosphärenchemie. Einige Komponenten der Stratosphäre sind mit festen Werten parametrisiert und dienen als Randbedingungen für die Troposphärenchemie. Werte für H₂O, O₃, Stickstoffverbindungen und Methan sind parametrisiert durch Ergebnisse des HALOE Projektes (*Kuhlmann et al.*, 2003). Die horizontale Auflösung des Modells ist 2.8° x 2.8° (T42) und die vertikale Auflösung gliedert sich in 42 σ -Level bis in eine Höhe von 2 hPa. Die globalen Datensätze stehen im zeitlichen Abstand von 3 Stunden zur Verfügung.

5.1.2 Das “Atmospheric Chemistry General Circulation Model” EMAC

Der dynamische Kern des ECHAM5/MESSy1 (EMAC) Modells ist die fünfte Generation des ECHAM GCMs (ECHAM5), das am MPI für Meteorologie in Hamburg entwickelt wurde (*Roeckner et al.*, 2003, 2006; *Roesch and Roeckner*, 2006; *Hagemann et al.*, 2006; *Wild and Roeckner*, 2006). ECHAM5 basiert auf dem Wettervorhersagemodell des “European Centre for Medium - range Weather Forecasting” (ECMWF), welches zu einem Klimamodell modifiziert wurde. ECHAM5 simuliert die Dynamik und Thermodynamik der Atmosphäre, indem es die allgemeinen Gleichungen der atmosphärischen Dynamik löst. Das Modell wurde am MPI für Chemie in Mainz weiterentwickelt und mit dem “Modular Earth Submodel System” Version 1 (MESSy1) verbunden. MESSy1 stellt eine Schnittstelle für ein modulares Ankoppeln von Erdsystemsubmodellen an ein Kern-GCM dar (*Jockel et al.*, 2005). Das System ist sehr flexibel und durch das Implizieren eines klar definierten Programmierstandards einfach erweiterbar.

Durch das Ankoppeln verschiedener Submodelle, die die verschiedenen Aspekte der Atmosphärenchemie simulieren, entsteht ein übergreifendes “Atmospheric Chemistry General Circulation Model” (AC-GCM). Eine detaillierte Beschreibung von EMAC findet sich in *Jöckel et al.* (2006). Für die Datensätze in der vorliegenden Arbeit wurde das Modell mit einer horizontalen Auflösung von 2.8° x 2.8° und einer vertikalen Auflösung von 90 Leveln (T42L90MA) bis zur

maximalen Höhe von 0.01 hPa betrieben. Die Atmosphärenchemie innerhalb des EMAC-Modells wird vom Submodell MECCA berechnet (*Sander et al.*, 2005b). Dieses enthält 104 Gasphasenspezies und 245 Reaktionen. Sechs zusätzliche Spezies sowie die Flüssigphasenchemie in Wolkentröpfchen und Niederschlag werden vom Submodell SCAV berechnet (*Tost et al.*, 2006). Um die observierte Meteorologie der Troposphäre zu repräsentieren, wird ECHAM5 mit Daten des operativen Vorhersagemodells des ECMWF "genudged". Unter "nudgen" eines Modells versteht sich der Vorgang, die berechneten Resultate des Modells in Richtung von Beobachtungen oder Datenanalysen zu relaxieren (*Jeuken et al.*, 1996).

5.2 Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

Im Anhang A finden sich die kalibrierten Messdaten entlang des jeweiligen Flugprofils. Diese Darstellung ermöglicht ein Verständnis der Daten und ihrer Modellreproduktion im direkten Vergleich mit dem Verlauf der einzelnen Flüge. In dieser Form der Darstellung werden etwaige Zeitversatz-Probleme analysiert, sowie das Vermögen der Modelle beurteilt Feinstrukturen der jeweiligen Spezies aufzulösen. In den folgenden Abschnitten werden wie schon bei der Diskussion der in situ-Daten im vorangehenden Kapitel zeitunabhängige Datenprodukte der Rohdaten verwendet, um die Schwächen und Stärken der Simulationen zu analysieren. Die Darstellungen sind analog zu der in Kapitel 4.3 und 4.3.1.2 diskutierten räumlichen Verteilung der Spezies.

5.2.1 Wasserstoffperoxid

5.2.1.1 Vertikale Verteilung

Bei einem Blick auf die vertikalen Profile von Wasserstoffperoxid in Abbildung 5.1 fällt auf, dass die Simulationen beider Modelle sehr ähnlich sind. Sie weisen beide den Messdaten entsprechende vertikale Trends auf. Prägnante Merkmale der Messdaten, wie die höheren Mischungsverhältnisse im Süden im Vergleich mit dem Norden, sowie ein Maxima der Mischungsverhältnisse in der mittleren Troposphäre bei 2-5 km, werden reproduziert. Weitaus signifikanter als die Übereinstimmungen sind die Abweichungen der absoluten Mischungsverhältnisse der

Modelldaten von den in situ-Daten. Speziell für die HOOVER 1 Kampagne liegen diese signifikant unterhalb der Messungen. Besonders auffällig sind diese Beobachtungen im südlichen Teil von Europa. In der theoretischen Einleitung zu dieser Arbeit wurden die Zusammenhänge der Troposphärenchemie erläutert und Zusammenhänge zwischen den wichtigen Spezies gezeigt. Für eine Unterschätzung der Simulation kann es mehrere Gründe geben. Naheliegend sind entweder zu schwach berechnete Quellen, zu starke Senken oder eine Kombination aus beidem. In Anhang B finden sich die Daten für ausgewählte Spurengase. Bei einem Blick auf die HO₂-Radikale in den Abbildungen B.4 und B.5 findet sich eine bessere Übereinstimmung der HO₂-Daten mit der Simulation für die HOOVER 1 Kampagne als das für H₂O₂ der Fall ist. Da die HO₂-Radikale nahezu die alleinige Wasserstoffperoxidquelle in der Atmosphäre sind und deren Simulation besser als die von H₂O₂ ist, liegt ein Fehler auf der Senkenseite der Peroxide nahe. Dieser Ansatz wird in Kapitel 5.5 aufgegriffen und eine Sensitivitätsstudie bezüglich der physikalischen Auswaschprozesse mit dem EMAC Modell durchgeführt.

Für die HOOVER 2 Kampagne stimmen die Simulationen mit den Beobachtungen deutlich besser überein. Die EMAC Simulationen sind den MATCH-Simulationen für Wasserstoffperoxid in fast allen Situationen überlegen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Simulationen findet sich für HOOVER 2 und den südlichen Fall. Hier ist die EMAC-Simulation dazu in der Lage eine starke Bauchregion oberhalb der planetaren Grenzschicht zu reproduzieren, wohingegen MATCH einen deutlich flacheren Kurvenverlauf ohne ausgeprägtes Maximum zeigt.

5.2.1.2 Horizontale Verteilung

Die Breitengradienten in Abbildung 5.2 und 5.3 für Wasserstoffperoxid bestätigen das Bild aus den vertikalen Profilen im vorhergehenden Abschnitt. Die Simulationen liegen für HOOVER 1 ebenfalls signifikant unter den Messungen. Es ist in dieser Darstellung des Datensatzes aber auch eine Breitenabhängigkeit für die Übereinstimmung der Simulationen mit den Beobachtungen erkennbar. Die größten Differenzen finden sich für die höchsten Mischungsverhältnisse, die wiederum über der Mittelmeerregion gemessen wurden. Dieser spezielle Befund kann teilweise durch eine Unterschätzung der Quellen von H₂O₂ erklärt werden. Die HO₂-Radikale werden, wie in den Abbildungen B.4 und B.5 ersichtlich, im Sü-

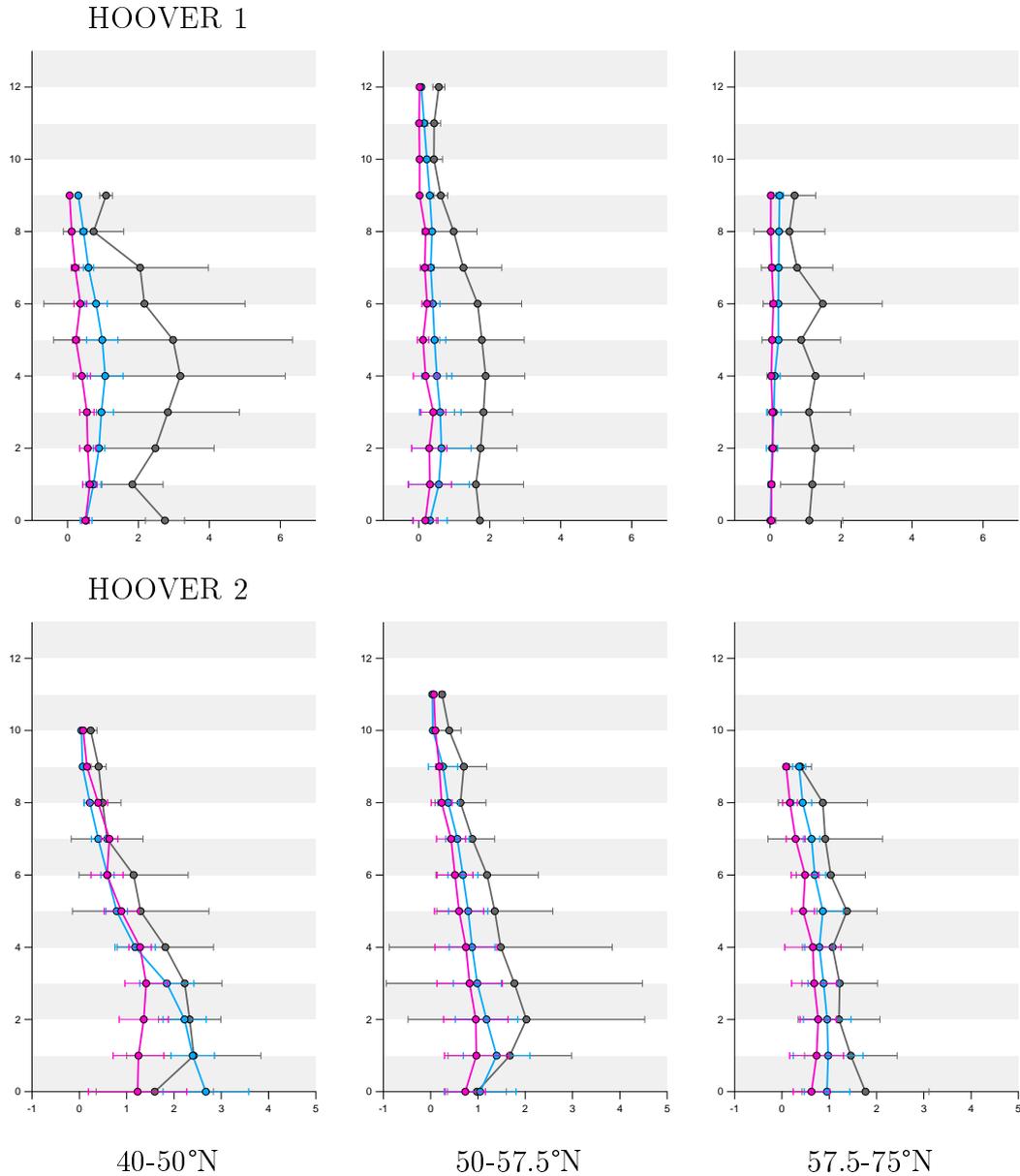


Abbildung 5.1: Dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv] sind H_2O_2 -Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH-MPIC (rot) und EMAC (blau) gemittelt über drei Breitenbereiche von 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N. Oben im Bild: HOOVER 1; unten HOOVER 2.

den von beiden Modellen ebenfalls unterschätzt. In großen Höhen und im Norden Europas nähern sich Modell und Beobachtung dagegen an. Die Simulationen der HOOVER 2 Kampagne liegen näher an den in situ-Daten als die der HOOVER 1 Kampagne. Für den HOOVER 2 Datensatz finden sich deutlichere Unterschiede

zwischen den beiden Modellsimulationen. Für die Grenzschicht zeigt EMAC eine deutlich bessere Simulation für den Süden Europas. Hier liegt MATCH signifikant schlechter. Scheinen sich die beiden Simulationen in der Grenzschicht Richtung Norden noch anzunähern, findet sich in der freien Troposphäre der gegensätzliche Trend. EMAC liegt im Süden leicht unter den MATCH Werten, steigt dann gegen Norden hin an, zeigt hier höhere Werte als MATCH und liegt damit näher an den Messungen, die insgesamt deutlich höher liegen als beide Simulationen.

5.2.1.3 Zusammenfassung der Simulationen

- Die beiden Modelle unterschätzen H_2O_2 signifikant in allen Höhenbereichen für HOOVER 1 (EMAC: Faktor 3.3, MATCH: Faktor 7.5).
- EMAC simuliert H_2O_2 in der Grenzschicht gut für HOOVER 2, während MATCH hier unterschätzt (Faktor 1.5); in der freien Troposphäre simuliert MATCH die Mittelmeerregion besser, EMAC die nördlicheren Breiten.
- Insgesamt liegen die Modelle um den Faktor 1.4 (EMAC) und einen Faktor 2 (MATCH) unterhalb der Beobachtungen.

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

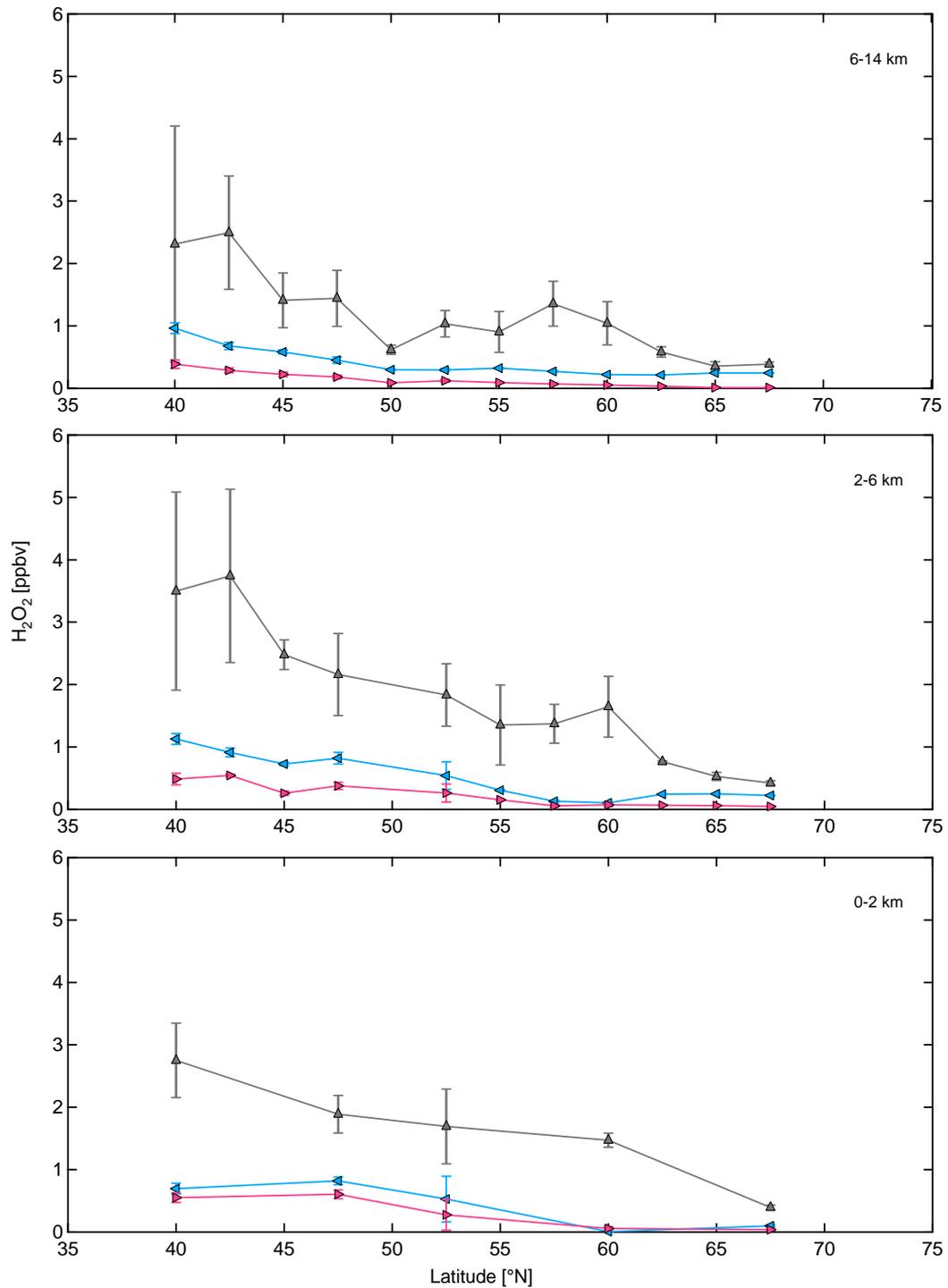


Abbildung 5.2: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von H_2O_2 . Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH-MPIC (rot) und EMAC (blau).

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

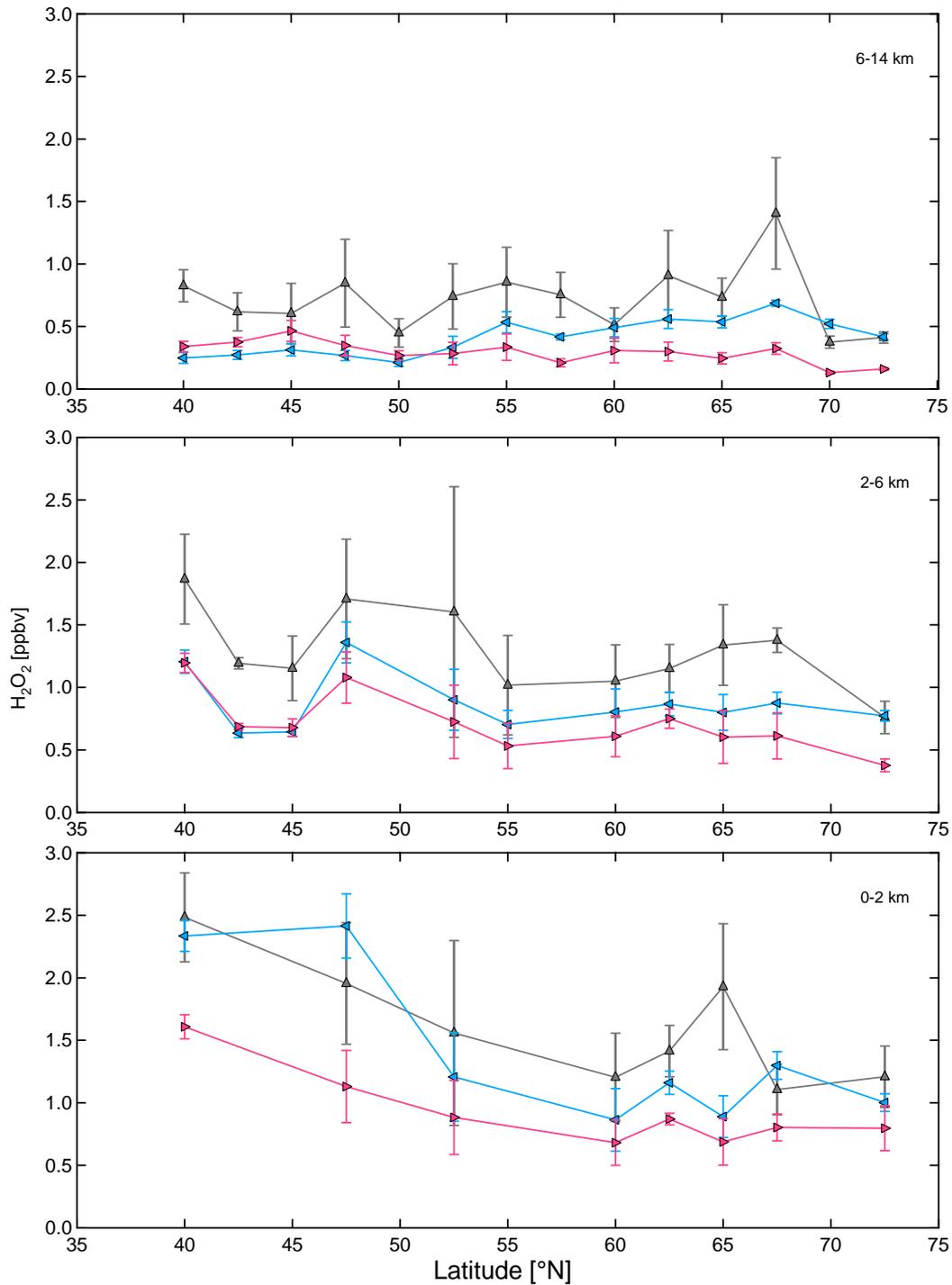


Abbildung 5.3: Horizontale Gradienten der HOOPER 2 Mission von H_2O_2 . Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH-MPIC (rot) und EMAC (blau).

5.2.2 Methylhydroperoxid

5.2.2.1 Vertikale Verteilung

Für Methylhydroperoxid ergibt ein Vergleich von Modellsimulationen mit den Messungen ein anderes Bild, als das für Wasserstoffperoxid der Fall ist. Für die HOOVER 1 Kampagne liegen die Simulationen von EMAC im Süden deutlich über den Messungen, während MATCH die Messung gut reproduziert. Jedoch findet mit steigendem Breitengrad eine Umkehrung dieser Verhältnisse statt. Im mittleren Breitenbereich liegt die Messung in etwa zwischen den beiden Simulationen und im hohen Norden Europas liegen die EMAC Rechnungen nahe an den Messungen, während MATCH sie deutlich unterschätzt. Das Bild wandelt sich jedoch beim Blick auf HOOVER 2 stark. Für den Sommerfall liegen beide Modelle deutlich unter den in situ-Daten. In diesem Fall liegen die EMAC-Simulationen, die für MHP generell höher liegen als die von MATCH, näher an den Messungen. Auffällig sind bei HOOVER 2 auch die besonders deutlichen Abweichungen für den Süden. Hierzu ist anzumerken, dass im Sommer eine messtechnisch bedingte Überschätzung der MHP Daten auch zu solchen extremen Differenzen zwischen Simulation und Messung führen kann, oder sie zumindest vergrößern kann. Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, wird beim Interpretieren der Messdaten angenommen, dass alle organischen Peroxide als MHP vorliegen. Das ist für weite Teile der freien Troposphäre sicherlich zutreffend. In der planetaren Grenzschicht kann im Sommer dennoch ein signifikanter Teil der organischen Peroxide aus HMHP oder höheren organischen Peroxiden bestehen. Diese Spezies werden dann aufgrund der Messmethodik zum MHP addiert und erhöhen so das Ergebnis. Darüberhinaus wird ein Teil dieser Spezies besser gesammelt als MHP und somit durch die Korrektur mit der Sammeleffizienz von MHP künstlich hochgerechnet. Das kann zu einem insgesamt zu hohen Messwert führen. Unter diesem Aspekt sollte dieser Teil der Daten im Vergleich mit den Simulationen nicht überbewertet werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die komplette Differenz zwischen in situ Daten und Simulation auf diesen systematischen Fehler der Messung zurückzuführen ist, da in der Literatur MHP auch in der planetaren Grenzschicht fast immer den Hauptteil der organischen Peroxide darstellt. Analog zu Wasserstoffperoxid ist für ein Verständnis der Abweichungen der Simulationen ein Blick auf die Quellen sinnvoll. In diesem Fall sind die Hauptquellen das HO₂-Radikal sowie Methan und andere VOCs. Das HO₂-Radikal wird wie schon erwähnt relativ gut simu-

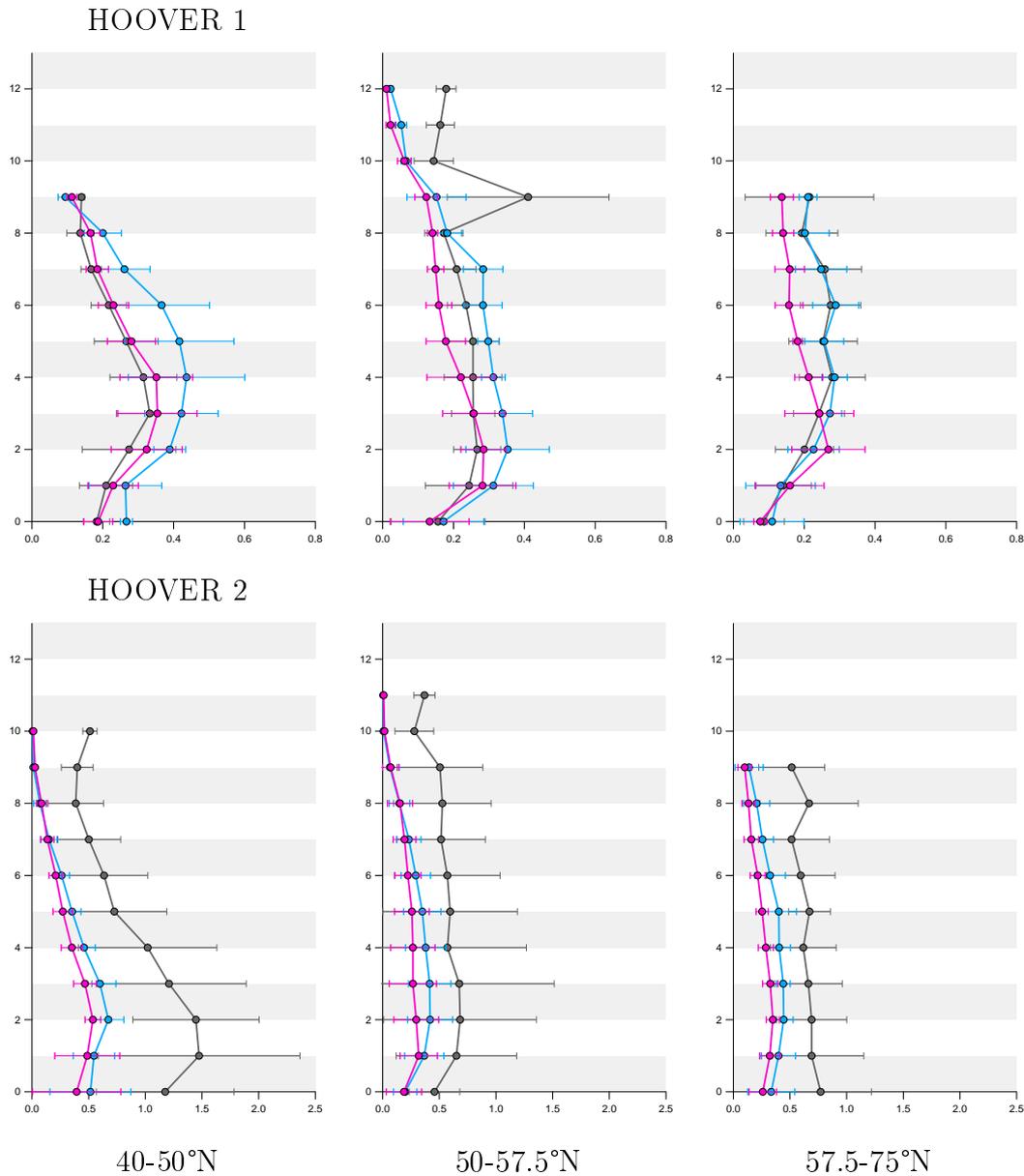


Abbildung 5.4: Dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv] sind CH_3OOH -Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH-MPIC (rot) und EMAC (blau) gemittelt über drei Breitenbereiche von 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N. Oben im Bild: HOOVER 1; unten HOOVER 2.

liert, gleiches gilt für Methan. Demnach sind die Quellen für MHP relativ gut simuliert und ein Grund für die Unterschätzung der Simulationen könnte analog zu WP auf der Senkenseite zu finden sein.

5.2.2.2 Horizontale Verteilung

Beim Blick auf die MHP Simulationen der beiden Modelle für beide HOOVER Kampagnen fällt der starke Unterschied zwischen den beiden Messkampagnen auf. Für die erste HOOVER Kampagne liegt EMAC teilweise einen Faktor 2 höher als MATCH, was zumindest in der Grenzschicht im Vergleich mit den Messdaten eine sehr gute Übereinstimmung zeigt. Auch in der freien Troposphäre liegt MATCH näher an den Beobachtungen, wobei der Süden gut übereinstimmt und im Norden eine Unterschätzung stattfindet. Hier ist dann EMAC näher an den in situ-Daten, da es generell deutlich höhere Werte berechnet als MATCH. Einzig in der oberen Troposphäre macht EMAC den besseren Eindruck. Das Bild für die Sommerkampagne HOOVER 2 ist komplett unterschiedlich im Vergleich mit dem vom Herbst. EMAC liegt hier in allen Bereichen näher an den Messungen als MATCH, das nur in der oberen Troposphäre im Süden mit EMAC identisch ist. Generell ist die Übereinstimmung von Simulation und Messung im Norden wieder besser als im Süden, wo die Modelle signifikant unterschätzen.

5.2.2.3 Zusammenfassung der Simulationen

- MATCH simuliert MHP gut für HOOVER 1; EMAC überschätzt MHP gerade im Süden, simuliert besser im Norden und in großen Höhen.
- Die gesamt-troposphärischen Mischungsverhältnisse liegen für EMAC einen Faktor 1.1 über, für MATCH einen Faktor 1.4 unter den Beobachtungen.
- Beide Simulationen unterscheiden sich im Sommer nur wenig; sie unterschätzen MHP signifikant (EMAC: Faktor 2.4, MATCH Faktor: 3.3).

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

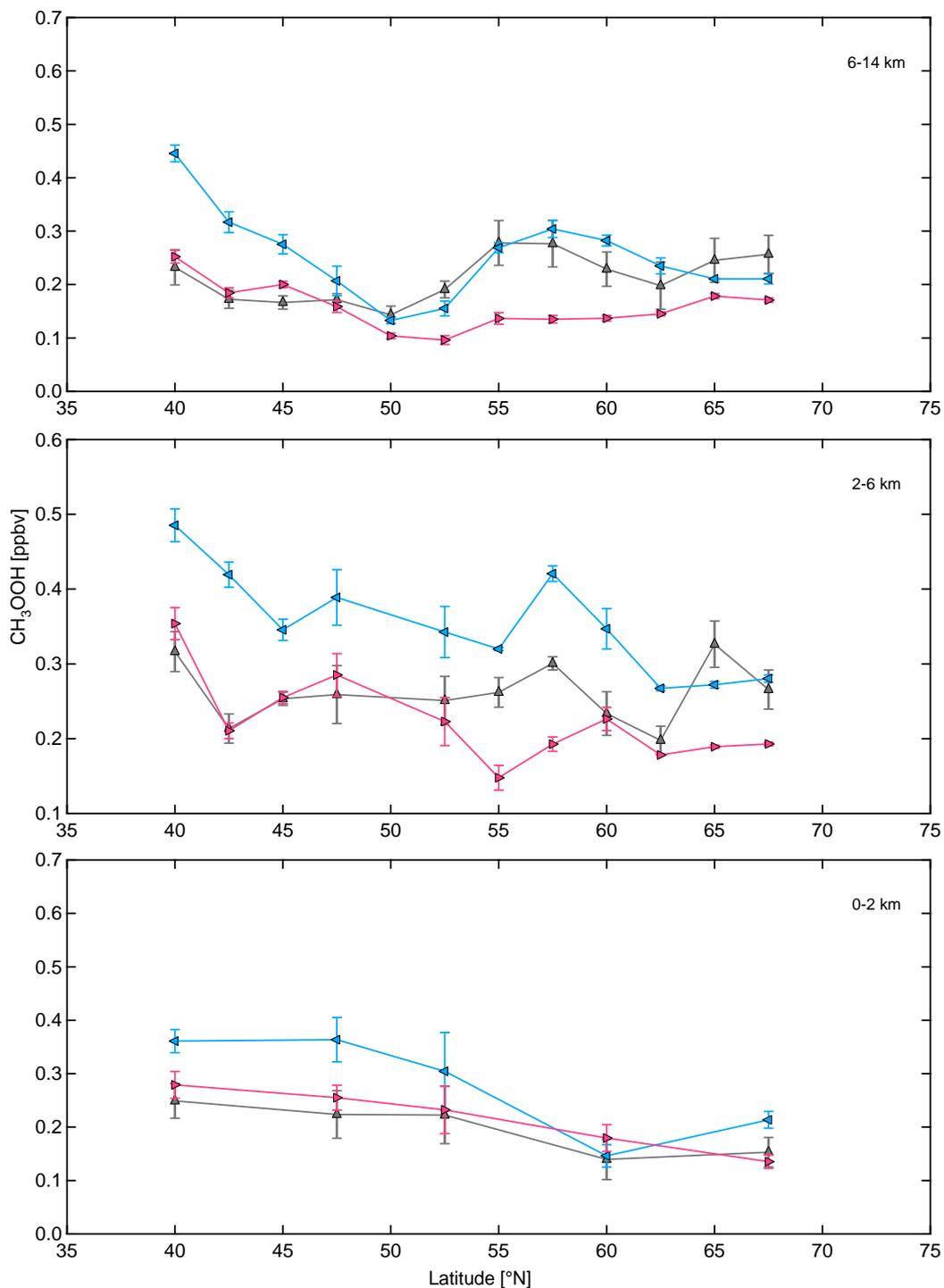


Abbildung 5.5: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von CH₃OOH. Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH (rot) und EMAC (blau).

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

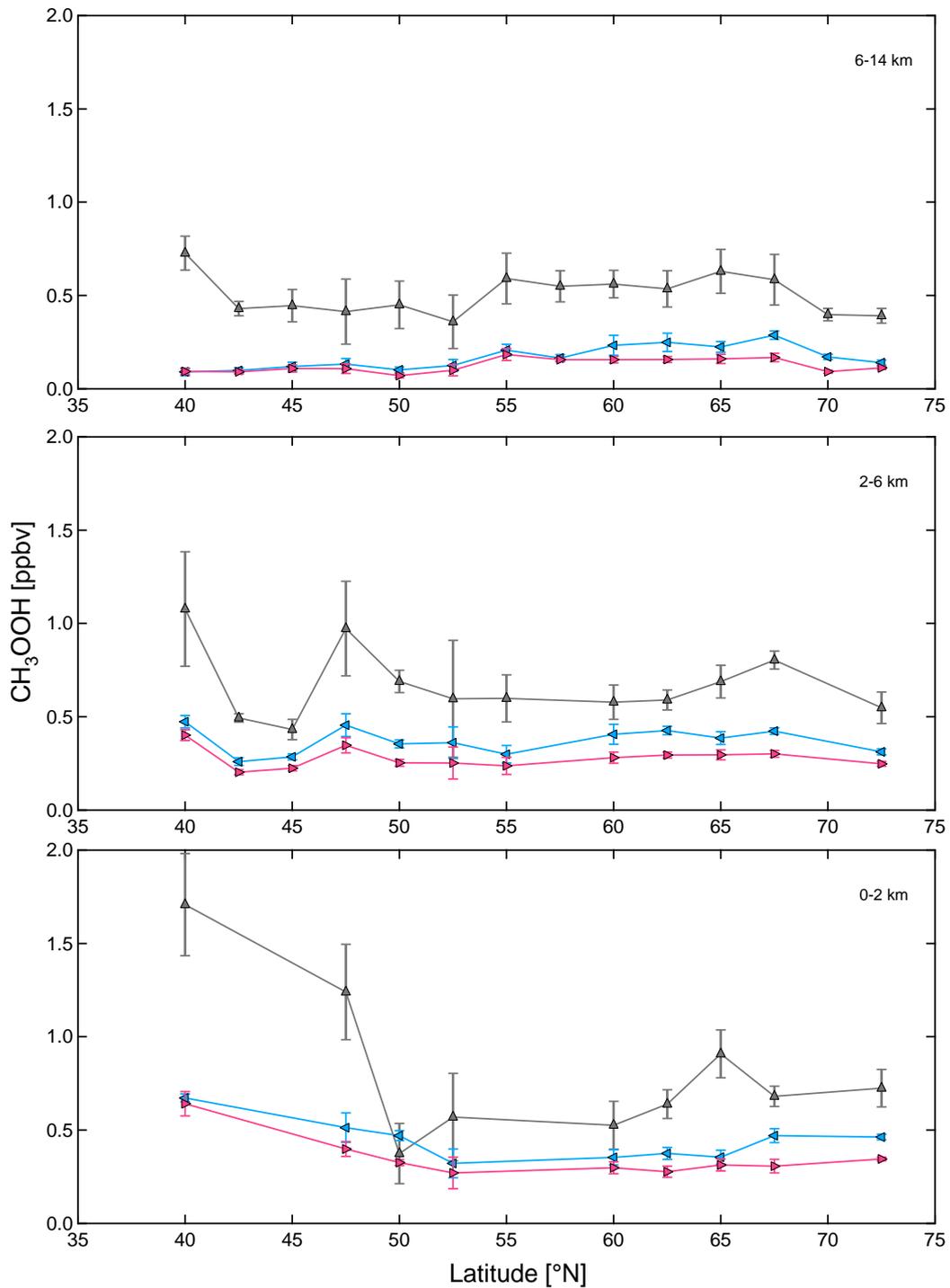


Abbildung 5.6: Horizontale Gradienten der HOOVER 2 Mission von CH_3OOH . Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH (rot) und EMAC (blau).

5.2.3 Formaldehyd

5.2.3.1 Vertikale Verteilung

Die beste Leistung zeigen die Modellsimulationen für Formaldehyd. Die Abweichungen zwischen beiden Simulationen sind minimal. Unterschiede treten nur in der Grenzschicht auf, in der EMAC etwas höhere Mischungsverhältnisse berechnet. Die Simulationen liegen im Allgemeinen sehr nahe an den in situ-Messungen. Einzig in großen Höhen werden wie in Kapitel 4.12 erläutert zum Teil ansteigende Mischungsverhältnisse gemessen, die die Modelle nicht simulieren. Ansonsten zeigt sich keine besondere Abhängigkeit der Übereinstimmung von Messung und Simulation von der Messhöhe, wie das bei den Peroxiden der Fall ist, die generell in größeren Höhen besser reproduziert werden als in niedrigen. Sowohl die Trends als auch die absoluten Mischungsverhältnisse werden sehr gut reproduziert, was darauf schließen lässt, dass die Berechnungen der komplexen Photochemie der VOCs im Hinblick auf die Formaldehydbildung innerhalb beider Modelle sehr gut funktioniert.

5.2.3.2 Horizontale Verteilung

Die Breitengradienten von Formaldehyd sind, wie schon die vertikalen Profile, durch die Simulationen gut reproduziert. Es gibt etwas deutlichere Abweichungen für den Süden und die freie/obere Troposphäre. Ansonsten sind keinerlei signifikante Differenzen erkennbar. Auch der einzig nennenswerte Trend, der im Sommer zwischen der Mittelmeerregion und dem nördlicheren Europa zu sehen ist, wird von den Modellen sehr gut reproduziert.

5.2.3.3 Zusammenfassung der Simulationen

- Formaldehyd wird von beiden Modellen gut simuliert; die Werte stimmen innerhalb der Unsicherheiten gesamt-troposphärisch mit den Beobachtungen überein.
- MATCH kann teilweise die hohen Mischungsverhältnisse im Süden (speziell im Sommer) nicht reproduzieren.
- Beide Modelle simulieren nicht die partiell auftretende Anhebung der Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre.

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

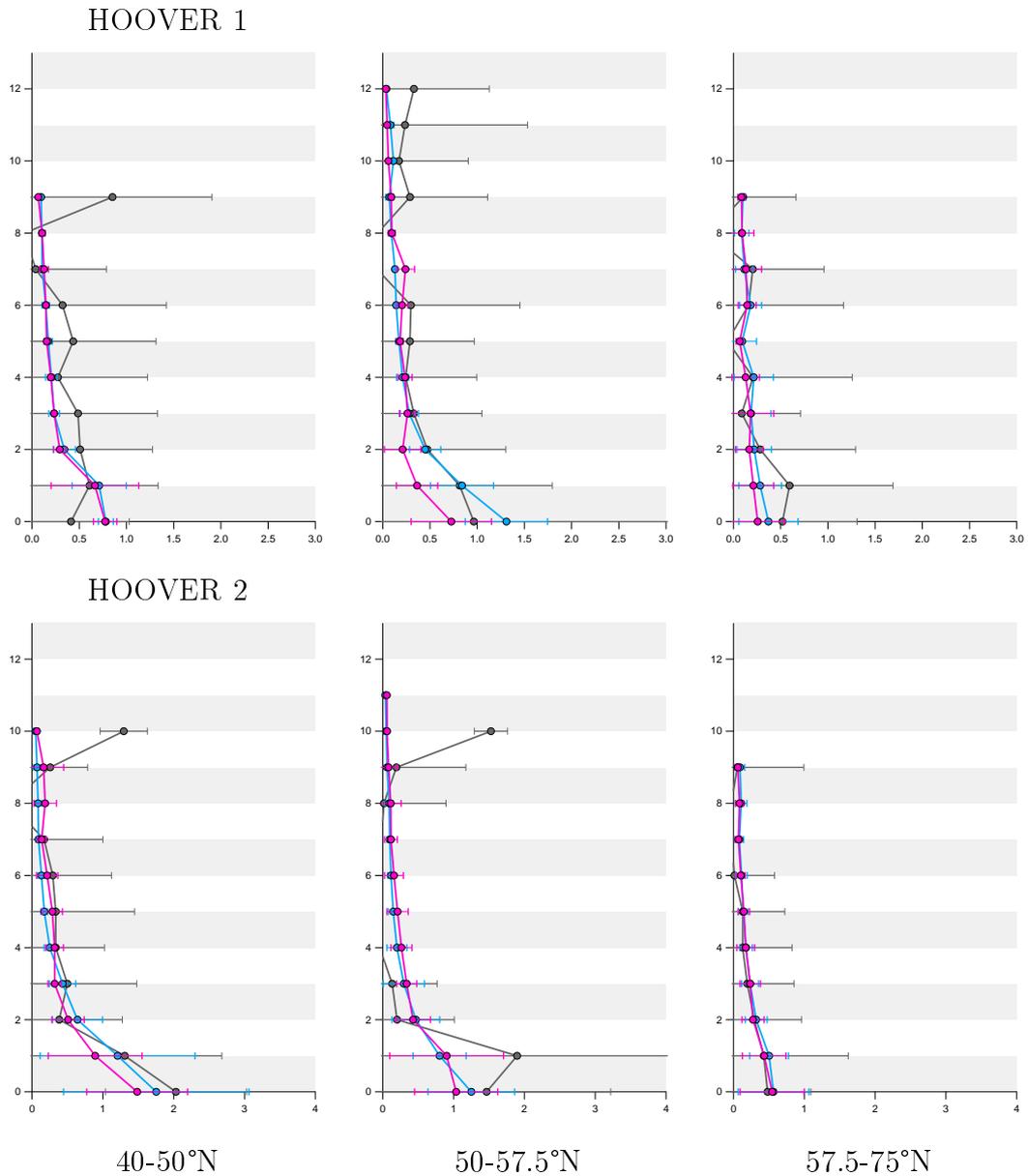


Abbildung 5.7: Dargestellt als Höhe [km] gegen Mischungsverhältnis [ppbv] sind HCHO-Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH-MPIC (rot) und EMAC (blau) gemittelt über drei Breitenbereiche von 40-50°N, 50-57.5°N und 57.5-75°N. Oben im Bild: HOOVER 1; unten HOOVER 2.

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

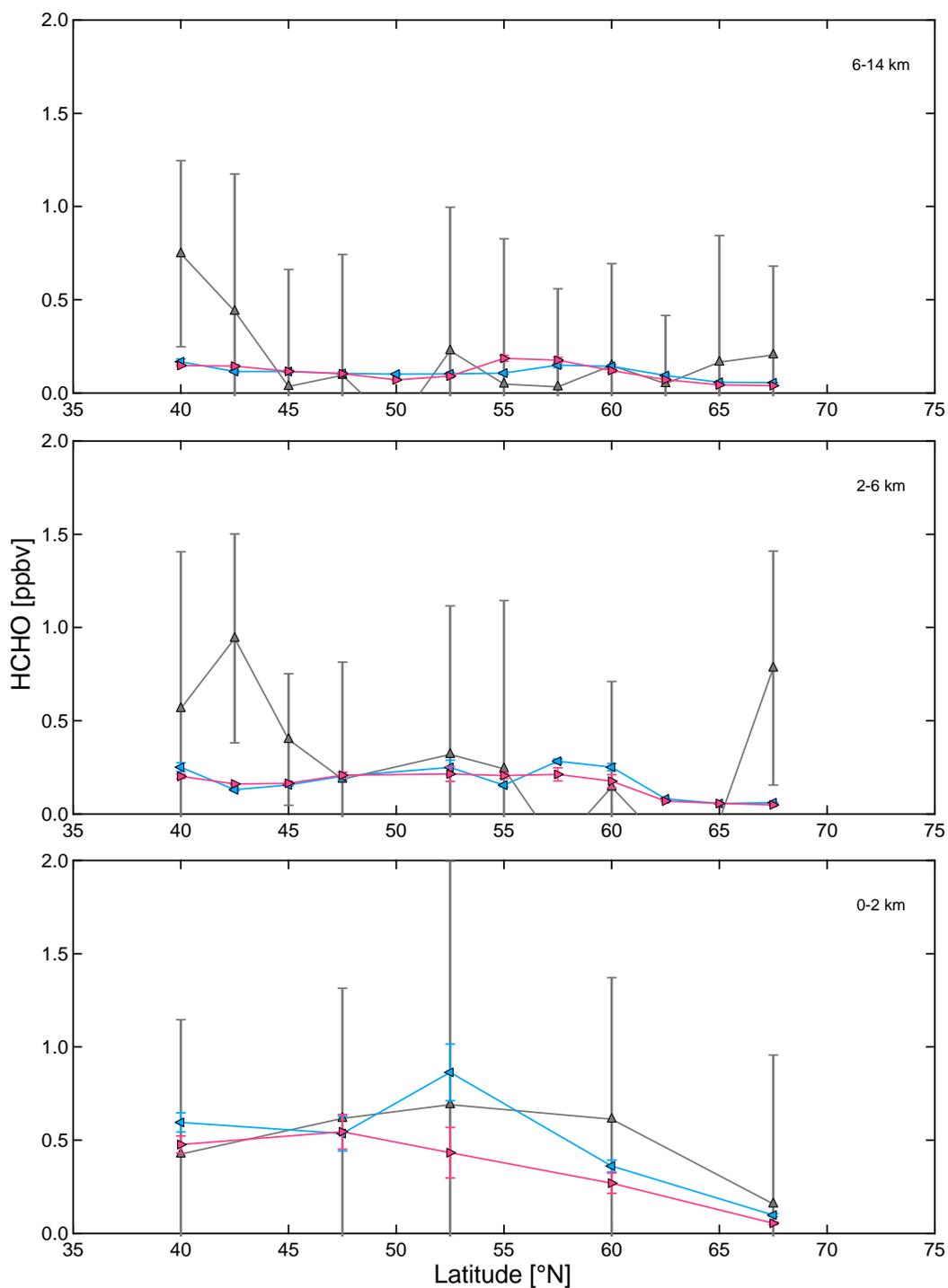


Abbildung 5.8: Horizontale Gradienten der HOOPER 1 Mission von HCHO. Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH (rot) und EMAC (blau).

5.2. Vergleich der Messdaten mit Modellsimulationen

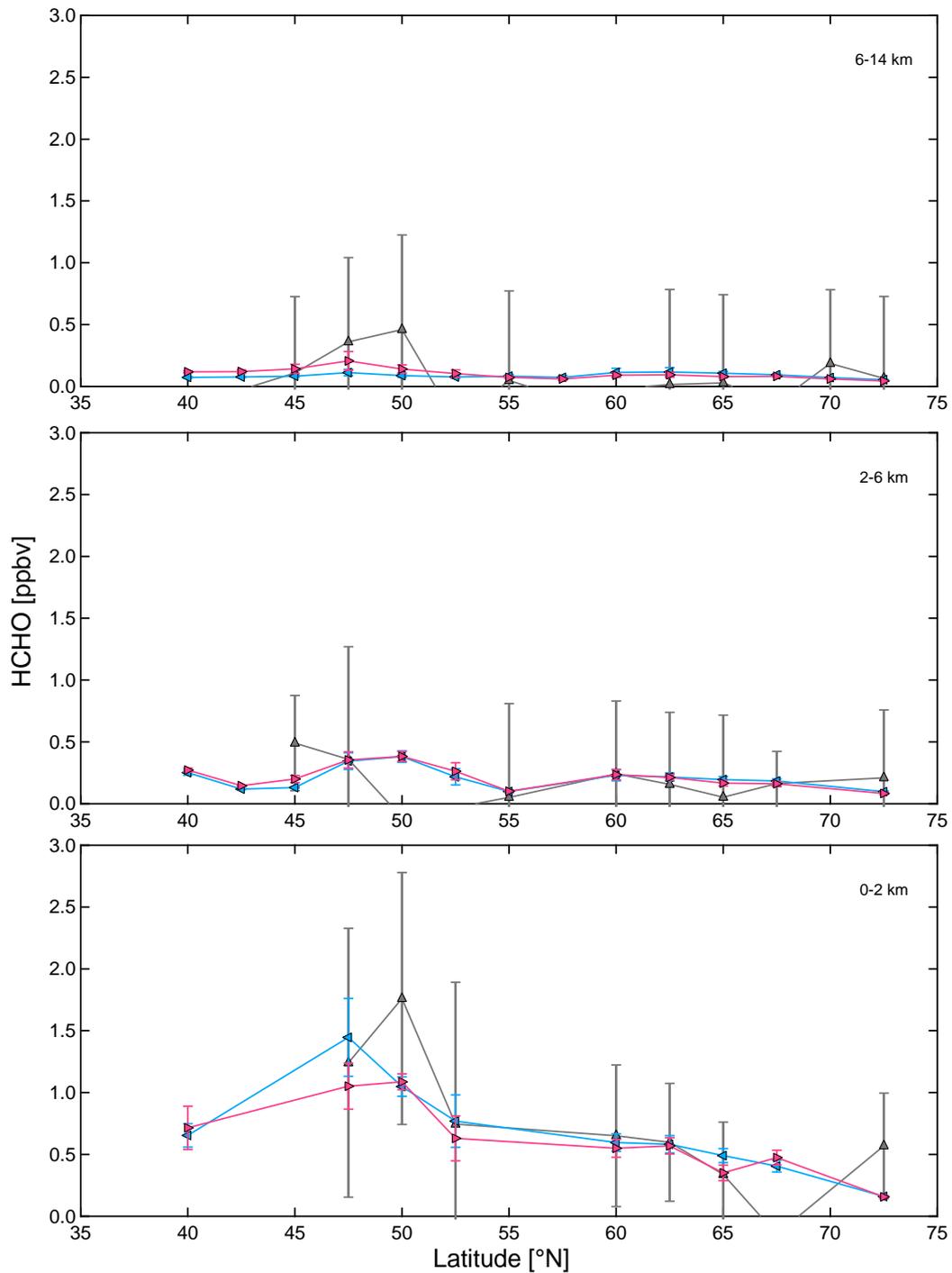


Abbildung 5.9: Horizontale Gradienten der HOOVER 2 Mission von HCHO. Dargestellt sind Messdaten (grau) im Vergleich mit MATCH (rot) und EMAC (blau).

5.3 Kritische Betrachtung der Vergleiche von Simulation und Messung

Scheinen die Messdaten einen relativ guten Einblick in die klimatische Variabilität der jeweiligen Spezies zu liefern, ist es fraglich, inwiefern der angestellte Vergleich zwischen Modellsimulationen und Messdaten strapaziert werden darf. Es war in den Vergleichen zu erkennen, dass im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Simulationsdaten im Hinblick auf geographische Trends mit den Messdaten erkennbar ist. Das lässt vorab darauf schließen, dass der angestellte Vergleich berechtigt ist. Die Methodik sollte jedoch ebenso kritisch betrachtet werden wie die eigentliche Interpretation. Wie schon in den vorangehenden Abschnitten der Diskussion erwähnt, sind die Simulationsdaten der Modelle in Zeitintervallen von 3 h respektive 5 h abgespeichert. Die Vergleiche mit den in situ-Daten haben also nur eine Modellzeitauflösung von mehreren Stunden. Um eventuelle Effekte dieser relativ groben Auflösung auf die Vergleiche abzuschätzen, werden in diesem Kapitel Daten der HOOVER 2 Kampagne gezeigt, in denen Modelldaten in 5 h und 12 min Auflösung mit den in situ-Messungen verglichen werden.

In der Abbildung 5.10 sind exemplarisch die Flüge 7 und 10 der HOOVER 2 Kampagne dargestellt. Es sind die in situ-Daten, die 5 h-EMAC Daten und die 12 min-EMAC Daten dargestellt. Die Daten der 12 min-Simulation sind in der Menge begrenzt, da jeweils nur ein Datenpunkt alle 12 Minuten existiert. Dennoch illustriert der Vergleich die Unterschiede zwischen einer zeitlich grob aufgelösten und einer zeitlich hoch aufgelösten Simulation auf die verwendeten Ergebnisse. Abbildung 5.10 zeigt Zeitserien von ausgewählten Spezies der Flüge 09 und 10. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die gemachten Annahmen nicht für kurzlebige Spezies wie die HO_x-Radikale zutreffen. Es finden sich signifikante Abweichungen der virtuellen Flüge durch den 5 h-Datensatz zu den Flügen durch die 12 min-Daten. Ein Blick auf Abbildung 5.11 und zeigt uns jedoch für die in dieser Arbeit besprochenen Spezies, dass beide Simulationsdatensätze sehr gut übereinstimmen. Dieses Bild erstreckt sich über die exemplarisch gezeigten Flüge hinaus über den ganzen Datensatz, weshalb auf eine Abbildung aller Flüge hier verzichtet wird. Es ist davon auszugehen mit der hier verwendeten 5 h-Modellauflösung eine gute Repräsentation der Modelldaten im Hinblick auf die drei in dieser Arbeit behandelten Spezies zu bekommen.

5.3. Kritische Betrachtung der Vergleiche von Simulation und Messung

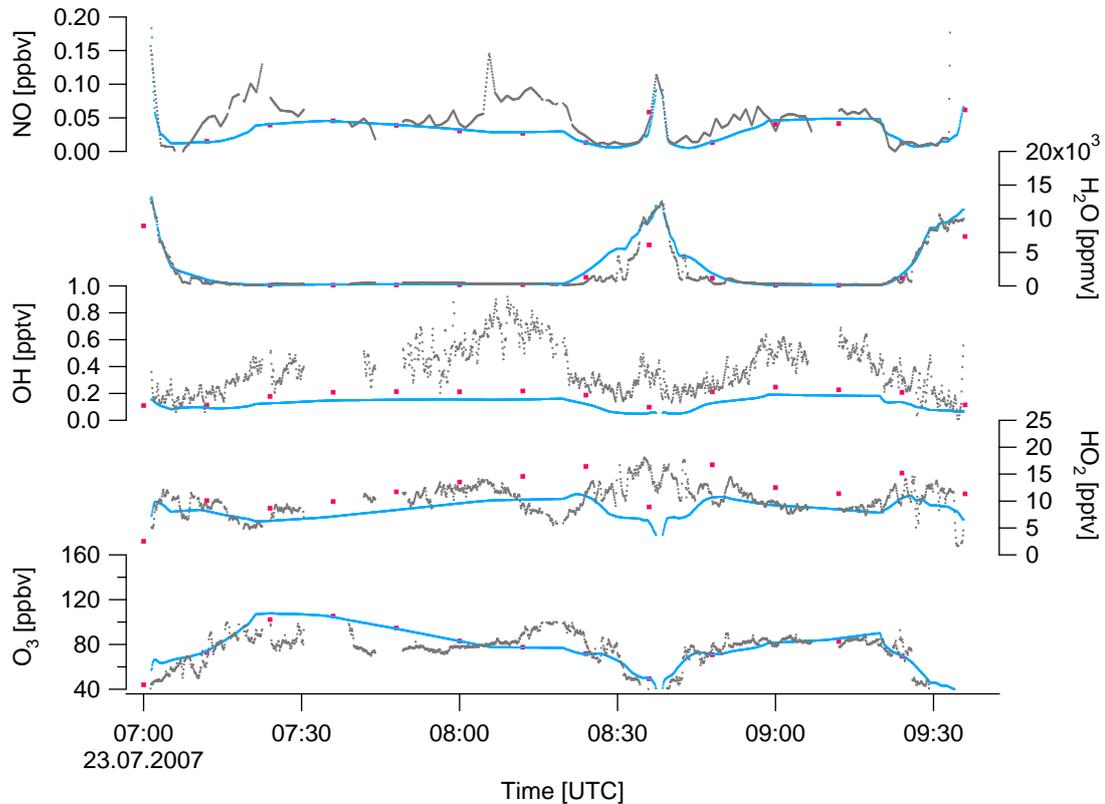


Abbildung 5.10: Zeitserien ausgewählter Spezies der Flüge 09 und 10 der HOOVER 2 Kampagne. Vergleich von zwei EMAC Zeitaufösungen. Die Farben sind: Messdaten (grau), EMAC (blau) und EMAC Output (rot) des älteren Datensatzes.

Weiter wird bei den Vergleichen davon ausgegangen, dass eventuelle Events, wie z.B. Konvektion, im Modell sowohl zeitlich als auch räumlich stringent aufgelöst sind. Das ist eine grundsätzlich notwendige Bedingung, um einen direkten Vergleich sinnvoll zu machen. Sollte das Modell Konvektion oder andere zeitlich kleinskalige Events mit einem Zeitversatz simulieren, wird unter Umständen das "falsche" Luftpaket des Modells mit den in situ-Daten verglichen. Wird diese Interpretation auf eine falsche Berechnung der Chemie projiziert, anstatt sie der falschen Dynamik zuzuschreiben, wäre eine falsche Beurteilung des Modells das Resultat.

5.3. Kritische Betrachtung der Vergleiche von Simulation und Messung

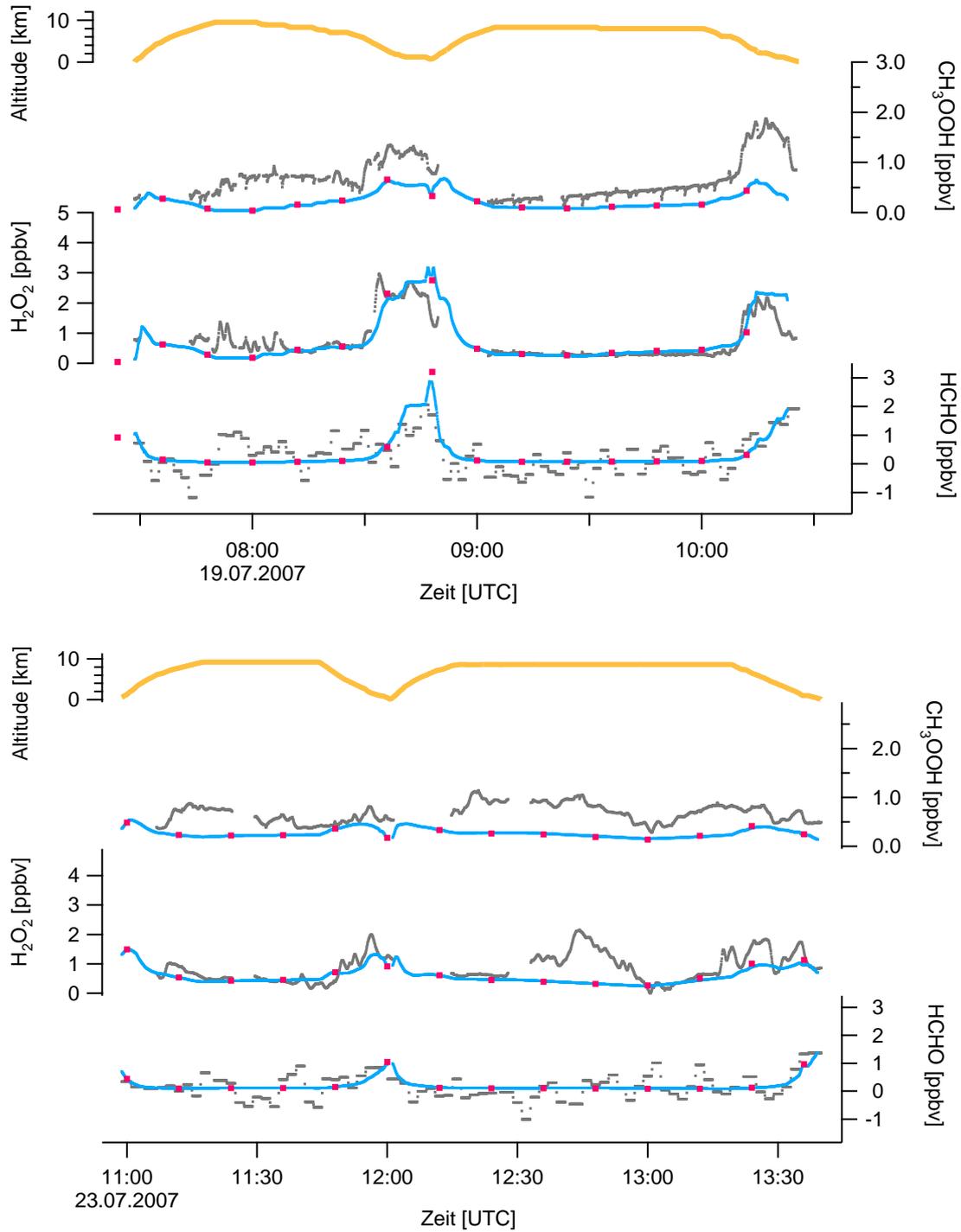


Abbildung 5.11: Zeitserien für H₂O₂, CH₃OOH und HCHO der Flüge 05 und 06 der HOOVER 2 Kampagne. Vergleich von zwei EMAC Zeitaufösungen. Dargestellt sind Messdaten (grau), EMAC 5h (blau) und EMAC 12 min (rot).

Eine anschauliche Fehleranalyse dieser Methodik macht also zumindest qualitativ und exemplarisch Sinn, um sich der Randbedingungen bewusst zu werden, die erfüllt sein müssen, um einen Vergleich überhaupt sinnvoll zu machen. Ein anschauliches Beispiel für die Möglichkeit einer Fehlinterpretation eines Modell/in situ-Daten Vergleichs findet sich in Abbildung 5.12. Beim Betrachten der Bilder wird deutlich, dass ein Abweichen des Modells um $2-3^\circ$ im Extremfall einen Faktor 2-3 in absoluten Mischungsverhältnissen ausmachen kann. Bei einer Modellauflösung von $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ hat dies, bei einer Abweichung um eine Gitterbox des Modells, unter Umständen einen signifikant falschen Wert zur Folge der zum Vergleich herangezogen wird. Auch eine vertikale Abweichung des Modells kann so eine relativ drastische Wirkung haben. Das Modell ist in 90 Level aufgeteilt vom Boden bis auf 0.01 hPa. Wie an den Horizontalschnitten in der Abbildung 5.12 ebenfalls ersichtlich, sind die Unterschiede in manchen Regionen im Abstand von 50 hPa signifikant, so dass auch hier eine zeitliche Abweichung von Events wie Konvektion zu einem falschen Vergleich führen kann. Diese anschaulichen Vergleiche enthüllen potentielle Probleme bei dem Vergleich der Beobachtungen mit Simulationen. Diese Fehler sollten aber nur sporadisch auftreten und man erwartet ein insgesamt den Beobachtungen entsprechendes Bild in den Simulationen. Ist dies nicht nur an bestimmten Punkten im Datensatz nicht der Fall ist es legitim von einer Schwachstelle im Modell auszugehen.

Wie in Kapitel 1 erläutert, ist die Troposphärenchemie ein komplexes Netzwerk unterschiedlicher Spezies, die zum Teil in direkter Abhängigkeit von einander koexistieren. Diese Abhängigkeiten machen es notwendig, beim Betrachten einer Spezies auch immer deren Quellen und Senken zu betrachten. Demnach sollten bei einem Vergleich von Modelldaten mit Messungen auch die Qualität der Modelle hinsichtlich der Simulation der Quellen und Senken analysiert werden. Simuliert das Modell zum Beispiel die Vorläufersubstanz einer Spezies schlecht, ist es relativ einfach zu verstehen, dass auch die eigentliche Spezies nicht gut simuliert wird. Sollte diese aber wider Erwarten doch gut simuliert werden, korrigiert das Modell unter Umständen Fehler an der falschen Stelle und es resultiert ein vermeintlich richtiges Ergebnis auf falscher Basis.

5.4. Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC Simulationsszenarien

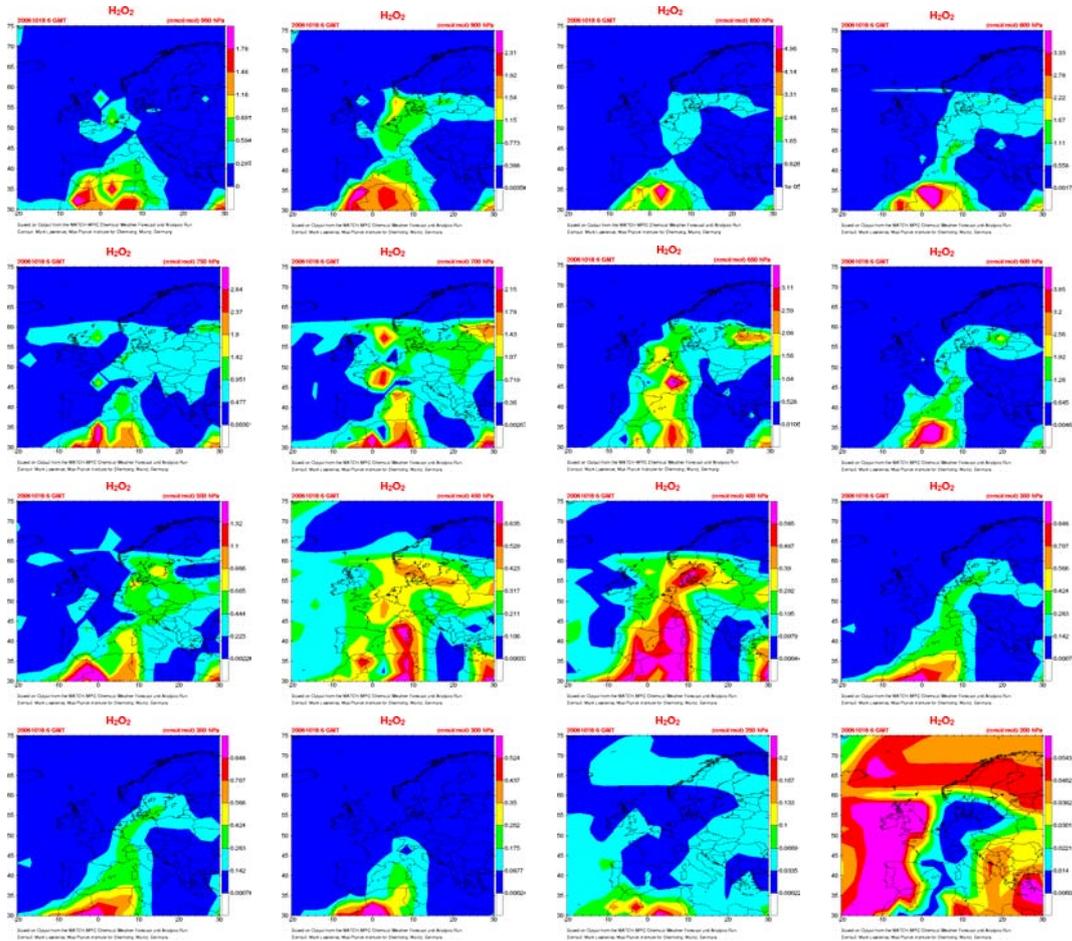


Abbildung 5.12: Horizontalschnitte durch Modelldaten vom MATCH-MPIC Modell für H_2O_2 .

5.4 Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC Simulationsszenarien

Es wurden zwei unterschiedliche Simulationen, eval19 (alt) und M2E23 (neu) des EMAC Modells für die HOOVER 1 Kampagne berechnet. Die Angaben zur unterschiedlichen Parametrisierung des Modells sind in Tabelle 5.1 gezeigt.

Die Abbildungen 5.13 und 5.14 zeigen die Zeitserien der Flüge 1-4 von HOOVER 1. Dargestellt sind die in situ-Messdaten (grau), sowie die eval19-Simulation des EMAC Modells (rot) und die aktuellere M2E23 Simulation des EMAC Modells (blau). Die M2E23-Simulation ist die in den vorangehenden Kapiteln zum Vergleich mit Messdaten benutzte Referenz des EMAC Modells. Die Zeitserien

5.4. Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC Simulationsszenarien

EMAC Datensatz	eval19	M2E23
Emissionen aus Biomassenverbrennung	Werden als Monatsmittel des Jahres 2000 fest parametrisiert	Transiente Monatsmittel aus GFED (Version2), Ausnahme 2007/8 hier klimatologische Monatsmittel der Vorjahre
Heterogene Chemie auf Aerosol	Basierend auf einer Aerosol Klimatologie	Raten werden auf prognostischem Aerosol (M7) berechnet
Einfluss des 11 Jahres Sonnenzyklus auf Strahlung und Photolyseraten	Mittel aus 'solar min' und 'solar max' dienen zur Parametrisierung	Transiente Beeinflussung des Sonnenzyklus auf Strahlung und Photolyseraten

Tabelle 5.1: Unterschiede der eval19 und M2E23 EMAC Simulationen.

für MHP weisen eine kleine Verbesserung der Simulation vom alten zum neuen Datensatz auf. Die Mischungsverhältnisse von MHP werden im alten Datensatz tendenziell überschätzt. Diese Überschätzung nimmt mit dem neuen Datensatz in der mittleren Troposphäre minimal ab, zu erkennen an den abgesenkten Spitzen der vertikalen Profile in der Mitte der Flüge. In der oberen Troposphäre sind dagegen keine signifikanten Unterschiede zu sehen. Die neue Simulation von WP zeigt höhere Mischungsverhältnisse als die alte und liegt damit auch näher an den Messungen. Im Gegensatz zu den Unterschieden bei MHP zeigen die Simulationen für WP hauptsächlich für die obere Troposphäre Unterschiede, bleiben in der unteren und mittleren Troposphäre aber fast gleich. Die Simulationen für HCHO sind fast identisch bei beiden Szenarien. Lediglich in der unteren Troposphäre zeigt die M2E23 Simulation etwas geringere Mischungsverhältnisse als die eval19 Simulation. Die Tatsache, dass sich die Spezies zwischen den beiden Simulationen kaum verändern, deutet auf eine relativ geringe Sensitivität bezüglich der veränderten Parameter wie zum Beispiel den Emissionsdaten hin. Die Peroxide zeigen eine leichte Verbesserung in den Simulationen, Formaldehyd bleibt jedoch fast unverändert.

5.4. Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC
Simulationsszenarien

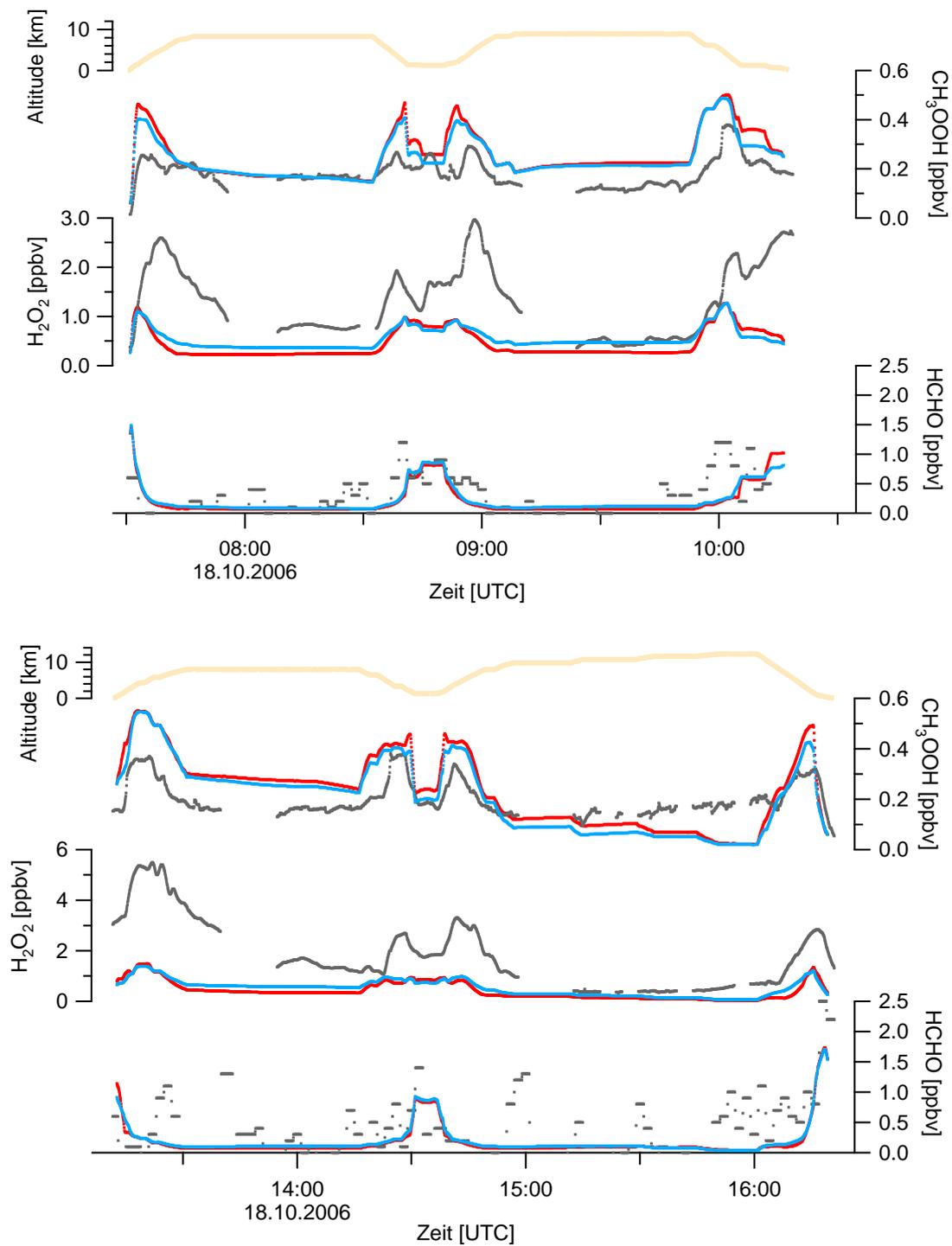


Abbildung 5.13: Zeitserien der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Dargestellt sind: Messdaten, EMAC Output (blau) und EMAC Output des älteren Datensatzes (rot).

5.4. Vergleichsstudie unterschiedlicher EMAC Simulationsszenarien

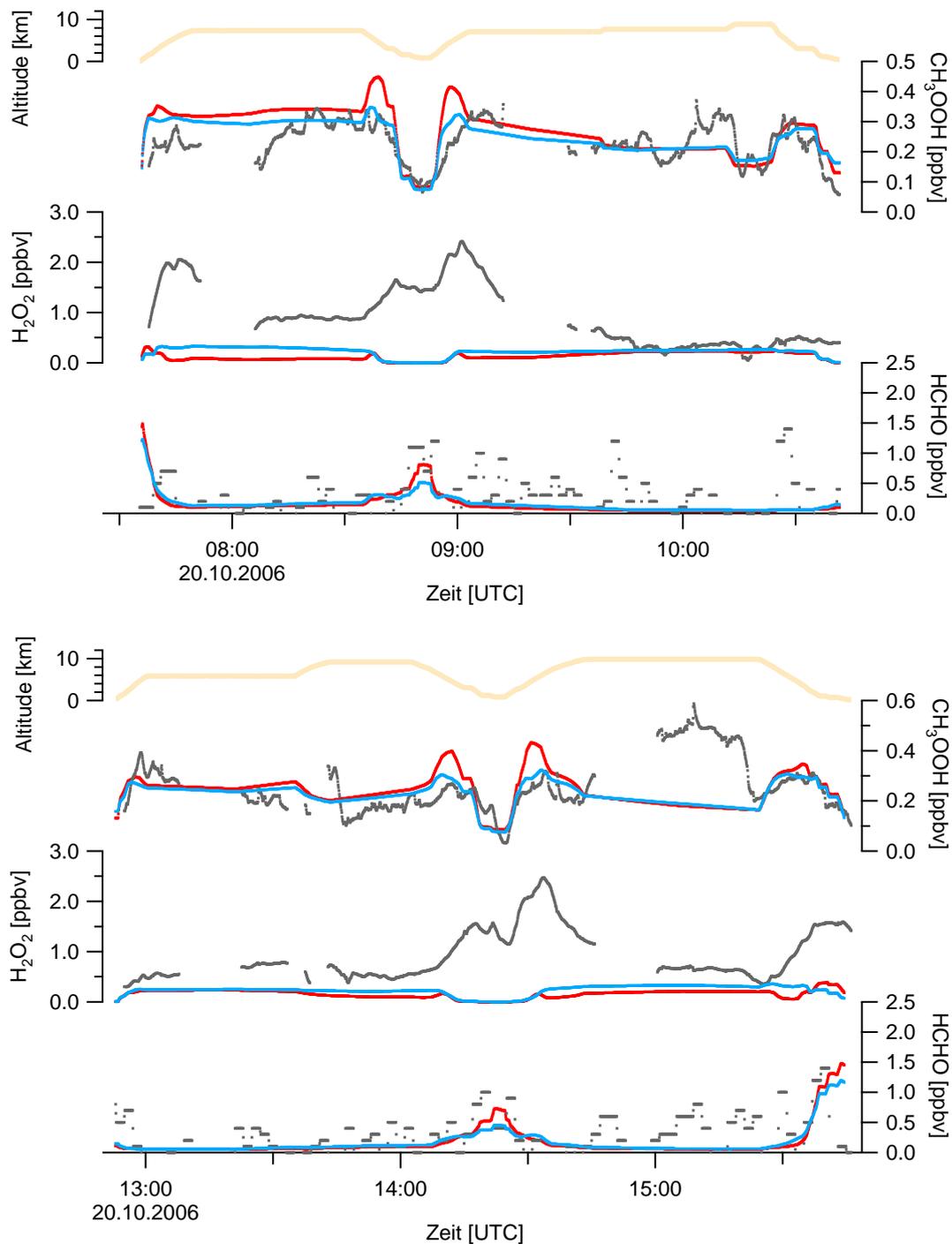


Abbildung 5.14: Zeitserien der Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne. Dargestellt sind: Messdaten, EMAC Output (blau) und EMAC Output des älteren Datensatzes (rot).

Abbildung 5.15 zeigt einen Vergleich der beiden Simulationen für andere ausge-

wählte Spurengase. Hier sind zum Teil etwas deutlichere Änderungen zwischen den beiden Szenarien zu erkennen. Die Simulationen der HO_x-Radikale liegen zum Teil deutlich über denen der alten Berechnungen. Im Allgemeinen sind die beiden Szenarien aber vergleichbar und die Veränderung der Parameter ist ohne wirklich markante und eindeutige Auswirkung auf die betrachteten Spezies.

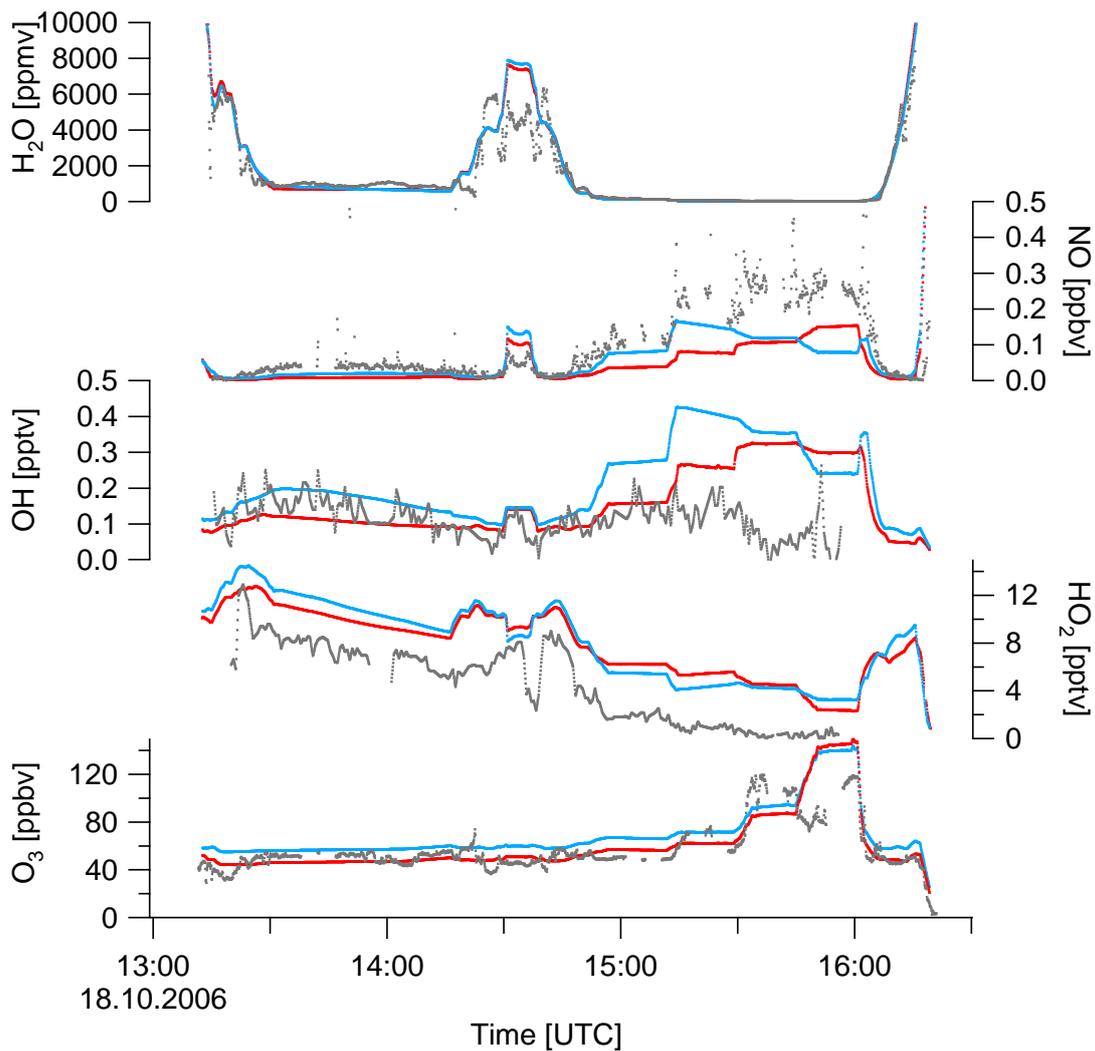


Abbildung 5.15: Zeitserien der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Dargestellt sind: Messdaten, EMAC Output (blau) und EMAC Output des älteren Datensatzes (rot).

5.5 Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt, besteht eine große Diskrepanz zwischen gemessenen und modellierten H_2O_2 -Daten für die HOOVER 1 Kampagne. Die Fehlerquellen für diese Unterschätzung der Modelle können sowohl auf der Quellen- als auch auf der Senkenseite liegen. Die Simulation von HO_2 als direktem Vorläufer von H_2O_2 ist besser als die von H_2O_2 selbst. Da auch die Simulationen von MHP und HCHO deutlich besser sind als die von H_2O_2 und diese Spezies Indikatoren dafür sind, dass die Berechnungen der Photochemie im Modell stimmig ist, deutet alles auf eine falsche Berechnung der Senkenseite des H_2O_2 -Budgets hin. Wie in Kapitel 1.2.1.2 erwähnt, ist Wasserstoffperoxid aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser einer starken Auswaschung durch Wolken unterworfen. Aufgrund der hohen Henry-Konstante migrieren die H_2O_2 -Moleküle leicht von der Gas- in die Flüssigphase. Sie regnen dann entweder mit den Hydrometeoren aus, oder reagieren innerhalb der Flüssigphase ab und werden so irreversibel aus dem System entfernt. Um herauszufinden wie stark der Einfluss dieser Prozesse auf troposphärische Mischungsverhältnisse ist, wurde eine Simulation für die HOOVER 1 Kampagne mit dem EMAC Modell durchgeführt, in der der Übergang von Wasserstoffperoxid in die flüssige Phase ausgeschaltet wurde. Ein Übergang von H_2O_2 in die flüssige Phase und somit ein netto Verlust über den Weg der nassen Deposition oder das Abreagieren via Flüssigphasenchemie findet somit in diesem künstlichen System nicht statt. Wasserstoffperoxid kann jedoch in der flüssigen Phase nicht nur zerstört sondern auch gebildet werden. Diese Reaktionen sind in der Simulation nicht ausgeschlossen, was zu einem etwas künstlich überhöhten Mischungsverhältnis innerhalb der Simulation führen kann. Allerdings sind diese Flüssigphasenproduktionsterme im Budget von H_2O_2 tendenziell sehr klein und demnach für die Interpretation des qualitativen Vergleiches vernachlässigbar.

Die Ergebnisse der Simulation sind in den Abbildungen dieses Abschnittes dargestellt. Im Vergleich ist immer die in situ Messung, der normale Simulationsfall mit erlaubtem Übergang von H_2O_2 in die Flüssigphase und der spezielle Simulationsfall ohne Übergang von WP in die Flüssigphase abgebildet. Es ist auf den ersten Blick ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Simu-

5.5. Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

lationsszenarien erkennbar. Die Simulation mit unterdrücktem Auswaschen von WP zeigt signifikant höhere Mischungsverhältnisse und liegt damit viel näher an den Messungen. Das durchschnittliche Mischungsverhältnis verdoppelt sich von 0.38 ppbv auf 0.87 ppbv. Gerade im Norden Europas stimmen Simulation und Messung fast perfekt überein. Im Süden Europas jedoch wird nachwievor unterschätzt. Veränderungen bei MHP sind relativ gering, nur eine leichte Erhöhung der Mischungsverhältnisse von durchschnittlich 0.23 auf 0.25 ppbv findet statt. Für Formaldehyd sind keine signifikanten Änderungen zu sehen. Ein Blick auf die mit den Peroxiden verknüpften HO_x -Radikale (Abbildungen 5.18 und 5.19), zeigt auch hier signifikante Unterschiede zwischen den beiden Simulationen. Das durchschnittliche Mischungsverhältnis wächst für OH von 0.072 auf 0.080 pptv und für HO_2 von 4.54 auf 5.32 pptv. Die zahlenmäßig relativ geringen Änderungen im HO_x -Budget sollten nicht über die zum Teil deutlichen Abweichungen zwischen den beiden Simulationen hinwegtäuschen, wie leicht bei einem Blick auf die individuellen Zeitserien für die Sensitivitätsstudie in Anhang C ersichtlich ist. Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig die Flüssigphasenchemie von Wasserstoffperoxid für das Budget im Modell ist. Sie machen darüber hinaus deutlich, wie wichtig eine genaue Reproduktion von Wasserstoffperoxid im Modell ist, um das Budget der HO_x -Spezies richtig simulieren zu können. Auch wenn ein Ansatz die Flüssigphasenchemie von H_2O_2 komplett auszuschalten nicht die natürlichen Gegebenheiten widerspiegelt, zeigt diese Studie dennoch, wie sensibel das simulierte System auf eine Änderung dieses Parameters reagiert. Das stellt einen neuen Anspruch an eine sehr genaue Determinierung der physikalischen Parameter für einen Gas-Flüssig-Phasenübergang von H_2O_2 und ein vorsichtiges und kritisches Einbinden dieses Parameters in das Modell. In diesem Zusammenhang stellt sich weitergehend die Frage ob das Auswaschen von Wasserstoffperoxid im Speziellen diese Ungenauigkeiten birgt, oder ob das Modell generell Probleme mit der Parametrisierung physikalischer Auswaschprozesse hat.

5.5. Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

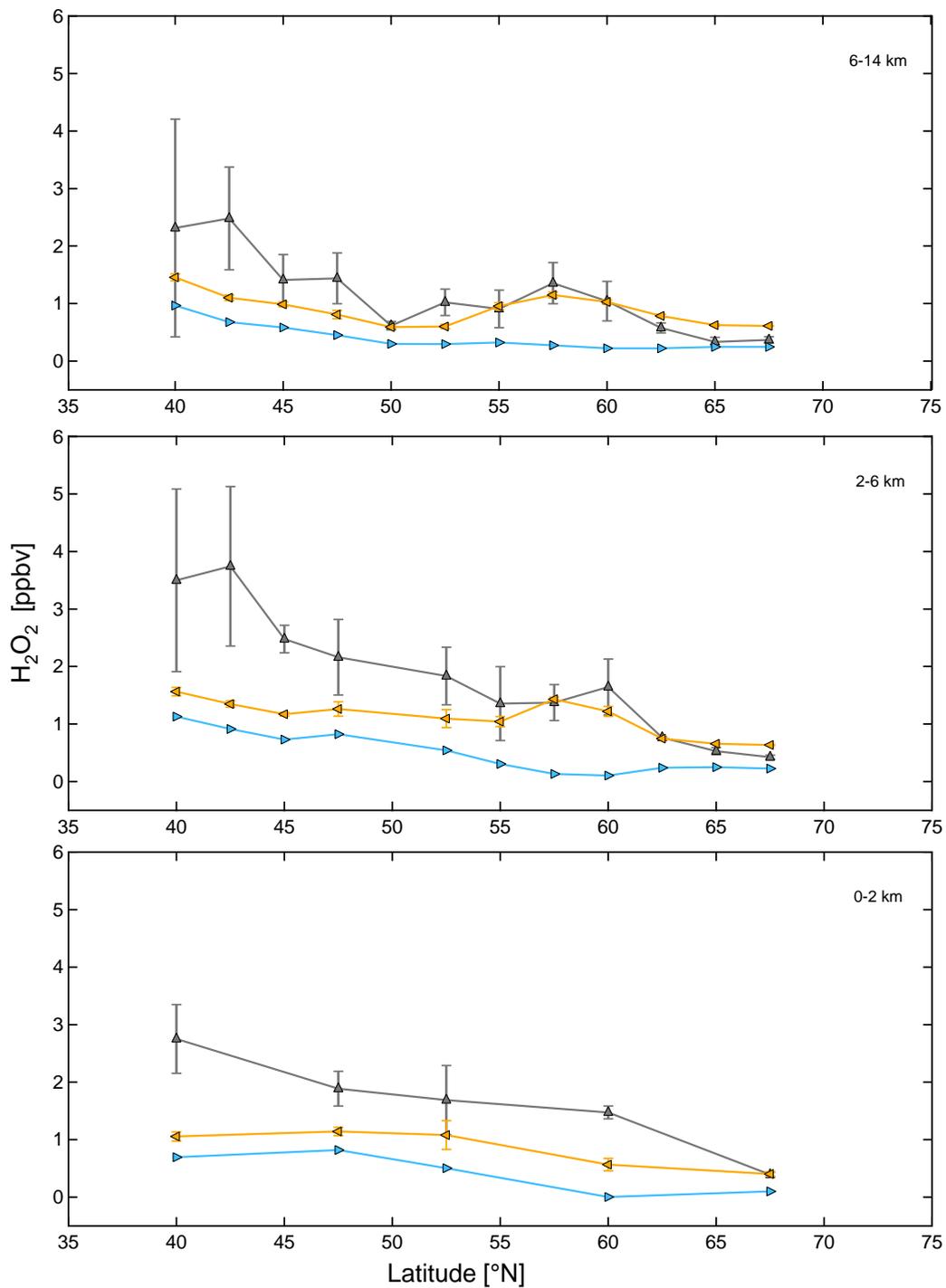


Abbildung 5.16: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von H_2O_2 . Dargestellt: Messdaten (grau), EMAC Simulation ohne H_2O_2 Übergang in die Flüssigphase (orange), normale EMAC Simulation (blau).

5.5. Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

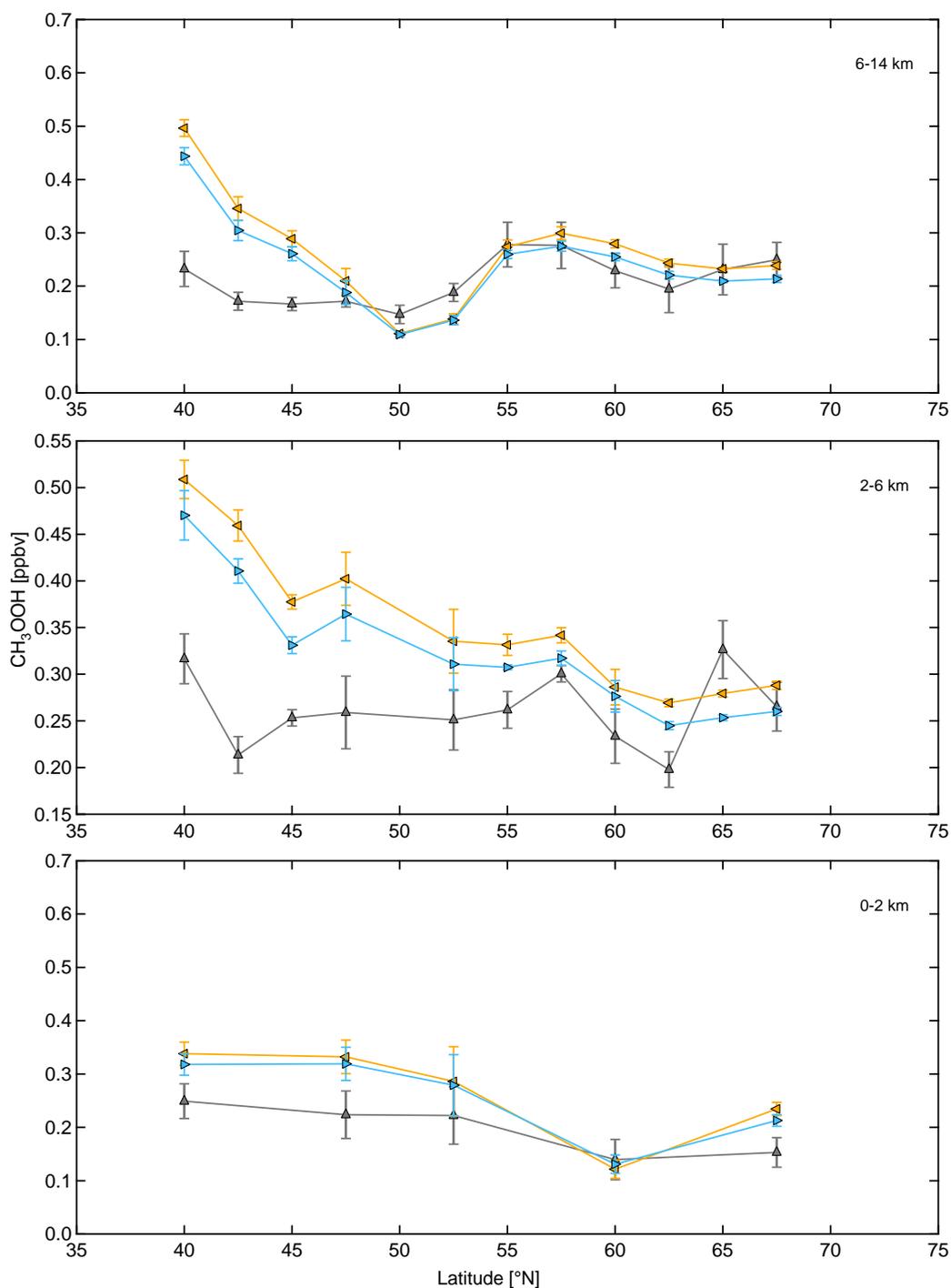


Abbildung 5.17: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von CH_3OOH . Dargestellt: Messdaten (grau), EMAC Simulation ohne H_2O_2 Übergang in die Flüssigphase (orange), normale EMAC Simulation (blau).

5.5. Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

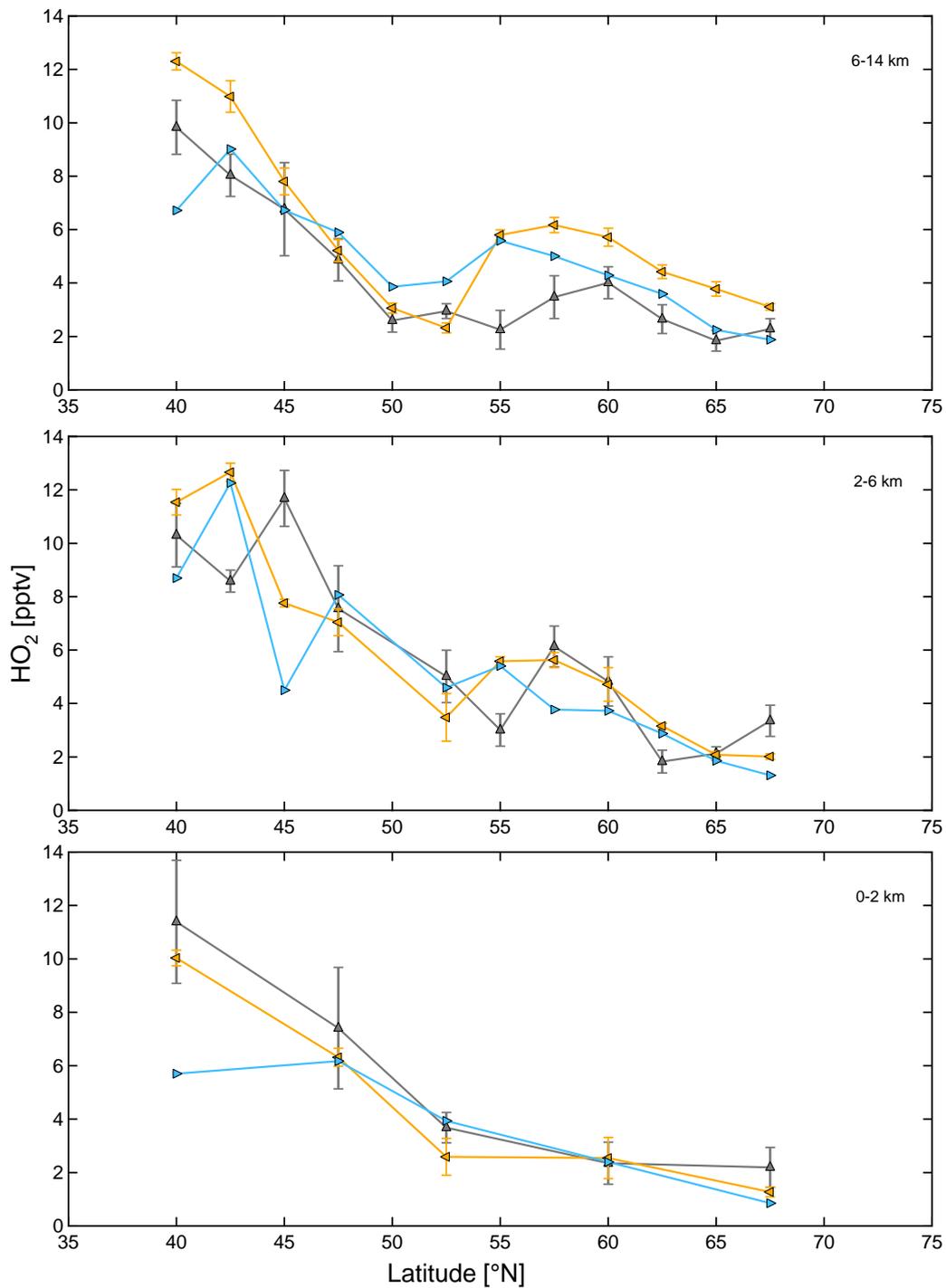


Abbildung 5.18: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von HO_2 . Dargestellt: Messdaten (grau), EMAC Simulation ohne H_2O_2 Übergang in die Flüssigphase (orange), normale EMAC Simulation (blau).

5.5. Der Einfluss von Auswaschprozessen auf die Simulation von H_2O_2 und HO_x

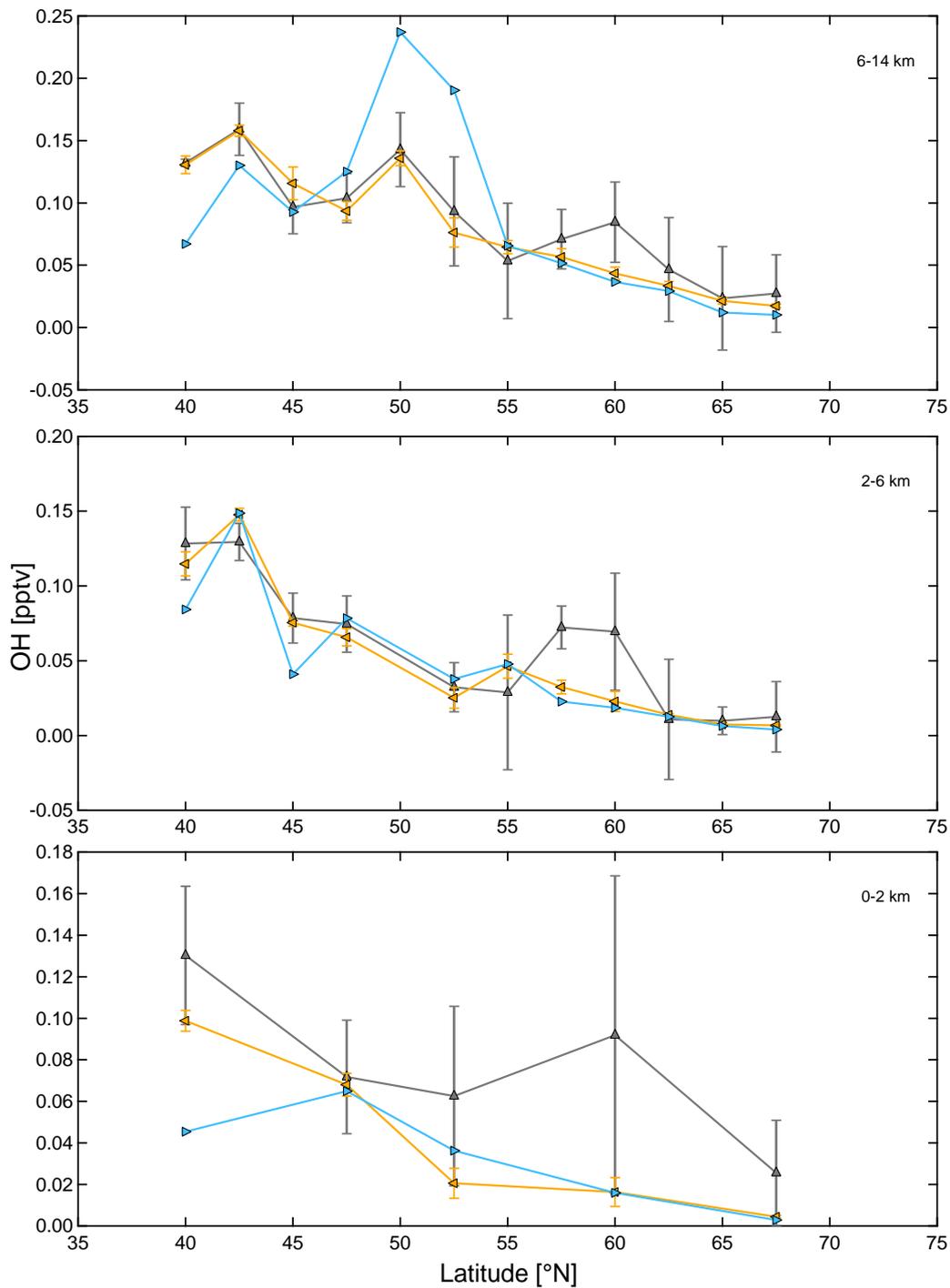


Abbildung 5.19: Horizontale Gradienten der HOOVER 1 Mission von OH. Dargestellt: Messdaten (grau), EMAC Simulation ohne H_2O_2 Übergang in die Flüssigphase (orange), normale EMAC Simulation (blau).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Für Wasserstoffperoxid wurden während der HOOVER-Messkampagnen troposphärische Mischungsverhältnisse von unterhalb der Nachweisgrenze bis zu 5.5 ppbv gemessen. Diese Werte liegen innerhalb der literaturbekannten Grenzen und im Schnitt etwas höher als in gleichen Breiten über dem nordamerikanischen Kontinent. Für den Herbst findet sich ein negativer Breitengradient für die Peroxidmischungsverhältnisse von ~ 90 pptv/ $^{\circ}$ N, welcher in vergleichbarer Größenordnung (~ 50 pptv/ $^{\circ}$ N) in der Literatur beschrieben wird (*Snow et al.*, 2003). Dieser Gradient fällt im Sommer deutlich geringer aus (~ 35 pptv/ $^{\circ}$ N). Das ist in Anbetracht ausgeglichenerer Temperaturen zwischen Nord- und Südeuropa im Sommer, und einer in dieser Arbeit gezeigten Temperaturabhängigkeit der Peroxidmischungsverhältnisse, schlüssig. Die Messungen bestätigen ein ebenfalls literaturbekanntes mitteltroposphärisches Maximum der Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid für den Süden in 2-4 km Höhe. Das nördliche Pendant befindet sich nach oben versetzt in ca. 5-6 km Höhe. Die Maxima liegen damit höher als vergleichbare Maxima über Nordamerika (~ 2 km) (*Snow et al.*, 2003; *Snow and Walega*, 2007; *Heikes et al.*, 1996; *Schnell et al.*, 1987). Wasserstoffperoxid zeigt speziell in der Mittelmeerregion höhere Mischungsverhältnisse im Herbst als im Sommer was photochemisch betrachtet nicht erklärbar ist. Eine mögliche Erklärung hierfür sind physikalische Effekte, wie etwa vermehrtes Auswaschen durch Wolkenprozessierung im Sommer. Die saisonalen Variation der Mischungsverhältnisse über Europa ist mit einem Faktor 1-2 signifikant geringer, als das für die Studie über Amerika mit bis zu einem Faktor 10 der Fall ist (*Snow and Walega*, 2007).

Zum Vergleich mit den in situ-Daten wurden virtuelle Flüge entlang der Flugtracks durch Modellsimulationen herangezogen. Eine Vergleichsstudie zeigt für die hier besprochenen Spezies mit einer Lebensdauer von wenigen Tagen keine signifikanten Unterschiede zwischen zeitlich hoch aufgelösten Modelldaten und den virtuellen Flügen durch Datensätze der Modelle mit Zeitauflösungen von 3 respektive 5 Stunden. Die Modellsimulationen des EMAC- und des MATCH-Modells von Wasserstoffperoxid für die HOOVER 1 Kampagne liegen signifikant unterhalb der Messwerte (EMAC: Faktor 3.3, MATCH: Faktor 7.5). Die Simulationen der Modelle für die HOOVER 2 Kampagne liegen um den Faktor 1.4 (EMAC) und einen Faktor 2 (MATCH) unterhalb der Beobachtungen. Da die Quellen der Peroxide, sowie die photochemisch sensitiven Spezies wie Formaldehyd im Allgemeinen besser simuliert werden, liegt die Vermutung nahe, die Schwachstelle des Modells könnte auf der Senkenseite die physikalische Parametrisierung der Flüssigphasenchemie von Wasserstoffperoxid sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine EMAC-Simulation mit ausgeschaltetem Übergang von Wasserstoffperoxid aus der Gas- in die Flüssigphase für die HOOVER 1 Kampagne durchgeführt. Diese Studie zeigt Veränderungen in den Berechnungen der am Peroxidbudget beteiligten Spezies. Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid, sowie die HO_x-Radikale, zeigen hier eine signifikant verbesserte Korrelation mit den in situ-Messdaten. Diese Sensitivitätsstudie ist kein Beweis dafür, dass das eigentliche Problem des Modells bei der Simulation der Peroxide in der Flüssigphasenchemie liegt. Es wird jedoch deutlich, wie essenziell das Verständnis dieser Zusammenhänge ist, und dass die Peroxide einen Einfluss auf das Budget von HO_x haben.

Die gemessenen Mischungsverhältnisse von Methylhydroperoxid liegen während der HOOVER Kampagnen teilweise unterhalb der Nachweisgrenze und gehen bis 2.6 ppbv. Dieser Befund entspricht dem literaturbekannten Bereich. Für Methylhydroperoxid sind Variabilität, sowie Breiten- und Höhengradienten, geringer ausgeprägt als bei Wasserstoffperoxid. Signifikante Erhöhungen finden sich nur über der Mittelmeerregion. Liegen bei WP die Unterschiede der Mischungsverhältnisse zwischen Herbst und Sommer in der gleichen Größenordnung wie der Unterschied zwischen Nord- und Südeuropa, ist die saisonale Variation für MHP deutlich größer als die Breitengradienten. Ein mitteltroposphärisches Maximum findet sich für MHP nur im Süden Europas in einer Höhe von 2-4 km, was im Einklang mit dem Befund aus *Snow et al.* (2003) ist. Im mittleren und

nördlichen Europa hingegen sind keinerlei signifikante Höhenabhängigkeiten im Messbereich zu erkennen. Die Simulation von Methylhydroperoxid für die HOOVER 1 Kampagne ist von beiden Modellen relativ gut. MATCH liegt im Süden näher an den Messungen, EMAC simuliert die Beobachtungen im Norden besser. Die gesamt-troposphärischen Konzentrationen liegen für EMAC einen Faktor 1.1 über, für MATCH einen Faktor 1.4 unter den Beobachtungen. Für die HOOVER 2 Kampagne im Sommer unterschätzen beide Modelle jedoch signifikant die Messungen (EMAC: Faktor 2.4, MATCH Faktor: 3.3). Gerade im Süden sind die Abweichungen auffällig, was hier aber zum Teil auf eine messtechnisch bedingte Überschätzung von MHP in der planetaren Grenzschicht zurückzuführen ist.

Die Formaldehyd-Messungen aus den beiden HOOVER Kampagnen sind mit bisherigen Studien im Einklang (*Snow and Walega, 2007; Dufour et al., 2009*). Formaldehyd ist sowohl im Herbst als auch im Sommer über Europa relativ homogen verteilt. Die einzige Ausnahme bildet die Mittelmeerregion in der stark erhöhte Mischungsverhältnisse im Sommer gemessen werden. Ansonsten existiert keine ausgeprägte saisonale Variation von Formaldehyd in den Messdaten. Die Mischungsverhältnisse nehmen in der mittleren Troposphäre ohne Ausnahme mit der Höhe ab und zeigen keine mitteltroposphärischen Maxima wie bei den Peroxiden. Die zum Teil in den Daten vorhandenen Anhebungen der Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre wurden über Europa schon beobachtet und können auf die in diesen Höhen ebenfalls ansteigenden NO_x -Konzentrationen zurückzuführen sein (*Stickler et al., 2006*). Eine Erhöhung der Formaldehydmischungsverhältnisse durch konvektive Injektion Formaldehyd-reicher Luft aus der Grenzschicht kann ausgeschlossen werden, da keinerlei Anzeichen eines solchen Vorganges bei den anderen Spezies beobachtet werden kann. Die Simulationen beider Modelle von Formaldehyd sind sehr gut und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Beobachtungen überein. Nur in der Grenzschicht unterschätzen die Simulationen, speziell für die Mittelmeerregion, die Messungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Messungen mit den Erwartungen aus photochemischer Theorie und bereits bekannten Studien. Es wird deutlich, dass die Mittelmeerregion in Europa eine Sonderrolle spielt. Gefundene Gradienten sind nicht etwa gleichförmig über dem gesamten Messbereich, sondern mit niedriger Steigung über Nord- und Mitteleuropa und starken Gradienten beim Eintritt in den Luftraum über der Mittelmeerregion. Der Vergleich mit den Simulationen zeigt eine gute allgemeine Perfor-

mance der Modelle in der Reproduktion der Verteilung der Spezies. Andererseits zeigt er auch die Schwächen auf, welche hauptsächlich in der Reproduktion der absoluten Mischungsverhältnisse liegen. Die Sensitivitätsstudie demonstriert wie wichtig die Flüssigphasenchemie für gut wasserlösliche Spurengase ist und bietet Lösungs- und Denkansätze für eine Optimierung der Modelle.

Die vorliegende Arbeit gewährt einen Einblick auf Zusammenhänge troposphärischer Oxidationsmechanismen. Im Zuge der kontinuierlich wachsenden Emissionen anthropogenen Ursprungs spielt die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre eine immer stärker werdende Rolle. Die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre, die auf oxidativem Abbau von Emissionen beruht, regelt die für unser Leben essenzielle Luftqualität und moduliert über die Treibhausgaskonzentration das Klima. Daher ist ein umfassendes Verständnis der Prozesse, die die Oxidationskraft der Atmosphäre bestimmen und regulieren, unerlässlich. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen Lücken im bisherigen Verständnis auf und demonstrieren Stärken aber auch signifikante Schwächen in der Modellierung.

Darüber hinaus entstehen neue Fragen. So ist nicht klar, warum die beobachteten Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid im Herbst höher liegen als im Sommer. Ist diese Beobachtung eine Ausnahme? Wenn ja, wie ist diese begründet? Woraus resultiert die starke atmosphärische Variabilität der Peroxide? Sind es dynamische, physikalische oder chemische Faktoren, die hier die dominante Rolle spielen. Wie gut ist die Flüssigphasenchemie neben Wasserstoffperoxid auch anderer gut löslicher Verbindungen in den Modellen repräsentiert? Welche Faktoren beeinflussen die saisonale Variabilität der Spezies, die sich über vergleichbaren Breiten in Nordamerika deutlich stärker in einer Modulation der Mischungsverhältnisse ausdrückt? Inwiefern würde ein Vergleich mit räumlich höher aufgelösten Modelldaten besser ausfallen? Um die gemachten Beobachtungen zu verifizieren und auch eine statistische Auswertung verschiedener Parameter dieses komplexen Systems zu ermöglichen, sind zukünftige Studien vergleichbarer Art und Weise unabdingbar. Dabei sollten alle Jahreszeiten systematisch untersucht werden, um eine chemische Klimatologie der Spezies erstellen zu können.

Anhang A

Zeitreihen der HOOVER Messflüge

In diesem Abschnitt werden die Zeitreihen der einzelnen Messflüge im Vergleich mit den virtuellen Flügen durch die Modelle gezeigt. Die Grafiken gliedern sich jeweils in vier Abschnitte. Im oberen Abschnitt ist die Flughöhe dargestellt, darunter die MHP Daten, darunter die WP Daten und ganz unten die Formaldehyddaten. Die in situ-Messdaten sind jeweils in grau, der MESSy Output in blau und der MATCH Output in Rot geplottet. Es ist leicht zu erkennen, dass fast allen Flügen ein definiertes Schema zugrunde liegt.¹ Nach einem gestuften Aufstieg bis auf ein Level relativ kurz unterhalb der Tropopause, folgt ein Periode auf konstanter Flughöhe. Anschließend folgt ein “Tauchgang” (engl. dive) in die planetare Grenzschicht. Ab diesem Teil, der in etwa die Mitte des Fluges ausmacht, wiederholt sich das Flugprofil. Wie schon im vorigen Abschnitt ersichtlich haben die Peroxide ab einem Maximum in der mittleren Troposphäre mit der Höhe abnehmende Mischungsverhältnisse. Daher steigen mit dem Anstieg am Anfang des Fluges auch die Werte der Peroxide an. Nach Erreichen des mitteltroposphärischen Maximums sinken die Mischungsverhältnisse wieder ab. Beim dive passiert das gleiche zweimal direkt hintereinander, das Flugzeug taucht durch das Maximum wieder in die Grenzschicht und dann wieder nach oben, was in den Daten in einem charakteristischen Doppelpack zu sehen ist. Beim Formaldehyd sinken die Mischungsverhältnisse vom Boden aus stetig ab, so dass der Peak direkt am Beginn des Fluges ist. Beim dive ist hier nur ein Peak zu erkennen, der mit dem niedrigsten Fluglevel korreliert. Die Modelle folgen diesem Verlauf in der Regel sehr gut. Jedoch ist vor allem beim Wasserstoffperoxid eine Diskrepanz bezüglich

¹ siehe auch Abbildung 4.5

der Reproduktion der absoluten Werte der gemessenen Mischungsverhältnisse ersichtlich. Die Reproduktion von Methylhydroperoxid erfolgt in den Modellen schon deutlich besser und Formaldehyd wird gut simuliert.

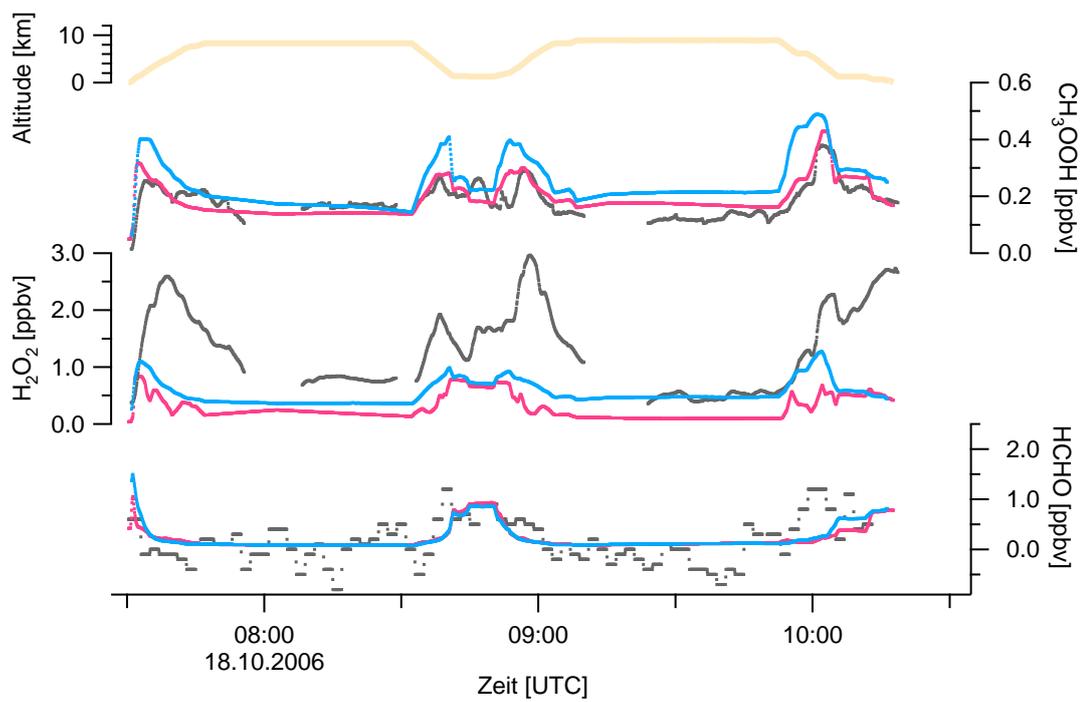


Abbildung A.1: Zeitserien des Fluges 13 der HOOVER 2 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

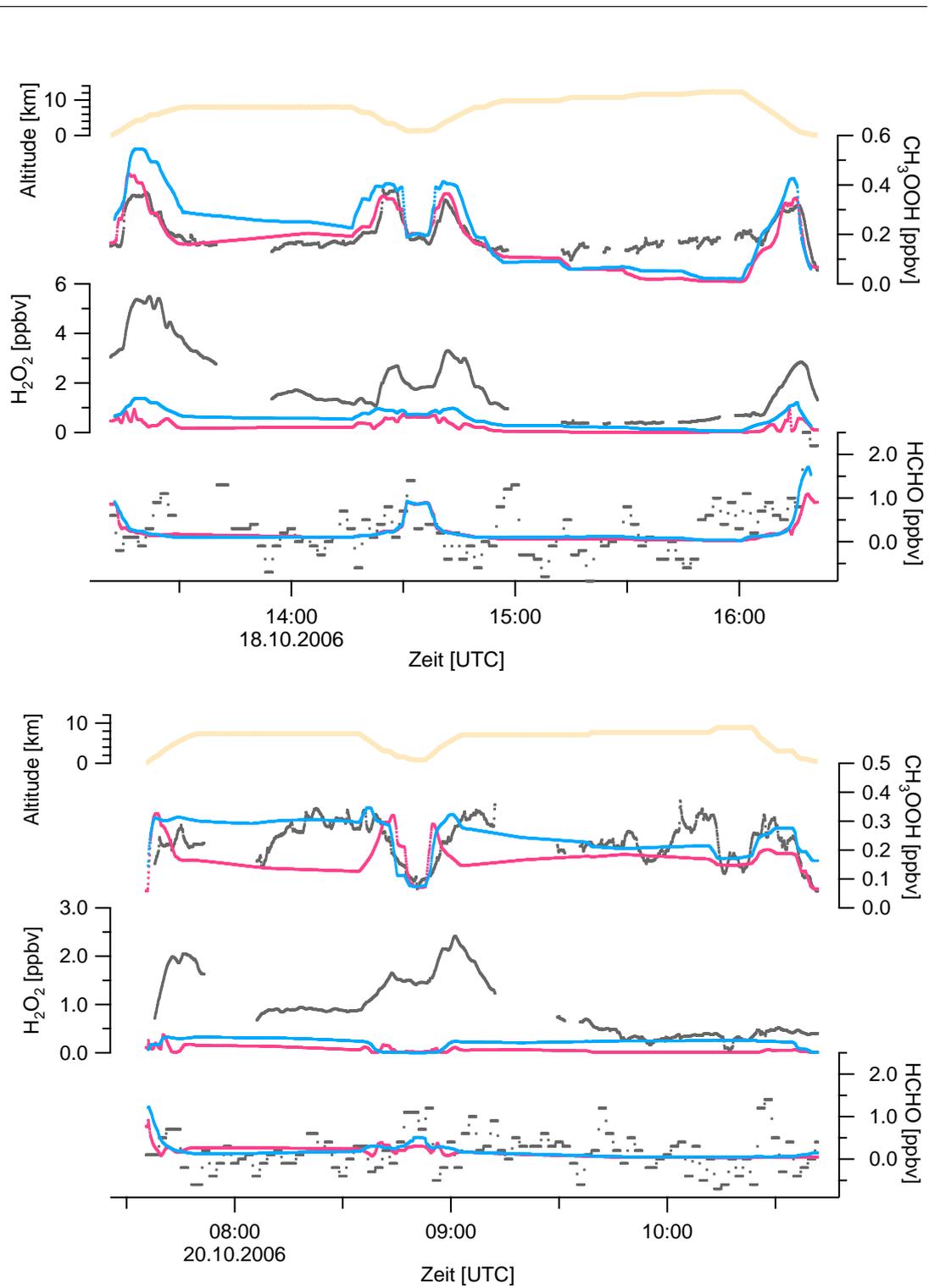


Abbildung A.2: Zeitserien der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

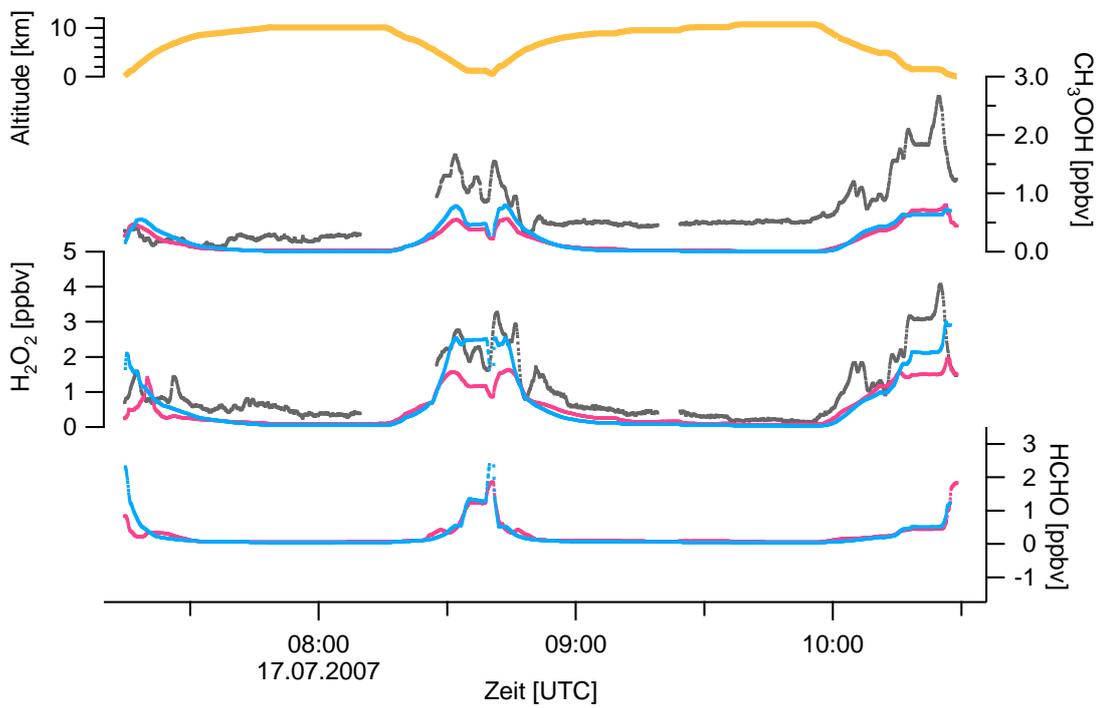
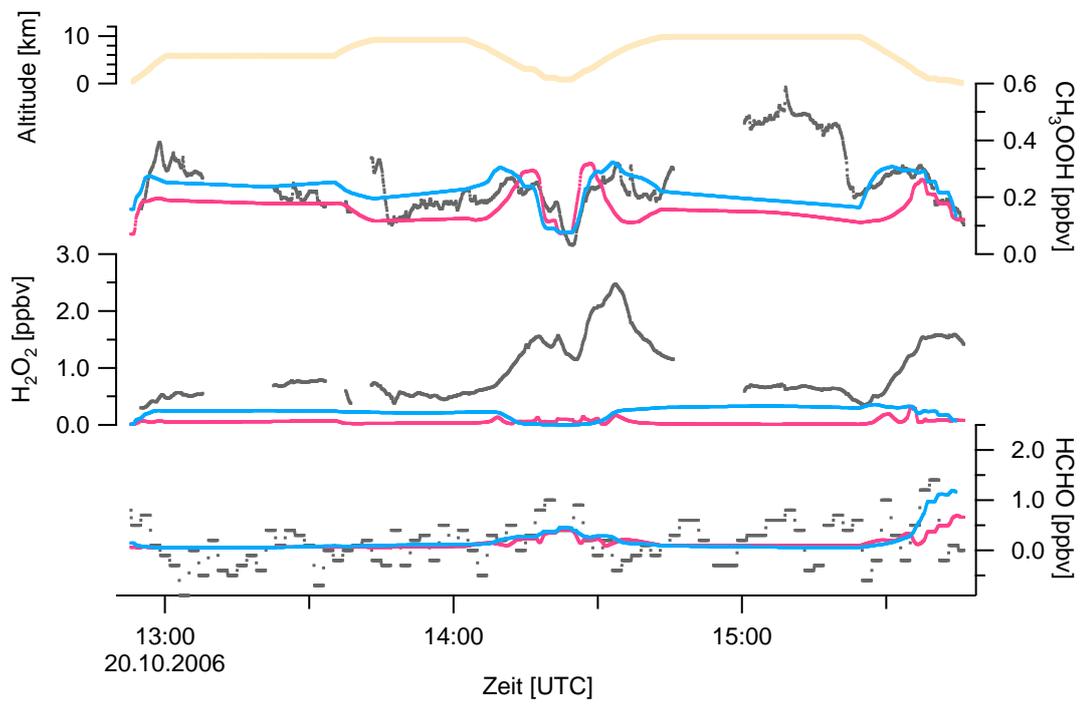


Abbildung A.3: Zeitserien der Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

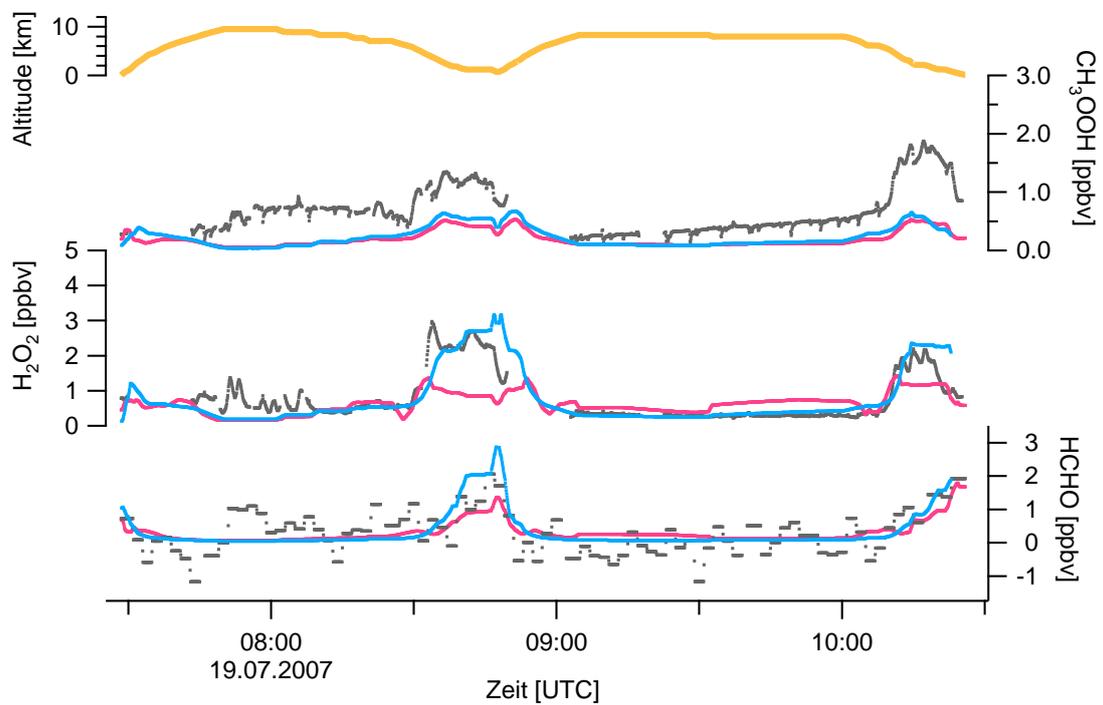
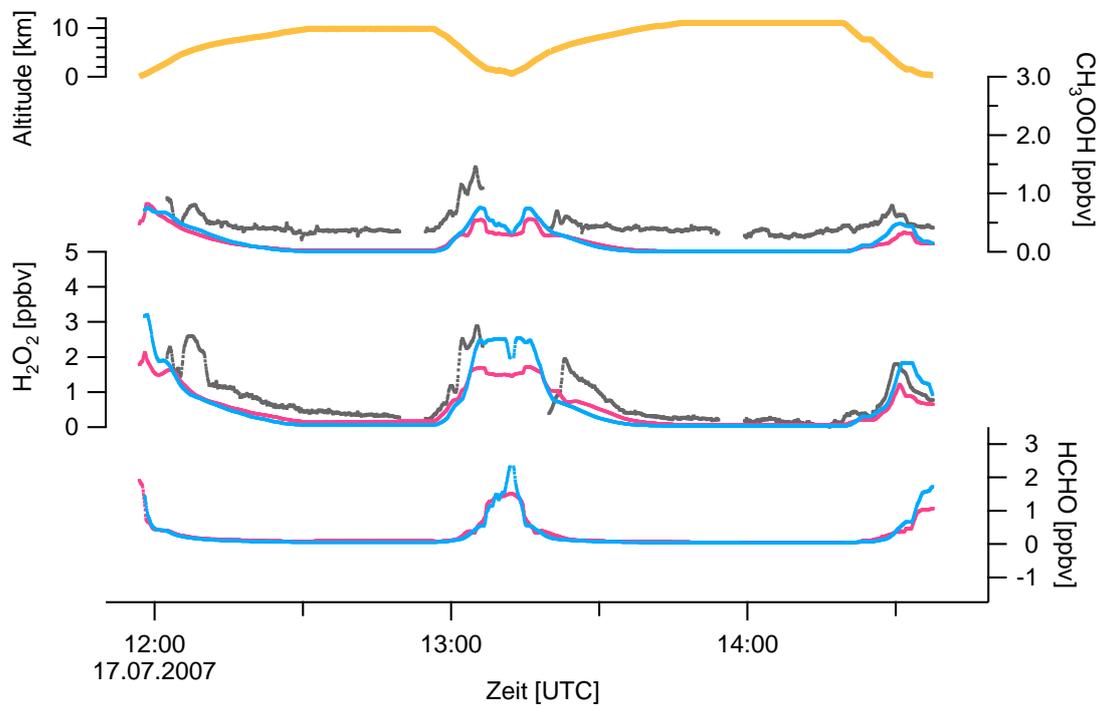


Abbildung A.4: Zeitserien der Flüge 05 und 06 der HOOVER 2 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

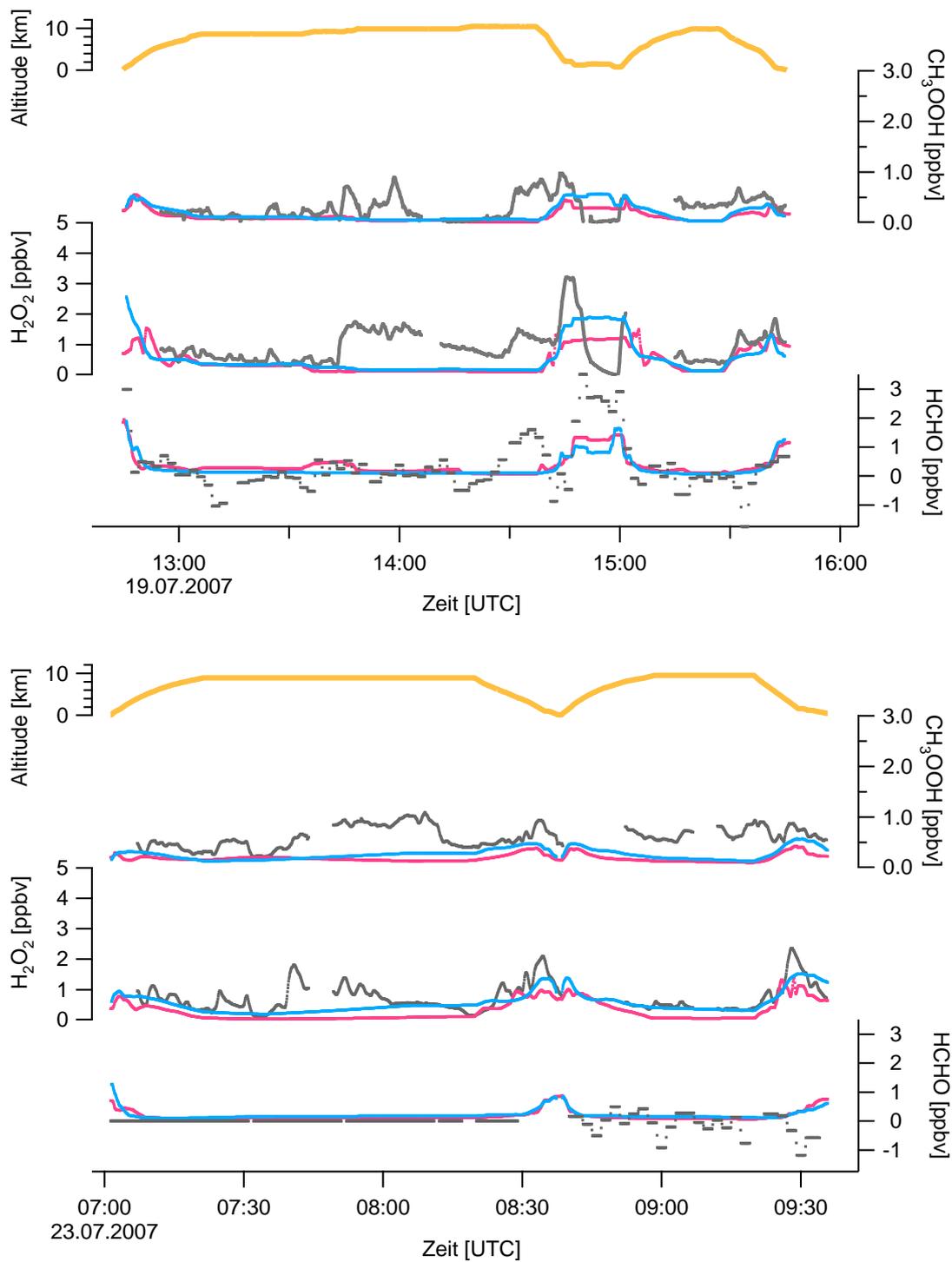


Abbildung A.5: Zeitserien der Flüge 07 und 08 der HOOVER 2 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot)

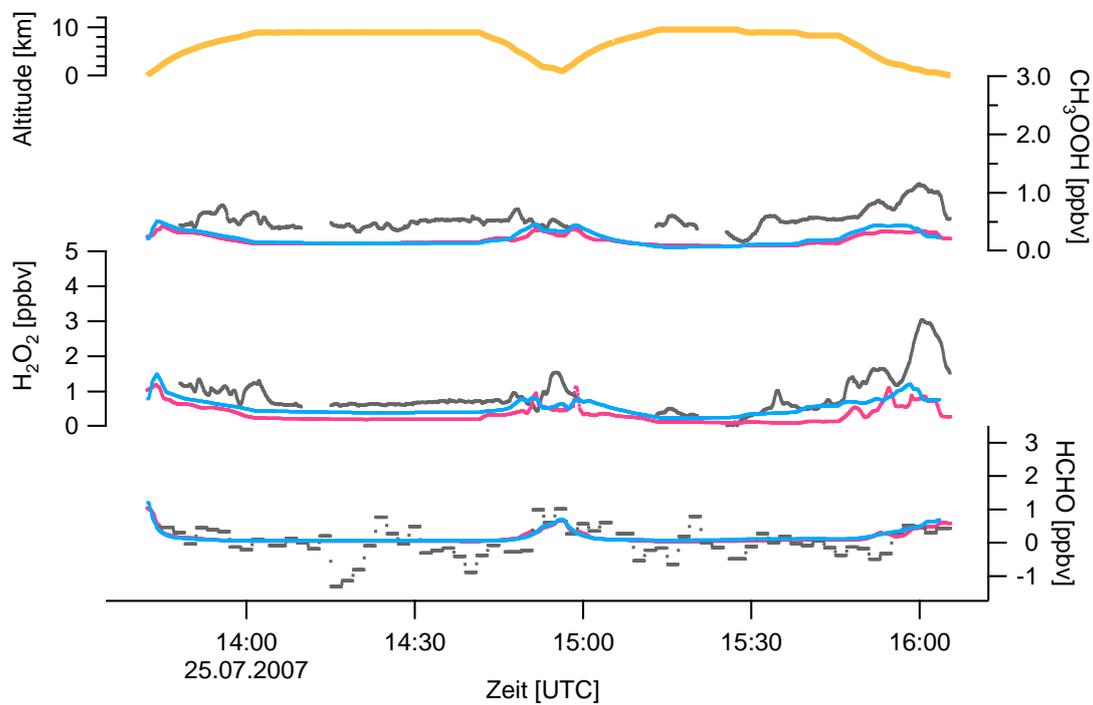
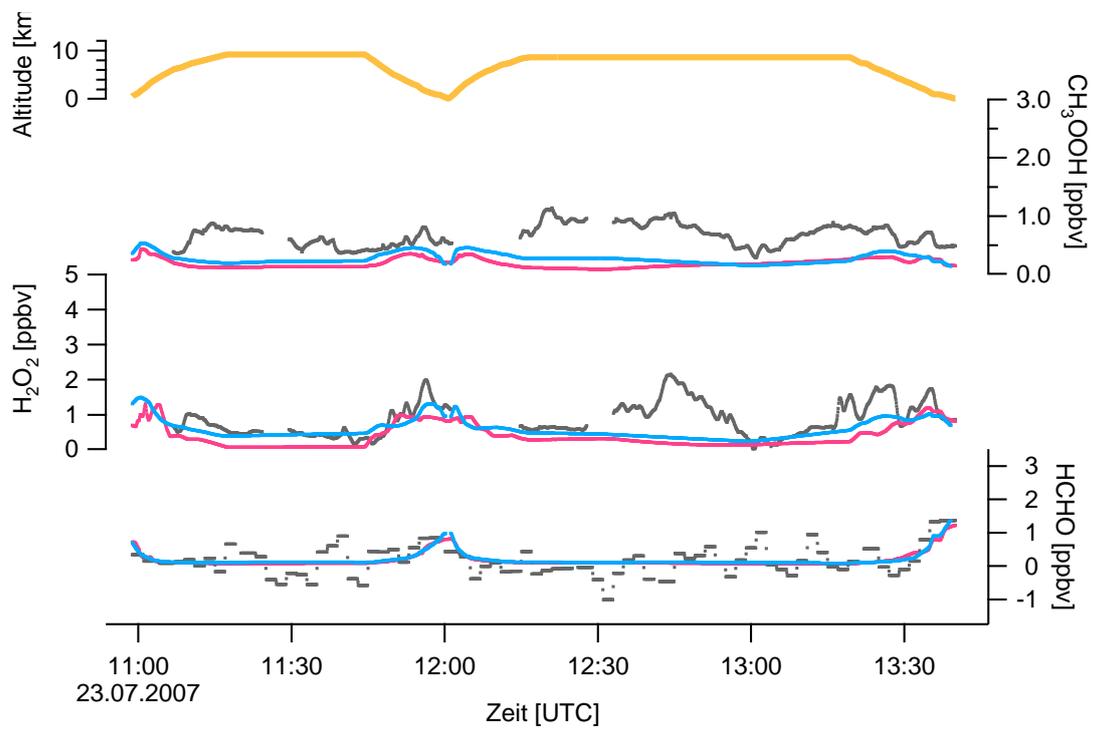


Abbildung A.6: Zeitserien der Flüge 09 und 10 der HOOVER 2 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

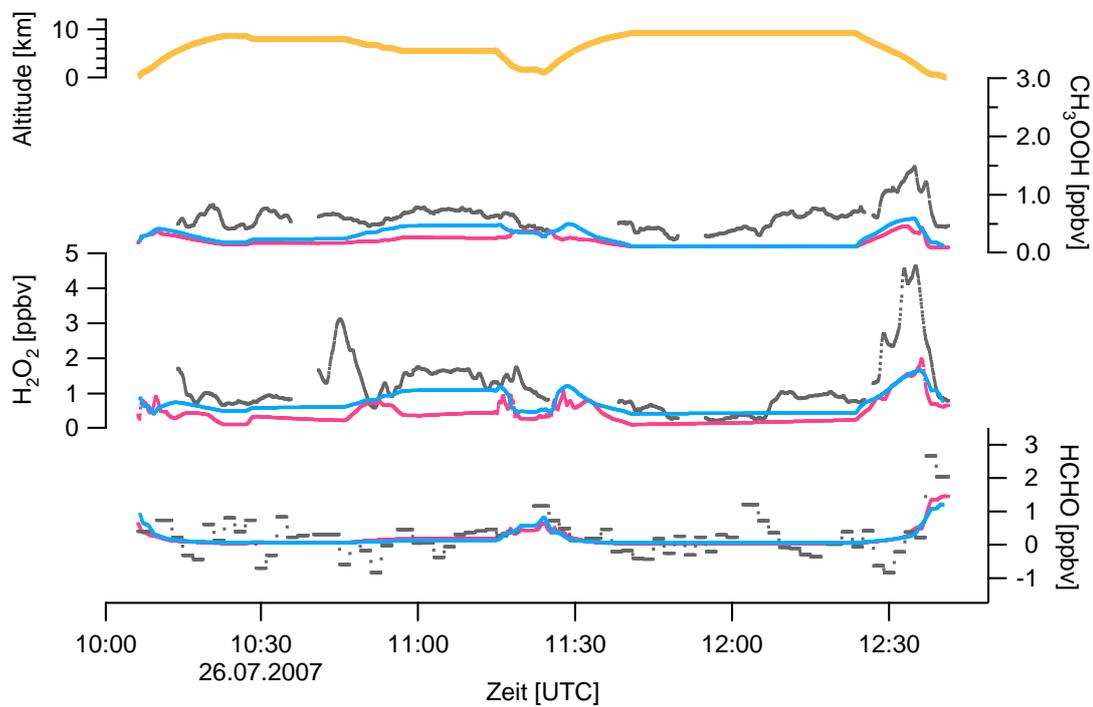
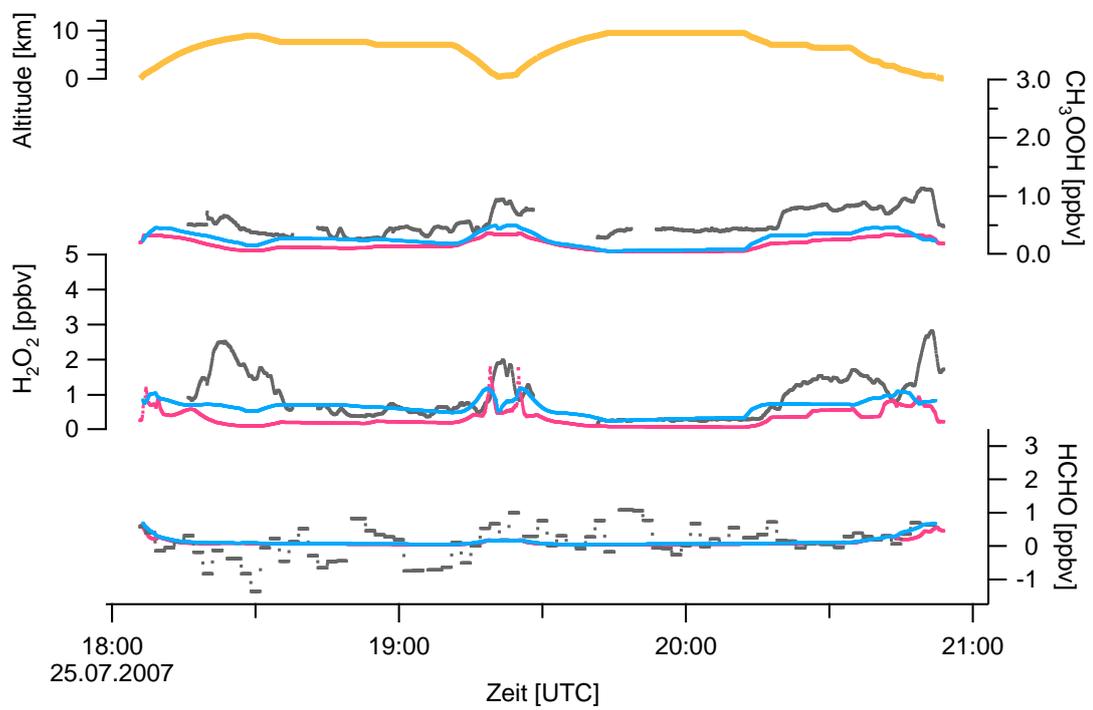


Abbildung A.7: Zeitserien der Flüge 11 und 12 der HOOVER 2 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

Anhang B

Breitengradienten ausgewählter Spurengase

In diesem Abschnitt finden sich Breitengradienten ausgewählter Spurengase der beiden HOOVER Messkampagnen. Die Darstellungen sind wie schon in den vorangegangenen Kapiteln in 3 Höhenabschnitte aufgeteilt. Es sind jeweils die Messdaten (grau), EMAC Simulation (blau) und MATCH-MPIC Simulation (rot) dargestellt.

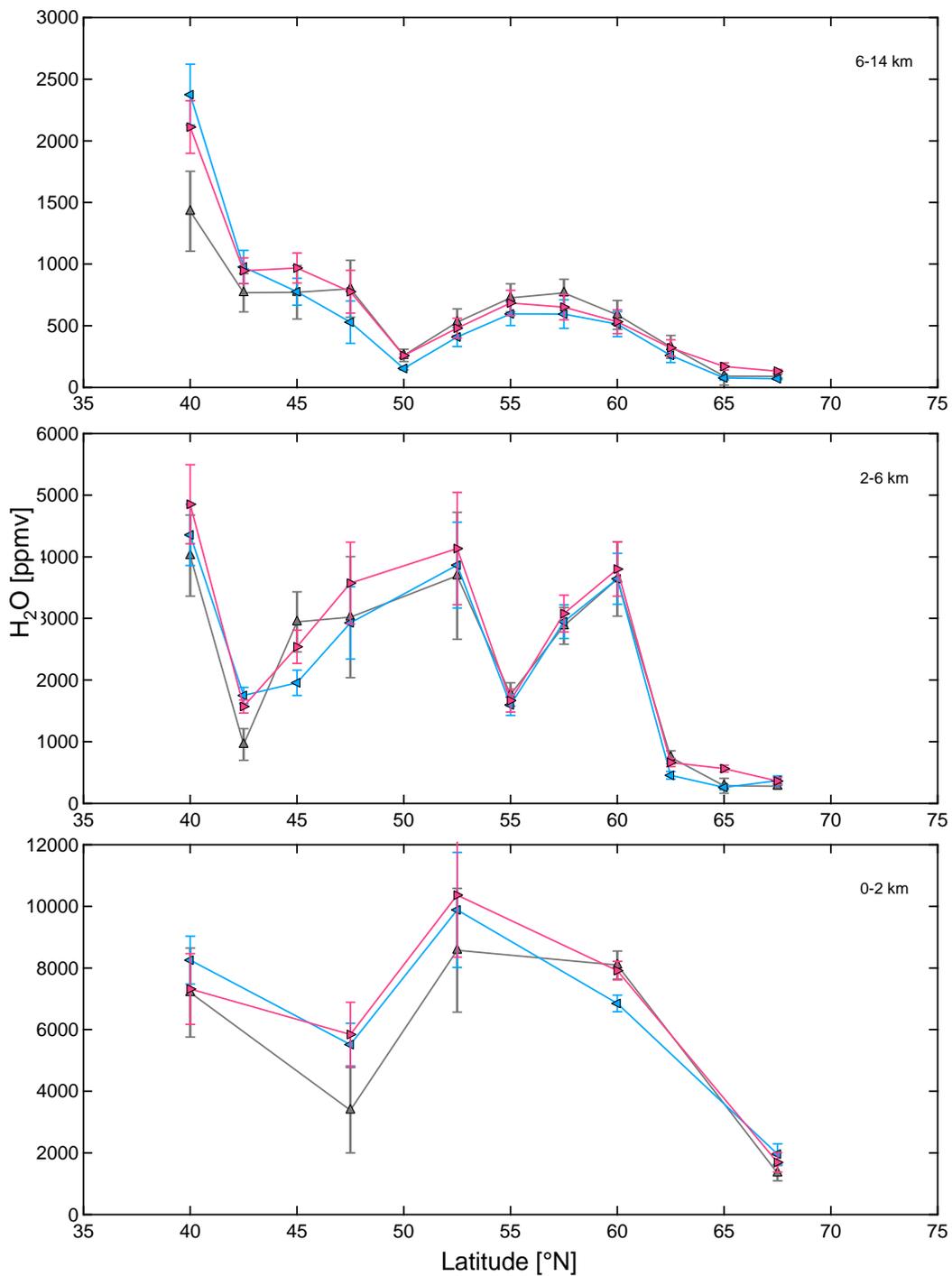


Abbildung B.1: Horizontale Gradienten von H₂O von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

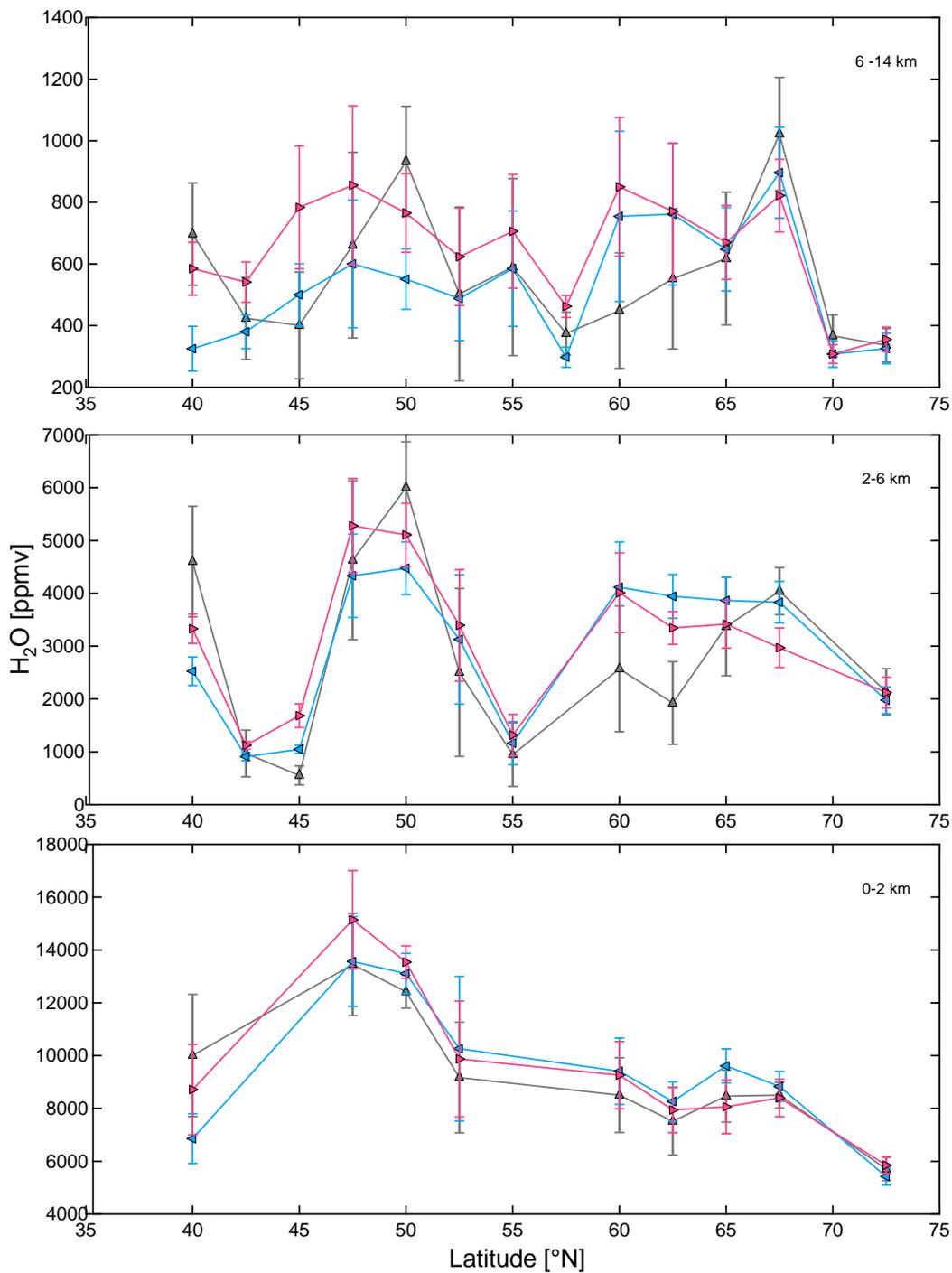


Abbildung B.2: Horizontale Gradienten von O_3 von der HOOVER 2 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

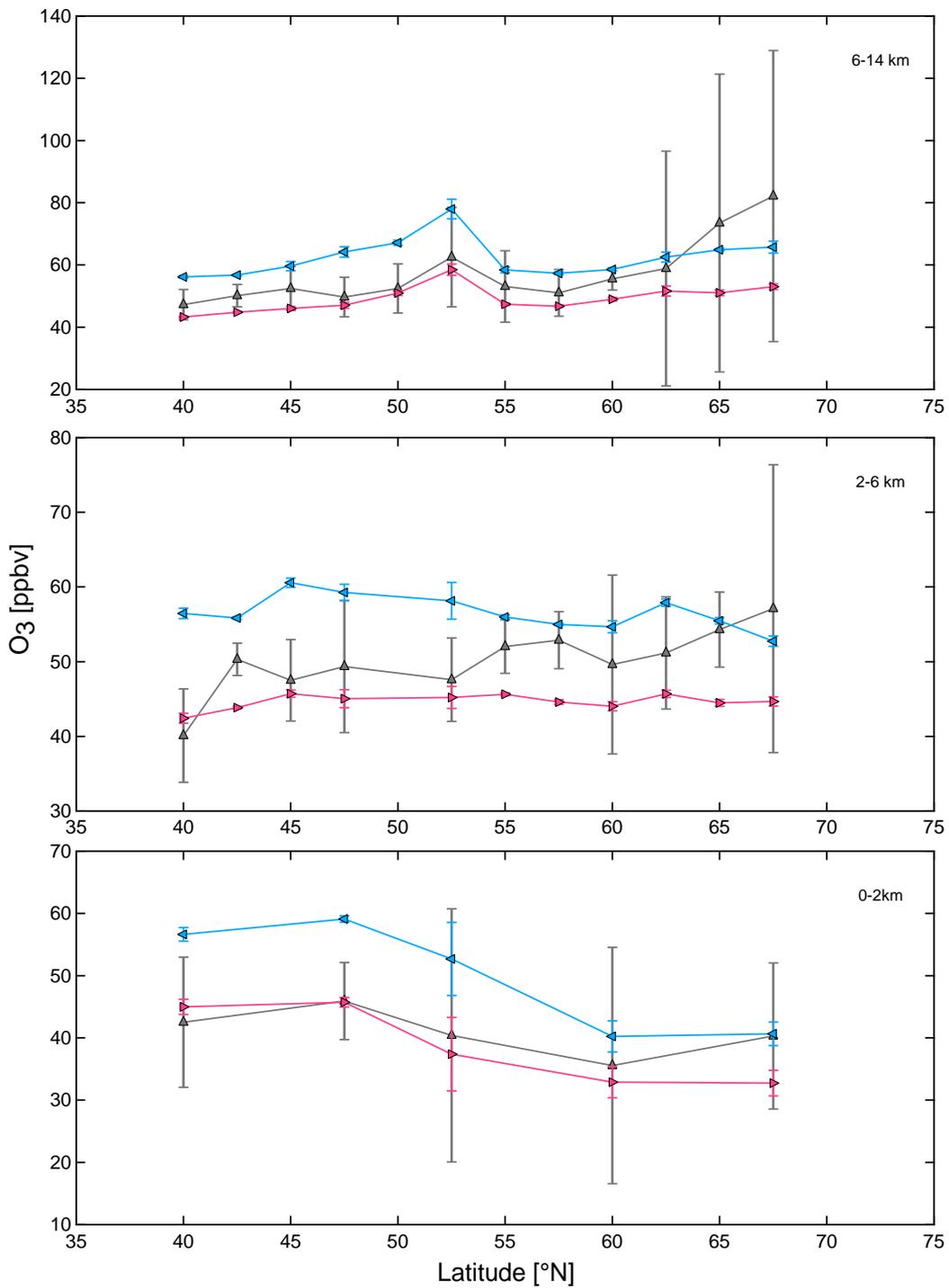


Abbildung B.3: Horizontale Gradienten von O₃ von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

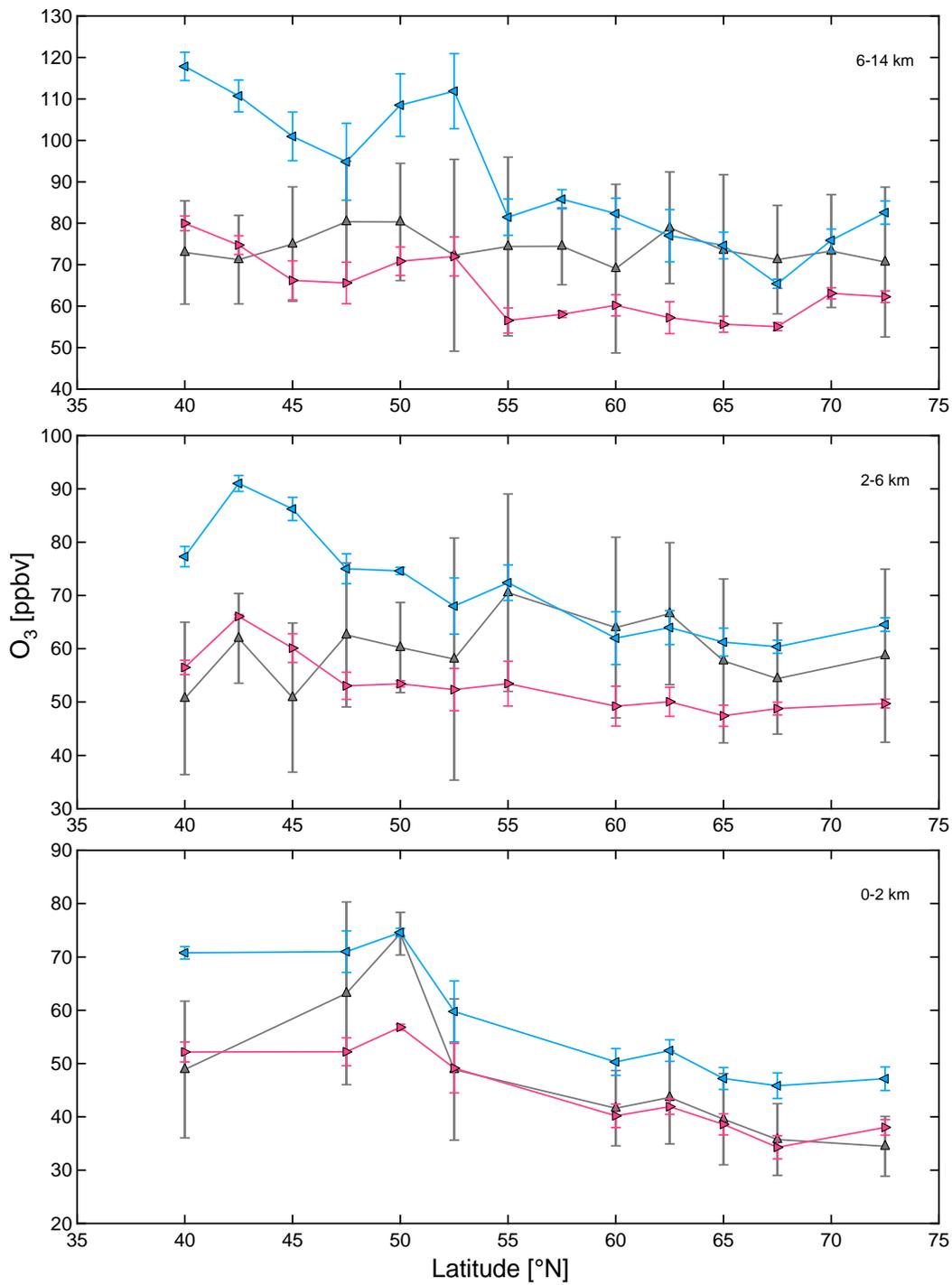


Abbildung B.4: Horizontale Gradienten von H₂O von der HOOVER 2 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

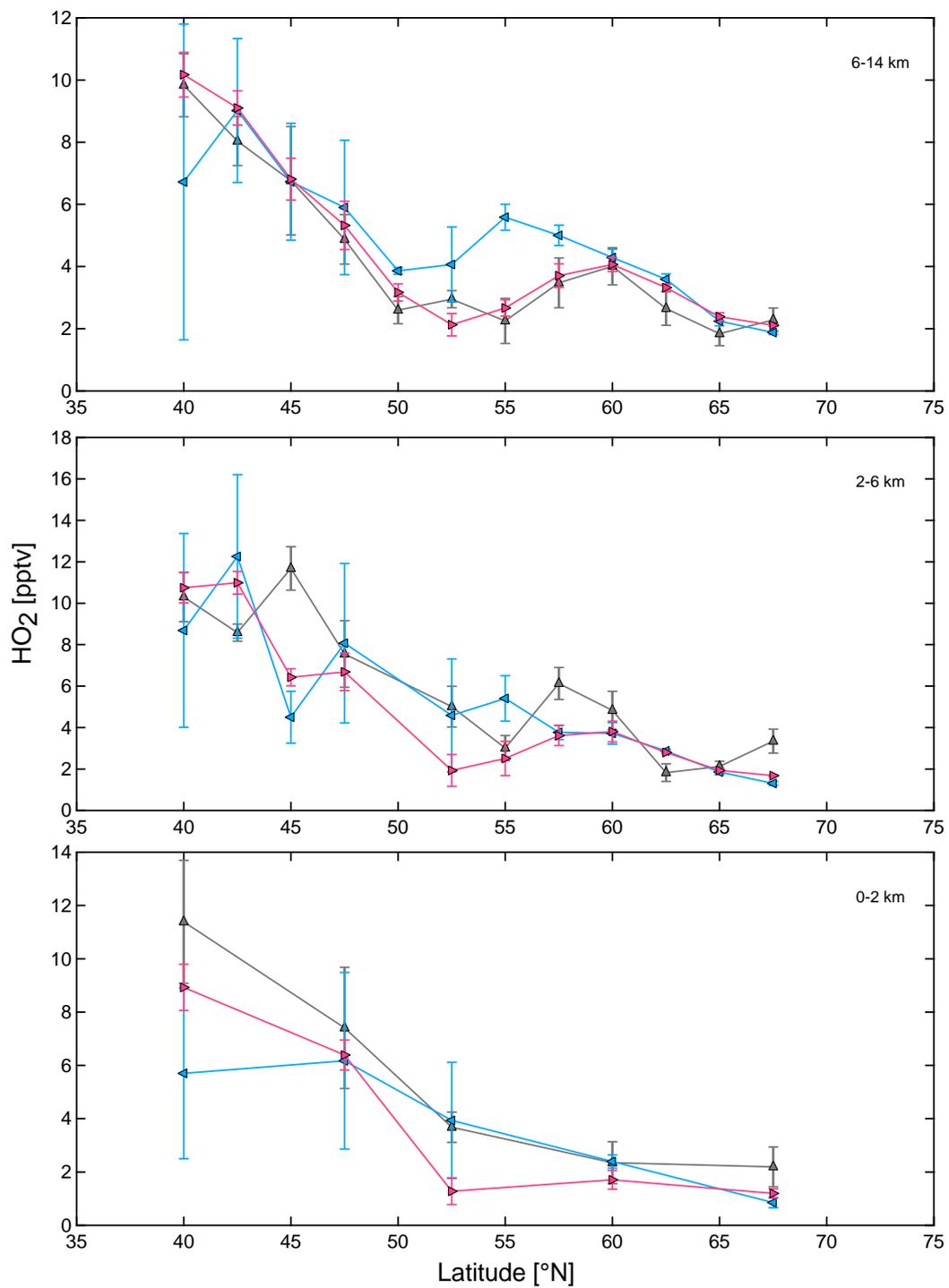


Abbildung B.5: Horizontale Gradienten von HO₂ von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

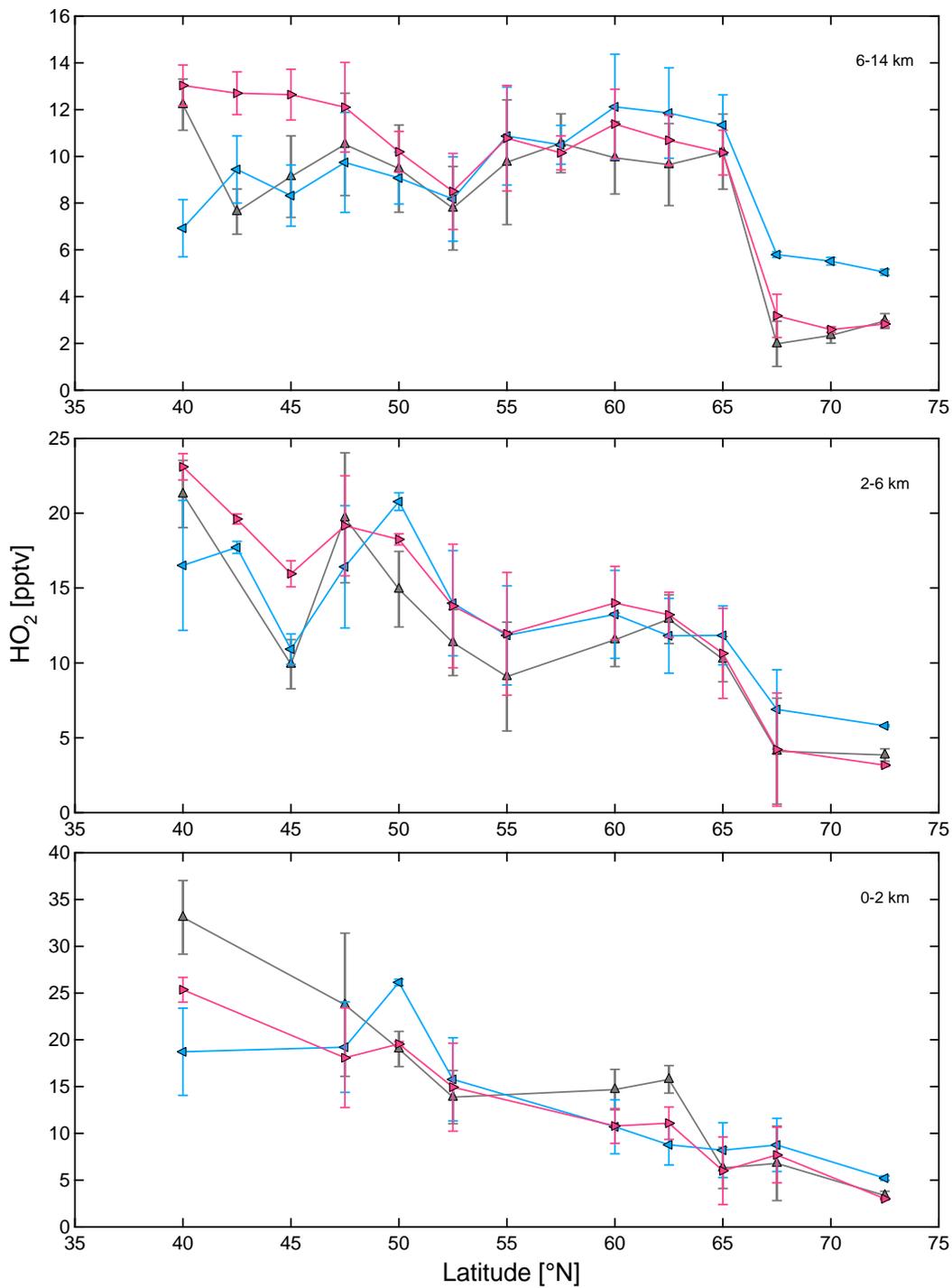


Abbildung B.6: Horizontale Gradienten von HO₂ von der HOOVER 2 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

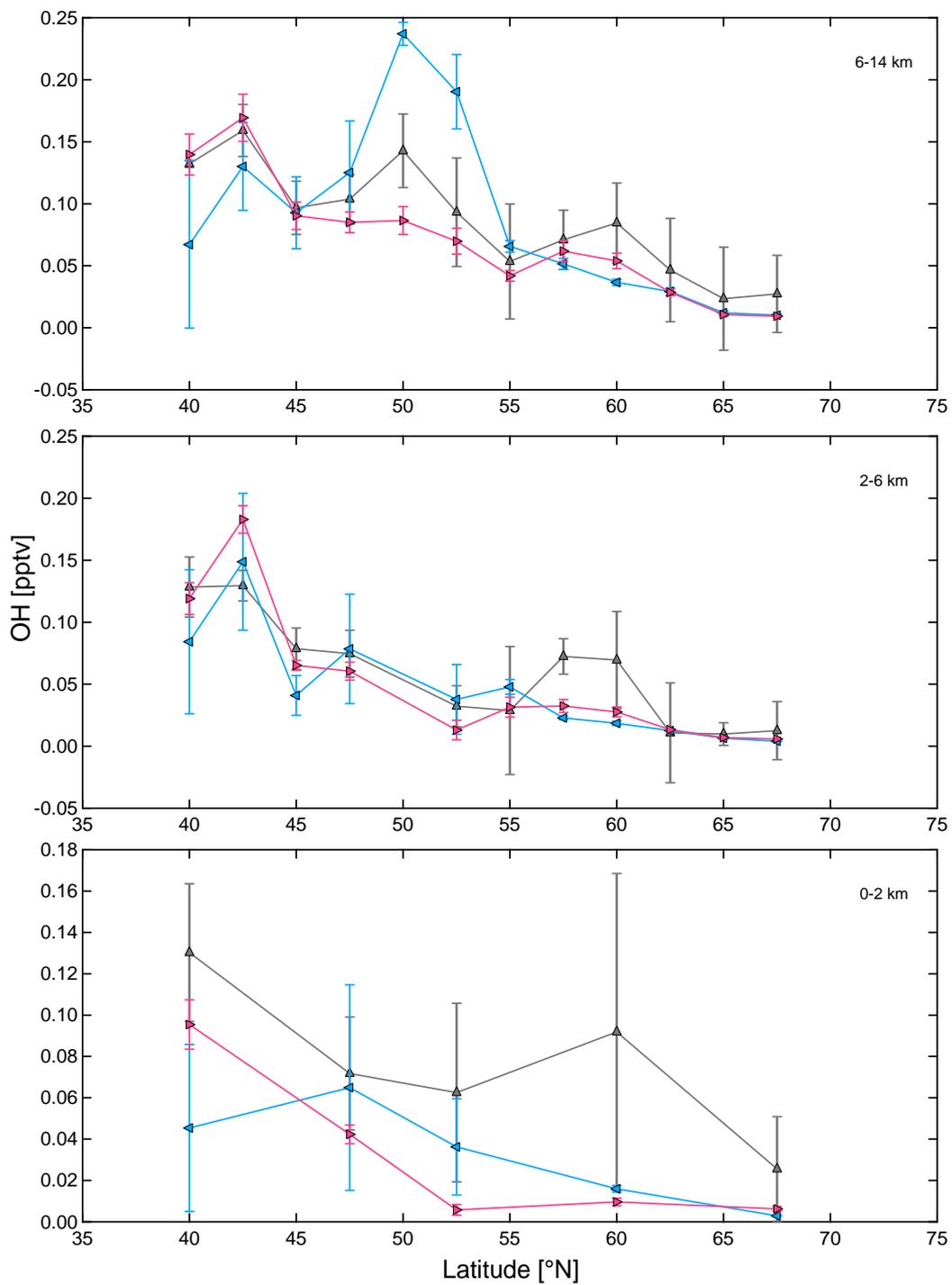


Abbildung B.7: Horizontale Gradienten von OH von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot)

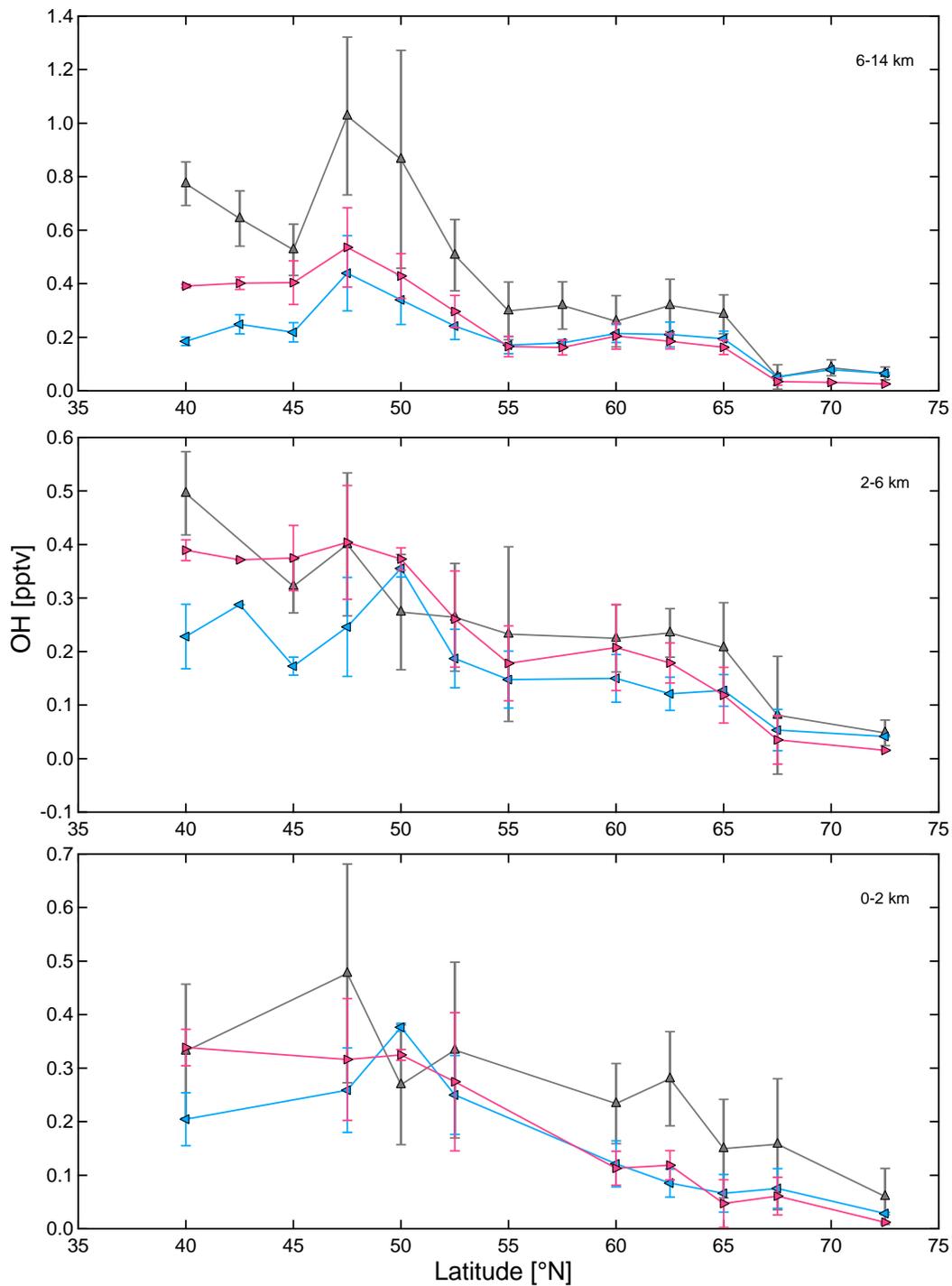


Abbildung B.8: Horizontale Gradienten von OH von der HOOVER 2 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

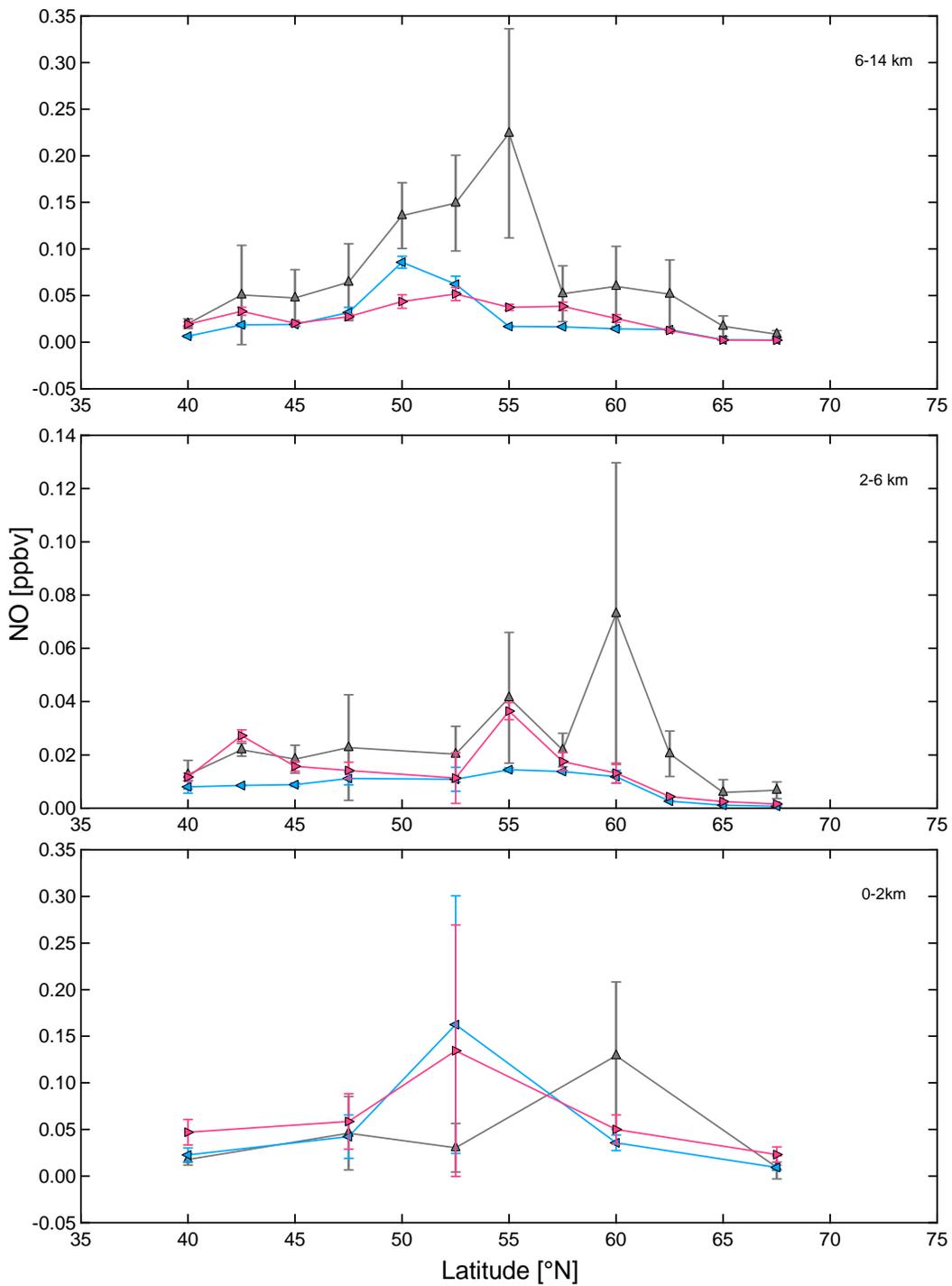


Abbildung B.9: Horizontale Gradienten von NO von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot)

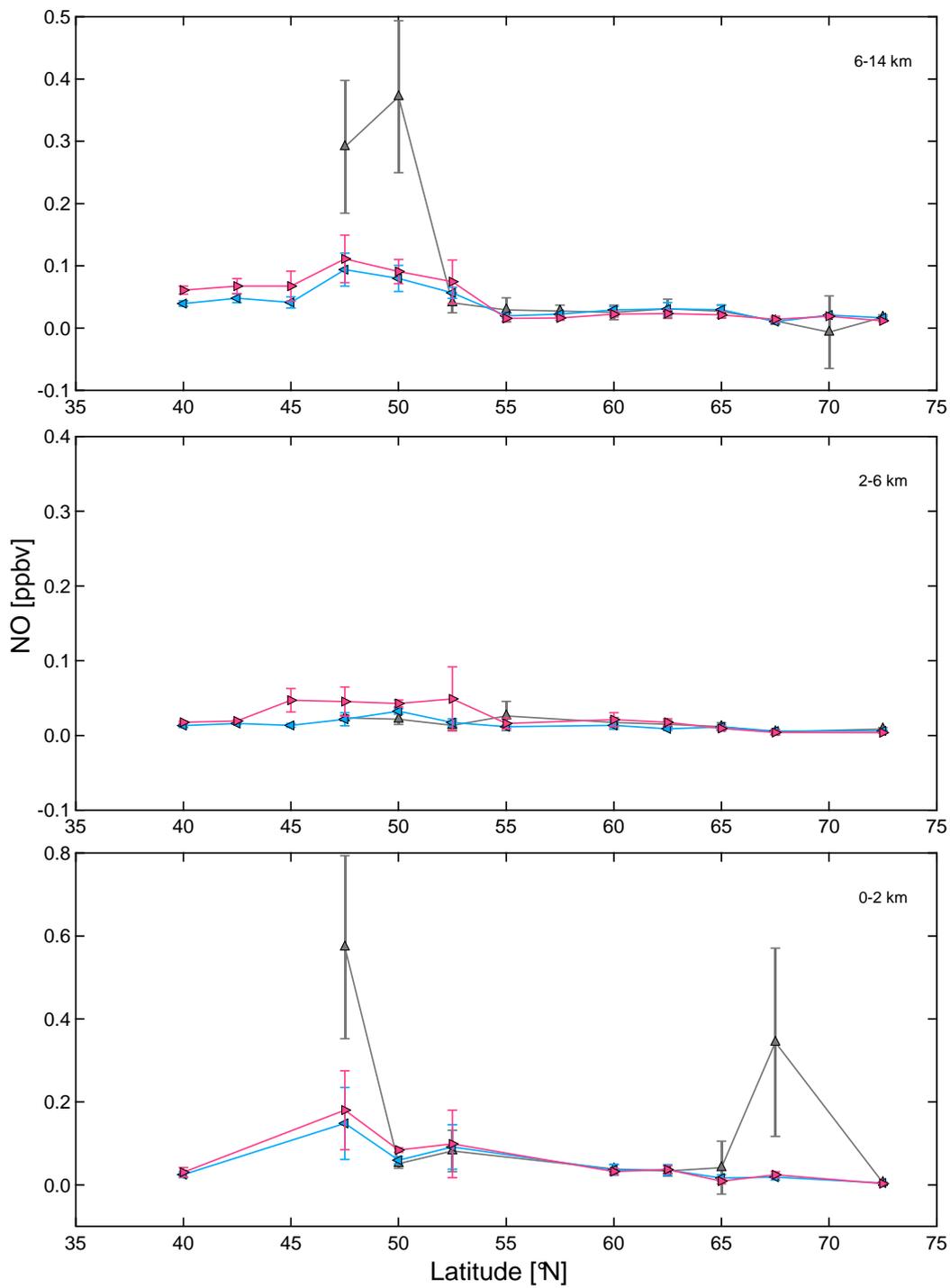


Abbildung B.10: Horizontale Gradienten von NO von der HOOVER 1 Mission. Die Farben sind: Messdaten, EMAC (blau) und MATCH-MPIC (rot).

Anhang C

Zeitreihen der Sensitivitätsstudie

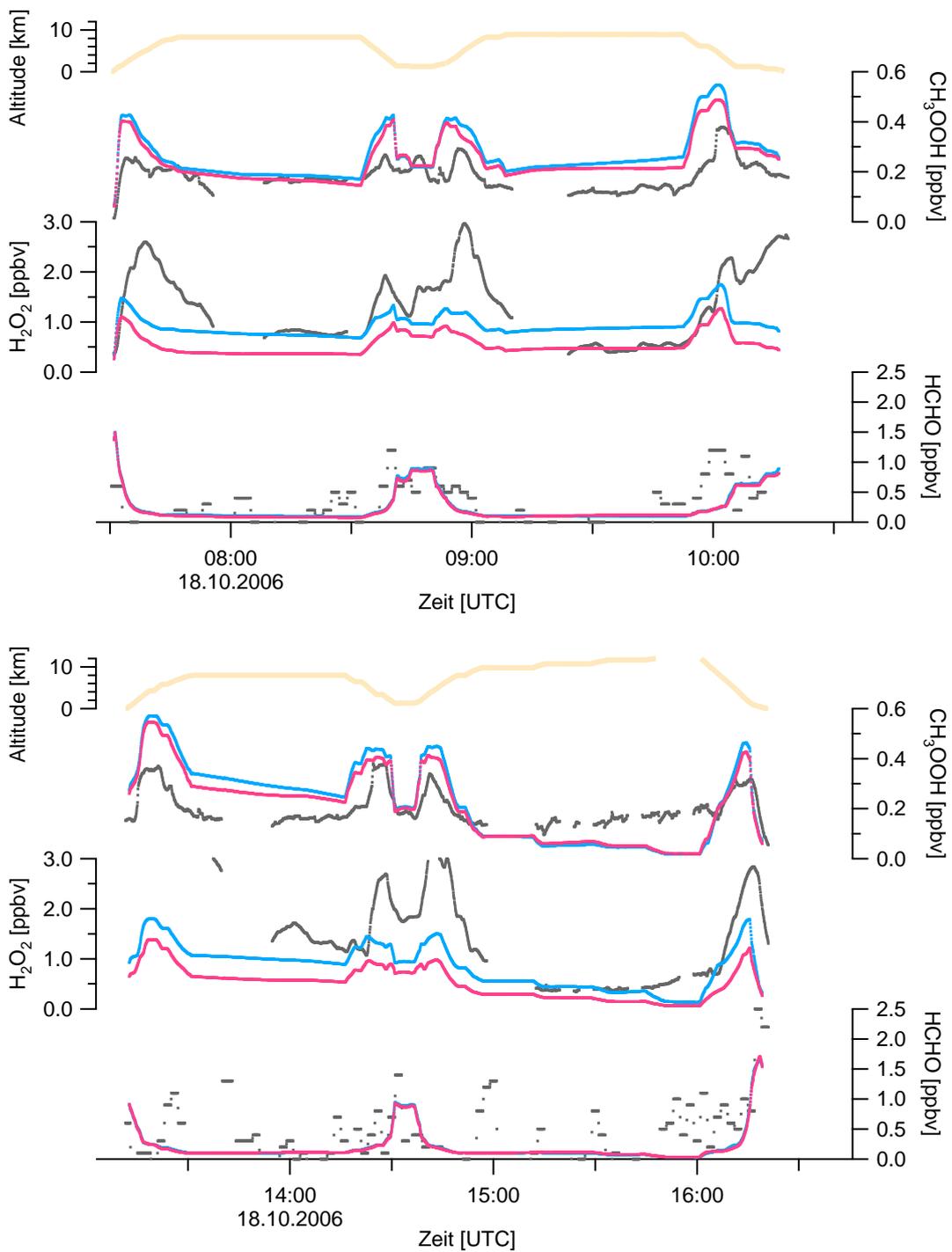


Abbildung C.1: Zeitserien der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten (grau), EMAC mit H_2O_2 Auswaschen (rot) EMAC ohne H_2O_2 Auswaschen (blau).

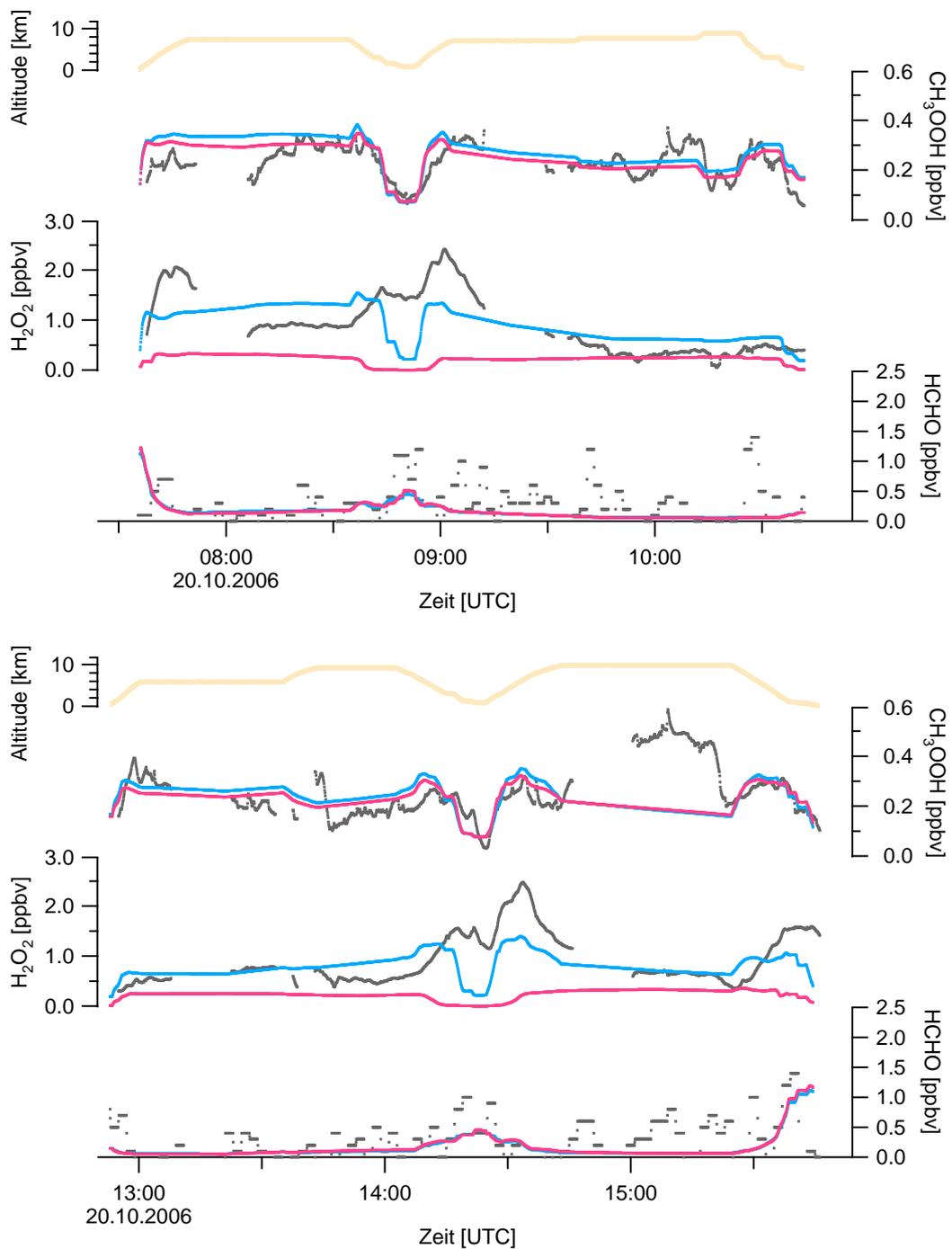


Abbildung C.2: Zeitserien der Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten (grau), EMAC mit H_2O_2 Auswaschen (rot) EMAC ohne H_2O_2 Auswaschen (blau).

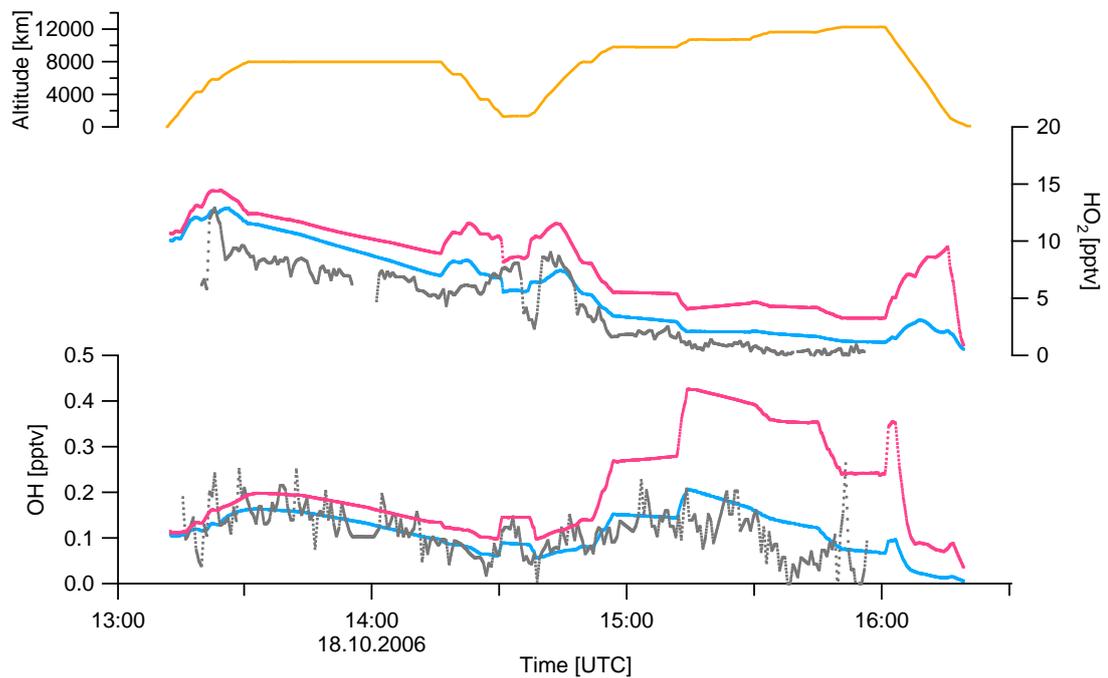
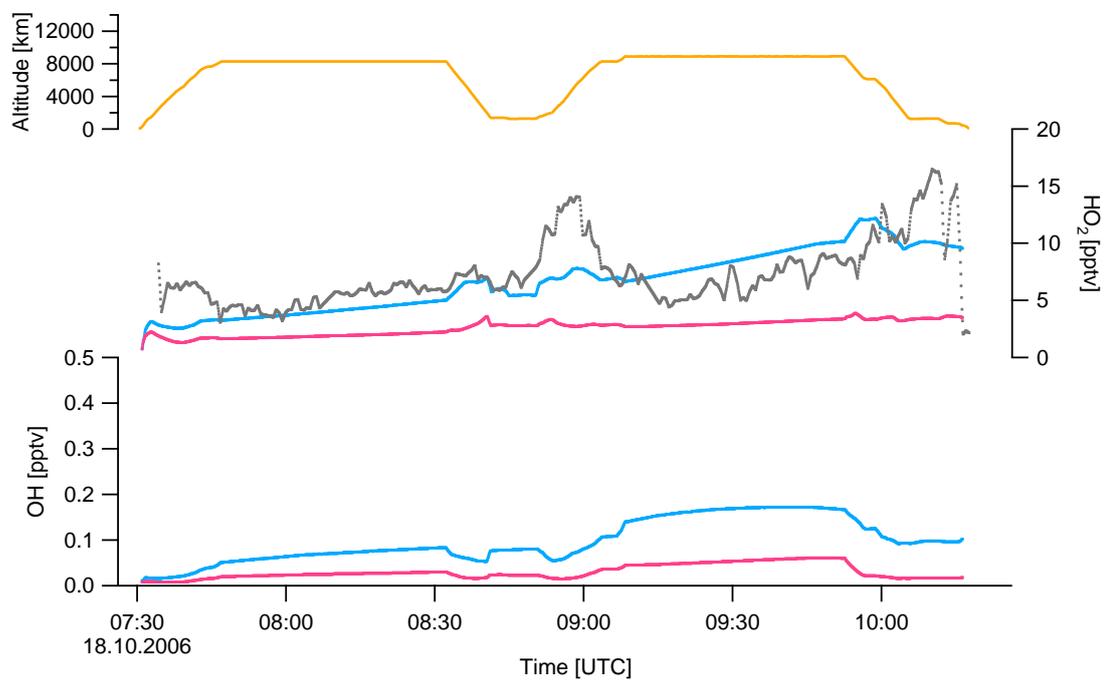


Abbildung C.3: Zeitserien der Flüge 01 und 02 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten (grau), EMAC mit H_2O_2 Auswaschen (rot) EMAC ohne H_2O_2 Auswaschen (blau).

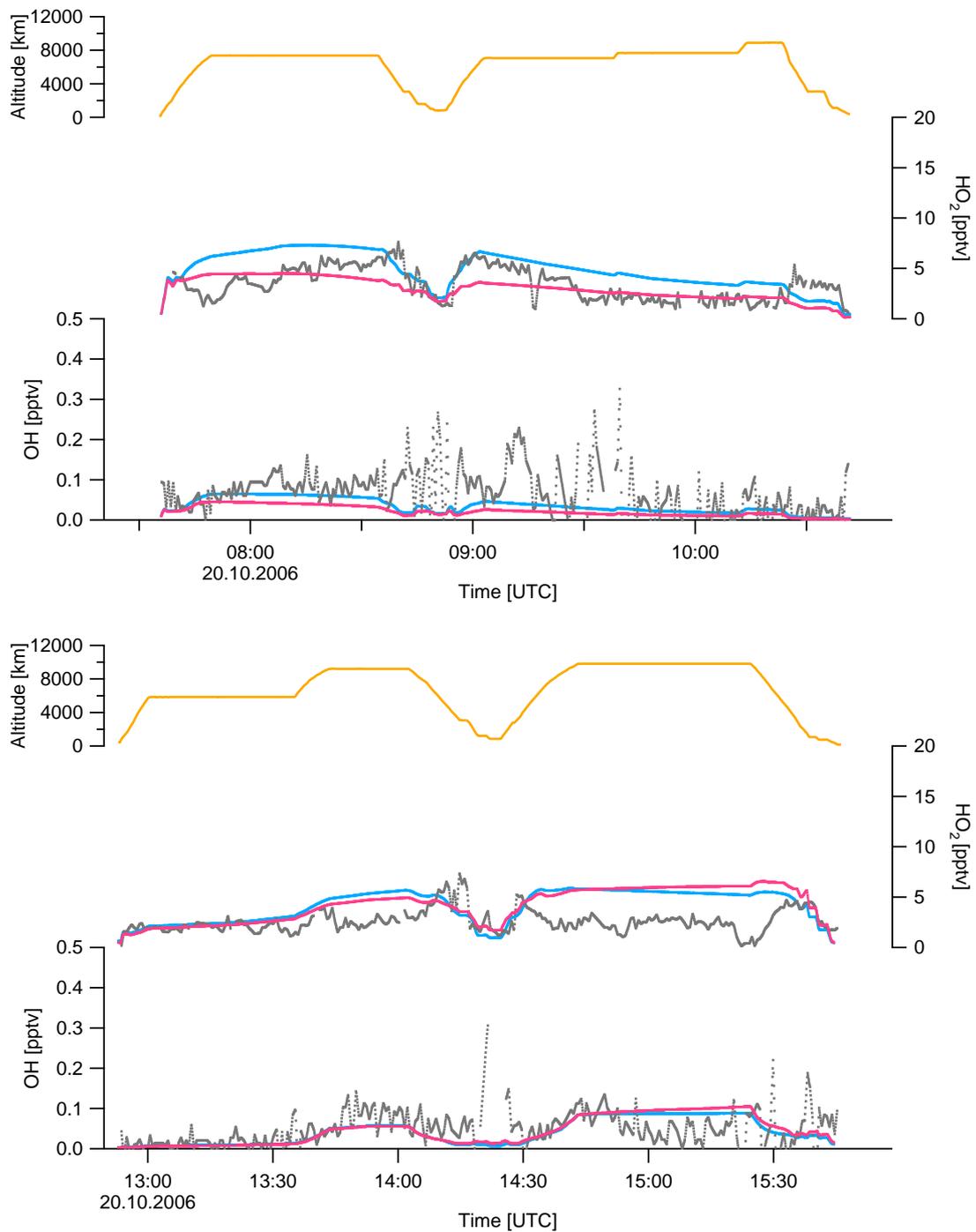


Abbildung C.4: Zeitserien der Flüge 03 und 04 der HOOVER 1 Kampagne. Die Farben sind: Messdaten (grau), EMAC mit H_2O_2 Auswaschen (rot) EMAC ohne H_2O_2 Auswaschen (blau).

Literaturverzeichnis

- AEROLASER, *AL20XX User Manual Version 2.01*, AERO-LASER, Garmisch-Partenkirchen.
- Aika, K.-i., and J. H. Lunsford, Surface reactions of oxygen ions—1. Dehydrogenation of alkanes by O^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *81*, 1393–1398, 1977.
- Aika, K.-i., and J. H. Lunsford, Surface reactions of oxygen ions—2. Oxidation of alkenes by O^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *82*, 1794–1800, 1978.
- Altshuller, A., and S. McPherson, Spectrometric Analysis Of Aldehydes In The Los Angeles Atmosphere, *JAPCA J Air Waste Ma*, *13*, 109–111, 1963.
- Anastasio, C., B. Fasut, and J. Allen, Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters, *J. Geophys. Res.*, *99*(D 4), 8231–8248, 1994.
- Aneja, V. P., and M. Das, Correlation of ozone and meteorology with hydrogen peroxide in urban and rural regions of North Carolina, *J. Appl. Meteor.*, *34*, 1890 ff., 1995.
- Arakaki, T., C. Anastasio, P. Shu, and B. Faust, Aqueous-phase photoproduction of hydrogen peroxide in authentic cloud waters: Wavelength dependence, and the effects of filtration and freeze-thaw cycles, *Atmos. Environ.*, *29*(14), 1697–1703, 1995.
- Arlander, D. W., D. Brüning, U. Schmidt, and D. H. Ehhalt, The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II, *J. Atmos. Chem.*, *2*, 251–268, 1995.

- Atkinson, R., and S. Aschmann, Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, *27*(7), 1357–1363, 1993.
- Audiffren, N., S. Cautenet, and N. Chaumerliac, A Modeling Study of the Influence of Ice Scavenging on the Chemical Composition of Liquid-Phase Precipitation of a Cumulonimbus Cloud, *J. Appl. Meteorol.*, *38*(8), 1148–1160, 1999.
- Ayers, G. P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. Bandy, I. E. Galbally, and C. P. Meyer, Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature*, *360*, 446–449, 1992.
- Ayers, G. P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. Bandy, I. E. Galbally, C. P. Meyer, C. M. Elsworth, S. T. Bentley, and B. W. Forgan, The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, *J. Atmos. Chem.*, *23*, 221–252, 1996.
- Bader, H., V. Sturzenegger, and J. Hoigné, Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD), *Water Res.*, *22*, 1109–1115, 1988.
- Balasubramanian, R., and L. Husain, Observations of gas-phase hydrogen peroxide at an elevated rural site in New York, *J. Geophys. Res.*, *102*(D17), 21,209–21,220, 1997.
- Barth, M., W. Skamarock, and A. Stuart, Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone(STERAO)-Deep Convection experiment storm- Redistribution of soluble tracers, *J. Geophys. Res.*, *106*(D12), 12,381–12,400, 2001.
- Barth, M. C., S. Sillman, R. Hudman, M. Z. Jacobson, C.-H. Kim, A. Monod, and J. Liang, Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, *J. Geophys. Res.*, *108*(D7), 4214 ff., doi: 10.1029/2002JD002673, 2003.
- Becker, K. H., K. J. Brockmann, and J. Bechara, Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes, *Nature*, *346*, 256–258, 1990.

- Brassington, D., Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy for the Measurement of Atmospheric Species, *Adv. Spectrosc.*, *24*, 85–85, 1995.
- Calvert, J., A. Lazrus, G. Kok, B. Heikes, J. Walega, J. Lind, and C. Cantrell, Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere., *Nature*, *317*(6032), 27–35, 1985.
- Calvert, J. G., and W. R. Stockwell, Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Envir. Sci. Technol.*, *17*, 428A–442A, 1983.
- Carrier, P., H. Hannachi, and G. Mouvier, The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmos. Environ.*, *20*, 2079–2099, 1986.
- Carroll, M., and A. Thompson, NO in the non-urban troposphere, *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, 1995.
- Chameides, W., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, *89*, 1984.
- Chameides, W., and D. Davis, The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain, *J. Geophys. Res.*, *87*(C7), 1982.
- Chameides, W. L., and D. D. Davis, The coupled gas-phase/aqueous phase free radical chemistry of a cloud, in *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, edited by H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, and W. G. N. Slinn, pp. 431–443, Elsevier, New York, USA, 1983.
- Clegg, S., and J. Abbatt, Uptake of gas-phase SO₂ and H₂O₂ by ice surfaces: dependence on partial pressure, temperature, and surface acidity, *J. Phys. Chem. A*, *105*(27), 6630–6636, 2001.
- Cleveland, W., T. Graedel, and B. Kleiner, Urban formaldehyde: Observed correlation with source emissions and photochemistry, *Atmos. Environ.*, *11*(4), 357–360, 1977.
- Cohan, D. S., M. G. Schultz, D. J. Jacob, B. G. Heikes, and D. R. Blake, Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: Methyl iodide as a tracer of marine convection, *J. Geophys. Res.*, *104*, 5717–5724, 1999.

- Cohen, I. D., J. A. Kadlecek, and A. L. Lazarus, Hydrogen peroxide studies at Whiteface Mountain and Delaware, Ohio, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, pp. 245–248, AMS, Anaheim, CA, 1989.
- Crawford, J., D. Davis, J. Olson, G. Chen, S. Liu, G. Gregory, J. Barrick, G. Sachse, S. Sandholm, B. Heikes, H. Singh, and D. Blake, Evolution and chemical consequences of lightning-produced NO_x observed in the North-Atlantic upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 19,795–19,809, 2000.
- Crounse, J., K. McKinney, A. Kwan, and P. Wennberg, Measurement of gas-phase hydroperoxides by chemical ionization mass spectrometry (CIMS), *Anal. Chem.*, *78*, 6726–6732, 2006.
- Crutzen, P., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, *106*(1), 1385–1399, 1973.
- Crutzen, P., and P. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus A*, *43*(4), 136–151, 1991.
- Crutzen, P., M. Lawrence, and U. Poschl, On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus A*, *51*(1), 123–146, 1999.
- Das, M., and L. Husain, Photochemical and dynamical processes affecting gaseous H_2O_2 concentrations in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, *104*(D17), 1999.
- Dasgupta, P., J. Li, G. Zhang, W. Luke, W. McClenny, J. Stutz, and A. Fried, Summertime Ambient Formaldehyde in Five U. S. Metropolitan Areas: Nashville, Atlanta, Houston, Philadelphia, and Tampa, *Environ. Sci. Technol.*, *39*(13), 4767–4783, 2005.
- Daum, P. H., Reactive scavenging in clouds, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, pp. 236–238, AMS, Anaheim, CA, 1989.
- Daum, P. H., L. I. Kleinman, A. J. Hills, A. L. Lazrus, A. C. D. Leslie, K. Business, and J. Boatman, Measurement and interpretation of concentrations of H_2O_2 and related species in the upper midwest during summer, *J. Geophys. Res.*, *95*, 9857–9871, 1990.

- de Serves, C., Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *99*(D12), 25,391–25,398, 1994.
- Deng, Y., and Y. Zuo, Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rain-water, *Atmos. Environ.*, *33*(9), 1469–1478, 1999.
- Dufour, G., S. Szopa, M. Barkley, C. Boone, A. Perrin, P. Palmer, and P. Bernath, Global upper-tropospheric formaldehyde: seasonal cycles observed by the ACE-FTS satellite instrument, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 2009.
- Faust, B., and J. Allen, Aqueous-phase photochemical sources of peroxy radicals and singlet molecular oxygen in clouds and fog, *J. Geophys. Res. Part D-Atm.*, *97*(12), 12,913–12,926, 1992.
- Faust, B., and R. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, *27*(12), 2517–2522, 1993.
- Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. Guenther, C. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, et al., Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochemical Cycles*, *6*(4), 1992.
- Fels, M., and W. Junkermann, Occurrence of organic peroxides in air at a mountain site, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 341–344, 1994.
- Finlayson-Pitts, B., and J. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons New York, 1986.
- Folkens, I., R. Chatfield, H. Singh, Y. Chen, and B. Heikes, Ozone production efficiencies of acetone and peroxides in the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1305–1308, 1998.
- François, S., I. Sowka, A. Monod, B. Temime-Roussel, J. M. Laugier, and H. Wortham, Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns, *Atmos. Res.*, *74*, 525–545, 2005.
- Fried, A., Y. Lee, G. Frost, B. Wert, B. Henry, J. Drummond, G. Hubler, and T. Jobson, Composition and Chemistry-ACH 14-Airborne CH₂O measurements over the North Atlantic during the 1997 NARE campaign: Instrument

- comparisons and distributions (DOI 10.1029/2000JD000260) Companion to, *J. Geophys. Res. Part D-Atm.*, 107(13), 2002.
- Fried, A., J. Crawford, J. Olson, J. Walega, W. Potter, B. Wert, C. Jordan, B. Anderson, R. Shetter, B. Lefer, D. Blake, N. Blake, S. Meinardi, B. Heikes, D. O'Sullivan, J. Snow, H. Fuelberg, C. M. Kiley, S. Sandholm, D. Tan, G. Sachse, H. Singh, I. Faloon, C. N. Harward, and G. R. Carmichael, Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 8798 ff., doi: 10.1029/2003JD003451, 2003a.
- Fried, A., Y. Wang, C. Cantrell, B. Wert, J. Walega, B. Ridley, E. Atlas, R. Shetter, B. Lefer, M. T. Coffey, J. Hannigan, B. Blake, N. Blake, S. Meinardi, B. Talbot, J. Dibb, E. Scheuer, O. Wingenter, J. Snow, B. Heikes, and D. Ehhalt, Tunable diode laser measurements of formaldehyde during the TOPSE 2000 study: Distributions, trends, and model comparisons, *J. Geophys. Res.*, 108(D4), 8365 ff., doi:10.1029/2002JD002208, 2003b.
- Fried, A., J. Olson, J. Walega, J. Crawford, G. Chen, P. Weibring, D. Richter, C. Roller, F. Tittel, M. Porter, et al., Role of convection in redistributing formaldehyde to the upper troposphere over North America and the North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign, *J. Geophys. Res.*, 113, 2008.
- Fushimi, K., and Y. Miyake, Contents of formaldehyde in the air above the surface of the ocean, *J. Geophys. Res.*, 85, 7533–7536, 1980.
- Gallagher, M. W., T. W. Choularton, R. Downer, B. J. Tyler, I. M. Stromberg, C. S. Mill, S. A. Penkett, B. Bandy, G. J. Dollard, T. J. Davies, and B. M. R. Jones, Measurements of the entrainment of hydrogen peroxide into cloud systems, *Atmos. Environ.*, 25A(9), 2029–2038, 1991.
- Gäb, S., E. Hellpointner, W. V. Turner, and F. Korte, Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl)-peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature*, 316, 535–536, 1985.
- Genfa, Z., P. K. Dasgupta, G. M. Frick, and W. A. Hoppel, Airship measurements of hydrogen peroxide and related species in the marine atmosphere along the western U.S. coast, *Microchem. J.*, 62, 99–113, 1999.

- Graedel, T., and K. Goldberg, Kinetic studies of raindrop chemistry. I-Inorganic and organic processes, *J. Geophys. Res.*, *88*, 1983.
- Gros, V., J. Williams, J. A. van Aardenne, G. Salisbury, R. Hofmann, M. G. Lawrence, R. von Kuhlmann, J. Lelieveld, M. Krol, H. Berresheim, J. M. Lobert, and E. Atlas, Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime European outflow (on Crete in 2001), *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1223–1235, 2003.
- Grossmann, D., G. Moortgat, M. Kibler, S. Schlomski, K. Bachmann, B. Alicke, A. Geyer, U. Platt, M. Hammer, B. Vogel, et al., Hydrogen peroxide, organic peroxides, carbonyl compounds, and organic acids measured at Pabstthum during BERLIOZ, *J. Geophys. Res.*, 2001.
- Guilbault, G. G., P. J. B. Jr., and M. Juneau, New substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes, *Anal. Chem.*, *40*, 1256–1263, 1968.
- Gunz, D. W., and M. R. Hoffmann, Atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review, *Atmos. Environ.*, *24A*(7), 1601–1633, 1990.
- Hagemann, S., K. Arpe, and E. Roeckner, Evaluation of the Hydrological Cycle in the ECHAM5 Model, *Journal of Climate*, *19*(16), 3810–3827, 2006.
- Hall, B., and C. Claiborn, Measurements of the dry deposition of peroxides to a Canadian boreal forest, *J. Geophys. Res.*, *102*(D24), 1997.
- Hall, B., C. Claiborn, and D. Baldocchi, Measurement and modeling of the dry deposition of peroxides, *Atmos. Environ.*, *33*(4), 577–589, 1999.
- Hamilton, E., and R. Lii, The Dependence on H₂O and on NH₃ of the Kinetics of the self-reaction of HO₂ in the gas-phase formation of HO₂·H₂O and HO₂·NH₃ complexes, *Int. J. Chem. Kinet.*, *9*(6), 875–885, 1977.
- Harder, J. W., A. Fried, S. Sewell, and H. Bruce, Comparison of tunable diode laser and long-path ultraviolet-visible spectroscopic measurements of ambient formaldehyde concentrations during the 1993 OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, *102*(D2), 6267–6282, 1997.
- Hartkamp, H., and P. Bachhausen, A method for the determination of hydrogen peroxide in air, *Atmos. Environ.*, *21*, 2207–2213, 1987.

- Hasson, A. S., A. W. Ho, K. T. Kuwata, and S. E. Paulson, Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 2. Asymmetric and biogenic alkenes, *J. Geophys. Res.*, *106*(D24), 34,143–34,153, 2001a.
- Hasson, A. S., G. Orzechowska, and S. E. Paulson, Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 1. Ethene, *trans*-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene, *J. Geophys. Res.*, *106*(D24), 34,131–34,142, 2001b.
- Hatakeyama, S., H. Lai, Gao, and K. Murano, Production of Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides in the Reactions of Ozone with Natural Hydrocarbons in Air, *Chemistry Letters*, *22*(8), 1287–1290, 1993.
- Heard, D., and M. Pilling, Measurement of OH and HO₂ in the troposphere, *Chem. Rev.*, *103*(12), 5163–5198, 2003.
- Heikes, B., J. Snow, P. Egli, D. OSullivan, J. Crawford, J. Olson, G. Chen, D. Davis, N. Blake, and D. Blake, Formaldehyde over the central Pacific during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.*, *101*(D9), 14,741–14,755, 2001.
- Heikes, B. G., A. L. Lazrus, G. L. Kok, S. M. Kunen, B. W. Gandrud, S. N. Gitlin, and P. D. Sperry, Evidence for aqueous phase hydrogen peroxide synthesis in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *87*, 3045–3051, 1982.
- Heikes, B. G., G. L. Kok, J. G. Walega, and A. L. Lazrus, H₂O₂, O₃ and SO₂ measurements in the lower troposphere over the eastern United States during fall, *J. Geophys. Res.*, *92*(D1), 915–931, 1987.
- Heikes, B. G., M. Lee, J. Bradshaw, S. Sandholm, D. D. Davis, J. Crawford, J. Rodriguez, S. Liu, S. McKeen, D. Thornton, A. Bandy, G. Gregory, R. Talbot, and D. Blake, Hydrogen peroxide and methylhydroperoxide distributions related to ozone and odd hydrogen over the North Pacific in the fall of 1991, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1891–1905, 1996.
- Helleis, F., persönliche kommunikation, *MPI für Chemie, Elektronikabteilung*, 2006.
- Hellpointner, E., and S. Gäb, Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature*, *337*, 631–634, 1989.

- Hewitt, C. N., and G. L. Kok, Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J. Atmosph. Chem.*, *12*, 181–194, 1991.
- Horie, O., and G. Moortgat, Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes., *Atmos. Environ. Part A.*, *25*(9), 1881–1896, 1991.
- Horie, O., P. Neeb, S. Limbach, and G. Moortgat, Formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapour, *Geophys. Res. Lett.*, *21*(14), 1523–1526, 1994.
- Hoshino, H., and W. L. Hinze, Exploitation of reversed micelles as a medium in analytical chemiluminescence measurements with application to the determination of hydrogen peroxide using Luminol, *Anal. Chem.*, *59*, 496–504, 1987.
- Hua, W., Z. Chen, C. Jie, Y. Kondo, A. Hofzumahaus, N. Takegawa, K. Lu, Y. Miyazaki, K. Kita, H. Wang, et al., Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, *8*, 10,481–10,530, 2008.
- Ischiropoulos, H., J. Nelson, D. Duran, and A. Al-Mehdi, Reactions of nitric oxide and peroxy nitrite with organic molecules and ferrihorseradish peroxidase: Interference with the determination of hydrogen peroxide, *Free Radic. Biol. Med.*, *20*(3), 373–381, 1996.
- Iwamoto, M., and J. H. Lunsford, Surface reactions of oxygen ions—5. Oxidation of alkanes and alkenes by O_2^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *84*, 3079–3084, 1980.
- Jackson, A. V., and C. N. Hewitt, Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in a Eucalyptus forest in central Portugal, *Atmos. Environ.*, *30*, 819–830, 1996.
- Jackson, A. V., and C. N. Hewitt, Atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides: A review, *Crit. Rev. in Environ. Sci. Technol.*, *29*(2), 175–228, 1999.
- Jacob, D. J., B. G. Heikes, S.-M. Fan, J. A. Logan, D. L. Mauzerall, J. D. Bradshaw, H. B. Singh, G. L. Gregory, R. W. Talbot, D. R. Blake, and G. W. Sachse,

- Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, *101*(D19), 24,235–24,250, 1996.
- Jacob, P., and D. Klockow, Hydrogen peroxide measurements in the marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, *15*, 353–360, 1992.
- Jacob, P., A. Neftel, and D. Klockow, Die Peroxyoxalat-Chemilumineszenz und ihre Anwendung zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Außenluft und ihren Niederschlägen, *VDI Ber.*, *608*, 377–399, 1987.
- Jacob, P., T. M. Tavares, V. C. Rocha, and D. Klockow, Atmospheric H_2O_2 field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil, in *196th Am. Chem. Soc. Meeting Los Angeles, CA*, vol. 28 No. 2, p. 92 ff., 1988.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, P. O. Wennberg, C. M. Spivakovsky, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, E. J. Hintsala, D. W. Fahey, E. R. Keim, M. H. Proffitt, E. L. Atlas, F. Flocke, S. Schaufler, C. T. McElroy, C. Midwinter, L. Pfister, and J. C. Wilson, Observed OH and HO_2 in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3181–3184, 1997.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. G. Heikes, Y. Kondo, G. W. Sachse, B. Anderson, G. L. Gregory, H. B. Singh, R. Pueschel, G. Ferry, D. R. Blake, and R. E. Shetter, Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, *105*(D3), 3877–3892, 2000.
- Jeuken, A., P. Siegmund, L. Heijboer, J. Feichter, and L. Bengtsson, On the potential of assimilating meteorological analyses in a global climate model for the purpose of model validation, *J. Geophys. Res.*, *101*(D12), 1996.
- Jockel, P., R. Sander, A. Kerkweg, H. Tost, and J. Lelieveld, Technical Note: The Modular Earth Submodel System (MESSy)—a new approach towards Earth System Modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 433–444, 2005.
- Jöckel, P., H. Tost, A. Pozzer, C. Brühl, J. Buchholz, L. Ganzeveld, P. Hoor, A. Kerkweg, M. Lawrence, R. Sander, et al., The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(12), 5067–5104, 2006.

- Jonson, J., and I. Isaksen, Parameterization of episodic cloud and rainout events in large-scale atmospheric chemistry models, *Atmos. Environ., Part A, General topics*, 26(11), 2019–2029, 1992.
- Junge, C., Air chemistry and radioactivity., *Academic Press, New York*, 1963.
- Keuken, M. P., C. A. M. Schoonebeek, A. van Wensveen-Louter, and J. Slanina, Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system, *Atmos. Environ.*, 2, 2541–2548, 1988.
- Kim, C.-H., S. M. Kreidenweis, G. Feingold, G. J. Frost, and M. K. Trainer, Modeling cloud effects on hydrogen peroxide and methylhydroperoxide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 107(D2), doi:10.1029/2000JD000285, 2002.
- Kleinman, L., Photochemical formation of peroxides in the boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 91(D10), 1986.
- Klockow, D., and P. Jacob, The peroxyoxalate chemiluminescence and its application to the determination of hydrogen peroxide in precipitation, in *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, edited by W. Jaeschke, pp. 117–130, Springer Verlag, Heidelberg, 1986.
- Kok, G. L., T. P. Holler, M. B. Lopez, H. A. Nachtrieb, and M. Yuan, Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere, *Envir. Sci. Technol.*, 12, 1072–1076, 1978.
- Kok, G. L., K. Thompson, A. L. Lazarus, and S. E. McLaren, Derivatization technique for the determination of peroxides in precipitation, *Anal. Chem.*, 58, 1192–1194, 1986.
- Kormann, R., H. Fischer, M. de Reus, M. Lawrence, C. Brühl, R. von Kuhlmann, R. Holzinger, J. Williams, J. Lelieveld, C. Warneke, J. de Gouw, J. Heland, H. Ziereis, and H. Schlager, Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3D-model results, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 851–861, 2003.
- Kormann, R., R. Königstedt, U. Parchatka, H. Fischer, and J. Lelieveld, Qualitas - a mid-infrared spectrometer for sensitive trace gas measurements based on quantum cascade lasers in CW operation, *Rev. Sci. Instr.*, 76, 075102, 2005.

- Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, and P. J. Rasch, A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, *108*(D9), 4294 ff., 2003.
- Kuwata, K., M. Uebori, and Y. Yamasaki, Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography, *J. Chromatog. Sci.*, *17*, 264–268, 1979.
- Lawrence, M., and P. Crutzen, The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distributions, *Tellus B*, *50*(3), 263–289, 1998.
- Lawrence, M., P. Rasch, R. von Kuhlmann, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. Lelieveld, P. Crutzen, M. Schultz, P. Stier, et al., Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 267–289, 2003a.
- Lawrence, M. G., P. J. Rasch, R. von Kuhlmann, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. Lelieveld, P. J. Crutzen, M. Schultz, P. Stier, H. Huntrieser, J. Heland, A. Stohl, C. Forster, H. Elbern, H. Jakobs, and R. R. Dickerson, On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 267–289, 2003b.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, S. N. Gitlin, and J. A. Lind, Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation, *Anal. Chem.*, *57*, 917–922, 1985.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, J. A. Lind, S. N. Gitlin, B. G. Heikes, and R. E. Shetter, Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Anal. Chem.*, *58*, 594–597, 1986.
- Lee, J. H., D. F. Leahy, I. N. Tang, and L. Newman, Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *98*(D2), 2911–2915, 1993.
- Lee, M., B. G. Heikes, D. J. Jacob, G. Sachse, and B. Anderson, Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, *102*, 1301–1309, 1997.

- Lee, M., B. G. Heikes, and D. J. Jacob, Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles, *J. Geophys. Res.*, *103*(D11), 13,201–13,212, 1998.
- Lee, M. H., B. G. Heikes, and D. W. O'Sullivan, Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review, *Atmos. Environ.*, *34*, 3475–3494, 2000.
- Lelieveld, J., and P. J. Crutzen, Influence of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, *343*, 227–233, 1990.
- Lelieveld, J., P. Crutzen, and F. Dentener, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus B*, *50*(2), 128–150, 1998.
- Lelieveld, J., F. J. Dentener, W. Peters, and M. C. Krol, On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 2337–2344, 2004.
- Li, J. L., and P. K. Dasgupta, Measurement of gaseous hydrogen peroxide with a liquid core waveguide chemiluminescence detector, *Anal. Chim. Acta*, *442*, 63–70, 2001.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, *86*, 7210–7254, 1981.
- Lowe, D. C., and U. Schmidt, Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *88*, 10,844–10,858, 1983.
- McElroy, W., Sources of hydrogen peroxide in cloudwater, *Atmos. Environ.* (1967), *20*(3), 427–438, 1986a.
- McElroy, W. J., Sources of hydrogen peroxide in cloudwater, *Atmos. Environ.*, *20*, 427–438, 1986b.
- Mohnen, V. A., and J. A. Kadlecsek, Cloud chemistry research at Whiteface Mountain, *Tellus*, *41B*, 79–91, 1989.
- Niki, H., P. Maker, C. Savage, L. Breitenbach, and M. Hurley, FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, *91*(4), 941–946, 1987.

- Olszyna, K. J., J. F. Meagher, and E. M. Bailey, Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site, *Atmos. Environ.*, *22*, 1699–1706, 1988.
- OSullivan, D. W., B. G. Heikes, M. Lee, W. Chang, G. L. Gregory, D. R. Blake, and G. W. Sachse, Distributions of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide over the Pacific and South Atlantic Oceans, *J. Geophys. Res.*, *104* (D5), 5635–5646, 1999.
- OSullivan, D. W., B. G. Heikes, J. Snow, P. Burrow, M. Avery, D. R. Blake, G. W. Sachse, R. W. T. amd D. C. Thornton, and A. R. Bandy, Long-term and seasonal variations in the levels of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and selected compounds over the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, *109*, D15S13, doi:10.1029/2003JD003689, 2004.
- Palenik, B., O. C. Zafiriou, and F. M. M. Morel, Hydrogen peroxide production by a marine phytoplankter, *Limnol. Oceanogr.*, *32*, 1365–1369, 1987.
- Paulson, S., and J. Orlando, The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, *23*(25), 3727–3730, 1996.
- Paulson, S., R. Flagan, and J. Seinfeld, Atmospheric photooxidation of isoprene. II: The ozone-isoprene reaction, *Int. J. Chem. Kinet.*, *24*(1), 103–125, 1992.
- Penkett, S., B. Jones, K. Brich, and A. Eggleton, The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater, *Atmos. Environ. (1967)*, *13*(1), 123–137, 1979.
- Penkett, S. A., B. J. Bandy, T. W. Choularton, A. S. Chandler, M. W. Gallagher, M. J. Gay, B. J. Tyler, G. J. Dollard, and B. M. R. Jones, Field measurement of the rate of oxidation of sulphur dioxide by hydrogen peroxide in a cap cloud, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, pp. J7–J10, AMS, Anaheim, CA, 1989.
- Penkett, S. A., B. J. Bandy, C. E. Reeves, D. McKenna, and P. Hignett, Measurements of peroxides and their relevance to the understanding of global tropospheric chemistry, *Faraday Discuss.*, *100*, 155–174, 1995.

- Perros, P. E., Large-scale distribution of hydrogen peroxide from aircraft measurements during TROPOZ II experiment, *Atmos. Environ.*, *27*, 1695–1708, 1993.
- Pickering, K., A. Thompson, Y. Wang, W. Tao, D. McNamara, V. Kirchhoff, B. Heikes, G. Sachse, J. Bradshaw, G. Gregory, et al., Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *J. Geophys. Res.*, *101*(23,993), 1996.
- Pilz, W., and I. Johann, Measurement of very small quantities of hydrogen peroxide in air, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, *3*(4), 257–270, 1974.
- Platt, U., and D. Perner, Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by Differential Optical Absorption in the near u.v., *J. Geophys. Res.*, *85*, 7453–7458, 1980.
- Prather, M. J., and D. J. Jacob, A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3189–3192, 1997.
- Rauhut, M. M., L. J. Bollyky, B. G. Roberts, M. Loy, R. H. Whitman, A. V. Iannotta, A. M. Semsel, and R. A. Clarke, Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 6515–6522, 1967.
- Ray, J. D., C. C. van Valin, and J. F. Boatman, The vertical distribution of atmospheric H₂O₂ - a case study, *J. Geophys. Res.*, *97*, 2507–2517, 1992.
- Renzetti, N., and R. Bryan, Atmospheric sampling for aldehydes and eye irritation in los angeles smog 1960, *J. Air. Pollut. Control. Assoc.*, *11*, 421–4, 1961.
- Roeckner, E., G. Baeuml, L. Bonventura, R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, I. Kirchner, L. Kornblueh, E. Manzini, et al., The atmospheric general circulation model ECHAM5. PART I: Model description, Report 349, Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, Germany, 2003.
- Roeckner, E., R. Brokopf, M. Esch, M. Giorgetta, S. Hagemann, and L. Kornblueh, Sensitivity of simulated climate to horizontal and vertical resolution in the ECHAM5 atmosphere model, *J. Climate*, 2006.

- Roelofs, G., and J. Lelieveld, Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels, *Tellus B*, 49(1), 38–55, 1997.
- Roesch, A., and E. Roeckner, Assessment of Snow Cover and Surface Albedo in the ECHAM5 General Circulation Model, *Journal of Climate*, 19(16), 3828–3843, 2006.
- Ross, H. B., C. Johansson, C. de Serves, and J. Lind, Summertime diurnal variations of atmospheric peroxides and formaldehyde in Sweden, *J. Atmosph. Chem.*, 14, 411–423, 1992.
- Sakugawa, H., and I. R. Kaplan, Gaseous hydrogen peroxide in Los Angeles air: implication to its availability for oxidizing atmospheric SO₂, in *Acid Rain*, edited by R. Perry, pp. 83–89, Selper, London (Großbritannien), 1988.
- Sakugawa, H., and I. R. Kaplan, H₂O₂ and O₃ in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: factors controlling their formation and their role as oxidant of SO₂, *J. Geophys. Res.*, 94, 12,957–12,973, 1989.
- Salzmann, M., M. Lawrence, V. Phillips, and L. Donner, Model sensitivity studies regarding the role of the retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2027–2045, 2007.
- Sander, R., A. Kerkweg, P. Jöckel, and J. Lelieveld, Technical note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005a.
- Sander, R., A. Kerkweg, P. Jöckel, and J. Lelieveld, Technical Note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005b.
- Schiff, H., G. Mackay, and J. Bechara, Air Monitoring by Spectroscopic Techniques, *Chemical Analysis Series V*, 127, 239–333, 1994.
- Schiller, C., H. Bozem, C. Gurk, U. Parchatka, R. Königstedt, G. Harris, J. Lelieveld, and H. Fischer, Applications of quantum cascade lasers for sensitive trace gas measurements of CO, CH₄, N₂O and HCHO, *Applied Physics B*, 92(3), 419–430, 2008.

- Schnell, R., H. Bridgman, P. Naegele, and T. Watson, The National Oceanic and Atmospheric Administration WP-3 D meteorological, aerosol, and gas systems, and flight operations on WATOX-86, *Global Biogeochem. Cycles*, *1* (4), 297–307, 1987.
- Scott, G., W. R. Seitz, and J. Ambrose, Improved determination of hydrogen peroxide by measurement of peroxyoxalate, *Anal. Chim. Acta*, *115*, 221–228, 1980.
- Simonaitis, R., K. Olszyna, J. Meagher, et al., Production of hydrogen peroxide and organic peroxides in the gas phase reactions of ozone with natural alkenes, *Geophys. Res. Lett*, *18*(1), 9–12, 1991.
- Singh, H., L. Salas, and W. Viezee, Global distribution of peroxyacetyl nitrate, *Nature*, *321* (6070), 588–591, 1986.
- Singh, H. B., D. Herlth, R. Kolyer, R. Chatfield, W. Viezee, L. J. Salas, Y. Chen, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, R. Talbot, G. L. Gregory, B. Anderson, G. W. Sachse, E. Browell, A. S. Bachmeier, D. R. Blake, B. Heikes, D. Jacob, and H. E. Fuelberg, Impact of biomass burning emissions on the composition of the South Atlantic troposphere: Reactive nitrogen and ozone, *J. Geophys. Res.*, *101* (D19), 1, 1996.
- Slemr, F., and H. G. Tremmel, Hydroperoxides in the marine troposphere over the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem.*, *19*, 371–404, 1994.
- Slemr, F., G. W. Harris, D. R. Hastie, G. I. Mackay, and H. I. Schiff, Measurements of gas-phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, *91*, 5371–5378, 1986.
- Slemr, J., W. Junkermann, and A. Volz-Thomas, Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in Southern Germany, *Atmos. Environ.*, *30*(21), 3667–3676, 1996.
- Snider, J., and T. Murphy, Airborne hydrogen peroxide measurements in supercooled clouds, *J. Geophys. Res.*, *100*(D 11), 23,039–23,050, 1995.
- Snider, J. R., D. C. Montague, and G. Vali, Hydrogen peroxide retention in rime ice, *J. Geophys. Res.*, *97*, 7569–7578, 1992.

- Snow, B. H. H. D. A. F., J. A., and J. Walega, Hydrogen peroxide, methyl peroxide, and formaldehyde over north america and the north atlantic, *J. Geophys. Res.*, *112*, 2007.
- Snow, J., B. G. Heikes, J. T. Merrill, A. J. Wimmers, J. L. Moody, and C. A. Cantrell, Winter-spring evolution and variability of HO_x reservoir species, hydrogen peroxide, and methyl hydroperoxide, in the northern middle to high latitudes, *J. Geophys. Res.*, *108*(D4), 8362 ff., doi:10.1029/2002JD002172, 2003.
- Staehelin, J., and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Envir. Sci. Technol.*, *16*, 676–681, 1982.
- Stickler, A., Hcho, h₂o₂ and ch₃ooh in der troposphäre, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- Stickler, A., H. Fischer, J. Williams, M. de Reus, R. Sander, M. G. Lawrence, J. N. Crowley, and J. Lelieveld, Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe, *J. Geophys. Res.*, am 28.12.2005 zur Veröffentlichung angenommen, 2006.
- Tacke, M., F. Wienhold, R. Grisar, H. Fischer, and F. Lübken, Laser Absorption Spectroscopy, Air Monitoring by Tunable Mid-infrared Diode, *Encyclopedia of Analytical Chemistry by RA Meyers (Ed.)*, pp. 2033–2065, 2000.
- Takita, Y., Surface reactions of oxygen ions—4. Oxidation of alkenes by O₃⁻ on MgO, *J. Phys. Chem.*, *84*, 1710–1712, 1980.
- Takita, Y., and J. H. Lunsford, Surface reactions of oxygen ions—3. Oxidation of alkanes by O₃⁻ on MgO, *J. Phys. Chem.*, *83*, 683–688, 1979.
- Tanner, R., and Z. Meng, Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, *18*(9), 723–726, 1984.
- Tanner, R. L., G. Y. Markovits, E. M. Ferreri, and T. J. Kelly, Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric oxide, *Anal. Chem.*, *58*, 1857–1865, 1986.
- Thompson, A. M., J. E. Torres, T. S. Bates, K. C. Kelly, E. Atlas, J. P. Greenberg, N. M. Donahue, S. A. Yvon, E. S. Saltzman, B. G. Heikes, B. W. Mosher,

- A. A. Shaskov, and V. I. Yegorov, Ozone observations and a model of marine boundary layer photochemistry, *J. Geophys. Res.*, *98*, 16,955–16,968, 1993.
- Tittel, F., D. Richter, and A. Fried, Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy, *Top. Appl. Phys.*, *89*, 445–510, 2003.
- Tost, H., P. Jöckel, A. Kerkweg, R. Sander, and J. Lelieveld, Technical note: A new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 565–574, 2006.
- Tremmel, H. G., W. Junkermann, F. Slemr, and U. Platt, Distribution of organic hydroperoxides during the aircraft measurements over the northeastern United States, *J. Geophys. Res.*, *99*, 5295–5307, 1994.
- Tsai, W., Y. Cohen, H. Sakugawa, and I. R. Kaplan, Hydrogen peroxide levels in Los Angeles: A screening-level evaluation, *Atmos. Environ.*, *25B*(1), 67–78, 1991.
- van Valin, C. C., M. Luria, J. D. Ray, R. L. Gunter, D. L. Wellmann, and J. F. Boatman, Seasonal variations of H₂O₂ as observed in CURTAIN, in *EOS*, vol. 68 no. 44, p. 1212, 1987.
- Viskari, E., M. Vartiainen, and P. Pasanen, Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland, *Atmospheric Environment*, *34*(6), 917–923, 2000.
- von Kuhlmann, R., M. Lawrence, P. Crutzen, and P. Rasch, A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, *108*(D9), 4294, 2003.
- Wagner, V., Formaldehyd in der maritimen Grenzschicht über dem Indischen Ozean: Feldmessung und Modellierung, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 2000.
- Wagner, V., C. Schiller, and H. Fischer, Formaldehyde measurements in the marine boundary layer of the Indian Ocean during the 1999 INDOEX cruise of the R/V *Ronald H. Brown*, *J. Geophys. Res.*, *106*(D22), 28,529–28,538, 2001.
- Wagner, V., R. von Glasow, H. Fischer, and P. J. Crutzen, Are ch₂o measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of

- ch4 photooxidation?: A model study, *J. Geophys. Res.*, *107*(D3), doi:10.1029/2001JD000722, 2002.
- Walker, S., The seasonal and diurnal cycle of gas-phase hydrogen peroxide and organic peroxides in the troposphere: Halley, Antarctica and Jungfraujoch observatory, in *Geophysical Research Abstracts*, vol. 6, p. 03450, 2004.
- Walker, S., M. Evans, A. Jackson, M. Steinbacher, C. Zellweger, and J. McQuaid, Processes controlling the concentration of hydroperoxides at Jungfraujoch Observatory, Switzerland, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 5525–5536, 2006.
- Wang, Y., J. Logan, and D. Jacob, Global simulation of tropospheric $\text{O}^{\sim}3\text{-NO}^{\sim}x$ -hydrocarbon chemistry 2. Model evaluation and global ozone budget, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10–10, 1998.
- Watanabe, K., and H. Tanaka, Measurements of gaseous hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrations in the urban atmosphere, *J. Met. Soc. Japan*, *73*(5), 839–847, 1995.
- Watanabe, K., I. Nagao, and H. Tanaka, Atmospheric hydrogen peroxide concentration measured at Ogasawara Hahajima Island in the sub-tropical Pacific Ocean, *J. Met. Soc. Japan*, *74*(3), 393–398, 1996.
- Waters, J. W., J. C. Hardy, R. F. Jarnot, and H. M. Pickett, Chlorine monoxide radical, ozone, and hydrogen peroxide: stratospheric measurements by microwave limb sounding, *Science*, *214*, 61–64, 1981.
- Weinstein-Lloyd, J., and S. Schwartz, Low-intensity radiolysis study of free-radical reactions in cloudwater H_2O_2 production and destruction, *Environ. Sci. Technol.*, *25*(4), 791–800, 1991.
- Weinstein-Lloyd, J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, and L. Newman, Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res.*, *103*(D13), 22,361–22,373, 1998.
- Weller, R., and O. Schrems, H_2O_2 in the marine troposphere and seawater of the Atlantic Ocean (48°N – 63°S), *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 125–128, 1993.

- Weller, R., O. Schrems, A. Boddenberg, S. Gäb, and M. Gautrois, Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic ($48^{\circ}N$ – $35^{\circ}S$) measured during the Albatross campaign, *J. Geophys. Res.*, *105*(D11), 14,401–14,412, 2000.
- Weschler, C., M. Mandich, and T. Graedel, Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.*, *91*(4), 5189–5204, 1986.
- Wild, M., and E. Roeckner, Radiative Fluxes in the ECHAM5 General Circulation Model, *Journal of Climate*, *19*(16), 3792–3809, 2006.
- Zhou, X., Y.-N. Lee, L. Newman, X. Chen, and K. Mopper, Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during MLOPEX II, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14,711–14,719, 1996.
- Zuo, Y., and J. Hoigne, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.*, *26*(5), 1014–1022, 1992.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entstanden. Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute maßgeblich beigetragen. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Joachim Spatz für die Möglichkeit unter seiner Betreuung meine Diplomarbeit sowie die Promotion durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Jos Lelieveld für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Abteilung am Max-Planck-Institut für Chemie durchführen zu können und seine Betreuung im Rahmen des Phd Advisory Committees (PAC).

Herrn Dr. Horst Fischer für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Gruppe durchführen zu können, die gute Betreuung, vielen Diskussionen, die Möglichkeit eigenständig arbeiten zu können und seine Betreuung im Rahmen des PAC.

Herrn Dr. Mark Lawrence für das Bereitstellen der MATCH-MPIC Modelldaten und sonstige Hilfestellungen.

Herrn Dr. Patrick Joeckel für das Bereitstellen der EMAC Daten und das Aufsetzen des Modelllaufs für die Sensitivitätsstudie mit EMAC.

Herrn Dr. John Crowley für seine Betreuung im PAC und technische Unterstützung im Labor.

Herrn Dr. Alexander Stickler für das Einarbeiten in das Peroxidmessgerät.

Herrn Dr. Peter Hoor für die Hilfestellung beim Erstellen der virtuellen Flüge durch das EMAC Modell, wissenschaftliche Diskussionen und seine Betreuung im Rahmen des PAC.

Herrn Dr. Tim Butler für das Erstellen von mehreren virtuellen Flügen durch das MATCH-MPIC Modell.

Herrn Dr. Anton Reinbold für die Hilfe mit dem Verschicken und Verzollen der Chemikalien für Messkampagnen

Herrn Christian Gurk für die unerschöpfliche Hilfe in elektronischen Angelegenheiten und den IGOR Software-Service.

Herrn Heiko Bozem für die große Anzahl an 'merged files' und die gute Zusammenarbeit in jeder Lebenslage als Bürokollege.

Frau Dagmar Kubistin für das genaue Korrekturlesen des Manuskriptes.

Herrn Jörg Steinkamp für die technische Hilfe in Sachen Webinterface MATCH-MPIC.

Herrn Rainer Königstedt und Herrn Uwe Parchatka für ihre Unterstützung bei technischen Problemen im Labor und auf Messkampagnen.

Herrn Frank Helleis und Herrn Michael Flanz, sowie der gesamten Arbeitsgruppe Elektronik für die maßgeschneiderten Komponenten und spontane Hilfe bei Problemen ohne die die Messungen nicht hätten durchgeführt werden können.

Herrn Harald Franke und Herrn Rolf Maser von der enviscope GmbH (Frankfurt am Main) für die Hilfestellung in und am Learjet im Rahmen der HOOVER Kampagnen.

Dem gesamten Team der Werkstatt des MPI, die für diverse Geräte und Messkampagnen wichtige Teile gebaut haben.

Frau Gerhild Feyerherd und Frau Iris Bambach, die tapfer auch noch in letzter Minute alle Poster und Arbeiten gedruckt haben.

Nicht zuletzt geht mein besonderer Dank an meine Familie und meine Frau, die mich während der Jahre des Studiums und der Promotion immer unterstützt haben, ohne deren Rückhalt diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.