

Abschlußbericht zum DFG-Vorhaben MO 540/3-3

Anstieg der atmosphärischen Konzentration von Wasserstoffperoxid als
Konsequenz der Rauchgasentschwefelung?

von

Detlev Möller, Uta M. Biermann, Wolfgang Wieprecht, Karin Acker,
Dieter Kalaß, Jürgen Hofmeister und Xhiangsan Tian-Kunze

Brandenburgische Technische Universität Cottbus
Lehrstuhl für Luftchemie und Luftreinhaltung

Berlin, Oktober 2002

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	2
1	Projektziel	3
2	Atmosphärische Chemie des Wasserstoffperoxids (Literaturübersicht und Diskussion)	4
2.1	Historisches und Bedeutung	4
2.2	Die Arbeit von <i>Schöne</i>	6
2.3	Gasphasenchemie von Wasserstoffperoxid	7
2.4	Flüssigphasenchemie von Wasserstoffperoxid	10
2.5	Oxidation von S(IV) durch Wasserstoffperoxid	15
2.6	Budget: Bildung und Abbau von H ₂ O ₂	16
2.7	H ₂ O ₂ -Konzentration und dessen zeitliche Variabilität	19
2.7.1	Messungen in der Gasphase	19
2.7.2	Messungen in Hydrometeoren (Wolken und Niederschlag)	22
2.8	Langzeitverhalten	24
3	Experimentelles	29
4	Ergebnisse	32
4.1	Gasphase	32
4.1.1	Zeitliche Variation	32
4.1.2	Trend (?)	39
4.2	Flüssigphase	40
4.2.1	Chemische Charakteristik der Niederschläge	40
4.2.2	H ₂ O ₂ im Niederschlag	42
4.2.3	Einfluss von Einzugssektoren (Luftmassenrichtungen)	45
4.3	H ₂ O ₂ -Budget	46
5	Schlussfolgerungen	48
	Literatur	49

0 Zusammenfassung

Vom 5. Mai 2000 bis 15. Juni 2001 wurde Wasserstoffperoxid in der Gasphase und Regenwasserphase kontinuierlich am Institutsstandort Berlin-Adlershof gemessen. Zusätzlich wurden SO_2 und O_3 erfaßt. Meteorologische Parameter konnten von der Station Flugplatz Schönefeld und NO_x -Daten aus dem Landesmeßnetz übernommen werden. Es wurde eine *on-line*-Kopplung zwischen Regenwassersammler und H_2O_2 -Analysator entwickelt, um sofortige Messungen zu ermöglichen. Die H_2O_2 -Gasphasendaten zeigen 48% Datenverfügbarkeit, die 86 Niederschlagsereignisse mit voller Analytik stellen etwa 70% aller Ereignisse dar. Alle Regenproben wurden auf anorganische Ionen, pH, Leitfähigkeit und DOC untersucht.

Gasphasen- H_2O_2 weist einen „typischen“ Tagesgang mit einem Maximum am Nachmittag auf, der im Sommer bei Sonnenwetter besonders stark ausgeprägt ist, schwächer bei bewölktem Himmel und sehr schwach im Winter ist. Diese Variation wird auf vertikale Austauschprozesse durch Einmischen aus der Speicherschicht nach Aufbrechen der Sperrschicht am Vormittag und durch trockene Deposition als Bodensenke bei gleichzeitiger Ausbildung einer abendlichen Sperrschicht erklärt. Der Jahresgang der Gasphasenkonzentration (Sommer: $0,16 \pm 0,06$ ppb, Winter: $0,03 \pm 0,02$ ppb H_2O_2) ist synchron mit dem Verlauf der UV-A-Strahlung und unterstützt die Idee der photochemischen Bildung aus HO_2 über die Photolyse von O_3 und/oder Aldehyden. H_2O_2 in der Gasphase zeigt keine Korrelation mit SO_2 in der Gasphase. Eine Beziehung zum NO_x besteht dahingehend, daß hohe H_2O_2 grundsätzlich bei niedrigen NO_x gefunden werden; allerdings kann dieses Verhalten auch durch die ausgeprägten entgegengesetzten Sommer-Winter-Unterschiede beider Verbindungen gegeben sein.

Im Niederschlag wird im Winter ($0,54 \pm 0,68 \mu\text{mol l}^{-1}$) relativ zum Sommer ($7,2 \pm 6,6 \mu\text{mol l}^{-1}$) wesentlich weniger H_2O_2 gefunden als in der Gasphase. Der Jahresverlauf ist prinzipiell analog zum Verlauf der Gasphasenkonzentration. Die Daten zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen hohen Sulfat- und niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen in der wäßrigen Phase. Es scheint, als ob hohe H_2O_2 -Konzentrationen auch mit hohen DOC-Konzentrationen korreliert sind. Kein Zusammenhang wurde gefunden zwischen Gasphasen- und Flüssigphasen- H_2O_2 . Die chemische Charakteristik der Niederschläge wird durch hochsignifikante lineare Zusammenhänge zwischen Na und Cl, Sulfat und Ammonium, Sulfat und Nitrat, Ammonium und Nitrat sowie Calcium und Sulfat bestimmt. Die Zusammensetzung ist offensichtlich ein Ergebnis des Langstreckentransports mit Wolkenprozessen. Im Sommer sind die aus der Flüssigphasenkonzentration von H_2O_2 berechneten atmosphärischen Säulenkonzentrationen um den Faktor 2-3 höher als die aus Tagesmaximawerten angenommene tatsächliche Säulenkonzentration. Daraus wird die Schlußfolgerung einer effektiven H_2O_2 -Flüssigphasenproduktion gezogen. Das wäre der erste aus Feldmeßdaten gestützte Hinweis auf die seit langem aus Laboruntersuchungen und theoretischen Überlegungen angenommene H_2O_2 -Bildung in der atmosphärischen Flüssigphase.

Im Vergleich mit anderen Meßreihen, die den Autoren vor kurzem erst zugänglich gemacht wurden, läßt sich der sehr vorsichtige Schluß ziehen, daß ein Anstieg der H_2O_2 -Gasphasenkonzentration in den vergangenen 10 Jahren nicht unwahrscheinlich ist. Der aus den Untersuchungen abgeleitete Zusammenhang zwischen H_2O_2 und Sulfat in der atmosphärischen Flüssigphase, der an der niederschlagschemischen Meßstation Seehausen seit 20 Jahren vorgefundene Trend der Abnahme des Sulfatgehalts im Niederschlag sowie die kürzlich gefundene Abnahme des Sulfatgehalts im Grönländischen Eis ergeben zusammen mit dem Trend der SO_2 -Emission in der nordwestlichen Hemisphäre ein eindeutiges Bild für die Erklärung des H_2O_2 -Anstiegs im Grönländischen Eis als Folge der Rauchgasentschwefelung.

Ob jedoch dieser Flüssigphasenzusammenhang – der verringerte H_2O_2 -Abbau – eine entsprechende positive Rückkopplung auf die Gasphase hat, kann nicht nachgewiesen, sondern nur weiter vermutet werden.

1 Projektziel

Wasserstoffperoxid ist eine faszinierende Substanz in der Atmosphäre. Sie ist das Endprodukt einer sich aus der Ozon- und Aldehydphotolyse ergebenden radikalischen Reaktionskette und somit ein wichtiger Speicher als auch eine Senke der Radikale OH und HO₂. In der planetaren Grenzschicht ist H₂O₂ in der Gasphase reaktionsträge und stabil; Photolyse und OH-Abbau sind langsam und spielen nur in der freien Troposphäre eine Rolle. Ihm wird jedoch eine hohe phytotoxische Eigenschaft zugeschrieben. Wegen seiner extrem hohen Wasserlöslichkeit wird es bei Anwesenheit von Hydrometeoren fast vollständig in die atmosphärische Flüssigphase überführt, in der es eine Reihe chemischer Reaktionen eingeht. Die einzigartige Bedeutung des H₂O₂ besteht aber in der Reaktion mit S(IV), d.h. gelöstem Schwefeldioxid, welches zum Sulfat oxidiert wird. Zahlreiche Messungen an verschiedenen Orten der Welt haben stets eine Antikorrelation zwischen der Schwefelkonzentration (als SO₂ oder S(IV) gemessen) und der H₂O₂-Flüssigphasenkonzentration gezeigt; jedoch waren diese Messungen zeitlich zu sehr begrenzt, um mehr als nur lokale Aussagen zu treffen¹. Messungen des H₂O₂ in Grönländischen Eisbohrkernen zeigen seit ca. 1985 einen dramatischen Anstieg seiner Konzentration, der von Möller (1999, 2002) als eine Folge der Rauchgasentschwefelung – und dadurch fehlendes SO₂ zum H₂O₂-Abbau – auf dem nordamerikanischen und westeuropäischen Kontinent erklärt wurde. Eine weitere Folge dieses hypothetischen Zusammenhangs ist ein Anstieg auch der atmosphärischen Konzentration von H₂O₂. Geeignete Methode zum Nachweis dieses Zusammenhangs wären Langzeitmessungen. Die einzigen längeren Meßreihe existieren in Harwell (England), wo von 1988 bis 1991 und von 1993 bis 1994 H₂O₂ gemessen wurde, sowie vom Schauinsland 1989-1991 (Gilge, 1994) und am Hohenpeissenberg (ab 1999)².

Zur Untermauerung dieser Hypothese wurde von uns vorgeschlagen, an der Meßstation Brocken (Harz) neben der H₂O₂-Gasphasenkonzentration das H₂O₂/S(IV)-Verhältnis in Wolkenwasserproben zu messen. Durch eine Datenanalyse unter Hinzuziehung der Meßdaten aus dem Brocken-Programm und einer Zuordnung der Ereignisse zu unterschiedlichen Emissionsgebieten mittels Rücktrajektorienberechnung könnten (a) Jahresgänge und ein eventueller Trend ermittelt sowie (b) ein statistisch signifikanter (oder nichtsignifikanter) Zusammenhang zwischen H₂O₂, S(IV) und dem Herkunftsgebiet erstellt werden. Nach mehrwöchigen Probemessungen mußte das Programm jedoch aus folgenden Gründen geändert werden:

- Das H₂O₂-Gasphasenmeßgerät lief unzuverlässig und erforderte einen zu hohen personellen Aufwand (ständige Betreuung vor Ort erforderlich),
- die Wolkenwasserproben konnten trotz Formaldehydvorlage nicht bzgl. H₂O₂ stabilisiert werden³.

Es wurde deshalb beschlossen, am Institutsstandort Berlin-Adlershof das einjährige Meßprogramm durchzuführen und H₂O₂ im Regenwasser *in-situ* zu messen. Experimentelles Ziel des Projektes war es nun, die H₂O₂-Konzentration in der Gasphase und im Regenwasser in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Parametern (Meteorologie, Luftmassenherkunft, weitere Spurengaskonzentrationen, chemische Zusammensetzung des Regenwassers) zu bestimmen, um die Einflußparameter und Prozesse zu identifizieren, welche die Variation des H₂O₂ bestimmen, und den Nachweis zu erbringen, daß atmosphärisches SO₂ das atmosphärische H₂O₂-Budget maßgeblich steuert.

¹ Erstmals zeigt die Meßreihe von 04/95 bis 10/96 in Miami von Deng und Zuo (1999) dieselbe wie in diesem Projekt gefundene Antikorrelation zwischen H₂O₂ und Sulfat.

² Diese Meßreihen wurde den Autoren erst nach Einreichen bzw. bei der Ausführung des DFG-Forschungsantrages bekannt.

³ Wahrscheinlich aufgrund von Reaktionen des H₂O₂ mit Übergangsmetallionen (TMI), s. Zwischenbericht.

2 Atmosphärische Chemie des Wasserstoffperoxids (Literaturübersicht und Diskussion)

2.1 Historisches und Bedeutung

Wasserstoffperoxid (vor 1960 auch als Wasserstoffsuperoxid und Wasserstoffhyperoxid bezeichnet) wurde von *Thénard*⁴ im Jahr 1818 beim Behandeln von Bariumperoxid mit Schwefelsäure entdeckt. Im selben Jahr erkannte er die Verbindung als „oxidiertes Wasser“ (Wasserstoffhyperoxid). Frühzeitig wurde erkannt, daß in dieser Verbindung ein O-Atom nur lose gebunden ist und das Molekül leicht zerfällt. Den scheinbaren Widerspruch, daß man selbst mit dem stärksten Oxidationsmittel Wasser nicht zu Wasserstoffperoxid oxidieren konnte, erklärte *Schönbein* (*Antozontheorie*) damit, daß der Sauerstoff in drei verschiedenen Modifikationen vorkomme: negativ aktiv (Ozon), positiv aktiv (Antozon) und als gewöhnlicher inaktiver Sauerstoff, welcher aus der Verbindung beider entstehen solle. Wasserstoffperoxid bezeichnete *Schönbein* als Antozonid (HO). Metalldioxyde waren seiner Auffassung nach Ozonide. *Weltzien*⁵ war der Erste, welcher diesen Anschauungen entgegentrat und meinte, daß die Reaktionen der Ozonide und Antozonide untereinander durch doppelte Zersetzung bei Annahme gewisser Lagerungen der Atome im Molekül zustande kommen (Machu, 1951). Er fand auch, daß H₂O₂ reduzierende Eigenschaften aufweist. Erst eingehende Untersuchungen⁶ von *M. Traube*⁷ widerlegten die Antozontheorie und brachten den Nachweis, das H₂O₂ keine höhere Oxidationsstufe des Wassers, sondern im Gegenteil das Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist. *G. Meißner*⁸, ein Vertreter der Schönbein-Theorie, behauptete noch 1863, daß Wasserstoffperoxid nicht in Dampfform existieren könne. *Schönbein*⁹ stellte jedoch fest, daß es sich beim Kochen seiner wäßrigen Lösung verflüchtigt.

Bereits 1873 gelang die erste fabrikmäßige Darstellung von H₂O₂ bei der Fa. *E. Schering* in Berlin¹⁰ nachdem dessen Eigenschaft zum Bleichen von Federn und Frauenhaar erkannt worden war. Eine großtechnische Erzeugung setzte sich erst 1905 durch, nachdem ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation von Schwefelsäure und Destillation der gebildeten Peroxoschwefelsäure im Vakuum entwickelt war. Es wird seit dieser Zeit weitverbreitet zum Bleichen verschiedenster Materialien und zur Entkeimung von Trinkwasser eingesetzt. Im zweiten Weltkrieg stellte Deutschland höchstkonzentriertes H₂O₂ zur Anwendung als Treibmittel in Torpedos, Hochgeschwindigkeits-U-Booten, Düsenflugzeugen und Raketen her (Machu, 1951). Gegenwärtig wird H₂O₂ als möglicher Raketentreibstoff der Zukunft, auch unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit angesehen. Seine antiseptischen und desinfizierenden Eigenschaften wurden bereits 1856 von *C. W. Richardson* erkannt (Schumb u.a., 1955). 1996 betrug die (stetig ansteigende) Weltproduktion 1,3 Mt (100%iges H₂O₂).

Die erste Feststellung, daß H₂O₂ im Gewitterregen vorkomme, kommt von *Meißner* im Jahr 1863¹¹, welcher es auf elektrische Entladungen beim Gewitter zurückführte. *Schönbein* bestätigte diese Beobachtung¹² und *H. Struwe* gelang der Nachweis von H₂O₂ im Schnee¹³. Wie im n. Kap.

⁴ Louis-Jacques Thénard (1777–1857) Prof. für Chemie, Paris

⁵ Ann. Chem. Phys. 122 (1860) 115

⁶ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15 (1882) 222, 659, 2421, 2423; 18 (1885) 1881, 1894; 19 (1886) 1111, 1115; 22 (1889) 1496, 1515; 26 (1893) 1476

⁷ Moritz Traube (1826–1894), Vater des Chemikers Wilhelm Traube, Weinhändler u. Privatgelehrter in Ratibor und Breslau. Arbeitsgebiete: Oxidationsvorgänge im tierischen u. pflanzlichen Organismus, oxidierende u. reduzierende Wirkung von Enzymen und Wasserstoffperoxid.

⁸ Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover (1863) p. 276

⁹ Journ. prakt. Chem. 98 (1866) 67

¹⁰ berichtet von v. Schrötter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 (1874) 980

¹¹ Göttinger Nachrichten v. J. 1863, p. 264

¹² Journ. prakt. Chem. 106 (1868) 272

¹³ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 8 (1869) 315; 11 (1872) 28

ausführlich beschrieben, wurde H_2O_2 von *E. Schöne* in Regen, Schnee und der Luft 1872 eingehend untersucht. Die dabei gefundenen Ergebnisse wurden von *Kern*¹⁴ prinzipiell bestätigt. Die Information, daß H_2O_2 in geringen Mengen im Regen und Schnee zu finden ist, fand sogar Eingang in ältere Lehrbücher der Chemie (Smith-D'Ans, 1943; Jander und Spandau, 1952). *Schönes* Vermutung, daß die Einwirkung von Sonnenstrahlung (auf Wasser in der Atmosphäre) die Ursache des Vorfindens von H_2O_2 ist, wurde durch Beobachtungen von *Thiele*, *A. Tian*, *W. Chlopin* und *M. Kernbaum* bestätigt¹⁵.

Bereits im Zeitraum 1875 bis 1880 glaubten mehrere Autoren, H_2O_2 in Pflanzen nachgewiesen zu haben, jedoch wurde die Richtigkeit aufgrund unzulänglicher Analysenmethoden bezweifelt (Machu, 1951). *Bach* und *Chodat* sowie *Gallagher* gelang der Nachweis von Peroxiden in der lebenden Pflanze und *Tanaka*¹⁶ konnte Wasserstoffperoxid als Primärprodukt des Atmungsprozesse nachweisen. Die Bildung von H_2O_2 als Zwischenprodukt von biologischen Oxidationsvorgängen war damit bewiesen. Im oxidativen Stress spielt H_2O_2 eine wesentliche Rolle; seine Phytotoxizität wurde direkt nachgewiesen (Masuch u.a., 1985, 1986) bzw. vermutet als Ursache neuartiger Waldschäden (Möller, 1989; Sakugawa u.a. 1990).

Die bereits von *Schönbein* und *Traube* beobachtete H_2O_2 -Bildung bei der *Autoxidation*¹⁷ zahlreicher Stoffe, insbesondere organischer Substanzen, ist ein ebenfalls auf die Atmosphäre übertragbarer Mechanismus mit einer Analogie zu der in Kap. 2.3 beschriebenen H_2O_2 -Bildung bei der Bestrahlung von Chromophoren. Die H_2O_2 -Bildung bei der stillen elektrischen Entladung in Luft und Wasserdampf wurde Anfang des 20. Jahrhunderts nachgewiesen¹⁸. Die Existenz eines derartigen Bildungsweges bei Gewittern läßt die bereits frühere Beobachtung des Vorhandenseins von erhöhten H_2O_2 -Konzentrationen im Gewitterregen erklären. Der mit Gewitterregen verbundene starke Anstieg der H_2O_2 -Konzentration im Niederschlag wurde kürzlich von Zuo und Deng (1999) beobachtet.

Die atmosphärische Rolle von H_2O_2 wurde zuerst von Hoffmann und Edwards (1975) als Oxidationsmittel bei der Sulfid-Oxidation erkannt. Heute ist man der Ansicht, daß etwa 40(±20)% der anthropogen emittierten Menge an SO_2 in der Atmosphäre oxidiert werden, davon im Sommer und Winter etwa 80% bzw. 30% durch H_2O_2 (Möller, 1995a). In diesem Zusammenhang – also SO_2 -Oxidation aus der Sicht der Luftbelastung bzw. Sulfatbildung als Klimafaktor – werden seit vielen Jahren H_2O_2 -Messungen in der Gas- und Flüssigphase durchgeführt. Erhebliche analytische Probleme (Probenahme, Stabilität, Meßverfahren, personeller und Kostenaufwand) haben bis jetzt verhindert, das H_2O_2 im Routinebetrieb (obwohl das sehr wünschenswert wäre) erfaßt wird¹⁹. Wahrscheinlich hat auch die nahezu ausschließliche Konzentration auf Ozon als „Leitkomponente“ der Photooxidantien verhindert, H_2O_2 in ein längerfristiges Meßprogramm mit einzubeziehen. Dabei wurde bereits 1978 erkannt (Kok u.a. 1978), daß H_2O_2 ein Index der *Hydroperoxyl*-Konzentration (HO_2) und damit wesentlich besser die Oxidationskapazität der Atmosphäre repräsentiert als O_3 .

¹⁴ Chem. News. 37 (1878) 35, 201

¹⁵ Thiele: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 (1908) 4914; Tian: Compt. rend. Acad. Sciences 152 (1910) 1483, 155 (1912) 141, Chem. Ztrbl. (1910 II) 22621, (1912 II) 798; Chlopin: Ztschr. anorgan. allg. Chem. 71 (1911) 198; Kernbaum: Anz. Akad. Wiss. Krakau (1911) 583, Chem. Ztrbl. (1912 II) 1966

¹⁶ A. Bach und Chodat: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 2466; P. H. Gallagher: Biochemical J. 17 (1923) 515; K. Tanaka: Biochem. Ztschr. 157 (1925) 425

¹⁷ Unter Autoxidation wird die langsame Oxidation eines Stoffes durch Luftsauerstoff verstanden. Die Reaktion verläuft zumeist radikalisch und Peroxide werden als Produkte gefunden.

¹⁸ Finlay: Ztschr. Elektrochem. 12 (1909) 129; F. Fischer und O. Ringe: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 (1908) 950

¹⁹ Am meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg wird seit Mai 1999 H_2O_2 auf Initiative von S. Gilge gemessen, wobei die Datenverfügbarkeit auch nur bei etwa 50% liegt.

2.2 Die Arbeit von *Schöne*

Der deutsche Chemiker *E. Schöne* hat in einer bemerkenswerten Publikation im Jahr 1874 mit Sicherheit als Erster²⁰ in der Welt das atmosphärische Verhalten von Wasserstoffperoxid so beschrieben, wie es aus der „modernen“ Fachliteratur erst seit etwa 20 Jahren bekannt ist. *Schöne* (1874) hatte von Sommer bis zum Herbst 1874 in der Nähe von Moskau Niederschlagsproben gesammelt und sofort mit einer halbquantitativen Methode auf H_2O_2 analysiert²¹. Aus seinen Beobachtungen stellte er fest:

- In Schauern ist die H_2O_2 -Konzentration höher als in Nieselregen,
- die H_2O_2 -Konzentration ist in Niederschlägen aus südlichen Luftmassen wesentlich höher als in Regen aus polaren Luftmassen,
- die H_2O_2 -Konzentration nimmt in Niederschlägen von Juli bis November stark ab,
- sie ist in Schnee geringer als in flüssigem Niederschlag in derselben Jahreszeit.

Um der Frage nachzugehen, ob H_2O_2 auch in der Gasphase auftritt, hat *Schöne* Experimente mit künstlichem²² Tau und Reif durchgeführt. Aus heutiger Sicht kann man sagen, er hat eine passive Sammelmethode für gasförmiges H_2O_2 angewandt. Mit dieser Sammelmethode konnte *Schöne* nicht nur den (teilweisen) Jahresgang feststellen, sondern auch einen Tagesgang (Maximum nach dem höchsten Stand der Sonne zwischen 12 und 16 Uhr, Minimum in den frühen Morgenstunden) ermitteln. Unter sonst gleichen Umständen fand er, daß die Menge H_2O_2 im Tau bzw. Reif desto größer ist,

- a) je höher die Temperatur,
- b) je weniger der Himmel bewölkt und
- c) je geringer die relative Feuchtigkeit ist.

Bei Regen fand er hingegen keine nachweisbaren Mengen H_2O_2 im „Sammelgefäß“ und schlußfolgerte richtig: „Der Regen wäscht eben aus der Luft das in ihr dampfförmig enthaltene Wasserstoffhyperoxid aus“. Abschließend stellt er fest:

„Aus der Thatsache, dass das aus der atmosphärischen Luft an hinreichend erkälteten Oberflächen sich niederschlagende Wasser Wasserstoffhyperoxyd enthält ... Ich schließe also: Das Wasserstoffhyperoxyd ist in der Atmosphäre nicht nur gelöst in dem in derselben schwebenden oder aus ihr sich niederschlagenden flüssigen oder festen Wasser enthalten, sondern auch – und ursprünglich vielleicht ausschließlich – als Dampf. ...deuten mit großer Entschiedenheit darauf hin, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle spielt.“

Aus den gemessenen Mengen des sich mit dem kondensierenden Wasser zeitgleich absorbierenden Wasserstoffperoxid hat *Schöne* nach einer allgemeinen Formel als Beispiel für den Zeitraum 10:30 bis 14:30 Uhr am 8. Juli 1874 eine H_2O_2 -Gasphasenkonzentration von $0,407 \mu\text{g m}^{-3}$ (entspricht 0,58 ppb) bestimmt. Dieser Wert ist aus heutiger Sicht sehr plausibel und entspricht „typischen“ Sommerwerten.

²⁰ *Schöne* zitiert die Autoren G. Meissner (1863), Schönbein (1868), H. Struve (1869 und 1871), W. Schmidt (1869) und F. Goppelsroeder (1871), welche die Anwesenheit von H_2O_2 im Regen und Schnee (Struve) sicher festgestellt hatten (vgl. Kap. 2.1), dort zitiert nach Machu (1951) mit anderer Schreibweise: *Meißner* und *Struwe*

²¹ Er verwandte verschiedene Reagenzien mit Farbreaktion. Als quantitative Methode nutzte er die kolorimetrische Bestimmung durch Ausscheiden von Jod aus KJ im Vergleich zu Standardreihen unterschiedlicher H_2O_2 -Konzentration, die alle 14 Tage neu bereitet wurde. Die Publikation hinterläßt den Eindruck einer ausgesprochen sorgfältigen analytischen Tätigkeit.

²² An natürlichem Tau und Reif hingegen hat *Schöne* (aus heutiger Sicht erwartungsgemäß) kein H_2O_2 nachweisen können.

2.3 Gasphasenchemie von Wasserstoffperoxid

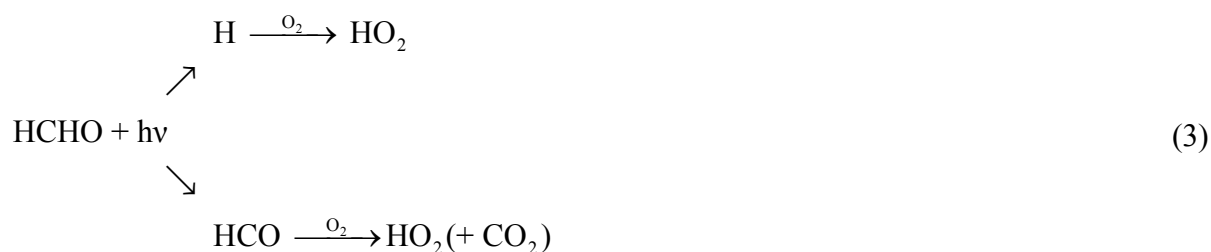
Wasserstoffperoxid ist das Endprodukt der durch die Ozon-Photolyse entstehenden Oxidantienkette:



Als einzige in der Gasphase bekannte Bildungsreaktion des Wasserstoffperoxids H_2O_2 ist die Rekombination des HO_2 bekannt (Calvert und Stockwell, 1983); die Reaktion ist stark abhängig von der Wasserdampfkonzentration (Stockwell, 1995):



Neben der O_3 -Photolyse muß insbesondere in von urbanen und industriellen Emissionen belasteten Gebieten die Photolyse von Aldehyden betrachtet werden:



sowie



Die Photolyse zum OH-Radikal, die aber langsam verläuft (Verweilzeit etwa 7 Tage) hat daher eine geringe Bedeutung:



In der freien Troposphäre muß die Photolyse jedoch als wichtige Radikalquelle von OH betrachtet werden (Crutzen u.a., 1999). Noch langsamer ist die Reaktion $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$. Es ist daher in der Gasphase eine relativ stabile Verbindung; allerdings weist es eine hohe Trockendepositionsgeschwindigkeit auf, die seine atmosphärische Verweilzeit in der bodennahen Schicht auf etwa einen Tag begrenzt. Während Niederschlägen wird es vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen.

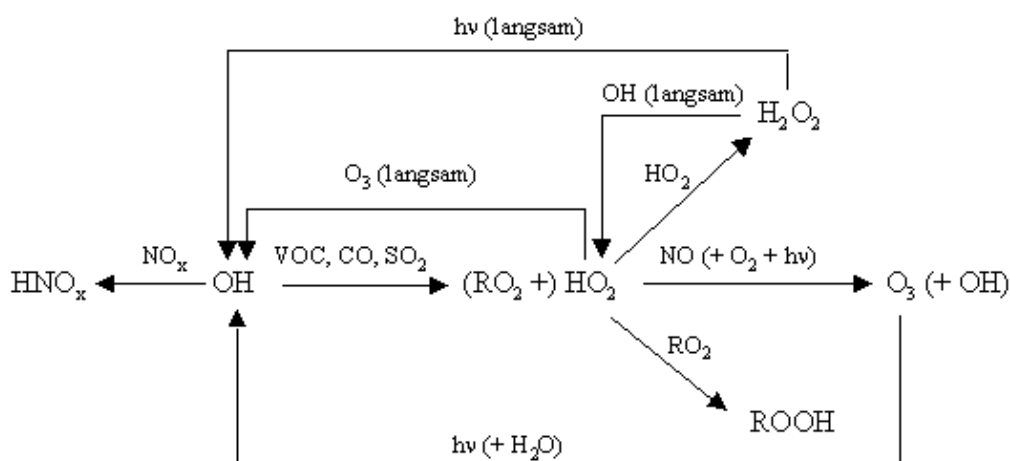
Wegen der Konkurrenz zwischen



und (2) wird unter „Reinluft“-Bedingungen ($[\text{O}_3] > 800 \cdot [\text{HO}_2]$) jedoch eine Antikorrelation zwischen O_3 und H_2O_2 gefunden (Ayers u.a., 1996). Wegen der weiteren Konkurrenz zwischen Rkt. (2) mit



wird mit einem Anstieg der NO-Konzentration eine Erniedrigung der H₂O₂-Konzentration gefunden (Gilge u.a., 2000). Die optimalen Bildungsbedingungen für H₂O₂ in der Gasphase sind somit relativ eingegrenzt. Unter „NO-reichen“ Bedingungen wird HO₂ in OH zurückgewandelt, verbunden mit einer Abnahme der H₂O₂-Ausbeute. Unter „NO-armen“ Bedingungen jedoch ([NO] ≪ 1 ppb) läuft die Reaktion (6) ab. Somit wird nur unter „mittleren“ NO-Bedingungen ein Optimum an H₂O₂-Bildung in der Gasphase stattfinden. Gilge u.a. (2000) haben gezeigt, daß bei NO-limitierter Ozon-Produktion, d.h. in jedem Zeitschritt wird mehr HO₂ gebildet als durch NO in NO₂ + OH umgewandelt werden kann, die H₂O₂-Konzentration ansteigt. Deshalb kann trotz der generellen Aussagen, daß O₃ ein Vorläufer von H₂O₂ ist (s. o.), nicht geschlußfolgert werden, daß mit Zunahme der O₃-Konzentration generell auch die H₂O₂-Konzentration ansteigen muß. Unter „NO-armen“ Bedingungen führt die VOC-Oxidation zum O₃-Abbau, aber zur Bildung von organischen Peroxiden und H₂O₂. Schließlich bestimmen viele Faktoren das Gasphasenbudget von H₂O₂, aber auch VOC (und auch andere Komponenten wie CO und SO₂), die OH in HO₂ umwandeln, können als H₂O₂-Vorläufer bezeichnet werden. Folgendes Schema faßt die Gasphasenchemie des H₂O₂ zusammen:



Jedoch wurde unter mitteleuropäischen Bedingungen während sog. Sommersmog-Episoden ein Anstieg der H₂O₂-Konzentration mit dem des O₃ beobachtet (vgl. Abb. 1).

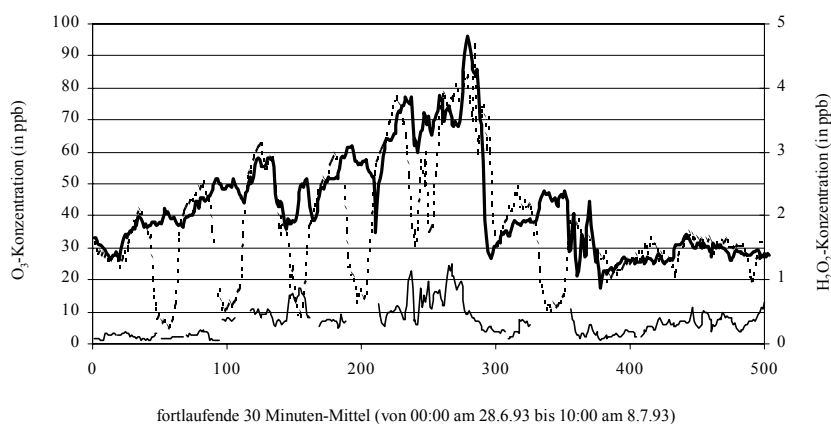


Abb. 1 Variation der Konzentration (28.6. bis 8.7.1993) von O₃ am Brocken (starke dunkle Linie), in Harzgerode bei 430 m Höhe (gestrichelte Linie) und H₂O₂ am Brocken (untere Linie); keine H₂O₂-Daten bedeutet Datenausfall, nach Möller u.a. (1995)

Diese Koinzidenz ist aber kein Ergebnis einer lokalen Photochemie, sondern ein Konzentrationsverhalten, welches im wesentlichen durch Transport und dabei erfolgreicher Akkumulation beider Komponenten durch Überwiegen der Quellen gegenüber den Senken zu sehen ist.

Wegen seiner Reaktionsträgheit in der Gasphase wird H_2O_2 im Unterschied zu seinen radikalischen Vorgängern akkumuliert und transportiert. Daher dürften meteorologische Prozesse eine große Rolle bei der Konzentrationsverteilung spielen – analog wie für Ozon. Aus Messungen vertikaler H_2O_2 -Profile geht hervor, daß die Konzentration in der freien Troposphäre wesentlich größer ist als in der Grenzschicht, wobei ein lokales Maximum in der Inversionsschicht gefunden wird (Tremmel u.a., 1993), das möglicherweise mit dem starken Abfall des Taupunktes mit zunehmender Höhe zusammenhängt (die Rate der H_2O_2 -Bildung hängt stark vom H_2O -Partialdruck ab). Allerdings ist es auch nicht ausgeschlossen, daß das Maximum zwischen 1 und 2 km Höhe (Wolkenschicht) mit einer Flüssigphasenproduktion von H_2O_2 zusammenhängt. Die Abnahme zum Erdboden in der Grenzschicht hängt offenbar mit dem Anstieg der NO -Konzentration und mit der Zunahme weiterer Senkenprozesse (Trockenablagerung, S-IV-Oxidation) zusammen. Die Anwesenheit von CO und vor allem VOC beschleunigt die Umwandlung $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$ und damit die H_2O_2 -Bildung. Eine Schlüsselrolle spielt das RO_2 -Radikal. Bei hoher HO_2 -Konzentration (relativ zu O_3 und RO_2) und wenig NO werden organische Peroxide (ROOH) gebildet, was zu einer Verminderung der Stöchiometrie bzgl. H_2O_2 führt. Die Reaktion $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ ($k \sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wird jedoch kaum von Bedeutung sein im Vergleich zu $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ (organische Peroxidbildung, $k \leq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Gleichfalls wird die Reaktion $\text{RO}_2 + \text{O}_3$ ($k \sim 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zu $\text{RO}_2 + \text{NO}$ ($k \leq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) völlig vernachlässigbar in der unteren Troposphäre sein (Atkinson und Lloyd, 1984). Bei hoher O_3 -Konzentration (relativ zum VOC) und wenig NO wird H_2O_2 entsprechend dem Schema (1) nach folgender Bruttogleichung gebildet:



Bei Anwesenheit von NO/NO_2 läuft



ab und somit sowohl eine O_3 -Rückbildung (über die NO_2 -Photolyse) und schließlich bei ausreichend hoher NO -Konzentration ($> 1 \text{ ppb}$) eine Netto- O_3 -Bildung (kein H_2O_2).

Beide Beziehungen sind Extremfälle, welche nur eine theoretische Stöchiometrie charakterisieren sollen. Es ist aber offensichtlich, daß hohe VOC -Konzentrationen die H_2O_2 -Bildung begünstigen; gleichzeitig wird O_3 verbraucht. Eine geringe NO -Konzentration begünstigt die H_2O_2 -Bildung, anderenfalls die Bildung organischer Peroxide. Hohe NO -Konzentrationen verhindern eine H_2O_2 -Bildung. Nicht berücksichtigt wurden die vielen Konkurrenz-Reaktionen. Insbesondere spielt NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) eine entscheidende Rolle als OH -Radikalsenke. Deshalb wird die H_2O_2 -Bildung in der Gasphase besonders empfindlich abhängig von NO_x sein, was auch durch Feldmessungen bestätigt wurde.

Ein interessanter Bildungsmechanismus in der Gasphase, der außerdem der einzige Prozeß ohne erforderliches Sonnenlicht ist (folglich auch in der Nacht abläuft), stellt die Ozonolyse von Alkenen bei hohen Wasserdampfkonzentrationen dar:



Während vor einigen Jahren dabei als notwendiges Zwischenprodukt die Bildung von HO_2 angenommen wurde, zeigen neuere Untersuchungen auch eine direkte Bildung von H_2O_2 (Sauer

u.a., 1999). Da Alkene noch wesentlich schneller mit OH reagieren, sind gerade Reaktionsbedingungen, bei denen eine sehr geringe oder vernachlässigbare OH-Konzentration angenommen werden kann (nachts, starke Bewölkung) eine Voraussetzung zur H₂O₂-Bildung. Rkt. (10) kann neben Wäldern mit ihren hohen Terpenemissionen auch in städtischen Gebieten mit hohen Alken-Emissionen bedeutend sein. Weinstein-Lloyd u.a. (1998) nehmen an, daß ein während photochemischer Episoden in den USA beobachteter Anstieg der H₂O₂-Konzentration auf der Ozonolyse anthropogen emittierter Alkene beruht.

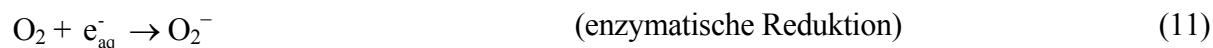
2.4 Flüssigphasenchemie von Wasserstoffperoxid

Sowohl das Radikal HO₂ als auch das Produkt H₂O₂ sind sehr gut wasserlöslich und gehen bei Anwesenheit atmosphärischen Flüssigwassers (Wolken, Nebel, Dunst, Niederschlag) aus der Gas- in die Flüssigphase über (Schwartz, 1984; McElroy, 1986). Feldmessungen zeigen das; Versuche, über das *Henry*-Gleichgewicht ein Phasengleichgewicht nachzuweisen, sind widersprüchlich (z.B. Macdonald u.a., 1995). Aus theoretischen Überlegungen (Möller, 1999b) folgt, daß es kein *bulk*-Phasengleichgewicht im atmosphärischen Multiphasensystem geben kann. Da das OH-Radikal wesentlich weniger löslich ist, wird in Wolken in der Gasphase das OH/HO₂-Verhältnis stark gestört und damit die photochemische Netto-O₃-Bildung verringert (Lelieveld und Crutzen, 1991).

In der Flüssigphase sind zahlreiche Reaktionen des HO₂/O₂⁻ bekannt (Gunz und Hoffmann, 1990b). Es besteht ein Redoxgleichgewicht HO₂/O₂⁻ \longleftrightarrow H₂O₂, das von zahlreichen TMI (ins. Fe, Cu und Mn) in den verschiedenen Oxidationsstufen bestimmt wird. In Analogie zur Gasphase reagiert das HO₂-Radikal (HO₂+HO₂ und HO₂+O₂⁻) zum H₂O₂ (McElroy, 1986). Wesentlich schneller jedoch läuft die säurekatalysierte Reaktion zwischen HO₂ und O₂⁻ mit Übergangsmetallionen ab (Gunz and Hoffmann, 1990b).

In der Flüssigphase stellt es das wichtigste Oxidationsmittel für gelöstes SO₂ dar. In den vergangenen 10 Jahren hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß H₂O₂ in der Flüssigphase auch durch verschiedene Mechanismen gebildet werden kann. Ist die atmosphärische SO₂-Konzentration hoch, so ist ausreichend S(IV) in der Flüssigphase vorhanden und reagiert sehr schnell mit H₂O₂, wodurch dessen Verweilzeit auf wenige Minuten in Wolken (und Niederschlag) begrenzt wird. Erst wenn in der Gasphase [SO₂] < 1 ppb, so überwiegt die Bildung von H₂O₂ in der Flüssigphase den Abbau und es wird akkumuliert, d.h. die Flüssigphase stellt eine Netto-Quelle dar.

Es ist seit langem in der Wasserchemie und Biochemie bekannt, daß in wäßriger Phase eine Bildung von Oxidantien erfolgt (z.B. durch Strahlung und direkte Aufnahme von Oxidantien) und zu Zellschädigungen führen kann (oxidativer Streß), s. z.B. Möller (1989). Diese Reaktionen laufen als biochemisch-enzymatische Katalyse ab:

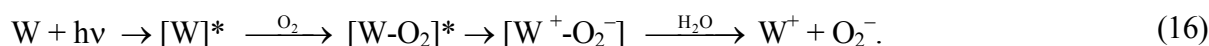


Die hohe phytotoxische bzw. allgemein zellschädigende Wirkung des H₂O₂ besteht zweifellos in der Bildung von OH-Radikalen in der Flüssigphase nach der *Fenton*-Reaktion.

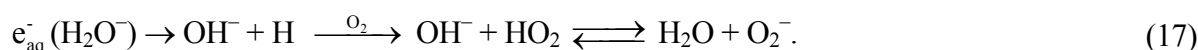
In den letzten Jahren ist ein sehr effektiver Flüssigphasen-H₂O₂-Bildungsweg gefunden worden (Faust und Allen, 1992; Anastasio u.a., 1997; Wohlgemuth u.a., 1998), wobei ein

Elektronentransfer auf gelöstes O₂ durch Photoanregung von sog. Chromophoren erfolgt. Bereits 1988 (Kormann u.a., 1988) wird über eine photokatalytische H₂O₂-Bildung in wäßrigen Suspensionen von Oxiden (TiO₂, ZnO, Wüstensand) berichtet, wobei ebenfalls freie Elektronen durch eine Halbleiterwirkung entstehen. Auch führt die Photolyse von Fe(III)-Oxalaten (Zuo und Hoigné, 1992) direkt zur Bildung von H₂O₂. In wolkenchemischen Modellen sind diese Prozesse noch nicht mathematisch erfaßt (Möller und Mauersberger, 1995).

In Hydrometeoren wird eine Radikalbildung beispielsweise über ein Chromophor W (Faust und Allen, 1992) diskutiert:

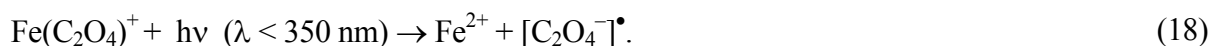


Die chemische Form der Chromophore ist unbekannt; es wird angenommen, daß es sich um organische Verbindungen, TMI und unidentifizierte anorganische Verbindungen handelt. Kürzlich durchgeführte Experimente (Anastasio u.a., 1997) zeigten, daß vielfältige natürlich vorkommende Verbindungen (aromatische Carbonyle, z.B. Methoxybenzaldehyd und Methoxyazetophenon), die bei der Verbrennung von Biomasse (insbesondere Holz) gebildet werden, aber auch aus huminartigen Substraten von Bodestaub entstammen könnten, in wäßriger Phase ein Chromophor darstellen und bei Bestrahlung zur H₂O₂-Bildung führen. Bemerkenswerterweise wurden die Phenole dabei, die Carbonyle jedoch nicht zerstört. Experimentell ist die Peroxid-Bildung bei Bestrahlung von Regenwasser nachgewiesen. Die angeregte Singulett-Sauerstoff-Spezies wurde spektroskopisch nachgewiesen – sie hat infolge von *quenching* (Energieverlust durch Stoß) eine sehr kurze Verweilzeit. Obgleich die vorgeschlagenen Mechanismen hypothetisch sind, dürfte als Elementarschritt die Bildung eines aquatisierten Elektrons e_{aq}⁻ angenommen werden. Entsprechend Gl. (11) kann dieses nun direkt auf gelöste O₂-Moleküle übertragen werden oder über den analog zur Gasphase bekannten Zwischenschritt der H-Bildung zur Peroxo-Radikalbildung führen:



Die Bildung von H₂O₂ wird dabei im sauren Medium beschleunigt (Anastasio u.a., 1997). Die direkte Übertragung von e_{aq}⁻ auf O₂ und H⁺ sowie die Rekombination von H mit O₂ sind sehr schnelle Reaktionen (~ 2·10¹⁰ l mol⁻¹ s⁻¹), s. Bielski u.a. (1985). Für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers auf Hydroniumionen (H_{aq}⁺ + e_{aq}⁻ → H_{aq}) wird k = 2,3·10¹⁰ l mol⁻¹ s⁻¹ angegeben (Tojima u.a., 1999).

Eine weitere bedeutende photolytische Radikalquelle geht von F(III)-Oxalato-Komplexen aus:



Das Oxalat-Radikal [C₂O₄⁻]^{*} überträgt ein Elektron auf gelöstes O₂ unter Bildung des Peroxo-Anions O₂⁻ (vgl. Rkt. 11) und gleichzeitigem Zerfall des Radikalrestes zu CO₂:



Die Bildung von H₂O₂ nach obigem Reaktionsschema, also im Ergebnis der Photolyse von Fe-Oxalat, wurde von Zuo und Hoigné (1992) nachgewiesen. Offen bleibt die Frage nach der Herkunft von Oxalsäure (COOH)₂ in der Atmosphäre. Sie gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren und findet sich in der Natur auch als Salz (Beyer, 1966), so daß eine primäre

natürliche Emission möglich ist. Nicht unwahrscheinlich ist auch die Bildung durch Gasphasenoxidation der entsprechenden C₂-Vorläufer (Glyoxal, das wiederum aus Ethan und Ethanal gebildet wird).

Neben dem direkten Gastransfer von HO₂ dürfte diese Flüssigphasenbildung des HO₂/O₂⁻ zukünftig von großem Interesse sein, da bisher (aufgrund fehlender „zuverlässiger“ kinetischer Daten) diese Prozesse in keinem numerischen Modell der atmosphärischen Flüssigphasenchemie berücksichtigt werden. Anastasio u.a. (1997) berechneten H₂O₂-Bildungsraten von 3-8 μmol h⁻¹ in der Flüssigphase bei Anwesenheit von 10 μmol l⁻¹ Chromophoren (methoxysubstituierte Aldehyde und Ketone). Als wichtigste Quelle von Oxidantien in der Tropfenphase wurde bisher der Übergang von O₃, OH, HO₂ und H₂O₂ aus der Gas- in die Flüssigphase angenommen (Abb. 2).

Die gelösten Peroxide verhalten sich als schwache Säuren, wobei die H₂O₂-Protolyse für atmosphärisches Wasser nicht relevant ist (pH > 10 wäre erforderlich). Die Protolyse von HO₂ ist dagegen von großer Bedeutung (pK = 4,7), da beide Spezies unterschiedliche chemische Reaktionen eingehen und damit die Oxidantienchemie in wesentlichen Teilen pH-abhängig macht:

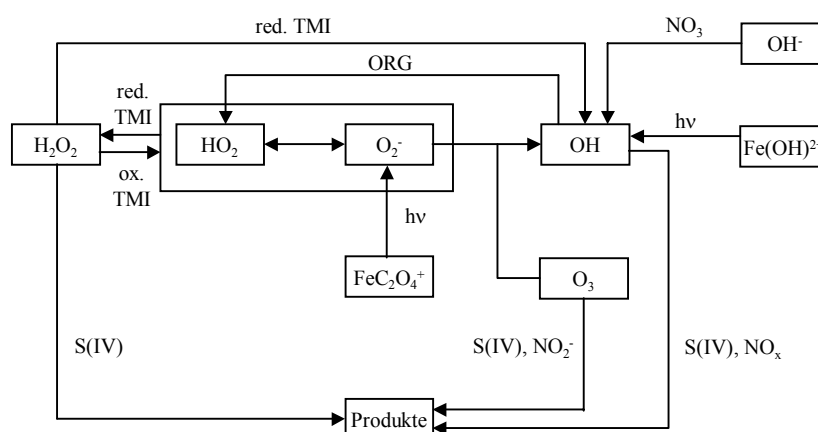
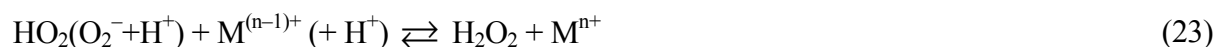


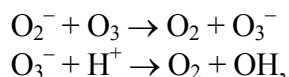
Abb. 2 Schema der Oxidantienchemie in der atmosphärischen Flüssigphase

Aus Abb. 2 geht hervor, daß die Oxidantien in der Flüssigphase durch gekoppelte Bildungs- und Abbauprozesse miteinander verknüpft sind. Von besonderer Bedeutung ist die Anwesenheit von S(IV), da O₃, OH und H₂O₂ durch die Umwandlung S^{IV} → S^{VI} verbraucht werden (s. nächstes Kapitel). Die SO₂-Konzentration in der Gasphase und der pH-Wert der Tropfenphase bestimmen somit das atmosphärische Oxidationspotential im Multiphasensystem (z.B. in einer Wolke). In einer S(IV)-limitierten Flüssigphase (etwa < 1 ppb SO₂) dominieren folgende Reaktionen:



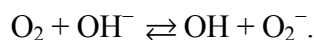
Im Ergebnis dieser Reaktionen existiert eine vom Redoxpotential abhängige Relation zwischen HO_2/O_2^- und H_2O_2 , wobei mit Zunahme des Oxidationspotentials eine H_2O_2 -Bildung dominiert. Reaktion (21) verläuft analog zum Mechanismus der Gasphasenchemie über eine H-Abstraktion, nachfolgende O_2 -Adduktbildung und schließlich HO_2 -Bildung. Nicht in jedem Fall sind die organischen Produkte bekannt. Vom Gesichtspunkt der Modellierung aus spielte dieser Prozeß bisher nur als OH-Senke und HO_2 -Quelle eine Rolle, allerdings gewinnt die organische Flüssigphasenchemie zunehmend auch aus toxikologischen Gesichtspunkten an Bedeutung. Es wird davon ausgegangen, daß Aldehyde zu Alkansäuren und diese zu unbekanntem Produkten umgewandelt werden.

Gl. (22) stellt eine Folge von Elementarreaktionen dar:



und wird als eine wichtige O_3 -Senke betrachtet (Lelieveld und Crutzen, 1990). Diese Reaktion verläuft signifikant nur bei höherem pH und niedrigen S(IV)-Konzentrationen (Möller und Mauersberger, 1992).

Eine spontane Radikalbildung in wäßriger Phase, welche die Autoxidation verschiedener Stoffe, beispielsweise S(IV) erklärt, wird im alkalischen Mileu beschrieben (Schroeter, 1963; Walling, 1957):

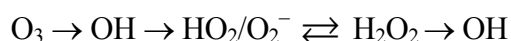


Die Bildung von H_2O_2 über die zur Gasphase analoge Rkt. (25) kann bei Anwesenheit von TMI (welche immer vorausgesetzt werden darf) im Vergleich zu Rkt. (23) vernachlässigt werden. Der H_2O_2 -Abbau nach der *Fenton*-Reaktion (24) – neben Fe verläuft diese Reaktion auch mit Mn und Cu – ist vergleichsweise langsam, so daß die atmosphärische Flüssigphase eher eine Tendenz zur Akkumulation von H_2O_2 aufweist. Jedoch kann Fe(II) die „scheinbare“ Ausbeute an H_2O_2 infolge der *Fenton*-Reaktion stark senken (Weinstein-Lloyd und Schwartz, 1992).

Es ist anzunehmen, daß organische Radikale (RO , RO_2) und Peroxide (ROOH) ebenfalls von Bedeutung sind, obgleich – außer für die S(IV)-Oxidation – bisher wenig über deren Flüssigphasenchemie bekannt ist. Der große Unterschied zur Gasphase besteht darin, daß die Flüssigphase – trotz einer vom Prinzip vergleichbaren Chemie (s. Abb. 3) – keine Quelle von Ozon ist. Die nachgewiesene Photolyse von Nitrat



ist zu langsam ($j \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), um in der Flüssigphase im Vergleich zum O_3 -Gastransfer Berücksichtigung zu finden. So läuft die Kette



ab, wobei zusätzlich zum gas-flüssig-Transfer die OH- und HO_2 -Flüssigphasenbildung aus photolytischen Reaktionen berücksichtigt werden muß.

Unter S(IV)-limitierten Verhältnissen, d.h. abnehmender SO_2 -Gasphasenkonzentration (maritime Atmosphäre und infolge der Rauchgasentschwefelung auch zunehmend in kontinentalen Regionen) dürfte die H_2O_2 -Bildung über die Flüssigphase nach dem in Abb. 2 dargestellten Schema von größerer Bedeutung sein als die (relativ langsame) Gasphasenbildung nach $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 (+\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Zwischen der Gas- und Flüssigphasenoxidantienchemie besteht eine gewisse Analogie, insbesondere in der Rolle der VOC als OH- \rightarrow HO_2 -Überträger,

wobei jedoch als wesentliche Reaktionspartner in der Gasphase NO_x und in der Flüssigphase S(IV) und TMI auftreten (Abb. 3).

Der Fluß von H_2O_2 in den Tropfen erhöht sich stark infolge der Reaktion $\text{S(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2$ mit steigender SO_2 -Gasphasenkonzentration (s. nächstes Kap.). Umgekehrt sinkt die Rate des SO_2 -Transfers mit zunehmender SO_2 -Konzentration infolge Selbstinhibition durch abnehmenden pH-Wert und kleiner werdendes H_{eff} , vgl. Tab. 1. Diese Beispiele zeigen, wie stark die atmosphärische SO_2 -Konzentration das atmosphärische Oxidationspotential (hier als Konzentration von O_3 und H_2O_2 aufgefaßt) beeinflusst – dieser Zusammenhang wurde bisher ungenügend untersucht.

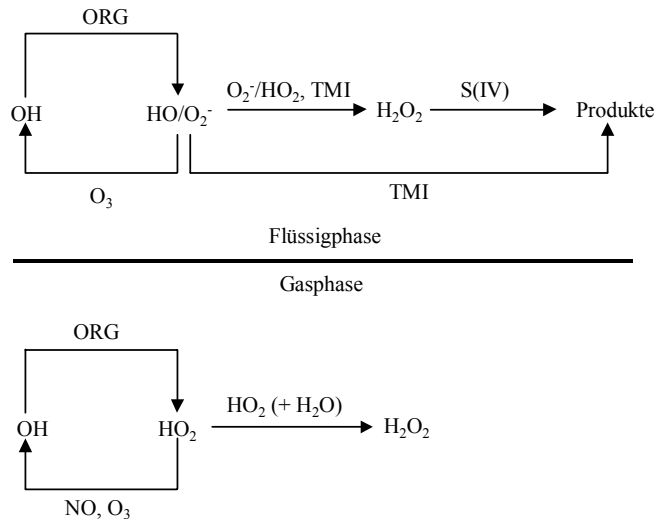
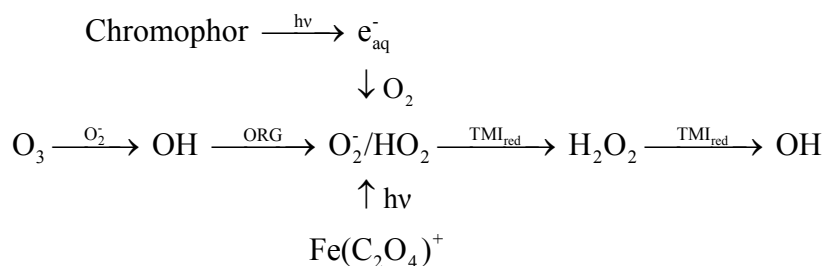


Abb. 3 Vergleich der Oxidantienchemie zwischen Gas- und Flüssigphase

Tab. 1 Mittlere Auswaschkoeffizienten von SO_2 und H_2O_2 in Abhängigkeit von der SO_2 -Gasphasenkonzentration, nach Möller (1995b)

Substanz	λ in 10^{-4} s^{-1} bei einer Konzentration von (in ppb)			
	0,1	1,0	2,0	5,0
H_2O_2	4,1	13,5	69,0	269,0
SO_2	27,9	8,8	3,6	0,8

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß neben dem gas-flüssig-Transfer von H_2O_2 und HO_2 in der Flüssigphase Oxalate, Ozon und Chromophore Ausgangssubstanzen der H_2O_2 -Bildung sind – notwendig ist stets das Vorhandensein von Sonnenstrahlung:



Es wurde bereits erwähnt, daß die Photolyse von H_2O_2 sehr langsam abläuft und als einzige wichtige Senke (bei Abwesenheit von Niederschlägen) die trockene Deposition auftritt. Wichtigste Senke stellt jedoch die Flüssigphase dar, einmal als nasse Deposition und zum anderen durch S(IV)-Oxidation. Im Sommer trägt H_2O_2 zu 90% zur S(IV)-Oxidation bei, hingegen im Winter nur zu 30% (s. a. nächstes Kap.). Deshalb kann festgestellt werden, daß die atmosphärische SO_2 -Konzentration (oberhalb eines Schwellenwertes von etwa 1 ppb) im wesentlichen die atmosphärische H_2O_2 -Konzentration bestimmt, jedoch ist diese Beziehung nichtlinear (Meagher u.a., 1990).

Modellergebnisse zeigen, daß eine Nettobildung von H_2O_2 erfolgt (Möller und Mauersberger, 1992). Die Bildung von H_2O_2 in der wäßrigen Phase in der Atmosphäre wurde erstmals von Heikes u.a. (1982) vorgeschlagen. Obwohl die Bildungsrate in der Flüssigphase um Größenordnungen höher ist als in der Gasphase, dürfte dieser Weg infolge des geringen Wolkenflüssigwassergehalts (LWC) und des kleinen (statistischen) Anteils von Wolken in der Grenzschicht im Vergleich zur Gasphasenbildung global vernachlässigbar sein. Auf das Volumen Luft bezogen, trägt dieser Bildungsmechanismus mit etwa 10^{-7} ppb s^{-1} (Möller und Mauersberger, 1992) um zwei Größenordnungen weniger bei als die Gasphasenreaktion mit etwa 10^{-5} ppb s^{-1} (Martin u.a., 1997). In Regionen mit häufiger Wolkenbildung könnte dieser Vergleich jedoch anders ausfallen. Auch ist zu bedenken, daß in der Nähe von Wolken erhöhte photochemische Aktivitäten auftreten und somit zu einem indirekten Einfluß von Wolken auf Gasphasen-Bildungsraten führen können.

2.5 Oxidation von S(IV) durch Wasserstoffperoxid

Diese Reaktion wurde zuerst von Hoffmann und Edward (1975) untersucht und in ihrer Bedeutung für die Atmosphäre von Penkett u.a. (1979) erkannt; viele weitere Studien (Tab. 2) haben im wesentlichen die Kinetik bestätigt, die nach folgendem Gesetz abläuft:

$$-(d[\text{S(IV)}]/dt)_{\text{aq}} = (d[\text{S(VI)}]/dt)_{\text{aq}} = R = k_{25} [\text{H}^+][\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (27)$$

Es wird folgender Mechanismus mit einem schnellen Vor-Gleichgewicht und einer geschwindigkeitsbestimmenden sauren Hydrolyse von HSO_4^- (Peroxomonosulfat) angenommen:



Möller und Mauersberger (1995) empfehlen $k_{27} = (5,3 \pm 2,7) \cdot 10^7 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Chandler u.a. (1988) fanden bei Feldexperimenten am Great Dun Fell (Schottland) einen wesentlich höheren Wert $k_{27} = (3,4 \pm 1,4) \cdot 10^8 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem frühesten aus Laborexperimenten bekannten Wert von Hoffman und Edwards (1975), vgl. Tab. 2.

Tab. 2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2$

Autor	k in $10^7 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Hoffman und Edwards (1975)	35,0
Penkett u.a. (1979)	2,6
Martin und Damschen (1981)	4,7
McArdle und Hoffmann (1983)	2,4

Kunen u.a. (1983)	8,0
Lee u.a. (1986)	9,5

Die Geschwindigkeit der Oxidation von S(IV) durch organische Peroxide (ROOH) liegt in der gleichen Größenordnung wie die mit H_2O_2 . Infolge der im allgemeinen wesentlich geringeren atmosphärischen Konzentration von ROOH (etwa $1/10$ der von H_2O_2) ist deren Beitrag zur Sulfatbildung dennoch gering (etwa 5%). Trotz Abhängigkeit der Flüssigphasenreaktion vom pH (vgl. Abb. 4) infolge des säurekatalysierten zweiten Schrittes (29) ist die Oxidation in der Wolke als offenes System pH-unabhängig, da

$$[\text{HSO}_3^-] = K_a \text{H}_{\text{SO}_2\text{p}(\text{SO}_2)} [\text{H}^+]^{-1} \text{ mit } K_a = [\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{SO}_2\text{-aq}]$$

und schließlich die kinetische pH-Abhängigkeit in der Flüssigphase durch die pH-Abhängigkeit der SO_2 -Löslichkeit, oder konkreter, der pH-abhängigen effektiven Henry-Konstante kompensiert wird. Für den auf das Luftvolumen bezogenen chemischen Umsatz ergibt sich

$$-\left(\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt}\right)_{\text{Luft}} = k_{\text{aq}} \cdot \text{RT} \cdot \text{LWC} \cdot \text{H}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{p}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{H}_{\text{SO}_2} \text{p}_{\text{SO}_2} K_a = k_{\text{Luft}} [\text{SO}_2]. \quad (30)$$

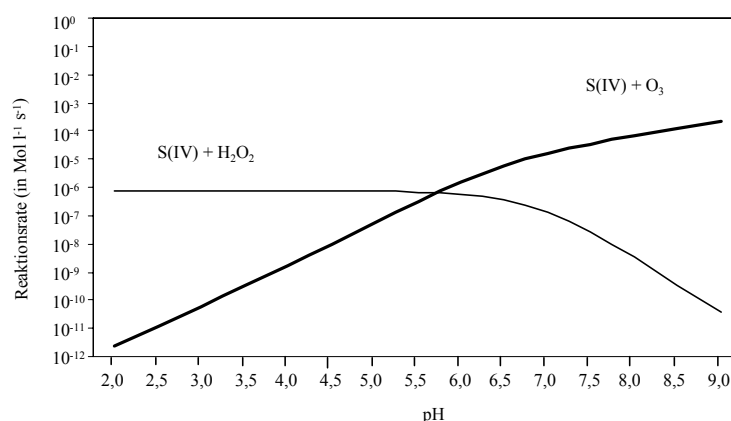


Abb. 4 Abhängigkeit der Reaktionsraten der S(IV)-Oxidation durch H_2O_2 und O_3 vom pH-Wert

Werden die bekannten²³ Werte in Gl. (28) eingesetzt und $\text{LWC} = 0,3 \cdot 10^{-6}$ sowie 1 ppb für $\text{p}(\text{H}_2\text{O}_2)$ angesetzt, folgt $(d[\text{S(VI)}]/dt)_{\text{Luft}} \sim 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ p}(\text{SO}_2)$, d.h. $k_{\text{Luft}} \sim 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und somit $\tau \sim 0,8 \text{ h}$. Bei 5 ppb SO_2 kann die Sulfatbildung 8 ppb h^{-1} in einer Wolke betragen. Das ist eine 100-fach höhere Rate im Vergleich zur maximal möglichen homogenen Gasphasenoxidation nach $\text{SO}_2 + \text{OH}$ an einem Sommertag. Unter Berücksichtigung des vertikalen Volumenanteils von Wolken (etwa 25%) an der planetaren Grenzschicht und eines „mittleren“ LWC-Gehalts (Zeitanteil Wolken pro Jahr von etwa 30%) reduziert sich die mittlere Sulfatbildung durch H_2O_2 im Jahr auf $0,6 \text{ ppb h}^{-1}$. Damit wird aber auch deutlich, dass der „Fehler“ von k_{aq} für die Abschätzung des volumenbezogenen Umsatzes in der Atmosphäre unbedeutend ist, da die wolkenstatistischen Parameter bestimmend sind.

²³ Beispielsweise beträgt der Mittelwert des LWC für die Periode Mai bis Oktober 1998 am Brocken $327 \pm 205 \text{ mg m}^{-3}$, basierend auf 10-Minuten-Mittelwerten. Die 10-Minuten-Mittelwerte haben einen Variationsbereich (min-max) von 10 bis 1370 mg m^{-3} .

2.6 Budget: Bildung und Abbau von Wasserstoffperoxid

Für H_2O_2 gilt (wie für jeden Spurenstoff), daß die atmosphärische Konzentration durch die Bilanz der Quellen und Senken bestimmt wird. Folgende Quellen können zusammenfassend festgehalten werden:

- Biomasseverbrennung als einzige bisher bekannt gewordene primäre Emission (Lee u.a., 1997),
- Photochemisch initiierte Bildung über das HO_2 -Radikal als Folgeprodukt der Photolyse von O_3 und Aldehyden; HO_2 kann entweder in der Gasphase oder auch nach Phasenübergang in der Flüssigphase zum H_2O_2 rekombinieren,
- thermische (also strahlungsunabhängige) Bildung in der Reaktion zwischen Ozon und Alkenen (Ozonolyse),
- Zerfall von O_3 in wäßriger Lösung (ebenfalls ein strahlungsunabhängiger Bildungsweg) unter schwach sauren bis alkalischen Bedingungen,
- photochemische Bildung in wäßriger Phase durch Elektronentransfer auf gelöstes O_2 (Photokatalyse) bei Anwesenheit sog. Chromophore.

Vorsichtige Abschätzungen (s. weiter unten) ergeben, daß die raum-zeitlich integrierte Rate der Flüssigphasenbildung wenigstens in der gleichen Größenordnung wie die Gasphasenbildung nach $2\text{HO}_2(+\text{H}_2\text{O})=\text{H}_2\text{O}_2$ liegen kann. Das heißt, in Wolken wird zunächst wesentlich mehr H_2O_2 produziert und – wenn keine Flüssigphasensenke wirkt – nach Evaporation in die Gasphase überführt. Das führt zu erhöhten Gasphasenkonzentrationen. Ein lokales Maximum (Tremmel u.a., 1993) der H_2O_2 -Konzentration zwischen 1-2 km (Inversionsschicht \approx Wolkenschicht!) könnte darauf hindeuten. Allerdings wird sowohl in die Wolkenwasserphase transportiertes als auch hierin gebildetes H_2O_2 bei Anwesenheit ausreichend hoher SO_2 -Konzentrationen (> 1 ppb) quantitativ verbraucht zur Sulfatbildung (Möller und Mauersberger, 1992).

Chromophore (z.B. aromatische Carbonyle) können durch Biomasseverbrennung in die Luft abgegeben werden. Auch werden huminartigen Substanzen chromophore Eigenschaften zugeschrieben, sie wurden inzwischen in Aerosolpartikeln (Havers u.a., 1998) und im Wolkenwasser (Feng u.a., 1999) gefunden. Nach diesem Bildungsweg wird zwar Sonnenlicht, aber keine Oxidantien als Vorläufer benötigt. Die vorgeschlagene Flüssigphasenbildungsrate ($4\text{--}8 \mu\text{M l}^{-1}\text{h}^{-1}$ für $\text{pH} = 3,7$; die Rate ist stark vom pH abhängig nach Faust u.a., 1993) scheint diesen Prozeß zu einer bedeutenden Quelle an atmosphärischem H_2O_2 zu machen ($\sim 10^{-4}$ ppb s^{-1} in einer Wolke). Unter Berücksichtigung wolkenstatistischer Parameter kann ein Minderungsfaktor $\leq 0,1$ für die Grenzschicht angenommen werden, so daß die luftbezogene Flüssigphasenbildung in der gleichen Größenordnung ($\sim 10^{-5}$ ppb s^{-1}) wie die Gasphasenproduktion aus HO_2 angesehen werden könnte.

Die vorgestellten Bildungsraten beziehen sich auf Sommer- und Mittagsbedingungen. Die mittlere Jahresbildung wird wesentlich geringer sein und in Beziehung zur Sonnenstrahlung muß ein starker Jahresgang angenommen werden. Unter Annahme einer mittleren Mischschichthöhe von 1500 m und einer mittleren jährlichen Bildungsrate von $\sim 0,3 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ergibt sich ein Gesamtfluß für die Nordhemisphäre von $\sim 0,9 \text{ Teq H}_2\text{O}_2 \text{ a}^{-1}$ als maximaler Wert. Da SO_2 die chemische Hauptsenke von H_2O_2 in der Atmosphäre ist, kann nun die SO_2 -Emission (nur Nordamerika und Westeuropa) zu Vergleich gezogen werden (in Teq a^{-1}): 1,9 (für 1970), 1,6 (für 1980), 1,2 (für 1990) und geschätzt 0,3 (für 2000). Somit wird deutlich, daß sich das chemische Regime von einer oxidantien- zu einer schwefellimitierten Situation wandelt. Dabei muß darauf

hingewiesen werden, daß nur $\leq 40\%$ der anthropogenen SO_2 -Emissionen in der Atmosphäre zu Sulfat umgewandelt werden. Folglich muß mit einem Anstieg der atmosphärischen Verweilzeit des H_2O_2 gerechnet werden, die grob abgeschätzt 0,58 d in einer schwefelreichen und 0,83 d in einer schwefelfreien Atmosphäre beträgt. Für diese Abschätzung wurden folgende Parameter verwendet: τ_d der trockenen Deposition 1 d (basierend auf $v_d = 2 \text{ cm s}^{-1}$ und $h = 1500 \text{ m}$), $\tau_{\text{chem}}(\text{Photolyse}) = 30 \text{ d}$, $\tau_{\text{chem}}(\text{Wolken}) = 2 \text{ d}$ und τ_w der nassen Deposition 6 d. Unter Verwendung der Beziehung $M = \tau \cdot F$, wobei M die Gesamtmasse in der Atmosphäre (proportional zur Konzentration) und F den Fluß im Sinne des Quellterms hier bezeichnen sollen, ergibt sich, daß der Anstieg der Verweilzeit τ nur zu $\leq 50\%$ aus dem Anstieg von M resultiert. In Kap. 2.7 wird diskutiert, daß möglicherweise die atmosphärische H_2O_2 -Konzentration um 100% zwischen 1975 und 1995 anstieg. Dieser Widerspruch zur oben angeführten Berechnung läßt sich damit erklären, daß in die Beziehung $M = \tau \cdot F$ lediglich die homogene atmosphärische Box mit einer externen Quelle betrachtet wurde. Selbst wenn wir nun einen Beitrag der photokatalytischen Bildung des H_2O_2 in der Flüssigphase von Wolken in einer Größenordnung von 50% annehmen, können wir exakterweise die obige Verweilzeitberechnung nicht anwenden, da die trockene Deposition auf das in der Wolke gebildete H_2O_2 nur einen kleinen, eher vernachlässigbaren Einfluß haben wird im Vergleich zum Langstreckentransport, zur Gasphasenphotolyse und nassen Deposition. Außerdem verändert sich die Wolkenwasserphase mit Abnahme der SO_2 -Konzentration von einer H_2O_2 -Senke zu einer H_2O_2 -Quelle.

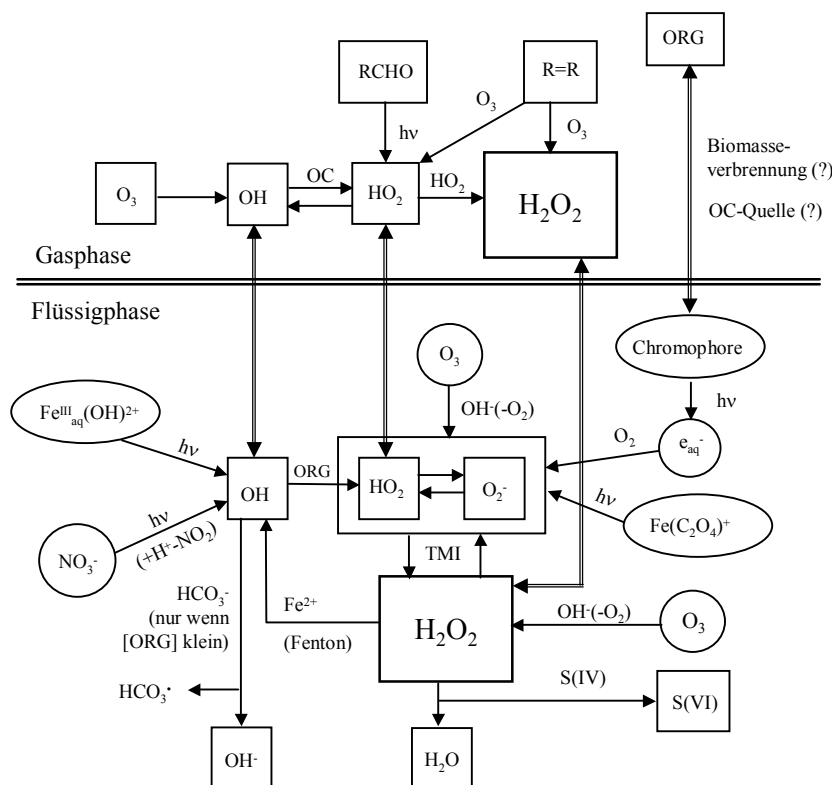


Abb. 5 Schema der Wasserstoffperoxid-Multiphasenchemie; OC (*organic carbon*) organische Verbindungen, TMI Übergangsmetalle (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Doppelpfeile des gas-flüssig-Transfers für O_3 nicht gezeichnet)

Numerische Modelle haben gezeigt (Möller und Mauersberger, 1992), daß bei Abwesenheit von SO_2 die Tropfenphase H_2O_2 akkumuliert, allein bei Berücksichtigung der Bildung in der Gasphase, des HO_2 -Transfers und der Flüssigphasenbildung aus HO_2/O_2^- . Bisher wurden die

photochemischen Bildungswege in der Flüssigphase (Abb. 5) noch nicht in die Modellierung mit einbezogen. Es kann aber mit Sicherheit angenommen werden, daß bei Abwesenheit von SO_2 – oder sehr kleinen Konzentrationen (< 1 ppb) – die atmosphärische Flüssigphase eine Quelle von H_2O_2 darstellt.

2.7 H_2O_2 -Konzentration und dessen zeitliche Variabilität

2.7.1 Messungen in der Gasphase

Erste Messungen von Wasserstoffperoxid wurden Anfang der 1970er Jahre in der Nähe von Los Angeles durchgeführt, jedoch wurde dessen Bedeutung erst mit seiner Rolle bei der S(IV)-Flüssigphasenoxidation Ende der 1970er Jahre bewußt (Penkett u.a. 1979, Möller, 1980) und stimulierte Messungen in der atmosphärischen Gas- und Flüssigphase.

Es sind bisher nur wenige Jahresgänge des gasförmigen H_2O_2 bekannt (Junkermann u.a. 1992; Dollard und Davies, 1993; Gilge, 1994). Ein erster in der Antarktis gewonnener Jahresgang wurde kürzlich publiziert (Riedel u.a., 2000), welcher analog zu kontinentalen Jahresgängen ist. Alle zeigen eine der Intensität der Sonnenstrahlung analoge Variation. Leider sind auch keine wiederholten Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden, die systematische Änderungen (z.B. Trends) charakterisieren könnten (Ausnahme: Harwell-Trend, s. Kap. 2.7). Nahezu alle publizierten H_2O_2 -Messungen beziehen sich auf Kurzzeitmessungen während Feldmeßkampagnen, oftmals zusammen mit Messungen in der Wolkenwasserphase, s. n. Kap. (z.B. Martin u.a., 1997; Tremmel u.a. 1993; Lee u.a., 1993; Dollard u.a., 1989; Heikes, 1992)²⁴. Einige großräumige Flugzeug- und Schiffsmessungen (Ray u.a., 1992; Jacob und Klockow, 1992; Perros, 1993; Tremmel u.a., 1993, Reeves, 1999; O’Sullivan u.a., 1999) erlauben Aussagen zur interhemisphärischen und vertikalen Verteilung. Zusammenfassend kann festgestellt werden, s.a. Tab. 3:

- die H_2O_2 -Konzentration ist generell niedriger (< 2 ppb) in der Grenzschicht als in der freien Troposphäre (2-8 ppb mit höchsten Konzentration über den Tropen), bodennahe „typische“ Konzentrationen im Sommer: 0,2 bis 0,8 ppb (Perros, 1993),
- sie nimmt in der Grenzschicht (1-2 km Höhe) sowohl von Süden als Norden (55°) von $0,50 \pm 0,25$ bis zum Äquator auf $1,6 \pm 0,6$ ppb zu; oberhalb 4 km nimmt sie stark ab und oberhalb 8 km bestehen keine breitenabhängigen Konzentrationen mehr (O’Sullivan u.a., 1999),
- sie nimmt bodennah vom Norden (50°N : 0,22 ppb) zum Äquator (0° : 1,85 ppb) etwa linear zu und steigt dabei am Äquator und über Afrika stark an (20°S : 2,52 ppb nach Jacob u. Klockow, 1992),
- sie steigt vom Boden (0,5 ppb) stetig bis zu einer Höhe von 2000 m an (1,5 ppb) und nimmt danach wieder ab, um bei 5000 m unter 0,2 ppb zu liegen (Ray u.a., 1992; Reeves, 1999); sie korreliert mit $[\text{H}_2\text{O}]$ und ist antikorreliert mit $[\text{O}_3]$ und $[\text{NO}]$,
- in hohen Breiten der NH ist sie um den Faktor 2 höher als in der SH (O’Sullivan u.a., 1999),
- H_2O_2 -Gasphasenkonzentrationen in der Grenzschicht über 2 ppb sind extrem selten oder unwahrscheinlich (und beruhen wahrscheinlich auf Meßfehlern, Jackson und Hewitt, 1999), hingegen kann die Konzentration organischer Peroxide 5 ppb und mehr betragen (Lee u.a., 1993),

²⁴ Weitere Meßergebnisse und Literaturangaben vor 1988 findet man bei Gunz und Hoffmann (1990), Sakugawa und Kaplan (1992) sowie Lee u.a. (2000).

- auf höheren Bergen (≥ 2000 m) zeigt H_2O_2 ein Nachtmaximum (wie O_3), Junkermann u.a. (1992), Watanabe u.a. (1995), wahrscheinlich im Wechsel der Einflüsse freier Troposphäre (mehr H_2O_2) und planetarer Grenzschicht (weniger H_2O_2)²⁵,
- in Reinluftgebieten im Flachland gibt es einen unterschiedlich stark ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum zwischen den frühen Abendstunden und Mitternacht^{26, 27},
- im urbanen und ländlichen Flachland zeigt H_2O_2 ein Nachmittagsmaximum,
- die H_2O_2 -Konzentration nimmt in der Gasphase bei Niederschlag und innerhalb von Wolken (*interstitial air*) stark ab,
- in der Nähe von Wolken wurde öfter eine erhöhte H_2O_2 -Konzentration gefunden,
- im Winter ist die H_2O_2 -Konzentration wesentlich geringer (Faktor ≥ 15) als im Sommer,
- die H_2O_2 -Konzentration korreliert mit der UV-Strahlung,
- in NO -armen Gebieten besteht eine Antikorrelation zwischen H_2O_2 und O_3 (im Tagesgang, nicht im Jahresgang),
- die H_2O_2 -Konzentration ist in Städten geringer als in ländlichen Gebieten (Tab. 3).

Der Tagesgang von H_2O_2 im kontinentalen Flachland ist in völliger Analogie zum Ozon (Dollard und Davies, 1992; Möller u.a. 1995) fast ausschließlich durch Vertikaltransport zum Boden nach Aufbrechen der Inversionsschicht nach Sonnenaufgang (die radikalische Gasphasenbildung ist zu langsam um die Konzentrationszunahme auch nur annähernd zu erklären) und durch Verarmen der bodennahen Schicht am Spätnachmittag infolge trockener Deposition bedingt. Allerdings werden häufiger keine charakteristischen Tagesgänge beobachtet. Sprunghafte Änderungen in der H_2O_2 -Konzentration können auch mit einem Luftmassenwechsel verbunden sein, wie sie häufig am Brocken beobachtet wurden.

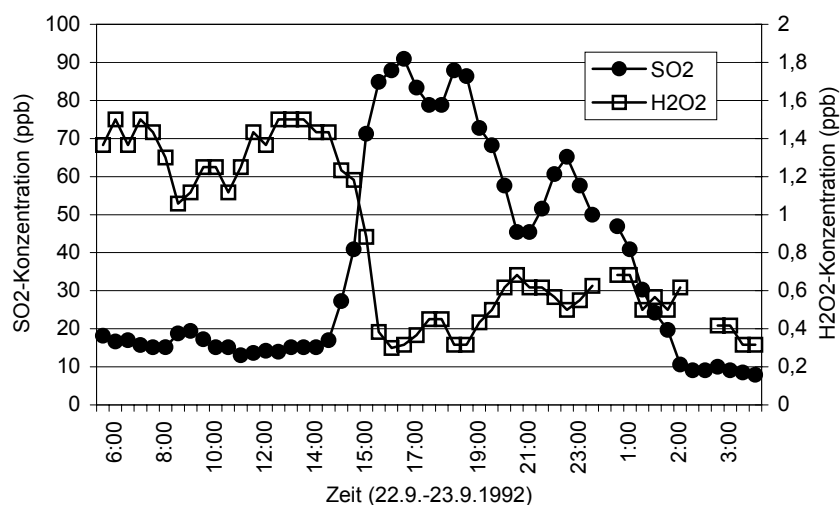


Abb. 6

Simultane
Messung von
Schwefeldioxid
und
Wasserstoffperoxid
an der
wolkenchemischen
Meßstation
Brocken
(unveröff.)

²⁵ Hewitt u.a. (1991) haben in den Colorado Mt. in 3000 m a.s.l. jedoch Maxima am Nachmittag und Minima in der nacht gefunden sowohl für H_2O_2 als auch organische Peroxide, deren Summe die H_2O_2 -Konzentration überstieg.

²⁶ Jacob u.a. (1990) fanden Tagesgänge in Dortmund und Brasilien sowie Tanner und Schorran (1995) im Grand-Canyon-Gebiet (USA) mit einem Maximum in den späten Nachmittagsstunden und einem Minimum in den frühen Morgenstunden; möglicherweise beeinflusst die effektive, aber sehr variable Trockendeposition von H_2O_2 den Tagesgang (Dommen u.a. (1995) nehmen $v_T = 2$ cm s^{-1} tagsüber und $0,4$ cm s^{-1} nachts an, wobei die Art der Oberfläche großen Einfluß hat). Bei einer „reinen“ photochemischen Gasphasenbildung kann der Tagesgang wesentlich von der HO_2 -Konzentration bestimmt werden (Maximum am Tag, Minimum nachts). Hohe NO -Konzentrationen unterdrücken allerdings die H_2O_2 -Bildung (ein von lokalen Emissionen unbeeinflusster Tagesgang zeigt ein NO -Maximum Mittags). Die weitere Diskussion wird zeigen, daß das H_2O_2 -Budget stark von lokalen Quellen- und Senkentermen abhängt und lokale Messungen keineswegs auf andere Orte übertragbar sind. Siehe auch weiter unten die Darstellung eigener Meßergebnisse.

²⁷ Ray u.a. (1993) fanden bei vertikalen Konzentrationsprofilen (Flugzeugmessungen) über Zentralarkansas zu allen Jahreszeiten nachts wesentlich höhere Konzentrationen (Faktor 2-3) als tagsüber.

Beispielsweise betrug die H₂O₂-Konzentration am 22.9.1992 Vormittags 1,1±0,1 ppb bei einer Luftmasse aus Süd (SO₂-Konzentration 15-20 ppb) und fiel simultan mit einer Luftmassenänderung nach SE, verbunden einem Anstieg der SO₂-Konzentration auf 80-90 ppb, auf 0,3-0,4 ppb. Wie beim Ozon, wurden am Brocken (1241 m a.s.l.) nie charakteristische Tagesgänge für H₂O₂ beobachtet. Dieses genannte Beispiel (Abb. 6) ist der uns einzige bekannte Fall einer Antikorrelation zwischen SO₂ und H₂O₂, wobei SO₂ als ein Tracer für verschmutzte Luftmassen steht. Derart hohe SO₂-Konzentrationen wurden nach 1995 nicht mehr auf dem Brocken registriert.

In der maritimen Hintergrund-Luft (Cape Grim, Tasmanien) wird in monatlich gemittelten Tagesgängen eine Antikorrelation zwischen H₂O₂ und O₃ sowohl im Sommer als auch im Winter beobachtet (Ayers u.a., 1996); lokale Zeit in Klammern:

	O ₃ -Min (12-18)	O ₃ -Max (22-08)	H ₂ O ₂ -Min (04-07)	H ₂ O ₂ -Max (18-02)
Jan. 1991	13,0 ppb	14,5 ppb	0,6 ppb	0,95 ppb
Okt.1991	26,8 ppb	27,7 ppb	0,6 ppb	0,95 ppb

Tab. 3 Bodennahe kontinentale Gasphasenkonzentrationen von H₂O₂ (in ppb), Sommerwerte, wenn nicht anders angegeben (USA-Werte vor 1980 wurden wegen möglicher Meßfehler nicht aufgenommen): So – Sommer, Wi - Winter

wann	wo	Mittel	Bereich	Autor
03/1988	Brasilien	1,0	0,2-2,4	Jacob u.a. (1992)
1985/1986	Dortmund	0,07	0,01-0,54	Jacob u.a. (1992)
1987-1990	San Bernardino (Calif.)		1-3	Sakugawa u. Kaplan (1993)
1988-94, So	Harwell (UK)	0,38±0,1		Dollard und Davies (1993)
1988-94, Wi	Harwell (UK)	0,1±0,05		Dollard und Davies (1993)
1989-1991	Schauinsland	0,33	0,09-0,93 ^a	Gilge (1994)
1990	Wank (1200-1800 m)	0,3	0,05-0,85 ^a	Junkermann u.a. (1992)
06/1992	östl. subtrop. Nordatlantik	0,63	0-1,5	Martin u.a. (1992)
05-06/1992	Grand Canyon (USA)	1-1,5	0,7-6	Tanner u. Schorran (1995)
05-06/1993	Bretagne (Frankreich)	~0,2	<0,1-1,2	Sauer u.a. (1997)
05/1995	Mace Head (Irland)	~10	0,1-1	Losno u.a. (1999)
	Bretagne (Frankreich)		0,05-0,15	Losno u.a. (1999)
06/1994	Portugal (Küste)	0,27	<0,025- 0,63	Jackson u. Hewitt (1996)
08/1993-94	Mt. Norikura (Japan) ^b		0,5-2	Watanabe u.a. (1995)
1997/1998	Antarktis (Neumayer-St.)	0,15	0,05-0,4	Riedel u.a. (2000)
1999-2001	Hohenpeissenberg	0,54±0,62 ^c	0,07-3,73	Gilge (2002)
07-08/1998	nördl. Berlin (BERLIOZ)		0,015-1,5	Moortgat u.a. (2002)
2000, So	Berlin	0,22	0,02-1,8	diese Arbeit
2000/01, Wi	Berlin	0,04	<0,01-0,26	diese Arbeit
2001, So	Berlin	0,12	0,03-0,44	diese Arbeit
2000/01, Jahr	Berlin	0,11±0,11 ^c		diese Arbeit

^a Monatsmittelwerte

^b 2770 m a.s.l.

° aus allen Einstundenwerten

Der H_2O_2 -Jahresgang zeigt ein Maximum zwischen November und Dezember (1,5 ppb) und ein Minimum im Juli (0,2 ppb).

Eine wichtige Senke für das bodennahe H_2O_2 stellt die trockene Deposition dar. Erste Messungen nach der *eddy-accumulation*-Technik wurden über einem Wald in Deutschland (Waldstein) von Valverde-Canossa u.a. (2001) durchgeführt und ergaben $v_d(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 \pm 1 \text{ cm s}^{-1}$. Der Tagesgang der H_2O_2 -Konzentration zeigt ein klares Maximum zwischen 14 und 16 Uhr, hingegen der der Trockendepositionsgeschwindigkeit eher ein Minimum in der späten Vormittagsstunden (11 Uhr). Einige wenige positive vertikale Konzentrationsgradienten (erhöhte H_2O_2 -Konzentrationen nachts) wurden im Sinne einer bodennahen Quelle (O_3 -Alken-Reaktion, s.o.) interpretiert²⁸.

Eine lokale Konzentrationszunahme (von 1,6 auf 4 ppb) auch direkt über Waldkronen in den Schweizer Alpen wurde von Dommen u.a. (1995) beobachtet und mit einer O_3 -Alken-Reaktion erklärt (s.a. Hewitt und Kok, 1991; Lee u.a. 1993). Messungen von Jacob u.a. (1987) zeigten, daß in Waldgebieten eine höhere H_2O_2 -Konzentration gefunden wurde als in urbanen Gebieten. Allerdings kann dieser Befund auch mit der erwähnten Antikorrelation zum NO erklärt werden. Aus der Abnahme der abendlichen von uns gemessenen H_2O_2 -Konzentration während des Berlioz-Experimentes 1998 ergab sich $\tau \approx 2 \text{ h}$ (Entfernungsrates $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) für H_2O_2 und $v_d(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 3 \cdot v_d(\text{O}_3)$, ein plausibler Wert. Über dem Ozean wurden geringere Entfernungsrates von $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gemessen (Martin u.a., 1997). Die trockene Deposition bestimmt wahrscheinlich den vertikalen Konzentrationsgradienten in der gesamten Grenzschicht (Reeves, 1999).

2.7.2 H_2O_2 -Messungen in Hydrometeoren (Wolken und Niederschlag)

Wegen seiner Bedeutung in der Flüssigphasenchemie wurde frühzeitig mit Feldmessungen von H_2O_2 (und organischen Peroxiden) in Wolken und Niederschlägen sowie Tau und sogar Aerosol begonnen, wobei zumeist auch H_2O_2 in der Gasphase erfaßt wurde (z.B. Bufalini u.a., 1979; Kok, 1980; Zika u.a., 1982; Richards u.a., 1983; Daum u.a., 1984; Kelly u.a., 1985; Kok, 1980; Oszyrna u.a., 1988; Jacob u.a. 1990; Noone u.a., 1991; Preiss u.a., 1994; Macdonald u.a. 1995; Sauer u.a., 1996; Deng und Zuo, 1999). Bufalini u.a. (1979) waren die Ersten, welche H_2O_2 im Regenwasser aus der neuen Erkenntnis seiner Rolle bei der S(IV)-Oxidation gemessen hatten. Nach den in Kap. 2.1 und 2.2 zitierten Arbeiten aus dem 19. Jahrhundert (an dieser Stelle sei bemerkt, daß im wesentlichen die qualitativen Erkenntnisse von 20 Jahren intensiver Forschung zwischen 1980 und 2000 bereits aus den frühen Arbeiten zwischen 1870 und 1880 bekannt waren!) ist die Arbeit von Matsui (1949) wohl die erste im 20. JH zu H_2O_2 -Messungen im Regenwasser in Japan.

Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefaßt:

- im Regenwasser werden Werte zwischen $< 0,04$ bis $> 100 \mu\text{mol l}^{-1}$ gefunden, wobei die mittleren Werte zwischen $5-20 \mu\text{mol l}^{-1}$ liegen,
- oftmals werden zu Beginn eines Regenereignisses maximale Konzentrationen gemessen, die stetig abnehmen²⁹,

²⁸ Allerdings kann ein (insb. sporadisch auftretendes) Nachtmaximum auch einfach durch vertikalen Transport aus der Reservoirschicht infolge Aufbrechens der stabilen Schichtung erklärt werden und derart beobachtet wurde in Portugal (Jackson und Hewitt, 1999; Dollard u.a., 1989).

²⁹ Dieses Verhalten wird generell auch für anorganische Ionen beobachtet und kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden: erstens auf die Aufkonzentrationen zu Beginn eines Regenereignisses infolge Verdampfen der ersten fallenden Tropfen und zweitens durch Auswaschen von Substanzen in der *sub-cloud*-Schicht durch die Regentropfen.

- im Sommer werden höhere Konzentrationen als im Winter gefunden,
- in Gewitterregen werden stark (Faktor 5-10) erhöhte H₂O₂-Werte gefunden (Kok, 1980; Zuo und Deng, 1999),
- in der Flüssigphase wird eine Antikorrelation zum S(IV)-Gehalt (und oftmals Sulfatgehalt) beobachtet,
- in frisch gefallenem Schnee werden niedrigere Werte gefunden (Faktor 2-3) als im Regen bei gleichen Ereignissen bzw. Perioden³⁰ (Gunz und Hofmann, 1990a),
- Niederschlag aus maritimen Luftmassen enthält mehr H₂O₂ als aus kontinentalen,
- die in Wolken enthaltene Menge an H₂O₂ übersteigt zumeist (in Reinluftgebieten) die Gasphasenmenge (positive Abweichung vom *Henry*-Gesetz).

In Tab. 4 und 5 sind Konzentrationsbereiche von H₂O₂ in Wolken und Niederschlag zusammengestellt.

Tab. 4 H₂O₂ im Wolkenwasser (in $\mu\text{mol l}^{-1}$), wenn nicht anders angegeben Sommerwerte

wann	wo	Mittel	Bereich	Autor
06/1983	NE-USA (Flugzeug)	<10	<03-66	Kelly u.a. (1985)
1978	UK (Flugzeug)		<0,3-72	Penkett (1980)
1985	Great Dun Fell (UK)		9-112	Chandler u.a. (1988)
1993	Great Dun Fell (UK)		0,1-162	Laj u.a. (1995)
	North Carolina		0,3-112	Barth u.a. (1989)
1982-1985	Mt. Whiteface, USA		<0,04-247	Olszyna u.a. (1988)
1982-1985	San Bernardino, Calif.	30-60	0,9-167	Sakugawa und Kaplan (1992)
1993-1999	Brocken		<0,5-25	Möller u.a. (unveröff.)

Tab. 5 H₂O₂ im Regenwasser (in $\mu\text{mol l}^{-1}$), wenn nicht anders angegeben Sommerwerte

wann	wo	Mittel	Bereich	Autor
1949	Japan		0,2-25	Matsui (1949)
1978, Sommer	North Carolina	6		Bufalini u.a. (1979)
1978, Winter	North Carolina		0,06-0,2	Bufalini u.a. (1979)
1979	Claremont, Calif.		0,3-47	Kok (1980)
1984-1986	Mt. Whiteface, USA		<0,04-40	Olszyna u.a. (1988)
1987-1990	San Bernardino, Calif.		10-90	Sakugawa und Kaplan (1992)
1989	Colorado		0,3-52,5	Hewitt u.a. (1991)
05-06/1993	Bretagne (Frankreich)		1,4-134,8	Sauer u.a. (1997)
05/1995	Mace Head (Irland)	~10	5-70	Losno u.a. (1999)
1997/98	Miami (USA)		2-25	Zuo und Deng (1999)
2000/01, So	Berlin	7,2	0,3-29	diese Arbeit
2000/01, Wi	Berlin	0,54	0,03-2,3	diese Arbeit

2.8 Langzeitverhalten (Trend)

Mit einem Anstieg der O₃-Konzentration, wie er langfristig beobachtet wurde, sollte auch eine Zunahme der entsprechenden Reaktionswege mit O₃ nach Rkt. (1) angenommen werden. Ob

³⁰ Schnee entstammt höheren atmosphärischen Schichten und infolge des oberhalb 2000 m abnehmenden vertikalen H₂O₂-Konzentrationsgradienten kann dieser Sachverhalt leicht erklärt werden.

dabei tatsächlich erstens H_2O_2 gebildet wird und zweitens dessen Konzentration zugenommen hat, bleibt spekulativ. Viele im gleichen Zeitraum angestiegene Substanzen, insb. NO und SO_2 wirken gegenläufig, d.h. verringern die H_2O_2 -Konzentration

So argumentieren Stein und Lamb (2000) bzgl. des zukünftigen H_2O_2 -Trends, daß verringerte NO_x -Konzentrationen zu einer verstärkten H_2O_2 -Bildung führen werden.

Modellrechnungen von Derwent und Hough (1987) zeigen, daß mit einer NMHC-Erhöhung die H_2O_2 -Konzentration wesentlich mehr ansteigt als die von O_3 . Aus den Modellergebnissen folgt, daß ein Anstieg der NMHC-Emission um 25% eine Erhöhung der O_3 -Konzentration um 8% bewirkt wohingegen die H_2O_2 -Konzentration um 48% ansteigt. Umgekehrt bewirkt ein Anstieg der NO -Konzentration eine überproportionale Abnahme der H_2O_2 -Konzentration. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den späteren Beobachtungen (Gilge u.a., 2000). Aus diesen Fakten und Argumenten läßt sich umgekehrt schlußfolgern, daß die absolute Bildung von H_2O_2 im Zeitraum 1955 bis 1980 wesentlich stärker angestiegen sein könnte als die von O_3 , vor allem aufgrund der starken Zunahme der NMHC-Emission aus dem Verkehrsbereich. Inwieweit dabei auch eine Relevanz der Ozon-Alken-Reaktion unter Bildung von H_2O_2 zu berücksichtigen ist, bleibt ebenfalls spekulativ. Die H_2O_2 -Nettobildung (und damit eine mittlere stationäre Konzentration) jedoch ergibt sich erst in der Bilanz mit den H_2O_2 -Senken.

Thompson (1992) berechnete auf der Basis eines globalen Gasphasen-Oxidantienmodells einen Anstieg der H_2O_2 -Konzentration um 50% zwischen 1980 und 2030, allerdings ohne Berücksichtigung der Flüssigphasen-Schwefelchemie. Die Unsicherheit solcher Berechnungen ersieht man daran, daß Thompson u.a. (1991) für den globalen Anstieg lediglich 22% berechneten (bei Annahme eines weiteren Anstiegs der Emissionen von CH_4 und CO um $1\% \text{ a}^{-1}$), wobei in der urbanen Grenzschicht ein H_2O_2 -Anstieg von bis zu 100% angegeben wird. Gleichzeitig sollen sich die globalen Konzentrationen von O_3 und HO_2 um 13 bzw. 8% erhöhen, hingegen die von OH um 10-15% vermindern. Die Relationen sind plausibel und auch das Ergebnis, daß die Konzentration von H_2O_2 mehr ansteigt als die von O_3 .

Atmosphärische Messungen existieren kaum, um diese Aussagen zu stützen. Es ist nicht möglich, die in Tab. 3 zusammengestellten Werte wegen der verschiedenen Meßorte, Jahreszeiten und lokalen Besonderheiten in einem zeitlichen Vergleich bzgl. Trend gesichert zu bewerten (s. jedoch Kap. 4.1.2).

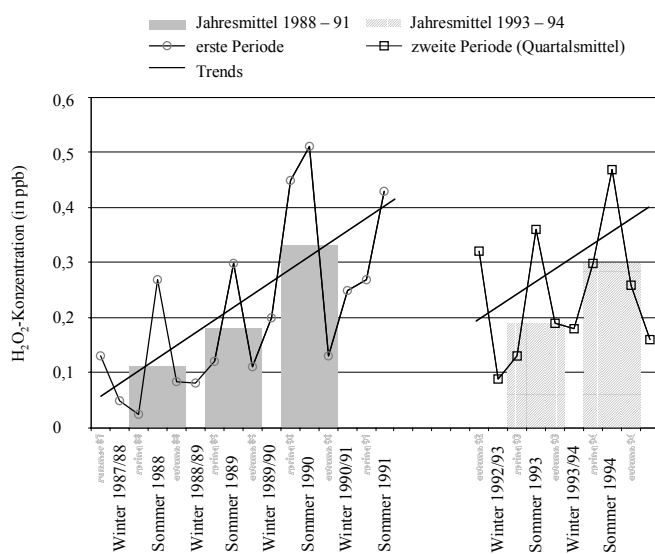


Abb. 7 Trend der H_2O_2 -Konzentration (als Dreimonatsmittelwert), nach Dollard und Davies (1993)

Die einzigen bekannten Messungen über mehrere Jahre in der Gasphase³¹ wurden in Harwell (England) 1988-1994 durchgeführt (Abb. 7). In Deutschland wurden am Schauinsland 1989-1991 Messungen von Gilge (1994) und seit Januar 1999 am Hohenpeissenberg (Gilge, 2002) durchgeführt. Diese Zeitperiode betrifft allerdings bereits die Sättigungsphase bzgl. der NMHC-Emission (zumindest in Westeuropa), aber auch die Phase der Einführung der Rauchgasentschwefelung. Leider wurden die Messungen 1992 unterbrochen und offensichtlich erfolgten dabei Änderungen in der Meßanordnung (in der Originalliteratur finden sich dazu keine Angaben), da der Mittelwert der zweiten Periode geringer ist als der von der ersten Periode 1988-1991, obwohl in beiden Perioden ein positiver Trend beobachtet wurde. Dollard und Davies (1993) geben für 1988 bis 1991 einen Anstieg der H₂O₂-Konzentration von 0,15 auf 0,3 ppb mit +0,028 ppb a⁻¹ (r² = 0,83) an, d.h. eine Verdopplung innerhalb von nur vier Jahren.

Eines der spektakulären Forschungsergebnisse der letzten Zeit ist der in Grönländischen Eisbohrkernen gefundene Anstieg der H₂O₂-Konzentration um etwa 60±12% in den letzten 150 Jahren (Sigg und Neftel, 1991; Anklin und Bales, 1997). Allein der Anstieg in der Periode 1975 bis 1995 macht 80% der gesamten Zunahme aus. Allgemeine anthropogene Aktivitäten, welche unmittelbar die H₂O₂-Bildung beeinflussen könnten (Strahlung, CO-CH₄-Chemie) können diesen dramatischen Anstieg (Abb. 8) nicht erklären. Möller (1999, 2002) hat eine Erklärung für den beobachteten Anstieg unter Betrachtung der Quellen und Senken im Multiphasensystem gegeben und die Rauchgasentschwefelung – aufgrund des fehlenden SO₂ als Hauptsenke für atmosphärisches H₂O₂ – für den Anstieg verantwortlich gemacht.

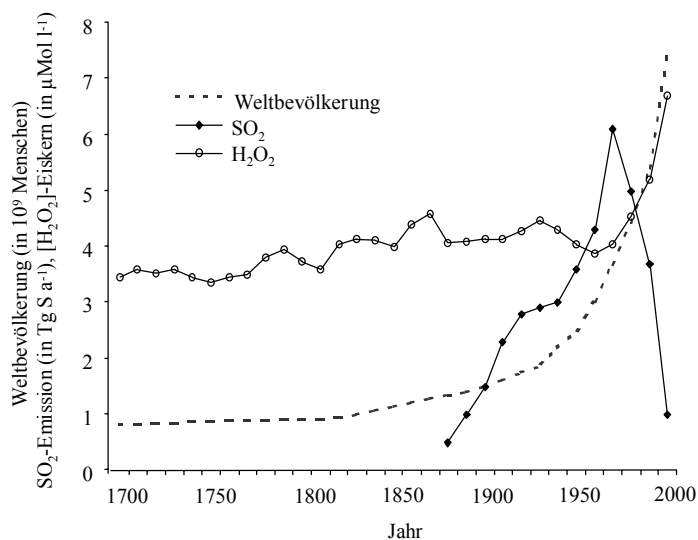


Abb. 8 Vergleich zwischen den 10-jährigen Mittelwerten der H₂O₂-Konzentration im Grönland-Eisbohrkern (vor 1988 nach Sigg und Neftel, 1991; 1988 bis 1995 nach Anklin and Bales, 1997) in μmol l⁻¹, der Weltbevölkerung in 10⁹ Menschen und der Summe der SO₂-Emission Nordamerikas (nach Gschwandtner u.a., 1986) und Westeuropas (nach Mylona, 1996) in 10⁷ t S a⁻¹ (der Wert für 2000 wurde angenommen auf der Basis der weiteren Einführung der Rauchgasentschwefelung). Typische Fehlerbreiten: ±10% für die Konzentration im Eisbohrkern, ±20% für die SO₂-Emission vor 1995, ±50% für den Wert von 1995 und ±100% für den Wert im Jahr 2000.

³¹ Die Jahresmittelwerte der H₂O₂-Konzentration im Regenwasser in Westwood (USA) zeigen von 1985 bis 1990 keinen Trend und liegen zwischen 3,2 und 5,2 μmol l⁻¹ (Sakawaga und Kaplan, 1992).

Um den dramatischen Anstieg des H_2O_2 im Eis erklären zu können, wurden folgende Beziehungen unter Beachtung aller bekannten Quellen- und Senkenwege des H_2O_2 als wahrscheinlich betrachtet:

- Die globalen Vorläuferemissionen (CO, VOC) sind proportional zur Weltbevölkerung, wenn keine alternativen Technologien und Kontrollmaßnahmen eingesetzt werden,
- atmosphärisches H_2O_2 steigt mit Zunahme dieser Vorläufer (über O_3 und RCHO) an,
- atmosphärisches H_2O_2 steigt mit Biomasseverbrennung (einschließlich Holzverbrennung) an,
- atmosphärisches H_2O_2 wird photochemisch sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase gebildet,
- atmosphärisches SO_2 verbraucht H_2O_2 über Flüssigphasenprozesse,
- jahreszeitliche Schwankungen des atmosphärischen H_2O_2 (Sommermaximum) und der SO_2 -Emission (Wintermaximum) sind antikorreliert, jedoch ist die Amplitude für SO_2 wesentlich kleiner,
- die atmosphärische H_2O_2 -Konzentration ist antikorreliert zur NO_x -Konzentration,
- H_2O_2 in Eiskernen repräsentiert den atmosphärischen Gehalt an H_2O_2 .

Der in Abb. 8 dargestellte Anstieg der H_2O_2 -Konzentration kann nunmehr, unabhängig von der Komplexität des Stoffübergangs aus der Gas- in die Eisphase (s. dazu Neftel, 1996; Conklin u.a., 1993; Neftel u.a., 1995), proportional zur atmosphärischen Konzentration angenommen und in folgende Teilabschnitte untergliedert werden:

- langsamer H_2O_2 -Anstieg (etwa $0,2\% \text{ a}^{-1}$) von $3,6 \pm 0,3 \mu\text{mol l}^{-1}$ im Jahr 1750 proportional zur Weltbevölkerung auf etwa $4 \mu\text{mol l}^{-1}$ im Jahr 1850,
- Konstanz oder geringe Abnahme der H_2O_2 -Konzentration ($4,0 \pm 0,6 \mu\text{mol l}^{-1}$) infolge der „Maskierung“ durch SO_2 und NO_x , welches bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe zwischen 1850 und 1975 emittiert wird (man muß beachten, daß Grönland vorzugsweise von Luftmassen Nordamerikas und Westeuropas beeinflusst wird),
- Zusammenfall des Maximums der SO_2 -Emission um das Jahr 1975 mit dem Minimum des H_2O_2 im Grönland-Eis,
- starker Anstieg der H_2O_2 -Konzentration (etwa $5\% \text{ a}^{-1}$) zwischen 1975 und 1995 (auf $6-7 \mu\text{mol l}^{-1}$) infolge der zunehmenden Anwendung der Rauchgasentschwefelung und damit verbundenen Abnahme des atmosphärischen SO_2 -Gehalts.

Eine Zunahme von $5\% \text{ a}^{-1}$ ist wesentlich größer als die Änderungsrate jeder ökonomischen Aktivität, welche eine Zunahme von primären Vorläuferkomponenten der H_2O_2 -Bildung betrifft. Bei allen Bildungsmechanismen des H_2O_2 in der Atmosphäre müssen die Ozonvorläuferemissionen (VOC und CO) sowie organische Stoffe mit chromophoren Eigenschaften (z.B. huminartige Stoffe) als ursächliche Emissionen betrachtet werden.

Eine langfristige Zunahme der atmosphärischen H_2O_2 -Konzentration über den gesamten Zeitraum ist wahrscheinlich. Ein Anstieg von VOC und CO war in vorindustrieller Zeit mit der Biomasseverbrennung (Holz als dominierender Energieträger) verbunden; hypothetisch kann damit auch eine direkte H_2O_2 -Emission angenommen werden. Der im Grönländischen Eis gefundene Anstieg des H_2O_2 zwischen 1750 und 1880 ist proportional zum Anstieg der Weltbevölkerung und kann einfach durch die zunehmende Holzverbrennung in dieser Periode erklärt werden.

Ab 1880 wurde hingegen zunehmend Kohle verbrannt und SO_2 emittiert, womit – neben einer durchaus weiter ansteigenden spezifischen Bildung von H_2O_2 – ein effektiver H_2O_2 -Abbaumechanismus auftrat und die Brutto-Bildung gewissermaßen zunehmend „maskierte“. Dieser Prozeß verläuft jedoch nur in der atmosphärischen Flüssigphase und die Rückkopplung

zur Gasphasenkonzentration darf nicht als linear angenommen werden. In der Gasphase hingegen besteht eine Antikorrelation zwischen H_2O_2 und NO_x , so daß zunehmende Emissionen (und somit Konzentrationen) bis 1995 eine Verringerung der Gasphasenkonzentration von H_2O_2 bewirkt haben könnten. Es überlagern sich hier zwei Effekte, die des SO_2 und NO_x in unterschiedlichen Phasen und verschiedenen Zeiträumen. Eine (langsame) NO_x -Abnahme in Westeuropa und Nordamerika erfolgte erst nach 1995.

Erst mit der Reduzierung der SO_2 -Emissionen in den westlichen Ländern der Nordhemisphäre zu Beginn der 1970er Jahre und vor allem mit der Einführung der Rauchgasentschwefelung Ende der 1980er Jahre verlor der Flüssigphasen- H_2O_2 -Senkenprozeß schrittweise an Bedeutung. Folglich mußte die Netto-Bildung von H_2O_2 ansteigen, was sich zunächst in zunehmenden Konzentrationen in der Wolken- und Regenwasserphase ausdrücken sollte. Ein „Vergleich“ der im Sommer gemessenen Regenwasserkonzentrationen (Tab. 5) ergibt zunächst keinen Anhaltspunkt auf einen H_2O_2 -Anstieg – die Konzentrationsbereiche stimmen verblüffend überein:

Jahr	c ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	\bar{c} ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	Ort	Autor
1949	0,2-25	?	Japan	Matsui (1949)
1979	0,3-47	?	USA (Californien)	Kok (1980)
2000	0,3-29	7,3±6,6	Deutschland (Berlin)	diese Arbeit

Jedoch kann der (einzig repräsentative) Mittelwert durchaus verschieden sein.

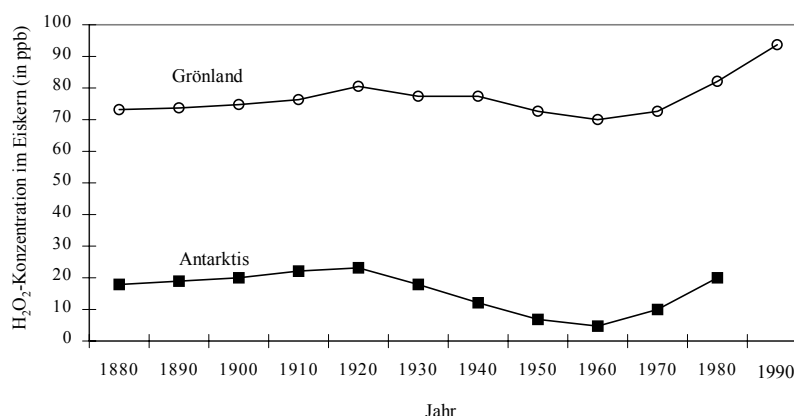


Abb. 9 H_2O_2 -Konzentration (in ppb) in Eisbohrkernen Grönlands (nach Sigg und Neftel, 1991 sowie Anklin and Bales, 1997; vgl. Abb. 8) und der Antarktis (nach Watanabe u.a., 1998)

Es ist bemerkenswert, daß auch im antarktischen Eis ein ähnlicher Zeitverlauf der H_2O_2 -Konzentration gefunden wurde (Watanabe u.a., 1998) wie im Grönländischen Eis, allerdings mit um den Faktor 4 geringerer Konzentration³² und (noch) keiner Erhöhung der Konzentration über das Niveau von 1880 (Abb. 9). Die Antarktis wird nicht vom luftchemischen Geschehen der Nordhemisphäre berührt, wenn die davon betroffenen Spurenstoffe eine Verweilzeit von weniger als einem halben Jahr aufweisen (interhemisphärische Mischzeit). Somit werden die nordhemisphärischen Emissionen von SO_2 und NMHC die Antarktis kaum beeinflussen. Es kann sich im Antarktischen Eis auch um einen natürlich verursachten H_2O_2 -Zeitzyklus handeln. Bemerkenswert an dieser Stelle ist die weiter oben getroffene Feststellung, daß über der NH um

³² Man beachte die durchaus nicht kleine mittlere Gasphasenkonzentrationen von 0,15 ppb im Sommer (Tab. 3).

den Faktor 2 höhere H_2O_2 -Gasphasenkonzentrationen angetroffen werden als über der SH, ein mögliches Zeichen des anthropogenen Einflusses, der wie beschrieben, sowohl die Bildung als auch den Abbau von H_2O_2 beeinflusst.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß alle bisher vorliegenden H_2O_2 -Daten sowohl aus der Gas- als auch Flüssigphase auf keinen gesicherten Anstieg in den letzten Jahrzehnten hindeuten. Allerdings wäre ein aus dem Anstieg im Grönländischen Eis zu erwartender Anstieg um 50% in der Atmosphäre (Gas- und/oder Flüssigphase) zwischen 1975 und 1995 bei den wenigen Meßwerten mit ihren hohen Streuungen wohl auch kaum feststellbar.

Der beschriebene, noch hypothetische Zusammenhang stellt in Analogie zum positiven (durch Treibhausgase) und negativen (durch Aerosole) Klimaantrieb ein Beispiel der komplexen (nichtlinearen) Beziehungen zwischen Emissionen und Immissionen dar.

3 Experimentelles

Das Messprogramm wurde im Zeitraum vom 10.05.2000 bis 18.07.2001 am Institutsstandort in Berlin Adlershof am südlichen Stadtrand von Berlin durchgeführt. Dieser Standort befindet sich innerhalb des wenig befahrenen Wissenschaftsgeländes (WISTA), das ein ca. 1 km² großes Areal mit lockerer Bebauung, Grünflächen und Straßen umfasst. Die nächste stark befahrene Ausfallstraße (Adlergestell) befindet sich in einer Entfernung von ca. 600 m östlich hinter einem Bahndamm und beeinflusst den Messstandort wenig.

Die Analysatoren (H₂O₂ Gas- und Flüssigphase, O₃ und SO₂) waren in einem klimatisierten Container (ca. 2·2·2,5 m³) untergebracht. Auf der begehbaren Dachfläche des Containers war der wet-only-Regensammler in einer Höhe von ca. 4 m über Grund positioniert, und die Öffnung der beheizbaren Ansaugleitung befand sich in gleicher Höhe. Die freie Anströmbarkeit des Messortes war von allen Seiten gewährleistet.

Die Datenverfügbarkeit im Meßzeitraum wird durch die Einsatzfähigkeit des H₂O₂-Analyators bestimmt. In diesem Zeitraum kam es zu mehrmaligen Ausfällen (Gesamtzeit ca. 4 Monate, Reparaturen beim Hersteller). Bezogen auf die Meßbereitschaft des H₂O₂-Analyators wird eine Datenverfügbarkeit von ca. 70% erreicht.

Regensammler

Für die Sammlung des Niederschlags wurde ein *wet-only*-Regensammler eingesetzt, der auch bei geringen Niederschlägen ausreichend Wasser für die H₂O₂-Analyse liefern sollte. Der Sammeltrichter und der Deckel bestehen aus Polyethylen (PE). Der Trichter ist beheizbar und hat einen Durchmesser von 0,4 m sowie eine Höhe von 0,34 m. Damit stand eine Fläche von 0,125 m² für die Regensammlung zur Verfügung. Die Deckelöffnung (Fa. Eigenbrodt) wird von einem beheizten Tropfsensor des gleichen Herstellers gesteuert. Die gesammelte Niederschlagsmenge wird mittels einer Kippwaage (Fa. Eigenbrodt) bestimmt. Ein senkrecht durch die Containerdecke geführtes Teflonrohr verband den Regensammler mit einem Zwischenspeicher (U-Rohr) mit einem Volumen von ca. 6 ml. Dieses Wasservolumen wurde als Minimum für eine stabile H₂O₂-Analyse in der Flüssigphase benötigt. Nach dem Überschreiten dieses Volumen in dem Zwischenspeicher (bei einer Niederschlagsintensität von 0,3 mmh⁻¹ innerhalb von 10 sec.) wurde die Probe mittels Ventilschaltung dem Analysator so lange kontinuierlich zugeführt, bis der Regenwasservorrat und das nachlaufende Niederschlagswasser verbraucht war. Wurde mehr Regenwasser gesammelt, als für die H₂O₂-Analyse gebraucht wurde, so gelangte der Überschuss in Sammelgefäße und wurde zur Analyse weiterer Inhaltstoffe verwendet.

H₂O₂-Analyse in der flüssigen Phase

Zur Bestimmung der H₂O₂-Konzentrationen in den Niederschlagsproben wurde ein kommerzieller Zweikanalanalysator Al 2001 (Fa. Aerolaser) eingesetzt, der nach dem Fluoreszenzprinzip arbeitet. Die Detektion der Peroxyde in der flüssigen Phase basiert auf der Reaktion der Peroxide mit p-Hydroxyphenylessigsäure katalysiert durch Peroxidase. Diese Reaktion produziert ein fluoreszierendes Dimer, das bei 326 nm mittels einer Cd-Lampe angeregt und zwischen 400 und 420 nm detektiert wird. Mit dieser Technik werden alle Peroxide erfasst, die sich in der Lösung befinden. Um zwischen H₂O₂ und organischen Peroxiden zu unterscheiden, werden zwei parallele Kanäle in dem Analysator Al 2001 genutzt. Im Kanal A wird die Summe aller Peroxide bestimmt. Im Kanal B wird selektiv H₂O₂ durch die Zugabe von Katalase zerstört und dann die Summe der gelösten organischen Peroxyde detektiert. Die H₂O₂-Konzentration in der flüssigen Probe wird dann aus der Differenz der Signale beider Kanäle und

dem Korrekturterm für die Katalaseeffizienz berechnet. Das Verfahren ist ausführlich in der VDI 2468 beschrieben.

Um die Analyse der Regenproben unmittelbar nach der Sammlung zu gewährleisten, wurde der Analysator ständig in Messbereitschaft gehalten, d.h. während der niederschlagsfreien Zeit wurde deionisiertes Wasser als Probe aus einem Vorratsgefäß angesaugt. Bei Vorhandensein einer für die Analyse ausreichenden Menge Regenwassers wurde über einen Sensor das Probenventil geschaltet und das Regenwasser aus dem Zwischenspeicher angesaugt. Die H_2O_2 -Konzentration in dem gesammelten Regenwasser wurde dann bis zum Ende des Niederschlagsereignisses on line analysiert, so dass H_2O_2 -Verluste durch Reaktionen in der flüssigen Phase vernachlässigbar sind. Nach dem Ende des Regenereignisses oder nach Leerung des Zwischenspeichers schaltete das Probenventil wieder auf die Zuführung von deionisiertem Wasser zum H_2O_2 -Analysator um. Die Kalibrierung des Analysators wurde wöchentlich ausgeführt, ein Check des Analysators mit einem H_2O_2 -Standard erfolgte täglich.

H_2O_2 -Analyse in der Gasphase

Zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentrationen in der atmosphärischen Gasphase wurde ein kommerzieller Zweikanalanalysator Al 2011CA (Fa. Aerolaser) eingesetzt, der nach dem gleichen Prinzip arbeitet wie der oben beschriebene H_2O_2 -Flüssigphasenanalysator. Die Umgebungsluft wird mit 2 l/min durch eine Auswaschwendel gesaugt, deren Wand kontinuierlich mit dem verdünnten Kaliumhydrogenphthalat-Puffer (*stripping solution*) benetzt wird. Die Peroxyde werden in der Wendel in die flüssige Phase überführt. Die Auswaschlösung wird mittels Schlauchpumpe abgesaugt und geteilt, um die Peroxid-Analyse in den beiden Kanälen auszuführen. Das Gerät verfügt über eine H_2O_2 -Permeationsquelle, mit der eine tägliche automatische Kalibrierung des Analysators ausgeführt wurde.

Ozonanalysator

Die kontinuierliche Bestimmung der Ozonkonzentration in der atmosphärischen Umgebungsluft wurde mit dem Dasibi Model 1108 (Dasibi Environmental Corporation) ausgeführt. Das Messgerät arbeitet nach dem Prinzip der Bestimmung der UV-Absorption im Messgas innerhalb einer Messzelle. Die Präzision und die Linearität des Analysators werden mit 1 ppb angegeben, das Rauschen liegt deutlich unter 1 ppb. Eine Nullpunktsdrift tritt nicht auf, da der Nullpunkt nach jedem Messzyklus neu bestimmt wird. Im klimatisierten Container war der Analysator mittels einer kurzen Probenleitung (30 cm PFA) mit der Hauptansaugleitung verbunden.

SO_2 -Analysator

Die kontinuierliche Bestimmung der Schwefeldioxidkonzentration in der atmosphärischen Umgebungsluft wurde mit dem TEI Model 43S (Thermo Environmental Incorporation) ausgeführt. Das Messgerät arbeitet nach dem Prinzip der Bestimmung der UV-Fluoreszenz im Messgas innerhalb einer Messzelle. Die SO_2 -Moleküle im Proben gas werden in der Messzelle mittels UV-Lampe zur Fluoreszenz angeregt. Diese Strahlung wird mittels Photomultiplier registriert und in Gasphasenkonzentrationen umgerechnet. Im klimatisierten Container war der Analysator mittels einer kurzen Probenleitung (30 cm aus PFA) mit der Hauptansaugleitung verbunden.

Datenerfassung

Die Erfassung der Gas- und Flüssigphasendaten, Signale des Regensammlers und die Ventilsteuerungen wurden mit einem speziell konfigurierten Datenerfassungssystem realisiert. Die Abtastrate betrug 5 s und jeweils alle 30 s wurden die jeweiligen Mittelwerte gespeichert.

Regenwasserzusammensetzung

Die Regenwasserproben wurden mittels Ionenchromatography (Fa. SYKAM) auf anorganische Anionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) und Kationen (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) untersucht. Der pH-Wert (WTW pH196 plus Mettler Toledo InLab 422 electrode) und die Leitfähigkeit (WTW LF96 plus WTW TetraCon 96-1,5 bzw. Philips PW 9513 Elektrode) der Proben wurden ebenfalls bestimmt.

Meteorologische Parameter

Eine detaillierte Analyse des Luftmassentransportes (Herkunft der Luftmasse, Transportzeit in Wolken, Transport innerhalb/oberhalb der Mischungsschicht, Niederschlag auf dem Transportweg) erfolgt auf der Grundlage von 72h-Rückwärtstrajektorien, die mittels eines dreidimensionalen isentropen Trajektorienmodells am Institut für Meteorologie der FU Berlin berechnet werden (Reimer und Scherer, 1992).

Meteorologische Daten wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur) wurden von der Messstelle des Flughafens Schönefeld verwendet, die sich ca. 10 km südwestlich vom Standort Adershof befindet.

Strahlungsdaten (UV-A) wurden vom Meteorologischen Observatorium Potsdam zur Verfügung gestellt.

Qualitätssicherung

Alle Analysatoren, die für dieses Messprogramm eingesetzt wurden, unterlagen regelmäßigen Kalibrierungen. Für die H_2O_2 -Analysatoren wurden Verdünnungsreihen eines titrierten H_2O_2 -Standards genutzt. Für die Kalibrierung des SO_2 -Analysators nutzten wir ein zertifiziertes Prüfgas (Messer/Griesheim), das mittels eines Gasmischers (EnviroNics S 100) und der Nullluft aus einem Nullluftgenerator (Ecophysics PAG 002) verdünnt wurde. Definierte Ozonkonzentrationen konnten ebenfalls mit dem Gasmischer S 100 angeboten werden. Die Analysatoren und die Ozonerzeugung im S 100 wurden vor Beginn des Messprogramms und nach dem Ende des Messprogramms im Institut für atmosphärische Umweltforschung Garmisch-Partenkirchen bei Interkalibrierungen mit Transferstandards verglichen und wenn nötig korrigiert.

Zur Qualitätssicherung und -kontrolle von naßchemischen Meßdaten beteiligt sich die BTU Cottbus seit 1991 an den von der WMO im Rahmen des GAW-Programms durchgeführten Internationalen Ringversuchen mit ausgezeichneten Ergebnissen, die ans World data centre for precipitatin chemistry (WDCPC) gesendet werden (Acker et al., 1998; http://marble.asrc.cestm.albany.edu/qasac/lab_ic.html).

4 Ergebnisse

4.1 Gasphase

4.1.1 Zeitliche Variationen

Die H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase unterliegt erheblichen Schwankungen. Wie bereits erwähnt, sind bodennahe Werte über 2 ppb für Europa (und weite Gebiete der Welt) nicht sehr wahrscheinlich. In Kap. 2.6.1 wurde gezeigt, daß häufigste Werte zwischen 0,1 und 0,3 ppb liegen. Eine Korrelation zum Ozon liegt prinzipiell nahe wegen der Herkunft des H_2O_2 aus der O_3 -Photolyse (die Aldehyd-Photolyse dürfte nur in urbanen Gebieten eine Rolle spielen und im wesentlichen die Erklärung für frühere extrem hohe H_2O_2 -Werte in Los Angeles sein). Es wurde erläutert, daß H_2O_2 (von der Biomasseverbrennung und evtl. anderen Verbrennungsprozessen als primäre Quelle abgesehen) ausschließlich photochemisch in der unteren Atmosphäre produziert wird. Wegen seiner hohen Wasserlöslichkeit und trockenen Depositionsrate ist die H_2O_2 -Verweilzeit in Bodennähe wesentlich begrenzter als die von O_3 . Bei beiden Komponenten überlagern sich Transportprozesse, lokale photochemische Bildung und Abbauprozesse, um schließlich ein zeitliches Konzentrationsbild zu ergeben. Abb. 10 zeigt, daß dieses Bild sehr ähnlich ist im Monatsverlauf und die Temperatur dabei einen ausgezeichneten Parameter zur Charakterisierung darstellt. Hier werden vor allem witterungsbedingte Variationen (z.B. Hochdrucklage, kalte Luftmassen usw.) dargestellt.

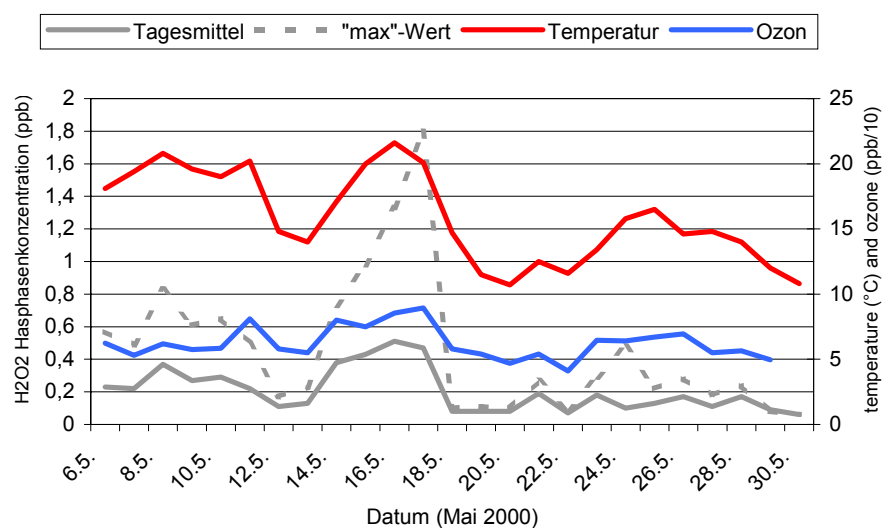


Abb. 10 Variation von H_2O_2 , O_3 und Temperatur als Tagesmittelwert sowie des täglichen H_2O_2 -Maximums im Mai 2000

Der Verlauf der Tagesmittelwerte repräsentiert recht gut das Tagesmaximum an H_2O_2 (Abb. 11), wengleich nicht ein strenger linearer Zusammenhang sichtbar ist (vgl. Abb. 10 und Abb. 12). Das bodennahe Tagesmaximum entspricht dem Wert einer gut durchmischten Grenzschicht und stellt die Balance zwischen Aufbau (Einmischen nach Aufbrechen der morgentlichen Sperrschicht sowie photochemische Neubildung) und Abbau (trockene Deposition und Ausbildung einer abendlichen Sperrschicht zwischen Boden und Reservoirschicht) dar. Völlig analog werden „typische“ Ozontagesgänge erklärt (s.a. Abb. 15). Bemerkenswert ist der Vergleich der O_3 - H_2O_2 -Korrelation für Mai 2000 (Abb. 12). Während der Vergleich mit den die Grenzschicht repräsentierenden Ozonwerten vom Frohnauer Turm eine akzeptable Korrelation zeigt, ist die mit den lokalen Ozonwerten in Adlershof (wo auch H_2O_2 gemessen wurde)

schlecht. Dieser Fakt läßt sich dahingehend interpretieren, daß bodennahes H_2O_2 (welches bei trockenem Wetter in keine schnellen luftchemischen Prozesse eingebunden ist) offenbar durch dieselben Transportprozesse bestimmt wird wie Ozon in der Reservoirschicht. Bodennahes Ozon im Stadtgebiet hingegen unterliegt schnellen luftchemischen Vorgängen, insb. der „NO-Titration“. Wird in die O_3 - H_2O_2 -Korrelation ein größerer Zeitraum (Mai-Dezember 2000) einbezogen (Abb. 13), so verbessert sich die Signifikanz. Der Achsenwert ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$) kann als Ozonhintergrundwert für eine fehlende photochemische Aktivität interpretiert werden; er liegt mit 15 ppb nahe dem häufig zitierten stratosphärischen Ozon-Hintergrund in der Grenzschicht von 10-12 ppb.

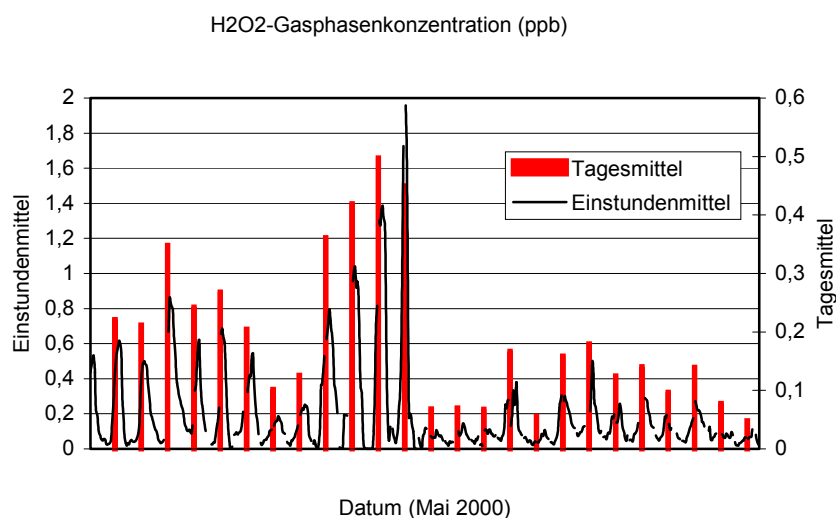


Abb. 11 Vergleich zwischen Tagesmittelwerten und dem Tagesgang auf Basis von Einstundenmitteln

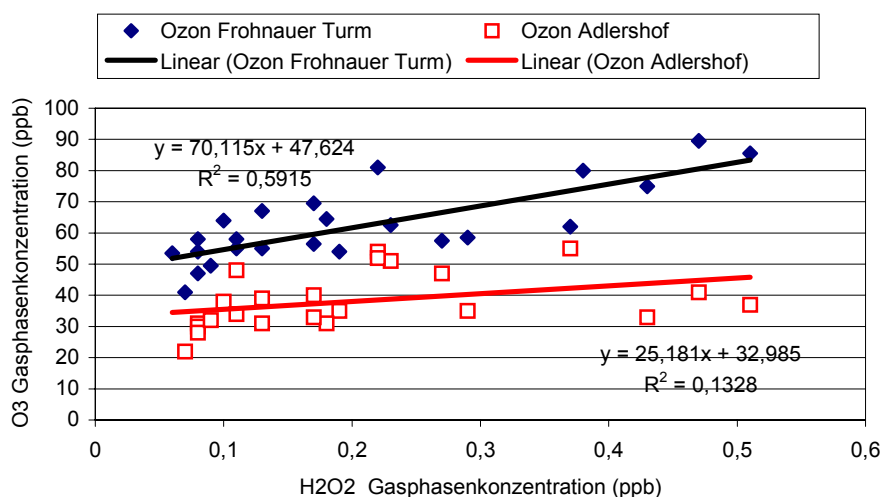


Abb. 12 Korrelation zwischen Tagesmittelwerten des H_2O_2 in Berlin-Adlershof und denen des Ozons in Adlershof und vom Frohnauer Turm (324 m a.s.l. in Berlin Frohnau) im Mai 2000

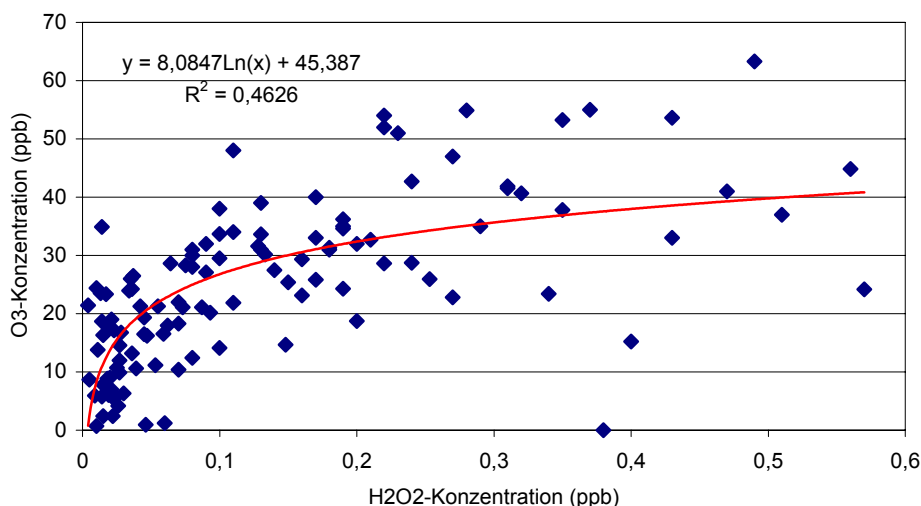


Abb. 13 Korrelation zwischen Tagesmittelwerten des H₂O₂ in Berlin-Adlershof und denen des Ozons in Adlershof über den Zeitraum 6.5. bis 20.12.2000

Mittlere Tagesgänge des H₂O₂ und O₃ sind in Abb. 14 und 15 dargestellt. Insbesondere im Sommer sieht man einen ausgeprägten Tagesgang, der – wie Abb. 14 zeigt – dem Tagesgang des Ozons folgt und damit dominierend den bereits beschriebenen vertikalen Austauschprozessen zuzuschreiben ist. Die Tagesamplitude beträgt bei Hochdruckwetterlagen für H₂O₂ etwa 5 und ist damit wesentlich höher als die für Ozon (2-3). Bei starker Bewölkung und Niederschlag („schlechtes“ Wetter) ist der Tagesgang wenig ausgeprägt – bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Nachtkonzentrationen kaum. Noch weniger ausgeprägt ist der Tagesgang im Winter und die Konzentrationen sinken auf 0,02-0,05 ppb.

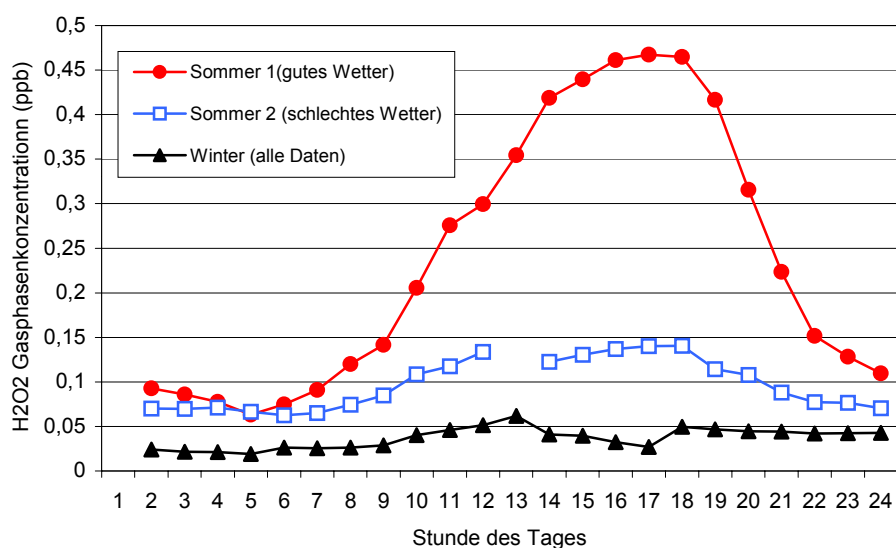


Abb. 14 Gemittelte Tagesgänge des H₂O₂. Sommer 1 (7.-17.5.00, 10.-22.6.00, 1.-2.7.00, 12.-13.8.00, 9.-13.5.01, 16.-24.6.01); Sommer 2 (18.-30.5.00, 23.-30.6.00, 11.-19.7.00, 22.-30.8.00); Winter (20.-25.9.00, 13.-22.10.00, 1.-10.11.00, 1.-5.12.00, 17.-24.1.01, 17.2.-25.2.01)

Der Tagesgang des H₂O₂ bei sommerlichem Wetter sieht dem des Ozons verblüffend ähnlich aus (Abb. 15). Diese anschaulichen und „schönen“ Tagesgänge sind ein Ergebnis der Mittelung. Werden einzelne Tagesgänge betrachtet (Abb. 16), so erkennt man einen unregelmäßigen Verlauf, der sowohl durch die Unsicherheit einzelner Meßwerte als auch durch die stochastisch wetterbedingten Einflüsse gegeben ist

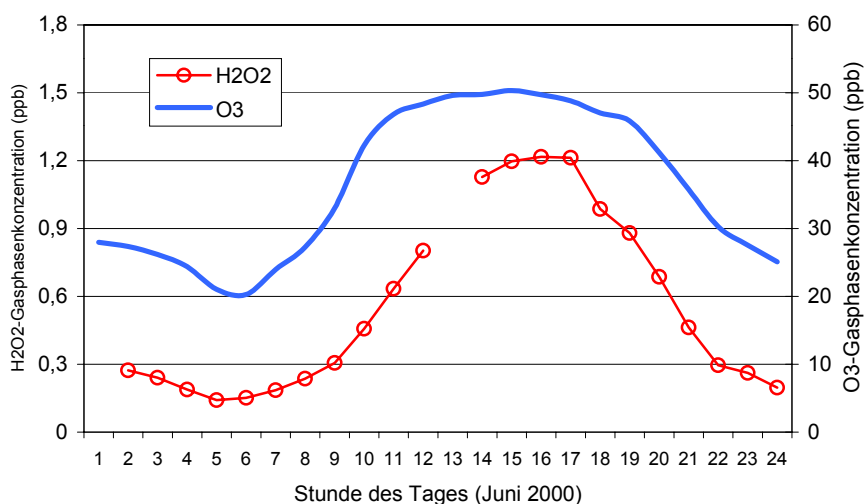


Abb. 15 Gemittelter Tagesgang für die Periode 10.-22.6.2000 in Berlin-Adlershof

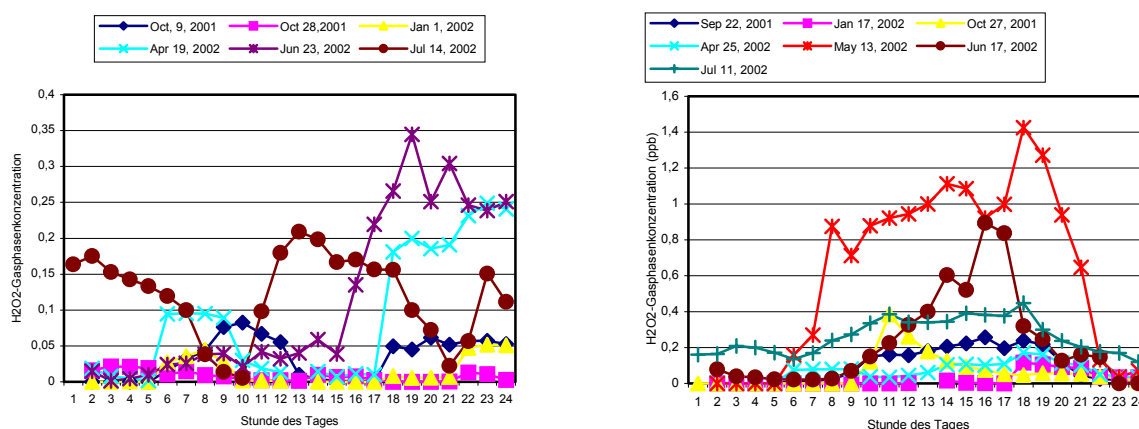


Abb. 16 Beispiele für einzelne H_2O_2 -Tagesgänge. Links: Ereignisse mit sehr geringer Konzentration, rechts: Ereignisse mit hohen (relativ zur Jahreszeit) Konzentrationen

Aus diesen Darlegungen muß die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Vergleiche von H_2O_2 -Daten, die zumeist aus kurzen Episoden entstammen und daher nur aus einer sehr begrenzten Anzahl von Werten bestehen, äußerst problematisch sind wegen der hohen jahres- und tageszeitlichen Variation (hinzu kommt die aus den vorliegenden Literaturdaten abgeleitete geographische, jedoch derzeit kaum quantifizierbare Abhängigkeit).

Im weiteren wird auf den Jahrgang des H_2O_2 eingegangen. Trotz mehrfachen Geräteausfalls kann aus den vorliegenden Meßdaten ein Jahrgang erstellt werden. Tab. 6 zeigt die Monatsmittel der Meßperiode zusammen. In Abb. 17 wurde aus den Monatsmittelwerten der gesamten Meßperiode ein „mittleres“ Jahr erstellt. Man sieht, daß die Solarstrahlung den Jahrgang des H_2O_2 bestimmt. Darüber hinaus ist erkenntlich, daß es durchaus Abweichungen gibt in einzelnen Monaten, im wesentlichen nach unten (signifikant: 03-04, 06-07, 10). Teilweise kann das durch Abweichungen des UV-A vom Langzeitmittel nach unten erklärt werden (Monate 04, 06-07), s. Abb. 17. Weitere Abweichungen, insb. in den Monaten 03 und 10 müssen durch Naßperioden und dadurch verstärkte nasse Deposition erklärt werden. Großräumige Transporteffekte können als weitere Ursache nicht ausgeschlossen, können aber im Einzelnen nicht nachgewiesen werden.

Tab. 6 Monatsmittelwerte aus der Gasphase

Monat	[H ₂ O ₂] _g in ppb	[H ₂ O ₂] _g in ppb	[O ₃] _g in ppb	UV-A (J m ⁻²) ^a	[O ₃] _g in ppb ^b
	aus allen 1-h-Werten	aus Tagesmaxima			
05/00	0,19±0,13	0,46±0,43	40±9	115	101
06/00	0,22±0,21	0,46±0,34	31±15	120	91
07/00	0,27±0,21	-	29±5	100	70
08/00	0,11±0,15	0,26±0,22	25±7	100	85
09/00	0,06±0,04	0,16±0,08	19±8	70	62
10/00	0,02±0,0,02	0,07±0,06	12±7	43	50
11/00	0,02±0,02	0,08±0,04	7±6	25	39
12/00	0,02±0,03	-	9±9	13	37
01/01	0,03±0,03	0,05±0,05	- ^c	15	36
02/01	0,04±0,03	0,12±0,05	-	30	52
03/01	0,10±0,09	-	-	50	59
04/01	0,04±0,05	0,09±0,07	-	70	75
05/01	0,23±0,15	0,47±0,29	-	115	88
06/01	0,10±0,08	0,27±0,14	-	105	83
07/01	0,10±0,07	0,23±0,08	-	115	85

^a am DWD-Standort des Meteorologischen Observatoriums in Potsdam (nach Feister, 2002)

^b auf dem Frohnauer Turm in 324 m Höhe (nach Senatsumweltverwaltung Berlin)

^c Totalausfall des Meßgerätes ab 01/01

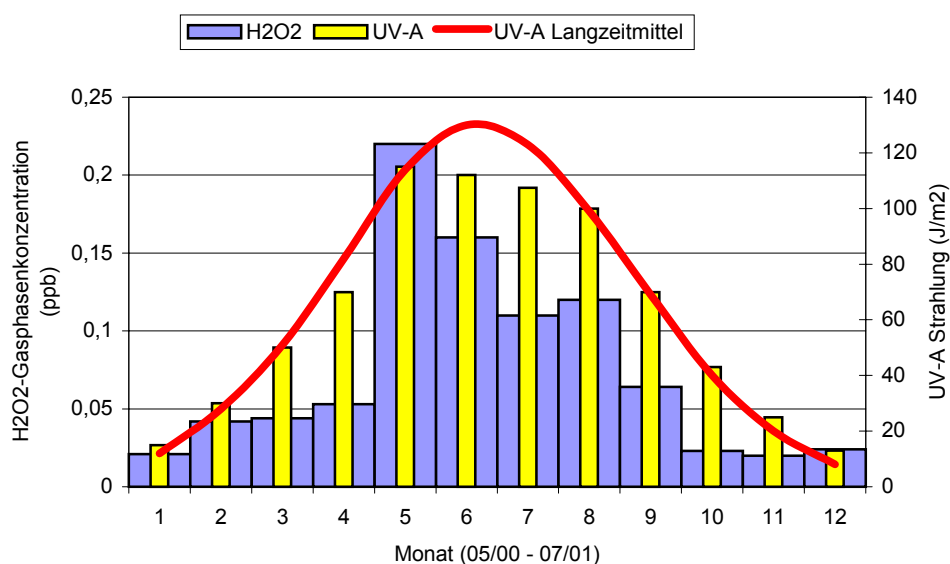


Abb. 17 Jahrgang auf der Basis von Monatsmittelwerten für H₂O₂ in der Gasphase (auf der Basis aller Einstundenwerte des Meßzeitraumes Mai 2000 bis Juli 2001) und UV-A (DWD Meteorologisches Observatorium Potsdam, nach Feister, 2002)

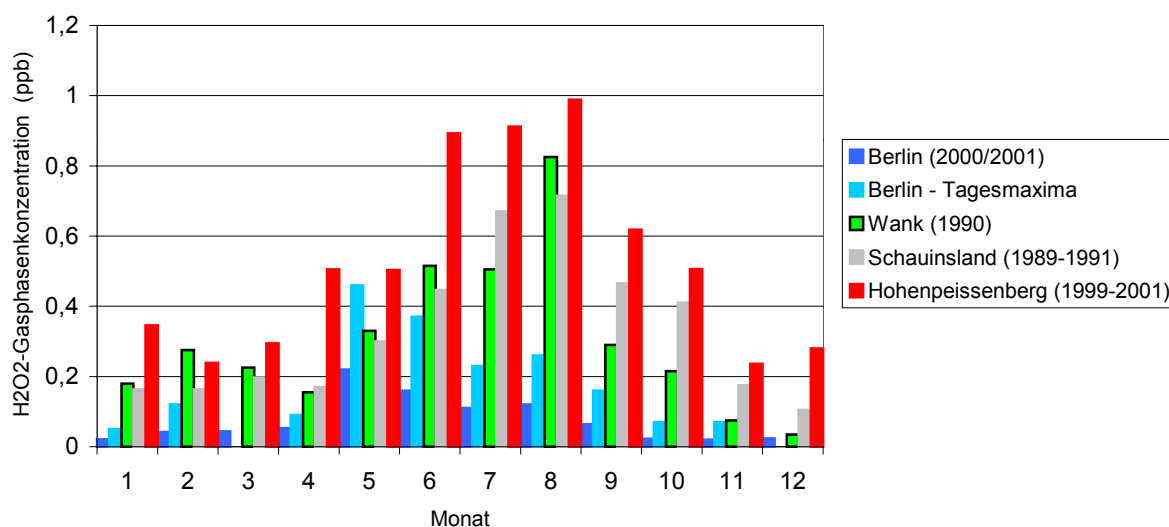


Abb. 18 Vergleich der Jahrgänge von H_2O_2 in Berlin-Adlershof, am Wank (Mittel aus zwei Meßstandorten in 1175 und 1780 m Höhe), nach Junkermann u.a. (1992), am Schauinsland (Gilge, 1994) und Hohenpeissenberg (Gilge, 2002)

Die Jahrgänge zwischen Berlin und den Bergstationen sind verschieden (Abb. 18); während in Berlin das Jahresmaximum im Frühsommer (Mai) erreicht wird, verschiebt es sich an den Bergstationen in den Spätsommer (August). Auffallend sind die niedrigen Werte in Berlin, die im Vergleich zu den Bergstationen sich aus dem Einfluß der Trockendeposition und der hohen NO_x -Konzentration ergeben. An den Bergstationen wurden auch Episoden mit extrem hohen Konzentrationen (> 3 ppb) registriert, die teilweise auf Langstreckentransport, aber auch auf lokale photochemische Bildungsperioden („Sommersmog“, vgl. a. Abb. 1) zurückzuführen sind.

Die Abb. 19 bis 22 zeigen Jahrgänge der H_2O_2 -Konzentration in Berlin-Adlershof sowie den Verlauf von UV-A in unterschiedlicher Zeitaufösung.

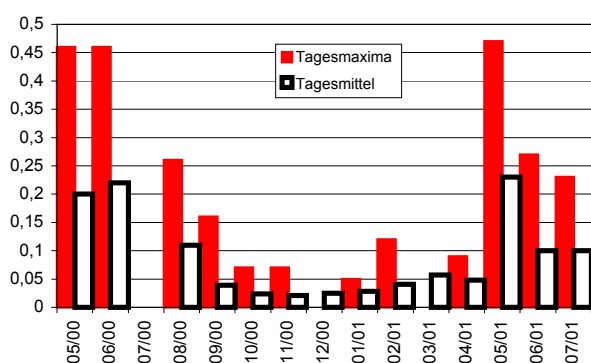
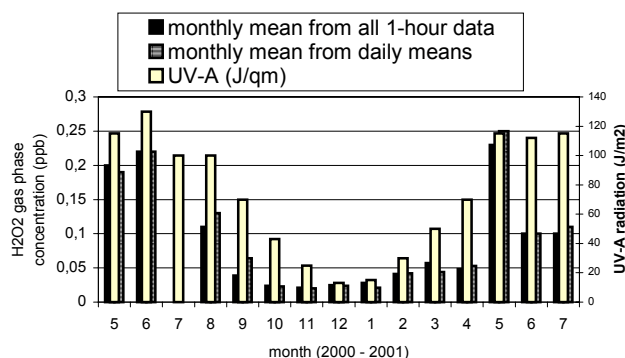


Abb. 19 Monatsmittelwerte in Berlin-Adlershof über den Meßzeitraum auf der Basis von Tagesmitteln und Tagesmaxima

Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der H_2O_2 -Konzentration und UV-A als Monatsmittel basierend auf Einzelstunden- und Tagesmittelwerten



Daily means of H_2O_2 in Berlin Adlershof
and UV-A in Potsdam (after DWD),
periode 10 May 2000 till 15 July 2001

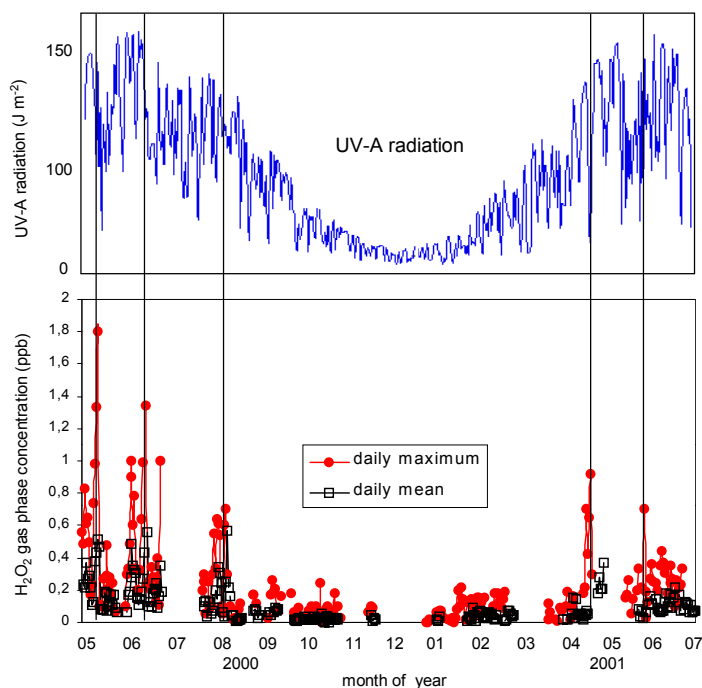


Abb. 21 Zeitliche Variation der UV-A-Strahlung (in Potsdam am Meteorol. Observatorium gemessen, nach Feister, 2002) und der H_2O_2 -Konzentration (als Tagesmittelwert) in Berlin-Adlershof

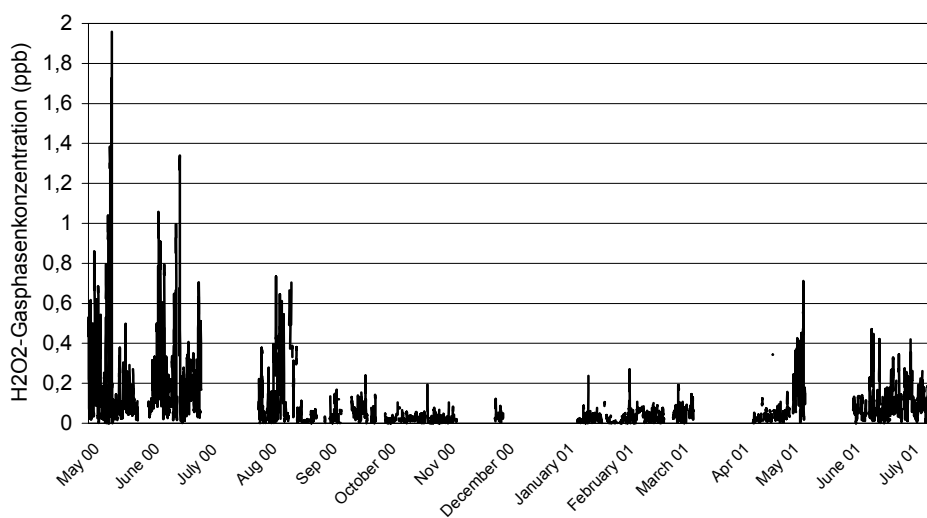


Abb. 22 Zeitlicher Verlauf der H_2O_2 -Konzentration (als Einstundenmittelwert) in Berlin-Adlershof über die gesamte Meßperiode (1.5.2000 bis 17.7.2001)

Deutlich wird wieder der Zusammenhang zur Sonnenstrahlung, wobei die verfügbare UV-A-Strahlung erheblichen Variationen in Abhängigkeit von der Bewölkung unterliegen kann. Mit Bewölkung verbunden ist auch eine erhöhte Aufnahme von H_2O_2 in die Flüssigphase, wodurch die Gasphasenkonzentration weiter verringert wird. Andererseits kann das Vorhandensein von Wolken auch eine zusätzliche Flüssigphasenproduktion von H_2O_2 bedeuten. Zu beachten sind natürlich die etwa 50 km auseinanderliegenden Meßstandorte Berlin-Adlershof und Potsdam, so daß bei detaillierter Betrachtung auf Tagesebene Vorsicht geboten ist (s. den Vergleich der H_2O_2 -Maxima durch vertikale Linien mit dem Niveau der UV-A in Abb. 21). Wie bereits erwähnt, repräsentieren die Tagesmaxima der H_2O_2 -Konzentration die Gesamtmenge an H_2O_2 in der Grenzschicht wesentlich besser und zeigen einen deutlicheren Jahresgang. Im Anhang sind die Einstundenmittelwerte der H_2O_2 -Konzentration für jeden Monat im Einzelnen dargestellt.

4.1.2 Trend (?)

Von der Station Harwell sind nur jahreszeitliche Mittelwerte verfügbar; Abb. 23 zeigt den Vergleich mit den entsprechenden Werten von Berlin und den anderen deutschen Bergstationen. Der Verlauf der Saisonwerte (mit der Ausnahme des hohen Winterwertes in Harwell) stimmt überein, jedoch weisen die Mittelwerte erhebliche Unterschiede auf. Einzig erklärlich sind die am Wank und Schauinsland wegen der Höhenlage vorgefundenen höheren Werte. Deshalb dürfen Flachlandstationen nicht mit Bergstationen ohne „Korrektur“ verglichen werden. Die beiden Geraden in Abb. 23 sollen „Trends“ darstellen, für die Flachlandstationen (unten) und die Bergstationen (oben). Die Konzentrationsdifferenz beträgt etwa 0,3 ppb. Demzufolge nimmt der prozentuale Anstieg (Trend) an einer Flachlandstation wesentlich mehr zu, wenn nur ein „offset“ für Bergstationen angenommen wird. Veränderungen in der anthropogenen Luftbelastung werden sich jedoch verstärkt an Flachlandstationen bemerkbar machen

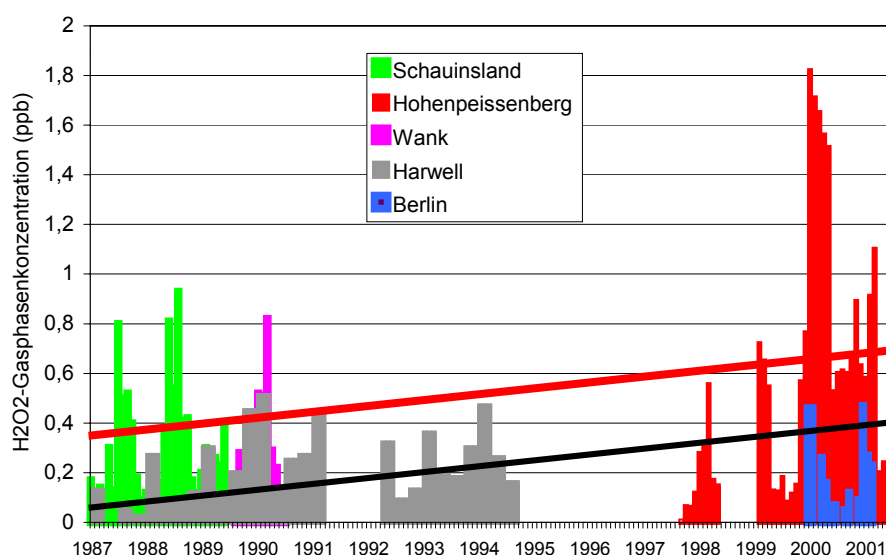


Abb. 23 Monatsmittelwerte (Harwell: jahreszeitliche Mittelwerte) der H_2O_2 -Konzentration an verschiedenen Meßstellen in Europa; Harwell-Daten nach Dollard und Davies (1993), Wank-Daten nach Junkermann u.a. (1993), Schauinsland nach Gilge (1994), Hohenpeissenberg nach Gilge (2002)

Werden die Mittelwerte aller Meßperioden verglichen, so ergibt sich folgendes Bild:

Zeitperiode	Ort	[H ₂ O ₂] in ppb	[NO _x] in ppb
1989-1991	Schauinsland	0,33	
1990	Wank	0,30	
1999-2001	Hohenpeissenberg	0,53	3
2000/2001	Berlin	0,27 ^a	15

^a Tagesmaxima

Die Übereinstimmung zwischen Wank und Schauinsland um 1990 kann als Hinweis für eine großräumige Repräsentativität angesehen werden. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß auch die Station Hohenpeissenberg in dieses Gebiet mit einbezogen werden kann. Die mittlere H₂O₂-Konzentration am Hohenpeissenberg in der bisherigen Meßperiode 1999-2001 liegt signifikant höher als um 1990 an den beiden anderen deutschen Bergstationen. Im Meßzeitraum 1999-2001 bestehen zwar erhebliche Unterschiede (Abweichungen nach unten 1999 und nach oben 2000), aber der Zeitraum ist hinreichend lang, um unterschiedliche Wetterlagen zu mitteln. Selbst der Berliner Wert (mittleres Tagesmaximum) dürfte den Hohenpeissenberg-Wert (Faktor zwei höher) stützen (oder umgekehrt), wenn der prinzipielle Einfluß der NO_x-Konzentration berücksichtigt wird.

Mit aller Vorsicht kann angenommen werden, daß die atmosphärische Gasphasenkonzentration von H₂O₂ gestiegen ist. Dabei sind folgende prinzipielle Zusammenhänge zu berücksichtigen:

- Eine Abnahme der NO_x-Belastung führt zu einer Erhöhung der H₂O₂-Gasphasenkonzentration, jedoch streng nichtlinear und offenbar über einen Schwellenwert (Gilge, 1994),
- Eine Abnahme der SO₂-Belastung führt zu einer Erhöhung der Flüssigphasenkonzentration (s.n. Kap.); inwieweit dieser Effekt eine Rückkopplung auf die Gasphasenkonzentration zeigt, bleibt spekulativ,
- Eine Erhöhung der Sonnenscheinperioden (Klimaänderung) führt zu einer Erhöhung der H₂O₂-Gasphasenkonzentration.

4.2 Flüssigphase

4.2.1 Chemische Charakteristik der Niederschläge

Die begrenzte Zahl der Niederschlagsereignisse (86) und die hohe Variation der Konzentration der Inhaltsstoffe zwischen den Ereignissen macht es sinnvoll, nur mittlere Werte zur Interpretation zu verwenden. Grundsätzlich unterscheiden wir hier zwischen „Sommer“ (warme Monate 05-08) und „Winter“ (kalte Monate 09-04). Tab. 7a und 7b fassen die wesentlichen luftchemischen und niederschlagschemischen Parameter zusammen; dabei wurden die mittleren Gasphasenkonzentrationen nur auf die Andauer der Niederschlagsperioden bezogen.

In diesem Zeitraum ergibt sich folgende Datenverfügbarkeit:

Anzahl Tage mit Gasphasenmittelwerten	n = 209 (48% des Gesamtzeitraumes)
Anzahl Tage mit Werten im Regenwasser	n = 84
	davon Sommer (05-07): n = 38
	davon Winter (10-04): n = 46

Tab. 7a Sommer und Wintermittelwerte für Niederschlagsperioden. n Anzahl Regenereignisse, τ_b Andauer Regenereignis, R Niederschlagsmenge, r_N Intensität; NO_x -Konzentration aus dem Berliner Landesmeßnetz Station Müggelsee (9 km SE); die Indizes bedeuten: aq – Flüssigphase, w – nasse Deposition, g - Gasphase

	n	R (l m ⁻²)	τ_b (min)	r_N (mm h ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}}$ ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{w}}$ $\mu\text{mol m}^{-2}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}$ (ppb)	$[\text{O}_3]_{\text{g}}$ (ppb)	$[\text{SO}_2]_{\text{g}}$ (ppb)	$[\text{NO}_x]_{\text{g}}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
So	37	5,2±4,5	119±111	2,4±2,1	7,2±6,6	32,0	0,16±0,06	26±11	0,7±0,4	22±14
Wi	45	4,1±4,5	271±335	1,0±0,7	0,54±0,68	1,5	0,03±0,02	10±8	1,9±2,0	39±25

Die nasse Deposition (mit dem Niederschlag abgelagerte Menge an H_2O_2) stellt das Produkt aus der mittleren Flüssigphasenkonzentration und der Niederschlagsmenge dar.

Die Winter-Sommer-Unterschiede in der Niederschlagscharakteristik (Andauer, Intensität) entsprechen den klimatischen Erwartungen. Die O_3 -Konzentration innerhalb Berlins ist generell um etwa 10 ppb niedriger im Vergleich zu ländlichen Regionen der Umgebung – hier spielt der NO-Titrationseffekt eine Rolle. Die SO_2 -Konzentration ist sehr niedrig – sie entspricht dem weiträumigen Hintergrund, d.h. lokale Quellen der Stadt Berlin spielen keine Rolle mehr. Im Tagesgang wird ein Maximum in den frühen Morgenstunden (Anstieg von 0,9 auf 1,5 ppb) bemerkt mit folgenden allmählicher Abnahme auf den Wert von 0,9 ppb am späten Nachmittag. Keinerlei Korrelation besteht zwischen den Tagesmittelwerten des SO_2 und H_2O_2 . Die NO_x -Konzentration ist erwartungsgemäß hoch und stellt einen „typischen“ Wert für den urbanen Hintergrund dar. Deshalb sind die hier gemessenen H_2O_2 -Werte offenbar auch wesentlich niedriger als an Hintergrundmeßstationen.

Tab. 7b Arithmetische Sommer- und Wintermittelwerte der Inhaltstoffe (in $\mu\text{eq l}^{-1}$) für Niederschlagsperioden in Berlin-Adlershof; DOC gelöste organische Substanz in mg C l^{-1} . Standardabweichungen werden nicht angegeben - sie liegen bei 100%. Vergleich mit dem Mittel 1995-2000 der Hintergrund-Station Seehausen: O – Niederschlag aus östlichen Sektoren, W – Niederschlag aus westlichen Sektoren

	pH	DOC	H^+	Cl^-	Na^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+
So	4,9	17,4	13,2	35,5	33,1	107	106	136	47	10	6,4
Wi	4,7	5,6	22,0	43,4	43,0	134	114	133	76	11	3,8
O		-	29,5	21,9	11,2	64,0	72,3	80,9	30,7	5,2	1,5
W		-	10,2	21,5	14,6	35,1	34,7	46,8	13,9	4,3	0,9

Die Sommer-Winter-Unterschiede im Niederschlag gelöster Komponenten sind außer für H_2O_2 und Ca gering (nicht signifikant). Im Vergleich mit der Hintergrund-Station Seehausen zeigt sich, daß außer H^+ alle Ionen in wesentlich höherer Konzentration vorliegen. Offenbar macht sich ein Langstreckentransport aus östlichen und südöstlichen Richtungen stärker bemerkbar (Einflüsse von Polen und Tschechien). Die ausgezeichnete Korrelation zwischen Na und Cl zeigt jedoch (Abb. 24), daß ausschließlich Seesalz beide Komponenten bestimmt. Da das Na/Cl-Verhältnis im Meereswasser 0,86 beträgt, hier aber aus der Korrelation 1,1 gefunden wird, wird wiederholt die Hypothese eines Cl-Defizites im kontinentalen Regen von Möller (1990) und Möller u.a. (1996) bestätigt. Das Na/Cl-Verhältnis ist im Sommer (0,92) fast identisch mit dem Seewasserverhältnis während es im Winter den Wert 1,23 einnimmt (aus der Korrelation der

Einzelwerte ermittelt). Das ist ein Zeichen der erhöhten atmosphärischen Azidität im Winter, die zu einem Cl-Defizit im atmosphärischen Aerosol führt³³.

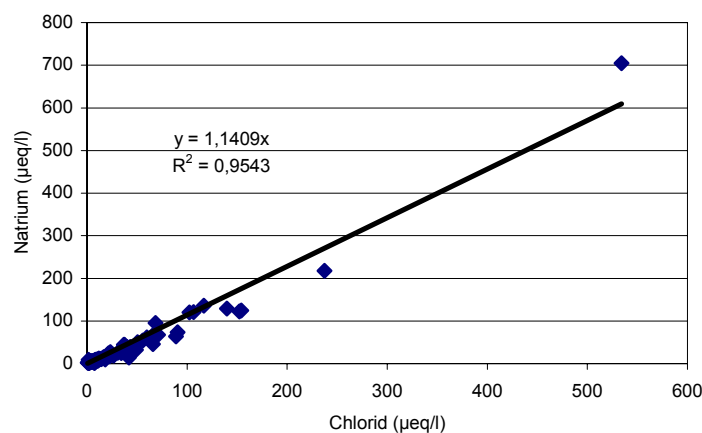


Abb. 24 Zusammenhang zwischen Na und Cl für alle Proben (keine Unterschiede zwischen Sommer und Winter werden gefunden)

Die Azidität des Regenwassers kann durch die Bilanz der „sauren“ und „basischen“ Hauptionen erklärt werden:

	$[\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NH}_4^+] - [\text{Ca}^{2+}]$ = B	$[\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}]$ = C	B-C	$[\text{H}^+]$
Sommer	30	30	16,4	13,6	13,2
Winter	19	39	14,8	24,2	22,0

Zwischen folgenden Ionen existiert ein signifikanter Zusammenhang:

Sommer		Winter	
$y = a + bx$	r^2	$y = a + bx$	r^2
$[\text{NH}_4^+] = 1,2[\text{NO}_3^-] + 9,5$	0,91	$[\text{NH}_4^+] = 0,83[\text{NO}_3^-] + 21,3$	0,90
$[\text{NH}_4^+] = 1,4[\text{SO}_4^{2-}] - 9,2$	0,92	$[\text{NH}_4^+] = 0,86[\text{SO}_4^{2-}] + 35,2$	0,77
$[\text{NO}_3^-] = 1,1[\text{SO}_4^{2-}] - 7,2$	0,87	$[\text{NO}_3^-] = 1,0[\text{SO}_4^{2-}] + 17,0$	0,85
$[\text{Ca}^{2+}] = 0,56[\text{SO}_4^{2-}] - 12,0$	0,86	$[\text{Ca}^{2+}] = 0,86[\text{SO}_4^{2-}] - 21,5$	0,84

4.2.2 H₂O₂ im Niederschlag

H₂O₂ im Niederschlag und in der Gasphase sind nicht korreliert mit der Niederschlagsintensität r_N sowie zwischen Gas- und Flüssigphasenkonzentration besteht kein signifikanter Zusammenhang. Der Zusammenhang zwischen H₂O₂-Konzentration im Niederschlag und der Niederschlagsandauer (Abb. 25) zeigt, daß hohe Konzentrationen stets mit kurzen Niederschlägen verbunden sind.

³³ In einem derzeit anderen Projekt zur PM-10-Belastung in Berlin wurde ein extremes Cl-Defizit im Aerosol gefunden.

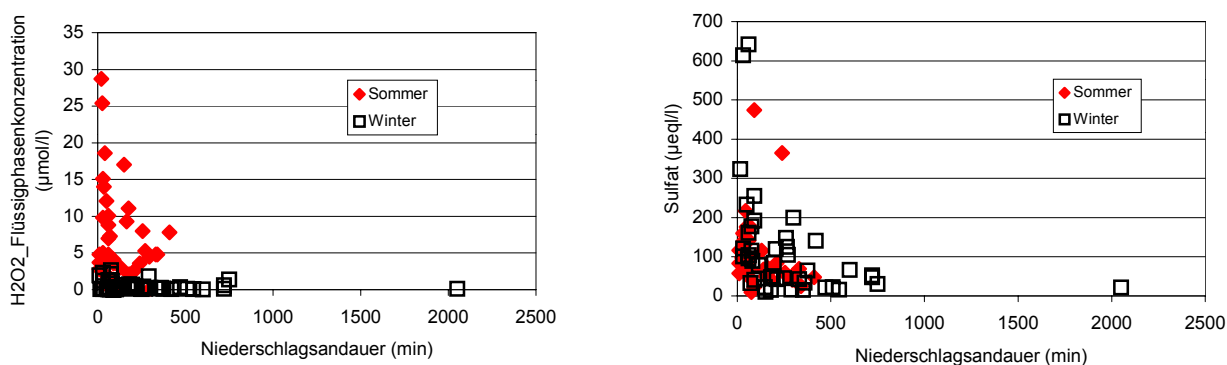


Abb. 25 Einfluß der Niederschlagsandauer auf die Konzentration von H₂O₂ (links) und von Sulfat (rechts) in der Flüssigphase

Zwischen Flüssigphasen-H₂O₂ und Sulfat sowie Nitrat im Regenwasser bestehen keine eindeutigen Zusammenhänge (Abb. 26 und 27); man nur feststellen, daß sich hohe Sulfat- und Nitratkonzentrationen stets mit hohen H₂O₂-Konzentrationen ausschließen.

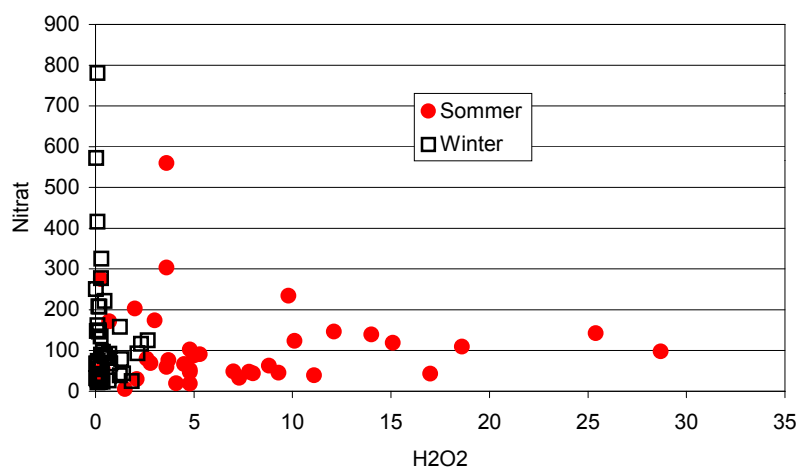


Abb. 26 Einfluß der Nitratkonzentration (in $\mu\text{eq l}^{-1}$) im Niederschlag auf die Flüssigphasen-H₂O₂-Konzentration (in $\mu\text{mol l}^{-1}$).

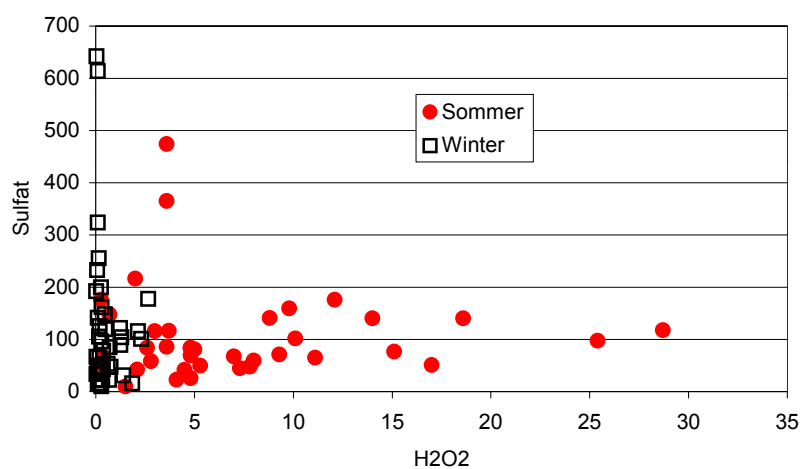


Abb. 27 Einfluß der Sulfatkonzentration (in $\mu\text{eq l}^{-1}$) im Niederschlag auf die Flüssigphasen-H₂O₂-Konzentration (in $\mu\text{mol l}^{-1}$)

Der Sulfat-H₂O₂-Zusammenhang im Sinne einer Antikorrelation wird selbstverständlich erwartet wegen der S(IV)-H₂O₂-Reaktion (Tian, 2000). Infolge weiterer Einflußfaktoren kann er nicht linear sein; ein ähnlicher Zusammenhang wurde von Deng und Zuo (1999) in Miami gefunden. Wegen der hohen linearen Korrelation zwischen Sulfat und Nitrat (s. Kap. 4.2.1) kann der in Abb. 26 gezeigte Zusammenhang mit H₂O₂ auch lediglich indirekt bedingt sein (scheinbar). Es wurde erläutert, daß in der Gasphase zwischen NO_x und H₂O₂ eine Antikorrelation besteht. Im Unterschied zum Sulfat wird Nitrat überwiegend in der Gasphase gebildet und dann in die Flüssigphase überführt (was auch über die Aerosolphase erfolgt). Wenn H₂O₂ dominierend aus der Gas- in die Flüssigphase überführt wird, kann man annehmen, daß die in der Gasphase bestehende Antikorrelation auch in die Flüssigphase übertragen wird. Bei einer angenommenen Flüssigphasenproduktion von H₂O₂, die ausschließlich im Sommer ablaufen wird (s. Kap. 4.2.4), sollten diese Zusammenhänge jedoch „gestört“ werden. Dadurch könnten die hohen Streuungen in Abb. 26 und 27 (vor allem im Sommer) erklärt werden.

Ein Zusammenhang zwischen DOC und H₂O₂ scheint zu bestehen (Abb. 28) und bestätigt die weiter oben getroffene Aussage einer Flüssigphasenbildung von Wasserstoffperoxid.

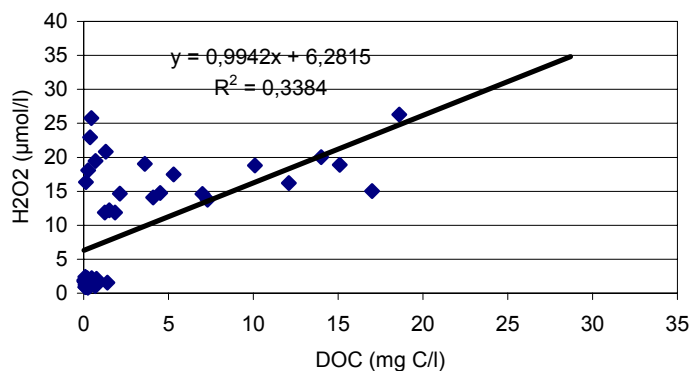


Abb. 28 Einfluß der DOC-Konzentration im Niederschlag auf die Konzentration von H₂O₂ in der Flüssigphase

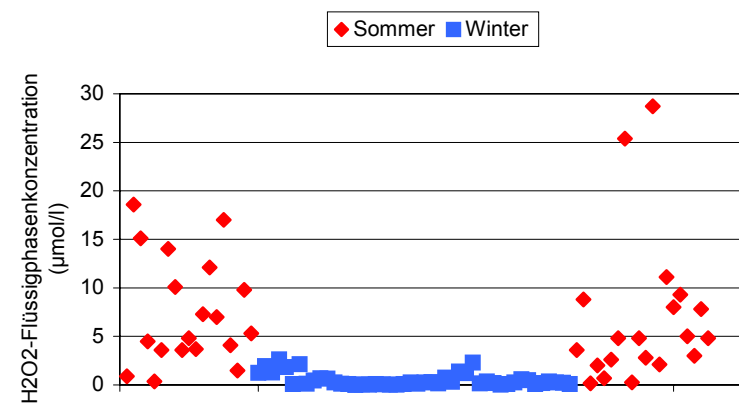
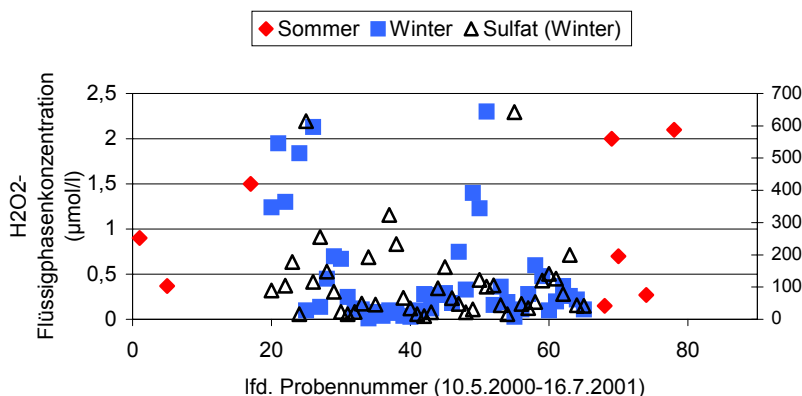


Abb. 29

Zeitliche Variation („Jahresgang“) der H₂O₂-Flüssigphasenkonzentration in unterschiedlicher Achsenauflösung (H₂O₂-Konzentration); untere Abb. vergrößerter Ausschnitt der Winterperiode einschließlich Sulfat



Wie bereits aus Abb. 26 und 27 hervorgeht, existieren auch in der Flüssigphase große Konzentrationsunterschiede zwischen Sommer und Winter (s. Abb. 29), die sogar wesentlich ausgeprägter sind als in der Gasphase.

Abb. 29 zeigt eindrucksvoll, daß im Winter sehr niedrige Konzentrationen gefunden werden. Eine Episode vom 6.-11.2.2001 (Probennummern 50-52) bringt H_2O_2 -Flüssigphasenkonzentrationen bis zu $2,3 \mu\text{mol l}^{-1}$ zugleich mit sehr niedrigen Sulfatkonzentrationen (aus SW-Richtungen).

4.2.3 Einfluß von Einzugssektoren (Luftmassenrichtungen)

Mittels Rücktrajektorien wurden für jedes Niederschlagsereignis die Luftmassenherkunft bestimmt. Wegen der begrenzten Anzahl an Proben wurde schließlich eine Einteilung in nur drei Einzugssektoren vorgenommen:

Nord: 315° (NW) - 45° (NE)

Süd: 135° (SE) - 225° (SW)

West: 225° (SW) - 270° (W)

Tab. 8 Mittlere H_2O_2 - und Sulfatkonzentrationen ($\mu\text{mol l}^{-1}$) für verschiedene Herkunftssektoren im Niederschlag und der Gasphase (ppb) und Sommer (2000 + 2001) sowie Winter (2000/2001)

	Nord	West	Süd
aq- H_2O_2 (Sommer)	8,1	5,5	11,8
aq- H_2O_2 (Winter)	0,27	0,67	0,54
Verhältnis So/Wi	30	8	22
Sulfat (Sommer)	96	117	76
Sulfat (Winter)	109	86	135
gas- H_2O_2 (Sommer)	0,17	0,17	0,10
gas H_2O_2 (Winter)	-	0,03	0,03

Die Unterschiede in der Sommer- bzw. Winter- H_2O_2 -Flüssigphasenkonzentration lassen sich klar durch die unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen erklären. Diese Abhängigkeit tritt im Sommer besonders deutlich hervor. Im Sommer ist H_2O_2 ein wesentliches Oxidants für S(IV) im Unterschied zum Winter, wo O_3 dominiert (Möller, 1995b). Weitere signifikante Unterschiede wurden gefunden für:

- $[\text{NaCl}]$ ist im Sommer aus dem Süden wesentlich niedriger als im Mittel (mehr kontinentaler Einfluß) und $[\text{H}^+]$ ist geringer als im Winter; diese Bedingungen favorisieren eine Flüssigphasenproduktion von H_2O_2 ,
- $[\text{Ca}^{2+}]$ ist im Winter aus dem Süden um den Faktor 2-3 höher als aus anderen Richtungen und zu anderen Jahreszeiten, jedoch zeigen sich keine großen Unterschiede in der Azidität zu den anderen Sektoren (Niederschlag aus dem Nordsektor ist etwas saurer).

Für die Gasphasenkonzentration lassen sich keine klaren Unterschiede erkennen. Während hier im Sommer aus dem Süden die geringsten Konzentrationen gefunden werden, wurden am Schauinsland (1989-1991) aus dem SW-SE die höchsten Werte gefunden; im Winter hingegen aus dem Norden (Gilge, 1994). Diese Unterschiede können wegen der 10 Jahre Unterschied im Meßzeitraum und den völlig verschiedenen Luftmassentypen (sowie deren luftchemischer Vorgeschichte) bedingt sein. Wenn überhaupt, dürfen nur langzeitgemittelte Werte verglichen werden (s. Kap. 4.1.2).

4.3 H₂O₂-Budget

Im Niederschlag kann H₂O₂ aus drei verschiedenen „Quellen“ entstammen:

1. Auswaschen aus der Gasphase bei der Wolkenbildung und innerhalb der Wolkenschicht (*in-cloud scavenging*),
2. Auswaschen aus der Gasphase in der Schicht unterhalb der Wolke bei Niederschlagsprozeß (*sub-cloud scavenging*),
3. chemische Bildung innerhalb der Flüssigphase.

Im Vergleich zum Gasphasenbudget muß darüber hinaus berücksichtigt werden, daß H₂O₂ in der Flüssigphase chemisch „verbraucht“ werden kann, einmal durch S(IV)-Oxidation (Kap. 2.4) und zum anderen durch Übergangsmetallionen (TMI) in radikalischen Reaktionszyklen (s. Kap. 2.3). Tab. 9 faßt die niederschlagsstatistischen Daten und die aus Einzelereignissen gemittelten Monatswerte der H₂O₂-Flüssigphasenkonzentration zusammen; zum Vergleich sind die Monatsmittel der H₂O₂-Gasphasenkonzentration angegeben.

Tab. 9 Monatsmittelwerte der H₂O₂-Gasphasen- (in ppb) und -Regenwasserkonzentration (in $\mu\text{mol l}^{-1}$); n Anzahl Regenereignisse, τ_b Andauer Regenereignis, R Niederschlagsmenge, r_N Intensität; $\overline{c_g}$ basiert auf allen Einzelmesswerten des jeweiligen Monats

Monat/Jahr	n	$\overline{c_{aq}}$	$\overline{c_g}$	R_N (l m ⁻²)	τ_b (min)	r_N (mm h ⁻¹)
05/00	6	9,4±7,4	0,19±0,13	4,9±5,9	105±103	3,7±3,1
06/00	5	5,9±2,8	0,22±0,21	1,3±1,4	36±28	1,7±0,9
07/00	7	8,1±5,3	0,27±0,21	3,8±2,4	104±83	2,7±2,1
10/00	10	1,2±0,9	0,02±0,02	1,5±1,7	116±97	0,9±0,7
11/00	8	0,17±0,21	0,02±0,02	5,3±5,6	186±149	1,4±0,6
01/00	8	0,15±0,11	0,03±0,03	4,5±5,1	503±720	0,8±0,5
02/01	9	0,77±0,74	0,04±0,03	4,0±3,4	272±226	0,9±0,6
03/01	4	0,26±0,25	0,10±0,09	6,6±4,3	465±319	0,9±0,6
04/01	7	0,25±0,14	0,04±0,04	5,0±4,2	247±118	1,4±1,2
06/01	10	7,2±10,6	0,23±0,15	6,2±12,1	119±119	2,1±2,3
07/01	8	6,4±3,2	0,10±0,08	7,6±4,5	209±119	2,4±1,3

Das Produkt $\overline{c_{aq}} \cdot R_N$ stellt die im Monatsmittel abgelagerte molare Menge an H₂O₂ dar oder mit anderen Worten, die auf eine atmosphärische Säule mit 1 m² Grundfläche unterhalb der Wolkenschicht bezogene Menge (Säulenkonzentration). Diese Größe kann in eine „Gasphasenkonzentration“ umgerechnet werden nach

$$\left(\overline{c_g}\right)_{\text{Säule}} + \Delta = \overline{c_{aq}} R_N \frac{RT}{h \cdot p}, \quad (31)$$

wobei h die Höhe der Schicht bis zur Wolkenunterkante (Auswaschschicht), **R** die Niederschlagsmenge, R die Gaskonstante, T Temperatur und p Druck sowie Δ eine Budgetdifferenz (Produktion – Konsumption in der Flüssigphase) bedeuten. Wir nehmen folgende Werte an für Sommer (05-08): 293 K und 100-1500 m für h sowie Winter (09-04): 278

K und 300-500 m für h. Daraus folgen die in Tab. 10 aufgelisteten Werte. Dabei ist ein Vergleich zu den aus Tagesmaxima erhaltenen Monatsmitteln sinnvoll, da diese eher die vertikal gemittelte H₂O₂-Gasphasenkonzentration in der atmosphärischen Säule darstellen (wenn diese dann gut vermischt angenommen werden kann).

Das Ergebnis ist äußerst interessant: in den kalten und strahlungsarmen Monaten Oktober bis April stimmen die aus der Flüssigphase transformierten Werte nahezu überein mit den Gasphasenwerten aus Tagesmaxima. Das bedeutet, daß H₂O₂ in die Flüssigphase offenbar vollständig durch Auswaschprozesse aus der Gasphase gelangt. In den Sommermonaten (Mai bis Juli) hingegen (Ausnahme: Juni 2000) ist der aus der Flüssigphase transformierte Wert deutlich höher (um den Faktor 2-4) als der für die Säule angenommene Wert aus den Tagesmaxima. Das bedeutet zunächst, daß die in der Flüssigphase akkumulierte Menge an H₂O₂ signifikant höher ist als die in der Gasphase befindliche. Das kann nun zwei Ursachen haben:

1. Im Sommer ist das *in-cloud scavenging* wesentlich dominierender im Beitrag zur nassen Deposition. Die Unterschiede zum Winter können nun
 - a) durch lokale Effekte erklärt werden, d.h. es müßte sich dann in der Wolkenschicht eine wesentlich höhere H₂O₂-Konzentration befinden als im Winter oder
 - b) durch Langstreckentransport der bereits mit höheren H₂O₂-Konzentrationen beladenen Wolken.
2. Im Sommer findet eine signifikante H₂O₂-Flüssigphasenproduktion statt, die wenigsten in derselben Größenordnung (bei Vorhandensein einer Flüssigphase) liegt wie in der Gasphase. Wahrscheinlich findet diese Flüssigphasenproduktion am oberen Wolkenrand infolge erhöhter photochemischer Aktivität statt.

Tab. 10 Vergleich von Gasphasenwerten und auf die Gasphase transformierte Werte aus der Flüssigphase

Monat/Jahr	$(\bar{c}_g)_{\text{Säule}} + \Delta$	\bar{c}_g aus Tagesmaxima	\bar{c}_g aus Tagesmitteln
05/00	0,9	0,46	0,19
06/00	0,15	0,46	0,22
07/00	0,6	-	0,27
10/00	0,1	0,07	0,02
11/00	-	-	0,02
01/00	0,04	0,05	0,03
02/01	0,2	0,12	0,04
03/01	0,1	-	0,10
04/01	0,08	0,09	0,04
06/01	0,8	0,27	0,23
07/01	1,0	0,23	0,10

Erhöhte H₂O₂-Flüssigphasenkonzentrationen wurden an der wolkenchemischen Meßstation Brocken und während des Wolkenexperimentes am Great Dun Fell gefunden, wenn die Wolkenwasserprobenahme in der Nähe des oberen Wolkenrandes erfolgte (Tian, 2000; Preis u.a. 1994).

Die Erklärung 1-b ist wenig wahrscheinlich, da insbesondere im Sommer Wolken sich lokal bilden und demgegenüber im Winter der Langstreckentransport in Wolkensystemen dominiert. Erklärung 1-a entspricht der unter 2 gemachten Annahme einer Flüssigphasenproduktion, denn innerhalb einer Wolkenschicht wird sich die H_2O_2 -Gasphasenproduktion stets gegenüber dem wolkenfreien Zustand verringern.

Wir betrachten diesen erstmals aus Feldmessungen gewonnenen experimentellen Befund als eine wesentliche Stütze der seit langem vertretenen Hypothese einer H_2O_2 -Produktion in Wolken und/oder Niederschlag. Außerdem kann geschlußfolgert werden, daß in den kalten Monaten keine Nettobildung von H_2O_2 in der Flüssigphase stattfindet.

5 Schlußfolgerungen

Ausgangspunkt des Projektes war die Frage nach den Ursachen des Anstiegs der H_2O_2 -Konzentration im Grönländischen Eis und der Vermutung, daß die Gasphasenkonzentration ebenfalls angestiegen ist. Abb. 30 zeigt nun sehr deutlich, daß die im Grönlandeis vorgefundene Sulfatkonzentration nahezu zeitgleich den Verlauf der SO_2 -Emission widerspiegelt. Die starke Abnahme der Schwefelbelastung nach 1970 wird auch durch unsere Langzeitmeßreihe Seehausen (ab 1982) nachgewiesen – die damit eine großräumige Repräsentanz aufweist. Der Wendepunkt in der SO_2 -Emission und im Grönländischen Sulfat (um 1970) fällt mit dem Beginn des dramatischen Anstiegs des H_2O_2 im Eis zusammen. Obwohl eine H_2O_2 -Produktion in polaren Regionen sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase nicht bedeutend sein dürfte, kann hier nicht eingeschätzt werden, ob eher Langstreckentransport oder lokale Luftchemie und Ablagerung zur H_2O_2 -Akkumulatiuon im Eis führt. Wahrscheinlicher ist die erste Annahme des Langstreckentransports von H_2O_2 sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase. Die atmosphärische SO_2 -Belastung und folglich Sulfatbildung kann hingegen als hemisphärisches Problem aufgefaßt werden. Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse untermauern vor allem folgende zwei Annahmen

- Hohe Sulfatkonzentration in der atmosphärischen Flüssigphase schließen hohe H_2O_2 -Konzentrationen aus,
- Die Abnahme der atmosphärischen Sulfatbelastung geht mit der Abnahme der SO_2 -Emission einher

und unterstützen somit die Hypothese über die Ursachen des Verlaufes der H_2O_2 -Konzentration im Grönländischen Eis.

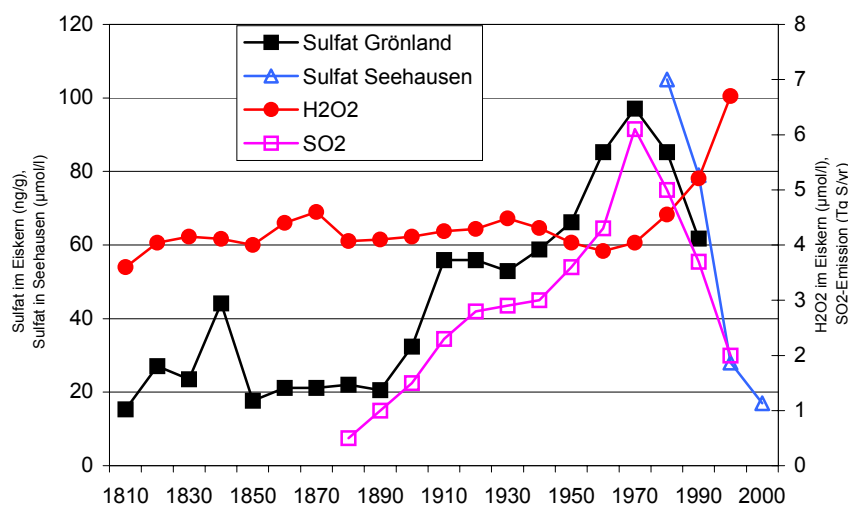


Abb. 30
Vergleich der H_2O_2 -Konzentration im Grönländischen Eis (vgl. Abb. 8) mit der des Sulfates (nach Delmas und Legrand, 1998), der nordwest-

hemisphärischen SO₂-Emission (vgl. Abb. 8) und der Sulfat-konzentration im Niederschlag in Seehausen

Die projektbezogenen Ergebnisse führen weiter zu folgenden Schlußfolgerungen:

- H₂O₂ hat an Flachlandstationen einen ausgeprägten Tagesgang als Folge vertikaler Transportprozesse; in urbanen Gebieten wird es stark von NO_x beeinflusst – für ein Hintergrund-Monitoring eignen sich daher ausschließlich Bergstationen,
- H₂O₂ zeigt einen starken Jahresgang, der (zumindest im Flachland) mit der UV-A-Intensität einhergeht und somit auf seine ausschließliche photochemische Herkunft verweist,
- die H₂O₂-Gasphasenkonzentrationen korreliert mit der O₃-Konzentration, ein Zeichen für seine Herkunft aus der O₃-Photolyse,
- Im Winter sind die H₂O₂-Konzentrationen sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase so klein, daß es als Oxidant kaum eine Rolle spielen dürfte,
- Im Sommer ist eine Flüssigphasenbildung deutlich ausgeprägt; sie führt während Regenereignissen mindestens zu einer Verdopplung der atmosphärischen H₂O₂-Säulenkonzentrationen.

Im Zusammenhang mit Ergebnissen anderer Autoren kann mit hoher Wahrscheinlichkeit die Schlußfolgerung gezogen werden, daß

- die H₂O₂-Gasphasenkonzentration im vergangenen Jahrzehnt angestiegen ist (wegen der abgenommenen SO₂-Konzentration) und mit weiterer Luftreinhaltung (insb. NO-Reduzierung) weiter ansteigen wird,
- in urbanen Gebieten wegen der hohen NO_x-Konzentration keine oder eine stark verminderte H₂O₂-Bildung in der Gasphase erfolgt und daher Transportprozesse für Konzentrationsvariationen wichtig sind.

Literatur

- Anastasio, C., B. C. Faust und C. J. Rao (1997) Aromatic carbonyl compounds as aqueous-phase photochemical sources of hydrogen peroxide in acidic sulfate aerosols, fogs, and clouds. 1. Non-phenolic methoxybenzaldehydes and methoxyacetophenones with reductants (phenols). *Env. Sci. Technol.* **31**, 218-232
- Anklin, M. und R. C. Bales (1997) Recent increase in H₂O₂ concentration at Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.* **102**, 19099-19104
- Atkinson, R. und A. C. Lloyd (1984) Evaluation of kinetics and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 315-444
- Ayers, G. P., Penkett, S. A., Gillett, R. W., Bandy, B., Galbally, I. E., Meyer, C. P., Eisworth, C. M., Bentley, S. T. und B. W. Forgan, (1996) The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim. *J. Atmos. Chem.* **23**, 221-252

- Barth, M. C., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. G. Walega, G. L. Kok, B. G. Heikes und A. L. Lazrus (1989) Measurements of of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States. *Tellus* **41B**, 61-69
- Beyer, H. (1966) Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 813 pp.
- Bufalini, J. J., H. T. Lancaster, G. R. Namie und B. W. Gay Jr. (1979) Hydrogen peroxide formation from photoxidation of formaldehyde and ist presence in rainwater. *J. envir. Sci. Hlth.* **A14** (2), 135-141
- Calvert, J. G. und W. R. Stockwell (1983) Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 428-443
- Chandler, S. A., T. W. Choularton, G. J. Dollard, A. E. J. Eggleton und M. J. Gay (1988) Measurements of H₂O₂ and SO₂ in clouds and estimates of their reaction rate. *Nature* **336**, 562-565
- Conklin, M. H., Sigg, A., Neftel, A. und R. C. Bales, (1993) Atmosphere-snow transfer function for H₂O₂: microphysical consideration. *J. Geophys. Res.* **98**, 18367-18376
- Crutzen, P. J., M. L. Lawrence und U. Pöschl (1999) On the background photochemistry of tropospheric ozone. *Tellus* **51A-B**, 123-146
- Daum, P. H., T. J. Kelly, S. E. Schwartz und L. Newman (1984) Measurements of the chemical composition of stratiform clouds. *Atmos. Environ.* **12**, 2671-2684
- Delmas, R. J. und M. Legrand (1998) Trends recorded in Greenland in relation with Northern hemisphere anthropogenic pollution. *IGAC Newsletter* **14**
- Deng, Y. und Y. Zuo (1999) Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos. Environ.* **33**, 1469-1478
- Derwent, R. G. und A. M. Hough (1987) The impact of emission reduction scenarios on photochemical ozone and other pollutants formed downwind of London. Report AERE R 12859, Harwell, England
- Dollard, G. J. und T. J. Davies (1992) Observations of H₂O₂ and PAN in a rural atmosphere. *Environ. Pollut.* **75**, 45-52
- Dollard, G. J. und T. J. Davies (1993) Measurements of rural photochemical oxidants. In: *The chemistry and deposition of nitrogen species in the troposphere* (Hrsg. A.T. Cox), Roy. Soc. of Chem. Cambridge, pp. 46-77
- Dollard, G. J., F. J. Sandalls und R. G. Derwent (1989) Measurements of gaseous hydrogen peroxide in Southern England during a photochemical episode. *Environ. Poll.* **58**, 115-124
- Dommen, J., Neftel, A., Sigg, A. und D.J. Jacob (1995) Ozone and hydrogen peroxide during summer smog episodes over the Swiss Plateau: measurements and model simulations. *J. Geophys. Res.* **100**, 8953-8966
- Faust, B. C. und J. M. Allen (1992) Aqueous-phase photochemical sources of peroxy radicals and singlet molecular oxygen in clouds and fog. *J. Geophys. Res.* **97**, 12913-12926
- Faust, B. C., C. Anastasio, J. M. Allen und T. Arakaki (1993) Aqueous-phase photochemical formation of peroxides in authentic cloud and fog water. *Science* **260**, 73-75
- Feister, U. (2002) pers. Mitt., Meteor. Observatorium des DWD, Potsdam
- Feng, J., M. Dostler, Th. Fischer und D. Möller (1999) Online Anreicherung wasserlöslicher Huminstoffe und Charakterisierung mit Elektrospray-Massenspektrometrie. unveröff. Bericht, Brandenburgische Technische Universität, Cottbus
- Gilge, S. (2002) pers. Mitt. (Met. Observatorium Hohenpeissenberg, DWD)
- Gilge, St., D. Kley und A. Volz-Thomas (2000) Messungen von Wasserstoffperoxid - ein Beitrag zur Charakterisierung der limitierenden Faktoren bei der Ozonproduktion. In: *Troposphärisches Ozon. Proceedings VDI Symposium*, Band 32 Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf, pp. 379-382
- Gilge, S. (1994) Messung von Wasserstoffperoxid und organischen Hydroperoxiden am Schauinsland im Schwarzwald. Dissertation, TH Aachen, 166 pp.

- Gschwandtner, G., Gschwandtner, K., Eldridge, K., Mann, C. und D. Mobly (1986) Historic emissions of sulfur and nitrogen oxides in the United States from 1900 to 1980. *J. Air. Pollut. Contr. Assoc.* **36**, 139-149 (1986)
- Gunz, D. W. und M. R. Hoffmann (1990b) Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmos. Environ.* **24**, 1601-1633
- Gunz, D. W. und M. R. Hoffmann (1990a) Field investigations on the snow chemistry in Central and Southern California – I. Inorganic ions and hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.* **24A**, 1661-1671
- Havers, N., P. Burba, J. Lambert und D. Klockow (1998) Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.* **29**, 45-54
- Heikes, B. G., Lazrus, A. L., Kok, G. L., Kunen, S. M., Gandrud, B. W., Gitlin, S. N. und P. D. Sperry (1982) Evidence for aqueous phase H_2O_2 synthesis in the troposphere. *J. Geophys. Res.* **87**, 3045-3051
- Heikes, B.G. (1992) Formaldehyde and hydroperoxides at Mauna Loa Observatory. *J. Geophys. Res.* **97**, 18001-18013
- Hewitt, C. N. und G. L. Kok (1991) Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: laboratory and field observations. *J. Atmos. Chem.* **12**, 181-194
- Hoffmann M. R. und J. O. Edwards (1975) Kinetics of the oxidation of sulphite by hydrogen peroxide in acidic solution. *J. Phys. Chem.* **79**, 2096-2098
- Jackson, A. V. und C. N. Hewitt (1996) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal. *Atmos. Environ.* **30**, 819-830
- Jacob, P. und D. Klockow (1992) Hydrogen peroxide measurements in the marine atmosphere. *J. Atmos. Chem.* **15**, 353-360
- Jacob, P., A. Neftel und D. Klockow (1987) Die Peroxyoxalat-Chemilumineszenz und ihre Anwendung zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid. In: *VDI-Berichte* Nr. 608, pp. 377-400
- Jacob, P., Tavares, T.M., Rocha, V.C. und D. Klockow (1990) Atmospheric H_2O_2 field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil. *Atmos. Environ.* **24A**, 377-382
- Jander, G. und H. Spandau (1952) Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 563 pp.
- Junkermann, W., M. Fels, P. Petruk, F. Slemr und J. Hahn (1992) Peroxide measurements at remote mountain field sites (Wank 1780 msl and 1175 masl): seasonal and diurnal variations of hydrogen peroxide and organic peroxides. *Proc. EUROTRAC Symposium '92* (Hrsg. P.M. Borrel, P. Borrel, T. Cvitas und W. Seiler), SPB Acad. Publ., The Hague (Netherlands), pp 180-184
- Kelly, T. J., Daum, P.H. und S. E. Schwartz (1985) Measurements of peroxides in cloudwater and rain. *J. Geophys. Res.* **90**, 7861-7871
- Kok, G. L. (1980) Measurements of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos. Environ.* **14**, 653-656
- Kok, G. L., K. R. Darnall, A. M. Winer, J. Pitts und B. Gay (1978) Ambient air measurements of hydrogenperoxide in the California south coast air basin. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1077-1080
- Kormann, C., D. W. Bahnemann und M. R. Hoffmann (1988) Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2 , ZnO and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 798-806
- Kunen, S. M., A. L. Lazrus, G. L. Kok und B. H. Heikes (1983) Aqueous oxidation of SO_2 by H_2O_2 . *J. Geophys. Res.* **88**, 3671-3674
- Laj, P., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Lind, J.A., Orsi, G., Preiss, M., Maser, R., Jaeschke, W., Seyffer, E., Helas, G., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D., Arends, B.G., Möls, J.J., Colvile, R.N., Gallagher, M.W., Beswick, K.M., Hargreaves, K.J., Storeton-West, R.L. und M.A. Sutton (1997) Cloud processing of soluble gases. *Atmos. Environ.* **31**, 2589-2598
- Lee, M., B. G. Heikes und D. W. O'Sullivan (2000) Hydrogen peroxide and organic

- hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmos. Environ.* **34**, 3475-3494
- Lee, M., B. G. Heikes, D. J. Jacob, G. Sachse und B. Anderson (1997) Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *J. Geophys. Res.* **102**, 1301-1309
- Lee, J. H., D. F. Leahy, I. N. Tang und L. Newman (1993) measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* **98**, 2911-2915
- Lee, Y.- N., J. Shen, P. J. Klotz, S. E. Schwartz und L. Newman (1986) Kinetics of hydrogen peroxide - sulfur(IV) to sulfur(VI) reaction in rainwater collected at anorthewesetrn U.S. site. *J. Geophys. Res.* **91**, 13264-13274
- Lelieveld, J. und P. J. Crutzen (1991) The role of clouds in tropospheric photochemistry *J. Atmos. Chem.* **12**, 229-268
- Lelieveld, L. und P. J. Crutzen (1990) Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone. *Nature* **343**, 227-233
- Losno, R., J.-L. Colin, P. Perros und S. Pereira (1999) Hydrogen peroxide variations at Mace Head (Ireland) and Porspoder (Brittany, France). *6th Sci. Conf. of the Intern. Global Atmos. Chem. Project (IGAC)*, Bologna 13-18.9.1999
- Macdonald, A. M., K. G. Anlauf, C. M. Banic, W. R. Leitch und H. A. Wiebe (1995) Airborne measurements of aqueous and gaseous hydrogen peroxide during spring and summer in Ontario, Canada. *J. Geophys. Res.* **100**, 7253-7262
- Machu, W. (1951) Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. Springer-Verlag, Wien, 396 pp.
- Martin, D., M. Tsivou, B. Bonsang, C. Abonnel, T. Carsey, M. Springer-Young, A. Pszenney und K. Suhre (1997) Hydrogen peroxide in the marine atmospheric boundary layer during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment / Marine Aerosol and Gas Exchange experiment in the eastern subtropical North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **102**, 6003-6015
- Martin, L. R. und D. E. Damschen (1981) Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Atmos. Environ.* **15**, 1615-1621
- Masuch, G., A. Kettrup, R. Mallant und J. Slanina (1985) Wirkungen von wasserstoffperoxidhaltigem saurem Nebel auf die Laubblätter junger Buchen (*fagus sylvatica* L.). In: *Saure Niederschläge – Ursachen und Wirkungen*, VDI-Bericht Nr. 560, pp. 761-776
- Masuch G., A. Kettrup, R.K.A.M. Mallant und J. Slanina (1986) Effects of H₂O₂-conatining acidic fog on young trees. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **27**, 183-213
- Matsui, H. (1949) On the content of hydrogen peroxide of atmospheric precipitates. *J. met. Soc. Japan* **2**, 380-381
- McArdle, J. V. und M. R. Hoffmann (1983) Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem.* **87**, 5425-5429
- McElroy, W. J. (1986) Sources of hydrogen peroxide in cloudwater. *Atmos. Environ.* **20**, 427-438
- Meagher, J. F., Olszyna, K. J., Weatherford, F. P. und V. A. Mohnen (1990) The availability of H₂O₂ and O₃ for aqueous phase oxidation of SO₂. The question of linearity. *Atmos. Environ.* **24A**, 1825-1830
- Möller, D. (1989) The possible role of H₂O₂ in new-type forest decline. *Atmos. Environ.* **23**, 1187-1193
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rain water and the seasalt chloride cycle. *Tellus* **42B**, 254-262
- Möller, D. (1995a) Sulfate aerosol and their atmospheric precursors. In: *Aerosol forcing of climate* (Hrsg. R. J. Charlson und J. Heintzenberg), J. Wiley & Sons, pp. 73-90
- Möller, D. (1995b) Cloud processes in the troposphere. In: *Ice core studies of global biogeochemical cycles* (Hrsg. R. J. Delmas), NATO ASI Series Vol. I 30, Springer, Berlin u.a., pp. 39-63

- Möller, D., K. Acker, W. Marquardt und E. Brüggemann (1996) Precipitation and cloud chemistry in the Neue Bundesländer of Germany in the background of changing emissions. *Idöjaras* **100**, 117-133
- Möller, D. (1999) Explanation for the recent dramatic increase of H₂O₂ concentrations found in Greenland ice cores. *Atmos. Environ.* **33**, 2435-2437
- Möller, D. (2002) Hydrogen peroxide trends in Greenland glaciers. In: *Encyclopedia of global environmental change (Hrsg. T. Munn) Vol. 1: The Earth's system: physical and chemical dimensions of global environmental change* (Hrsg. M. C. MacCracken und J. S. Perry) J. Wiley & Sons, Chichester, pp. 447-450
- Möller, D. und G. Mauersberger (1992) Cloud chemistry effects on tropospheric photooxidants in polluted atmosphere - model results *J. Atmos. Chem.* **14**, 153-165
- Möller, D. und G. Mauersberger (1995) A aqueous-phase chemical reaction mechanism. In: *Clouds – models and mechanism*, EUROTRAC Special Publication, Garmisch, pp. 77-93
- Möller, D., K. Acker und W. Wieprecht (1996b) A relationship between liquid water content und chemical composition in clouds. *Atmos. Res.* **41**, 321-335
- Möller, D., K. Acker, F. Beyrich, D. Kalaß, U. Weisensee, W. Wieprecht, O. Klemm, T. Schoenemeyer, E. Schaller, E. Römermann und U. Zimmermann (1995) Photosmog in Sachsen-Anhalt: Ergebnisse von Meßkampagnen 1993 und 1994. *Gefahrstoffe – Reinh. Luft.* **56**, 301-305
- Möller, D. (1980) Kinetic model of atmospheric SO₂ oxidation based on published data. *Atmos. Environ.* **14**, 1067-1076
- Moortgart, G.K., Grossmann, D., Boddenberg, A., Dallmann, D., Ligon, A.P., Turner, W.V., Gäb, S., Slemr, F., Wieprecht, W., Acker, K., Kibler, M., Schlomski, S. und Bächmann, K. (2002) Hydrogen peroxide, organic peroxides and higher carbonyl compounds determined during the BERLIOZ campaign. *Atmos. Chem.* **42**, 443-463
- Mylona, S. (1996) Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus* **48B**, 662-689
- Neftel, A. (1996) The record of gases and reactive species in ice cores, and problems of interpretation. In: *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow* (Hrsg. E.W. Wolff und R. C. Bales) Springer, Berlin u.a., pp. 45-69
- Neftel, A., Bales, R. C. und D. J. Jacob (1995) H₂O₂ and HCHO in polar snow and their relation to atmospheric chemistry. In: *Ice core studies of global biogeochemical cycles* (Hrsg. R. J. Delmas), Springer, Berlin u.a., pp. 250-264
- Noone K. J., J.A. Ogren, K. B. Noone und A. Hallberg (1991) Measurements of hydrogen peroxide in a stratiform cloud. *Tellus* **43B**, 280-290
- Olszyna, K. J., J. F. Meagher und E. M. Bailey (1988) Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site. *Atmos. Environ.* **22**, 1699-1706
- O'Sullivan, D. W., B. G. Heikes, M. Lee, W. Chang, G. L. Gregory, D. R. Blake und G. W. Sachse (1999) Distribution of hydrogen peroxide and methylperoxide over the Pacific and South Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **104**, 5635-5646
- Penkett, S. A. (1986) Hydrogen peroxide in cloudwater. *Nature* **319**, 624
- Penkett, S. A., B. M. R. Jones, K. A. Brice und A. E. J. Eggleton (1979) The importance of atmospheric O₃ and H₂O₂ in oxidizing SO₂ in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.* **13**, 123-137
- Perros, P. E. (1993) Large-scale distribution of hydrogen peroxide from aircraft measurements during the TROPOZ II experiment. *Atmos. Environ.* **27A**, 1695-1708
- Preiss, M., R. Maser, H. Franke, W. Jaeschke und J. Graf (1994) Distribution of trace substances inside and outside of clouds. *Beitr. Phys. Atmosp.* **67**, 341-352
- Preiss, M., Maser, R., Schell, D., Jaeschke, W., Acker, K., Wieprecht, W. und D. Möller (1994) Measurements of S(IV) and H₂O₂ in gas and liquid phase at Great Dun Fell. In: *Transport and*

- Transformation of Pollutants in the Troposphere (EUROTRAC) Proceedings* (Hrsg. M. Borrel, P. Borrel, T. Cvitas und W. Seiler), SPB Acad. Publ. Den Haag, pp. 1129-1132
- Ray, J. D., C. C. van Valin und J. F. Boatman (1992) The vertical distribution of atmospheric H_2O_2 : a case study. *J. Geophys. Res.* **97**, 2507-2517
- Reeves, C. E. (1999) Investigation of tropospheric photo-oxidation using peroxide data collected over the North Atlantic during ACSOE and generated by an observationally constrained box model. *6th Sci. Conf. of the Intern. Global Atmos. Chem. Project (IGAC)*, Bologna, 13.-17.9.1999
- Reimer, E., Scherer, B.: 1992, An operational meteorological diagnostic system for regional airpollution and long term modelling. In: Proc. of the 19th ITM on Air Pollution Modelling and its Application 1991 in Crete, Vol. II, pp 421-428
- Richards, L. W., J. A. Anderson, D. L. Blumenthal and J. A. McDonald (1983) Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water. *Atmos. Environ.* **17**, 911-914
- Riedel, K., R. Weller, O. Schrems und G. König-Langlo (2000) Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica. *Atmos. Environ.* **34**, 5225-5234
- Sakugawa, H., I. R. Kaplan, W. Tsai und Y. Cohen (1990) Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1452-1461
- Sakugawa, H. und I. R. Kaplan (1993) Comparison of H_2O_2 and O_3 content in atmospheric samples in the San Bernardino Mountains, Southern California. *Atmos. Environ.* **27A**, 1509-1515
- Sakugawa, H. und I. R. Kaplan (1992) The chemistry of atmospheric hydrogen peroxide in Southern California. In: *Hazeous Pollutants: Characterization and Cycling* (Hrsg. J. O. Nriagu), J. Wiley & Sons, pp. 238-269
- Sauer, F., C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie und G. K. Moortgat (1999) Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmos. Environ.* **33**, 229-241
- Sauer, F., S. Limbach und G. K. Moortgat (1997) Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere. *Atmos. Environ.* **31**, 1173-1184
- Sauer, F., G. Schuster, C. Schäfer und G. K. Moortgat (1995) Determination of H_2O_2 and organic peroxides in cloud- and rainwater on the Kleiner feldberg during FELDEX. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2605-2608
- Schöne, E. (1874) Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd. *Ber. Dt. Chem. Ges.* **7**, 1693-1708
- Schroeter, L. C. (1963) Kinetics of air oxidation of sulfurom acid salts. *J. Pharm. Sci.* **52**, 559-563
- Schwartz, S. E. (1984) Gas- and aqueous-phase chemistry of HO_2 in liquid water clouds. *J. Geophys. Res.* **89**, 11589-11598
- Sigg, A. und A. Neftel (1991) Evidence for a 50% increase in H_2O_2 over the past 200 years from a Greenland ice core. *Nature* **351**, 557-559
- Smith-D'Ans (1943) Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie, XII. Aufl. (Hrsg. J. D'Ans), Verlag G. Braun Karlsruhe, 837 pp.
- Stein, A. F. und D. Lamb (2000) The sensitivity of sulfur wet deposition to atmospheric oxidants. *Atmos. Environ.* **34** (2000) 1681-1690
- Stockwell, W. R. (1995) On the $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ reaction: its misapplication in atmospheric models. *J. Geophys. Res.* **102**, 11695-11698
- Tanner, R. L. und D. E. Schorran (1995) Measurements of gaseous peroxides near the Grand Canyon – implication for summertime visibility impairment from aqueous-phase secondary sulfate formation. *Atmos. Environ.* **29**, 1113-1122
- Thompson, A. (1992) The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future change. *Science* **256**, 1157-1165
- Thompson, A. M., M. A. Huntley und R. W. Stewart (1991) Perturbations to tropospheric

- oxidants, 1985-2035: 2. Calculations of hydrogen peroxide in chemically coherent regions. *Atmos. Environ.* **25A**, 1837-1850
- Tian-Kunze, X. (2000) Experimental and theoretical studies of S(IV)/S(VI) ratio in rain and cloud events. Dissertation, BTU Cottbus
- Tojima, S., S. Tobita und H. Shizuka (1999) Electron transfer from triplet 1,4-dimethoxybenzen to hydronium ion in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A* **103**, 6097-6105
- Tremmel, H. G., Junkermann, W. und F. Slemr (1993) On the distribution of hydrogen peroxide in the lower troposphere over the Northeastern United States during late summer 1988. *J. Geophys. Res.* **98**, 1083-1099
- Valverde-Canossa, J., G. Moortgat und G. Schuster (2001) First measurements of H₂O₂ surface fluxes by the relaxed eddy accumulation technique. *8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants „A Changing Atmosphere“*, Torino, Italy, 17-20 September 2001
- VDI-Richtlinie 2468 Blatt 9 vom September 1995: Messen gasförmiger Immissionen. Messen der Wasserstoffperoxid-Konzentration. Registrierendes fluorimetrisches Verfahren. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf 1995, Beuth-Verlag Berlin
- Walling, C. (1957) Free radicals in solution, J. Wiley & Sons, Chichester, 538 pp.
- Watanabe, K., Y. Ishizaka und H. Tanaka (1995) Measurements of atmospheric peroxides concentrations. *J. Met. Soc. Japan* **73**, 1153-1160
- Weinstein-Lloyd, J. B. und S. E. Schwartz (1992) Free-radical reactions in cloudwater: the role of transition metals in hydrogen peroxide production and destruction. In: *Precipitation scavenging and atmosphere-surface exchange* (Hrsg. S. E. Schwartz und W. G. N. Slinn), Hemisphere Publ. Corpor., Washington, pp. 161-176
- Weinstein-Llyod J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L. J. Nunnenmacker und S. R. Springston (1998) Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the southern oxidants study in Nashville, Tennessee. *J. Geophys. Res.* **103**, 23361-23373
- Wohlgemuth, J., D. Pfäfflin, W. Jaeschke, F. Deutsch, P. Hoffmann und H. M. Ortner (1998) Photochemical formation of hydrogen peroxide in atmospheric droplets: the role of iron, oxalate and trace metals on the H₂O₂ production. DFG-Sonderforschungsbereich – Publ. In Vorb.
- Zika, R., E. Saltzman, W. L. Chameides und D. D. Davis (1982) H₂O₂ levels in rainwater collected in South Florida and the Bahama Islands. *J. Geophys. Res.* **87**, 5015-5017
- Zuo, Y. und J. Hoigné (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1014-1022
- Zuo, Y. und Y. Deng (1999) Evidence for lightning induced production of hydrogen peroxide during thunderstorms. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **63**, 3451-3455