

*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:  
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Messungen von Wasserstoffperoxid  
und organischen Hydroperoxiden  
am Schauinsland im Schwarzwald**

**Ein Beitrag zur Charakterisierung der  
limitierenden Faktoren bei der Ozonproduktion**

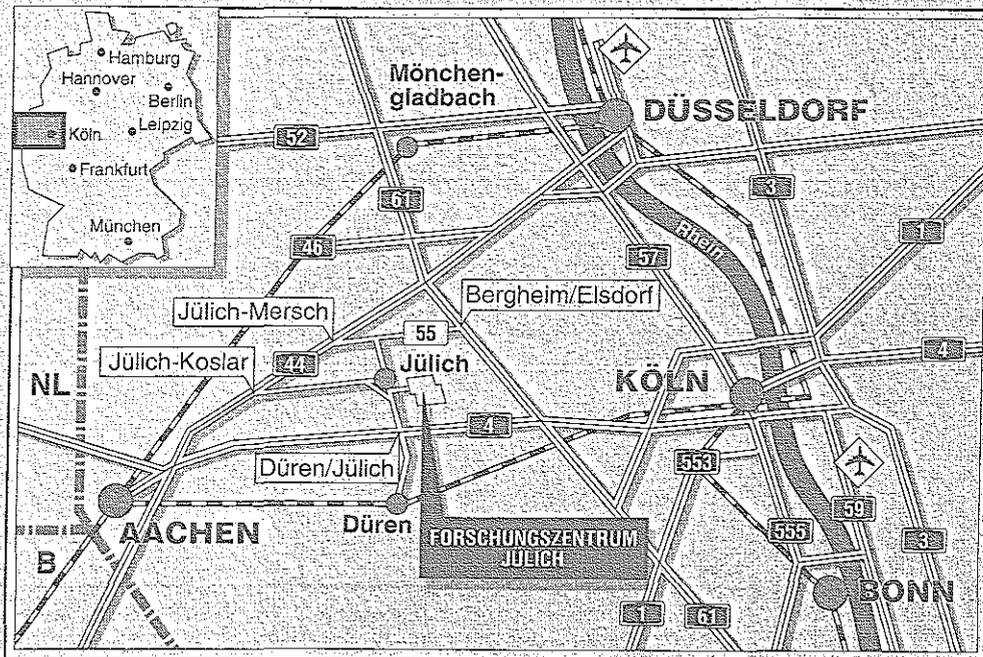
S. Gilge D. Kley A. Volz-Thomas H. Geiß

The first part of the paper is devoted to a study of the
 asymptotic behavior of the solutions of the system
 (1.1) as  $\epsilon \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions
 converge to a limit which is a solution of the
 reduced system (1.2).

In the second part of the paper, we study the
 asymptotic behavior of the solutions of the system
 (1.1) as  $\epsilon \rightarrow 0$  in the case where the
 initial conditions are not compatible with the
 reduced system (1.2).

The author wishes to thank the
 National Science Foundation for
 their support of this work.

REFERENCES  
 [1] J. K. Knowlton, *Asymptotic
 behavior of solutions of
 ordinary differential
 equations*, Ph.D. thesis,
 University of Chicago, 1968.



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2998**

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-2998

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

1. Introduction  
2. Methodology  
3. Results  
4. Discussion  
5. Conclusion

Abstract  
Keywords

1.1. Background  
1.2. Objectives  
1.3. Scope

2.1. Data Collection  
2.2. Analysis

3.1. Findings  
3.2. Interpretation

4.1. Implications  
4.2. Limitations

5.1. Summary  
5.2. Recommendations

6.1. Future Research  
6.2. Acknowledgements

7.1. References  
7.2. Appendix

[The main body of the document contains extremely faint and illegible text, likely representing the core content of the research paper.]

[A vertical line of text or a page number runs along the right edge of the page.]

# **Messungen von Wasserstoffperoxid und organischen Hydroperoxiden am Schauinsland im Schwarzwald**

**Ein Beitrag zur Charakterisierung der  
limitierenden Faktoren bei der Ozonproduktion**

S. Gilge\* D. Kley A. Volz-Thomas H. Geiß

\*Dissertation

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

## Abstract

Continuous measurements of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and organic hydroperoxides were performed at the field station Schauinsland between January 1989 and June 1991 using an enzyme catalysed fluorescence instrument. The mixing ratios were in the range of the detection limit (20 ppt) up to 4.4 ppb for  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 1.7 ppb for ROOH. Both  $\text{H}_2\text{O}_2$  and ROOH show a strong seasonal variation with maximum concentrations in summer. The observed seasonal trend is in line with the photochemical formation mechanism on the one hand and the main atmospheric loss processes on the other hand.

The mixing ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and ROOH are strongly influenced by wet deposition. For interpretation of the behavior of these substances in gas phase, this influence has to be eliminated. This was achieved by selecting sunny periods from the whole data set.

In addition, periods were selected, where production exceeds chemical losses, because then, the measured concentrations of photochemically produced species, in first approximation, should reflect their production rates. This is the case when air masses arrive at Schauinsland from the nearby city of Freiburg and Rhine valley during summer and daytime.

Comparison of results of smog chamber experiments performed by Hess et al. (1992 a,b,c) with chemical box model calculations using the EURORADM mechanism (Stockwell and Kley, 1994) showed, that a positive slope in the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$  ratio with increasing photochemical age is an indicator for  $\text{NO}_x$  limitation of photochemical ozone production. The box model was initialized using typical  $\text{NO}_x$  start concentrations and VOC/ $\text{NO}_x$  ratios for the Schauinsland site.

Analysis of the measured concentration ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_x$  versus the photochemical age of the air masses gave the result, that a large fraction of these measurements already fall into the category where the ozone production is  $\text{NO}_x$  limited.

For this analysis only data were used, where the station was influenced by fresh anthropogenic emissions from Freiburg and the Rhine Valley, i.e. the analysed air masses were exposed to anthropogenic emissions later than four hours before arrival at the site. Since the advected air mass from other wind sectors are photochemically further processed, because anthropogenic sources are more distant, it can be concluded that at Schauinsland the photochemical ozone production is in most cases limited by the availability of  $\text{NO}_x$ . Since Schauinsland is relative close to a large anthropogenic pollution source, this conclusion should be also valid for most rural areas in Europe.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through, but appears to be a continuous paragraph or list of points.

Handwritten notes in the bottom left corner, possibly a date or a reference.

Handwritten notes in the bottom center, possibly a signature or a name.

Handwritten notes in the bottom right corner, possibly a date or a reference.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung .....	1
2. Atmosphärische Chemie der Peroxide .....	3
2.1. Quellen für Peroxide .....	3
2.1.1. Bildung von Wasserstoffperoxid aus Hydroperoxiradikalen .....	4
2.1.2. Bildung von organischen Peroxiden und Hydroperoxiden .....	5
2.1.3. Bildung der Peroxiradikale .....	6
2.1.4. Ozonolysereaktionen .....	9
2.1.5. heterogene Quellen .....	11
2.2. Senken für Peroxide .....	14
2.2.1. Photolyse .....	14
2.2.2. Reaktion mit OH .....	16
2.2.3. trockene Deposition .....	17
2.2.4. nasse Deposition .....	18
2.3. Abschätzung der Signifikanz der verschiedenen Quellen und Senken für das Gasphasenmischungsverhältnis von $H_2O_2$ .....	19
2.4. Die Bedeutung der Peroxide für die troposphärische Chemie .....	22
2.4.1. Der $H_xO_y$ -Kreislauf in der anthropogen unbeeinflussten Atmosphäre .....	23
2.4.2. Einfluß der Stickoxide und Kohlenwasserstoffe .....	26
2.5. Zusammenfassung .....	32
3. Meßverfahren .....	34
3.1. Beschreibung des Meßverfahrens .....	34
3.1.1. Der Sammelvorgang .....	36
3.1.2. Konvertierung der Peroxide .....	37
3.1.3. Nachweis .....	38
3.2. Kalibrierung und Quantifizierung .....	38
3.3. Interferenzen .....	40
3.4. Fehlerabschätzung .....	41
3.5. Vergleich mit anderen Meßverfahren .....	43



4. Ergebnisse .....	47
4.1. Jahreszeitliche Variation .....	50
4.2. Abhängigkeit der Peroxidmischungsverhältnisse von der Windrichtung .....	55
4.2.1. Windrichtungsverteilung an der Meßstation Schauinsland .....	57
4.2.2. Charakterisierung der antransportierten Luftmassen bezüglich der Belastung mit photochemisch relevanten Spurengasen .....	62
4.3. Windrichtungsabhängige Verteilung von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und den organischen Hydroperoxiden .....	64
4.4. Tageszeitliche Variation von Wasserstoffperoxid und den organischen Hydroperoxiden .....	67
4.5. Messungen anderer Arbeitsgruppen .....	70
5. Diskussion .....	78
5.1. Der Begriff der NO <sub>x</sub> -Limitierung der Ozonproduktion .....	78
5.2. Modellrechnungen .....	82
5.2.1. Bestimmung der Anfangskonzentrationen .....	83
5.2.2. Das H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>x</sub> -Verhältnis als Indikator für die NO <sub>x</sub> -Limitierung der Ozonproduktion .....	85
5.3. Bedeutung von Meteorologie und Transport für die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Mischungsverhältnisse .....	88
5.4. Interpretation der Meßergebnisse .....	91
5.4.1. Korrelation der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - und NO <sub>x</sub> -Mischungsverhältnisse .....	91
5.4.2. Korrelation der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - und O <sub>x</sub> -Mischungsverhältnisse .....	95
5.4.3. NO <sub>x</sub> -Limitierung der Ozonproduktion .....	99
5.5. Abschätzung der HO <sub>2</sub> -Radikalkonzentration .....	110
6. Zusammenfassung .....	115
Anhang 1 .....	117
Anhang 2 .....	120
Anhang 3 .....	123
Literatur .....	145



## 1. Einleitung

Die Konzentration des troposphärischen Ozons hat sich in der Nordhemisphäre in den letzten 100 Jahren verdoppelt (Volz-Thomas & Kley, 1988). Grund dafür sind die gestiegenen anthropogenen Emissionen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen, da beim atmosphärischen Kohlenwasserstoffabbau in Zusammenwirken mit Stickoxiden und Sonnenlicht Ozon produziert wird. Ozon ist aufgrund seiner Oxidationskraft toxisch für Mensch, Tier und Pflanze. Bereits Konzentrationen von 60 - 80 ppb können das menschliche Lungensystem negativ beeinflussen (Bundesamt f. Umwelt, 1989). In sogenannten Sommersmogepisoden werden Ozonkonzentration von über 100 ppb immer häufiger beobachtet (Kley & Volz-Thomas, 1990). Zur Entwicklung wirkungsvoller Ozonreduktionsstrategien ist ein rein qualitatives Verständnis der troposphärischen Ozonbildung nicht ausreichend.

Eine Beschreibung der quantitativen Zusammenhänge, die zur troposphärischen Ozonbildung führt und die damit ermöglichte Entwicklung von Strategien zur Reduktion der Ozonbelastung ist Ziel des EUROTRAC-Subprojektes TOR (Tropospheric Ozone Research). Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein europäisches Meßnetz bestehend aus 25 Stationen aufgebaut. Das Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre (ICG-2) des Forschungszentrums Jülich betreibt die TOR-Station Nr.11 auf dem Schauinsland im Südschwarzwald (47°54'N, 7°48'E, 1220m ü.NN.). Dort werden langfristige Meßreihen von Ozon, seinen Vorläufern NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, CO, Nichtmethankohlenwasserstoffen und anderen Photooxidantien wie PAN, Alkylnitrate, Wasserstoffperoxid und organischen Hydroperoxiden, sowie von meteorologischen Parametern aufgenommen.

Neben Ozon werden durch den oxidativen Abbau von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen auch andere oxidierende Substanzen in der Atmosphäre gebildet, vor allem Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und organische Hydroperoxide (ROOH).

Bisherige Untersuchungen von atmosphärischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> befaßten sich hauptsächlich mit seiner Involvierung in die Bildung des sogenannten "Sauren Regens". H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die Hauptkomponente, die in Wolkentropfen und Aerosolen atmosphärisches Schwefeldioxid zur Schwefelsäure oxidiert und damit einen substantiellen Beitrag zum sauren Regen liefert (Calvert et al., 1985). Weiterhin sind Wasserstoffperoxid und seine

organischen Homologen phytotoxisch (Möller, 1989; Sakugawa et al., 1990a). Somit tragen sie direkt durch Depositionsprozesse auf Pflanzen als auch indirekt über den sauren Regen zu Waldsterben und Ernteverlusten bei (Masuch et al., 1986 ; Kettrup et al., 1991).

Die Untersuchungen von atmosphärischem  $H_2O_2$  und ROOH sind aber auch aus einem anderen Grunde von Wichtigkeit: In die Atmosphäre emittierte Spurengase werden hauptsächlich über radikalische Prozesse abgebaut.  $H_2O_2$  und ROOH sind direkt in den atmosphärischen Radikalhaushalt involviert. Sie werden aus der Disproportionierungsreaktion zweier Hydroperoxi- bzw. Alkylperoxiradikale gebildet und stellen somit einen Speicher für  $RO_x$ -Radikale ( $RO_x = OH + HO_2 + RO + RO_2$ ; R = org. Rest) dar. Durch Photolyse werden zwei Hydroxi- bzw. Alkoxiradikale wieder freigesetzt. Weitere Verlustreaktionen der Peroxide, namentlich Reaktion mit OH, trockene und nasse Deposition führen zum Verlust zweier Radikale pro Peroxidmolekül. Unter Berücksichtigung dieser Reaktionen sind Wasserstoffperoxidmessungen ein Indikator für den  $HO_x$ -Haushalt (Kleinman et al., 1991; Junkermann et al., 1992). Neben direkten Messungen mit MIESR (Matrix Isolation Electron Spin Resonance) (Mihelcic et al., 1985, 1990, 1993) und indirekten Methoden, z.B. die des Radikalverstärkers (Cantrell et al., 1984; Hastie et al., 1991) bieten Peroxidmessungen ebenfalls eine Möglichkeit, die Peroxiradikalkonzentration in der Troposphäre abzuschätzen.

Sowohl Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide als auch Ozon werden photochemisch produziert. Während aus der Reaktion von Peroxiradikalen untereinander Peroxide entstehen, führt die Reaktion von Peroxiradikalen mit NO zur Ozonproduktion. Somit werden Peroxide und Ozon in miteinander konkurrierenden Reaktionen gebildet. Die Stickoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen nehmen dabei Einfluß auf das Verhältnis zwischen  $H_2O_2$ - und  $O_3$ -Produktion. Überwiegt die  $NO_x$ -Konzentration, wird die Ozonbildung bevorzugt und die  $H_2O_2$ -Produktion unterdrückt. Im anderen Fall wird die  $H_2O_2$ -Bildung favorisiert. Kenntnis darüber, ob bei der Ozonbildung eine Stickoxid- oder Kohlenwasserstofflimitierung vorliegt, ist für die Entwicklung effizienter Ozonreduktionsstrategien von äußerster Wichtigkeit.

In dieser Arbeit wird überprüft, ob sich aus der Beziehung zwischen Peroxid- und Ozonkonzentration Rückschlüsse auf die limitierenden Einflüsse bei der Ozonbildung ziehen lassen.

## 2. Atmosphärische Chemie der Peroxide

### 2.1. Quellen für Peroxide

Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide werden nicht direkt in die Atmosphäre emittiert<sup>1</sup>, sondern erst aus ihren Vorläufern in der Atmosphäre gebildet. Die typischen troposphärischen Konzentrationen überstreichen einen großen dynamischen Bereich von einigen ppt bis zu einigen ppb (Sakugawa et al., 1990a). Die stratosphärischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen liegen im sub-ppb-Bereich (Chance et al., 1984, 1987). Mit einer Lebensdauer von ca. einem Tag (Connell et al., 1985) ist stratosphärisches  $\text{H}_2\text{O}_2$  für troposphärische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bilanzen ohne Bedeutung.

Abbildung 2.1. gibt einen schematischen Überblick über Bildungs- und Verlustprozesse für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organischen Hydroperoxide.

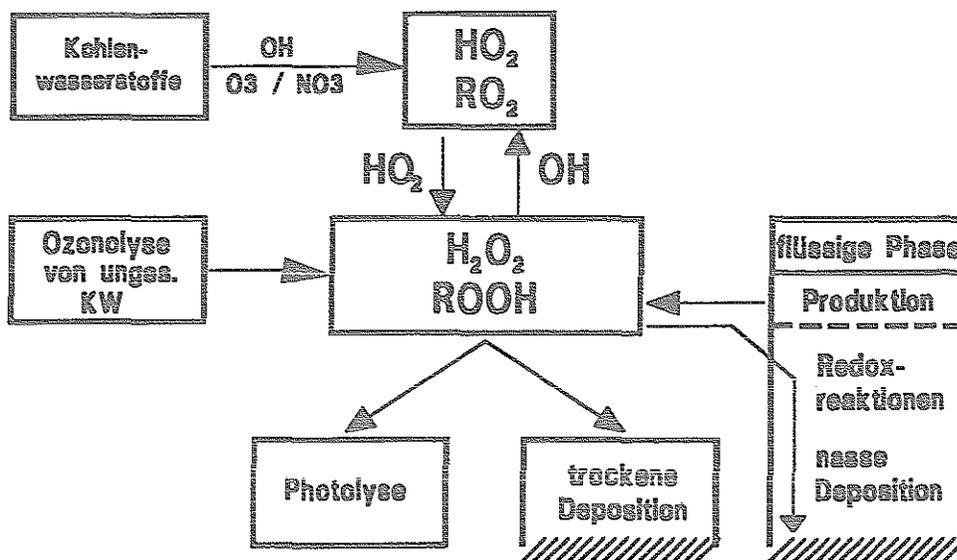


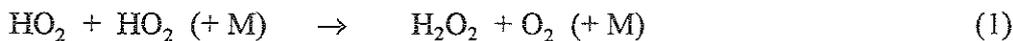
Abb. 2.1.: Quellen und Senken für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organischen Hydroperoxide

<sup>1</sup>Bei der Propan-Verbrennung (Benner et al., 1985) und bei der unvollständigen Verbrennung von Erdgas (Basevich et al., 1987) ist in den Abgasen zwar  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen worden, diese primären Quellen sind jedoch unbedeutend im Vergleich zu der photochemischen Produktion in der Atmosphäre.

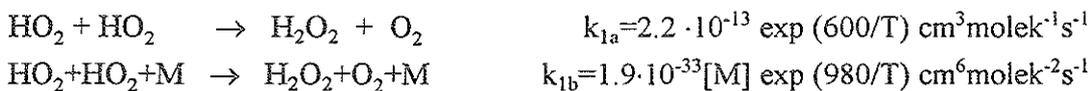
Die Bildung der Peroxide erfolgt aus der Disproportionierungsreaktion zweier Peroxiradikale. Eine weitere Quelle ist die Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sowohl zu Peroxiradikalen als auch direkt zur Bildung von Peroxiden führt (Becker et al., 1990). Wasserstoffperoxid kann zusätzlich noch in der wäßrigen Phase generiert werden. Die Senken für Wasserstoffperoxid und die organischen Hydroperoxide sind: Reaktion mit OH-Radikalen, Photolyse, trockene und nasse Deposition.

### 2.1.1. Bildung von Wasserstoffperoxid aus Hydroperoxiradikalen

Die Produktion von Wasserstoffperoxid aus zwei Hydroperoxiradikalen nach



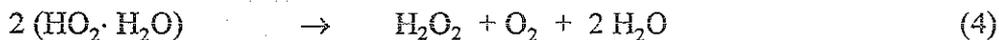
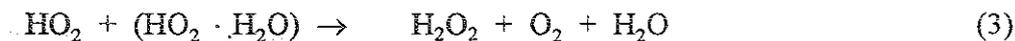
hat sowohl einen druckunabhängigen als auch einen druckabhängigen Term (Atkinson et al., 1984, 1989, 1992; Gunz & Hoffmann, 1990):



In Gegenwart von Wasserdampf bildet sich ein Radikal-Wasser-Komplex (Hamilton & Lii, 1977) nach:



Dadurch wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion beschleunigt:

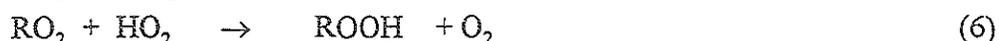
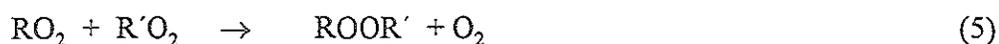


Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{1a}$  und  $k_{1b}$  erhöhen sich um den Faktor  $(1 + 1.4 \cdot 10^{-21} \exp[2200/T] [\text{H}_2\text{O}])$  (Kircher & Sander, 1984).

Bei einem  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnis von 30 ppt beträgt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate in trockener Luft ca.  $0.2 \text{ ppb} \cdot \text{h}^{-1}$  und bei einem Wasserdampfpartialdruck von 29 hPa (Das entspricht 90% relativer Luftfeuchte bei  $25^\circ\text{C}$ ) ca.  $0.6 \text{ ppb} \cdot \text{h}^{-1}$ . Das bedeutet, daß die Bildung in feuchter Luft um etwa einen Faktor drei schneller verläuft (Gunz & Hoffman, 1990).

## 2.1.2. Bildung von organischen Peroxiden und Hydroperoxiden

Die organischen Peroxide und Hydroperoxide entstehen prinzipiell auf dem gleichen Weg wie Wasserstoffperoxid, nämlich durch Reaktion zweier Peroxiradikale gemäß:



Die Geschwindigkeitskonstanten der Permutationsreaktionen, also die der verschiedenen Alkylperoxi-, substituierten Alkylperoxi- oder Acylperoxi-Radikale untereinander, überstreichen einen Bereich von mehreren Zehnerpotenzen.

Allgemein ist folgende Reaktivitätsabstufung gültig: Acyl- > primäre Alkyl- > sekundäre Alkyl- > tertiäre Alkylradikale (Madronich et al., 1990)

Tabelle 2.1 und 2.2 geben eine Übersicht über die Reaktionen der verschiedenen Peroxiradikale sowohl mit HO<sub>2</sub> als auch untereinander. Zum Vergleich sind auch Reaktionen mit Stickoxiden angegeben. Reaktionen mit Stickoxiden sind eine wichtige Senke für Peroxiradikale. Darauf wird in Kapitel 2.4.2. näher eingegangen.

Reaktion	k [cm <sup>3</sup> molek <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	2.8 × 10 <sup>-12</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	5.2 × 10 <sup>-12</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	5.8 × 10 <sup>-12</sup>
HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.2 × 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	4.2 × 10 <sup>-12</sup>
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3.7 × 10 <sup>-13</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	6.8 × 10 <sup>-14</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	5.5 × 10 <sup>-12</sup>
HO <sub>2</sub> + NO	8.3 × 10 <sup>-12</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO	7.6 × 10 <sup>-12</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + NO	8.9 × 10 <sup>-12</sup>

Tab. 2.1 : Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von einigen org. Peroxi radikalen mit HO<sub>2</sub>, untereinander und mit NO aus Atkinson et al., 1992.

Reaktion	k [cm <sup>3</sup> molek <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
RO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	3.0 × 10 <sup>-12</sup>
2×prim. Alkylperoxi.	2.0 × 10 <sup>-13</sup>
2×sek. Alkylperoxi.	8.0 × 10 <sup>-16</sup>
2×tert. Alkylperoxi.	3.0 × 10 <sup>-17</sup>
2×Acylperoxi.	3.0 × 10 <sup>-12</sup>
Alkylperoxi. + NO	7.6 × 10 <sup>-12</sup>
Acylperoxi. + NO	1.0 × 10 <sup>-11</sup>
Acylperoxi. + NO <sub>2</sub>	6.0 × 10 <sup>-12</sup>

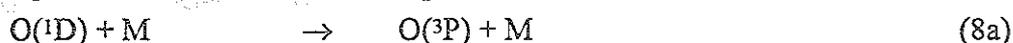
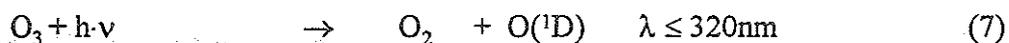
Tab. 2.2 : Berechnete mittlere Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von org. Peroxiradikalen mit HO<sub>2</sub>, untereinander und mit NO, NO<sub>2</sub> aus Madronich & Calvert, 1990.

Infolge fehlender Nachweismethoden für die organischen Peroxide (ROOR' ; mit R,R' ≥ C<sub>1</sub>) gibt es keine atmosphärischen Messungen ihrer Mischungsverhältnisse. Aufgrund der kleinen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung im Vergleich zur Reaktion von organischen Peroxiradikalen mit NO (Tabelle 2.1 und 2.2) sind die org. Peroxide wahrscheinlich nur in Regionen mit sehr geringen Stickoxidkonzentrationen von Bedeutung (Madronech & Calvert, 1990).

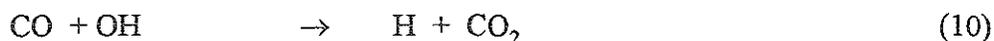
Von den organischen Hydroperoxiden wird bei einigen Analyseverfahren (siehe Kapitel 3) der wasserlösliche Anteil bestimmt. Er macht etwa 20%-30% der gesamten wasserlöslichen Peroxidkonzentration (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ROOH) aus (Heikes et al., 1987; Junkermann et al., 1992).

### 2.1.3. Bildung der Peroxiradikale

Der oxidative Abbau von CO und Kohlenwasserstoffen ist eine Quelle für Peroxiradikale. Zunächst entstehen bei der Photolyse von Ozon angeregte Sauerstoffatome O(<sup>1</sup>D), die in der Folge entweder durch Stoß desaktiviert werden oder mit Wasserdampf unter Bildung von zwei Hydroxiradikalen reagieren:



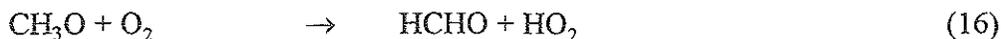
Bei der Reaktion von OH-Radikalen mit atmosphärischem Kohlenmonoxid oder mit Ozon entstehen HO<sub>2</sub>-Radikale:



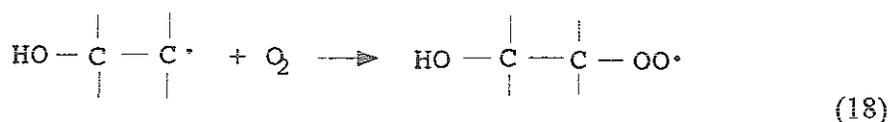
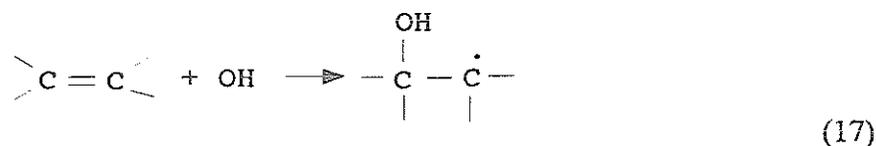
Beim oxidativen Abbau von atmosphärischen Kohlenwasserstoffen (hier anhand von Methan exemplarisch gezeigt) durch OH-Radikale entstehen zunächst Alkylperoxyradikale:



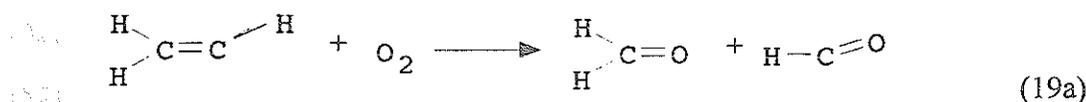
Diese reagieren mit Stickstoffmonoxid unter Bildung von Stickstoffdioxid und Alkoxy-Radikalen. Verfügen die Alkoxy-Radikale über  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatome, so entstehen bei der anschließenden Reaktion mit O<sub>2</sub> wiederum HO<sub>2</sub>-Radikale und eine Carbonylverbindung.

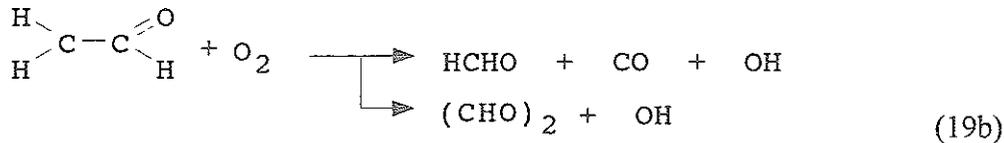


Beim Abbau der Olefine erfolgt zunächst die Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung. Durch anschließende Addition von Sauerstoff entstehen hydroxysubstituierte Peroxy-Radikale.

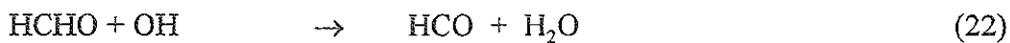
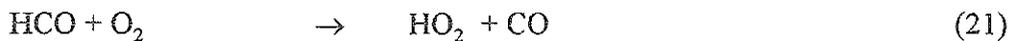


Im Falle der Formyl- und 1-Hydroxyalkylradikale findet keine O<sub>2</sub> Addition, sondern eine H-Atom-Abstraktion zu HO<sub>2</sub> und Carbonylverbindung statt. Bei den Vinyl- und Vinyloxyradikalen lagert sich der Sauerstoff zwar zunächst an, das Zwischenprodukt zerfällt aber zu Carbonylverbindung und Formyl- bzw. OH-Radikal (Reaktion 19a und b) (Atkinson, 1990).

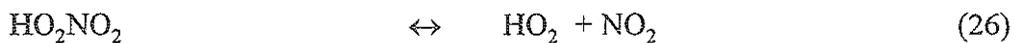
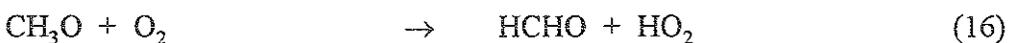
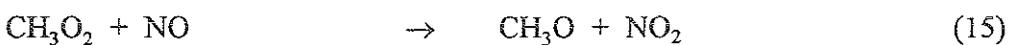




Weitere Quellen für Peroxiradikale sind Photolyse und OH-induzierter Abbau von Formaldehyd (und anderer Aldehyde und Ketone)



sowie der thermische Zerfall von Peroxiacetylnitrat (PAN) und von Peroxisalpetersäure:

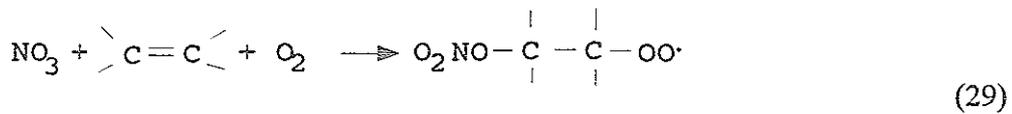


Die Photolyse von Formaldehyd und der oxidative Abbau von HCHO mit OH kann vor allem in anthropogen stark beeinflussten Luftmassen die Hauptquelle für HO<sub>2</sub>-Radikale sein (Daum et al., 1990). Bei der Photolyse nach Reaktion (20b) entstehen zwei HO<sub>2</sub>-Radikale, nach Reaktion (20a) und anschließenden Reaktionen (10) und (11) ein HO<sub>2</sub>-Radikal bei Verbrauch eines OH-Radikals, so daß Reaktion (20a) bezüglich HO<sub>x</sub> (=OH+HO<sub>2</sub>) neutral ist. Insgesamt werden pro photolysiertem HCHO-Molekül ungefähr 0.6 Hydroperoxiradikale gebildet.

Die Reaktion von Formaldehyd mit OH ist ebenfalls für HO<sub>x</sub> neutral.

Reaktionen von NO<sub>3</sub> mit Alkanen (Atkinson et al., 1984), Aldehyden (Cantrell et al., 1985) und besonders Alkenen (Japar & Nicki, 1975) führen ebenfalls zu Peroxiradikalen:





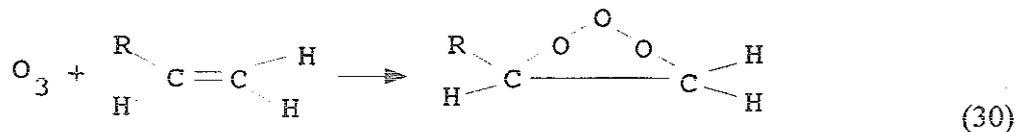
Tagsüber sind diese Reaktionen wegen der geringen  $\text{NO}_3$ -Konzentration ohne Bedeutung. In der Nacht können  $\text{NO}_3$  induzierte Reaktionen, insbesondere mit Terpenen, allerdings die wichtigste Quelle für Peroxiradikale sein. An der Meßstation Schauinsland wurden sommerliche Nachtwerte von bis zu 10 ppt  $\text{HO}_2$  und 40 ppt  $\text{RO}_2$  gefunden (Mihelcic et al., 1993), d.h. die nächtlichen Peroxiradikalkonzentrationen können durchaus das Niveau der Mischungsverhältnisse am Tage erreichen.

#### 2.1.4. Ozonolysereaktionen

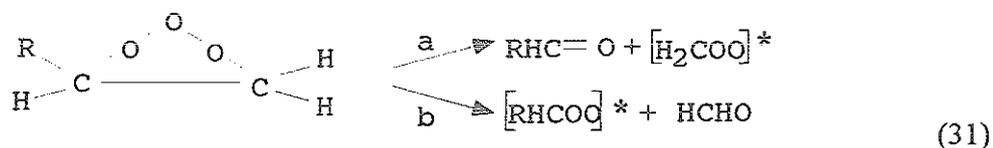
Neben dem OH- und  $\text{NO}_3$ -induzierten Abbau der Kohlenwasserstoffe ist die Reaktion der Alkene mit Ozon eine weitere Peroxiradikalquelle.

Die Ozonolyse ist für die Chemie der Peroxide insofern von besonderem Interesse, da neben Peroxiradikalen auch direkt Wasserstoffperoxid und Hydroperoxide entstehen können.

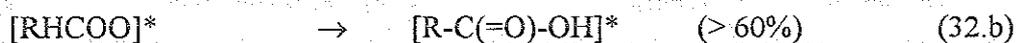
Beim Abbau der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Ozon bildet sich zunächst in einer elektrophilen Additionsreaktion das primäre Ozonoid (Leighton, 1961):



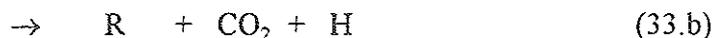
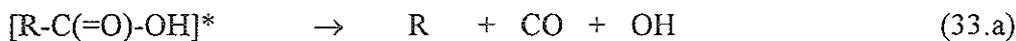
Dieses primäre Ozonid zerfällt in das Crigee-Biradikal und eine Carbonylverbindung:



Das Crigee-Biradikal kann entweder durch Stoß stabilisiert werden oder zu einer angeregten Carbonsäure isomerisieren, wobei der Anteil der Stabilisierungsreaktion mit zunehmender Größe des Alkens abnimmt (Hatakeyama et al., 1984).



Die angeregte Carbonsäure kann entweder stabilisiert werden oder in verschiedene Fragmente zerfallen:

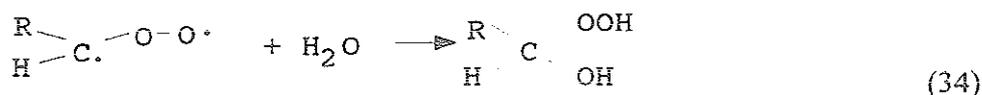


Hierbei entstehen die Vorläufer der HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikale (R, CO, H, OH). Die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Reaktionswege sind für R=H (Su et al., 1980) und für R=CH<sub>3</sub> (Atkinson & Carter, 1984) in Tabelle 2.3 angegeben.

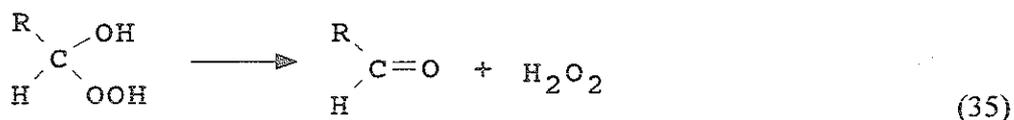
Reaktion	R = H	R = CH <sub>3</sub>
33.a	58 %	32 %
33.b	} 35 %	40 %
33.c		20 %
33.d	keine Angabe	8 %
33.e	6 %	keine Angabe

Tab. 2.3 : Produktverteilung beim Zerfall der angeregten Carbonsäure

Neuere Laborversuche haben gezeigt, daß Criegee-Biradikale möglicherweise auch mit Wasser reagieren (Becker et al., 1990; Simonaitis et al., 1991):



Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus bildet sich zunächst ein 1-Hydroxyalkylhydroperoxid, daß entweder stabilisiert wird oder in eine Carbonylverbindung und Wasserstoffperoxid zerfällt:



Es konnte gezeigt werden (Becker et al., 1991a; 1991b; Simonaitis et al., 1991), daß die Peroxidbildung eine größere Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration aufweist, als durch die Reaktionen (2-4) erklärt werden kann. Weiter ist die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Hydroperoxiden bei gleichzeitiger Anwesenheit von NO (Simonaitis et al., 1991) ein Beweis dafür, daß das Criegee-Biradikal direkt mit Wasser zu

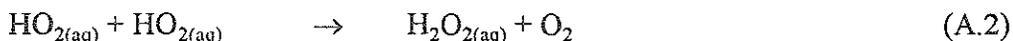
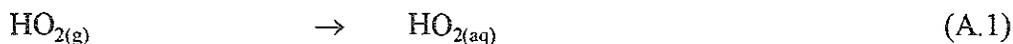
Hydroxylhydroperoxiden (34) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35) reagiert. Bei der Ozonolyse von trans-2-Buten betrug der Anteil der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausbeute aus Peroxiradikalen relativ zum Anteil des stabilisierten Crige-Biradikals (welches bei ausreichender Wasserkonzentration direkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet) nur 24% (Simonaitis et al., 1991).

Weitere Laborexperimente ergaben den Hinweis, daß acyclische Alkene hauptsächlich organische Hydroperoxide und cyclische Alkene ausschließlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden (Hewitt & Kok, 1991).

Welche Bedeutung dieser Bildungsweg für die Atmosphäre hat, wird in Kapitel 2.3. diskutiert.

### 2.1.5. Heterogene Quellen

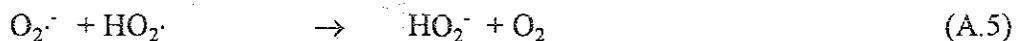
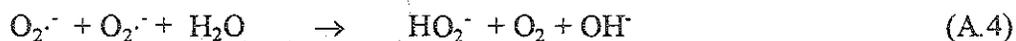
Eine weitere Quelle für Wasserstoffperoxid ist die Bildung in der flüssigen Phase, d.h. in Aerosolen, Nebel, Wolkentröpfchen oder Oberflächenwasser. Hauptbildungsweg ist, wie in der Gasphase, die Reaktion zweier  $\text{HO}_2$ -Radikale. Die Bildungsrate wird durch den Antransport der  $\text{HO}_2$ -Radikale aus der Gasphase limitiert (Chameides et al., 1982; Mozurkewich et al., 1987).



Die Löslichkeit des Hydroperoxiradikals ( $H_{\text{HO}_2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ; Schwartz, 1984) wird durch Dissoziation erhöht, (Staehelin & Hoigne, 1982; Bielski et al., 1985).



Bei höheren pH-Werten wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Beteiligung des Hyperoxidions gebildet:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der wässrigen Phase ist höher als in der Gasphase (Gunz & Hoffmann, 1990). Konkurrenz ist die Reaktion von  $\text{O}_3$  mit  $\text{HO}_2$  und insbesondere mit  $\text{O}_2^{\cdot -}$  (Sehested et al., 1983):



Diese Reaktion ist eine bedeutende Senke für HO<sub>2</sub>. Für OH ist dies, neben dem Transport aus der Gasphase, eine weitere Quelle in der flüssigen Phase (Chameides et al., 1982). Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion in der flüssigen Phase wird noch durch weitere Parameter beeinflusst. So wird z.B. in Wolken mit höherem Flüssigwassergehalt die Konzentrationen der Vorläufer herabgesetzt und damit die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion vermindert (Gunz & Hoffmann, 1992). Bei kleinerer Tropfengröße wird das Oberflächen zu Volumenverhältnis vergrößert und damit der Phasenübergang der Vorläufer in die flüssige Phase effektiver (McElroy, 1986). Die Strahlungsbedingungen ändern sich dergestalt, daß gegenüber "clear-sky"-Bedingungen die aktinischen Flüsse in den oberen Wolkenschichten zunehmen und in den unteren Wolkenschichten abnehmen, (Madronich et al., 1987). Dadurch wird in oberen Wolkenschichten das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowohl schneller produziert als auch photolysiert, hängt also stärker von der Strahlung ab, als in unteren Wolkenschichten, was sowohl die Verteilung des Wasserstoffperoxids, als auch die Korrelation mit der Strahlung beeinflusst.

Die relative Bedeutung der Produktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Flüssigphase gegenüber der Bildung in der Gasphase wird auch durch die Stickoxidkonzentration beeinflusst (Lelieveld et al., 1991). So kann z.B. in belasteten Luftmassen infolge der Löslichkeitsunterschiede zwischen den OH und HO<sub>2</sub>-Radikalen einerseits und den Stickoxiden andererseits eine effektive Abtrennung erfolgen. Die HO<sub>x</sub>-Radikale gehen in die flüssige Phase über und die Stickoxide verbleiben in der Gasphase. Die Henry-Koeffizienten sind in Tabelle 2.4 angegeben:

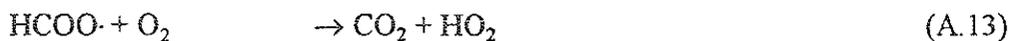
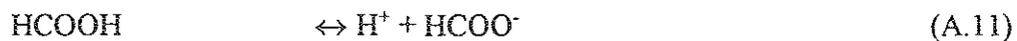
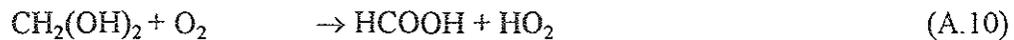
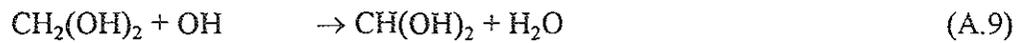
Substanz	H [mol l <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]	Literatur
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>5</sup>	Lind & Kok (1986)
O <sub>3</sub>	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	Briner & Perrottet (1939)
HO <sub>2</sub>	2 × 10 <sup>3</sup>	Schwartz (1984)
OH	2.5 × 10 <sup>1</sup>	Hening et al. (1985)
NO	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	Schwartz & White (1981)
NO <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-2</sup>	Schwartz & White (1983)
HCHO	6.3 × 10 <sup>3</sup>	Ledbury & Blair (1925)

Tab. 2.4 : Henry-Koeffizienten für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, NO, NO<sub>2</sub> und HCHO

Es findet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion in der flüssigen Phase statt. Nach der Auflösung einer Wolke kann so ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis vorliegen, das unter diesen Bedingungen (hohe NO<sub>x</sub>-Konzentrationen) in der Gasphase nicht hätte produziert werden können.

Auch Formaldehyd beeinflusst die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Chemie der wässrigen Phase (Chameides & Davis, 1983; Chameides, 1984; Adewuyi et al., 1984).

Durch den Formaldehydabbau in der flüssigen Phase wird, anders als in der Gasphase (Reaktion 20 bis 22), das Budget der HO<sub>x</sub>-Radikale, nicht beeinflusst. Jedoch werden pro oxidiertem HCHO-Molekül 2 OH-Radikale zu 2 HO<sub>2</sub>-Radikalen konvertiert:



Durch die gute Löslichkeit des Formaldehyds (Tab 2.4) und den effektiven Abbau in der wässrigen Phase (Lelieveld & Crutzen, 1990) wird die HO<sub>2</sub>-Konzentration und damit die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktionsrate in der Gasphase herabgesetzt und gleichzeitig in der wässrigen Phase erhöht.

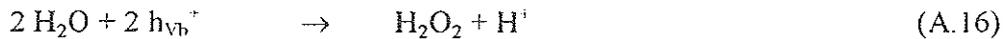
Ebenfalls von Bedeutung als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Quelle in wässriger Phase ist die katalytische Reduktion von Sauerstoff und die katalysierte Oxidation von Wasser oder organischen Molekülen. Diese Prozesse können entweder homogener oder heterogener Natur sein. Durch sogenannte "Gelbstoffe" wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> homogen produziert (Baxter & Carey, 1983; Cooper et al., 1988; Hoffmann, 1992). Es handelt sich hierbei um organische Verbindungen, die in Oberflächengewässern vorkommen und Licht >295 nm absorbieren (Cooper et al., 1988). Die Reduktion des molekularen Sauerstoffs zum Superoxid (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) geschieht dadurch, daß die Gelbstoffe durch Photoionisation freie Elektronen generieren und diese an den Sauerstoff übertragen (Gunz & Hoffmann, 1990).

Bei der heterogenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung sind Übergangsmetalle bzw. Übergangsmetallkomplexe entweder als Reduktionsmittel beteiligt, z.B.:



oder sie greifen als Katalysator bei der Oxidation gelöster organischer Substanzen (z.B. Oxalat) oder bei der Reduktion/Oxidation von O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung ein (Zuo & Hoigné, 1992). Es handelt sich dabei um lichtempfindliche Halbleiter (z.B. TiO<sub>2</sub>, ZnO) suspendiert in Wolkenwasser (Kormann et al., 1988). Durch Absorption von Photonen mit ausreichender Energie werden Elektronen im Halbleiter aus dem Valenzband (Vb) ins Leitungsband (Lb) gehoben. Es entstehen "Elektronen-Loch-Paare" ((Leitungsband: Elektronenüberschuß (e<sub>Lb</sub><sup>-</sup>); (Valenzband: Elektronenmangel

( $h\nu_{\text{vb}}^-$ )), die Elektronendonatoren oxidieren und Elektronenakzeptoren reduzieren (Kormann, 1988; Hoffmann, 1992):



Welche Reaktionspartner  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden können und welche Reaktionsbedingungen vorherrschen müssen, ist bis heute ebensowenig systematisch untersucht wie die genauen Reaktionsmechanismen. Deshalb ist die Bedeutung dieser Bildungsrouten für das atmosphärische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Budget nur schwer abzuschätzen.

## 2.2. Senken für Peroxide

### 2.2.1. Photolyse

$\text{H}_2\text{O}_2$  wird durch Licht photolysiert und zerfällt dabei in 2 OH-Radikale:



Das Absorptionsspektrum für  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

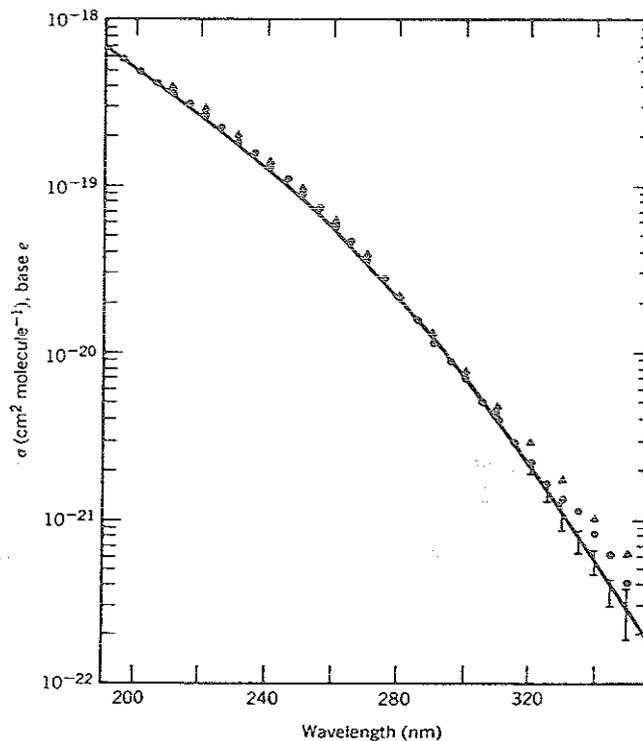


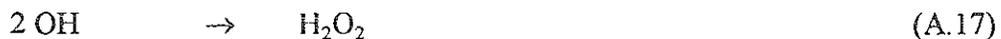
Abb. 2.2 : Absorptionsspektrum von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aus Molina & Molina, 1981).

Licht der Wellenlänge  $\lambda=578$  nm entspricht der Dissoziationsenergie für Wasserstoffperoxid (Warneck, 1988). Die Grenzwellenlänge, oberhalb derer keine Dissoziation mehr erfolgt, wird in der Literatur mit  $\lambda = 360$  nm (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986) angegeben, jedoch erfolgen noch 20% der Wasserstoffperoxidphotolyse im langwelligeren Spektralbereich (Nicovich et al., 1988). Die Photolysefrequenz  $J_{H_2O_2}$  (Gleichung 2.1), hängt von der Quantenausbeute  $\phi$ , die für  $H_2O_2$  immer  $\approx 1$  ist (Atkinson et al., 1984), dem temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  (Nicovich et al., 1988), und dem aktinischen Fluß  $F$  ab.

$$J_{H_2O_2} = \int_{\lambda} \phi_{H_2O_2}(\lambda) \cdot \sigma_{H_2O_2}(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl.2.1})$$

Berechnungen zufolge liegt die Photolysefrequenz für mittlere Breiten im Sommer am Tage zwischen  $4.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  am Boden und  $6.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in 10 km Höhe (Nicovich et al., 1988). Daraus resultiert für 1220 m ü.NN. (Schauinsland) ca.  $2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  als 24-Stunden-Mittelwert. Die dazu korrespondierende, durchschnittliche Lebensdauer von  $H_2O_2$  beträgt 4-5 Tage.

Für die Photolyse in der flüssigen Phase gelten im Prinzip die gleichen Gesetzmäßigkeiten. Allerdings produziert (infolge des "Käfigeffektes" des Wassers) ein Großteil der so entstandenen OH-Radikale direkt wieder  $H_2O_2$ ,



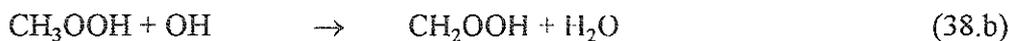
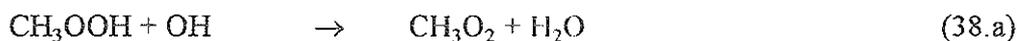
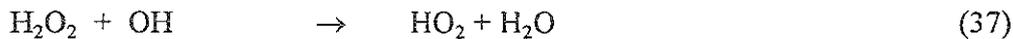
so daß im Durchschnitt pro absorbiertem Photon nur ein OH-Radikal gebildet wird (Graedel & Weschler, 1981; Lelieveld & Crutzen, 1991).

Bei der Photolyse wird die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufgebrochen. Durch gegenseitige Abstoßung der an dem O-Atom vorhandenen freien Elektronenpaare besitzt die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung nur Teilbindungscharakter mit entsprechend niedriger Bindungsenergie von ca. 138 kJ/mol (Steudel, 1979).

Bei den organischen Peroxiden und Hydroperoxiden liegen prinzipiell die gleichen Bedingungen vor. Deshalb sind die oben genannten Ausführungen auch auf sie übertragbar. Durch einen +I-Effekt des Alkylrestes in Richtung Peroxobindung wird der negative Ladungsüberschuß am Sauerstoff verstärkt und damit die Peroxobindung eventuell noch weiter geschwächt. Das bedeutet, daß die Peroxide wahrscheinlich leichter als  $H_2O_2$  photolysiert werden und daraus eine geringere mittlere Lebenszeit resultiert.

## 2.2.2. Reaktion mit OH

Eine weitere Senke für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organischen Hydroperoxide ist die Reaktion mit OH. Im Falle des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist die Reaktion eindeutig, bei organischen Hydroperoxiden kann sowohl das H-Atom an der Peroxidgruppe als auch ein Alkyl-Wasserstoff-Atom abstrahiert werden, wie für den Fall des Methylhydroperoxids gezeigt wird:



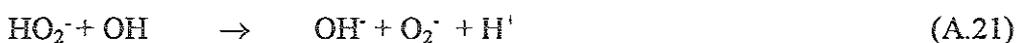
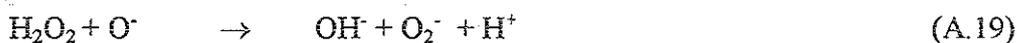
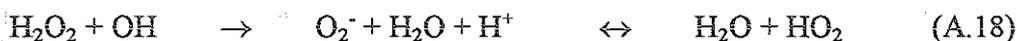
Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2.5 aufgeführt:

Reaktion	k [cm <sup>3</sup> molec <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Literatur
37	$1.7 \times 10^{-12}$	Atkinson et al., 1992
38.a	$5.7 \times 10^{-12}$	Niki et al., 1983
38.b	$4.4 \times 10^{-12}$	Niki et al., 1983

Tab. 2.5 : Geschwindigkeitskonst. für die Reaktionen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit OH

Da die atmosphärische OH-Konzentration sehr variabel ist, überstreicht die Lebensdauer für  $\text{H}_2\text{O}_2$  bezüglich der Reaktion mit OH einen weiten Bereich von einigen Stunden bis zu Wochen. Wird ein sommerlicher 24-Stunden-Mittelwert für [OH] von  $1.5 \times 10^6$  Moleküle cm<sup>-3</sup> zugrunde gelegt (Volz et al., 1981; Platt et al., 1988; Zellner et al., 1989), resultiert daraus eine mittlere Lebenszeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber der Reaktion mit OH von  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 4\text{-}5$  Tagen. Da die OH-Konzentration und  $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$  gut korreliert sein sollten, sind beide Prozesse praktisch immer von gleicher Größenordnung. Die mittlere Lebensdauer für Methylhydroperoxid gegenüber Reaktion mit OH ist 6 mal kürzer. Reaktionsgeschwindigkeiten für weitere Peroxide mit OH sind nicht bekannt.

Der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbau durch OH in der flüssigen Phase ist pH-abhängig (Christensen et al., 1982).



Durch gelöstes atmosphärisches  $\text{CO}_2$  ist der pH-Wert im Wolkenwasser kleiner als 5,7. Deshalb werden die Reaktionen A.19 bis A.21 sehr unwahrscheinlich, da die Edukte dieser Reaktionen deprotoniertes  $\text{H}_2\text{O}_2$  und/oder deprotonierte OH-Radikale sind.

### 2.2.3. Trockene Deposition

Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide werden auch durch trockene und durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Unter trockener Deposition wird der Transfer aus der Gasphase zu Oberflächen (Boden, Vegetation, Wasser) ohne Beteiligung von Regen oder Nebel verstanden. Die trockene Deposition wird durch eine Depositionsgeschwindigkeit  $v_{\text{dep}}$  charakterisiert, die als Quotient von dem Fluß  $F$  der Spezies  $S$  und deren Konzentration  $[S]$  bei einer bestimmten Referenzhöhe  $h$  definiert ist:

$$v_{\text{dep}} = F / [S] \quad (\text{Gl.2.2})$$

Die Depositionsgeschwindigkeit steht in Beziehung zu einem Widerstand  $r$ , der prinzipiell in 3 Stufen eingeteilt werden kann (Garland, 1983):

1.) Der turbulente Transport von der Atmosphäre bis zu einigen Millimetern über der Oberfläche mit dem Widerstand  $r_a$ ;

2.) Die molekulare Diffusion durch die "quasi-laminare" Grenzschicht von Luft an der Oberfläche  $r_b$ ;

3.) Die Aufnahme durch diese Oberfläche  $r_c$ ,

so daß sich die Depositionsgeschwindigkeit als Kehrwert der Summe dreier Widerstände beschreiben läßt (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986; Walcek, 1986).

$$v_{\text{dep}} = (r_a + r_b + r_c)^{-1} \quad (\text{Gl.2.3})$$

Der Oberflächenwiderstand für  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist so klein, so daß die Depositionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die aerodynamischen Widerstandsfaktoren  $(r_a+r_b)$  limitiert wird (Walcek, 1987). Die Depositionsgeschwindigkeit hängt deshalb von der vorherrschenden meteorologischen Situation, wie Sonneneinstrahlung und Turbulenz, sowie von der Oberflächenbeschaffenheit ab (Walcek, 1987). Mit Hilfe eines mesoskaligen Meteorologiemodells, welches Transport, Gasphasenchemie, Emissionen und Wolkeneffekte einschließt, berechnete Walcek, 1987 für den Nordosten der USA  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Depositionsgeschwindigkeiten von  $1.6\text{-}2.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  am Tag und  $0.6 - 0.9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  in der Nacht.

Aus Höhenprofilmessungen und Vergleich mit Modellrechnungen wurde eine Depositionsgeschwindigkeit für  $\text{H}_2\text{O}_2$  von ca.  $1.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  abgeleitet (Tremmel et al., 1993). Messungen der Deposition auf Gras (Dollard et al., 1989) ergaben einen Wert von ca.  $0.3 \text{ cm s}^{-1}$ .

Aufgrund ähnlich geringer Oberflächenwiderstände sollten auch die Depositionsgeschwindigkeiten von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  näherungsweise vergleichbar sein. Die von  $\text{HNO}_3$  wird mit  $1.0\text{-}4.7 \text{ cm s}^{-1}$  (Huebert & Robert, 1985) angegeben.

Bei einer Depositionsgeschwindigkeit von  $1.0 \text{ cm s}^{-1}$  und einer Mischungshöhe von 1.5 km berechnet sich die mittlere Lebenszeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der PBL (planetary boundary layer) gegenüber trockenen Depositionsverlusten zu  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 1 - 2$  Tage.

Die wasserlöslichen Hydroperoxide mit kleinem organischen Rest besitzen wahrscheinlich eine ähnliche Depositionsgeschwindigkeit wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bei größerem organischen Rest und damit weiter abnehmender Wasserlöslichkeit gewinnt eventuell der Oberflächenwiderstand ( $r_c$ ) an Bedeutung, so daß insgesamt eine kleinere Depositionsgeschwindigkeit resultiert.

Die Interpretation von Flugzeugmessungen legt nahe, daß die Depositionsgeschwindigkeit der wasserlöslichen organischen Hydroperoxide etwa halb so groß ist, wie die von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tremmel et al., 1993).

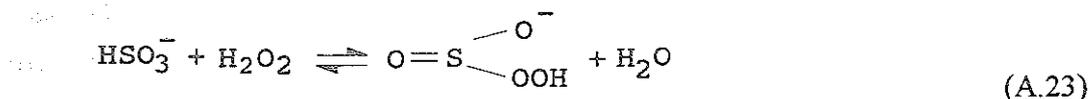
## 2.2.4 Nasse Deposition

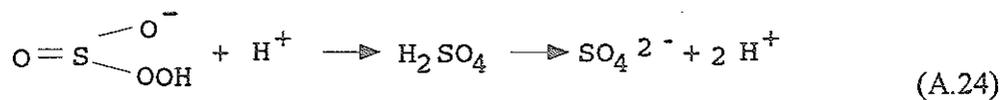
Unter nasser Deposition wird der Transfer von Spurenstoffen aus der Atmosphäre zum Erdboden über Hydrometeore (Regentropfen, Nebeltropfen, Schneeflocken) verstanden (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986)

Dabei spielt es aus Sicht der Gasphasenchemie keine Rolle, ob die zu betrachtende Spezies deswegen irreversibel aus der Atmosphäre entfernt wird, weil sie gut löslich ist und deponiert wird, oder weil sie in der flüssigen Phase chemisch umgewandelt wird. Es werden also neben der "normalen" nassen Deposition auch die Reaktionen in der flüssigen Phase dieser Senke zugeschrieben.

Neben den Verlusten durch Photolyse und Reaktion mit OH, die in der wässrigen Phase analog der Gasphasenchemie ablaufen und deshalb schon in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 besprochen wurden, ist vor allem die Reaktion mit gelöstem  $\text{SO}_2$  von Bedeutung.

Der Mechanismus der Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Schwefelsäure in der flüssigen Phase ist gut untersucht (Martin & Damschen, 1981; Kunen et al., 1983, Calvert et al., 1985; Meagher et al., 1990; Kleinman & Daum, 1991) und läuft folgendermaßen ab:





Der erste Schritt, die Hydrolyse des solvatisierten  $\text{SO}_2$ -Moleküls zur schwefligen Säure und Dissoziation zum Hydrogensulfit läuft schnell ab. Die eigentliche Reaktion beginnt mit der elektrophilen Substitution von Wasser durch ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül. Dieser Schritt ist reversibel. Die Oxidation und gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die säurekatalysierte Umlagerung der peroxomonoschwefligen Säure zur Schwefelsäure.

Die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung wird weder durch den Antransport der Spezies aus der Gasphase (Diffusionskoeffizient von  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $D = 0.19 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ; McMurtie & Keyes, 1948) noch durch den Phasenübergang (Massenakkommodationskoeffizienten:  $\gamma_{\text{SO}_2} \geq 5.4 \times 10^{-2}$ ;  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq 0.2$ ; Gardner et al., 1987;  $\gamma_{\text{SO}_2} = 0.11$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.18$ ; Worsnop et al., 1989) limitiert, sondern ist wahrscheinlich von der Tröpfchengröße abhängig (Schwarz, 1988).

Auch andere reduzierte Schwefel-Spezies, wie z.B. Dimethylsulfid oder Kohlenstoffdisulfid (Adewuyi & Carmichael, 1986; 1987) und Stickstoff-III-Verbindungen, wie z.B.  $\text{HNO}_2$  (Damschen & Martin, 1983; Gertler et al., 1984; Lee & Lind, 1986) werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der flüssigen Phase oxidiert.

Für die organischen Hydroperoxide verliert die nasse Deposition als Senke mit abnehmender Wasserlöslichkeit an Bedeutung. Außerdem sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $\text{SO}_2$ -Oxidation in der flüssigen Phase durch Methylhydroperoxid und Peroxoessigsäure um einen Faktor 4 bzw. 2 kleiner als die von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Lind et al., 1987).

### 2.3. Abschätzung der Signifikanz der verschiedenen Quellen und Senken für das Gasphasenmischungsverhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2$

Die Disproportionierungsreaktion zweier Peroxiradikale ist die wichtigste Quelle für Wasserstoffperoxid und die organischen Peroxide. Darauf deuten Messungen der Peroxiradikalkonzentrationen (Mihelcic et al., 1985), Modellrechnungen (Kleinman, 1986) sowie Messungen der jahreszeitlichen Variation der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen mit Sommermaximum (Penkett et al., 1991; Lindskog et al., 1991; diese Arbeit) hin.

Die direkte Produktion von Peroxiden bei der Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sollte, bedingt durch den Jahresgang von Wachstumsperiode, Temperatur, Wasserdampfgehalt und Ozonmischungsverhältnis in der Atmosphäre, ebenfalls ein Sommermaximum aufweisen. Im Folgenden wird versucht, die Signifikanz dieser direkten Peroxidquelle abzuschätzen:

Feldmessungen zeigen, daß Wild- und Nutzpflanzen eine Vielzahl von ungesättigten Kohlenwasserstoffen emittieren. Die Zusammensetzung der abgegebenen Spurenstoffe hängt stark von der Pflanzenart ab. So emittiert Getreide vor allem Mono- und Sesquiterpene und nur wenig Isopren (Arey et al., 1991). Von Nadelhölzern wird hauptsächlich  $\alpha$ -Pinen abgegeben (25%) (Summe Monoterpene  $\geq$  80%; Juuti et al., 1990), während Laubbäume die Kohlenwasserstoffe zu 80% als Isopren freisetzen (Lamb et al., 1987).

Die jahreszeitliche Variation der Emissionen ist mit Wachstumsperiode und Temperatur korreliert (Tingey et al., 1980; Roberts et al., 1983). Tageszeitliche Variation der Konzentrationen zeigen für Isopren ein Tages- (Rasmussen et al., 1988; Yokouchi et al., 1988) und für die Monoterpene ein Nachtmaximum (Riba et al., 1987).

Messungen und Abschätzungen über Emissionsraten, Konzentrationen und Anteile an der Gesamtmenge der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) in der Troposphäre (Gäb et al., 1985; Hov et al., 1983; Arnts et al., 1981; Greenberg & Zimmermann, 1984; Roberts et al., 1985) zeigen die Signifikanz dieser Kohlenwasserstoffquelle als Vorläufer für Peroxiradikale und Peroxide.

Messungen von leichten Olefinen am Schauinsland zeigen relativ erhöhte Konzentrationen korreliert mit der Wachstumsperiode. Insbesondere die relativ hohen Mischungsverhältnisse aus der "Hintergrundwindrichtung" sind nicht mit anthropogenen Emissionen zu erklären. Das weist auf signifikante natürliche Quellen auch für Olefine mit geringem Molekulargewicht hin (Kley et al., 1993; Klemp et al., 1993).

In Laborexperimenten ist nachgewiesen worden, daß bei der Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Wasserstoffperoxid und organische Peroxide entstehen (Becker et al., 1990; Simonaitis et al., 1991). Allerdings ist nicht eindeutig geklärt, inwieweit dieser Reaktionspfad signifikant für den atmosphärischen Peroxidhaushalt ist. Bei Feldmessungen in Wäldern wurde im Stammraum der Bäume eine höhere Peroxidkonzentration nachgewiesen als oberhalb der Bäume, was auf eine lokale Quelle hinweist (Maguhn et al., 1991).

Ozonbegasungsexperimente mit Bohnenpflanzen weisen darauf hin, daß die  $H_2O_2$ -Synthese im Blattinneren stattfindet. Bei Experimenten mit einer bestimmten Bohnenart (*Mucana sp.*), die nur aus älteren Blättern Isopren emittiert, wurden nach der Be-

gasung Peroxide nur aus den älteren Blättern extrahiert. Die Blätter, die kein Isopren produzieren waren peroxidfrei. Würde die Produktion von Peroxiden über Ozonolyse in der Gasphase stattfinden, müßten durch Depositionsprozesse in allen Blättern Peroxide vorhanden sein (Hewitt et al., 1990).

Liefert diese "nicht-radikalische" Route einen signifikanten Beitrag zum Gesamtperoxidbudget, muß diese Quelle bei der Abschätzung der Peroxiradikalkonzentrationen aus den Peroxidmischungsverhältnissen berücksichtigt werden.

Da die Messungen und Abschätzungen zur Quantifizierung der Emissionsraten von natürlichen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Unsicherheiten behaftet sind und auch die Verhältnisse zwischen radikalischer und nichtradikalischer Produktion von Peroxiden bei der Ozonolyse noch nicht eindeutig festgelegt sind, ist die Signifikanz dieses Bildungsweges bis jetzt noch nicht abzuschätzen, (Altshuller, 1983; Logan, 1985; Tavares & Klockow, 1987).

Inwieweit heterogene Reaktionen eine Quelle für atmosphärisches Wasserstoffperoxid darstellen, läßt sich durch die Vielzahl, sich teilweise kompensierender Effekte, ebenfalls bis heute nicht quantifizieren. Insbesondere die katalytische Bildung von  $H_2O_2$  ist nur phänomenologisch verstanden und die katalytische Effizienz vieler in Aerosolen vorkommender Übergangsmetalle ist überhaupt noch nicht untersucht. Wahrscheinlich können aber heterogene Quellen für  $H_2O_2$  die heterogenen Verluste nur teilweise kompensieren (Gunz & Hoffmann, 1990; Ross & Noone, 1991; Faust & Allen, 1992).

Die in Kapitel 2.2 beschriebenen Senken können das  $H_2O_2$ -Budget signifikant beeinflussen. Die Abschätzungen der mittleren Lebenszeit für  $H_2O_2$  gegenüber Photolyse und Reaktion mit OH liefern nahezu gleiche Werte. Durch ihre Abhängigkeit von der Strahlung werden diese beiden Verlustreaktionen immer kombiniert auftreten. Verluste über trockene Deposition sind für Messungen in der freien Troposphäre von untergeordneter Bedeutung (Tremmel et al., 1993). Wie die Abschätzung der mittleren Lebenszeit für  $H_2O_2$  gegenüber der trockenen Deposition von ca. 1 Tag gezeigt hat, stellt diese Senke für das  $H_2O_2$ -Budget in der PBL die wichtigste Verlustreaktion dar. Insbesondere Messungen an niedrig gelegenen Meßstationen werden durch trockene Deposition signifikant beeinflusst.

Die nasse Deposition ist ebenfalls eine wichtige Verlustreaktion. Der hydrophile Charakter des Wasserstoffperoxids zeigt sich in den hohen Henry- und Massenakkommodationskoeffizienten ( $H_{H_2O_2} = \exp((6621/T)-11)$  mol/l atm; Lind & Kok, 1986;  $\gamma_{H_2O_2(273)} = 0.18 \pm 0.02$ ; Worsnop et al., 1989).

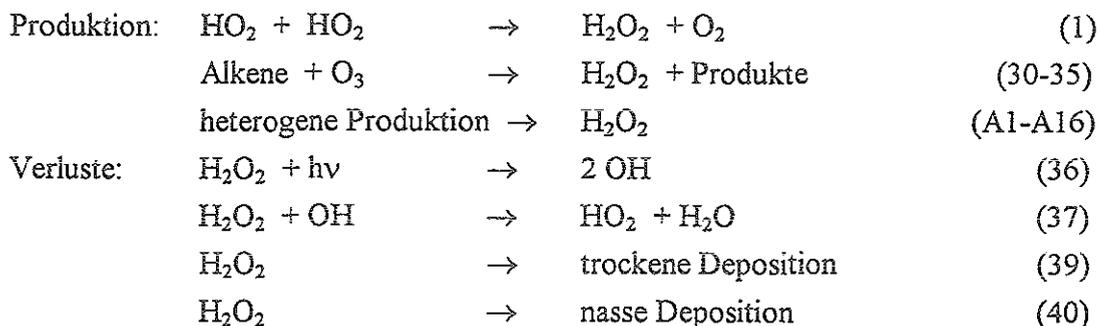
Dadurch können selbst sehr niedrige Gasphasenmischungsverhältnisse zu hohen Konzentrationen in der flüssigen Phase führen (Gunz & Hoffmann, 1990). Es wurde beobachtet, daß die Gasphasenkonzentration von  $H_2O_2$  während der Bildung von Wolken signifikant abnimmt (Mohnen et al., 1989).

Atmosphärisches  $SO_2$  ist infolge Dissoziation gut löslich. Die Reaktion zwischen  $H_2O_2$  und  $SO_2$  läuft sehr schnell ab (Lind et al., 1987; Chandler et al., 1988). Da in anthropogen stark beeinflusster Luft die  $SO_2$ -Konzentration oft das  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnis übersteigt (Kleinman & Daum, 1991), ist bei ausreichender  $SO_2$ -Konzentration das  $H_2O_2$  in wässriger Lösung innerhalb weniger Minuten vollständig abreagiert (Jacob & Hoffmann, 1983; Seigneur & Saxena, 1984/1988).

In  $SO_2$  armen Regionen stellt die  $H_2O_2$ -Aufnahme durch Wolken zunächst nur einen Speicher dar. Erst durch Ausregnen kommt es zu einem irreversiblen Verlust.

## 2.4. Die Bedeutung der Peroxide für die troposphärische Chemie

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, müssen bei der Beschreibung des Wasserstoffperoxid-Budgets mehrere Quellen und Senken berücksichtigt werden:



Somit ergibt sich als Kontinuitätsgleichung für  $H_2O_2$ :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1 [HO_2]^2 + \sum \alpha_i \cdot k_{i(O_3)} [O_3] [Alkene] + [het. Prod.] - J_{36} [H_2O_2] - k_{37} [H_2O_2] [OH] - \frac{V_d}{h} [H_2O_2] - [het. Dep.] - \nabla(\Phi_{H_2O_2}) \quad (Gl.2.4)$$

Der Produktionsterm  $\sum \alpha_i k_{i(O_3)} [O_3] [Alkene]$  beschreibt die Bildung von  $H_2O_2$  bei der Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Primärreaktion des Angriffs von Ozon an die Doppelbindung des Alkens ist der geschwindigkeitsbestimmende

Schritt. Da die einzelnen Alkene unterschiedlich schnell mit Ozon reagieren, muß für alle Alkene aufsummiert werden.  $\alpha$  beschreibt den Anteil der  $H_2O_2$ -Produktion an dieser Reaktion.  $\alpha$  ist wiederum eine Funktion der Wasserdampfkonzentration.

[het.Prod.] steht für die Bildung von  $H_2O_2$  in der flüssigen Phase. Da dieser Term von unterschiedlichen Bedingungen abhängt ( $[HSO_3^-]$ ,  $[Fe^{2+}]$  usw., s. Kap. 2.4.2.), ist er nicht genauer zu quantifizieren. Analoges gilt für den Verlustterm [het.Dep.], der die heterogenen Verluste für  $H_2O_2$  beinhaltet.

Der Term  $-\nabla(\phi_{H_2O_2})$ , die Flußdivergenz, berücksichtigt die Konzentrationsänderungen durch Transportprozesse, wie vertikale und horizontale turbulente Durchmischung und Advektion.

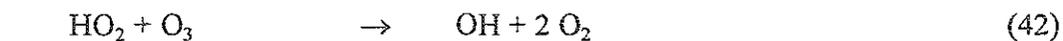
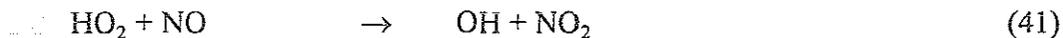
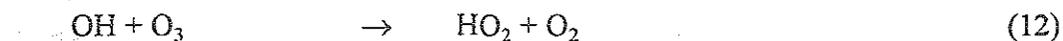
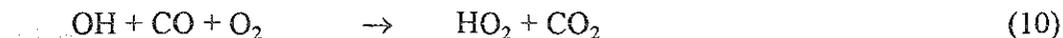
$H_2O_2$  hängt also in komplexer Weise von einer ganzen Reihe von chemischen und meteorologischen Faktoren ab, die sich nicht ohne weiteres quantifizieren lassen. Deshalb wird zunächst ein einfacher Grenzfall diskutiert.

#### 2.4.1. Der $H_xO_y$ -Kreislauf in der anthropogen unbeeinflussten Atmosphäre

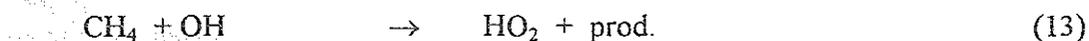
Betrachtet wird der Grenzfall von anthropogen unbeeinflussten Luftmassen in wolkenloser, ideal durchmischter, freier Troposphäre. So können  $H_2O_2$ -Produktion durch Ozonolyse ungesättigter Kohlenwasserstoffe, heterogene Reaktionen, trockene Deposition und Transportprozesse vernachlässigt werden. Gleichung 2.4 vereinfacht sich zu Gl. 2.5 :

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = k_1 \cdot [HO_2]^2 - J_{36} \cdot [H_2O_2] - k_{37} \cdot [H_2O_2] [OH] \quad (\text{Gl.2.5})$$

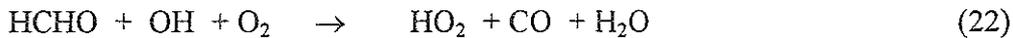
$HO_x$ -Radikale ( $HO_x = OH + HO_2$ ) stehen miteinander durch Reaktionen mit CO, Ozon und NO im Gleichgewicht:



Beim OH-induzierten Methanabbau wird zunächst ein Methylperoxiradikal (Reaktion 13/14) gebildet, welches anschließend mit NO und  $O_2$  zu Formaldehyd und ein  $HO_2$ -Radikal (Reaktion 15/16) bildet, so daß vereinfachend formuliert werden kann:



Reaktion von HCHO mit OH ergibt ebenfalls ein HO<sub>2</sub>-Radikal (22/21):



Quellen für HO<sub>x</sub> sind zum einen die Ozonphotolyse (7) mit anschließender Reaktion der angeregten Sauerstoffatome mit Wasserdampf (8a) und die HCHO-Photolyse (20b).

Unter der Annahme, daß die Umwandlung zwischen HO<sub>2</sub> und OH schneller verläuft, als jede Konzentrationsänderung von HO<sub>x</sub>, wird das Verhältnis zwischen OH und HO<sub>2</sub> durch folgende Beziehung ausgedrückt:

$$\frac{[\text{OH}]}{[\text{HO}_2]} = \left\{ \frac{k_{41}[\text{NO}] + k_{42}[\text{O}_3]}{k_{10}[\text{CO}] + k_{12}[\text{O}_3] + k_{13}[\text{CH}_4] + k_{22}[\text{HCHO}]} \right\} \quad (\text{Gl.2.6})$$

Unter der Voraussetzung, daß sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im steady-state befindet und durch Substitution von [OH] in Gleichung 2.5 durch Gleichung 2.6, läßt sich die Beziehung zwischen HO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie folgt ausdrücken:

$$[\text{HO}_2] = \left( \frac{k_{37}}{2 \cdot k_1} \cdot \frac{k_{41}[\text{NO}] + k_{42}[\text{O}_3]}{k_{10}[\text{CO}] + k_{12}[\text{O}_3] + k_{13}[\text{CH}_4] + k_{22}[\text{HCHO}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \right) + \sqrt{\left( \frac{k_{37}}{2 \cdot k_1} \cdot \frac{k_{41}[\text{NO}] + k_{42}[\text{O}_3]}{k_{10}[\text{CO}] + k_{12}[\text{O}_3] + k_{13}[\text{CH}_4] + k_{22}[\text{HCHO}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \right)^2 + \frac{J_{36}}{k_1} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{Gl.2.7})$$

Somit kann unter den eingangs gemachten Voraussetzungen aus dem Wasserstoffperoxidmischungsverhältnis bei gleichzeitiger Messung von NO, CO, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> und HCHO auf die Hydroperoxiradikalkonzentration zurückgeschlossen werden.

Das durch die Disproportionierung zweier HO<sub>2</sub>-Radikale (Reaktion (1)) entstehende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül stellt zunächst einen Speicher für HO<sub>x</sub>-Radikale dar. Über Reaktion (1) mit anschließender Photolyse (36) werden jeweils zwei HO<sub>2</sub>-Radikale in zwei OH-Radikale konvertiert. Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit OH führt zum Verlust von zwei HO<sub>x</sub>-Radikalen. Somit ist es sinnvoll, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit in den HO<sub>x</sub>-Kreislauf einzubeziehen. Die Summe: OH + H + HO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird als H<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ("odd-hydrogen"; Logan et al., 1981) bezeichnet. Das Wasserstoffradikal wird nicht extra aufgeführt, da seine Reaktion mit Sauerstoff zum HO<sub>2</sub>-Radikal extrem schnell ist.

Unter der Annahme von steady-state Bedingungen für H<sub>x</sub>O<sub>y</sub> kann bei Kenntnis der O<sub>3</sub>-, H<sub>2</sub>O-, HCHO- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ebenfalls auf die HO<sub>2</sub>-Konzentration zurückgeschlossen werden. Wie aus Abb.2.2 hervorgeht, stellen die Ozon-

photolyse mit nachfolgender Reaktion des angeregten Sauerstoffatoms mit Wasserdampf und die Formaldehydphotolyse die einzigen Quellen für  $H_xO_y$  dar. Somit gilt für die Produktion von  $H_xO_y$ :

$$P_{H_xO_y} = \frac{2 \cdot k_9 \cdot [H_2O] \cdot J_7 [O_3]}{k_{8a} [M] + k_9 [H_2O]} + 2 \cdot J_{20a} [HCHO] \quad (\text{Gl.2.8})$$

Die Beziehungen zwischen  $H_2O_2$  und  $HO_x$  sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

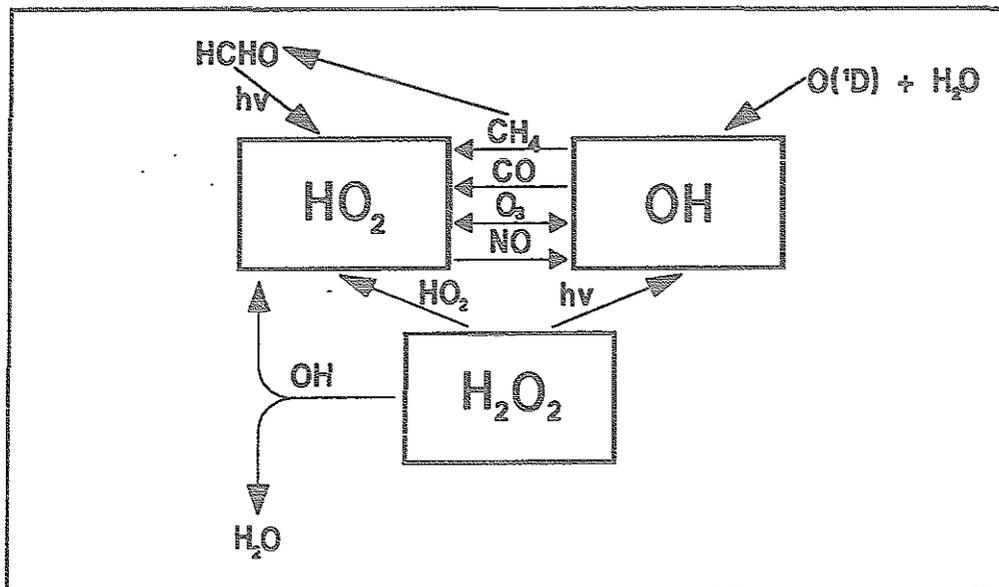


Abb. 2.2 : Involvierung des  $H_2O_2$  in den  $HO_x$ -Kreislauf

Da die Reaktion von  $H_2O_2$  mit  $OH$  (37) die einzige Senke für  $H_xO_y$  ist, kann die zeitliche Änderung der  $H_xO_y$ -Bilanz durch Gleichung 2.9 formuliert werden. Da  $k_8[M] \gg k_9[H_2O]$  gilt, kann  $k_9[H_2O]$  vernachlässigt werden.

$$0 = \frac{d[H_xO_y]}{dt} = \frac{2 \cdot J_7 \cdot k_9}{k_{8a} [M]} \cdot [O_3] \cdot [H_2O] + 2 \cdot J_{20a} [HCHO] - 2 \cdot k_{37} \cdot [H_2O_2] \cdot [OH] \quad (\text{Gl.2.9})$$

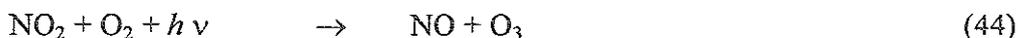
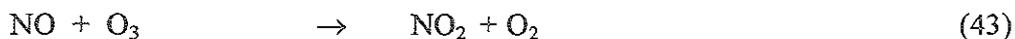
Somit kann unter stationären Bedingungen für  $H_xO_y$  und für den Fall, daß  $O_3$ - und  $HCHO$ -Photolyse die einzigen Quellen und die Reaktion von  $H_2O_2$  mit  $OH$  die einzige Senke für  $H_xO_y$  darstellt, durch Messung von Wasserstoffperoxid, Formaldehyd, Ozon und Wasserdampf auf  $[OH]$  und über Gl.2.4 auf die  $HO_2$ -Konzentration zurückgeschlossen werden.

## 2.4.2. Einfluß der Stickoxide und Kohlenwasserstoffe

Stickoxide und anthropogene Kohlenwasserstoffe werden in der Regel koemittiert. (Trainer et al., 1987), so daß deren Einflüsse auf das  $H_xO_y$ -Budget in der Atmosphäre nicht getrennt zu beobachten sind. Aus Gründen der Übersicht wird hier zunächst auf den Einfluß der Stickoxide eingegangen.

### a) Stickoxide

Abbildung (2.3) zeigt schematisch die wichtigsten Reaktionspfade der Stickoxide: Sie werden hauptsächlich als NO emittiert. Natürliche Stickoxidquellen (Emission aus Böden, Blitze und Eintrag aus der Stratosphäre) spielen in dicht besiedelten Gebieten wie der BRD im Vergleich zu anthropogenen Emissionen keine Rolle (Logan et al., 1985). Durch Reaktion mit Ozon bildet sich  $NO_2$ , das wieder zu NO photolysiert.



So stellt sich in Abhängigkeit von Ozonkonzentration und Photolysefrequenz innerhalb weniger Minuten (im Sommer) ein photostationäres Gleichgewicht zwischen NO und  $NO_2$  ein (Leighton, 1961), weshalb man diese Spezies auch unter



zusammenfaßt. Bei dieser Umsetzung wird weder Ozon erzeugt noch verbraucht.

Wird allerdings NO durch Peroxiradikale nach Reaktion



zu  $NO_2$  oxidiert, entsteht durch nachfolgende Photolyse und Reaktion des abgespaltenen Sauerstoffatoms mit molekularem Sauerstoff ein Ozonmolekül, ohne daß vorher eins verbraucht wurde.

Da bei dieser Ozonbildung das NO regeneriert wird, steht es für die erneute Oxidation durch Peroxiradikale und anschließenden Photolyse zur Verfügung, d.h. die Stickoxide fungieren als Katalysator.

Das Stickstoffdioxid reagiert auch mit Ozon, einem Peroxi- oder OH-Radikal, so daß der Zyklus nicht beliebig oft durchlaufen wird. Im Falle der Oxidation des  $NO_2$  entsteht eine Stickoxidverbindung mit einer Oxidationszahl  $>4$ , z.B.  $HNO_3$ ,  $N_2O_5$  oder  $NO_3$ . Die Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit der Oxidationszahl  $>4$  wird als  $NO_x$  (Volz-Thomas et al., 1993) und die Summe aller oxidierten Stickoxide mit der Oxidationszahl  $>1$  als  $NO_y$  bezeichnet.

So ergibt sich:  $\text{NO}_y = \text{NO}_2 + \text{NO}_x$  (Gl.2.11)

Die Stickoxide werden in Form von  $\text{HNO}_3$  oder Nitrat durch Depositionsprozesse aus der Atmosphäre entfernt.

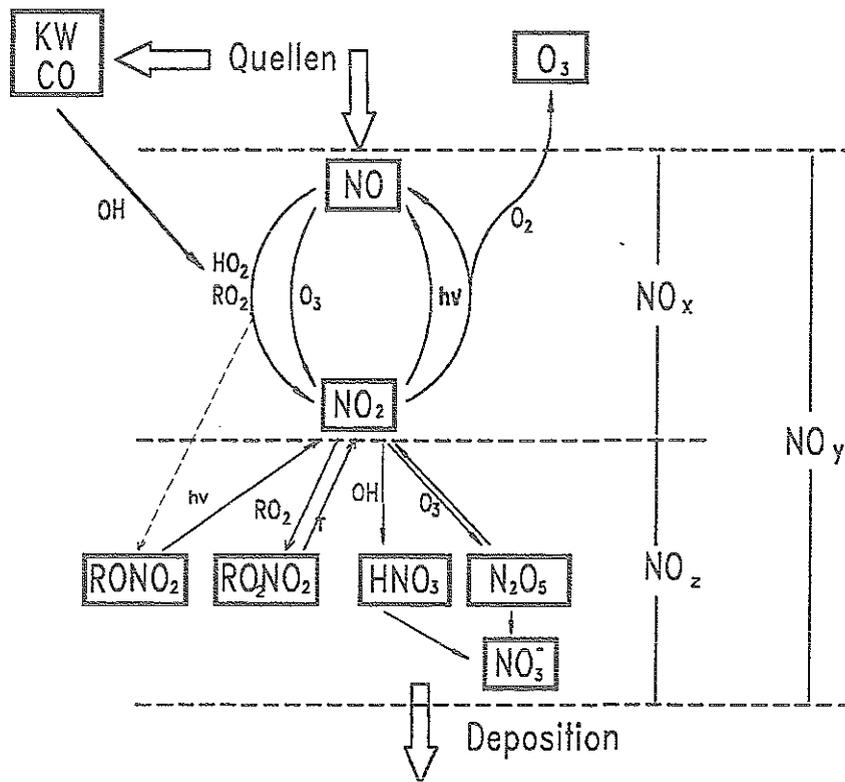


Abb. 2.3 : Reaktionspfade der Stickoxide

Um den Einfluß der Stickoxidkonzentration auf das  $\text{H}_x\text{O}_y$ - und damit auch auf das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Budget zu verdeutlichen, wurde in einem chemischen Boxmodell (Facsimile; siehe Anhang 2) die steady-state-Konzentrationen von OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_x$ <sup>1</sup> für verschiedene  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse berechnet. Die Ergebnisse der Modellsimulationen sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Es wurden Anfangskonzentrationen von 170 ppb CO und 1.7 ppm  $\text{CH}_4$  eingesetzt. Weitere Kohlenwasserstoffe werden im Modell nicht berücksichtigt. Die Stickoxidkonzentration wurde während einer

<sup>1</sup>Da durch den sogenannten Nullzyklus (Reaktionen 43 und 44) (Leighton, 1961) immer ein Teil des Ozons infolge von Titrationseffekten als  $\text{NO}_2$  vorliegt, ist es sinnvoller  $[\text{O}_x] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2]$  anstelle von Ozon alleine zu betrachten. Die Behandlung von Ozon alleine kann insbesondere in Regionen in der Nähe von Stickoxidquellen zu Fehlinterpretationen führen. Eine ausführliche Beschreibung des Begriffs  $\text{O}_x$  findet sich in Volz et al., 1988.

Modellsimulation konstant gehalten. Die Laufzeit einer jeweiligen Modellsimulation betrug 120 Stunden, so daß für alle beteiligten Substanzen steady-state-Konzentrationen erreicht wurden. Es wurde keine Unterscheidung zwischen Tag- und Nachtchemie vorgenommen (24-Std.-Mittelwert für Photolyseraten). Heterogene Prozesse wurden nicht berücksichtigt. Reaktionen, Geschwindigkeitskonstanten, Anfangskonzentrationen usw. sind im Anhang 2 angegeben.

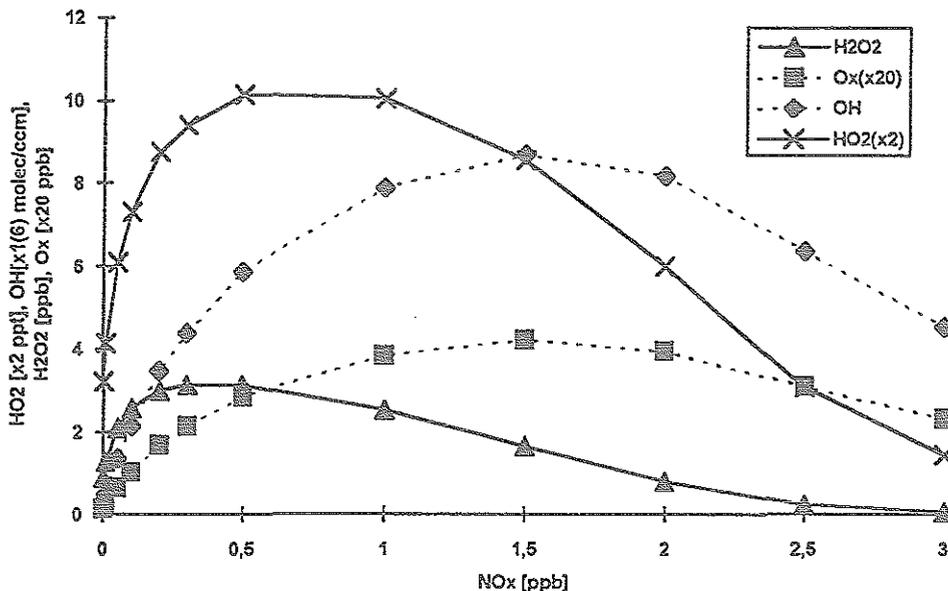


Abb. 2.4 : Abhängigkeit der OH-, HO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-steady-state-Konzentrationen vom NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnis.

Mit ansteigender Stickoxidkonzentration werden vier Regime durchlaufen, die sich folgendermaßen charakterisieren lassen:

1)  $NO_x \ll 10 \text{ ppt}$  : In anthropogen unbeeinflusster Region mit einer NO<sub>x</sub>-Konzentration von wenigen ppt spielen Reaktionen mit Stickoxiden keine Rolle. Durch Ozonphotolyse und anschließende Reaktion der Sauerstoffatome mit Wasserdampf entstehen OH-Radikale. Sie bauen Methan und CO ab. Die dabei entstehenden HO<sub>2</sub>-Radikale bilden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die lokale Ozonbilanz ist über die Reaktionen (7-9/12/40) durch photochemische Destruktion gekennzeichnet (Liu et al., 1983; Smit et al., 1989; 1990). Deshalb liegt in dieser Modellatmosphäre die errechnete steady-state-Konzentration (im Folgenden mit s.s.K. abgekürzt) für O<sub>3</sub> mit 3-5 ppb unter der Startkonzentration von 14 ppb.

2)  $10 \text{ ppt} < NO_x < 500 \text{ ppt}$  : Bei höheren Stickoxidkonzentrationen wird durch Reaktionen (39 und 15) und die anschließende Photolyse des Stickstoffdioxids der

photochemische Ozonverlust durch die Reaktionen (7-9, 12 und 40) kompensiert. Unter der Annahme, daß Reaktion (40) die bestimmende Senke für Ozon ist und die Ozonproduktion über Reaktion (39) verläuft, wird dann netto Ozon produziert, wenn das  $[\text{NO}]/[\text{O}_3]$ -Verhältnis das der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{40}/k_{39}$  übersteigt (Crutzen, 1979; Volz-Thomas, 1993). Bei einem angenommenen Ozonmischungsverhältnis von ca. 15 ppb ist das für NO-Konzentrationen von einigen (3-5) ppt der Fall. Da Ozon noch weiteren Verlustprozessen unterworfen ist, liegt der Kompensationspunkt in Wirklichkeit wesentlich höher (Liu et al., 1988). Im Modell ist bei 50 ppt  $\text{NO}_x$  die s.s.K. für  $\text{O}_x$  etwa gleich der Anfangskonzentration (14 ppb). Bei höherem Mischungsverhältnis wird netto Ozon produziert.

Da die für die  $\text{HO}_x$ -Radikalproduktion verbrauchten Ozonmoleküle nun ständig nachgeliefert werden, steigt die  $\text{HO}_x$ -Radikal- und damit auch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion. Und zwar umso stärker, je höher die NO-Konzentration ist. Das bedeutet, daß in diesem Regime  $\text{O}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NO}_x$  positiv korreliert sind.

3.)  $0.5 \text{ ppb} < \text{NO}_x < 1.5 \text{ ppb}$ : In diesem Regime nimmt mit ansteigender  $\text{NO}_x$ -Konzentration die  $\text{O}_x$ -s.s.K. noch weiter zu. Dadurch steigt auch die OH-s.s.K. Eine daraus resultierende Steigerung der  $\text{HO}_2$ -Produktion führt aber zu keiner Erhöhung der  $\text{HO}_2$ -s.s.K.. Vielmehr wird die Reaktion der Peroxiradikale mit NO durch die steigende  $\text{NO}_x$ -Konzentration so dominant, daß die  $\text{HO}_2$ -s.s.K. abnimmt. Zusammen mit der immer stärker werdenden Senke über die Reaktion des Wasserstoffperoxids mit OH führt das zu einer Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -s.s.K.. In diesem Regime ist also die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - mit der  $\text{O}_x$ - und mit der  $\text{NO}_x$ -s.s.K. antikorreliert.

4.)  $\text{NO}_x > 1.5 \text{ ppb}$ : Bei noch höherer  $\text{NO}_x$ -Konzentration ist die Reaktion



eine weitere wichtige Senke für  $\text{HO}_x$ -Radikale. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung wird unterdrückt. Ebenfalls wird durch diese Reaktion signifikant  $\text{O}_x$  (in Form von  $\text{NO}_2$ ) aus dem System entfernt. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -s.s.K.'s sind korreliert und mit der  $\text{NO}_x$ -Konzentration antikorreliert.

#### b) Kohlenwasserstoffe

Anthropogen und natürlich emittierte Kohlenwasserstoffe beeinflussen ebenfalls den  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Haushalt.

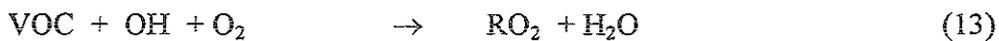
In anthropogen unbeeinflussten Regionen (z.B. maritime Reinluftatmosphäre) (Regime 1) ist als einziger Kohlenwasserstoff Methan zu berücksichtigen. Bei Einbezug der beim Methan-Abbau (Reaktion 13 bis 16) entstehenden Methylperoxiradikale in den  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Kreislauf wird das Verhältnis von OH zu  $\text{HO}_2$  (bzw.  $\text{RO}_2$ ) zugunsten von  $\text{RO}_2$

verschoben. Die Photolyse des beim Methanabbau entstehenden Formaldehyds ist eine zusätzliche HO<sub>2</sub>-Quelle. Reaktion des HCHO mit OH verschiebt das OH/HO<sub>2</sub>-Verhältnis zugunsten des HO<sub>2</sub>. Eine größere Produktionsrate von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und organischen Peroxiden (Methylhydroperoxid und Dimethylperoxid) ist die Folge. Verstärkt wird dieser Effekt dadurch, daß auch die Abreaktion der Peroxide mit OH verringert wird. Da diese Reaktion bei Abwesenheit von NO<sub>x</sub> die wichtigste Senke für HO<sub>x</sub>-Radikale darstellt, wird die H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Konzentration insgesamt angehoben.

In Luftmassen mit geringen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (Regime 2) spielen natürliche Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle (Trainer et al., 1987). Werden sie hauptsächlich über OH abgebaut (wie z.B. Isopren), verstärkt sich der schon beim Methan beschriebene Effekt. Beim Abbau durch Ozon (Reaktion 30-33) entstehen Alkyl-, Alkoxi-, OH-, HO<sub>2</sub>-Radikale und direkt Peroxide, ohne das vorher OH verbraucht wurde, was das H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Budget weiter anhebt.

Wie schon eingangs erwähnt, werden anthropogene Kohlenwasserstoffe in der Regel mit Stickoxiden koemittiert, so daß deren Einflüsse nicht getrennt zu betrachten sind. So sind Regime 3 und 4 durch gleichzeitig hohe Stickoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen gekennzeichnet.

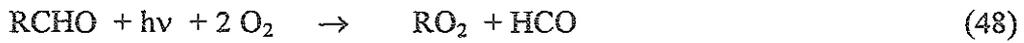
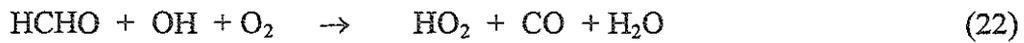
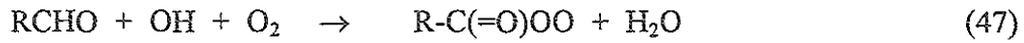
Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC) reagieren prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema ab:



Die primäre Reaktion mit OH führt zu Alkylperoxiradikalen (13), welche sich anschließend mit NO zu NO<sub>2</sub> und Alkoxiradikalen umsetzen (15). Die Alkoxiradikale reagieren hauptsächlich mit molekularem Sauerstoff zu einem HO<sub>2</sub>-Radikal und einer Carbonylverbindung (16). NO<sub>2</sub> wird photolysiert und bildet in Folge Ozon, so daß prinzipiell als Nettoreaktion beim Abbau von Kohlenwasserstoffen bis zur Stufe der Carbonylverbindungen die Reaktionsgleichung (46) formuliert werden kann.

Die Ozonphotolyse ist wiederum die wichtigste Quelle für OH. Das zeigt den hohen Grad der Vernetzung dieses photochemischen Systems.

Die Carbonylverbindungen bilden ihrerseits durch Photolyse oder Reaktion mit OH Peroxiradikale. Dies ist eine wichtige sekundäre Quelle für Peroxiradikale.



Die wichtigsten Reaktionen sind, zusammen mit den schon besprochenen Quellen und Senken für die Peroxide, in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

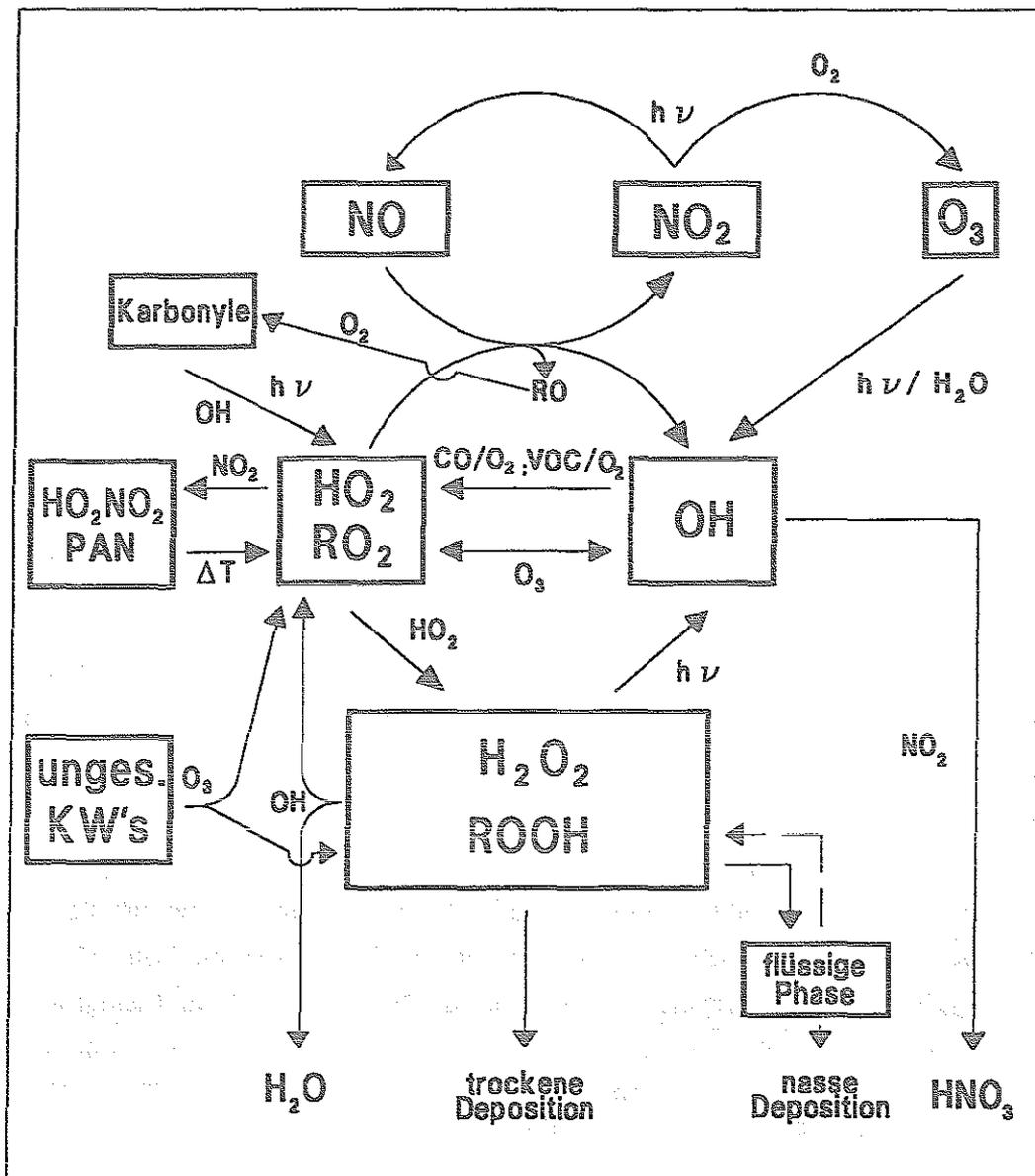


Abb. 2.5 : Wichtige Reaktionspfade zwischen Peroxiden, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> und VOC.

Bei der Reaktion von Acylperoxiradikalen mit  $\text{NO}_2$  entstehen PAN (Peroxiacetyl-nitrat) und Homologe. Da diese Substanzen (wie auch Peroxisalpetersäure) thermisch wieder zerfallen, bilden sie einen Speicher für  $\text{NO}_2$  und Peroxiradikale.

Die Peroxiradikale können also nach zwei, miteinander in Konkurrenz stehenden Wegen abreagieren. Reaktion mit  $\text{NO}$  führt zur Ozonbildung und Selbstreaktion zur Bildung von Peroxiden. Welcher der beiden konkurrierenden Reaktionswege bevorzugt wird, hängt von der Verfügbarkeit der Stickoxide und Kohlenwasserstoffe ab.

Die verschiedenen Regime, wie sie hier vorgestellt wurden, liegen in der Troposphäre nicht isoliert vor. Ein steady-state für  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist allenfalls über Ozeanen oder in der freien Troposphäre anzunehmen. Kontinentale troposphärische Luftmassen sind, verursacht durch flächenausgedehnte, zeitabhängige Emissionen primärer Spurenstoffe, Windrichtungswechsel, sich ändernde meteorologische Bedingungen etc. durch ständiges Übergehen von einem zum anderen Regime gekennzeichnet.

## 2.5. Zusammenfassung

In der troposphärischen Gasphasenchemie sind  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organischen Hydroperoxide direkt in den atmosphärischen Radikalhaushalt involviert. Die Peroxide werden hauptsächlich aus Peroxiradikalen gebildet. Die wichtigsten Senken sind heterogene Verluste und trockene Deposition. Photolyse und Reaktion mit  $\text{OH}$  sind ebenfalls nicht zu vernachlässigen.

Die Produktion von Peroxiden und Ozon sind konkurrierende Reaktionen der Peroxiradikale einerseits mit sich selbst und andererseits mit  $\text{NO}$ . Durch die hohe Vernetzung der Bildungs- und Verlustreaktionen hängt der  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Haushalt, und damit auch das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnis, in nichtlinearer Weise von den Stickoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen ab (Liu et al., 1987; Lin et al., 1988). Generell erhöhen  $\text{CO}$  und Kohlenwasserstoffemissionen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion, während sie von  $\text{NO}_x$ -Emissionen unterdrückt wird (Thomson et al., 1989).

Weitere Parameter, die das System beeinflussen sind meteorologische Faktoren, Strahlung und Transportprozesse.

Um das Verhalten von  $H_2O_2$  und den organischen Peroxiden in der Atmosphäre möglichst allgemeingültig zu beschreiben, müssen entweder chemie- und transportabhängige Modelle herangezogen werden oder repräsentative Datensätze aus Feldmessungen interpretiert werden.

### 3. Meßverfahren

Das auf dem Schauinsland eingesetzte Meßinstrument zur kontinuierlichen Erfassung der Mischungsverhältnisse von  $H_2O_2$  und den wasserlöslichen, organischen Peroxiden beruht auf dem Verfahren der enzymkatalysierten, oxidativen Dimerisierung von p-Hydroxyphenylelessigsäure mit anschließendem fluorometrischen Nachweis des Dimers. Das Gerät ist als Zweikanalsystem aufgebaut. Im ersten Kanal wird die Summe aller wasserlöslichen Peroxide erfaßt. Im zweiten Kanal wird durch Zusatz von Katalase  $H_2O_2$  selektiv zerstört, so daß nur die organischen Hydroperoxide detektiert werden. Aus der Differenz ergibt sich die  $H_2O_2$ -Konzentration.

Dieses von Lazrus et al. (1985; 1986) entwickelte Verfahren der enzymkatalysierten Fluoreszenz (ECF = enzyme catalysed fluorescence) wird z. Zt. bei den meisten Forschungsvorhaben eingesetzt (siehe Tab. 5.1). Im Folgenden werden zunächst die einzelnen Stufen des Verfahrens, die Kalibrierung, die Qualitätskontrolle und Auswertung, sowie die Fehlerabschätzung beschrieben. Es schließt sich ein Vergleich mit anderen Meßverfahren an.

#### 3.1. Beschreibung des Meßverfahrens

Das analytische System besteht aus 3 Abschnitten: Dem Sammelvorgang, der chemischen Konvertierung der Peroxide und dem fluorometrischen Nachweis mit anschließender Datenerfassung. Ein Flußdiagramm des Systems ist in Abbildung 3.1. dargestellt.

zu Abbildung 3.1



1: Ansaugleitung	11: Flußmesser	21: Pumpe
2: Scrubber	12: Blende	22: Lichtquelle
3: 3-Wege-Ventil	13: Pumpe	23: Kondensator
4: Magnetventil	14: Reaktionslösung	24: Interferenzfilter (320nm)
5: Absorptionslösung	15: Konditionierungsreagenz	25: Interferenzfilter (400nm)
6: Eichlösung 1	16: Kond.-lsg. mit Katalase	26: Photodiode
7: Eichlösung 2	17: fluorimetrisches Reagenz	27: Photomultiplier
8: Sammelspirale	18: Natronlauge	28: Elektronik
9: Gasabscheider	19: Abzug Gasblasen	29: Datenerfassung
10: Waschflasche	20: Durchflußküvette	

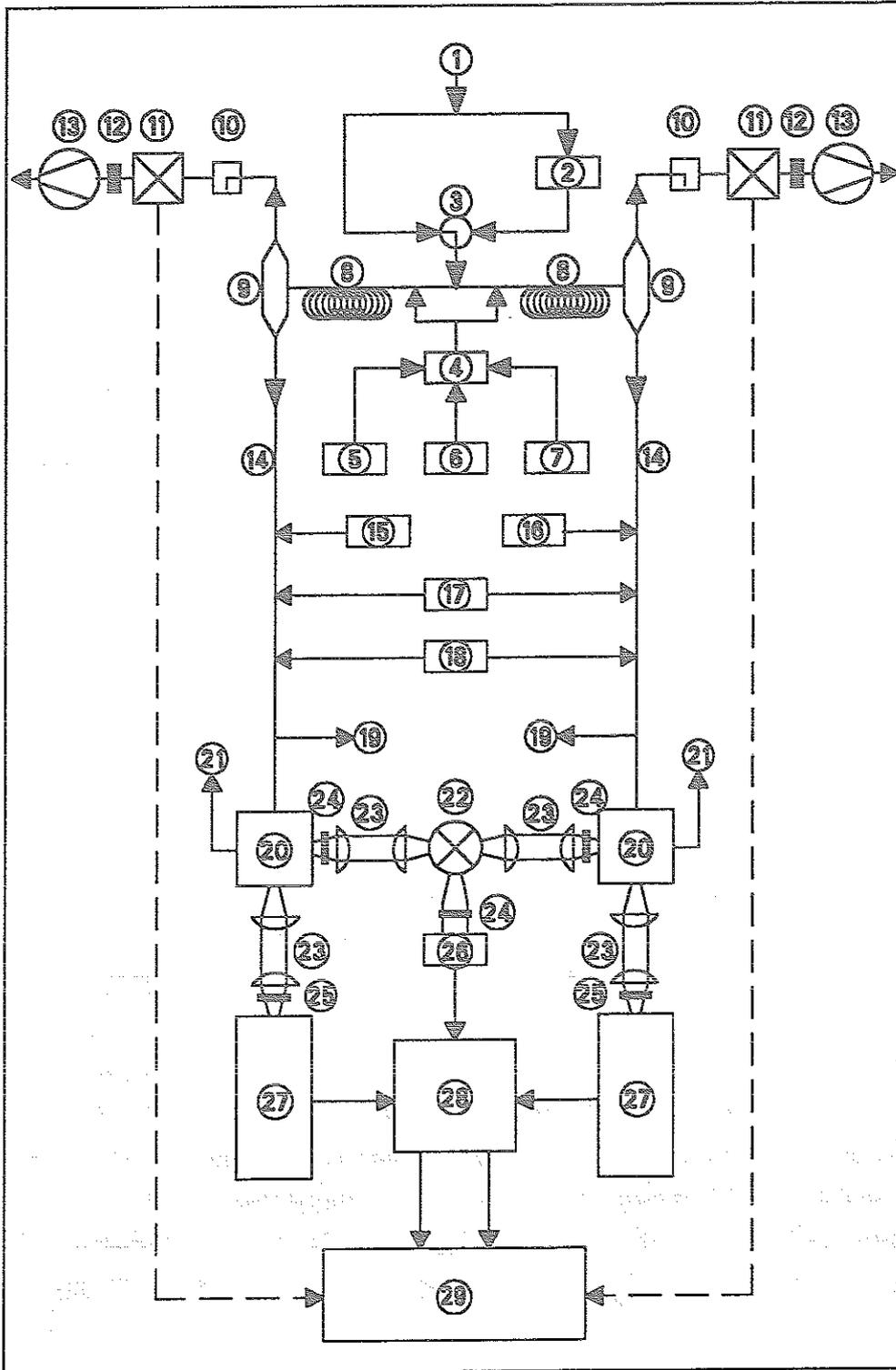


Abb. 3.1 : Flußdiagramm des Meßsystems

### 3.1.1. Der Sammelvorgang

Die zu analysierende Luft wird in einer Höhe von 12 m über Grund und 2 m über der Dachspitze der Meßstation durch eine ca. 5 m lange PFA-Teflonleitung (1/4 Zoll) (1) mit einem Volumenfluß von 2.6 l min<sup>-1</sup> (STP) (1.3 l min<sup>-1</sup> je Kanal) angesaugt. Die Ansaugleitung wird auf 50°C geheizt, damit keine Kondensatbildung und im Winter keine Vereisung auftritt.

Am Einlaß des Geräts wird der Gasstrom in zwei gleiche Teilströme gesplittet. In den Sammelspiralen (8) wird die zu analysierende Luft mit der Absorptionsflüssigkeit in Kontakt gebracht. Als Absorptionsflüssigkeit wird hochreines Wasser verwendet welches mit Kaliumhydrogenphthalat (KHP) und NaOH auf pH=6.0 gepuffert ist. Die Absorptionsflüssigkeit wird durch eine peristaltische Pumpe (Ismatec) mit kalibrierten Schläuchen in den Gasstrom dosiert. Die Flußrate beträgt 0.25 ml·min<sup>-1</sup>. Durch den Gasstrom wird die Flüssigkeit mitgerissen und gegen die Glaswand gedrückt, so daß die Spirale gleichmäßig mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm benetzt ist. Das Verhältnis von Gas- und Lösungsmittelfluß, sowie die Aufenthaltszeit in der Glasspirale sind so dimensioniert, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quantitativ (>99%) in die flüssige Phase überführt wird. Von den organischen Hydroperoxiden werden Hydroxymethylhydroperoxid (HMP) und Bis-Hydroxymethylhydroperoxid (BHMP) ebenfalls zu > 99% absorbiert. Sie besitzen eine um den Faktor 5 bzw. 6 höhere Henrykonstante als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Zhou & Lee, 1992). Die übrigen Hydroperoxide werden infolge abnehmender Wasserlöslichkeit mit zunehmendem organischen Rest nicht quantitativ gesammelt. Für Peroxiessigsäure beträgt die Auswascheffizienz 75% und für Methylhydroperoxid (MHP) 59% (Lazrus et al., 1986). Die Auswascheffizienzen der übrigen Peroxide sind nicht bekannt.

Hinter den Sammelspiralen wird in einem Gasabscheider (9) die Absorptionslösung vom Gasstrom getrennt. Es wird ein größerer Volumenstrom abgezogen als an Flüssigkeit am Anfang der Spirale zugegeben wurde. Die dabei entstehenden Gasblasen separieren die Lösung im Schlauchsystem und in den folgenden Mischungspiralen, so daß Konzentrationsgradienten in ihrer Schärfe erhalten bleiben.

Der Gasstrom wird nach Verlassen des Gasabscheiders durch eine Sicherheitswaschflasche (10) geleitet. Der Gasdurchsatz wird kontinuierlich mittels eines thermischen Massendurchflußmessers (Fa. Sierra) (11) bestimmt und auf dem zentralen Datenerfassungssystem aufgezeichnet. Eine Blende (12) limitiert den Volumenfluß auf 1.3 l/min. Die nötige Druckdifferenz wird durch eine Membranpumpe (Leybold MZ-4) (13) aufrechterhalten.

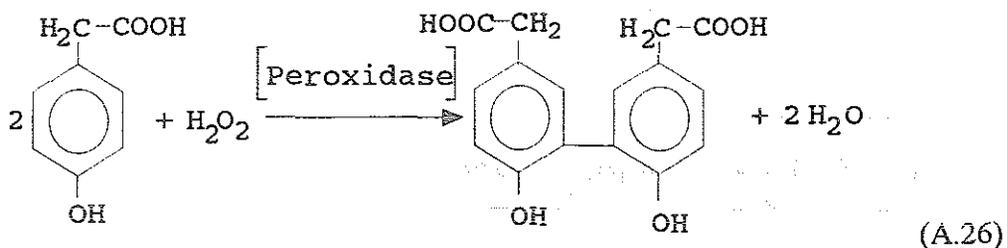
### 3.1.2. Konvertierung der Peroxide

Zunächst wird zu der mit den Peroxiden angereicherten Absorptionslösung (14) das Konditionierungsreagenz (15) zugegeben. Es ist ebenfalls durch KHP/NaOH auf pH=6.0 gepuffert. Weiterhin enthält das Reagenz EDTA ( $6 \times 10^{-5}$  mol/l), wodurch eventuell vorhandene Schwermetallionen komplexiert werden.



Die Konditionierungslösung für den Kanal B des Analysensystems (16) enthält zusätzlich Katalase. Dieses Enzym zerstört Wasserstoffperoxid, so daß in diesem Kanal nur die wasserlöslichen organischen Hydroperoxide detektiert werden.

Der so "konditionierten" Reaktionslösung wird nach einer Mischungsstrecke das fluorometrische Reagenz (17) zugegeben. Es besteht aus KHP/NaOH-Puffer (pH=6.0), p-Hydroxyphenylelessigsäure (p-HOPhA) und dem Enzym 'horsereadish peroxidase'. Die p-Hydroxyphenylelessigsäure wird durch die in der Lösung enthaltenen Peroxide zu dem dimeren Produkt 6,6'-Dihydroxi-3,3'-Diphenyldiessigsäure oxidiert. Die Peroxidase fungiert dabei als Katalysator:



Die Stöchiometrie der Reaktion ist 1, d.h. für jede aufgebrochene Hydroperoxid-Bindung bildet sich ein Dimer (Lazrus et al., 1985). Die Konzentration des Dimers ist somit ein direktes Maß für die Peroxidkonzentration. Das Produkt fluoresziert bei Bestrahlung mit UV-Licht mit einer maximalen Absorption bei 320 nm und einer maximalen Emission bei 400 nm. Die größte Intensität der Fluoreszenz tritt im Basischen auf. Deswegen wird nach Ablauf der Reaktion durch Zugabe von Natronlauge (18) der pH-Wert auf >10 angehoben. Bevor die Reaktionslösung durch die Durchflußküvette (20) des Detektors gesaugt wird, werden die separierenden Gasblasen abgezogen (19).

### 3.1.3. Nachweis

Der optische Aufbau des Fluorimeters ist ebenfalls in Abbildung 3.1. schematisch dargestellt. Beide Kanäle besitzen identische Optik und Elektronik. Als gemeinsame Lichtquelle (22) dient eine Cadmiumlampe (Fa. Hamamatsu; L2265 Cd Rd). Der Lichtweg zur Bestrahlung der Durchflußzelle (20) führt über einen Kondensator (23) und ein Interferenzfilter (320 nm) (24). Die auftretende Fluoreszenz wird im Winkel von 90° ebenfalls über Kondensator (23) und Interferenzfilter (400 nm) (25) mit einem Photomultiplier (Hamamatsu; R268) (27) detektiert. Die Intensität der Fluoreszenz und damit die Größe des Meßsignals ist proportional zur Konzentration des Dimers in Lösung. Der Meßstrom des Photomultipliers wird mittels eines Elektrometerverstärkers konvertiert

Die Lichtintensität der Cadmiumlampe wird durch eine Photodiode (26) überwacht. Das Fluoreszenzsignal wird auf das Referenzsignal normiert (28). Dadurch ist gewährleistet, daß auch bei abnehmender Lampenintensität das Meßsignal konstant bleibt.

Das Meßsignal wird auf dem zentralen Datenerfassungssystem (29) aufgezeichnet.

## 3.2. Kalibrierung und Quantifizierung

Alle 24 Stunden wurde der Nullpunkt registriert, indem kurz vor der Sammelspirale über ein T-Stück und einem pneumatischen 3-Wege-Ventil (3) der Gasstrom durch ein Manganoxid-Filter (Scrubber) (2) geleitet wurde, welches die Peroxide quantitativ zerstört. Auf diese Weise wurden Nullmessungen unter gleichen Bedingungen wie Luftmessungen ausgeführt. Das pneumatische 3-Wege-Ventil wurde über ein rechnergesteuertes Magnetventil betätigt.

Zur Absicherung, ob die Peroxide tatsächlich durch den Scrubber quantitativ entfernt werden, wurden Vergleichsmessungen mit synthetischer Luft (ohne Scrubber) durchgeführt. Beide Messungen lieferten immer das gleiche Nullsignal.

Die Eichung des Meßsystems wurde mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Flüssigstandards (6 und 7) durchgeführt. Dazu wurde mittels eines Magnetventils (4) die Absorptionsflüssigkeit (5) gegen eine Eichlösung ausgetauscht. Die Eichlösungen wurden jeweils frisch durch Verdünnen aus einer mit Natriumstannat ( $5 \times 10^{-5}$  mol/l) stabilisierten 0.1 prozentigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stammlösung hergestellt. Die Stammlösung wurde ca. alle drei Monate gegen eine KMnO<sub>4</sub>-Maßlösung titriert und zusätzlich elektrochemisch überprüft. Es zeigte

sich eine lineare Abnahme der Konzentration der Stammlösung von 0.7 % pro Monat ( $\cong 2 \times 10^{-3} \text{ mol / Monat}$ ). Die Eichlösungen wurden mit dem selben Wasser hergestellt, das auch zum Ansetzen der Absorptionslösung verwendet wurde. Dadurch ist sichergestellt, daß die Eichung nicht durch unterschiedliche Wassergüte verfälscht wird. Eventuell in der Laborluft enthaltenes  $\text{H}_2\text{O}_2$  könnte sich in der Absorptionslösung anreichern und damit ein zu hohes Nullsignal gegenüber der Eichung verursachen. Andererseits könnte Bakterienwachstum bei Alterung des Wassers auftreten, so daß im Analysensystem gesammeltes  $\text{H}_2\text{O}_2$  partiell zerstört würde, was zu einem zu geringen Meßsignal gegenüber der Eichung führen würde..

Zur Überprüfung der Linearität wurden bei der Flüssigeichung jeweils zwei Standards mit um einen Faktor zwei verschiedenen Konzentrationen ( $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) verwendet ( $\cong 1$  bzw.  $2 \text{ ppb H}_2\text{O}_2$  in Außenluft). Die Flüssigeichung wurde einmal wöchentlich durchgeführt.

Der Konversionsfaktor C, mit dem das Meßsignal (Spannung im mV-Bereich) zu multiplizieren ist, berechnet sich wie folgt:

$$C = \frac{c_e \cdot \phi_{\text{Str.}} \cdot K}{\phi_g \cdot (S_e - S_0)} \quad (\text{Gl.3.1})$$

$c_e$ : Konzentration der Eichlösung [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

$\phi_{\text{Str.}}$ : Fluß der Absorptionslösung [ $\text{ml min}^{-1}$ ]

$\phi_g$ : Gasfluß [ $\text{ml min}^{-1}$ ] (STP)

$S_e$ : Eichsignal [mV]

$S_0$ : Nullsignal [mV]

K: Molvolumen Gas bei STP und Einheitenanpassung:  $22.4 \cdot 10^9 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ppb]}$

Die Gasflüsse wurden kontinuierlich gemessen (s.o.) und auf dem PC aufgezeichnet. Der Fluß der Absorptionslösung wurde bei jeder Eichung bestimmt. Die Flüsse der anderen Lösungen gehen nicht in die Berechnung ein.

Zur Kalibrierung des Kanals für die organischen Peroxide (Kanal B) wurde zunächst die im System vorhandene Katalase entfernt, indem das Konditionierungsreagenz gegen 0.1 molare HCl ausgetauscht wurde. Durch starke Säuren wird die Katalase zerstört. Anschließend wurde Konditionierungsreagenz ohne Katalase zugegeben und Kanal B wie Kanal A kalibriert.

Katalase reagiert nicht mit Ethyl-, n-Propyl-, tert-Butylhydroperoxid und Peroxoessigsäure, wohl aber mit Methylhydroperoxid (MHP) (Lazrus et al., 1985). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist um den Faktor 24 kleiner als für  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Deshalb

wird gerade so viel Katalase zugegeben, daß noch 3-10% des  $H_2O_2$ -Signals mitbestimmt werden. Damit ist gewährleistet, daß MHP nur in geringem Maße angegriffen wird. Der noch von  $H_2O_2$  verursachte Teil des Meßsignals in Kanal B muß bei der Berechnung abgezogen werden.

Die Effektivität der Katalase, die durch Vergleich der Eichungen mit und ohne Katalase bestimmt wird, wird mit  $Z$  ( $Z = 0.90 - 0.97$ ) bezeichnet. Das berechnete Mischungsverhältnis aus Kanal B beinhaltet neben den org. Hydroperoxiden noch das verbliebene  $H_2O_2$  und wird als  $\mu(\text{ROOH}^*)$  bezeichnet.

Demzufolge berechnen sich die Mischungsverhältnisse:

$$\mu(\Sigma\text{PerOx}) = C_A \cdot (S_A - S_{0A}) \quad (\text{Gl.3.2})$$

$$\mu(\text{ROOH}^*) = C_B \cdot (S_B - S_{0B}) \quad (\text{Gl.3.3})$$

$$\mu(\text{ROOH}) = \mu(\text{ROOH}^*) - (1-Z) \cdot \mu(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (\text{Gl.3.4})$$

$$\text{da: } \mu(\text{H}_2\text{O}_2) = \mu(\Sigma\text{PerOx}) - \mu(\text{ROOH}) \quad (\text{Gl.3.5})$$

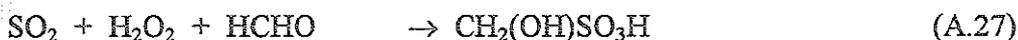
$$\text{folgt: } \mu(\text{ROOH}) = \{ \mu(\text{ROOH}^*) + (Z-1) \mu(\Sigma\text{PerOx}) \} Z^{-1} \quad (\text{Gl.3.6})$$

Bedingt durch die Aufenthaltszeit der Lösung im System beträgt die Zeitspanne zwischen Injektion und Detektion 6 Minuten. Um diesen Betrag wurde der gesamte Datensatz zeitlich versetzt.

### 3.3. Interferenzen

Atmosphärisches Schwefeldioxid und Ozon können Interferenzen erzeugen. Ozon wird infolge der schlechten Wasserlöslichkeit (Henrykonstante  $O_3$ :  $K_H = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  (Briner & Perrottet, 1939)) nicht signifikant absorbiert, kann aber an der Wasseroberfläche  $H_2O_2$  generieren (Heikes, 1984). Durch geringe Kontaktzeit zwischen Gas und flüssiger Phase wird dieses Artefakt minimiert, so daß bei dem hier verwendeten Meßverfahren die Ozoninterferenz nur 30 ppt  $H_2O_2$  pro 100 ppb  $O_3$  beträgt (Lazrus et al., 1986).

$SO_2$  ist in neutralen und basischen Lösungen infolge Dissoziation gut löslich und kann durch Reaktion einen  $H_2O_2$ -Verlust verursachen. Durch Pufferung der Absorptionslösung auf  $\text{pH}=6.0$  wird die Löslichkeit des  $SO_2$  verringert. In stark mit  $SO_2$  belasteten Gebieten kann die Interferenz durch Zugabe von Formaldehyd verhindert werden (Lazrus et al., 1986).  $SO_2$  reagiert mit HCHO zur Hydroxymethylsulfonsäure.



An der Meßstation Schauinsland liegt die  $SO_2$ -Konzentration im Jahresmittel für 1989

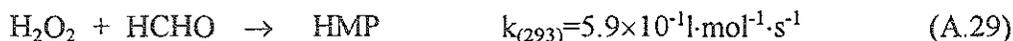
bei 1.3 und für 1990 bei 1.5 ppb (Meßdaten Umweltbundesamt, Meßstelle Schauinsland). Deswegen konnte auf die Zugabe von Formaldehyd verzichtet werden. Beimischung von 130 ppb NO zu einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von 0.53 ppb verursachte eine Abnahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Signals um 16 ppt (Lazrus et al., 1986). Interferenzversuche mit NO<sub>2</sub>, verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Formaldehyd und gasförmigem HNO<sub>3</sub> zeigten keine Beeinflussung (Lazrus et al., 1986).

Hydroxymethylhydroperoxid (HMP) zerfällt in wässriger Lösung in HCHO und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist pH abhängig und wurde bei T=25.8°C zu  $k=5.0 (\pm 0.3) \times 10^{-10} / [\text{H}^+] \text{ s}^{-1}$  bestimmt (Zhou & Lee, 1992).

Die Zeitspanne, bis die gesammelten Peroxide zum Dimer abreagieren, beträgt ca. 3 Minuten. Der pH-Wert der Reaktionslösung ist auf 6.0 eingestellt. Demnach sind 9% des HMP zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zerfallen. Das ist der maximale Zerfall, da auch Rückreaktion nach:



stattfindet. Da HMP in der Regel in der Luft in wesentlich geringeren Konzentrationen als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorkommt (Hellpointer & Gäb, 1989) ist diese Interferenz vernachlässigbar.

Da Verluste von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Ansaugleitung auftreten können (Lee et al., 1991), wurde sie von Zeit zu Zeit mit einer Eichgasquelle und einem elektrochemischen Nachweisverfahren (Gilge et al., 1989) auf Verluste überprüft. Innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen von 5% wurden keine Verluste in der Ansaugleitung festgestellt.

Als Eichgasquelle wurde ein temperiertes Glasvolumen benutzt, durch das kontinuierlich eine genau eingestellte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung gepumpt wurde. Ein gereinigter Stickstoffstrom wurde über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet. Die Aufenthaltszeit des Gases über der Flüssigkeitsoberfläche wurde so gewählt, daß sich mit Sicherheit das Henrysche Gleichgewicht für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einstellt. Die gemessenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen des so hergestellten Eichgases stimmten sehr gut mit dem berechneten Wert überein.

### 3.4. Fehlerabschätzung

Das Mischungsverhältnis der Summe der wasserlöslichen Peroxide (Kanal A) berechnet sich, wie in Kapitel 3.2. angegeben, durch die Beziehung:

$$\mu(\Sigma \text{PerOx}) = \frac{c_e \cdot \phi_{\text{Str.}} \cdot K}{\phi_g \cdot (S_e - S_0)} \cdot (S_A - S_{0,A}) \quad (\text{Gl.3.7})$$

Die Unsicherheit des Ergebnisses setzt sich aus den Einzelfehlern der in die Berechnung eingehenden Größen zusammen.

$K$  ist eine Konstante, die das Molvolumen von Gasen bei Standardbedingungen und die Einheitenanpassung beinhaltet. Ihr Fehler ist vernachlässigbar.

$c_e$  ist die Konzentration der Eichlösung. Der Fehler wird durch die Unsicherheit bei der Titration der Stammlösung und durch Schwankungen beim Ansetzen der Eichlösung verursacht. Durch mehrmaliges Wiederholen der Eichung mit jeweils frisch angesetzten Lösungen ergaben sich Schwankungen von  $\pm 4\%$  ( $= 1 \sigma$ ).

Die Unsicherheit im Eichsignal ( $S_e$ ) wird durch mehrmalige Wiederholung der Eichung bestimmt. Sie liegt bei  $\pm 3\%$ .

Da die Eichungen im gleichen Konzentrationsbereich durchgeführt wurden wie die Messungen, kann die Unsicherheit des Eichsignals auch auf das Meßsignal ( $S_A$ ) angewendet werden.

Die Bestimmung des Gasdurchsatzes ( $\Phi_g$ ) ist mit Unsicherheiten, verursacht durch die Schwankungsbreite des Flowmeters und die Abweichung desselben vom wahren Wert, behaftet. Der Fehler wurde mit  $\pm 3\%$  abgeschätzt.

Der Fluß der Absorptionslösung ( $\Phi_{Str}$ ) unterliegt einer Unsicherheit durch Schwankungen in der Pumpleistung und der Bestimmungsgenauigkeit des Flusses. Die Abweichungen zwischen zwei Bestimmungen der Pumpleistung waren immer kleiner als  $\pm 1\%$ .

Der Gesamtfehler wird damit zu

$$\frac{\Delta x_{\Sigma PerOx}}{x_{\Sigma PerOx}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_e}{c_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \Phi_{Str}}{\Phi_{Str}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \Phi_g}{\Phi_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_e}{S_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_A}{S_A}\right)^2} = 6\%$$

bestimmt.

Der Fehler für die organischen Hydroperoxide berechnet sich prinzipiell genauso. Allerdings addiert sich hier noch der Fehler der Katalaseeffizienz. Durch Überprüfen der Katalaseeffizienz jeweils bei Lösungswechsel ergab sich eine Abweichung von maximal  $\pm 3\%$ . Damit errechnet sich der Gesamtfehler für den Kanal B zu

$$\frac{\Delta x_{ROOH}}{x_{ROOH}} = 7\%$$

Das  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnis errechnet sich durch Subtraktion zweier mit Fehlern behafteter Terme (Gl.3.5). Es gilt für den Gesamtfehler:

$$\Delta x_{H_2O_2} = \sqrt{(\Delta x_{\Sigma PerOx})^2 + (\Delta x_{ROOH})^2}$$

Für ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von 1ppb für die organischen Hydroperoxide von 0.3ppb ergibt sich damit ein relativer Fehler von 9%.

Nachweisgrenze:

Die Nachweisgrenze wird durch das Nullpunktrauschen und die Empfindlichkeit des Detektors bestimmt. Die Eichung mit einem Standard von  $3.6 \times 10^{-7}$  mol/l (das entspricht ca. 1.6 ppb Gasphasenkonzentration) ergibt ein Signal von etwa 1600 mV. Bei gleicher Empfindlichkeitseinstellung der Elektronik beträgt die Schwankung der Basislinie zwischen zwei Bestimmungen des Nullpunktes (alle 24 Std.) ca. 6 mV. Das entspricht etwa 6 ppt. Die Nachweisgrenze ist definiert als dreifaches Rauschen des Nullpunktes und liegt demzufolge bei ca. 20 ppt.

Die 90% Zeit, also die Zeitspanne bis ein aufgegebenes Signal 90% des Endwertes erreicht, beträgt 3 Minuten.

### 3.5. Vergleich mit anderen Meßverfahren

In den letzten Jahren sind mehrere Meßverfahren für die Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Gasphase neuentwickelt und ältere verbessert worden. Die Methoden sind prinzipiell in zwei Gruppen einzuteilen.

"Direkte" Verfahren nutzen physikalischen Eigenschaften zum Nachweis. Kley und Stone, (1978) zeigten, daß die UV-Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit anschließendem Nachweis der Fluoreszenz der entstandenen OH-Radikale prinzipiell möglich ist.

Die Methode der abstimmbaren Diodenlaser-Absorptions-Spektroskopie (TDLAS) ist infolge hoher spektraler Auflösung sehr selektiv. Aufgrund dieser Auflösung und Detektion direkt in der Gasphase sind Interferenzen und Artefakte weitgehend ausgeschaltet. Die Nachweisgrenze für diese Methode lag bisher bei etwa 0.3 ppb (Slemr et al., 1986; Kleindienst et al., 1988). Aus neueren Messungen ist zu entnehmen, daß die Nachweisgrenze bei  $\leq 0.1$  ppb liegt (Harris et al., 1992). Allerdings ist diese Methode durch den hohen experimentellen Aufwand für atmosphärische Langzeitmessungen nur bedingt geeignet.

Weitere direkte Methoden, wie z.B. FTIR sind für atmosphärische Applikationen zu unempfindlich (Gay & Bufalini, 1972; Pilz & Johann, 1974; Kok & Dornall, 1978a).

Die indirekten Methoden weisen prinzipiell drei Verfahrensschritte auf. Zunächst wird das Wasserstoffperoxid angereichert. In der Regel geschieht dies durch Ausnutzung

seiner guten Wasserlöslichkeit.

Die früher fast ausschließlich verwendete "impinger"-Methode (Durchsaugen der Analysenluft durch mit Absorptionsflüssigkeit gefüllte Gaswaschflaschen) ist mit artefaktischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung behaftet. Laborexperimente zeigten, daß Ozon in der flüssigen Phase  $\text{H}_2\text{O}_2$  generiert. Der genaue Reaktionsmechanismus ist nicht bekannt. Es wird angenommen, daß eine Kombination von Oberflächen- und Flüssigphasenchemie auftritt. Ozon reagiert an der Glas- (oder auch Teflon-) oberfläche und die gebildeten Zwischenprodukte reagieren anschließend mit Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Heikes, 1984). Eventuell im Wasser vorhandene Verunreinigungen wirken dabei als Katalysator. Bei höheren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen bzw. längeren Anreicherungszeiten erreicht die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Impinger ein Plateau, was bedeutet, daß auch Destruktionsprozesse stattfinden. Dafür wird ebenfalls Ozon bzw. seine Folgeprodukte in flüssiger Phase ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_3^-$ ) und  $\text{SO}_2$  verantwortlich gemacht (Zika & Saltzman, 1982a; Heikes et al., 1982). Die Interferenzen sind so groß, daß diese Methode als nicht sicher gilt.

Um diese Meßfehler auszuschalten, wird das atmosphärische  $\text{H}_2\text{O}_2$  entweder kryogen angereichert (Jacob et al., 1986) oder die zu analysierende Luft durch ein imprägniertes Filter gesaugt, wobei  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Komplexbildung zurückgehalten wird (Ferm et al., 1988). Diese beiden Methoden besitzen allerdings den Nachteil nur diskontinuierlich zu arbeiten und relativ lange Anreicherungszeiten zu benötigen.

Die Anreicherung und Überführung in die wässrige Phase mit Hilfe eines spiralförmigen Denuders wie sie auch in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde, ist für den kontinuierlichen Betrieb geeignet. Durch relativ kurze Kontaktzeiten und Zugabe von geeigneten Komplexbildnern (Kapitel 3.3.) können Interferenzen minimiert werden.

Bei der Diffusions-Scrubber-Methode wird die Absorptionslösung durch ein poröses, hydrophobes Rohr gepumpt, daß außen von dem zu analysierenden Gas umströmt wird. Der zu bestimmende Spurenstoff reichert sich in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten, Massenakkommodationskoeffizienten, Abmessungen des Diffusions-scrubbers, Pumprate und Gasphasenkonzentration in der Absorptionslösung an. Das Verfahren ist für den kontinuierlichen Betrieb geeignet. In Laborexperimenten wurden bis zu 350 ppb Ozon keine signifikanten Interferenzen festgestellt (Dasgupta et al., 1984; 1988; Zhang et al., 1991). Nachteil der Methode ist, daß mit genau bekannten Gasphasenstandards geeicht werden muß, da keine 100%ige Sammeleffizienz erreicht wird.

Alle indirekten Verfahren setzen im zweiten Schritt das  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit geeigneten

Substanzen chemisch um. Das entstandene Produkt schließlich wird in der dritten Stufe mit physikalischen oder chemischen Methoden detektiert. So wird bei der Luminol-Methode (Kok et al., 1978a) das 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol), katalysiert über  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert und die auftretende Chemolumineszenz bei ca. 450 nm detektiert. Infolge Interferenzen durch Ozon, Schwefeldioxid und Übergangsmetallionen gilt diese Methode als nicht sicher (Heikes et al., 1982; Zika & Saltzman, 1982; Ibusuki, 1983).

Bei der Peroxioxalat-Methode (Rauhut et al., 1967; Scott et al., 1980) reagiert Wasserstoffperoxid mit Bis-(2,4,5-trichlor-6-phenyl)-oxalat (TCPO). Es bildet sich ein energiereiches Dioxethandion, welches in zwei angeregte Kohlendioxidmoleküle zerfällt. Der angeregte Zustand wird auf ein Perylen-Molekül übertragen, das unter Chemolumineszenz in den Grundzustand zurückfällt. Vorteil dieser Methode ist die geringe Nachweisgrenze von 0.2-6 pptv (Jacob et al., 1986; Jacob & Klockow, 1992).  $\text{SO}_2$  zeigt nur geringe Interferenzen (Jacob et al., 1990). Interferenzen durch  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und Ethanol müssen allerdings beachtet werden (Beltz et al., 1987). Nachteil ist, daß es sich um ein diskontinuierliches Verfahren mit einer Zeitauflösung von etwa 1 Stunde handelt.

Bei der Titanoxid-Scrubber-Methode wird die zu analysierende Luft durch ein mit  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  imprägniertes Filter gesaugt. Der entstandene, stabile, farbige Titanperoxikomplex wird ausgelaugt. Durch Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{SCN}^-$  bildet sich ein stark gefärbter  $\text{FeNCS}^{2+}$ -Komplex, dessen Absorption bei 475 nm beobachtet wird. Vorteil dieser Methode ist, daß keine Ozon- oder  $\text{SO}_2$ -Interferenzen auftreten. Die Nachweisgrenze bei 24-stündiger Sammelzeit beträgt 3ppt (Ferm, 1988). Das bedeutet, daß bei einer geforderten NWG von 30ppt eine Zeitauflösung von 2-3 Stunden erreichbar ist. Es handelt sich hier um einen relativ einfache (und preiswerte) Methode um  $\text{H}_2\text{O}_2$  empfindlich zu messen. Der Nachteil liegt in der schlechten Zeitauflösung und in der diskontinuierlichen Verfahrensweise.

Umsetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) in Gegenwart von Vanadat-(V) ergibt einen gefärbten Chelatkomplex, dessen Absorption bei 432 nm spektroskopisch nachgewiesen wird. Interferenzen sind nicht bekannt. Allerdings liegt die Nachweisgrenze bei ca. 1 ppb (Hartkamp & Bachhausen, 1987). Damit ist diese Methode für atmosphärische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Messungen nur bedingt einsetzbar.

Bei der elektrochemischen Methode oxidiert das gelöste  $\text{H}_2\text{O}_2$ , katalysiert über Ammoniumheptamolybdat, Iodid zu Iod. Anschließend wird in einer elektrochemischen Konzentrationskette (ECC) das Iod reduziert und es fließt eine der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration entsprechende Ladungsmenge. Das Gerät besitzt ähnliche Zeitauflösung

und Nachweisgrenze wie das hier verwendete ECF-Verfahren. Vorteil ist, daß es sich um eine Absolutmeßmethode handelt. Allerdings benötigt es für den Langzeitbetrieb einen höheren Wartungsaufwand (Gilge et al., 1989; 1994; Kley et al., 1991; 1992).

In Laborversuchen und bei Feldmessungen wurden einige Meßverfahren miteinander verglichen:

TCPO- und ECF-Verfahren zeigten sowohl im Labor als auch bei Feldmessungen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 5\%$  (Beltz et al., 1987).

Der Vergleich von DSECF<sup>3</sup>, Luminol, ECF und TDLAS zeigte in Laborversuchen eine Übereinstimmung zwischen allen Geräten von 14-23% für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Proben von 0-6 ppb. Nur das Luminolverfahren zeigte eine signifikante SO<sub>2</sub>-Interferenz für SO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 6$  ppb. Die Enzymatischen Verfahren zeigten Unsicherheiten in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bestimmung in Gegenwart höherer Konzentrationen an organischen Hydroperoxiden. Bei Messungen von Umgebungsluft wurden Abweichungen der einzelnen Meßgeräte von bis zu 30% vom Mittelwert (der aus allen Messungen errechnet wurde) festgestellt, wobei das TDLAS durchschnittlich 15% niedrigere, das DSECF 25% niedrigere und das ECF 25% höhere Werte (bezogen auf den Mittelwert) detektierte (Kleindienst et al., 1988).

Der Vergleich von ECC und ECF bei Messungen von Umgebungsluft in einen Bereich von 0.4 bis 2.5 ppb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r^2 = 0.97$  (Gilge et al., 1994).

Die Vorteile des ECF-Verfahrens, namentlich das kontinuierliche Meßprinzip, die geringe Nachweisgrenze, kurze Ansprechzeit, geringe Interferenzen und geringer Wartungsaufwand lassen es für Langzeitmessungen auf einer weitestgehend automatisierten Meßstation am geeignetesten erscheinen.

---

<sup>3</sup>DSECF : enzymkatalysiertes Fluoreszenzverfahren (ECF) mit Diffusionsscrubber als Anreicherung

## 4. Ergebnisse

Die Messungen der Gasphasenkonzentrationen von Wasserstoffperoxid und den wasserlöslichen organischen Hydroperoxiden wurden an der Station Schauinsland durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der geographischen Lage der Station befindet sich in Geiß et al., 1993 und in Flocke, 1992. Die wichtigsten Punkte sind hier zusammenfassend dargestellt:

Die Meßstation liegt im Südschwarzwald ( $47^{\circ} 54' N$ ;  $7^{\circ} 48' O$ ) in einer Höhe von ca. 1220 m ü.NN.. Die topographische Situation der näheren Umgebung ist in Abb. 4.9 anhand einer Panoramaansicht dargestellt.

Im Südwesten der Station befindet sich in ca. 500m Entfernung der Schauinslandgipfel (1284 m). Nach Nordwesten fällt das Gelände sehr stark ab (Hangneigung z.T.  $> 20^{\circ}$ ) und mündet in das Zartener Becken, an dessen Ostrand die Stadt Freiburg liegt und sich die Oberrheinebene anschließt. In südöstlicher Richtung fällt das Gelände ebenfalls steil ab. An das Tal, das ca. 400m unterhalb der Meßstation liegt, schließt sich das Feldbergmassiv an. Der Feldberggipfel (1493 m) ist ca. 12 km entfernt.

Im Nordwesten befinden sich in nur geringer Entfernung Quellen für anthropogen emittierte Spurengase (Freiburg und Rheintal), während in den anderen Richtungen in unmittelbarer Umgebung keine größeren Quellen existieren. Im Südsüdosten liegen die Städte Basel (ca. 70 km) und Zürich (ca. 120 km), in ost-südöstlicher Richtung das dicht besiedelte Bodenseegebiet (ca. 100 km). Im Südwesten liegen, abgesehen von der Stadt Mühlhausen (ca. 100 km), keine großen Quellen.

Die Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid und den wasserlöslichen organischen Peroxiden wurden von Januar 1989 bis Juni 1991 auf der Meßstation Schauinsland bestimmt.

Aus den kontinuierlich aufgezeichneten Rohdaten wurden 10-Minuten-Mittelwerte gebildet. Die maximal mögliche Datenmenge beläuft sich auf ca. 127000 10-Minuten-Mittelwerte. Bedingt durch Eichungen, Wartungsarbeiten und Systemausfälle ist der verwendete Datensatz kleiner. Die Anzahl der 10-Minuten-Mittelwerte, für die beide Kanäle gleichzeitig Daten lieferten, beläuft sich auf ca. 75000; d.h. die Verfügbarkeit betrug ca. 60%.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für den Meßzeitraum von Januar 1989 bis Juni 1991 zusammengefaßt. Dabei ist der Konzentrationsbereich, die 5 und 95 Perzentile, der Median und der Mittelwert aufgeführt. Zur Berechnung des Mittelwertes wurden alle Werte unterhalb der Nachweisgrenze (20 ppt) auf 10 ppt gesetzt.

	<i>Min</i>	<i>5%</i>	<i>Median</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Med./Mw.</i>	<i>95%</i>	<i>Max</i>
$\Sigma$ Peroxide	<0.02	0.02	0.21	0.37	0.57	1.30	4.94
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<0.02	<0.02	0.15	0.27	0.56	0.98	4.40
ROOH	<0.02	<0.02	0.05	0.09	0.56	0.33	1.67

Tab. 4.1: Mischungsverhältnisse der Summe der Peroxide, von Wasserstoffperoxid und den organ. Hydroperoxiden (ROOH) für den Meßzeitraum 1/89 bis 6/91. Alle Angaben in ppb.

Abb. 4.1. zeigt die relativen Häufigkeitsverteilungen für die Summe der Peroxide, die organischen Hydroperoxide und für Wasserstoffperoxid. Der Konzentrationsbereich wurde in 41 Klassen eingeteilt. Der Konzentrationsbereich jeder Klasse beträgt für die Summe der Peroxide und Wasserstoffperoxid 50 ppt, für die organischen Peroxide 25 ppt. Die Angaben an der Abzisse bezeichnen jeweils den Anfang der betreffenden Klasse. In der letzten Klasse sind alle Werte oberhalb des angegebenen Wertes zusammengefaßt. Die Ordinate gibt die relative Häufigkeit an.

Die Verteilung der Meßdaten auf die einzelnen Konzentrationsklassen zeigt, daß geringe Werte über den gesamten Meßzeitraum dominieren; allerdings ist die kleinste Konzentrationsklasse schwächer besetzt, was bedeutet, daß die Mischungsverhältnisse in der Regel deutlich über der Nachweisgrenze lagen.

Die Histogramme zeigen ein starke Rechtsschiefe der Verteilung. 95% der Meßwerte liegen im Bereich von 0-25% der gefundenen Maximalkonzentration (Tabelle 4.1).

Eine ausgeprägte Asymmetrie der Verteilungen, die sich auch in großen Unterschieden zwischen Median und Mittelwert (Tabelle 4.1) ausdrückt, wird dadurch verursacht, daß hauptsächlich Luftmassen mit geringen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen, aber in geringerem Maße auch Luftmassen, in denen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> effektiv produziert wurde, an den Meßort antransportiert wurden. Das deutet auf eine hohe Produktionsrate bei gleichzeitig kurzer Lebenszeit und damit auf eine große Sensitivität der Substanzen gegenüber atmosphärischen Bedingungen (Meteorologie und Vorläuferkonzentrationen) hin.

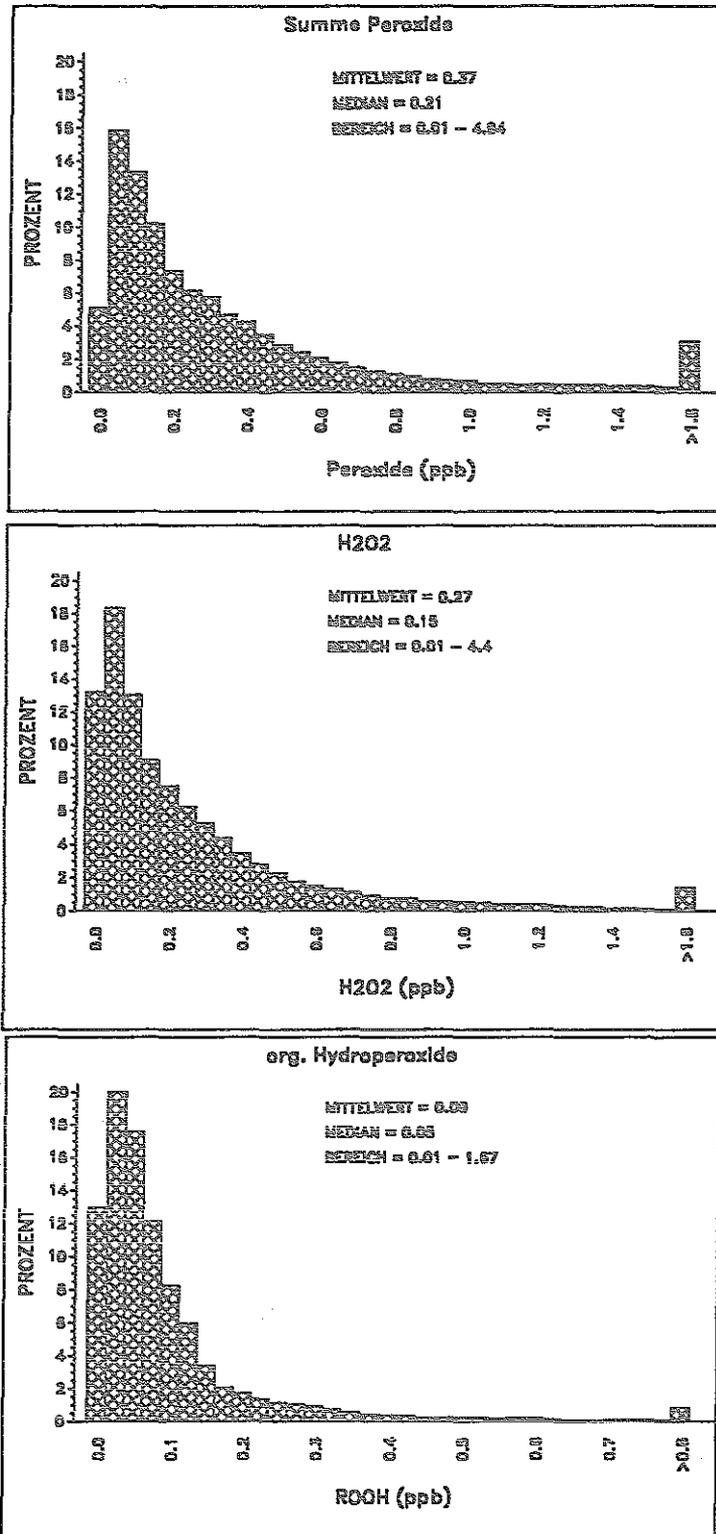


Abb. 4.1 : Häufigkeitsverteilung der Peroxide für den gesamten Meßzeitraum. Die Angaben an der Abzisse bezeichnen jeweils den Anfang der betreffenden Klasse. In der letzten Klasse sind alle Werte oberhalb des angegebenen Wertes zusammengefaßt. Die Ordinate gibt die relative Häufigkeit an.

Die Rechtsschiefe der Verteilung ist auch durch systematische Änderungen bedingt: Da  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die organischen Peroxide photochemisch gebildet werden, wird die Häufigkeitsverteilung auch durch Jahresgang und Tagesgang mitbestimmt. Deshalb ist es notwendig, den Datensatz nach diesen Kriterien zu sortieren.

#### 4.1. Jahreszeitliche Variation

Abb. 4.2 und 4.3 zeigen die Zeitreihen der monatlichen Konzentrationen von Wasserstoffperoxid und den organischen Hydroperoxiden. Die senkrechten Linien zeigen den Konzentrationsbereich, die horizontalen Balken die 5- und 95-Percentile, die Boxen die 25- und 75-Percentile. Die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert und die unterbrochene Linie den Median.

Im Einklang mit den Vorstellungen der photochemischen Bildung zeigen sowohl  $\text{H}_2\text{O}_2$  als auch die organischen Hydroperoxide (ROOH) einen ausgeprägten Jahresgang mit maximalen Konzentrationen im Sommer, wie er auch von anderen Gruppen gefunden wird (Calvert et al., 1985; Kleinman, 1991). Für  $\text{H}_2\text{O}_2$  nehmen die Konzentrationsmittelwerte von Winter zu Sommer um den Faktor 4 und für ROOH um den Faktor 3 zu. In den Sommermonaten ist auch die Variabilität der Meßwerte am größten.

Der Juni 1989 ist durch sehr geringe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse gekennzeichnet. Im Juli wurde sowohl die maximale Konzentration als auch der größte Mittelwert detektiert. Im Sommer 1990 wurden die höchsten Konzentrationen im August gemessen, im Juli war ein Einbruch im Konzentrationsverlauf zu verzeichnen.

Die geringen Konzentrationen im Juni 1989 und im Juli 1990 sind durch meteorologische Gegebenheiten zu erklären. Abbildung 4.4 zeigt den Temperaturverlauf im Meßzeitraum. Im Juni 1989 wurde ein starker und im Juli 1990 ein schwacher Einbruch im Temperaturverlauf beobachtet. Diese Monate waren durch geringe Sonneneinstrahlung und/oder häufige Regenfälle gekennzeichnet. Die niedrige Peroxidkonzentration wurde also durch geringe Produktion und/oder durch große Auswaschverluste verursacht.

In den Wintermonaten liegen die Konzentrationsmittelwerte fast immer unter 250 ppt für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und unter 100 ppt für die organischen Hydroperoxide. Einzige Ausnahme ist der Februar 1991 mit Spitzenwerten von über 1.5 ppb ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Mittelwerten von 0.5 ppb ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), wie sie sonst nur im Sommer auftreten. In diesem Monat wurden auch hohe Kohlenwasserstoff- und Alkylnitrat- sowie Stickoxidkonzentrationen

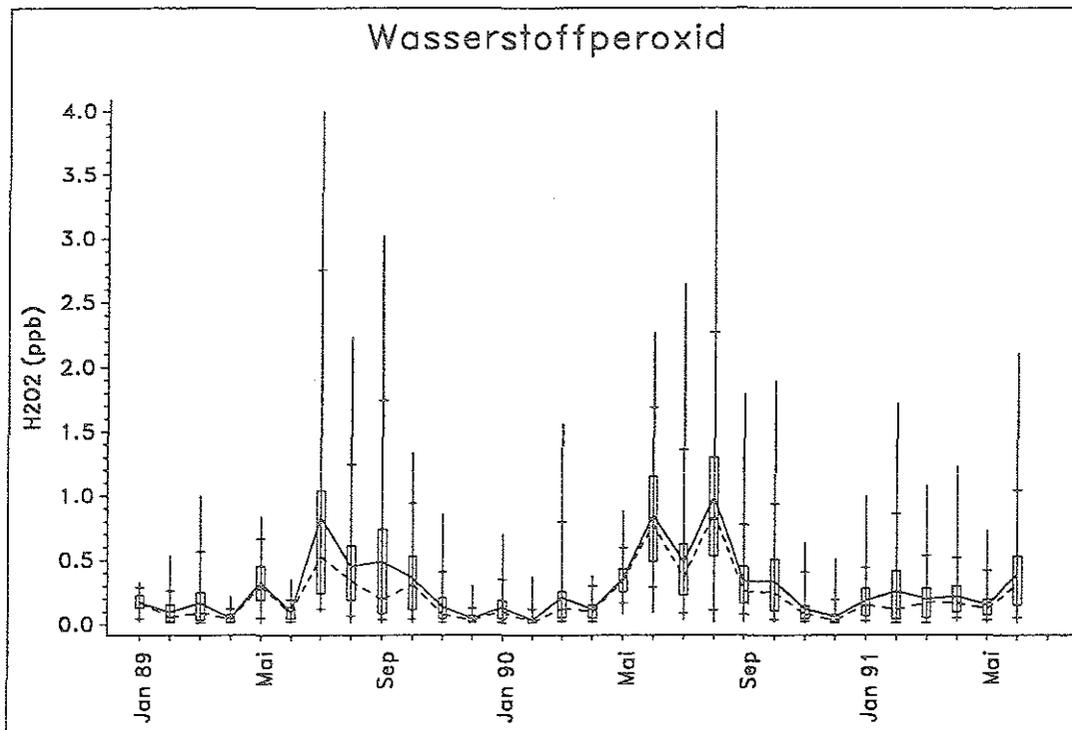


Abb. 4.2 : Jahreszeitliche Variation von Wasserstoffperoxid (Jan. 1989 - Jun. 1991)  
 — : Monatsmittel    □ : 25/75 Perzentile    | : Konzentrationsbereich  
 - - - : Median        + : 5/95 Perzentile

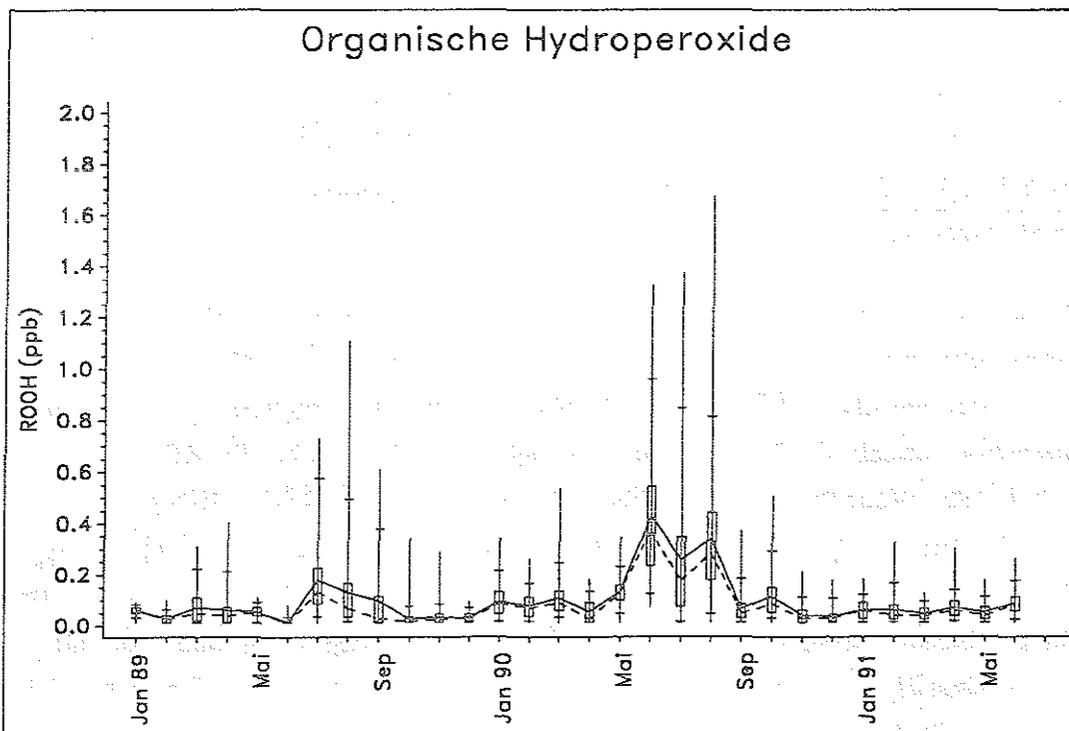


Abb. 4.3 : Jahreszeitliche Variation der organischen Hydroperoxide.

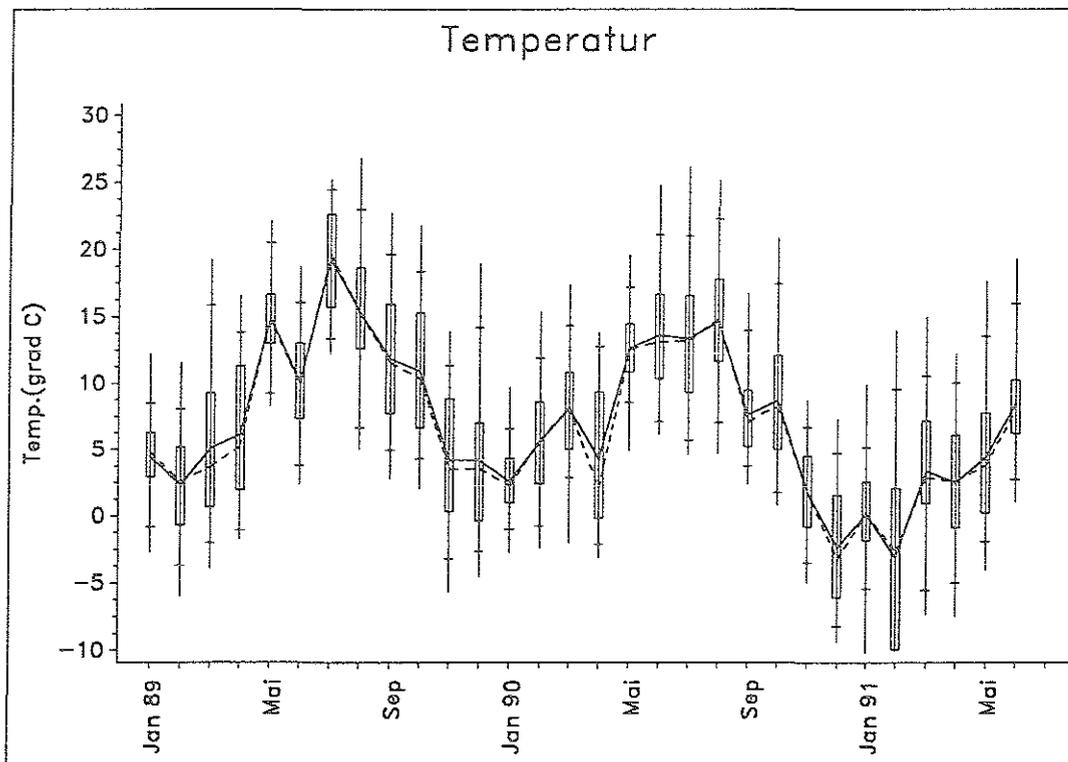


Abb. 4.4 : Temperaturverlauf im Meßzeitraum, Darstellung analog Abb. 4.2

gefunden (Geiß et al., 1993; Flocke, 1992). Grund für dieses Verhalten ist eine Mitte Februar aufgetretene und einige Tage anhaltende außergewöhnliche Wetterperiode, in deren Verlauf Luftmassen aus Norditalien oder Südfrankreich/Spanien antransportiert wurden. Auch an der TOR-Station "Wank" (47°N, 11°E, 1780 a.s.l.) wurden in der Periode 24. - 26. Februar außergewöhnlich hohe  $H_2O_2$ -Konzentrationen gefunden (Junkermann et al., 1992).

Abbildung 4.5 zeigt die Häufigkeitsverteilungen für  $H_2O_2$  und die organischen Hydroperoxide getrennt nach Sommer (01.05. - 31.08.) und Winter (01.12. - 28.02.).

Es wurden jeweils 41 Klassen dem Konzentrationsbereich angepasst. Für die Sommermonate umfaßt der Konzentrationsbereich für  $H_2O_2$  0 bis >2, für ROOH 0 bis >1 ppb; bei den Wintermonaten für  $H_2O_2$  0 bis >1 und für ROOH 0 bis >0.5 ppb.

Die Histogramme für die Sommermonate zeigen eine geringere Rechtsschiefe als für den gesamten Meßzeitraum. Das Verhältnis von Median zu Mittelwert als ein Maß für die Rechtsschiefe einer Verteilung liegt mit 0.70 für  $H_2O_2$  und 0.60 für die organischen Hydroperoxide deutlich höher als für den gesamten Meßzeitraum (0.56, siehe Tabelle 4.1).

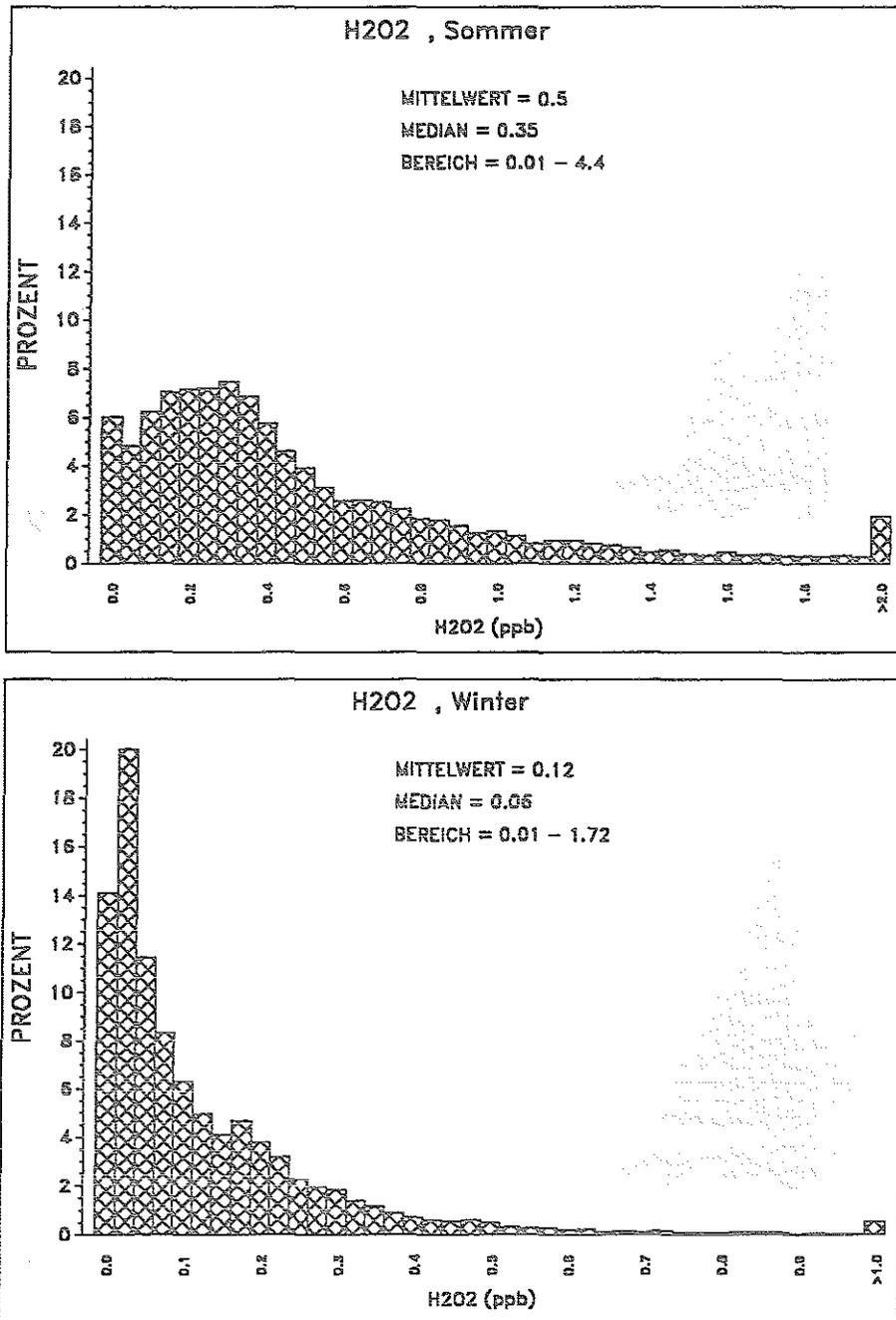


Abb. 4.5a : Häufigkeitsverteilung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> für Sommer und Winter, Darstellung analog Abb. 4.1.

Im Winter dominieren Werte nahe der Nachweisgrenze. Durch einzelne Perioden mit relativ hohen Mischungsverhältnissen (z.B. Februar '91) wird der Mittelwert für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angehoben und es ergibt sich eine ausgeprägte Rechtsschiefe der Verteilung mit einem Median zu Mittelwert-Verhältnis von 0.50.

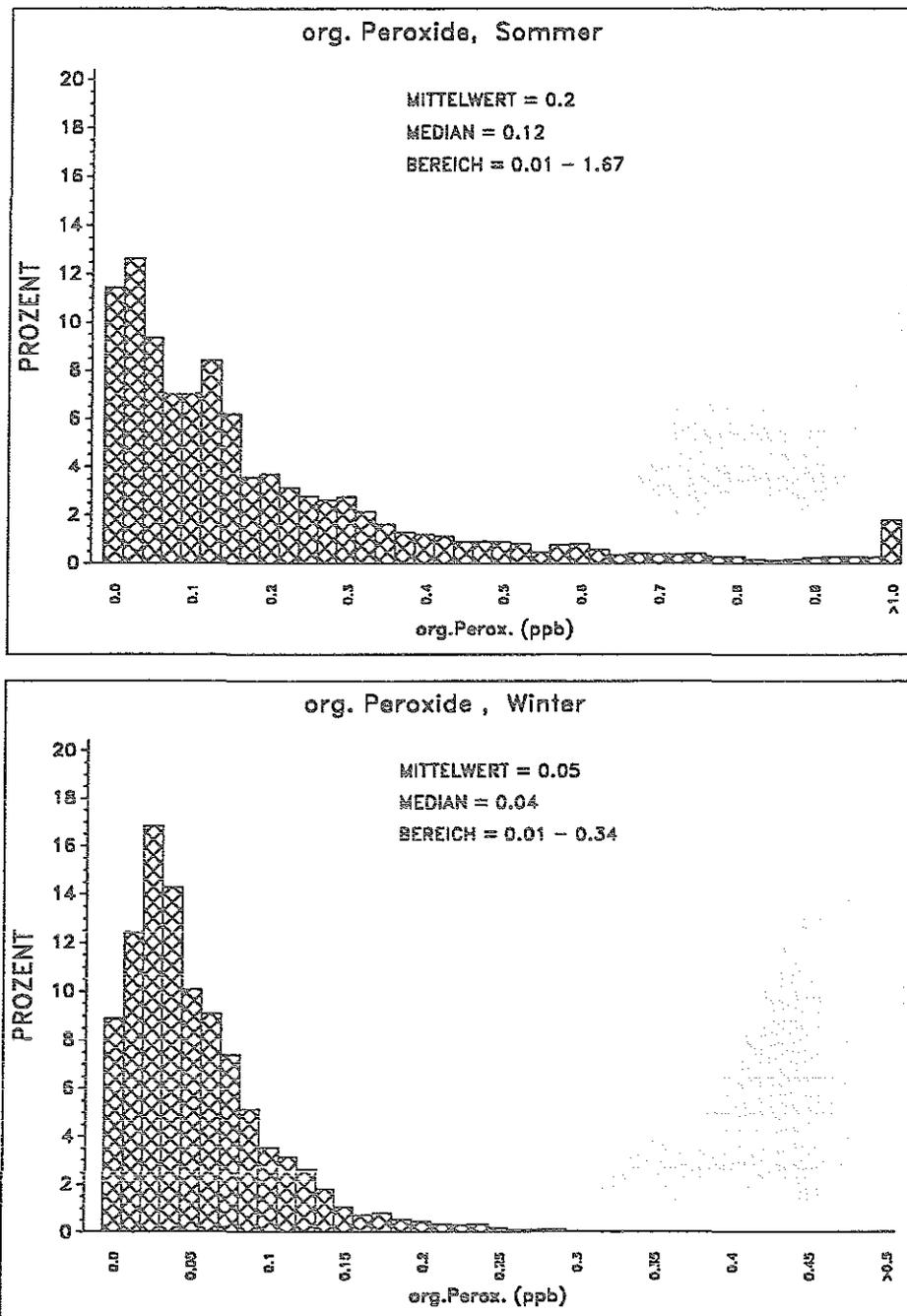


Abb. 4.5b : Häufigkeitsverteilung der organischen Hydroperoxide für Sommer und Winter, Darstellung analog Abb. 4.1.

Für die organischen Hydroperoxide ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Mit einem Median zu Mittelwert-Verhältnis von 0.80 zeigt die Verteilung eine relativ geringe Rechtsschiefe.

## 4.2. Abhängigkeit der Peroxidmischungsverhältnisse von der Windrichtung

Abbildung 4.6 zeigt die Konzentrationsmittelwerte von Wasserstoffperoxid und die der organischen Hydroperoxide in Abhängigkeit von der Windrichtung, eingeteilt in 10 Grad-Intervalle. Die Auftragung wurde für Sommer und Winter separat durchgeführt. Der Konzentrationsbereich beträgt für  $H_2O_2$  0-0.8 ppb und für die organischen Hydroperoxide 0-0.3 ppb. Unterhalb der Angabe des 10-Grad-Windrichtungsintervalls (0-350) ist der Konzentrationsmittelwert für das betreffende Intervall angegeben.

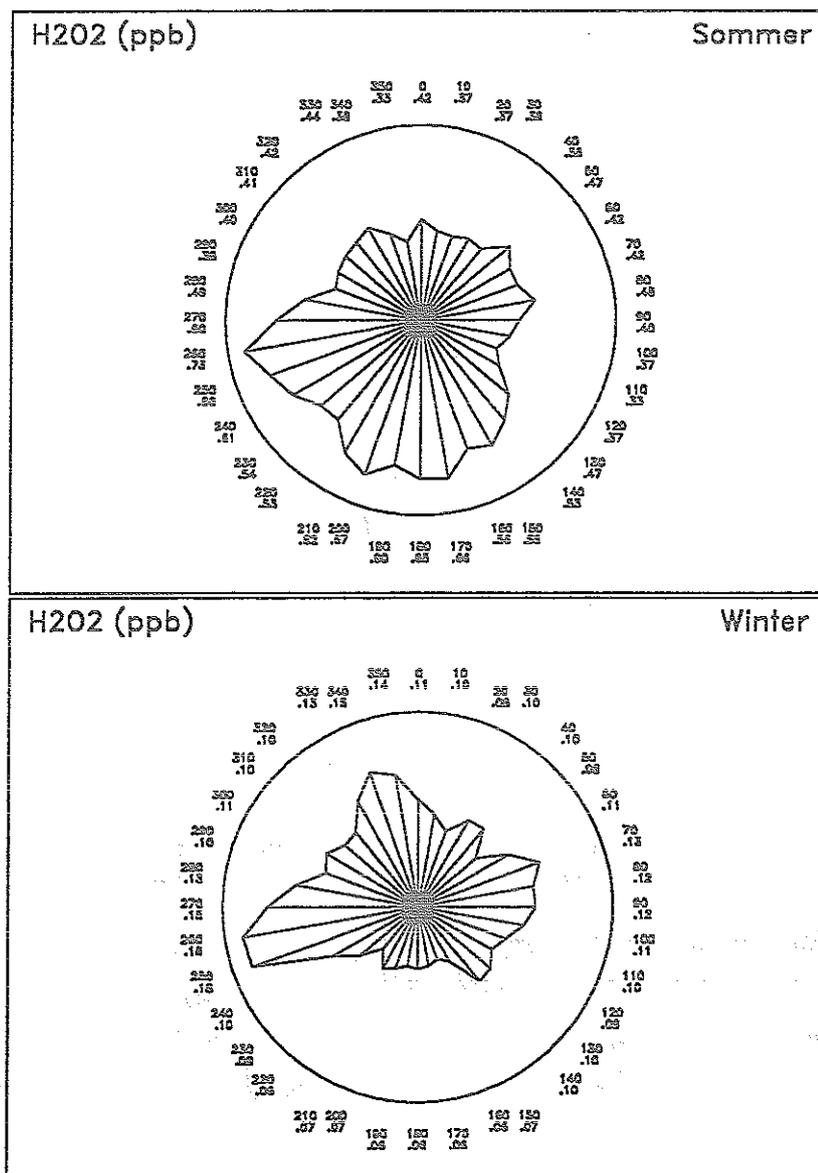


Abb. 4.6a: Konzentrationsmittelwerte von  $H_2O_2$  für 10-Grad-Windrichtungsintervalle. Bereich Sommer: 0 - 0.8 ppb; Winter: 0 - 0.2 ppb.

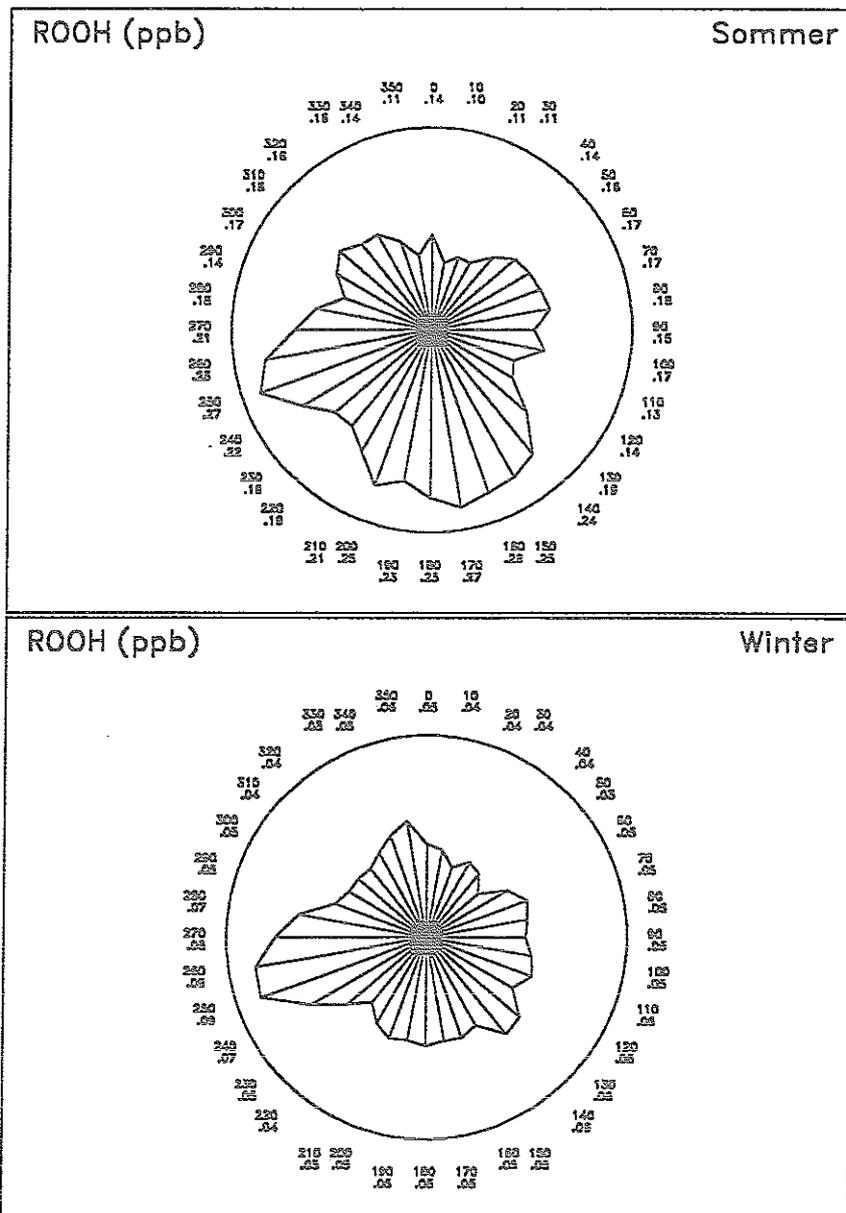


Abb. 4.6b: Konzentrationsmittelwerte der org. Hydroperoxide für 10-Grad-Windrichtungsintervalle. Bereich Sommer: 0 - 0.3 ppb; Winter: 0 - 0.1 ppb .

Aus der Auftragung ist ersichtlich, daß aus unterschiedlichen Windrichtungen Luftmassen mit unterschiedlicher Peroxidkonzentration antransportiert werden. Während im Sommer Luftmassen mit den höchsten Konzentrationsmittelwerten vorzugsweise aus westlichen und südlichen Richtungen antransportiert werden, ist das für die Wintermonate hauptsächlich aus westlichen und nördlichen Richtungen der Fall.

Zur genaueren Interpretation der Windrichtungsabhängigkeit muß zunächst überprüft werden, inwieweit die verschiedenen Windrichtungen gleichmäßig mit Daten belegt sind.

#### 4.2.1. Windrichtungsverteilung an der Meßstation Schauinsland

Eine detaillierte Beschreibung der meteorologischen Situation an der Schauinslandstation findet sich in Geiß et al., 1993. Die für diese Arbeit wesentlichen Punkte sind hier nochmals zusammengefaßt.

In Mitteleuropa herrschen in der freien Troposphäre Windrichtungen um Südwest vor. Daneben wird ein zweites Maximum der Windrichtungshäufigkeit für Winde aus östlichen Richtungen beobachtet. Die Windrose auf dem Feldberg (ca.10 km südöstlich vom Schauinsland, 1468 ü.NN.) zeigt diese typische Windrichtungsverteilung

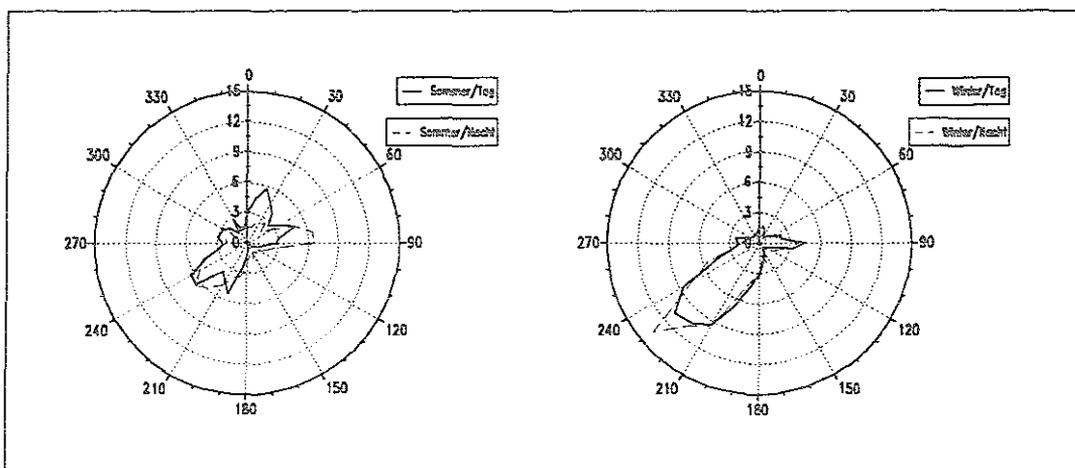


Abb. 4.7 : Windrichtungsverteilung auf dem Feldberg

An der Meßstation Schauinsland (1220 m ü.NN.; 47° 54' N 7° 48' O) wird diese geostrophische Windrichtungsverteilung durch die niedrigere Höhe und damit verbundenes zeitweises Eintauchen in die PBL, sowie durch die regionale und lokale Topographie beeinflusst. Diese Beeinflussung ist sowohl jahres- als auch tageszeitabhängig.

Abb. 4.8 zeigt die Windrichtungsverteilung an der Meßstation Schauinsland für den Meßzeitraum von Januar 1989 bis Juni 1991. Meßwerte für Windgeschwindigkeiten < 0.6 m/s (doppelter Ansprechwert des Windrichtungsgebers) werden nicht betrachtet, da bei geringen Windgeschwindigkeiten durch "umlaufende" Winde keine eindeutige Sortierung möglich ist.

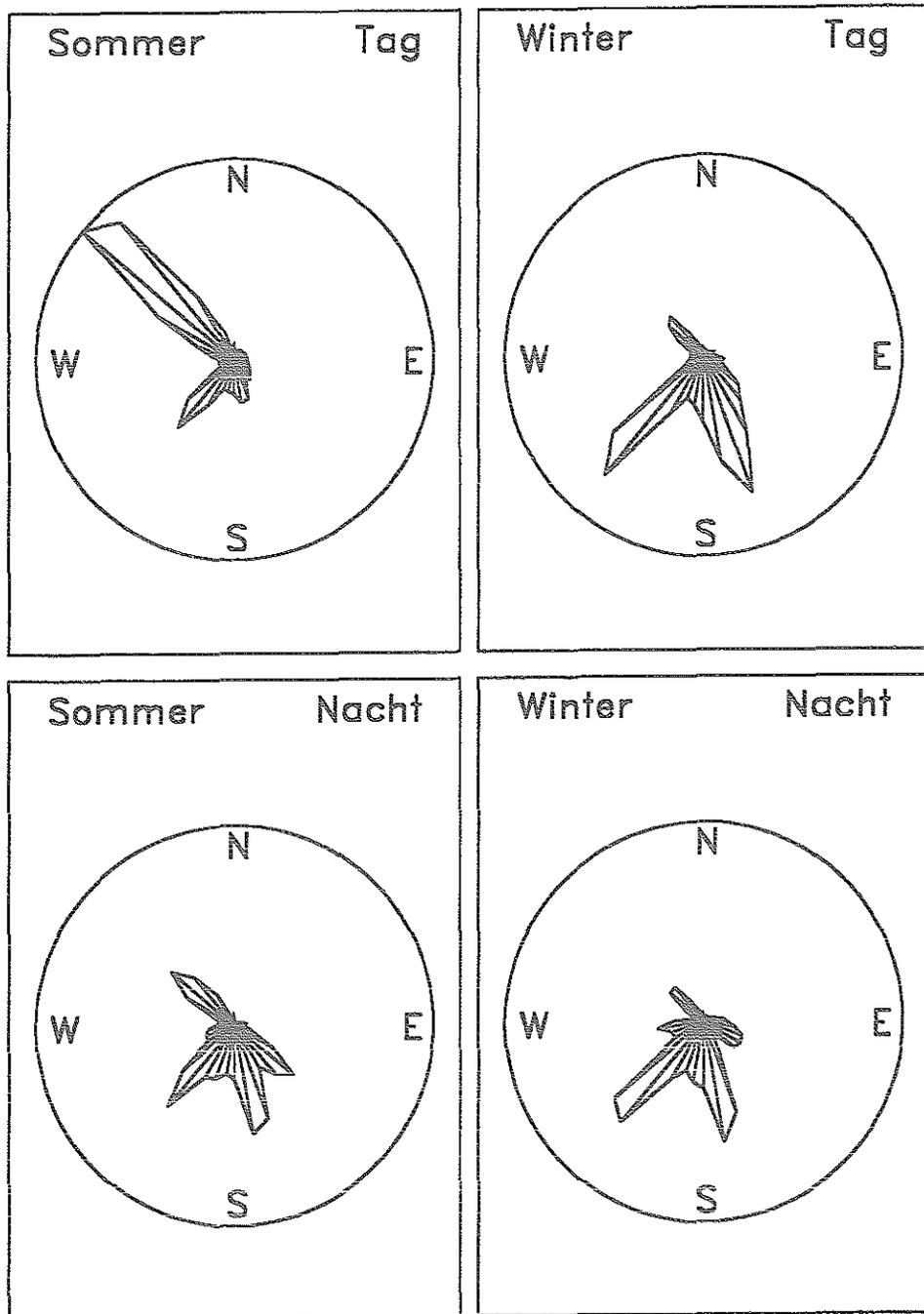


Abb. 4.8 : Windrichtungsverteilung (relative Häufigkeiten) an der Meßstation Schauinsland, aufgeschlüsselt nach Sommer (1.5-31.8) und Winter (1.12-28.2). Die Aufteilung nach Tag und Nacht geschieht über den Sonnenstand ( $>10^\circ$  und  $<-5^\circ$ )

Die Windrichtungsverteilung ist durch drei Hauptwindrichtungen, nämlich Nordwest (300-320 Grad), Südwest (210-230 Grad) und Südsüdost (155-175 Grad) gekennzeichnet, die im Folgenden charakterisiert werden:

#### Nordwestsektor (300-320 Grad)

Wind aus Nordwest wird auf dem Feldberg nur äußerst selten beobachtet (siehe Abb. 4.7). Verschiedene Faktoren bewirken die am Schauinsland beobachtete Häufung von Nordwestwindlagen. So stellt sich häufig nach nächtlichem Ostwind am Tage ein Nord- bis Nordostwind ein: Im Sommer am Tage steigt die atmosphärische Grenzschicht an, so daß der Schauinsland in die PBL eintaucht. Bei diesem Anstieg ist eine Linksdrehung der Windrichtung charakteristisch, so daß geostrophische Ostwinde an Stationen innerhalb der PBL als Nordost detektiert werden. Zusätzlich tritt durch das Rheintal im Bereich des Oberrheins eine Kanalisierung des Windes auf (Wippermann, 1984). Damit werden nordöstliche Winde zusätzlich in nördliche Richtungen gezwungen. Eine weitere Drehung wird durch thermische Effekte und die unmittelbare topographische Umgebung der Meßstation verursacht. Im Sommer wird durch Erwärmung des Bodens vor allem bei schwachem Wind und nach Aufbrechen der Inversion eine konvektive Luftströmung aus Richtung Rheintal erzeugt. Zusammen mit dem in unmittelbarer Nähe der Meßstation nach Nordwesten hin abfallenden Tal Richtung des Ortes Kirchzarten (siehe Abbildung 4.9) ergibt sich so insgesamt eine Nordwestrichtung. Dieser Nordwestwind herrscht dann oft bis zum späten Nachmittag vor. Danach sinkt die Inversion wieder unter die Höhe des Schauinslandes und es stellt sich ein Südost- bis Ostwind ein.

Windrichtungsgeschwindigkeiten von im Mittel  $< 2\text{m/s}$  aus dem Nordwestsektor sind ein weiteres Indiz für die lokale Beeinflussung. Durch die oben beschriebenen, vor allem strahlungsabhängigen Effekte, ist der Nordwestwindsektor im Sommer wesentlich stärker belegt als im Winter. Auch ist im Sommer eine ausgeprägte tageszeitliche Variation dergestalt zu sehen, daß Wind aus diesem Sektor tagsüber gegenüber Nachts ca. doppelt so häufig auftritt. Im Winter dagegen gibt es keine signifikante Tageszeitabhängigkeit.

#### Südwestsektor (210-230 Grad)

Der Vergleich mit dem Feldberg zeigt, daß diese Windrichtung am Schauinsland nicht lokal oder regional beeinflusst wird. Dieser Sektor ist durch hohe Windgeschwindigkeiten (durchschnittlich  $> 3\text{ m/s}$ ) gekennzeichnet, wie sie für geostrophische Winde typisch sind. Die Erklärung ist, daß das Gelände in der näheren Umgebung des

Meßortes in Richtung Südwest flach abfällt, so daß eine Beeinflussung durch die Topographie wie beim Nordwestsektor nicht auftreten kann.

Der Südwestsektor zeigt ebenfalls eine deutliche jahreszeitliche Variation. Allerdings im Gegensatz zum Nordwestsektor mit einer ca. 1.5 mal höheren Häufigkeit im Winter, die dadurch verursacht wird, daß großräumige Südwestwindlagen im Winter vorherrschend sind. Die Häufigkeit dieser Windrichtung ist tags und nachts nicht signifikant verschieden.

#### Südsüdostsektor (155-175 Grad)

Der Vergleich der Windrosen Schauinsland und Feldberg zeigt, daß dieser Windsektor ebenfalls (wie der Nordwestsektor) durch lokale Effekte beeinflusst sein muß, da diese Windrichtungen am Feldberg praktisch nicht vorkommen. Bei Betrachtung der lokalen Topographie scheinen diese Luftmassen aus dem Baseler Raum über die Ortschaften Schönau und Todtnau zu kommen, da sich hier fast bis zum Schauinsland ein weites, geradliniges Tal erstreckt (siehe Abb. 4.9). Dadurch tritt eine Kanalisierung auf, was auch die höheren Windgeschwindigkeiten in diesem Sektor erklärt (Geiß, priv. Mitteilung).

Der Südsüdostsektor zeigt sowohl jahreszeitliche als auch tageszeitliche Variation. Im Sommer tagsüber ist Wind aus dieser Richtung sehr selten zu beobachten, während in der Nacht diese Windrichtung die häufigste ist. Die Erklärung dafür ist bereits bei der Beschreibung des Nordwestsektors gegeben.

Im Winter kommt der Wind hauptsächlich aus Südwest und Südsüdost. Eine tageszeitliche Variation ist dann, wie auch bei den anderen Windrichtungen, kaum vorhanden.

Die nur nachts auftretenden Windsektoren 120 - 140 Grad (Sommer) und 100 - 120 Grad (Winter) sind infolge des diskontinuierlichen Auftretens nur schwer charakterisierbar. Deshalb werden sie im Folgenden nicht weiter behandelt. Alle anderen hier nicht diskutierten Windrichtungen treten nur selten auf, so daß sie auf das Gesamtbudget der antransportierten Luftmassen an den Schauinsland keinen signifikanten Einfluß haben. Sie werden ebenfalls nicht weiter betrachtet.



Abb. 4.9 : Panoramaansicht der topographischen Situation in der näheren Umgebung der Meßstation Schauinsland

#### 4.2.2. Charakterisierung der antransportierten Luftmassen bezüglich der Belastung mit photochemisch relevanten Spurengasen

Die soeben beschriebenen drei Vorzugswindrichtungen zeigen eine sehr unterschiedliche Belastung an Spurenstoffen.

Wind- richtung	Zeitraum		O <sub>x</sub> [ppb]	NO <sub>x</sub> [ppb]	NO <sub>y</sub> [ppb]	NO <sub>z</sub> [ppb]	CO [ppb]
300-320	Sommer	Tag	62.5	3.38	10.6	7.22	193
		Nacht	55.1	1.98	6.43	4.45	155
	Winter	Tag	38.6	3.66	7.02	3.36	213
		Nacht	34.7	2.95	6.40	2.46	198
210-230	Sommer	Tag	44.3	1.16	3.71	2.54	117
		Nacht	45.2	0.95	3.44	2.49	115
	Winter	Tag	34.2	1.84	4.11	2.27	165
		Nacht	36.0	0.97	2.94	1.87	153
155-175	Sommer	Tag	53.2	0.95	4.00	3.01	129
		Nacht	60.1	0.97	4.64	3.65	137
	Winter	Tag	37.2	1.79	3.96	2.16	162
		Nacht	36.9	1.33	3.24	1.71	160

Tab. 4.2 : Mittelwerte relevanter Spurenstoffe, sortiert nach Jahreszeit, Tageszeit und Hauptwindrichtung

So zeichnet sich die Windrichtung NW verursacht durch Emittenten im Rheingraben und in Freiburg durch hohe Konzentrationen an Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen und im Sommer durch eine hohe Ozonproduktion aus (siehe Tabelle 4.2). Im Winter liegen die durchschnittlichen NO<sub>y</sub>-Konzentrationen trotz wahrscheinlich höheren Emissionen durch erhöhten Energiebedarf niedriger als die Sommerwerte. Das wird dadurch verursacht, daß sich im Sommer tagsüber Nordwestwind hauptsächlich durch einen thermischen Effekt einstellt: An strahlungsreichen Tagen werden bodennahe Luftschichten schnell erwärmt und so eine konvektive Luftströmung aus Richtung Rheintal erzeugt, die frische Emissionen aus dem Rheingraben und Freiburg antransportiert. Daneben sind nordwestliche Windrichtungen oft mit Kaltfrontdurchgängen verbunden.

Im Winter ist nur wenig Thermik vorhanden, so daß dann Nordwestwindlagen

verursacht durch Kaltfrontdurchgänge dominieren, bei denen das  $\text{NO}_y$  ausgewaschen wird.

Nachts sind die  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen für Sommer und Winter gleich.

Ein Vergleich der  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}_y$  Daten aus Nordwest für Sommer und Winter zeigt, daß im Winter der größte Teil der Stickoxide noch als  $\text{NO}_x$  vorliegt. Das entspricht den Vorstellungen einer geringeren photochemischen Aktivität im Winter aufgrund verminderter Strahlung und damit verbundener höherer Lebensdauer der  $\text{NO}_x$  Spezies. Aber auch im Sommer ist der Anteil von  $\text{NO}_x$  am  $\text{NO}_y$  im Mittel höher als aus anderen Windrichtungen, so daß der Nordwestsektor immer durch hohe und relativ frische anthropogene Emissionen aus dem Rheintal gekennzeichnet ist.

Der Südwestsektor ist infolge geringer anthropogener Emissionen durch die geringsten  $\text{NO}_y$  und CO Mischungsverhältnisse gekennzeichnet. Diese Luftmassen werden über wenig besiedeltes Gebiet aus der burgundischen Pforte antransportiert. Die nächste größere Stadt ist Lyon in 325 km Entfernung. Dieser Sektor weist auch die geringsten  $\text{O}_x$ -Konzentrationen auf.

Im Winter sind die  $\text{NO}_x$  und CO-Werte infolge geringerer OH-Konzentration und damit verbundener längerer Lebensdauer etwas höher, das  $\text{NO}_y$  bleibt aber unbeeinflusst.

Die aus dem Südsüdostsektor (155-175 Grad) antransportierten Luftmassen zeigen zu allen Zeiten relativ zum Südwestsektor eine vergleichbare  $\text{NO}_x$  Belastung, jedoch sind die gemessenen  $\text{NO}_y$ - und CO-Konzentrationen im Sommer höher und liegen im Bereich zwischen denen aus Südwest und Nordwest. Wahrscheinlich waren diese Luftmassen anthropogenen Emissionen ausgesetzt, die aber schon länger als die mittlere Lebensdauer des  $\text{NO}_x$  zurückliegen. Es handelt sich also um photochemisch gealterte Luftmassen, in denen die Stickoxide schon zum größten Teil abreaktiert sind. In der Nacht sind alle Spurengaskonzentrationen leicht erhöht. Das rührt entweder daher, daß der Emittent gerade so weit entfernt liegt, daß erhöhte Stickoxidemissionen am Tage dann nachts detektiert werden oder eine meteorologische Besonderheit findet dergestalt statt, daß Luftmassen aus Freiburg, die tagsüber aus Nordwesten am Turm vorbeigezogen sind, nachts ihre Richtung umkehren und so dem Südsüdostsektor beigemischt werden.

### 4.3. Windrichtungsabhängige Verteilung von $H_2O_2$ und den organischen Hydroperoxiden

Abbildung 4.10 zeigt die relativen Häufigkeitsverteilungen für  $H_2O_2$  und ROOH für Sommer und Winter, aufgeschlüsselt nach den in 4.2. diskutierten Windrichtungssektoren. Der Konzentrationsbereich von 0->2ppb für  $H_2O_2$  und 0->1ppb für ROOH im Sommer ist in 21 Klassen und für  $H_2O_2$  von 0->1ppb und von 0->0.5ppb für ROOH im Winter ist in 11 Klassen aufgeteilt.

Die Verteilungen zeigen, daß im Sommer Luftmassen aus dem Nordwestsektor im Mittel die niedrigsten Konzentrationen aufweisen. Obwohl der  $H_2O_2$ -Konzentrationsbereich im Nordwest- wie im Südwestsektor gleich groß ist, sind im Nordwestsektor die niedrigsten Konzentrationsklassen häufiger belegt. Bei Luftmassen aus dem Südwestsektor sind gegenüber dem Nordwestsektor die Klassen mit Konzentrationen über 1.5 ppb stärker und die Klassen < 0.5 ppb schwächer belegt. Daraus ergibt sich gegenüber dem NW-Sektor eine stärkere Rechtsschiefe der Verteilung (Median zu Mittelwert SW-Sektor: 0.65; NW-Sektor: 0.71).

Die Konzentrationsklassen für den Südsüdostsektor sind, verglichen mit den anderen sektoren, gleichmäßiger belegt. Trotz eines geringeren Konzentrationsbereichs (NWG bis 2.8 ppb) liegen Median und Mittelwert höher. Das Verhältnis von Median zu Mittelwert ist mit 0.74 im Vergleich am größten.

Die organischen Hydroperoxide zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten. Allerdings sind die niedrigen Konzentrationsklassen wesentlich stärker belegt.

Im Winter zeigen Luftmassen aus dem Nordwestsektor im Vergleich zu den anderen Windsektoren den höchsten Konzentrationsmittelwert für  $H_2O_2$ . Luftmassen aus Südwest- und Südsüdostsektor sind sich sowohl im  $H_2O_2$ -Mittelwert und -Median, als auch in der Verteilung auf die einzelnen Konzentrationsklassen sehr ähnlich. Die organischen Hydroperoxide sind im Winter aus allen Hauptwindrichtungen nicht signifikant verschieden.

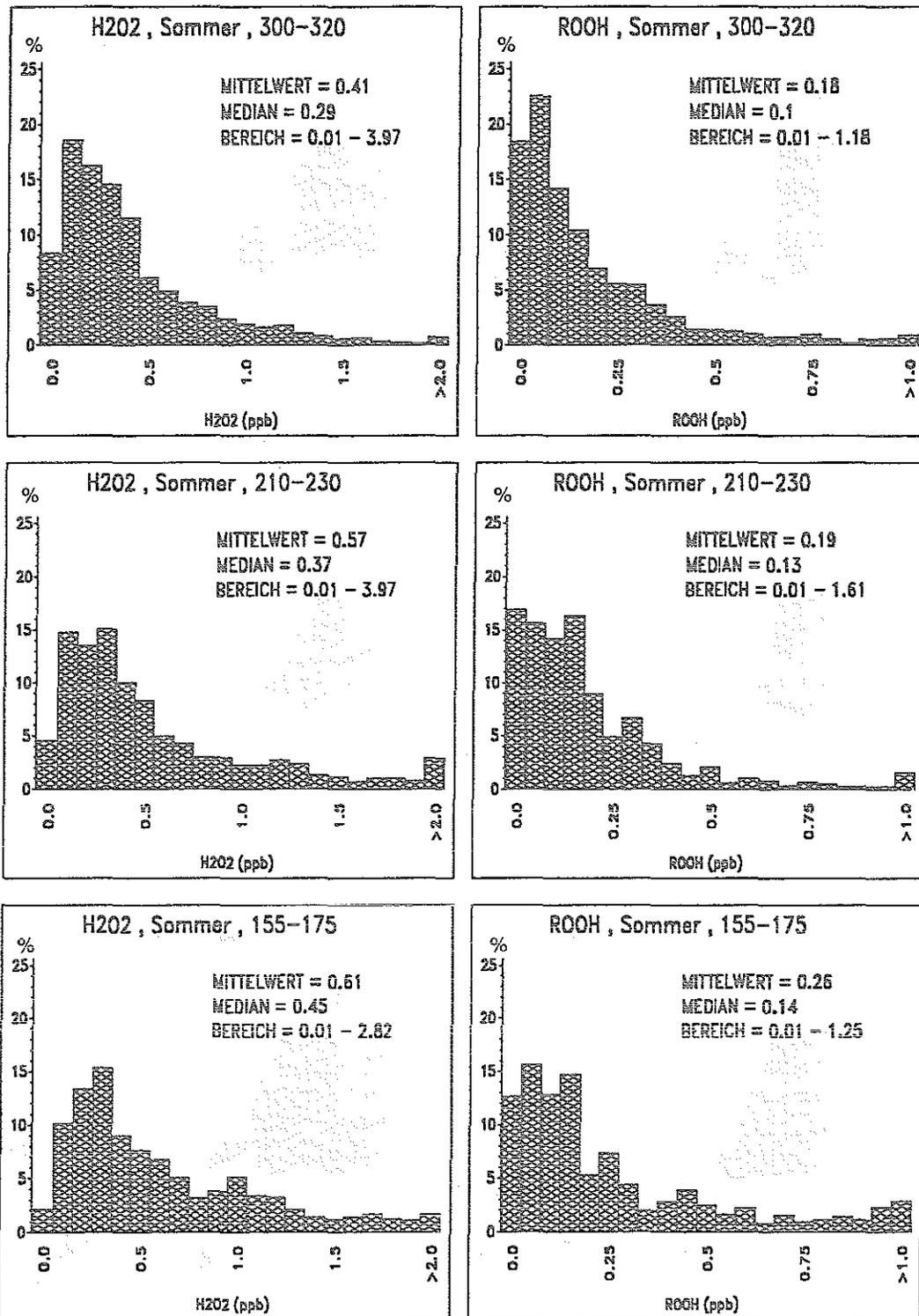


Abb. 4.10a : Häufigkeitsverteilungen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und organische Hydroperoxide im Sommer für die drei Hauptwindrichtungen.

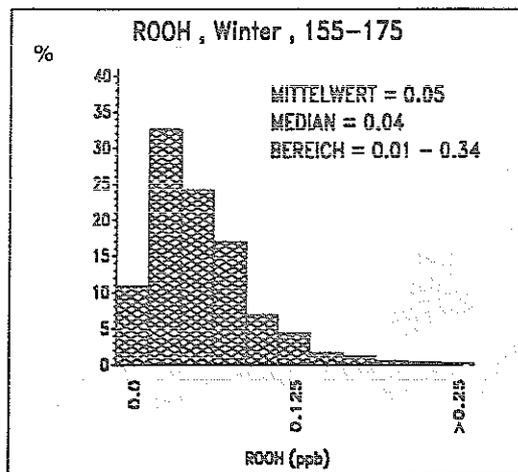
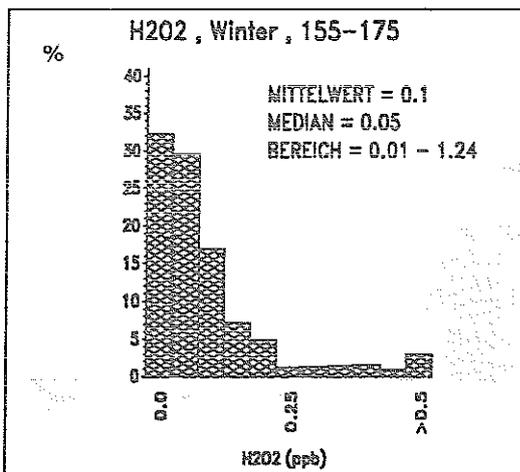
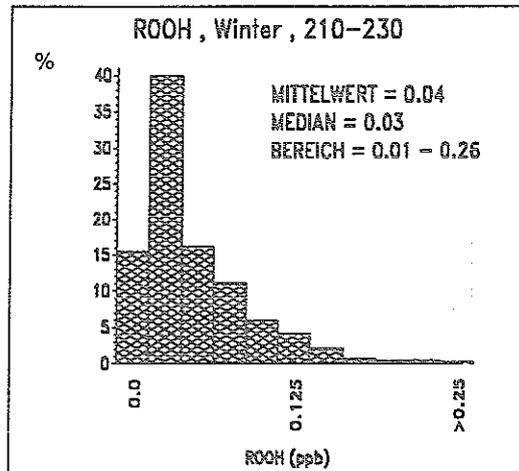
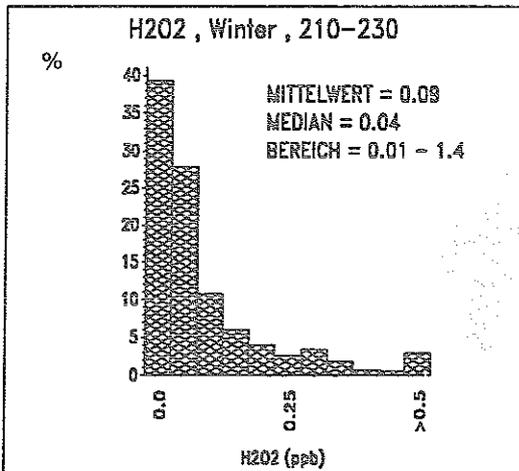
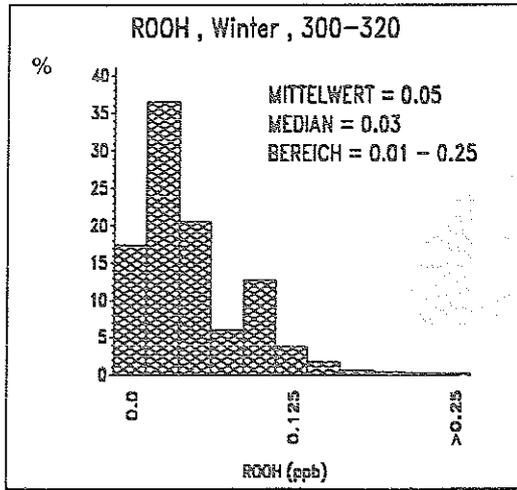
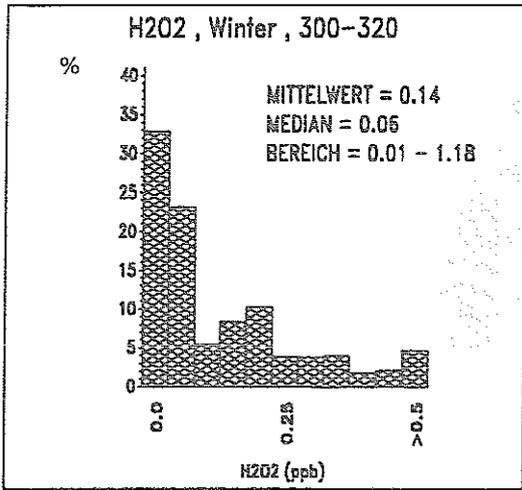


Abb. 4.10b : Häufigkeitsverteilungen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und organische Hydroperoxide im Winter für die drei Hauptwindrichtungen.

#### 4.4. Tageszeitliche Variation von Wasserstoffperoxid und den organischen Hydroperoxiden

Abb. 4.11 zeigt die mittlere tageszeitliche Variation der  $H_2O_2$ - und ROOH-Mischungsverhältnisse für die drei Hauptwindrichtungen, jeweils für Sommer und Winter. Der Tagesgang setzt sich aus Stundenmittelwerten zusammen. Aufgrund der großen Variabilität der Meßwerte auch innerhalb eines Windsektors sind die tageszeitlichen Variationen mit einer großen Standardabweichung behaftet. Aus allen drei Windrichtungen wird eine leichte tageszeitliche Änderung der Konzentrationen mit einem Maximum in der Nacht beobachtet, wobei der tägliche Hub sehr viel kleiner als die Standardabweichung ist.

Die große Schwankungsbreite der Mischungsverhältnisse für Luftmassen aus dem Südsüdostsektor am Nachmittag ist durch eine relativ geringe Anzahl von Datenpunkten in diesem Zeitbereich zu erklären.

Die mittleren Tagesgänge für den Winter sind infolge der geringen Konzentrationen durch einen noch geringeren Hub gekennzeichnet, so daß keine eindeutigen Maxima und Minima bestimmt werden können.

Die organischen Hydroperoxide folgen prinzipiell den  $H_2O_2$ -Konzentrationen. Tageszeitliche Variationen sind eher noch schwächer ausgeprägt.

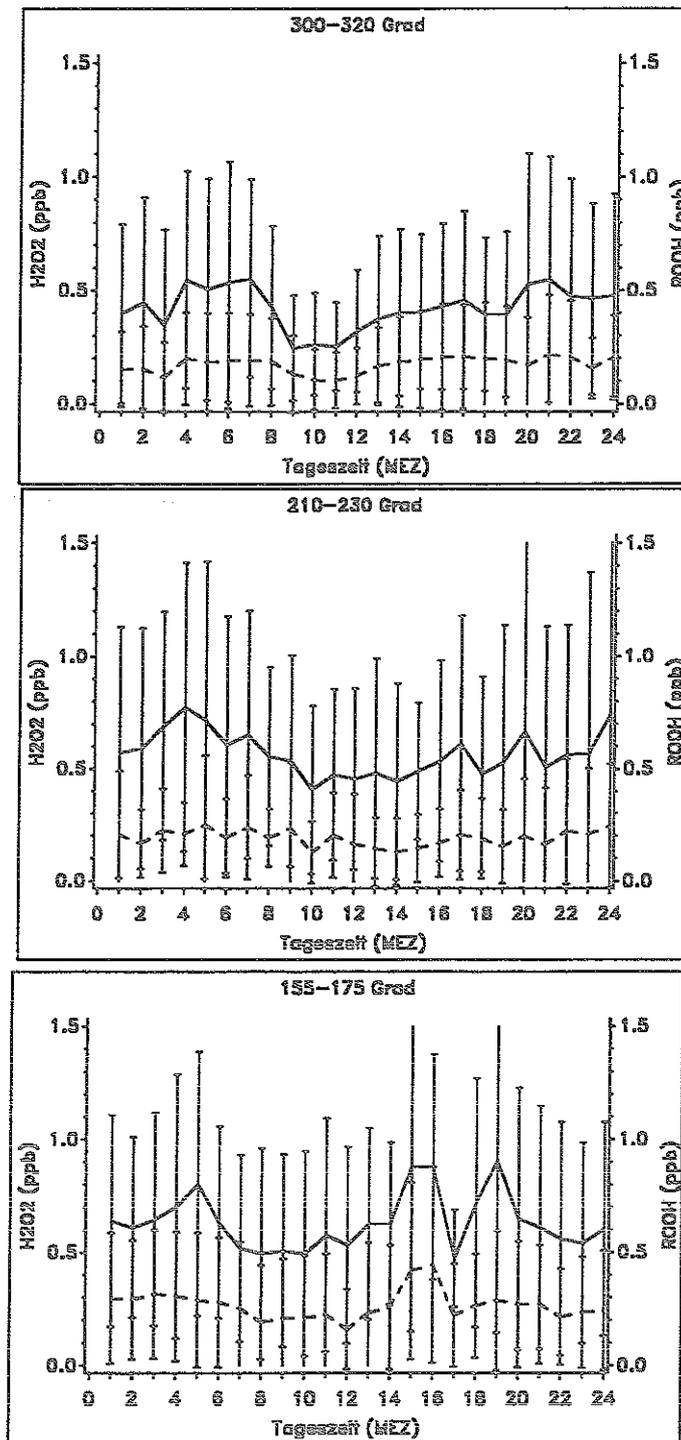


Abb. 4.11a : Mittlere tageszeitliche Variation von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und den org. Hydroperoxiden für Sommer aus den drei Hauptwindrichtungen, Mittelwerte (— : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , - - - : ROOH) und Standardabweichung

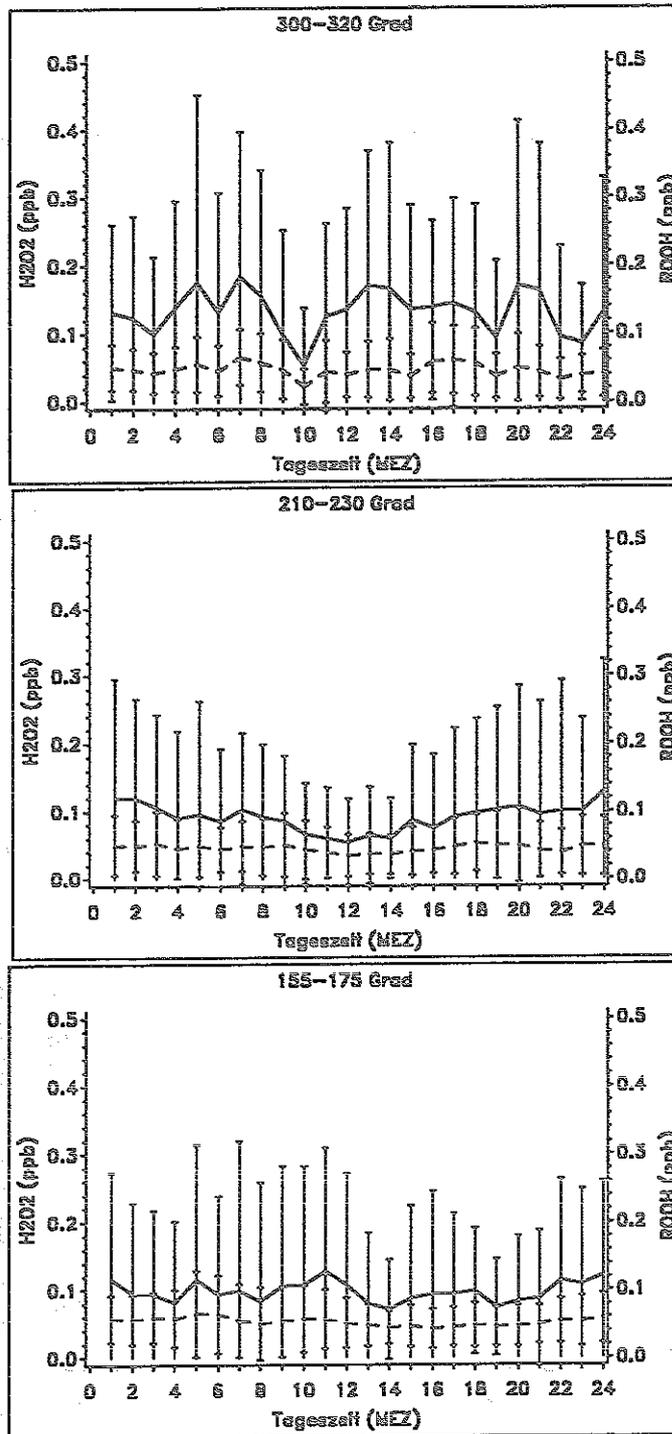


Abb. 4.11b : Mittlere tageszeitliche Variation von  $H_2O_2$  und den org. Hydroperoxiden für Winter aus den drei Hauptwindrichtungen, Mittelwerte (— :  $H_2O_2$  , - - - : ROOH ) und Standardabweichung

## 4.5. Messungen anderer Arbeitsgruppen

Es wurden bereits eine Vielzahl von Messungen zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und organischer Peroxide in der Atmosphäre unternommen. Ein Überblick befindet sich in Gunz & Hoffmann, 1990 und in Sakugawa et al., 1990a. Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über veröffentlichte Messungen der letzten Jahre.

Zum größten Teil wurde, wie auch an der Schauinslandstation, das Verfahren der enzymkatalysierten Fluoreszenz eingesetzt. Die überwiegende Anzahl der Messungen wurde entweder nur über kurze Zeiträume (z.B. nur wenige Wochen) oder mit einer niedrigen Zeitauflösung (z.B. nur Tagesmittelwerte) durchgeführt.

Langzeitmessungen und Modellrechnungen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Konzentrationen, die in Los Angeles durchgeführt wurden, ergaben, daß die Mischungsverhältnisse beider Spurengase dort in den 80iger Jahren gegenüber den 60iger und 70iger Jahren um 35 bzw. 42% zurückgegangen sind (Sakugawa et al, 1990b). Ende der 80iger Jahre wurden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse im Bereich von 0.03 - 1.35 ppb gefunden (Sakugawa & Kaplan, 1989). Sakugawa et al, 1990b bringen diesen Rückgang mit der Emissionsreduktion von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMHC) und CO für  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. NMHC, CO und  $\text{NO}_x$  für  $\text{O}_3$  aus industriellen Prozessen und Automobilabgasen in Zusammenhang. Damit wird auch impliziert, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  zumindest teilweise durch anthropogene Vorläufer gebildet wird.

Allerdings werden in der weitestgehend unbeeinflussten Atmosphäre durchaus höhere Konzentrationen gemessen: Zur Bestimmung des Meridionalgradienten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde in der nördlichen Hemisphäre sowohl in der planetaren Grenzschicht über dem Atlantik entlang des  $30^\circ$  Breitengrades zwischen  $50^\circ$  N und  $0^\circ$  (Jacob & Klockow, 1992), als auch bei Flugzeugmessungen in der freien Troposphäre über dem amerikanischen Festland entlang des  $91,5^\circ$  Breitengrades zwischen Iowa und dem Golf von Mexico (Van Valin et al., 1987) die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen gemessen. Dabei lag die Maximalkonzentration von etwa 3.5 ppb in Äquatornähe. Die Zunahme pro Breitengrad beträgt 40 - 50 ppt. In der Südhemisphäre sind die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen generell höher als in der Nordhemisphäre. Vom Äquator bis ca.  $30^\circ$  S nehmen sie mit etwa 20 - 30 ppt pro Breitengrad wieder ab (Jacob & Klockow, 1992). Die Breitengradabhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist sowohl durch die meridionale Änderung der Wasserdampfkonzentration als auch durch die Sonneneinstrahlung und damit verbundener Änderung der Produktionsrate (Reaktionen (2) bis (4), (7) und (9)) für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erklären. Diese Korrelation mit der Sonnenstrahlung unterstützt die These der photochemischen Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Weiterhin spricht für die photochemische Bildung, daß alle Messungen die mindestens ein Jahr oder verschiedene Jahreszeiten abdecken, ein Sommermaximum zeigen (Lindskog et al., 1991; Penkett et al., 1991; Junkermann et al., 1992).

Die Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von Wasserdampfkonzentration und Strahlung hat auch Auswirkungen auf dessen Vertikalverteilung. Diese stellt sich folgendermaßen dar: Der Vergleich der Konzentrationsmittelwerte für  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf dem Schauinsland (s. Tabelle Anhang 1) mit den Meßstationen "Great Dun Fell" und "Rörvick" zeigt, daß an beiden niedrig gelegenen Orten um einen Faktor 3 - 4 niedrigere Werte gemessen werden als am Schauinsland. Die Meßstation "Wank" (1780m) zeigt trotz ihrer höheren Lage einen sehr ähnlichen Konzentrationsbereich für  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie der Schauinsland. Bei den amerikanischen Bergstationen Whiteface Mt. (1620 m), White-top Mt. (1690m) und Mt. Mitchell (2010 m) liegt der sommerliche Mittelwert mit 0.8 ppb  $\text{H}_2\text{O}_2$  deutlich höher als am Schauinsland (0.5 ppb). Diese Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisses mit der Höhe wird auch durch die flugzeuggetragenen Messungen bestätigt. Das Maximum im Vertikalprofil befindet sich an der Oberkante der Wolken (Heikes et al., 1987) bzw. an der Oberkante der PBL (Boatman et al., 1990; Daum et al., 1990; Tremmel et al., 1993), da dort aus einer hohen Wasserdampfkonzentration und gleichzeitig intensiver Strahlung eine maximale Produktionsrate für  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultiert und der Einfluß der trockenen Deposition gering ist. Weiterhin könnte sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit in Wolken angereichert haben. Nach anschließender Verdunstung der Wolken resultiert eine hohe Gasphasenkonzentration für  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

In der freien Troposphäre (FT) ist die Chemie des  $\text{H}_2\text{O}_2$  recht gut verstanden. Es findet sich eine ausgeprägte Korrelation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Wasserdampf (Daum et al., 1990; Tremmel et al., 1992), wie sie aus den Reaktionen (1) bis (4) auch zu erwarten ist. Die gefundenen Konzentrationen, sowie jahres- und tageszeitliche Variationen lassen sich schon mit relativ einfachen Boxmodellen beschreiben, die im wesentlichen die Reaktionen in der freien Troposphäre berücksichtigen (Tremmel et al., 1992).

Innerhalb der PBL wird dagegen keine Korrelation mit der Wasserdampfkonzentration beobachtet. Alle Gruppen finden eine hohe Variabilität der gemessenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse; auch innerhalb eines Tages und in einer Meßhöhe (Barth et al., 1989; Boatman et al., 1990; Daum et al., 1990; Ray et al., 1992; Tremmel et al., 1992). Der Bereich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse reicht an allen Meßorten von der Nachweisgrenze bis zu einigen ppb. Von einzelnen Ausnahmen abgesehen, werden nirgendwo höhere Konzentrationen als etwa 4 ppb beobachtet. Im Gegensatz zu den Mittelwerten zeigen die an den verschiedenen Meßorten gefundenen maximalen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen keine systematische Variation mit der Höhe.

<i>Zeitraum</i>	<i>Konzentrationsbereich (ppb)</i>	<i>Meßort</i>	<i>Methode</i>	<i>Bemerkungen</i>	<i>Literatur</i>
10.'84 - 11.'84	0.2 - 4.1	Flugzeugmessungen im Osten der USA	ECF	Zunahme des MV mit der Höhe und abnehmenden Breitengrad	Heikes et al., 1987
Sommer '84 & '85	< 0.3 - 2.9	Toronto	TDLAS	---	Slemr et al., 1986
8.'85 - 9.'88	0.03 - 1.35	Los Angeles	diskont. ECF mit kryogener Anreicherung	Tagesgang mit Nachmittagsmaximum	Sakugawa & Kaplan, 1989
1.'86 - 3.'86	< 1 - 2.4	Flugzeug; Küste von Carolina	ECF	Erhöhte H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration im Wolkenwasser bei Blitzen	Barth et al., 1989
Sommer & Herbst '86	0.02 - 2.6 ØSommer: 0.8 ØHerbst: 0.15	Whitetop Mt., VA, 1689m, 37° N, 82°W	ECF	Ausgeprägte Korrelation mit O <sub>3</sub>	Olszyna et al., 1988
Sommer '86 & '87	0.02 - 6.1 Ø: 0.6 - 0.8	Whiteface Mt., VT, 1620m, 44° N, 73°W	ECF	starke Abnahme der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konz. beim Auftreten von Wolken	Mohnen et al., 1989
2.'87	0.1 - 1.0	Flugzeug, Breitenschnitt über USA	ECF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zunahme 40 - 50 ppt pro abnehmendem Breitengrad	Van Valin et al., 1987
6.'87	< 0.2 - 7	Flugzeug, Ohio	ECF	große Variabilität innerhalb eines Tages in einer Höhe	Daum et al., 1990
1987-1989	40 - 250 ppt Monatsmittelwerte	Great Dun Fell, U.K. 54° 40' N, 2° 30' W, 800 m	ECF	Zunahme der Konz. mit der Höhe (Flugzeugmessungen) Sommermax.	Penkett et al., 1991

Zeitraum	Konzentrationsbereich (ppb)	Meßort	Methode	Bemerkungen	Literatur
5.'88 - 9.'88	0.02 - $\geq 4$ ØSommer 0.8 ØHerbst 0.2	Mt. Mitchell, NC, 2006m, 36°N, 82°W	ECF	Nachtmax. im Sommer, aber nicht im Herbst	Claiborn & Aneja, 1991
9.'88 - 10.'88	0.1 - 3.5	Atlantik, Nord-Süd - Schnitt	TCPO	Zwischen 50°N und 0°: Zunahme um 45 ppt pro Grad, höhere Konz. in der Südhemisphäre	Jacob et al., 1992
1988	0.2 - $> 6$	Flugzeug, Arkansas	ECF	---	Ray et al., 1992
1.'89 - 11.'90	10 - 220 ppt	Rörvick, schwed. Küste 57°23' N, 11° 55' O, Seehöhe	TiO/Scrubber	Monatsmittelwerte Sommermax.	Lindskog et al., 1991
Winter 89/90 - 4.91	0.02 - 3.5	Wank 1780m 47°N, 11°O	ECF	---	Junkermann et al., 1992
4. - 6.7.'91	0.2 - 2	Schweiz, ca. 47°N, 8°O 300m über Luzerner See	ECF	Tagesgang mit Nachmittagsmax., mit O <sub>3</sub> korreliert	Stachelin et al., 1991

Tab. 5.3.: Zusammenfassung einiger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Messungen in der Gasphase

- Ø : Mittelwert
- ECF : enzymkatalysierte Fluoreszenz (Lazrus et al., 1986)
- TDLAS: Diodenlaser-Absorptions-Spektroskopie (Slemr et al., 1986)
- Ti(IV)/Scrubber: Titan/Scrubber - Methode (Ferm, 1988)
- TCPO : Trichlorphenyloxalat-Chemilumineszenz (Klockow & Jakob, 1986)

(Zu den Meßverfahren siehe auch Kapitel 3.1.)

Die hohe Variabilität in der PBL wird mit Transportprozessen (unterschiedliche Herkunft von Luftmassen) in Zusammenhang gebracht. So wurden von Boatman et al. über dem Nordosten der USA im Sommer 1987  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verteilungen mit zwei Flugzeugen gleichzeitig (in der PBL und FT) aufgenommen. Aus den Meßdaten wurde ein relativ hochaufgelöstes, zweidimensionales  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Profil erstellt. Dabei wurde festgestellt, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in sog. "patches", d.h. in für atmosphärische Verhältnisse relativ kleinen Bereichen vorzugsweise an der Oberkante der PBL produziert worden ist. Es wurde vermutet, daß anschließend durch Diffusion und Mischung das  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Bereiche geringerer Konzentration gelangt.

Durch vertikale Transportprozesse lassen sich die verschiedenen beobachteten Tagesgänge für  $\text{H}_2\text{O}_2$  erklären. Tiefergelegene Meßstationen zeigen ein Nachmittagsmaximum (Sakugawa & Kaplan, 1989; Staehelin et al., 1991), während an den meisten Bergstationen die höchsten Konzentrationen in der Nacht auftreten (Claiborn & Anjea, 1991; Junkermann et al., 1992) oder gar kein signifikanter Tagesgang beobachtet wird (Olzyna et al., 1988; Mohnen et al., 1989). Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Flugzeugmeßkampagnen gefunden (Ray et al., 1992).

Der Tagesgang mit Maximum am frühen Nachmittag entspricht den einfachen theoretischen Vorstellungen:  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird photochemisch erzeugt. Das Konzentrationsmaximum ist als Integral der Produktion gegenüber der maximalen Produktionsrate (korreliert mit dem Sonnenstand) zeitlich nach hinten versetzt. Am späten Nachmittag überwiegen wieder Destruktionsprozesse (Deposition) und die Konzentration nimmt bis zum nächsten Tag ab. Befindet sich der Meßort verursacht durch auf- und absteigende Luftmassen tagsüber in der PBL, nachts aber oberhalb der Inversion, so werden in der Nacht die hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen gemessen, die am Vortag in den Luftmassen gebildet wurden, die nicht signifikant der Deposition ausgesetzt waren. Meßorte, die ständig oberhalb der Grenzschicht liegen, registrieren folglich keinen ausgeprägten Tagesgang.

Ray et al., 1992 erklären die verschiedenen Tagesgänge neben dem wechselnden Einfluß der trockenen Deposition auch mit weiteren, nichtradikalischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsmechanismen, die auch nachts und in der freien Troposphäre ablaufen. Diese Erklärung wird aber von den Autoren nicht weiter spezifiziert. Auch hier könnten auf- und absteigende Luftmassen als Erklärung für die beobachteten Tagesgänge herangezogen werden.

Daß diese Transportprozesse einen großen Einfluß auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen haben, zeigt auch der Vergleich von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Tagesgängen mit der Globalstrahlung (GR). Während Sakugawa & Kaplan eine positive Korrelation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und GR

finden, und daraus schließen, daß die GR der bestimmende Faktor für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion ist, beobachteten Claiborn & Anjea eine negative Korrelation zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und GR. Wie bei der Vertikalverteilung beschrieben, ist bei höhergelegenen Meßstationen, die während der Nacht oberhalb der PBL liegen, ein Nachtmaximum zu finden. Die negative Korrelation, die von Claiborn & Anjea gefunden wird, ist somit höchstwahrscheinlich auf Vertikaltransport von Luftmassen zurückzuführen, da die Messungen in einer Höhe von ca. 2000 Meter durchgeführt wurden. Der Einfluß von Transportprozessen kann damit sogar den Einfluß der Globalstrahlung auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse überwiegen.

Neben Transport wird die troposphärische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auch durch heterogene Prozesse beeinflusst: Untersuchungen zur Bildung des sauren Regens zeigten, daß die Oxidation von atmosphärischem Schwefeldioxid durch Wasserstoffperoxid in Wolkentropfen/Aerosolen signifikant zur Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre beiträgt (Gallagher et al, 1990). Die Bildung von Schwefelsäure wird durch den Spurenstoff limitiert ( $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), der in geringeren Konzentrationen vorliegt (Kelly et al, 1985; Daum, 1990). Es wurde beobachtet, daß die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und von  $\text{SO}_2$  in der Gasphase nach der Bildung von Wolken stark abnehmen. Nach Auflösung der Wolken erscheint der Überschuß des Spurenstoffs, der in höheren Konzentrationen vorlag, wieder in der Gasphase (Mohnen et al., 1989). In Gebieten mit hoher  $\text{SO}_2$ -Belastung kann dies also zu einer erheblichen Reduktion der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration führen.

Wie schon in Kapitel 2.4.2. erwähnt, werden  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  durch miteinander konkurrierende Reaktion gebildet. Über simultane  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$ -Messungen liegen ebenfalls Publikationen vor, ergeben aber kein einheitliches Bild: Während bei einigen Messungen eine starke positive Korrelation zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  gefunden wurde (Olzyna et al., 1988; Claiborn & Aneja, 1991; Staehelin et al., 1991), ist sie bei anderen nur schwach ausgeprägt (Sakugawa & Kaplan, 1989; Boatman et al, 1990; Junkermann et al., 1992; Ray et al., 1992) oder gar nicht erkennbar (Heikes et al., 1987; Luria et al., 1989).

Claiborn & Aneja begründen die gefundene ausgeprägte Korrelation damit, daß Ozon als Vorläufer für OH- und Peroxiradikale die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration bestimmt, während Olzyna et al. ähnliche Bildungsmechanismen für  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Begründung anführen. Staehelin et al. beobachteten, daß das Maximum der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Tagesgang dem der Ozonkonzentration zeitlich nachfolgt und erklären das damit, daß das  $\text{NO}$ , welches die Ozonbildung beschleunigt, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion aber unter-

drückt, zunächst abgebaut werden muß. Das ist konsistent mit den Erklärungen von Sakugawa & Kaplan. Sie stellen fest, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen in ländlichen Gebieten generell höher liegen als in städtischen und folgern daraus, daß primäre Luftschadstoffe mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagieren oder die Bildung verhindern. Aus dem Fehlen einer eindeutigen Korrelation zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  schließen sie, daß für diese Spezies verschiedene Bildungs- und Verlustprozesse gelten.

Verschiedene Bildungsprozesse sind aber insofern unwahrscheinlich, da für die Produktion sowohl von  $\text{O}_3$  als auch von  $\text{H}_2\text{O}_2$  Peroxiradikale benötigt werden. Das Verhältnis der Bildungsraten ist aber stark abhängig von der  $\text{NO}_x$ -Konzentration. Bei hohen  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnissen wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion zugunsten der  $\text{O}_3$ -Produktion unterdrückt. Wegen der im Vergleich zu einigen Kohlenwasserstoffen kurzen Lebensdauer von  $\text{NO}_x$  kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach Abreaktion von  $\text{NO}_x$  in anthropogen beeinflussten Luftmassen verstärkt gebildet werden.

Boatman et al. haben beobachtet, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in relativ kleinen Bereichen ("patches") produziert wird. Durch gleichzeitige Messungen von  $\text{NO}_y$  wurde festgestellt, daß anthropogene Emissionen in diese "patches" stattgefunden haben. Es wurde vermutet, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in diesen Bereichen produziert wurde, nachdem die Stickoxide zum großen Teil abreaktiert waren und damit die Behinderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion aufgehoben war. Unterstützt wird diese These durch die von ihnen gefundene, wenn auch nur schwache, positive Korrelation zwischen  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Die starke Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion von den  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnissen wurde durch Modellrechnungen von Kleinman (Kleinman, 1991) bestätigt. Boxmodellrechnungen mit repräsentativen Bedingungen für anthropogen leicht beeinflusste Gebiete im Osten der USA zeigten, daß in Abhängigkeit der  $\text{NO}_x$ -Emission zwei unterschiedliche photochemische Zustände der Troposphäre existieren. Im sogenannten "low- $\text{NO}_x$ -regime" werden mehr Radikale produziert als  $\text{NO}_x$  emittiert wird und die Peroxidproduktion ist näherungsweise proportional zur Differenz zwischen Radikalproduktion und  $\text{NO}_x$ -Emission. Im "high- $\text{NO}_x$ -regime" reicht die Radikalproduktion nicht aus, um  $\text{NO}_x$  vollständig aus der Atmosphäre zu entfernen. Die Folge ist eine unterdrückte Peroxidbildung und hohe Konzentrationen an primären Spurenstoffen.

Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Messungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird, wie Ozon, photochemisch gebildet. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bilanz an einem Ort hängt aber nicht nur von chemischen Prozessen, sondern auch in hohem Maße von meteorologischen Faktoren, Transportprozessen und "Vorgeschichte"

(anthropogene Emissionen und Reaktionszeit) der Luftmassen ab. Durch ungenügende Verfügbarkeit von Stützmessungen, zu kurze Meßphasen oder die geringe Zeitauflösung der Messungen ist es aber schwierig, das beobachtete Verhalten von  $H_2O_2$  eindeutig chemischen oder meteorologischen Ursachen zuzuordnen.

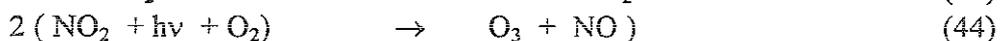
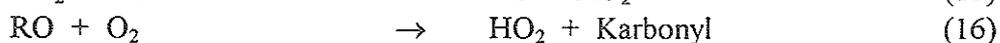
## 5. Diskussion

Hauptziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, ob gleichzeitige  $\text{H}_2\text{O}_2$ - bzw. Peroxid- und  $\text{O}_x$ -Messungen Hinweise auf eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion in Luftmassen geben, die an die Meßstation Schauinsland antransportiert werden. An der Schauinslandstation wurden die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und den wasserlöslichen organischen Peroxiden gemessen. Da im Laufe der Diskussion auch der Einfluß sekundärer Quellen diskutiert wird, der jedoch nur für  $\text{H}_2\text{O}_2$  abgeschätzt werden kann, wird im Folgenden nur noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet.

Zunächst wird der Begriff der  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion näher erläutert. Anschließend wird anhand von Modellrechnungen gezeigt, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis einen Indikator für die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion darstellt. Dieses Kriterium wird dann auf die Meßdaten angewendet.

### 5.1. Der Begriff der $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion

Wie schon in Kapitel 2.4.2. beschrieben, entsteht Ozon durch den photochemischen Abbau von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) in Gegenwart von Stickoxiden:



Dabei stellen die VOC den Brennstoff dar;  $\text{NO}_x$  fungiert als Katalysator.  $\text{NO}_2$  wird allerdings auch durch Ozon, Peroxi- und OH-Radikale oxidiert (s. Kapitel 2.4.2.) und wird damit in für die Ozonproduktion inaktive Spezies umgewandelt.

Je nach dem, welche der beiden Substanzklassen (VOC oder  $\text{NO}_x$ ) in geringerer Menge verfügbar ist, ist entweder die Reaktion (13) oder (15 bzw. 41) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für den Fall, daß die Produktion von Peroxiradikalen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ist die Ozonproduktionsrate proportional zur VOC-Konzentration. Die  $\text{O}_3$ -Produktion ist VOC-limitiert. Im anderen Fall ist die Abreaktion der Peroxiradikale mit  $\text{NO}$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dann ist die  $\text{O}_3$ -Produktion in erster Linie von der Stickoxidkonzentration abhängig, also  $\text{NO}_x$ -

limitiert. Das Verhältnis von  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  ist also verantwortlich für die Art der Limitierung der  $\text{O}_3$ -Produktion.

Dieser Sachverhalt wird anhand der Abbildung 5.1 (aus Finnlayson-Pitts und Pitts, 1993) verdeutlicht. Sie zeigt die gebildete maximale Ozonkonzentration in Abhängigkeit von  $\text{NO}_x$ - und  $\text{VOC}$ -Anfangskonzentrationen nach einer EKMA-Modellrechnung (Dodge, 1977). Die Randbedingungen und Anfangskonzentrationen für die Modellsimulationen sind in Finnlayson-Pitts und Pitts, 1993 angegeben. In der Graphik sind zwei verschiedene Regime zu erkennen: Ausgehend von hohen  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnissen, also im rechten Bereich der Graphik, führt eine Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen bei unveränderten  $\text{VOC}$ -Startmischungsverhältnissen (z.B. entlang der unterbrochenen Linie parallel zur Ordinate) zu einer starken Abnahme der  $\text{O}_3$ -Maximalkonzentration, während eine prozentual gleiche Reduktion der  $\text{VOC}$ -Anfangskonzentration bei unveränderten  $\text{NO}_x$ -Startbedingungen (z.B. entlang der unterbrochenen Linie parallel zur Abzisse) einen wesentlich geringeren Rückgang der maximal gebildeten Ozonmenge zur Folge hat. In diesem Bereich ist die Ozonproduktion  $\text{NO}_x$ -limitiert.

Der umgekehrte Fall tritt bei niedrigen  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnissen der Anfangskonzentrationen ein (linker Bereich der Graphik). In diesem Fall erniedrigt eine Verringerung der  $\text{VOC}$ -Emissionen die Ozonspitzenkonzentration in einem höheren Maße als eine prozentual gleiche Reduktion der Stickoxidanfängskonzentration. Die  $\text{O}_3$ -Produktion ist  $\text{VOC}$ -limitiert. Ausgehend von niedrigen  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnissen nimmt die Ozonspitzenkonzentration bei Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentration sogar ab. Das liegt darin begründet, daß durch die Reaktion  $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$  (45) die  $\text{OH}$ -Konzentration vermindert wird. So wird der  $\text{OH}$ -induzierte  $\text{VOC}$ -Abbau und damit die Peroxiradikalproduktion begrenzt und  $\text{NO}_x$  aus dem System entfernt, ohne daß Ozon erzeugt wurde.

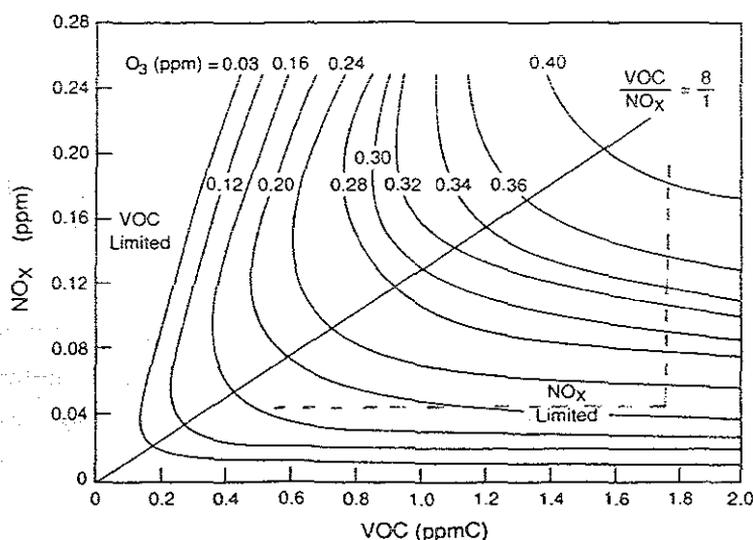


Abb. 5.1 : Abhängigkeit der maximalen Ozonkonzentration von den  $\text{NO}_x$ - und  $\text{VOC}$ -Anfangskonzentrationen (aus Finnlayson-Pitts und Pitts, 1993).

Der absolute Wert des VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisses, bei dem sich die Luftmassen im Grenzbereich zwischen VOC- und NO<sub>x</sub>-Limitierung befinden, ist vom Emissionsmuster der Kohlenwasserstoffe abhängig, da verschiedene Kohlenwasserstoffe aufgrund unterschiedlicher atmosphärischer Verweilzeiten, Abbauwege und -raten bei gleicher Reaktionszeit verschieden stark zur Ozonproduktion beitragen. Bei den Modellrechnungen, auf denen Abb. 5.1 beruht, liegt diese Grenze bei einem VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis von 8.

Das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis nimmt im Verlauf der Abreaktion der Luftmassen zu. Grund dafür sind die im Mittel längeren Lebenszeiten der Kohlenwasserstoffe gegenüber den Stickoxiden und eventuell auch zusätzliche, z.B. biogene Kohlenwasserstoffquellen.

In urbanen Luftmassen, also in unmittelbarer Nähe zu antropogenen VOC- und NO<sub>x</sub>-Quellen, ist die Ozonproduktion aufgrund niedriger VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse in der Regel VOC-limitiert (Finlayson-Pitts & Pitts, 1993). Dagegen ist die O<sub>3</sub>-Produktion in Luftmassen, in denen die antropogenen Emissionen schon lange Zeit zurückliegen, immer NO<sub>x</sub>-limitiert. Extremes Beispiel dafür sind "unbeeinflusste", z.B. maritime Luftmassen, in denen durch extrem geringe NO<sub>x</sub>-Konzentrationen die Ozonbilanz netto durch Destruktion gekennzeichnet ist (siehe Kapitel 2.4.2.). Die NO<sub>x</sub>-Limitierung der Ozonproduktion setzt also im Verlauf der photochemischen Alterung der Luftmassen ein.

Bei der bisherigen Darstellung der NO<sub>x</sub>-Limitierung der Ozonproduktion wurde allerdings keine Aussage über die Reaktionszeit getroffen. Insofern muß für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit, nämlich die Klärung der Frage, ob die O<sub>3</sub>-Produktion in Luftmassen, die an die Schauinslandstation antransportiert werden bereits NO<sub>x</sub>-limitiert ist, eine geeignetere Definition gefunden werden.

Mit Hilfe von Smogkammerexperimenten wurde von Hess et al. (1992, a-c) die zeitliche Entwicklung der Ozonproduktion untersucht und die experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen verglichen. Die Ergebnisse eines typischen Experiments ( $[VOC]_0/[NO_x]_0 = 9.6$ , weitere experimentelle Bedingungen siehe Hess et al, 1992, a) sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Da die Ozonbildung neben den Konzentrationen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen und deren Verhältnis zueinander auch von der Sonnenstrahlung abhängt, wurde nicht gegen die Zeit, sondern gegen den kumulativen Strahlungsfluß (Jdt) aufgetragen. Auf der Ordinate ist nicht die Ozonkonzentration, sondern der "produzierte Smog", also die Summe aus gebildetem O<sub>3</sub> und bereits abreagiertem NO aufgetragen

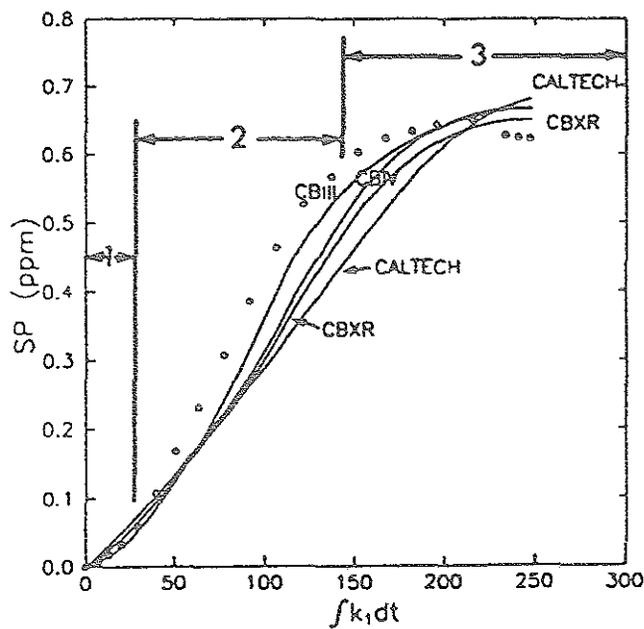


Abb. 5.2 : Auftragung des "gebildeten Smogs" ( $SP = [O_3]_t - [O_3]_0 + [NO]_0 - [NO]_t$ ) gegen das Strahlungsgintegral ( $\int k_1 dt = \int J_{NO_2} dt$ ).  $\circ$  : Meßwerte, — : verschiedene Modellrechnungen. Bereich 1: Initialisierungsphase, 2: strahlungslimitiertes Regime, 3:  $NO_x$ -limitiertes Regime (aus : Hess et al., 1992, a).

( $SP = [O_3]_t - [O_3]_0 + [NO]_0 - [NO]_t$ ). Der Begriff SP ist bis auf die für die Ozonproduktion inaktiven Stickoxidspezies ( $NO_y - NO_x$ ) identisch mit dem Begriff  $O_x$  (siehe Fußnote Seite 27). Die Größe  $O_x$  ist im Gegensatz zu SP aus den Meßdaten der Schauinslandstation zugänglich. Deshalb wird im Folgenden nur noch  $O_x$  verwendet.

Nach einer kurzen Initialisierungsphase (1) stellt sich das sogenannte "strahlungslimitierte Regime" (2) ein, in dem die  $O_x$ -Konzentration nahezu linear von der Strahlung abhängt. Proportionalitätsfaktor ist die VOC-Konzentration (Kley, 1994). Im Bereich (3) nimmt die  $O_x$ -Produktion mit steigendem  $\int J dt$  deutlich ab. Dieser Bereich wird von Hess et al. als " $NO_x$ -limitiertes Regime" bezeichnet.

Experimentell unterstützt werden diese Aussagen dadurch, daß nachträgliche  $NO_x$ -Emissionen im Regime (2) eine niedrigere  $O_x$ -Produktion zur Folge haben, während nachträgliche  $NO_x$ -Emissionen im Regime (3) die  $O_x$ -Produktion weiter ansteigen lassen. Umgekehrt erhöhen nachträgliche VOC-Emissionen im Regime (2) die  $O_x$ -Produktion und nachträgliche VOC-Emissionen im Regime (3) bewirken eine Verminderung der  $O_x$ -Konzentration (Hess et al., 1992, c).

Exakter ist es, nicht die deutliche Abnahme der  $O_x$ -Produktion, die ja subjektiv bestimmt wird, sondern den Wendepunkt der Funktion  $O_x = f(\int J dt)$  als Übergang zwischen VOC-Limitierung (bzw. Strahlungslimitierung; s.u.) und  $NO_x$ -Limitierung zu definieren. Das läßt sich mit Hilfe einiger Vereinfachungen mathematisch herleiten

und anschaulich erklären: Unter der Annahme, daß  $Jdt$  nur von der Zeit abhängig ist und daß die zeitliche Änderung der  $O_x$ -Konzentration durch den Produktionsterm bestimmt wird, formuliert sich die 1. Ableitung wie folgt:

$$\frac{d[O_x]}{d(Jdt)} = \frac{d[O_x]}{Jdt} = \frac{k_{15}}{J} [NO][RO_2] \quad | \text{ mit: } \frac{d(Jdt)}{dt} = J \text{ und } RO_2 = HO_2 + \sum_i (RO_2)_i \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Für die zweite Ableitung gilt am Wendepunkt:

$$\frac{[R\dot{O}_2]}{[RO_2]} - \frac{\dot{J}}{J} = - \frac{[N\dot{O}]}{[NO]} \quad | \text{ mit: } \dot{X} = \frac{dX}{dt} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Da die Peroxiradikale beim photochemischen Abbau der VOC erzeugt werden, sind die Terme  $\dot{J}/J$  und  $[R\dot{O}_2]/[RO_2]$  aneinander gekoppelt.

Links des Wendepunktes ( $[R\dot{O}_2]/[RO_2] - \dot{J}/J > - [N\dot{O}]/[NO]$ ) ist die Differenz der relativen Änderungen der Peroxiradikalkonzentration und der Strahlung größer als der Betrag der relativen Änderung der NO-Konzentration (außer in der Initialisierungsphase ist  $N\dot{O}$  negativ). Das bedeutet, daß die  $O_x$ -Produktion stärker durch Änderungen der Peroxiradikalkonzentration bzw. der Strahlung beeinflusst wird als durch Änderungen der NO-Konzentration. Somit ist dieser Bereich eher VOC- bzw. strahlungslimitiert. Rechts vom Wendepunkt, also für

$$[R\dot{O}_2]/[RO_2] - \dot{J}/J < - [N\dot{O}]/[NO] \quad (\text{Gl. 5.3})$$

ist dagegen die  $O_x$ -Produktion eher NO-limitiert.

Durch das annähernd lineare Verhalten der Funktion  $O_x = f(Jdt)$  in der Nähe des Wendepunktes ist der Wendepunkt nur sehr schwach ausgeprägt. Das bedeutet, daß es einen relativ großen Übergangsbereich zwischen VOC- bzw. Strahlungslimitierung und  $NO_x$ -Limitierung gibt. Durch die Bestimmung des Wendepunktes konnte aber mathematisch gezeigt werden, daß die  $O_x$ -Produktion entweder *eher* strahlungs- bzw. VOC- oder *eher*  $NO_x$ -limitiert ist. Unter  $NO_x$ -Limitierung der Ozonproduktion wird im folgenden verstanden, daß die Ungleichung (Gl. 5.3) erfüllt ist.

## 5.2. Modellrechnungen

Um zu überprüfen, ob  $H_2O_2$ -Messungen Hinweise auf eine  $NO_x$ -Limitierung der  $O_3$ -Produktion geben können, wurden Boxmodellrechnungen mit einem für die Schauinslandstation typischen VOC- und  $NO_x$ -Konzentrationsbereich durchgeführt. Dazu

wurde das von Stockwell (Stockwell & Kley, 1994) entwickelte Chemiemodul Euro-RADM verwendet. Es ist eine Weiterentwicklung des Chemie-Moduls im bekannten RADM2-Modell (Stockwell et al., 1990). Signifikanter Unterschied ist, daß die Kohlenwasserstoffchemie den europäischen Verhältnissen angepaßt wurde und die Abbauewege wichtiger Kohlenwasserstoffe explizit berücksichtigt werden.

### 5.2.1. Bestimmung der Anfangskonzentrationen

Zur Abschätzung der Eingangskonzentrationen für das Modell wird angenommen, daß in die Luftmassen, die aus allen Windrichtungen an die Schauinslandstation antransportiert werden, antropogene Emissionen stattgefunden haben, wie sie in Nordwestsektor durch die Stadt Freiburg verursacht werden. Der Zeitpunkt der Emission wird aber bei Luftmassen aus verschiedenen Windrichtungen als unterschiedlich angenommen.

Zur Festlegung der  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen wurden die an der Schauinslandstation gemessenen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen bei Wind aus dem Nordwestsektor (s. Kap. 4.2.) gegen das "chemische Alter" ( $\log(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ ) aufgetragen (zum chem. Alter s. Kap. 5.4.3.). Die Extrapolation des Verlaufs der Meßwerte auf ein chemisches Alter von Null, das bedeutet, daß das gesamte  $\text{NO}_y$  noch als  $\text{NO}_x$  vorliegt, ergibt  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Bereich von 5-50 ppb. Das ist in Abb. A3.1 im Anhang 3 dargestellt.

Weiterhin müssen die Kohlenwasserstoffkonzentrationen abgeschätzt werden: Dazu wird angenommen, daß die VOC-Konzentrationen in Luftmassen, die aus dem Nordwestsektor antransportiert werden, hauptsächlich aus antropogenen Quellen stammen. In dicht besiedelten Gebieten wie Südwestdeutschland bilden Emissionen aus Kraftfahrzeugen die Hauptquelle für antropogene VOC. Weitere Beiträge zu den VOC-Emissionen liefern Kraftstoffverdampfung und industrielle Prozesse.

Messungen der Emissionsraten von Kohlenwasserstoffen aus Kraftfahrzeugen wurden von Bailey et al., 1990 durchgeführt. Die dadurch bestimmten relativen Mengenverhältnisse der Kohlenwasserstoffe wurden um die Anteile weiterer Quellen (Kraftstoffverdampfung, industrielle Prozesse) ergänzt. Grundlage für diese Ergänzung liefern die in Warneck, 1988, angegebenen verschiedenen relativen Quellstärken der Kohlenwasserstoffe. Die Unterschiede zwischen Modellsimulationen mit einem Emissionsmuster, welches sich nur aus den Emissionen der Kfz zusammensetzt und einem, bei dem Kfz- und weitere Emissionen berücksichtigt wurden, sind allerdings bezüglich der Ozonbildungsrate relativ gering, da der Verkehr die Hauptquelle ist.

Da Stickoxide und Kohlenwasserstoffe bei Kraftfahrzeugen koemittiert werden, ist es möglich, aus dem Kohlenwasserstoffemissionsmuster Anfangskonzentrationen für das Modell zu erhalten, indem die Kohlenwasserstoffemissionsraten auf die zu erwartende  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentration normiert werden. Dazu ist eine Abschätzung des  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnisses erforderlich:

Bei einem Tunnelexperiment zur Bestimmung der durch den Kraftfahrzeugverkehr verursachten Schadstoffbelastung der Luft (Gregori et al., 1989) wurden neben einer großen Anzahl einzelner Kohlenwasserstoffe auch die Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff in der Atmosphäre (TOC = Total Organic Carbon) bestimmt. Diejenigen Kohlenwasserstoffe, die auch an der Schauinslandstation bestimmt werden, trugen insgesamt zu ca. 45% zum TOC bei, wobei deren Konzentrationsmuster mit dem an der Schauinslandstation bei Wind aus Nordwest aufgenommenen gut übereinstimmt (Klemp et al., 1993). Auf dem Transportweg zwischen Emissionsort und Meßstation reagieren die VOC schon zum Teil ab, aber nicht schneller als die Stickoxide. Zur Abschätzung des  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnisses ist es deshalb zulässig, die an der Station Schauinsland gemessenen Kohlenwasserstoffe mit dem Faktor 1/0.45 zu skalieren, da durch die kürzere Lebenszeit der Stickoxide in Relation zu den Kohlenwasserstoffen und durch zusätzliche biogene KW-Quellen das so abgeschätzte  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnis immer eine untere Grenze darstellt.

Es wurde das Verhältnis aus den an der Schauinslandstation gemessenen und skalierten VOC-Mischungsverhältnissen und den simultan gemessenen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen gebildet und wie bei der Abschätzung der  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen gegen das Luftmassenalter aufgetragen und gegen ein Alter von Null extrapoliert. Daraus ergeben sich  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnisse von ca. 2 bis 5 ppbC/ppb als Anfangsbedingungen für das Modell (siehe Abb. A3.2, Anhang 3). Dieser Bereich stimmt mit den von Bailey et al. gemessenen  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnissen von 2 bis 5 gut überein.

Es wurden Modellsimulationen mit  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen von 5, 10, 20 und 50 ppb und  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnissen von 2, 3, 4 und 5 durchgeführt. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$ -Anfangskonzentrationen wurden ebenfalls durch Auftragung gegen das chemische Alter und anschließender Extrapolation zu 0.1 bzw. 50 ppb abgeschätzt. Die Abbildungen dazu sowie weitere Randbedingungen finden sich im Anhang 3.

Die Laufzeit einer jeweiligen Modellsimulation beträgt 3 Tage. Die Modellsimulationen mit einer Laufzeit über den ersten und zweiten Tag sollen Luftmassen aus dem Nordwestsektor repräsentieren. In diese Luftmassen finden auf dem Transportweg über den Rheingraben und Freiburg anthropogene Emissionen statt (s. Kapitel 4.2.2.), die nicht länger als einen Tag zurückliegen. Für den Vergleich mit Luftmassen aus

dem Südwest- und Südsüdostsektor, bei denen die anthropogenen Emissionen schon längere Zeit zurückliegen, wurde der zweite und dritte Tag der Modellsimulationen herangezogen. Startzeit für jede Modellsimulation ist 6 Uhr. Am zweiten Tag um 6 Uhr werden nochmals die  $\text{NO}_x$ - und VOC-Anfangskonzentrationen addiert, um anthropogene Emissionen zu simulieren. Am dritten Tag findet keine nachträgliche Emission statt.

Die Ergebnisse einer Modellsimulation werden im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert. Alle Ergebnisse sind in Anhang 3, sortiert nach Anfangskonzentration der Stickoxide und Startwert des VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnisses graphisch dargestellt.

### 5.2.2. Das $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis als Indikator für die $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion

Die Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird hauptsächlich durch die Disproportionierungsreaktion zweier Hydroperoxiradikale bestimmt (Reaktion (1)), während  $\text{O}_x$  in der Troposphäre ausschließlich durch Reaktion von Peroxiradikalen mit NO (Reaktion (15) und (39)) gebildet wird. Beide Produktionsterme sind somit von der Peroxiradikalkonzentration abhängig. Das Kanalverhältnis zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und Ozonproduktion wird von der NO-Konzentration gesteuert. Somit sollte sich aus der Beziehung zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  Rückschlüsse auf die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion ziehen lassen.

Anhand einer der 16 Modellsimulationen ( $[\text{NO}_x]_0=10\text{ppb}$ ;  $[\text{VOC}]_0=40\text{ppbC}$ ; 1. Simulationstag) wird exemplarisch gezeigt, daß der zeitliche Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses ein Indikator für die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion darstellt. Allerdings wurde, anders als bei den Modellsimulationen, die später zum Vergleich mit den Meßergebnissen herangezogen werden, Depositionsprozesse nicht berücksichtigt, damit die Ergebnisse der ablaufenden Gasphasenchemie nicht beeinflusst werden. Wie bei Hess et al., 1992, a wird in Abbildung 5.3 das Strahlungsintegral für die Photolyse von  $\text{NO}_2$  als unabhängige Variable verwendet.

Bei der Auftragung der  $\text{O}_x$ -Konzentration gegen das Strahlungsintegral in Abb. 5.3a) zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei dem in Abb. 5.2 dargestellten Smogkammerexperiment von Hess et al.. Nach einer Initialisierungsphase steigt die  $\text{O}_x$ -Konzentration nahezu linear mit zunehmendem  $\int J_{\text{NO}_2} dt$  an. Bei hohem  $\int J_{\text{NO}_2} dt$  deutet sich eine Abnahme der  $\text{O}_x$ -Produktion an. Um den Wendepunkt besser lokalisieren zu können, wurde die Funktion  $\Delta \text{O}_x / \Delta(\int J_{\text{NO}_2} dt) = f(\int J_{\text{NO}_2} dt)$ , also näherungsweise die erste Ableitung der Funktion  $\text{O}_x=f(\int J_{\text{NO}_2} dt)$ , mit in die Abbildung aufgenommen. Der

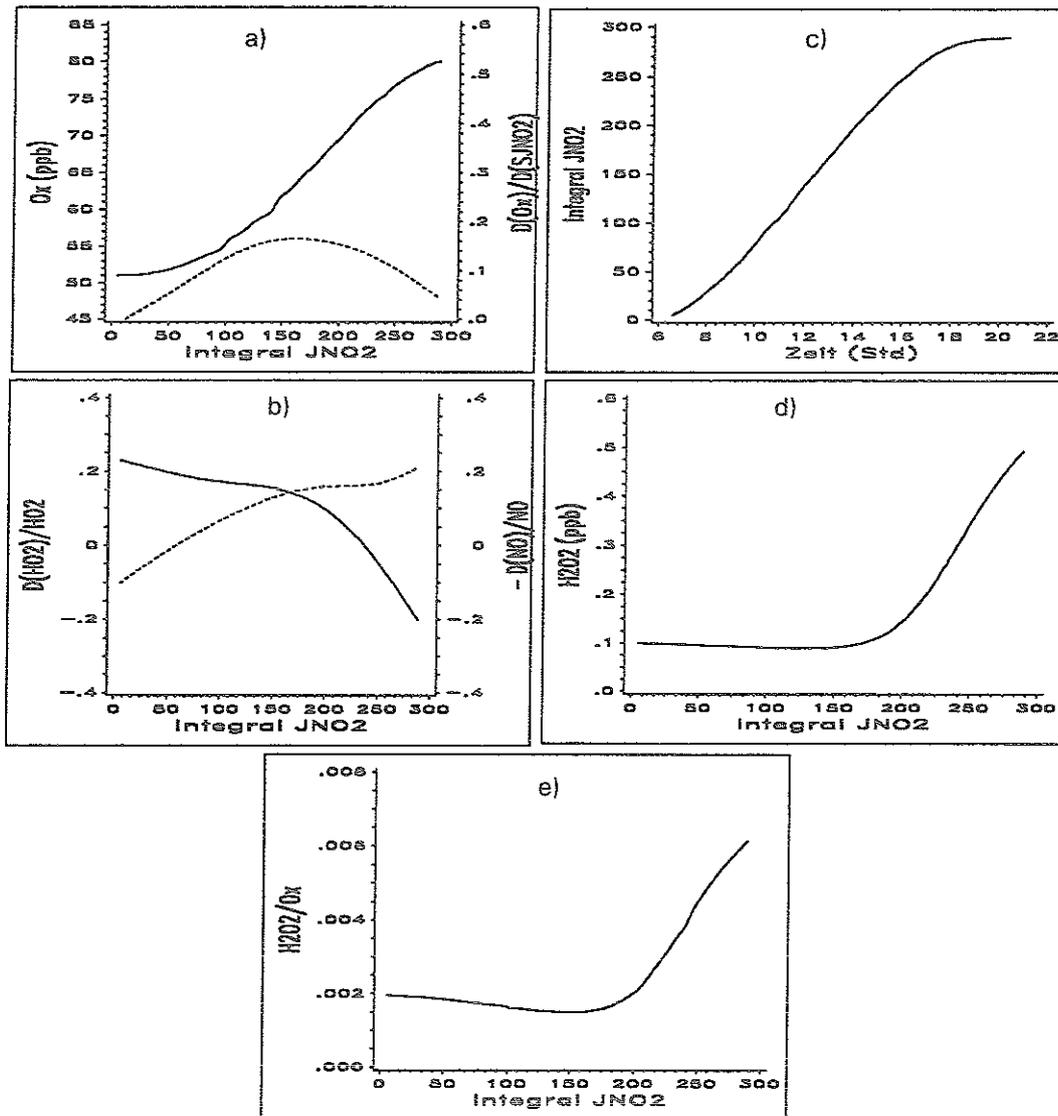


Abb. 5.3.: Modellsimulation für  $[\text{NO}_x]_0=10\text{ppb}$ ;  $[\text{VOC}]_0=40\text{ppbC}$ .

- |   |   |
|---|---|
| a) —: $\text{O}_x$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$   | c) $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$ gegen Zeit                                |
| ---: $\Delta \text{O}_x / \Delta (\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt)$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$ | d) $\text{H}_2\text{O}_2$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$              |
| b) —: $\Delta \text{HO}_2 / \text{HO}_2$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$                           | e) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_x$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$ |
| ---: $\Delta \text{NO} / \text{NO}$ gegen $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$                                |   |

Wendepunkt liegt am Maximum dieser Funktion.

In Abbildung 5.3b) sind die relativen Änderungen der  $\text{HO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Konzentrationen nach  $\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt$  aufgetragen. Zwar sind nicht nur die Hydroperoxi-, sondern auch die organischen Peroxiradikale an der  $\text{O}_x$ -Produktion beteiligt, aber in einer vereinfachten Annahme sollten die relativen Änderungen in den  $\text{HO}_2$ - wie den  $\text{RO}_2$ -Radikalen gleich sein ( $[\dot{\text{R}}\text{O}_2]/[\text{RO}_2] \approx [\dot{\text{H}}\text{O}_2]/[\text{HO}_2]$ ). Der Vergleich zwischen Abb. 5.3a) und b) zeigt, daß im Wendepunkt der Funktion  $\text{O}_x=f(\int \text{J}_{\text{NO}_2} dt)$  die Beträge der relativen Änderungen

der HO<sub>2</sub>- und NO-Konzentrationen gleich sind. Das entspricht bis auf die relative Änderung in der Strahlung der in Kapitel 5.1. gemachten Definition für die NO<sub>x</sub>-Limitierung der O<sub>x</sub>-Produktion. Die relative Änderung der Strahlung hat keinen signifikanten Einfluß auf die Lage des Wendepunktes, da, wie Abbildung 5.3c) zeigt, das Strahlungsintegral im Bereich des Wendepunktes nahezu linear zur Zeit verläuft, also  $\dot{J} \approx 0$  ist. Somit vereinfacht sich Gleichung 5.3 zu:

$$\frac{[HO_2]}{[HO_2]} < - \frac{[NO]}{[NO]} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Abbildung 5.3d) zeigt den Verlauf der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration mit steigendem  $\int J_{NO_2} dt$ . Es ist gut zu erkennen, daß im VOC-limitierten Bereich der O<sub>3</sub>-Produktion netto kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet wird, während im NO<sub>x</sub>-limitierten Bereich das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis stark zunimmt. Allerdings ist eine Zunahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses kein hinreichender Beweis für eine NO<sub>x</sub>-Limitierung der O<sub>3</sub>-Produktion, da nur Rückschlüsse auf die HO<sub>2</sub>-Konzentration, nicht aber auf das Kanalverhältnis zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Produktion gezogen werden können.

Aussagekräftiger ist das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>-Verhältnis, welches in Abbildung 5.3e) aufgetragen ist. Ab dem Wendepunkt der Funktion O<sub>x</sub> = f( $\int J_{NO_2} dt$ ), also im Bereich, in dem die O<sub>x</sub>-Produktion NO<sub>x</sub>-limitiert ist, steigt das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>-Verhältnis stark an, was auf eine relativ stärkere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung gegenüber der O<sub>3</sub>-Produktion schließen läßt. Wenn also die Zunahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>-Verhältnisses ein Kriterium für die NO<sub>x</sub>-Limitierung der O<sub>x</sub>-Produktion ist, sollte gelten:

$$\frac{d([H_2O_2]/[O_x])}{dt} > 0 \Rightarrow \frac{[HO_2]}{[NO]} > - \frac{[HO_2]}{[NO]} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Die zeitliche Zunahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>-Verhältnisses ist nur über die Produktionsterme erklärbar. Die Destruktionsreaktionen Photolyse, Reaktion mit OH und trockene Deposition treten für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und O<sub>x</sub> immer kombiniert auf. Somit ist das Verhältnis der Verlustreaktionen, L<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/L<sub>O<sub>x</sub></sub> in erster Näherung nicht von der Zeit abhängig. Der potentielle Einfluß der Ozonolyse ungesättigter Kohlenwasserstoffe als Senke für Ozon und Quelle für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist im Modell nicht enthalten und wird in Kapitel 5.4.3. diskutiert.

Der Term d(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>)/dt > 0 läßt sich unter der Annahme, daß die zeitliche Änderung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und O<sub>x</sub>-Konzentrationen durch die Produktionsterme bestimmt wird weiter vereinfachen zu:

$$\frac{[HO_2]}{[NO]} > \frac{k_{39} [H_2O_2]}{k_1 [O_x]} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Der linke Term in der Folgerung Gl. 5.5 wird durch Gl. 5.7 ersetzt. Somit muß gezeigt werden, daß die Ungleichung:

$$\frac{k_{39} [H_2O_2]}{k_1 [O_x]} \leq - \frac{[HO_2]}{[NO]} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

wahr ist. Diese Ungleichung ist aber analytisch nicht lösbar. Es müßten so viele Vereinfachungen eingeführt werden, daß u. U. wichtige Quellen, Senken und Rückkopplungseffekte außer Acht gelassen werden und das Ergebnis falsch wird. Da das Modell allerdings ein Differentialgleichungssystem ist, welches alle wichtigen Reaktionen berücksichtigt und numerisch löst, können die Modellergebnisse gleichermaßen als Beweis dafür herangezogen werden, daß das  $H_2O_2/O_x$ -Verhältnis ein Indikator für die  $NO_x$ -Limitierung der  $O_3$ -Produktion ist.

Ziel der weiteren Diskussion ist folglich, die an der Meßstation Schauinsland aufgenommenen  $H_2O_2$ - und  $O_x$ -Meßdaten mit Hilfe der durch die Modellergebnisse gefundenen Kriterien der  $NO_x$ -Limitierung der Ozonproduktion daraufhin zu untersuchen, wann die Ozonproduktion in Luftmassen, die an die Schauinslandstation antransportiert werden,  $NO_x$ -limitiert sind.

Zunächst werden in Kapitel 5.3. Auswahlkriterien für die auf dem Schauinsland aufgenommenen  $H_2O_2$ -Meßwerte festgelegt, damit die hier aufgeführten theoretischen Zusammenhänge überprüfbar werden.

In Kapitel 5.4. wird der Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen der Modellsimulationen durchgeführt.

In Kapitel 5.5. wird überprüft, ob eine Abschätzung der  $HO_2$ -Radikalkonzentration aus den gemessenen Peroxidmischungsverhältnissen möglich ist.

### 5.3. Bedeutung von Meteorologie und Transport für die $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse

Die Mischungsverhältnisse von  $H_2O_2$  können neben den chemischen Produktions- und Verlusttermen zum Teil erheblich durch heterogene Verluste und Transportprozesse beeinflusst werden.

Durch Sortierung der an der Schauinslandstation aufgenommenen  $H_2O_2$ -Meßwerte nach Windrichtungen wird der unterschiedlichen Herkunft der antransportierten

Luftmassen Rechnung getragen, da aus den verschiedenen Windrichtungen Luftmassen mit unterschiedlicher Belastung an primären Spurenstoffen (z.B. Stickoxide und Kohlenmonoxid; s. Tabelle 4.2 in Kapitel 4.2.) an den Meßort antransportiert werden. Entsprechend werden auch für  $H_2O_2$  unterschiedliche Mischungsverhältnisse je nach Windrichtung erwartet.

Durch Sortierung nach sonnigen Perioden werden die heterogenen Verluste für  $H_2O_2$  so weit wie möglich eliminiert. Die Auswahl der sonnigen Perioden wurde aufgrund der Globalstrahlung durchgeführt. Meßtage, deren typischer tageszeitlicher Verlauf der Globalstrahlung z.B. durch das Auftreten von Wolken gestört wurde, wurden aussortiert. Der jeweils erste Tag einer sonnigen Periode wurde ebenfalls aussortiert, um sicherzustellen, daß keine Daten aus solchen Luftmassen analysiert werden, die noch vor kurzer Zeit durch nasse Deposition beeinflusst worden sein könnten, was zu falschen Interpretationen führen könnte.

Eine Sortierung nach Vorzugswindrichtungen beschränkt den Datensatz auf ca. 42% der ursprünglichen Datenmenge. Nach Aussortierung aller Meßtage, bei denen eventuell heterogene Prozesse die  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse beeinflusst haben könnten, bleiben noch ca. 16% des ursprünglichen Datensatzes erhalten.

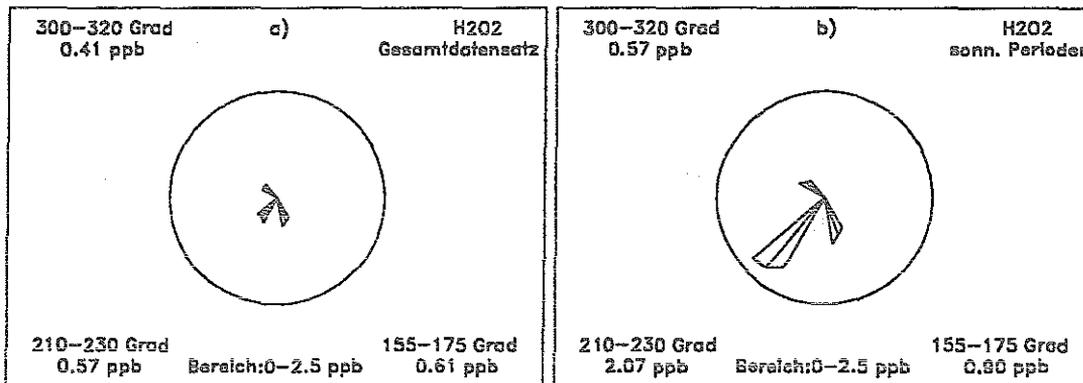


Abb. 5.4 : Mittlere  $H_2O_2$ - und  $O_x$ -Konzentrationen für Sommer aus den Hauptwindsektoren. Links : Gesamtdatensatz ; Rechts : sonnige Perioden.

Abb. 5.4 zeigt die  $H_2O_2$ -Konzentrationsmittelwerte im Sommer für die drei Hauptwindsektoren. Aus Gründen der Übersicht wurden alle anderen Windrichtungen ausgeblendet. Der Darstellung 5.4a) liegen alle Sommerwerte zugrunde, während in Abb. 5.4b) die  $H_2O_2$ -Konzentrationsmittelwerte nur für sonnige Perioden aufgetragen sind. Der Vergleich von Abb. 5.4a) und b) zeigt, daß  $H_2O_2$  erheblich von nassen Depositionsverlusten beeinflusst wird. Bei Betrachtung der sonnigen Perioden ergeben sich wesentlich höhere Mischungsverhältnisse. Außerdem ist in Abb. 5.4a) keine si-

gnifikante Windrichtungsabhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse zu erkennen, während in Abb. 5.4b) ausgeprägte Unterschiede in den mittleren Konzentrationen für die verschiedenen Windrichtungen vorhanden sind.

Insbesondere die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse im Südwestsektor sind in Abb. 5.4b) gegenüber 5.4a) stark angehoben, da Südwestwindlagen häufig mit Regenfällen verbunden sind. Die Konzentrationsunterschiede für  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem Nordwestsektor dagegen sind nicht so stark ausgeprägt, da Wind aus Nordwest meistens in Verbindung mit einer Hochdruckwetterlage auftritt (Geiß, priv. Mitteilung).

Neben den heterogenen Verlusten, die zum Teil für die geringen Konzentrationsmittelwerte in Abb. 5.4a) verantwortlich sind, können die höheren Konzentrationsmittelwerte in Abb. 5.4b) zum Teil auch auf die verstärkte photochemische Bildung aufgrund erhöhter Sonnenstrahlung zurückgeführt werden: Durch das Sortierungskriterium Globalstrahlung werden Meßwerte, die durch heterogene Prozesse beeinflusst worden sein könnten, nicht mehr betrachtet. Dadurch bleiben nur noch Meßtage übrig, die durch hohe Globalstrahlung gekennzeichnet sind. Somit ist eine Differenzierung zwischen Konzentrationsverminderung aufgrund heterogener Verluste einerseits und Konzentrationserhöhung aufgrund verstärkter photochemischer Aktivität andererseits mit dem Sortierungskriterium Globalstrahlung nicht möglich.

Der Vergleich zwischen den Vorzugswindrichtungen für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationsmittelwerte bei sonnigen Perioden liefert folgendes Bild: In den mit relativ frischen anthropogenen Emissionen belasteten Luftmassen aus dem Nordwestsektor (s. Kap. 4.2.2.) werden die geringsten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Werte gemessen. Das entspricht der Erwartung, wonach durch hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion unterdrückt wird.

Die durch geringe anthropogene Belastung gekennzeichneten Luftmassen aus dem Südwestsektor zeigen wesentlich höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse, was auf eine "ungestörte"  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion in diesen Luftmassen schließen läßt.

Luftmassen aus dem Südsüdostsektor sind ebenfalls für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung interessant, da  $\text{H}_2\text{O}_2$  dann in anthropogen beeinflussten, jedoch chemisch gealterten Luftmassen (s. Kap. 4.2.2.) gebildet worden ist. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse liegen vom Betrag her zwischen denen aus dem Nordwest- und Südwestsektor. Somit werden auch in anthropogen belasteten Luftmassen signifikante Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet, jedoch weniger als in unbelasteten. Voraussetzung dafür ist jedoch, wie die Modellrechnungen im Anhang 3 zeigen, daß die Luftmassen "gealtert", also die Stickoxide schon zum großen Teil abreagiert sein müssen.

Diese Sortierung wurde hier für den Sommer gezeigt, aber auch für die übrigen Jahreszeiten durchgeführt. Die Konzentrationsmittelwerte sind sowohl für den Winter, als auch für den gesamten Meßzeitraum in der Tabelle im Anhang 1 angegeben.

Für die weitere Interpretation werden nur noch sonnige Perioden betrachtet.

## 5.4. Interpretation der Meßergebnisse

### 5.4.1. Korrelation der $H_2O_2$ - und $NO_x$ -Mischungsverhältnisse

In Abbildung 5.5 wurden die auf der Station Schauinsland gemessenen sommerlichen  $H_2O_2$ -Konzentrationen gegen die simultan aufgenommenen  $NO_x$ -Mischungsverhältnisse aufgetragen.

Um einen großen dynamischen Bereich in den  $NO_x$ -Mischungsverhältnissen untersuchen zu können, wurde keine Sortierung nach Windrichtung vorgenommen.

Bei der Auftragung zeigt sich folgendes Bild: Bei  $NO_x$ -Mischungsverhältnissen über 5 ppb gibt es keine  $H_2O_2$ -Werte über 0.5 ppb und bei  $NO_x$ -Konzentrationen über 10 ppb liegen die  $H_2O_2$ -Konzentrationen sogar unterhalb von 0.3 ppb. Andererseits werden  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse oberhalb von 2 ppb nur bei  $NO_x$ -Konzentrationen unter 2 ppb und höchste  $H_2O_2$ -Werte bis 4 ppb nur bei  $NO_x$ -Werten um 1 ppb beobachtet. Quantitativ ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Flugzeugmessungen in der PBL über dem Norden der USA im Sommer 1988 gefunden (Tremmel et al., 1992).

In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse der Euro-RADM-Modellrechnungen in gleicher Auftragung dargestellt. Da die Meßwerte an der Schauinslandstation unter verschiedenen Bedingungen, wie Alter der Luftmassen,  $NO_x$ - und Kohlenwasserstoffkonzentrationen, aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.6 alle Modellsimulationen mit Anfangskonzentrationen für  $NO_x$  von 5, 10, 20 und 50 ppb und VOC/ $NO_x$ -Verhältnissen von 2, 3, 4 und 5 ppbC/ppb zusammengefaßt.

Sowohl die Meßwerte, als auch die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen eine starke Abhängigkeit der  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse von der  $NO_x$ -Konzentration.

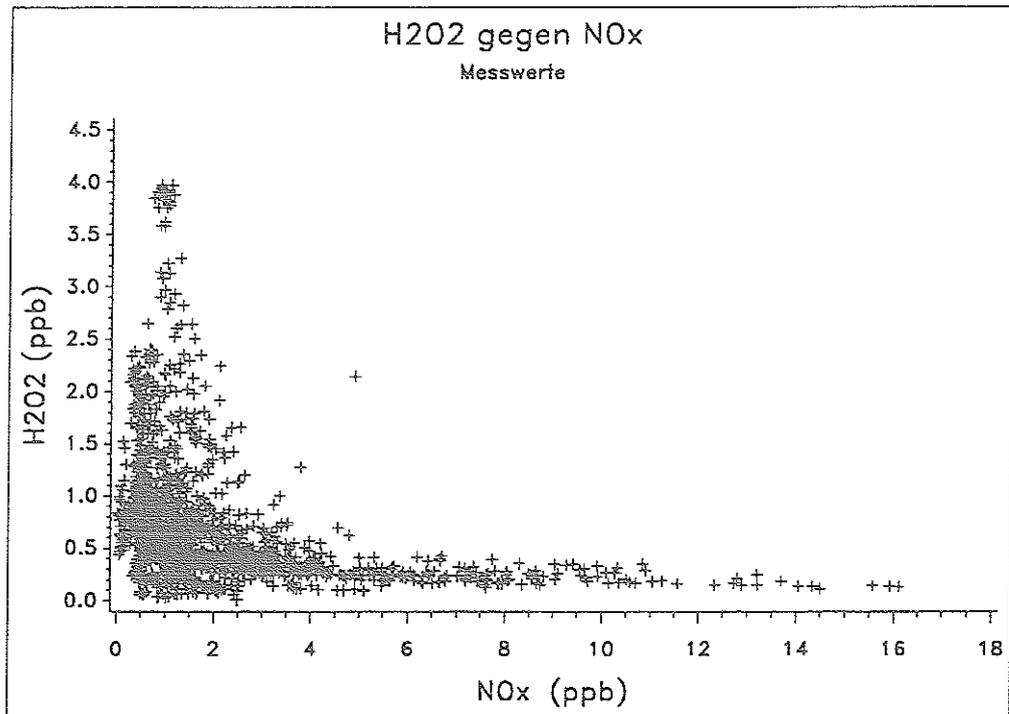


Abb. 5.5: Auftragung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen gegen das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis für sonnige Perioden im Sommer. + : 10-Minuten-Mittelwerte

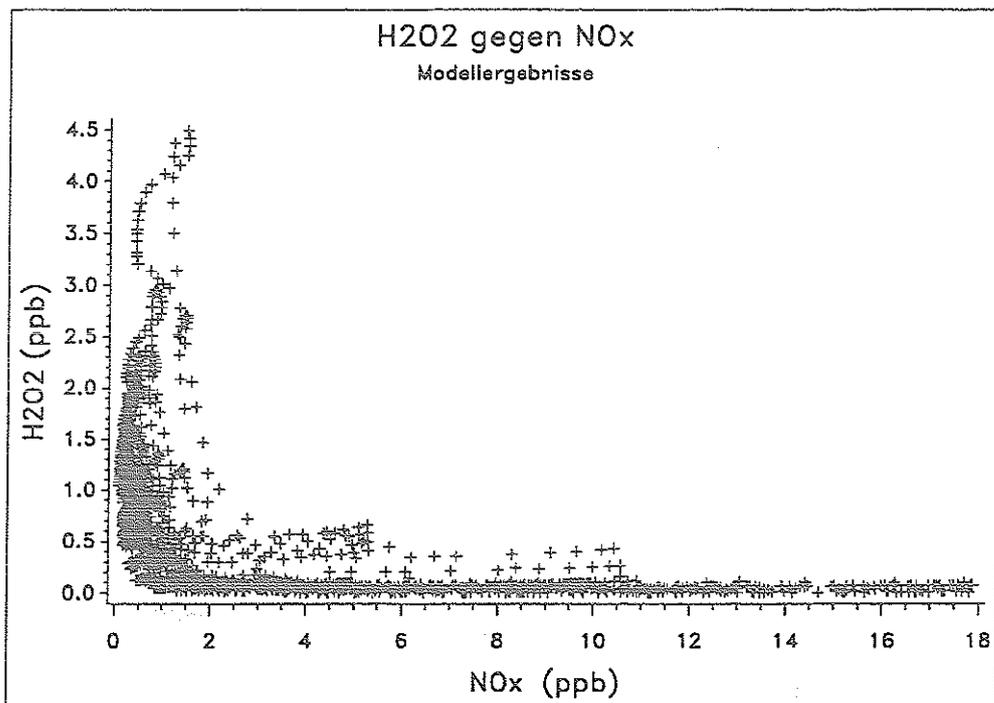


Abb. 5.6: Auftragung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen gegen das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis Modellrechnungen für verschiedene  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen und  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnisse + : Ergebnis nach einem Zeitschritt

Bei niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zeigen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Meßergebnisse eine hohe Variabilität. Somit sind niedrige  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zwar Grundvoraussetzung für hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse, es gibt aber noch weitere Faktoren, die das Mischungsverhältnis von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmen. So erreichen Luftmassen den Meßort, bei denen sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  unterschiedlich lange akkumulieren konnte, da z.B. die sonnigen Perioden unterschiedlich lang andauern. Eine weitere Erklärung ist, daß zum Teil bodennahe Luftmassen an den Meßort antransportiert werden, so daß durch trockene Deposition bereits ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder entfernt wurde.

Bei hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen können geringe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse ebenfalls durch Depositionseffekte verursacht werden. Hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen sind in der Regel ein Indiz für bodennahe Luftschichten, in denen die trockene Deposition (während sonniger Perioden) die Hauptsenke für  $\text{H}_2\text{O}_2$  darstellt. Hauptursache ist aber, wie auch die Modellsimulation zeigen, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion durch hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen effektiv unterdrückt wird.

Sehr hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse von über 3 ppb kommen sowohl bei den Meßwerten, als auch bei den Modellergebnissen vor.

Die hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Meßwerte von 3 bis 4 ppb wurden in der Nacht vom 24. zum 25.8.1990 aufgenommen. Am gleichen Tag (25.8.) wurden auch an der Meßstation Wank (47° N, 11° E) außergewöhnlich hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse detektiert (Junkermann et al., 1992). Trajektorienberechnungen ausgehend von der Meßstation Hohenpeissenberg (47°48' N, 11°01' E) ergaben, daß in allen Höhenlagen Luftmassen aus dem Mittelmeerraum zur Meßstation transportiert wurden (Junkermann et al., 1992). Diese extrem hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen lassen sich allerdings nicht allein durch die Breitengradabhängige Zunahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion erklären (40-50 ppt pro Breitengrad, siehe Kapitel 4.5.). Junkermann führt als mögliche Erklärung an, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in stark anthropogen belasteten Luftmassen (z.B. aus der Po-Ebene (Junkermann et al., 1992)) durch den Abbau der längerlebigen Kohlenwasserstoffe (nach Aufhebung der Behinderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion durch  $\text{NO}_x$ ) während des Transportes nach Norden gebildet worden ist. Allerdings liegen die Konzentrationen aller am Schauenland in dieser Periode gemessenen längerlebigen Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_5$  - Alkane und Acetylen) niedriger als die sommerlichen Mittelwerte für diesen Windsektor (Klemp, priv. Mitteilung), weshalb diese Erklärung unwahrscheinlich ist.

Als weitere mögliche Erklärung führt Junkermann an, daß aufgrund reduzierter Senken südlich der Alpen (geringes Niederschlagsaufkommen) oder durch effektive

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion in nicht ausregnenden Wolken diese hohe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration akkumuliert worden ist. Diese Hypothesen können allerdings mit den vorliegenden Messungen nicht verifiziert werden.

Da diese Meßpunkte im Vergleich zu den übrigen Ergebnissen der Langzeitmessung ein atypisches Verhalten aufweisen, wurden sie für die weiteren Interpretationen nicht mehr verwendet.

Die extrem hohen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse bis zu 4.5 ppb bei den Modellsimulationen werden bei höchsten Kohlenwasserstoffkonzentrationen ([VOC]<sub>0</sub>=250 ppb) und VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnissen (V=5) am dritten Tag der Modellsimulationen, also nachdem die Stickoxide weitestgehend abreagiert sind, gebildet.

Da diese hohen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse an der Schauinslandstation nicht oder nur in Ausnahmefällen (s.o.) beobachtet werden, läßt den Schluß zu, daß derartig lange Akkumulationszeiten (≥ 3 Tage) in Verbindung mit anfänglich hoch anthropogen belasteten Luftmassen nicht vorkommen, oder daß die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bereits vorher z.B. durch Depositionsprozesse wieder herabgesetzt wurde.

Bei hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen zeigt sich ein abweichendes Verhalten zwischen Modell und Messung. Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Meßwerte liegen deutlich höher als die Modellergebnisse. Diese Unterschiede könnten dadurch verursacht sein, daß die Anfangskonzentrationen für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Modell mit 0.1 ppb zu niedrig abgeschätzt wurden. Die Annahme einer Startkonzentration von 0.2 ppb für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> würde die Meßergebnisse besser wiedergeben.

Ein weiterer Unterschied zwischen Modell und Messung ist der bei den Modellergebnissen sichtbare relativ scharfe Übergang zwischen den niedrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen bei NO<sub>x</sub>-Konzentrationen > 2 ppb und dem großen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationsbereich für NO<sub>x</sub>-Werte < 2 ppb. Dieser Übergang ist in den Meßwerten nicht so deutlich ausgeprägt.

Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten zwischen Modell und Messung könnte zum einen wiederum in den Annahmen für die Randbedingungen der Modellsimulationen liegen: Sind die VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse in den Luftmassen, die an die Meßstation antransportiert werden, höher als im Modell angenommen, so werden bereits bei höheren NO<sub>x</sub>-Konzentrationen signifikante Mengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produziert, was die im Vergleich zu den Modellergebnissen höheren gemessenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich zwischen 2 - 5 ppb NO<sub>x</sub> erklären würde.

Zum anderen kann das abweichende Verhalten auch durch Mischung bodennaher, NO<sub>x</sub>-reicher Luft mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-reicher Luft aus der freien Troposphäre verursacht

werden. Im Modell sind keine Transport- und Mischungsprozesse enthalten.

Insgesamt spiegelt sich in der Korrelation der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Werte der schon in Kapitel 2.4.2. besprochene starke Einfluß der  $\text{NO}_x$ -Konzentration auf das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnis wieder.

#### 5.4.2. Korrelation der $\text{H}_2\text{O}_2$ - und $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse

Die Stickoxidkonzentration bestimmt das Kanalverhältnis zwischen  $\text{O}_x$ - und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion. Deshalb wurde die Auftragung (Abbildung 5.7) der am Schauinsland gemessenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Werte gegen die  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse nach verschiedenen Klassen von  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen sortiert. Obwohl im Kapitel 5.2.2. die Sensitivität der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Produktion gegenüber  $\text{NO}_x$  herausgestellt wurde, muß nach  $\text{NO}_y$ -Klassen sortiert werden, da Luftmassen unterschiedlichen Alters und damit unterschiedlichen Grades der Abreaktion der Stickoxide den Meßort erreichen.  $\text{NO}_y$  ist, bei Vernachlässigung der Depositionseffekte, näherungsweise ein Maß für die ursprünglich in die Luftmasse injizierte Menge an  $\text{NO}_x$  ( $(\text{NO}_y)_t \approx (\text{NO}_x)_0$ ).

Die Ergebnisse der Euro-RADM-Modellrechnungen wurden ebenfalls nach  $\text{NO}_y$ -Klassen sortiert und in die gleiche Graphik aufgenommen. Da auch innerhalb eines Windrichtungssektors Luftmassen mit variierender  $\text{NO}_x$ - und Kohlenwasserstoffbelastung den Meßort erreichen, wurden die Ergebnisse aller Modellrechnungen zusammengefaßt. Da die Luftmassen, die aus dem Nordwestsektor an den Meßort antransportiert werden, noch mit relativ frischen anthropogenen Emissionen belastet und Luftmassen aus dem Südwest- und Südsüdostsektor bereits photochemisch gealtert sind (s. Kap. 4.2.2.), wurden für den Nordwestsektor die Ergebnisse der Modellrechnungen des 1. und 2. Tages und für den Südwest- und Südsüdostsektor die des 2. und 3. Tages (s. Kapitel 5.2.1.) der Modellsimulation für den Vergleich mit den Meßwerten herangezogen.

Um den generellen Trend der Daten zu verdeutlichen, wurde eine Spline-Interpolation als durchgezogene Linie (Meßwerte: schwarz; Modell: grün) in die Graphik aufgenommen. Es ergibt sich das in Abbildung 5.7 dargestellte Bild.



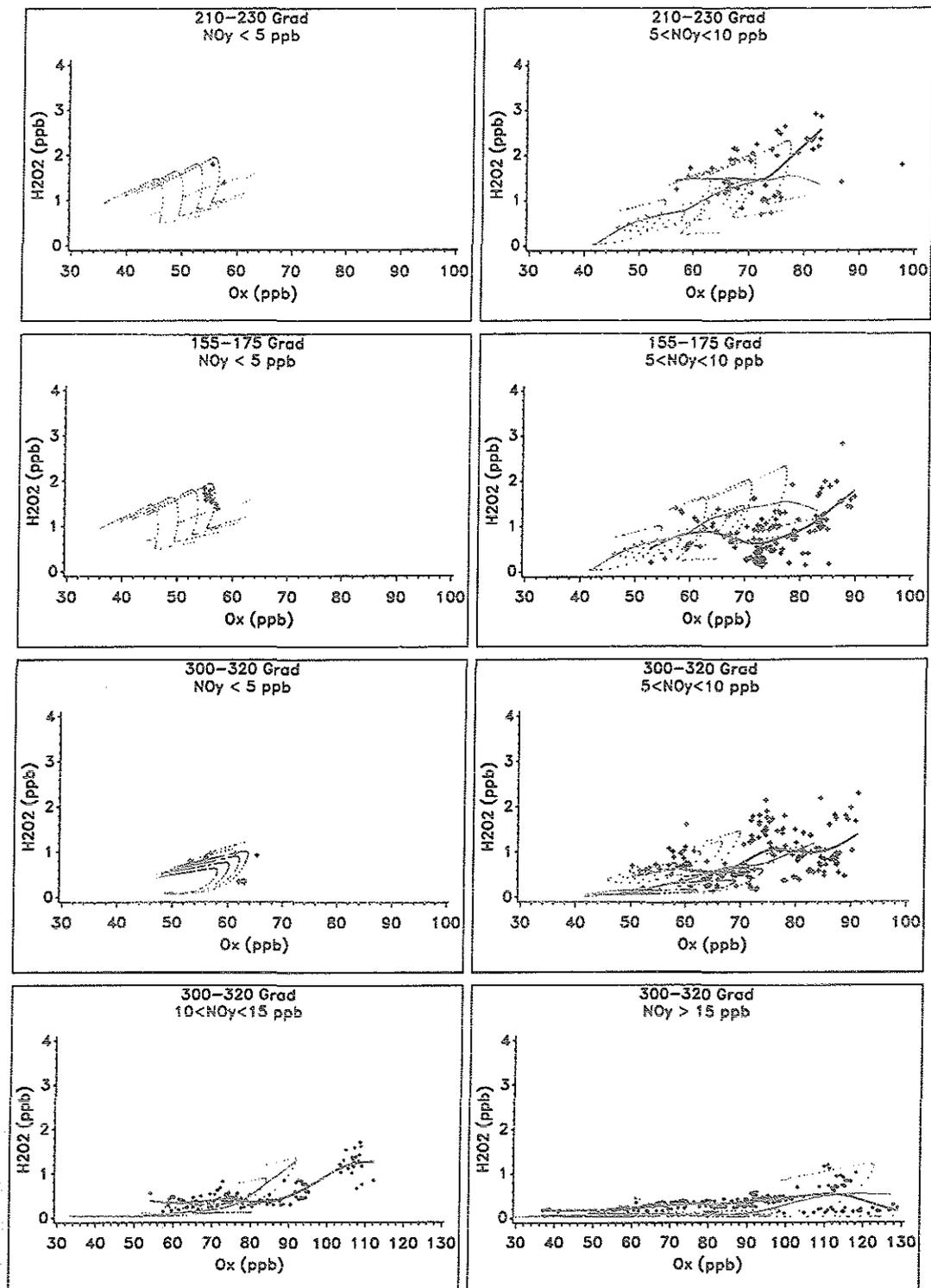


Abb. 5.7: Auftragung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- gegen die O<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse für Sommer und sonnige Perioden, sortiert nach Hauptwindrichtungen und NO<sub>y</sub>-Klassen.

- + (schwarz) : Meßwerte (10-Minuten-Mittelwerte)
- (blau) : Spline-Interpolation der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Meßwerte
- (rot) : Ergebnisse der Modellsimulationen
- (grün) : Spline-Interpolation der errechneten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author outlines the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary data collection techniques. The analysis focuses on identifying trends and patterns over time, which is crucial for making informed decisions.

The third part of the document provides a detailed breakdown of the results. It shows that there has been a significant increase in sales volume, particularly in the online channel. This is attributed to the implementation of the new marketing strategy and the improved user experience on the website.

The final conclusion states that the overall performance has been positive, but there are still areas for improvement. The author suggests focusing on enhancing customer service and exploring new market segments to further drive growth.

Für die  $\text{NO}_y$ -Klasse  $< 5$  ppb sind nur wenige Datenpunkte vorhanden, so daß dort keine Korrelation zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_x$  festgestellt werden kann. Die Meßwerte liegen im Bereich der Modellergebnisse. Der Vergleich zwischen den einzelnen Windsektoren zeigt, daß die Meßwerte aus dem Südwest- und Südsüdostsektor bei ähnlichen  $\text{O}_x$ -Konzentrationen vergleichbare  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse zeigen, während die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration bei Luftmassen aus dem Nordwestsektor deutlich niedriger ist. Das deutet darauf hin, daß in den Luftmassen aus dem Nordwestsektor noch nicht genügend Reaktionszeit zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung zur Verfügung stand.

Im Bereich der  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen zwischen 5 und 10 ppb ergibt sich zwischen den  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnissen sowohl im Modell als auch bei den Meßwerten eine positive Korrelation. Es werden durchschnittlich über den jeweiligen  $\text{O}_x$ -Konzentrationsbereich, unabhängig davon aus welchen Windrichtungssektor die Luftmassen antransportiert wurden, etwa 35 - 45 ppt  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro ppb  $\text{O}_x$  gebildet.

Bei Luftmassen aus dem Südwestsektor liegen die Meßpunkte tendenziell im oberen Bereich der Modellergebnisse. Wahrscheinlich ist das  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnis bei Luftmassen aus dem Südwestsektor (möglicherweise durch natürliche Kohlenwasserstoffquellen; Klemp et al, 1993) höher als im Modell angenommen. Dagegen liegen die Meßwerte bei Luftmassen aus dem Südsüdostsektor eher im unteren Bereich der Modellergebnisse. Eine mögliche Erklärung ist, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung durch die ursprünglich höhere Belastung mit  $\text{NO}_x$  bei Luftmassen aus dieser Windrichtung zunächst unterdrückt wurde. Die Meßwerte für Luftmassen aus dem Nordwestsektor liegen sowohl für  $\text{H}_2\text{O}_2$  als auch für  $\text{O}_x$  etwas höher als die entsprechenden Modellergebnisse. Das könnte dadurch verursacht worden sein, daß im Modell die Anfangskonzentrationen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0.1 ppb;  $\text{O}_3$ : 50 ppb) zu niedrig angesetzt wurden: Beim Antransport der Luftmassen über den Rheingraben könnten durch antropogene Emissionen, die schon länger als 2 Tage zurückliegen, mehr als die im Modell eingesetzten Anfangskonzentrationen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_x$  gebildet worden sein.

Im Bereich der  $\text{NO}_y$ -Konzentration zwischen 10 und 15 ppb sowie  $> 15$  ppb gibt es sowohl im Südwest- als auch im Südsüdostsektor keine Beobachtungen, die die Auswahlkriterien (Sommer, sonnige Perioden, gleichzeitige  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Messung) erfüllen.

In der  $\text{NO}_y$ -Klasse 10 - 15 ppb für Luftmassen aus dem Nordwestsektor zeigen Modellergebnisse und Meßwerte generell den gleichen Trend. Allerdings liegen die gemessenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse aus den oben schon angeführten Gründen höher als die Modellergebnisse. Bei geringen und mittleren  $\text{O}_x$ -Konzentrationen sind die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse relativ gering ( $\ll 1$  ppb). Erst bei höherer

$O_x$ -Konzentration (im Modell ab etwa 80 ppb; bei den Meßdaten ab ca. 90 ppb) gibt es signifikant höhere  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse (z. T.  $>1$  ppb). Insgesamt zeigt sich, wie schon im  $NO_y$ -Bereich 5 - 10 ppb, eine positive Korrelation zwischen  $H_2O_2$  und  $O_x$ , allerdings werden über den hier mit Daten belegten  $O_x$ -Konzentrationsbereich nur noch etwa 25 - 35 ppt  $H_2O_2$  pro ppb  $O_x$  gebildet.

Für  $NO_y$ -Konzentrationen  $> 15$  ppb liegen die Meßwerte wiederum über den Modell-ergebnissen. Modell und Messung zeigen aber den gleichen Trend. Signifikante  $H_2O_2$ -Mengen ( $\gg 0.5$  ppb) kommen erst ab ca. 100 (Modell) bzw. 110 (Messung) ppb  $O_x$  vor. Es ergibt sich immer noch eine eindeutige positive Korrelation zwischen  $H_2O_2$  und  $O_x$ , allerdings werden über den  $O_x$ -Konzentrationsbereich nur noch etwa 5 - 10 ppt  $H_2O_2$  pro ppb  $O_x$  gebildet.

Insgesamt zeigt sich anhand von Abb. 5.7, daß mit steigender  $NO_y$ -Konzentration die  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse geringer und die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse größer werden. Das beweist den Einfluß der Stickoxide auf die  $H_2O_2$ - und  $O_x$ -Produktion sowie auf das Verhältnis zwischen  $H_2O_2$  und  $O_x$ . Weiterhin geht aus Abb. 5.7 hervor, daß sich für die drei besprochenen Windsektoren und alle  $NO_y$ -Bereiche, die ausreichend mit Meßdaten belegt sind, eine positive Korrelation zwischen  $H_2O_2$  und  $O_x$  ergibt. Dieses Verhalten läßt den Schluß zu, daß, für die Bedingungen an der Meßstation, unabhängig von der Stickoxidbelastung der jeweiligen Luftmasse, immer noch signifikante Mengen an  $H_2O_2$  produziert werden; d.h. selbst bei hohen Stickoxidkonzentrationen werden Reaktionen von Peroxiradikalen untereinander nicht vollständig unterdrückt. Das deutet auf eine  $NO_x$ -Limitierung der Ozonbildung hin.

Diese Aussage kann aber allein mit der Auftragung der gemessenen  $H_2O_2$ - und  $O_x$ -Konzentrationen nicht verifiziert werden. Eine positive Korrelation zwischen  $H_2O_2$  und  $O_x$  würde auch resultieren, wenn bei der chemischen Alterung einer Luftmasse zunächst ausschließlich  $O_x$  und erst nachdem ein großer Teil des  $NO_x$  in für die Ozonbildung nicht mehr aktive Spezies umgewandelt wurde ( $HNO_3$ ,  $NO_3^-$ , usw.), auch  $H_2O_2$  produziert wird.

Es stellt sich also die Frage, ob die  $NO_x$ -Limitierung der Ozonproduktion schon bei jungen Luftmassen vorhanden ist, oder erst mit zunehmender Alterung der Luftmassen einsetzt bzw. ob  $H_2O_2$  und  $O_x$  simultan oder konsekutiv gebildet werden.

### 5.4.3. NO<sub>x</sub>-Limitierung der Ozonproduktion

Zunächst wird untersucht, wie sich die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und O<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit des Luftmassenalters verhalten. Die zeitliche Entwicklung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion läßt sich an nur einer Meßstation nicht verfolgen. Ebenso ist das in Kapitel 5.1. und 5.2.2. als Zeitachse verwendete Strahlungsintegral bei Außenluftmessungen nicht zugänglich. Da jedoch Luftmassen mit unterschiedlichem Grad der Abreaktion den Meßort erreichen, kann statistisch eine "quasizeitliche Abfolge" erfaßt werden. Deshalb wird zunächst der Begriff des "chemischen Alters" definiert:

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, werden Stickoxide vornehmlich als NO emittiert und stehen im Gleichgewicht mit NO<sub>2</sub>. Durch oxidativen Abbau werden sie zu photochemisch inaktiven Spezies (HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> usw.) konvertiert. Maßgeblich dabei ist die Reaktion

$$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3 \quad (45).$$

Unter der Annahme, daß NO<sub>y</sub> die ursprünglich in die Luftmasse injizierte Menge an NO<sub>x</sub> wiedergibt ([NO<sub>y</sub>] = [NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub>) und mit [NO<sub>x</sub>] = α[NO<sub>2</sub>] und k<sub>45</sub><sup>\*</sup> = αk<sub>45</sub>, wobei α den Anteil von NO<sub>2</sub> am NO<sub>x</sub> beschreibt, gilt:

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} \approx \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{45}^* \cdot [\text{OH}][\text{NO}_x]$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{NO}_x]_b}^{[\text{NO}_x]_l} \frac{1}{[\text{NO}_x]} \cdot d[\text{NO}_x] = \int_0^t k_{45}^* [\text{OH}] dt \Leftrightarrow \ln \frac{[\text{NO}_y]}{[\text{NO}_x]} = k_{45}^* \int_0^t [\text{OH}] dt \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Somit stellt der Ausdruck ln(NO<sub>y</sub>/NO<sub>x</sub>), im folgenden als "chemisches Alter" bezeichnet, ein gutes Maß für den Grad der Abreaktion einer Luftmasse dar, da er in erster Näherung die "OH-Dosis" wiedergibt, der die Luftmasse ausgesetzt war. Stickoxide und Kohlenwasserstoffe werden primär über OH abgebaut (siehe Kapitel 2.4.2.). Das in Kapitel 5.1. verwendete Strahlungsintegral beschreibt indirekt ebenfalls die "OH-Dosis", da die Hauptquelle für OH die Ozonphotolyse mit anschließender Reaktion des angeregten Sauerstoffatoms mit H<sub>2</sub>O (Kapitel 2.1.3., Reaktion 7 - 9) und J<sub>NO<sub>2</sub></sub> in erster Näherung proportional zu J<sub>(O<sub>1</sub>D)</sub> ist (Junkermann et al., 1989).

Die mittlere Lebensdauer für NO<sub>x</sub> liegt im Sommer zwischen einigen Stunden und einem Tag (siehe Modellrechnungen im Anhang 3 oder Volz-Thomas et al, 1993). Die mittlere Lebensdauer für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in boden-nahen Luftschichten beträgt ebenfalls ca. 1 Tag (Kap. 2.2.3.). Somit ist der Ausdruck ln(NO<sub>y</sub>/NO<sub>x</sub>) als Maß für das Luftmassenalter zur Verfolgung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion anwendbar.

Bei höheren Luftmassenaltern wird  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$  zunehmend unbestimmt. Somit können nur Luftmassen untersucht werden, bei denen die  $\text{NO}_x$ -Emissionen nicht wesentlich länger als einen Tag zurückliegen. Deshalb werden im folgenden nur noch Meßdaten verwendet, die während Windrichtung Nordwest (Sommer, sonnige Perioden) und tagsüber aufgenommen wurden, da dann Luftmassen aus dem Rheingraben und der Stadt Freiburg an den Meßort antransportiert werden (s. Kapitel 4.2.2.).

In Abbildung 5.8 sind in der linken Spalte die Modell- und in der rechten die Meßergebnisse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse gegen das Luftmassenalter getrennt für drei  $\text{NO}_y$ -Bereiche ( $\text{NO}_y < 10$  ppb;  $10 < \text{NO}_y < 15$  ppb;  $\text{NO}_y > 15$  ppb) aufgetragen. Die Kreuze stellen die Ergebnisse der einzelnen Zeitschritte der Modellsimulationen bzw. die 10-Minuten Mittelwerte der Meßwerte dar. Die durchgezogene Linie ist eine Spline-Interpolation zur Verdeutlichung des Trends in den Daten.

Bei allen drei  $\text{NO}_y$ -Bereichen ist im Mittel eine Zunahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse mit zunehmendem chem. Alter zu verzeichnen. Bei den Meßergebnissen nehmen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse im  $\text{NO}_y$ -Bereich I ( $< 10$  ppb) näherungsweise linear über das beobachtbare Intervall des chem. Alters zu. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich II (10 bis 15 ppb) nimmt die mittlere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration zunächst langsamer zu als im Bereich I. Ab einem chem. Alter entsprechend  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)=2.2$  ist eine relativ große Steigung zu verzeichnen. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich III ( $> 15$  ppb) steigen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen mit zunehmendem Alter im Mittel zwar immer noch an, aber mit einer gegenüber den Klassen I und II geringeren Steigung. Für chem. Alter entsprechend  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)>2$  ist infolge der geringen Datenmenge keine statistisch abgesicherte Aussage mehr möglich, die einzelnen Meßpunkte mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen über 0.5 ppb deuten aber darauf hin, daß in diesem Bereich durchaus signifikante  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mengen produziert werden können.

Dieser Verlauf der Meßdaten wird von den Modellsimulationen qualitativ reproduziert: Im  $\text{NO}_y$ -Bereich I nimmt das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnis ab einem chemischen Alter von etwa 0.5 stetig zu. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich II und III findet bei kleinen und mittleren chem. Altern praktisch keine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion statt. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich II werden erst ab einem chemischen Alter von etwa 1.9, im  $\text{NO}_y$ -Bereich III ab etwa 2.2 signifikante  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse ( $\geq 0.3$  ppb) erreicht.

Eine lineare Zunahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration mit fortschreitendem Luftmassenalter wie sie in den Meßergebnissen im  $\text{NO}_y$ -Bereich I zu beobachten ist, läßt auf eine konstante  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion schließen. Das deutet darauf hin, daß in diesem Bereich

Modellergebnisse

Meßwerte

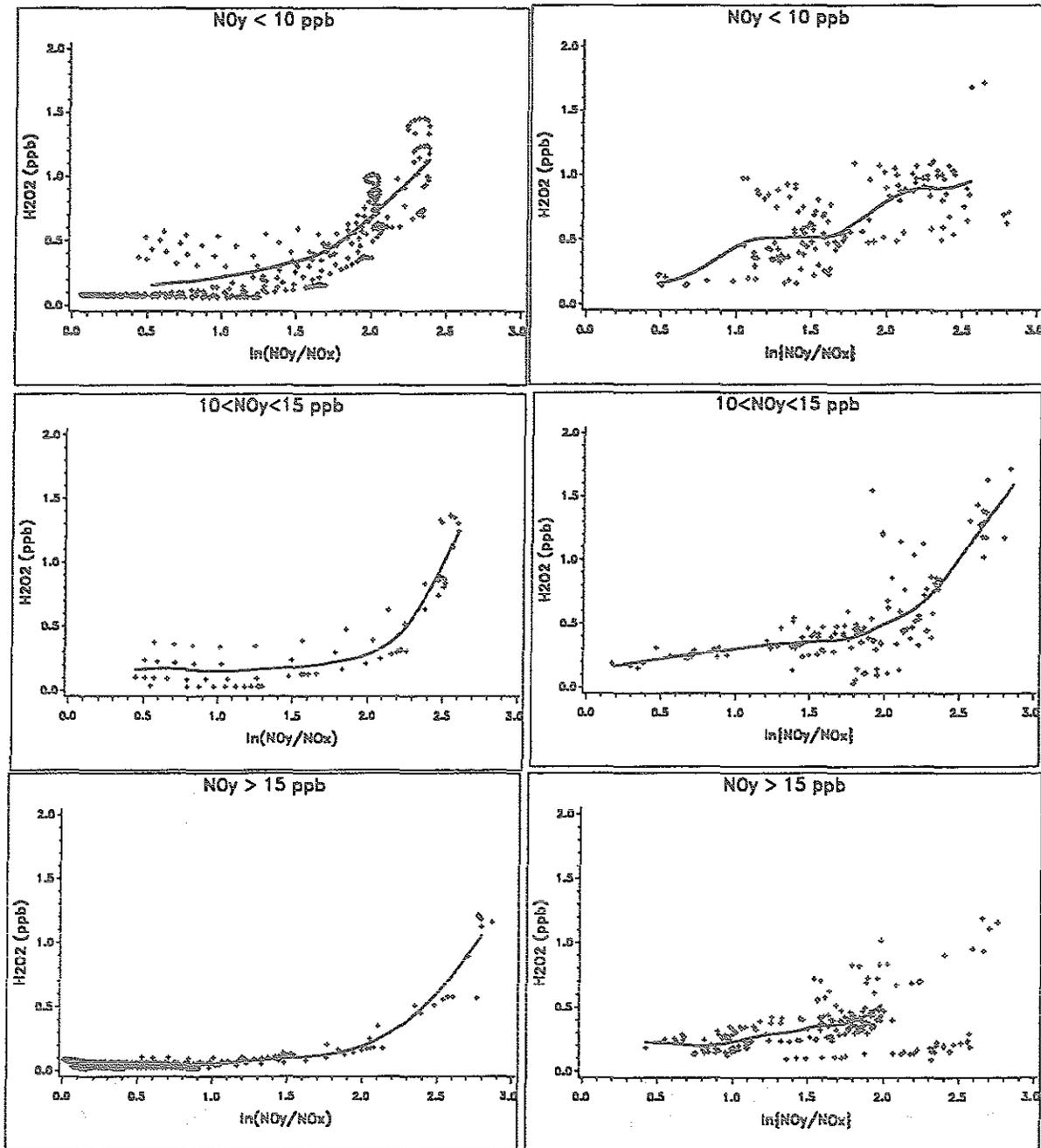


Abb. 5.8 :  $H_2O_2$ -Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit des chemischen Alters, sortiert nach verschiedenen  $NO_y$ -Klassen.

Linke Spalte: Modellergebnisse, rechte Spalte: Meßwerte

+ : Ergebnis nach einem Zeitschritt der Modellsimulationen bzw.

○ : 10-Min.-Mittel der Meßwerte

— : Spline-Interpolation

die  $\text{NO}_x$ -Konzentration keinen Einfluß auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung nimmt. Dagegen bedeutet ein exponentieller Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse mit zunehmendem chemischen Alter eine ständige Produktionssteigerung. Das zeigt, daß bei Alterung der Luftmassen und somit kleiner werdender  $\text{NO}_x$ -Menge die Hydroperoxidradikale in zunehmendem Maße nach Reaktion (1) abreagieren.

Abweichungen zwischen Modellergebnissen und Meßwerten treten bei allen 3  $\text{NO}_y$ -Klassen im Bereich des chemischen Alters von 0.5 bis etwa 2.2 auf. In diesem Bereich werden die errechneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse gegenüber den Meßdaten unterschätzt. Diese Diskrepanz zwischen Modell und Messung könnte, wie schon im Kapitel 5.4.2. besprochen, durch eine zu niedrige Abschätzung der Anfangskonzentration für  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder des  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnisses erklärt werden.

Weiterhin könnten die gegenüber den Modellrechnungen relativ zu hohen Meßwerte auch durch Mischung von jungen Luftmassen mit weitestgehend abreagierten Luftmassen, in denen bereits signifikante Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet wurden, verursacht worden sein. Dem Modell liegen allein chemische Reaktionsgleichungen zugrunde. Es werden keine Mischungsprozesse berücksichtigt. Der mögliche Einfluß von Mischungsprozessen wird nach der Auftragung des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses (Seite 105) ausführlich diskutiert.

In Abbildung 5.9 sind die  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse gegen das chemische Alter aufgetragen. Die linke Spalte zeigt die Ergebnisse der Modellrechnungen, die rechte die Meßwerte. Darstellungsweise und Einteilung in  $\text{NO}_y$ -Bereiche entspricht Abb. 5.8.

Zunächst werden die Meßwerte betrachtet. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich I nimmt die  $\text{O}_x$ -Konzentration über das gesamte beobachtete Intervall des chem. Alters im Mittel gering um etwa 10 ppb zu. Im Bereich II wird eine stärkere Zunahme der  $\text{O}_x$ -Konzentration von im Mittel ca. 25 ppb über ein Intervall des chem. Alters von 0.5 - 2.5 erreicht. Der Bereich III ist durch eine starke  $\text{O}_x$ -Produktion gekennzeichnet. Die  $\text{O}_x$ -Konzentration nimmt im Laufe der Alterung um ca. 40 - 60 ppb zu.

Die Modellergebnisse geben den gleichen Trend wieder. Die Zunahme der  $\text{O}_x$ -Produktion jeweils für ein Intervall des chem. Alters von 0.5-2.5 beträgt im Bereich I ebenfalls etwa 20ppb, im Bereich II ca. 30ppb und im Bereich III im Mittel etwa 40 ppb.

Die mit zunehmender Stickoxidkonzentration stärker ansteigenden  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse bei der chemischen Alterung der Luftmassen, sowie eine abnehmende Steigung in den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnissen entspricht der Erwartung einer durch Stickoxide gesteuerten Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_x$ .

Modellergebnisse

Meßwerte

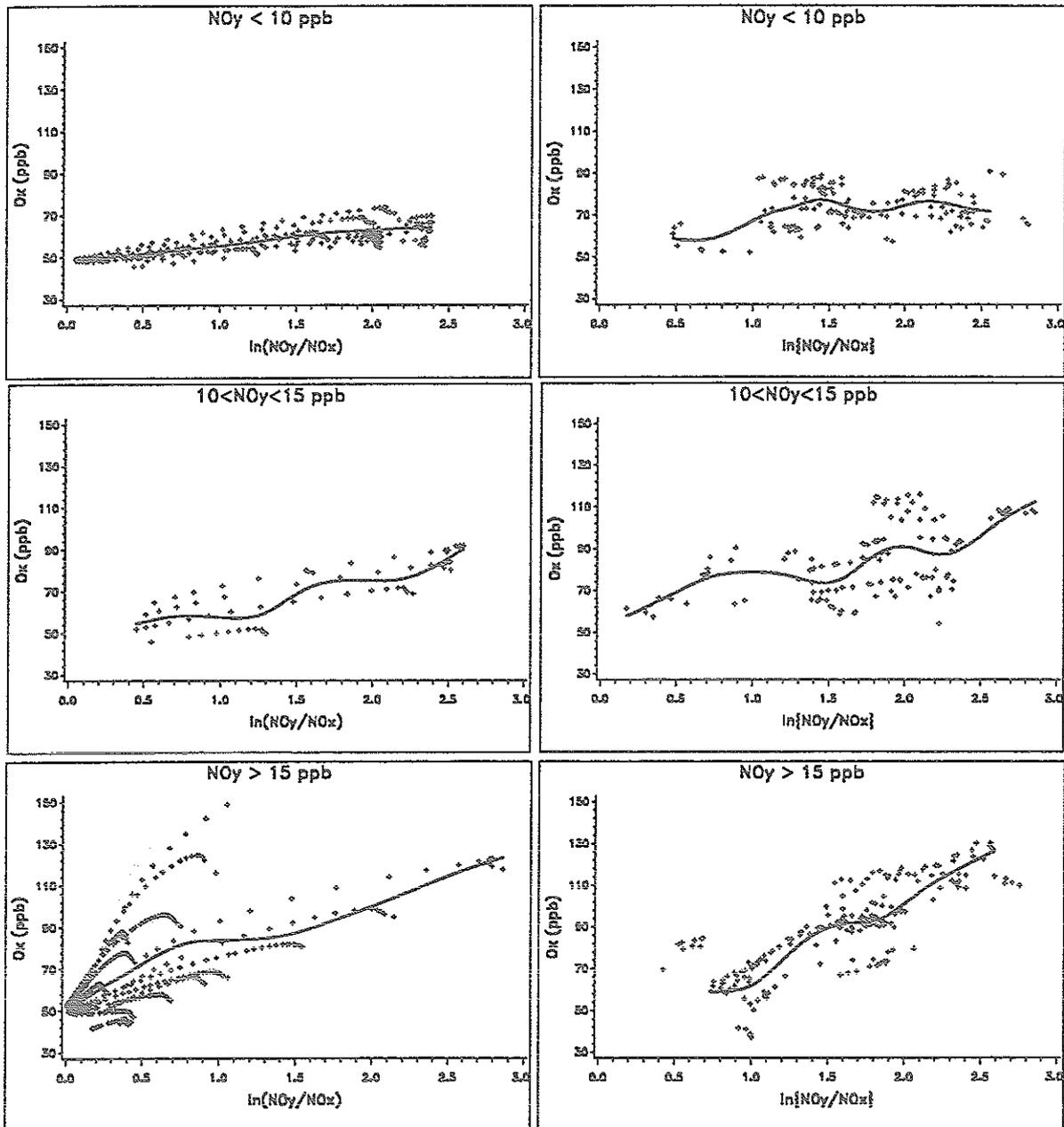


Abb. 5.9 : O<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit des chemischen Alters, sortiert nach verschiedenen NO<sub>y</sub>-Klassen.

Linke Spalte: Modellergebnisse, rechte Spalte: Meßwerte

+ : Ergebnis nach einem Zeitschritt der Modellsimulationen

bzw. 10-Min.-Mittel der Meßwerte

— : Spline-Interpolation

Um zu überprüfen, ob die Ozonproduktion in Luftmassen, die aus dem Nordwestsektor an die Meßstation antransportiert werden,  $\text{NO}_x$ -limitiert ist, wird in Abbildung 5.10 das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis gegen das chemische Alter aufgetragen. Die Darstellungsweise entspricht Abb. 5.8.

In allen drei  $\text{NO}_y$ -Bereichen nimmt das gemessene  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis mit zunehmendem chem. Alter zu. Im Bereich I ist diese Zunahme über das gesamte beobachtbare Intervall des chem. Alters vorhanden. Im Bereich II ist die Steigung zunächst gering und wegen der geringen Anzahl an Meßpunkten nicht signifikant. Erst ab einem chem. Alter von etwa 1.9 ist eine deutliche Zunahme zu verzeichnen. Im Bereich III ist insgesamt ein gegenüber den Bereichen I und II geringere, aber immer noch signifikante Zunahme vorhanden.

Die Ergebnisse der Modellsimulationen zeigen generell den gleichen Trend: Im Bereich I nimmt das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis im Mittel bereits ab einem chem. Alter von 0.5 zu. Im Bereich II steigt das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis signifikant erst ab einem chem. Alter von ca. 2.0. Im Bereich III deutet sich eine Steigung des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses erst bei noch höheren chem. Altern an.

Die in den Meßergebnissen beobachtbare Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses bei allen drei  $\text{NO}_y$ -Bereichen mit fortschreitendem chemischen Alter kann folgende Ursachen haben:

1.) Es wird relativ mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  als  $\text{O}_x$  bei der chem. Alterung der Luftmassen produziert. In Kapitel 5.2.2. wurde gezeigt, daß das Anwachsen des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses im Verlauf der Abreaktion von Luftmassen ein Indikator für eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion darstellt. Auf die Meßdaten angewendet bedeutet das, daß die Ozonproduktion in Luftmassen, die aus dem Nordwestsektor an die Meßstation antransportiert werden, für  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen  $< 10$  ppb bereits  $\text{NO}_x$ -limitiert ist. Für  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen  $> 10$  ppb tritt die  $\text{NO}_x$ -Limitierung im Bereich der Luftmassenalterung, die an der Meßstation zu beobachten ist, ein.

2.) An der  $\text{O}_x$ -Produktion sind alle Peroxiradikale ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) beteiligt, während  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur durch  $\text{HO}_2$ -Radikale gebildet wird. Die  $\text{NO}$ -Konzentration nimmt Einfluß auf das  $\text{HO}_2/\text{RO}_2$ -Verhältnis, da durch die Reaktionen



$\text{RO}_2$ -Radikale in  $\text{HO}_2$ -Radikale "konvertiert" werden. Dadurch wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion erhöht, während die  $\text{O}_x$ -Bildungsrate näherungsweise unbeeinflusst bleibt.

Modellergebnisse

Meßwerte

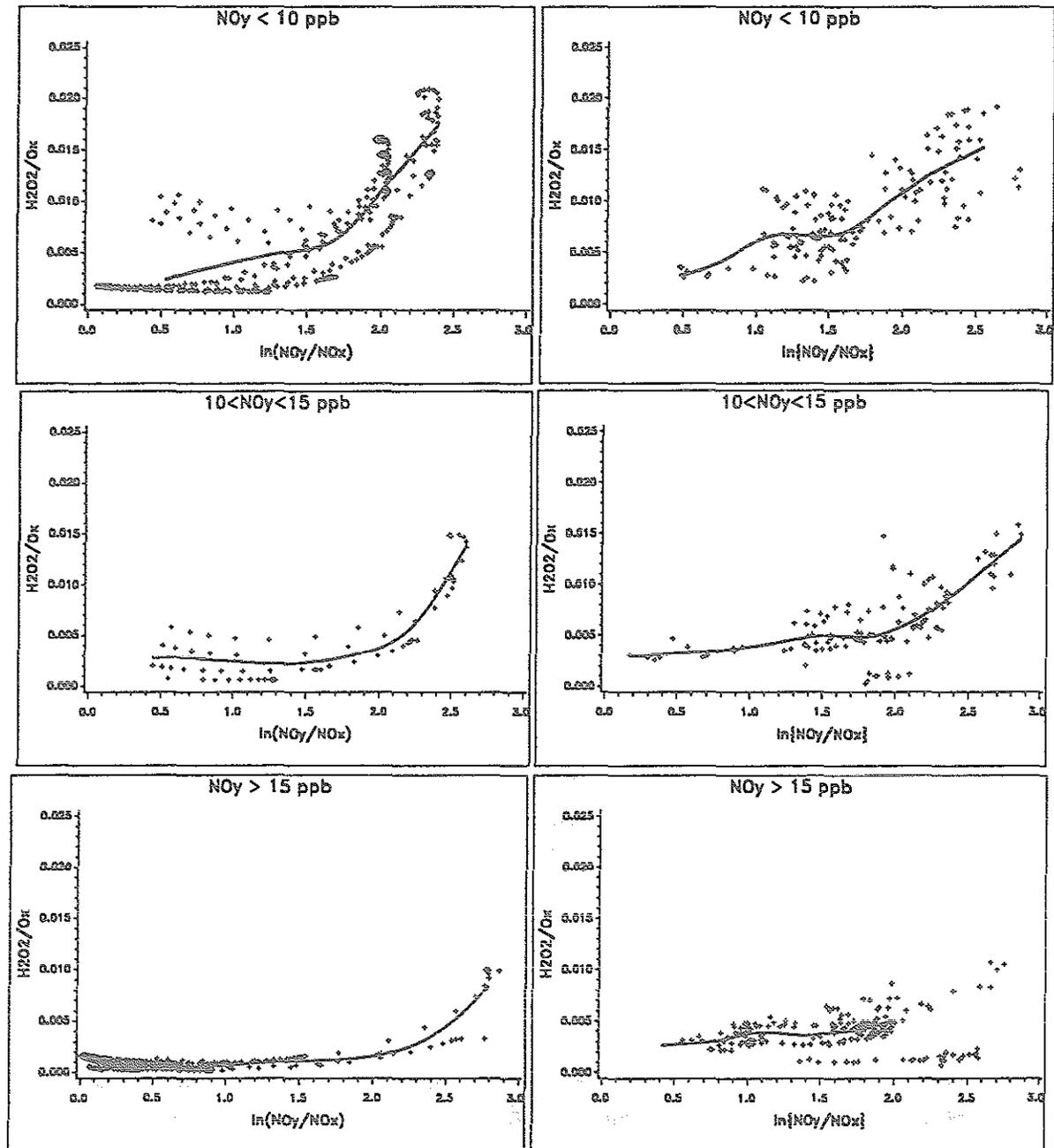


Abb. 5.10 :  $H_2O_2/O_3$ -Verhältnis in Abhängigkeit des chemischen Alters, sortiert nach verschiedenen  $NO_y$ -Klassen.

Linke Spalte: Modellergebnisse, rechte Spalte: Meßwerte

+ : Ergebnis nach einem Zeitschritt der Modellsimulationen  
bzw. 10-Min.-Mittel der Meßwerte

— : Spline-Interpolation

Diese "Konversion" ist aber umso effektiver, je höher die NO-Konzentration, je jünger also die Luftmasse ist. Das steigende  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis mit zunehmendem chem. Alter kann also durch diesen Effekt nicht verursacht werden; es wird durch ihn vielmehr abgeschwächt.

3.) Ein Ansteigen des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses würde auch resultieren, wenn  $\text{O}_x$  stärkeren Verlustprozessen als  $\text{H}_2\text{O}_2$  unterliegt. Bei einer mittleren troposphärischen Verweildauer von Ozon von ca. 3 - 7 Tagen sind allerdings die Verlustprozesse für  $\text{O}_x$  gegenüber denen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einer mittleren Lebensdauer von 1 - 2 Tagen auf der hier beobachteten Zeitskala von etwa einem Tag mit Sicherheit kleiner. Wie in Kapitel 5.2. schon besprochen sind die Verlustprozesse für Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  aneinander gekoppelt. Die wichtigste Verlustreaktion für die hier diskutierten bodennahen Luftmassen ist die trockene Deposition. Die Depositionsgeschwindigkeit ist für  $\text{H}_2\text{O}_2$  größer als für  $\text{O}_3$ . Durch Verlustprozesse nimmt also das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis ab.

4.) Eine weitere Quelle für  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann ebenfalls Einfluß auf das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis nehmen. In Frage kommen hierbei Kohlenwasserstoffe, die vorzugsweise über Ozon abgebaut werden; also hauptsächlich Terpene. Leider liegen für den hier diskutierten Meßzeitraum auf der Schauinslandstation keine Messungen von Terpenen vor, so daß nur eine Abschätzung des Einflusses vorgenommen werden kann:

Seit September 1992 werden auf der Schauinslandstation auch höhere Kohlenwasserstoffe ( $> \text{C}_6$ ) gaschromatographisch erfaßt. Die ersten Ergebnisse deuten auf eine Gesamtterpenkonzentration in der Größenordnung von höchstens 100 ppt hin (Kramp, priv. Mitteilung). Die Ausbeute der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion bei der Ozonolyse von Terpenen geben Becker et al, 1993 mit maximal 2% an. Sie wurde bei der Umsetzung von d-Limonen mit Ozon erreicht. Dieses Terpen besitzt auch eine sehr hohe Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit Ozon von  $6.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{molek}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Atkinson, 1990). Für eine konservative Abschätzung der möglichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion aus der Ozonolyse biogener Kohlenwasserstoffe wird diese maximale  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausbeute und die hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zugrunde gelegt. Wird ferner angenommen, daß die Terpenkonzentration von 100 ppt durch ständige Emission konstant gehalten wird und eine ebenfalls konstante Ozonkonzentration von 100 ppb vorliegt, so kann innerhalb von 24 Std. (das entspricht in etwa der Zeitspanne der beobachteten Alterung der Luftmassen) maximal 300 ppt  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden.

Für die  $\text{NO}_y$ -Bereiche I und II ist der Beitrag der Ozonolyse zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gesamtkonzentration vernachlässigbar. Dort wurden in der beobachteten Zeitspanne ca. 0.8

bzw. 1.6 ppb (s. Abb. 5.8)  $\text{H}_2\text{O}_2$  produziert. Weiterhin liegt in diesen  $\text{NO}_y$ -Bereichen die  $\text{O}_x$ -Konzentration in der Regel deutlich unter 100 ppb (s. Abb. 5.9), so daß die abgeschätzte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion durch die Ozonolyse nicht erreicht werden kann. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich III ist diese zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Quelle potentiell von Bedeutung, da die tatsächlich produzierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Abschätzung aus der Ozonolyse. Allerdings handelt es sich um eine konservative Abschätzung, so daß der Beitrag wahrscheinlich wesentlich geringer ist.

5.) Auf dem Transportweg vom Emissions- zum Meßort werden die Luftmassen durch vertikale Mischungsprozesse verdünnt. Durch Beimischung von Luftmassen oberhalb der Grenzschicht zu  $\text{NO}_x$ -reichen, bodennahen Luftmassen wird eine scheinbare Alterung dieser Luftmassen erreicht. Da  $\text{O}_x$  vornehmlich in bodennahen Luftschichten und  $\text{H}_2\text{O}_2$  an der Oberkante der PBL (s. Kapitel 5.3.1.) gebildet wird, verändert sich durch Mischungsprozesse auch das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis.

Luftmassen oberhalb der Grenzschicht weisen aber in der Regel geringe  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen auf. Somit ist ein möglicher Einfluß von Mischungsprozessen vornehmlich bei kleinen  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen zu erwarten. Desweiteren kann die beobachtete Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses mit steigendem chemischen Alter nur dann durch Mischungseffekte erklärt werden, wenn folgender, systematischer Effekt auftritt: Die Beimischung von Luftmassen aus höheren Luftschichten (mit entsprechend höheren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen) muß mit zunehmendem chem. Alter zunehmen.

Luftmassen, die überwiegend aus höheren Luftschichten antransportiert werden, weisen eine geringere  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität<sup>4</sup> als bodennahe Luftmassen auf. Wenn also eine systematische Beeinflussung der Meßdaten durch vertikale Mischungsprozesse vorliegt, müßte dieses Verhalten in der Auftragung der  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität gegen das chem. Alter dergestalt beobachtbar sein, daß die  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität mit zunehmendem chemischen Alter abnimmt.

---

<sup>4</sup>  $^{222}\text{Rn}$  ist ein Indikator für auf- bzw. absteigende Luftmassen. Es gast zeitlich sehr konstant aus der Erdkruste aus (Israel, 1962; Dörr et al., 1983). Die Halbwertszeit von Radon beträgt 3.8 Tage (Handbook of Chem. and Phys., 1965). Die einzige signifikante Senke ist der radioaktive Zerfall. Kurzfristige Schwankungen der Konzentration z.B. innerhalb eines Tages werden allein durch unterschiedliche vertikale Mischung verursacht (Dörr et al.; 1983).

Radonmessungen werden kontinuierlich in dem von der TOR-Station Schauinsland nur ca. 100 Meter entfernten Bundesamt für Zivilschutz (Meßstelle Schauinsland) durchgeführt. Die Meßdaten wurden freundlicherweise von Herrn Weiss und Mitarbeitern zur Verfügung gestellt.

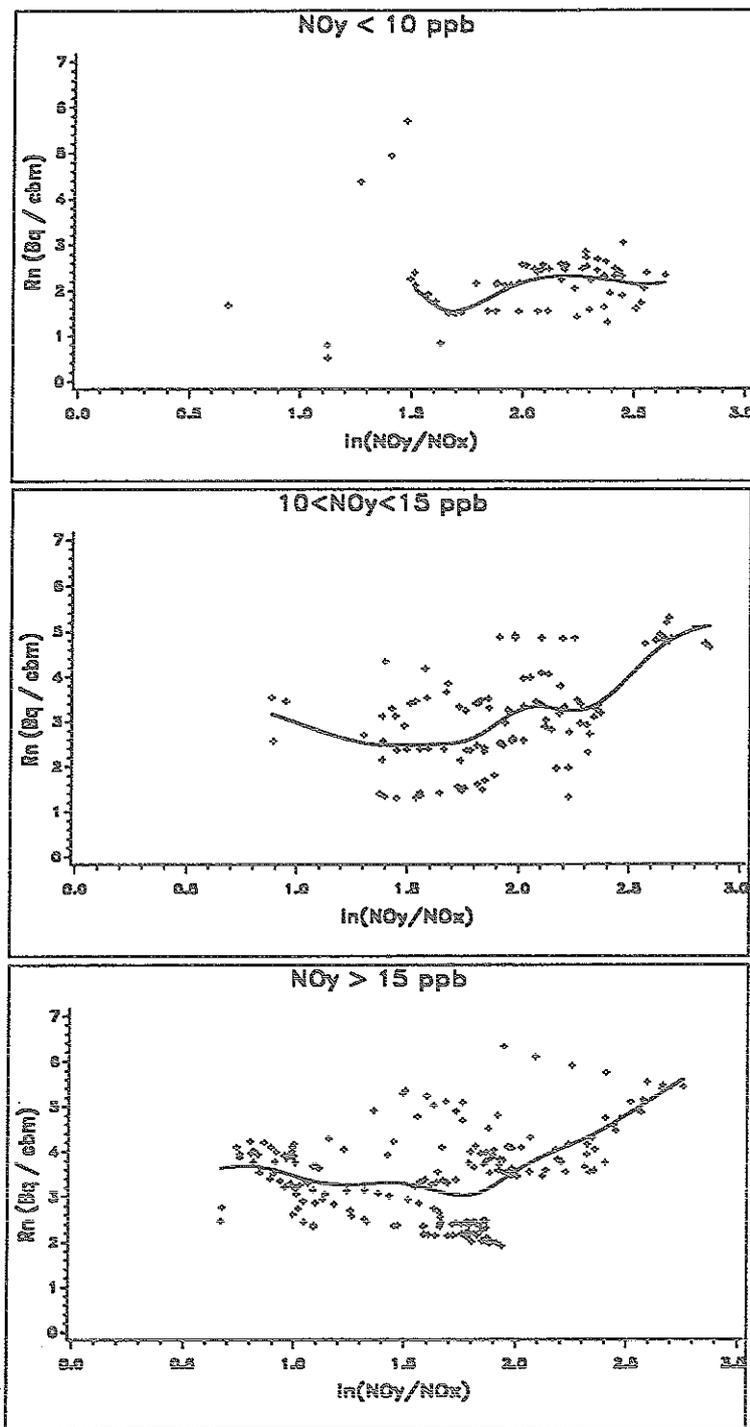


Abb. 5.11 :  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität in Abhängigkeit des chemischen Alters, sortiert nach verschiedenen  $\text{NO}_y$ -Klassen.  
 +: 10-Minuten-Mittel der Meßwerte  
 —: Spline-Interpolation

In Abbildung 5.11 ist die  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität gegen das chem. Alter aufgetragen. Darstellungsweise, sowie Einteilung in  $\text{NO}_y$ -Bereiche ebtspricht Abbildung 5.8.

Die tendenziell vorhandene Abnahme der  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität für chemische Alter von 1.0 bis 1.7 im Bereich I und 1.0 bis 1.9 im Bereich II könnte die Unterschiede zwischen Modell und Messung bei der Auftragung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$  gegen das chem. Alter (Abb. 5.8 und 5.10) aufgrund von Mischungsprozessen erklären. Über das gesamte, mit Meßwerten belegte Intervall des chem. Alters zeigt sich allerdings keine systematische Abhängigkeit der  $^{222}\text{Rn}$ -Aktivität vom chem. Alter. Im  $\text{NO}_y$ -Bereich II und III sind die Rn-Werte bei älteren Luftmassen tendenziell eher höher als in jungen Luftmassen. Dieses Ergebnis zeigt, daß Mischungsprozesse keinen systematischen Einfluß nehmen. Dementsprechend ist eine Änderung des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses mit zunehmendem chem. Alter, welches durch vertikale Mischungsprozesse verursacht wird, relativ unwahrscheinlich.

Aus dieser Diskussion lassen sich folgende Schlußfolgerungen ableiten:

Der Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses bei der chemischen Alterung der Luftmassen ist dann erklärbar, wenn die  $\text{NO}$ -Konzentration relativ schneller abnimmt als die Peroxiradikalkonzentration, die Ozonproduktion also  $\text{NO}_x$ -limitiert ist. Die Datenanalyse mit Hilfe von  $^{222}\text{Radon}$  zeigt, daß Mischungsprozesse das Ergebnis wahrscheinlich nicht systematisch beeinflussen.

Somit ist die Ozonproduktion in Luftmassen, in denen die  $\text{NO}_y$ -Konzentration geringer als 10 ppb ist, im Mittel schon  $\text{NO}_x$ -limitiert, bevor der Meßort Schauinsland erreicht wird. Für Luftmassen mit einer  $\text{NO}_y$ -Konzentration zwischen 10 und 15 ppb setzt die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion nach einem chemischen Alter entsprechend  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x) \approx 1.5-2.0$  ein. Für noch höhere  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen ( $>15$  ppb) deutet sich eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der  $\text{O}_3$ -Produktion für Luftmassenalter über 2.0 an. Allerdings kann in diesem Bereich ( $\text{NO}_y > 15$  ppb) ein Einfluß der Ozonolyse von biogenen Kohlenwasserstoffen als zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Quelle nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung, wann die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der  $\text{O}_3$ -Produktion einsetzt, wurden nur Luftmassen interpretiert, die aus dem Nordwestsektor an die Meßstation Schauinsland antransportiert wurden. Diese Luftmassen waren noch vor kurzer Zeit (2-3 Stunden) anthropogenen Emissionen ausgesetzt. Daraus folgt, daß für Luftmassen, die aus den übrigen Windsektoren an den Meßort antransportiert werden, sowie für sogenannte Reinluftgebiete, die weiter von möglichen Emissionsorten entfernt sind, mit Sicherheit eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion vorliegt.

## 5.5. Abschätzung der HO<sub>2</sub>-Radikalkonzentration

Weiterhin wurde überprüft, ob von den auf der Meßstation Schauinsland gemessenen Wasserstoffperoxid- und organischen Hydroperoxidmischungsverhältnissen Rückschlüsse auf die Peroxiradikalkonzentration gezogen werden können. Dazu gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten :

1.) Aus der gemessenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationsänderung in einem bestimmten Zeitintervall kann auf die HO<sub>2</sub>-Radikalkonzentration, die im Mittel in diesem Zeitintervall vorherrschte, zurückgeschlossen werden. Nach dieser Methode sind zwei Abschätzungen aus der Literatur bekannt (Dollard et al., 1989; Tremmel et al., 1993).

Problematisch dabei ist es, den Einfluß von Destruktions- und Mischungsprozessen abzuschätzen. Während die Messungen von Tremmel et al. in der freien Troposphäre durchgeführt wurden und somit der Einfluß der trockenen Deposition vernachlässigt werden kann, werden bei den bodengestützten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Messungen von Dollard et al. die Meßergebnisse pauschal um 10% erhöht, um Verluste durch trockene Deposition zu korrigieren. Über den möglichen Einfluß weiterer Senken und Mischungsprozesse werden keine Angaben gemacht. Tremmel et al. schätzen die HO<sub>2</sub>-Konzentration im Sommer in der freien Troposphäre über dem Nordwesten der U.S.A. mit 7-13 ppt und Dollard et al. ebenfalls im Sommer in Südengland mit ca. 14 ppt ab.

Da der Einfluß von Senken und Mischungsprozessen auf die zeitliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationsänderung an der Meßstation Schauinsland nicht hinreichend genau quantifiziert werden kann, wird eine Abschätzung der HO<sub>2</sub>-Radikalkonzentration nach dieser Methode nicht durchgeführt.

2.) Zur Bestimmung der HO<sub>2</sub>-Radikalkonzentration wird nicht die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationsänderung über ein bestimmtes Zeitintervall herangezogen, sondern die momentan gemessene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration. Dazu muß überprüft werden, ob sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im steady-state befindet. Bei sehr langlebigen Spurenstoffen können steady-state-Bedingungen angenommen werden, da lokale Quellen und Senken die atmosphärische Konzentration normalerweise kaum beeinflussen. Bei extrem kurzlebigen Substanzen sind ebenfalls steady-state-Bedingungen erfüllt, da die Relaxation in einen neuen Gleichgewichtszustand bei Änderung der die Konzentrationen bestimmenden Parameter praktisch zeitgleich mit der graduellen Änderung dieser Parameter abläuft.

Wasserstoffperoxid und die organischen Hydroperoxide stellen aber eine Substanzklasse dar, die keine der beiden Extremen zuzuordnen sind. Mit einer mittleren Le-

bensdauer von 1-5 Tagen relaxieren  $H_2O_2$  und die organischen Hydroperoxide relativ langsam in den Gleichgewichtszustand. Es müssen also Luftmassen untersucht werden, die längere Zeit keiner nassen Deposition ausgesetzt waren und bei denen auf ihrem Transportweg keine nachträglichen Intrusionen von primären Luftschadstoffen stattgefunden haben. Die letzte Bedingung ist am Schauinsland in der Regel für Luftmassen aus dem Südwestsektor erfüllt. Da jedoch länger andauernde sonnige Perioden aus dem SW-Sektor selten beobachtet werden, steht für diese Methode keine ausreichende Datenmenge zur Verfügung.

3.) Die dritte Möglichkeit besteht darin, die Produktionsraten zweier Spurenstoffe, die beide photochemisch gebildet werden, in Beziehung zu setzen. Dabei müssen die Verlustterme beider Spurenstoffe gegenüber den Produktionstermen zu vernachlässigen sein. Nach dieser Methode wird eine Abschätzung der  $HO_2$ -Konzentration an der Schauinslandstation durchgeführt:

Es werden nur Daten für die Windrichtung 300 - 320 Grad, im Sommer tagsüber während sonniger Perioden betrachtet. Desweiteren wurde nach einer Radonaktivität von  $>2.5 \text{ Bq/m}^3$  diskriminiert:

In Abbildung 5.12 sind die mittleren tageszeitlichen Variationen für Wasserstoffperoxid und  $^{222}\text{Rn}$  für sonnige Perioden im Sommer für den Nordwestsektor aufgetragen.

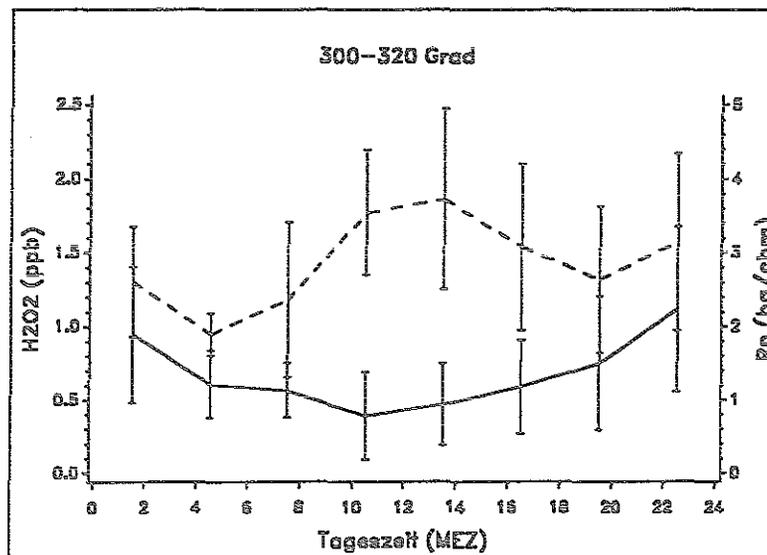


Abb. 5.12 : Mittlerer Tagesgang für  $H_2O_2$  (—) und  $^{222}\text{Rn}$  (---) aus dem Nordwestsektor für sonnige Perioden im Sommer. Die Linien verbinden die Mittelwerte. Die vertikalen Balken geben die einfache Standardabweichung an.

Für Luftmassen aus dem Nordwestsektor besteht tagsüber eine signifikante Antikorrelation zwischen Wasserstoffperoxid und <sup>222</sup>Radon. Die hohe <sup>222</sup>Rn-Aktivität (> 2.5 Bq/m<sup>3</sup>) beweist, daß es sich um bodennahe Luftmassen handelt. Es werden also zwischen ca. 9 und 18 Uhr mit frischen anthropogenen Emissionen belastete Luftmassen aus Freiburg/Rheingraben an den Meßort antransportiert.

Unter diesen Bedingungen sind die antransportierten Luftmassen durch intensive photochemische Produktion gekennzeichnet (Flocke, 1992), so daß Verlustterme für photochemisch erzeugte Substanzen in erster Näherung gegenüber Produktions-terminen vernachlässigt werden können. Außerdem werden bei der Betrachtung nur sonniger Perioden heterogene Prozesse weitestgehend ausgeschlossen.

So vereinfacht sich die Bilanzgleichung für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Gl. 2.3) (Kapitel 2.4.) zu :

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = k_{H_2O_2} \cdot [HO_2]^2 - \nabla(\Phi_{H_2O_2}) \quad (\text{Gl.5.9})$$

Analog gilt für die Produktion der Summe der Peroxide (R = H oder org.Rest) :

$$\frac{\partial [ROOH]}{\partial t} = [HO_2] \cdot \sum_i k_i [RO_2]_i - \nabla(\Phi_{ROOH}) \quad (\text{Gl.5.10a})$$

Der Index i bezeichnet die verschiedenen Peroxiradikale. Sie reagieren alle verschieden schnell mit HO<sub>2</sub>. Meßtechnisch bedingt werden nur die wasserlöslichen Peroxide detektiert. Die wasserlöslichen Peroxide wurden von Junkermann et al, 1992 mittels HPLC getrennt und die einzelnen Substanzen identifiziert. Es handelt sich im Wesentlichen um: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Methylhydroperoxid (MHP), Hydroxymethylhydroperoxid (HMP), Peroxiessigsäure (PACH), Ethylhydroperoxid (EHP) und Hydroxiethylhydroperoxid (HEP). Die kurzkettigen Peroxiradikale (<C<sub>3</sub>), aus denen diese Substanzen gebildet werden, besitzen alle ähnliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit HO<sub>2</sub> (k<sub>ROOH</sub> ≅ 3 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>; Madronich et al., 1990). Damit nähert sich Gleichung 5.10a zu:

$$\frac{\partial [ROOH]}{\partial t} = k_{ROOH} \cdot [HO_2] \cdot \sum_i [RO_2]_i - \nabla(\Phi_{ROOH}) \quad (\text{Gl.5.10b})$$

mit: R = H, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>.

Unter den gleichen Bedingungen gilt für die Produktion von O<sub>x</sub>:

$$\frac{\partial [O_x]}{\partial t} = [NO] \cdot \sum_j k_j [RO_2]_j - \nabla(\Phi_{O_x}) \quad (\text{Gl.5.11a})$$

Für die Reaktion mit NO besitzen ebenfalls alle Peroxiradikale etwa die gleiche

Geschwindigkeitskonstante ( $k_{O_x} \cong 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ sek}^{-1}$ ; Atkinson & Lloyd; 1984) und es gilt:

$$\frac{\partial [O_x]}{\partial t} = k_{O_x} \cdot [NO] \cdot \sum_j [RO_2]_j - \nabla(\Phi_{O_x}) \quad (\text{Gl.5.11b})$$

Durch Vergleich der Alkylnitrat- und  $O_x$ -Konzentrationen am Schauinsland für Luftmassen aus dem Nordwestsektor konnte nachgewiesen werden, daß weniger als 5% des Ozons durch nichtsubstituierte Peroxiradikale mit Kettenlängen  $R > C_2$  gebildet werden (Flocke, 1992). Das impliziert, daß 95% des Ozons über kürzere Peroxiradikale, also  $R=H, C_1, C_2$  und potentiell auch über höhere, aber substituierte Peroxiradikale verläuft.

Unter der Annahme, daß hauptsächlich die Peroxiradikale  $< C_3$  an der Ozonproduktion beteiligt sind, ist  $[RO_2]_j$  in Gleichung 5.11 mit  $[RO_2]_i$  in Gleichung 5.10 identisch. Auf jeden Fall ist  $[RO_2]_i$  eine Teilmenge von  $[RO_2]_j$ . Somit ergibt die Gleichsetzung zumindest eine Bestimmung der unteren Grenze für die  $HO_2$ -Radikalkonzentration.

Durch Vergleich der beiden Produktionsraten 5.2 und 5.3 kann die mittlere  $HO_2$ -Konzentration auf dem Weg vom "Start des Luftpaketes" in Freiburg bis zum Meßort abgeschätzt werden, da sich die Peroxiradikalkonzentration herauskürzt und die Transportterme beim Vergleich zweier Produktionsraten in erster Näherung keine Rolle spielen.

$$\frac{[ROOH]_s - [ROOH]_0}{[Ox]_s - [Ox]_0} = \frac{k_{ROOH} \cdot [HO_2]}{k_{O_x} \cdot [NO]} \quad (\text{Gl.5.12})$$

Mit dem Index  $_0$  sind die Anfangskonzentrationen beim "Start des Luftpaketes" und mit  $_s$  die am Schauinsland gemessenen Konzentrationen bezeichnet.

Die Anfangskonzentrationen werden nach dem gleichen Verfahren wie bei der Bestimmung der Anfangskonzentration für die Modellsimulation (Kapitel 5.2.1.) mit 0.2 ppb für ROOH und 50 ppb für  $O_x$  abgeschätzt.

Meßtechnisch bedingt wird für ROOH nur die untere Grenze bestimmt. Für NO wird die am Meßort bestimmte Konzentration eingesetzt. Sie ist kleiner als die durchschnittliche NO-Konzentration auf der Integrationsstrecke. Durch diese Faktoren kann für die  $HO_2$ -Konzentration nur eine untere Grenze angegeben werden. Durch Einsetzen und Umformen erhält man aus Gleichung 5.12 mit  $k_{O_x}/k_{ROOH} = 2.7$

$$\frac{[ROOH]_s - 0.2}{[Ox]_s - 50} \cdot 2.7 = [HO_2] \cdot \frac{1}{[NO]} \quad (\text{Gl.5.13})$$

eine Geradengleichung, deren Steigung ein direktes Maß für die mittlere Hydro-

peroxidkonzentration auf dem Transportweg zwischen Emissions- und Meßort ist.

In Abbildung 5.13 sind die Meßpunkte aufgetragen, die nach Diskriminierung nach Windrichtung, Tageszeit, sonnigen Perioden und Rn-Aktivität zur Abschätzung herangezogen wurden.

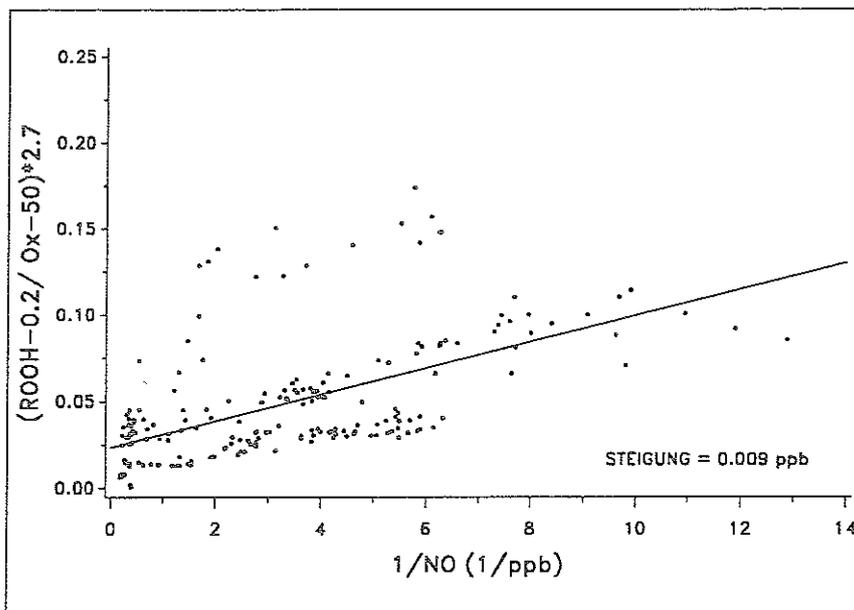


Abb. 5.13 : Abschätzung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration nach Gleichung 5.13.

Die Steigung der linearen Regressionsgraden ergibt eine  $\text{HO}_2$ -Konzentration von etwa 9 ppt.

Dieser Wert ist in genereller Übereinstimmung mit direkten Messungen der Hydroperoxiradikalkonzentration mittels ESR, die im Mai 1989, August 1990 und September 1992 am Meßort durchgeführt wurden. Der Konzentrationsbereich für  $\text{HO}_2$  wurde mit < 5 ppt bis 28 ppt bestimmt (Mihelcic, in Geiß et al., 1993).

## 6. Zusammenfassung

An der Meßstation Schauinsland im Schwarzwald wurden von Januar 1989 bis Juli 1991 Messungen von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und wasserlöslichen Peroxiden (ROOH) durchgeführt.

Die Mischungsverhältnisse lagen im Bereich von der Nachweisgrenze (20 ppt) bis zu 4.4 ppb für  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. 1.7 ppb für ROOH. Sowohl  $\text{H}_2\text{O}_2$  als auch ROOH zeigten eine ausgeprägte jahreszeitliche Variation mit maximalen Konzentrationen im Sommer, was den Vorstellungen einer photochemischen Bildung entspricht.

Die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und ROOH werden stark durch nasse Deposition beeinflusst. Für eine Interpretation des Verhaltens von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Gasphase war es deshalb erforderlich, Meßdaten, die durch heterogene Prozesse beeinflusst sein könnten, so weit wie möglich zu separieren.

An die Schauinslandstation werden aus drei Vorzugswindrichtungen Luftmassen antransportiert, die durch unterschiedliche Konzentrationen von photochemisch relevanten Spurenstoffen charakterisiert sind. Die Unterschiede in den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnissen für Luftmassen aus diesen Windsektoren zeigen, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  bevorzugt in anthropogen relativ unbelasteten Luftmassen gebildet wird. In anthropogen beeinflussten Luftmassen können ebenfalls signifikante  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mengen gebildet werden, sofern eine genügend lange Reaktionszeit zur Verfügung steht.

Gleichzeitiges Auftreten hoher  $\text{NO}_x$ - und hoher  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen wurde nicht beobachtet. Die geringen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Mischungsverhältnisse bei hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen werden dadurch verursacht, daß hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion effektiv unterdrücken. Bei niedrigen  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnissen kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  hohe Werte erreichen, sofern die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration nicht durch andere Faktoren wie z.B. trockene Deposition erniedrigt wird.

$\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse sind positiv korreliert. Das tritt besonders deutlich nach Einteilung in verschiedene  $\text{NO}_y$ -Konzentrationsbereiche hervor. Mit steigendem  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnis nehmen die  $\text{O}_x$ -Konzentrationen zu und die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen ab. Das ist im Einklang mit den Vorstellungen, daß beide Spezies durch Peroxiradikale gebildet werden und die  $\text{NO}$ -Konzentration das Kanalverhältnis zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Produktion bestimmt.

Mit Hilfe von zeitabhängigen, chemischen Boxmodellrechnungen mit einem für die Meßstation Schauinsland typischen Konzentrationsbereich der relevanten Spurenstoffe wurde gezeigt, daß die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion am Anstieg des  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnisses im Verlaufe der chemischen Alterung der Luftmassen erkannt werden kann.

Die Analyse der Meßdaten hat gezeigt, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis mit zunehmendem Luftmassenalter in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_y$ -Konzentration zunimmt. Mit Hilfe des Tracers  $^{222}\text{Rn}$  konnte gezeigt werden, daß Mischungsprozesse das Ergebnis nicht systematisch beeinflussen. Somit konnte gefolgert werden, daß die Ozonproduktion in Luftmassen, in denen die  $\text{NO}_y$ -Konzentration weniger als 10 ppb beträgt, im Mittel schon  $\text{NO}_x$ -limitiert ist, bevor sie den Meßort Schauinsland erreichen. Für Luftmassen mit einer  $\text{NO}_y$ -Konzentration zwischen 10 und 15 ppb setzt die  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion nach einem chemischen Alter entsprechend  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x) \approx 1.5-2.0$  ein. Für noch höhere  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen ( $>15$  ppb) deutet sich eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der  $\text{O}_3$ -Produktion für Luftmassenalter über 2.0 an. Allerdings kann in diesem Bereich ( $\text{NO}_y > 15$  ppb) ein Einfluß der Ozonolyse von biogenen Kohlenwasserstoffen als zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Quelle nicht ausgeschlossen werden.

Diese Analyse wurde für Meßdaten aus solchen Luftmassen durchgeführt, die noch vor kurzer Zeit (2-3 Stunden) anthropogenen Emissionen ausgesetzt waren. Daraus konnte gefolgert werden, daß für Luftmassen, die aus den übrigen Windsektoren an die Meßstation Schauinsland antransportiert werden, mit Sicherheit eine  $\text{NO}_x$ -Limitierung der Ozonproduktion vorliegt. Das ist im Einklang mit der kürzeren Lebensdauer der Stickoxide gegenüber der mittleren Lebensdauer der Kohlenwasserstoffe.

Weiterhin kann gefolgert werden, daß sogenannte Reinluftgebiete, die weiter als der Schauinsland von möglichen Emssionsorten entfernt sind, sich ebenfalls im  $\text{NO}_x$ -limitiertem Regime der Ozonproduktion befinden.

Die Analyse der Meßdaten hat gezeigt, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis mit zunehmendem Luftmassenalter in Abhängigkeit von der  $\text{NO}_y$ -Konzentration zunimmt.

Mit Hilfe des Tracers  $^{222}\text{Rn}$  konnte gezeigt werden, daß Mischungsprozesse das Ergebnis nicht systematisch beeinflussen. Somit konnte gefolgert werden, daß die Ozonproduktion in Luftmassen, in denen die  $\text{NO}_y$ -Konzentration weniger als 10 ppb beträgt, im Mittel schon  $\text{NO}_x$ -limitiert ist, bevor sie den Meßort Schauinsland erreichen.

## Anhang 1

Mittelwerte der Mischungsverhältnisse : Summe der detektierten Peroxide, Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, O<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, NO<sub>z</sub> und Kohlenmonoxid. Aufgeschlüsselt nach Windsektoren, Jahreszeit, Tageszeit und sonnigen Perioden (SP). Sommer: 01.05. - 31.08.; Winter: 01.12. - 28.02.; Gesamt: Januar 1989 - Juni 1991. Alle Werte in ppb.

Wind- richtung	Meßzeitraum	ΣPerox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ROOH	O <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	NO <sub>z</sub>	CO
300- 320	Sommer 24Std	0.59	0.41	0.18	60.3	3.02	9.48	6.45	181
	Tag	0.56	0.38	0.17	62.5	3.38	10.6	7.22	193
	Nacht	0.65	0.48	0.17	55.1	1.98	6.43	4.45	155
	Sommer 24Std	0.97	0.57	0.35	75.2	2.90	13.1	10.2	210
	SP Tag	0.90	0.52	0.34	78.0	3.15	13.8	10.6	223
	Nacht	1.57	1.05	0.49	58.6	1.11	8.35	7.27	154
	Winter 24Std	0.18	0.14	0.05	36.4	3.78	6.38	2.61	200
	Tag	0.19	0.14	0.04	38.6	3.66	7.02	3.36	213
	Nacht	0.18	0.13	0.05	34.7	2.95	6.40	2.46	198
	Winter 24Std	0.50	0.40	0.10	47.5	0.30	1.43	1.14	141
	SP Tag	0.47	0.38	0.09	50.7	0.53	1.47	0.95	177
	Nacht	0.54	0.43	0.11	45.6	0.16	1.29	1.13	113
	Gesamt 24Std	0.33	0.24	0.09	52.7	3.67	8.71	5.00	182
	Tag	0.34	0.24	0.10	56.2	4.28	10.3	5.98	194
	Nacht	0.31	0.23	0.08	46.0	2.20	6.05	3.49	162
	Gesamt 24 Std	0.61	0.41	0.20	64.0	2.65	10.2	7.46	197
	SP Tag	0.61	0.38	0.23	70.9	3.70	13.3	9.60	223
	Nacht	0.58	0.45	0.12	50.1	0.61	3.54	2.91	131

Wind- richtung	Meßzeitraum		$\Sigma$ Perox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ROOH	O <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	NO <sub>z</sub>	CO
210- 230	Sommer	24Std	0.74	0.57	0.19	44.6	1.10	3.62	2.52	117
		Tag	0.64	0.48	0.17	44.3	1.16	3.71	2.54	117
		Nacht	0.88	0.67	0.21	45.2	0.95	3.44	2.49	115
	Sommer SP	24Std	2.89	2.07	0.82	74.1	0.80	6.25	5.46	145
		Tag	2.44	1.71	0.73	71.5	0.80	6.46	5.66	141
		Nacht	3.10	2.24	0.86	76.6	0.85	6.46	5.62	148
	Winter	24Std	0.13	0.09	0.05	35.5	1.36	3.40	2.02	156
		Tag	0.10	0.07	0.04	34.2	1.84	4.11	2.27	165
		Nacht	0.15	0.10	0.05	36.0	0.97	2.94	1.87	153
	Winter SP	24Std	0.34	0.26	0.08	42.9	0.62	2.13	1.51	148
		Tag	0.19	0.13	0.05	40.9	0.83	2.56	1.73	148
		Nacht	0.40	0.31	0.09	43.7	0.50	1.79	1.29	148
	Gesamt	24Std	0.35	0.26	0.09	40.7	1.26	3.60	2.33	129
		Tag	0.36	0.27	0.09	41.1	1.45	3.94	2.47	129
		Nacht	0.34	0.26	0.09	40.4	1.02	3.31	2.24	130
	Gesamt SP	24Std	0.83	0.64	0.19	51.0	0.87	3.49	2.60	143
		Tag	0.69	0.52	0.17	50.0	0.91	3.43	2.50	145
		Nacht	0.90	0.70	0.20	51.8	0.87	3.53	2.64	141
155- 175	Sommer	24Std	0.87	0.61	0.26	56.6	0.95	4.34	3.36	132
		Tag	0.80	0.56	0.24	53.2	0.95	4.00	3.01	129
		Nacht	0.90	0.63	0.27	60.1	0.97	4.64	3.65	137
	Sommer SP	24Std	1.41	0.90	0.52	72.8	0.83	7.52	6.68	142
		Tag	1.55	0.97	0.57	72.8	1.25	7.70	6.45	141
		Nacht	1.26	0.78	0.48	71.6	0.74	7.42	6.68	143
	Winter	24Std	0.15	0.10	0.05	37.0	1.66	3.53	1.86	160
		Tag	0.15	0.10	0.05	37.2	1.79	3.96	2.16	162
		Nacht	0.15	0.10	0.05	37.0	1.33	3.24	1.71	160
	Winter SP	24Std	0.36	0.28	0.09	43.2	0.91	2.21	1.31	140
		Tag	0.38	0.30	0.09	42.5	1.26	2.78	1.52	136
		Nacht	0.34	0.26	0.08	43.6	0.62	1.80	1.17	142

Wind- richtung	Meßzeitraum		ΣPerox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ROOH	O <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	NO <sub>z</sub>	CO
155- 175	Gesamt	24Std	0.40	0.30	0.10	44.8	1.42	4.02	2.55	143
		Tag	0.41	0.31	0.10	45.3	1.42	4.00	2.52	138
		Nacht	0.39	0.29	0.10	44.6	1.31	4.04	2.60	147
	Gesamt	24Std	0.73	0.57	0.16	50.5	1.11	3.79	2.65	137
	SP	Tag	0.74	0.58	0.16	49.3	1.42	3.93	2.50	132
		Nacht	0.72	0.56	0.16	51.1	0.86	3.64	2.75	141
0-360	Sommer	24Std	0.70	0.50	0.20	56.8	1.69	6.34	4.63	151
		Tag	0.60	0.42	0.18	56.2	2.04	6.94	4.88	159
		Nacht	0.81	0.59	0.22	57.5	1.21	5.56	4.34	143
	Sommer	24Std	1.19	0.77	0.42	68.2	1.65	8.91	7.25	168
	SP	Tag	0.99	0.61	0.37	68.9	2.30	10.6	8.25	185
		Nacht	1.39	0.94	0.46	67.1	0.93	7.01	6.08	150
	Winter	24Std	0.18	0.12	0.06	36.8	1.87	3.96	2.09	162
		Tag	0.15	0.10	0.05	36.7	2.17	4.47	2.31	173
		Nacht	0.19	0.14	0.06	36.8	1.44	3.73	2.01	157
	Winter	24Std	0.39	0.29	0.10	43.5	0.60	1.89	1.29	144
	SP	Tag	0.32	0.24	0.08	43.9	1.02	2.47	1.45	162
		Nacht	0.43	0.32	0.11	43.3	0.36	1.55	1.19	134
	Gesamt	24Std	0.37	0.27	0.09	47.0	1.98	5.37	3.34	153
		Tag	0.36	0.26	0.10	48.9	2.40	6.26	3.80	160
		Nacht	0.37	0.28	0.09	45.2	1.50	4.65	3.00	148
	Gesamt	24Std	0.65	0.48	0.18	53.5	1.54	5.70	4.10	154
	SP	Tag	0.61	0.43	0.18	56.8	2.24	7.65	5.35	175
		Nacht	0.67	0.51	0.17	50.8	0.98	4.25	3.15	138

## Anhang 2

Zur Darstellung der Abhängigkeit der Wasserstoffperoxid- und  $O_x$ -Mischungsverhältnisse von der  $NO_x$ -Konzentration (Abb. 2.4) wurde das zeitabhängige Boxmodell "FACSIMILE" (United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL; Curtis & Sweetenham, 1985) verwendet.

Es enthält die in Tabelle A.2.1 aufgelisteten 27 chemischen Reaktionsgleichungen für 16 verschiedene Spezies. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden aus Atkinson et al., 1989 und DeMoore et al., 1985 entnommen.

Die Laufzeit des Modells betrug 120 Stunden mit einer Schrittweite von 5 Minuten. Die Anfangskonzentrationen von OH,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3O_2$ ,  $CH_3OOH$ , HCHO wurden zu Null, die von  $O_3$  zu 14 ppb gesetzt (Die durch stratosphärischen Eintrag erzeugte Hintergrundkonzentration von Ozon wurde mit  $10 \pm 5$  ppb (Volz & Kley, 1988) bzw. 18 ppb (Flocke, 1992) abgeschätzt.). Die Konzentrationen von  $H_2O$  (1.5 %), CO (170 ppb) und  $CH_4$  (1.7 ppm) wurden konstant gehalten. Die Konzentrationen von NO und  $NO_2$  wurden von Lauf zu Lauf variiert und während eines Laufs konstant gehalten.

Bei den Reaktionen R1, R12, R13, R14, R20, R25 handelt es sich um Photolysereaktionen. Die Photolyseerate  $j$ , die für diese Reaktionen verwendet wurde, ist ein 24-Stunden-Mittelwert für eine geographische Breite von  $40^\circ$  N berechnet für den 1. August (Tremmel et al, 1993).

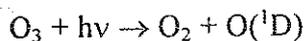
Die Reaktionen R21, R22 und R26 beschreiben die trockene Deposition von  $H_2O_2$ ,  $CH_3OOH$  und  $O_3$ . Für  $H_2O_2$  wurde eine Depositionsgeschwindigkeit von  $1.0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , für  $CH_3OOH$  und  $O_3$  von  $0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  und für die Mischungshöhe ein Wert von 1.5 km angenommen.

Nr.	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante bei 298K (cm <sup>3</sup> molek <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
R 1	O <sub>3</sub> → 2 OH	1.4 × 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> (a)
R 2	OH + CO → HO <sub>2</sub>	2.7 × 10 <sup>-13</sup> (b)
R 3	OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub>	6.8 × 10 <sup>-14</sup>
R 4	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	1.0 × 10 <sup>-10</sup>
R 5	OH + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6.6 × 10 <sup>-15</sup>
R 6	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO → HCHO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	7.8 × 10 <sup>-12</sup>
R 7	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OOH	6.0 × 10 <sup>-12</sup>
R 8	2 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 2 HCHO + 2 HO <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>-13</sup>
R 9	2 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → HCHO + CH <sub>3</sub> OH	2.1 × 10 <sup>-13</sup>
R10	2 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → M	3.0 × 10 <sup>-14</sup> (c)
R11	CH <sub>3</sub> OOH + OH → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>-11</sup>
R12	CH <sub>3</sub> OOH → HCHO + HO <sub>2</sub> + OH	3.7 × 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>
R13	HCHO → 2 HO <sub>2</sub>	1.5 × 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>
R14	HCHO → CO	2.1 × 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>
R15	HCHO + OH → HO <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>-11</sup>
R16	HO <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + OH	8.5 × 10 <sup>-12</sup>
R17	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH	1.9 × 10 <sup>-15</sup>
R18	2 HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.8 × 10 <sup>-12</sup>
R19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → HO <sub>2</sub>	1.7 × 10 <sup>-12</sup>
R20	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2 OH	2.5 × 10 <sup>-6</sup>
R21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → M	6.7 × 10 <sup>-6</sup>
R22	CH <sub>3</sub> OOH → M	3.3 × 10 <sup>-6</sup>
R23	OH + NO <sub>2</sub> → HNO <sub>3</sub>	1.2 × 10 <sup>-11</sup>
R24	NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>-14</sup>
R25	NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>3</sub>	4.1 × 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
R26	O <sub>3</sub> → M	3.3 × 10 <sup>-6</sup>
R27	HNO <sub>3</sub> → NO	1.0 × 10 <sup>-1</sup> (d)

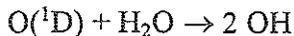
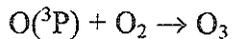
Tabelle A.2.1 : Verwendete Reaktionen in der Facsimile-Berechnung

Anmerkungen:

a) In Reaktion R1 sind mehrere Reaktionen zusammengefaßt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Photolyse von Ozon:



Ca. 90% des angeregten Sauerstoffatoms wird gequencht und bildet wieder Ozon zurück. Nur ca. 10% reagieren mit Wasserdampf zu OH-Radikalen:



deshalb wurde als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 10% des 24-Stunden-Mittelwertes der Ozonphotolyserate verwendet.

- b) Konsekutivreaktionen wurden zusammengefaßt. Die Geschwindigkeitskonstante ist die der langsamsten Reaktion. Stoßpartner und Sauerstoff oder Wasser als Edukt / Produkt wurden nicht explizit in die Reaktionsgleichungen aufgenommen, da sich ihre Konzentrationen nicht ändern.
- c) Bei der Reaktion R10 handelt es sich um eine Permutationsreaktion, bei der Dimethylperoxid gebildet wird. Das Produkt ist für die Modellsimulation ohne Bedeutung und wird hier gleich M gesetzt.
- d) Um die Konzentration von  $\text{NO}_x$  konstant zu halten wird jedes gebildete  $\text{HNO}_3$ -Molekül durch ein  $\text{NO}$ -Molekül ersetzt.

Nr.	$\text{NO}_x$ [ppb]	$\text{H}_2\text{O}_2$ [ppb]	$\text{O}_3$ [ppb]	$\text{O}_x$ [ppb]	OH [ $10^6 \text{molec/cm}^3$ ]	$\text{HO}_2$ [ppt]
1	0.001	0.89	2.9	2.9	0.23	6.43
2	0.01	1.28	5.0	5.0	0.49	8.31
3	0.05	2.10	13.0	13.1	1.37	12.2
4	0.1	2.57	20.5	20.6	2.16	14.6
5	0.2	3.04	33.4	33.6	3.47	17.5
6	0.3	3.20	42.4	42.7	4.40	18.8
7	0.5	3.13	56.8	57.1	5.87	20.3
8	1.0	2.53	76.3	76.9	7.89	20.1
9	1.5	1.66	83.5	84.6	8.69	17.1
10	2.0	0.80	77.4	79.0	8.18	12.0
11	2.5	0.23	59.8	61.8	6.36	6.17
12	3.0	0.06	43.8	46.2	4.54	2.89
13	5.0	0.00073	15.3	18.4	1.34	0.23

Tabelle A.2.2 : Steady-state-Konzentrationen für die Modellsimulationen mit 170 ppb  $\text{CO}$ .

## Anhang 3

Zur Simulation der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Produktion in Luftmassen mit Spurengaskonzentrationen, wie sie typischerweise an der Schauinslandstation im Sommer auftreten, wurde das chemische Boxmodell Euro-RADM (Stockwell et al., 1994) verwendet. Details der RADM-2 und Euro-RADM Mechanismen sind in Stockwell et al., 1990 und Stockwell et al., 1994 beschrieben.

Die Laufzeit einer Modellsimulation beträgt 3 Tage. Startzeit für jede Modellsimulation ist 6 Uhr. Am zweiten Tag um 6 Uhr werden nochmals die  $\text{NO}_x$ - und VOC-Anfangskonzentrationen addiert, um anthropogene Emissionen zu simulieren. Am dritten Tag findet keine nachträgliche Emission statt.

Folgende Anfangskonzentrationen wurden bei allen Modellsimulationen verwendet:

$\text{O}_3$ : 50 ppb	$\text{N}_2$ : 78.1 %
$\text{H}_2\text{O}_2$ : 0.1 ppb	$\text{O}_2$ : 20.9 %
$\text{H}_2\text{O}$ : 1.5 %	$\text{CH}_4$ : 1.7 ppb
$\text{CO}$ : 200 ppb	$\text{CO}_2$ : 330 ppm

Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -,  $\text{O}_3$ -, und  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen sowie die VOC/ $\text{NO}_x$ -Startverhältnisse wurden folgendermaßen abgeschätzt: Die an der Schauinslandstation im Sommer während sonniger Perioden bei Wind aus Nordwest gemessenen Mischungsverhältnisse dieser Spurenstoffe bzw. das Verhältnis aus gemessenen und, wie in Kapitel 5.2.1. beschrieben, skalierten VOC- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnissen wurde gegen das chemische Alter aufgetragen und gegen ein chem. Alter von Null extrapoliert. Das ist in Abbildung A3.1 bis A3.4 dargestellt. Durch die geringere Datenerfassungsfrequenz bei den Kohlenwasserstoffen sind in Abbildung A3.2 weniger Datenpunkte vorhanden.

Es wurden 16 Modellsimulationen mit  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen von 5, 10, 20 und 50 ppb und VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnissen von 2, 3, 4 und 5 durchgeführt.  $\text{NO}_x$  wurde zu 90% als  $\text{NO}$  und 10% als  $\text{NO}_2$  zugegeben.

Die Kohlenwasserstoffe wurden in folgenden Mengenverhältnissen zugegeben:

Kohlenwasserstoff	ppb pro ppbC VOC-Gesamtkonzentration
Ethan	0.018
Propan	0.013
n-Butan	0.017
i-Butan	0.010
n-Pentan	0.005
i-Pentan	0.014
Acetylen	0.023
Ethen	0.028
Propen	0.017
Buten	0.007
Toluol	0.056
Xylole	0.021

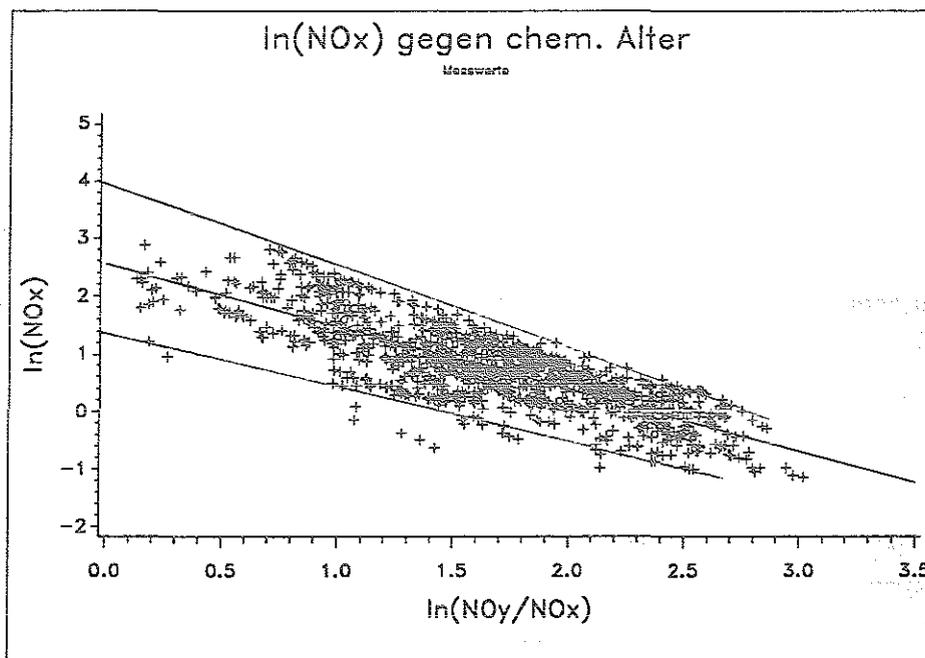


Abb. A3.1 : Auftragung von  $\ln(\text{NO}_x)$  gegen das chem. Alter. Messwerte aus dem Nordweststektor, Sommer, sonnige Perioden. Die Extrapolation auf ein chem. Alter von 0 ergibt Werte für  $\ln(\text{NO}_x)$  im Bereich von 1.5 bis 4, entsprechend 5 bis 50 ppb  $\text{NO}_x$ .

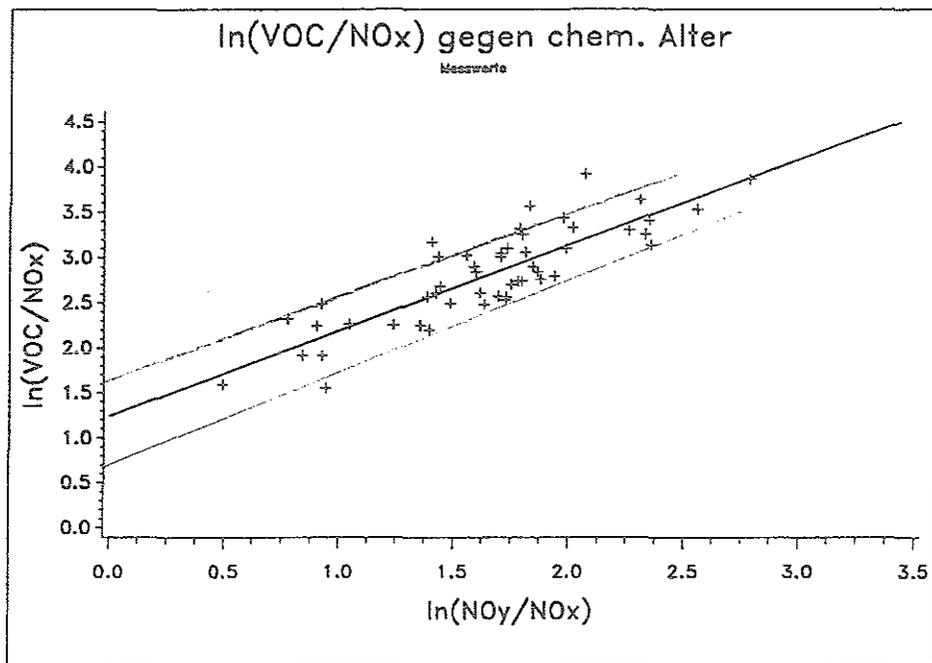


Abb. A3.2 : Auftragung von  $\ln(\text{VOC}/\text{NO}_x)$  gegen das chem. Alter. Messwerte aus dem Nordwestsektor, Sommer, sonnige Perioden. Die Extrapolation auf ein chem. Alter von 0 ergibt Werte für  $\ln(\text{VOC}/\text{NO}_x)$  im Bereich von etwa 0.7 bis 1.6, entsprechend 2 bis 5 ppbC/ppb  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ .

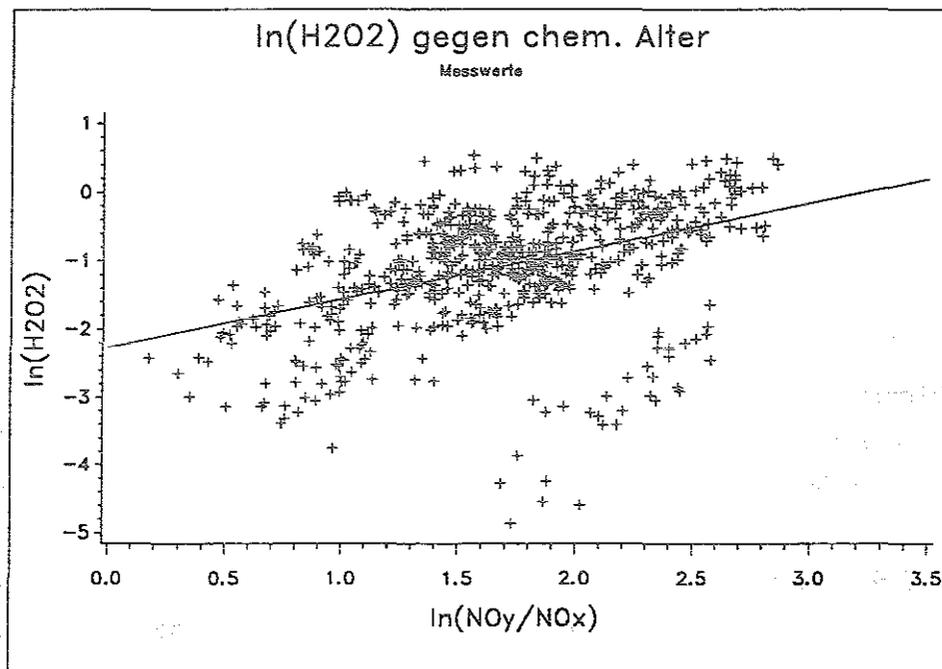


Abb. A3.3 : Auftragung von  $\ln(\text{H}_2\text{O}_2)$  gegen das chem. Alter. Messwerte aus dem Nordwestsektor, Sommer, sonnige Perioden. Die Extrapolation auf ein chem. Alter von 0 ergibt Werte für  $\ln(\text{H}_2\text{O}_2)$  im Bereich von etwa -2.3, entsprechend 0.1 ppb  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

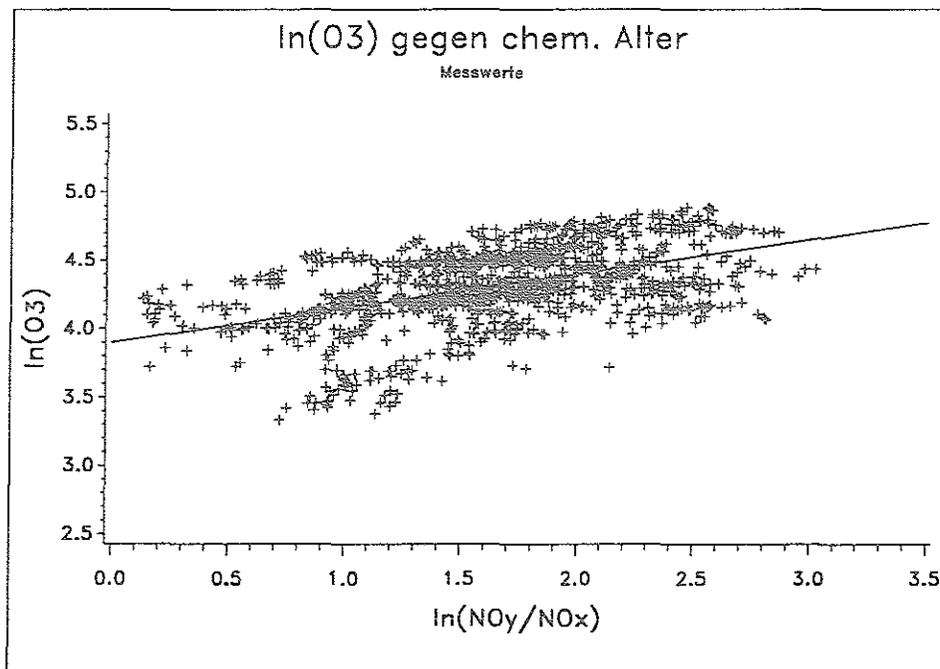


Abb. A3.4 : Auftragung von  $\ln(\text{O}_3)$  gegen das chem. Alter. Messwerte für den Nordwestsektor, Sommer, sonnige Perioden. Die Extrapolation auf ein chem. Alter von 0 ergibt Werte für  $\ln(\text{O}_3)$  im Bereich von etwa 3.9, entsprechend 50 ppb  $\text{O}_3$ .

Als Zusammenfassung der Modellergebnisse sind in der Tabelle 5.1 die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Spitzenwerte für den 1./2./3. Tag der Modellsimulationen zusammen mit den VOC- und  $\text{NO}_x$ -Anfangskonzentrationen aufgetragen.

Bei allen Modellsimulationen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse von den Stickoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen. Qualitativ zeigt sich folgendes Bild:

1. Bei sowohl hohen  $\text{NO}_x$ - als auch VOC-Konzentrationen wird effektiv  $\text{O}_x$  produziert, während die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung signifikant unterdrückt wird (z.B.: 7, 1.+2.Tag; 8; 12, 1.+2.Tag).
2. Bei abnehmender  $\text{NO}_x$ -Konzentration aber immer noch relativ hohen VOC-Mischungsverhältnissen (infolge der durchschnittlich höheren atmosphärischen Lebenszeit der Kohlenwasserstoffe) wird zunehmend mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet (z.B.: 7, 3.Tag; 11, 3.Tag; 12, 3.Tag), so daß dann  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_x$  gleichzeitig in signifikanten Mengen produziert werden.

Abbildung Nr.	Modell-simulation	[NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> [ppb]	[VOC] <sub>0</sub> [ppbC]	[O <sub>x</sub> ] <sub>max</sub> [ppb]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>max</sub> [ppb]
A3.5	1	5	10	56 / 56 / 46	0.6 / 0.7 / 1.5
A3.6	2	10	20	54 / 52 / 54	<0.1 / <0.1 / 1.0
A3.7	3	20	40	46 / 44 / 42	<0.1 / <0.1 / <0.1
A3.8	4	50	100	50 / 58 / 58	<0.1 / <0.1 / <0.1
A3.9	5	5	15	58 / 60 / 50	0.7 / 1.0 / 1.6
A3.10	6	10	30	60 / 70 / 62	0.2 / 0.3 / 1.6
A3.11	7	20	60	56 / 64 / 82	<0.1 / <0.1 / 0.9
A3.12	8	50	150	62 / 88 / 94	<0.1 / <0.1 / <0.1
A3.13	9	5	20	60 / 66 / 54	0.9 / 1.2 / 1.8
A3.14	10	10	40	68 / 82 / 70	0.9 / 1.3 / 1.0
A3.15	11	20	80	68 / 98 / 94	<0.1 / 0.2 / 2.3
A3.16	12	50	200	76 / 122 / 152	<0.1 / <0.1 / 2.7
A3.17	13	5	25	62 / 68 / 56	1.0 / 1.4 / 1.9
A3.18	14	10	50	72 / 90 / 76	1.1 / 1.5 / 1.2
A3.19	15	20	100	80 / 122 / 118	0.1 / 1.2 / 2.9
A3.20	16	50	500	96 / 180 / 162	<0.1 / 0.5 / 4.5

Tab. 5.1 : Modellsimulationen mit den angegebenen NO<sub>x</sub>-, VOC-Anfangskonzentrationen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und O<sub>x</sub>-Spitzenwerten für den 1./2./3. Simulationstag.

3. Bei bereits geringen NO<sub>x</sub>-Anfangskonzentrationen sind diese nach relativ kurzer Zeit durch Abreaktion stark vermindert (z.B.: 5; 9; 13), so daß keine oder nur geringe O<sub>x</sub>-Produktion, aber eine hohe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion resultiert. Dabei wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch bei niedrigen VOC-Anfangskonzentrationen (z.B.: A3.1) über CO- und Methanabbau gebildet.

4. Bei hohen NO<sub>x</sub>-, jedoch niedrigen VOC-Anfangskonzentrationen sind die Kohlenwasserstoffe als "Brennstoff" und Vorläufer für die Peroxiradikale in nicht ausreichendem Maße vorhanden. Durch das Überangebot von Stickoxiden werden OH und O<sub>x</sub> durch z.B. Reaktion (43) aus der Atmosphäre entfernt. Daraus resultiert sowohl eine geringe O<sub>x</sub>-, als auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion (z.B.: 2, 1.+2.Tag; 3; 4).

Bei allen Modellsimulationen liegt nachts (20.-28., 44.-52. und 68.-76. Simulationsstunde) ein großer Teil des NO<sub>x</sub> als NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usw. vor. Damit wird das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis größer. Infolge des fehlenden Sonnenlichts wird aber keine signifikante

Menge an Peroxiradikalen und somit auch kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet. Infolge von Depositionseffekten nimmt nachts sowohl die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - als auch die  $\text{O}_x$ -Konzentration ab. Da der Depositionsverlust von  $\text{H}_2\text{O}_2$  größer ist als der von  $\text{O}_x$ , sinkt das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ -Verhältnis.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Modellsimulationen graphisch dargestellt. Im oberen Bild sind die  $\text{NO}_x$ - und VOC-Konzentrationen, im mittleren die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse und im unteren Bild das  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$ - sowie das  $\text{VOC}/\text{NO}_x$ -Verhältnis gegen die Simulationszeit aufgetragen.

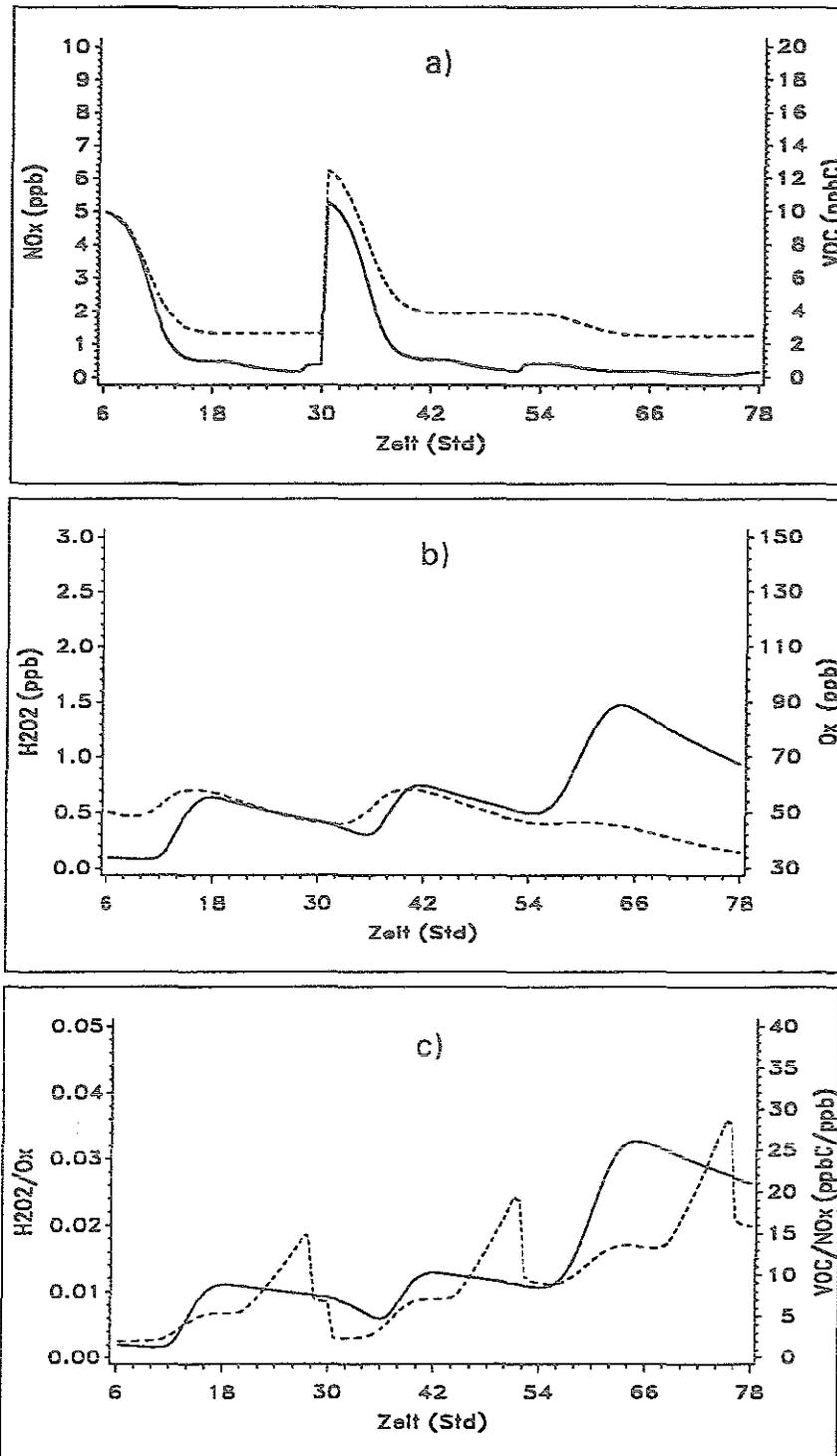


Abb. A3.5 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 5 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 10 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>  
 - - - : a) VOC, b) O<sub>3</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

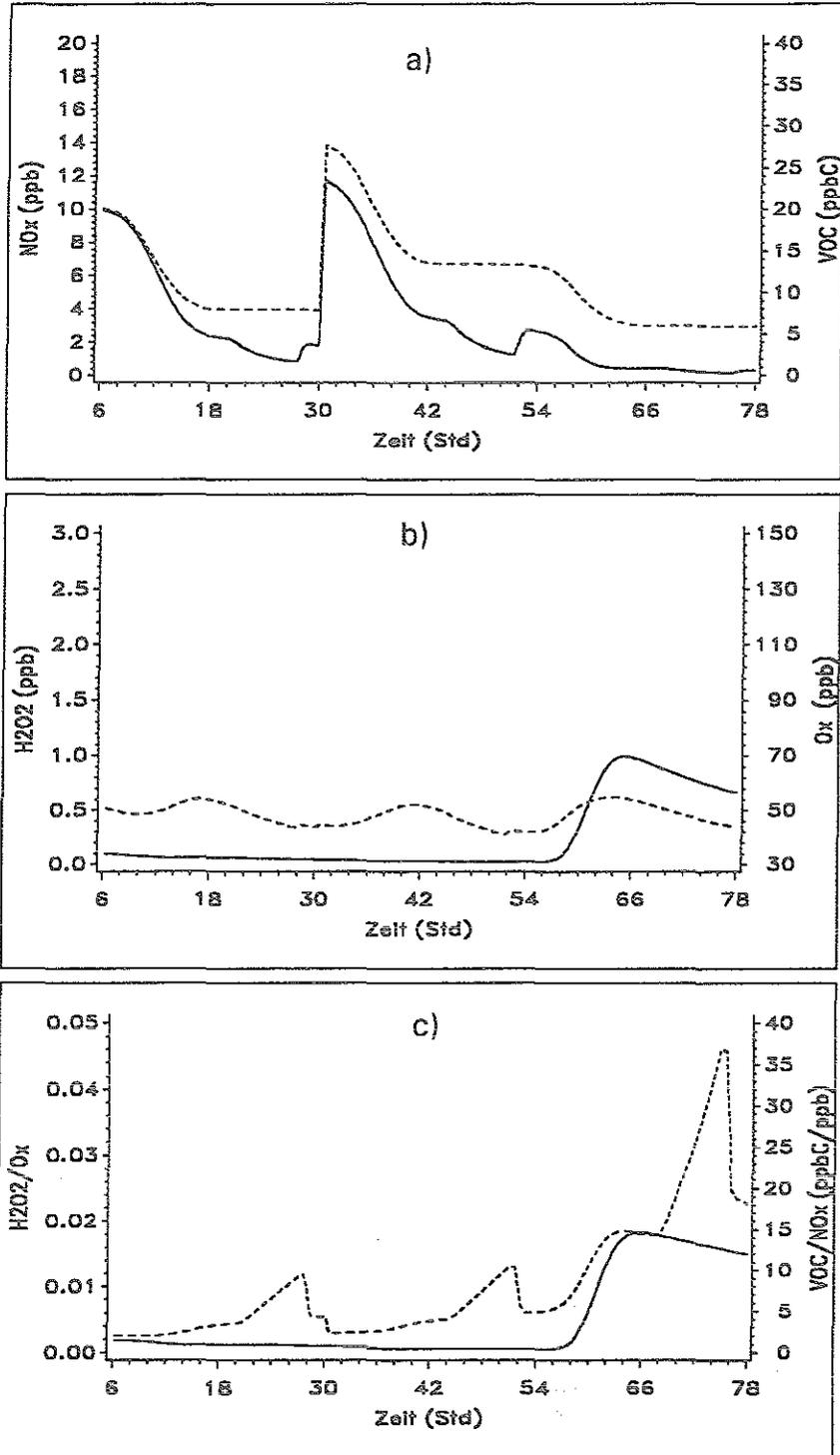


Abb. A3.6 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 10 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 20 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>  
 - - - : a) VOC, b) O<sub>x</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

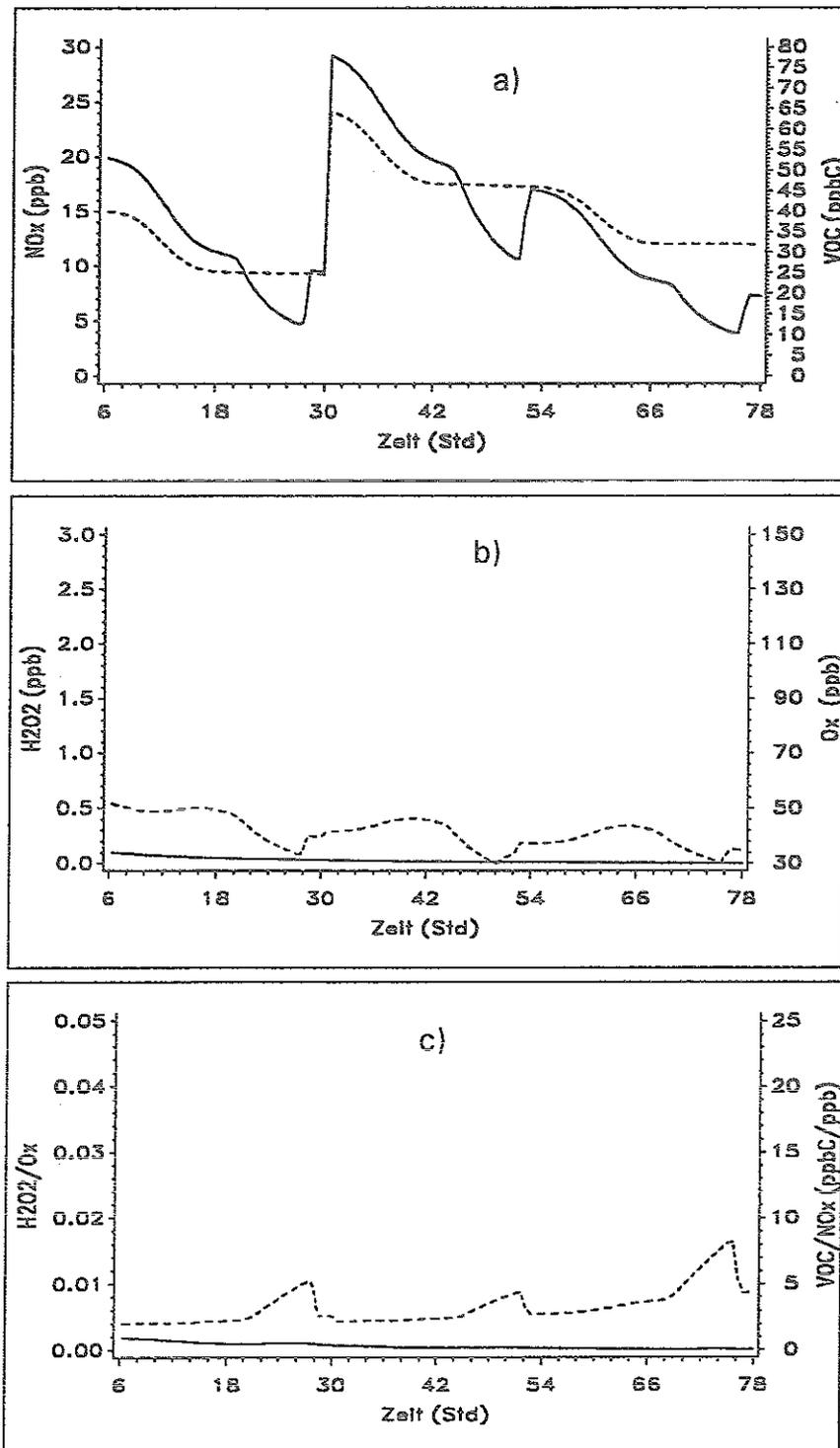


Abb. A3.7: Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 20$  ppb und  $[\text{VOC}]_0 = 40$  ppbC.

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$   
 - - - : a) VOC, b)  $\text{O}_3$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

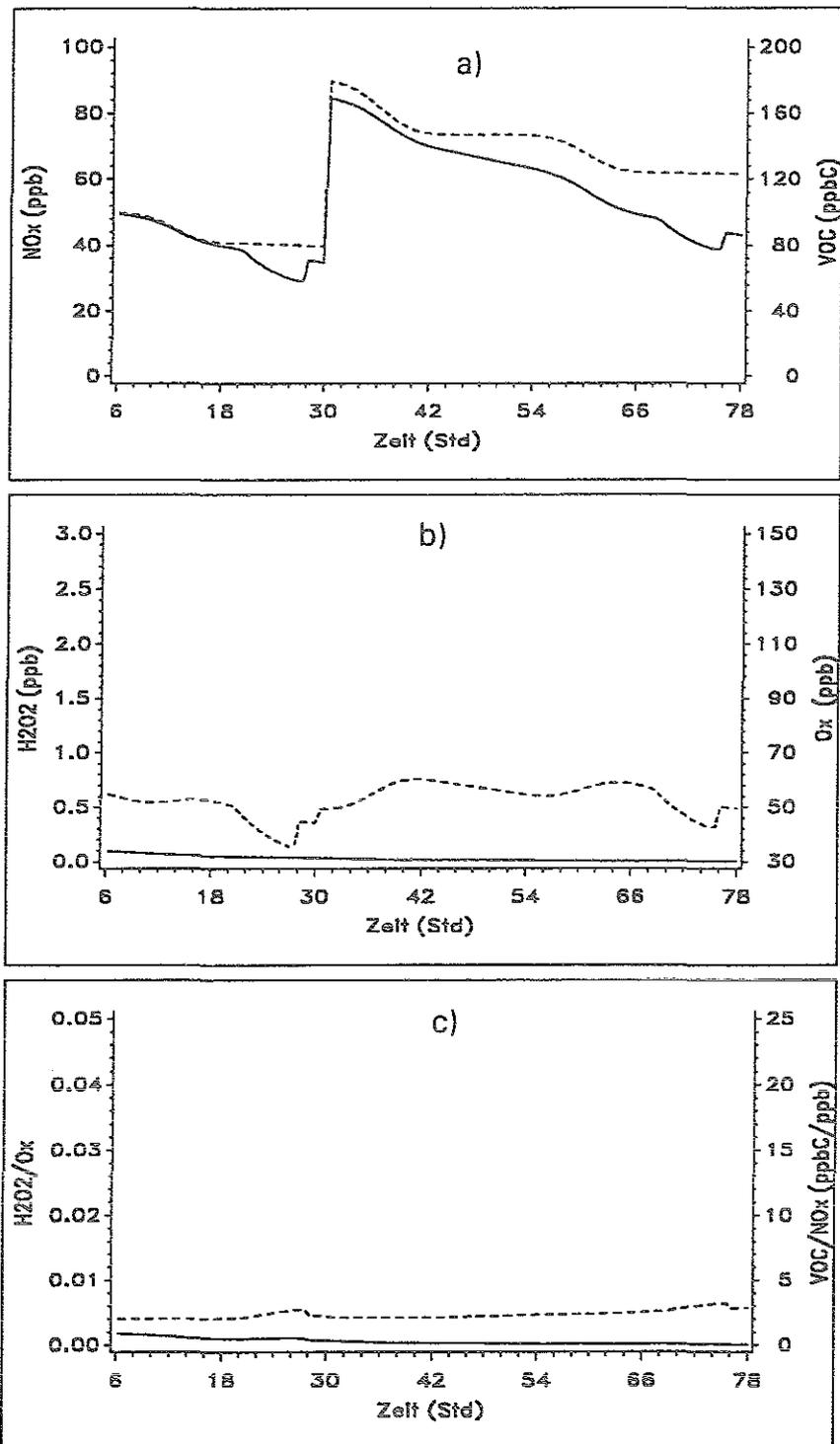


Abb. A3.8 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 50$  ppb und  $[\text{VOC}]_0 = 100$  ppbC.

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$   
 - - - : a) VOC, b)  $\text{O}_3$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

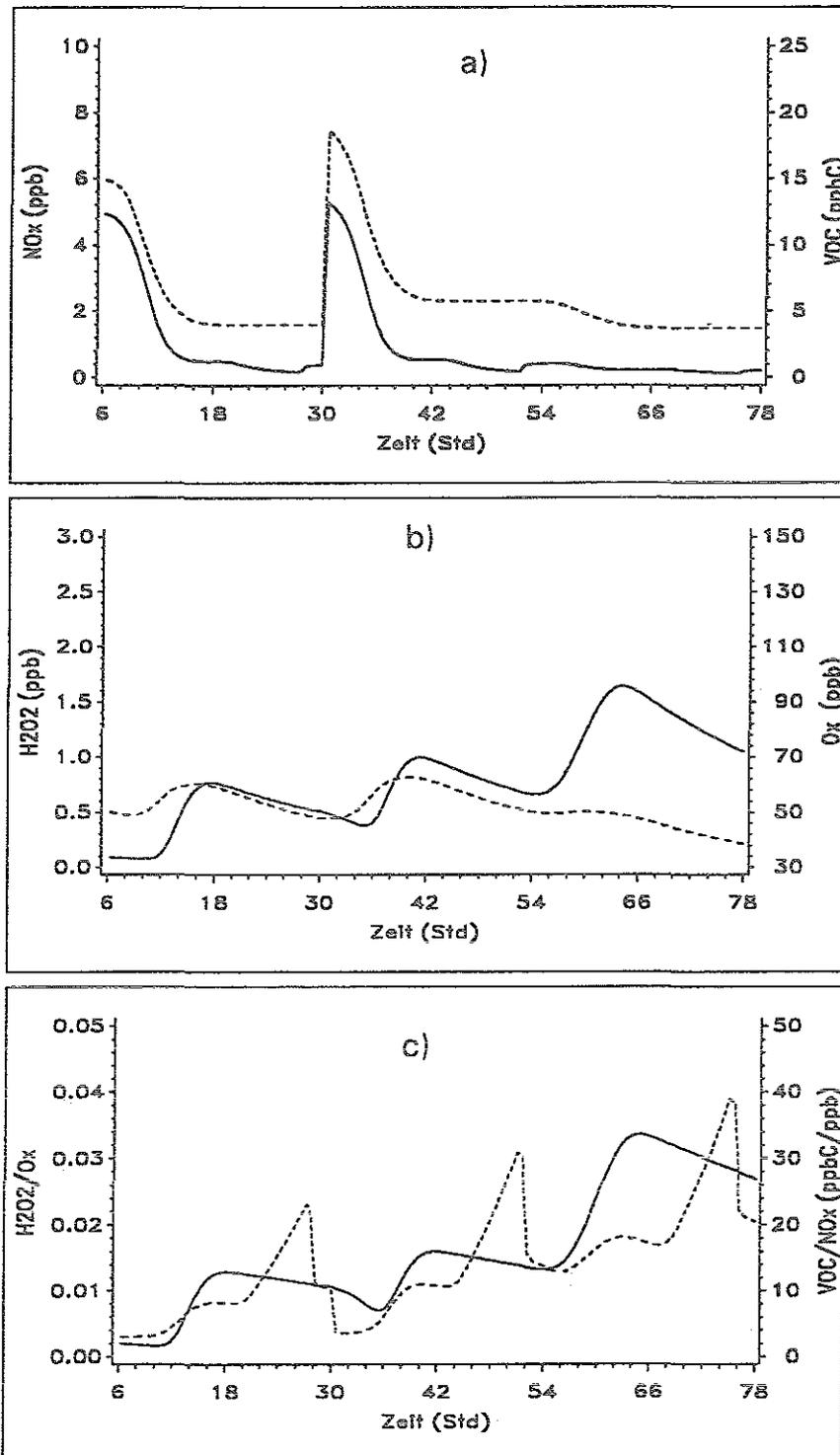


Abb. A3.9 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 5$  ppb und  $[\text{VOC}]_0 = 15$  ppbC.

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$

- - - : a) VOC, b)  $\text{O}_x$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

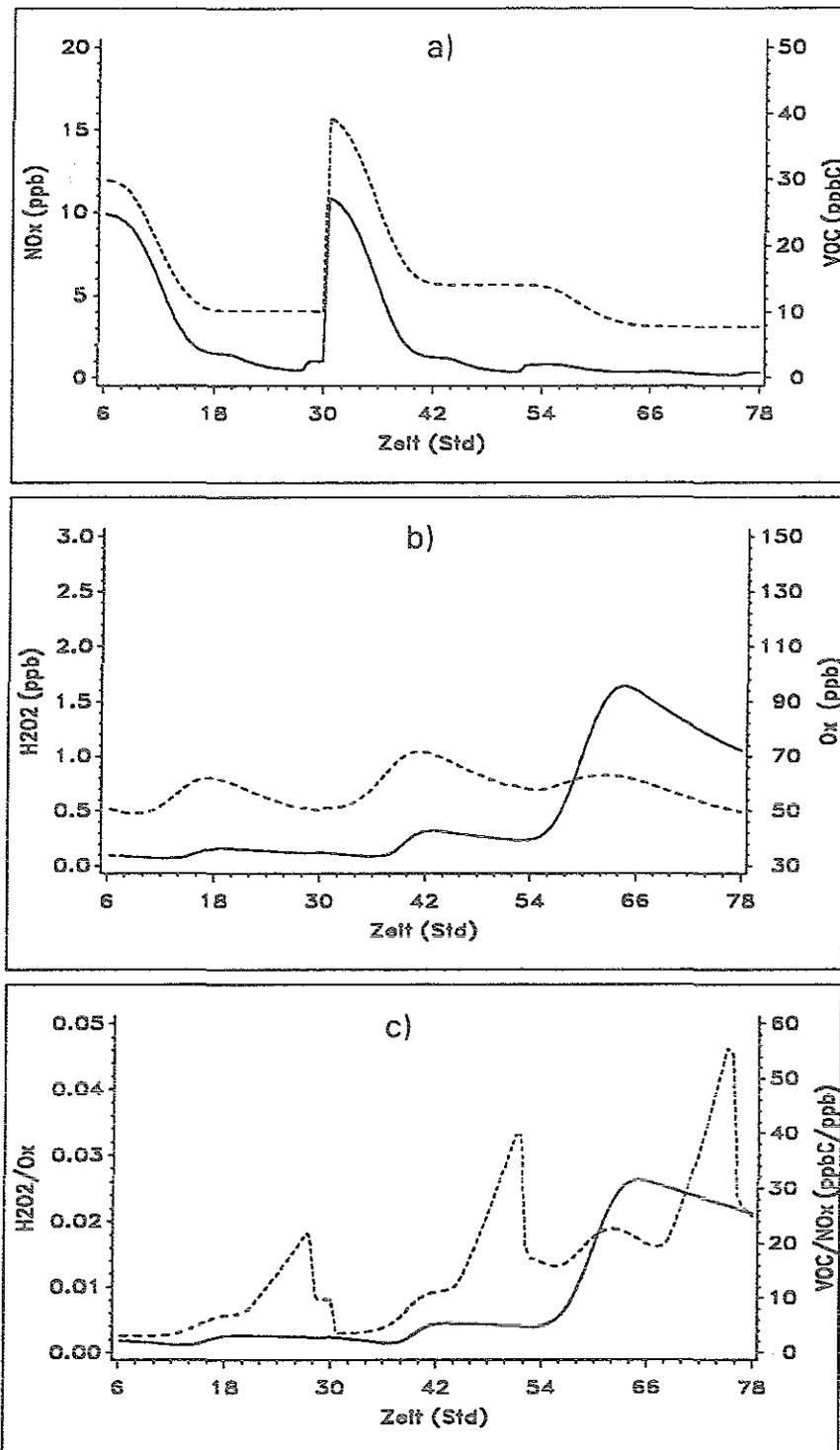


Abb. A3.10 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 10 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 30 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

- - - : a) VOC, b) O<sub>3</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

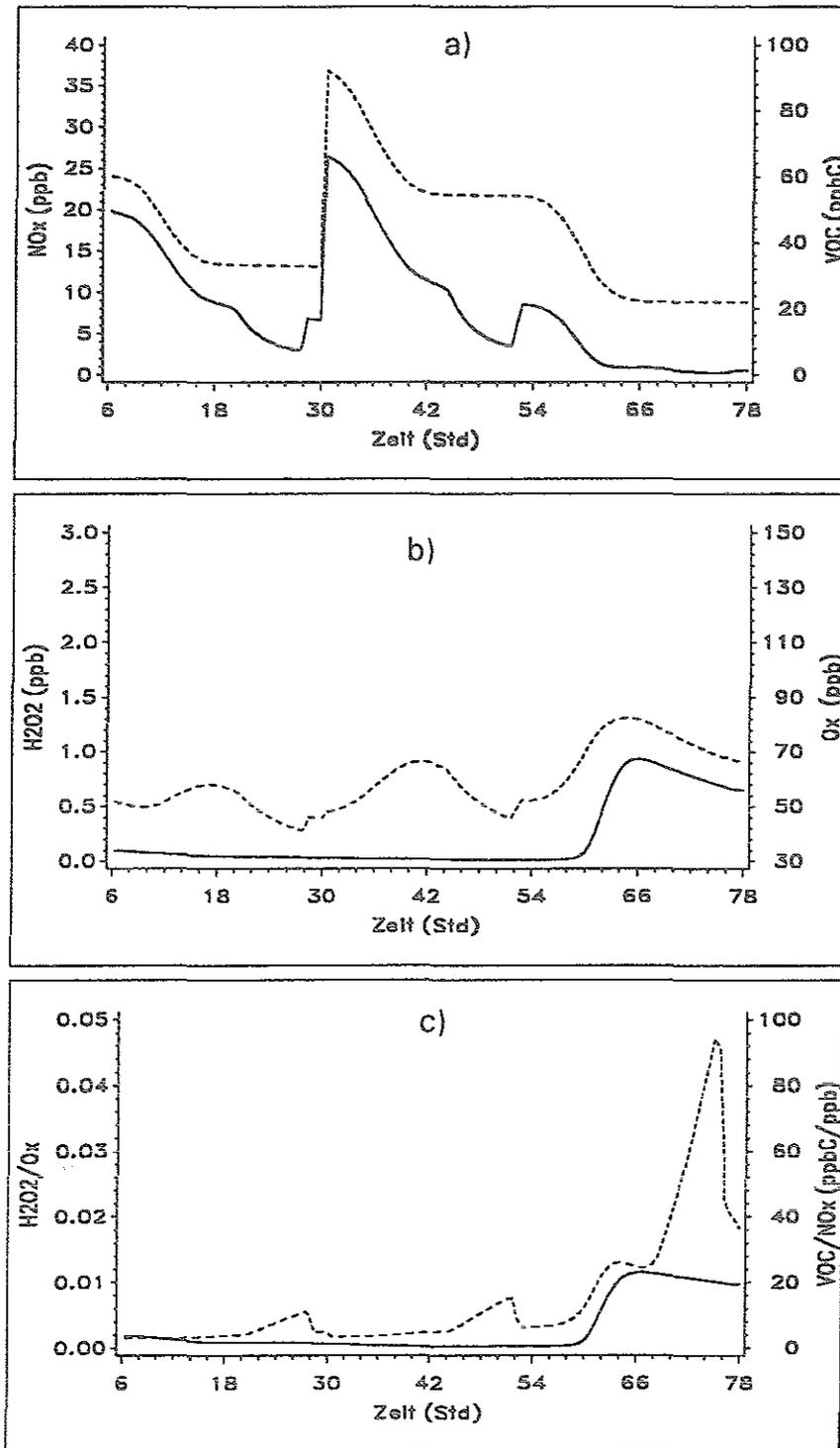


Abb. A3.11 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 20 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 60 \text{ ppbC}$ .

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$

- - - : a) VOC, b)  $\text{O}_x$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

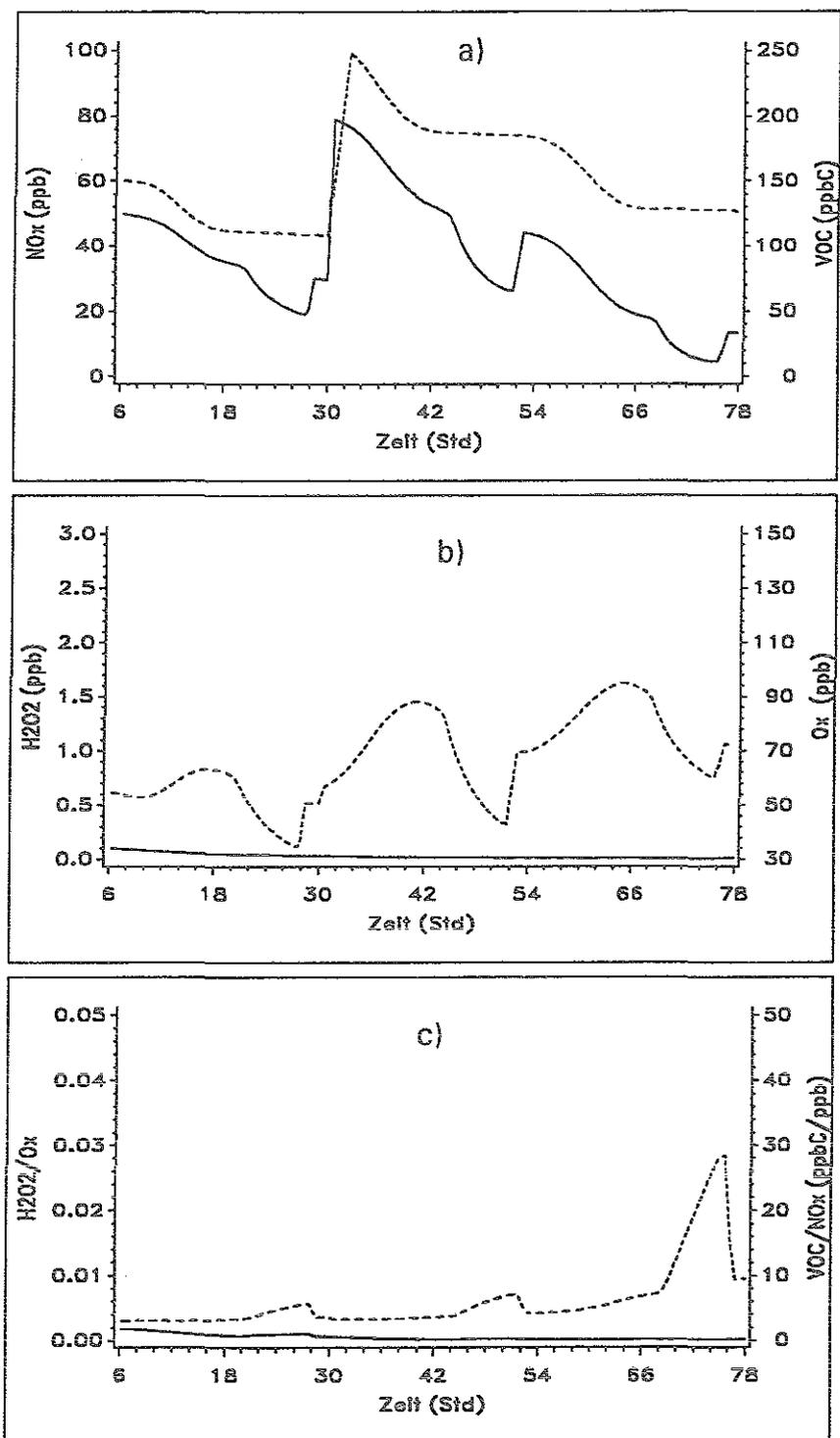


Abb. A3.12 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 50 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 150 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>  
 - - - : a) VOC, b) O<sub>3</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

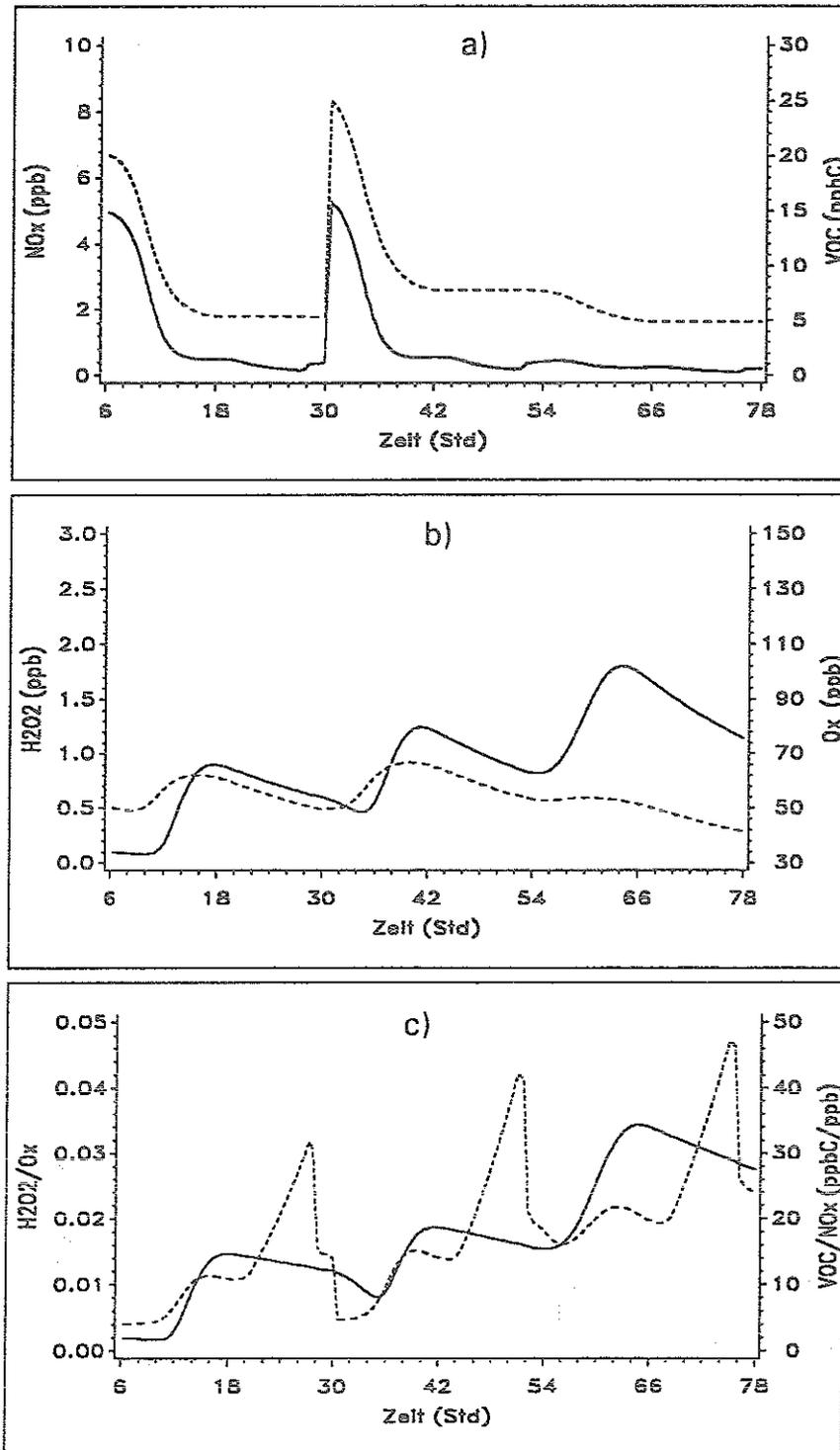


Abb. A3.13 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 5$  ppb und  $[\text{VOC}]_0 = 20$  ppbC.

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$

- - - : a) VOC, b)  $\text{O}_x$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

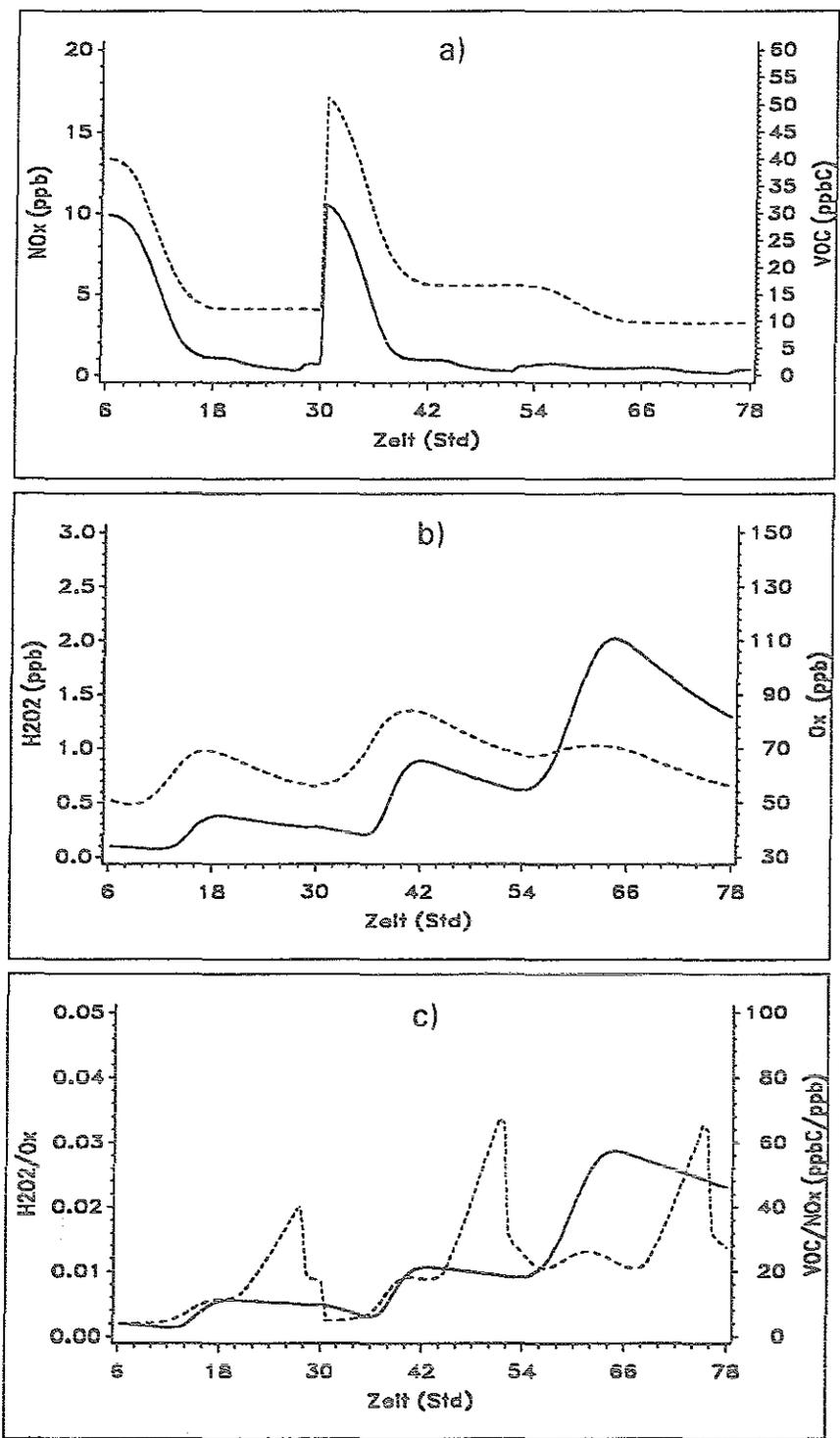


Abb. A3.14 : Modellsimulation mit  $[NO_x]_0 = 10$  ppb und  $[VOC]_0 = 40$  ppbC.

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

- - - : a) VOC, b) O<sub>3</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

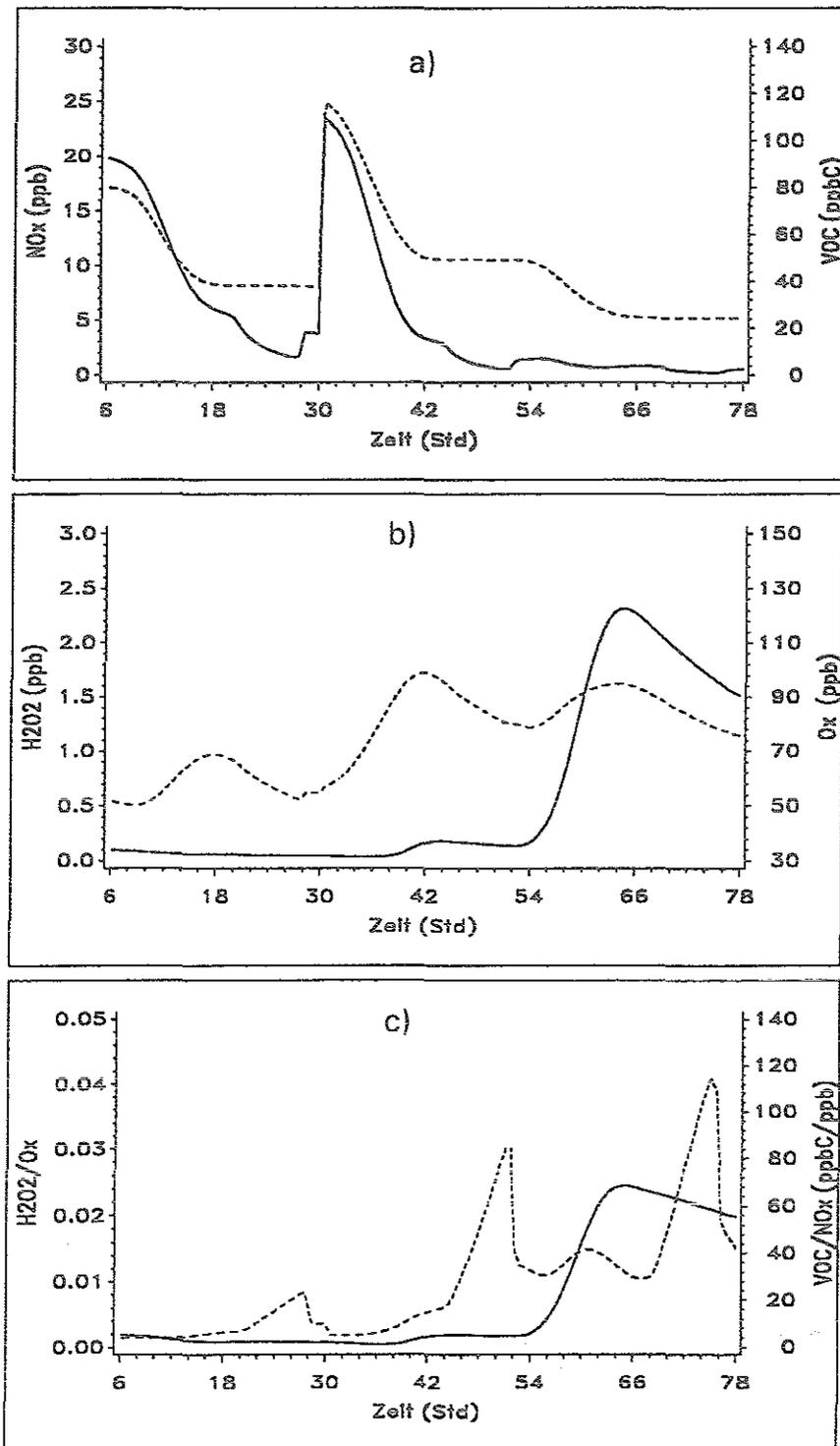


Abb. A3.15 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 20 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 80 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>  
 - - - : a) VOC, b) O<sub>x</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

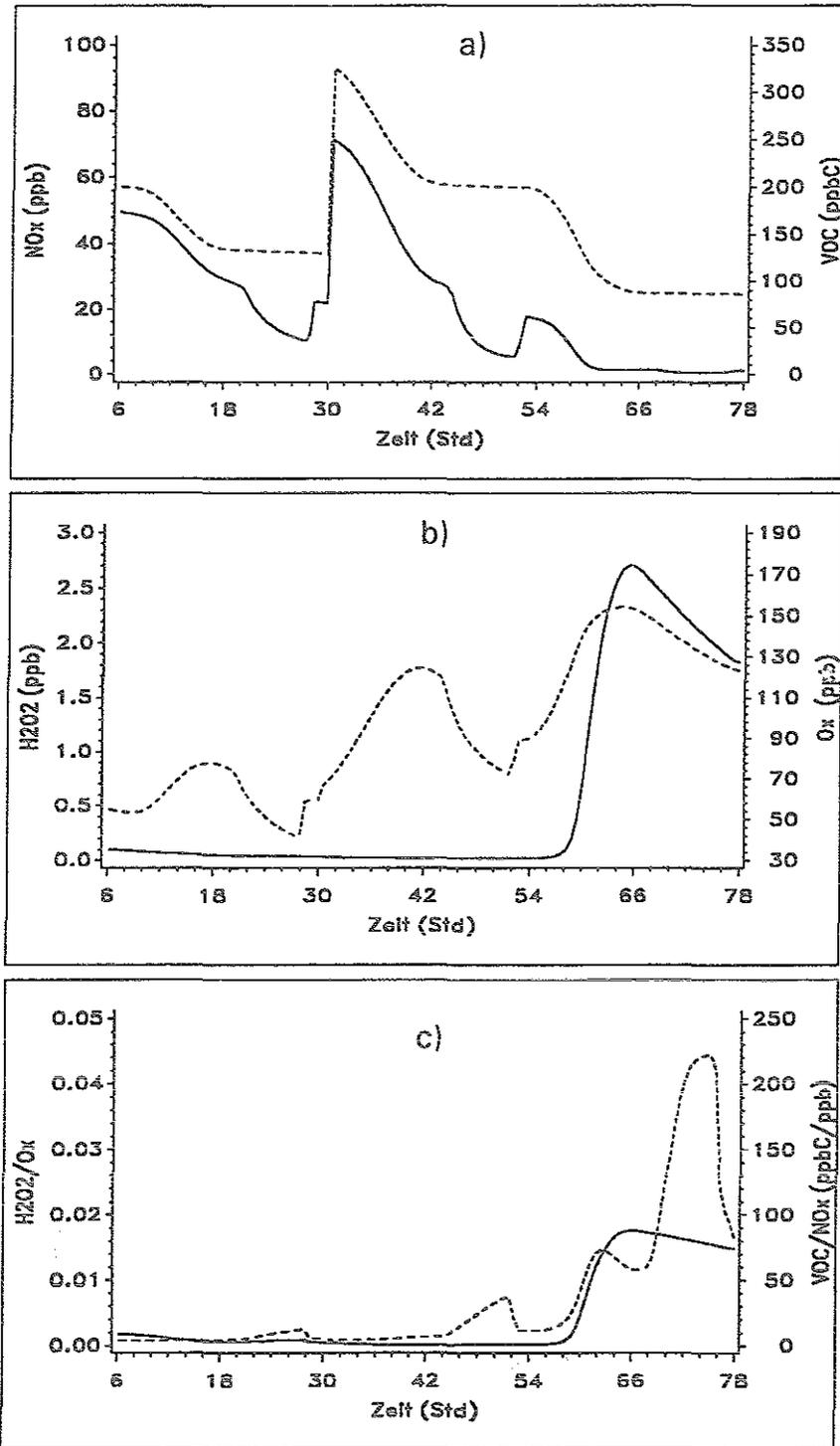


Abb. A3.16 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 50 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 200 \text{ ppbC}$ .

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$   
 - - - : a) VOC, b)  $\text{O}_x$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

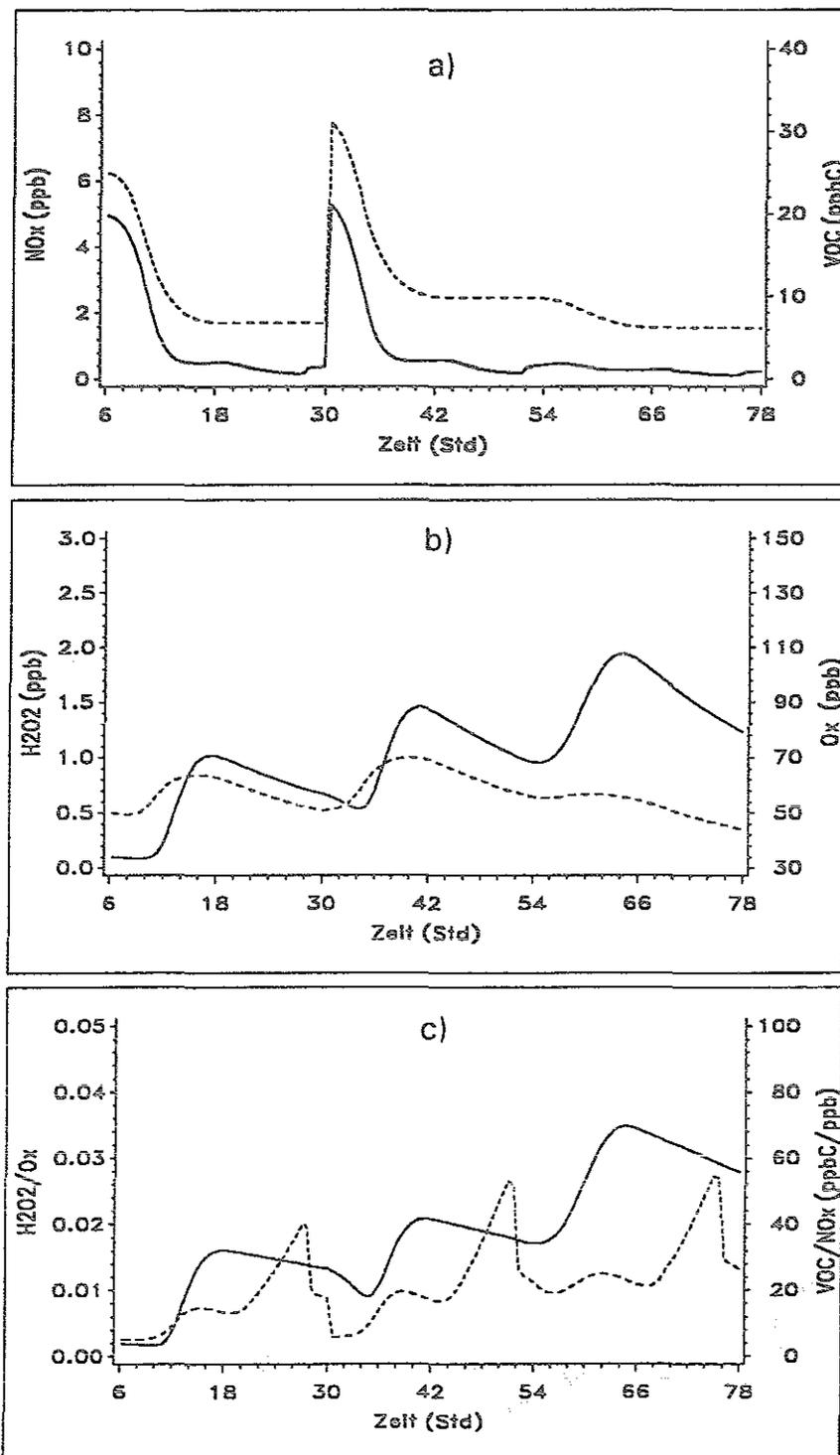


Abb. A3.17: Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 5 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 25 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>  
 - - - : a) VOC, b) O<sub>3</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

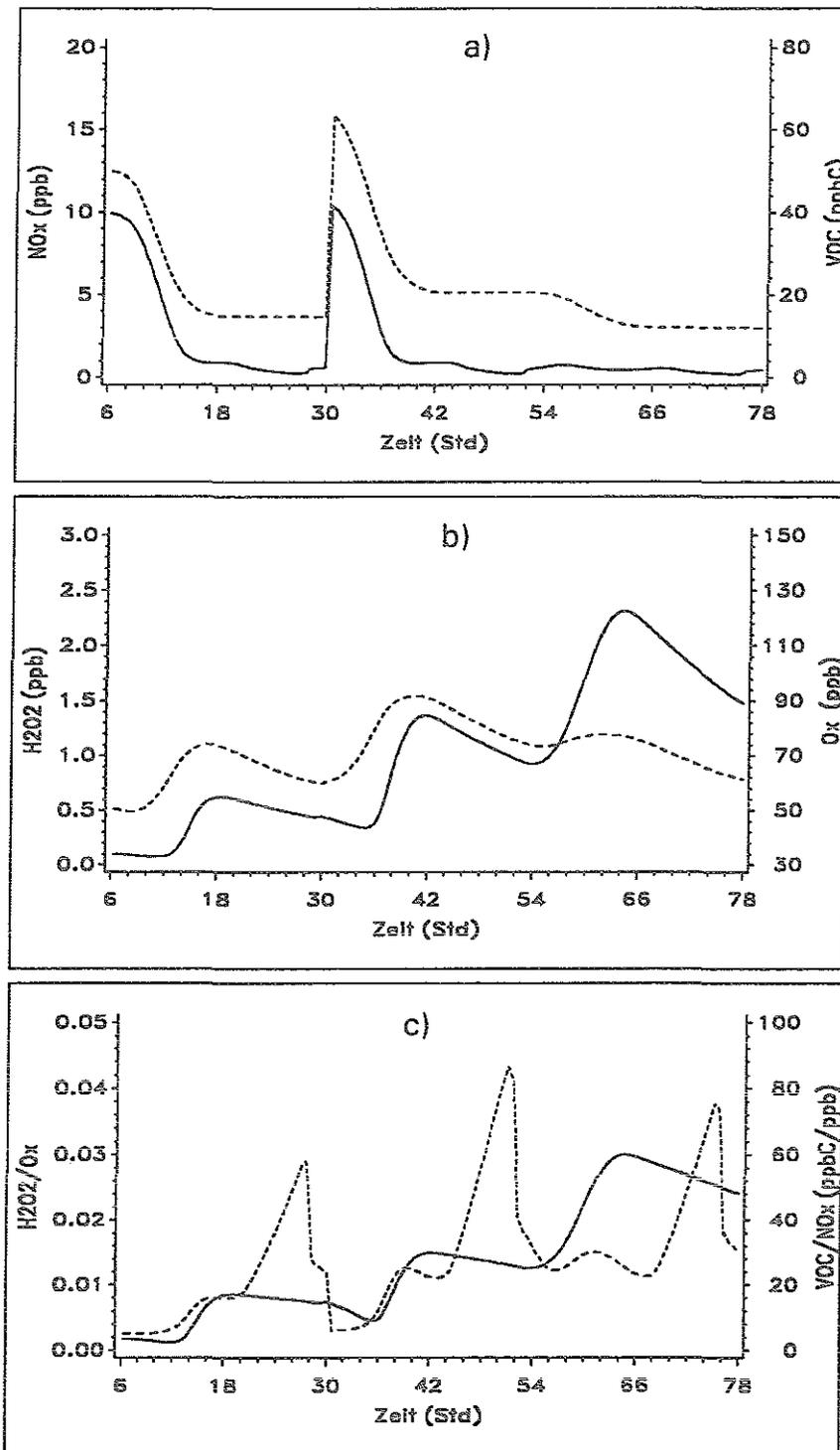


Abb. A3.18 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 10 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 50 \text{ ppbC}$ .

— : a) NO<sub>x</sub>, b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>x</sub>

- - - : a) VOC, b) O<sub>x</sub>, c) VOC/NO<sub>x</sub>

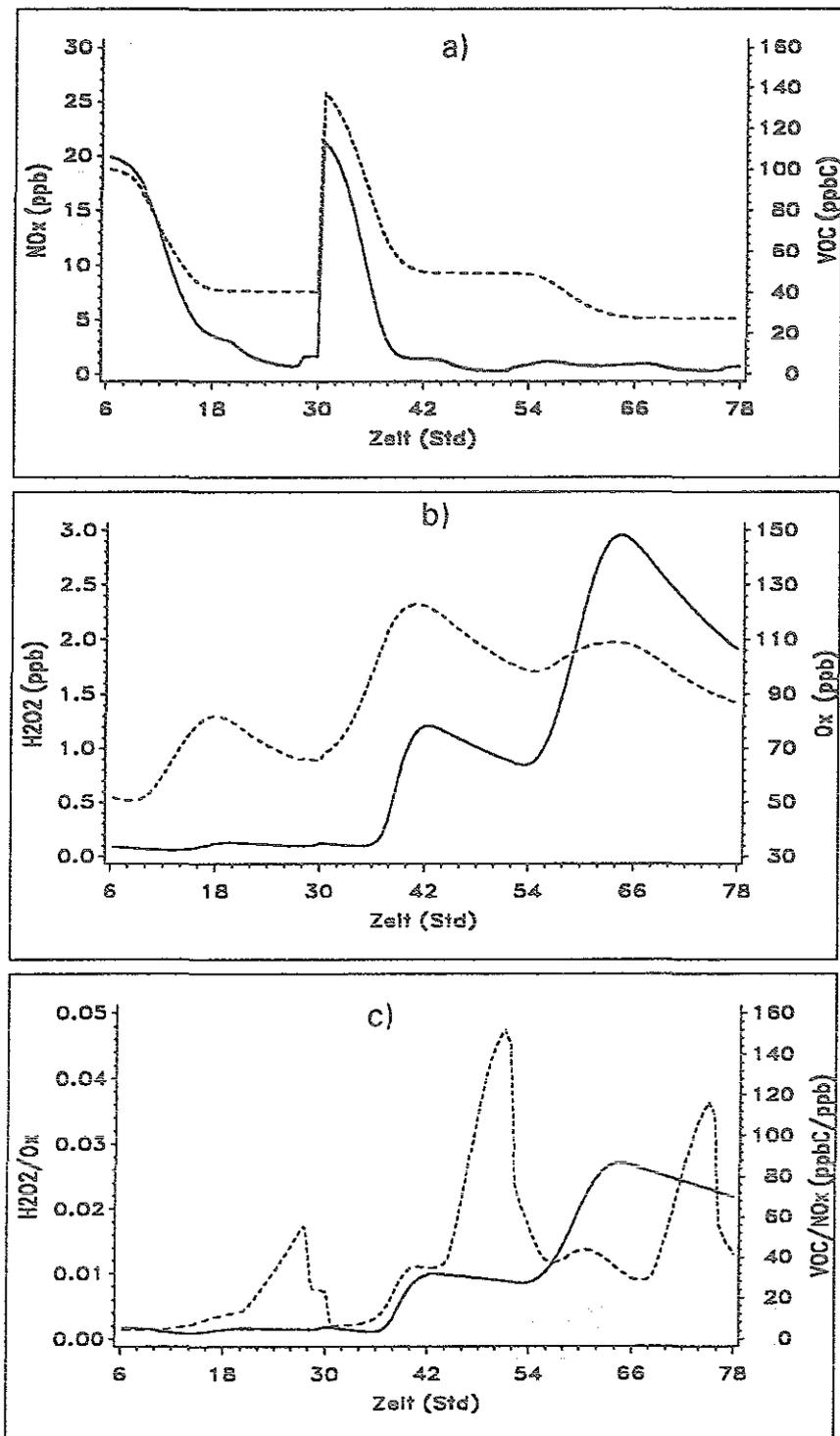


Abb. A3.19 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 20$  ppb und  $[\text{VOC}]_0 = 100$  ppbC.

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

- - - : a) VOC, b)  $\text{O}_3$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

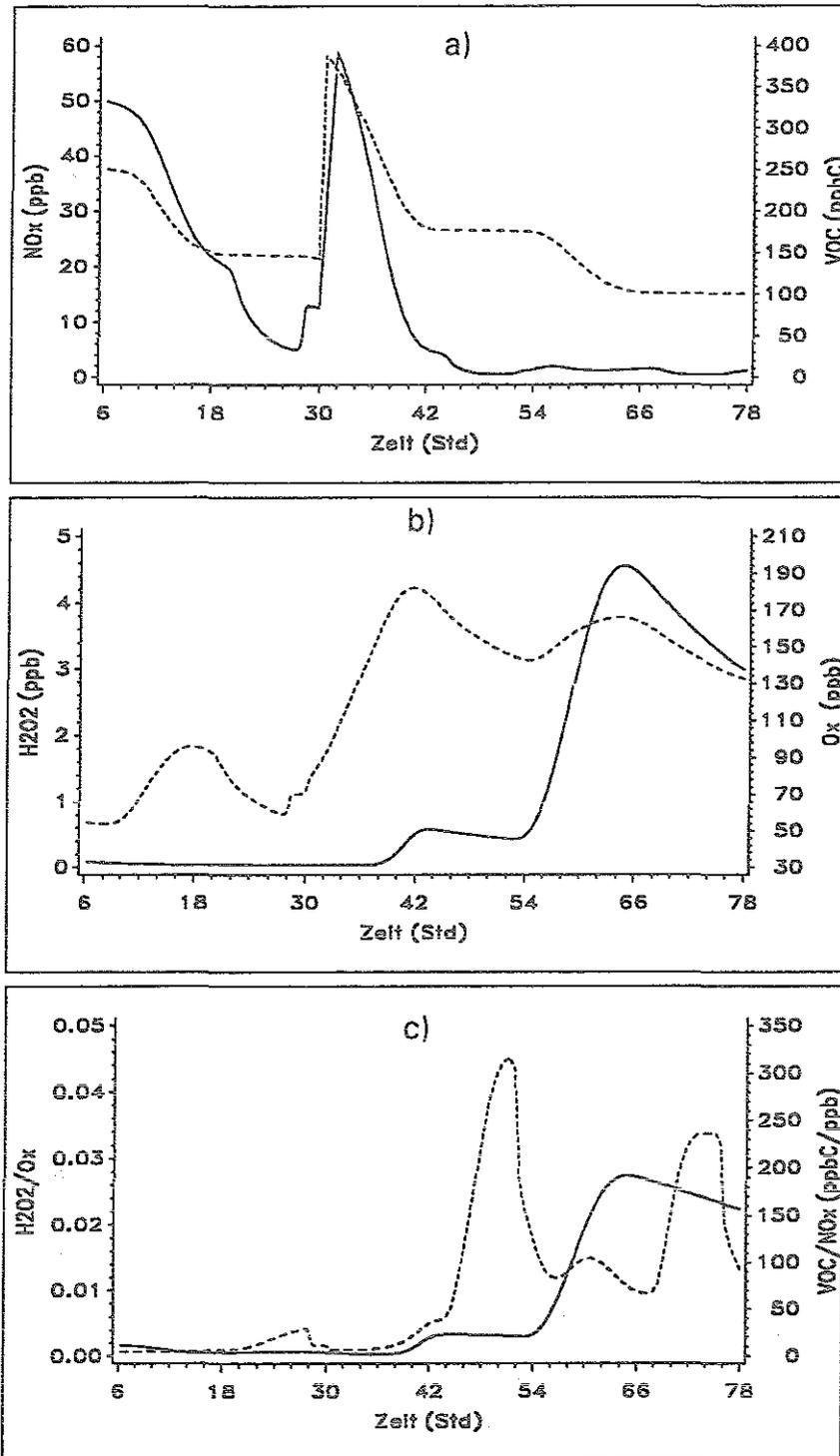


Abb. A3.20 : Modellsimulation mit  $[\text{NO}_x]_0 = 50 \text{ ppb}$  und  $[\text{VOC}]_0 = 250 \text{ ppbC}$ .

— : a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_x$   
 - - - : a) VOC, b)  $\text{O}_x$ , c)  $\text{VOC}/\text{NO}_x$

## Literatur

Adeyuyi Y.G., S.Y.Cho, R.P.Tsay, G.R.Carmichael; Importance of Formaldehyde in cloud chemistry; *Atmos. Environ.*, **18/11**, 2413-2420, (1984).

Adeyuyi Y.G., G.R.Carmichael; Kinetics of oxidation of dimethyl sulfide by hydrogen peroxide in acidic and alkaline medium; *Envir.Sci.Technol.*, **20**, 1017-1022, (1986).

Adeyuyi Y.G., G.R.Carmichael; Kinetics of hydrolysis and oxidation of carbon disulfide by hydrogen peroxide in alkaline medium and application to carbonyl sulfide; *Envir.Sci.Technol.*, **21**, 170-177, (1987).

Altshuller A.P.; Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States; *Atmos. Environ.*, **17/11**, 2131-2165, (1983).

Arey J., A.M.Winer, R.Atkinson, S.M.Aschmann, W.D.Long, C.L.Morrison, D.M.Olszyk; Terpenes emitted from agricultural species found in California's central valley; *J.Geophys.Res.*, **96/D5**, 9329-9336, (1991).

Arnts R.R., S.A.Meeks; Biogenic hydrocarbon contribution to the ambient air of selected areas; *Atmos. Environ.*, **15/9**, 1643-1651, (1981).

Atkinson R., A.C.Lloyd; Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog; *J.Phys.Ref.Data*, **13/2**, 315-444, (1984).

Atkinson R., C.N.Plum, W.P.L.Carter, A.M.Winer, J.N.Pitts Jr.; Kinetics of the Gas Phase Reactions of NO<sub>3</sub> Radicals with a Series of Alkanes at 298±2°K; *J. Phys. Chem.*, **88**, 2361, (1984).

Atkinson R., W.P.L.Carter, Kinetics and Mechanisms of the Gas Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds Under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.*, **84**, 437, (1984).

Atkinson R., D.L.Baulch, R.A.Cox, R.F.Hampson Jr., J.A.Kerr, J.Troe; Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III; *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 18/2, (1989).

Atkinson R.; Gas-Phase tropospheric chemistry of organic compounds:A review; *Atmos. Environ.*, 24A/1, 1-41, (1990).

Atkinson R., W.P.L.Carter, Reactions of Alkoxy Radicals under Atmospheric Conditions: The Relative Importance of Decomposition Versus Reaction with O<sub>2</sub>; *J.Atmos.Chem.*, 13, 195-210, (1991).

Atkinson R., D.L.Baulch, R.A.Cox, R.F.Hampson Jr., J.A.Kerr, J.Troe; Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV; *Atmos.Environ.*, 26A/7, 1187-1230, (1992).

Bailey J.C., B.Schmidl, M.L.Williams; Speciated Hydrocarbon Emissions from Vehicles operated over the Normal Speed Range on the Road; *Atmos.Environ.*, 24A/1, 43-52, (1990).

Barth M.C., D.A.Hegg, P.V.Hobbs, J.G.Walega, G.L.Kok, B.G.Heikes, A.L.Lazrus; Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States; *Tellus*, 41B, 61-69, (1989).

Basevich V.Ya., A.A.Belyaev, B.M.Gun'ko, B.V.Novozkilov, V.B.Posvyanskii, M.Kh.Sosna; Analysis of the incomplete combustion of converted gas with oxygen; *Teor.Osn.Khim.Technol*, 21, 770-776, (1987).

Baxter R.M., Carey J.H.; Evidence for photochemical generation of superoxide ion in humic waters; *Nature*, 306, 575-576, (1983).

Becker K.H., K.H.Brockman, J.Bechara; Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes; *Nature*, 346, 256-258, (1990).

Becker K.H., H.B.Ross, C.deServes; Terpenes and forest decline; *Nature*, 352, 672-673, (1991a).

Becker K.H., K.J.Brockmann, J.Bechara; Untersuchungen zur Chemie der atmosphärischen Peroxide; Forschungsprojekt FP 15 (Abschlußbericht), (1991b).

Becker K.H., J.Bechara, K.J.Brockmann; Studies of the formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the ozonolysis of alkenes; *Atmos. Environ.*, 27A/1, 57-61, (1993).

Beltz N., W.Jaeschke, G.L.Kok, S.N.Gitlin, A.L.Lazrus, S.McLaren, D.Shakespeare, V.A.Mohnen; A comparison of the enzyme fluourometric and peroxyoxalate chemiluminesence methods for measuring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; *J.Atmos.Chem.*, 5, 311-322, (1987).

Benner W.H., P.M.McKinney, T.Novakov; Oxidation of SO<sub>2</sub> in fog droplets by primary oxidants; *Atmos. Environ.*, 19, 1377-1383, (1985).

Bielski B.H.J., D.E.Cabelli, R.L.Arudi, A.B.Ross; Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution; *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 14, 1041-1100, (1985).

Boatman J.F., N.Laulainen, J.Ray, C.VanValin, L.Gunter, R.Lee, D.Luecken, K.Business; Acid precursor concentrations above the northeastern United States during summer 1987: Three case studies; *J.Geophys.Res.*, 95/D8, 11,831-11,845, (1990).

Briner E., E.Perrottet; Détermination des Solubilités de l'Ozone dans Une Solution Aqueuse de Chlorure de Sodium; *Helv. Chim. Acta*, 22, 397 (1939).

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Herausgeber); Ozon in der Schweiz, Bern (1989).

Calvert J.G., A.L.Lazrus, G.L.Kok, B.G.Heikes, J.G.Walega, J.Lind, C.A.Cantrell; Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere; *Nature*, 317, 27-35, (1985).

Cantrell C.A., D.H.Stedman, G.J.Wendel; Measurements of atmospheric peroxy radicals by chemical amplification; *Anal.Chem.*, 56, 1496-1502, (1984).

Cantrell C.A., W.R.Stockwell, L.G.Anderson, K.L.Busarow, D.Perner, A.Schmeltekopf, G.Calvert, H.S.Johnston; Kinetic Study of the  $\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{O}$  Reaction and Its Possible Role in the Nighttime Tropospheric Chemistry; *J.Phys.Chem.*, **89**, 139-149, (1985).

Chameides W.L., D.D.Davis; The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain; *J.Geophys.Res.*, **87/C7**, 4863-4877, (1982).

Chameides W.L., D.D.Davis; Aqueous-phase source of formic acid in clouds; *Nature*, **304**, 427-429, (1983).

Chameides W.L.; The photochemistry of a remote marine stratiform cloud; *J.Geophys.Res.*, **89/D3**, 4739-4755, (1984).

Chance K.V., W.A.Traub; An upper limit for stratospheric hydrogen peroxide; *J.Geophys.Res.*, **89/D7**, 11.655-11.660, (1984).

Chance K.V., W.A.Traub; Evidence for stratospheric hydrogen peroxide; *J.Geophys.Res.*, **92/D3**, 3061-3066, (1987).

Chandler A.S., T.W. Choularton, G.J. Dollard, M.J. Gay, T.A. Hill, A. Jones, A.P. Morse, S.A. Penkett, B.J. Tyler; A field study of the cloud chemistry and cloud microphysics at Great Dun Fell; *Atmos.Environ.*, **22/4**, 683-694, (1988).

Christensen H., K.Sehsted, H.Corfitzen; Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures; *J.Phys.Chem.*, **86**, 1588-1590, (1982).

Claiborn C.S., V.P.Aneja; Measurements of atmospheric hydrogen peroxide in the gas-phase and in cloud water at Mt. Mitchell, North Carolina; *J.Geophys.Res.*, **96**, 18.771-18.787, (1991).

Connell P.S., D.J.Wuebbles, J.S.Chang; Stratospheric hydrogen peroxide: The relationship of theory and observation; *J.Geophys.Res.*, **90/D6**, 10.726-10.732, (1985).

Cooper W.J., R.G. Zika, R.G. Petasne, J.M.C. Plane; Photochemical formation of  $H_2O_2$  in natural waters exposed to sunlight; *Environ.Sci.Tech.*, **22**, 1156-1160, (1988).

Crutzen P.J.; The Role of NO and  $NO_2$  in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere; *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **7**, 443-472, (1979).

Curtis A.R., W.P.Sweetenham; FACSIMILE Release User's Manual, Computer Science and Systems Division, AERE Harwell, Didcot, Oxon OX11 0RA, (1985).

Damschen D.E., L.R.Martin, Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by  $O_2$ ,  $O_3$  and  $H_2O_2$ ; *Atmos.Environ.*, **17**, 2005-2011, (1983).

Dasgupta P.K.; A diffusion scrubber for collection of atmospheric gases; *Atmos.Environ.*, **18**, 1593-1599, (1984).

Dasgupta P.K., S.Dong, H.Hwang, H.C.Yang Z.Genfa; Continuous liquid-phase fluorometric coupled to a diffusion scrubber for the real-time determination of atmospheric formaldehyde, hydrogen peroxide and sulfur dioxide; *Atmos.Environ.*, **22**, 949-963, (1988).

Daum P.H., L.I.Kleinman, A.L.Hills, A.L.Lazrus, A.C.D.Leslie, K.Busness, J.Boatman; Measurement and interpretation of concentrations of  $H_2O_2$  and related species in the upper midwest during summer; *J.Geophys.Res.*, **95/D7**, 9857-9871, (1990).

Daum P.H.; Observations of  $H_2O_2$  and S(IV) in air, cloudwater and precipitation and their implications for the reactive scavenging of  $SO_2$ ; *Atmos.Res.*, **25**, 89-102, (1990).

De Moore W.B., Margita J.J., Molina M.J., Watson D.M., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R.; Chemical kinetic and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation no. 7, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA. J.P.L.Publ. 85-37, NTIS N85-21849/3, (1985).

Dollard G.J., F.J.Sandalls, R.G.Derwent; Measurements of gaseous hydrogen peroxide in Southern England during a photochemical episode; *Environ.Poll.*, **58**, 115-124, (1989).

Dodge M.C., Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships; in *Proceedings of the Int. Conf. on Photochem. Ox. Poll. and Its Control*, Vol. II, B. Dimitriades, Ed., EPA-600/3-77-001b,881 (1977).

Dörr H., B.Kromer, I.Levin, K.O.Münnich, H.-J.Volpp; CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Radon as tracers for atmospheric transport; *J.Geophys.Res.*, **88/C2**, 1309-1313, (1983).

Ennis C.A., A.L.Lazrus, P.R.Zimmerman; Flux determinations and physiological response in the exposure of red spruce to gaseous hydrogen peroxide, ozone and sulfur dioxide; *Tellus*, **42B**, 183-199, (1990).

Faust D.W., J.M.Allen; Aqueous-Phase photochemical sources of peroxy radicals and singlet molecular oxygen in clouds and fog; *J.Geophys.Res.*, **97/D12**, 12.913-12.926, (1992).

Ferm M.; A simple volumetric technique for determination of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; *EMEP-CCC-Report*, 4/88; (edited by K.Nodop and W.Leyendecker), (1988).

Finlayson-Pitts, B.J. and J.N.Pitts Jr.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*; Wiley, New York, (1986).

Finlayson-Pitts, B.J. and J.N.Pitts Jr.; *Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications*, *Air&Waste*, **43**, 1091-1100, (1993).

Flocke F.; *Messungen von Alkylnitrat (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) am Schauinsland im Schwarzwald. Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen Ozonproduktion*; Dissertation, (1992).

Gab S., E.Hellpointner, W.V.Turner, F.Korte; Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes; *Nature*, **316**, 535-536, (1985).

Gallagher M.W., R.M.Downer, T.W.Choularton, M.J.Gay, I.Stromberg, C.S.Mill, M.Radojevic, B.J.Tyler, B.J.Bandy, S.A.Penkett, T.J.Davies, G.J.Dollard, B.M.R.Jones; Case Studies of the Oxidation of Sulphur Dioxide in a Hill Cap Cloud using Ground and Aircraft based Measurements; *J.Geophys.Res.*, 95/D11, 18517-18537, (1990).

Gardner J.A., L.R.Watson, Y.G.Adeyuyi, P.Davidovits; Measurements of the mass accommodation coefficient of SO<sub>2</sub> (g) on water droplets; *J.Geophys.Res.*, 92/D9, 10,887-10,895, (1987).

Garland, J.A.; Principles of dry deposition: Application to acidic species and ozone. Acid Precipitation, Lindau, Germany, June 7. - 9.th, 1983, (VDI Berichte 500), 89-97, (1983)

Gay B.W., Jr., J.J.Bufalini, Hydrogen Peroxide in the urban atmosphere, *Environ. Lett.*, 3 (1), 21-24, (1972).

Geiß H., A.Volz-Thomas, F.Focke, S.Gilge, D.Klemp, D.Mihelcic, H.W.Pätz, M.Schultz, H.Smit, Y.Su; Abschlußbericht zum Vorhaben: Lokale und Regionale Ozonproduktion, Chemie und Transport; Berichte des Forschungszentrums Jülich; Nr. Jül-2764, (1993).

Gertler A.W., D.F.Miller, D.Lamb, U.Katz; Studies of sulfur dioxide and nitrogen dioxide reactions in haze and cloud. In *Chemistry of Particles, Fogs and Rain* (edited by J.L.Durham), pp.131-160, Butterworth, Boston, (1984).

Gilge S., A.Volz-Thomas, D.Kley; Eine elektrochemische Methode zur Bestimmung der Luftkonzentration wasserlöslicher Oxidantien. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 2335, (1989).

Gilge S., D.Kley, A.Volz-Thomas, J.Jeftic; An electrochemical method for determination the mixing ratio of water soluble oxidants in ambient air, zur Veröffentlichung in *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* vorbereitet, (1994).

Graedel T.E., C.J.Weschler; Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops; *Reviews of geophysics and space physics*, 19/4, 505-539, (1981).

Greenberg J.P., P.R.Zimmerman; Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmospheres; *J.Geophys.Res.*, **89/D13**, 4767-4778, (1984).

Gregori M., Ch.Lanzerstorfer, H.Oberlinninger, H.Puxbaum, P.Biebl, O.Gläser, J.Villinger; Tauerntunnel - Luftschadstoffuntersuchung 1988, Bericht 4/89, Abt. für Umweltanalytik, Inst. für Analyt. Chemie, TU Wien, (1989).

Gunz D.W., M.R.Hoffmann; Atmospheric chemistry of peroxides: A review; *Atmos.Environ.*, **24A/7**, 13-19, 1601-1633, (1990).

Hamilton E.J., R.-R.Lii; The dependence on H<sub>2</sub>O and on NH<sub>3</sub> of the kinetics of the self-reaktion of HO<sub>2</sub> in the gas-phase formation of HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and HO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> complexes; *Intern.J.Chem.Kinet.*, **9**, 875-885, (1977).

Handbook of Chemistry and Physics; Weast R.C., S.M.Selby, C.D.Hodgman (editors); The Chemical Rubber CO; 2310 Superior Avenue, Cheveland, Ohio; 44114, (1965).

Hartkamp H., P.Bachhausen; A method for the determination of hydrogen peroxide in air; *Atmos.Environ.*, **21/10**, 2207-2213, (1987).

Hastie D.R., M.Weissenmayer, J.P.Burrows, G.W.Harris; Calibrated chemical amplifier for atmospheric RO<sub>x</sub> measurements, preprint, (1991).

Hatakeyama S., H.Kobayashi, H.Akimoto; Gas-phase oxidation of SO<sub>2</sub> in the ozone-olefin reactions; *J.Phys.Chem.*, **88**, 4736-4739, (1984).

Heikes B.G., A.L.Lazrus, G.L.Kok, S.M.Kunen, B.W.Gandrud, S.N.Gitlin, P.D.Sperry; Evidence for aqueous phase hydrogen peroxide synthesis in the troposphere; *J.Geophys.Res.*, **87/C4**, 3045-3051, (1982).

Heikes B.G.; Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production from O<sub>3</sub> in glass impingers; *Atmos.Environ.*, **18/7**, 1433-1445, (1984).

Heikes B.G., G.L.Kok, J.G.Walega, A.L.Lazrus; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> measurements in the lower troposphere over the eastern United States during fall; *J.Geophys.Res.*, 92/D1, 915-931, (1987).

Hellpointner E., S.Gäb; Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation; *Nature*, 337, 631-634, (1989).

Hess G.D., F.Carnovale, M.E.Cope, G.M.Johnson; The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms - I. Temperature and initial composition effects; *Atmos.Environ.*, 26A/4, 625-641, (1992, a).

Hess G.D., F.Carnovale, M.E.Cope, G.M.Johnson; The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms - II. Initial addition of alkanes and alkenes; *Atmos.Environ.*, 26A/4, 643-651, (1992, b).

Hess G.D., F.Carnovale, M.E.Cope, G.M.Johnson; The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms - III. Dilution and emissions effects; *Atmos.Environ.*, 26A/4, 653-659, (1992, c).

Hewitt C.N., G.L. Kok, R. Fall; Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters; *Nature*, 344, 56-58, (1990).

Hewitt C.N., G.L.Kok; Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations; *J.Atmos.Chem.*, 12, 181-194, (1991).

Hoffmann M.R.; The photochemical production of hydrogenperoxide- Atmospheric Implications; *Physikalisch-Chemisches Kolloquium, Universität Essen, Fachbereich 8*; 29.07.1992.

Hough A.M.; An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants; *J.Geophys.Res.*, 93/D4, 3789-3812, (1988).

Hov Ø., J.Schjoldager, B.M.Wathne; Measurements and Modeling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air; *J.Geophys.Res.*, 88/C5, 10679-10688, (1983).

Hov Ø., I. Allegrini, S. Beilke, R.A. Cox, A. Eliassen, A.J.Elshout, G.Gravenhorst, S.A.Penkett, R.Stern; Commission of the European Communities, environment and quality of life; Air pollution research Report No.10; Evaluation of atmospheric processes leading to acid deposition in Europe; Report EUR 11441 EN, (1987).

Huebert B.J., C.H.Robert; The Dry Deposition of Nitric Acid to Grass; J. Geophys. Res., **90**,D1, 2085-2090, (1985).

Ibusuki T.; Influence of trace metal ions on the determination of hydrogen peroxide in rainwater by using a chemiluminescent technique; Atmos. Environ., **17**/2, 393-396, (1983).

Israel H.; Die natürliche und künstliche Radioaktivität der Atmosphäre, in: Kernstrahlung in der Geophysik; Hrsg. H.Israel, A.Krebs, Springer Verlag, (1962).

Jacob D.J., M.R.Hoffmann; A dynamic model for the production of  $H^+$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$  in urban fog; J.Geophys.Res., **88**, 6611-6621, (1983).

Jacob P., T.M.Tavares, D.Klockow; Methodology for the determination of gaseous hydrogen peroxide in ambient air; Fresenius Z.Anal.Chem., **325**, 359-364, (1986).

Jacob P., T.M.Tavares, V.C.Rocha, D.Klockow; Atmospheric  $H_2O_2$  field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil; Atmos.Environ., **24A**/2, 377-382, (1990).

Jacob P., D.Klockow; Hydrogen peroxide measurements in the marine atmosphere; J.Atmos.Chem., **15**, 353-360, (1992).

Japar S.M., H.Nicki; Gas Phase Reactions of the Nitrate Radical with Olefins, J. Phys. Chem., **79**, 1629, (1975).

Junkermann W., U.Platt, A.Volz-Thomas; A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules; J.Atmos.Chem., **8**, 203-227, (1989).

Junkermann W., M.Beekmann, M.Fels, P.Pietruk, S.Tranos, H.-G.Tremmel, F.Slemr, J.Hahn; Untersuchungen zum Wasserstoffperoxidbudget mit abstimmbaren Diodenlasern; Abschlußbericht, (1992).

Juuti S., J.Arey, R.Atkinson; Monoterpene emission rate measurements from a monterey pine; *J.Geophys.Res.*, 95/D6, 7515-7519, (1990).

Kelly T.H., P.H.Daum, S.E.Schwartz; Measurements of peroxides in cloudwater and rain; *J.Geophys.Res.*, 90/D5, 7861-7871, (1985).

Kettrup A.A.F., H.G.Kicinski, G.Masuch; Investigating the effect of hydrogen peroxide on norway spruce trees; *Anal.Chem.*, 63/21, 1047-1056, (1991).

Kircher C.C., S.P.Sander; Kinetics and mechanism of HO<sub>2</sub> and DO<sub>2</sub> disproportionations; *J.Phys.Chem.*, 88, 2082-2091, (1984).

Kleindienst T.E., P.B.Shepson, D.N.Hodges, C.M. Nero, R.R.Arnts, P.K.Dasgupta, H.Hwang, G.L.Kok, J.A.Lind, A.L.Lazrus, G.I.Mackay, H.I.Schiff; Comparison of techniques for measurement of ambient levels of hydrogen peroxide; *Environ.Sci. Technol.*, 22, 53-61, (1988).

Kleinman L.I.; Photochemical formation of peroxides in the boundary layer; *J.Geophys.Res.*, 91/D10, 10.889-10.904, (1986).

Kleinman L.I.; Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO<sub>x</sub> regimes; *J.Geophys.Res.*, 96/D11, 20.721-20.733, (1991).

Kleinman L.I., P.H.Daum; Oxidant limitation to the formation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> near a SO<sub>2</sub> source region; *Atmos.Environ.*, 25A/9, 2023-2028, (1991).

Klemp D., F.Flocke, F.Kramp, W.Pätz, A.Volz-Thomas, D.Kley; Indications for biogenic sources of light olefins in the vicinity of Schauinsland/Black Forest (TOR station No. 11); in J.Slanina, G.Angeletti, S.Beilke (eds.), *Air Pollution Research Report 47*, p.271-279, ISBN, 2-87263-095-3, (1993).

Kley D., E.J.Stone; Measurements of water vapor in the stratosphere by Lyman alpha (1216 Å) light; Rev.Scient.Instrum., 49, 691-697, (1978).

Kley D., A.Volz-Thomas; Die Belastung der Umwelt durch tropospharisches Ozon; Jahresbericht des Forschungszentrums Jülich, (1990).

Kley D., S.Gilge, J.Jeftic, A.Volz-Thomas; Verfahren und Gerät zur Bestimmung der wasserlöslichen Oxidantien in Luft. Patent Bundesrepublik Deutschland DE 3931193 C2, (1991).

Kley D., S.Gilge, J.Jeftic, A.Volz.Thomas; Method and apparatus for measuring the air content of water-soluble oxidizers; United States Patent, No.: 5,098,848, Mar 24, (1992).

Kley D., H.Geiss, D.Klemp, Y.Su, A.Volz-Thomas; The importance of hydrocarbon measurements; in: The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, P.M.Borell et al. (eds.), SPB Academic Publishing bv., The Hague, 70-79, (1993).

Kley D.; Tropospheric Ozone in the Global, Regional and Subregional Context; Chapter to appear in ERCA: European Research course on atmospheres, Lecture notes, in Vorbereitung (1994).

Klockow D., P.Jacob; The peroxyoxalate chemiluminescence and its application to the determination of hydrogen peroxide in precepitation; In Chemistry of Multiphase Atmos.Systems(edited by W.Jaeschke),Springer Verlag, Heidelberg, 117-130, (1986).

Kok G.L., T.P.Holler, M.B.Lopez, H.A.Nachtrieb, M.Yuan; Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere; Environ.Sci.Techn., 12 /9, 1071-1076, (1978a).

Kok G.L., K.R.Darnall, A.M.Winer, J.N.Pitts Jr., B.W.Gay; Ambient air measurement of hydrogen peroxide in California south coast air basin; Environ.Sci.Technol., 12 /9, 1077-1080, (1978b).

Kormann C., D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann; Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand; *Environ.Sci.Technol.*, **22**, 798-806, (1988).

Kunen S.M., A.L.Lazrus, G.L.Kok, B.G.Heikes; Aqueous oxidation of SO<sub>2</sub> by hydrogen peroxide; *J.Geophys.Res.*, **88/C6**, 3671-3674, (1983)

Lamb B., A.Guenther, D.Gay, H.Westberg; A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions; *Atmos.Environ.*, **21/8**, 1695-1705, (1987).

Lazrus A.L., G.L.Kok, S.N.Gitlin, J.A.Lind, S.E.McLaren; Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation; *Anal.Chem.*, **57**, 917-922, (1985).

Lazrus A.L., G.L. Kok, J.A. Lind, S.N. Gitlin, B.G. Heikes, R.E. Shetter; Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air; *Anal. Chem.*, **58/3**, 594-597, (1986).

Ledbury W., E.W.Blair, The partial formaldehyde vapour pressure of aqueous solutions of formaldehyde II.; *J. phys. Soc.*, **127**, 2832-2839, (1925).

Lee Y.N., J.A.Lind; Kinetics of aqueous-phase oxidation of nitrogen(III) by hydrogen peroxide; *J.Geophys.Res.*, **91/D2**, 2793-2800, (1986).

Lee J.H., Y.Chen, I.N.Tang; Heterogeneous loss of gaseous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an atmospheric air sampling system; *Environ.Sci.Techn.*, **25/2**, 339-342, (1991).

Leighton P.A.; *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, (1961).

Lelieveld J., P.J.Crutzen; Influence of cloud photochemical processes on tropospheric ozone; *Nature*, **343**, 227-233, (1990).

Lelieveld J., P.J.Crutzen; The role of clouds in tropospheric photochemistry; *J.Atmos.Chem.*, **12**, 229-267, (1991).

Lin X., M.Trainer, S.C.Liu; On the nonlinearity of the tropospheric ozone production; *J.Geophys.Res.*, **93/D12**, 15.879-15.888, (1988).

Lind J.A., G.L. Kok; Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid; *J.Geophys. Res.*, **91/D7**, 7889-7895, (1986).

Lind J.A., A.L.Lazrus, G.L.Kok; Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid; *J.Geophys.Res.*, **92/D4**, 4171-4177, (1987).

Lindskog A., in *EUROTRAC Annual Report 1990, Part 9: TOR*, pp. 135-140, (1991).

Liu S.C., D.Kley, M.McFarland, J.D.Mahlmann, H.Levy; On the origin of tropospheric ozone; *J.Geophys.Res.*, **85/C12**, 7546-7552, (1980).

Liu S.C., M.Mc Farland, D.Kley, O.Zafiriou, B.Huebert; Tropospheric NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> Budgets in the Equatorial Pacific; *J.Geophys.Res.*, **88 /C2**; 1360-1368, (1983).

Liu S.C., M.Trainer, F.C.Fehsenfeld, D.D.Parrish, E.J.Williams, D.W.Fahey, G.Hübner, P.C.Murphy; Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions; *J.Geophys.Res.*, **92/D4**, 4191-4207, (1987).

Liu S.C., *Model Studies of Background Ozone formation* by I.S.A.Isaksen (ed.), *Tropospheric Ozone*, 303-318, D.Riedel Publishing Company, (1988).

Liu S.C., M.Trainer; *J. Atmos. Chem.*, **221**, (1988)

Logan J.A., M.J.Prather, S.C.Wofsy, M.B.McElroy; Tropospheric chemistry: A global perspective; *J.Geophys.Res.*, **86/C8**, 7210-7254, (1981).

Logan J.A.; Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence; *J.Geophys.Res.*, **90/D6**, 10.463-10.482; (1985).

Luria M., C.C.vanValin, J.F.Boatman, J.D.Ray; The relationship between ozone and hydrogen peroxide: Field observation and model evaluation; in: Ozone in the atmosphere, R.D.Bojkov and P.Fabian (eds.), Deepak Publishing, ISBN 0-937194-15-8, 471-476, (1989).

Madronich S.; Photodissociation in the atmosphere: Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds; *J.Geophys.Res.*; **92/D8**, 9740-9752, (1987).

Madronich S., J.G.Calvert; Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere; *J.Geophys.Res.*, **95/D5**, 5697-5715, (1990).

Maguhn J., H.-H.Kurth, S.Gäb, D.Knoppick; Die Wirkung gasförmiger Hydroperoxide auf die Photosynthese von Fichten; Preprint, (1991).

Martin L.R., D.E.Damschen; Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH; *Atmos. Environ.*, **15/9**, 1615-1621, (1981).

Masuch G., A.Kettrup, R.K.A.M.Mallant, J.Slanina; Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Containing acidic fog on young trees; *Intern.J.Environ.Anal.Chem.*, **27**, 183-213, (1986).

Meagher J.F., K.J.Olszyna, F.P.Weatherford, V.A.Mohnen; The availability of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> for aqueous phase oxidation of SO<sub>2</sub>. The question of linearity; *Atmos. Environ.* **24A/7**, 1825-1829, (1990).

Mihelcic D., P.Müsgen, D.H. Ehhalt; An improved method of measuring tropospheric NO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by matrix isolation and electron spin resonance; *J.Atmos.Chem.*, **3**, 341-361, (1985).

Mihelcic D., A.Volz-Thomas, H.W.Pätz, D.Kley, M.Mihelcic; Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples; *J. Atmos. Chem.*, **11**, 271-297, (1990).

Mihelcic D., D.Klemp, P.Müsgen, H.W.Pätz, A.Volz-Thomas; Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland; *J.Atmos.Chem.*, **16**, 313-335, (1993).

Möller D.; The possible role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in new-type forest decline; Atmos.Environ., 23/7, 1625-1627, (1989).

Mohnen V.A., J.A.Kadlecek; Cloud chemistry research at whiteface mountain; Tellus, 41B, 79-91, (1989).

Mozurkewich M., P.H.McMurry, A.Gupta, J.G.Calvert; Mass accommodation coefficient for HO<sub>2</sub> radicals on aqueous particles; J.Geophys.Res., 92/D4, 4163-4170, (1987).

Mc Elroy W.J.; Sources of hydrogen peroxide in cloudwater; Atmos. Environ.; 20/3, 427-438, (1986).

Mc Murtrie R.L., F.G. Keyes; A measurement of the diffusion coefficient of hydrogen peroxide vapor into air; 7.Chem.Soc., 70/11, 3755-3758, (1948).

Nicovich J.M., P.H. Wine; Temperature-dependent absorption cross sections for hydrogen peroxide vapor; J.Geophys.Res., 93/D3, 2417-2421, (1988).

Niki H., P.D.Maker, C.M.Savage, L.P.Breitenbach; A fourier transform infrared study of the kinetics and mechanism of the reaction HO+CH<sub>3</sub>COOH; J.Phys.Chem., 87, 2190-2193, (1983).

Olszyna K.J., J.F.Meagher, E.M.Bailey; Gasphase, cloud and rainwater measurements of hydrogenperoxide at a highelevation site; Atmos.Environ., 22/8, 1699-1706, (1988).

Penkett S.A., B.J.Bandy, D.Oram, R.Burgess, C.Nikitas; in EUROTRAC Annual Report 1990, Part 9: TOR, pp.155 - 162, (1991).

Pilz W., I.Johann; Die Bestimmung kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft; Intern.J.Environ.Anal.Chem., 3, 257-270, (1974).

Platt U., M.Rateike, W.Junkermann, J.Rudolph, D.H.Ehhalt; New Tropospheric OH Measurements; J.Geophys.Res., 93/D5, 5159-5166, (1988).

Rasmussen R.A., M.A.Khalil; Isoprene over the Amazon Basin; *J.Geophys.Res.*, **93/D2**, 1417-1421, (1988).

Rauhut M.M., L.J.Bollyky, B.G.Roberts, M.Loy, R.H.Whitman, A.V.Iannotta, A.M.Semsel, R.A.Clarke; Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds; *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 6515-6522, (1967).

Ravishankara A.R., F.L.Eisele, N.M.Kreutter, P.H.Wine; Kinetics of the reaction of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  with NO; *J.Chem.Phys.*, **74/4**, 2267-2274, (1981).

Ray J.D., C.C.VanValin, J.F.Boatman; The vertical distribution of atmospheric  $\text{H}_2\text{O}_2$ : A case study; *J.Geophys.Res.*, **97/D2**, 2507-2517, (1992).

Riba M.L., J.P. Tathy, N.Tsiropoulos, B.Mansarrat, L.Torres; Diurnal variation in the concentration of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the Landes forest (France); *Atmos.Environ.*, **21/1**, 191-193, (1987).

Roberts J.M., F.C.Fehsenfeld, D.L.Albritton, R.E.Sievers; Measurements of monoterpene hydrocarbons at Niwot Ridge, Colorado; *J.Geophys.Res.*, **88/C15**, 10.667-10.678, (1983).

Roberts J.M., C.J.Hahn, F.C.Fehsenfeld, J.M.Warnock, D.L.Albritton, R.E.Sievers; Monoterpenes hydrocarbons in the nighttime troposphere; *Environ.Sci.Technol.*, **19**, 364-369, (1985).

Ross H.B., C.DeServes; Terpenes and forest decline; *Nature*, **352**, 672-673, (1991).

Ross H.B., K.J.Noone; A numerical investigation of the destruction of peroxy radical by Cu-Ion catalysed reactions on atmospheric particles; *J.Atmos.Chem.*, **12**, 121-136, (1991).

Sakugawa H., I.R.Kaplan;  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: Factors controlling their formation and their role as oxidants of  $\text{SO}_2$ ; *J.Geophys.Res.*, **94/D10**, 12.957-12.973, (1989).

Sakugawa H., I.R.Kaplan, W.Tsai, Y.Cohen; Atmospheric Hydrogen peroxide; Environ.Sci.Technol., 24/10, 1452-1462, (1990a).

Sakugawa H., W.Tsai, I.R.Kaplan, Y.Cohen; Historic trend of the levels of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during 1960's-1980's in Los Angeles; Geophys.Res.Lett., 17/7, 937-940, (1990b).

Schwartz S.E.; Gas- and aqueous-phase chemistry of HO<sub>2</sub> in liquid water clouds; J.Geophys.Res., 89/D7, 11.589-11.598, (1984).

Schwartz S.E.; Mass-Transport Limitation to the rate of incloud oxidation of SO<sub>2</sub>: Re-Examination in the light of new data; Atmos.Environ., 22/11, 2491-2499, (1988).

Schwartz S.E., W.H.White, Solubility Equilibria of the Nitrogen Oxides and Oxyacids in Dilute Aqueous Solution, Adv. Environ. Sci. Eng., 4, 1, (1981).

Schwartz S.E., W.H.White, Kinetics of Reactive Dissolution of Nitrogen Oxides into Aqueous Solution; Adv. Environ. Sci. Technol., 12, 1, (1983).

Scott G., W.R.Seitz, J.Ambrose; Improved determination of hydrogen peroxide by measurement of peroxyoxalate; Anal.Chim.Acta, 115, 221-228, (1980).

Sehested K., J.Holcman, E.J.Hart; Rate constants and products of the reactions of e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> and H with ozone in aqueous solutions; J.phys.Chem., 87, 1951-1954, (1983).

Sigg A., A.Neftel; Evidence for a 50% increase in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over the past 200 years from a Greenland ice core; Nature, 351, 557-559, (1991).

Simonaitis R., K.J.Olszyna, J.F.Meagher; Production of hydrogen peroxide and organic peroxides in the gas phase reactions of ozone with natural alkenes; Geophys.Res.Letters, 18/1, 9-12, (1991).

Slemr F., Harris G.W., Hastie D.R., Mackay G.I., Schiff H.I.; Measurements of gas phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy; J.Geophys.Res., 91/D5, 5371-5378, (1986).

Smit, H.G.J., D.Kley, S.McKeen, A.Volz-Thomas, S.Gilge, The latitudinal and vertical distribution of tropospheric ozone over the Atlantic Ocean in the southern and northern hemispheres, in: R.D. Bojkov, P. Fabian (eds), Ozone in the Atmosphere, 419-422, Deepak Publ., (1989).

Smit, H.G.J., S.Gilge, D.Kley, The meridional distribution of ozone and water vapor over the Atlantic Ocean between 30 °S and 52 °N in September/October 1988, in G. Restelli, G. Angeletti (eds.), Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, CEC., Air Pollution Report 23, p.630-637, Kluwer Acad. Publ., (1990).

Staehelin J., J.Hoigne; Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide; Environ.Sci.Technol., 16, 676-681, (1982).

Staehelin J., M.Bäumle, A.S.H.Prevot; Air pollutant measurements from POLLUMET including nonmethane hydrocarbon analysis using the commercially available airmotec GC HC 1010; submitted to COST 611 Meeting, 28.Oct. 1991.

Stuedel R., Chemie der Nichtmetalle; De Gruyter Lehrbuch; (1979).

Stockwell W.R., P.Middleton, J.S.Chang, X.Tang, The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling; J.Geophys.Res., 95, 16343-16367, (1990).

Stockwell W.R., D.Kley; The Euro-RADM mechanism. A gas-phase chemical mechanism for European air quality studies; Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 2868, (1994).

Su F., J.G.Calvert, J.H.Shaw, A FTIR Spectroscopic Study of the Ozone-Ethene Reaction Mechanism in O<sub>2</sub>-Rich Mixtures, J. Phys. Chem., 84, 239, (1980).

Tavares T.M., D.Klockow; Field investigations of the variability of hydrogen peroxide concentration in atmospheric gas phase; Comm.Eur.Communities, Rep. EUR 10837, 258-270, (1987).

Thompson A.M., M.A.Owens, R.W.Stewart; Sensitivity of tropospheric hydrogen peroxide to global chemical and climate change; *Geophys.Res Letters*, **16/1**, 53-56, (1989).

Tingey D.T.,M.Manning,L.C.Grothaus,W.F.Burns; Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine; *Plant Physiol.*, **65**, 797-801, (1980).

Trainer M., E.Y.Hastie, S.A.McKeen, R.Tallamraju, D.D.Parrish, F.C.Fehsenfeld, S.C.Liu; Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site; *J.Geophys.Res.*, **92**, 11.879-11.894, (1987).

Tremmel H.G.; Die Verteilung von Peroxiden in der unteren Atmosphäre; Dissertation; (1992).

Tremmel H.G., W.Junkermann, F.Slemr, U.Platt; On the distribution of hydrogen peroxide in the lower troposphere over the North Eastern U.S. during late summer 1988; *J.Geophys.Res.*, **98/D1**, 1083-1099, (1993).

Van Valin C.C., J.D.Ray, J.F.Boatman, R.L.Gunter; Hydrogen peroxide in air during winter over the South-Central United States; *Geophys.Res.Lett.*, **14/11**, 1146-1149, (1987).

Volz A., D.H. Ehhalt; R.G.Derwent; Seasonal and Latitudinal Variation of <sup>14</sup>CO and the Tropospheric Concentration of OH Radicals, *J. Geophys. Res.*, **86/C6**; 5163-5171, (1981)

Volz-Thomas A., D.Kley; Evaluation of the montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century; *Nature*, **332/6161**, 240-242, (1988).

Volz-Thomas A.; Trends in Photo-oxidant Concentrations; Proceedings of EUROTRAC Symposium '92; P.M.Borell et al.(eds.), pp.59-64; SPB Academic Publishing bv, The Hague, Netherlands, (1993).

Volz-Thomas A., F.Flocke, H.J.Garthe, H.Geiß, S.Gilge, T.Heil, D.Kley, D.Klomp, F.Kramp, D.Mihelcic, H.W.Pätz, M.Schultz, Y.Su; Photo-oxidants and Precursors at Schauinsland, Black Forest; Proceedings of EUROTRAC Symposium '92; P.M.Borell et al.(eds.), pp.98-103; SPB Academic Publishing bv, The Hague, Netherlands, (1993).

Walcek C.J., R. A. Brost, J. S. Chang, M. L. Wesley; SO<sub>2</sub>, sulfate and HNO<sub>3</sub> deposition velocities computed using regional laduse and meteorological data. Atmospheric Enviroment, 20, 949-964, (1986)

Walcek C.J.; A theoretical estimate of O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dry deposition over the northeast United States; Atmos.Environ., 21/12, 2649-2659, (1987).

Warneck P.; Chemistry of the natural atmosphere; Intern.Geophys.Series, 41, (1988).

Wayne R.P.; Chemistry of atmospheres; Second edition; Oxford Science Publications; (1991).

Wippermann F.; Air flow over and in broad valleys: Channeling and counter-current; Phys.Atmos., 57/1, 92-105, (1984).

Worsnop D.R., M.S.Zahniser, C.E.Kolb, J.A.Gardner, L.R.Watson, J.M.Van Doren, J.T.Jayne, P.Davidovits; Temperature dependence of mass accomodation of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on aqueous surfaces; J.Phys.Chem., 93, 1159-1172, (1989).

Yokouchi Y., Y.Ambe; Diurnal variations of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime; J.Geophys.Res., 93/D4, 3751-3759, (1988).

Zellner R., G. Weibring; Tropospheric HO<sub>x</sub> and its Response to increased Hydrocarbon Emissions; Z.Phys.Chem., 161, 167-188, (1989).

Zhang G., P.K.Dasgupta; Design of straight inlet diffusion scrubber. Comparison of particle transmission with other collection devices and characterization for the measurement of hydrogen peroxide and formaldehyde; Atmos.Environ., 25A/12, 2717-2729,(1991).

Zhou X., Y.-N.Lee; Aqueous solubility and reaction kinetics of hydroxymethyl hydroperoxide; *J.Phys.Chem.*, **96**, 265-272,(1992).

Zika R., E.Saltzman; Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water: Implications for analysis of  $H_2O_2$  in air; *Geophys.Res.Letters*, **9/3**, 231-234, (1982).

Zuo Y, J.Hoigné; 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, (1992).

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 1990 bis Juni 1994 am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2: Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre des Forschungszentrums Jülich GmbH (KFA) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Kley durchgeführt.



11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

Herrn Prof. Dr. D. Kley danke ich für die interessante Aufgabenstellung

Herrn Prof. Dr. H. Hammer danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens zu dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Kley und Herrn Dr. A. Volz-Thomas für ihre Diskussionsbereitschaft und die vielfältigen Anregungen, die zur Förderung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn H. Geiß danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen meteorologischen Fragen sowie für die Einführung und Hilfestellung bei der Bedienung des Euro-RADM-Modells.

Den Herren Dr. F. Flocke, Ch. Gerbig, Th. Heil, M. Heitlinger, T. Kern, Dr. D. Klemp, F. Kramp, Dr. D. Mihelcic, Th. Schmitz, H. Smit, Dr. J. Wildt sowie Frau Dr. Y. Su danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Den Herren Dr. H. J. Garthe und H.W. Pätz danke ich für die Betreuung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Meßgerätes während meiner Abwesenheit an der Schauinslandstation.

Den Mitarbeitern des Umweltbundesamtes, Meßstelle Schauinsland, danke ich für die Gastfreundschaft während der Meßkampagnen und die Auskünfte über die SO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse am Schauinsland.

Den Herren W. Weiß und Mitarbeitern vom Bundesamt für Zivilschutz, Meßstelle Schauinsland, danke ich für die zur Verfügungstellung der <sup>222</sup>Radon-Meßdaten.

Herrn Böhmermann danke ich für die Anfertigung und Reparatur diverser Glasgeräte.

Besonders möchte ich meinen Eltern danken, die es mir ermöglichten Chemie zu studieren.

Zum Schluß gilt mein besonderer Dank noch meiner Frau Helga, die mir in jeder Phase der Anfertigung dieser Arbeit Verständnis entgegenbrachte und ein wichtiger Rückhalt war.

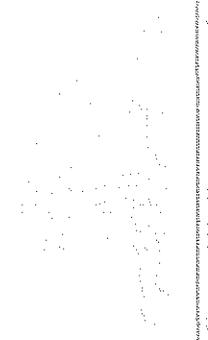
Handwritten text, possibly a title or header, located in the upper middle section of the page.

Handwritten text, possibly a subtitle or introductory paragraph, located in the middle section of the page.

Handwritten text, possibly a main body paragraph, located in the lower middle section of the page.

Handwritten text, possibly a main body paragraph, located in the lower section of the page.

Handwritten text, possibly a main body paragraph, located in the bottom section of the page.



100

100

100

100

100

Jül-2998  
Dezember 1994  
ISSN 0944-2952