

Luftgestützte Messung von HO<sub>x</sub>-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre

Sebastian Gomm



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

## Luftgestützte Messung von HO<sub>x</sub>-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT:

Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre

Sebastian Gomm

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

Band / Volume 224

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-981-2

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung							
2.	Grundlagen						
	2.1.	Die un	tere Troposphäre	5			
2.2. Troposphärische			sphärische Radikalchemie	7			
		2.2.1.	OH-Primärquellen in der Troposphäre	7			
		2.2.2.	Abbau von Spurengasen im klassischen Radikalzyklus	9			
		2.2.3.	Nichtklassische OH-Rezyklierung	12			
		2.2.4.	Troposphärische Radikalsenken	13			
		2.2.5.	OH-Reaktivität	14			
	2.3.	ng von $HO_x$ -Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz	15				
		2.3.1.	Fluoreszenzmessung von OH	16			
		2.3.2.	Messung von HO <sub>2</sub> -Radikalen	21			
		2.3.3.	Grundlagen des Kalibrierverfahren	21			
		2.3.4.	Eigenschaften des LIF-Instruments	25			
3.	Die	Messpl	attform Zeppelin NT	31			
	3.1.	Der Ze	ppelin NT als Messplattform	31			
	3.2.	Instru	mentierung des Zeppelins	32			
	3.3.	Beschr	eibung der Topplattform	34			
4.	Eigenschaften des LIF-Instruments und Auswertung der Messdaten 4						
	4.1.	Kalibr	ierungen	43			
		4.1.1.	Radikalquellen	43			
		4.1.2.	Ablauf einer Kalibrierung	43			
		4.1.3.	Verwendung der Radikalquellen	44			
		4.1.4.	Radikalquellenvergleich von RQ1 und KaLIF	46			
	4.2.	Abhän	gigkeit der Messempfindlichkeit von äußeren Parametern	47			
		4.2.1.	$Laserleistungsabhängigkeit \ und \ Abhängigkeit \ vom \ H_2O-Mischungsver-$				
			hältnis	47			
		4.2.2.	Druckabhängigkeit der Messempfindlichkeit	50			
4.3. Querempfindlichkeiten		Querer	mpfindlichkeiten	52			
		4.3.1.	Ozon-Wasser-Interferenz	52			

		4.3.2. RO <sub>2</sub> -Interferenz des HO <sub>2</sub> -Messkanals	54								
		4.3.3. NO-Interferenz des HO <sub>2</sub> -Messkanals	55								
	4.4.	Messempfindlichkeit während der Messkampagne	56								
		4.4.1. Messempfindlichkeit des OH-Kanals	56								
		4.4.2. Messempfindlichkeiten des HO <sub>2</sub> -Kanals $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	58								
	4.5.	Genauigkeit der $\mathrm{HO}_{\mathbf{x}}\text{-}\mathrm{Messungen}$	60								
		4.5.1. Präzision der $\mathrm{HO}_{\mathbf{x}}\text{-}\mathrm{Messungen}$	60								
		4.5.2. Richtigkeit der $HO_x$ -Messungen	61								
		4.5.3. Genauigkeit des $\mathrm{HO}_2$ zu OH Verhältnis	63								
	4.6.	Zusammenfassung der Instrumenteneigenschaften	64								
5.	Übe	rsicht der HO <sub>x</sub> -Messdaten	69								
	5.1.	Messkampagne in Italien	69								
		5.1.1. Beschreibung der Messregion	69								
		5.1.2. Flugplanung	70								
		5.1.3. Flugübersicht	71								
	5.2.	Messdaten	73								
		5.2.1. Allgemeine meteorologische und chemische Bedingungen	74								
		5.2.2. Übersicht der HO <sub>x</sub> -Konzentrationen	76								
6.	Disk	kussion der HO <sub>x</sub> -Konzentrationsmessungen 81									
	6.1.	Abhängigkeit der OH-Konzentration von $j(O^1D)$	81								
	6.2.	Abhängigkeit der OH-Konzentration von $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$	84								
	6.3.	Abhängigkeit der $\mathrm{HO}_2^*$ -Konzentration von NO $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	87								
	6.4.	$\mathrm{HO}_2^*$ zu OH Verhältnis	89								
	6.5.	Experimentelles OH-Budget	90								
	6.6.	Experimentell abgeschätzte $O_3$ -Produktionsrate $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	94								
	6.7.	Zusammenfassung	96								
7.	Räumliche Variabilität der HO <sub>x</sub> -Konzentrationen 99										
	7.1.	Flug 49 am 12. Juli 2012	99								
	7.2.	Flug 48 am 10. Juli 2012	09								
	7.3.	Zusammenfassung	12								
8.	Мос	dellierung der HO <sub>x</sub> -Messdaten 1	15								
	8.1.	Methodik	15								
		8.1.1. Modellierung der Flugdaten	15								
		8.1.2. Chemiemechanismus	16								
		8.1.3. Einflüsse durch die Messplattform Zeppelin NT	18								
		8.1.4. Umgang mit Datenlücken	19								
		8.1.5. Modellunsicherheit	20								

	8.2.	Unters	suchung des Fluges 49 am 12. Juli 2012	121
		8.2.1.	Modellierung der HO <sub>x</sub> -Konzentrationen	122
		8.2.2.	Budgetanalyse	127
		8.2.3.	Diskussion einzelner Höhenprofile	133
		8.2.4.	Zusammenfassung der Untersuchung von Flug 49	135
8.3. Modell-Messvergleich aller HO <sub>x</sub> -Flugdaten			ll-Messvergleich aller HO <sub>x</sub> -Flugdaten	136
		8.3.1.	Vergleich der OH-Konzentrationen	137
		8.3.2.	Vergleich der $HO_2^*$ -Konzentrationen	139
		8.3.3.	Vergleich der $HO_2^{-}$ zu OH Verhältnisse	141
		8.3.4.	Vergleich der OH-Reaktivitäten	142
		8.3.5.	Diskussion des Vergleichs von Modell mit Messung	143
	8.4. HONO - eine OH-Primärquelle?		O - eine OH-Primärquelle?	144
		8.4.1.	Bildung von HONO	144
		8.4.2.	Zusätzliche Gasphasenbildung von HONO	146
		8.4.3.	Vergleich von Modell und Messung	147
9.	Zus	ammer	Ifassung und Ausblick	151
A	Zeit	reihen	der Italienmesskampagne	155
В	Anh	ang zu	r Modellierung	169
	B.1.	Ergän	zungen des RACM	169
	B.2.	Einflu	ss der Modellrandbedingungen	169
B.3. Systematische Unsicherheiten durch Messungen auf dem Zeppelin		natische Unsicherheiten durch Messungen auf dem Zeppelin	172	
		B.3.1.	Abschirmung durch den Zeppelin	172
		B.3.2.	NO <sub>x</sub> -Messung	175
	B.4.	Interp	olation von Datenlücken für die Modellierung	176
		B.4.1.	Nadiranteil der aktinischen Flussdichte während Flug 46	176
		B.4.2.	HCHO-Messungen	177
	B.5.	Einflu	ss von Steigrate und NO <sub>x</sub> -Gradienten auf die Modellierung	179



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

