

HCHO, H₂O₂ und CH₃OOH in der Troposphäre

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor
der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik
der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz

Alexander Stickler

geb. in Mainz

Mainz, den 26. Juli 2006

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden im Rahmen der UTOPIHAN- und HOHPEX04-Projekte Peroxid- und Formaldehydmessungen in der Troposphäre durchgeführt und wissenschaftlich interpretiert. Die Messungen während UTOPIHAN fanden dabei an Bord eines für Forschungszwecke umgerüsteten Flugzeuges (Learjet 35A) im Wesentlichen in der freien, insbesondere in der oberen Troposphäre über Europa statt. Die Messungen während HOHPEX04 waren hingegen als Bodenmessungen an der sich abwechselnd in der bodennahen Grenzschicht und in von dieser Schicht entkoppelten Luftmassen liegenden Bergstation Hohenpeißenberg (bayerisches Voralpenland) konzipiert.

Um eine quantitative Auswertbarkeit der Messungen sicherzustellen, wurden die verwendeten, auf chemischer Derivatisierung und fluorimetrischer Detektion basierenden Messgeräte AL 2001CA (Peroxide) und AL 4021 (Formaldehyd) (AERO-LASER) genau charakterisiert. Dabei wurde speziell die bekannte Ozoninterferenz beider Geräte in einer großen Zahl von Laborexperimenten mit unterschiedlichen Randbedingungen bezüglich Wasserdampf- und Kohlenwasserstoffgehalt der Luft untersucht. Diese Untersuchung ergibt für trockene ($H_2O < 2 \text{ ppmv}$) und praktisch kohlenwasserstofffreie Luft ($CH_4 < 1 \text{ ppbv}$) Werte der Interferenz von $(0,000150 \pm 0,000055) \text{ pptv/pptv}$ (H_2O_2) beziehungsweise $(0,000413 \pm 0,000357) \text{ pptv/pptv}$ (HCHO) bei Messung *ohne* ein zusätzlich verwendetes Einlasssystem, wobei die Werte im Allgemeinen stark positiv von den Parametern Wasserdampf- und Kohlenwasserstoffgehalt abhängen. Für H_2O_2 zeigt sich ein signifikant höherer Wert bei Messung *mit* einem für die UTOPIHAN-Messkampagne entwickelten Einlasssystem, was darauf hindeutet, dass ein Teil des Interferenzmechanismus im Einlass lokalisiert ist. Durch Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren wurde versucht, den Mechanismus der Interferenzen näher einzugrenzen. Mit den Experimenten konnte außerdem gezeigt werden, dass in teflonbeschichteten Membranpumpen durch Ausgasen und/oder chemische Produktion signifikante Mengen H_2O_2 und HCHO (oder entsprechend interferierende Verbindungen) gebildet werden können. Auch für durch Ozongeneratoren geführte, nicht ultrasaubere und trockene Luft (s.o.) konnte eine Bildung dieser Verbindungen gezeigt werden. Für das verwendete Formaldehyd-Messgerät ergeben Vergleichsexperimente eine starke Abhängigkeit des Nullsignals von der Reinheit des für die Derivatisierung benutzten Acetylacetons.

Eine Untersuchung der Höhenprofile für die Peroxide und Formaldehyd (UTOPIHAN) im Frühling und Sommer zeigt neben einer überwiegenden Übereinstimmung mit früheren Mess- und Modellergebnissen insbesondere, dass H_2O_2 durch hochreichende Konvektion effektiv in die obere Troposphäre transportiert werden kann und dass HCHO während der Messkampagne sowohl im Sommer als auch im Frühling über Europa ein C-förmiges Profil aufwies, auch ohne konvektiven Einfluss. Die teilweise deutliche Unterschätzung von HCHO in der oberen Troposphäre im 3D-Chemie-Transport-Modell MATCH-MPIC wird auf eine Unterschätzung der NO-Mischungsverhältnisse im Modell zurückgeführt. Systematische Unterschiede von HCHO-Daten aus Auf- und Abstiegen des Messflugzeuges werden mit der relativ geringen Zeitauflösung des Gerätes und „Memory“-Effekten im Einlass erklärt. Die Untersuchung der entsprechenden Profile entlang der geographischen Breite in der oberen Troposphäre im Frühling ergibt eine Bestätigung des in früheren Untersuchungen gefundenen negativen Breitengradienten für H_2O_2 im zeitlichen Mittel

(Monat), wobei dieser auf kürzeren Zeitskalen (Tage) hauptsächlich durch meteorologische Einflüsse signifikant modifiziert wird. Neben HCHO wird in geringerem Ausmaß auch H_2O_2 in der oberen Troposphäre von MATCH-MPIC unterschätzt, was mit einer Unterschätzung von H_2O einhergeht. Für HCHO und CH_3OOH konnte im Frühling über Europa *kein* auf einer längeren Zeitskala (Monat) signifikanter Breitengradient nachgewiesen werden, wobei die Übereinstimmung von 3D-Modell und Messung für letztere Spezies recht hoch war.

Untersuchungen zum Einfluss hochreichender Konvektion auf das HCHO-Budget zeigen, dass hochreichende Konvektion einen großen Einfluss auf die Chemie und das Budget von Formaldehyd in der oberen Troposphäre über Europa hat. Dabei erweist sich, dass ein direkter Transport von Formaldehyd aus der Grenzschicht in die mittlere und obere Troposphäre wahrscheinlich nur eine geringe Rolle spielt, wohingegen der Aufwärtstransport von Vorläuferverbindungen von HCHO und HO_x wie Methanol, Aceton und sogar gut löslicher Spurengase wie CH_3OOH beziehungsweise H_2O_2 von großer Bedeutung ist. Desweiteren zeigen die Ergebnisse, dass ein rascher Aufwärtstransport von Luftmassen aus der Grenzschicht sehr effektiv die HCHO- und HO_x -Produktion in der Tropopausenregion steigern kann, was wiederum zu einer signifikanten O_3 -Produktion in dieser Region führt. Diese Erhöhung der photochemischen Aktivität kann dann auf Grund der längeren Lebensdauer von NO_x in der oberen Troposphäre über mehrere Tage andauern und damit einen interkontinentalen Einfluss auf das Ozonbudget haben. Die Ergebnisse unterstreichen die essentielle Bedeutung von NO für die obertroposphärische Chemie und die Budgets von HCHO, HO_x und Ozon, was sich auch in den Resultaten einer Sensitivitätsstudie widerspiegelt, welche eine hohe Sensitivität von HCHO gegenüber Isopren und NO, mittlere Sensitivität gegenüber Sonneneinstrahlung, CH_3OOH und Alkenen und eine geringere, aber immer noch bedeutsame Sensitivität gegenüber CH_3OH und Aceton zeigt. Die Befunde der Studie legen außerdem nahe, dass falsche Modellvorhersagen für die NO-Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion, die zum Beispiel mit Mängeln des Modells bezüglich der Höhe der Konvektion und des Stratosphären-Troposphären-Austauschs zu tun haben, hauptverantwortlich sind für gefundene Differenzen zwischen Messdaten und dem verwendeten 3D-Chemie-Transport-Modell.

Eine Studie zum Einfluss verschiedener Parameter auf das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis ergibt, dass im Frühjahr in der oberen Troposphäre über Europa ein positiver Breitengradient dieses Verhältnisses angetroffen wurde mit Werten < 1 im Süden ($\approx 45^\circ\text{N}$) und Werten > 1 im Norden ($\approx 62,5^\circ\text{N}$). Die Werte liegen im Frühjahr teils deutlich höher als im Sommer, wobei im Allgemeinen eine Zunahme mit der Höhe erfolgt. Der gefundene Wertebereich ist generell im Einklang mit Werten, die frühere Autoren angeben. Allerdings wurden so hohe Werte des Verhältnisses, wie sie sich aus den Messungen insbesondere im Frühjahr 2004 ergeben, bisher in der freien Troposphäre nur in hohen Breiten im Winter und Frühling, in von Biomassenverbrennung beeinflusster Luft und im Bereich der ITCZ beobachtet, während in der vorliegenden Studie Werte > 1 auch im Frühling und im Sommer in der oberen Troposphäre über dem Süden Europas sowie im Frühling in Wolken in der unteren und mittleren Troposphäre registriert wurden. Im Falle von Konvektion wurden in der oberen Troposphäre *niedrigere* Werte des Verhältnisses festgestellt als im „Hintergrund“-Fall, was auf den effektiven Aufwärtstransport sowohl von CH_3OOH als auch von H_2O_2 zurückgeführt wird. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen

dem Vorhandensein von Wolken und der Höhe des $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnisses konnte nicht nachgewiesen werden, das Verhältnis weist aber signifikante Korrelationen mit H_2O und $1/\text{H}_2\text{O}_2$ auf, die zeigen, dass Variationen im $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis hauptsächlich durch Variationen in H_2O_2 bewirkt werden. Die Werte des Verhältnisses liegen bei > 1 nur für $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,9 \text{ ppbv}$ und bei > 2 nur für $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,2 \text{ ppbv}$. Für $\text{H}_2\text{O} < 10000 \text{ ppmv}$ entsprechend einer Höhe $z > 2,5 \text{ km}$ liegt eine gute Korrelation von H_2O und H_2O_2 vor, die für $\text{H}_2\text{O} < 500 \text{ ppmv}$ innerhalb der Fehlergrenzen linear ist. Das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis stellt demnach *keinen* idealen Indikator für Wolkenprozessierung von Luftmassen dar, während eine signifikant positive Abweichung vom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis in der oberen Troposphäre eventuell ein guter Indikator für rasch aufwärts transportierte Luftmassen sein könnte.

Die Studie zu HCHO-Messungen am Observatorium Hohenpeißenberg im Sommer 2004 ergibt, dass für einen aus Korrelationen des HCHO-Mischungsverhältnisses mit der Windrichtung klassifizierten „sauberen“ Windrichtungs-Sektor ($200\text{--}320^\circ$) für Daten aus dem Bereich $1200\text{--}1600$ Lokalzeit (stärkste Durchmischung der Grenzschicht) Korrelationen mit Ozon ($r = 0,82$), Aceton ($r = 0,80$) und PAN ($r = 0,66$) vorliegen, wobei die Korrelationen mit PAN und Ozon auf photochemische HCHO-Produktion in einer gealterten Luftmasse hindeuten. Für den auf dieselbe Art definierten „schmutzigen“ Sektor ($320\text{--}200^\circ$) liegen im selben Zeitraum Korrelationen mit Aceton ($r = 0,95$), CO ($r = 0,90$), Isopren ($r = 0,87$) und NO_y ($r = 0,61$) vor, die eher auf relativ frische Verschmutzung der Luftmassen hinweisen. Die Korrelationen mit NO_y und CO deuten auf primäre Automobilemissionen und allgemein anthropogene Quellen, die Isopren-Korrelation auf einen signifikanten Anteil auch biogener Vorläufer im HCHO-Budget. Die Tagesgänge von HCHO weisen wegen der wechselhaften Witterung eine sehr große Variabilität auf. Der gefundene Median-Tagesgang zeigt niedrigere Werte in der zweiten Nacht- und ersten Tageshälfte und höhere Werte in der zweiten Tages- und ersten Nachthälfte. Die Form dieses Tagesgangs ließ sich nur teilweise mit dem gehäuften Auftreten von Winden aus nordöstlicher Richtung („schmutziger“ Sektor) in den Nachmittags- und Abendstunden erklären: Entsprechende Tagesgänge für die Sektoren unterscheiden sich zwar deutlich in der Absoluthöhe und Amplitude, jedoch nicht in ihrem Verlauf. Weitere Untersuchungen deuten auf eine nächtliche Entkopplung der Luftmassen am Observatorium von der bodennahen Grenzschicht.

Abstract

Within the framework of this dissertation measurements of peroxides and formaldehyde in the troposphere were performed during the UTOPIHAN and HOHPEX04 projects and scientifically analysed afterwards. The measurements during UTOPIHAN took place on board an aircraft (Learjet 35A) modified for scientific purposes mainly in the free, and particularly in the upper troposphere over Europe. The measurements during HOHPEX04 on the other hand were taken as ground measurements at the mountain observatory Hohenpeißenberg (Bavarian alpine upland), alternately located in the ground level boundary layer and in air masses decoupled from this layer.

To ensure a proper quantitative analysis of the measurements both instruments based on chemical derivatisation and fluorometric detection (AL 2001CA (per-

oxides) and AL 4021 (HCHO), AEROLASER) were characterised accurately. In particular, a known ozone interference of both instruments was examined in a large suite of laboratory experiments with different boundary conditions concerning the water vapour and hydrocarbon content of the air. This examination, for dry ($H_2O < 2 \text{ ppmv}$) and practically hydrocarbon-free air ($CH_4 < 1 \text{ ppbv}$), results in values for the interference of $(0,000150 \pm 0,000055) \text{ pptv/pptv}$ (H_2O_2) and $(0,000413 \pm 0,000357) \text{ pptv/pptv}$ (HCHO) respectively in case of a measurement *without* an additional inlet system, whereat the values generally depend strongly and positively on further parameters as water vapour and hydrocarbon content of the air. For H_2O_2 the measurement *with* an inlet system developed for the UTOPIHAN campaign results in a significantly higher value, pointing to the fact that part of the interference mechanism is located in the inlet. By comparing these results to those of other authors the present work tries to narrow down the possible mechanisms of the interferences. The experiments have also shown that a significant amount of H_2O_2 and HCHO (or adequately interfering compounds) can be formed in teflon-coated membrane pumps by outgassing and/or chemical production. Also for non-dry and non-ultrapure (see above) air led through ozone generators an analogous formation could be demonstrated. For the formaldehyde instrument, comparative experiments exhibit a strong dependence of the zero signal on the purity of the used acetylacetone.

The examination of the height profiles of the peroxides and of formaldehyde in spring and summer (UTOPIHAN) reveals, besides a predominant agreement with previous measurement and modelling results, that H_2O_2 can be transported efficiently to the upper troposphere by deep convection and that HCHO showed a C-shaped profile in summer as well as in spring, even without convective influence. The partly distinct underestimation of HCHO in the upper troposphere in the 3-D-Chemistry-Transport-Model MATCH-MPIC is traced back to a parallel underestimation of the NO mixing ratio in the model. Systematic differences of HCHO data from ascent and descent phases of the aircraft is attributed to the relatively low time resolution of the instrument and memory effects in the inlet. The investigation of the respective latitudinal profiles in the spring upper troposphere confirms the existence of a latitudinal gradient for H_2O_2 found in previous studies on an averaged time basis (month), whereas this gradient is significantly modified on shorter timescales (days), mainly due to meteorological influences. Besides HCHO, H_2O_2 is, to a smaller extent, underpredicted in the MATCH-MPIC's upper troposphere, accompanied by an underestimation of H_2O . For HCHO and CH_3OOH *no* latitudinal gradient significant on a longer timescale (month) could be detected in spring over Europe, whereupon the agreement of the 3-D model with the measurements was quite high for the latter species.

The study about the influence of deep convection on the HCHO budget shows that deep convection has a very strong influence on the chemistry and the budget of formaldehyde in the upper troposphere over Europe. It shows, that direct transport (advection) of formaldehyde from the boundary layer to the middle and upper troposphere plays only a minor role, whereas the upward transport of precursors of HCHO and HO_x like methanol, acetone and even highly soluble gases as CH_3OOH and H_2O_2 are of great importance. Furthermore, the results indicate that a fast upward transport of air masses from the boundary layer can very efficiently enhance the HCHO and HO_x production in the tropopause region, which in turn leads to

a significant O₃ production in that region. The enhancement of the photochemical activity can persist over a period of several days due to the longer lifetime of NO_x in the upper troposphere and thereby have a large-scale influence on the ozone budget. The results underscore the importance of NO for the upper tropospheric chemistry and the budgets of HCHO, HO_x and ozone, which is also reflected in the outcomes of a sensitivity study that finds a strong sensitivity towards isoprene and NO, a medium sensitivity towards irradiation, CH₃OOH and alkenes and a smaller, but still significant sensitivity towards CH₃OH and acetone. The findings of this study also suggest that inaccurate model predictions of the NO mixing ratio in the tropopause region, caused for example by deficiencies of the model with regard to the height of convection and the stratosphere-troposphere exchange, are mainly responsible for differences found between measurement data and global 3-D model results.

A study on the influence of different parameters on the CH₃OOH/H₂O₂ ratio shows a positive latitudinal gradient in the spring upper troposphere over Europe with values < 1 in the south ($\approx 45^\circ N$) and values > 1 in the north ($\approx 62,5^\circ N$). The values are partly much higher in spring than in summer and generally increase with altitude. The range of values found is generally in agreement with values reported by previous studies. However, free tropospheric values as high as those found particularly during spring 2004 were, so far, only reported for high latitudes in winter and spring, for air masses influenced by biomass burning and for the regions around the ITCZ. In the present work, values > 1 were also registered in the spring and summer upper troposphere above southern Europe as well as in spring inside clouds in the lower and middle troposphere. In the case of convection *lower* values were calculated for the upper troposphere than for the „background“ case, which is attributed to the effective upward transport of CH₃OOH as well as H₂O₂. It was not possible to establish an unequivocal interrelation between the occurrence of clouds and the CH₃OOH/H₂O₂ ratio, but the ratio shows significant correlation with H₂O and 1/H₂O₂, revealing that variations of the CH₃OOH/H₂O₂ ratio mainly reflect variations of H₂O₂. The values of the ratio lie at > 1 for H₂O₂ < 0.9 ppbv only and at > 2 for H₂O₂ < 0.2 ppbv only. For H₂O < 10000 ppmv corresponding to an altitude of $z > 2.5$ km a significant correlation of H₂O with H₂O₂ can be found, which is linear inside the margins of error for H₂O < 500 ppmv. According to this the CH₃OOH/H₂O₂ ratio is *not* an ideal measure for recent cloud processing of air masses, whereas a positive deviation of the H₂O₂/H₂O ratio in the upper troposphere could be a good indicator for fast upward transport from the boundary layer.

The examination of HCHO measurements at the Hohenpeißenberg Observatory in summer 2004 gives significant correlations of HCHO with ozone ($r = 0.82$), acetone ($r = 0.80$) and PAN ($r = 0.66$) for 1200–1600 local time (best mixing of the boundary layer) in a „clean“ sector (200–320°) defined by means of the correlation of HCHO with the wind direction. The correlations with PAN and ozone point at photochemical HCHO production in an aged air mass. For the same time slot and a „dirty“ sector (320–200°) correlations with acetone ($r = 0.92$), CO ($r = 0.90$), isoprene ($r = 0.87$) and NO_y ($r = 0.61$) are found, pointing more to relatively fresh pollution of the air masses. The correlations with NO_y and CO are a sign of primary automobile emissions and generally for anthropogenic sources, while the isoprene correlation is a sign of a significant ratio of biogenic precursors in the budget of

HCHO. The diurnal cycle of HCHO shows a very large day-to-day variability due to the unsettled weather. The found median diurnal cycle exhibits lower mixing ratios in the second half of the night and the first half of the day and higher values in the second half of the day and the first half of the night. The form of this diurnal cycle could only partly be assigned to the cumulative appearance of northeasterly winds („dirty“ sector) in the afternoon and evening hours: respective diurnal cycles for the sectors have indeed shown a clear difference in the absolute size of the values and the amplitude, but not in their form. Further investigations point to a nocturnal decoupling of the air masses at the observatory from the ground level boundary layer.

Résumé

Dans cette étude, des mesures de peroxydes et de formaldéhyde ont été effectuées en troposphère, dans le cadre des projets UTOPIHAN et HOHPEX04. Par la suite, ces mesures ont été interprétées scientifiquement. Les mesures durant UTOPIHAN ont été effectuées à bord d'un avion adapté aux besoins de la recherche scientifique (Learjet 35A), essentiellement dans la troposphère libre et plus particulièrement dans la troposphère supérieure au-dessus de l'Europe. Les mesures pour HOHPEX04 ont elles été prises en mode stationnaire à l'Observatoire du Hohenpeißenberg (région pré-alpine bavaroise), alternativement situé dans la couche limite planétaire près du sol et dans des masses d'air découplées de cette couche.

Afin d'assurer l'analyse quantitative des mesures, les appareils de mesure utilisés (AL2001CA (peroxydes) et AL4021 (formaldéhyde), AEROLASER), basés sur la dérivation chimique et la détection fluorimétrique, ont été caractérisés précisément. Notamment, l'interférence reconnue de l'ozone sur les deux instruments a été examinée dans plusieurs essais en laboratoire avec de différentes conditions aux limites concernant le contenu de vapeur d'eau et d'hydrocarbures de l'air. Cette enquête (air sec ($H_2O < 2 \text{ ppmv}$) et pratiquement exempt d'hydrocarbures ($CH_4 < 1 \text{ ppbv}$)) donne des valeurs de l'interférence de $(0,000150 \pm 0,000055) \text{ pptv/pptv}$ (H_2O_2) ou bien $(0,000413 \pm 0,000357) \text{ pptv/pptv}$ (HCHO), si la mesure est effectuée *sans* système d'admission supplémentaire. En général, les valeurs sont fortement dépendantes des paramètres contenus de vapeur d'eau et d'hydrocarbures. Quant à H_2O_2 , une valeur significativement plus large se montre pour une mesure *avec* un système d'admission développé pour la campagne de mesure UTOPIHAN, indiquant qu'une partie du mécanisme de l'interférence est localisée dans l'admission. En comparant avec les résultats d'autres auteurs, on a essayé de délimiter le mécanisme des interférences. Les expériences ont aussi pu indiquer que dans des pompes à membranes pelliculées de téflon, des quantités significatives de H_2O_2 et HCHO (ou d'interférents équivalents) peuvent être formées par dégazement et/ou production chimique. Pareillement, pour l'air non sec et non-exempt d'hydrocarbures (cf ci-dessus) canalisé à travers les générateurs d'ozone, une production de ces composés a pu être prouvée. Pour l'instrument de mesure de formaldéhyde, des expériences de comparaison montrent une forte dépendance entre l'offset et la pureté de l'acétylacétone utilisée pour la dérivation.

L'examen des profils d'altitude pour les peroxydes et formaldéhyde (UTOPIHAN) en été et au printemps montre, auprès d'une concordance en majorité avec de précédents résultats de mesures ou de modèles, que H_2O_2 peut être transporté effecti-

vement vers la troposphère supérieure par convection intense et que pendant la campagne de mesure, autant en été qu’au printemps, HCHO présentait un profil en forme de C, même sans convection. La sous-estimation en partie significative de HCHO dans la troposphère supérieure du modèle 3D Chimie-Transport MATCH-MPIC est attribuée à une sous-estimation comparable de la fraction molaire de NO. Les différences systématiques entre les données recueillies pendant la montée et la descente de l’avion sont expliquées par la résolution temporelle relativement faible et par des effets „memory“ dans l’admission. L’investigation des profils latitudinaux correspondants dans la troposphère supérieure au printemps confirme le gradient négatif trouvé dans de précédentes recherches en moyenne temporelle (mois), celui-ci étant modifié significativement à échelle temporelle plus courte (jours), principalement par des influences météorologiques. À côté de HCHO, H₂O₂ est aussi sous-estimé dans la troposphère supérieure de MATCH-MPIC, même si c’est de façon moins importante. Ceci est accompagné d’une sous-estimation de H₂O. Pour HCHO et CH₃OOH, l’enquête ne pouvait *pas* prouver un gradient significatif sur une plus longue échelle temporelle (mois) au printemps au-dessus de l’Europe, la concordance des mesures et des résultats du modèle pour CH₃OOH étant très bonne.

Des recherches sur l’influence de la convection intense sur le budget de HCHO montrent que la convection intense possède une grande influence sur la chimie et le budget de formaldéhyde dans la troposphère supérieure au-dessus de l’Europe. Il s’avère que le transport direct (advection) de formaldéhyde de la couche limite à la troposphère moyenne et supérieure ne joue probablement qu’un moindre rôle, tandis que le transport ascendant des précurseurs de HCHO et HO_x comme le méthanol, l’acétone et même les gaz de trace hautement solubles comme CH₃OOH et H₂O₂ peut être très important. En plus, les résultats montrent qu’un transport ascendant de masses d’air de la couche limite peut augmenter très sensiblement la production de HCHO et de HO_x dans la région de la tropopause, ce qui provoque en retour une production considérable de O₃ dans cette région. Cette augmentation de l’activité photochimique peut persister pendant plusieurs jours à cause de la durée de vie plus longue de NO_x dans la troposphère supérieure et peut donc avoir une influence intercontinentale sur le budget d’ozone. Les résultats soulignent l’importance essentielle de NO dans la chimie de la troposphère supérieure et pour les budgets de HCHO, de HO_x et d’ozone. Ceci se reflète aussi dans les résultats d’une étude de sensibilité qui signale une grande sensibilité de HCHO envers l’isoprène et le NO, une moyenne sensibilité envers l’irradiation, le CH₃OOH et les alcènes ainsi qu’une moindre, mais encore significative sensibilité envers le CH₃OH et l’acétone. Les résultats suggèrent aussi que de fausses prédictions pour les fractions molaires de NO dans la région de la tropopause, provoquées par exemple par des défauts du modèle relatif à la hauteur de convection et à l’échange stratosphère-troposphère, sont les principaux responsables des différences trouvées entre les données de mesures et les résultats du modèle 3D Chimie-Transport.

Une étude sur l’influence de différents paramètres sur la relation CH₃OOH/H₂O₂ arrive à la conclusion qu’au printemps, dans la troposphère supérieure au-dessus de l’Europe, un gradient latitudinal positif existe avec des valeurs < 1 dans le sud ($\approx 45^\circ N$) et des valeurs > 1 dans le nord ($\approx 62,5^\circ N$). Au printemps, les valeurs sont parfois nettement plus élevées qu’en été avec, en général, une augmentation avec l’altitude. Le domaine des valeurs est généralement en accord avec les valeurs

indiquées par de précédents auteurs. Cependant, des valeurs aussi hautes que les valeurs enregistrées particulièrement au printemps 2004 n'ont été enregistrées jusqu'à présent que dans la libre troposphère des hautes latitudes en hiver et au printemps, dans des masses d'air influencées par combustion de biomasse et dans la région de la ITCZ. Au contraire, dans l'étude présente, des valeurs > 1 ont été enregistrées au printemps et en été dans la troposphère supérieure au-dessus du sud de l'Europe ainsi qu'au printemps dans les nuages de la troposphère moyenne et supérieure. En cas de convection, des valeurs *inférieures* à celles du cas de référence sans convection ont été constatées, ce qui est attribué au transport ascendant effectif non seulement de CH_3OOH , mais encore de H_2O_2 . Il n'a pas été possible de démontrer un rapport univalent entre l'existence de nuages et la grandeur de la relation $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Cependant, la relation présente des corrélations significatives avec H_2O et $1/\text{H}_2\text{O}_2$, indiquant que les variations de la relation $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sont principalement provoquées par des variations de H_2O_2 . Les valeurs de la relation ne sont supérieures à 1 que pour $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,9 \text{ ppbv}$ et supérieures à 2 que pour $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,2 \text{ ppbv}$. Pour $\text{H}_2\text{O} < 10000 \text{ ppmv}$, correspondant à une altitude $z > 2,5 \text{ km}$, une corrélation significative de H_2O avec H_2O_2 peut être trouvée. Elle est linéaire dans les limites d'erreur pour $\text{H}_2\text{O} < 500 \text{ ppmv}$. La relation $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ne peut donc *pas* être considérée comme indicatrice idéale de contact d'une masse d'air avec des nuages, alors qu'une déviation positive de la relation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans la troposphère supérieure pourrait être un bon indicateur de masses d'air soulevées rapidement.

L'exploration sur des mesures de HCHO à l'Observatoire du Hohenpeißenberg en été 2004 révèle qu'il existe, pour un secteur „propre“ de la direction du vent ($200\text{--}320^\circ$), dérivé de la corrélation de HCHO avec cette dernière, et pour la période 1200–1600 temps locale (meilleure mixtion de la couche limite), des corrélations avec l'ozone ($r = 0,82$), l'acétone ($r = 0,80$) et le PAN ($r = 0,66$). Les corrélations avec PAN et ozone indiquent une production photochimique de HCHO dans une masse d'air agée. Pour le secteur „sal“, dérivé de même façon ($320\text{--}200^\circ$), des corrélations avec l'acétone ($r = 0,95$), le CO ($r = 0,90$), l'isoprène ($r = 0,87$) et le NO_y ($r = 0,61$) peuvent être trouvées, indiquant plutôt de la pollution fraîche. Les corrélations avec NO_y et CO sont des indicateurs d'émission primaires d'automobiles et généralement de sources anthropogéniques, tandis que la corrélation avec l'isoprène est un indicateur d'une part significative de précurseurs biogéniques dans le budget de HCHO. Le cours journalier des fractions molaires de HCHO démontre une grande variabilité causée par le temps changeant. Le médian du cours journalier observé présente des valeurs inférieures dans la deuxième partie de la nuit et dans la première partie de la journée ainsi que des valeurs supérieures dans la deuxième partie de la journée et dans la première partie de la nuit. La forme de ce cours journalier ne s'est pas laissée expliquer que partiellement par l'apparition multiple des vents du nord-est pendant l'après-midi et le soir: il est vrai que les cours journaliers correspondants pour les différents secteurs se distinguent sensiblement en fonction de leur grandeur absolue et de leur amplitude, mais pas en fonction de leur forme. Des investigations ultérieures indiquent un découplage nocturne des masses d'air au niveau de l'observatoire de la couche limite situé près du sol.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Messtechnik	19
2.1	Grundlagen des Messprinzips	19
2.1.1	HCHO-Messgerät	19
2.1.2	Peroxid-Messgerät	20
2.2	Anmerkungen zur Präparation und Lagerung der Reagenzlösungen	22
2.3	Bestimmung der Konzentration der Flüssigstandards	22
2.4	Reinheit des Acetylacetons	24
2.5	Druckabhängigkeit der Messung	27
2.6	Bypass mit Filterkartuschen für „Gasnullungen“	27
2.7	Permeationsquellen als Gasphasenstandards	28
2.8	Datenerfassung	28
2.9	Gerätespezifikationen	28
3	Die Ozoninterferenz des Peroxid- und Formaldehydmessgerätes	31
3.1	Ziele dieser Untersuchung	31
3.2	Frühere Beobachtungen und Untersuchungen zur Ozoninterferenz nass-chemischer Messverfahren für Peroxide und Formaldehyd	32
3.3	Stratosphärische Korrelationen von HCHO und H ₂ O ₂ mit O ₃	33
3.4	Laboruntersuchungen im Rahmen der Ozoninterferenz-Studie	34
3.4.1	Tests zur Untersuchung der Herkunft des Offsets im Einlass	34
3.4.2	Vermessung der Ozoninterferenz	35
3.5	Schlussfolgerungen	44
4	Höhen- und Breitenprofile von H₂O₂, HCHO und CH₃OOH während UTOPIHAN	47
4.1	Messungen im Rahmen der UTOPIHAN-Kampagne	47
4.1.1	Instrumentierung	50
4.2	Auswahl für die geographische, saisonale und tageszeitliche Verteilung von CH ₃ OOH und H ₂ O ₂ relevanter Ergebnisse früherer Studien	60
4.3	Diskussion der Höhenprofile	63
4.3.1	H ₂ O ₂	63
4.3.2	HCHO	67
4.3.3	CH ₃ OOH	67
4.4	Systematische Abweichungen der Messdaten aus Auf- und Abstiegen des Flugzeugs	69
4.5	Diskussion der Breitenprofile	70

4.5.1	H ₂ O ₂	70
4.5.2	HCHO	73
4.5.3	CH ₃ OOH	73
4.6	Überprüfung der Allgemeingültigkeit der gefundenen Breitenverteilungen	74
4.6.1	H ₂ O ₂	74
4.6.2	HCHO	77
4.7	Schlussfolgerungen	80
5	Der Einfluss hochreichender Konvektion auf das HCHO-Budget	83
5.1	Ziele dieser Untersuchung	83
5.2	Einführung in die Thematik	83
5.2.1	Bildung und Abbau von HCHO und seine Bedeutung in der Chemie der Troposphäre	83
5.2.2	Auswirkungen von Konvektion auf die Verteilung von Spurengasen	87
5.2.3	Frühere Vergleiche von Modellergebnissen mit HCHO-Messdaten	89
5.3	Beschreibung des verwendeten Modells	90
5.3.1	TUV Strahlungs-Transfer-Modell	91
5.3.2	Spezifische Einstellungen des Boxmodells	91
5.3.3	Modellläufe zur Berechnung von Höhenprofilen	93
5.3.4	Das 3D-Chemie-Transport-Modell	93
5.4	Diskussion der Ergebnisse	94
5.4.1	Messungen	94
5.4.2	„Hintergrund“- und „Konvektions“-Fall	95
5.4.3	Vergleich der gemessenen Formaldehyd-Höhenprofile mit den Ergebnissen des Boxmodells und des 3D-CTMs	101
5.4.4	Sensitivitätsstudie	108
5.4.5	Einfluss von Konvektion auf das mittel- und obertroposphärische HCHO-Budget und die Netto-Formaldehydproduktion (NFP)	113
5.5	Schlussfolgerungen	118
6	Einflüsse verschiedener Parameter auf das CH₃OOH/H₂O₂-Verhältnis über Europa	121
6.1	Ziele dieser Untersuchung	121
6.2	Einführung in die Thematik	122
6.2.1	Bildung und Abbau von H ₂ O ₂ , CH ₃ OOH und anderen organischen Peroxiden sowie ihre Bedeutung für die Chemie der Troposphäre	122
6.2.2	Auswahl für das CH ₃ OOH/H ₂ O ₂ -Verhältnis relevanter Ergebnisse früherer Peroxidmessungen	128
6.3	Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf das CH ₃ OOH/H ₂ O ₂ -Verhältnis	129
6.3.1	Breitenprofile des Verhältnisses CH ₃ OOH/H ₂ O ₂	130
6.3.2	Höhenprofile des Verhältnisses CH ₃ OOH/H ₂ O ₂	130
6.4	Schlussfolgerungen	139

7	HCHO-Messungen am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg	141
7.1	Ziele dieser Untersuchung	141
7.1.1	Anmerkungen zum verwendeten Einlasssystem und den Kalibrationen	144
7.2	Korrelationen des HCHO-Mischungsverhältnisses mit verschiedenen Parametern	146
7.2.1	Windrichtung	147
7.2.2	Korrelationen der ungefilterten HCHO-Daten mit CO, O ₃ , Isopren, NO _y , NO _x /NO _y und PAN	147
7.2.3	CO-Korrelation ohne Tage mit Niederschlag	152
7.2.4	Korrelationen bei Filterung der Daten: Zeitbereich 1200–1600 LT	152
7.2.5	Korrelationen mit anderen Spezies	157
7.3	HCHO-Tagesgang	157
7.3.1	Einfluss von Transportprozessen auf die Form des Tagesgangs	159
7.4	Weitere Möglichkeiten der Datenanalyse: Abschätzung des direkten Emissions- und des photochemischen Produktionsanteils am gemessenen HCHO-Mischungsverhältnis	162
7.5	Schlussfolgerungen	162
A	Detaillierte Literaturübersicht	165
A.1	Kapitel 3	165
A.2	Kapitel 4	168
A.3	Kapitel 5	179
A.4	Kapitel 6	182
B	Akronyme für Messkampagnen	189
C	Tabellarischer Lebenslauf	191

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten beiden Jahrzehnten hat eine Vielzahl von Forschungsergebnissen im Bereich der Luft- und Wolkenchemie gezeigt, dass den Spurengasen trotz der sehr kleinen Mischungsverhältnisse, in denen sie in der Atmosphäre unseres Planeten Erde auftreten, eine bedeutende, ja sogar entscheidende Rolle in der Selbstreinigungskraft der Atmosphäre, aber auch im Klimasystem zukommt.

So sind die OH-Radikale, die in der Troposphäre selbst tagsüber nur in Konzentrationen der Größenordnung 10^5 – 10^7 Moleküle pro cm^3 vorliegen (gegenüber einer Gesamtkonzentration der Moleküle in der Luft von ungefähr 10^{19} pro cm^3), der wichtigste Bestandteil für die oxidative Selbstreinigung der Atmosphäre in der Gasphase, global gesehen wichtiger als das in viel größeren Mischungsverhältnissen vorhandene Ozon und erst recht als der molekulare Sauerstoff, der zwar einen Anteil von rund 21 Massen-% an der Zusammensetzung der Atmosphäre hat, dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit den meisten Verbindungen in der Atmosphäre aber sehr klein ist. Global gesehen ist die Reaktion von Wasserdampf mit angeregten Sauerstoffatomen (O^1D) zwar die wichtigste HO_x ¹-Quelle, lokal weicht dieses Bild jedoch zum Teil stark vom Mittel ab, so dass zum Beispiel Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, und Peroxide, vor allem H_2O_2 und CH_3OOH , in der oberen Troposphäre eine große Bedeutung für die Photochemie haben können. Dies gilt vor allem dann, wenn durch raschen konvektiven Aufwärtstransport signifikante Mengen dieser chemischen Verbindungen in die Tropopausenregion, also die obersten 1–3 *km* der Troposphäre transportiert werden. In der Flüssigphase, in Wolkentröpfchen und größeren Regentropfen, kommt dagegen H_2O_2 die Bedeutung als wichtigstem Oxidanz zu: Der bis vor wenigen Jahren vielzitierte „saure Regen“ konnte auf die Umsetzung von in Wolkentropfen gelöstem SO_2 mit dem ebenfalls sehr gut löslichen H_2O_2 zurückgeführt werden.

Andererseits beeinflussen Spurengase wie Wasserdampf als das wichtigste natürliche Treibhausgas, Kohlendioxid als das wichtigste Treibhausgas im anthropogenen Anteil des Treibhauseffekts sowie Methan und Ozon direkt den Strahlungshaushalt der Erde und damit zwangsläufig das Klima. Im Falle von Ozon kommt eine ungleichmäßige Verteilung in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre hinzu, welche in der Troposphäre entscheidend von anthropogenen und biogenen Emissionen der Vorläufersubstanzen und der sich daraus ergebenden Chemie abhängt. Es gibt aber

¹Als HO_x bezeichnet man die Summe aus H-, OH- und HO_2 -Radikalen. Manchmal wird dazu auch noch $2 \cdot [H_2O_2]$ gerechnet, da Wasserstoffperoxid ein Reservoir für die entsprechenden radikalischen Spezies darstellt.

auch indirekte Effekte der Spurengase auf das Klima, so zum Beispiel die Formation von „kühlendem“ (weil kurzweiliges Sonnenlicht reflektierendem) Sulfataerosol aus der Reaktion von SO₂-Emissionen mit OH-Radikalen (Gas-Partikel-Umwandlung, engl. gas-to-particle conversion).

Die immer mehr zu Tage tretende Kopplung der verschiedenen Wissenschaftszweige im Bereich der Geowissenschaften führt in der Konsequenz aktuell verstärkt zu einer interdisziplinären Zusammenarbeit, welche sich in der Entstehung der Begriffe der sogenannten „Erdsystemwissenschaft“ (engl. „earth system science“) und der „Erdsystemzyklen“ (engl. „earth system cycles“) niederschlägt. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass sich die verschiedenen Bereiche der Geowissenschaften wie die Atmosphärenwissenschaften (Meteorologie, Luftchemie, Wolkenphysik und -chemie, Aerosolforschung,...), die Polar- und Meeresforschung, die Geophysik, die sich mit der Physik der festen und flüssigen Phase des Erdkörpers beschäftigt, die Geologie und letztendlich auch die Astrophysik um so weniger voneinander separiert betrachten lassen, je größer die betrachteten Zeitskalen sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe zweier nasschemischer Messverfahren neue Erkenntnisse über die räumliche und zeitliche Verteilung der drei Spurengase H₂O₂, CH₃OOH und HCHO in der Troposphäre zu gewinnen. Dabei steht die obere Troposphäre im Mittelpunkt des Interesses, da hier, vor allem für die Peroxide, noch unzureichende und global sehr ungleich verteilte Datensätze vorliegen. Um aber für diesen Bereich, in dem man aus früheren Messergebnissen und vor allem aus Vorhersagen von globalen Chemie-Transport-Modellen teilweise sehr niedrige Mischungsverhältnisse < 100 pptv erwartet, quantitativ verwertbare und zuverlässige Messdaten zu erhalten, war es absolut notwendig, die eingesetzten Geräte inklusive des für die UTOPIHAN²-Messkampagne entwickelten Flugzeug-Einlasssystems zu charakterisieren. Hierbei standen vor allem die im Labor durchgeführten, umfangreichen Experimente bezüglich der bekannten Ozoninterferenz beider Geräte (Herbst 2003 bis Frühjahr 2004) im Blickpunkt des Interesses.

Für den Bereich der mittleren und oberen Troposphäre ergab sich aus den vorliegenden Datensätzen der UTOPIHAN II-Messkampagne (Sommer 2003) als weitere Zielsetzung die Untersuchung des Einflusses von Konvektion auf das HCHO-Budget und daraus folgend auch für das HO_x- und Ozon-Budget. Diese Studie impliziert auf der theoretischen Seite die Weiterentwicklung und Anwendung eines Boxmodells und den Vergleich mit Ergebnissen des am Max-Planck-Institut für Chemie entwickelten 3D-Chemie-Transport-Modells (3D-CTM) MATCH-MPIC, um zu quantitativen Interpretationen zu kommen.

Aus den Messungen im Rahmen der UTOPIHAN III-Messkampagne (Frühjahr 2004), deren Hauptziel die Charakterisierung der vom Atlantischen Ozean in der oberen Troposphäre über Europa einströmenden Luftmassen war, sollen die Breitenverteilungen von HCHO, CH₃OOH und H₂O₂ ermittelt und der Einfluss verschiedener Parameter auf das Verhältnis der Konzentrationen von CH₃OOH und H₂O₂ untersucht werden.

Schließlich ergab sich während der Promotionszeit im Sommer 2004 noch die Möglichkeit, an einer dreiwöchigen Bodenmesskampagne am Observatorium Hohenpeißenberg mit dem Formaldehyd-Messgerät teilzunehmen. Hierzu wurden für die auf

²Eine Erläuterung aller in der vorliegenden Arbeit verwendeten Akronyme für Messkampagnen findet sich im Appendix

verschiedene Art und Weise gefilterten Daten Korrelationen von Spurengasen wie CO, O₃, Isopren (CH₂CHC(CH₃)CH₂) oder Peroxyacetylnitrat (PAN) mit HCHO berechnet und halbquantitativ analysiert.

Auf Ergebnisse von Peroxidmessungen, die im Rahmen der GABRIEL-Messkampagne im Oktober 2005 in der unteren Troposphäre über dem tropischen Regenwald der Guyanas und dem angrenzenden Atlantischen Ozean durchgeführt wurden, kann hier wegen der noch nicht vorliegenden endgültigen Datensätze nicht eingegangen werden.

Kapitel 2

Messtechnik

In den folgenden Abschnitten soll das Funktionsprinzip der Messgeräte, welche im Rahmen dieser Arbeit sowohl in Feldmessungen als auch im Labor verwendet wurden, beschrieben werden. Beide Geräte basieren auf derselben Grundidee: einer optischen Messung der Fluoreszenzintensität eines in situ erzeugten und im UV-Spektralbereich angeregten aromatischen Derivats der zu messenden Spezies; sie sind kommerziell erhältlich (AEROLASER, Garmisch-Partenkirchen, Modelle AL 4021 bzw. AL 2001CA) und wurden geräteintern nur leicht modifiziert.

2.1 Grundlagen des Messprinzips

2.1.1 HCHO-Messgerät

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher, für den Bereich der in der Atmosphäre auftretenden Konzentrationen geeignete Messverfahren, um gasförmiges Formaldehyd quantitativ zu bestimmen. Dazu gehören unter anderem optisch-spektrale Verfahren wie die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie (engl. Differential Optical Absorption Spectroscopy“, DOAS, siehe z.B. *Platt und Perner* [1980] und *Heckel et al.* [2005]), die TDLAS-Spektroskopie (engl. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, siehe z.B. *Harris et al.* [1989] und *Wert et al.* [2003]), die Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, siehe z.B. *Yokelson et al.* [1999]) und DFG (engl. Difference-Frequency Generation, siehe *Mine et al.* [1997]) sowie auf der anderen Seite (optisch-) chemische Verfahren wie die hier verwendete fluorometrische Detektion mit kontinuierlicher Überführung in die Flüssigphase (engl. Continuous Scrubbing Fluorometric Detection und die DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin) - Sammelkartuschenmethode [*Kuwata et al.*, 1979]).

Das Formaldehyd-Messgerät arbeitet nach der in *Kelly und Fortune* [1994] beschriebenen Technik: Nachdem das gasförmige HCHO quantitativ bei 10°C in einer Edelstahl-Rohrschlange in die Flüssigphase (0,025 M H₂SO₄, erzeugt aus 95–98% H₂SO₄ reinst, später aus 95–97% H₂SO₄ z.A., VWR International, Darmstadt) überführt wurde¹, reagiert es in einer zweiten temperaturstabilisierten Edelstahl-

¹Spätere Laboruntersuchungen mit Direktmessungen des Gasphasenstandards führten zu dem Ergebnis, dass entweder die Strippingeffizienz für HCHO signifikant kleiner als 100% ist oder aber ein weniger wahrscheinlicher Verlust direkt vor der Edelstahl-Rohrschlange stattfindet. Dies beeinflusst nicht die Ergebnisse der Messungen, würde aber im ersteren Fall dazu führen, dass die

Rohrschlange bei 65°C und einem niedrig eingestellten pH-Wert ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 100% z.A., VWR) mit Ammoniak (aus Ammoniumacetat, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONH}_4$) und 2,4-Pentandion (Acetylaceton, zunächst z.A., später NORMAPUR, VWR) zu α,α' -Dimethyl- β,β' -diacetylpyridin (Hantzschreaktion). Das Produkt dieser Reaktion wird mit einer Hg-Lampe bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ angeregt und die Fluoreszenz 90° aus der optischen Anregungsachse heraus versetzt und bandpassgefiltert bei $\lambda = 510 \text{ nm}$ mit einem Hamamatsu H957-01 Photomultiplier (engl. photo multiplier tube, PMT; Hamamatsu Photonics Deutschland, Herrsching) vermessen. Der niedrige pH-Wert dient der besseren Löslichkeit von HCHO in der Stripperlösung, während SO_4^{2-} -Ionen die Aufnahme von SO_2 , einer möglichen Störquelle der Messung (Querempfindlichkeit) verhindern. Das „flüssigkalibrierte“ HCHO-Mischungsverhältnis ergibt sich schließlich nach folgender Formel:

$$\text{HCHO}[\text{ppbv}] = \frac{\text{Signal}[\text{V}] - \text{Null}[\text{V}]}{\text{Sensitivität}[\text{V}/(\mu\text{g}/\text{l})] \cdot \text{UF}(\text{ppbv} \rightarrow \mu\text{g}/\text{l})[(\mu\text{g}/\text{l})/\text{V}]}$$

$\text{UF}(\text{ppbv} \rightarrow \mu\text{g}/\text{l})$ ist dabei ein Umrechnungsfaktor von ppbv in $\mu\text{g}/\text{l}$, der nötig wird wegen der Referenzkalibration, welche in der Flüssigphase erfolgt. Er hängt vom Verhältnis des Stripperflusses $F_{\text{Stripper}} \approx 4,5 \text{ ml}/\text{min}$ zum Messgasmassenfluss $F \approx 1 \text{ slm}^2$ und der Molmasse $M(\text{HCHO}) = 30,02628 \text{ g}/\text{mol}$ ab:

$$\text{UF}_{\text{HCHO}}[(\mu\text{g}/\text{l})/\text{V}] = \frac{10^{-3} \cdot M(\text{HCHO})[\text{g}/\text{mol}] \cdot F[\text{slm}]}{22,414 \text{ l}/\text{mol} \cdot F_{\text{Stripper}}[\text{l}/\text{min}]}$$

2.1.2 Peroxid-Messgerät

Auch für die Messung von gasförmigem, atmosphärischem Wasserstoffperoxid bieten sich prinzipiell unterschiedliche Methoden an. Die TDLAS-Technik erreicht bei einer Integrationszeit von mehreren Minuten Nachweisgrenzen von unter 1 ppbv [Slemr et al., 1986]. Sie ist sehr spezifisch, dafür aber für organisches Peroxid ungeeignet. In Forschungsballonen in der Stratosphäre wurden Mikrowellendetektoren im „Limb“-Betrieb eingesetzt [Waters et al., 1981]. Nasschemische Verfahren umfassen unter anderem das Luminol (5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazindion) - Chemilumineszenz-Verfahren [Kok et al., 1978; Hoshino und Hinze, 1987; Li und Dasgupta, 2001], das p-Hydroxyphenylessigsäure-Fluoreszenzverfahren (siehe Guibault et al. [1968], Lazrus et al. [1985], Lazrus et al. [1986] und Kok et al. [1986]), auch mit HPLC-Trennung (siehe z.B. François et al. [2005]), das Peroxyoxalat-Chemilumineszenz-Verfahren [Rauhut et al., 1967; Scott et al., 1980; Klockow und Jacob, 1986], außerdem ein kolorimetrisches Verfahren, das auf der enzymkatalysierten Oxidation von N,N-Diethyl-p-phenyldiamin (DPD) beruht [Bader et al., 1988] und die spektrophotometrische Bestimmung des Oxoperoxopyridin-2,6-dicarboxylatovanadat (V) - Chelats [Hartkamp und Bachhausen, 1987]. Bezüglich weiterer, zum Teil weniger häufig für die Gasphase verwendeter Messmethoden siehe die Überblicksartikel von Gunz und Hoffmann [1990a] und Jackson und Hewitt [1999].

im Kapitel zum HCHO-Budget und den UTOPIHAN II - Messungen angegebenen Einlasseffizienzen für HCHO entsprechend zu niedrig berechnet wurden. Ein solches Resultat würde besser zu Ergebnissen der meisten anderen Studien passen, die eher größere Einlassverluste für H_2O_2 als für HCHO beobachten.

²slm: Standardliter pro Minute; entspricht dem Volumenfluss unter physikalischen Standardbedingungen STP (engl. Standard Temperature and Pressure) $T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,25 \text{ hPa}$

Um H_2O_2 und eine Abschätzung für organische Peroxide zu bestimmen, wurde hier die 2-Kanal-Technik benutzt, die auf Grundlage der Arbeiten von *Lazrus et al.* [1985] und *Lazrus et al.* [1986] entwickelt wurde. Ein erster Kanal detektiert dabei alle Peroxide (mit einer Effizienz der Überführung in die Flüssigphase (engl. stripping efficiency), die i.A. zwischen 60 (CH_3OOH) und 100% (H_2O_2) liegt), während ein zweiter Kanal durch selektive Zerstörung von H_2O_2 mit Katalase allein die organischen Peroxide ermittelt. Die Peroxide werden zunächst in einer Glas-Rohrschlange in eine gepufferte Stripperlösung überführt (Kaliumhydrogenphthalat / NaOH), bevor eine Konditionierungslösung (konzentrierte Pufferlösung, für den zweiten Kanal zusätzlich mit Katalase versetzt) zugegeben wird. Die Pufferlösung enthält außerdem geringe Mengen an Ethylendiamintetraessigsäure (engl. ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA), um interferierende Metallionen, sowie HCHO, um aus der Luft gelöstes SO_2 in Form von $HOCH_2SO_3$ zu binden. Damit werden zwei wesentliche potentielle Interferenzen dieser Messtechnik unterbunden. Dem ganzen oder teilweisen Auswaschen der Gase in die Flüssigphase folgt die durch Peroxidase katalysierte Reaktion mit p-Hydroxyphenylessigsäure, bei der das fluoreszenzfähige Dimer 6,6'-Dihydroxy-3,3'-biphenyldiessigsäure gebildet wird. Um die anschließende fluorometrische Detektion zu optimieren, wird danach der pH-Wert durch kontrollierte Zugabe von NaOH-Lösung angehoben. Die Anregung erfolgt in diesem Fall mit einer Cd-Lampe bei $\lambda = 326 \text{ nm}$, die Messung bei $\lambda = 400\text{--}420 \text{ nm}$, wobei im Prinzip dasselbe Verfahren benutzt wird wie im HCHO-Gerät. Indem die nullkorrigierten und mit der Sensitivität des jeweiligen Kanals skalierten Signale voneinander subtrahiert werden, kann das „flüssigkalibrierte“ H_2O_2 -Mischungsverhältnis berechnet werden:

$$H_2O_2[ppbv] = \frac{\frac{SignalA[V]-NullA[V]}{SensitivitätA[V/(\mu g/l)]} - \frac{SignalB[V]-NullKatB[V]}{SensitivitätB[V/(\mu g/l)]}}{KatEff \cdot UF(ppbv \rightarrow \mu g/l)[(\mu g/l)/V]}$$

mit der Katalaseeffizienz $KatEff$ als Anteil des Wasserstoffperoxids, der durch die Katalase zerstört wird und dem Umrechnungsfaktor

$$UF_{H_2O_2}[(\mu g/l)/V] = \frac{10^{-3} \cdot M(H_2O_2)[g/mol] \cdot F[sl/min]}{22,414l/mol \cdot F_{Stripper}[l/min]}$$

mit $F_{Stripper} \approx 8,9 \text{ ml/min}$, $F \approx 2 \text{ slm}$ und der Molmasse $M(H_2O_2) = 34,01468 \text{ g/mol}$. Zu bemerken ist dabei, dass die Sensitivität des B-Kanals $SensitivitätB$ (Kanal für organisches Peroxid) aus dem Null- und Kalibrationssignal *ohne* Katalase bestimmt werden muss, das Nullsignal $NullKatB$ und die Katalaseeffizienz $KatEff$ dagegen aus Null- beziehungsweise Kalibrationssignalmessungen *mit* Katalase. Für eine vollständige Kalibration in der Flüssigphase ist deshalb ein Zyklus aus 4 Messungen notwendig. Für die UTOPIHAN-Messkampagne wurde eine obere Abschätzung des CH_3OOH -Mischungsverhältnisses berechnet unter der Annahme, dass das gesamte organische Peroxid in der Form von Methylhydroperoxid vorliegt. Mit der bekannten „Stripping“-Effizienz für CH_3OOH von $\approx 60\%$ ergibt sich dann das entsprechende „flüssigkalibrierte“ Mischungsverhältnis als

$$CH_3OOH[ppbv] = \frac{\frac{SignalA[V]-NullA[V]}{SensitivitätA[V/(\mu g/l)] \cdot UF(ppbv \rightarrow \mu g/l)[(\mu g/l)/V]} - H_2O_2[ppbv]}{0,6}$$

Für die GABRIEL-Messkampagne erwies sich die Annahme des vollständigen Vorliegens des organischen Peroxids in Form von Methylhydroperoxids als ungeeignet, da die Peroxidmessungen vorwiegend in der unteren Troposphäre und teils über dem tropischen Regenwald stattfanden. Dort erwartet man neben CH_3OOH auch andere organische Peroxide, zum Beispiel aus dem Isoprenabbau. Deshalb wurde für diese Kampagne eine Abschätzung des gesamten organischen Peroxids unter der Voraussetzung berechnet, dass die mittlere „Stripping“-Effizienz 80% und die Einlasseffizienz 100% betrug. Somit ergibt sich in diesem Fall für das „flüssigkalibrierte“ Mischungsverhältnis

$$\text{Orgperox}[ppbv] = \frac{\frac{\text{Signal}A[V] - \text{Null}A[V]}{\text{Sensitivität}A[V/(\mu\text{g}/l)] \cdot UF(ppbv \rightarrow \mu\text{g}/l)[(\mu\text{g}/l)/V]} - \text{H}_2\text{O}_2[ppbv]}{0,8}$$

2.2 Anmerkungen zur Präparation und Lagerung der Reagenzlösungen

Für die Herstellung aller Reagenzlösungen und Flüssigstandards wurde ultrasauberes Wasser von Milli-Q[®] (Millipore, Eschborn)- oder Analysenqualität (Wasser z.A., VWR) verwendet. Die fertigen Lösungen wurden in hermetisch verschlossenen DURAN[®]-Glasflaschen (Schott, Mainz) in Kühlboxen aufbewahrt. Nur die Stripperlösungen wurden teils ungekühlt gelagert, wobei die Stripperlösung für die Peroxidmessungen aber in jedem Fall vor Lichteinfall geschützt wurde: im Labor durch Abdecken mit Aluminiumfolie bzw. schwarzem Samttuch, während der Messkampagnen durch Lagerung in lichtdichten Fässern (CurTec Deutschland, Mönchengladbach). Um während der Messungen zu verhindern, dass H_2O_2 bzw. HCHO aus der Labor- oder Flugzeugkabinenluft in die Flüssigkeitsbehältnisse gezogen wird, wurde die zum Druckausgleich durch einen zweiten Luftanschluss angesaugte Luft über kleine, mit Purafil[®] (für H_2O_2) beziehungsweise Hopkalit (für HCHO) gefüllte Glaskartuschen geführt.

2.3 Bestimmung der Konzentration der Flüssigstandards

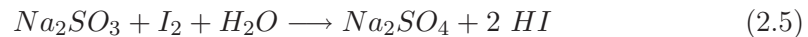
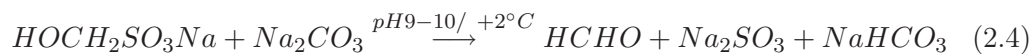
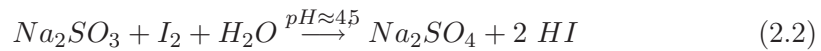
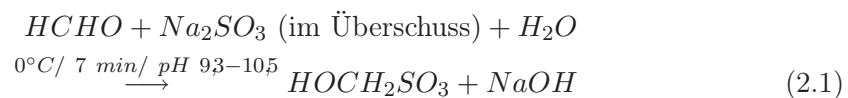
Die Molarität des HCHO -Standards wurde nach der Methode von de Jong durch Reaktion mit SO_3^- im Überschuss und nachfolgender Titration mit I_2 [DIN54260] als auch durch Titration des produzierten OH^- mit einem HCl -Standard bestimmt (alle Chemikalien VWR). Die Anleitung zum erstgenannten Verfahren befindet sich am Ende dieses Abschnitts. Für die Daten der vorliegenden Arbeit wurde nur noch diese Methode verwendet, da der Farbumschlag bei der letzteren Methode unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator nicht scharf erfolgt und deshalb die Streuung der Messwerte im Allgemeinen größer ist. Nachdem die Absolutbestimmung der Molarität mehrmals erfolgt und ein Mittelwert mit Streuung berechnet war, reichte es, im weiteren Verlauf die Stabilität des Standards mit einem Relativverfahren zu überprüfen. Dazu wurden nach den Anweisungen von Amtliche Sammlung 1985 Extinktionsmessungen bei $\lambda = 412 \text{ nm}$ an der bei einem modifizierten Hantzsch-Verfahren entstehenden, gelblichen Lösung mit einem Photometer durchgeführt. Der H_2O_2 -Standard wurde regelmäßig gegen KMnO_4 -Standards (VWR) titriert.

Titration von HCHO unter Verwendung der Methode von de Jong

Prinzip

Bei 0°C reagiert in Wasser gelöstes Formaldehyd mit Natriumsulfit zu Natriumhydroxymethansulfonat.

Reaktionsschema:



Benötigte Chemikalien (alle höchstmöglicher Reinheitsgrad):

- 1. Natriumsulfitlösung:** 0,5M (63,02 g/l) = 1 N Lösung. Die Lösung muss unmittelbar vor dem Gebrauch angesetzt und auf 0–2°C heruntergekühlt werden.
- 2. Essigsäure:** 1 M = 1 N Lösung.
- 3. Pufferlösung:** 12,37 g Borsäure (H₃BO₃) und 100 ml 1 M NaOH-Lösung werden gemischt und in einem Maßkolben bis auf 1 l mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ihr pH-Wert sollte bei 0°C 9,4 und bei 20°C 9,2 betragen.
- 4. Natriumcarbonatlösung:** 1 M (106 g/l) = 2 N Lösung
- 5. Iodlösung:** 0,025 M = 0,05 N Lösung
- 6. Stärkelösung:** 1% Lösung nach Zulkowsky

Alle Lösungen werden bei 0–2°C aufbewahrt.

Vorbereitung und Titration:

Man bereite in einem 300 ml Erlenmeyerkolben eine Mischung aus 25 ml kaltem, destilliertem Wasser ($0-2^{\circ}\text{C}$), 25 ml Pufferlösung, 4 ml der frisch hergestellten Natriumsulfitlösung und 10 ml der Formaldehyd-Stammlösung, deren Konzentration bestimmt werden soll. Diesen Erlenmeyerkolben, in den man einen Magnetrührer gibt, platziere man in einem Eisbad und halte ihn bei $0-2^{\circ}\text{C}$. Man warte 7 Minuten und gebe dann 5 ml 1 N Essigsäure und 1 ml der gekühlten Stärkelösung hinzu. Der Überschuss an Natriumsulfit muss zunächst mit der 0,05 N Iodlösung wegtitriert werden, bis eine violette bis graue Färbung für mindestens 10 s stabil bleibt. Dabei sollte das Gemisch immer bei einer Temperatur von $0-2^{\circ}\text{C}$ gehalten werden. Nach dieser Prozedur gebe man entsprechend Reaktion 2.3 30 ml der 2 N Natriumcarbonatlösung hinzu, wobei die Färbung wieder verschwindet. Schließlich muss das Produkt von Reaktion 2.3, Na_2SO_3 , welches genau 1:1 mit HCHO zurückgebildet wurde, mit der 0,05 N Iodlösung titriert werden, bis eine Blaufärbung für mindestens 60 s stabil bleibt. Aus dem Verbrauch der Iodlösung in der zweiten Titration kann nun die Konzentration der Formaldehydlösung berechnet werden.

2.4 Reinheit des Acetylacetons

Wie sich später nach Hinweisen (*Tillmann* [2005] und *Krinke* [1999]) und Laborexperimenten herausstellte, ist die Reinheit des verwendeten Acetylacetons entscheidend für die Höhe des Nullsignals des Gerätes und beeinflusst damit auch direkt die erreichbare Genauigkeit (wegen der höher einstellbaren PMT-Verstärkung bei einem niedrigeren Nullsignal).

Die Reinheit des Reagenz mit Analysenqualität scheint mit der Zeit während der Lagerung abzunehmen, was sich in steigenden Nullsignalen äußert. Mit Hilfe einer Vakuumdestillation (Siedepunkt Acetylaceton unter Normaldruck 137°C) unter geringfügigem Aufheizen konnte eine erste, leichter flüchtige Fraktion, separiert werden, bei der es sich wie in *Krinke* [1999] wahrscheinlich um ein Gemisch von Acetaldehyd (Siedepunkt unter Normaldruck 20°C) mit anderen niedrigsiedenden Verbindungen handelt (Acetaldehyd bildet nach *Nash* [1953] mit dem Hantzsch-Reagenz das ebenfalls im Messwellenlängenbereich fluoreszierende Diacetyldihydrocollidin); weitere, vorsichtige Destillation am Siedepunkt (durch langsames Absenken des Drucks über ein Nadelventil) führte dann zunächst zur Abscheidung des Acetylacetons als zweiter Fraktion. Schließlich blieb ein quittengelbes Flüssigkeitsgemisch zurück, das offensichtlich weitere Verunreinigungen in konzentrierter Form enthält.

Eine Untersuchung aller verwendeten Reagenzien, die zur Herstellung des Hantzsch-Reagenz benötigt werden (Ammoniumacetat, Acetylaceton und Essigsäure), mit Hilfe einer Kernspinresonanzanalyse (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) am Max-Planck-Institut für Polymerchemie konnte keine Verunreinigungen nachweisen. Dieses Verfahren ist aber auch eher zur Strukturaufklärung von Reinstoffen als zum Nachweis von Verunreinigungsspuren geeignet.

Deshalb wurden die Substanzen weiter mit der GC-MS-Technik untersucht, wobei Herr Dr. Deusch und Herr Schneider von der Analytik der Röhm GmbH (Darmstadt) freundlicherweise die Messung mit der dort vorliegenden Technik anboten.

Die Spurenanalyse ergab, dass in der Essigsäure z.A. von Merck (VWR) als Verunreinigung nur größenordnungsmäßig 0,1% Propansäure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$) vorliegt, welche keine Interferenz bei der Fluoreszenzmessung verursachen sollte. Das Ammoniumacetat z.A. lässt in der GC-MS-Messung erwartungsgemäß die thermischen Zersetzungsprodukte Ammoniak und Essigsäure erkennen, da diese Verbindung nicht unzersetzt verdampfbar und GC-gängig ist. Als Nebenprodukt ist außerdem größenordnungsmäßig 0,1% Acetamid (NH_2CHO) vorhanden. Auch hier ist aber keine Verunreinigung zu erkennen, welche die Messung von Formaldehyd mit dem Hantzsch-Verfahren beeinflussen sollte. Die Untersuchung von Acetylaceton und dem oben genannten quittengelben Destillat schließlich (siehe Chromatogramm in Abb. 2.1) ergab, dass hier einige Verunreinigungen enthalten sind, welche die Messung mit dem Hantzsch-Verfahren beeinflussen könnten:

- Das Acetylaceton z.A. selbst enthält als Nebenprodukte/Verunreinigungen Essigsäure, Isopropenylacetat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), Acetonylacetat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) und weitere Verbindungen in sehr geringer Menge (m154, m212, m236, m/z 43/113/155).
- In dem aufkonzentrierten Destillat, das als dritte, höhersiedende Fraktion übrigblieb, lassen sich neben den unter Acetylaceton z.A. aufgeführten Substanzen noch einige Folgeprodukte nachweisen (z.B. m142, m224). Diese Folgeprodukte enthalten konjugierte Doppelbindungssysteme, die eine Gelbfärbung verursachen können. Für andere Verbindungen können, wie schon bei der Analysesubstanz, nur mögliche Verhältnisse des Molekulargewichts zur Ladungszahl angegeben werden (m/z 43/67/69/71/100/111/113/155/167/252). Als bekannte Verbindung, welche in dem Gemisch trotz des niedrigen Siedepunkts angereichert vorhanden ist (etwa 0,3% gegenüber etwa 0,03% in der Analysesubstanz) und welche eine Gelbfärbung verursacht, ist Diacetyl ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) zu nennen. Weitere strukturverwandte Verbindungen enthalten C=O und/oder C=C - Bindungen in Konjugation (m112, m154, m212, m224, m236).

Die Molekulargewichte wurden dabei mit chemischer Ionisation bestimmt. Man erkennt in Abbildung 2.1 deutlich, dass die schwereren, höhersiedenden Verunreinigungen angereichert vorliegen. Dass auch das niedrigsiedende Diacetyl sowie die Essigsäure nach der Destillation angereichert sind, könnte auf eine chemische Produktion während der Destillation hindeuten (die Destillation fand ohne Ausschluss von Luftsauerstoff und bei erhöhter Temperatur ($\approx 80^\circ\text{C}$) statt). So könnte Diacetyl bei Erhitzung, durch Photolyse oder viel langsamer während der Lagerung aus Acetylaceton entstehen. Die Abbildung veranschaulicht außerdem, wie die als Strukturvorschläge aus den entsprechenden Molekulargewichten angegebenen Verbindungen gebildet werden könnten. Dabei wurde von einem Aufbau aus Acetylaceton mit eingebrachten Verunreinigungen von HCHO ausgegangen. Die längerkettigen, mit Diacetyl strukturverwandten Verbindungen (1)-(6) könnten aber auch ohne das Vorhandensein von HCHO aus der erstgenannten Verbindung hervorgehen (Aldol-Kondensationsreaktionen). Die Strukturzuordnung ist nicht eindeutig, so dass zur weiteren Aufklärung (insbesondere der Isomerie) weitere Untersuchungen nach einer Isolierung der Spezies notwendig wären, die zum Teil auch methodenübergreifend sein müssten (z.B. IR, NMR).

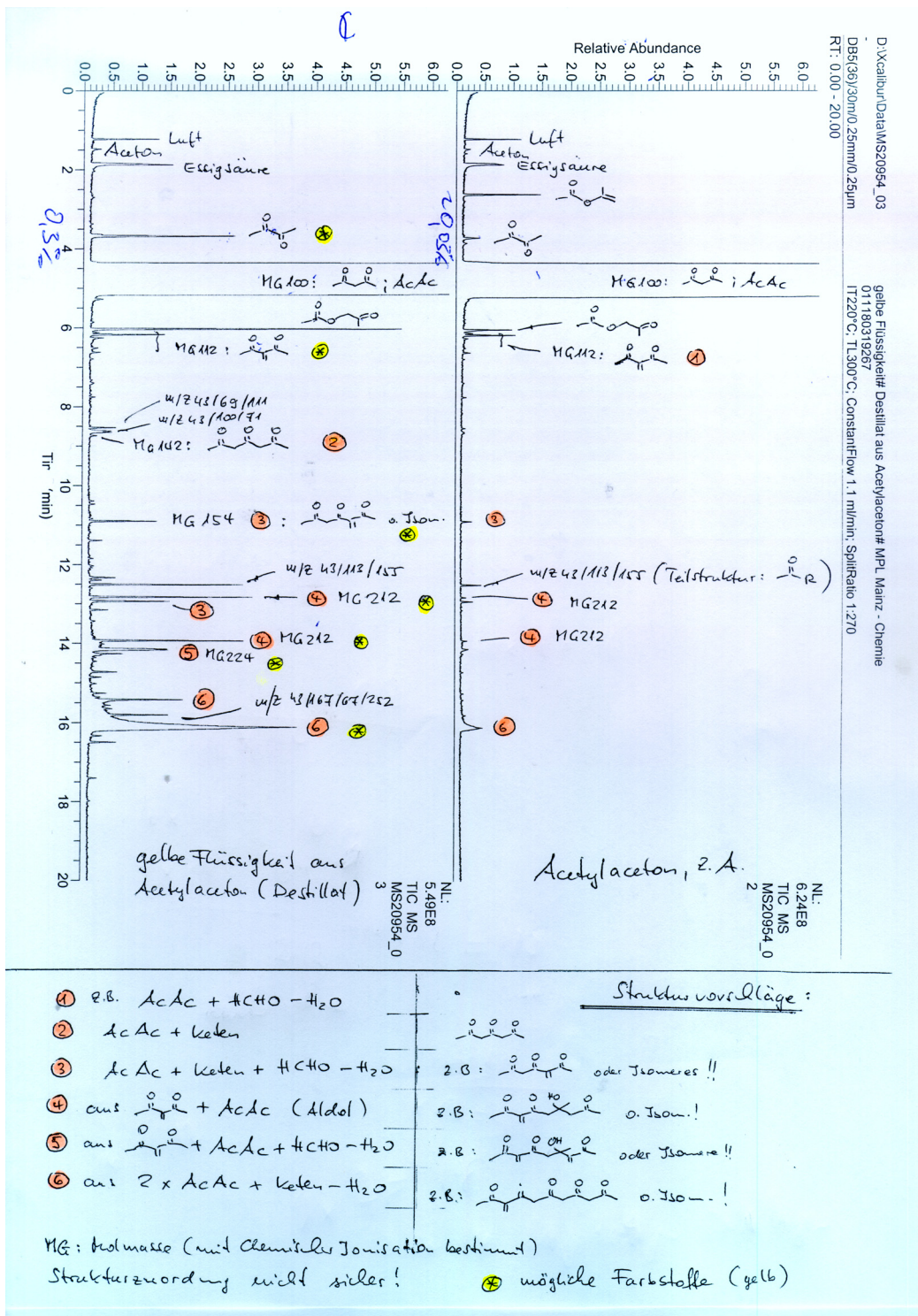


Abbildung 2.1: Chromatogramm von Acetylaceton aus einer GC-MS-Analyse, mit freundlicher Unterstützung der Röhm GmbH & Co. KG, Darmstadt; die Molekulargewichte werden in der Graphik mit MG bezeichnet, was dem Symbol m im Text entspricht; Erläuterungen siehe Text

Die Existenz solcher farbiger Substanzen allein würde allerdings noch *kein* Ansteigen des Nullsignals in der *Fluoreszenz*messung, die 90° aus der optischen Achse heraus stattfindet, erklären. Dazu wird eine fluoreszenzfähige Verbindung benötigt. Eine heterozyklische, aromatische Substanz, die fluoreszenzfähig ist, nämlich 1,6-Methyl-4-Hydroxypyridin, kann aber zum Beispiel im Prinzip aus einer Verbindung wie derjenigen, die als Strukturvorschlag zu m142 gemacht wurde, durch Ringschluss mit einem Amin, welches ja ebenfalls in der Hantzsch-Reagenz vorhanden ist, entstehen.

2.5 Druckabhängigkeit der Messung

Bis zu einem Gerätevordruck von ungefähr 600 hPa konnte in Laborexperimenten, bei denen ein Kalibrationsgasgemisch aus Nullluft und Luft aus einem Permeationsofen direkt mit PFA-Schlauch an die Geräte angeschlossen und vermessen wurde, für beide Geräte bei Sicherstellung eines konstanten Messgasmassenflusses kein Druckeffekt auf die Messergebnisse nachgewiesen werden.

2.6 Bypass mit Filterkartuschen für „Gasnullungen“

Um während der UTOPIHAN- und GABRIEL-Flugzeugmesskampagnen eine unabhängige Nullluftversorgung an Bord des Learjets zur Verfügung zu haben, wurde als Teil der Einlasssysteme ein Bypass mit zwei Filterkartuschen entwickelt. Dieser erlaubte es, die geräteinterne Nullung, bei der die Messluft über kleine Kartuschen mit Hopkalit im Falle von HCHO und Purafil[©] im Falle der Peroxide gezogen wird, auf praktisch den gesamten Einlass mit Ausnahme des kurzen, außerhalb der Flugzeugaußenhaut befindlichen Teils zu erweitern. Diese Mitberücksichtigung des Einlasses bei der Kalibration der Geräte erweist sich insbesondere bei langen Einlassleitungen (wie bei der Bodenmesskampagne HOHPEX04 am Observatorium Hohenpeißenberg, siehe späteres Kapitel), sowie großen Oberflächen im Einlass (Pumpen) kombiniert mit rasch sich ändernden Konzentrations- und Druckverhältnissen (UTOPIHAN, siehe Kapitel zum Einfluss von Konvektion auf das HCHO-Budget) als notwendig. Außerdem ist eine Herstellung von Nullluft aus Außenluft mit möglichst selektiven Katalysatoren generell einer Herstellung aus Kabinenluft oder Flaschenluft vorzuziehen, um die Gasmatrix sonst möglichst wenig zu verändern. Es muss aber gesagt werden, dass der verwendete Hopkalit-Katalysator neben CO auch Ozon praktisch vollständig umsetzt. Für die nachträgliche Korrektur einer bekannten Ozoninterferenz der Geräte ist diese Tatsache allerdings von Vorteil, da dann die Nullsignale schon „ozonbereinigt“ sind (siehe auch Kapitel zur Ozoninterferenz der Geräte).

Der Bypass (Gesamtlänge etwa 1 m) bestand aus $1/4''$ PFA-Schlauch mit zwei hintereinandergeschalteten, unterschiedlich großen Filterkartuschen mit Strömungsverteilern zur optimalen, möglichst vom Abstand zur Symmetrieachse unabhängigen Durchströmung, und einem aus PMMA (Plexiglas[©]) gefertigten, klaren rohrförmigen Mittelteil, der das Erkennen der Indikatorfarbe der Trockenkartusche ermöglichte. Die in Strömungsrichtung erste, größere Kartusche (Trockenkartusche) vom Typ IAH-434 wurde gefüllt mit Kieselgel mit Indikator (Blaugel) Typ IAC-502, die in Strömungsrichtung zweite, kleinere Kartusche (Katalysatorkartusche) vom

Typ IAH-432 mit Hopkalit vom Typ IAC-330 (alle Typangaben Infiltec, Speyer). Die Dimensionierung der Kartuschen wurde dabei so gewählt, dass erstens bei den auftretenden Flüssen kein wesentlicher Druckabfall auftritt und zweitens eine nach Herstellerangaben ausreichende Kontaktzeit mit dem Filtermaterial garantiert ist.

2.7 Permeationsquellen als Gasphasenstandards

Die benutzten Permeationsquellen sind im Detail in *Wagner* [2000], *Wagner et al.* [2001] und *Kormann et al.* [2002] beschrieben. Für Formaldehyd wurden kommerziell erhältliche Permeationsröhrchen verwendet (VICI, Schenkon, Schweiz; AERO-LASER), für H_2O_2 wurde eine mit Methanol thermisch stabilisierte H_2O_2 -Lösung (VWR) unter die Glas-Fritte eines Kolbens gegeben. Über dieser ist im abgeschlossenen Luftvolumen des Kolbens ein PE-Schlauch platziert, durch den Nullluft geleitet wird. Der Nullluftstrom betrug für beide Permeationsöfen $\approx 40 \text{ sccm}^3$, und die Temperatur wurde bei konstant 70°C (HCHO) beziehungsweise 40°C (H_2O_2) gehalten, nachdem zuvor zu Testzwecken für H_2O_2 bei mehreren Temperaturen die Permeationsrate bestimmt worden war.

Die HCHO-Permeationsrate wurde gravimetrisch bestimmt, die von H_2O_2 , indem der Gasphasenstandard durch Waschflaschen geleitet und die Flüssigphasenkonzentration mit MnO_4^- und einer Extinktionsmessung mit TiCl_4 [*Pilz und Johann*, 1974] vermessen wurde. Ein zusätzlicher Gegencheck erfolgte durch Messung des Flüssigstandards mit dem fluorometrischen Verfahren.

2.8 Datenerfassung

Für die Datenerfassung wurde ein V25-System verwendet, welches auch die geregelte Stromversorgung für die Ventile und während der UTOPIHAN-Messkampagne zusätzlich für die verwendeten Pumpen sicherstellte. Neben den von den Geräten selbst abfragbaren Parametern, den Druckwerten am Beginn des Einlasses und Temperaturwerten an den PMTs wurden während UTOPIHAN auch der Druck im „Constant Pressure“-Bereich vor den Geräten und die Temperaturen an zwei der Pumpenköpfe mitgeschrieben. Auf Grund eines während der UTOPIHAN-Kampagne einige Male im HCHO-Signal aufgetretenen, unerklärlichen, plötzlichen Signalsprungs, der wegen der Zeitauflösung des Gerätes nur elektronisch bedingt sein konnte, wurden nach UTOPIHAN III Zwischenstecker für die geräteinterne Versorgungsplatine der PMTs beider Geräte gebaut, welche ab dieser Zeit zum Mitschreiben der PMT-Versorgungs- und Steuerspannung benutzt wurden. Nach dem Ersetzen des entsprechenden PMTs durch eine neue Einheit im Formaldehydgerät traten diese Sprünge allerdings nie mehr auf.

2.9 Gerätespezifikationen

Die Nachweisgrenze (*NG*, engl. detection limit, DL) der beiden Geräte wurde als Mittelwert der 1σ -Variabilität des Rauschens (Aufzeichnungsperiode $\Delta t = 3 \text{ s}$)

³Die Definition des Standardkubikzentimeters pro Minute ergibt sich genau wie die des Standardliters pro Minute als der zu dem entsprechenden Volumenfluss bei STP korrespondierende Massenfluss.

des driftkorrigierten Nullsignals (Headline Filters Nullluftgenerator) aus zwei Laborversuchen bestimmt. Dabei wurden die Geräte inklusive des für UTOPIHAN entwickelten Einlasssystems betrieben. Daraus ergibt sich

$$NG(HCHO) = 0,043 \text{ ppbv}$$

für Formaldehyd und

$$NG(H_2O_2) = 0,029 \text{ ppbv}$$

für das H₂O₂-Mischungsverhältnis sowie

$$NG(CH_3OOH, org.Peroxid) < 0,029 \text{ ppbv}$$

für die obere Abschätzung von CH₃OOH beziehungsweise organischem Peroxid. Die Präzision oder Wiederholbarkeit P (engl. precision) (1σ des Kalibrationssignals⁴) wurde aus denselben Messungen bestimmt zu

$$P(X)[ppbv] = \begin{cases} \max(c(HCHO)[ppbv] \cdot 0,0171, 0,043 \text{ ppbv}) & , X = HCHO \\ \max(c(H_2O_2)[ppbv] \cdot 0,00779, 0,029 \text{ ppbv}) & , X = H_2O_2 \end{cases}$$

oder

$$P(X)[\%] = \begin{cases} 14,3\% & , X = HCHO \\ 9,7\% & , X = H_2O_2 \\ < 9,7\% & , X = \{CH_3OOH, org.Peroxid\} \end{cases}$$

bei $[X] = 0,3 \text{ ppbv}$. Präzision und Nachweisgrenze des Peroxidgerätes liegen für die organischen Peroxide deshalb niedriger, da für deren Berechnung in erster Nähe nur 1 Kanal verwendet wird.

Die Absolutgenauigkeit G (engl. accuracy) liegt bei

$$G(X)[\%] = \begin{cases} 20,6\% & , X = HCHO \\ 11,1\% & , X = H_2O_2 \\ 22,9\% & , X = \{CH_3OOH, org.Peroxid\} \end{cases}$$

für $[X] = 0,3 \text{ ppbv}$ und $[O_3] = 200 \text{ ppbv}$. Die Relativangaben der Präzision enthalten die Fehler der Flüssigstandardkonzentration ($\pm 6\%$ für HCHO, $\pm 0,3\%$ für H₂O₂) und der Einlasseffizienz (siehe Kapitel zum Einfluss von Konvektion auf das HCHO-Budget; $\pm 2\%$ für HCHO und $\pm 4\%$ für H₂O₂ während UTOPIHAN II), die der Genauigkeit zusätzlich den Fehler einer Ozoninterferenzkorrektur, die für die Feldmessungen auf die Daten angewendet werden musste. Für die Berechnung der Genauigkeit der oberen Abschätzung von CH₃OOH beziehungsweise organischem Peroxid wurde die Annahme eines zusätzlichen maximalen Fehlers der angenommenen „Stripping“-Effizienz von 20% gemacht. Um die genaue Größe der Ozoninterferenz zu bestimmen, wurden umfangreiche Laborexperimente in der Zeit zwischen den UTOPIHAN II - und III - Kampagnen durchgeführt (siehe Kapitel zur Ozoninterferenz). Diese Ozoninterferenz führt zur notwendigen Annahme eines weiteren, systematischen Fehlers von $< +25\%$ für H₂O₂ und $< +29\%$ für HCHO

⁴Die Mischungsverhältnisse der Kalibrationsgase betragen $(7,77 \pm 0,13) \text{ ppbv}$ für H₂O₂ und $(4,96 \pm 0,07) \text{ ppbv}$ für HCHO.

(Angaben wiederum für oben genannte HCHO- und H₂O₂-Mischungsverhältnisse sowie 50 *ppbv* Ozon). Für zukünftige Messkampagnen ließe sich die Ozonkorrektur, die wegen des systematischen Fehlers einen großen Anteil an der Gesamtunsicherheit der Messdaten hat, zumindest für das HCHO-Gerät vermeiden, indem das zu messende Gas im Einlass mit NO titriert wird (siehe zum Beispiel *Tanner et al.* [1986] oder *Keuken et al.* [1988]), wobei dann Tests notwendig wären, um unerwünschte Formaldehydproduktion im Einlass zu auszuschließen. Da aber während der UTOPIHAN-Kampagne ein gemeinsamer Einlass für beide Geräte verwendet wurde und das H₂O₂-Gerät wahrscheinlich eine zusätzliche NO-Interferenz aufweist [*Ischiropoulos et al.*, 1996; AEROLASER], wurde diese Idee aufgegeben. Für die HOHPEX04-Bodenmesskampagne wäre eine Realisierung möglich gewesen, die erwarteten Ozonkonzentrationen lagen aber in einem so niedrigen Bereich, dass der durch die Korrektur bedingte Fehler eh relativ klein ist. Eine umfangreiche Übersicht zum Thema Ozonentfernung bei verschiedenen luftchemischen Analysemethoden mit Vor- und Nachteilen bietet zum Beispiel *Helmig* [1997]. Für das Formaldehydgerät musste bei der Auswertung der Daten eine Zeitverzögerung von 240 s berücksichtigt werden; für das Peroxidgerät lag dieser Wert bei 200 s.

Kapitel 3

Die Ozoninterferenz des Peroxid- und Formaldehydmessgerätes

3.1 Ziele dieser Untersuchung

Schon zu Beginn dieser Arbeit war aus den Angaben in der Dokumentation der kommerziell erhältlichen HCHO- und Peroxidmessgeräte [AEROLASER; AEROLASER2] und Ergebnissen einer früheren Studie mit dem gleichen Formaldehydanalysator [Kormann *et al.*, 2003] bekannt, dass beide Geräte neben anderen, bei atmosphärischen Messungen in der Troposphäre unbedeutenden Interferenzen auch eine Ozoninterferenz aufweisen, die signifikant ist. Die Angaben in der Betriebsanleitung des HCHO-Geräts zur Größe der Interferenz ($< 1 : 4000 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ [AEROLASER2]) stehen dabei allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen, zu denen die Kormann *et al.* [2003]-Studie kommt ($(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ pptv/pptv}$ aus einer Stratosphärenkorrelation von HCHO mit Ozon für die MINOS-Kampagne, $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ pptv/pptv}$ aus einer Laborstudie). Für die H_2O_2 -Messung wird in AEROLASER ein Wert von $\frac{30 \text{ pptv}}{100 \text{ ppbv}} = 3 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Auch in der Literatur finden sich Hinweise auf Ozoninterferenzen bei der verwendeten nasschemischen Messtechnik (siehe Abschnitt 3.2).

Um mit den beiden Geräten gewonnene Feldmessdaten speziell aus der mittleren und oberen Troposphäre, wo man für Formaldehyd beziehungsweise die Peroxide teils sehr niedrige Mischungsverhältnisse im Bereich der Nachweisgrenze erwartet, zuverlässig korrigieren zu können, war es deshalb unabdingbar, diese Interferenz genauer zu charakterisieren. Wegen des durch die Kampagnenplanung vorgegebenen Zeitdrucks zu Beginn dieser Arbeit war die Durchführung der dazu notwendigen Laborexperimente jedoch erst zwischen der UTOPIHAN II - und UTOPIHAN III - Messkampagne möglich. Deshalb wurden für eine vorläufige Korrektur der UTOPIHAN II - Daten zunächst Werte verwendet, welche aus stratosphärischen Korrelationen der Spezies mit Ozon abgeleitet wurden unter der Annahme, dass Peroxide und Formaldehyd in der Stratosphäre sehr niedrige Mischungsverhältnisse aufweisen sollten.

3.2 Frühere Beobachtungen und Untersuchungen zur Ozoninterferenz nasschemischer Messverfahren für Peroxide und Formaldehyd

Schon in den frühen achtziger Jahren konnten Laborexperimente zeigen, dass Wasserstoffperoxid bei der Durchleitung von Ozon durch Wasser in Glas- oder Tetrafluoroethylen (TFE) - Waschflaschen gebildet wird [Stahelin und Hoigné, 1982; Heikes, 1984]. Die Ergebnisse der ersteren Studie, welche das Auftreten von H_2O_2 auf die Bildung als Zwischenprodukt in einem durch Hydroxidionen initiierten Ozonabbau in Wasser erklärt, wurden teilweise durch die Ergebnisse der letzteren Arbeit widerlegt, welche eine Kombination aus Oberflächen- und Flüssigphasenchemie annimmt. Diese schließt eine Oberflächenadsorption und/oder -reaktion von O_3 mit nachfolgender Reaktion der Produkte mit Wasser oder darin enthaltenen Verunreinigungen ein. Außerdem könnten dieser Studie zufolge nach Aika und Lunsford [1977], Aika und Lunsford [1978], Takita und Lunsford [1979], Takita [1980] und Iwamoto und Lunsford [1980] auf Glasoberflächen bei der metalloxidkatalysierten Oxidation organischer Verbindungen wie Alkanen und Alkenen organische Radikale entstehen, welche zu organischem Peroxid und partiell oxidierten Verbindungen wie HCHO weiterreagieren können. Dies wäre dann auch für eine geräteinterne Ozoninterferenz des Hantzsch-Messverfahrens von Bedeutung.

In der zweiten Hälfte der achtziger Jahre wurden bei Messungen von H_2O_2 mit zwei vom Prinzip her dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messverfahren ähnlichen Aufbauten Ozoninterferenzen festgestellt, die sich neben der Ozonkonzentration als von weiteren Parametern wie dem Oberflächenmaterial abhängig zeigten [Tanner et al., 1986; Keuken et al., 1988]. In beiden Fällen konnte die Interferenz durch Titration der Analysenluft mit NO unterbunden werden.

Die Ergebnisse der neueren Studien von Hasson et al. [2001b] und Hasson et al. [2001a] geben Hinweise auf den möglichen Mechanismus einer Ozoninterferenz des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Peroxid-Messverfahrens schon im Einlasssystem: Bei der Gasphasen-Ozonolyse von Alkenen in feuchter Luft werden Peroxide gebildet. Alkene könnten neben anderen organischen Verbindungen eventuell aus dem Membranmaterial durch die PTFE-Beschichtung in die Pumpenkammer der Membranpumpen gelangen. Ein solcher Mechanismus würde eine Abhängigkeit der H_2O_2 -Interferenz vom Wassergehalt der Luft implizieren.

Für das HCHO-Messverfahren liegen in der Literatur ebenfalls verschiedene Hinweise auf mögliche Quellen einer Ozoninterferenz in Einlasssystemen vor. So konnte schon de Meijere [1979] zeigen, dass bei der „trockenen Ozonisierung“ auf Kieselgel adsorbierte gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ebenfalls adsorbiertem Ozon reagieren. Eine entsprechende Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach dem Criegee-Mechanismus auf PFA-Oberflächen würde zur Bildung von Carbonylen führen. Ähnliche Reaktionen mit Isopren und verschiedenen Aromaten sind in der Literatur der achtziger und neunziger Jahre beschrieben [Wu et al., 1984; Rodler und Birks, 1994; Schutt et al., 1996]. Auch hierbei entstehen nachweislich beziehungsweise höchstwahrscheinlich HCHO und/oder andere Carbonyle. Thomas et al. [2001] fanden sowohl unter trockenen als auch feuchten Bedingungen eine Bildung von HCHO, wenn monomolekulare Schichten endständiger Alkene Ozon ausgesetzt wurden. Unter trockenen Bedingungen war hierbei die Formaldehydpro-

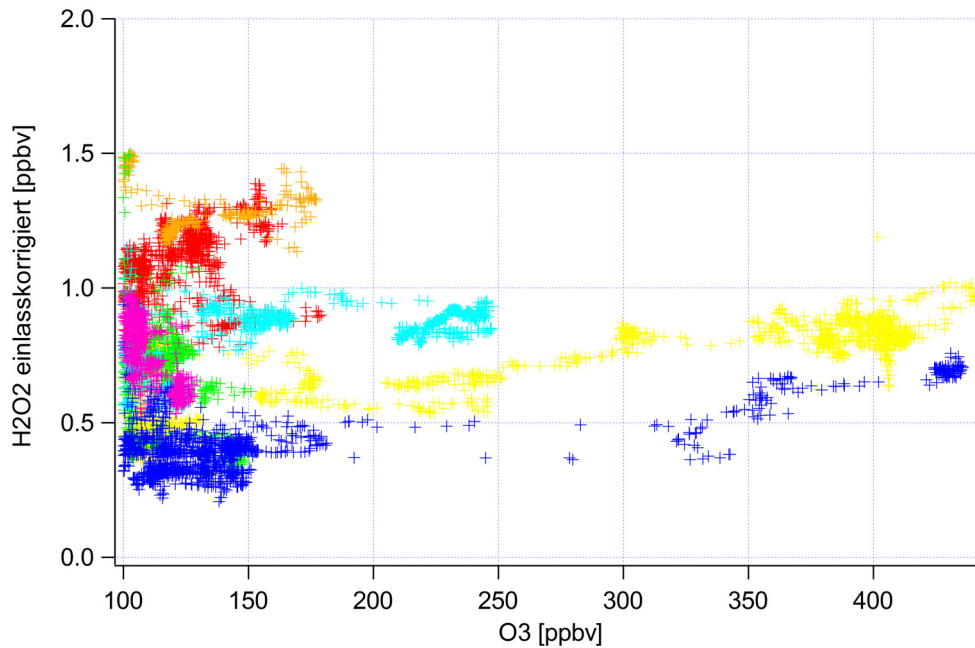


Abbildung 3.1: Darstellung der H_2O_2 -Daten gegen Ozon in Form der Mischungsverhältnisse für $O_3 > 100$ ppbv für UTOPIHAN II; Daten der verschiedenen Flüge sind in verschiedenen Farben dargestellt von rot (Flug 4) über orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau bis violett (Flug 10)

duktion effektiver.

Kormann et al. [2003] schließen allerdings aus Labormessungen mit dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Formaldehyd-Monitor auf eine im Wesentlichen im Gerät selbst liegende Ursache der Ozoninterferenz, wenn auch eine Sekundärproduktion im Einlass in der Studie nicht ausgeschlossen werden konnte. Eine detaillierte Zusammenfassung früherer Literatur zum Thema findet sich im Anhang.

3.3 Stratosphärische Korrelationen von HCHO und H_2O_2 mit O_3

Aus den UTOPIHAN II - Daten wurden als erste, grobe Abschätzung der Ozoninterferenz der beiden Geräte Korrelationen der beiden Spezies HCHO und H_2O_2 mit Ozon abgeleitet. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen eine Darstellung aller gemessenen Datenpunkte mit $O_3 > 100$ ppbv, wobei auf der y-Achse H_2O_2 beziehungsweise HCHO gegen O_3 auf der x-Achse aufgetragen ist.

Aus diesen Darstellungen ergeben sich als graphische Abschätzung aus den niedrigsten, bei hohen O_3 -Mischungsverhältnissen gemessenen und gasnullkorrigierten H_2O_2 - und HCHO-Mischungsverhältnissen folgende Werte für die Ozoninterferenz:

$$Interferenz(O_3)(X)[pptv/pptv] \approx \begin{cases} (1,625 \pm 0,687) \cdot 10^{-3} & , X = HCHO \\ (9,577 \pm 3,891) \cdot 10^{-4} & , X = H_2O_2 \end{cases}$$

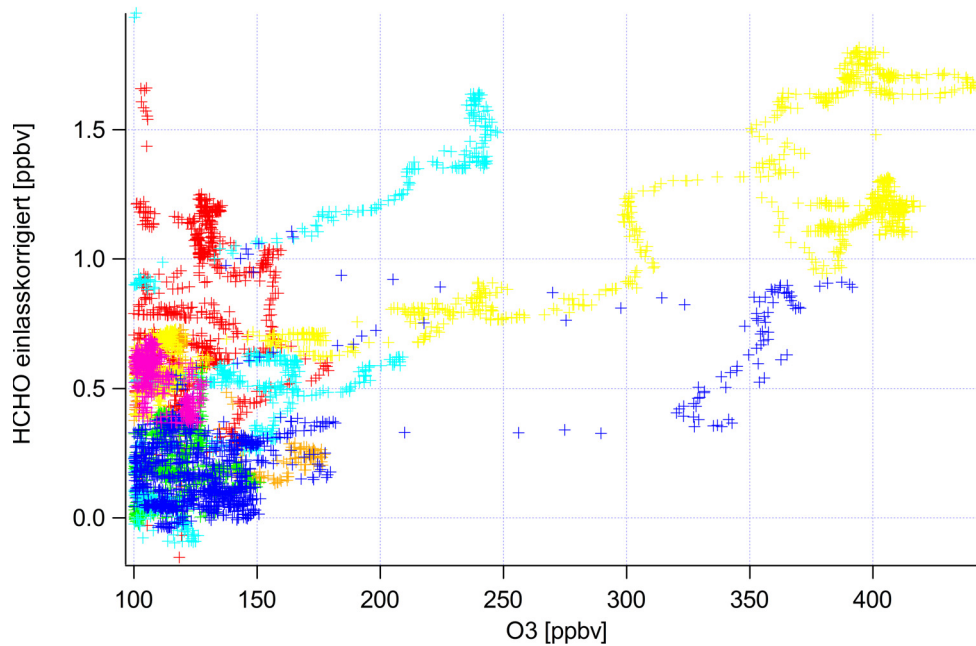


Abbildung 3.2: wie Abb. 3.1, aber für HCHO

Die relativ großen Schwankungen des Zusammenhangs von Wasserstoffperoxid und HCHO mit Ozon in der Stratosphäre sogar innerhalb ein und desselben Fluges können eventuell der in beiden Fällen starken Abhängigkeit der Ozoninterferenz von der Einlasskonditionierung (insbesondere Wasserdampf für H_2O_2 und organische Verbindungen für HCHO) zugeschrieben werden (siehe Abschnitte 3.4.2 und 3.4.2).

3.4 Laboruntersuchungen im Rahmen der Ozoninterferenz-Studie

3.4.1 Tests zur Untersuchung der Herkunft des Offsets im Einlass

Um die Ursache der Offsets zu untersuchen, die während der früheren Labor- und Feldmessungen zwischen den Flüssig- und den Gasnullwerten beobachtet worden waren, wurde zunächst eine Testmessung bei einem Einlassdruck von $p \approx 150 \text{ hPa}$ mit Nullluft aus dem Nullluftgenerator durchgeführt derart, dass die Ozonkonzentration hinter den Pumpen des während UTOPIHAN verwendeten Einlasssystems registriert werden konnte (49-53467-297, Thermo Environmental Instruments, Franklin, USA). Diese Messungen ergaben bei Durchleitung der Luft durch den Einlass in „Außenluft“-Konfiguration (d.h. ohne den Bypass mit Trockenkartusche und Hopkalit-Filter) ein O_3 -Mischungsverhältnis zwischen 1 und 10 *ppbv*. Beim Umschalten der Luft auf den Bypass erhöhte sich das Mischungsverhältnis interessanterweise auf etwa 15 *ppbv*, obwohl Hopkalit Ozon effektiv zerstören sollte. Unter Berücksichtigung der Größenordnung der Ozoninterferenzen beider Geräte ($5 \cdot 10^{-4}$, s.u.) kann dies aber, selbst wenn die gemessenen O_3 -Mischungsverhältnisse signifikant sind, auf keinen Fall die beobachteten Offsets allein erklären, da der sich hieraus

ergebende Offset nur etwa $5 \cdot 10^{-4} \cdot 15 \text{ ppbv} = 7,5 \text{ pptv}$ beträgt und gegenüber den beobachteten Offsets von einer Größenordnung bis zu ungefähr $0,5 \text{ ppbv}$ vernachlässigbar klein ist. Eine theoretisch mögliche Ozonproduktion in den Pumpen des Einlasssystems (zum Beispiel durch elektrische Entladungen) kann also nicht die Ursache für die beobachteten Differenzen der Gasnull- von den Flüssignullwerten sein. Auch eine nicht hundertprozentige Effizienz der Ozonerstörung des Hopkalit-filters erscheint für die Erklärung der Offsets sehr unwahrscheinlich: Höhere Offsets traten nämlich auch (vereinzelt) am Boden sowie in der mittleren bis oberen Troposphäre bei relativ niedrigen Ozonmischungsverhältnissen auf, so dass in diesen Fällen selbst bei einer Zerstörungseffizienz für Ozon von 0% keine so hohen Offsets bewirkt würden.

Deshalb wurde ein weiteres Experiment unternommen dermaßen, dass die Luft hinter dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Nullluftgenerator und den Pumpen des Einlasssystems zusätzlich durch den ebenfalls dort erwähnten Methanreaktor geleitet wurde, welcher alle Kohlenwasserstoffe quantitativ oxidiert (nach Herstellerangaben beträgt das CH_4 -Mischungsverhältnis in der gereinigten Luft weniger als 1 ppbv) und HCHO und H_2O_2 ebenfalls komplett entfernt. Dieser Test zeigte nun endgültig, dass die positiven Gasnullwerte tatsächlich durch eine Produktion oder ein Ausgasen von H_2O_2 und HCHO oder einer oder mehrerer unbekannter, in beiden Fällen interferierender Verbindungen *auch ohne Ozon* und *in den Pumpen* bewirkt werden, da die Messwerte *mit* dem nachgeschalteten Reaktor nicht signifikant von Null verschieden waren (HCHO $(-0,0036 \pm 0,0604) \text{ ppbv}$, H_2O_2 $0,0028 \pm 0,0360$) bzw. $(0,0074 \pm 0,0192) \text{ ppbv}$), während bei ausgebautem Reaktor signifikant positive Werte gemessen wurden (HCHO $(0,1996 \pm 0,0712) \text{ ppbv}$, H_2O_2 $0,1432 \pm 0,0057$) bzw. $(0,1795 \pm 0,0125) \text{ ppbv}$). Unterstützt wird diese These dadurch, dass Gasnullungen mit *vorgeschaltetem* Nullluftgenerator und CH_4 -Reaktor immer noch Offsets aufweisen. Die Offsets bei den Gasnullungen während der Messflüge lassen sich damit auch nicht allein als Artefakt auf Grund von Driften der Flüssignullwerte erklären (während des Laborexperiments wurden häufig Flüssigkalibrationen durchgeführt, um eine unbemerkte Drift auszuschließen), sondern sind zumindest teilweise physikalischer Natur.

3.4.2 Vermessung der Ozoninterferenz

Voruntersuchungen

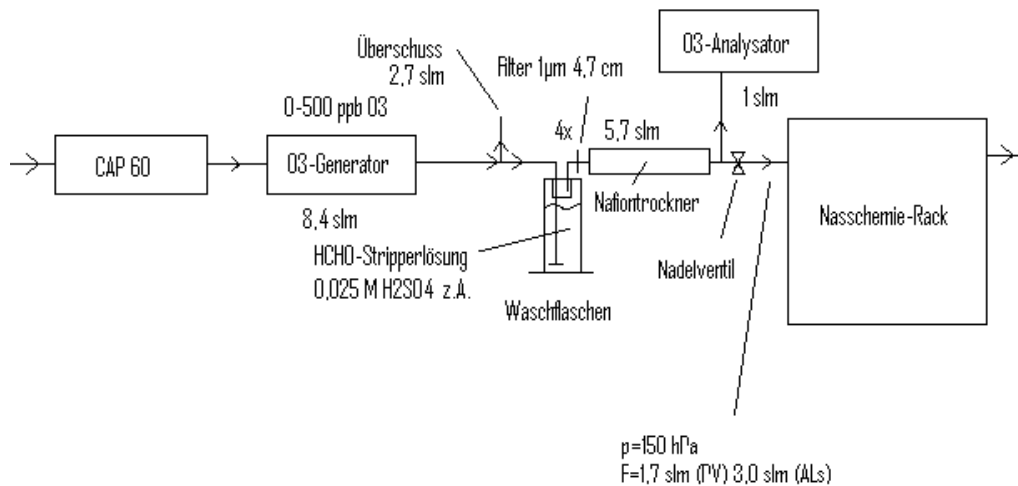
Zwei Experimente, die zu Beginn der Ozoninterferenz-Studie durchgeführt wurden, konnten zeigen, dass

- bei Verwendung des Nullluftgenerators ohne zusätzlichen Einsatz des CH_4 -Reaktors in dem für die Studie benutzten Ozongenerator (49PS, Thermo Environmental Instruments) nicht nur signifikante Mengen H_2O_2 , sondern vielleicht auch HCHO ($\approx 0,9 \text{ ppbv}$ bei $O_3 \approx 560 \text{ ppbv}$) gebildet werden (bis zu $0,1 \text{ ppmv}$ CH_4 in der so erzeugten Nullluft)
- die Auswascheffizienz der später im Rahmen der Interferenz-Studie verwendeten Waschflaschen mit destilliertem Wasser (Analysenqualität) für HCHO ungefähr 99,6% (nach 4 in Serie geschalteten Waschflaschen) und für H_2O_2 etwa 98% (schon nach 1 Waschflasche) beträgt

Dazu wurde im ersten Fall die Luft drei Tage lang hinter dem Ozongenerator ($F = 8,4 \text{ slm}$) durch 5 mit HCHO-Stripperlösung gefüllte Waschflaschen in Serie geführt und die Flüssigphase nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf die ursprünglichen Volumina (Verdunstung) mit dem HCHO-Gerät vermessen. Aus der Summe der in den Waschflaschen gefundenen Konzentrationen und der Sammelzeit wurde das Gasphasenmischungsverhältnis bestimmt. Im zweiten Fall wurde dagegen Kalibrationsgas ebenfalls drei Tage lang durch die 5 Waschflaschen, die jetzt mit destilliertem Wasser befüllt und in Alufolie gewickelt in einem Eisbad aufbewahrt wurden, geführt. Der Schutz vor Licht und Wärme sollte einen eventuellen chemischen Abbau der beiden Spezies während der Sammelzeit verhindern oder zumindest verlangsamen. Für die Vermessung der Flüssigphase wurden dann die Sammelproben mit destilliertem Wasser auf die Anfangsvolumina wieder aufgefüllt und anschließend 1:100 mit Stripperlösung (HCHO) beziehungsweise destilliertem Wasser (H_2O_2) verdünnt. Hierbei war die Verwendung von Stripperlösung für HCHO notwendig, da sich zeigte, dass Flüssigstandards von Formaldehyd in destilliertem Wasser, Stripperlösung und einer wässrigen Schwefelsäurelösung der doppelten Konzentration wie in der Stripperlösung unterschiedliche Messsignale liefern.

Erste Ozoninterferenz-Studie

Abbildung 3.3 zeigt den Laboraufbau, wie er am Ende der ersten Phase der Ozoninterferenz-Studie benutzt wurde. Um das wie zuvor gezeigt eventuell im Ozongenerator entstehende H_2O_2 und HCHO effektiv aus dem Gasstrom zu entfernen, wurden vier mit HCHO-Stripperlösung befüllte Waschflaschen in Serie geschaltet. In anfänglichen Versuchen wurde, nachdem sich ein Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die Ozoninterferenz insbesondere des H_2O_2 -Geräts manifestiert hatte, hinter den die Luft befeuchtenden Waschflaschen eine Kühlschleife (ca. $2 \text{ m } 1/2$ "-PFA-Schlauch in Eisbad) verwendet, um die Luft zu trocknen. Man erkennt, dass die im Nullluftgenerator erzeugte Nullluft (ca. $8,4 \text{ slm}$, der CH_4 -Reaktor stand erst in der zweiten Interferenz-Studie zur Verfügung) durch den Ozongenerator geleitet wird. Der Ozongenerator konnte bei diesem Massenfluss auf stabile O_3 -Mischungsverhältnisse zwischen 0 und 500 ppbv eingestellt werden. Da die Analysenluft von hinten durch die Waschflaschen zum Ozonmessgerät und den beiden AEROLASER-Geräten („Nasschemie-Rack“) gesaugt wurde (inklusive der am Proportionalventil des „Constant Pressure“-Einlasses (Druck vor dem Einlass $p_1 \approx 150 \text{ hPa}$, vor den Geräten $p_2 = 1050 \text{ hPa}$) abfließenden Luft ca. $5,7 \text{ slm}$), war vor den Waschflaschen ein T-Stück mit einem etwa 10 cm langen $1/4$ "-PFA-Schlauch als Überschussleitung eingebaut. Das $1 \mu\text{m}$ -Teflonfilter mit $4,7 \text{ cm}$ Durchmesser verhinderte ein Eindringen von Tröpfchen in die empfindliche Optik des Ozonanalysators. Vor den beiden Messgeräten befand sich ein Nadelventil, mit dem der Druck p_1 eingestellt werden konnte. Da sich im Verlauf der Experimente zeigte, dass bei der Trocknung der Luft mit Hilfe der Kühlfalle eine sehr starke Kondensation auftrat, welche rasch zum Herausspritzen des Wassers in den nachfolgenden Gasstrom führte, wurden die beiden letzten der in Serie geschalteten Waschflaschen in einem Eisbad platziert und die Kühlschleife aus dem Versuchsaufbau entfernt. Dies erwies sich als sehr effektive Maßnahme, die den Austritt verdampften Wassers aus den Waschflaschen drastisch reduzierte. In den späteren Versuchen wurde aber zur noch effektiveren Lufttrocknung ein Nafiontrockner, der mit (relativ) trockener Haus-



2 letzte Kühlfallen in Eisbad, um Taupunkt zu verkleinern und Kondensation zu verringern

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der ersten Ozoninterferenz-Studie; Erläuterungen siehe Text

druckluft im Gegenstrom betrieben wurde, eingebaut. Das Ergebnis dieses ersten Teils der Ozoninterferenz-Studie ist in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt. Für HCHO sind die mit dem eingebauten Nafiontrockner erhaltenen Messwerte ausgelassen, da sich herausstellte, dass der Trockner zwar relativ gut den Wasserdampf aus der Analysenluft entfernte, dafür aber offensichtlich organische Verunreinigungen abgab, die fast zu einer Verdopplung der Interferenz des HCHO-Gerätes führten.

Aus Abbildung 3.4 ist ersichtlich, dass der hier festgestellte Wert der Interferenz für H_2O_2 von ungefähr $1,8 \cdot 10^{-3}$ fast doppelt so groß ist wie der Wert, der zuvor aus den stratosphärischen Daten gewonnen wurde. Das liegt im Wesentlichen daran, dass die Ozoninterferenz des H_2O_2 -Gerätes, wie aus dem Vergleich der Messungen mit verschiedenen Trocknungsmethoden klar wird, stark von der Wasserdampfkonzentration als zusätzlichem Parameter abhängt. Abbildung 3.4 zeigt dagegen einen Wert von etwa $1,6 \cdot 10^{-3}$ für die Interferenz des HCHO-Gerätes, der in erster Näherung mit der Abschätzung aus den Stratosphärendaten übereinstimmt.

Für eine vorläufige Korrektur der Daten der UTOPIHAN II - Kampagne ergaben sich demnach mit der Annahme, dass die gefundene Interferenz eine reine geräteinterne Interferenz ist, und der mittleren Einlasseffizienz von $(85 \pm 4)\%$ für H_2O_2 beziehungsweise $(69 \pm 2)\%$ für HCHO (siehe auch Abschnitt 4.1.1) Korrekturwerte von $0,00209 \text{ ppbv/ppbv}$ (H_2O_2) und $0,00230 \text{ ppbv/ppbv}$ (HCHO).

Zweite Ozoninterferenz-Studie

Im weiteren Verlauf der Laborexperimente wurde versucht, das Wasserdampfmischungsverhältnis mit Hilfe eines 5 \AA Molekularsiebes weiter nach unten in Richtung stratosphärischer Bedingungen zu drücken (siehe Abb. 3.6). Dies wurde prinzipiell durch die Tatsache erleichtert, dass in den weiteren Versuchen wegen des nun hinter dem Nullluftgenerator eingebauten Methanreaktors das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen in der Analysenluft ausgeschlossen werden konnte, so dass

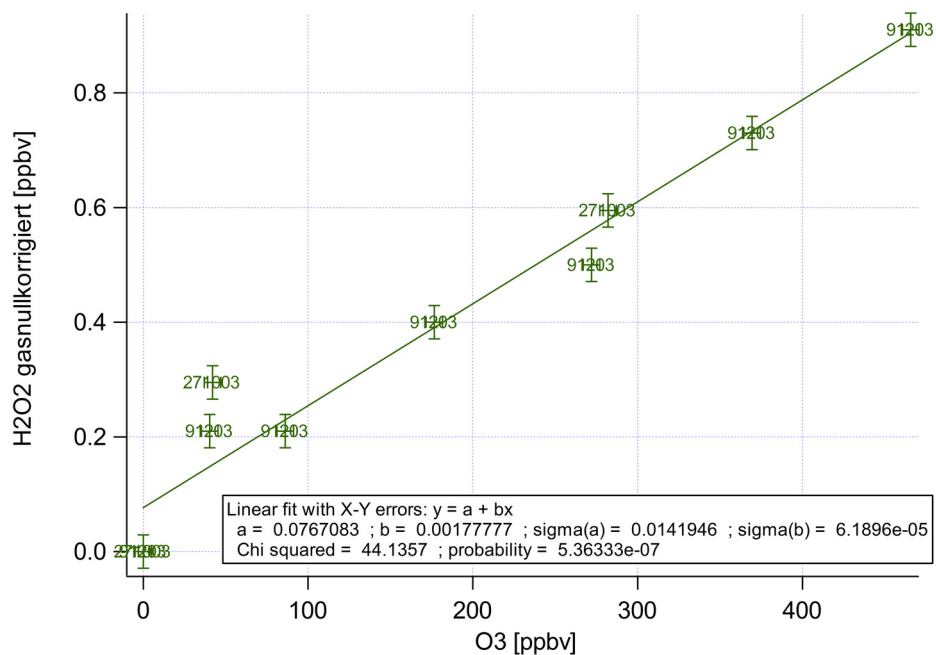


Abbildung 3.4: Ergebnis des ersten Teils der Ozoninterferenzstudie für H₂O₂; an den einzelnen Messpunkten ist jeweils das Datum der Messung angetragen; der Wert der Interferenz ergibt sich aus einer linearen Regression als die Zahl b im umrahmten Kasten

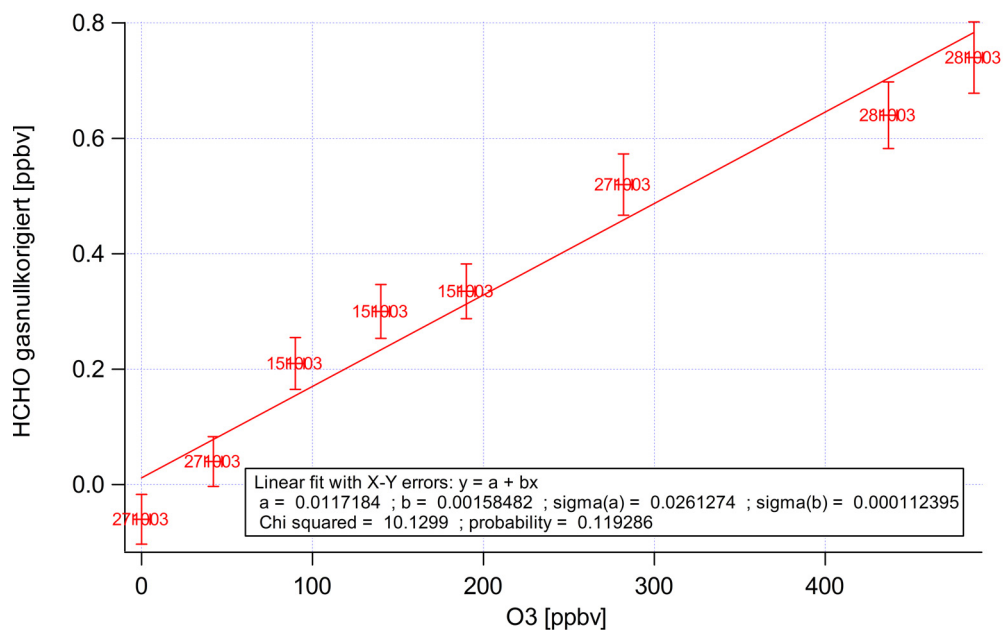


Abbildung 3.5: wie Abb. 3.4, aber für HCHO

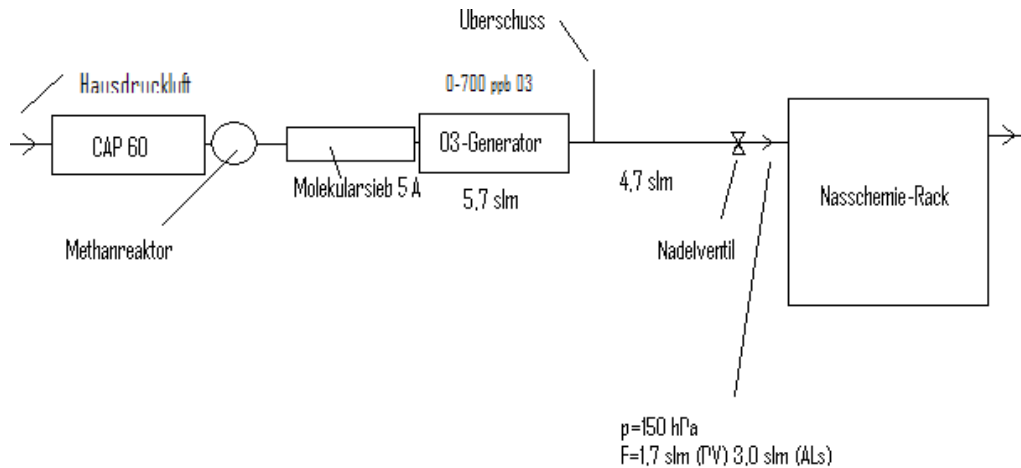


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der zweiten Ozoninterferenz-Studie, erste Konfiguration; Erläuterungen siehe Text

sich der Einsatz der Waschflaschen hinter dem Ozongenerator (bei vorgetrockneter Luft) erübrigte. Da nun ein geringerer Gesamtmassenfluss von nur noch etwa 5,7 *slm* benötigt wurde (Verzicht auf O₃-Analysator) konnte außerdem mit noch höheren Ozonmischungsverhältnissen bis zu 700 *ppbv* gearbeitet werden. Dabei zeigte sich jedoch ähnlich wie schon zuvor bei dem Nafiontrockner, dass die Trockenkartusche anscheinend organische Verbindungen ausgaste, die zur verstärkten Bildung von HCHO mit Ozon führten (bei O₃ = 0 *ppbv* wurde kein Offset beobachtet), obwohl die Kartusche zuvor mit Ethanol z.A. und mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und dann bei einigen hundert Grad Celsius mehrere Stunden vakuumgetrocknet worden war.

Schließlich wurde in einem letzten Veränderungsschritt des Aufbaus das Molekularsieb wieder entfernt und die Hausdruckluft durch „Synthetische Luft Scientific“ (Messer Griesheim, Frankfurt) mit einem Wassergehalt von weniger als 2 *ppmv* (Herstellerangaben) ersetzt (siehe Abb. 3.7). Die in dieser letzten Konfiguration erhaltenen Werte für die O₃-Interferenz wurden dann zusammen mit der jeweiligen Einlassseffizienz für die Berechnung der Korrektur für die UTOPIHAN II -, UTOPIHAN III - und HOHPEX04-Kampagnen verwendet, da die hier verwendeten Versuchsbedingungen am ehesten den stratosphärischen, mit den höchsten O₃-Mischungsverhältnissen verbundenen Bedingungen entsprechen. Wie die Abbildungen 3.8 bis 3.11 zeigen, unterscheidet sich die Größe der Interferenz mit und ohne den während der UTOPIHAN-Kampagne verwendeten Einlass für H₂O₂ und wahrscheinlich auch für HCHO. Dies impliziert, dass ein Teil der Interferenz nicht im Gerät, sondern im Einlass seinen Ursprung hat.

Somit ergibt sich schließlich mit den Steigungen *b* aus den dargestellten Graphen (alle bei geringen H₂O- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen deutlich kleiner als die aus den stratosphärischen Daten abgeschätzten Werte) und unter der Annahme, dass ein Anteil *x* der Interferenz im Einlass und ein Anteil *y* im Gerät stattfindet und der im Einlass produzierte Anteil der Interferenz einen Verlust mit dem Faktor

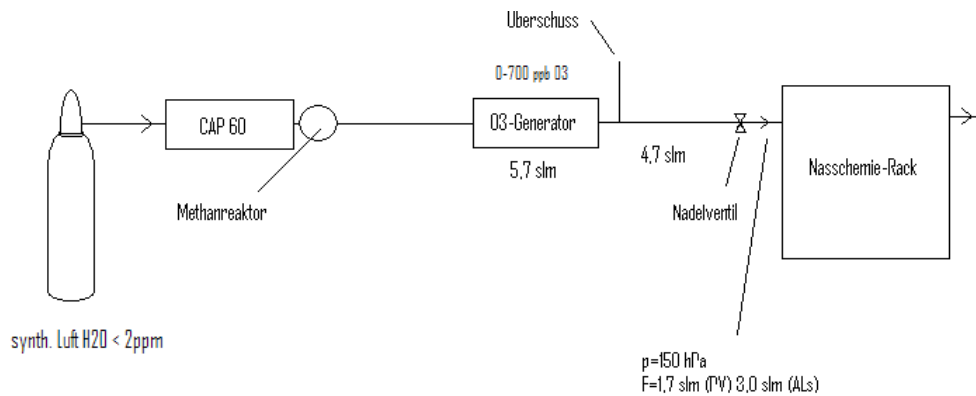


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der zweiten Ozoninterferenz-Studie, zweite Konfiguration; Erläuterungen siehe Text

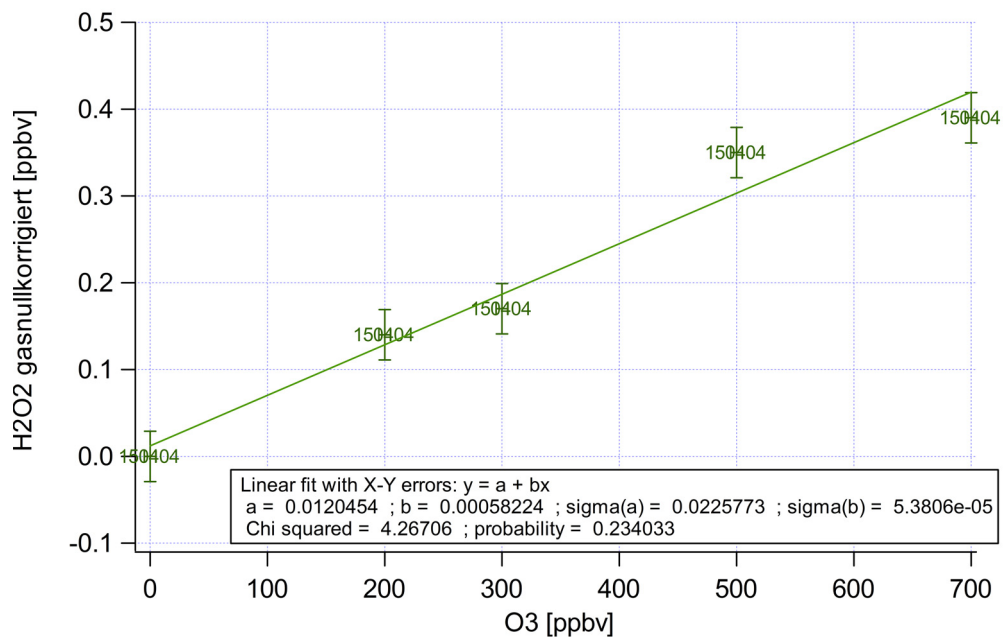


Abbildung 3.8: Ergebnis des zweiten Teils der Ozoninterferenzstudie für H_2O_2 mit dem in Abb. 3.7 gezeigten Versuchsaufbau *einschließlich* des UTOPIHAN-Einlasssystems; an den einzelnen Messpunkten ist jeweils das Datum der Messung angetragen; der Wert der Interferenz ergibt sich aus einer linearen Regression als die Zahl b im umrahmten Kasten

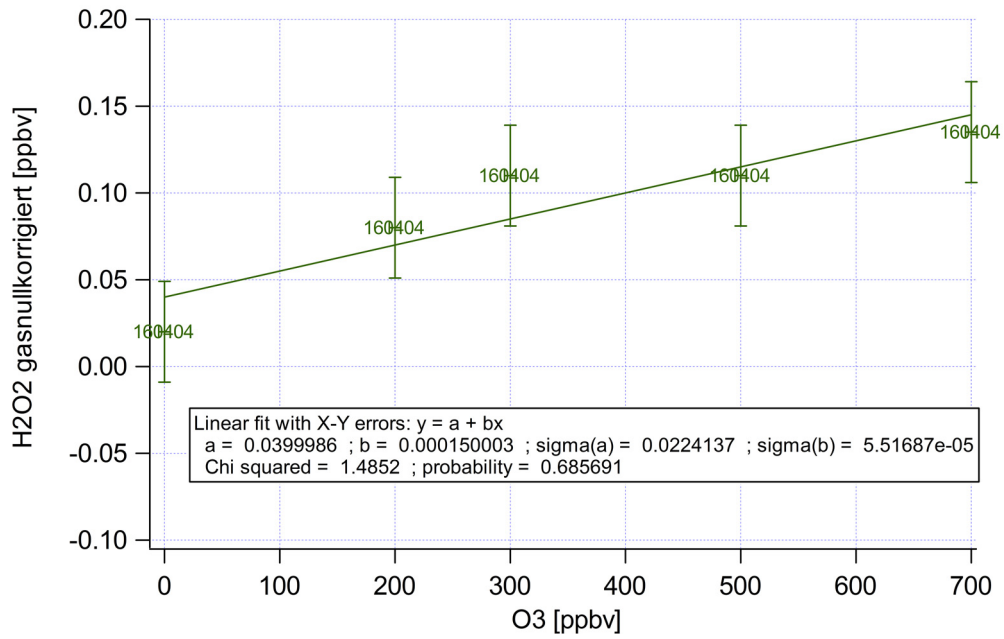


Abbildung 3.9: Wie Abb. 3.8, aber für denselben Versuchsaufbau *ohne* Durchleitung durch das UTOPIHAN-Einlasssystem

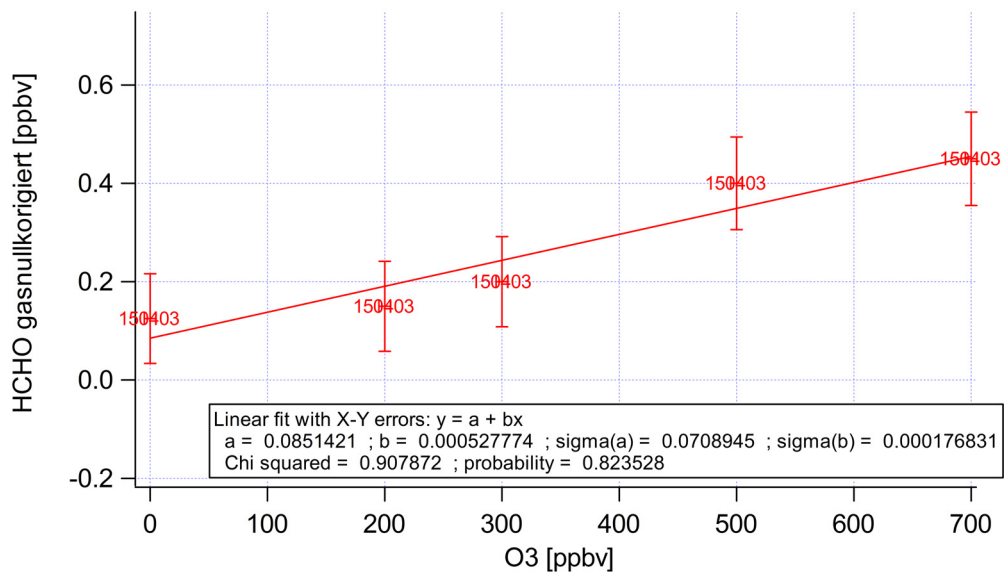


Abbildung 3.10: Wie Abb. 3.8, aber für HCHO

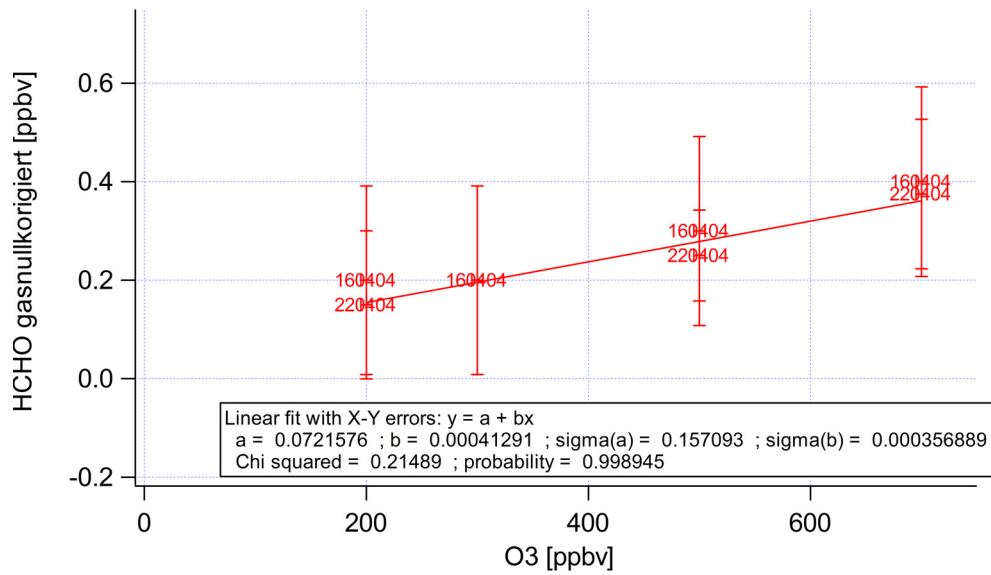


Abbildung 3.11: Wie Abb. 3.9, aber für HCHO

(1-Einlasseffizienz) erleidet:

$$\begin{aligned}
 b^*(X)[ppbv/ppbv] &= \left[b_{\text{direkt}} \cdot \left(\frac{1}{\text{einleff}} \right) + (b_{\text{Einlass}} - b_{\text{direkt}}) \right] \\
 &= b_{\text{Einlass}} + b_{\text{direkt}} \cdot \left(\frac{1 - \text{einleff}}{\text{einleff}} \right) \quad (3.1) \\
 X &= H_2O_2, HCHO
 \end{aligned}$$

mit dem Korrekturwert b^* , der Einlasseffizienz einleff , der Steigung für die Messung mit dem Einlass b_{Einlass} , der Steigung für die Messung ohne Einlass b_{direkt} sowie

$$b_{\text{Einlass}}(H_2O_2) = (0,000582 \pm 0,000054) \text{ ppbv/ppbv}$$

$$b_{\text{direkt}}(H_2O_2) = (0,000150 \pm 0,000055) \text{ ppbv/ppbv}$$

$$b_{\text{Einlass}}(HCHO) = (0,000528 \pm 0,000177) \text{ ppbv/ppbv}$$

$$b_{\text{direkt}}(HCHO) = (0,000413 \pm 0,000357) \text{ ppbv/ppbv}$$

$$y = \frac{b_{\text{direkt}}}{b_{\text{Einlass}}}$$

$$x = \frac{b_{\text{Einlass}} - b_{\text{direkt}}}{b_{\text{Einlass}}}$$

Bei einer Einlasseffizienz von 80% entspricht dies einem Korrekturwert b^* von ungefähr $6 \cdot 10^{-4}$ $ppbv/ppbv$ für beide Spezies. Die 1σ -Fehler von b aus der linearen Regression wurden als beste Schätzwerte für die Bestimmung des statischen Fehlers der O_3 -Interferenzkorrektur herangezogen, was zum Beispiel mit einer mittleren Einlasseffizienz von 80% für UTOPIHAN II für H_2O_2 zu

$$\Delta b^*(H_2O_2)[ppbv] = \pm 0,000056 \cdot O_3[ppbv]$$

und mit einer mittleren Einlasseffizienz von 73% für HCHO zu

$$\Delta b^*(HCHO)[ppbv] = \pm 0,000221 \cdot O_3[ppbv]$$

führt. Eine Möglichkeit, einen Eindruck von der Größe des systematischen Fehlers der O_3 -Interferenzkorrektur zu bekommen, welcher sich aus der zusätzlichen Abhängigkeit der Interferenz von weiteren Parametern wie der Konditionierung des Einlasssystems mit Wasserdampf und organischen Verbindungen ergibt, ist diejenige, die Differenz des Interferenzwertes mit dem Einlass, der unter feuchteren Bedingungen ($\tau \approx 0-10$ °C) mit nicht kohlenwasserstoffreicher Luft gewonnen wurde, von dem entsprechenden letzten Wert zu bilden. Bei dieser Vorgehensweise ergibt sich

$$0 < \Delta_{syst.O_3-Korr.}(H_2O_2)[ppbv] < +0,001509 \cdot O_3[ppbv]$$

das heißt

$$\begin{array}{ll} < +0,226 \text{ ppbv @ } 150 \text{ ppbv } O_3 & < +0,075 \text{ ppbv @ } 50 \text{ ppbv } O_3 \\ < +75\% \text{ @ } 0,3 \text{ ppbv } H_2O_2 & < +25\% \text{ @ } 0,3 \text{ ppbv } H_2O_2 \end{array}$$

beziehungsweise

$$0 < \Delta_{syst.O_3-Korr.}(HCHO)[ppbv] < +0,001769 \cdot O_3[ppbv]$$

das heißt

$$\begin{array}{ll} < +0,265 \text{ ppbv @ } 150 \text{ ppbv } O_3 & < +0,088 \text{ ppbv @ } 50 \text{ ppbv } O_3 \\ < +88\% \text{ @ } 0,3 \text{ ppbv } H_2O_2 & < +29\% \text{ @ } 0,3 \text{ ppbv } H_2O_2 \end{array}$$

Man sieht, dass die obere Abschätzung des systematischen Fehlers der Ozoninterferenzkorrektur den abgeschätzten statistischen Fehler um fast eine Größenordnung übertrifft. Das +-Zeichen bedeutet, dass die angewandte Interferenzkorrektur in feuchten und kohlenwasserstoffreichen Luftmassen eher zu klein und die korrigierten H_2O_2 - beziehungsweise HCHO-Messwerte daher zu hoch sind. Wenn man jedoch typische bodennahe Ozonmischungsverhältnisse betrachtet, so liegen diese eher im Bereich von 50 denn im Bereich von 100 $ppbv$, was wiederum heißt, dass für Mischungsverhältnisse > 300 $pptv$ Fehler kleiner als +25 und +29% zu erwarten sind. Selbst im Sommer, wenn die absolute Feuchte am höchsten ist, überschreiten die troposphärischen Ozonmischungsverhältnisse gewöhnlich nicht 100 $ppbv$, wobei außerdem auch noch die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse ihr saisonales Maximum erreichen, so dass die relativen Fehler für Mischungsverhältnisse der Spezies > 600 $pptv$ auch in der unteren und mittleren freien Troposphäre unter diesen Werten liegen. Auch die relativ gute Übereinstimmung der UTOPIHAN-Messdaten mit Ergebnissen des Globalmodells MATCH-MPIC (siehe auch Kapitel 5) unterstützt das Vertrauen in die troposphärischen Daten, die mit dem hier erläuterten

Korrekturverfahren gewonnen wurden. In der mittleren und oberen Troposphäre nimmt der absolute Wassergehalt rasch ab, parallel zu denjenigen kurzlebigen Verbindungen, die bodennahe Quellen besitzen (im „Hintergrund“-Fall ohne rasche Aufwärtsbewegungen bodennaher Luftmassen), so dass der maximal erwartete systematische Relativfehler zusammen mit den erwarteten H_2O_2 - und HCHO -Mischungsverhältnissen (Größenordnung $0,1 \text{ ppbv}$) wahrscheinlich nicht größer ist als in der unteren und mittleren Troposphäre. Nur bei Annäherung an und Überschreiten der Tropopause, wenn H_2O_2 und spätestens oberhalb der Tropopause auch HCHO deutlich abnehmen ($< 0,1 \text{ ppbv}$), während gleichzeitig die Ozonmischungsverhältnisse drastisch zunehmen, kann auch eine weiter sinkende Wasserdampf- und Kohlenwasserstoffkonzentration nicht mehr verhindern, dass der Absolutwert des systematischen Fehlers so groß wird, dass eine Auswertung der Messwerte keinen Sinn mehr macht, wie man an den Darstellungen der stratosphärischen Messwerte (Abb. 3.1 und 3.2) beziehungsweise der entsprechenden Residuen nach erfolgter Ozonkorrektur erkennen kann. Auch die statistische Absolutgenauigkeit (siehe Abschnitt 2.9) wird bei diesen kleinen Mischungsverhältnissen sehr groß (29% (H_2O_2) bzw. 44% (HCHO), sogar bei $O_3 = 50 \text{ ppbv}$).

3.5 Schlussfolgerungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen konnten zeigen, dass

- a) teflonbeschichtete Membranpumpen, wie sie in dem während der UTOPIHAN-Kampagne benutzten Einlass eingebaut sind, durch Ausgasen oder chemische Produktion der beiden Spezies H_2O_2 und HCHO und/oder mit beiden Messungen interferierender Verbindungen einen „Offset“ der Messungen bewirken können, weshalb in einem solchen Fall eine Nullung des gesamten Einlasses notwendig ist
- b) beim Betrieb von Ozongeneratoren mit nicht ultrasauberer, praktisch wasserdampffreier Luft ($\text{CH}_4 < 1 \text{ ppbv}$, $\text{H}_2\text{O} < 2 \text{ ppmv}$) signifikante Mengen H_2O_2 und HCHO (letzteres bis zu $0,9 \text{ ppbv}$ bei $\text{CH}_4 \leq 100 \text{ ppbv}$ und $O_3 = 560 \text{ ppbv}$) entstehen
- c) die Größe der Ozoninterferenz [ppbv/ppbv] für das AEROLASER AL20XX H_2O_2 -Gerät mit dem verwendeten Einlasssystem $b_{\text{Einlass}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,000582 \pm 0,000054$ und ohne das System $b_{\text{direkt}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,000150 \pm 0,000055$ beträgt
- d) die Größe der Ozoninterferenz [ppbv/ppbv] für das AEROLASER AL4021 HCHO -Gerät mit dem verwendeten Einlasssystem $b_{\text{Einlass}}(\text{HCHO}) = 0,000528 \pm 0,000177$ und ohne das System $b_{\text{direkt}}(\text{HCHO}) = 0,000413 \pm 0,000357$ beträgt

Der gemessene Wert der Interferenz des HCHO -Geräts ohne Einlassteil ist damit größer als der vom Hersteller (AEROLASER) angegebene Wert von $2,5 \cdot 10^{-4}$. Andererseits bleibt der Wert aber sogar mit Einlassteil deutlich unter dem von *Kormann et al.* [2003] gefundenen von $3 \cdot 10^{-3}$, wahrscheinlich wegen dort fehlender Verwendung ultrareiner, synthetischer Luft in den Laborversuchen. Punkt (c) und (d) verweisen darauf, dass zumindest für H_2O_2 , wahrscheinlich aber auch für

HCHO ein Teil des die Interferenz bewirkenden Mechanismus im Einlass lokalisiert ist. Die zahlreichen Laborexperimente im Rahmen dieser Studie demonstrieren eine deutliche Abhängigkeit der Ozoninterferenz von weiteren Parametern wie dem Wasserdampf- und dem Kohlenwasserstoffgehalt der Analysenluft.

Für die eventuell vorhandenen HCHO-Interferenzen im Einlasssystem kämen die in *de Meijere* [1979], *Wu et al.* [1984], *Rodler und Birks* [1994], *Schutt et al.* [1996] und *Thomas et al.* [2001] beschriebenen Mechanismen der Ozonolyse adsorbierter Kohlenwasserstoffverbindungen in Frage, wobei eine genaue Analyse der Oberflächen in den Pumpen notwendig wäre, um zu sehen, welche organischen Verbindungen dort anzutreffen sind. In der Flüssigphase böten die in der Einleitung unter *Heikes* [1984] beschriebenen Vorgänge einen möglichen Mechanismus der Formaldehydbildung. Die Abhängigkeit von der Belastung der Analysenluft mit organischen Verbindungen spricht dafür, dass die Interferenz durch das Einbringen von (gasförmigem) organischem Material in das Gerät befördert wird.

Bezüglich der H_2O_2 -Interferenz stimmen die Ergebnisse dieser Studie insofern mit *Tanner et al.* [1986] überein, als sie die Abhängigkeit von weiteren Parametern zeigen. Die Interferenz im Einlass könnte mit dem in *Hasson et al.* [2001b] und *Hasson et al.* [2001a] Mechanismus der Gasphasen-Ozonolyse von Alkenen zusammenhängen, wobei wegen der relativ kleinen Ratenkonstanten größere Mengen an Alkenen aus den Pumpenoberflächen diffundieren müssten. In der Flüssigphase würde ein Mechanismus nach *Heikes* [1984] (kombinierte Oberflächen- und Flüssigphasenchemie) eine Erklärungsmöglichkeit bieten. In diesem Fall sollte eine möglichst kleine Aufenthaltsdauer der Luft und eine geringe Azidität in der Flüssigphase im Bereich der „Stripping Coil“ angestrebt werden, und das für die Lösungen verwendete Wasser sollte den höchstmöglichen Reinheitsgrad besitzen, um die Interferenz zu verkleinern.

Kapitel 4

Höhen- und Breitenprofile von H_2O_2 , HCHO und CH_3OOH während UTOPIHAN

4.1 Messungen im Rahmen der UTOPIHAN-Kampagne

Als Teil der Feldmesskomponente (eigentliche Messkampagnen) des UTOPIHAN-ACT - Projektes¹ (Upper Tropospheric Ozone: Processes Involving HO_x and NO_x : The Impact of Aviation and Convectively Transported Pollutants in the Tropopause Region) fand im Juli 2003 die zweite Intensivphase (UTOPIHAN II) statt. Für die Messungen wurden alle Messgeräte an Bord eines Learjet 35A der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD, Hohn²; Abb. 4.1) installiert, der für die Dauer der Kampagne am Flughafen Oberpfaffenhofen südwestlich von München stationiert war. Abbildung 4.2 zeigt die Flugwege der entsprechenden Missionen (UTOPIHAN 3 bis UTOPIHAN 10).

Ziel der flugzeuggetragenen Messungen war es, für eine große Anzahl partiell oxidierten Verbindungen (engl. partially oxidised hydrocarbons (POH)), andere Spurengase (z.B. Ozon, NO etc.) und Strahlung einen umfangreichen Datensatz für die obere Troposphäre über Europa zu gewinnen, der notwendig für die Berechnung von HO_x -Bildungsraten ist. Parallel dazu wurden Atmosphärenmodelle entwickelt, welche die Kohlenwasserstoff- HO_x - NO_x - O_3 -Chemie repräsentieren, so dass der Einfluss von konvektiv aufwärts transportierter Grenzschichtluft auf die Photochemie der Tropopausenregion bestimmt werden konnte.

Das Hauptinteresse galt erstens der chemischen Charakterisierung des „Hintergrunds“ in der oberen Troposphäre und der Tropopausenregion über Europa im Sommer unter wolkenfreien Hochdruckbedingungen und zweitens der Probennahme im Ausströmbereich („Outflow“) isolierter konvektiver Zellen (Cumulus congestus (Cu con) oder Cumulonimbus (Cb)) als auch frontal oder frontähnlich (im Sinne einer Konvergenzlinie) organisierter konvektiver Systeme. Die Messungen konzentrierten sich dabei im Wesentlichen auf den Höhenbereich von 7–13 km. Die Flugplanung wurde durch die Bereitstellung einer täglichen „chemischen Wettervorhersage“ [Lawrence et al., 2003], welche mit Hilfe des 3D-CTMs MATCH-MPIC [Kuhlmann

¹Siehe auch <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~reus/utopian>

²Siehe auch http://www.enviscope.de/home_operation.html



Abbildung 4.1: Learjet 35A der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD), der während der UTOPIHAN-Messkampagne als Messplattform verwendet wurde; die hier gezeigte Aufnahme wurde während der GABRIEL-Messkampagne am J. A. Pengel - Flughafen in Zanderij (Surinam) gemacht

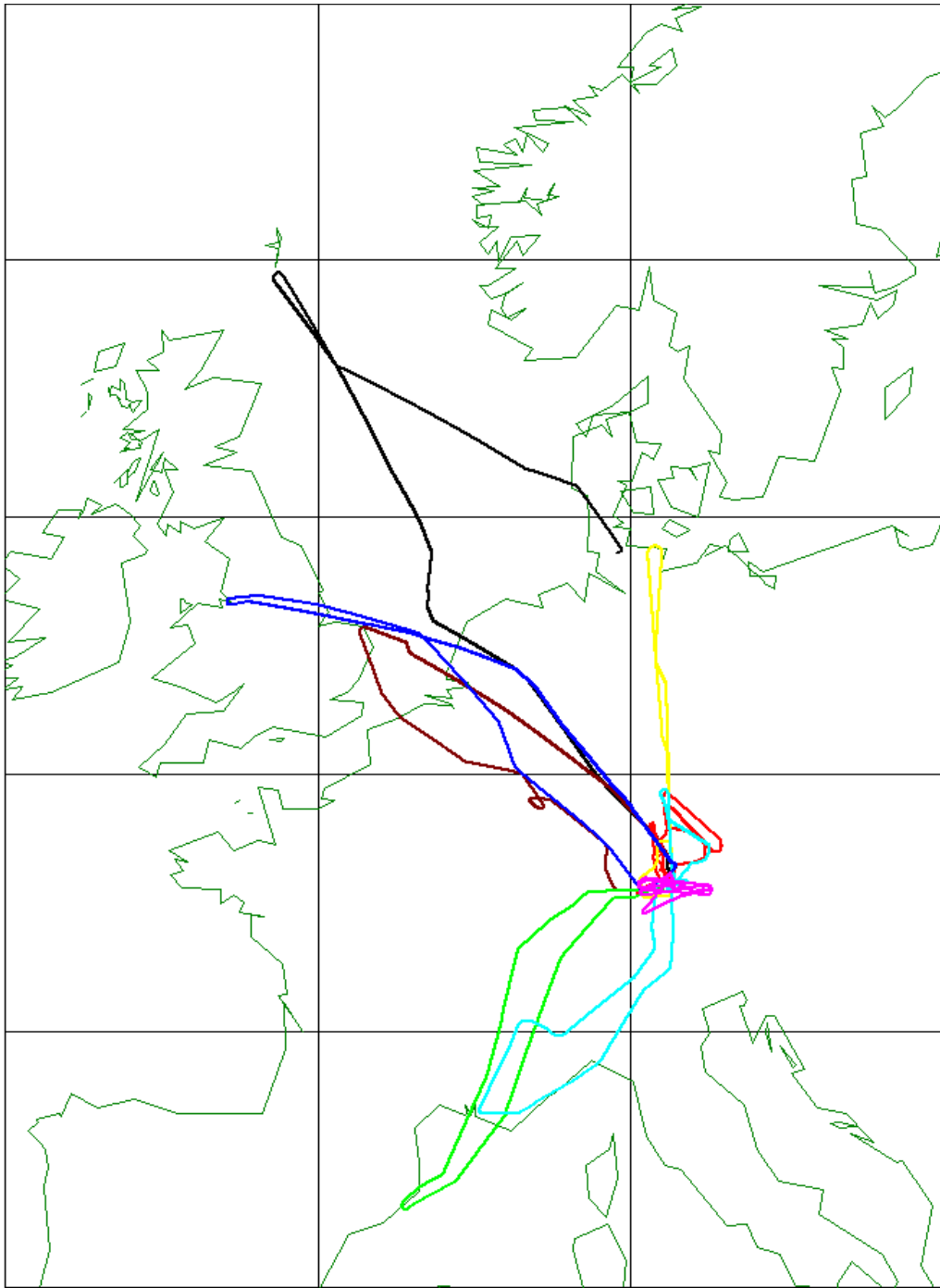


Abbildung 4.2: Kartographische Darstellung der Flugwege der Einzelmissionen während der UTOPIHAN II - Kampagne (zylindrische Projektion mit Standardparallelen bei $52,5^{\circ}N$ und $52,5^{\circ}S$); Farbcodierung von schwarz (Flug 3) über dunkelrot, rot, gelb, grün, hellblau und dunkelblau bis violett (Flug 10)

et al., 2003] generiert wurde, und zusätzliche meteorologische Vorhersageprodukte der TU München (siehe *Stohl et al.* [2004]) als auch des KNMI (Königliches Meteorologisches Institut der Niederlande) unterstützt.

Die Intensivphase UTOPIHAN III wurde im Gegensatz dazu als geographischer Längenschnitt am Westrand Europas im Frühling 2004 konzipiert, um den „Inflow“, also den nach Europa mit der vorwiegend westlichen Höhenströmung einfließenden „Hintergrund“, im Frühling zu charakterisieren. Der Learjet war dazu in Hohn (Schleswig-Holstein) stationiert. Flug 12 und 13 untersuchten dabei als Doppelflug an einem Tag den südlichen Abschnitt (Hohn bis Porto), während Flug 14 und 15 als Längsschnitt nach Norden bis Kiruna (N-Schweden) durchgeführt wurden. Abbildung 4.3 zeigt die Flugwege der entsprechenden Missionen (UTOPIHAN 11 bis UTOPIHAN 16). In Tabelle 4.1 sind in Form einer Übersicht noch einmal die Missionsziele aller Einzelflüge der UTOPIHAN-Messkampagne zusammengefasst.

4.1.1 Instrumentierung

HCHO- und Peroxidmessungen während UTOPIHAN II und III

Die prinzipielle Funktionsweise der beiden für diese Arbeit verwendeten und auf der in *Kelly und Fortune* [1994] beziehungsweise *Lazrus et al.* [1985] und *Lazrus et al.* [1986] beschriebenen Fluoreszenztechnik basierenden Geräte zur Erfassung der Formaldehyd- und Peroxidaten wurde schon in einem einleitenden Kapitel zur Messtechnik erläutert. Deshalb beschränken wir uns hier auf Besonderheiten bezüglich der UTOPIHAN-Kampagne, die Darstellung des Aufbaus des Einlasssystems, welches im Rahmen der Arbeit neu für diese Kampagne entwickelt wurde, sowie auf eine Schilderung der verwendeten Kalibrationsprozedur.

Die für die Messung in beiden Geräten benötigten Lösungen wurden während der gesamten UTOPIHAN-Kampagne (UTOPIHAN I, II und III) jeweils vor dem Flug in speziell dafür umfunktionierte, chemisch inerte und mit Schraubverschluss dicht verschließbare PFA-Becher (Semadeni, Düsseldorf) gefüllt und zusammen mit Kühlbeuteln und einem Abfallkanister in einer mit wärmeisolierendem Material ausgekleideten Metallschublade untergebracht. Die Becher wurden mit 1/16"-PFA-Schläuchen durch PFA-Schottverschraubungen (Metron Technology, Feldkirchen) in der Rückwand der Schublade mit den Anschlüssen an der Rückseite der Geräte und mit den im Kapitel zur Messtechnik erwähnten Filterkartuschen verbunden.

Beide Instrumente wurden an ein gemeinsames, nach hinten ausgerichtetes Einlasssystem angeschlossen (siehe Abb. 4.4 und 4.5), das sich auf der vorderen rechten Flugzeugseite befand und aus einem zirka 2 m langen 1/4"-PFA-Schlauch (Abstand Einlass-Messgerät, Metron), zwei teflonbeschichteten Membranpumpen (KNF Neuberger KN 828 KNDC, Freiburg; Vacuubrand MD 4C VARIO SP, Wertheim), einer kleinen 12 V-Pumpe (ASF Thomas, Wuppertal; nur während UTOPIHAN III), die dazu diente, den für zusätzliche, den Einlass einschließende Gasnullungen entwickelten Bypass (siehe Kapitel zur Messtechnik) ständig mit Außenluft zu spülen ($\approx 2 \text{ l/min}$), ein bzw. zwei (UTOPIHAN III) PTFE-beschichteten 24 V 3-Wege-Ventilen (Teqcom, Santa Ana, USA), zwei Drucksensoren, einem elektrischen, im normalen Betriebszustand zur Kabine geschlossenen 2-Wege-Ventil (Bürkert, Ingelfingen) und einem elektrischen Proportionalventil als Teil des entworfenen „Constant Pressure“-Einlasses. Der Druck vor den Geräten (p_2) wurde bei konstant 1050 hPa gehalten, außer wenn der Druck vor den Pumpen (p_1) unter $\approx 135 \text{ hPa}$ fiel. In

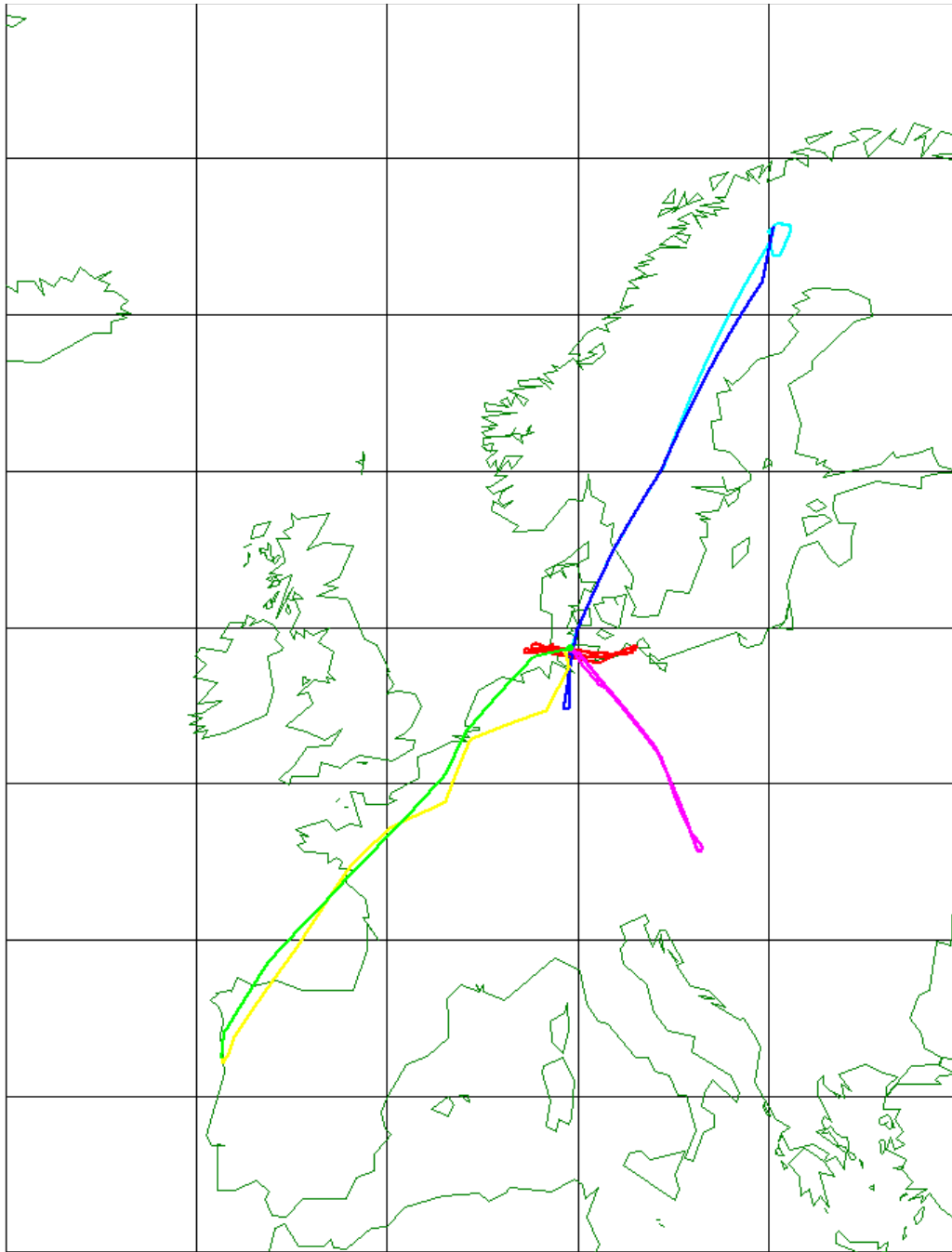


Abbildung 4.3: Wie Abb. 4.2, aber für die UTOPIHAN III - Kampagne; Farbcodierung von rot (Flug 11) über gelb, grün, hellblau und dunkelblau bis violett (Flug 16)

Flugnummer	Datum	Startflughafen	Missionsziel
0	31.5.2003	Hohn	Testflug
1	1.6.2003	Hohn	Charakterisierung der oberen Troposphäre
2	3.6.2003	Hohn	Charakterisierung der oberen Troposphäre
3	14.7.2003	Hohn	Überführungsflug nach Oberpfaffenhofen
4	16.7.2003	Oberpfaffenhofen	Charakterisierung des „Outflows“ eines frontalen Systems ^a
5	16.7.2003	Oberpfaffenhofen	Charakterisierung des „Outflows“ einer einzelnen Gewitterwolke
6	18.7.2003	Oberpfaffenhofen	Charakterisierung einer hinter einer Kaltfront gelegenen Tropopausenfalte ^b
7	19.7.2003	Oberpfaffenhofen	„Hintergrund“-Messung in einer gealterten Luftmasse
8	21.7.2003	Oberpfaffenhofen	Charakterisierung der Luftmasse vor einer Front ^a
9	22.7.2003	Oberpfaffenhofen	Charakterisierung stratosphärischer Luftmassen und einer Tropopausenfalte
10	24.7.2003	Oberpfaffenhofen	Vergleichsmessung ^c
11	5.3.2004	Hohn	„Hintergrund“-Flug
12	8.3.2004	Hohn	Spurengas-Breitengradienten obere Troposphäre S-Europa (Hohn-Porto)
13	8.3.2004	Porto	Spurengas-Breitengradienten obere Troposphäre S-Europa (Porto-Hohn)
14	10.3.2004	Hohn	Spurengas-Breitengradienten obere Troposphäre N-Europa (Hohn-Kiruna)
15	10.3.2004	Kiruna	Spurengas-Breitengradienten obere Troposphäre N-Europa (Kiruna-Hohn)
16	11.3.2004	Hohn	Charakterisierung der Tropopausenregion

Tabelle 4.1: Tabellarische Zusammenfassung der Missionsziele aller Einzelflüge der UTOPIHAN-Messkampagne

^aIn Kooperation mit der Falcon des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrtforschung (DLR) (CONTRACE-Kampagne)

^bAls Tropopausenfaltung bezeichnet man einen Prozess, bei dem eine dünne Schicht stratosphärischer Luftmassen entlang stark geneigter Isentropen in die Troposphäre eindringt, wobei ein Teil der stratosphärischen Luft reversibel in die Troposphäre zurückgelangt, während ein andere Teil irreversibel in die Troposphäre eingemischt wird [Seinfeld und Pandis, 1998a]. Das Eindringen kann in Einzelfällen bis in die mittlere und sogar untere Troposphäre reichen.

^cMit der Falcon (CONTRACE-Kampagne) sowie den Zugspitz- und Hohenpeisenberg-Observatorien

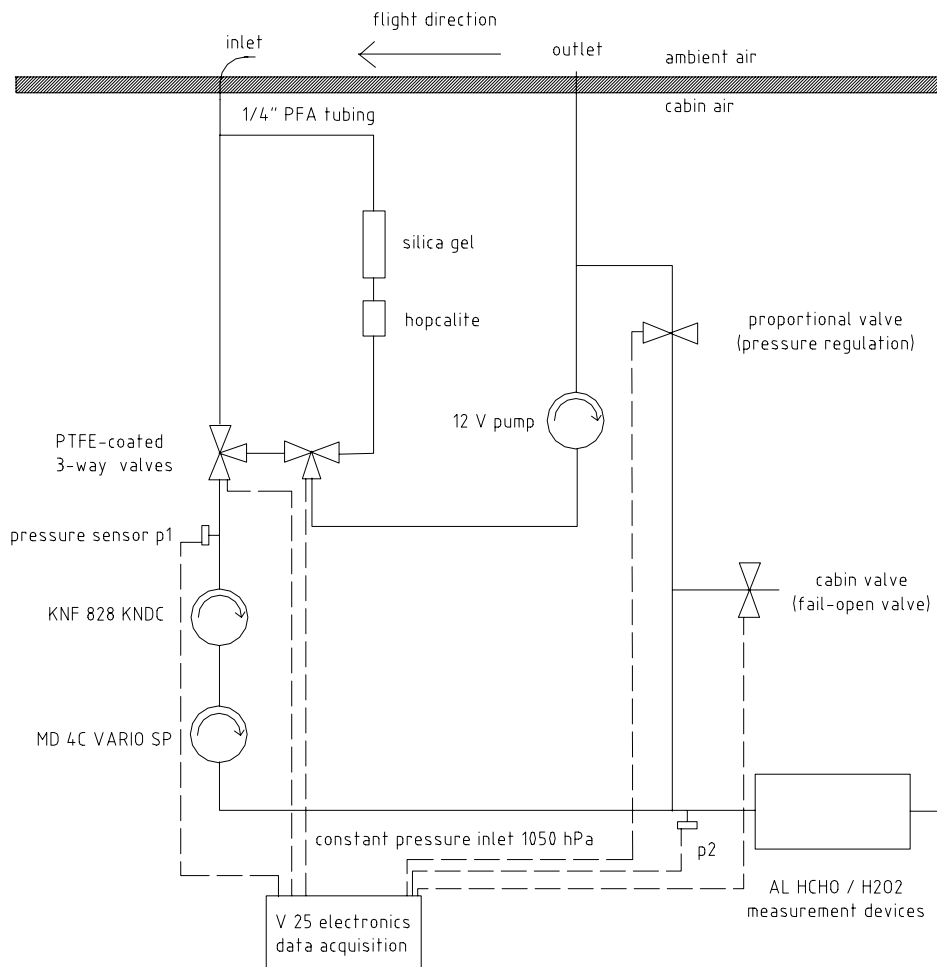


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des während der UTOPIHAN-Messkampagne für die HCHO- und Peroxidmessungen verwendeten Einlasssystems; die Verbindung vom Bypass über die 12 V - Pumpe zum Auslass wurde erst für UTOPIHAN III eingeführt, um den Bypass ständig mit Außenluft zu spülen

diesem Fall fiel p_2 rasch mit sinkendem p_1 ab, wobei aber bis $p_2 \approx 775 \text{ hPa}$ noch die Massenflüsse durch beide Geräte auf den Normalwerten ($\approx 1 \text{ slm}$ für HCHO, $\approx 2 \text{ slm}$ für H_2O_2) gehalten werden konnten. Bei noch tieferen Drücken konnte der Massenfluss im Formaldehydgerät nicht mehr gehalten werden. Wie sich später im Rahmen der Vorbereitungen für die GABRIEL-Kampagne herausstellte, lässt sich die interne Pumpleistung der Geräte durch Drehen an einer Potentiometerschraube erhöhen, wodurch noch niedrigere Druckniveaus bis hinunter auf 600 hPa der Messung zugänglich werden. Abbildung 4.6 zeigt die in das Flugzeugrack integrierten Geräte einschließlich des Datenerfassungssystems, der flugzeuginternen Teile des Einlasssystems sowie des für die Lagerung der Lösungen verwendeten Einschubes. Die bei jeder Flüssigkalibration bestimmte Katalaseeffizienz des Peroxidgerätes lag während UTOPIHAN II bei 92–95% und während UTOPIHAN III bei 73–81%, die Ansprechzeit der Geräte (10–90% Ansprechen auf einen stufenförmigen Kon-

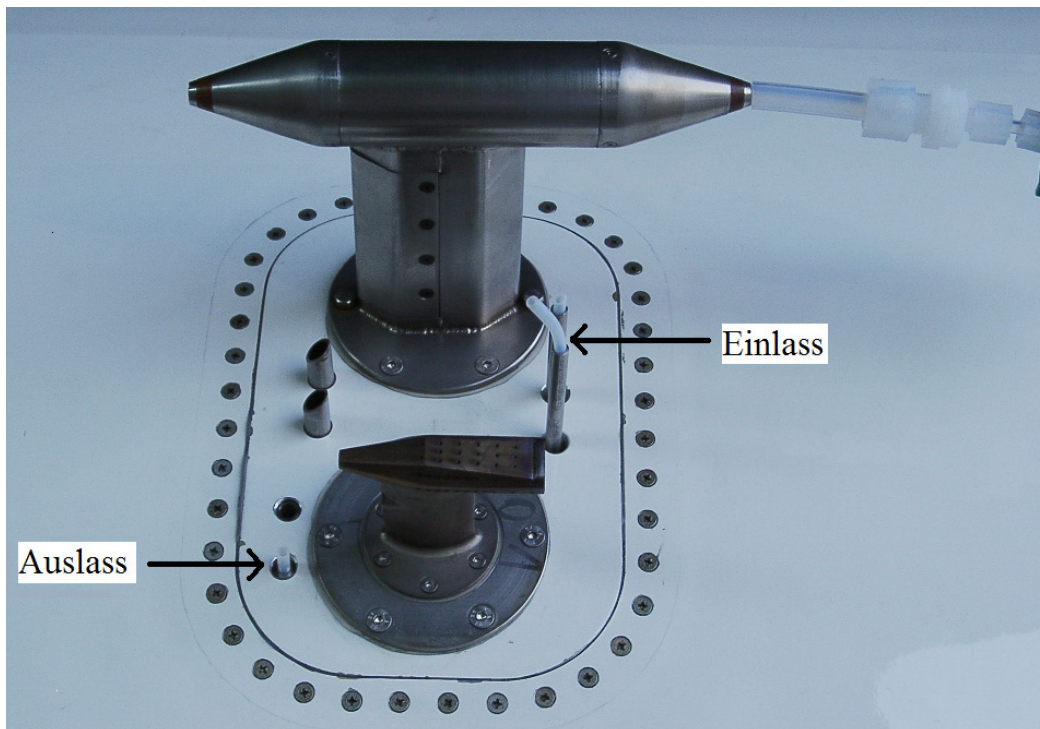


Abbildung 4.5: Außenansicht des in einer Fensteraussparung installierten Einbauteils, welches den Ein- und Auslass des Peroxid- und Formaldehydmessgerätes enthielt

zentrationswechsel) einschließlich des Einlasssystems betrug ungefähr 105 s für die H_2O_2 - und 135 s für die HCHO-Messung (bestimmt aus Gaskalibrationen nach Flug 5 und vor Flug 10). Eine Obergrenze des CH_3OOH -Mischungsverhältnisses wurde unter der Annahme bestimmt, dass alles organische Peroxid in Form von CH_3OOH vorlag. Der Massenfluss durch den Einlass (und damit erst recht der Volumenfluss bei sinkenden Drücken) wurde durch eine über die Steuersoftware auf den Wert von p_1 rückgekoppelte Regulierung der Pumpenspannungen so hoch wie möglich (Pumpleistung) und so niedrig wie nötig (maximaler Fluss durch das Proportionalventil bei 1050 hPa) gehalten, um Einlasseffekte möglichst klein zu halten. Die Größenordnung des Massenflusses lag, wie ein Labortest vom 21. Mai 2003 zeigt, bis zum Bereich relativ niedriger Drücke ($p_1 \approx 300 \text{ hPa}$) bei über 10 slm und fiel dann etwa linear bis $p_1 = 135 \text{ hPa}$ auf 4–4,5 slm ab. Darunter erfolgte ein relativ rascher, nichtlinearer Abfall gegen 0.

Flüssigkalibrationen mit täglich (erste Verdünnungsstufe) beziehungsweise vor jeder Kalibration (zweite Verdünnungsstufe) aus Stammlösungen hergestellten Standards wurden vor und nach jedem Flug durchgeführt. Die Konzentration des aus einer Verdünnungsreihe 1:100:100 gewonnenen H_2O_2 -Standards betrug während UTOPIHAN II/III 35,5/33,5 $\mu\text{g}/\text{l}$, die des aus einer Verdünnungsreihe 1:250:250 gewonnenen HCHO-Standards in beiden Fällen 27,0 $\mu\text{g}/\text{l}$. Die Molarität der bei Kühl-schranklagerung lang haltbaren Stammlösungen betrug für HCHO $5,625 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und für $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 1,015 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Zusätzlich wurden vor, während (2–3 mal für UTOPIHAN II) und nach den Flügen

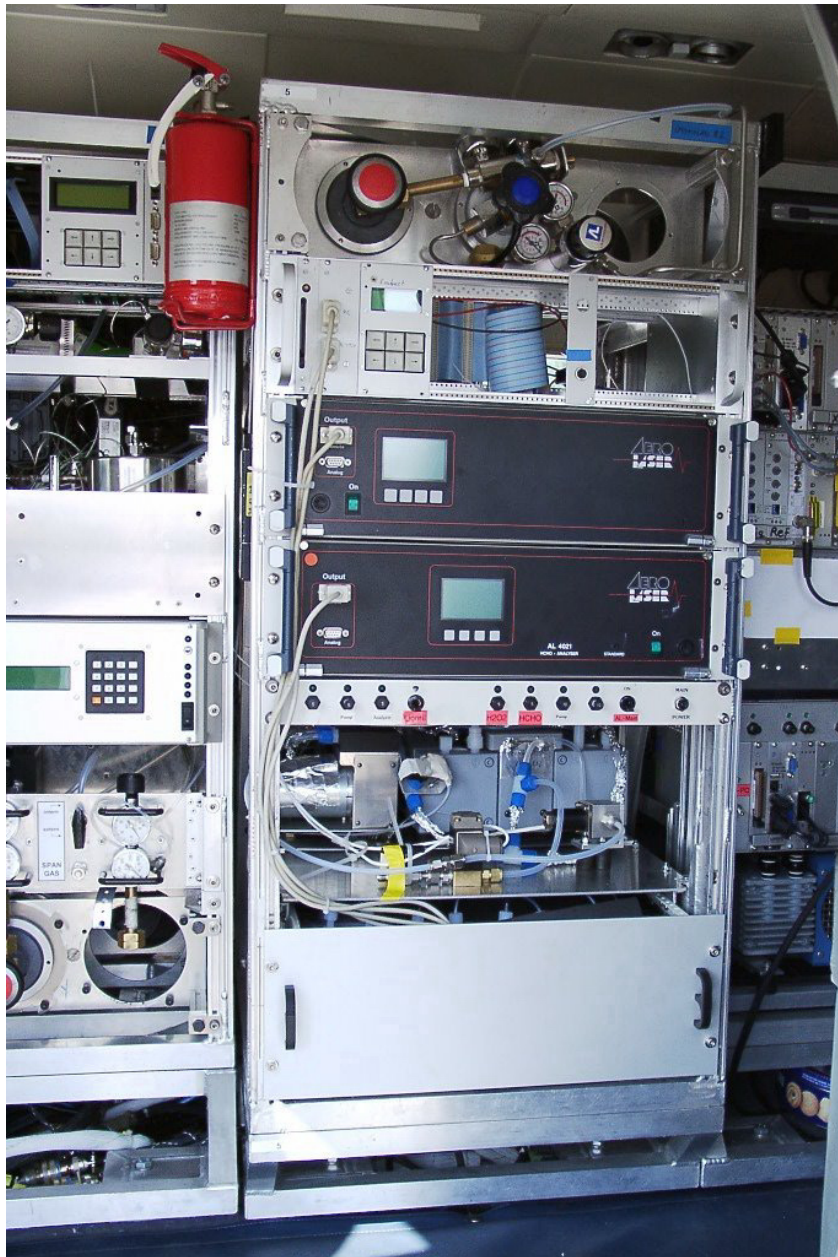


Abbildung 4.6: Ansicht des in den Learjet eingebauten Peroxid- und Formaldehyd-Flugzeugracks; unter dem obersten Bereich (Gasflaschen), der zu einem anderen Messinstrument gehört, befand sich im zweiten Einschub die Datenerfassungseinheit (V25), darunter das Peroxid- und das HCHO-Messgerät gefolgt von flugzeuginternen Elementen des Einlasssystems (Pumpen, Ventile) und zu unterst dem Einschub mit den Gefäßen zur Lagerung der während der Messung benötigten Lösungen; zwischen der Pumpenebene und den AEROLASER-Instrumenten erkennt man eine Leiste mit Sicherungen, die zum Trennen der elektrischen Verbraucher vom Bordnetz dienen; die Abmessungen des gesamten Racks betragen 98 x 504 x 504 cm

Gasnullungen mit dem Bypass (siehe Kapitel Messtechnik) und zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit des Bypass-Katalysators am Boden zusätzlich mit einem Nullluftgenerator (CAP60, HEADLINE Filters, Speyer) durchgeführt; während UTOPIHAN III war außerdem ergänzend ein Methanreaktor (737-40, Aadco Instruments, Cleves, USA) hinter den Nullluftgenerator in das Permeationsrack eingebaut, welcher hauptsächlich für Laborversuche zur Ozoninterferenz (siehe entsprechendes Kapitel) installiert worden war. Dies ermöglichte zusammen mit den über den Bypass gezogenen Kalibrationsgasmessungen die Bestimmung der Zerstörungseffizienz des Hopkalit-Katalysators (im Englischen häufig als „scrubbing efficiency“ bezeichnet): Die Effizienz lag während UTOPIHAN II bei $(99,5 \pm 0,6)\%$ (HCHO) beziehungsweise $(99,3 \pm 1,7)\%$ (H_2O_2) und während UTOPIHAN III bei $99,3\%$ (HCHO) beziehungsweise $99,4\text{--}100\%$ (H_2O_2). Für die Flüge 7, 8 und 9 wurde zu Testzwecken jeweils kurz nach einer Gasnullung während des Fluges eine zusätzliche Flüssignullung gestartet, um die Drift im Flüssignull- und Gasnullsignal zu vergleichen. Die Messwerte wurden für UTOPIHAN II gasnullkorrigiert, indem eine für diese Messkampagne gefundene lineare Korrelation sowohl der HCHO- als auch der H_2O_2 -Gasnullwerte [ppbv] mit den Temperaturen an den Pumpenköpfen als Proxy benutzt wurde (siehe Abb. 4.7 und 4.8). Die hier beobachtete Korrelation ist von der Tendenz her vergleichbar mit dem Ergebnis von *Apel et al.* [2003], die mit einer KNF Teflonmembranpumpe Artefakte von Acetaldehyd, Propanal, Butanal und Aceton fanden. Dort wurde die Beobachtung eines hohen Offsets bei niedrigem Pumpendurchsatz damit erklärt, dass eine gleichmäßige Diffusion dieser Verbindungen aus dem Pumpenmaterial stattfindet und dass die ausdiffundierte Stoffmenge bei unterschiedlicher Pumpendrehzahl (bzw. unterschiedlichem Fluss) verschieden stark verdünnt wird. Für UTOPIHAN II nimmt der Fluss mit der Pumpentemperatur in erster Näherung ab. Da die oben genannte Korrelation in den UTOPIHAN III - Daten und auch bei Labormessungen nicht zu finden war, wurden dort und auch für die noch folgenden Messkampagnen (HOHPEX04, GABRIEL) die Gasnullungen einfach zeitlich linear interpoliert. Diese Tatsache zeigt, dass sicher noch weitere Einflussgrößen den Offset mitbestimmen. Gaskalibrationen konnten wegen Platzmangels im Flugzeug und der relativ langen Zeit bis zum Erreichen eines stabilen Kalibrationssignals nur ein Mal pro Tag mit Hilfe eines mit Permeationsöfen bestückten Racks am Boden entweder vor oder nach dem Flug durchgeführt werden, nicht aber während der Flüge. Die für die Messkampagnen bestimmten Mischungsverhältnisse des Kalibrationsgases betragen $(4,96 \pm 0,07)$ (HCHO, UTOPIHAN II), $(9,66 \pm 0,07)$ (HCHO, UTOPIHAN III) und $(7,77 \pm 0,13)$ ppbv (H_2O_2 , UTOPIHAN II und III). Die Gasphasenkalibrationen wurden zusammen mit den Gasnullungen und den Flüssigkalibrationen dazu benutzt, um eine „Einlasseffizienz“ zu berechnen, die eine Abschätzung für Einlassverluste oder sekundäre Quellen der gemessenen Spezies im Einlasssystem darstellt. Für UTOPIHAN II lag diese Effizienz relativ stabil bei $(85 \pm 4)\%$ (H_2O_2) beziehungsweise $(69 \pm 2)\%$ (HCHO), während sie für UTOPIHAN III eine viel größere Variabilität zeigte mit $(73 \pm 24)\%$ (H_2O_2) und $(63 \pm 8)\%$ (HCHO).

Andere Spezies

NO , NO_y , und O_3 wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (ECO PHYSICS SR790H), kombiniert mit einem geheizten Au-Konverter in Gegenwart von CO für

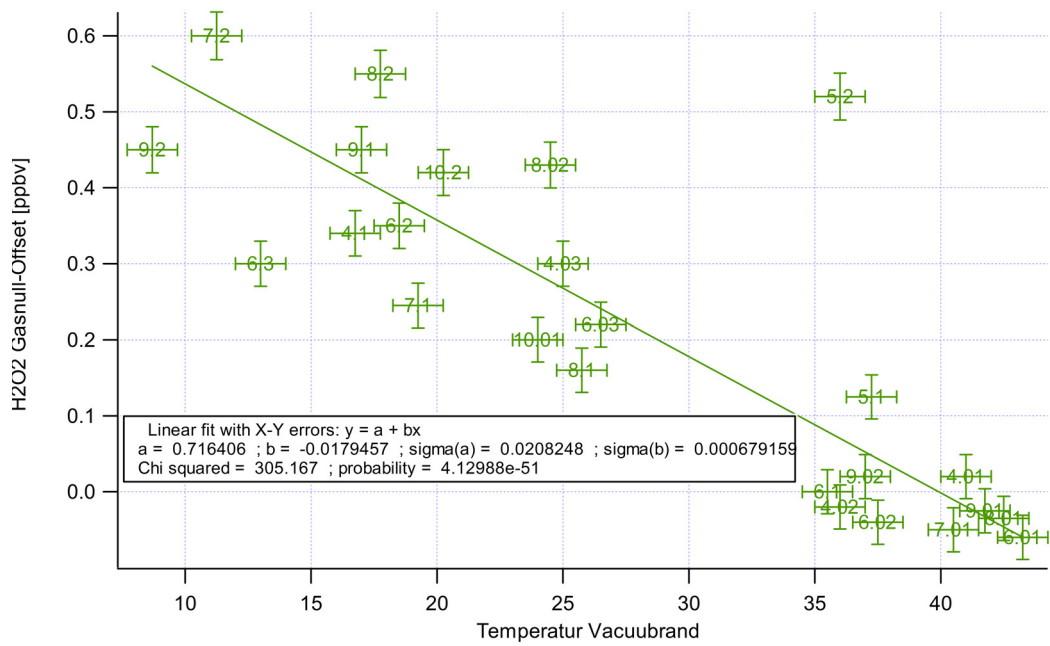


Abbildung 4.7: Korrelation der H₂O₂-Gasnullwerte [ppbv] mit der Temperatur am Pumpenkopf der Vacuubrand-Membranpumpe (siehe Abb. 4.4) für die Daten der UTOPIHAN II - Messkampagne; Fehlerbalken: 1 σ ; Zahlenangaben an Datenpunkten der Form x.y geben an, um welche Gasnullung y während des Fluges x es sich handelt

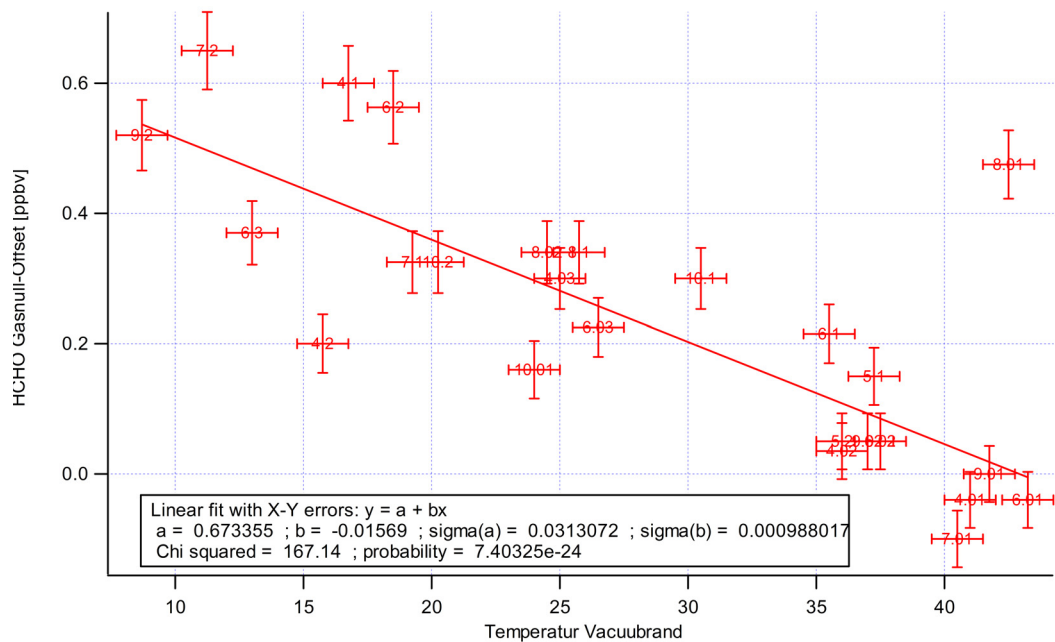


Abbildung 4.8: Korrelation der HCHO-Gasnullwerte [ppbv] mit der Temperatur am Pumpenkopf der Vacuubrand-Membranpumpe (siehe Abb. 4.4) für die Daten der UTOPIHAN II - Messkampagne; wie Abb. 4.7

die NO_y -Analyse (siehe *Lange et al.* [2002]), gemessen. Während UTOPIHAN II und III traten einige Probleme mit dem Einlass für NO/NO_y auf, so dass ursprünglich keine NO -Daten für den in dieser Untersuchung verwendeten Flug 4 zur Verfügung standen. Dank einer später durchgeführten Korrektur konnten dann die entsprechenden NO -Daten, wenn auch mit einer größeren Unsicherheit, berechnet werden. Die Präzision der NO -Daten wurde zu 6,5%, die Genauigkeit für Flug 4 konservativ zu 25% und für Flug 7 zu 18,5% bestimmt mit einer Nachweisgrenze von weniger als 10 *pptv*. Die Präzision der O_3 -Daten lag bei 1%, die Genauigkeit bei 5%. Der gemeinsame Einlass für die Messung dieser drei Spezies befand sich auf der linken Seite des Flugzeugs hinter der Kabinentür.

Die $J(\text{NO}_2)$ - und $J(\text{O}^1(\text{D}))$ -Daten wurden mit einem Filtrerradiometer (meteorologieconsult, Glashütten) aufgenommen, dessen Glasdome auf den unteren Halbraum gerichtet in einer Außenlastgondel beziehungsweise auf den oberen Halbraum gerichtet in der Deckenhülle des Flugzeugrumpfes installiert waren. Die Präzision dieser Messungen betrug 1%, die Genauigkeit 15%.

CO wurde mit einem auf Bleisalzdiolenlasern basierenden TDLAS im „Continuous Wave“-Modus (CW) im mittleren Infrarot ($\lambda = 4,7 \mu\text{m}$) gemessen. Das gesamte System ist im Detail in *Kormann et al.* [2005] beschrieben. Die Nachweisgrenze lag bei 0,26 *ppbv* (30 s) und die Reproduzierbarkeit der Kalibration betrug 3,6% (6 s) bei einem Mischungsverhältnis des Kalibrationsgases von $(68,9 \pm 0,4) \text{ ppbv}$. Kalibrationen wurden während des Fluges etwa alle 10 Minuten durchgeführt, und der benutzte Standard wurde mit einem zertifizierten sekundären NOAA-Standard verglichen. Der Einlass für diese Messung befand sich nahe dem für die HCHO- und

Peroxidmessung.

24 elektropolierte und, um Wandverlusten vorzubeugen, mit 1 μ l / 24 Kanister (UTOPIHAN II) befeuchtete und in der Außenlast installierte Edelstahlkanister mit einem Volumen von 0,8 l wurden während des Fluges automatisch bedruckt und anschließend am Boden auf volatile organische Verbindungen (VOCs) und Treibhausgase untersucht. Die gemessenen Spezies waren HCFC-134a, Propan, HCFC-22, CFC-12, Monochlormethan, HCFC-142b, Isobuten, CFC-114, Butan, Methylbromid, Monochlorethan, Isopentan, CFC-11, Pentan, CH₃I, CFC-113, CH₂Cl₂, CHCl₃, Dichlorethan, Benzen, CCl₄, Trichlorethen, CH₂Br₂, Toluol, C₂Cl₄, Ethylbenzen, m- und p-Xylen, CHBr₃ und o-Xylen. Eine detaillierte Beschreibung des Messsystems findet sich in *Gros et al.* [2003]. Das Einlasssystem wurde aus 1/4"-Edelstahlrohren und -verbindern aufgebaut und die Ein- und Auslässe mit rechnergesteuerten, pneumatischen Edelstahlventilen geöffnet und geschlossen. Die Analyse wurde direkt nach dem Flug mit GC-MS-Technik (modifiziertes GC/MS 6890/5973, Agilent Technology, Palo Alto, USA) durchgeführt mit einer Nachweisgrenze von 0,05 pptv, einer Präzision von 5–15% und einer geschätzten Genauigkeit von 15%, basierend auf der Genauigkeit und Stabilität des verwendeten Kalibrationsstandards.

Mit einem Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) wurden sechs Massen registriert, die protoniertem Aceton (m59), Methanol (m33), Acetaldehyd (m45), Acetonitril (m42), Benzen (m79) und Toluol (m93) zugeschrieben wurden. Eine siebte Masse (m71) wurde wie in früheren Studien [*Williams et al.*, 2001] als die Summe der Isopren-Oxidationsprodukte Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein aufgefasst, während Isopren selbst (m69) wegen des relativ großen Signalrauschens nur qualitativ bestimmt werden konnte. Die Genauigkeit exklusive der Präzision wurde für alle Spezies außer Isopren aus der Genauigkeit und Stabilität des Kalibrationsstandards sowie systematischen Fehlern während der Kalibration als auch der Messung der Ionentransmission des Massenspektrometers zu ungefähr 20% bestimmt, während die Präzision bei 21% für CH₃OH (mittleres gemessenes Mischungsverhältnis 1,69 ppbv), 73% für Acetonitril (Mittel 0,177 ppbv), 34% für CH₃CHO (Mittel 0,537 ppbv) und 7% für Aceton (Mittel 1,84 ppbv) lag. Hierbei wurde die Präzision konservativ als die zweifache Standardabweichung des stabilen Abschnitts des in diesem Kapitel besprochenen „Hintergrundflugs“ berechnet, ausgedrückt als Prozentsatz des jeweiligen Kampagnenmittelwerts des Mischungsverhältnisses. In den meisten Fällen lagen die Masse 71, Benzen und Toluol unter der Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenzen bezogen auf 30 s - Werte wurden zu 0,410 ppbv (Methanol), 0,130 ppbv (Acetonitril), 0,183 ppbv (Acetaldehyd), 0,134 ppbv (Aceton), 0,171 ppbv (Masse 71), 0,261 ppbv (Benzen) und 0,219 ppbv (Toluol) bestimmt, wiederum mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 2. Die Konfiguration des während der UTOPIHAN-Kampagne verwendeten PTR-MS-Systems wird im Detail in *Salisbury et al.* [2003] diskutiert.

H₂O wurde mit einem kommerziell erhältlichen LI-COR Infrarot-Gerät gemessen, welches an die Bedingungen eines Flugzeugeinsatzes angepasst wurde. Der Einlass war nach vorn ausgerichtet (3/8" Edelstahl), das Instrument detektierte aber nur Wasserdampf. Die Ansprechzeit lag bei etwa 3 s mit einer totalen Genauigkeit von 5%, mindestens aber 100 ppmv.

Die allgemeinen Flugdaten (geographische Länge und Breite, Flugzeugausrichtung (engl. heading), Windgeschwindigkeit- und richtung, Driftwinkel (engl. drift angle),

Kabinentemperatur, statischer Außendruck und wahre Geschwindigkeit gegenüber der Außenluft (engl. true air speed)) wurden aus dem flugzeugeigenen Flugmanagementsystem und dem Enviscope-Datenerfassungssystem (Enviscope, Frankfurt) ausgelesen und aufgezeichnet. Die gemessenen Parameter, Präzisionen und Absolutgenauigkeiten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

4.2 Auswahl für die geographische, saisonale und tageszeitliche Verteilung von CH_3OOH und H_2O_2 relevanter Ergebnisse früherer Studien

Schon in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre wurde bei flugzeuggetragenen Messungen über den Vereinigten Staaten in der Vertikalverteilung von Wasserstoffperoxid ein Maximum nahe der Obergrenze der atmosphärischen Grenzschicht gefunden [Heikes *et al.*, 1987]. Diese Beobachtung eines Maximums im Bereich des oberen Rands der Grenzschicht in etwa 2–3 km Höhe über kontinentalen Gebieten und in etwa 1–2 km Höhe über den Ozeanen wurde durch spätere Studien über den USA [Daum *et al.*, 1990; Ray *et al.*, 1992; Tremmel *et al.*, 1994; Weinstein-Lloyd *et al.*, 1998], in Großbritannien [Gallagher *et al.*, 1991], über dem Atlantik zwischen 60°N und 60°S [Perros, 1993; O’Sullivan *et al.*, 1999], vor der US-Pazifikküste [Genfa *et al.*, 1999], über dem Pazifik zwischen 70°S und 60°N sowie 110°O und 80°W [O’Sullivan *et al.*, 1999, 2004] sowie in hohen Breiten (40 – 85°N) über Nordamerika mit Ausnahme des Polarwinters [Snow *et al.*, 2003] bestätigt. Die Studien von Weinstein-Lloyd *et al.* [1998], O’Sullivan *et al.* [1999], Snow *et al.* [2003] und O’Sullivan *et al.* [2004] registrierten dabei ein entsprechendes Maximum in derselben Höhe auch für Methylhydroperoxid.

Auch bezüglich eines negativen Breitengradienten von H_2O_2 (Abnahme von den Tropen zu den Polarregionen) findet sich schon bei Heikes *et al.* [1987] eine erste ansatzweise Bestätigung der Modellvorhersagen. Der Breitengradient wurde in dieser Studie in der unteren Troposphäre allerdings nur in den unteren Schichten und oberhalb der Grenzschicht, nicht jedoch im obersten von den Messungen abgedeckten Bereich (3–3,5 km) registriert. Die Studie von van Valin *et al.* [1987] findet über den mittleren USA in der unteren freien Troposphäre (1700–2600 m) einen N-S-Gradienten von 0,04–0,05 ppbv/°. Dieser Wertebereich konnte für die maritime Grenzschicht über dem Atlantik zwischen 50°N und dem Äquator von Jacob und Klockow [1992] bestätigt werden. Die Perros [1993]-, Weller und Schrems [1993]- und Slemr und Tremmel [1994]-Studien finden bei Messungen in der maritimen Grenzschicht über dem Atlantik zwischen 60°N und 63°S ebenfalls eine Breitenabhängigkeit des H_2O_2 - beziehungsweise ROOH-Mischungsverhältnisses. Die Beobachtungen der Schiffsmessungen wurden später erweitert und deren Ergebnisse erhärteten sich für die gesamte freie Troposphäre bis 13 km Höhe über dem Pazifik (70°S – 60°N und 110°O – 80°W) sowie über dem Südatlantik (40°S – 15°N und 45°W – 70°O) [O’Sullivan *et al.*, 1999], wobei sich zeigte, dass die Breitenabhängigkeit oberhalb 4 km schwächer wird und oberhalb 8 km praktisch vollständig verschwindet. Damit ergab sich zum ersten Mal global gesehen eine Bestätigung für die Bestimmung der Peroxidkonzentrationen durch die Photochemie. Nochmals untermauert wurden diese Beobachtungen durch Messungen in den hohen Breiten (40 – 85°N) über Nordamerika, ebenfalls für alle Höhen der freien Troposphäre [Snow

Parameter	Messprinzip	Nachweisgrenze [ppbv]	Präzision [%]	Genauigkeit [%]	systemat. Fehler [%]
HCHO	Derivatisierung + Fluoreszenz	0,043	14,3	20,6	< +29
H ₂ O ₂	"	0,029	9,7	11,1	< +25
NO	Chemilumineszenz	< 0,01	6,5	18,5 / 25,0	
NO _y	"				
O ₃	"		1	5	
J(NO ₂)	Filterradiometer		1	15	
CO	TDLAS	0,26		3,6	
VOCs/Treibhausgase	GC-MS	0,00005–0,003	5–15	15	
CH ₃ OH	PTR-MS	0,41	21	20	
Acetonitril	"	0,13	73	20	
CH ₃ CHO	"	0,183	34	20	
CH ₃ COCH ₃	"	0,134	7	20	

Tabelle 4.2: Synopsis der während UTOPIHAN II gemessenen chemischen und Strahlungs-Parameter; die erste Angabe der Absolutgenauigkeit für NO gilt für Flug 7, die zweite für Flug 4

et al., 2003].

Jacob et al. [1987] stellen erstmals Ergebnisse bezüglich Tages- beziehungsweise Jahresgängen von H_2O_2 vor: Die Studie zu Messungen in Dortmund fand Maxima des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses im Sommer und am späten Nachmittag, Minima dagegen im Winter. Entsprechende Jahresgänge beziehungsweise jahreszeitliche Tendenzen wurden für die untere freie Troposphäre über den mittleren USA [*van Valin et al.*, 1987], die Bergstation Whitetop Mountain (Virginia) [*Olszyna et al.*, 1988], die Region Los Angeles [*Sakugawa und Kaplan*, 1988, 1989], die „Hintergrund“-Station Cape Grim (Tasmanien) [*Ayers et al.*, 1992, 1996], die kanadische Polarregion [*de Serves*, 1994], die Bayerischen Alpen [*Fels und Junkermann*, 1994] und die maritime Grenzschicht über dem subtropischen Pazifik bestätigt [*Watanabe et al.*, 1996]. Nach *Sigg und Neftel* [1991] verdreifachte sich seit 1970 zumindest in Teilen der Arktis die Amplitude des H_2O_2 -Jahresganges, was auf eine Änderung der lokalen Troposphärenchemie hindeutet. *Fels und Junkermann* [1994] finden für Hydroxymethylhydroperoxid und CH_3OOH ein Jahresmaximum im Mai. *O’Sullivan et al.* [2004] kommen in einer Studie zu saisonalen und Langzeittrends von H_2O_2 und CH_3OOH über dem Pazifik zu dem Schluss, dass in der gesamten pazifischen Troposphäre im Herbst die H_2O_2 -Konzentrationen (38 ± 16)% und die CH_3OOH -Konzentrationen (61 ± 15)% höher lagen als im Frühling.

Zum Verlauf des Tagesgangs von H_2O_2 liegen scheinbar widersprüchliche Angaben aus verschiedenen Studien vor, die sich wegen der im Vergleich zu typischen Transport- oder Austauschzeiten relativ langen Lebensdauer der Peroxide vor allem in der unteren Troposphäre/Grenzschicht als sehr stark von der Lage der Messstation und der Schichtungsstabilität und allgemein von der Meteorologie/Dynamik abhängig zeigen. In der freien Troposphäre und teilweise an Bergstationen werden gar keine oder schwache Tagesgänge beobachtet [*van Valin et al.*, 1987; *Cohen et al.*, 1989; *Daum*, 1989; *Daum et al.*, 1990], während ansonsten in Bodennähe bei Strahlungswetter meist Minima nachts oder bei Sonnenaufgang und Maxima vom frühen bis zum späten Nachmittag, seltener auch am Abend auftreten [*Jacob et al.*, 1988; *Olszyna et al.*, 1988; *Sakugawa und Kaplan*, 1988, 1989; *Tsai et al.*, 1991; *Ayers et al.*, 1992; *Aneja und Das*, 1995; *Watanabe und Tanaka*, 1995; *Jackson und Hewitt*, 1996; *Watanabe et al.*, 1996; *Balasubramanian und Husain*, 1997]. Vereinzelt wurden aber auch in Bodennähe oder über dem Meer gar keine Tagesgänge registriert [*Cohen et al.*, 1989; *Weller und Schrems*, 1993]. Auf dem Ozean, an Bergstationen, die tagsüber in der Grenzschicht, nachts dagegen in der freien Troposphäre liegen, sowie allgemein unter meteorologischen Bedingungen, welche ein Einmischen freitroposphärischer Luftmassen in die Grenzschicht begünstigen, finden verschiedene Studien nächtliche Maxima [*Jacob und Klockow*, 1992; *Ross et al.*, 1992; *Aneja und Das*, 1995; *Watanabe und Tanaka*, 1995; *Watanabe et al.*, 1996; *Balasubramanian und Husain*, 1997]. Dies verdeutlicht neben der starken Abhängigkeit gemessener H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in der freien Troposphäre vom Wasserdampfmischungsverhältnis und damit der Luftmasse die große Bedeutung des Transports für die Peroxide, welche von vielen Autoren hervorgehoben wird [*Heikes et al.*, 1987; *Daum*, 1989; *Ross et al.*, 1992; *de Serves*, 1994; *Aneja und Das*, 1995; *Ayers et al.*, 1996; *Balasubramanian und Husain*, 1997]. Für organische Peroxide finden *Hewitt und Kok* [1991] an einer Bodenstation in Colorado ebenfalls Nachmittagsmaxima. Eine detaillierte Zusammenfassung der Literatur zum Thema findet sich im Anhang.

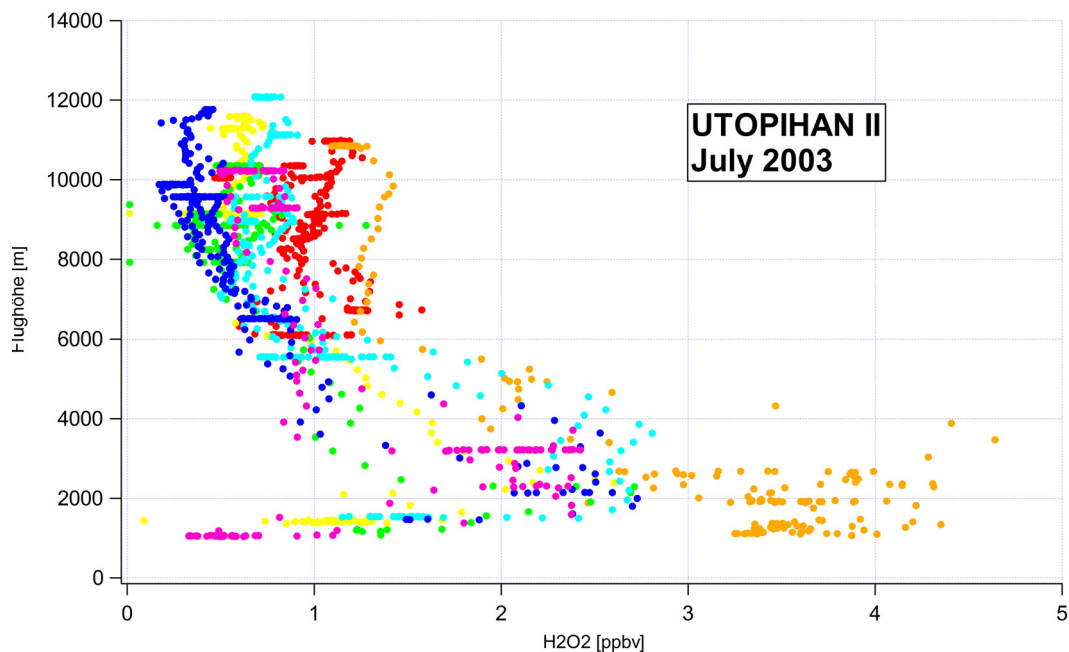


Abbildung 4.9: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten H_2O_2 -Daten der UTOPIHAN II - Messkampagne (Erläuterungen zu Korrekturen siehe Kapitel 5); Daten der verschiedenen Flüge sind in verschiedenen Farben dargestellt, beginnend mit rot für Flug 4 über orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau und violett für Flug 10; enthalten sind alle Messdatenpunkte, sowohl von Steig- und Sinkflügen als auch von Abschnitten konstanter Flughöhe; genauere Untersuchungen zeigen, dass die während der Steig- und Sinkflüge gemachten Messungen mit einem systematischen Fehler behaftet sind (siehe Erläuterungen in Abschnitt 4.4); Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze des Geräts liegen, wurden aus statistischen Gründen auf $1/2$ Nachweisgrenze gesetzt

4.3 Diskussion der Höhenprofile

Aus den wie weiter unten in Kapitel 5 beschriebenen korrigierten H_2O_2 - und HCHO -Daten wurden Höhenprofile der jeweiligen Spezies gewonnen, die in den Abbildungen 4.9 bis 4.12 dargestellt sind.

4.3.1 H_2O_2

Für H_2O_2 zeigt sich in Übereinstimmung mit den Messergebnissen anderer luftgetragener Messkampagnen im Allgemeinen eine in erster Näherung lineare Konzentrationsabnahme mit der Höhe in der gesamten Troposphäre. Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber zwischen der Erdoberfläche und einem Maximum in zirka 1–4 km Höhe im Sommer (UTOPIHAN II) beziehungsweise zwischen 2,5 und 5 km im Frühjahr (UTOPIHAN III) eine deutliche Zunahme des Mischungsverhältnisses (Heikes [1992], Ray et al. [1992], Perros [1993], Tremmel et al. [1994], Weinstein-Lloyd et al. [1998], Snow et al. [2003] und O'Sullivan et al. [2004]; siehe Kapitel 6). Dass das Maximum im Frühjahr höher zu liegen scheint, könnte

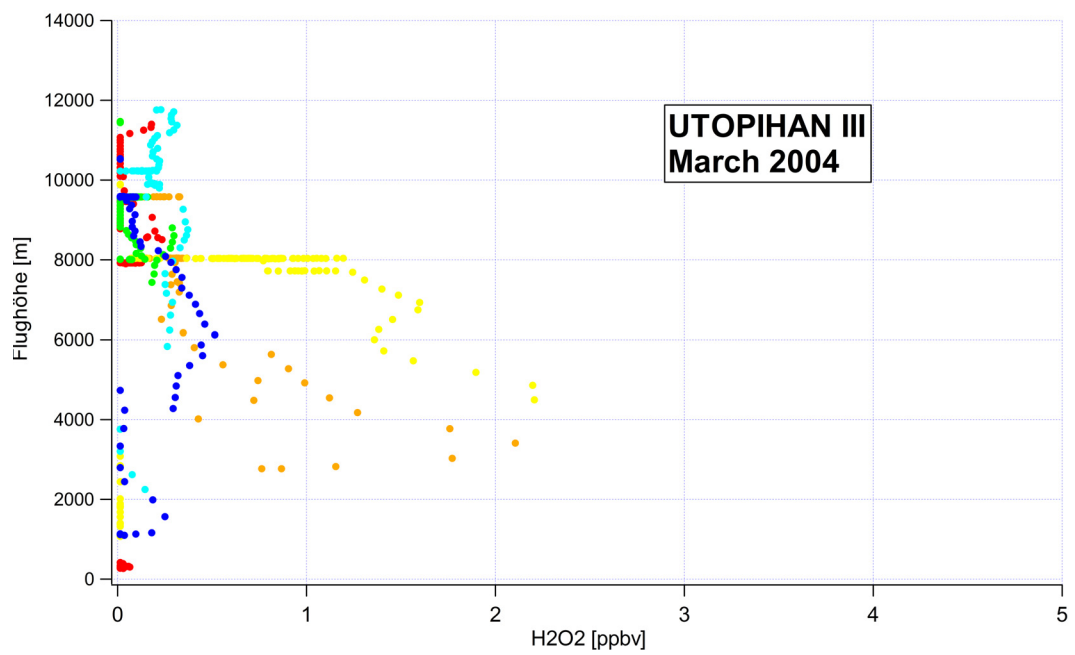


Abbildung 4.10: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten H_2O_2 -Daten der UTOPIHAN III - Messkampagne; Daten der verschiedenen Flüge sind in verschiedenen Farben dargestellt, beginnend mit rot für Flug 11 über orange, gelb, grün, hellblau und dunkelblau für Flug 16

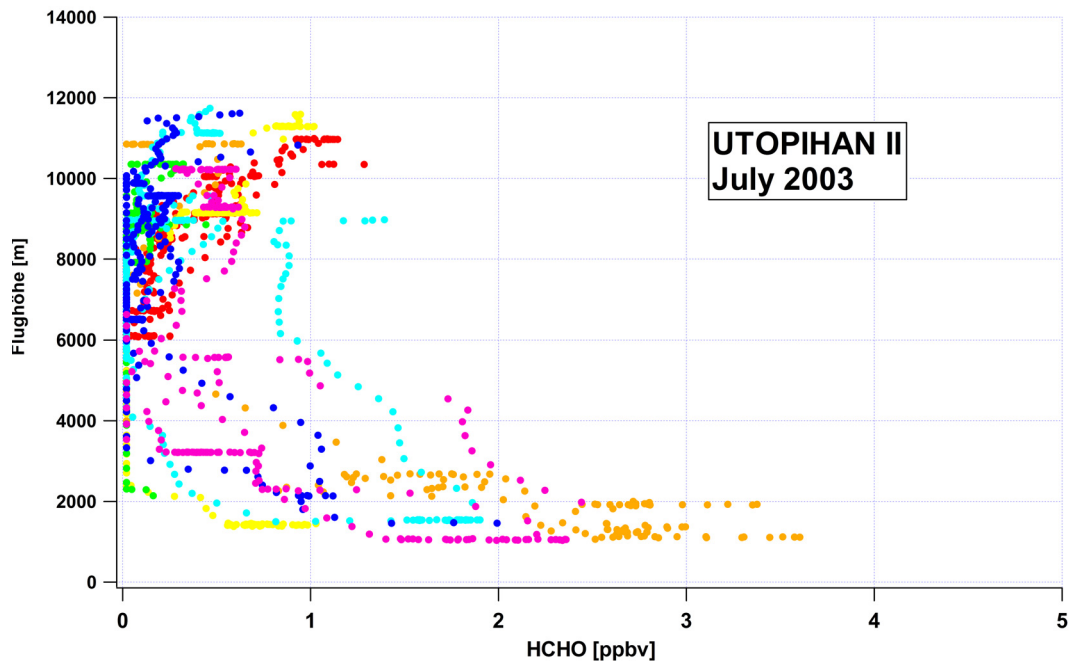


Abbildung 4.11: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten HCHO-Daten der UTOPIHAN II - Messkampagne (Erläuterungen zu Korrekturen siehe Kapitel 5); wie Abb. 4.9

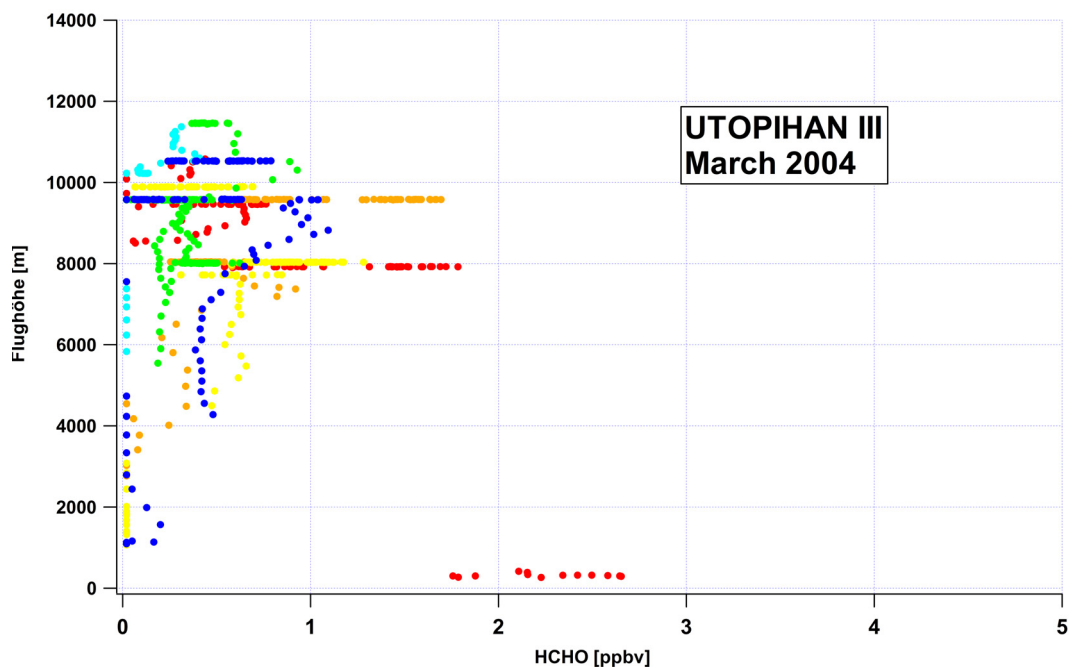


Abbildung 4.12: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten HCHO-Daten der UTOPIHAN III - Messkampagne; wie Abb. 4.10

allerdings damit zu tun haben, dass die untere Troposphäre in den Frühlingsmessungen von UTOPIHAN III unterrepräsentiert ist. Über dem Meer wurden von *Genfa et al.* [1999] und *O'Sullivan et al.* [1999] teils niedriger liegende Maxima beobachtet, was wahrscheinlich an der flacheren planetaren Grenzschicht über dem Ozean liegt (geringere Oberflächenreibung als über dem Land). Sekundäre, wenn auch deutlich niedrigere Maxima werden unter konvektivem Einfluss (z.B. Flug 4 und 5, siehe auch Kapitel 5) im Sommer in der oberen Troposphäre beobachtet. Die Maxima bei Konvektion sind nicht mit der Ozoninterferenz und dem daraus resultierenden systematischen Fehler, der in Kapitel 5 erwähnt wird, verbunden, da die entsprechenden Messungen in der Troposphäre stattfanden (relativ niedriges O₃-Mischungsverhältnis im Vergleich zu stratosphärischen Luftmassen), und auch nicht mit lokaler photochemischer Produktion, da die Lebensdauer der Peroxide dafür zu groß ist. In Kapitel 5 wird gezeigt werden, dass hochreichende Konvektion in der Lage ist, trotz deren hoher Löslichkeit Gase wie Wasserstoffperoxid in die Tropopausenregion zu befördern. Im Frühjahr liegen die Mischungsverhältnisse in der Grenzschicht sehr niedrig, wahrscheinlich auf Grund der ineffektiven Durchmischung der Grenzschicht während der hier betrachteten Messkampagne, die zu einem fehlenden Ausgleich der trockenen Deposition als dominantem Verlustprozess in Bodennähe durch einen freitroposphärischen H₂O₂-Eintrag führt. Teilweise könnte auch eine stark abgeschwächte Einstrahlung in der Grenzschicht auf Grund niedrig liegender Wolken eine Rolle spielen. Die Streuung der Messwerte von Flug zu Flug ist am größten in den Höhen, die dem Bereich zwischen den Druckflächen 650–800 hPa sowie 200–300 hPa entsprechen. Dies kann vor allem im ersteren Bereich für Flugabschnitte, die sich nicht auf einer konstanten Flughöhe befinden, mit den in Abschnitt 4.4 diskutierten systematischen Abweichungen der Messungen während der Auf- und Abstiege des Flugzeuges zusammenhängen (die Messungen konzentrierten sich während der UTOPIHAN-Messkampagne auf die obere Troposphäre und untere Stratosphäre). Im Sommer finden sich generell höhere Konzentrationen als im Frühjahr (mehr Strahlung und Wasserdampf, höhere Temperatur), besonders in der obersten und untersten Troposphäre. Zwischen 2,5 und 8 km Höhe bewegen sich die Konzentrationen in beiden Jahreszeiten in einem ähnlichen Rahmen, wenn auch mit höherer (teils scheinbarer, s.o.) Variabilität. Eine gewisse Variabilität zeigt sich aber auch auf den Flugabschnitten mit konstanter Flughöhe (in den Abbildungen an waagerechten, linienhaft angeordneten Punkten zu erkennen), wobei diese teils auch signifikant größer ist als die Präzision des Geräts. Dies hängt mit der Aufnahme der Messdaten in verschiedenen geographischen Regionen unter verschiedenen meteorologischen Konditionen (z.B. Konvektion) und Tageszeiten ab. Der Vergleich der Höhenprofile aus UTOPIHAN II mit den entsprechenden aus dem 3-D-Chemie-Transportmodell MATCH-MPIC abgeleiteten Profilen fällt zumindest im Mittel positiv aus, obwohl die Modellierung von Konvektion und damit verbundenen Niederschlagsereignissen recht schwierig ist. MATCH-MPIC tendiert allerdings, wie Vergleiche gemessener und modellierter CO-Daten aus der UTOPIHAN- und CONTRACE-Messkampagne zeigen, während einiger Flüge zu einer Unterschätzung der Haupthöhe des konvektiven Ausströmens und einer Überschätzung des Stratosphären-Troposphären-Austauschs, was zu zu niedrigen prognostizierten H₂O₂- und HCHO-Konzentrationen in der Tropopausenregion führt (siehe auch Diskussion in Kapitel 5.4.3). Auch wird kleinskalige Konvektion wegen der Modellauflösung grundsätzlich nicht erfasst.

4.3.2 HCHO

Für HCHO findet sich für alle Flüge, die Abschnitte mit konstanter Flughöhe auch in der unteren Troposphäre beinhalten, nicht nur im Sommer (Flüge 5, 6 und 10), sondern auch im Frühling (UTOPIHAN III) ein C-förmiges Profil mit einer Abnahme des Mischungsverhältnisses von der atmosphärischen Grenzschicht bis in die oberen Bereiche der mittleren Troposphäre, während in der obersten Troposphäre und Tropopausenregion wieder ein leichter Anstieg erfolgt. Auch hier sind die Anstiege in der Tropopausenregion kein Artefakt der Ozoninterferenz, wie zum Beispiel die troposphärischen Daten aus Flug 4 (Konvektion), Flug 11 und Flug 13 mit niedrigen O_3 -, aber stark erhöhten HCHO-Mischungsverhältnissen auf konstanter Flughöhe zeigen. Teils negative Mischungsverhältnisse in den einlass- und ozonkorrigierten HCHO-Daten (in den Abbildungen nicht zu sehen, da Werte, die kleiner als die Nachweisgrenze sind, auf 1/2 Nachweisgrenze gesetzt wurden) könnten entweder mit einer als zu klein angenommenen Nachweisgrenze oder mit der Ozonkorrektur zusammenhängen. Bei letzterer wird ohne Berücksichtigung einer eventuell größeren Zeitkonstante des Interferenzvorgangs im Vergleich zur Ozonmessung der einlasskorrigierte Wert „instantan“ mit dem O_3 -Mischungsverhältnis und dem gefundenen Interferenzkoeffizienten (siehe Kap. 3) korrigiert, was zu einer Überkorrektur nach sprunghaft ansteigenden Ozonmischungsverhältnissen führt. Andererseits erscheint dies als Ursache eher unwahrscheinlich, wenn man den beobachteten raschen Anstieg der gemessenen H_2O_2 - und HCHO-Konzentrationen in den Interferenzexperimenten im Labor berücksichtigt. Die HCHO-Konzentrationen in der oberen Troposphäre sind im Sommer und im Frühjahr relativ vergleichbar. Wie bei H_2O_2 sind die relativ hohen Konzentrationen im Tropopausenbereich im Sommer teilweise durch Konvektion zu erklären, in anderen Fällen (insbesondere im Frühling) aber nicht. In diesen Fällen kommen als Erklärung prinzipiell großskaliger Aufwärtstransport aus der Grenzschicht in weiter entfernt liegenden Regionen (wegen relativ kurzer Lebensdauer von HCHO im Bereich von Stunden eher unwahrscheinlich), direkte chemische Produktion aus der Reaktion von Vorläufern mit O_3 (Winter- bzw. Frühlingmaximum in der oberen Troposphäre) oder wahrscheinlicher OH in Betracht. Diese Vorläufer haben allerdings zumeist Quellen in Bodennähe und sollten deshalb schon mit OH reagiert haben, bevor sie die obere Troposphäre erreichen. Die Sensitivitätsstudie in Abschnitt 5.4.4 deutet auf die eventuell entscheidende Bedeutung von NO_x - (bzw. NO-) Konzentrationen hin, deren Konzentration in der Tropopausenregion von vielen globalen atmosphärischen Chemiemodellen (einschließlich des am MPI für Chemie verwendeten MATCH) unterschätzt werden, und gegenüber denen HCHO eine hohe Sensitivität zeigt. Dies würde auch die generelle Tendenz zur Unterschätzung der HCHO-Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion durch 3D-Modelle erklären.

4.3.3 CH_3OOH

Schließlich wurden auch für die wie in Kapitel 2 dargestellt als Obergrenze abgeschätzten CH_3OOH -Mischungsverhältnisse entsprechende Höhenprofile erstellt (Abb. 4.13 und 4.14).

Diese Höhenprofile sehen von ihrem Verlauf ähnlich aus wie für H_2O_2 , zeigen aber eine viel schwächere Höhenabhängigkeit, wodurch auch das Verhältnis CH_3OOH/H_2O_2 allgemein die Tendenz zeigt, mit der Höhe größer zu werden (UTO-

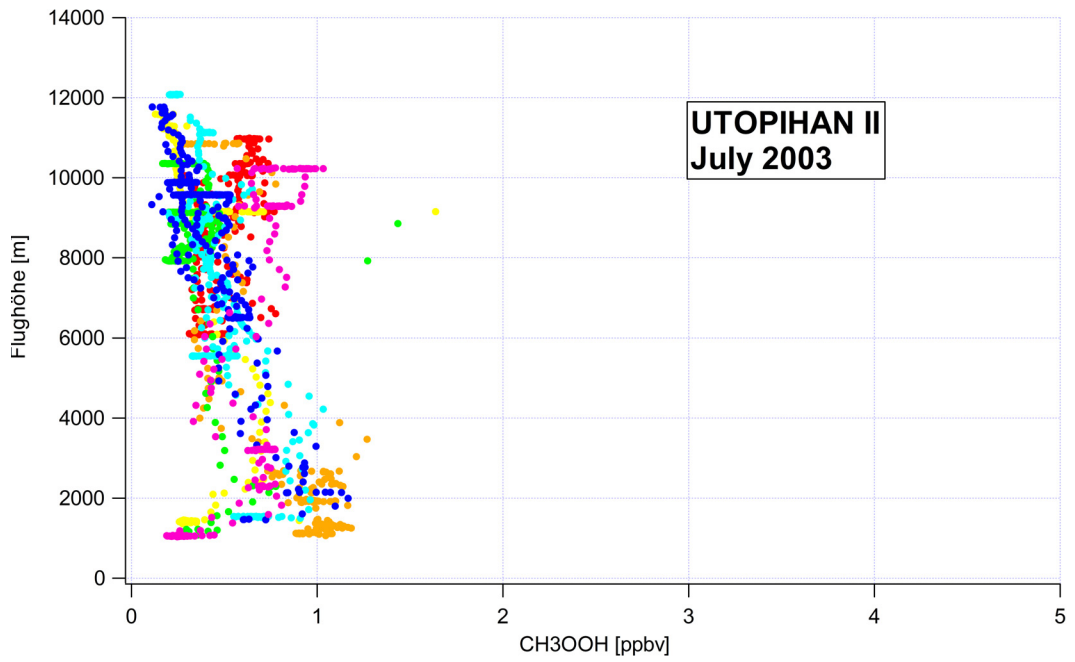


Abbildung 4.13: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten CH_3OOH -Daten der UTOPIHAN II - Messkampagne; wie Abb. 4.9

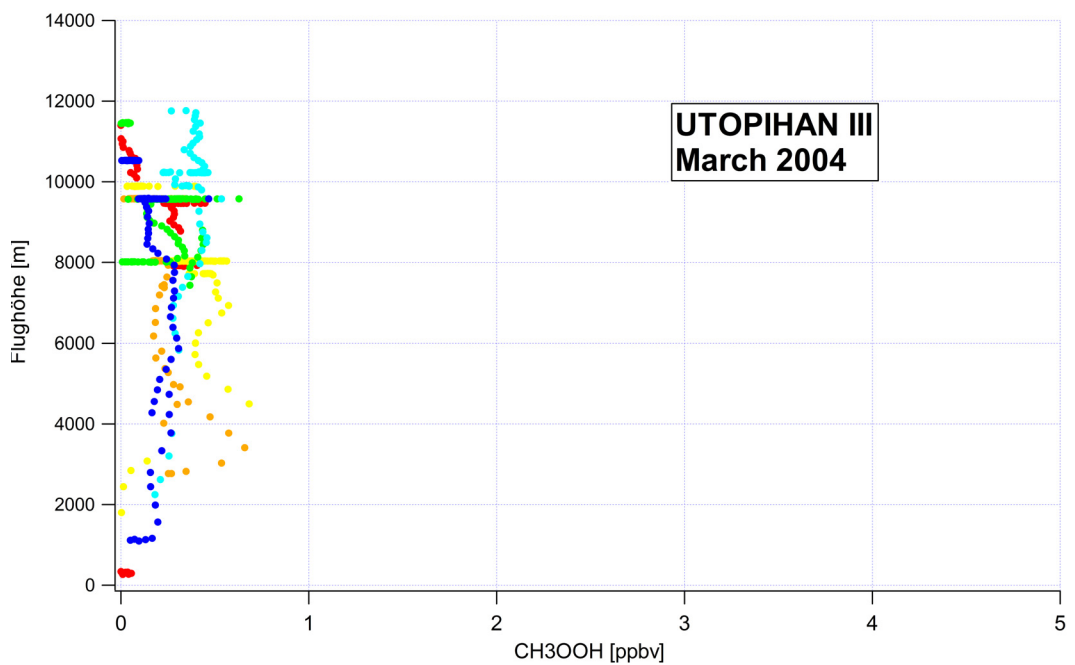


Abbildung 4.14: Höhenprofile für die einlass- und ozonkorrigierten CH_3OOH -Daten der UTOPIHAN III - Messkampagne; wie Abb. 4.10

PIHAN II untere Troposphäre $\approx 0,25 - 0,5$, mittlere Troposphäre $\approx 0,5$, obere Troposphäre $\approx 0,5 - 1$, teils auch bis 1,5; während UTOPIHAN III teils deutlich höhere Werte bis > 10 in der unteren bis mittleren, vor allem aber der oberen Troposphäre; siehe auch Kapitel 6). Mögliche Gründe dafür sind zum einen eine längere Lebensdauer von CH_3OOH im Vergleich zu H_2O_2 (mittlere Lebensdauer gegen Photolyse und Reaktion mit OH rund 2 Tage [Seinfeld und Pandis, 1998b]) und zum anderen ein weniger effektives „Auswaschen“ durch Niederschlag (kleinere Henrykonstante als H_2O_2). Außerdem sind die Quellen und Senken von CH_3OOH grundsätzlich ähnlich verteilt wie für H_2O_2 : Im „Hintergrund“-Fall wird CH_3OOH hauptsächlich bei der CH_4 -Oxidation gebildet und folgt in erster Näherung der OH-Konzentration, wobei die trockene Deposition eine wichtige Senke in der Grenzschicht darstellt. Das angedeutete Maximum in der Vertikalverteilung steht wie bei H_2O_2 in Übereinstimmung mit früheren Messergebnissen anderer Autoren [Weinstein-Lloyd et al., 1998; Snow et al., 2003; O’Sullivan et al., 2004]. Es scheint aber zumindest in der mittleren und oberen Troposphäre nicht nur eine schwächere Höhen-, sondern auch eine schwächere saisonale Abhängigkeit zu bestehen als für H_2O_2 , wie der Vergleich der UTOPIHAN II - und III - Daten zeigt. Die Frühlingsdaten der Messungen lassen, ähnlich wie bei H_2O_2 , wenn überhaupt ein breites mitteltroposphärisches Maximum erahnen.

4.4 Systematische Abweichungen der Messdaten aus Auf- und Abstiegen des Flugzeugs

Bei genaueren Untersuchungen der UTOPIHAN-Messdaten auf systematische Unterschiede zwischen Daten, die während der Auf- beziehungsweise Abstiege des Messflugzeugs gewonnen wurden, zeigte sich zunächst, dass keine generelle positive oder negative Abweichung zwischen Auf- und Abstiegen zu finden war, die für alle Höhenbereiche gleich wäre. Dies schließt einen Zeitverschiebungs- oder Neigungseffekt als dominante Ursache der gefundenen Differenzen aus. Auch in einem Labortest vom Herbst 2003 konnte für beide Geräte kein signifikanter Unterschied zwischen Messungen in verschiedener seitlicher Neigungslage nachgewiesen werden. Dagegen wurden für HCHO von der Höhe abhängige und mit dem aus den konstanten Fluglevels gefundenen C-Profil und der relativ geringen Zeitauflösung des Gerätes in Übereinstimmung stehende Differenzen gefunden, wie sie in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Dort ist in der unteren und auch mittleren Troposphäre eine deutlich negative mittlere Abweichung der während der Abstiege gemessenen Mischungsverhältnisse im Vergleich zu den während der Aufstiege gemessenen zu sehen, die erst in der obersten Troposphäre in eine leicht positive Abweichung umschlägt. Auch sogenannte „Memory“-Effekte, verbunden mit Schwankungen des Mischungsverhältnisses und des Drucks an den Oberflächen des Einlasses (Schläuche, Pumpen, Ventile), können als zusätzliche Ursache für das beobachtete Verhalten nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall sollten sich die Effekte durch Verkleinerung der Oberflächen im Einlass verringern lassen. Da die Abweichungen teils relativ groß im Vergleich zu den tatsächlichen, auf den Fluglevels konstanter Höhe gemessenen Mischungsverhältnissen sind und deshalb eine Korrektur praktisch unmöglich erscheint, muss daraus die Konsequenz gezogen werden, dass die entsprechenden Daten nicht für eine Interpretation verwendet werden dürfen.

Höhenbereich [km]	$\Delta(HCHO)_{\text{Abstieg-Aufstieg}}$ [ppbv]	n
1-2	-1,412	3
2-3	-0,834	5
3-4	-1,052	4
4-5	-0,846	6
5-6	-0,378	4
6-7	-0,115	2
7-8	+0,025	3
8-9	+0,168	2

Tabelle 4.3: Mittlere Abweichung der einlasskorrigierten HCHO-Höhenprofile, die während der Abstiege des Messflugzeugs registriert wurden, von denen, die während eines Aufstiegs registriert wurden (UTOPIHAN II)

4.5 Diskussion der Breitenprofile

Für alle drei Spezies wurden auch entsprechende Profile über die geographische Breite angefertigt. Dabei wurden wegen der oben erwähnten Probleme bezüglich der Daten aus Auf- und Abstiegen nur obertroposphärische Daten von Flugabschnitten konstanter Flughöhe verwendet. Zusätzlich wurden stratosphärisch beeinflusste Daten (O_3 deutlich über 100 ppbv) wegen des zu erwartenden größeren systematischen Fehlers und zum Zwecke besserer Vergleichbarkeit herausgefiltert. In niedrigeren geographischen Breiten (Südabschnitt des Breitenschnitts, Flug 12 und 13) mussten Daten aus geringerer Höhe verwendet werden als in höheren Breiten, da hier die Tropopause unter den vorgefundenen meteorologischen Bedingungen teils niedriger lag als in höheren Breiten. Die Ergebnisse für alle Flüge aus UTOPIHAN III sind in den Abbildungen 4.15 bis 4.17 illustriert.

4.5.1 H_2O_2

Für H_2O_2 zeigt sich eine Abnahme des Mischungsverhältnisses mit zunehmender geographischer Breite beziehungsweise höherem Zenitwinkel (hier nicht gezeigt) im Bereich der mittleren Breiten im Frühling. Dies steht im Einklang mit Modellergebnissen und früheren Messungen [Heikes et al., 1987; van Valin et al., 1987; Jacob und Klockow, 1992; Perros, 1993; Weller und Schrems, 1993; Snow et al., 2003], wobei die Studie von O’Sullivan et al. [1999] allerdings ein Verschwinden des Breitengradienten oberhalb von 8 km über dem Pazifik und Südatlantik ergab. Auffällig ist dabei eine relativ große Variabilität der Daten vor allem im Süden, was darauf hindeutet, dass auch die als „Hintergrund“ im Sinne eines „Inflow“ nach Europa aufgefassten Luftmassen durchaus chemisch nicht sehr homogen sein müssen. Die entsprechende Prognose des 3D-Chemie-Transport-Modells MATCH-MPIC weist teils, als Absolutdifferenz insbesondere im südlichen Bereich, deutlich zu niedrige Werte im Vergleich zu den Messungen auf (Faktor 2–4), obwohl hier im Gegensatz zu Formaldehyd zumindest ein deutlicher Anstieg des Mischungsverhältnisses vorhergesagt wird. Im nördlichen Bereich ist die Übereinstimmung insgesamt besser. Die Nähe der Messungen zur Tropopause könnte auf zu großen Stratosphären-Troposphären-Austausch (STE) im Modell als Ursache der beobachteten Diskre-

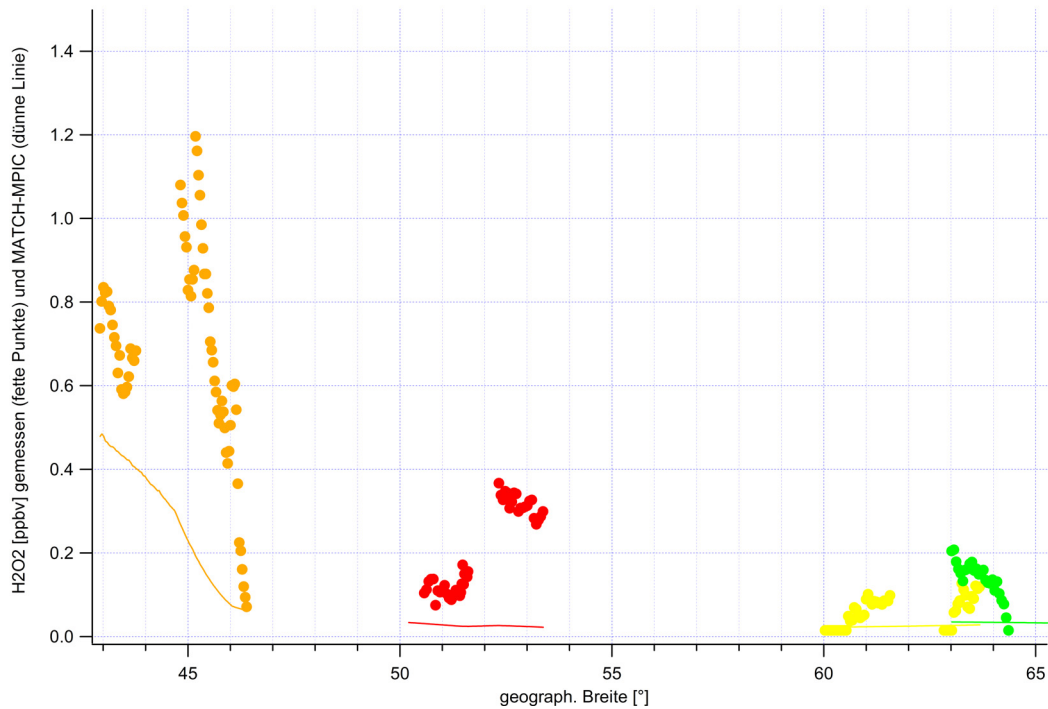


Abbildung 4.15: Breitenprofil für die troposphärischen einlass- und ozonkorrigierten H_2O_2 -Daten der UTOPIHAN III - Messkampagne (Flug 12 (rot), Flug 13 (orange), Flug 14 (gelb) und Flug 15 (grün)), die auf Fluglevels konstanter Höhe in der oberen Troposphäre aufgenommen wurden ($\approx 8 \text{ km}$ für Flug 12 und 13, $\approx 9,6 \text{ km}$ für Flug 14, $\approx 10,2 \text{ km}$ für Flug 15); Daten mit O_3 deutlich größer als 100 ppbv (stratosphärischer Einfluss) wurden herausgefiltert; die dünnen Linien stellen die Prognose des 3-D CTM MATCH-MPIC für die Trajektorie entlang eines entsprechenden „virtuellen“ Fluges dar (siehe auch Abschnitt 5.3.4)

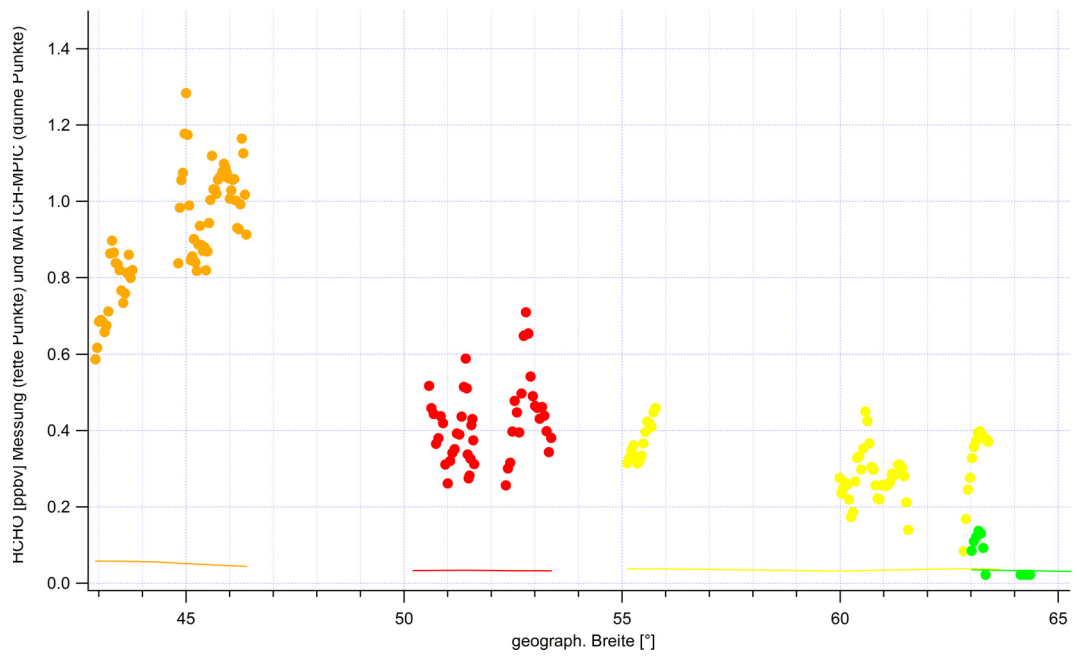


Abbildung 4.16: wie Abb. 4.15 für HCHO

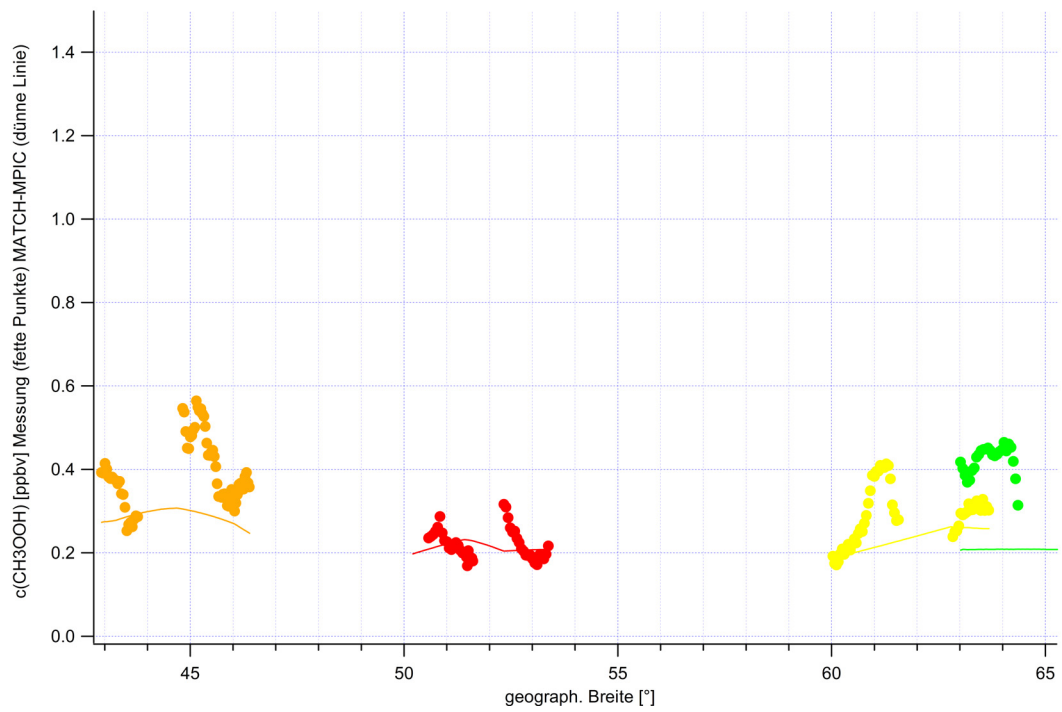


Abbildung 4.17: wie Abb. 4.15 für CH₃OOH

panz hindeuten (niedrigere H_2O_2 - bzw. H_2O -Konzentrationen durch überschätztes Einmischen stratosphärischer Luft). Hinweise für ein solches Verhalten finden sich auch in der Analyse des Formaldehydbudgets in Kapitel 5. Diese These wurde für die hier verwendeten Daten von Flug 12–15 zusätzlich an den Wasserdaten überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass

- für Flug 12 die H_2O -Messwerte eher höher liegen als die MATCH-Prognosen (z.B. in 8 km Höhe gemessenes Mischungsverhältnis von 80–90 ppmv, in MATCH aber nur < 50 ppmv)
- für Flug 13 wieder eine Tendenz zu höheren Mess- als Modellwerten vorliegt (insbesondere wird ein „Peak“ von bis zu 600 ppmv in den Messwerten um etwa 14 UTC, der mit hohen H_2O_2 -, CH_3OOH - und HCHO-Werten zusammenfällt, im Modell nur halb so hoch prognostiziert)
- für Flug 14 im Stratosphärenbereich zu hohe, im Troposphärenbereich (etwa 9,5 km Höhe) dagegen zu niedrige H_2O -Konzentrationen vorhergesagt werden, was auf eine falsche Tropopausenhöhe und/oder wiederum zu starken STE hindeuten könnte
- für Flug 15 erneut dieselbe Tendenz vorliegt, wenn auch die Abweichungen im nördlichen Bereich weniger groß sind wie bei Flug 14 oder gar Flug 13

4.5.2 HCHO

Auch die HCHO-Mischungsverhältnisse zeigten in den Messungen vom Frühjahr 2004 in den mittleren Breiten eine deutliche Abnahme mit höherer geographischer Breite beziehungsweise höherem Zenitwinkel. Die Prognose des 3D-CTM liegt wiederum deutlich zu niedrig, und zwar mit nach Süden zunehmender Abweichung (bis zu einem Faktor 8–20). Auch hier könnten erhöhter STE und zu niedrig prognostizierte NO-Mischungsverhältnisse (siehe auch die diesbezügliche, ausführliche Diskussion in Abschnitt 5.4.3) Ursache der Diskrepanzen sein. Im äußersten Norden ist eine Übereinstimmung von Modell und Messungen ersichtlich.

4.5.3 CH_3OOH

Für CH_3OOH zeigt sich während der UTOPIHAN III - Messkampagne sowohl im Modell als auch in den Messdaten kaum eine Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von der geographischen Breite oder dem Zenitwinkel. Die in den bei *O'Sullivan et al.* [1999] (allerdings nur unterhalb von 8 km) und *Snow et al.* [2003] diskutierten Messungen gefundene Breitenabhängigkeit mit einem Anstieg von N nach S in der Nordhemisphäre kann zumindest für die hier betrachtete, relativ kurze Messperiode nicht bestätigt werden. Die Messung (obere Abschätzung) und MATCH stimmen ziemlich gut überein, am Besten im mittleren Breitenbereich. Die insgesamt in Erscheinung tretende Tendenz zu höheren Mess- als Modellwerten passt zu der Berechnung der CH_3OOH -Messwerte als oberem Grenzwert. Auch die relativ schwachen Änderungstendenzen über die geographische Breite mit etwas höheren Werten im Norden und Süden und niedrigeren Mischungsverhältnissen in der mittleren Breitenzone stimmen in Messung und Modell überein.

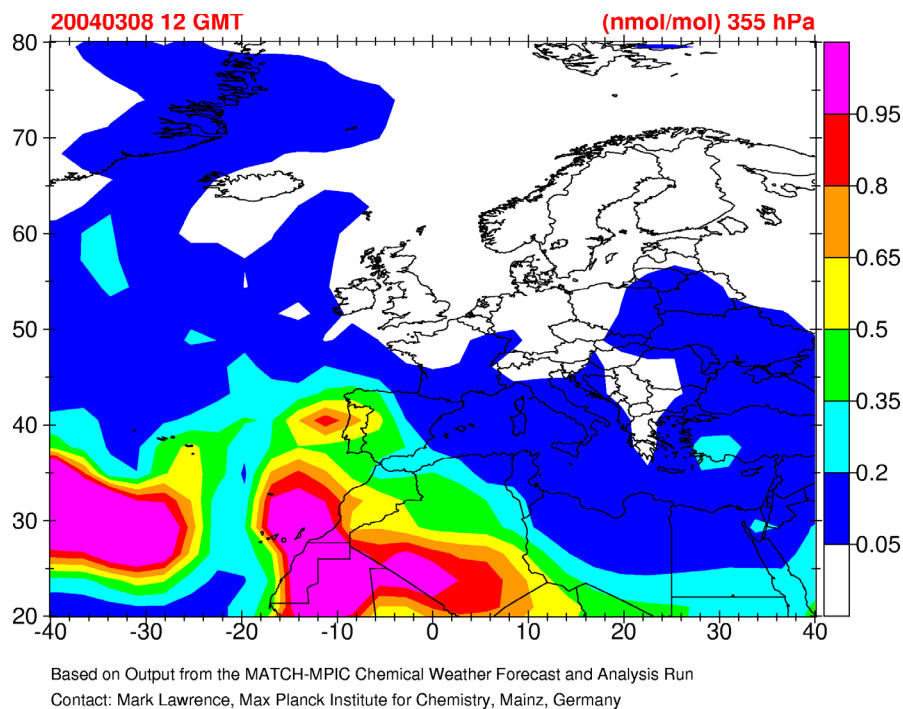


Abbildung 4.18: Horizontalschnitt des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses bei 355 hPa für den 8. März 2004, 12 UTC (Flug 12 und 13)

4.6 Überprüfung der Allgemeingültigkeit der gefundenen Breitenverteilungen

Um die Allgemeingültigkeit der während UTOPIHAN III gefundenen Breitenabhängigkeit der H_2O_2 - und HCHO -Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre im Frühling, die sich von der Tendenz her ja auch in den Ergebnissen des 3D-CTM widerspiegeln, weiter zu studieren, wurden mit dem globalen Chemiemodell Horizontalschnitte der beiden Verbindungen erzeugt. Dabei kann eine Verallgemeinerung in zweifacher Hinsicht untersucht werden: erstens die örtliche Verallgemeinerung (Ist die Verteilung nur „lokal“ entlang der Flugzeugtrajektorie signifikant oder auch allgemeiner über Europa, dem benachbarten Nordatlantik und Nordafrika?) und zweitens die zeitliche (saisonale) Verallgemeinerung (Ist die Verteilung nur an den entsprechenden Flugtagen vorhanden, also zum Beispiel von der Großwetterlage abhängig, oder ist sie typisch für den Frühling?). Deshalb wurden zunächst Horizontalfächendarstellungen für die Bereiche der wirklichen Flugzeit (9, 12 und 15 UTC) und danach Monatsmittel der entsprechenden Zeiten für Februar und März 2004 auf den jeweiligen mit der Flugzeugposition korrespondierenden und benachbarten Druckflächen erstellt (355, 282 und 255 hPa).

4.6.1 H_2O_2

Die Abbildungen 4.18 bis 4.21 sollen exemplarisch die Ergebnisse der Untersuchung für H_2O_2 verdeutlichen.

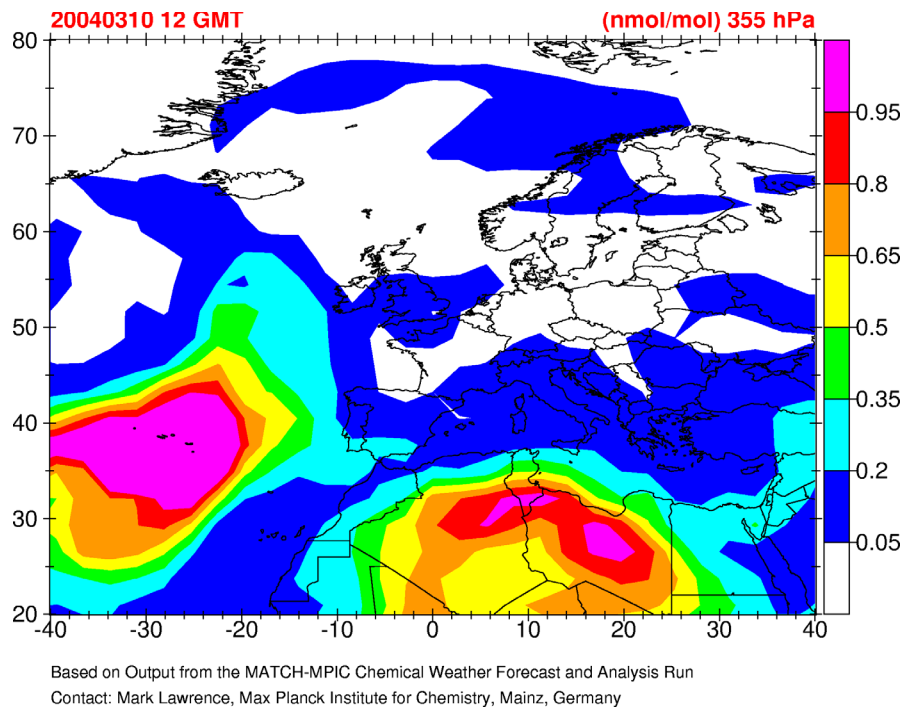


Abbildung 4.19: wie Abb. 4.18, aber für den 10. März (Flug 14 und 15)

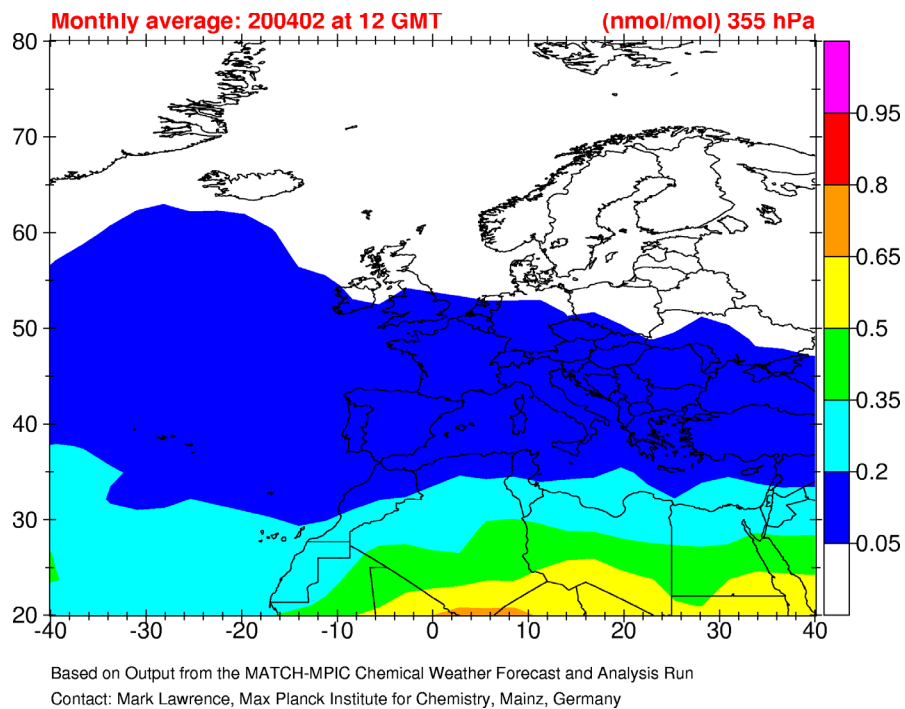


Abbildung 4.20: wie Abb. 4.18, aber als Monatsmittel für 12 UTC vom Februar 2004

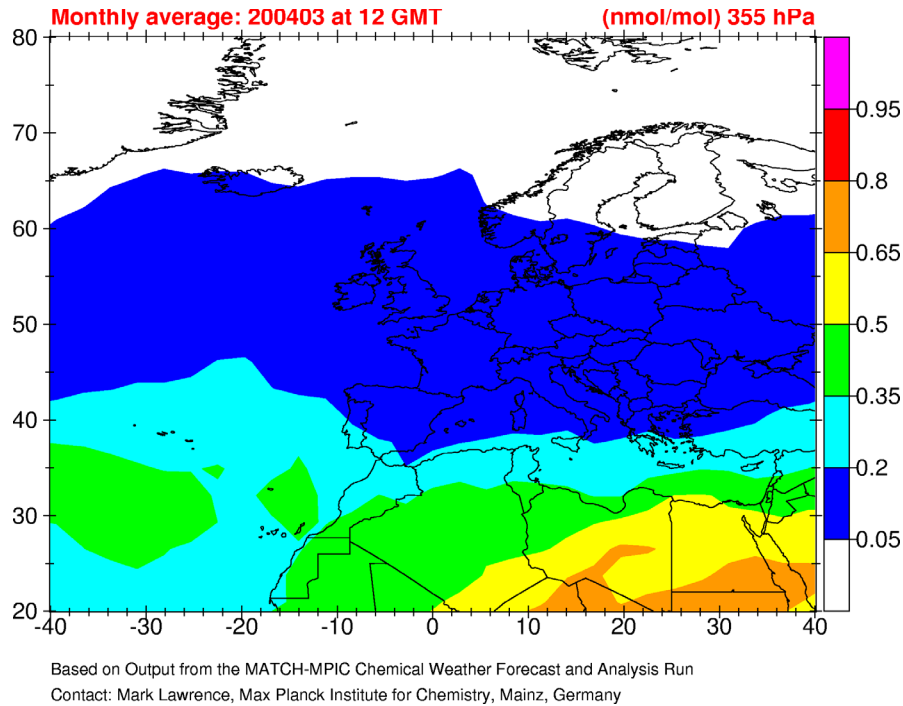


Abbildung 4.21: wie Abb. 4.20, aber für März 2004

Die Monatsmittel (Abb. 4.20 und 4.21), hier exemplarisch für die Druckfläche 355 hPa dargestellt, zeigen eindeutig in allen untersuchten Höhen zwischen 355 und 255 hPa einen deutlichen negativen Breitengradienten (Zunahme des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses mit kleiner werdender geographische Breite), wobei ein Maximum (wahrscheinlich auf Grund der erhöhten Albedo) über der Sahara zu finden ist. Die Mischungsverhältnisse nehmen im Modell in den Monatsmitteln für Februar und März im südlichen Bereich nach oben ab, im nördlichen Bereich auf niedrigem Niveau teils leicht zu. Die Darstellungen der Wasserstoffperoxidverteilung an den beiden Flugtagen dagegen (Abb. 4.18 und 4.19) weisen signifikante Abweichungen vom mittleren Bild auf. Die genauere Analyse an Hand des Vergleichs mit Satellitenbildern, Reanalysis-Wetterkartendarstellungen der Geopotentialhöhe in 500 hPa und der Wasserdampfverteilung in MATCH-MPIC zeigt, dass dabei hauptsächlich dynamische Effekte und damit zusammenhängend die Wasserdampfkonzentration eine Rolle zu spielen scheinen. Höhenrücken (d.h. Gebiete mit höherliegendem 500 hPa -Geopotential), fallen dabei meist mit den Maxima in der Verteilung der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse zusammen, außerdem zeigen Plots der spezifischen Feuchte q [g/kg] aus MATCH (gemeinsam mit den Strahlungsverhältnissen) einen eindeutigen Zusammenhang mit $[H_2O_2]$. Dass sich diese Einflüsse vermutlich mit dem Einfluss der Albedo überlagern, äußert sich beispielsweise im Vergleich der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse über Teilen der nördlichen Sahara mit denjenigen über Bereichen des subtropischen Atlantik auf der 255 hPa -Druckfläche am 10. März um 12 beziehungsweise 15 UTC (etwa gleiche Ortszeit in den beiden Regionen; hier nicht gezeigt): Obwohl bei ähnlichen Strahlungsverhältnissen (nach METEOSAT-Satellitenbildern praktisch Wolkenfreiheit in der oberen Tropo-

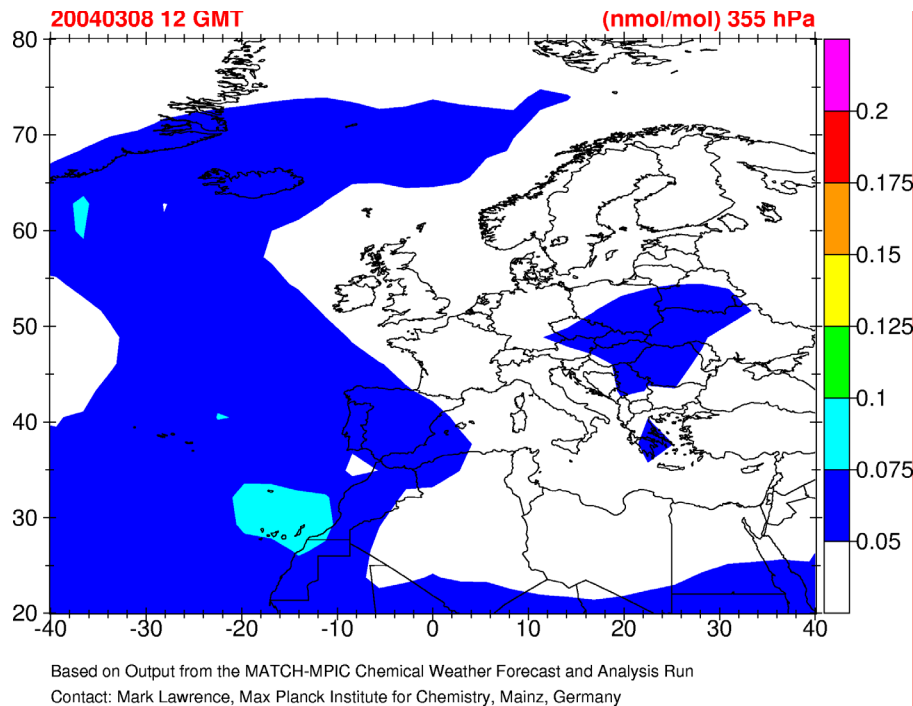


Abbildung 4.22: Horizontalschnitt des HCHO-Mischungsverhältnisses bei 355 hPa für den 8. März 2004, 12 UTC (Flug 12 und 13)

sphäre) über dem Atlantik eine vergleichbare oder sogar höhere spezifische Feuchte simuliert wird, liegt das über der Sahara berechnete H_2O_2 -Mischungsverhältnis wesentlich höher. Im Mittel (siehe Abb. 4.20 und 4.21) resultiert daraus ein signifikant größerer Breitengradient über Europa/Nordafrika als über dem Atlantik, obwohl zumindest auf der 355 hPa-Druckfläche die q -Gradienten über beiden Gebieten gleich groß sind. Erst in größerer Höhe sind auch die Gradienten der spezifischen Feuchte über der Sahara nach Süden teils deutlich stärker, was auf „Outflow“ aus der ITCZ hindeuten könnte (siehe auch Diskussion des HCHO-Breitengradienten). Mit Ozon zeigt sich im Gegensatz zu q im Mittel eher eine Antikorrelation, schon allein deshalb, weil das O_3 -Mischungsverhältnis in der nordhemisphärischen Troposphäre von den mittleren Breiten zum Äquator hin wegen des geringeren Stratosphäreneintrags und geringerer/keiner photochemischen Produktion ab- und das H_2O_2 -Mischungsverhältnis zunimmt.

4.6.2 HCHO

Die Abbildungen 4.22 bis 4.25 zeigen beispielhaft die Ergebnisse der Untersuchung für HCHO.

Die Darstellung der Monatsmittel (wiederum nur für das 355 hPa-Druckniveau gezeigt) demonstriert das Vorhandensein eines wenn auch im Modell sehr schwachen Breitengradienten von Nord nach Süd, wobei der Hauptteil des Gradienten eher über Nordafrika zu liegen und über Europa kaum signifikant zu sein scheint. Auffällig ist, dass das HCHO-Mischungsverhältnis im Modell für den gesamten Flugoperationsbereich von Südwesteuropa bis Skandinavien sowohl im Monatsmittel als auch

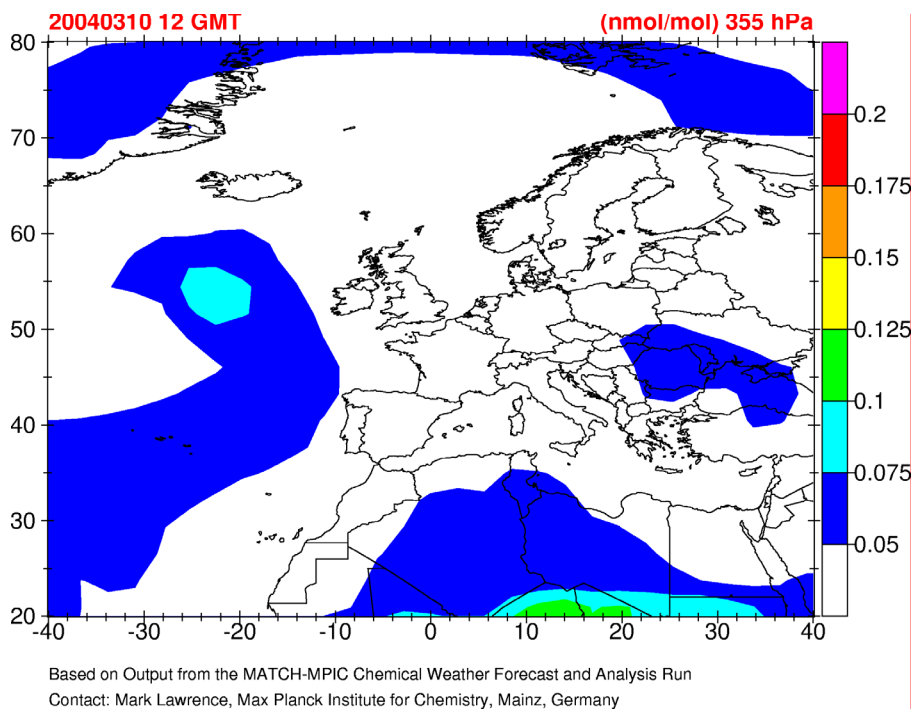


Abbildung 4.23: wie Abb. 4.22, aber für den 10. März (Flug 14 und 15)

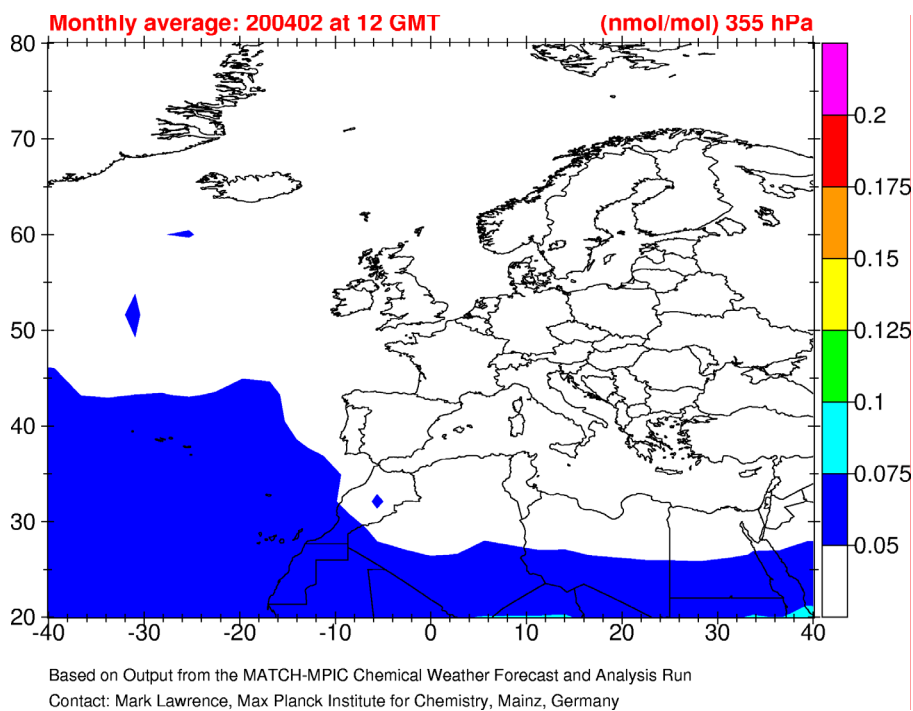


Abbildung 4.24: wie Abb. 4.22, aber als Monatsmittel für 12 UTC vom Februar 2004

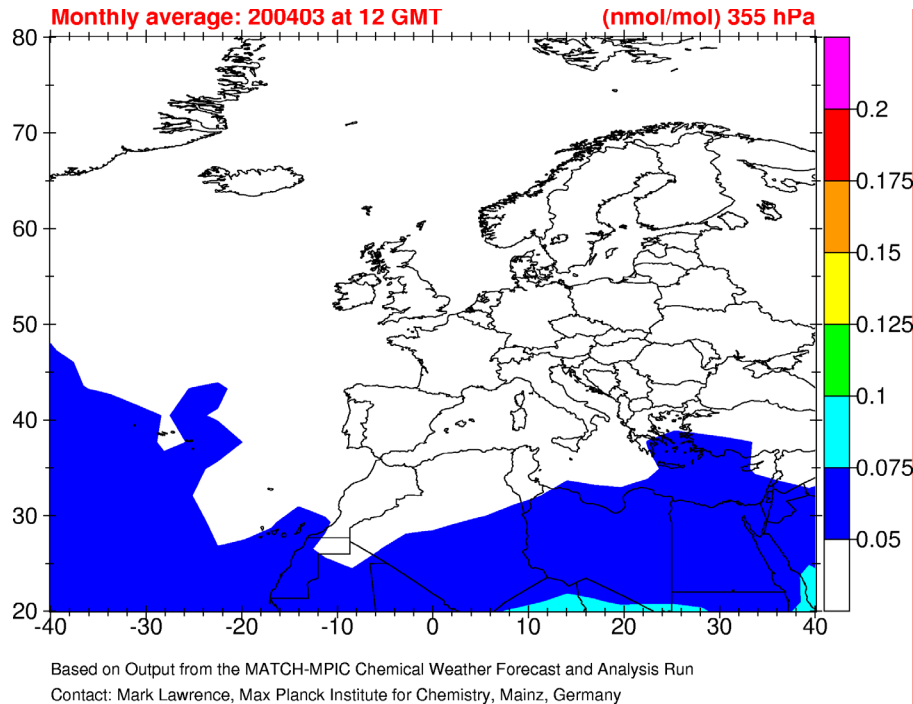


Abbildung 4.25: wie Abb. 4.24, aber für März 2004

an den Flugtagen unter 50 *pptv* liegt, mit Ausnahme der Iberischen Halbinsel am 8. März, wo Werte zwischen 50 und 75 *pptv* simuliert werden. Über ganz Europa nimmt [HCHO] außerdem nach oben bis auf die Druckfläche 255 *hPa* noch weiter ab. Nur im Bereich der südlichen Sahara und Sahelzone ist bei 255 *hPa* ein Wiederansteigen des Mischungsverhältnisses zu beobachten (hier nicht gezeigt), dass höchstwahrscheinlich mit der im Modell simulierten Konvektionstätigkeit im Bereich der Inner-tropischen Konvergenzzone (ITCZ) in Zusammenhang steht. Auch für Formaldehyd weicht an den beiden Flugtagen das Bild teils erheblich vom Mittel ab, wobei Bereiche mit erhöhten Mischungsverhältnissen auch in hohen Breiten zu sehen sind. Das zeigt den Einfluss des Wettergeschehens auf die Verteilung auch dieses Spurengases. Um zu untersuchen, ob wie oben vermutet zu niedrige NO-Mischungsverhältnisse im Modell für die deutlich zu niedrige Prognose bezüglich HCHO verantwortlich sind, wurden die in MATCH simulierten NO-Mischungsverhältnisse als Horizontalschnitte auf denselben Druckhöhen wie HCHO ausgegeben. Dabei erwies sich, dass diese für die vier betrachteten Flüge durchgehend unter 15, während der überwiegenden Zeit sogar unter 10 *pptv* lagen. Da zur Zeit noch keine endgültigen NO-Daten für UTOPIHAN III vorliegen, können diese Modellprognosen leider nicht mit Messungen verglichen werden. Ähnliche Vergleiche der simulierten und gemessenen Aceton-, Methanol- und Acetaldehyd-Mischungsverhältnisse legen eine teilweise deutliche Unterschätzung dieser Spezies in MATCH nahe, wenn auch das Verhalten von Aceton und Acetaldehyd in den stratosphärischen Messdaten (teilweiser Anstieg in der Stratosphäre) im Widerspruch zu gängigen Modellergebnissen steht. Eine solche Unterschätzung könnte, da diese Verbindungen Vorläufer von Formaldehyd sind, ebenfalls zur Unterschätzung von Formaldehyd im Modell

beitragen.

4.7 Schlussfolgerungen

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Studie lassen sich wie folgt zusammenfassen:
Bezüglich der Höhenprofile zeigte sich, dass

- a) die gefundenen Höhenprofile für H_2O_2 im Wesentlichen mit Ergebnissen früherer Studien und dem 3D-CTM MATCH-MPIC übereinstimmen, wobei ein Maximum in der Höhenverteilung bei den Messungen über dem Kontinent gefunden wurde, dass im Sommer bei vergleichbaren ($\approx 2 \text{ km}$), im Frühling aber eher bei größeren Höhen liegt (teils Maxima in der mittleren Troposphäre) als bei früheren Messungen, die über dem Ozean ($1\text{--}2 \text{ km}$), aber auch über dem Kontinent stattfanden ($2\text{--}3 \text{ km}$); die Variabilität der Höhenprofile ist dabei relativ groß und kann selbst auf konstanten Flughöhen mehrere 100 pptv erreichen, wobei vor allem die geographische Lage und die Meteorologie eine Rolle spielen, wie Vergleiche mit 3D-CTM-Ergebnissen zeigen; die Konzentrationen liegen im Sommer insgesamt höher als im Frühjahr
- b) H_2O_2 durch sommerliche, hochreichende Konvektion effektiv in die obere Troposphäre transportiert werden kann
- c) HCHO sowohl im Sommer als auch im Frühling ein C-förmiges Höhenprofil aufweist, auch ohne unmittelbaren konvektiven Einfluss, wobei die Konzentrationen in der oberen Troposphäre im Frühling und Sommer insgesamt vergleichbar sind; der Vergleich mit MATCH-MPIC zeigt in der oberen Troposphäre teilweise eine deutliche Unterschätzung im Modell, die wahrscheinlich mit der Unterschätzung von NO_x zusammenhängt
- d) die Höhenprofile für CH_3OOH in Übereinstimmung mit früheren Studien dieselbe Form aufweisen wie diejenigen von H_2O_2 , jedoch eine schwächere Höhenabhängigkeit und in der mittleren und oberen Troposphäre auch saisonale Abhängigkeit besitzen

Vergleiche der HCHO-Messdaten aus Auf- und Abstiegen offenbaren systematische Unterschiede, wahrscheinlich auf Grund der relativ geringen Zeitauflösung einerseits und von „Memory“-Effekten im Einlass andererseits, im Einklang mit dem gefundenen C-förmigen Höhenprofil. Dies impliziert, dass nur Daten von Flugabschnitten konstanter Höhe für die weitergehende Analyse verwendet werden dürfen.

Die Analyse der Breitenprofile, die mit dem 3D-CTM erzeugten Horizontalschnitte und meteorologischer Kartendarstellungen ergab, dass

- a) die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre über Europa sowie dem angrenzenden Atlantik und Nordafrika im Frühling in Übereinstimmung mit früheren Modell- und teilweise Messergebnissen im zeitlichen Mittel (1 Monat) einen negativen Breitengradienten aufweisen, der aber vor allem durch die Meteorologie (Wasserdampfgehalt, Strahlung, nasse Deposition) auf kürzeren Zeitskalen (Tage) stark verändert wird; über der Sahara liegen dabei die Konzentrationen (vermutlich wegen der erhöhten Albedo) signifikant höher als über dem Atlantik auf gleicher geographischer Breite

- b) auch hier teilweise H_2O_2 , vor allem aber HCHO von MATCH-MPIC unterschätzt wird (s.o.); dabei konnte ein gleichzeitiges Auftreten der Unterschätzung von H_2O_2 mit einer Unterschätzung von H_2O gezeigt werden
- c) für die HCHO-Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre über Europa sowie dem angrenzenden Atlantik und Nordafrika im Frühling im Monatsmittel *kein* signifikanter Breitengradient nachgewiesen werden konnte; die zu niedrigen HCHO-Konzentrationen fallen im 3D-Modell mit sehr niedrigen NO-Mischungsverhältnissen ($< 15 \text{ pptv}$) zusammen; auch für Aceton, Methanol und Acetaldehyd könnte eine Unterschätzung im Modell vorliegen
- d) für CH_3OOH während der (relativ kurzen) Messperiode weder in den Messungen noch im Modell ein signifikanter Breitengradient vorlag, wobei die Übereinstimmung von Modell und Messung recht hoch war

Kapitel 5

Der Einfluss hochreichender Konvektion auf das HCHO-Budget

5.1 Ziele dieser Untersuchung

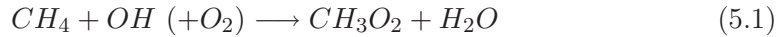
Ziel der in diesem Kapitel besprochenen Studie, die demnächst auch in leicht gekürzter Form als Veröffentlichung in JGR - Atmospheres erscheint [Stickler *et al.*, 2006], ist es, die Gasphasenchemie von Formaldehyd und den Effekt von konvektivem Transport von Luftmassen auf diese Verbindung genauer zu untersuchen. Dazu sollen die gemessenen Mischungsverhältnisse zweier ausgewählter Flüge, welche einen „Hintergrundfall“ und einen „Konvektionsfall“ repräsentieren, mit Modellergebnissen eines Boxmodells und des 3D-CTMs MATCH-MPIC verglichen und aus diesem Vergleich Rückschlüsse gezogen werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den die HCHO-Mischungsverhältnisse bestimmenden Faktoren in der mittleren und oberen Troposphäre für diese beiden Fälle. Insbesondere zielt die Studie auf die Quantifizierung des Einflusses der Konvektion auf das HCHO-Budget, die Konsequenzen dieses Einflusses für Ozon und genereller die photochemische Aktivität in der oberen Troposphäre. Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen, wurde außerdem eine Sensitivitätsstudie durchgeführt, in der absolute Sensitivitäten [pptv/pptv] des Formaldehyd-Mischungsverhältnisses bezüglich verschiedener Parameter berechnet wurden.

5.2 Einführung in die Thematik

5.2.1 Bildung und Abbau von HCHO und seine Bedeutung in der Chemie der Troposphäre

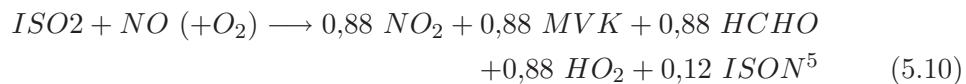
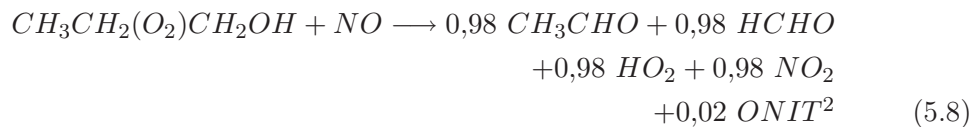
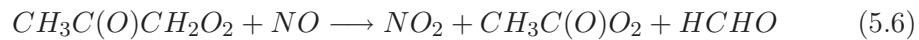
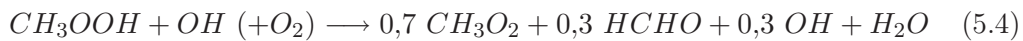
Formaldehyd ist eine der wichtigsten partiell oxidierten Verbindungen, die als Zwischenprodukt beim photochemischen Abbau flüchtiger organischer Verbindungen (engl. „volatile organic compounds“ (VOCs)) in der Troposphäre gebildet wird, und eines der am häufigsten vorkommenden Carbonyle in der Atmosphäre. Unter „Hintergrundbedingungen“ (das heißt nicht direkt durch Emissionen beeinflussten Bedingungen) wird das Mischungsverhältnis von Formaldehyd hauptsächlich durch die

CH₄-Oxidation bestimmt (siehe zum Beispiel *Warneck et al.* [1988a]):



Reaktion 5.2 ist nur bei NO-Mischungsverhältnissen $> 0,05$ *ppbv* bedeutend. Bei kleineren NO-Mischungsverhältnissen dominiert die Reaktion von CH₃O₂ mit HO₂, bei der CH₃OOH gebildet wird [*Harder et al.*, 1997].

Neben Methan können, wie schon *Hanst et al.* [1980] erkannt haben, andere sowohl anthropogene als auch biogene organische Vorläufersubstanzen eine mehr oder minder große Rolle bei der Formaldehydbildung spielen: Bei der Photooxidation von Methanol, CH₃OOH, CH₃C(O)CH₃, Alkenen (wie zum Beispiel Propen) und Isopren als auch bei der Photolyse von CH₃OOH und CH₃C(O)CH₃ entsteht HCHO als ein Hauptprodukt (Reaktionen 5.3-5.12)¹:



¹Alle in den nachfolgenden Reaktionen angegebenen stöchiometrischen Koeffizienten sind dem MECCA-Mechanismus des in dieser Arbeit verwendeten Box- und 3D-Chemietransportmodells entnommen.

²ONIT: organische Nitrate aus höheren Alkylnitraten und aus der Reaktion von C₃H₆ mit NO₃

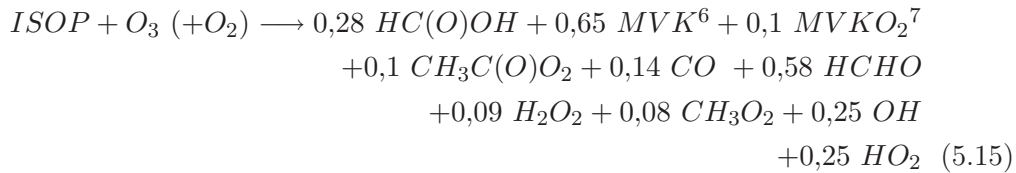
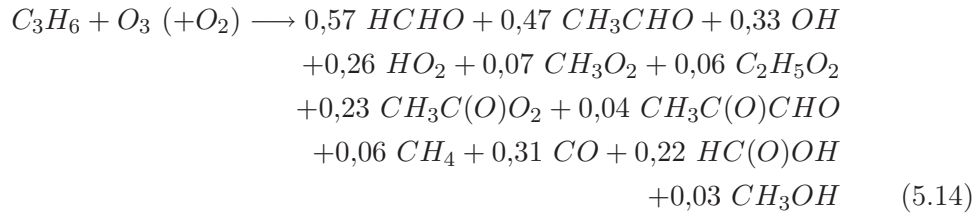
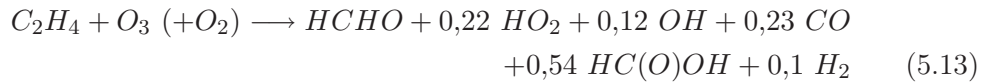
³ISOP: Isopren (CH₂C(CH₃)CHCH₂)

⁴ISO2: Isopren(hydroxyl)peroxyradikal

⁵ISON: organische Nitrate aus ISO2 und der Reaktion von Isopren mit NO₃

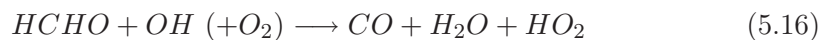


Außerdem wird Formaldehyd bei den Reaktionen organischer Nitrats wie Peroxyacetylnitrat (PAN) und Nitrooxyacetaldehyd ($H_2C(NO_3)CHO$, NACA) mit OH gebildet, und bei höheren Temperaturen (das heißt in der unteren Troposphäre) können auch Reaktionen der Alkene und von Isopren mit Ozon eine Rolle spielen:



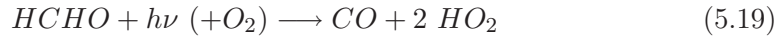
Die Photolysereaktionen von Nitrooxyacetaldehyd, Hydroxyaceton ($CH_3C(O)CH_2OH$), MVK, Hydroperoxiden von MVK (MVKOOH) und Isopren (ISOOH) sowie organischen Nitraten der Isoprenchemie (ISON) sind eher unbedeutend für das Formaldehyd-Budget in der oberen Troposphäre, wie die unten diskutierten Ergebnisse der Boxmodellierung zeigen. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind aufgeführt in der Auflistung des chemischen Mechanismus (siehe elektronischer Anhang *Sander et al.* [2005]), der sowohl im Boxmodell als auch im 3D-Chemie-Transport-Modell implementiert ist.

Wenn man die Reaktionen mit Halogenradikalen außer Acht lässt, gibt es auf der anderen Seite nur vier Abbaureaktionen für HCHO in der Gasphase: die Reaktionen mit OH und NO_3 (Reaktionen 5.16 und 5.17) und die Photolyse, die über zwei verschiedene Kanäle ablaufen kann. Während der erste Kanal nur stabile molekulare Produkte liefert (Reaktion 5.18), hat der zweite Kanal die Bildung von HO_x -Radikalen zur Folge (Reaktion 5.19). In allen Fällen entsteht jedoch CO als Endprodukt.



⁶MVK: Methylvinylketon

⁷MVKO₂: Peroxyradikal von Methylvinylketon



McConnell *et al.* [1971] folgerten aus Rechnungen, dass die Reaktionen 5.18 und 5.19 in der „Hintergrund“-Atmosphäre die dominante CO-Quelle sein könnten. Und in der Tat wurden diese Vermutungen durch spätere Arbeiten bestätigt: In WMO [1985] wird etwa ein Viertel des global in die Atmosphäre freigesetzten CO auf die Methanoxidation zurückgeführt. Aktueller kommen Granier *et al.* [2000] in einer globalen Modellstudie auf einen nur geringfügig höheren Anteil von 28%. Desweiteren ist HCHO eine bedeutende Quelle für molekularen Wasserstoff in der Atmosphäre (nach Novelli *et al.* [1999] und Hauglustaine und Ehhalt [2002] etwa 45–52% des gesamten, in die Troposphäre gelangenden H₂), und wahrscheinlich außerdem für HC(O)OH (zum Beispiel Andreae und Merlet [1988] und Talbot *et al.* [1990]). HCHO wird aber nicht nur wie oben beschrieben photochemisch erzeugt und zerstört, sondern auch durch unvollständige Verbrennung (fossiler Brennstoffe als auch Biomasse), Industrieprozesse und Vegetation direkt in die Atmosphäre emittiert (Morikawa [1976]; Carlier *et al.* [1986] und darin enthaltene Referenzen, Sigsby *et al.* [1987]; Kesselmeier *et al.* [1997]; Lee *et al.* [1997]; Janson *et al.* [1999]; Yorkelson *et al.* [1999]; Spichtinger *et al.* [2004]). Rottenberger *et al.* [2004] kommen allerdings in einer Studie zu dem Schluss, dass zumindest im Amazonas-Regenwald Südamerikas sowohl in der Trocken- als auch in der Regenzeit die Vegetation eher eine Senke denn eine Quelle für Aldehyde darstellt. HCHO wird desweiteren durch trockene Deposition, heterogene Verluste auf Aerosolen (siehe zum Beispiel Tie *et al.* [2001]) sowie die Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase in Wolken („Auswaschen“ durch Wolkentröpfchen oder Niederschlag, siehe zum Beispiel Lelieveld und Crutzen [1990] oder Heikes [1992]) endgültig oder auch nur vorübergehend aus der Luft entfernt. Nichtsdestotrotz verweisen Ergebnisse aktueller Studien auf die Möglichkeit einer Bildung von Aldehyden in flüssigen Aerosoltröpfchen aus der Reaktion organischer Peroxide mit Fe²⁺-Ionen [Chevallier *et al.*, 2004]. Viele dieser Prozesse sind zwar im Labor untersucht worden, ihr relativer Anteil am HCHO-Budget in der mittleren und oberen Troposphäre blieb aber bis heute relativ unsicher.

Formaldehyd kann eine wichtige HO_x-Quelle sein (Reaktionen 5.16, 5.17 und 5.19), insbesondere in mit Vorläufersubstanzen stark belasteten Luftmassen und bei Nacht (Reaktion mit NO₃) (siehe zum Beispiel Calvert und Stockwell [1983]; Lee *et al.* [1998] und Shao *et al.* [2004]), aber auch in hohen Breiten [Snow *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004], unter großen Zenitwinkeln der Sonne [Fried *et al.*, 1997] und in der mittleren und oberen Troposphäre [Wennberg *et al.*, 1998; Cantrell *et al.*, 2003]. Diese Rolle als HO_x-Quelle hat einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationskraft der Atmosphäre [Lelieveld und Crutzen, 1990; Crutzen *et al.*, 1999]; ebenso werden beim Abbau und der Produktion von HCHO die Partitionierungen der HO_x- und NO_x⁸-Familien beeinflusst (Verschiebung von OH zu HO₂ und von NO zu NO₂), welche entscheidend für die troposphärische Ozonchemie sind. Frost *et al.* [1998] zeigten,

⁸NO_x ≡ NO + NO₂, in manchen Arbeiten wird auch noch NO₃ und N₂O₅ dazugezählt.

dass unter bestimmten Bedingungen in den Morgenstunden die Radikalproduktion aus HCHO sogar diejenige aus O_3 übersteigt ($O_3 = 50 \text{ ppbv}$, $HCHO = 5 \text{ ppbv}$). In der *Frost et al.* [2002]-Studie zur NARE-Messkampagne lag der Beitrag des radikalischen Photolysekanals von HCHO an der gesamten HO_x -Produktion zwischen 4 und 8 km Höhe bei 34%. Dieser Beitrag erhöhte sich sogar erwartungsgemäß noch auf 45%, wenn nur trockene Luftmassen in die Berechnungen einbezogen wurden. Auf Grund seiner kurzen Lebensdauer wird HCHO als guter Tracer⁹ für lokale und regionale Luftverschmutzung angesehen. Es ist ein besonders sensitiver Indikator für die photochemische Aktivität im Allgemeinen [*Carlier et al.*, 1986; *Cox*, 1999; *Macdonald et al.*, 1999] und deshalb als Substanz besonders gut dazu geeignet, die in Chemiemodellen enthaltene organische Chemie zu überprüfen. In dieser Qualität übertrifft HCHO, wie Modellstudien zeigen, Ozon [*Carlier et al.*, 1986; *Macdonald et al.*, 1999] und sogar HO_x [*Crawford et al.*, 1999]. *Kuhn et al.* [1998] stellen in ihrer Studie besonders heraus, dass die Streuung der HCHO-Resultate verschiedener Modelle deutlich größer ist als die von Ozon, und *Crawford et al.* [1999] kommen in ihrer Studie zu dem Ergebnis, dass HCHO doppelt so sensitiv bezüglich Vorläufersubstanzen sein kann wie HO_x . Desweiteren können Korrelationen der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse mit anderen Spurengasen wie CO, O_3 oder NO_y ¹⁰ als Indikator möglicher Quellen der Vorläufer verwendet werden [*Fischer et al.*, 2003]. Dennoch kommen *Wagner et al.* [2002] in ihrer Boxmodellstudie zu Formaldehydmessungen in der maritimen Grenzschicht des tropischen Indischen Ozeans während der INDOEX-Messkampagne zu dem Schluss, dass zumindest zum damaligen Zeitpunkt die Unsicherheiten sowohl auf der Modell- als auch auf der experimentellen Seite zu groß gewesen seien, um signifikante Aussagen über das Verständnis auch nur der relativ einfachen Phototoxidation von Methan zu gewinnen.

5.2.2 Auswirkungen von Konvektion auf die Verteilung von Spurengasen

Inzwischen ist wohlbekannt, dass durch die durch hochreichende Konvektion bewirkte Hebung von (verschmutzter) Grenzschichtluft Spurengase effizient umverteilt werden können (siehe zum Beispiel *Gidel* [1983], *Chatfield und Crutzen* [1984], *Ferek et al.* [1986], *Dickerson et al.* [1987], *Garstang et al.* [1988], *Pickering et al.* [1989], *Pickering et al.* [1990], *Scala et al.* [1990], *Ehhalt et al.* [1992], *Prather und Jacob* [1997], *Jaeglé et al.* [1997], *Brunner et al.* [1998] und *Wennberg et al.* [1998]). Dies kann trotz der mittelgroßen physikalischen Löslichkeit (Henrykonstante $k_H(HCHO) = 6 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ bei STP¹¹) auch zu einem starken Anstieg der Formaldehyd-Konzentrationen in der oberen Troposphäre führen, welcher auf einen reinen *Advektions- und damit Transport-Effekt* zurückzuführen ist (siehe zum Bei-

⁹Als Tracer bezeichnet man in der Luftchemie eine chemische Verbindung, welche auf Grund ihrer chemischen (Reaktivität) und physikalischen (Löslichkeit, Depositionsgeschwindigkeit) Eigenschaften zur Verfolgung von Quellen oder zur Charakterisierung einer Luftmasse über einen relevanten Zeitraum in Feldmessung oder Modellierung geeignet ist.

¹⁰Als NO_y bezeichnet man die Summe aller in der Atmosphäre vorkommenden stickstoffhaltigen Spezies mit einer Oxidationszahl größer als I: $NO_y \equiv HNO_3 + 2 N_2O_5 + ClONO_2 + NO + NO_2 + HNO_4 + NO_3 + HONO + BrONO_2 + PAN +$ nitrathaltiges Aerosol

¹¹siehe zum Beispiel: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>; STP: engl. Standard Temperature and Pressure, d.h. $T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,25 \text{ hPa}$

spiel *Prather und Jacob* [1997] oder *Cohan et al.* [1999]).

Außerdem hat eine größere Zahl an Studien bereits zeigen können, dass ein schneller Aufwärtstransport oxidierter volatiler organischer Verbindungen (VOCs) wie CH_3OOH , Aldehyde (insbesondere HCHO) und Aceton, wie er vor allem in konvektiven Systemen auftritt, lokal zu einer sehr effektiven Erhöhung der HO_x -Konzentrationen in der oberen Troposphäre führen kann [*Lelieveld und Crutzen*, 1994; *Jaeglé et al.*, 1997; *McKeen et al.*, 1997; *Prather und Jacob*, 1997; *Brune et al.*, 1998; *Folkins et al.*, 1998; *Lee et al.*, 1998; *Cohan et al.*, 1999; *Müller und Brasseur*, 1999; *Crawford et al.*, 2000; *Wang und Prinn*, 2000; *Jaeglé et al.*, 2001; *Ravetta et al.*, 2001; *Mari et al.*, 2003]. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt durch NO , das bei Gewittern in Blitzen erzeugt wird. *Lee et al.* [1998] berechneten zum Beispiel in und in der Nähe von durch Biomassenverbrennung beeinflusster Luft HO_x -Produktionsraten aus H_2O_2 und HCHO , die in der oberen Troposphäre größer und in der unteren Troposphäre immer noch vergleichbar mit derjenigen aus $\text{O}^1(\text{D})$ waren. *Wennberg et al.* [1998] betonen außerdem den selbstverstärkenden Effekt, der mit der autokatalytischen Natur der HO_x -Produktion aus Kohlenwasserstoffen via HCHO zusammenhängt.

Eine solche Erhöhung der HO_x -Konzentration führt in der Konsequenz zu einer Beeinflussung der Netto-Ozonproduktion (NOP) (siehe zum Beispiel *Pickering et al.* [1989], *Pickering et al.* [1991], *Luke et al.* [1992] *Prather und Jacob* [1997], *Brunner et al.* [1998] und *Wennberg et al.* [1998]), und kann sogar eine Erhöhung der gesamten troposphärischen Ozonsäule zur Folge haben [*Brost et al.*, 1988; *Chatfield und Delany*, 1990; *Pickering et al.*, 1990; *Walcek et al.*, 1990; *Pickering et al.*, 1992a,b]. Dieser Effekt wurde unter anderem auf die Tatsache zurückgeführt, dass die NOP unter verdünnten NO -Bedingungen pro Molekül effizienter ist [*Liu et al.*, 1987]. Die Studie von *Pickering et al.* [1992a] zeigt einen besonders ausgeprägten Anstieg der NOP im Falle einer Einbeziehung städtischer Abluftfahnen in die Konvektion. In der Tropopausenregion führen Änderungen der Ozonkonzentration aber wiederum zu Änderungen im gesamten Strahlungshaushalt, welcher intrinsisch mit dem Klimasystem gekoppelt ist (siehe zum Beispiel *Wang et al.* [1986]). Dass es sich dabei nicht nur um einen lokalen Effekt handeln muss, sondern dass die Steigerung der NOP sogar über den Zeitraum eines interkontinentalen Transports von Luftmassen wirksam sein kann, wird klar, wenn man bedenkt, dass die Lebensdauer einer der hierfür entscheidenden Substanzfamilien, des NO_x , in dieser Höhe auf Grund der tiefen Temperaturen und der großen freien Weglängen zwischen Molekülstößen wesentlich größer ist als in Bodennähe [*Ehhalt et al.*, 1992]. Dies impliziert mögliche Konsequenzen für das globale Ozonbudget und bedeutet außerdem, dass die obere Troposphäre eine wesentlich höhere chemische Aktivität aufweist, als dies früher angenommen wurde. Neuere dreidimensionale Modellstudien kommen zu dem Ergebnis, dass *global gemittelt* die troposphärische Ozonsäule durch die vertikale konvektive Mischung um etwa 20% verringert ist gegenüber der Situation ohne die Umverteilung der Vorläufersubstanzen, wobei allerdings trotzdem eine Erhöhung der Netto-Oxidationskraft um 10–20% errechnet wird [*Lelieveld und Crutzen*, 1994]. Eine weitere Folge erhöhter OH -Konzentrationen in der oberen Troposphäre wäre eine schnellere Oxidation von SO_2 und damit eine gesteigerte Sulfataerosolbildung. Hochreichende Konvektion beeinflusst das HCHO -Mischungsverhältnis in der oberen Troposphäre aber nicht nur über den oben erwähnten reinen Advektionseffekt, sondern es ist ebenso wie für HO_x wegen der relativ kurzen Lebensdauer auch mit

lokaler Produktion im Ausströmbereich (engl. outflow) konvektiver Systeme über Kontinenten zu rechnen auf Grund erhöhter Konzentrationen der aus der Grenzschicht aufwärts transportierten Vorläufergase (NO, CH₃OOH, volatile organische Verbindungen (engl. volatile organic compounds, VOCs), O₃, . . .) (siehe z.B. *Ehhalt et al.* [1992] und *Prather und Jacob* [1997]) und der damit verbundenen potentiellen hohen photochemischen Aktivität.

Einige, wenn auch nicht alle Untersuchungen zum Einfluss von Konvektion auf die Verteilung von Spurengasen, kommen mit Modellrechnungen oder In-situ-Messungen zu Ergebnissen, die es nahe legen, dass H₂O und sogar das stark wasserlösliche H₂O₂ ($k_H(H_2O_2) = 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ bei STP¹²) in konvektivem „Outflow“ in erhöhter Konzentration anzutreffen sein können (siehe z.B. *Chatfield und Crutzen* [1984]; *Jaeglé et al.* [1997]; *Lee et al.* [1997]; *Prather und Jacob* [1997]; *Wennberg et al.* [1998] und *Cohan et al.* [1999]). Dies würde zu einem weiteren HO_x- und damit Formaldehyd-Anstieg führen. *Wennberg et al.* [1998] kommen in ihrer Arbeit zu dem Schluss, dass in einigen Fällen die von *Singh et al.* [1994] und *Singh et al.* [1995] geforderte Einbeziehung von Aceton als weitere HO_x-Quelle neben CH₄, H₂O und O₃ nicht ausreicht, um beobachtete HO_x-Mischungsverhältnisse befriedigend zu erklären, so dass zusätzliche Quellen wie Peroxide oder unbekannt organische Quellen benötigt werden; die HO_x-Produktion aus Aceton übertrifft nach *Jaeglé et al.* [2001] für $[H_2O] < 100 \text{ ppmv}$ die „Primärproduktion“ aus H₂O. Eine 3D-CTM-Studie von *Müller und Brasseur* [1999] zeigte, dass die konvektive Injektion von Peroxiden im globalen Mittel insbesondere über tropischen Ozeanen eine Rolle spielen könnte, obwohl die Autoren eingestehen, dass noch Unsicherheiten in der Kopplung des Auswaschprozesses löslicher Spurengase mit dem Vertikaltransport in konvektiven Zellen bestehen. Diese relativ großen Unsicherheiten zeigen sich auch darin, dass Modellstudien zu teils widersprüchlichen Ergebnissen kommen: Während *Crutzen und Lawrence* [2000] wegen der in ihrem Modell sehr effektiven nassen Deposition gemessene signifikante Mengen löslicher Gase im „Outflow“ konvektiver Systeme allein auf lokale Produktion zurückführen, finden *Barth et al.* [2001] in einem 3D-Konvektionsmodell die Möglichkeit eines effizienten Transports selbst hochlöslicher Gase wie H₂O₂, da nur ein kleiner Teil beim Gefrierprozess im Schnee verbleibt, während der größte Teil aus den festen Niederschlagspartikeln ausgast [*Snider et al.*, 1992]. Dieselbe Studie konnte außerdem zeigen, dass die Ergebnisse generell sehr abhängig von der Partitionierung zwischen Flüssig- und Festphase in der Wolke, potentieller Flüssigphasenchemie (z.B. SO₂) sowie der Dauer der Wolkenprozessierung der Luft sind (letzteres scheint diesen Ergebnissen zufolge für H₂O₂ nicht zuzutreffen, siehe auch *Barth et al.* [2003]).

5.2.3 Frühere Vergleiche von Modellergebnissen mit HCHO-Messdaten

Frühere Vergleiche gemessener und modellierter HCHO-Mischungsverhältnisse in der freien Troposphäre zeigen oft signifikante Diskrepanzen. In einigen Fällen wurden positive Abweichungen der Modellergebnisse relativ zu den Messungen beobachtet [*Lowe und Schmidt*, 1983; *Perner et al.*, 1987; *Liu et al.*, 1992; *Zhou et al.*, 1996; *Heikes et al.*, 1996b; *de Reus et al.*, 2005], in anderen dagegen negative [*Arlander et al.*, 1995; *Ayers et al.*, 1997; *Jaeglé et al.*, 1997; *Riedel et al.*, 1999; *Jaeglé*

¹²siehe zum Beispiel: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

et al., 2000; *Weller et al.*, 2000; *Heikes et al.*, 2001; *Ravetta et al.*, 2001; *Frost et al.*, 2002; *Kormann et al.*, 2003; *Chang et al.*, 2004]. Diese Abweichungen wurden zurückgeführt auf Unsicherheiten in der Messung oder Abschätzung der Vorläufersubstanzen (Kohlenwasserstoffe, CH₃OOH, OH, NO) als auch des Formaldehyds selbst [*Liu et al.*, 1992; *Jaeglé et al.*, 1997; *Hauglustaine et al.*, 1998; *Kormann et al.*, 2003; *de Reus et al.*, 2005], auf eine noch nicht ausreichende quantitative Kenntnis wichtiger Parameter oder Prozesse wie der Oberflächendeposition [*Zhou et al.*, 1996; *de Reus et al.*, 2005] oder der Multiphasenchemie von HCHO und Vorläufern (z.B. CH₃OOH oder CH₃OH) [*Jacob et al.*, 1996; *Jaeglé et al.*, 2000] (siehe auch *Logan et al.* [1981]) und schließlich auf noch nicht berücksichtigte chemische Reaktionswege und Quellen [*Frost et al.*, 2002; *Kormann et al.*, 2003] sowie überschätzte Radikalkonzentrationen in den Modellen [*Liu et al.*, 1992]. Insbesondere die noch vorhandenen Unsicherheiten im Zusammenhang mit der Modellierung von Transport, Konvektion und nasser Deposition könnten eine Ursache für Diskrepanzen im direkten Vergleich von Modelldaten und Messergebnissen sein [*Heikes et al.*, 2001]. Desweiteren können die üblicherweise in Boxmodellen gemachte „Steady State“-Annahme im Falle rascher Transportprozesse als auch die sehr vereinfachende Parametrisierung von Wolken allein durch einen sogenannten Wolkenkorrekturfaktor (engl. cloud correction factor, CCF¹³) zu Unterschieden führen [*Fried et al.*, 2003a; *Olson et al.*, 2004]. Auch Einlassartefakte oder -verluste (siehe z.B. *Wu et al.* [1984]; *Lee et al.* [1991]; *Rodler und Birks* [1994] und *Thomas et al.* [2001]) als Ursache für widersprüchliche Modell- und Messergebnisse können nur durch konsequente Einlasskalibration und vor allem -nullung ausgeschlossen werden.

Trotz der beschriebenen Widersprüche stehen aber auch einige Box- und 3D-CTM-Modellergebnisse recht gut im Einklang mit gemessenen HCHO-Konzentrationen [*Platt und Perner*, 1980; *Zhou et al.*, 1996; *Brasseur et al.*, 1996; *Junkermann und Stockwell*, 1999; *Singh et al.*, 2000; *Wang et al.*, 2001; *Singh et al.*, 2001; *Wagner et al.*, 2002; *Cantrell et al.*, 2003; *Fried et al.*, 2003a; *Kormann et al.*, 2003; *Hutterli et al.*, 2004; *Olson et al.*, 2004; *Singh et al.*, 2004]. Einzelheiten zu den Ergebnissen der Studien sind im Anhang aufgeführt.

5.3 Beschreibung des verwendeten Modells

Das für diese Untersuchung verwendete Boxmodell basiert auf einer von *de Reus et al.* [2005] zur Berechnung des Verlustes von Spurengasen in einer Mineralstaubwolke verwendeten Modells und enthält den chemischen MECCA v0.1p - Mechanismus [*Sander et al.*, 2005] mit einer maximalen Anzahl von 116 Spezies und 295 Gasphasenreaktionen. Im „Troposphere, gas phase, no sulfur, no halogens“-Modus, der hier als standardmäßiger Betriebsmodus verwendet wurde, werden 110 Gasphasenreaktionen mit neuesten Kinetik-Daten explizit simuliert. Eine Auflistung aller Reaktionen ist im elektronischen Anhang von *Sander et al.* [2005] enthal-

¹³Unter dem CCF versteht man einen Korrekturfaktor, mit dem man in Modellen versucht, den Einfluss von Wolken auf die Strahlungsverhältnisse zu parametrisieren. Er wird üblicherweise berechnet als $CCF = \frac{J(X)_{Messung}}{J(X)_{STM}}$ mit den Photolyseraten J der Spezies X , die gemessen bzw. mit einem Strahlungs-Transport-Modell (STM) berechnet wurden. Dabei wird oft zusätzlich die vereinfachende Annahme gemacht, dass die Photolyseraten der anderen Spezies Y_k mit der Photolyserate $J(X)$ skalieren. Die Faktoren können dabei i.A. sowohl positiv (Reflexion) als auch negativ (Absorption) sein.

ten. Darin entspricht der genannte Modus allen Reaktionen mit den Kennzeichen *Tr* und *G* außer denjenigen, die zusätzlich mit den Kennzeichen *Cl*, *F*, *Br*, *I* oder *S* markiert sind. Weiterhin sind 34 Photolysereaktionen integriert. Im Modell können Emissionsquellen, Deposition und heterogene Reaktionen auf Aerosolen sowie Flüssigphasenreaktionen in Wolkentröpfchen eingeschlossen werden. In dieser Untersuchung wurde allerdings nur von ersterer Möglichkeit Gebrauch gemacht, da die Messungen in der freien Troposphäre unter möglichst weitgehender Umfliegung von Wolken und ohne Aerosolmessungen stattfanden. Die fehlenden J-Werte wurden mit einem externen Modul (TUV v4.1, Tropospheric Ultraviolet-Visible Model, *Madronich und Flocke* [1998]) aus den gemessenen $J(\text{NO}_2)$ -Daten berechnet. Zu Vergleichszwecken wurden auch Modellläufe im „Minimum chemistry“-Modus lediglich mit der grundlegenden O_3 -, HO_x -, NO_x - und C_1 -Chemie durchgeführt (in diesem Modus werden alle im oben erwähnten elektronischen Anhang mit *C* gekennzeichneten Reaktionen ausgelassen).

5.3.1 TUV Strahlungs-Transfer-Modell

Für die Berechnung der J-Werte mit dem TUV Strahlungs-Transfer-Modell wurden mehrere Eingangsdaten benötigt: geographische Länge und Breite, Zeit und Flughöhe wurden wie bereits erwähnt von Enviscope bereitgestellt. Die gemessenen $J(\text{NO}_2)$ -Werte wurden zur Skalierung der berechneten J-Werte benutzt, um die Auswirkungen von Wolken auf die Strahlungsverhältnisse zu berücksichtigen (cloud correction factor, CCF):

$$CCF = \frac{J(\text{NO}_2)_{\text{Messung}}}{J(\text{NO}_2)_{\text{Modell}}} \quad (5.20)$$

ρ -, T- und O_3 -Profile sind aus der US-Standardatmosphäre (1976) übernommen, und letzteres Profil wurde mit der Gesamtozonsäule (SCIAMACHY/GOME¹⁴) skaliert. Aerosole sind wie in den standardmäßigen Einstellungen des Modells nach *Elterman et al.* [1968] enthalten (gesamte optische Dicke durch Aerosol $OD = 0,34$ bei $\lambda = 340 \text{ nm}$). Die Oberflächenalbedo wurde, ebenfalls den Standardeinstellungen von TUV folgend, konstant mit $0,1 \forall \lambda$ angenommen. Dies ist ein für Ozeane gültiger Wert *Liljequist* [1984a], der zwischen dem minimalen (0,05) und maximalen Wert (0,2) für Landoberflächen [ebenda] liegt. Die Berechnung wurde für 31 Schichten ($z(1) = 0,5 \text{ km}$, $\Delta(z) = 0,5 \text{ km}$) durchgeführt, so dass die J-Werte für das Zentrum der jeweiligen im Boxmodell benutzten Höhenstufe zur Verfügung standen. Die Bodenhöhe wurde der Einfachheit halber auf $0,25 \text{ km}$ gesetzt. Die Rechnungen wurden mit dem sogenannten „8-stream discrete coordinated“-Algorithmus durchgeführt [*Stamnes et al.*, 1988], der für die meisten Anwendungen, insbesondere für kleine bis mittlere Zenitwinkel, Genauigkeiten besser als 1% liefert [*Petropavlovskikh*, 1995]. Die Ausgabe des Strahlungs-Transfer-Modells beinhaltet Zenitwinkel, Azimutwinkel und die für das Boxmodell benötigten J-Werte.

5.3.2 Spezifische Einstellungen des Boxmodells

Um die chemischen Randbedingungen des Modells einzuschränken, wurden mehrere langlebige Spezies auf die Mittelwerte des Sommers 2003 festgesetzt: für CO_2

¹⁴Siehe <http://www.temis.nl/protocols/03total.html>

wurde ein Mischungsverhältnis von 367 *ppmv* gewählt, für CH₄ ein entsprechender Wert von 1775 *ppbv*. Beide Mischungsverhältnisse wurden aus den NOAA CMDL Globaltrends abgeleitet (<http://www.cmdl.noaa.gov>).

Spezies mittlerer Lebensdauer und NO_z (\equiv NO_y - NO_x) wurden für jeden Modelllauf und jede Höhenstufe auf einen bestimmten Wert gesetzt: für O₃, CO, CH₃OH, CH₃COCH₃, H₂O₂, CH₃OOH und C_nH_{2n+2} ($n = 3, 4$) wurden gemessene Werte als Eingangsdaten verwendet, C₂H₆ und C_nH_{2n} ($n = 2, 3$) wurden hingegen an C₃H₈ mit Faktoren von 10, 0,6 und 0,2 skaliert, die während der OCTA-Kampagne in Izaña (Kanarische Inseln) für die untere Troposphäre abgeleitet worden waren [Fischer *et al.*, 1998]. HNO₃ wurde auf 0 gesetzt, da HCHO praktisch unabhängig von HNO₃ ist, solange NO konstant gehalten wird [de Reus *et al.*, 2005]. Modellläufe zur Untersuchung der Sensitivität zeigten, dass das Gleiche für HNO₄, PAN und Verbindungen wie Nitrooxyacetaldehyd und organische Nitrate gilt, so dass diese Komponenten ebenfalls auf 0 gesetzt wurden. Dies verringerte wesentlich die Zeit im Modell bis zum Erreichen des „Steady State“. Lässt man die genannten Verbindungen im Modell frei berechnen, so akkumulieren sie sich bis auf unrealistisch hohe Mischungsverhältnisse, speziell unter obertroposphärischen Bedingungen (tiefe Temperaturen), wo die Lebensdauer von NO_z im Wesentlichen durch im eindimensionalen Modell nicht simulierten Transport und Prozesse heterogener Entfernung limitiert ist. In anderen Modellläufen wurde Isopren entsprechend einem neu implementierten Tagesgang, der eine Proportionalität der Konzentration mit der Strahlung annimmt, variiert. Für alle Modellläufe wurde ein saisonaler und Tagesgang der J-Werte proportional zum Elevationswinkel der Sonne Ψ benutzt. Diese Möglichkeit war zwar schon prinzipiell im MECCA-Boxmodell in Form einer Funktion für Ψ vorhanden, wurde aber in der Studie von de Reus *et al.* [2005] noch nicht verwendet.

Die Mischungsverhältnisse der restlichen Spezies wurden mit dem Modell berechnet. Im Gegensatz zu früheren Kalkulationen mit dem Boxmodell wurde in dieser Untersuchung auch NO unter Benutzung einer automatisierten Anpassung eines konstanten Quellterms im Algorithmus als frei zu berechnende Variable definiert, und zwar derart, dass die artifizielle Quelle so lange variiert wird, bis im „Steady State“ das beobachtete und das modellierte NO-Mischungsverhältnis übereinstimmen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass ein realistischerer Tagesgang von NO und damit auch HCHO simuliert werden kann. Die automatisierte Variation kombiniert mit der Anforderung, den „Diurnal Steady State“-Zustand zu erreichen (siehe z.B. Olson *et al.* [2004]), wurde durch ein Abbruchkriterium für die Tageszyklen gewährleistet ($< 0,01\%$ Veränderung zum selben Zeitpunkt von Tag zu Tag in den NO- und HCHO-Konzentrationen).

Wie durch Vergleichsläufe gezeigt werden konnte, muss H₂O nicht festgesetzt, sondern nur richtig initialisiert werden, da sich das Mischungsverhältnis selbst in der oberen Troposphäre kaum als Funktion der ablaufenden Chemie ändert. H₂ wurde zunächst frei berechnet und später für alle Berechnungen auf einen festen Wert von 563 *ppbv* gesetzt (Mittelwert für die Nordhemisphäre (NH) nach Schmidt [1974, 1978]), was jedoch die Ergebnisse nicht signifikant veränderte. Als „meteorologische“ Eingabewerte wurden für das Modell T, geographische Länge und Breite, p, H₂O und die J-Werte benötigt.

5.3.3 Modellläufe zur Berechnung von Höhenprofilen

Um die Ergebnisse der Messungen mit dem Boxmodell zu vergleichen, wurden zwei spezielle Flüge ausgewählt und die entsprechenden Messdaten in Höhenschichten von 1 km gruppiert und gemittelt. Für die Mischungsverhältnisse, die geographische Breite, T, p und die J-Werte wurden dazu einfach die arithmetischen Mittel als Eingabedaten für das Boxmodell berechnet. Dies ist jedoch nicht möglich im Falle der geographischen Länge, da hier das arithmetische Mittel kein für den Zeitraum repräsentatives Mischungsverhältnis liefern würde. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die geographische Länge im Boxmodell zusammen mit der (universellen) Modellzeit (UTC) einfach ein Synonym für die Lokalzeit darstellt. Da aber das Mischungsverhältnis eines Spurengases in der Atmosphäre im Allgemeinen nichtlinear und nichtmonoton von der Lokalzeit abhängt und einen asymmetrischen Tagesgang aufweisen kann, würde die (korrekte) arithmetische Mittelung der „Steady State“-Zustände über die Flugzeit ein anderes Ergebnis zur Folge haben. Eine mögliche Lösung des Problems liegt darin, die interne Modellzeit (äquivalent zu UTC in s) konstant auf 12 UTC zu setzen und die geographische Länge als „äquivalente geographische Länge“ in Schritten von 1,25° (entsprechend 5 min) nach folgender Formel zu variieren:

$$\text{Länge} = (\overline{\text{Lokalzeit}} - \text{Modellzeit}) \cdot \frac{360^\circ}{24 \cdot 3600 \text{ s}} + \Delta lon \quad (5.21)$$

$$\Delta lon = k \cdot 1,25^\circ$$

$$k = -\sigma(\text{Lokalzeit}) \cdot \frac{360}{24 \cdot 3600 \text{ s} \cdot 1,25}, \dots, +\sigma \dots$$

Gleichung 5.21 reflektiert einfach die Relation zwischen der Lokalzeit und der geographischen Länge. Anschließend wurden die Ergebnisse all dieser jeweiligen Modellläufe für die entsprechende Höhenstufe gemittelt. Für die Berechnung des Maximums der solaren Elevationswinkels (und damit das tägliche Strahlungsmaximum) wurde die repräsentative Zeit $\overline{\text{Lokalzeit}} - \text{Modellzeit}$ verwendet.

5.3.4 Das 3D-Chemie-Transport-Modell

Das 3D-CTM MATCH-MPIC (Model of Atmospheric Transport and Chemistry, MPIC version) [Lawrence *et al.*, 2003], dessen Ergebnisse für diese Untersuchung verwendet wurden, wird von meteorologischen Daten des Globalen Vorhersagesystems (engl. Global Forecast System (GFS) des amerikanischen Nationalen Zentrums für Umweltvorhersagen (engl. National Center for Environmental Prediction (NCEP)) angetrieben und beinhaltet denselben ausführlichen Oxidationsmechanismus für Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe wie das MECCA-Boxmodell. Dieser Mechanismus wird detailliert in Kuhlmann *et al.* [2003] beschrieben. Die Modellauflösung beträgt 2,8° x 2,8° in horizontaler Richtung und 42 Level in vertikaler Richtung bis auf eine Druckhöhe von 2 hPa. Die Emissionen der VOCs aus Energieproduktion und industriellen Aktivitäten sind der „Emission Database for Global Atmospheric Research“, EDGAR v2.0, entnommen (Olivier *et al.* [1996], abgeleitet aus dem globalen Inventar von 1990), während EDGAR v3.2 für CO und NO_x Verwendung findet (Olivier *et al.* [2002], abgeleitet aus dem entsprechenden Inventar

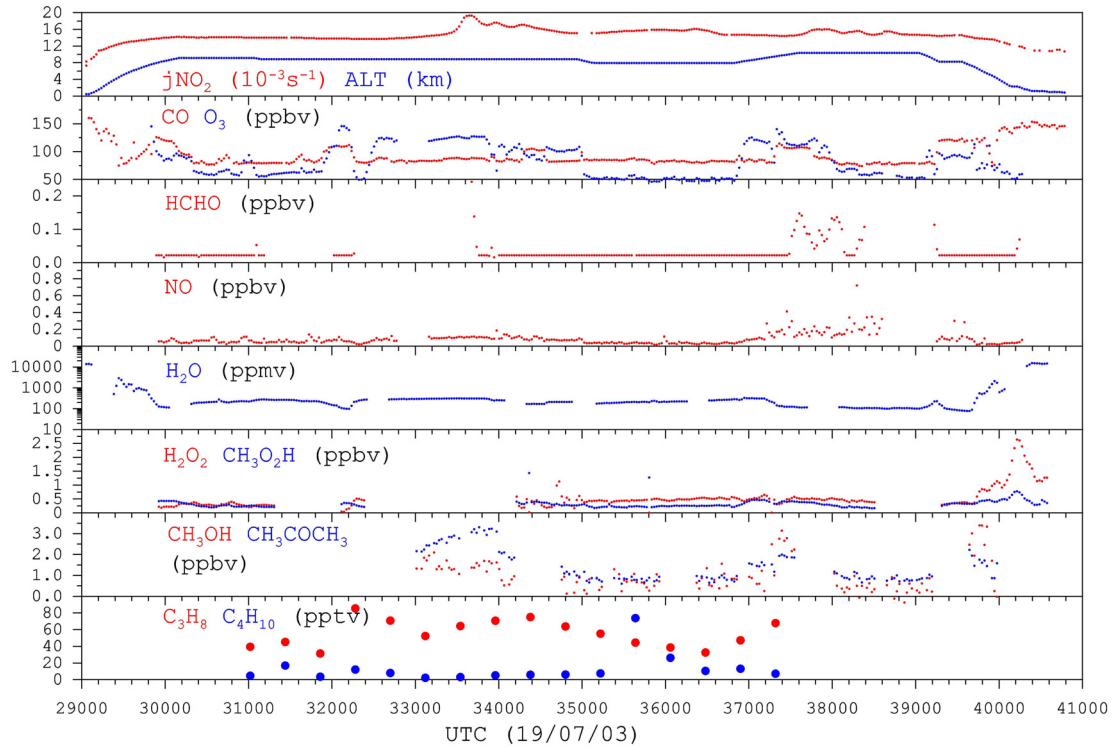


Abbildung 5.1: Synopsis der Zeitreihen einiger gemessener Parameter für Flug 7 („Hintergrund“-Fall) vom 19. Juli 2003; die Zeit ist in Sekunden ab 00 UTC angegeben; HCHO-Mischungsverhältnisse unter der Nachweisgrenze ($0,043 \text{ ppbv}$) sind auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt.

von 1995). Emissionen aus Biomassenverbrennung (einschließlich Biobrennstoffen) wurden durch *Kuhlmann et al.* [2003] basierend auf dem von *Galanter et al.* [2000] aufgestellten klimatologischen CO-Emissions-Kataster und den von *Andreae und Merlet* [2001] vorgestellten Emissionsfaktoren eingeführt. Mittlere Profile (in Stufen von 1 km Höhe) wurden aus „virtuellen Flügen“ durch die Modelldomäne berechnet, wobei die standardmäßige 3-stündige Modellausgabe auf die Zeiten und Orte der Learjet-Flugzeugtrajektorien interpoliert wurde.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.4.1 Messungen

Aus der Gesamtzahl der vorhandenen Flüge während der UTOPIHAN II - Kampagne wurden für diese Untersuchung zwei besonders geeignete ausgewählt, um eine Fallunterscheidung bezüglich des Einflusses von Konvektion vornehmen zu können, wobei sowohl die Meteorologie als auch die verschiedenen chemischen Parameter zur Auswahl herangezogen wurden. Die Zeitreihen der wichtigsten Spezies für beide im nächsten Abschnitt detailliert beschriebenen Flüge (Flug 7, „Hintergrundfall“, Flug 4, „Konvektionsfall“) sind in Abbildung 5.1 und 5.2 dargestellt.

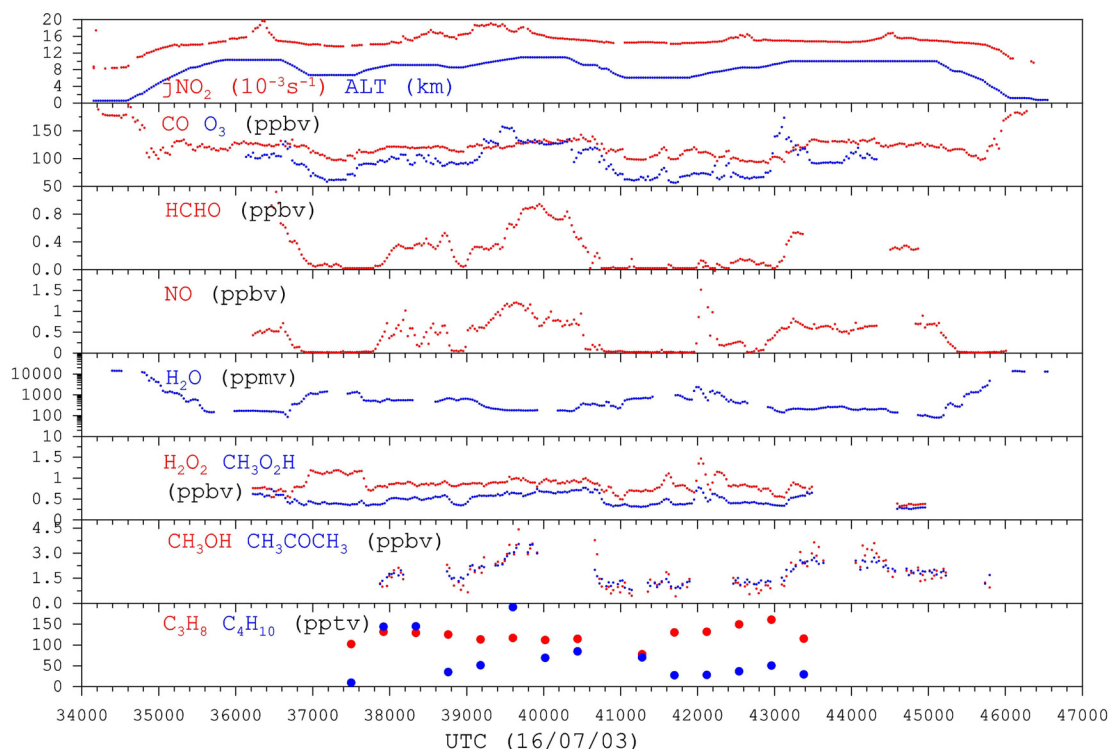


Abbildung 5.2: Wie unter a) für Flug 4 („Konvektions“-Fall) vom 16. Juli 2003

5.4.2 „Hintergrund“- und „Konvektions“-Fall

Am 19. Juli 2003, dem Tag, an dem Flug 7 stattfand, erstreckte sich zwischen zwei Hochdruckgebieten ($p > 1025$ hPa) über dem Weißen Meer und dem Nordatlantik eine Hochdruckbrücke mit ganztroposphärisch warmer Luft von Finnland und der baltischen Region über Mitteleuropa bis nach Südwesteuropa (siehe Abb. 5.3 und 5.4a). Innerhalb dieser Hochdruckbrücke hatte sich im Laufe des 18. Juli ein abgeschlossenes Bodenhoch gebildet, welches nun ostwärts über Deutschland zog. Eine quasistationäre Zyklone befand sich zu diesem Zeitpunkt westlich der Britischen Inseln. Flug 7 wurde entlang der obengenannten Hochdruckbrücke beziehungsweise leicht zu deren Rückseite hin orientiert durchgeführt.

Der chemische Zustand der Troposphäre während dieses Fluges, der als „Hintergrund“-Fall identifiziert wurde, war charakterisiert durch relativ niedrige Mischungsverhältnisse von CO, NO, H_2O_2 , HCHO, CH_3OOH , C_3H_8 und C_4H_{10} . Die angetroffenen Konzentrationen der Spurengase sind, wie man sich leicht durch einen Blick auf die Synopsis der Messdaten in Tabelle 5.1 bis 5.3 überzeugen kann, teilweise nicht charakteristisch für Reinluftbedingungen, wie man sie zum Beispiel über großen Ozeanen weit entfernt von Küsten vorfindet, sondern eher typisch für sommerliche kontinentaleuropäische Luftmassen, die keine Anzeichen besonderer Verschmutzung in der freien Troposphäre oder kürzlicher konvektiver Aktivität zeigen. Dagegen lag am 16. Juli 2003, während Flug 4, ein Tiefdrucksystem südlich von Island über dem Atlantik, von dem aus sich ein Trog bis zum Nordwesten Spaniens erstreckte (siehe Abb. 5.5, 5.4b und 5.6). Auf seiner die Hebung von Luftmassen

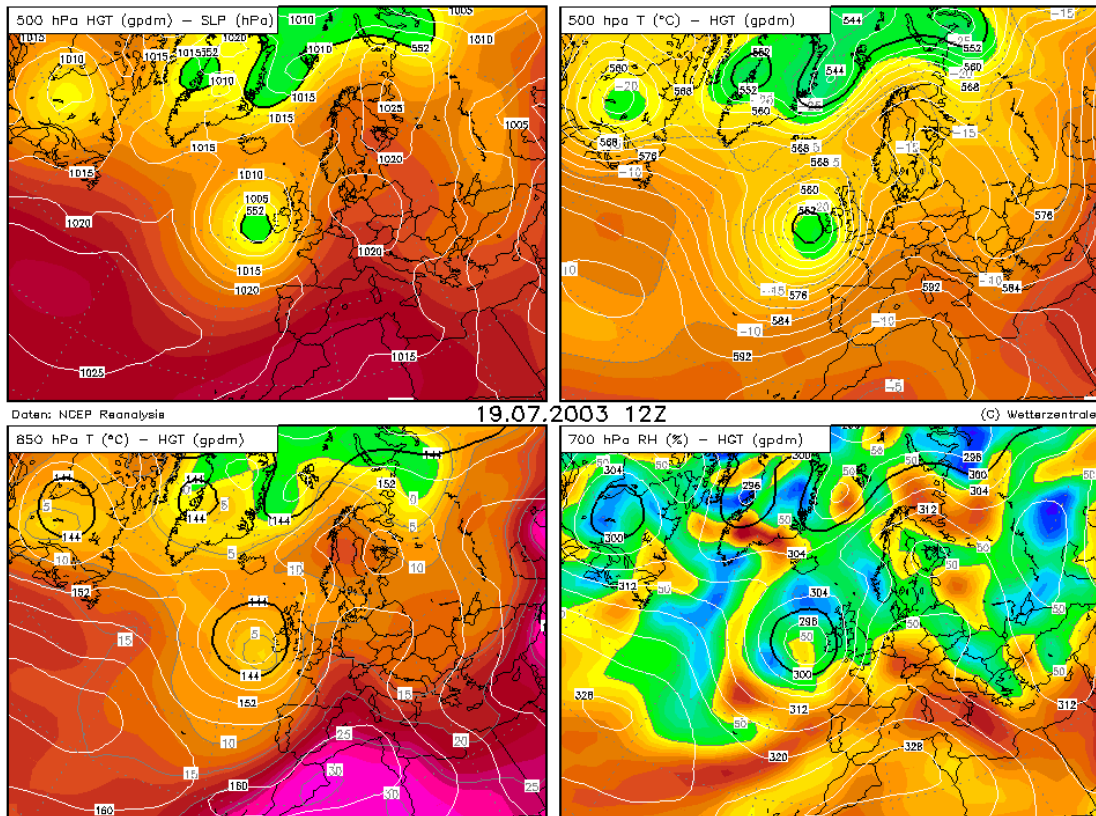


Abbildung 5.3: a) 500 hPa geopotentielle Höhe und Bodendruck b) 500hPa Temperatur und geopotentielle Höhe c) 850 hPa Temperatur und geopotentielle Höhe d) 700 hPa relative Feuchte und geopotentielle Höhe für Europa, 12 UTC, 19. Juli 2003, Re-Analysis der NCEP, mit freundlicher Genehmigung von Wetterzentrale (<http://www.wetterzentrale.de>)

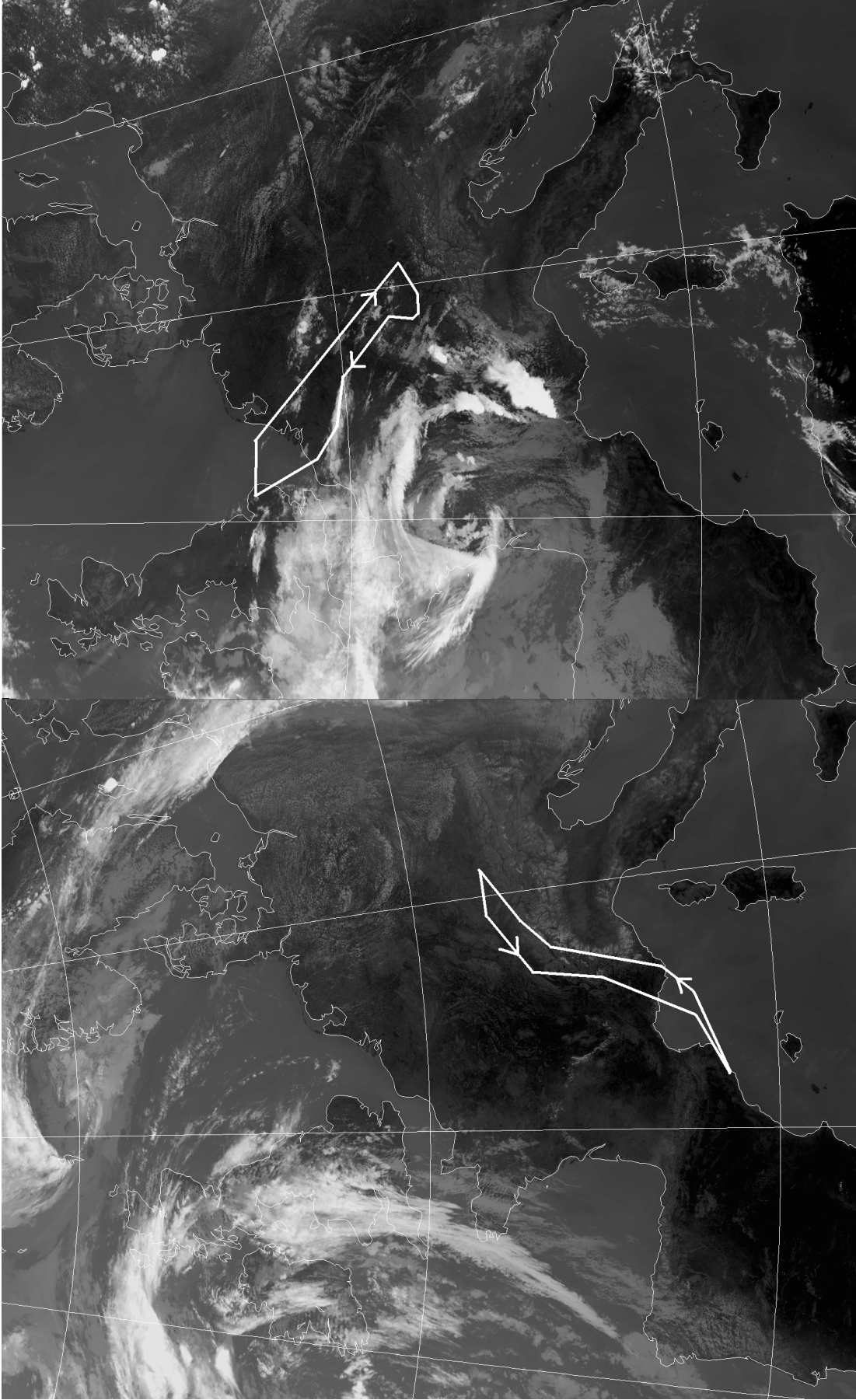


Abbildung 5.4: Hochauflösende Infrarot-Satellitenbilder (thermisches Infrarot, $11,5\text{--}12,5\ \mu\text{m}$) von Europa für a) den 19. Juli 2003, 1043 UTC, und für b) den 16. Juli 2003, 1011 UTC, mit freundlicher Genehmigung der NERC Satellite Receiving Station, Universität Dundee, Großbritannien; Flugweg in weiß markiert

Höhenbereich [km]	CO [ppbv]	O ₃ [ppbv]	CH ₃ OH [ppbv]	CH ₃ CHO [ppbv]
0,5	159(32)/196(44)			
1,5	145(9)/179(7)	60(*)/75(*)		
2,5	143(8)/149(20)	56(6)/69(2)		
3,5	134(9)/121(11)	67(9)/63(1)		
4,5	92(20)/111(8)	71(4)/62(0)	0,643(0,929)/0,948(*)	0,201(0,204)/0,375(*)
5,5	95(17)/107(8)	86(22)/54(2)	2,896(0,616)/1,236(*)	0,249(0,266)/0,328(*)
6,5	107(14)/107(8)	82(21)/67(6)	2,907(0,832)/1,057(0,379)	0,433(0,067)/0,092(0,169)
7,5	87(11)/115(9)	57(18)/82(9)	0,854(0,584)/0,689(0,142)	0,293(0,109)/0,092(0,010)
8,5	91(13)/111(12)	96(26)/84(12)	1,116(0,486)/1,181(0,428)	0,536(0,182)/0,291(0,186)
9,5	86(11)/121(9)	80(26)/113(18)	1,458(1,126)/1,914(0,689)	0,489(0,191)/0,528(0,214)
10,5	85(11)/127(5)	80(26)/113(18)	0,532(0,561)/2,555(0,696)	0,279(0,191)/0,830(0,258)

Höhenbereich [km]	CH ₃ COCH ₃ [ppbv]	NO [ppbv]	Median(NO) [ppbv]	H ₂ O ₂ [ppbv]
0,5				
1,5		0,074(*)/0,056(*)	0,074/0,056	2,063(0,463)/-
2,5		0,040(0,005)/0,040(0,009)	0,038/0,040	1,294(0,049)/-
3,5		0,029(0,007)/0,025(0,005)	0,029/0,024	1,218(0,020)/-
4,5	1,107(0,410)/1,692(*)	0,024(0,002)/0,023(0,002)	0,026/0,023	1,127(0,025)/-
5,5	1,581(0,190)/1,178(*)	0,047(0,039)/0,017(0,002)	0,026/0,017	1,026(0,054)/-
6,5	1,607(0,145)/1,121(0,189)	0,034(0,016)/0,127(0,404)	0,031/0,026	0,928(0,044)/1,024(0,239)
7,5	0,891(0,325)/1,138(0,101)	0,044(0,036)/0,250(0,434)	0,036/0,055	0,551(0,068)/1,061(0,164)
8,5	2,081(0,815)/1,403(0,186)	0,080(0,032)/0,206(0,190)	0,077/0,148	0,477(0,139)/0,924(0,059)
9,5	1,414(0,486)/1,846(0,214)	0,090(0,072)/0,492(0,214)	0,067/0,505	0,413(0,100)/0,982(0,108)
10,5	0,946(0,290)/2,394(0,258)	0,209(0,109)/0,727(0,199)	0,179/0,672	0,650(0,029)/0,942(0,233)

Tabelle 5.1: Mittlere Höhenprofile der gemessenen chemischen Verbindungen für den "Hintergrund und "Konvektionsfall; Daten sind folgendermaßen angegeben: „Hintergrund“ (1σ) / „Konvektion“ (1σ) mit der Standardabweichung σ , * = nur 1 Datenpunkt; Werte unterhalb der Nachweisgrenze wurden auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt; GC-MS-Daten waren für Flug 7 nur zwischen 7 und 10 km verfügbar, weshalb der Datensatz mit Daten aus *Ehhalt et al.* [1986] aufgefüllt (< 5 km) und linear zu den Messdaten interpoliert wurde; für 10–11 km Höhe wurden dieselben Mischungsverhältnisse wie für 9–10 km angenommen; Fortsetzung in Tab. 5.2

Höhenbereich [km]	HCHO [ppbv]	CH ₃ OOH [ppbv]	C ₃ H ₈ [pptv]	C ₄ H ₁₀ [pptv]
0,5				
1,5		0,415(0,109)/-		
2,5	0,067(0,062)/-	0,660(0,122)/-		
3,5	0,022(0,043)/-	0,481(0,026)/-		
4,5	0,022(0,043)/-	0,413(0,015)/-	225(*)/-	100(*)/-
5,5	0,022(0,043)/-	0,458(0,015)/-	164(*)/-	77(*)/-
6,5	0,022(0,043)/0,104(0,067)	0,388(0,049)/0,408(0,095)	103(*)/103(26)	53(*)/36(31)
7,5	0,026(0,043)/0,210(0,043)	0,266(0,135)/0,456(0,094)	43(10)/132(*)	30(31)/28(*)
8,5	0,083(0,079)/0,307(0,163)	0,348(0,147)/0,422(0,066)	61(16)/135(13)	7(5)/72(62)
9,5	0,068(0,043)/0,474(0,215)	0,297(0,073)/0,535(0,111)	54(20)/129(22)	6(2)/83(44)
10,5	0,219(0,073)/0,776(0,280)	0,288(0,086)/0,568(0,141)	54(*)/115(2)	6(*)/97(84)

Tabelle 5.2: Fortsetzung Tab. 5.1

Höhenbereich [km]	geograph. Breite [°]	„äquivalente“ geograph. Länge [°]	p [hPa]	t [°C]
0,5	48,056(0,060)/48,084(0,012)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	946(22)/945(10)	23,5(5,8)/30,0(1,2)
1,5	47,794(0,110)/48,225(0,102)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	861(28)/866(24)	16,6(1,8)/21,8(2,2)
2,5	47,808(0,089)/48,182(0,218)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	755(24)/756(29)	10,7(1,5)/12,6(2,5)
3,5	47,838(0,065)/48,296(0,303)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	657(25)/657(24)	3,6(2,0)/3,6(2,4)
4,5	47,793(0,061)/48,245(0,380)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	576(22)/578(22)	-3,6(2,2)/ -3,1(1,7)
5,5	47,739(0,061)/48,292(0,465)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	506(20)/501(19)	-9,6(2,0)/ -10,3(1,8)
6,5	47,694(0,065)/51,087(1,721)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	440(18)/446(19)	-17,2(2,6)/ -17,2(2,3)
7,5	43,155(1,918)/50,232(1,675)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	363(10)/382(15)	-26,2(1,0)/ -25,0(2,0)
8,5	44,484(1,914)/50,378(1,409)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	319(10)/329(12)	-34,3(1,9)/ -33,6(2,0)
9,5	46,687(1,310)/50,324(1,231)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	296(11)/292(12)	-38,9(1,7)/ -39,2(2,0)
10,5	45,908(0,720)/50,204(1,077)	-28,69(16,25)/ -6,75(16,25)	251(2)/253(13)	-47,5(0,6)/ -45,5(2,5)

Höhenbereich [km]	H ₂ O [ppmv]	Zenitwinkel [°]	J(NO ₂) [s ⁻¹]
0,5	14051(1049)/13990(357)		
1,5	14200(1303)/13596(342)	27(0)/-	0,0113(0,0004)/-
2,5	-/10948(1836)	27(0)/-	0,0123(0,0004)/-
3,5	677(149)/5629(1145)	27(0)/-	0,0130(0,0002)/-
4,5	1988(604)/4279(960)	27(0)/-	0,0135(0,0002)/-
5,5	1122(395)/1837(576)	27(0)/-	0,0137(0,0001)/-
6,5	628(286)/1014(456)	27(0)/32(0)	0,0139(0,0001)/0,0142(0,0003)
7,5	236(120)/733(377)	31(3)/31(1)	0,0154(0,0005)/0,0146(0,0004)
8,5	237(70)/495(120)	38(5)/31(1)	0,0150(0,0014)/0,0153(0,0009)
9,5	202(44)/328(166)	40(8)/31(1)	0,0142(0,0002)/0,0159(0,0015)
10,5	109(6)/185(41)	28(0)/31(1)	0,0152(0,0009)/0,0159(0,0013)

Tabelle 5.3: Mittlere Höhenprofile der gemessenen „meteorologischen“ Parameter für den "Hintergrund und "Konvektionsfall; der Begriff der „äquivalenten“ geographischen Länge wird im Text erläutert

begünstigenden Vorderseite hatte sich in der sehr warmen, über das Mittelmeer von der Sahara herantransportierten Luft bereits ein Bodentief über den Britischen Inseln und Frankreich gebildet. Im Gegensatz zum 19. Juli aber, als großräumiges Absinken die Ausbildung hochreichender Konvektion verhinderte, förderte die präfrontale Hebung die Entstehung von Konvektion mit Gewittern, die in den Morgenstunden besonders über dem Südosten Frankreichs und nachmittags über dem Westen Deutschlands teils sehr heftig waren. Dies lässt sich an Hand der Kartendarstellung der Blitzintensität anschaulich ablesen (Abb. 5.8, wenn man die Blitzrate als Maß für die Intensität der Konvektion ansieht. Zusammen mit den Blitzraten vom 15. Juli (Abb. 5.7) zeigt sich, dass die Gewitterzellen, deren „Outflow“ während Flug 4 vermessen wurde, Überreste eines Systems waren, welches am Vortag über der Normandie und dem Pariser Becken lag, während sich nachts von der Atlantikküste neue, linienförmig angeordnete Gewitterzellen näherten und in der Folge Westfrankreich überquerten. Der Vergleich des Infrarot (IR)- mit dem sichtbaren (VIS) Satellitenbild zeigt, dass sich die Flugroute größenordnungsmäßig 100 km stromabwärts der Gewitteraktivität (hell in IR und VIS) befand, während vom Flugzeug selbst angetroffene Wolken allenfalls Zirren waren (sehr hell nur im IR). Während dieses Fluges („konvektiver“ Fall) wurden die zuvor genannten Verbindungen einschließlich des hoch wasserlöslichen H_2O_2 in allen Höhen in deutlich höheren Mischungsverhältnissen als bei Flug 7 angetroffen. Zwischen 10 und 11 km Höhe wurden NO-Mischungsverhältnisse von mehr als 700 pptv angetroffen. Desweiteren sieht man in den Messdaten von O_3 , CH_3OH , CH_3CHO , Aceton und sogar Isopren starke Erhöhungen oberhalb von 9 km, und CO , O_3 , NO und HCHO sind positiv korreliert. Die Temperaturen in der oberen Troposphäre lagen während Flug 4 nur leicht höher, der Wasserdampfgehalt dagegen war in der gesamten Troposphäre signifikant erhöht.

5.4.3 Vergleich der gemessenen Formaldehyd-Hohenprofile mit den Ergebnissen des Boxmodells und des 3D-CTMs

Die gemessenen HCHO -Mischungsverhältnisse wurden verglichen mit Resultaten des zuvor beschriebenen Boxmodells, welches dazu in verschiedenen Konfigurationen initialisiert wurde, und des 3D-Chemie-Transport-Modells (CTM) MATCH-MPIC. Die Ergebnisse dieses Vergleichs werden in Abbildung 5.9 („Hintergrundfall“) und 5.10 („Konvektionsfall“) gezeigt.

Die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse zeigten während der UTOPIHAN-Messkampagne generell ein C-förmiges Höhenprofil. Dies konnte nicht nur im Sommer (Flüge 5, 6 und 10), sondern auch im Frühling (UTOPIHAN III) für alle Flüge, die Streckenabschnitte konstanter Flughöhe in der unteren Troposphäre beinhalten (siehe Diskussion weiter unten) beobachtet werden. Relativ niedrige Mischungsverhältnisse wurden während fast aller Flüge in der mittleren Troposphäre gemessen; während des „Hintergrund“-Fluges lagen diese in 7–8 km mit mittleren Werten unter der Nachweisgrenze von ≈ 43 pptv noch niedriger als während des „Konvektionsfluges“ mit im Mittel immerhin noch 210 pptv. Die Mischungsverhältnisse steigen dann nach oben zur Tropopause in der Tendenz wieder an mit Mittelwerten von 219 pptv für den „Hintergrund“- und 776 pptv für den „Konvektions“-Fall in 10–11 km Höhe. Der Vergleich von jeweils in 1 km Höhenstufen gemittelten Mess- und Modellergebnissen zeigt eine vernünftige Übereinstimmung, wenn

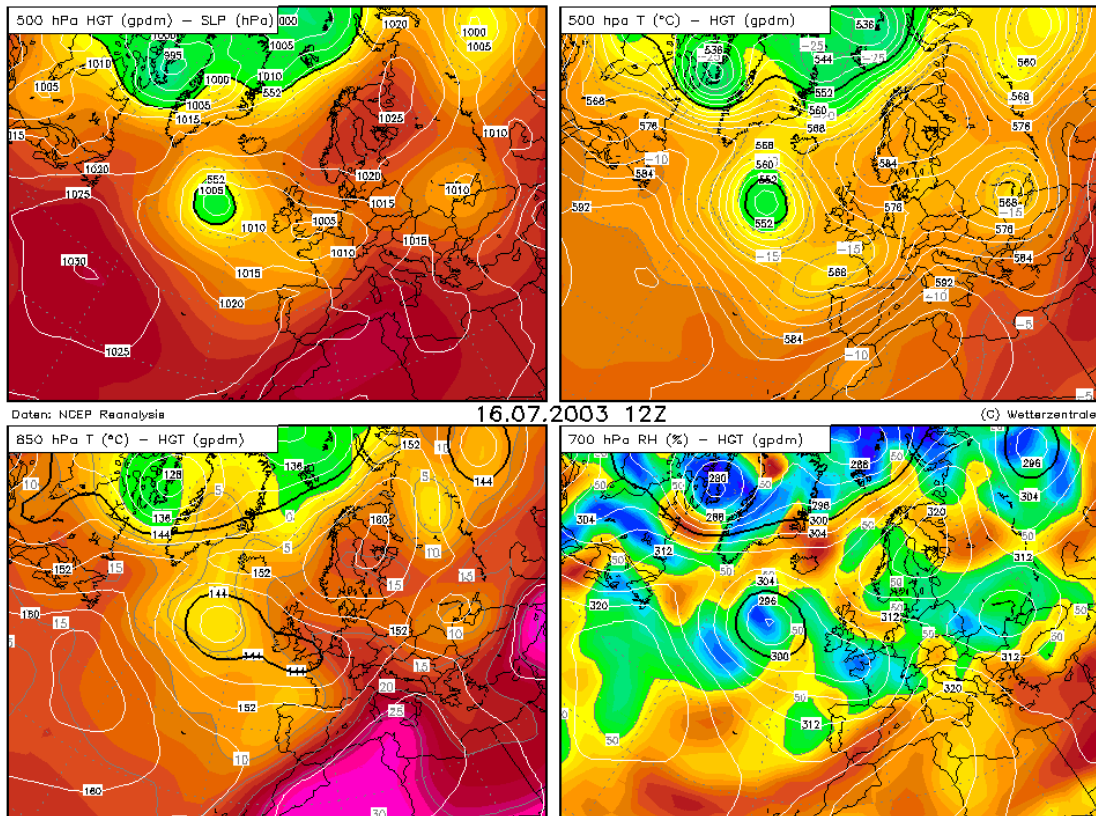


Abbildung 5.5: wie Abb. 5.3, aber für Europa, 12 UTC, 16. Juli 2003, Re-Analysis der NCEP, mit freundlicher Genehmigung von Wetterzentrale (<http://www.wetterzentrale.de>)

- a) nur auf Fluglevels konstanter Höhe gemessene Daten verwendet werden (oberhalb 7 km für Flug 7, oberhalb 6 km für Flug 4),
- b) Alkenkonzentrationen (nicht gemessen) als vernachlässigbar klein angenommen werden,
- c) das CH_3OOH -Mischungsverhältnis als die Hälfte dessen angenommen wird, was als Obergrenze abgeschätzt wurde und
- d) für NO die Median- statt der Mittelwerte verwendet werden.

Die erstgenannte Einschränkung wird durch die relativ geringe Zeitaufösung des HCHO-Messgerätes von etwa 135 s (siehe Kapitel zu HCHO- und H_2O_2 -Messungen) in Kombination mit einer relativ hohen Steigrade von ungefähr 13 m/s (2500 ft/min) während der Auf- und Abstiege sowie möglichen „Memory“-Effekten im Einlass durch rasche Druckwechsel gerechtfertigt. Tatsächlich konnte ja bereits gezeigt werden, dass sich die HCHO-Daten der Auf- und Abstiege im Einklang mit den gefundenen C-Profilen systematisch unterscheiden (siehe Abschnitt 4.4). Das äußert sich darin, dass im Mittel die während der Aufstiege in der unteren und mittleren Troposphäre gemessenen Mischungsverhältnisse signifikant höher waren als die entsprechenden Daten aus der Abstiegsphase. Das Gegenteil findet man in der obersten Troposphäre, wo die während der Aufstiege registrierten Mischungsverhältnisse deutlich höher liegen. Diese systematische Abweichung lässt sich in der unteren Troposphäre des „Hintergrund“-Falls (Abb. 5.9) klar erkennen, wo die hier

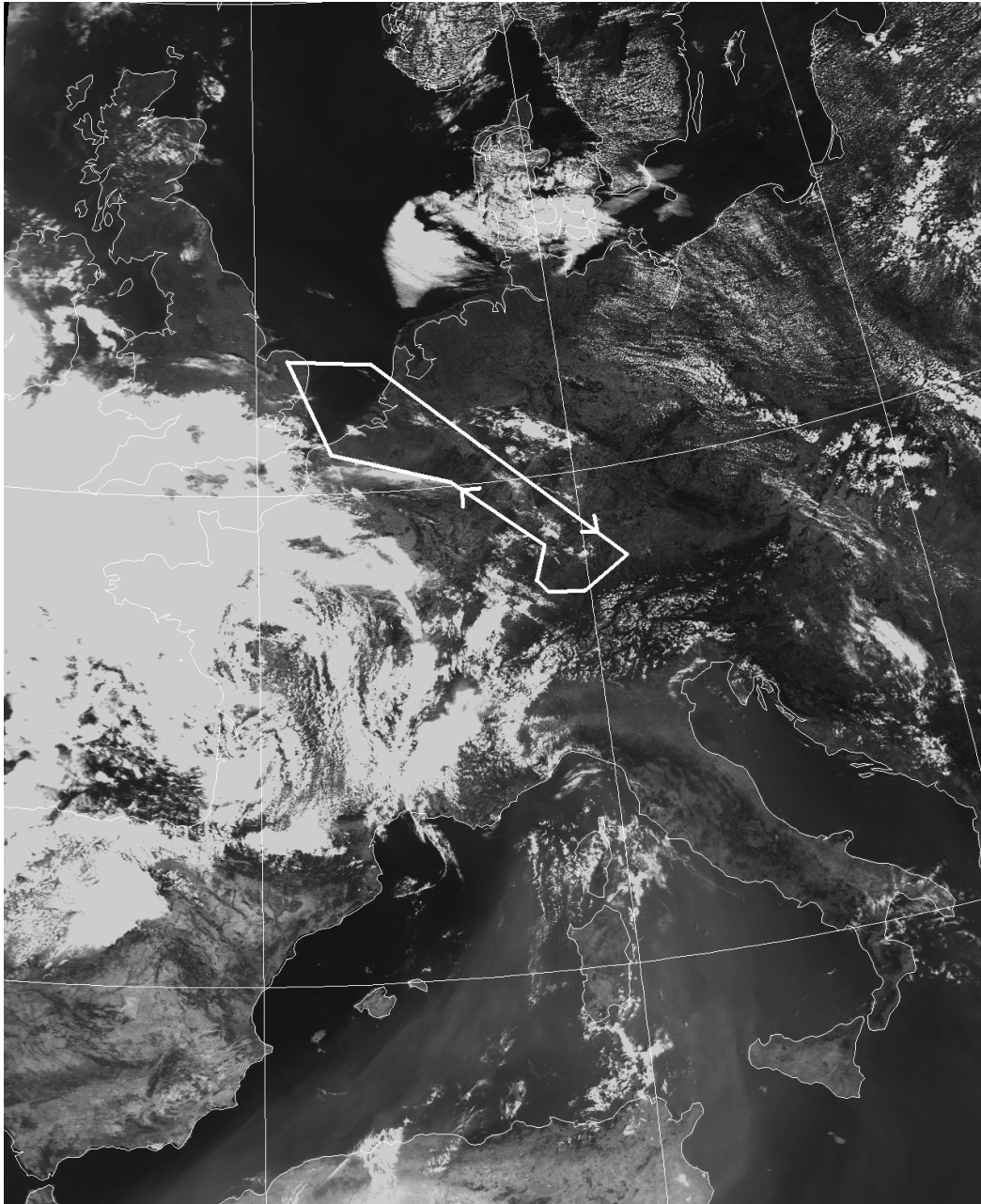


Abbildung 5.6: Hochauflösendes Satellitenbild im sichtbaren Spektralbereich ($0,58\text{--}0,68\ \mu\text{m}$) von Europa für den 16. Juli 2003, 1056 UTC, mit freundlicher Genehmigung der NERC Satellite Receiving Station, Universität Dundee, Großbritannien; Flugweg in gelb markiert

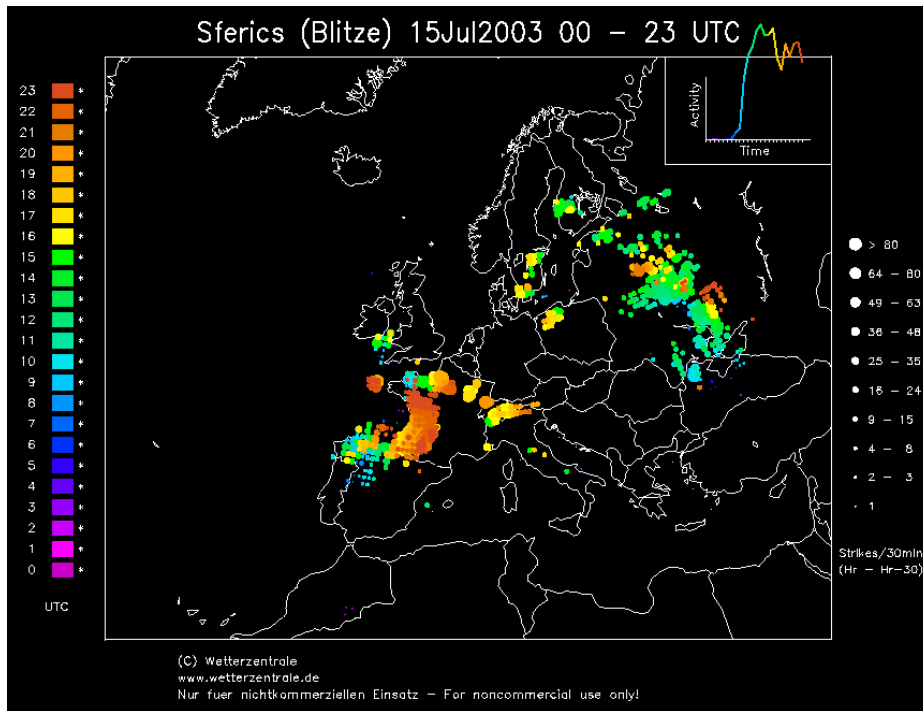


Abbildung 5.7: Blitzaktivität (Intensität und Ort) für Europa, 15. Juli 2003, mit freundlicher Genehmigung von Wetterzentrale (<http://www.wetterzentrale.de>)

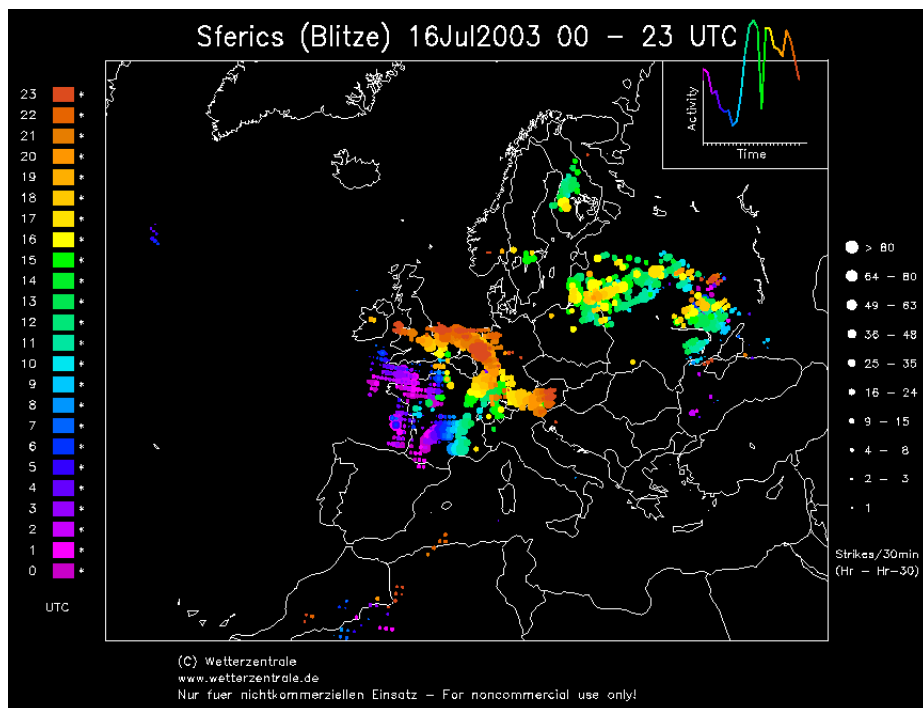


Abbildung 5.8: wie Abb. 5.7, aber für Europa, 16. Juli 2003, mit freundlicher Genehmigung von Wetterzentrale (<http://www.wetterzentrale.de>)

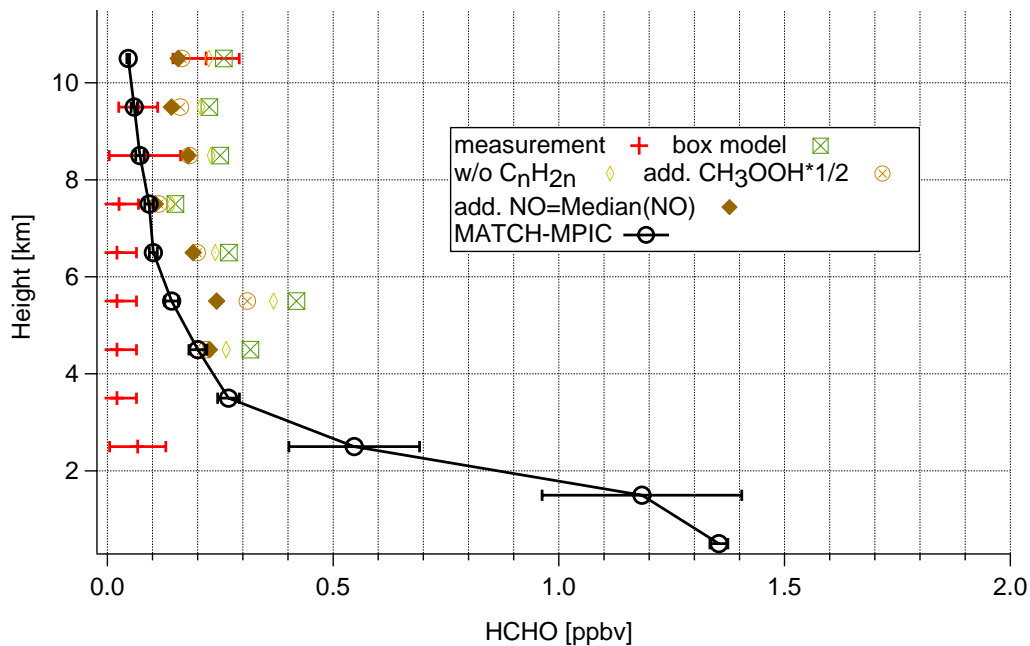


Abbildung 5.9: Vergleich der HCHO-Messungen mit den Ergebnissen des Box- und des 3D-Chemie-Transport-Modells für Flug 7 („Hintergrund“-Fall) vom 19. Juli 2003; die Fehlerbalken bezeichnen die Variabilität der Messwerte (mindestens 1/2 Nachweisgrenze) bzw. der mittleren Mischungsverhältnisse im 3D-Modell für den entsprechenden Höhenbereich; unterhalb einer Höhe von 7 km weisen die HCHO-Messdaten wegen Datenakquisition während der Sinkphase am Ende des Fluges eine systematische negative Abweichung auf (siehe Erläuterungen im Text)

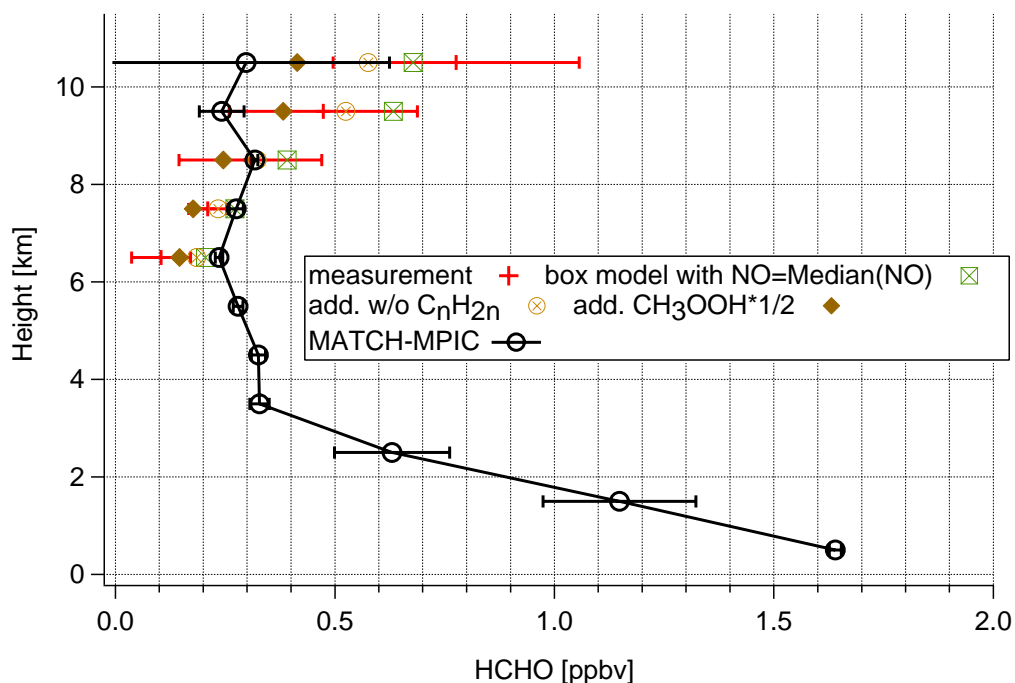


Abbildung 5.10: Wie Abb. 5.9 für Flug 4 („Konvektions“-Fall) vom 16. Juli 2003; die HCHO-Messdaten wurden nur auf Flugabschnitten konstanter Höhe aufgenommen

allein während des Sinkfluges gewonnenen Daten eine negative Abweichung aufweisen.

Die zweite Annahme wird dadurch legitimiert, dass die für die Alkene verwendeten Skalierungsfaktoren für die untere Troposphäre abgeleitet wurden und deshalb wahrscheinlich zu groß sind, da die Messungen relativ weit entfernt von Quellen stattfanden (gemessen an der Lebensdauer dieser Verbindungen). Für die obere Troposphäre des „konvektiven“ Falls könnte diese Annahme dagegen wegen des raschen Aufwärtstransports falsch sein, worauf der Vergleich der Boxmodellergebnisse des „Referenz“-Modelllaufs (d.h. des Laufs mit den oben genannten Annahmen) mit den Messungen zusammen mit dem Unterschied zwischen dem Lauf mit und ohne Alkene hindeuten.

Die dritte Annahme (c) scheint vernünftig, da die CH_3OOH -Mischungsverhältnisse, wie im Kapitel zur Messtechnik dargestellt, eine obere Abschätzung darstellen. Wenn wir unterstellen, dass das organische Peroxid aus der Hälfte der oberen Abschätzung für Methylhydroperoxid plus einer Fraktion weiterer organischer Peroxide wie Hydroxymethylhydroperoxid (HOCH_2OOH , HMHP) mit einer Stripping-Effizienz allgemein zwischen 60% und 100% besteht (letztere Zahl ist z.B. für HMHP gültig), so muss deren Anteil bei 37,5–50% liegen, um dasselbe Signal auf dem Instrument zu geben. Dies erscheint sinnvoll, wenn man die während der „Southern Oxidants“-Studie erhaltenen Ergebnisse zu Grunde legt, welche ein Verhältnis von HMHP zur Summe aus HMHP und CH_3OOH von 36% aus gemessenen Medianwerten zeigten [Weinstein-Lloyd *et al.*, 1998].

Die letzte Prämisse (d) schließlich wird gerechtfertigt durch sehr scharfe, hohe Spitzen in den NO-Daten, die wahrscheinlich durch Flugzeugemissionen hervorgerufen wurden und die die Mittelwerte des [NO]-„Hintergrunds“ künstlich nach oben ziehen, während diese Untersuchung sich gerade nicht auf Fahnen verschmutzter Luft beziehen soll.

Vergleiche von mit dem MPI-3D-Modell vorhergesagten und während UTOPIHAN und CONTRACE gemessenen CO-Mischungsverhältnissen zeigen, dass MATCH-MPIC dazu tendiert, die Höhe des Ausströmens aus konvektiven Systemen zu unterschätzen (obwohl sie für einige Flüge fast genau richtig vorhergesagt wurde) und Stratosphären-Troposphären-Austausch (engl. stratosphere-troposphere exchange, STE) zu überschätzen. Daraus resultierten simulierte Mischungsverhältnisse für HCHO in der Tropopausenregion, die zu niedrig liegen. Dort wird das Mischungsverhältnis normalerweise besser vom Boxmodell reproduziert. In der oberen Troposphäre scheint dabei NO, das im 3D-Modell ebenfalls zu niedrig prognostiziert wird (Verhältnis Modell zu Messung 24% im „Hintergrund“- und 21% im „Konvektions“-Fall in 10–11 km Höhe), eine entscheidende Rolle zu spielen, wenn man die sehr hohe Sensitivität von Formaldehyd gegenüber dieser Verbindung bedenkt (siehe nächster Abschnitt). Neben einer eventuell falschen Repräsentation der Höhe des maximalen konvektiven Ausströmens (in der Region, in der die Messungen stattfanden für den „Konvektions“-Fall und allgemeiner für beide Fälle) kann ein erhöhter Stratosphären-Troposphären-Austausch Luftmassen mit niedrigeren Mischungsverhältnissen von HCHO und organischen Vorläufergasen eintragen, verglichen mit den entsprechenden Mischungsverhältnissen ohne diesen Einfluss.

Im „Hintergrund“-Fall wies das gemessene NO die niedrigsten Mittelwerte in der mittleren Troposphäre auf, während sie in der oberen Troposphäre (> 8 km) wieder bis auf ein Mittel von 209 pptv in 10,5 km anstiegen: Eine solche Erhöhung im

gemessenen NO und auch Formaldehyd in großer Höhe sogar im „Hintergrund“-Fall kann im Prinzip durch die auf Grund der tiefen Temperaturen längere Lebensdauer von NO_x in Kombination mit einem schnellen Langstreckentransport erklärt werden, welcher dem Anheben von Luftmassen aus der Grenzschicht folgt (wie in *Brunner et al.* [1998] diskutiert). Dafür gibt es allerdings in unserem Fall keinen Hinweis aus Rückwärtstrajektorien. Eine zweite Möglichkeit ist Eintrag von NO_y aus der Stratosphäre. Auch CO wies während des Rückfluges zu Beginn des höchsten Fluglevels von Flug 7 erhöhte Mischungsverhältnisse auf (Abb. 5.1). Im 3D-Modell findet man hier einen den Messdaten entsprechenden Anstieg zum höchsten Level in den NO-Daten (bis auf $\approx 85 \text{ pptv}$), der aber weniger deutlich als in der Realität ausfällt. Außerdem entspricht dem genannten CO-Anstieg in den Messungen ein Abfallen im 3D-Modell, das auf stratosphärischen Einfluss hindeutet. Die Absolutkonzentrationen liegen dabei in derselben Größenordnung wie in den Messungen. Auch der Anteil stratosphärischen Ozons am Gesamtozon, der im 3D-CTM mit Hilfe von Markern explizit ausgegeben werden kann, liegt während dieses Flugabschnitts bei über 60% und unterstützt damit die Vermutung eines erhöhten STE. Im „Konvektions“-Fall liefert das Boxmodell in der oberen Troposphäre eine bessere Übereinstimmung mit den Messungen als das 3D-Modell, da die NO-Konzentrationen durch die Messungen festgelegt sind. Im „Hintergrund“-Fall dagegen liegen zwischen 8 und 10 km die Resultate des letzteren Modells näher an den Messdaten.

Insgesamt zeigt das Boxmodell im „Hintergrund“-Fall eine Tendenz zur Überschätzung der HCHO-Mischungsverhältnisse. Potentielle Gründe dafür schließen die implizite Annahme ein, dass die Chemie den „Steady State“ erreicht hat, als auch die Vernachlässigung von nasser Deposition und Mehrphasen-Verlustprozessen, obwohl aus den vorliegenden meteorologischen Daten und den Rückwärtstrajektorien keine Hinweise auf solche mit Wolken oder Niederschlag verbundene Prozesse zu erkennen sind. Die „Steady State“-Annahme erscheint recht vernünftig, wenn man die sehr kurze Lebensdauer der untersuchten Spezies (siehe Abschnitt 5.4.5) und die relativ große Entfernung direkter Einflüsse, zum Beispiel in Form von Emissionen, berücksichtigt. Eine durch die „Steady State“-Annahme verursachte Abweichung würde eine zusätzliche Produktion und/oder geringere Verluste von Formaldehyd als in der Realität durch eine übermäßige Einstellung der nicht festgehaltenen Spezies auf den dynamischen Gleichgewichtszustand implizieren. Eine nähere Untersuchung dieser im Boxmodell nicht festgehaltenen Verbindungen für die mittlere Troposphäre des „Hintergrund“-Falles (siehe Abschnitt zum HCHO-Budget) zeigt, dass entweder die Konzentrationen der Radikal-Spezies OH, HO_2 oder CH_3O_2 im Boxmodell zu hoch liegen könnten, oder dass die im Referenzlauf verwendete Abschätzung des CH_3OOH -Mischungsverhältnisses (also die Hälfte des aus den Peroxidmessungen abgeleiteten oberen Limits) immer noch zu hoch ist. Indes erscheint die erstere Möglichkeit weniger wahrscheinlich, da sich die Höhe der Radikalkonzentrationen sehr schnell an die Mischungsverhältnisse der längerlebigen Verbindungen anpasst. Heterogener Verlust auf Aerosolpartikeln oder (unsichtbarem (engl. sub-visible)) Cirrus könnten aber eventuell einen solchen Radikalverlust provozieren.

Im „Konvektions“-Fall ist der Vertikalgradient, das heißt der Anstieg mit der Höhe in der oberen Troposphäre, in beiden Modellen kleiner als in den Messdaten. Die Mischungsverhältnisse in den Modellen liegen hier systematisch zu tief, insbesondere im 3D-Modell oberhalb von 9 km und im Boxmodell in der Konfiguration des Referenzlaufs mit reduziertem CH_3OOH und C_nH_{2n} . Im 3D-Modell könn-

ten die HCHO-Vorläuferemissionen und seine Produktion während des Transports zu niedrig sein. Im Boxmodell wiederum könnte das Mischungsverhältnis wegen einer der zuvor gemachten Annahmen, der Vernachlässigung von Alkenen oder dem reduzierten CH_3OOH -Mischungsverhältnis, zu niedrig liegen. Außerdem zeigen die PTR-MS-Messungen auf dem höchsten Fluglevel ein erhöhtes Signal für Isopren (m69) an, obwohl die Messunsicherheit zu groß ist, um daraus ein quantitatives Ergebnis zu ziehen. Die relativ große horizontale Entfernung des Ortes, an dem der „Outflow“ vermessen wurde, vom Zentrum der Konvektion ($\approx 100 \text{ km}$) und die aus dem Boxmodell abgeschätzte Isopren-Lebensdauer von 15–20 Minuten ($[\text{OH}] = 1,92 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und gemessenes O_3 -Mischungsverhältnis) lassen es als zweifelhaft erscheinen, dass signifikante Mengen Isopren den Transportprozess überleben könnten. Nichtsdestotrotz kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, und die im nächsten Abschnitt besprochene Sensitivitätsstudie zeigt, dass HCHO sehr empfindlich auf Isopren reagiert.

5.4.4 Sensitivitätsstudie

Um die wichtigsten Faktoren zu bestimmen, die für Variationen des HCHO-Mischungsverhältnisses verantwortlich sind, wurden im Rahmen einer Sensitivitätsstudie Modellläufe durchgeführt, bei denen die Mischungsverhältnisse ausgesuchter Spurengase beziehungsweise die Photolyseraten variiert wurden. Dabei wurde von verschiedenen realen Messdaten aus UTOPIHAN II ausgegangen. Die Resultate dieses Modellexperiments sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst und zeigen, dass die wichtigsten Faktoren, welche die Formaldehydmischungsverhältnisse in den sommerlichen mittleren Breiten über Europa in wolkenfreien Gebieten beeinflussen, Isopren (wo vorhanden) und NO sind. Die Abhängigkeit von HCHO bezüglich NO ist besonders ausgeprägt bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen, übereinstimmend mit der stärkeren Abhängigkeit beim Ozon, wie sie in früheren Studien gefunden wurde [Liu *et al.*, 1987], und bei höheren Kohlenwasserstoffkonzentrationen. Die zusätzliche HO_x -Produktion während des Isoprenabbaus scheint dabei für die sehr hohe Sensitivität gegen Isopren verantwortlich zu sein. Diese Produktion ist abhängig von der Verfügbarkeit der Radikale CH_3O_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ als auch vom NO-Mischungsverhältnis, da HO_x nicht nur direkt aus der Reaktion von Isopren mit Ozon gebildet wird, sondern auch in Folgereaktionen von Produkten des ersten Reaktionsschrittes wie MVK. Weitere Untersuchungen zeigen zudem eine Abhängigkeit vom Isopren-Mischungsverhältnis selbst, ähnlich wie für NO. Außerdem ist die HCHO-Chemie sensitiv gegenüber CH_3OOH und in einem geringeren Ausmaß gegenüber CH_3OH . Es ist aber zu bemerken, dass die kleinere Absolutsensitivität gegen CH_3OH wegen dessen relativ hohem Mischungsverhältnis in der Troposphäre trotzdem bedeutend ist. Dasselbe gilt für Aceton. Schließlich scheint auch die Strahlung eine bedeutende Rolle zu spielen. Eine Multiplikation aller J-Werte mit einem Faktor von 1,5 resultiert in einer maximalen Veränderung von $[\text{HCHO}]$ von -18% in der mittleren Troposphäre des „Hintergrund“-Falls. Wie schon von Wagner *et al.* [2002] bemerkt wird, kann die Antwort von Formaldehyd auf gesteigerte Strahlung entweder positiv oder negativ sein, da Strahlungsprozesse sowohl an der HCHO-Produktion als auch an dessen Zerstörung beteiligt sind. Das Netto-Resultat hängt dabei wesentlich von den Verhältnissen HCHO/O_3 , $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{OOH}$ und HCHO/NO_2 ab.

Parameter	Variation Parameter [pptv]	Variation HCHO [pptv]	Sensitivität [pptv/ppbv]	Region	Anmerkungen
Isopren	+440	+5500	12,5	obere Troposphäre Flug 4	#
NO	+100	> +1000	> 10	10,4 km Flug 4	*
	+100	+156	1,56	obere Troposphäre Flug 4	**
	+100	+716	7,16	"	***
CH ₃ OOH	-145	-60	0,41	obere Troposphäre Flug 7	+
Alkene	+328	+105	0,32	9-10 km Flüge 6+9	-
CH ₃ OH	+533	< +20	< 3,75 · 10 ⁻² < 2,59 · 10 ⁻²	obere Troposphäre Flug 4+7	\$
H ₂ O ₂	-83	< 3	< 3,6 · 10 ⁻²	alle Fälle Flug 7	2
CH ₃ COCH ₃	+1730 / +1161	+30 / +27	< 2,3 · 10 ⁻²	2-3 und 6-7 km Flug 6+9	#
H ₂ O	+100000000	< 5	< 5 · 10 ⁻⁸	alle Fälle Flug 4+7	3
H ₂ O	-100000000	< 8	< 8 · 10 ⁻⁸	"	"
J	*0,5/ppbv	< 31	negativ	"	"
J	*1,5/ppbv	< 27	negativ	"	"

Tabelle 5.4: Sensitivität von HCHO gegenüber verschiedenen Parametern im Boxmodell. Anmerkungen: Alle Werte, die $NO \neq 0$ aus Flug 4 benutzen außer der zweite für Methanol (siehe \$) wurden mit den unkorrigierten NO-Werten berechnet, die etwas höher liegen als die korrigierten; dies hat aber keine Auswirkungen auf die generellen Schlussfolgerungen. # : ausgehend von Isopren=0, NO=Mittel(NO), Alkene=skaliert(Propan), CH₃OOH=oberesLimit, mit Tageszyklus J-Werte/NO. *: ausgehend von Isopren=0,93 ppbv, NO=0, Alkene=skaliert(Propan), CH₃OOH=oberesLimit, ohne Tageszyklus J-Werte/NO. **: ausgehend von Isopren=0, NO=0, Alkene=0, CH₃OOH=1/2oberesLimit, mit Tageszyklus J-Werte/NO. ***: ausgehend von Isopren=0,437 ppbv, NO=0, Alkene=skaliert(Propan), CH₃OOH=oberesLimit, mit Tageszyklus J-Werte/NO/Isopren. +: ausgehend von Isopren=0, NO=Mittel(NO), Alkene=0, CH₃OOH=oberesLimit, Sensitivität wahrscheinlich größer im „konvektiven“ Fall wegen dann erhöhtem NO und OH. -: ausgehend von Isopren=0,293 ppbv, NO=Mittel(NO), Alkene=skaliert(Propan), CH₃OOH=oberesLimit. \$: erster Wert berechnet aus Tabelle ausgehend von Isopren=0, NO=Mittel(NO)-σ(NO), Alkene=0, CH₃OOH=1/2oberesLimit, zweiter Wert berechnet aus Budget, ausgehend von denselben Voraussetzungen außer NO=Median(NO). ²: ausgehend von Isopren=0, NO=Mittel(NO)-σ(NO), Alkene=0, CH₃OOH=1/2oberesLimit, Variation in HCHO nicht signifikant, Budget zeigt vernachlässigbar kleine Abhängigkeit. ³: ausgehend von Isopren=0, NO=Median(NO), Alkene=0, CH₃OOH=1/2oberesLimit.

Modellläufe, die den Standard-Chemiemechanismus mit einem stark vereinfachten Mechanismus vergleichen, der allein die einfache CH₄- und CO-Chemie enthält, zeigen, dass die NMVOC-Chemie (engl. non-methane VOC) sehr wichtig sein kann. In einem Vergleichslauf für die obere Troposphäre des „Konvektions“-Falls (verglichen mit dem Standardlauf, aber mit dem oberen Grenzwert für CH₃OOH und auf Propan skalierte Alkene) lagen die HCHO-Konzentrationen um ein gutes Drittel niedriger, wenn die NMVOC-Chemie vernachlässigt wurde.

Modellläufe mit und ohne Tagesgänge von Strahlung, NO und Isopren (und damit auch HCHO) können ebenfalls wesentlich unterschiedliche Ergebnisse liefern. Dabei spielt das Mischungsverhältnis von NO_z in unserem Boxmodell hauptsächlich die Rolle eines „chemischen Puffers“ für NO_x und beeinflusst damit die Zeit bis zum Erreichen des „Steady State“-Gleichgewichts, aber nicht die Gleichgewichtskonzentration selbst (NO ist durch die Messungen „festgeschrieben“ und wird deshalb im Boxmodell nicht von NO_z beeinflusst). H₂O-Variationen haben, jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der Messung (± 100 ppmv), nur einen sehr begrenzten Einfluss auf HCHO, und die Einflüsse von Alkanen (Skalierung mit Faktoren von 0,1 und 10) und H₂O₂ ($\pm 20\%$) scheint vernachlässigbar zu sein.

Abbildung 5.11 zeigt die Reaktionswege von CH₄ und partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen (engl. partially oxidised hydrocarbons, POH) wie CH₃OOH, CH₃OH und CH₃C(O)CH₃ zu HCHO. Diese Abbildung lässt die zentrale Rolle des Methylperoxy-(CH₃O₂) und damit Methylradikals (CH₃) erkennen, wobei letzteres beim Abbau mehrerer Kohlenwasserstoffe einschließlich CH₄ und Aceton gebildet wird: mit Ausnahme der Methanoloxidation laufen alle Abbaureaktionen der genannten Kohlenwasserstoffe über CH₃ und CH₃O₂ zu Formaldehyd, was den großen Fluss über die Reaktion CH₃O₂ + NO erklärt. Die Konversion von CH₃CO zu CH₃ verläuft über das Peroxyacetylradikal, CH₃C(O)O₂ (hier nicht gezeigt), welches mit NO unter Bildung des thermisch instabilen CH₃CO₂ reagiert, das wiederum zu CH₃ + CO₂ zerfällt. Die konkurrierende Reaktion von CH₃C(O)O₂ mit NO₂, welche zur Bildung von PAN (CH₃C(O)O₂NO₂) führt, ist nicht dargestellt. Abbildung 5.11 illustriert die komplexe Rolle von CH₃OOH, das einen NO_x-unabhängigen (über die CH₃O₂ bildende Reaktion mit OH) und zwei NO_x-abhängige Reaktionswege zu Formaldehyd verfügt (Photolyse, die zur Bildung von CH₃O und OH führt sowie ein zweiter Kanal der Reaktion mit OH, der die Bildung von thermisch instabilem, zu HCHO und OH zerfallendem CH₂OOH zur Folge hat). Das bedeutet, dass unter Abwesenheit von NO_x die HCHO-Produktion über CH₃OOH weiterlaufen würde, indem die Reaktion von CH₃O₂ mit NO einfach umgangen wird. Die starke Sensitivität von HCHO gegenüber NO im Boxmodell erklärt sich aus der Bildung von HO₂ in verschiedenen Reaktionen oxigener Radikale mit O₂, in denen ebenfalls HCHO gebildet wird. Die weitergehende Oxidation von Formaldehyd (über Photolyse und Reaktion mit OH in Gegenwart von Luftsauerstoff) verstärkt die Bildung von HO₂ weiter. Die Rolle von NO besteht dann darin, die „Inaktivierung“ von HO_x in Form von langlebigeren Reservoirverbindungen wie H₂O₂ oder ROOH zu Gunsten der Bildung von OH (welches seinerseits neue Kohlenwasserstoffoxidation einleiten kann) und NO₂ zu verhindern. NO₂ wirkt auf Grund seiner raschen Photolyse unter Bildung von O₃ ebenfalls verstärkend auf die gesamte photochemische Aktivität. Man kann sich an Hand der Abbildung leicht davon überzeugen, dass die Präsenz von CH₃OH in der „Hintergrund“-Atmosphäre eine wichtige, ubiquitäre Quelle von HO₂ und HCHO darstellt, welche von NO_x unabhängig ist.

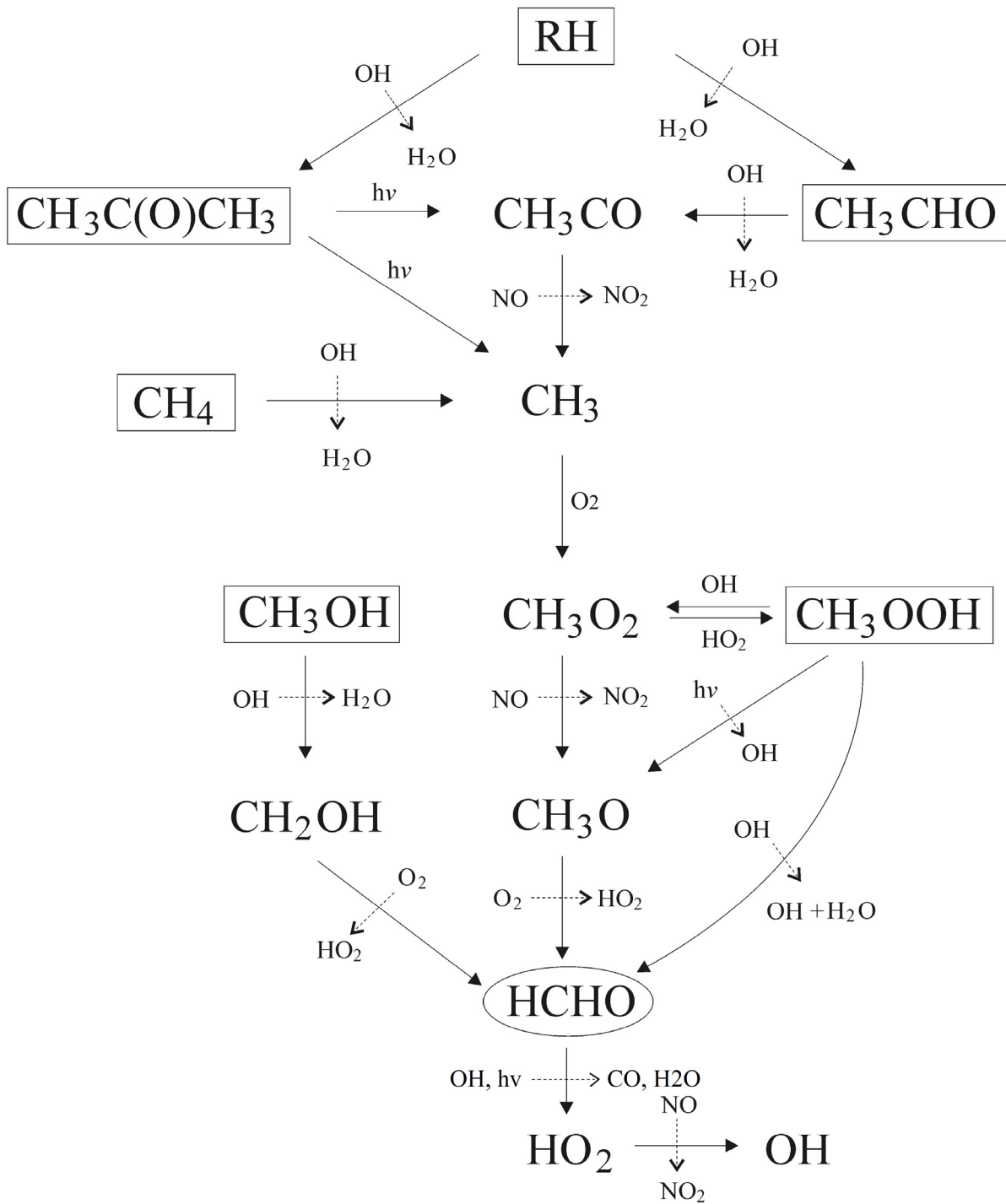


Abbildung 5.11: Photochemische Reaktionswege der Bildung von HCHO in der Troposphäre. Die durch Umrahmung hervorgehobenen Spezies sind die in dieser Studie als wichtigste stabile Vorläufer identifizierten Verbindungen

Ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Studien, der im Allgemeinen nur unter der Annahme einer in erster Ordnung linearen Abhängigkeit von HCHO mit seinen Vorläufern möglich ist, zeigt in den meisten Fällen recht große Übereinstimmung. *Crawford et al.* [1999], die ebenfalls ein Boxmodell einsetzen, berechnen eine wesentliche Sensitivität gegenüber CH₃OOH und Methanol. Ähnlich den Resultaten dieser Studie finden *Crawford et al.* [1999], dass H₂O₂ in der oberen Troposphäre keine bedeutende Rolle spielt. Eine untere Abschätzung für die Sensitivität von HCHO bezüglich Aceton kann aus Rechnungen mit dem globalen Harvard-3D-Modell [*Singh et al.*, 2000] für typische obertroposphärische Bedingungen während der SONEX-Kampagne über dem Atlantik abgeleitet werden. Diese zeigten, dass die Aceton-Photolyse allein für 5–7 pptv HCHO verantwortlich ist bei Aceton-Mischungsverhältnissen von 500–600 pptv. Daraus ergibt sich eine Sensitivität von $> 1-1,5 \cdot 10^{-2}$ pptv/pptv, in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis von $2,3 \cdot 10^{-2}$ pptv/pptv für die mittlere Troposphäre.

Desweiteren stehen unsere Ergebnisse qualitativ in Übereinstimmung mit der Sensitivitätsstudie für das Boxmodell von *Wagner et al.* [2002] für eine Schiffsmesskampagne im südlichen Indischen Ozean, die eine hohe positive Sensitivität gegenüber NO (0,076) und der Strahlungsintensität sowie eine niedrigere positive Sensitivität gegenüber O₃ (0,049), der Temperatur (0,039), NMVOCs (0,037) und H₂O (0,017) fand. Der größte Anteil an der gesamten Unsicherheit der Modelldaten wurde allerdings den hier nicht untersuchten Fehlern in Reaktionsraten und Absorptionsquerschnitten zugeschrieben, was aber darin begründet sein dürfte, dass die absoluten Mischungsverhältnisse der Vorläufergase während dieser Kampagne im Gegensatz zu UTOPIHAN II sehr niedrig lagen. Die obengenannten Werte der Sensitivität wurden nach der Formel

$$\mu_s = \exp \left\{ \left(\frac{\partial \ln[HCHO]}{\partial \ln k_s} \right) \ln f_s \right\} - 1$$

mit dem Unsicherheitskoeffizienten μ der Variable s und der Unsicherheit f der Variablen s berechnet, wobei die partielle Ableitung die durch eine Variation k in der Variablen s hervorgerufene Relativänderung von [HCHO] symbolisiert.

Eine weitere Sensitivitätsstudie wurde von *Frost et al.* [2002] für eine Flugzeugmission über dem Nordatlantik durchgeführt (North Atlantic Regional Experiment NARE 97). Diese ist nicht direkt mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung vergleichbar, da sie die totale Unsicherheit des modellierten HCHO bezüglich eines Parameters als mit der Messunsicherheit desselben Parameters [%] gewichtete relative Sensitivität [%/%] angibt. Diese Studie kam zu dem Schluss, dass eine hohe Unsicherheit in der HCHO-Modellierung auf der Seite der Messungen von den Parametern Strahlung und CH₃OOH ausgeht. Kleinere Unsicherheiten wurden auf CH₄, NO, CO, O₃ und H₂O zurückgeführt. Wie bei *Wagner et al.* [2002] wurde aber die größte Unsicherheit den Fehlern der Reaktionsraten zugeschrieben. Die relativ niedrige totale Unsicherheit, die in dieser Studie den NO-Messungen zugeschrieben wird, lässt sich allein mit der sehr niedrigen Messunsicherheit des Parameters begründen (die eigentliche relative Sensitivität ist dagegen in diesem Modell die größte nach CH₄). Dasselbe gilt für O₃, H₂O, Methan und CO, wobei HCHO in der *Frost et al.* [2002]-Studie eine negative Sensitivität gegen CO zeigt. Andererseits ist klar, dass H₂O eine viel größere relative als absolute [pptv/pptv] Sensitivität im Sinne dieser Studie aufweisen muss, da schon kleine relative Änderungen in H₂O großen

Absolutvariationen entsprechen, selbst in der ziemlich trockenen oberen Troposphäre.

Kormann et al. [2003] untersuchten die Sensitivität gegen Aceton und Methanol mit einem zeitabhängigen Boxmodell, indem mit geänderten Mischungsverhältnissen der genannten Verbindungen initialisiert wurde, und leiteten als untere Abschätzung $2,8 \cdot 10^{-2}$ pptv/pptv für Aceton und $1,1 \cdot 10^{-2}$ pptv/pptv für Methanol ab. Der Wert für Aceton ist etwas größer als der Wert, der in der vorliegenden Untersuchung berechnet wurde, während der Wert für Methanol mit unserem oberen Grenzwert übereinstimmt. In der *Kormann et al.* [2003]-Studie offenbarte sich eine starke Abhängigkeit des Ergebnisses für Aceton von NO_x und PAN.

Olson et al. [2004] fanden eine relativ geringe Sensitivität von HCHO bezüglich HNO_3 , H_2O_2 und PAN sowie eine höhere Sensitivität bezüglich CH_3OOH , in Übereinstimmung mit dieser Studie. Außerdem zeigte sich dort, dass die CH_3OOH -Sensitivität in geringerer Höhe und unter Bedingungen mit wenig NO stärker war, da dann die Photolyse von CH_3OOH bedeutender wurde als die Reaktion des Methylperoxyradikals mit NO. In der vorliegenden Untersuchung (siehe nächster Abschnitt) bleibt dagegen letztere Reaktion selbst unter Bedingungen mit niedrigen NO-Mischungsverhältnissen in der mittleren Troposphäre des „Hintergrund“-Falles dominant (bis auf mindestens 34 pptv NO hinunter). Außerdem zeigt sich, dass für die vier in den Budgetrechnungen betrachteten Fälle die Reaktion von CH_3OOH mit OH, welche zur Bildung von CH_3O_2 führt, immer wenigstens von der gleichen Bedeutung ist wie seine Photolyse.

de Reus et al. [2005] bestimmten Sensitivitäten für ein Boxmodell, das für die Modellierung von Messungen in Izaña (Teneriffa, Kanarische Inseln) verwendet wurde, indem die Mischungsverhältnisse der untersuchten Spurengase durch 2 geteilt und dann die relative Veränderung in HCHO berechnet wurde. Sie fanden eine hohe positive Sensitivität gegenüber NO und Isopren und niedrigere Werte für O_3 , H_2O und CH_3OOH . Hier sind die Resultate wiederum nicht direkt vergleichbar, da die berechnete Sensitivität nicht als Absolutwert [pptv/pptv], sondern in relativen Einheiten angegeben wird, und damit stark von dem Mischungsverhältnis abhängt, von dem aus die Variation des entsprechenden Spurengases gestartet wird. Dennoch wird die Tendenz einer starken Isopren- (und generell reaktiven Kohlenwasserstoff-) sowie NO-Sensitivität qualitativ bestätigt, während die in der vorliegenden Untersuchung gefundene starke Sensitivität bezüglich CH_3OOH aus *de Reus et al.* [2005] nicht hervorgeht, obwohl die angenommenen CH_3OOH -Mischungsverhältnisse in der genannten Studie mit ungefähr 1 ppbv recht hoch liegen.

5.4.5 Einfluss von Konvektion auf das mittel- und obertroposphärische HCHO-Budget und die Netto-Formaldehydproduktion (NFP)

Schließlich wurde das Budget von HCHO für die mittlere (6–7 km) und obere Troposphäre (10–11 km) jeweils für den „konvektiven“ und den „Hintergrund“-Fall berechnet.

Diese Rechnung für den Modellauf ohne Isopren und Alkene (siehe Abb. 5.12) zeigt, dass für beide Fälle der weitaus wichtigste Produktionsterm die Reaktion von CH_3O_2 mit NO ist (zwischen 58% in der mittleren und 77% in der oberen Troposphäre des „Hintergrund“-Falles), gefolgt von der direkten HCHO-Produktion aus

CH₃OOH (aus der Reaktion mit OH und der Photolyse) (12–16%) und der Reaktion von CH₃OH mit OH (zwischen 6% in der oberen Troposphäre des „Hintergrund“-Falls und 22% in der mittleren Troposphäre des „Konvektions“-Falls). Die Rolle von Aceton für das HCHO-Budget wird aus der Abbildung nicht direkt ersichtlich, da sein photochemischer Abbau entweder über die photolytische Produktion von CH₃O₂ oder die Bildung von Peroxyacetylradikalen, die zu CH₃O₂ weiterreagieren, verläuft. Nichtsdestotrotz kann man aus der Sensitivitätsstudie (Tabelle 5.4) und dem Mischungsverhältnis von Aceton (Tabelle 5.1), das im „konvektiven“ Fall in der oberen Troposphäre bis zu 2,39 ppbv erreicht, abschätzen, dass Aceton in unseren vier Fällen mit etwa 5–25% zum gesamten HCHO-Budget beiträgt. Die Hauptquellen für CH₃O₂ im Boxmodell (mit den im Abschnitt zum Vergleich der Modell- und Messergebnisse gemachten Annahmen) sind die Methanoxidation durch OH (45–69%), die Reaktion des Peroxyacetylradikals mit NO (10–26%), die Oxidation von CH₃OOH durch OH (8–19%), die Acetonphotolyse (9–12%), die Reaktion von Essigsäure mit OH ($\leq 3\%$) und, falls vorhanden, die Reaktionen von C₃H₆ und Isopren mit O₃. Der Gesamtbeitrag von CH₃OOH zum HCHO-Produktionsbudget ist deshalb sogar noch größer als sein oben aufgeführter direkter Beitrag zur HCHO-Bildung bei seiner Oxidation. Wie man es erwarten würde, werden speziell in der oberen Troposphäre des „Konvektions“-Falls andere Quellen für CH₃O₂ als Methan (insbesondere CH₃C(O)O₂ und CH₃OOH) bedeutsamer. Die CH₃C(O)O₂-Radikale werden hauptsächlich während der Oxidation von Acetaldehyd und Aceton durch OH gebildet.

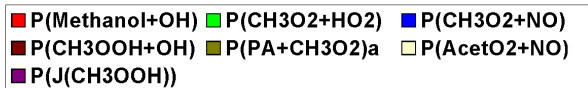
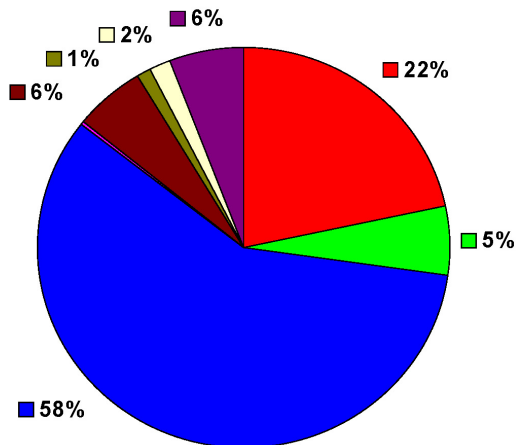
Wenn man eine hundertprozentige Effizienz der Konversion des Peroxyacetylradikals (CH₃C(O)O₂) und des Peroxyradikals von Aceton (CH₃C(O)OCH₂O₂) zum Methylperoxyradikal annimmt, ergibt eine einfache Rechnung mit 1175 ppbv Methan und den Mittelwerten für Aceton (gemessen, 1607 pptv), Acetaldehyd (mit dem Boxmodell berechnet, 144 pptv) und der Temperatur (256 K) für die Höhenstufe 6–7 km des „Hintergrund“-Falls eine nur wenig geringere (84%) CH₃O₂-Bildung aus Acetaldehyd und Aceton verglichen mit derjenigen aus Methan. Der offensichtliche Widerspruch mit der dominanten Rolle von Methan aus der Boxmodellstudie kann aufgelöst werden, wenn man bedenkt, dass die Umwandlung von CH₃C(O)O₂ zu CH₃O₂ (und damit HCHO) vom Verhältnis NO₂/NO beeinflusst wird, welches die relativen Raten der Bildung von PAN und CH₃O₂-Radikalen bestimmt.

Für eine kontinentale Bodenmessstation berechneten *Fried et al.* [1997] während des Tages den größten Beitrag zur HCHO-Produktion aus CH₄, Isopren und CH₃OOH, was kompatibel mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist. Zusätzliche Beiträge wurden von Acetaldehyd und β -Pinen geliefert.

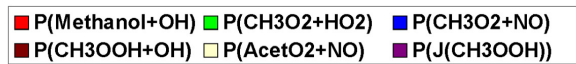
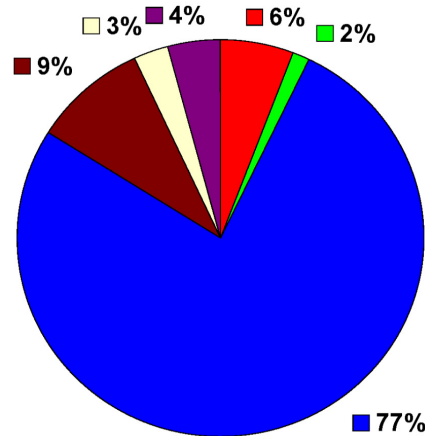
Wagner et al. [2002] (INDOEX) kamen für die maritime Grenzschicht des tropischen Indischen Ozeans ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Reaktion von CH₃O₂ mit NO mit 31% der wichtigste Mechanismus der Formaldehydbildung ist, gefolgt von der Rekombinationsreaktion von CH₃O₂ mit sich selbst (28%), der Oxidation und Photolyse von CH₃OOH (zusammen 36%) und der Oxidation von Methanol (5%). Die größere Bedeutung der Radikal-Rekombination in dieser Studie ist begründet durch das viel niedrigere NO-Mischungsverhältnis über dem südlichen Indischen Ozean während INDOEX im Vergleich zu UTOPIHAN.

Die Arbeit von *Frost et al.* [2002] (NARE 97) zeigt ebenfalls, dass die erstgenannte Reaktion die wichtigste für die HCHO-Produktion ist, mit weiteren signifikanten Beiträgen aus dem Abbau von CH₃OOH und Methanol, während die Rekombination

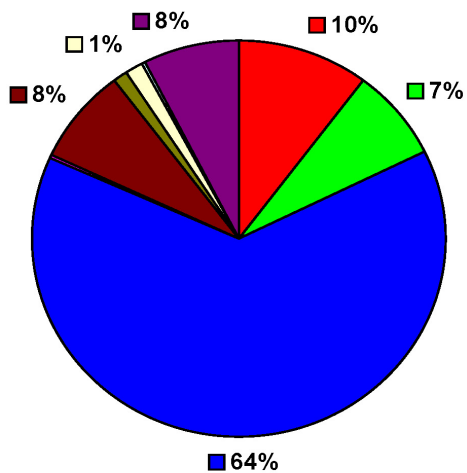
P(HCHO) 6-7 km Flight 7 ("Background" Case)



P(HCHO) 10-11 km Flight 7 ("Background" Case)



P(HCHO) 6-7 km Flight 4 ("Convective" case)



P(HCHO) 10-11 km Flight 4 ("Convective" Case)

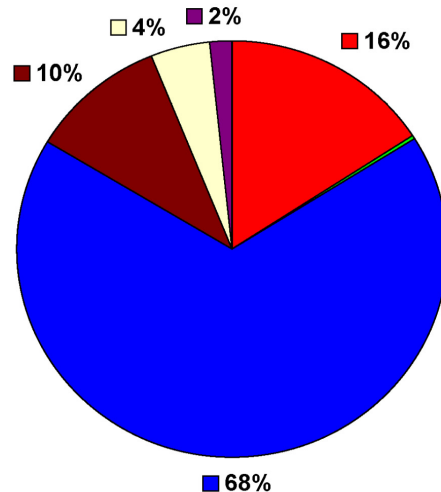


Abbildung 5.12: Budget der Produktionsterme P(HCHO) für den „Hintergrund“- und „Konvektions“-Fall in der mittleren Troposphäre (linke Bildhälfte) und in der oberen Troposphäre (rechte Bildhälfte); P(PA+CH3O2) steht für die Produktion von HCHO durch die Reaktion $CH_3C(O)O_2 + CH_3O_2 + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2 + CH_3O_2 + CO_2$, während P(AcetO2+NO) die Produktion über Reaktion 5.6) symbolisiert.

der Methylperoxyradikale und NMHC-Quellen in dieser Studie kaum eine Rolle zu spielen schienen.

Bezüglich der HCHO-Verlustprozesse (siehe Abb. 5.13) scheint die Summe der Photolyseterme im Allgemeinen größer zu sein als der Term der Reaktion mit OH außer in der oberen Troposphäre des „Konvektions“-Falls, wo die OH-Reaktion dominant ist mit 51% Anteil am gesamten Abbau. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass das OH-Mischungsverhältnis mit +126% stark gesteigert ist gegenüber dem „Hintergrund“-Fall, verbunden auch mit einem deutlichen Anstieg in H₂O (+70%) und H₂O₂ (+45%). Dies reduziert die Lebensdauer von HCHO in der oberen Troposphäre des „Konvektions“-Falls auf nur $\tau \approx 46 \text{ min}$ verglichen mit $\tau \approx 67 \text{ min}$ im „Hintergrund“-Fall. In der mittleren Troposphäre ergibt sich eine deutlich längere und für beide Fälle vergleichbare Lebensdauer von $\tau \approx 90 \text{ min}$. τ wurde dabei abgeschätzt als Verhältnis der mittleren HCHO-Konzentration [*Moleküle/cm³*] zur Summe aller Destruktionsterme [*Moleküle/(s · cm³)*]. Das im „Konvektions“-Fall höhere HCHO-Mischungsverhältnis trägt auch, wie bereits im Abschnitt zur Sensitivität diskutiert, quasi autokatalytisch durch schnelle HO₂-Bildung in der Reaktion mit OH und im radikalischen Photolysekanal zu den höheren HO_x-Konzentrationen bei.

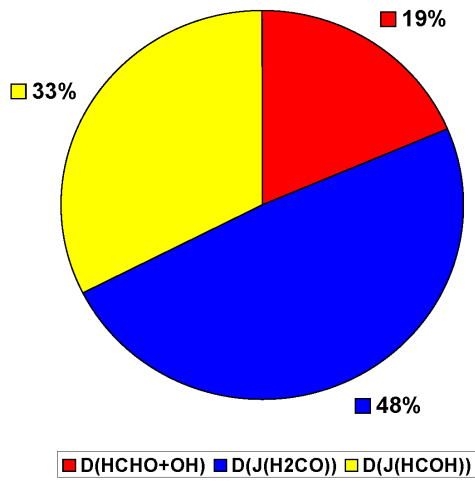
Die Ergebnisse von *Wagner et al.* [2002] bestätigen in ihrer Simulation der marinen Grenzschicht die größere Bedeutung der Photolyse für den HCHO-Abbau verglichen mit der OH-Reaktion. Die relativen Anteile der verschiedenen Abbaumechanismen sind wiederum von vergleichbarer Größe. In ihrem Modell spielen aber auch trockene Deposition und die Einmischung von freitroposphärischer Luft (engl. entrainment) eine Rolle.

Die Summe aller Produktions- und Destruktionsterme, P(HCHO) und D(HCHO), ist in der mittleren Troposphäre für den Zeitraum $\overline{\text{localtime}} \pm \sigma(\text{localtime})$ von gleicher Größenordnung mit etwa $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ im „Hintergrund“- ($\approx 1005 \text{ LT} \pm 65 \text{ min}$) beziehungsweise $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ im „Konvektions“-Fall ($\approx 1133 \text{ LT} \pm 65 \text{ min}$). Die Netto-Produktionsrate ist viel kleiner ($< 5\%$) als P(HCHO) und D(HCHO), was impliziert, dass relativ kleine Veränderungen entweder in den experimentellen Ergebnissen oder den Modellparametern (z.B. Messfehler, Unsicherheit der Ratenkonstanten, natürliche Variabilität von Strahlung, Temperatur oder Vorläuferkonzentrationen, . . .) kritisch sein können für das Vorzeichen der zeitlich und örtlich lokalen Netto-Formaldehydproduktion (NFP). Ihr Vorzeichen ist in beiden Fällen negativ, wobei sie im „konvektiven“ Fall später positiv wird. Die durchschnittliche NFP beträgt -4 pptv/h im ersten und -2 pptv/h im zweiten Fall.

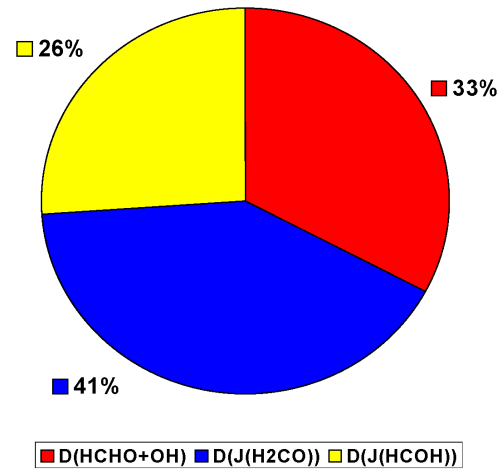
In der oberen Troposphäre sind P(HCHO) und D(HCHO) in beiden Fällen wieder fast von identischer Größe, aber mit einem entscheidenden Unterschied: unter „Hintergrund“-Bedingungen nehmen die Terme etwa 25% gegenüber der mittleren Troposphäre ab auf circa $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, während sie im „konvektiven“ Fall dramatisch auf den vierfachen Wert ($1,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) ansteigen. Trotzdem ist in beiden Fällen die NFP, wie schon in der mittleren Troposphäre, betragsmäßig nur ein Bruchteil von P(HCHO) und D(HCHO) ($< 7,5\%$ bzw. $< 2,5\%$). Die NFP bleibt in der oberen Troposphäre für den „Hintergrund“-Fall erneut während des gesamten betrachteten Zeitraums im negativen Bereich (Mittel -7 pptv/h), während für den „konvektiven“ Fall schon nach 30 Minuten Nettoproduktion einsetzt (Mittel $+4 \text{ pptv/h}$).

Für alle vier Fälle („Hintergrund“ und „Konvektion“, obere und mittlere Tropo-

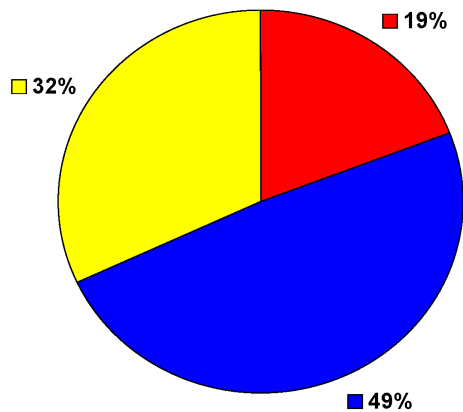
D(HCHO) 6-7 km Flight 7 ("Background" Case)



D(HCHO) 10-11 km Flight 7 ("Background" Case)



D(HCHO) 6-7 km Flight 4 ("Convective" Case)



D(HCHO) 10-11 km Flight 4 ("Convective" Case)

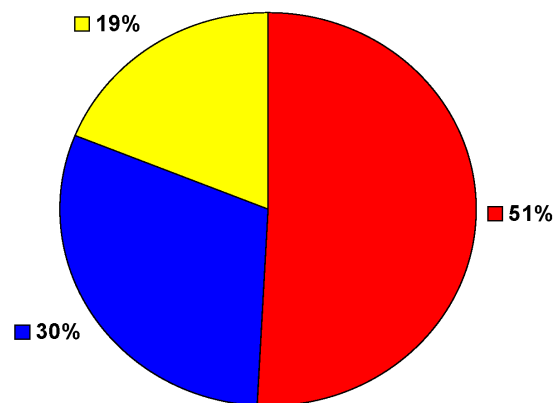


Abbildung 5.13: Budget der Destruktionsterme $D(\text{HCHO})$ für den „Hintergrund“- und „Konvektions“-Fall in der mittleren Troposphäre (linke Bildhälfte) und in der oberen Troposphäre (rechte Bildhälfte); $D(\text{J}(\text{H}_2\text{CO}))$ steht für die Zerstörung von HCHO über den Photolysekanal, der zur Bildung stabiler Moleküle führt (Reaktion 5.18), während $D(\text{J}(\text{HCOH}))$ die Zerstörung über den radikalischen Photolysekanal bezeichnet (Reaktion 5.19).

sphäre) verändert sich der relative Anteil der verschiedenen Produktions- und Destruktionsterme am Gesamtbudget während des betrachteten Zeitabschnitts kaum. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die chemischen Bedingungen für beide Fälle in der mittleren Troposphäre sehr vergleichbar sind, wenn auch im „Hintergrund“-Fall der Beitrag von CH_3OH zur Formaldehydproduktion höher ist, während in der oberen Troposphäre die Situation im konvektiven „Outflow“ durch stark erhöhte photochemische Aktivität charakterisiert ist.

5.5 Schlussfolgerungen

Die Messungen während UTOPIHAN II zusammen mit den 3D- und Boxmodellergenergebnissen haben gezeigt, dass hochreichende Konvektion für die Chemie und das Budget von Formaldehyd in der oberen Troposphäre eine wichtige Rolle spielt. Gemessene HCHO-Mischungsverhältnisse für einen „Konvektions“- und einen „Hintergrund“-Fall wurden untersucht und konnten zum größten Teil mit der Annahme eines photochemischen dynamischen Gleichgewichts („Steady State“) erklärt werden, zumindest innerhalb der kombinierten Fehlergrenze der verschiedenen Messungen. Es scheint, dass der konvektive Aufwärtstransport von Formaldehyd selbst aus der Grenzschicht außerhalb des direkten Wirkungsbereichs der Konvektion weder in der mittleren noch in der oberen Troposphäre eine dominante Rolle spielt, obwohl ein geringer Einfluss nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage wird unterstützt durch die Tatsache, dass die berechnete Lebensdauer von Formaldehyd in der mittleren und insbesondere in der oberen Troposphäre sehr klein ist, und zwar kleiner als oder in der vergleichbaren Größenordnung wie die Transportzeit aus der Grenzschicht zum Ort, an dem die Messungen stattfanden.

Für den „Hintergrund“- und speziell den „Konvektions“-Fall ist der Aufwärtstransport von Vorläufergasen sowohl von HCHO als auch von HO_x wie Methanol, Aceton und sogar gut löslicher Spurengase wie CH_3OOH beziehungsweise H_2O_2 von großer Bedeutung. Falls Isopren effektiv aufwärts transportiert würde, hätte es einen großen Einfluss auf HCHO. Die Messungen zeigten, dass dies auf dem höchsten Fluglevel während Flug 4 („Konvektions“-Fall) eventuell zutreffen könnte. Die H_2O_2 -Messdaten demonstrieren eindeutig, dass diese Verbindung die obere Troposphäre durch hochreichende Konvektion in Wolken erreichen kann. Die wahrscheinliche Ursache für die erhöhten H_2O_2 -Konzentrationen ist konvektiver Transport; obwohl ein Beitrag aus der chemischen Produktion von H_2O_2 nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint er doch sehr unwahrscheinlich.

Diese Untersuchung konnte darlegen, dass rascher Aufwärtstransport sehr effizient zur chemischen Produktion von HCHO und HO_x und infolgedessen auch einer signifikanten O_3 -Produktion in der Tropopausenregion beitragen kann, was sich in der stark erhöhten photochemischen Aktivität und den hohen HCHO-Konversionsraten widerspiegelt. Wegen der relativ langen Lebensdauer von NO_x in der oberen Troposphäre kann diese Erhöhung der photochemischen Aktivität über eine Zeitspanne von mehreren Tagen erhalten bleiben und hat deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit einen interkontinentalen Einfluss auf das Ozonbudget.

Die Resultate dieser Untersuchung unterstreichen die entscheidende Bedeutung von NO für Chemie und Budget von Formaldehyd, HO_x und Ozon in der oberen Troposphäre. Diese Aussage gründet sich auf die Ergebnisse der Sensitivitätsunter-

suchung, welche eine hohe Sensitivität von HCHO gegenüber Isopren und NO, mittlere Sensitivität gegenüber Sonneneinstrahlung, CH₃OOH und Alkenen und eine geringere, aber immer noch bedeutsame Sensitivität gegenüber CH₃OH und Aceton zeigte. Die Befunde der Studie legen außerdem nahe, dass falsche Modellvorhersagen für die NO-Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion, die zum Beispiel mit Mängeln des Modells bezüglich der Höhe der Konvektion und des Stratosphären-Troposphären-Austauschs zu tun haben, hauptverantwortlich sind für gefundene Differenzen zwischen Messdaten und dem verwendeten 3D-Chemie-Transport-Modell.

Für zukünftige Arbeiten zur Erfassung des atmosphärischen Formaldehydbudgets wären genauere Messdaten der Parameter, welche als Randbedingungen im Boxmodell eingesetzt wurden, wünschenswert. Dies betrifft insbesondere Isopren, die Alkene und CH₃OOH.

Kapitel 6

Einflüsse verschiedener Parameter auf das CH₃OOH/H₂O₂-Verhältnis über Europa

6.1 Ziele dieser Untersuchung

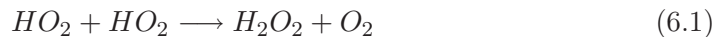
Diese Untersuchung soll an Hand der genaueren Betrachtung von Messdaten, die während der UTOPIHAN II - und UTOPIHAN III - Flugzeugmesskampagnen im Sommer 2003 und im Frühjahr 2004 über Europa gewonnen wurden, näher beleuchten, welche Parameter einen Einfluss auf das Verhältnis von CH₃OOH zu H₂O₂ haben. Frühere Studien stellten teilweise die Vermutung an, dass dieses Verhältnis ein guter Indikator für den Einfluss der Wolkenprozessierung von Luftmassen und Konvektion sein könnte (siehe z.B. *O'Sullivan et al.* [1999])¹, während die Modellstudie von *Kim et al.* [2002] für nicht ausregnende Wolken zu dem Ergebnis kommt, dass dies nicht oder nur sehr eingeschränkt der Fall ist: Das Wiederabfallen des Verhältnisses nach einer Wolkenprozessierung hängt letzterer Studie zu Folge nämlich vom NO_x-Mischungsverhältnis und von der Tageszeit, zu der die Wolkenprozessierung stattfand, ab. Auch die heterogene Konversion von HNO₃ hat einen Einfluss auf die „Erholung“ des Verhältnisses, und die SO₂-Konzentration bestimmt unter anderem, wie groß der Verlust an H₂O₂ in der Wolke ist. Die vorliegende Studie konzentriert sich besonders auf die Untersuchung des Einflusses der Faktoren Höhe, geographische Breite, Wolken (indiziert durch abwärts- und aufwärtsgerichtete Strahlungsmessungen), H₂O₂ selbst und Wasserdampf. Desweiteren wird die Korrelation von Wasserdampf mit H₂O₂ betrachtet.

¹Die Ergebnisse einiger Feldstudien scheinen einen solchen Zusammenhang auch nahezulegen [*Lind et al.*, 1987; *O'Sullivan et al.*, 1999], während andere Messungen teilweise dagegen sprechen bzw. darauf hindeuten, dass es sich dabei um eine sehr vereinfachte Annahme handelt [*Heikes et al.*, 1987; *Mohnen und Kadlecek*, 1989; *Gallagher et al.*, 1991; *Perros*, 1993; *Jaeglé et al.*, 2000; *O'Sullivan et al.*, 2004].

6.2 Einführung in die Thematik

6.2.1 Bildung und Abbau von H_2O_2 , CH_3OOH und anderen organischen Peroxiden sowie ihre Bedeutung für die Chemie der Troposphäre

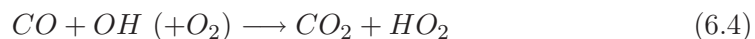
Die Peroxide stellen eine wichtige Familie von Reservoirspezies für HO_x -Radikale dar: Neben der Reaktion von Wasserdampf mit O^1D und der HCHO -Photolyse stellt die Photolyse von H_2O_2 und CH_3OOH in der Troposphäre die wichtigste HO_x -Quelle dar [Lee *et al.*, 2000]. Gleichzeitig sind die Peroxide (über Deposition und heterogene Prozesse) global gesehen die wichtigste Senke für diese Radikale. Da das OH -Radikal, wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, das wichtigste Oxidanz in der Troposphäre ist, ergibt sich daraus auch eine entsprechende Bedeutung für die Peroxide. Peroxide können außerdem ein wichtiger Bestandteil im Photosmog sein. Sie weisen im Allgemeinen eine wesentlich höhere Lebensdauer als zum Beispiel Formaldehyd auf, und ihr Mischungsverhältnis in der Atmosphäre wird deshalb neben der Chemie viel stärker auch durch Transportprozesse bestimmt. Im Gegensatz zu Formaldehyd, für das es eine Vielzahl von Bildungsreaktionen gibt, wird H_2O_2 in der Gasphase ausschließlich bei einer einzigen chemischen Reaktion gebildet, der terminierenden Selbstreaktion zweier HO_2 -Radikale:



Die HO_x -Konzentration hängt dabei unter anderem wegen seiner global gesehen wichtigsten Quelle



von $[\text{O}_3]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$ (und damit stark positiv von der Temperatur) ab. Für eine sehr vereinfachte, NO_x -arme „Hintergrund“-Modellatmosphäre, in der die Hydroxylradikal-Konzentration allein vom Wasserdampf und der Strahlung als stärkster Quelle und von CO als stärkster Senke abhängt und in der die Hydroperoxyradikale allein mit sich selbst reagieren, kann mit den Reaktionsgleichungen 6.1 bis 6.5 einfache Beziehung für die Wasserstoffperoxid-Konzentration zur Zeit t hergeleitet werden [Penkett *et al.*, 1995]:



$$[\text{OH}] = \frac{2k_{6.3}[\text{O}^1\text{D}][\text{H}_2\text{O}]}{k_{6.4}[\text{CO}]} \quad (6.6)$$

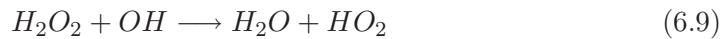
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_{6.3}J_{6.2}[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}]t}{k_{6.5}[\text{M}]} \quad (6.7)$$

Da Ozon global gesehen eine geringere relative Variabilität aufweist als Wasserdampf, erklärt dies zusammen mit der Zunahme der Strahlungsintensität, warum

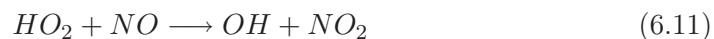
im Allgemeinen die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse ähnlich wie die HO_x -Radikale von den Polargebieten zu den Tropen und in den mittleren und hohen Breiten vom Winter zum Sommer zunehmen. Diese generelle Breiten- und Saisonabhängigkeit konnte auch schon früh in Globalmodellen reproduziert werden [Logan *et al.*, 1981], und letztere wurde zum Beispiel auch in grönländischen Eisbohrkernen nachgewiesen [Sigg *et al.*, 1992]. Damit weist Wasserstoffperoxid (wiederum nur global im Sinne einer Breitenabhängigkeit betrachtet) im größten Teil der Troposphäre eine Antikorrelation zu Ozon auf, da die Ozonmischungsverhältnisse von den mittleren Breiten zu den Tropen abnehmen. Umgekehrt hängt damit natürlich auch die OH-Konzentration neben Parametern wie Wasserdampf, Strahlung, Ozon, NO, Kohlenwasserstoffen und Aceton sowie HCHO von der Verteilung der Peroxide ab, wie schon Chatfield und Crutzen [1984] erkannten, wobei vor allem in der oberen Troposphäre die photochemische Aktivität von Bedeutung ist, wie die Untersuchungen in Kapitel 5 verdeutlicht haben. Bei Nacht spielt für die HO_2 -Konzentration die schon in der Einleitung desselben Kapitels erwähnte Reaktion von NO_3 mit Formaldehyd (bzw. auch die Umsetzung von RCH_3 mit NO_3) eine Rolle:



Der Abbau von Wasserstoffperoxid erfolgt in der Gasphase ebenfalls über eine leicht überschaubare Anzahl von zwei Reaktionen, nämlich die Reaktion mit OH, die zur Konversion von OH zu HO_2 führt und damit die Partitionierung von HO_x beeinflusst (etwa 1/3 des Gesamtverlustes nach der 3D-Modellstudie von Crutzen *et al.* [1999]), sowie die Photolyse, bei der 2 OH-Radikale aus dem Reservoir zurückgewonnen werden (derselben Studie zu Folge ebenfalls rund 1/3 des Gesamtverlustes):



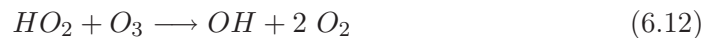
Reaktion 6.9 stellt dabei eine Senke für HO_x dar, weil beide bei der Entstehung von H_2O_2 benötigten HO_2 -Radikale verloren gehen. Logan *et al.* [1981] kamen mit einem Chemiemodell sogar zu dem Ergebnis, dass diese Reaktion der wichtigste Verlustprozess für HO_x in der Troposphäre ist. Die relative Senkenstärke der Reaktionen 6.9 und 6.10 hängt dabei in erster Linie von der HO_x -Partitionierung ab, welche wiederum stark vom NO-Mischungsverhältnis bestimmt wird:



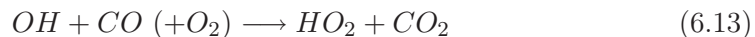
Liegt das NO-Mischungsverhältnis über 100 pptv, ist die Peroxidbildung durch die Reaktionen von NO mit HO_2 und CH_3O_2 stark gehemmt [Lee *et al.*, 2000]. Die Boxmodellstudie von Kleinman [1991] kommt sogar zu dem Ergebnis, dass der Jahresgang von H_2O_2 in mäßig verschmutzten Gebieten wie dem Osten der USA maßgeblich durch den Übergang zwischen zwei qualitativ unterschiedlichen photochemischen Zuständen der Atmosphäre, einem hohen NO_x - und einem niedrigen NO_x -Regime, verursacht wird (zu dem Thema „ H_2O_2 -Jahresgang als ein Indikator für chemische Instabilität“ siehe auch Stewart [2004]). Die unterschiedlichen NO_x -Konzentrationen werden dabei im Modell durch konstante Emissionen, aber unterschiedliche Grenzschichtdicke bewirkt. Im Niedrig- NO_x -Regime, das dem volumen-

und massenmäßig größten Teil der freien Troposphäre entspricht und durch geringere NO_x -Emissionen als Radikalproduktion charakterisiert ist, werden demnach die „überzähligen“ Radikale durch terminierende Radikal-Radikal-Reaktionen unter hauptsächlichlicher Bildung von Peroxiden entfernt. Dabei ist die Peroxidbildung praktisch proportional zur Differenz zwischen NO_x -Emissionen und der Radikalquellstärke, und die Peroxidkonzentration skaliert mit die Radikalquellstärke beeinflussenden Faktoren (z.B. Wasserdampf und Photolyseraten). Im Hoch- NO_x -Regime dagegen ist die Radikalproduktion zu gering, um NO_x mehr oder weniger vollständig zu entfernen, so dass die Peroxidbildung unterbunden und die Oxidationskraft der Atmosphäre geschwächt wird mit in der Folge höheren Konzentrationen an primären Schadstoffen.

Die Strahlungsintensität sollte dagegen für die HO_x -Partitionierung nur in dem Bereich eine direkte signifikante Rolle spielen, in dem $J(\text{H}_2\text{O}_2)$ und $J(\text{HO}_2)$ nicht miteinander skalieren im Sinne einer linearen Abhängigkeit. Das ist bei großen Zenitwinkeln der Fall. Die Abhängigkeit der Partitionierung der HO_x -Radikale von NO hat gleichzeitig zur Konsequenz, dass die Bildungsrate von H_2O_2 negativ und die Abbaurrate über Reaktion 6.9 positiv vom NO-Mischungsverhältnis abhängt. Deshalb kann das H_2O_2 -Mischungsverhältnis nicht generell, sondern nur im Vergleich verschiedener Situationen mit sehr ähnlichen NO-Mischungsverhältnissen und bei in etwa gleich starken Verlustprozessen als Indikator für die photochemische Aktivität benutzt werden. Die O_3 -Konzentration hat wegen der zur Bildung von Peroxiden, insbesondere H_2O_2^2 , in Konkurrenz stehenden und die HO_x -Partitionierung beeinflussenden Reaktion



auch einen *negativen* Einfluss auf die Peroxidkonzentrationen. Neben NO und Ozon steuert schließlich auch CO, oft als „Tracer“ für anthropogen beeinflusste und verschmutzte Luftmassen genutzt, die HO_x -Partitionierung, und zwar in der umgekehrten Richtung wie Ozon und NO:



Während der gesamte „ungerade Wasserstoff“ (engl. odd hydrogen³) in den Reaktionen 6.1, 6.10, 6.11, 6.12 und 6.13 erhalten ist, gehen in Reaktion 6.9, wie schon oben erwähnt, zwei potentielle Radikale verloren.

In der Modellierung von H_2O_2 und CH_3OOH spielt als Verlustprozess wegen der viel größeren Henrykonstante (siehe S. 89) und der bei reinen Gasphasenverlusten längeren Lebensdauer im Vergleich zu HCHO selbst relativ weit entfernt von Niederschlagsgebieten das Auswaschen (nasse Deposition) in mit Wolken verbundenen Prozessen eine viel größere Rolle als bei Formaldehyd. In der *Brasseur et al.* [1996]-Studie mit dem globalen 3D-Modell MOZART (Model of OZone And Related species in the Troposphere) wurde für MLOPEX 1 und 2 eine Überschätzung

²Aus Reaktion 6.1 folgt eine *quadratische* Abhängigkeit der Bildungsrate von H_2O_2 von der Hydroperoxyradikalkonzentration, während die Bildungsrate der organischen Hydroperoxide nur linear von derselben Konzentration abhängt.

³Als „ungeraden Wasserstoff“ bezeichnet man in der Luftchemie HO_x und schließt manchmal auch noch $2[\text{H}_2\text{O}_2]$ mit ein. Hier soll der „ungerade Wasserstoff“ im letzteren Sinne inklusive Wasserstoffperoxid verstanden werden.

hochlöslicher Verbindungen wie H_2O_2 oder HNO_3 um einen Faktor 3–8 über dem Pazifik beobachtet und auf zu geringe Auswaschprozesse im Modell zurückgeführt, während in anderen Fällen Modelle teilweise die nasse Deposition zu überschätzen scheinen (siehe Ergebnisse aus Kapitel 5 und dort in der Einleitung aufgeführte Referenzen). Die *Cooper et al.* [1987]-Studie kommt zu dem Ergebnis, dass gasförmiges H_2O_2 über die nasse Deposition einen signifikanten Einfluss auf ozeanisches Oberflächenwasser hat. So stieg die H_2O_2 -Konzentration in flachen, geschichteten Oberflächenwassern durch Niederschläge auf das mehr als Zehnfache an. Dies wird auch von *Croot et al.* [2004b] für die Bereiche des tropischen Atlantik, insbesondere der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) bestätigt.

Peroxide können jedoch nicht nur durch nasse, sondern auch durch trockene Deposition an der Erdoberfläche und auf Aerosolpartikeln heterogen aus der Atmosphäre entfernt werden (siehe z.B. *Logan et al.* [1981]). *Zhang und Carmichael* [1999] zeigten mit einem Chemiemodell, das die Bedingungen eines Frühlings-Staubsturmes in Ostasien simulierte und die Aufnahme von chemischen Spezies durch mineralisches Aerosol enthielt, dass zwischen 11 und 59% des in der Gasphase vorhandenen H_xO_y ⁴ durch trockene Deposition auf Aerosolpartikeln verloren gehen können. *Hasson und Paulson* [2003] demonstrierten mit vorläufigen Daten aus gleichzeitigen Messungen von H_2O_2 in der Gas- und Aerosolphase im April und August 2001 in Los Angeles, dass ein Mehrfaches der atmosphärischen Gleichgewichtskonzentration mit Wasser in Aerosolpartikeln enthalten sein kann (10^{-4} – 10^{-3} M). Als wahrscheinlichste Erklärung nennen die Autoren eine höhere effektive Henrykonstante in den Aerosolpartikeln (z.B. hervorgerufen durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Bei der Deposition am Boden kann die Einwirkung der Peroxide auf Pflanzengewebe ähnlich wie beim Ozon Schäden hervorrufen, im Falle des organischen Peroxids verstärkt durch deren Tensideigenschaften (Amphiphilität) (siehe z.B. *Gaffney und Senum* [1984]; *Gäb et al.* [1985]; *Masuch et al.* [1986]; *Gaffney et al.* [1987]). *Hewitt et al.* [1990] konnten zudem die Bildung von organischen Peroxiden in Pflanzengewebe nach deren Ozon-Exposition nachweisen. Im Falle von Eis und Schnee ist die Oberflächendeposition allerdings teils reversibel (siehe z.B. *Conklin et al.* [1993]). Insgesamt sind trockene und nasse Deposition nach *Crutzen et al.* [1999] in etwa für das letzte Drittel des Gesamtverlustes an H_2O_2 verantwortlich.

Ohne den Einfluss von Transport und heterogenen Verlustprozessen würden die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse sowohl in den Äquinoktialgebieten als auch in mittleren Breiten in der freien Troposphäre nur einen relativ schwachen Tagesgang, aber genau wie die von CH_3OOH einen deutlichen Jahresgang aufweisen, wie Modellergebnisse von *Logan et al.* [1981] zeigen konnten. Bei Bodenmessungen wurden dagegen schon in den 80er Jahren teils starke Tagesgänge beobachtet [*Tanner et al.*, 1986; *Jacob et al.*, 1987, 1988; *Kok et al.*, 1988; *Shen et al.*, 1988]. *Tang und Madronich* [1995] demonstrierten mit einem Chemiemodell, dass ein in Satellitenmessungen beobachteter Anstieg der solaren UV-Strahlung in der Konsequenz sowohl in Gebieten mit verschmutzter als auch in Gebieten mit relativ sauberer Luft zu einem Anstieg von $[\text{H}_2\text{O}_2]$ und $[\text{OH}]$ führen könnte. Neuere Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass sich die OH-Konzentration in der Troposphäre im globalen Mittel im letzten Jahrhundert wahrscheinlich kaum verändert hat [*Lelieveld et al.*, 2004], was mit der Kompensation des Verlustes an OH (Reaktion mit organischen

⁴ $\text{H}_x\text{O}_y \equiv \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

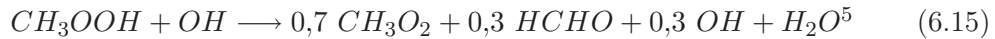
Gasen) durch einen Gewinn an OH (mehr Stickoxide) erklärt wird.

Die Gesamtheit der aufgeführten komplexen Zusammenhänge ist ein Grund dafür, dass sich in bisherigen Studien oft scheinbar widersprüchliche Angaben bezüglich der Korrelation von Wasserstoffperoxid mit anderen Spurengasen, besonders Ozon und Wasserdampf, finden (siehe z.B. *Penkett et al.* [1995]). *Stockwell* [1986] kommen mit einem Modell zu dem Ergebnis, dass im „Steady State“ eine gute Korrelation besteht zwischen H_2O_2 und HCHO, wenn das Verhältnis $[NO_x]/[\text{reaktive org. Verbindungen}]$ konstant gehalten wird.

Methylhydroperoxid (CH_3OOH) wird in der Gasphase wie H_2O_2 nur in einer einzigen Reaktion gebildet, nämlich der Rekombinationsreaktion des Methylperoxy- mit dem Hydroperoxyradikal:



Auch der Abbau erfolgt über homologe Reaktionen wie bei H_2O_2 :



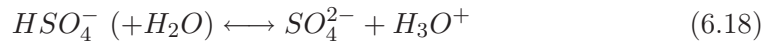
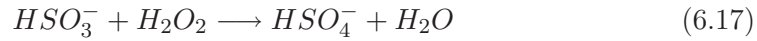
Während aber bei der Abbaureaktion von H_2O_2 mit OH wie oben erwähnt netto 2 Peroxyradikale verloren gehen, ist dieser Verlust in Reaktion 6.15 zumindest bei ausreichend hohem NO-Mischungsverhältnis geringer: Es entstehen zwar netto nur 0,7 Methylperoxy- und 0,3 OH-Radikale, daneben aber werden zusätzlich 0,3 HCHO-Moleküle mit einem weitergehenden Potential zur HO_x -Rückgewinnung gebildet. Auch die Methylperoxyradikale können mit NO weiterreagieren, wobei wieder HCHO und HO_2 entstehen.

Die Photolyse von CH_3OOH bildet dagegen wie bei H_2O_2 eine HO_x -Quelle, wobei diejenige von Methylhydroperoxid in dieser Beziehung noch effektiver ist, da neben zwei HO_x -Radikalen, welche aus dem Reservoir zurückgewonnen werden, zusätzlich noch ein HCHO-Molekül gebildet wird (siehe Diskussion in den Abschnitten 5.4.4 und 5.4.5). Andere, längerkettige organische Peroxide entstehen in vergleichbaren Reaktionen von Peroxyradikalen mit HO_2 . In neueren Studien zeigte sich, dass vor allem Hydroxymethylhydroperoxid bei hohen Ozon- und natürlichen Kohlenwasserstoffkonzentrationen CH_3OOH bezüglich seines Mischungsverhältnisses übertreffen kann (siehe z.B. *Hewitt und Kok* [1991]; *Lee et al.* [1993]; *Fels und Junkermann* [1994]).

Im Gegensatz zur Gasphase, wo OH das wichtigste Oxidanz darstellt, ist in der Flüssigphase (Wolken- und Aerosoltröpfchen) H_2O_2 neben Ozon insbesondere bei niedrigen pH-Werten das bedeutendste Oxidationsmittel, wie Untersuchungen gezeigt haben [*Pandis und Seinfeld*, 1989]. Dies liegt im Wesentlichen an der hohen Löslichkeit im Vergleich zu Ozon und daran, dass die Reaktion von $O_3(aq)$ mit S(IV) eine stark positive pH-Abhängigkeit aufweist. SO_2 (S(IV)) in wässriger Lösung liegt im typischen pH-Bereich von Wolkenwasser und Regen (pH 2–7) überwiegend in Form von Hydrogensulfitanionen HSO_3^- vor, die von H_2O_2 in einem nukleophilen Angriff zu HSO_4^- S(VI) aufoxidiert werden [*McArdle und Hoffmann*, 1983]. Die pH-Abhängigkeit der SO_2 -Löslichkeit (positiv) hebt sich dabei praktisch

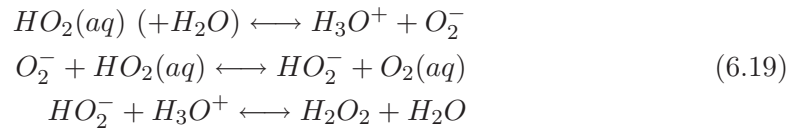
⁵Zu den angegebenen stöchiometrischen Koeffizienten siehe die Fußnote auf Seite 84.

gegen die pH-Abhängigkeit der Oxidation (negativ) auf, so dass die gesamte Oxidation von S(IV) zu S(VI) keine signifikante pH-Abhängigkeit zeigt [Seinfeld und Pandis, 1998c]. Es entsteht im Endeffekt eine schwefelsaure Lösung, die für die Ansäuerung von Wolkentropfen und den sauren Regen hauptverantwortlich ist (das Hydrogensulfatanion ist eine stärkere Säure als das Hydrogensulfitanion, wodurch sich der pH zu kleineren Werten verschiebt) [Kelly et al., 1985]:



Wasserstoffperoxid kann außerdem in der Flüssigphase und in Schnee oder Eis genau wie in der Gasphase photolysiert werden, und es existiert auch dort ein Abbaumechanismus über OH-Radikale. Diese Tatsache wurde zur Erklärung des häufiger in Oberflächenschnee beobachteten H_2O_2 -Abbaus herangezogen (siehe z.B. Gunz und Hoffmann [1990a]).

In wässrigen Lösungen kann aber auch eine Produktion analog der Gasphase über HO_2 -Radikale stattfinden, wobei dieser Reaktionsweg für die Produktion in der Flüssigphase der Troposphäre in den meisten Fällen dominant ist [Gunz und Hoffmann, 1990a]. Bei pH-Werten größer als ungefähr 4,5 ist dagegen die Reaktion von HO_2 mit O_2^- wichtiger [McElroy, 1986]:



Eine Nettoproduktion findet allerdings Modellstudien zu Folge nur für sehr geringe SO_2 -Mischungsverhältnisse von $SO_2 < 0,1-0,2$ ppbv statt [Möller und Mauersberger, 1992; Kim et al., 2002]. Die Flüssigphasenchemie der Peroxide ist insgesamt relativ kompliziert und hängt von vielen Parametern wie Tröpfchenradius, chemischer Zusammensetzung der Flüssigphase⁶ (für einige schnell lösliche Spezies wiederum direkt an die Zusammensetzung der Gasphase gekoppelt), Azidität und spektraler Strahlungsintensität ab. Zu diesem Thema, das nicht den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet, sei zum Beispiel auf die Zusammenstellung in Gunz und Hoffmann [1990a] verwiesen. Insgesamt bildet Wasserstoffperoxid in der Atmosphäre damit eine wichtige Verbindung zwischen Gasphasenradikalen und Flüssigphasenchemie.

Primärquellen haben nach heutigem Kenntnisstand nur eine begrenzte Bedeutung im gesamtatmosphärischen Budget von Wasserstoffperoxid, Peroxide können aber bei der Biomasseverbrennung gebildet werden und so regional einen signifikanten Einfluss auf das HO_x -Budget, die Oxidationskraft der Atmosphäre und die Ozonbildung haben, wie Ergebnisse aus der TRACE A - Feldmessstudie (fast 30% Anteil des primär produzierten HCHO/Peroxids am gesamten HO_x -Budget) und Laborexperimenten zeigen [Lee et al., 1997, 1998]. Dabei ist wegen der größeren thermischen Stabilität eine Bevorzugung von H_2O_2 gegenüber CH_3OOH zu erwarten

⁶Hierbei können auch Metall- und Halogenionen eine Rolle spielen (siehe z.B. Jackson und Hewitt [1999]; McConnell et al. [1992]; Chevallier et al. [2004]).

[Jackson und Hewitt, 1999]. H_2O_2 kann auch in den Ozeanen durch biologische Prozesse gebildet werden: So wurde eine Produktion im Dunkeln in der Sargassosee und in Phytoplanktonkulturen beobachtet [Palenik et al., 1987; Palenik und Morel, 1988], und H_2O_2 -Maxima nahe bei Maxima im Chlorophyllgehalt, die im Südlichen Ozean gefunden wurden, deuten auf lokal starke, biologische Quellen hin [Croot et al., 2004a]. Diese Produktion scheint aber, wie die Netto-Deposition von gasförmigem H_2O_2 auf den Ozeanoberflächen zeigt, keine Bedeutung für die Atmosphäre zu haben.

Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, können Peroxide trotz ihrer hohen Wasserlöslichkeit durch Konvektion unter Umständen rasch in die obere Troposphäre befördert werden, wobei neben dem Einmischen in die konvektiven Wolken (engl. entrainment) auch das schon in Kapitel 5 angesprochene Ausgasen aus der Eisphase eine entscheidende Rolle spielen könnte [Snider et al., 1992; Barth et al., 2001, 2003]. Dadurch haben sie wie Formaldehyd einen signifikanten Einfluss auf das HO_x -Budget in der oberen Troposphäre.

Obwohl erste Messungen von H_2O_2 in der Gasphase schon auf das Ende der 70er Jahre datieren, stellte sich immer wieder heraus, dass Messdaten, besonders in Folge von Interferenzen mit Ozon und SO_2 [Heikes et al., 1982; Staehelin und Hoigné, 1982; Zika und Saltzman, 1982; ten Brink et al., 1984; Heikes, 1984; Tanner et al., 1986; Gay et al., 1988; Keuken et al., 1988] und freien Radikalen [Chameides und Davis, 1983] sowie Metallionen und PAN (Flüssigphasenmessung) [Ibusuki, 1983; Kelly et al., 1985; Lazrus et al., 1985; Ortiz et al., 2000], mit Fehlern behaftet waren.

6.2.2 Auswahl für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis relevanter Ergebnisse früherer Peroxidmessungen

Schon Kelly et al. [1985] stellten bei Messungen von H_2O_2 in Wolkenwasser fest, dass die Flüssigphasenchemie von SO_2 zum Abbau von H_2O_2 in Wolkentropfen führt. Diese Beobachtung wurde von anderen Studien bestätigt [Heikes et al., 1987; Penkett et al., 1989; Mohnen und Kadlec, 1989], wobei letztere Studie zeigte, dass in Wolken, in denen das Mischungsverhältnis von SO_2 unter 1 ppbv liegt, zumindest solange kein signifikanter Verlust von H_2O_2 auftritt, wie der Flüssigwassergehalt der Wolke nicht zu hoch ist und es zum Ausregnen kommt. Nichtsdestotrotz weisen die Ergebnisse neuerer Studien, die sich ebenfalls auf Feldmessungen stützen, auf die Möglichkeit einer heterogenen Produktion von H_2O_2 aus HO_2 -Radikalen in Wolken hin [Slemr und Tremmel, 1994; Jaeglé et al., 2000].

Aber nicht nur durch chemische Produktion oder Destruktion von H_2O_2 beeinflussen Wolken das Peroxidbudget und das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis. Auch physikalische Prozesse, die im Zusammenhang mit der unterschiedlichen (rein physikalischen) Löslichkeit der beiden Gase H_2O_2 und CH_3OOH stehen, können signifikant das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis verschieben. So leiteten einige Studien einen positiven Einfluss von „Wolkenprozessierung“ und Niederschlag in der Umgebung der Messungen auf das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis ab [Jacob et al., 1987; Lind et al., 1987; Heikes, 1992; Weller und Schrems, 1993]. Gleichzeitig führten andere Feldmessergebnisse zu dem Schluss, dass erstens die „Auswascheffizienz“ für H_2O_2 durch das Auftreten der festen Phase im Niederschlag (Schnee oder Eis) mit einem signifikant niedrigeren Retentionskoeffizienten deutlich niedriger liegt als beim Auftreten der reinen Flüssigphase (Regen) [Gunz und Hoffmann, 1990b; Snider et al., 1992]

und dass zweitens, wahrscheinlich hauptsächlich durch Einbeziehung trockener Luftmassen in konvektive Wolken (engl. entrainment), die Auswascheffizienz ebenfalls deutlich niedriger liegen kann als von einfachen Modellen prognostiziert [*Gallagher et al.*, 1991; *Cohan et al.*, 1999].

In den letzten Jahren tauchten für das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis relevante Resultate eher im Kontext von Konvektions- und Biomassenverbrennungsstudien auf: *Talbot et al.* [1996] und *Singh et al.* [1996] interpretieren in Untersuchungen im Rahmen des NASA GTE TRACE A - Projektes Messdaten gut und weniger gut löslicher Spezies im Sinne eines effektiven Auswaschens der gut löslichen Spezies wie H_2O_2 in hochreichender, kontinentaler Konvektion, während schwach lösliche Biomasseverbrennungsprodukte wie CO im „Outflow“ stark erhöht vorzufinden waren. *O’Sullivan et al.* [1999] interpretieren gemessene $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnisse im Bereich der ITCZ ebenfalls als Hinweis auf ein effektives Auswaschen von H_2O_2 , und *Ravetta et al.* [2001] kommen aus Modellergebnissen wiederum zu dem Schluss, dass H_2O_2 während PEM-Tropics B über dem tropischen Pazifik in konvektivem „Outflow“ nicht erhöht vorlag, während CH_3OOH durch die Konvektion sehr effizient in die obere Troposphäre transportiert wurde.

Während all diese Ergebnisse eine gewisse Zuversicht zu geben scheinen, dass das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis ein guter Indikator für Wolkenprozessierung sein könnte, kommt die Modellstudie von *Kim et al.* [2002] zu dem ernüchternden Ergebnis, dass der Einfluss einer Wolkenprozessierung auf H_2O_2 von vielen chemischen und physikalischen Parametern und der Tageszeit abhängt, deshalb sehr komplex ist und nur unter sehr eingeschränkten Randbedingungen eine Interpretation im Rahmen von Feldmessungen zulässt.

Für die saisonale beziehungsweise Breitenabhängigkeit des $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnisses sind die Ergebnisse der *Snow et al.* [2003]-Studie interessant, welche in hohen Breiten im Winter (weniger Sonnenlicht, niedrigere Temperaturen, niedrigerer Wasserdampfgehalt) eine Dominanz von CH_3OOH , im Frühling dagegen (stärkere Einstrahlung, höhere Temperaturen, mehr verfügbarer Wasserdampf) von H_2O_2 feststellte. Eine detaillierte Literaturzusammenfassung findet sich im Anhang dieser Arbeit.

6.3 Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis

Für alle Untersuchungen zum $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis wurden die Daten, genau wie bei der Untersuchung zu den Höhen- und Breitenabhängigkeiten der einzelnen Komponenten auch, so gefiltert, dass Bereiche in den Zeitreihen mit O_3 -Mischungsverhältnissen deutlich größer als 100 *ppbv* (stratosphärischer Einfluss) herausgenommen wurden. Zusätzlich wurden aber noch Bereiche in den Datensätzen ausgelassen, für die wegen eines Mischungsverhältnisses von H_2O_2 oder CH_3OOH kleiner als die entsprechende Nachweisgrenze eine Bestimmung des Verhältnisses mit einem zu großen Fehler behaftet ist und deshalb keinen Sinn macht. Schließlich wurden die für die Breitenprofile und die Korrelationen mit Wasserdampf und H_2O_2 verwendeten UTOPIHAN III - Daten auf die Teile des Datensatzes beschränkt, welche auf konstanten Flugflächen in der oberen Troposphäre gewonnen wurden.

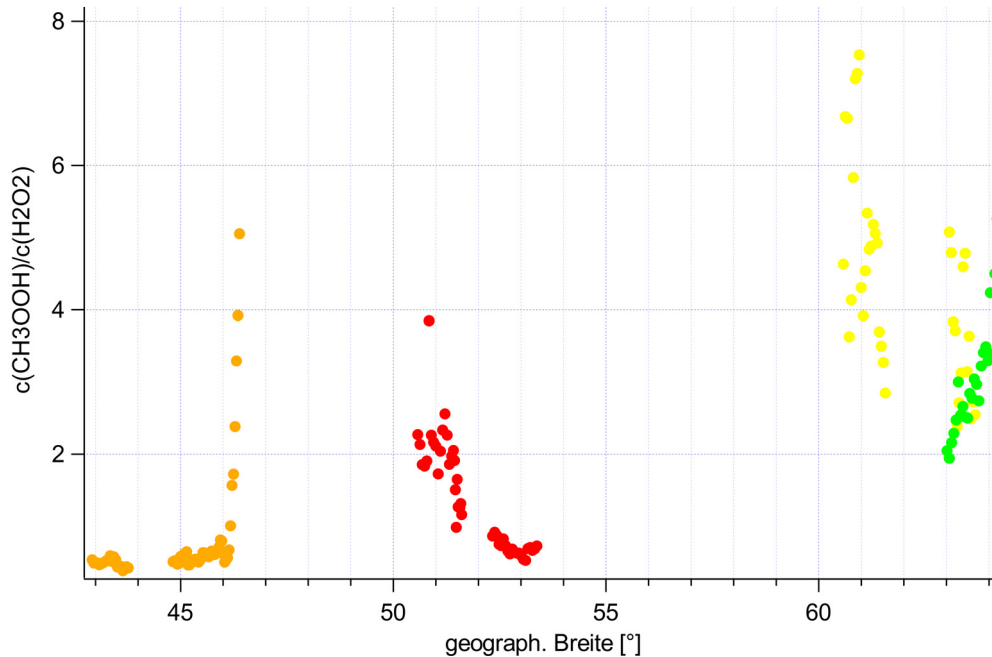


Abbildung 6.1: Breitenprofil des Verhältnisses $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ für UTOPIHAN III; Datenpunkte der verschiedenen Flüge sind in den Farben rot (Flug 12) über orange, gelb bis grün (Flug 15) dargestellt

6.3.1 Breitenprofile des Verhältnisses $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$

Abbildung 6.1 zeigt das Breitenprofil des Verhältnisses von $[\text{CH}_3\text{OOH}]$ zu $[\text{H}_2\text{O}_2]$ für die UTOPIHAN III - Messkampagne.

Von der Tendenz her zeigt sich insgesamt ein Anstieg des Verhältnisses von Süd nach Nord während der Messungen im Frühling 2004 über Europa, welcher (vorausgesetzt, die Breitenabhängigkeit lässt sich auch im Sinne einer saisonalen Abhängigkeit interpretieren) zu den Ergebnissen von *Snow et al.* [2003] passt, die einen Wechsel der $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisse von Werten > 1 im Winter zu Werten < 1 im Frühling der hohen Breiten registrierten. Die scheinbare, teils starke Streuung der Werte hängt hauptsächlich mit dem in den entsprechenden Bereichen wachsenden Fehler des Verhältnisses auf Grund sehr kleiner H_2O_2 -Mischungsverhältnisse im Bereich der Nachweisgrenze zusammen.

6.3.2 Höhenprofile des Verhältnisses $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$

Die Abbildungen 6.2, 6.3 und 6.4 zeigen die Höhenprofile des Verhältnisses von $[\text{CH}_3\text{OOH}]$ zu $[\text{H}_2\text{O}_2]$ für die UTOPIHAN II - und UTOPIHAN III - Messkampagnen.

Beim Vergleich der Abbildungen 6.2 und 6.4 fällt auf, dass die für das Frühjahr (UTOPIHAN III, $\approx 0,2 - > 10$) berechneten Verhältnisse von CH_3OOH zu H_2O_2 zum Teil wesentlich größer sind als diejenigen im Sommer (UTOPIHAN II, $\approx 0,2 - 2,0$), insbesondere während Flug 16 in Teilen der unteren bis mittleren und während der Flüge 11, 14, 15 und 16 in der oberen Troposphäre. In beiden Fällen nimmt

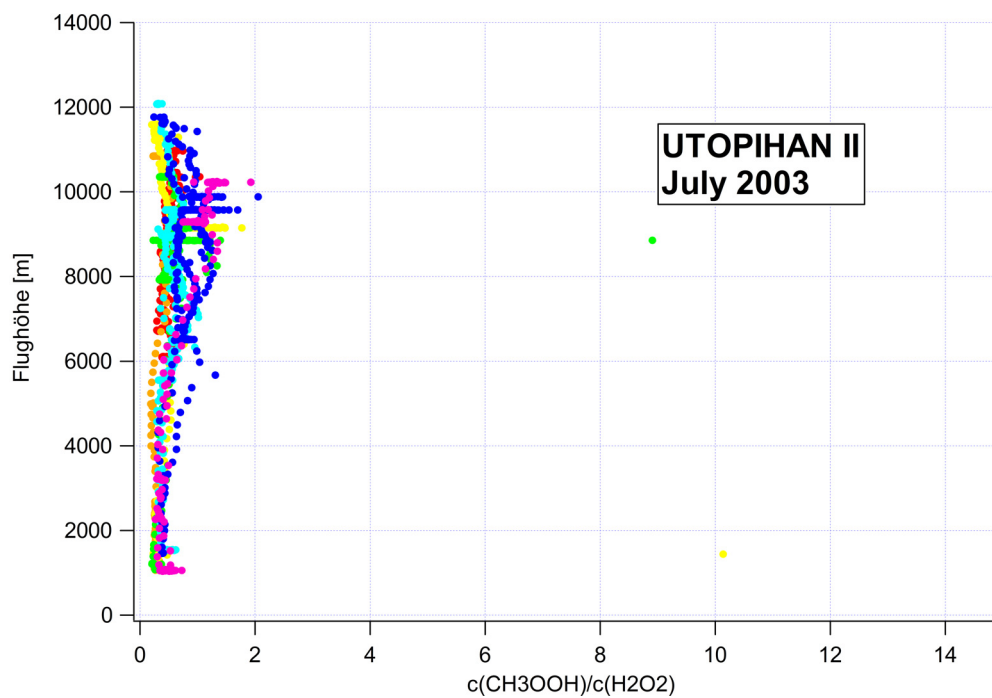


Abbildung 6.2: Höhenprofil des Verhältnisses $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$; Farbcodierung: rot (Flug 4) über orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau bis violett (Flug 10); CH_3OOH wurde wie in Kapitel 2 beschrieben als obere Abschätzung bestimmt; Daten mit O_3 -Mischungsverhältnissen deutlich größer als 100 *ppbv* und CH_3OOH oder H_2O_2 kleiner als die Nachweisgrenze wurden herausgefiltert

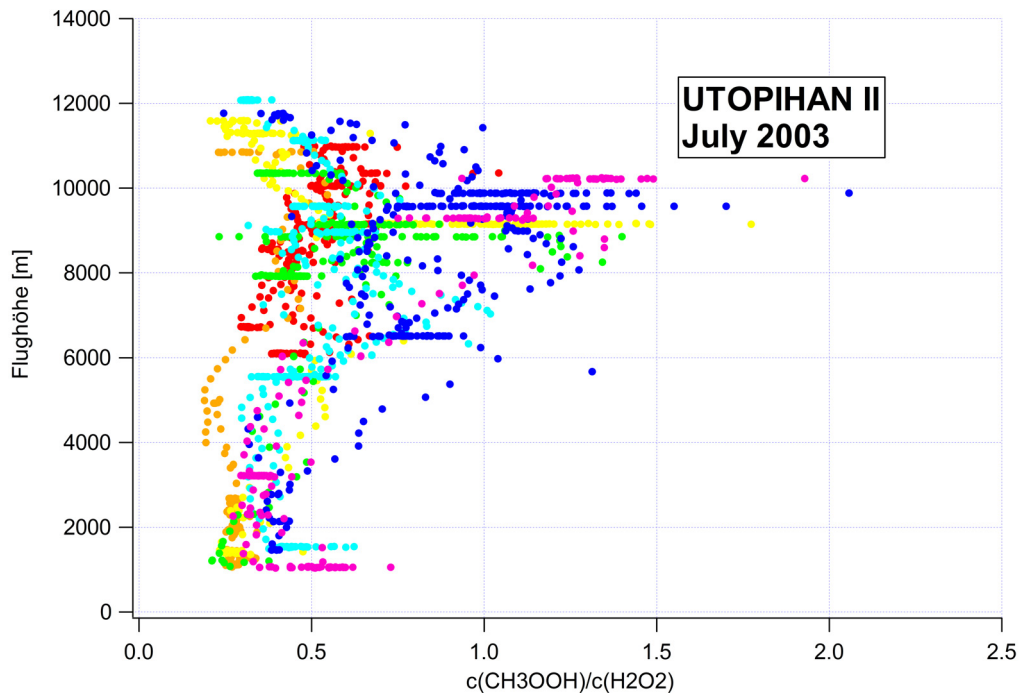


Abbildung 6.3: wie Abb. 6.2, aber mit vergrößertem Maßstab der x-Achse

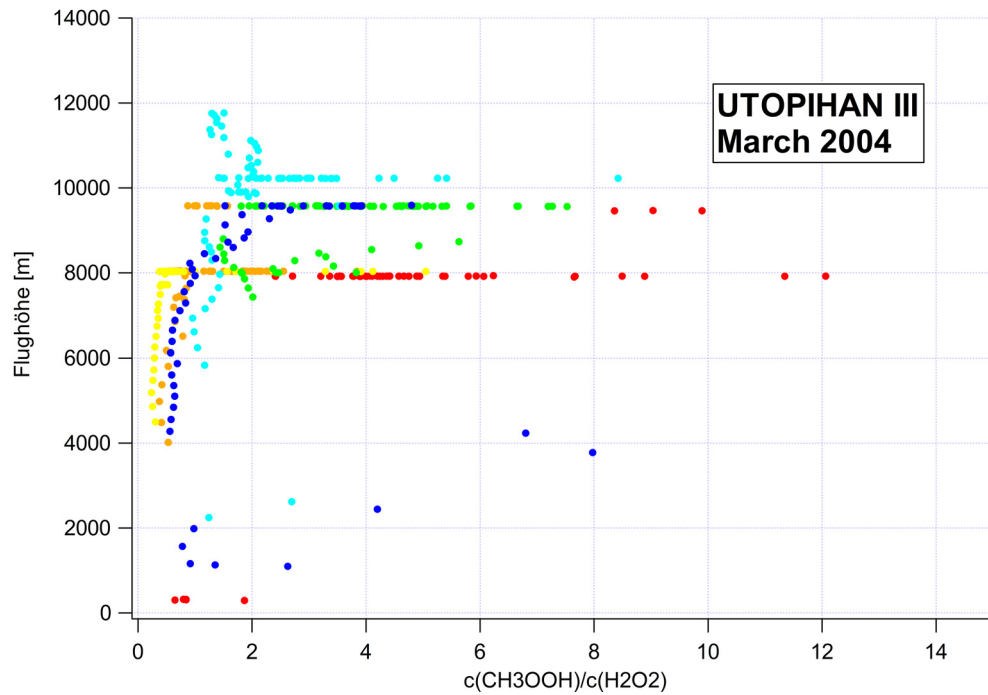


Abbildung 6.4: wie Abb. 6.2, aber für UTOPIHAN III; Farbcodierung: rot (Flug 11) über orange, gelb, grün, hellblau bis dunkelblau (Flug 16)

das Verhältnis im Allgemeinen mit größerer Höhe zu. Die berechneten Verhältnisse liegen in den meisten Fällen im Rahmen dessen, was auch schon frühere Messungen ergaben. Frühere Autoren geben Werte an, die im Bereich 0–9 liegen, wobei signifikant größere Werte als 1 bisher nur in der Grenzschicht / in Bodennähe [Downs *et al.*, 1989; Hewitt und Kok, 1991; Lee *et al.*, 1993; Weinstein-Lloyd *et al.*, 1998], in hohen Breiten im Winter und teilweise auch Frühling [de Serves, 1994; Snow *et al.*, 2003], in von Biomassenverbrennung beeinflussten Luftmassen der oberen Troposphäre [Talbot *et al.*, 1996] sowie im Bereich der ITCZ [O’Sullivan *et al.*, 1999] festgestellt wurden.

Betrachtet man zunächst genauer eine vergrößerte Darstellung der UTOPIHAN II - Daten (Abb. 6.3), so erkennt man, dass das berechnete, oft als die „Anreicherung“ des schlechter wasserlöslichen organischen Peroxids relativ zu Wasserstoffperoxid repräsentierend betrachtete Verhältnis für die deutlich von Konvektion beeinflussten Flüge 4 und 5 (rot und orange) signifikant *niedriger* liegt als für Flüge, die eher die „Hintergrund“-Troposphäre charakterisieren (Flug 7 (grün), aber auch Flug 6 (gelb) und 9 (dunkelblau)). Diese Tatsache steht zusammen mit den gemessenen hohen H₂O₂-Mischungsverhältnissen in der oberen Troposphäre bei Konvektion (siehe auch Kapitel 5) im Widerspruch zu der These, dass H₂O₂ beim Aufwärtstransport in konvektiven Systemen immer effektiv aus der Gasphase entfernt wird, und lässt sich prinzipiell damit erklären, dass entweder

- a) der Aufwärtstransport so schnell abläuft, dass zwar eine „Anreicherung“ von CH₃OOH relativ zu H₂O₂ stattfindet, diese aber klein ist gegenüber derjenigen im „Hintergrund“-Fall⁷ (d.h. dass sich *kein* Henry-Gleichgewicht einstellt wegen *Transportzeit* < *charakteristische Einstellzeit des Gleichgewichts*); dies erscheint aber eher unwahrscheinlich, da dann auch das schlechter lösliche HCHO im „Outflow“ im Wesentlichen transportbestimmt sein sollte, was im Widerspruch zu den relativ guten Ergebnissen der Boxmodellierung im Vergleich mit den Messungen unter Berücksichtigung der berechneten kurzen Lebensdauer von HCHO steht (siehe Abschnitt 5.4.3 und 5.4.5))

oder

- b) es findet in der oberen Troposphäre ein Wiedereintritt von H₂O₂ aus der Eisphase in die Gasphase statt (siehe Abschnitt 6.2.1), so dass ein effektiver Transport von H₂O₂ *und* CH₃OOH in die obere Troposphäre stattfindet (dieser Prozess ist mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr von der Dynamik der Wolken- und Niederschlagsformation abhängig, kann aber, wie die Ergebnisse von Kapitel 5 zeigen, zu einer starken Anreicherung von HO_x-Reservoirspezies wie H₂O₂, CH₃OOH und HCHO im Tropopausenbereich führen)

Schließlich zeigt sich in der Abbildung ein Absinken des [CH₃OOH]/[H₂O₂]-Verhältnisses im obersten Bereich der Messungen (Flughöhe > 11 km), welches auf den in Abschnitt 2.9 erwähnten systematischen Fehler der O₃-Interferenzkorrektur zurückzuführen sein könnte (signifikante Ozoninterferenz für H₂O₂, aber nicht für CH₃OOH (siehe Kapitel 3)).

⁷Die Vertikalverteilung des „Anreicherungsverhältnisses“ von CH₃OOH relativ zu H₂O₂ im „Hintergrund“-Fall wird bestimmt von der mittleren vertikalen Abhängigkeit der Quellen und Senken beider Gase (und damit deren Lebensdauer) und dem relativ langsamen mittleren Vertikaltransport.

In Abbildung 6.4 sieht man, dass neben der wiederum tendenziell vorhandenen Zunahme der Verhältnisse $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ mit der Höhe teils wesentlich höhere Verhältnisse (vereinzelt bis 12, häufig bis 5) in der oberen, aber vereinzelt auch in der unteren bis mittleren Troposphäre festgestellt wurden. Selbst in stratosphärisch beeinflussten Abschnitten von Flug 15 (hellblau) werden im Vergleich zu UTOPIHAN II relativ hohe Verhältnisse berechnet, trotz des oben erwähnten negativen Einflusses der Ozoninterferenzkorrektur auf das Ergebnis.

An Hand der Strahlungsdaten der den oberen und unteren Halbraum erfassenden $\text{J}(\text{NO}_2)$ -Sensoren wurde der Einfluss von Wolken, deren Auftreten während UTOPIHAN III insbesondere im mittleren und nördlichen Teil des Operationsgebietes häufiger war als während UTOPIHAN II, qualitativ genauer untersucht. Dabei wurden der Flug unter, durch oder über Wolken identifiziert im ersten Falle durch abgeschwächte Strahlungsintensität vor allem im unteren, meist auch im oberen Halbraum, im zweiten Fall durch unruhige Strahlungswerte im oberen und unteren Halbraum, wobei die Werte im Allgemeinen niedriger, vor allem im oberen Bereich von Wolken aber auch gegenüber dem Fall ohne Wolken durch Streuung erhöht sein können, und im dritten Fall durch erhöhte Strahlungsintensität im unteren Halbraum. Es zeigte sich, dass hohe „Anreicherungsverhältnisse“ häufig, aber nicht immer mit von Wolken beeinflussten Datenpunkten zusammenfallen. Für die Datenpunkte mit stark erhöhtem $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnis in der unteren bis mittleren Troposphäre aus Flug 15 und 16 zum Beispiel wurde ein Zusammenhang mit dem Durchfliegen von Wolkenschichten während der Landung in Kiruna beziehungsweise Hohn gefunden. Ausnahmen zu diesen Datenpunkten, bei denen das Vorhandensein von Wolken direkt mit Hilfe der Strahlungsdaten belegbar ist und die trotzdem ein erhöhtes Verhältnis aufweisen, bilden

- 1) Abschnitte mit einem erhöhten Verhältnis während Flug 11, wobei Satellitenbilder aber geschlossene Wolkenfelder über der Nordsee westlich des Messbereichs zeigen
- 2) Bereiche von Flug 14 und 16 über Mittel- und Nordschweden (Flug über schneebedeckte Landflächen; in METEOSAT-Satellitenbildern höhere Wolken über Mittelschweden (schmaler Wolkenstreifen) und vor allem Nordschweden (Wolkenspirale) zu erkennen)
- 3) Bereiche während Flug 13 über der Biskaya, die sich am vorderen Rand (Jetstream) einer Warmfrontbewölkung befinden

Als Fazit lässt sich formulieren, dass es mit dieser sehr qualitativen Untersuchung nicht möglich war, einen *eindeutigen* Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Wolken und einem Anstieg des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses zu belegen. Dieses Ergebnis stimmt insofern mit den Modellergebnissen von *Kim et al.* [2002] überein, als es andeutet, dass außer dem reinen Vorhandensein von Wolken in der Umgebung auch andere Faktoren wie zum Beispiel deren genaue vertikale Verteilung, die Art der Durchströmung, das Vorhandensein und die Art des Niederschlags sowie dessen Phase, die Schichtungsstabilität (Dynamik), der Gehalt der Luft an in der Flüssigphase reaktiven Spurengasen wie zum Beispiel SO_2 und schließlich auch die Temperatur (als Proxy für den Wasserdampfgehalt) eine Rolle spielen können. Insbesondere Bereiche der Daten mit erhöhtem $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnis während der Flüge 14 und 16 ($t < -50^\circ\text{C}$, wenig H_2O) sowie 15 (Flug über Stratus

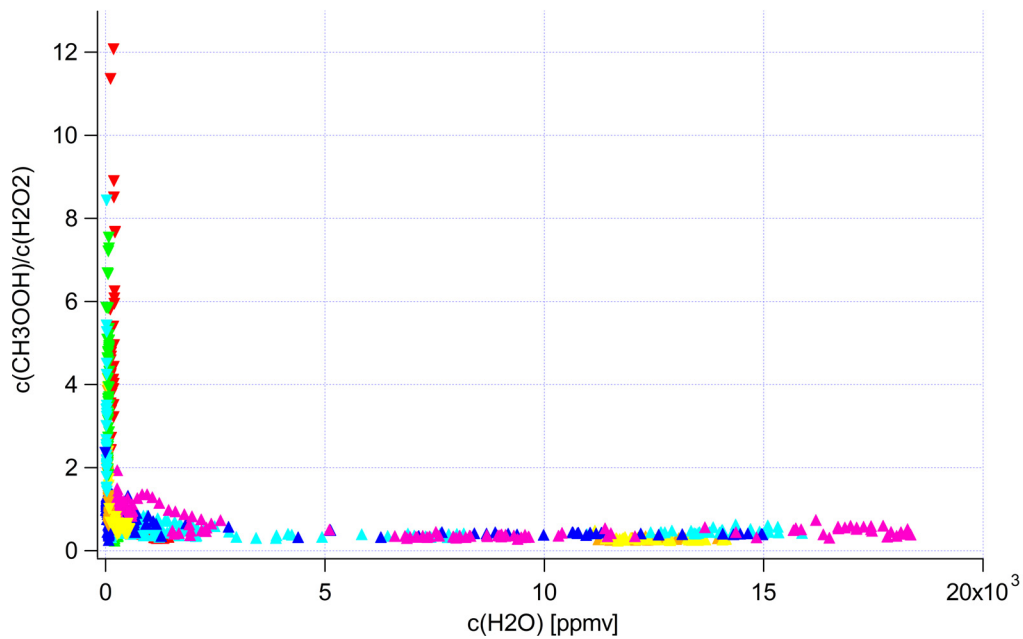


Abbildung 6.5: Zusammenhang des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses mit dem Wasserdampfmischungsverhältnis; Codierung: nach oben gerichtete Dreiecke rot (Flug 4) über orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau bis violett (Flug 10), nach unten gerichtete Dreiecke rot (Flug 11) über orange, gelb, grün, hellblau bis dunkelblau (Flug 16)

(St) - Decke, t fast -60°C) scheinen auf die Bedeutung des Wasserdampfmischungsverhältnisses hinzuweisen. Um dieser These weiter nachzugehen und auch den Einfluss des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses selbst auf $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ zu untersuchen, wurden Plots des berechneten Verhältnisses gegen H_2O und H_2O_2 für die gesamten UTOPIHAN II und III - Daten auf konstanten Flugflächen angefertigt. Das Ergebnis der Korrelation mit Wasser ist in Abbildung 6.5 zu sehen.

Darin ergänzen sich die abgedeckten Datenbereiche der UTOPIHAN II - und III - Kampagnen insofern, als die Datenpunkte für UTOPIHAN II (nach oben gerichtete Dreiecke) einen wesentlich größeren Bereich des H_2O -Mischungsverhältnisses umfassen (bis zu etwa 18000 ppmv), während die Datenpunkte von UTOPIHAN III (nach unten gerichtete Dreiecke) sich ausschließlich im Bereich sehr geringer H_2O -Mischungsverhältnisse bewegen (bis zu maximal 550 ppmv , wegen der Beschränkung auf konstante Flugflächen in der oberen Troposphäre), dafür aber bezüglich des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses einen größeren Bereich ausfüllen. In einer auf der y-Achse vergrößerten Ansicht der Daten aus UTOPIHAN II (hier nicht gezeigt) ist deutlich eine Zunahme des Verhältnisses bei kleinen Wasserdampfmischungsverhältnissen (bei $< 2,5 \text{ ppmv}$ Anstieg auf $1,5\text{--}2,0$) erkennbar, wenn auch dort in einigen Fällen noch kleine Verhältnisse auftreten. Jedenfalls treten höhere Verhältnisse über $0,75$ für UTOPIHAN II nur in diesem Bereich auf. Betrachtet man die Daten aus UTOPIHAN III auf einer vergrößerten x-Achse (hier ebenfalls nicht gezeigt), so fällt keine besondere Korrelation der $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisse

mit dem Wasserdampf auf. Man sieht lediglich, dass während UTOPIHAN III für $H_2O > 250 \text{ ppmv}$ keine Verhältnisse größer als 0,75 auftraten, während für niedrigere H_2O -Mischungsverhältnisse die Werte praktisch immer deutlich über 1 liegen. Es sollte angemerkt werden, dass sich diejenigen hier betrachteten Messwerte für Wasserdampf während UTOPIHAN III, für die das zugehörige $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnis größer als 1 ist, im Bereich unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analysesystems liegen (wenn man die Bestimmungsgrenze wie allgemein üblich als den 3fachen Wert der Nachweisgrenze von $\geq 100 \text{ ppmv}$ definiert). Das heißt, dass man eine eventuell vorhandene signifikante Korrelation in diesem Bereich nur schwer erkennen kann.

Die Korrelation des Verhältnisses mit H_2O_2 ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Für diese entfällt die scheinbare Trennung der beiden Kampagnen in zwei unterschiedliche Regime: Während die betrachteten UTOPIHAN III - Daten nur sehr niedrige H_2O -Mischungsverhältnisse aufweisen (s.o.), erreichen die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse für dieselbe Kampagne auch höhere Werte bis über 1 ppbv , die deutlich mit dem Wertebereich der UTOPIHAN II - Kampagne überlappen. Es ist wie beim Wasserdampf eindeutig zu erkennen, dass hohe Werte des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses nur bei niedrigen H_2O_2 -Mischungsverhältnissen auftreten. So erreicht das Verhältnis Werte größer als 1 allein für $H_2O_2 < 0,9 \text{ ppbv}$ und Werte größer als 2 allein für $H_2O_2 < 0,2 \text{ ppbv}$. Die signifikante Korrelation des Verhältnisses mit H_2O_2 deutet desweiteren darauf hin, dass die Variation des Verhältnisses im Wesentlichen durch Variationen in H_2O_2 bestimmt wird, und nicht in CH_3OOH , das eine sehr viel geringere Variabilität aufweist (siehe Höhen- und Breitenprofile), insbesondere wenn man die (nicht vorhandene) Korrelation von $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ mit CH_3OOH beachtet (hier nicht gezeigt). Die Form der Korrelation mit H_2O_2 legt eine annähernde Anti-Proportionalität zu H_2O_2 nahe, die bestätigt wird, wenn man eine Darstellung von $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ gegen $1/\text{H}_2\text{O}_2$ betrachtet (Abb. 6.7).

Betrachtet man die Korrelation von H_2O_2 mit Wasserdampf (siehe Abb. 6.8 und 6.9), so erhält man im Wesentlichen das in den Achsen vertauschte und entsprechend dem nichtlinearen Zusammenhang der Wasserdampfkonzentration mit der Höhe verzerrte Bild des Höhenprofils von H_2O_2 mit einer Umkehr der Tendenz am Oberrand der unteren Troposphäre ($H_2O \approx (8000 \pm 2000) \text{ ppmv}$) auf Grund der Senke für H_2O_2 am Boden. Besonders in der oberen, aber auch in der mittleren Troposphäre (bis $H_2O \approx 10000 \text{ ppmv}$, entsprechend $2,5 \text{ km}$ Höhe während UTOPIHAN II) zeigt sich eine relativ gute Korrelation der beiden Größen. Für $H_2O \leq 500 \text{ ppmv}$ ist der Zusammenhang innerhalb der Fehlergrenzen der Wassermessung ($> \pm 100 \text{ ppmv}$) sogar linear. Die in Abbildung 6.8 bei $H_2O \approx 13000 \text{ ppmv}$ in H_2O_2 stark positiv abweichenden Punkte aus Flug 4 könnten ein Artefakt sein, da während dieses Fluges in der unteren Troposphäre konvektive Niederschlagsgebiete durchflogen wurden, wobei ein Eindringen von Regentropfen in die Sammelleitung nicht ausgeschlossen werden kann. Die ebenfalls positive Abweichung während Flug 4 und 5 in der oberen Troposphäre (Abb. 6.9 bei $H_2O \approx 200 \text{ ppmv}$) verdeutlicht den während UTOPIHAN II beobachteten effektiven Aufwärtstransport von H_2O_2 in konvektiven Systemen, so dass die signifikante Abweichung von der im „Hintergrund“ gefundenen Korrelation mit Wasserdampf einen Indikator für den konvektiven Aufwärtstransport von Wasserstoffperoxid darstellen könnte.

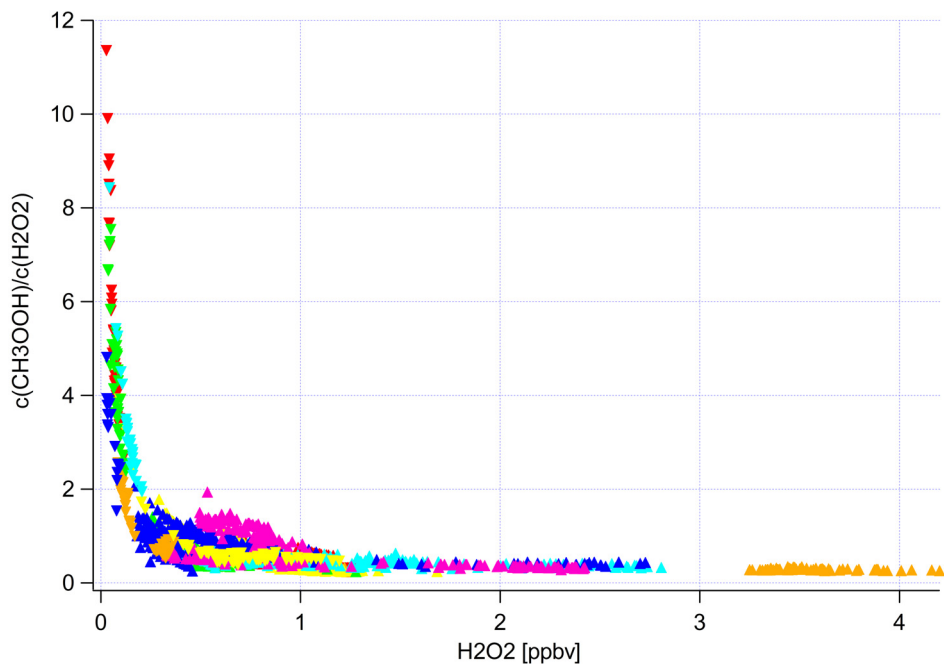


Abbildung 6.6: Zusammenhang des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses mit dem H_2O_2 -Mischungsverhältnis; wie Abb. 6.5

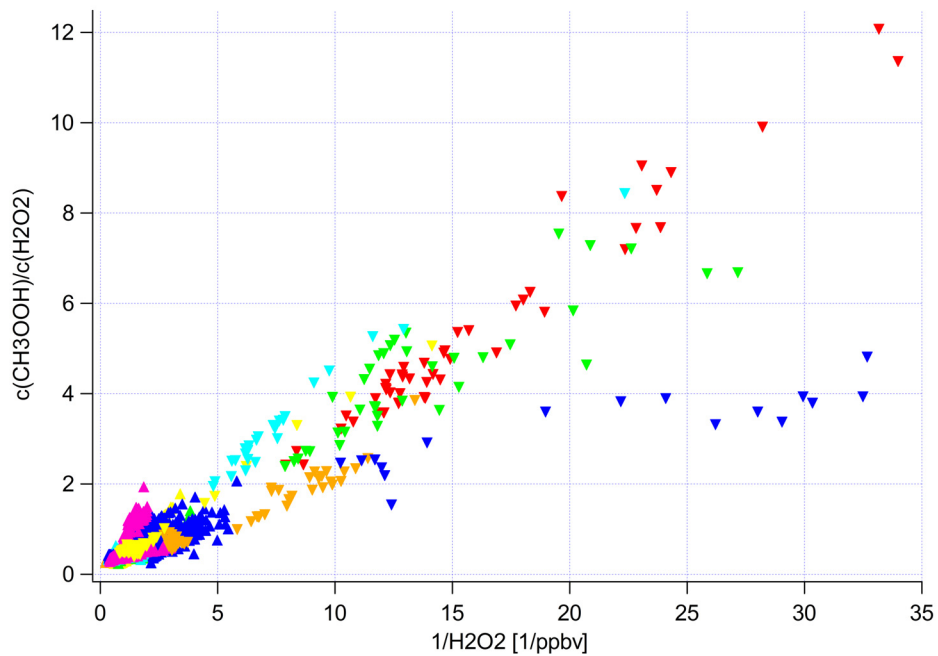


Abbildung 6.7: Zusammenhang des $[\text{CH}_3\text{OOH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Verhältnisses mit dem Kehrwert des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses; wie Abb. 6.5

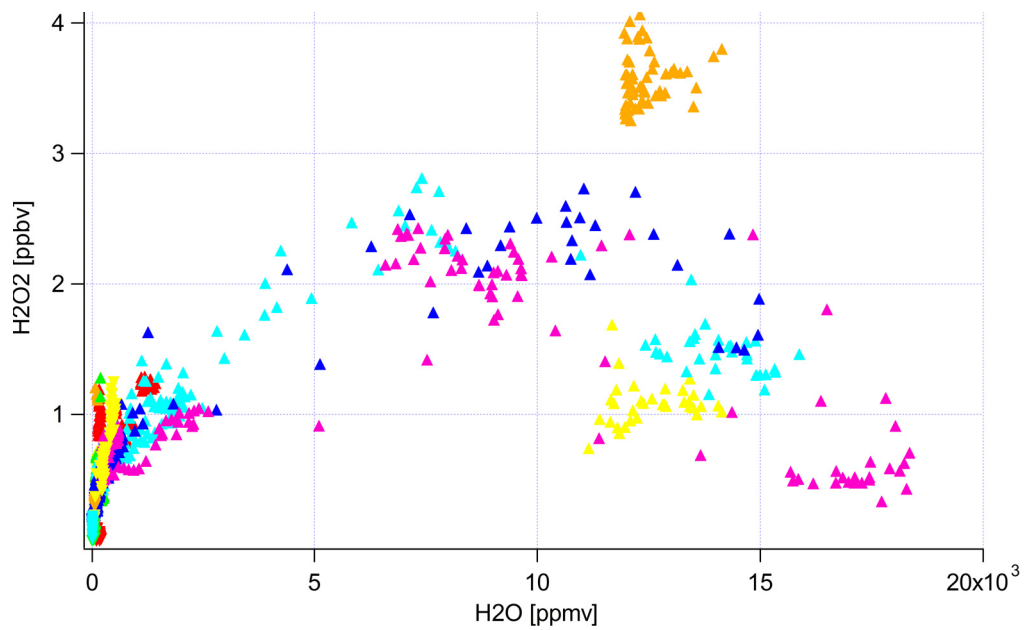


Abbildung 6.8: Korrelation der H₂O₂- und Wasserdampf-Mischungsverhältnisse für UTOPIHAN II und III; wie Abb. 6.5

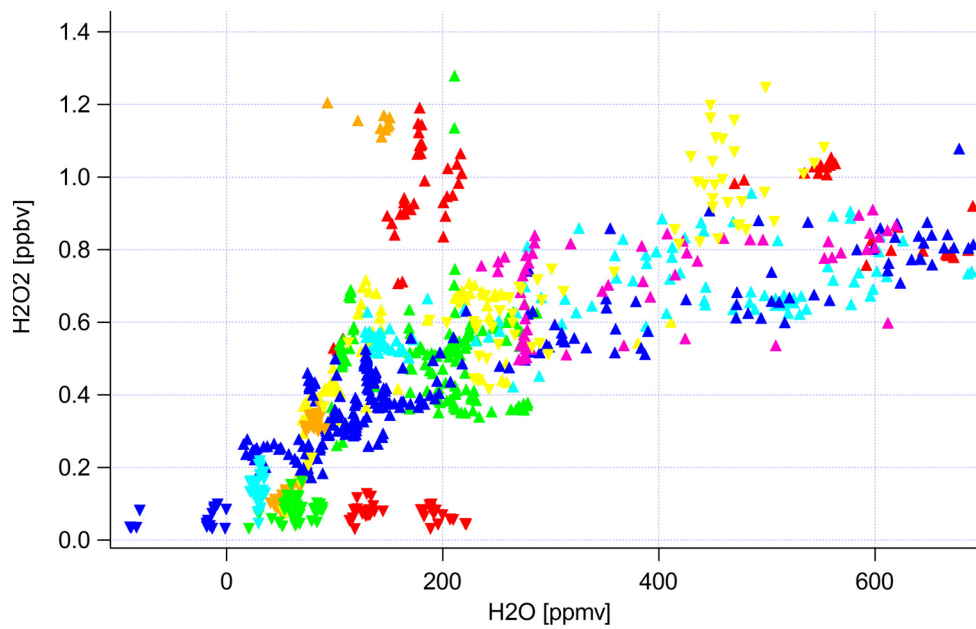


Abbildung 6.9: Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 6.8

6.4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf das $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis konnte zeigen, dass

- 1) während der Messungen im Frühjahr 2004 in der oberen Troposphäre über Europa ein negativer N-S-Gradient des Verhältnisses anzutreffen war mit Werten < 1 im Süden ($\approx 45^\circ\text{N}$) und Werten > 1 im Norden ($\approx 62,5^\circ\text{N}$)
- 2) die für das Frühjahr berechneten Werte von $\approx 0,2$ – > 10 teils wesentlich höher liegen als die für den Sommer 2003 berechneten von $\approx 0,2$ – $2,0$, wobei das Verhältnis im Allgemeinen mit der Höhe zunimmt
- 3) der Wertebereich generell verträglich ist mit früheren Studien, dass aber so hohe Werte wie während UTOPIHAN III bisher in der freien Troposphäre nur in hohen Breiten im Winter und teilweise im Frühling, in von Biomassenverbrennung beeinflusster Luft und im Bereich der ITCZ beobachtet wurden, während in der vorliegenden Studie Werte > 1 auch im Frühling und im Sommer in der oberen Troposphäre über dem Süden Europas sowie im Frühling in Wolken in der unteren und mittleren Troposphäre registriert wurden
- 4) das Verhältnis beim Vorliegen hochreichender Konvektion in der oberen Troposphäre *niedriger* lag als im „Hintergrund“-Fall, was mit einem effektiven, raschen Aufwärtstransport von CH_3OOH und H_2O_2 erklärt wurde, in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Kapitel 5
- 5) es mit einer sehr vereinfachten Analyse *nicht* möglich war, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Wolken in der Umgebung der Messung (sowohl vertikal als auch horizontal) und dem $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis zu beweisen; dagegen wurden Korrelationen mit H_2O und $1/\text{H}_2\text{O}_2$ gefunden, die zeigen, dass Variationen im $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis hauptsächlich durch Variationen in H_2O_2 bewirkt werden, mit Verhältnissen > 1 nur bei $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,9 \text{ ppbv}$ und > 2 nur bei $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,2 \text{ ppbv}$; für $\text{H}_2\text{O} < 10000 \text{ ppmv}$ entsprechend einer Höhe $z > 2,5 \text{ km}$ liegt eine gute Korrelation von H_2O und H_2O_2 vor, die für $\text{H}_2\text{O} < 500 \text{ ppmv}$ innerhalb der Fehlergrenzen sogar linear ist
- 6) das Verhältnis, wie in der Modellstudie von Kim *et al.* [2002] vermutet, *keinen* idealen Indikator für Wolkenprozessierung darstellt, während eine signifikant positive Abweichung im $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis in der oberen Troposphäre ein geeigneter Indikator für durch hochreichende Konvektion rasch aufwärts transportierte Luftmassen ist

Kapitel 7

HCHO-Messungen am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg

7.1 Ziele dieser Untersuchung

Im Sommer 2004 fand am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (MOHp)¹ des Deutschen Wetterdienstes (DWD) (siehe Abb. 7.1) die etwa dreiwöchige Intensivmessphase der HOHPEX04-Kampagne statt. Ziel dieser Studie, an der neben mehreren Arbeitsgruppen des Max-Planck-Instituts für Chemie auch der Deutsche Wetterdienst, die Brandenburgische Technische Universität Cottbus, das Kernforschungszentrum Jülich und die Universität Bayreuth beteiligt waren, war es zunächst, einen Instrumentenvergleich zweier vom MPI und dem DWD betriebener OH-Messgeräte durchzuführen. Desweiteren sollte ein umfangreiches Programm von Rahmenmessungen (organische Tracer und reaktive Verbindungen, teiloxidierte organische Verbindungen, NO, O₃, CO, H₂O₂, Photolyseraten, HONO, SODAR, meteorologische Parameter) es ermöglichen, das HO_x-Budget für diese Messstation zu schließen, das heißt, Modellrechnungen in ihren Randbedingungen vollständig einzuschränken, und Einflüsse der Schichtungsstabilität auf die chemische Zusammensetzung der Luft zu untersuchen.

Der Hohenpeißenberg (siehe Abb. 7.2) ist mit etwa 20 km Abstand vom Alpenrand die am weitesten in das bayerische Voralpenland vorgeschobene nennenswerte Erhöhung. Er überragt letzteres mit fast 1000 m ü. NN um rund 500 m. Direkt südlich befindet sich der Ort Hohenpeißenberg. Der eiszeitlich geformte Bergrücken erstreckt sich auf insgesamt 4,5 km fast genau von West nach Ost und hat eine Breite von zirka 1,5 km. Dabei ist das westliche Ende, auf dem sich das Observatorium befindet, mit etwa 0,75 km Breite am schmalsten und fällt nach Süden, Westen und Norden steil etwa 200 m tief über baumbestandene Hänge ab. Nach Osten zu hat der Berg dagegen den Charakter eines Bergrückens mit allmählicher Abflachung zum Gipfel.

Messungen an einer Bergstation, die sich, abhängig von der synoptischen Situation und der Tageszeit, teilweise in der atmosphärischen Grenzschicht, teilweise aber auch in der freien Atmosphäre befindet, sind zum einen natürlich interessant, da

¹Siehe auch <http://www.dwd.de/de/FundE/Observator/MOHP/MOHP.htm>



Abbildung 7.1: Aufnahme des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg von Osten; im Vordergrund die vom Gipfel heranführende Zufahrtsstraße mit meteorologischen Messfeldern und Windmessturm; im Hintergrund das Observatorium mit Radarturm und Messplattformen auf dem Alt- und Neubau; der Einlass für die Formaldehydmessungen während HOHPEX04 befand sich auf der Messplattform des Neubaus, etwa auf halber Höhe südlich des Radarturms

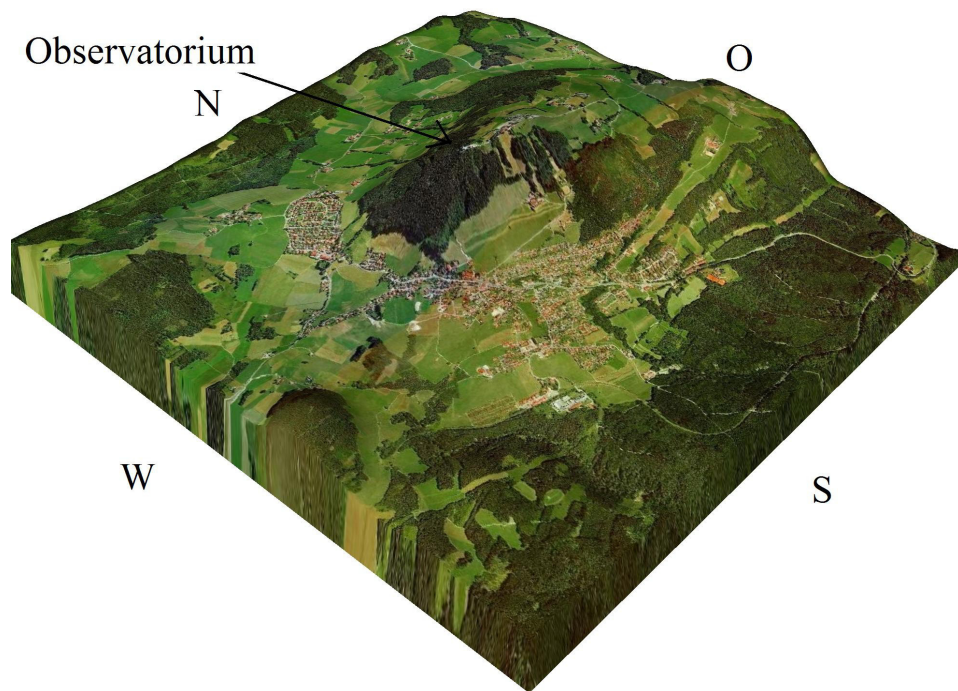


Abbildung 7.2: Pseudo-dreidimensionale Darstellung des Hohenpeißenbergs und der näheren Umgebung; die Graphik wurde durch Projektion einer Satellitenbildtextur auf ein hochaufgelöstes topographisches Netz erzeugt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. F. Meixner

man die beiden Fälle einander kontrastierend gegenüberstellen kann. Andererseits führen die oft relativ komplizierten Strömungsverhältnisse an und um einen solchen Berg dazu, dass quantitative Aussagen gerade über Spezies kurzer bis mittlerer Lebensdauer wie Formaldehyd (τ in der Größenordnung von Stunden) sehr schwierig werden. Boxmodellrechnungen, wie sie in Kapitel 5 beschrieben wurden, sind in diesem Fall kein ideales Instrument, um Aussagen über das HCHO-Budget zu gewinnen, da lokale Quellen von Vorläuferverbindungen mit begrenztem Aufwand nur unzureichend zu charakterisieren sind. Die trockene und nasse Deposition, deren Einfluss in den Betrachtungen des Kapitels 5 vernachlässigt werden konnte, erschweren die Modellierung in einem solchen Fall zusätzlich.

Die Witterung während der Messperiode war relativ wechselhaft und durch häufige Niederschläge gekennzeichnet. Nur an wenigen Tagen wurden damit die erhofften Bedingungen einer von der Dynamik und von Wolken- und Niederschlagsprozessen relativ ungestörten Photochemie angetroffen. Dies spiegelt sich auch in der Zeitreihe der Formaldehydmessungen wider (Abb. 7.3). Der Vergleich der beiden OH-Geräte konnte nicht durchgeführt werden, da das Gerät des MPI unter anderem wegen mechanischer Probleme mit der optischen Platte des Aufbaus keine quantitativen Messdaten lieferte. Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bezüglich der HCHO-Messungen während HOHPEX04 soll es sein, mit Hilfe einer halbquantitativen (statistischen) Analyse des entsprechenden Datensatzes zu einer Aussage über verschiedene am Observatorium angetroffene Luftmassenregime zu kommen. Dabei spielen Korrelationen mit anderen Parametern wie Ozon, CO, Windrichtung und so weiter eine wesentliche Rolle. Außerdem soll untersucht werden, ob die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse einen signifikanten Tagesgang aufweisen und wodurch dessen Verlauf bestimmt wird.

7.1.1 Anmerkungen zum verwendeten Einlasssystem und den Kalibrationen

Da sich der Laborraum, in dem das Formaldehydgerät während der HOHPEX04-Messkampagne untergebracht war, zwei Stockwerke unter der auf dem Dach des Turmgebäudes des Observatoriums liegenden Messplattform befand, war die Einlassleitung des HCHO-Messsystems (1/4"-PFA-Schlauch, Metron) zwangsläufig relativ lang ($\approx 13\text{ m}$) im Vergleich zur UTOPIHAN-Einlassleitung. Das Messgerät konnte allerdings auf Grund der zuvor im Labortest bestätigten Druckunabhängigkeit bis auf mindestens 800 hPa (siehe Kapitel 1) ohne Pumpen im Einlasssystem betrieben werden, was die Gesamtoberfläche des Einlasses begrenzte. Dafür war die Aufenthaltszeit im Einlass wegen des geringeren Massenflusses von nur etwa 1 slm länger als während UTOPIHAN (bis auf höchste Flugflächen Größenordnung 10 slm), aber immer noch im Bereich von deutlich weniger als einer Sekunde. Um die Einlassleitung komplett mitzukalibrieren, wurden in einem 1/8"-PFA-Schlauch (Metron) Kalibrationsgas ($\approx 40\text{ sccm}$) und in einem zweiten 1/4"-PFA-Schlauch mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Nullluftgenerator und CH_4 -Reaktor erzeugte Nullluft zu einem T-Stück am oberen Ende des Einlasses geleitet (siehe Abb. 7.4). Das System war mit Hilfe eines pneumatischen Ventils und zwei weiteren T-Stücken so konstruiert, dass im Messmodus mit Hilfe einer Pumpe das Kalibrationsgas im Überschuss abgesaugt wurde, während es gleichzeitig die entsprechende Leitung bis zum Beginn des Einlassteils konditionierte. Beim elektronisch gesteuerten Auslösen

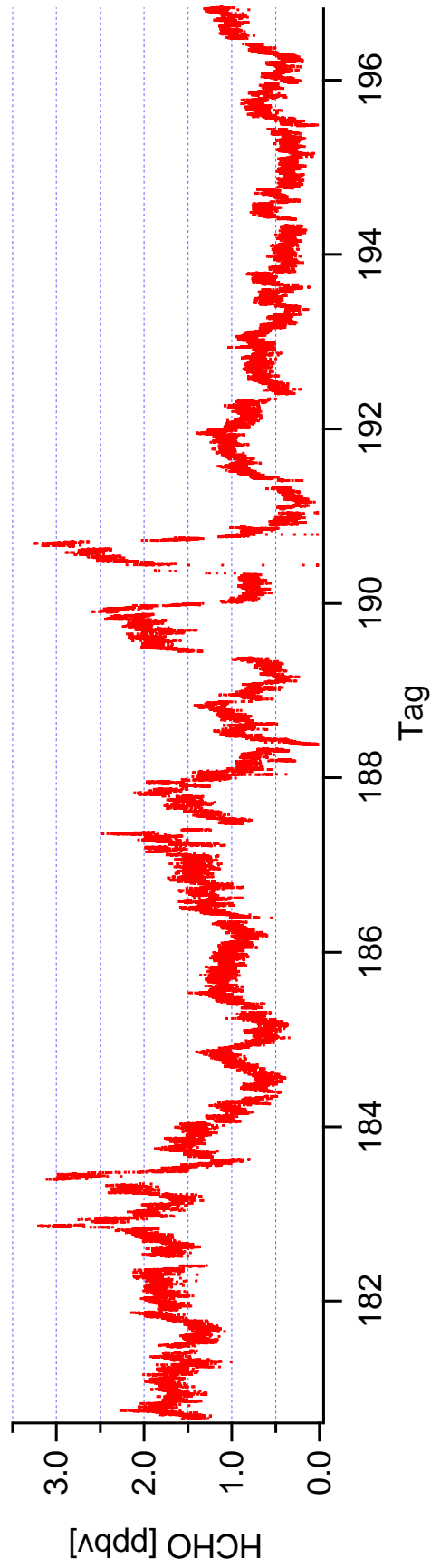


Abbildung 7.3: Zeitreihendarstellung der Formaldehydmessungen während der HOHPLEX04-Messkampagne

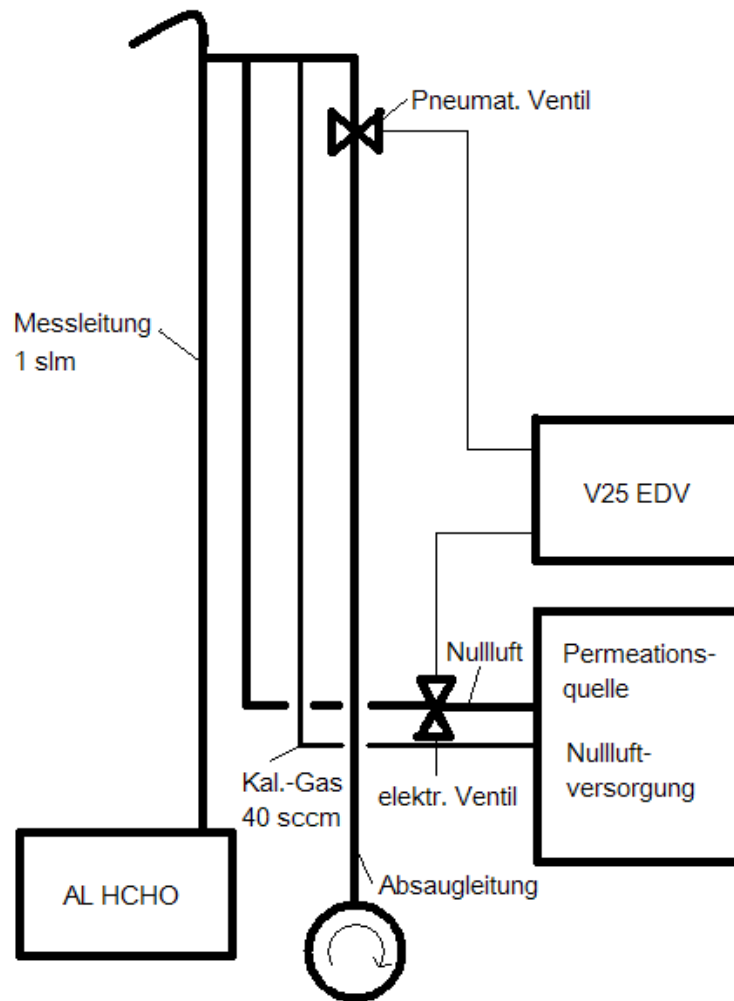


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung des Einlasssystems während der HOHPEX04-Messkampagne

einer Gasnullung (für die ersten 15 *min* jeder Stunde) wurde mit einem Teflon-3-Wege-Ventil, das sich am Permeationsrack im Laborraum befand, Nullluft im Überschuss in den Einlass gegeben. Beim Auslösen einer Gaskalibration (alle 6 *h* für etwa 25 *min*) wurde zusätzlich das pneumatische Ventil wieder geschlossen, so dass das mit der Nullluft verdünnte Kalibrationsgas im Überschuss in den Einlass gelangte. Um zu verhindern, dass Niederschlag in den Einlass gelangte, war das Ende des 1/4"-Schlauchs zum Boden ausgerichtet.

7.2 Korrelationen des HCHO-Mischungsverhältnisses mit verschiedenen Parametern

Im Folgenden sollen die für die Datensätze der HOHPEX04-Messkampagne gefundenen Korrelationen von Formaldehyd mit anderen Parametern gezeigt und diskutiert werden.

7.2.1 Windrichtung

Abbildung 7.5 zeigt in einer Polardarstellung die für Sektoren von 15° der Windrichtung gemittelten HCHO-Mischungsverhältnisse mit einem Band unterlegt, welches die 1σ -Variation angibt. Man erkennt deutlich einen Schwerpunkt hoher mittlerer Mischungsverhältnisse im Norden und im Nordosten (Mittel um $1,75 \text{ ppbv}$). In diesem Bereich wurden, wie eine (hier nicht gezeigte) Darstellung des ungemittelten Datensatzes in der gleichen Form bestätigt, insbesondere keine niedrigen Mischungsverhältnisse unter $0,5 \text{ ppbv}$ gemessen. Auch im Süden und Südosten zeigen die Daten (wahrscheinlich eher lokale) Quellen. Insgesamt kann ein relativ „schmutziger“ Bereich in der gesamten Nordosthälfte (320° – 200°) von einem relativ „sauberen“ Bereich im Südwesten (200° – 320°) unterschieden werden. Die Hauptwindrichtung am Hohenpeißenberg fällt mit etwa 250° ziemlich genau mit dem Bereich der niedrigsten HCHO-Mischungsverhältnisse zusammen (Mittel um $0,8 \text{ ppbv}$).

7.2.2 Korrelationen der ungefilterten HCHO-Daten mit CO, O₃, Isopren, NO_y, NO_x/NO_y und PAN

Die ungefilterten Daten zeigen Korrelationen mit CO (Korrelationskoeffizient $r = 0,62$), O₃ ($r = 0,59$), den Isoprendaten des MPI ($r = 0,64$) und NO_y, nicht jedoch mit NO_x/NO_y (siehe Abb. 7.6 bis 7.10). Im „sauberen“ Sektor (s.o.) findet sich außerdem eine relativ starke Korrelation mit PAN ($r = 0,72$, Abb. 7.11).

Eine Korrelation von HCHO mit CO ist zu erwarten bei einer photochemischen Ozonproduktion in verschmutzten, anthropogen beeinflussten Luftmassen, für die CO als Tracer dient [Fischer *et al.*, 2003]. Man erkennt in Abbildung 7.6 allerdings, dass die Korrelation ohne weitere Datenfilterung in zwei „Regime“, einen Hauptteil und einen zweiten „Ast“ mit deutlich niedrigeren Formaldehydkonzentrationen bei gleichen CO-Mischungsverhältnissen, zerfällt.

Die Steigung der Korrelation mit O₃ (Abb. 7.7), welche nicht sehr „kompakt“ erscheint, ist signifikant höher als der in Kapitel 3 gefundene Wert für die Ozoninterferenz des Messgerätes von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-4}$ und damit kein Artefakt. Sie liegt aber gleichzeitig deutlich niedriger als der von Fischer *et al.* [2003] gefundene Wert von 0,08 für die MINATROC-Kampagne am Mt. Cimone (Italien).

Die Korrelation mit Isopren (Abb. 7.8) deutet auf eine Beteiligung biogener Emissionen in der näheren Umgebung des Observatoriums (kurze Lebensdauer des Tracers) an der HCHO-Produktion hin.

Eine Korrelation von HCHO mit NO_y ist zunächst naiv zu erwarten, wenn man davon ausgeht, dass häufig Ozon eine Korrelation mit NO_y aufweist. Letzteres liegt daran, dass NO_y bei der O₃-Produktion gebildet wird als Senke von NO_x (Reaktion von NO_x mit OH), so dass die Steigung der Korrelation ein Maß für die Anzahl der katalytischen Zyklen (also produzierten O₃-Moleküle) pro im Reservoir gebundenem NO_x-Molekül darstellt. Denn NO_y hat keine anderen (primären) Quellen. Da HCHO nun mit O₃ korreliert, sollte es auch mit NO_y korrelieren. Eine graphische Darstellung von O₃ gegen NO_y zeigt allerdings, dass hier gar keine Korrelation von NO_y mit Ozon vorliegt und dass im Gegenteil bei Filterung der Daten die HCHO-Korrelationen mit O₃ beziehungsweise NO_y in zwei völlig unterschiedlichen Luftmassenregimen gefunden werden (s.u.). Die Steigung der Korrelation (Abb. 7.9; graphische obere Abschätzung 0,6, im Mittel eher 0,4) liegt hier eher niedriger als für MINATROC [Fischer *et al.*, 2003].

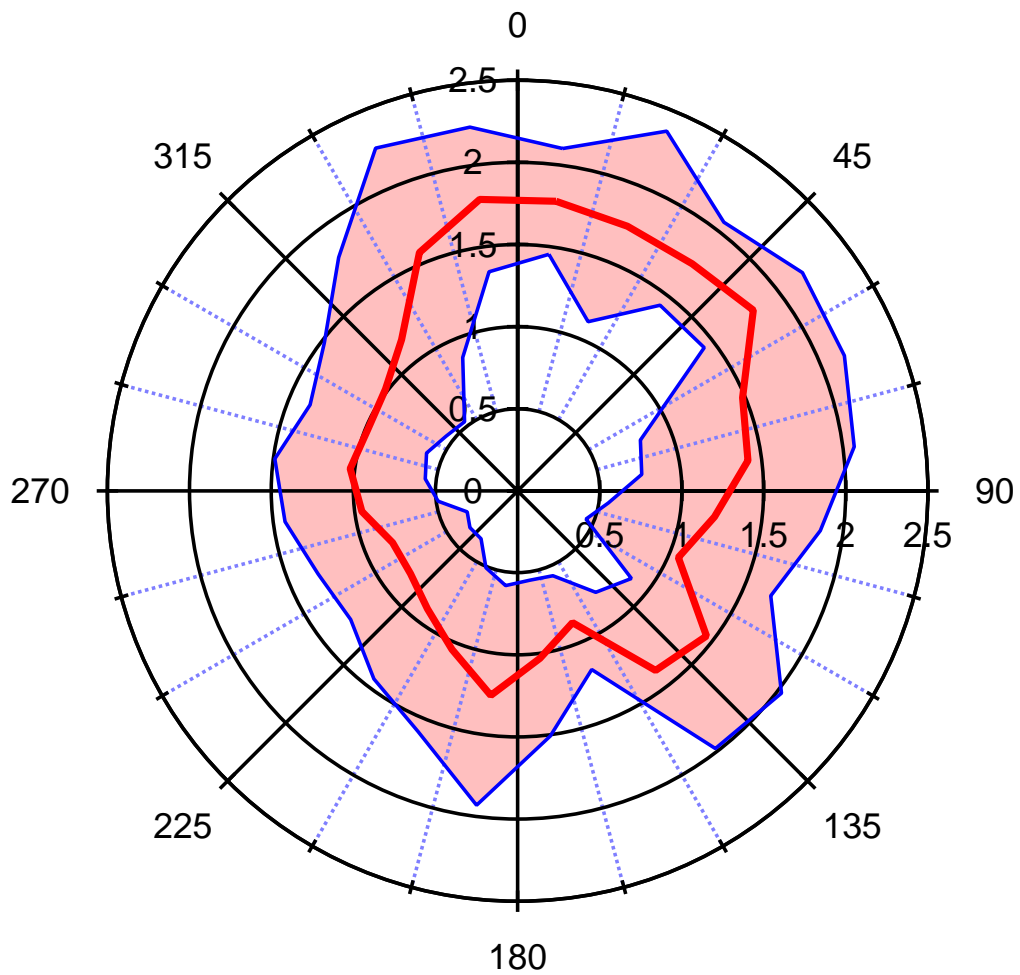


Abbildung 7.5: Polardarstellung der in Sektoren von 15° der Windrichtung gemittelten HCHO-Mischungsverhältnisse für HOHPEX04; das arithmetische Mittel \overline{HCHO} ist mit einer roten Linie dargestellt, während das hellrote Band dem Bereich $\overline{HCHO} \pm 1\sigma$ unterlegt ist

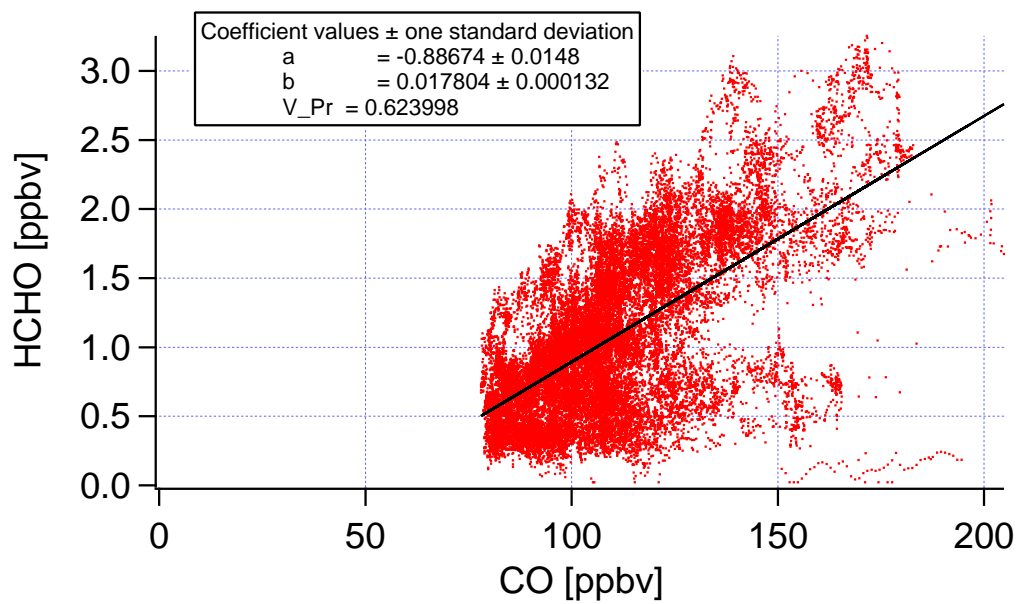


Abbildung 7.6: Korrelation der HCHO- und CO-Mischungsverhältnisse für den ungefilterten HOHPEX04-Datensatz

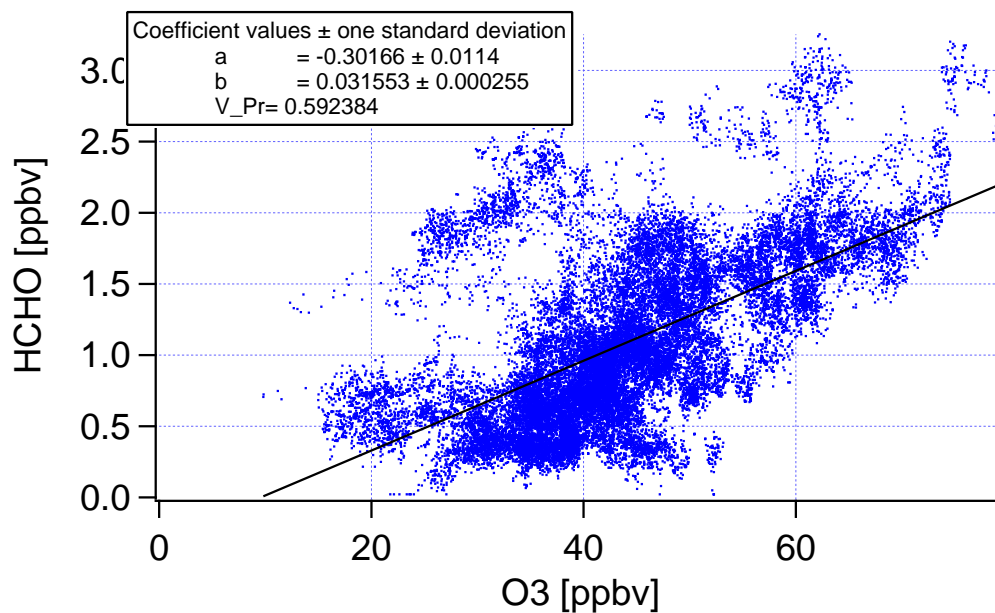


Abbildung 7.7: Wie Abb. 7.6, aber für die Korrelation mit O₃

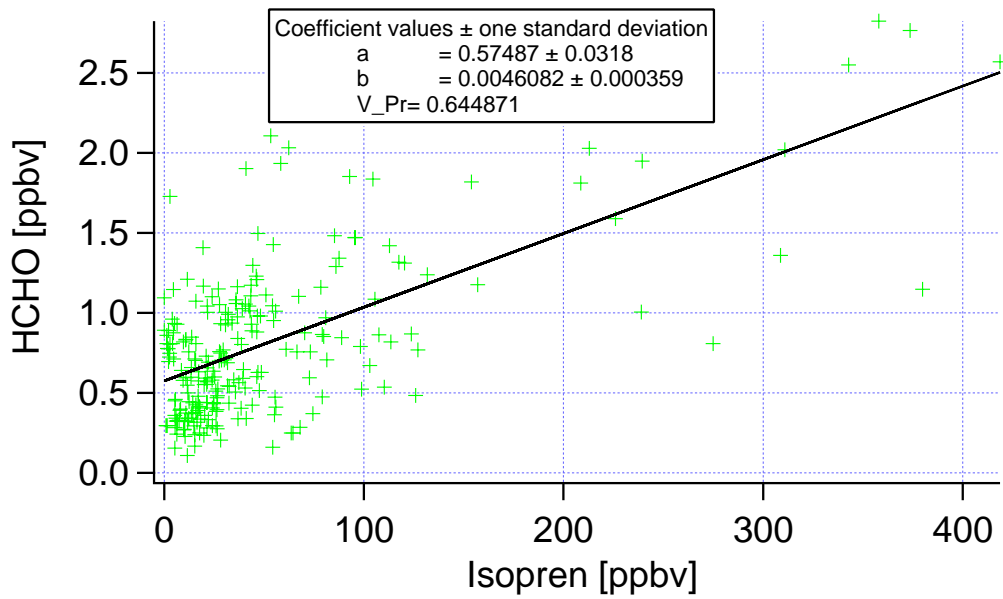


Abbildung 7.8: Wie Abb. 7.6, aber für die Korrelation mit Isopren

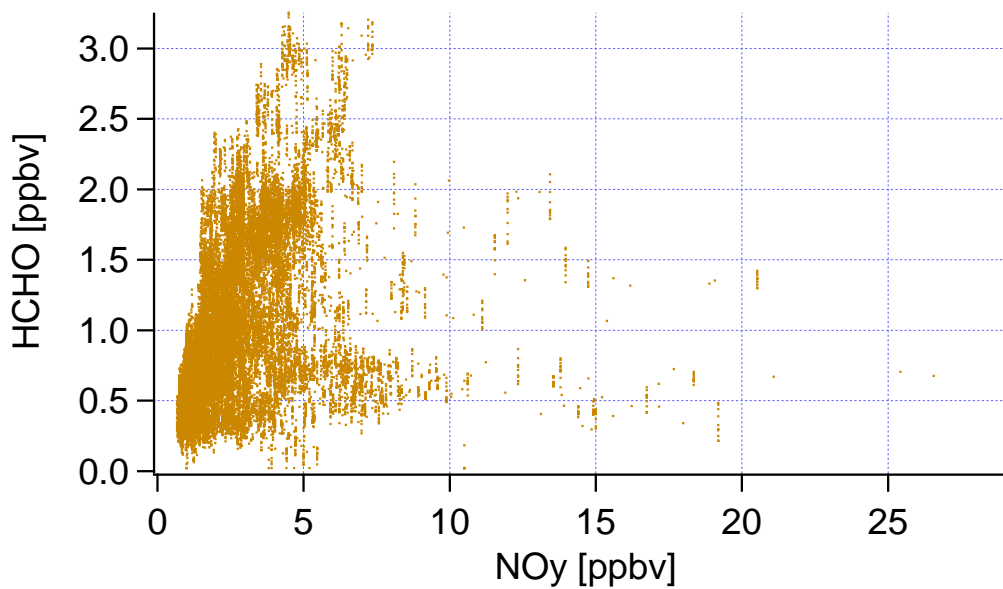


Abbildung 7.9: Wie Abb. 7.6, aber für die Korrelation mit NO_y

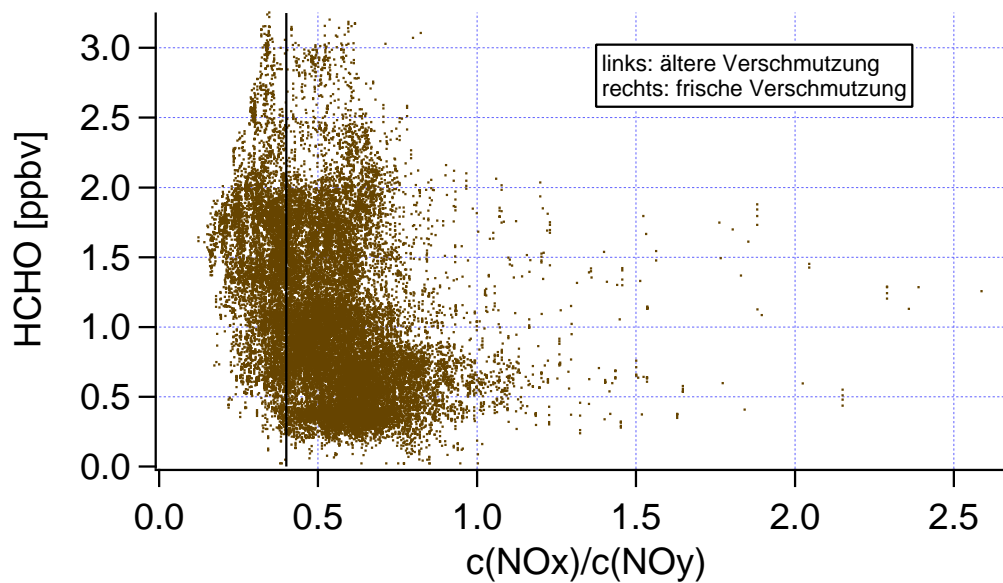


Abbildung 7.10: Wie Abb. 7.6, aber für die Korrelation mit NO_x/NO_y

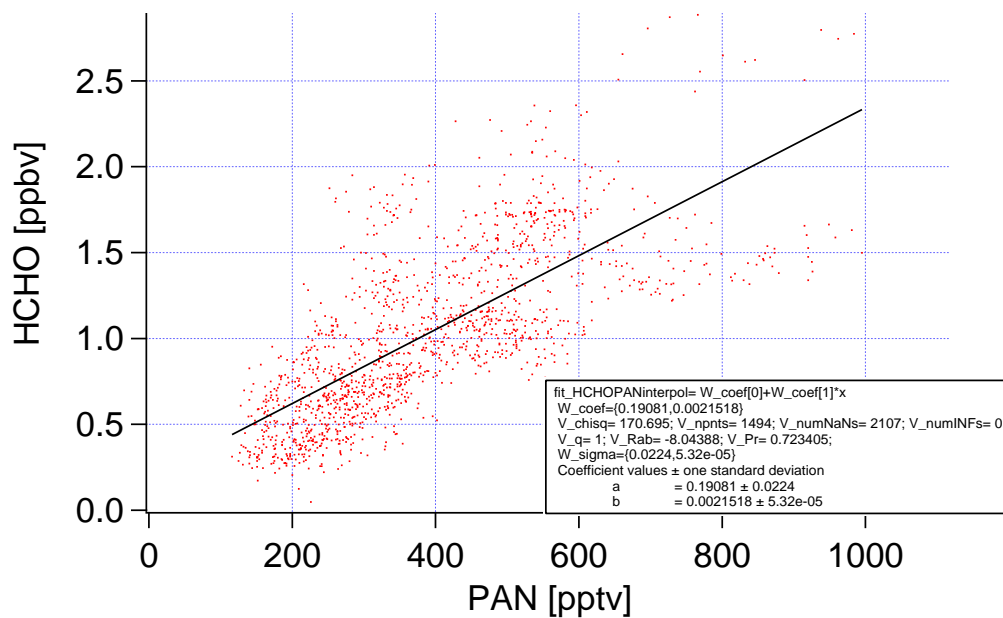


Abbildung 7.11: Korrelation der HCHO- und PAN-Mischungsverhältnisse für HOH-PEX04 für den „sauberen“ Sektor (200° – 320°)

Wie bereits oben erwähnt, ist mit NO_x/NO_y keine Korrelation feststellbar. Diese Größe stellt bei konstanter oder mit der zeitlichen Entfernung monoton abfallender Quellstärke einer Punktquelle ein mögliches Maß für das Alter anthropogener Emissionen dar, wobei das Alter um so größer ist, je kleiner das Verhältnis wird. Das Nichtvorhandensein einer Korrelation deutet auf die Überlagerung vieler NO_x -Quellen unterschiedlicher Entfernung in allen Richtungen.

7.2.3 CO-Korrelation ohne Tage mit Niederschlag

Um zu untersuchen, ob die zwei „Äste“ in der Korrelation der HCHO- mit den CO-Daten wirklich zwei unterschiedliche „Regime“ repräsentieren, die von einem dritten Parameter abhängen, wurde eine pseudo-dreidimensionale Darstellung von HCHO gegen CO gegen den Tag des Jahres angefertigt (siehe Abb. 7.12). Diese zeigt nun eindeutig, dass a) während der Messkampagne ein mehrmaliger Wechsel zwischen den beiden „Modi“ stattfand, wobei b) der „Ast“ mit der niedrigen Steigung im Wesentlichen mit Niederschlagstagen zusammenfiel. Dieses Ergebnis legt es nahe, den Datensatz so zu filtern, dass nur noch Daten von niederschlagsfreien Tagen enthalten sind. Die niedrigere Steigung für Tage mit Niederschlag lässt sich physikalisch dadurch erklären, dass dann HCHO teilweise durch nasse Deposition aus der Luft entfernt wird, CO aber nicht (unterer „Ast“). Abbildung 7.13 zeigt nun wie Abbildung 7.6 die Korrelation der HCHO- mit den CO-Daten, aber nur für diese Daten der Tage ohne Niederschlag (persönliche Wetteraufzeichnungen). Man sieht deutlich, dass die Korrelation nun kompakter erscheint, da unter anderem der untere, zweite „Ast“ teilweise verschwunden ist. Der lineare Korrelationskoeffizient steigt durch die Filterung von $r = 0,62$ auf $r = 0,73$, die Steigung liegt aber auch hier deutlich niedriger als bei MINATROC, wo sie 0,04 betrug.

7.2.4 Korrelationen bei Filterung der Daten: Zeitbereich 1200–1600 LT

Filtert man alle Daten so, dass nur noch der Zeitraum 12–16 Uhr Lokalzeit (engl. Local Time, LT) betrachtet wird (beste Durchmischung und maximale Höhe der durchmischten Grenzschicht), so steigen alle Korrelationskoeffizienten außer denjenigen für O_3 und PAN an; außerdem ist der Korrelationskoeffizient bei Ausschluss der Tage mit Niederschlag für CO und NO_y größer als mit den Niederschlagstagen (Isopren (MPI) $r = 0,82$, CO $r = 0,75$ bzw. $0,92$ (o. Niederschlag), NO_y $r = 0,65$ bzw. $0,70$ (o. Niederschlag)). Für Ozon finden sich nun 2 oder sogar 3 deutlich getrennte Datenbereiche, wobei im unteren Bereich der Daten (relativ niedrigere HCHO-Mischungsverhältnisse bei gleicher Ozonkonzentration) eine lineare Korrelation enthalten zu sein scheint, für PAN liegt dagegen gar keine erkennbare Korrelation mehr vor.

Macht man nun weiter eine Fallunterscheidung in Luftmassen, die die Messstation aus dem „sauberen“ beziehungsweise dem „schmutzigen“ Sektor erreichen, dann ergibt sich folgendes Bild:

„Sauberer“ Sektor (200° – 320°)

Im „sauberen“ Sektor sind die Korrelationen mit CO und Isopren zwar schlechter, allerdings wahrscheinlich nur wegen des relativ zum „schmutzigen“ Sektor einge-

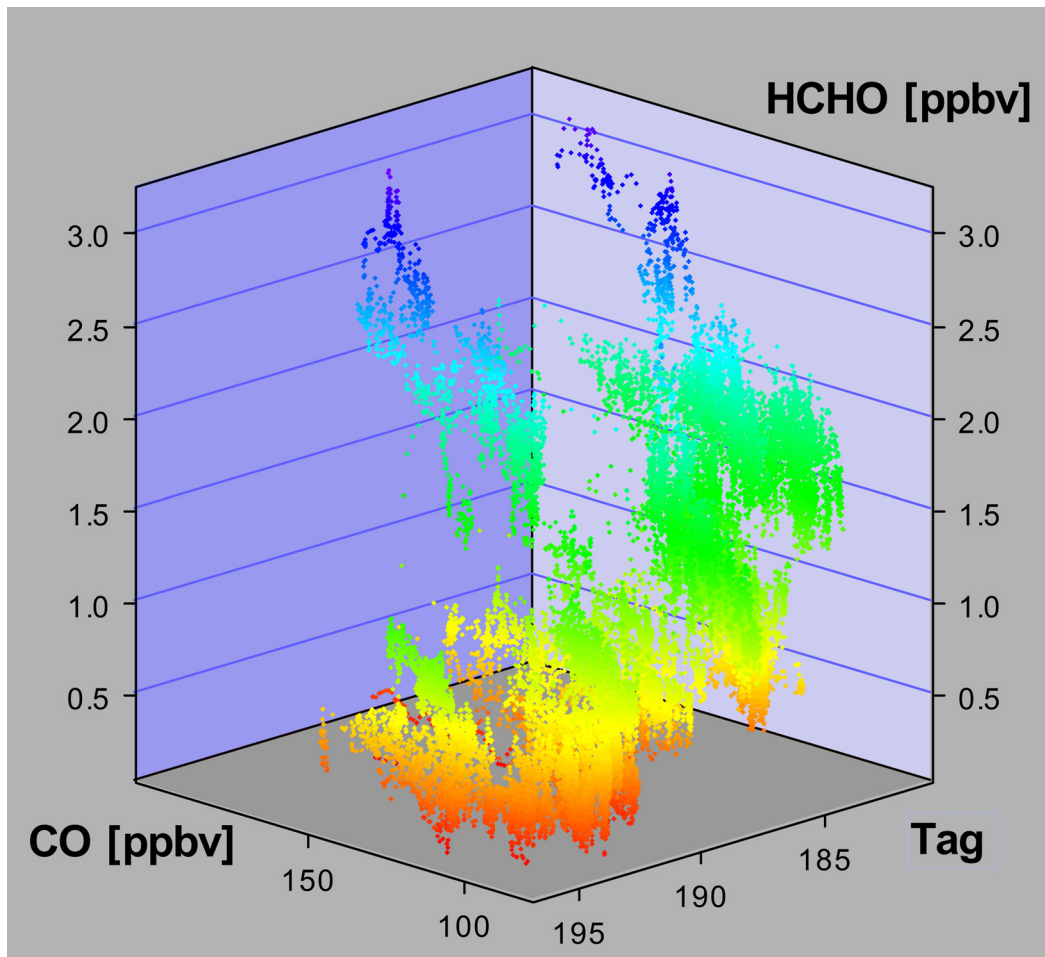


Abbildung 7.12: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der zeitlichen Entwicklung der HCHO-CO-Korrelation über die Kampagnendauer; Erläuterungen siehe Text

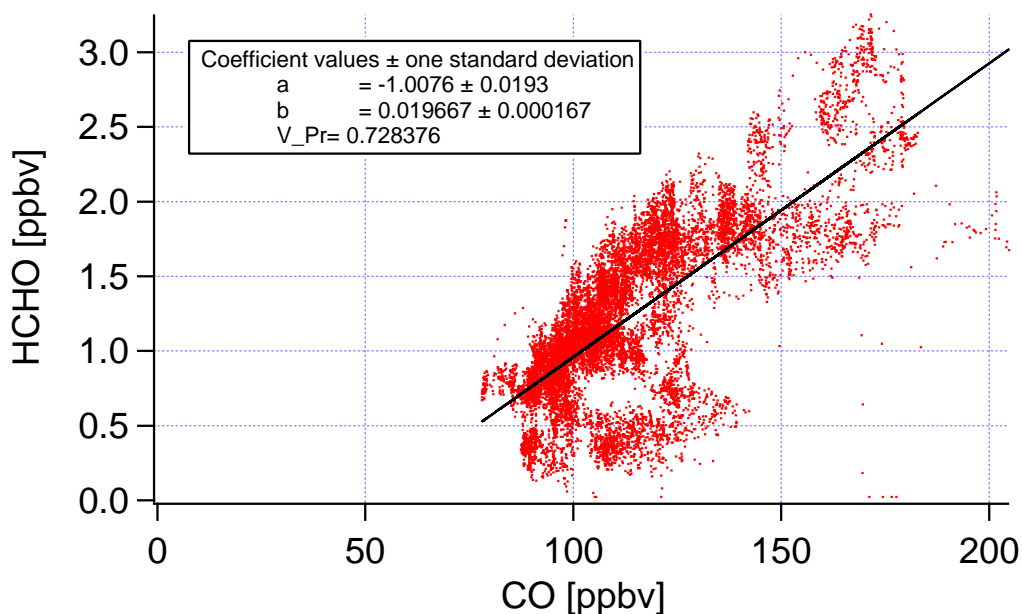


Abbildung 7.13: Korrelation der HCHO- und CO-Mischungsverhältnisse für HOH-PEX04 für den Datensatz, der alle niederschlagsfreien Tage enthält

schränkten Wertebereichs. Die Darstellung von HCHO gegen NO_y liefert nur noch eine Punktwolke, dafür liegt aber eine hohe O_3 -Korrelation vor ($r = 0,82$ (Abb. 7.14), o. Niederschlag mit 0,63 kleiner wegen eingeschränktem Wertebereich; im Gegensatz zu den Daten ohne Sektorenunterscheidung taucht nur der „Ast“ mit gealterter, saubererer Luft (weniger HCHO bei gleicher O_3 -Konzentration) auf). Man findet außerdem eine relativ starke Korrelation mit Aceton ($r = 0,80$ (Abb. 7.15), o. Niederschlag nur 0,48 wegen des geringen Wertebereichs; korrelierend mit CO und O_3) und mit PAN ($r = 0,66$, o. Niederschlag 0,54. Die PAN- (siehe auch oben ohne Einschränkung auf 12–16 LT) und Ozonkorrelation sind nach *Christensen et al.* [2000] ein Hinweis auf hauptsächlich photochemische HCHO-Bildung in einer gealterten Luftmasse in dieser Windrichtung. Eine fehlende NO_x -Korrelation deutet allerdings auf nahe NO_x -Quellen hin, welche es unmöglich erscheinen lassen, ein gültiges „Steady State“-Gleichgewicht auszurechnen.

„Schmutziger“ Sektor (320° – 200°)

Im „schmutzigen“ Sektor findet man eine starke Korrelation mit Aceton (DWD) ($r = 0,95$, Abb. 7.16), das wiederum selbst mit CO, aber nicht mit O_3 korreliert, außerdem mit CO ($r = 0,90$ bzw. $0,93$ o. Niederschlag (Abb. 7.17), NO_y ($r = 0,61$ bzw. $0,72$ o. Niederschlag, Abb. 7.18) und Isopren (MPI) ($r = 0,87$, allerdings sehr wenige Datenpunkte). Die Korrelationen weisen eher auf relativ frisch verschmutzte Luftmassen hin, wobei die Korrelationen mit NO_y und CO auf primäre Automobil-Emissionen und allgemein anthropogene Quellen deuten [*Granby et al.*, 1997], die Isopren-Korrelation auch auf einen signifikanten biogenen Vorläuferanteil. Auch hier fehlt aus demselben Grund wie für den „sauberen“ Sektor eine Korrelation mit NO_x .

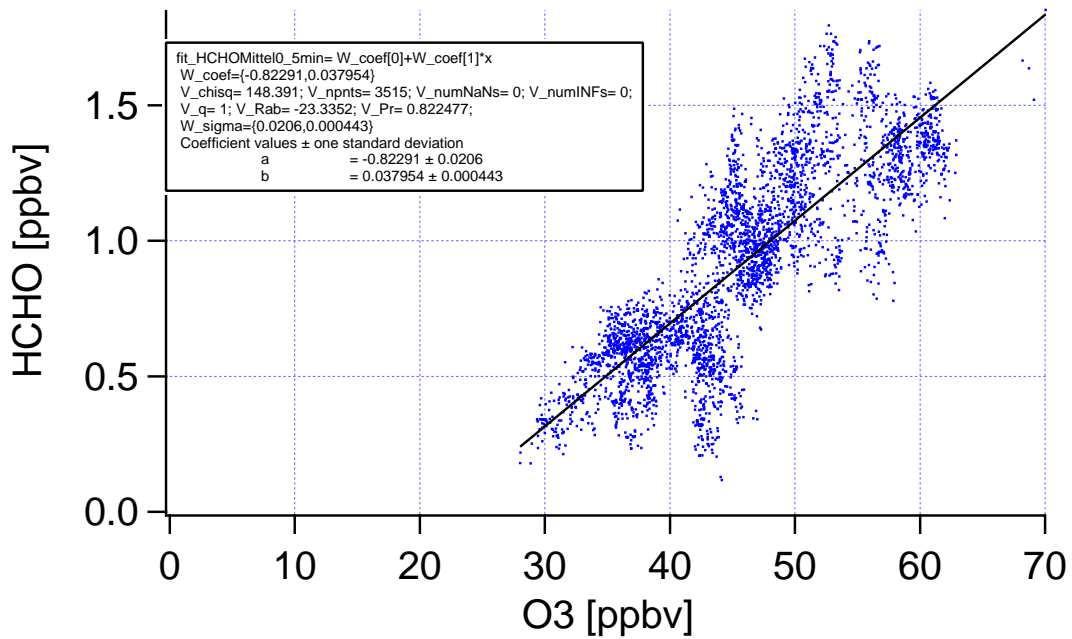


Abbildung 7.14: Korrelation der HCHO- und O₃-Mischungsverhältnisse für HOH-PEX04 für den „sauberen“ Sektor, 12–16 LT

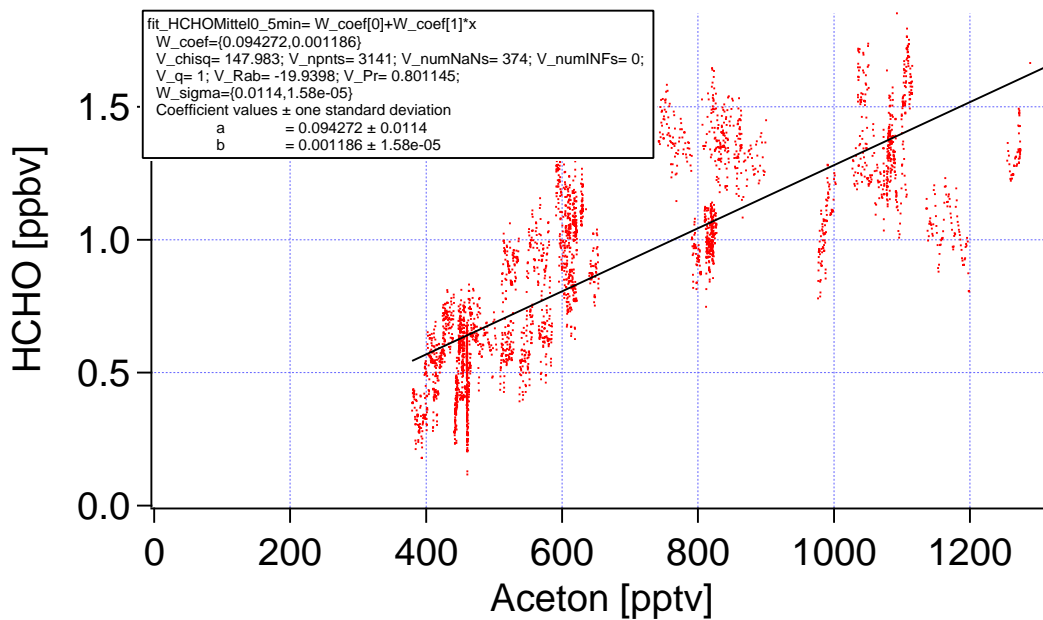


Abbildung 7.15: Korrelation der HCHO- und Aceton-Mischungsverhältnisse für HOHPEX04 für den „sauberen“ Sektor, 12–16 LT; die Acetondaten wurden linear auf das Zeitraster der HCHO-Messung interpoliert

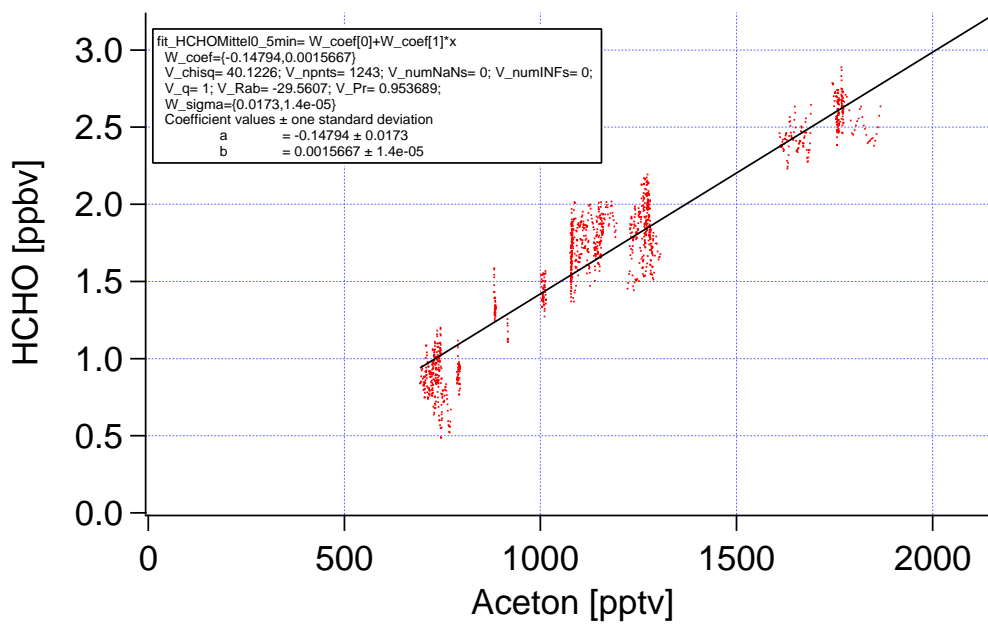


Abbildung 7.16: Korrelation der HCHO- und Aceton-Mischungsverhältnisse für HOHPEX04 für den „schmutzigen“ Sektor, 12–16 LT; die Acetondaten wurden linear auf das Zeitraster der HCHO-Messung interpoliert

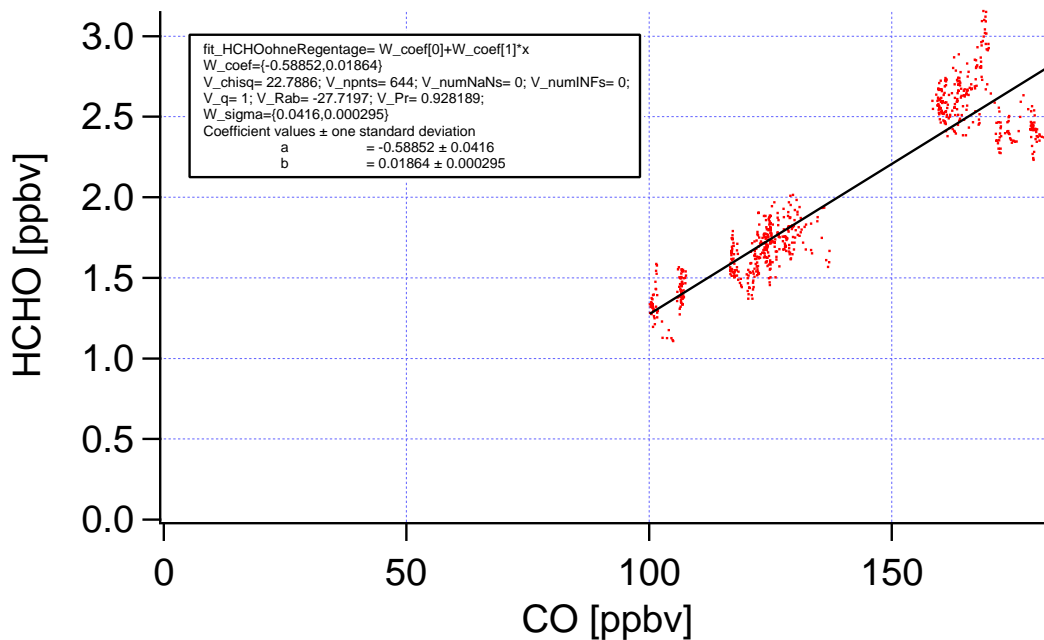


Abbildung 7.17: Korrelation der HCHO- und CO-Mischungsverhältnisse für HOHPEX04 für den „schmutzigen“ Sektor, 12–16 LT

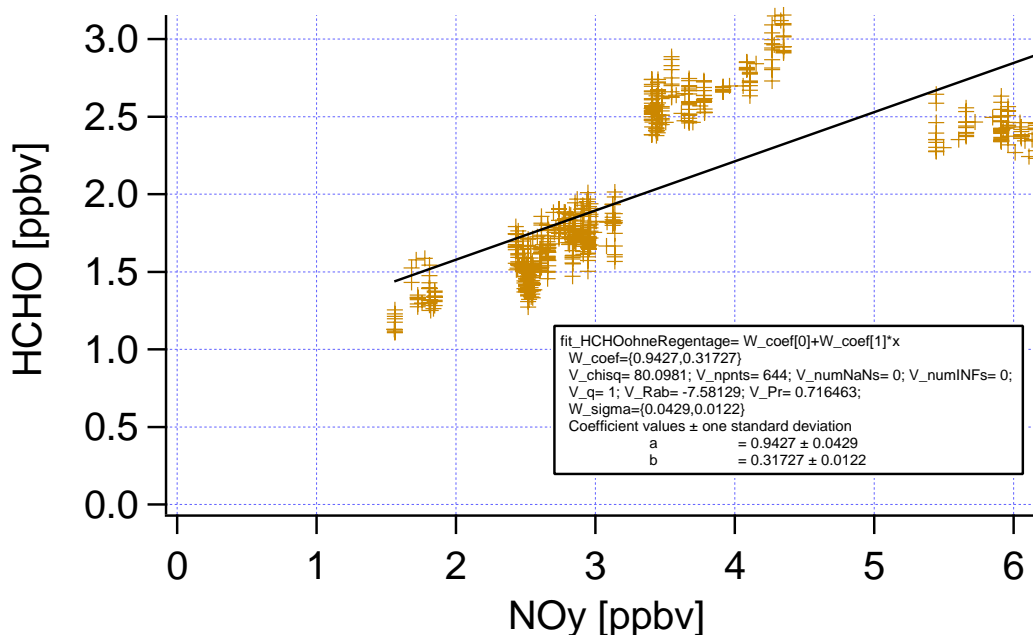


Abbildung 7.18: Korrelation der HCHO- und PAN-Mischungsverhältnisse für HOHPEX04 für den „schmutzigen“ Sektor, 12–16 LT

7.2.5 Korrelationen mit anderen Spezies

Es konnten keine ausgeprägten Korrelationen mit höheren Aldehyden (C_4 , C_6 – C_9 , MPI), mit Isopren (DWD) sowie mit Methacrolein und MVK (DWD) festgestellt werden. Man würde auf Grund der Korrelation mit Isopren (MPI) eine Korrelation mit Methacrolein und MVK erwarten, da beide Verbindungen bei erhöhten Isopren-Mischungsverhältnissen praktisch ausschließlich Zwischen-Abbauprodukte von Isopren sind [Schlomski, 2000]. Offenbar korrelieren die Isopren-Messungen des MPI aber auch nicht gut mit denen des DWD. Ebenfalls keine nachweisbare Korrelation ergibt sich mit den Alkenen Ethen und Propen (DWD), wobei allerdings nur eine sehr geringe Zahl an Datenpunkten vorliegt. Dasselbe gilt für n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan.

7.3 HCHO-Tagesgang

Betrachtet man eine Mediandarstellung des Tagesgangs des HCHO-Mischungsverhältnisses für die HOHPEX04-Kampagne (Abb. 7.19), so fällt zunächst die starke Streuung der Messwerte von Tag zu Tag auf, erkennbar an der jeweiligen großen Breite vom 10%- bis zum 90%-Perzentil, das heißt den Werten, zwischen denen, ausgehend vom Median, sowohl auf der positiven als auch negativen Seite je 80% aller Messwerte eingeschlossen sind. Dies liegt wahrscheinlich nicht zuletzt an der starken Variabilität der Witterung während der Messperiode mit Niederschlägen, die zu praktisch allen Tageszeiten auftraten (konvektive Niederschläge wie für eine sommerliche europäische Kontinentalstation üblich bevorzugt nachmittags und abends). Auch die Breite vom 25%- bis zum 75%-Perzentil ist noch relativ groß,

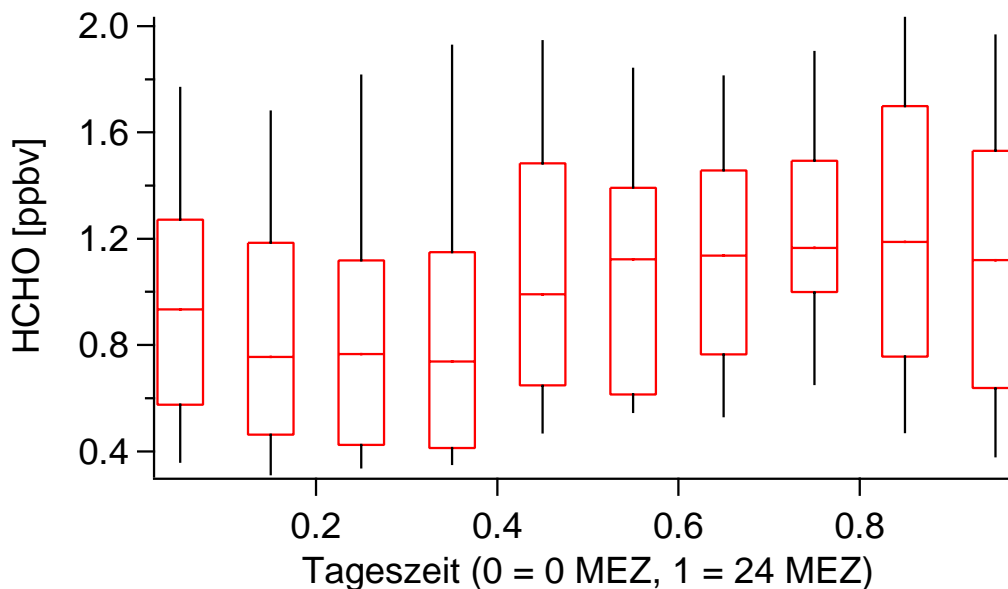


Abbildung 7.19: Darstellung des Tagesgangs des HCHO-Mischungsverhältnisses während der HOHPEX04-Messkampagne (alle Daten) in Form des Medians; das untere Ende der schwarzen Linie zeigt das 10%-, das obere Ende das 90%-Perzentil an; der Median entspricht der roten Querlinie in dem rot umrandeten Balken, dessen unteres/oberes Ende das 25%/75%-Perzentil markiert

zeigt aber deutlich einen Gang, der in etwa dem des Medians entspricht: Die Median-Mischungsverhältnisse zeigen eine relativ breites Minimum von der zweiten Nachthälfte bis in die Morgenstunden ($\min(\text{Median}) = 0,738 \text{ ppbv}$), gefolgt von einem rapiden Anstieg, der zum größten Teil bis zum frühen Nachmittag abgeschlossen ist. Dieser wird aber gefolgt von einem langsamen weiteren Anstieg bis in die Abendstunden ($\max(\text{Median}) = 1,188 \text{ ppbv}$). Erst dann erfolgt wieder ein allmählicher, etwa ab Mitternacht rascherer Abfall auf ein niedriges Niveau. Ein ähnlicher Tagesgang, wenn auch ohne die „Plateaus“ des Verlaufs am Vor- und Nachmittag, zeigt sich, wenn man statt des Medians die Mittelwerte des HCHO-Mischungsverhältnisses betrachtet (hier nicht gezeigt).

Der gefundene Tagesgang stimmt nicht überein mit dem, was man von einem allein durch die Photochemie bestimmten Tagesgang an einer Flachlandstation erwarten würde, nämlich einem hauptsächlich durch den Sonnenstand bestimmten Verlauf mit einem Maximum am (frühen) Nachmittag. Vergleichbare Tagesgänge wurden allerdings schon zumindest an einer anderen Bergstation, dem nachts in der freien Troposphäre liegenden Monte Cimone im italienischen Apennin, gemessen [Fischer et al., 2003]. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch hier Transportprozesse eine wesentliche Rolle für die Erklärung des Tagesganges spielen könnten, was wir im nächsten Abschnitt genauer untersuchen wollen.

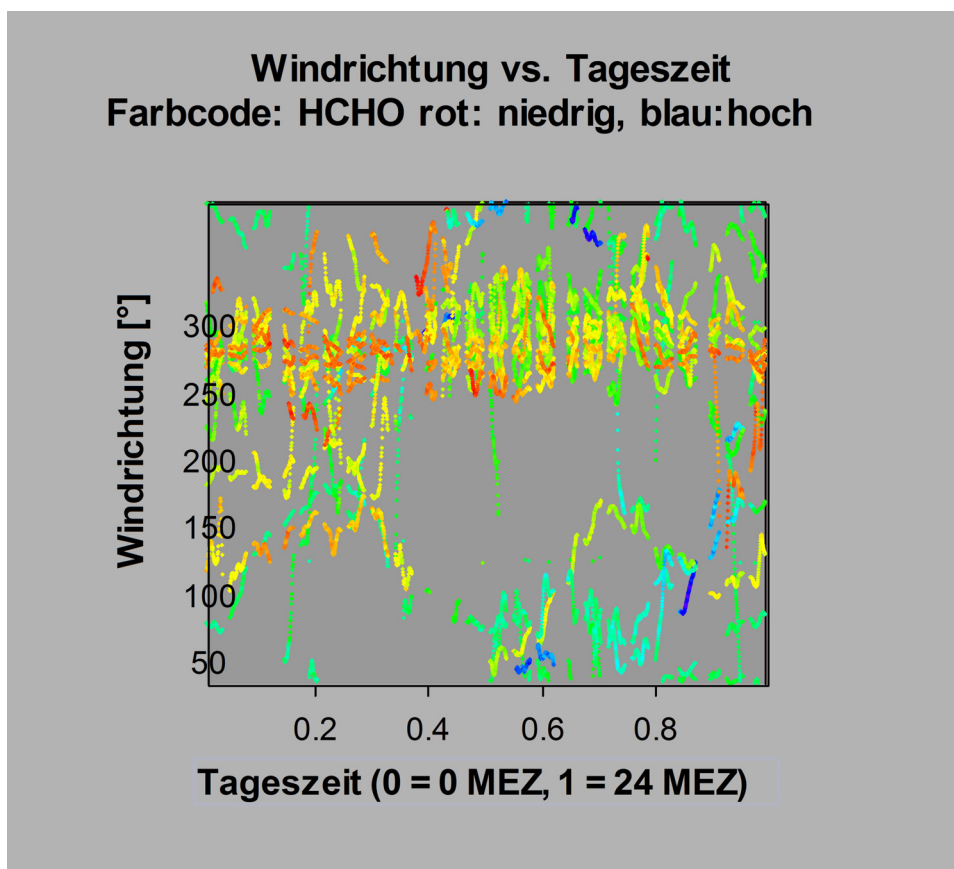


Abbildung 7.20: Darstellung des Tagesgangs der Windrichtung während der HOHPEX04-Messkampagne (alle Daten); die Daten sind farblich nach der Höhe des entsprechenden HCHO-Mischungsverhältnisses markiert

7.3.1 Einfluss von Transportprozessen auf die Form des Tagesgangs

Um zu überprüfen, ob weitere Indizien für einen Einfluss des Transports auf die Form des Tagesgangs sprechen, wurde eine Darstellung des Tagesgangs der Windrichtung analysiert (Abb. 7.20). Deren Betrachtung zeigt, dass zwar kein genereller Tagesgang der Windrichtung nachgewiesen werden kann, was auch auf Grund der wechselhaften Witterung vernünftig erscheint, dass aber gleichzeitig nördliche und östliche Windrichtungen hauptsächlich nachmittags und abends auftreten. Dies waren aber nach Abbildung 7.5 und den Betrachtungen in Abschnitt 7.2.4 gerade die Bereiche der Windrichtung, die im Wesentlichen dem „schmutzigen“ Sektor mit den höchsten HCHO-Mischungsverhältnissen entsprechen, was sich auch in der farblichen Markierung der Daten in Abbildung 7.20 widerspiegelt.

Wie ähnliche Darstellungen für Isopren und CO zeigen, liegen die Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen von der Tendenz her im „schmutzigen“ Sektor ebenfalls signifikant höher als im „sauberen“. Und auch im Zusammenhang der Windgeschwindigkeit mit der Windrichtung sieht man eine deutliche Differenzierung in den

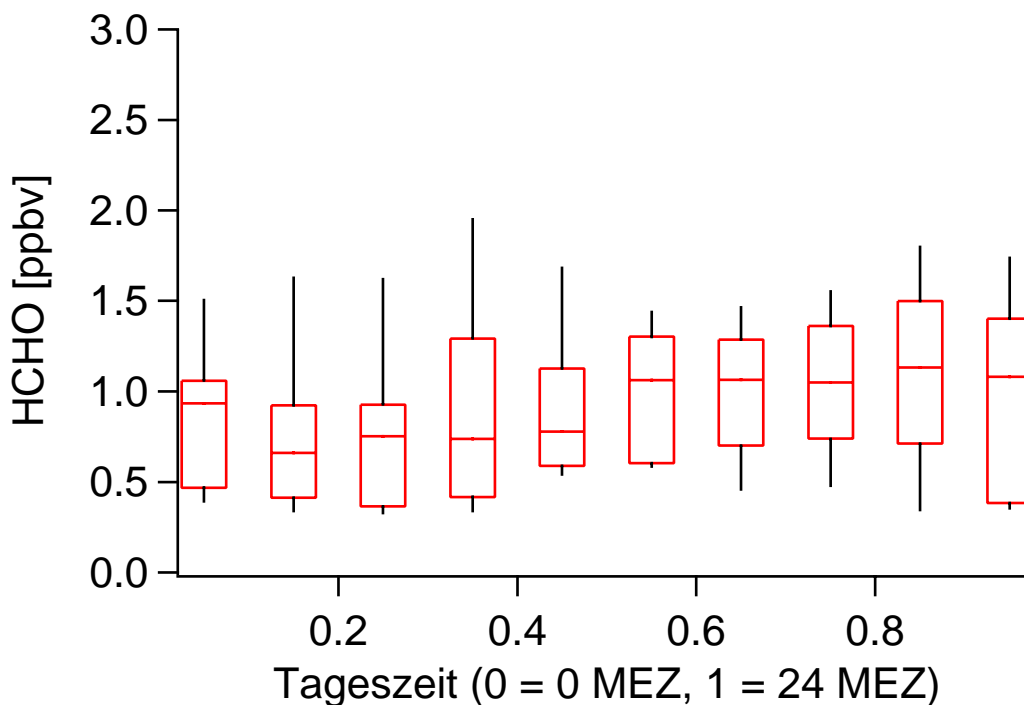


Abbildung 7.21: Darstellung des Tagesgangs des HCHO-Mischungsverhältnisses während der HOHPEX04-Messkampagne in Form des Medians für den oben definierten „sauberen“ Sektor; wie Abb. 7.19

„sauberen“ Sektor (höhere Windgeschwindigkeiten) und den „schmutzigen“ Sektor (niedrigere Windgeschwindigkeiten) (beides hier nicht gezeigt). Letztere Tatsache stellt einen Hinweis darauf dar, dass im Zusammenhang mit dem Transport wahrscheinlich auch die (unter anderem) von der Windgeschwindigkeit abhängige Dicke der Grenzschicht für die Lage des Observatoriums in der Grenzschicht oder der freien Troposphäre spielt. Insgesamt lässt sich also festhalten, dass alle hier aufgeführten Indizien für eine starke Beeinflussung des HCHO-Tagesgangs am Hohenpeißenberg während HOHPEX04 durch Transporteffekte sprechen.

Um diese These zu verifizieren oder gegebenenfalls (zumindest teilweise) zu falsifizieren, bietet es sich an, sowohl für den oben definierten „sauberen“ als auch für den „schmutzigen“ Sektor getrennt Median-Tagesgänge zu berechnen. Ist, wie zunächst vermutet, der Tagesgang hauptsächlich durch das bevorzugte Auftreten nördlicher und östlicher Winde am Nachmittag und Abend zu erklären, dann sollte der abgeleitete Tagesgang für den „sauberen“ Sektor der Form nach eher dem Fall der reinen Photochemie entsprechen. Dass er dies wirklich ganz tut, erscheint allerdings aus statistischen Gründen von vornherein eher unwahrscheinlich, da in die Berechnung im ungefilterten Fall mehr als doppelt so viele Datenpunkte aus dem „sauberen“ Sektor im Vergleich zum „schmutzigen“ Sektor eingehen. Die beiden Darstellungen der so gefilterten Tagesgänge finden sich in den Abbildungen 7.21 und 7.22.

Man sieht, dass der Tagesgang im „sauberen“ Sektor zu allen Tageszeiten niedriger liegt als im „schmutzigen“ Sektor, so dass das arithmetische Mittel der Medianwerte im ersten Fall 925, im zweiten Fall 1285 *pptv* beträgt. Der Unterschied zwischen

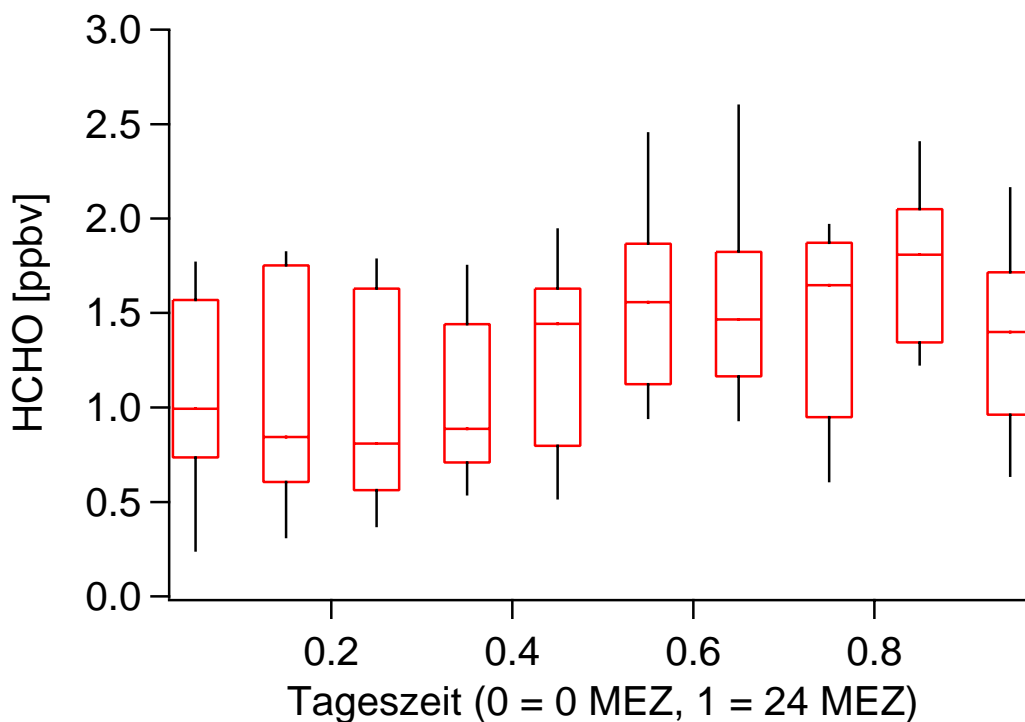


Abbildung 7.22: Wie Abb. 7.21, aber für den „schmutzigen“ Sektor

den beiden Fällen ist aber in der zweiten Tageshälfte allgemein deutlich größer als in der ersten Tageshälfte, vor allem, wenn man die Bereiche JDF (engl. Julian Day Fraction) = 0–0,4 und $JDF = 0,4–1$ zusammenfasst ($\min(\Delta)_{0–0,4} \approx 56 \text{ pptv}$, $\max(\Delta)_{0–0,4} \approx 182 \text{ pptv}$, $\min(\Delta)_{0,4–1} \approx 320 \text{ pptv}$, $\max(\Delta)_{0,4–1} \approx 676 \text{ pptv}$).

Die Amplitude des Tagesgangs ist für den „schmutzigen“ Sektor mit 999 pptv etwa doppelt so hoch wie für den „sauberen“ Sektor, wo sie nur 472 pptv beträgt. Dagegen ist aber der Verlauf des Tagesgangs in beiden Fällen praktisch *gleich* mit einem raschen Anstieg der Konzentration tagsüber (im „sauberen“ Sektor im Schnitt etwas früher ($JDF = 0,4–0,5$) als im „schmutzigen“ ($JDF = 0,5–0,6$)), einem weiter stabilen und besonders im „schmutzigen“ Sektor abends weiter steigenden HCHO-Mischungsverhältnis sowie einem nächtlichen Abfall, der im „sauberen“ Sektor hauptsächlich in der zweiten, im „schmutzigen“ Sektor mehr in der ersten Nachthälfte stattfindet. Von diesem häufigsten Fall weichen aber auch hier die *einzelnen* Tagesgänge teils stark ab. Man kann also feststellen, dass damit nicht nur im Nordostsektor der Tagesgang von dem abweicht, was man naiv aus der reinen Photochemie erwarten würde und was einige Autoren von Messungen berichten (z.B. Grosjean [1988], Arlander *et al.* [1990] (maritime Reinluftgebiete im Pazifik und im Indischen Ozean), Possanzini *et al.* [1996], Müller [1997] und Christensen *et al.* [2000]). Müller [1997] findet allerdings an der Bodenmessstation Melpitz (Sachsen) in Luftmassen, die vom etwa $40 \text{ km} \equiv 2–4 \text{ h}$ Transportzeit entfernten Ballungsraum Leipzig beeinflusst ist, ebenfalls einen weiteren Anstieg beziehungsweise ein Maximum der HCHO-Konzentrationen am Abend. Dies wird in der genannten Studie mit der Superposition von Primäremmissionen mit einem Maximum am Abend und der

photochemischen Sekundärproduktion mit einem Maximum am frühen Nachmittag erklärt.

Am Hohenpeißenberg hat der Tagesverlauf der HCHO-Konzentration aber eventuell mit einer Entkopplung der Luftmassen von der bodennahen Grenzschicht im Bereich der Messstation von der zweiten Nachthälfte bis zum Vormittag zu tun, welche die trockene Deposition wirksam unterbindet oder zumindest signifikant abschwächt. Insbesondere bei schwachem Horizontalwind (die gemessene Windgeschwindigkeit bewegte sich während HOHPEX04 im Wesentlichen zwischen 2,5 und 10 m/s , im Winkelbereich außerhalb der Hauptwindrichtung von $\approx 250 \pm 20^\circ$ meist unter 7 m/s) fehlt Scherungsturbulenz, so dass eine nachts ausbildende Bodeninversion sich nach Sonnenaufgang nur zögerlich auflöst. Andererseits erscheint ein so spätes Ansteigen der bodennahen Grenzschicht (falls dieses mit dem beobachteten starken Anstieg erst um die Mittagszeit in HCHO identisch ist) im Sommer eher ungewöhnlich. Unterstützt wird die These allerdings durch Beobachtungen von *Meixner* [2005], der aus fast jeden Morgen auftretenden, plötzlichen Sprüngen in den Ozon-, CO-, NO_y-, NO_x-, NH₃-, HONO- und RO₂-Daten, die am Observatorium selbst und an einer am Fuße des Berges gelegenen Station (nur Ozon und NO_x) aufgenommen wurden, auf eine solche nächtliche Entkopplung der Bergstation von der bodennahen Grenzschicht schließt. Der Hub zwischen den Nacht- und Tagwerten im Ozon betrug demnach etwa 30 *ppbv*. Das SODAR an der am Fuße des Berges gelegenen Station lieferte während der Kampagne auf Grund einer Störquelle leider nur vertikale Wind-, aber keine Temperaturprofile, so dass eine direkte Bestätigung aus meteorologischen Daten nicht möglich ist.

7.4 Weitere Möglichkeiten der Datenanalyse: Abschätzung des direkten Emissions- und des photochemischen Produktionsanteils am gemessenen HCHO-Mischungsverhältnis

Die von *Possanzini et al.* [1996] und *Christensen et al.* [2000] vorgeschlagene Analyse von Aldehyden nach dem Anteil der Primäremmissionen und der Photochemie mit Hilfe von Acetylen-Daten (Normalisierung durch Bildung des Quotienten Aldehyd/C₃H₄) ist wegen der geringen Datengrundlage bezüglich Propin leider nicht möglich.

Nach *Li et al.* [1997] könnte man aber über eine Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis, PCA) und multiple Regression eine Abschätzung dieser Anteile für HCHO erhalten. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr durchgeführt.

7.5 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Studie zu Formaldehydmessungen am Observatorium Hohenpeißenberg im Sommer 2004 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- 1) An Hand von Korrelationen des HCHO-Mischungsverhältnisses mit der Windrichtung konnten ein „sauberer“ (200–320°) und ein „schmutziger“ Sektor (320–200°) unterschieden werden.

- 2) Für den „sauberen“ Sektor liegen für Daten aus dem Bereich 1200–1600 LT (stärkste Durchmischung der Grenzschicht) Korrelationen mit Ozon ($r = 0,82$), Aceton ($r = 0,80$) und PAN ($r = 0,66$) vor, wobei die Korrelationen mit PAN und Ozon auf photochemische HCHO-Produktion in einer gealterten Luftmasse hindeuten.
- 3) Im „schmutzigen“ Sektor zeigen sich für denselben Zeitraum Korrelationen mit Aceton ($r = 0,95$), CO ($r = 0,90$), Isopren ($r = 0,87$) und NO_y ($r = 0,61$), die eher auf relativ frische Verschmutzung der Luftmassen hinweisen. Die Korrelationen mit NO_y und CO deuten auf primäre Automobilemissionen und allgemein anthropogene Quellen, die Isopren-Korrelation auf einen signifikanten Anteil auch biogener Vorläufer im HCHO-Budget.
- 4) Für CO und NO_y erhöht sich durch Herausfiltern der Tage mit Niederschlag der lineare Korrelationskoeffizient.
- 5) Die Tagesgänge von HCHO weisen wegen der wechselhaften Witterung eine sehr große Variabilität auf. Der gefundene Median-Tagesgang zeigt niedrigere Werte in der zweiten Nacht- und ersten Tageshälfte und höhere Werte in der zweiten Tages- und ersten Nachthälfte. Die Form dieses Tagesgangs ließ sich nur teilweise mit dem gehäuften Auftreten von Winden aus nordöstlicher Richtung („schmutziger“ Sektor) in den Nachmittags- und Abendstunden erklären: Entsprechende Tagesgänge für die Sektoren unterscheiden sich zwar deutlich in der Absoluthöhe und Amplitude, jedoch nicht in ihrem Verlauf. Untersuchungen von Meixner [2005] deuten auf eine nächtliche Entkopplung der Luftmassen am Observatorium von der bodennahen Grenzschicht.

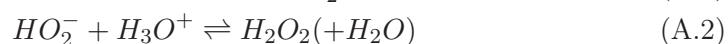
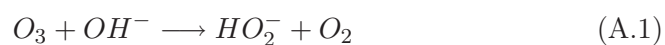
Anhang A

Detaillierte Literaturübersicht

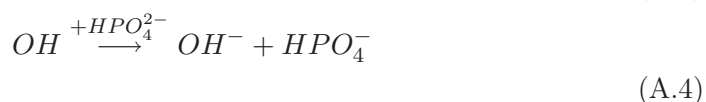
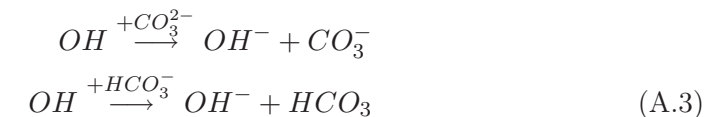
A.1 Kapitel 3

Im Folgenden sollen ausgewählte Ergebnisse früherer Studien, die für eine Ozoninterferenz sowohl des Peroxid- als auch des Formaldehydgerätes relevante Aussagen machen, dargestellt werden.

- Nach *de Meijere* [1979] können in der Methode der „trockenen Ozonisierung“ auf Kieselgel adsorbierte gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ebenfalls adsorbiertem Ozon reagieren. Eine entsprechende Reaktion, die nach dem Criegee-Mechanismus zur Bildung von Carbonylen führt, könnte theoretisch auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die auf PFA (relativ hohe Porosität und Oberflächenrauigkeit¹) adsorbiert sind, stattfinden.
- *Staelin und Hoigné* [1982] zeigten, dass Wasserstoffperoxid unter sauren Bedingungen ($pH < 6$) ein wichtiges Zwischenprodukt beim Ozonabbau in Wasser ist: Einerseits kann es in reinem Wasser direkt beim durch Hydroxidionen initiierten Ozonabbau gebildet werden



andererseits kann es auch in Folge der Hydrolyse organischer Ozonierungsprodukte und anderer „Verunreinigungen“ entstehen



¹Nach Messungen von *Sumner et al.* [2004] beträgt die Oberflächenrauigkeit [\AA] eines dünnen FEP-Teflonfilms / FEP-Teflonfilms / einer PFA-Teflonbeschichtung $> (72 \pm 1) / (160 \pm 24) / (699 \pm 18)$ im Vergleich zu nur (9 ± 3) für wassergespültes Glas.

gefolgt von den Reaktionen A.1 und A.2.

- *Heikes* [1984] untersuchte die Bildung von Wasserstoffperoxid bei der Durchleitung von O_3 durch Wasser in Glas- und Tetrafluoroethylen (TFE) - Waschflaschen. Er kam zu dem Ergebnis, dass zwischen dem gebildeten H_2O_2 und dem verbrauchten Ozon eine stöchiometrische Beziehung besteht, die allein von dem Wasservolumen, nicht aber von der Azidität, der Gesamtzeit des Versuchs und der O_3 -Konzentration abhängt. Je größer das verwendete Volumen war, desto höher lag das Verhältnis des gebildeten H_2O_2 zum verbrauchten O_3 , das heißt umso effizienter war die Produktion. Eine höhere Azidität erhöhte die Raten des Ozonverlustes und der H_2O_2 -Produktion, was den Ergebnissen der *Stahelin und Hoigné* [1982]-Studie widerspricht, die im ratenlimitierenden Schritt eine Initialisierung durch OH^- annimmt. Auch ist demzufolge die Rate von Reaktion A.1 zu klein, um beobachtete H_2O_2 -Konzentrationen aus Laborexperimenten zu erklären. Bei Verwendung der TFE-Flaschen waren die Produktions- und Destruktionsraten ebenfalls wesentlich erhöht, ohne die in den Glasflaschen gefundene Stöchiometrie zu ändern, was mit einer verstärkten O_3 - H_2O -Oberflächenchemie oder einer O_3 -Reaktion mit ungesättigten Bindungen im Teflonpolymer erklärt wurde. Die Resultate wurden insgesamt interpretiert als eine Kombination aus Oberflächen- und Flüssigphasenchemie, die eine Oberflächenadsorption und/oder -reaktion von O_3 mit nachfolgender Reaktion der Produkte mit Wasser oder darin enthaltenen Verunreinigungsspuren einschließt: Zunächst adsorbiert Ozon auf einer begrenzten Anzahl von aktiven Stellen der Glasoberfläche ($\approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), wo es eine oder mehrere der Spezies O , O_2 , O_3 , O^- , O_2^- , O_3^- , O_2^{2-} , O_3^{3-} durch Dissoziation und/oder Elektronenabstraktion von Oberflächenkomponenten wie CaO , SiO , Al_2O_3 , MgO und so weiter bildet. Wenn nun das adsorbierte O_3 und/oder die sekundär entstandenen Spezies mit Wasser und seinen Ionen H_3O^+ und OH^- reagieren, werden OH , HO_2 , HO_3^+ , OH^- , HO_2^- und so fort gebildet, welche schließlich bei der Desorption oder in der Flüssigphase zu H_2O_2 reagieren. Auch Spuren von Verunreinigungen im Wasser könnten demnach mit den Oberflächenoxiden reagieren, um H_2O_2 oder organisches Peroxid zu bilden. Außerdem könnten (was auch indirekt für die HCHO-Interferenz von Bedeutung sein würde) nach *Aika und Lunsford* [1977], *Aika und Lunsford* [1978], *Takita und Lunsford* [1979], *Takita* [1980] und *Iwamoto und Lunsford* [1980] auf Glasoberflächen bei der durch die Metalloxide katalysierten Oxidation organischer Verbindungen wie Alkanen und Alkenen durch O^- , O_2^- und O_3^- organische Radikale und Hydroxidionen entstehen. Der Vorgang verläuft über die Abstraktion eines H-Atoms von dem organischen Material und führt zur Bildung von oberflächenadsorbiertem OH^- oder HO_2^- und einem organischen Radikal. Die organischen Radikale können dann zu organischem Peroxid und partiell oxidierten Verbindungen wie HCHO weiterreagieren.
- *Wu et al.* [1984] untersuchten mit Hilfe von Fluoreszenz-Spektroskopie die Reaktionen von gasförmigem Ozon mit den auf Kieselgel oberflächenadsorbierten polyzyklischen Aromaten Perylen und Benzo[a]pyren. Je geringer die Beladung des Substrats mit den genannten Verbindungen war, umso schneller liefen die Reaktionen ab. Für sehr geringe Beladung war der Abbau zeitlich exponentiell und die Abbaurate proportional zur Ozonkonzentration.

- *Tanner et al.* [1986] berichten von einer O₃-Interferenz bei einer H₂O₂-Messung, die der in dieser Arbeit verwendeten Methode ähnelt. Allerdings verwendeten diese Autoren zur Überführung des Wasserstoffperoxids in die Flüssigphase Waschflaschen beziehungsweise Diffusionsschubler. Die beobachtete Interferenz ist der Studie zu Folge auch nicht konstant im Sinne einer linearen Korrelation mit der Ozonkonzentration, sondern von weiteren Parametern abhängig, obwohl kommerziell erhältliche komprimierte Luft als Trägergas verwendet wurde. Hier konnte die Interferenz durch Zugabe eines geringen Flusses von 200 *ppmv* NO in den Messgasstrom (2 *l/min*) unterbunden werden, wobei in einer Mischungskammer vor der Peroxidmessung eine Reaktionszeit von etwa 8 *s* gewährt wurde.
- *Keuken et al.* [1988] fanden mit einem röhrenförmigen, mit einem Film von Stripperlösung (wässrige Na₃PO₄-Pufferlösung + p-Hydroxyphenylessigsäure + HCHO) überzogenen Versuchsaufbau eine Ozoninterferenz mit Bildung von H₂O₂, wenn die Analysenluft nicht mit NO titriert wurde. Die Artefaktbildung hing demnach von der O₃-Konzentration, dem Material der Röhrenoberflächen und der Aufenthaltszeit der Luft in der Röhre ab. Bei 100 beziehungsweise 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon wurde ein Artefakt von 0,1 beziehungsweise 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ H₂O₂ gemessen. Unter Normalbedingungen entspräche dies in etwa $\frac{132 \text{ pptv}}{93 \text{ ppbv}} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ pptv/ppbv}$.
- Die Studie von *Rodler und Birks* [1994] konnte zeigen, dass die Isoprenoxidation unter anderem durch Ozon auf adsorbierenden Substraten eine wichtige Interferenz beim DNPH-Kartuschenverfahren für die HCHO-Messung darstellt. Die Autoren verweisen darauf, dass eine ähnliche Formaldehydproduktion auch aus der „In situ“-Reaktion von Isopren und anderen Alkenen mit Ozon auf geeigneten Substraten resultieren könnte.
- *Schutt et al.* [1996] konnten zeigen, dass auf Kieselgel adsorbierte aromatische Verbindungen (Naphthalin, α -Aminonaphthalin und α -Bromonaphthalin) auch in ihrem angeregten Zustand mit Ozon reagieren. Da der oxidative Abbau praktisch aller organischer Verbindungen über Carbonyle als Zwischenprodukte abläuft, ist auch dies ein Hinweis auf eine mögliche Formaldehydbildung durch Ozonierung auf adsorbierenden Substraten, obwohl in dieser Studie die Produkte nicht charakterisiert wurden.
- Die Ergebnisse von *Hasson et al.* [2001b] und *Hasson et al.* [2001a] demonstrierten neben einigen anderen Studien (siehe Literatur Kapitel 6), dass bei der Gasphasen-Ozonolyse von Alkenen in feuchter Luft Peroxide gebildet werden. Für Ethen, Trans-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten wurden Ausbeuten von 0,39, 0,24 und 0,1 für die Criegee-Radikale gefunden, die mit Wasser fast vollständig zu Peroxiden weiterreagieren. Für 1-Buten, 1-Penten, 1-Okten, Methylcyclohexan, β -Pinen, Camphen und Isopren lagen die entsprechenden Werte bei 0,27, 0,29, 0,36, 0,18, 0,28, 0,31 und 0,27. Alkene könnten neben anderen organischen Verbindungen eventuell aus dem Membranmaterial durch die PTFE-Beschichtung in die Pumpenkammer gelangen. Ein solcher Mechanismus würde eine Abhängigkeit der H₂O₂-Interferenz vom Wassergehalt der Luft implizieren.

- *Thomas et al.* [2001] fanden in Laborexperimenten eine Produktion unter anderem von Formaldehyd, wenn monomolekulare Schichten von endständigen Alkenen wie Allyltrichlorosan und Oktenyltrichlorosan Ozon ausgesetzt wurden. Dabei wurde sowohl unter trockenen als auch feuchten Bedingungen HCHO mit Hilfe von IR-Spektroskopie in der Gasphase über der Schicht nachgewiesen (Ausbeute relativ zum reagierenden Ozon $0,5 \pm 0,1$ (trocken) bzw. $0,22-0,28$ (feucht)). Die Abnahme der Ausbeute für die Gasphase unter feuchten Bedingungen wurde in der Studie zurückgeführt entweder auf 1) eine mögliche Stabilisierung des wahrscheinlich entstehenden primären Ozonids oder auf 2) die Verringerung der Reaktionsoberfläche durch Tröpfchenbildung oder 3) eine Verstärkung der HCHO-Aufnahme auf die Wände der Reaktionskammer. Zumindest Letzteres konnte durch Gasphasenmessungen von HCHO unter trockenen und feuchten Bedingungen in der Versuchskammer verifiziert werden.
- *Kormann et al.* [2003] fanden in einer Untersuchung zur Ozoninterferenz desselben HCHO-Gerätes, welches in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, aus stratosphärischen Korrelationen von Ozon mit HCHO beziehungsweise aus Labormessungen die schon in der Einleitung erwähnten Werte von $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ pptv/pptv}$ und $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ pptv/pptv}$. Nach Ansicht der Autoren deuten die Ergebnisse der Studie eher auf eine direkte Interferenz der Hantzsch-Messtechnik bezüglich Ozon und nicht eine Produktion von HCHO auf Oberflächen im Einlass. Doch sei eine Sekundärproduktion von HCHO bei der Ozonproduktion während der Laborstudie nicht völlig auszuschließen.

A.2 Kapitel 4

- Die wahrscheinlich ersten einigermaßen zuverlässigen Messungen in der Gasphase, die mit der Luminol-Chemilumineszenztechnik durchgeführt wurden, stammen von *Kelly et al.* [1979] und *Farmer und Dawson* [1982]. Diese Autoren registrierten $0,3-3,0 \text{ ppbv}$ H_2O_2 nahe Boulder (Colorado) beziehungsweise zwischen < 1 und 4 ppbv in Tucson (Arizona).
- Viele der frühen Messungen von Peroxiden in der Troposphäre in den 80er Jahren erfolgten in Wolken- und Regenwasser. Manche Studien leiteten daraus aber entsprechende Gasphasenkonzentrationen ab. *Kelly et al.* [1985] registrierten in Wolkenwasserproben aus nichtunterkühlten, stratiformen Wolken Peroxidkonzentrationen, die von $0,1 \mu\text{M}$ bis zu über $100 \mu\text{M}$ reichten, wobei Regenproben sowie Wolkenwasserproben aus ausregnenden und nicht ausregnenden Wolken die gleichen Medianwerte von weniger als $10 \mu\text{M}$ und ähnliche Konzentrationsverteilungen lieferten. Zusätzliche Untersuchungen zeigten, dass in den meisten Fällen das Gesamtperoxid praktisch nur aus H_2O_2 bestand. Nur in einigen wenigen Messdaten zeigten sich nach selektiver Zerstörung von H_2O_2 noch Signale, die auf das Vorhandensein organischer Peroxide hindeuteten. Aus der Flüssigphasenkonzentration in nicht ausregnenden Wolken wurden maximale potentielle Gasphasenmischungsverhältnisse für H_2O_2 berechnet, welche im Median bei $0,1 \text{ ppbv}$ und im Maximum bei 1 ppbv lagen.

- *Heikes et al.* [1987] berichten über H_2O_2 -Messungen in der Gasphase der unteren Troposphäre im Herbst 1984 über dem Osten der Vereinigten Staaten. Die Messungen fanden dabei vorwiegend in der „Warmsektorluft“ synoptischer Systeme statt. Die beobachteten Mischungsverhältnisse lagen zwischen der Nachweisgrenze von $0,2 \text{ ppbv}$ (Signal-zu-Rausch-Verhältnis 3) und $4,1 \text{ ppbv}$. Die Autoren stellen fest, dass die Mischungsverhältnisse in Bodennähe generell niedriger lagen als in den Schichten darüber. Maxima wurden knapp oberhalb von Wolkenschichten registriert, welche sich unterhalb von Temperaturinversionen befanden, außerdem ein Breitengradient in den unteren Schichten und über den Wolken, nicht aber in größeren Höhen zwischen 3 und $3,5 \text{ km}$. Die Studie stellte Vermutungen an, wonach die erhöhten Mischungsverhältnisse oberhalb der Wolken sowohl auf die dort erhöhte Strahlung (hohe Albedo) als auch auf die ablaufende Chemie in der Wolke (H_2O_2 -Produktion) in Kombination mit Ausmischen oder Verdampfen dieser Wolken zurückzuführen sein könnte. Die letztere Möglichkeit wurde aber auf Grund der relativ kurzen geschätzten Aufenthaltsdauer der Luft in der Wolkenschicht und den hohen SO_2 -Mischungsverhältnissen unterhalb der Schicht ausgeschlossen. Auch Advektion aus südlicheren Breiten könnte der Studie zu Folge ein Grund für die beobachteten Werte zumindest in Höhen mehr als 300 m oberhalb der Wolken gewesen sein, wobei die Inversion die Verlustprozesse am Boden zusätzlich abschwächen würde. Desweiteren wurde während dieser Messungen eine inverse Beziehung zwischen SO_2 und H_2O_2 beobachtet, die als Beleg für den Langstreckentransport von H_2O_2 aus südlicheren Breiten gewertet wurde. Mit Ozon zeigte H_2O_2 dagegen keine Korrelation.
- Die Studie von *Jacob et al.* [1987] stellt Ergebnisse von Messungen in Dortmund vor, wobei Maxima des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses im Sommer mit bis zu 700 pptv auftraten, während die Werte im Winter zwischen 10 und 30 pptv lagen. Maxima wurden am späten Nachmittag registriert.
- *van Valin et al.* [1987] beobachteten im Februar 1987 über den mittleren USA in der unteren ($1700\text{--}2600 \text{ m}$) freien Troposphäre zwischen 29°N und 41°N während des CURTAIN-Projekts H_2O_2 -Mischungsverhältnisse, die zwischen $0,1$ und $0,9 \text{ ppbv}$ im Winter und 1 bis 10 ppbv im Sommer lagen und einen N-S-Gradienten von $0,04\text{--}0,05 \text{ ppbv}/^\circ$ aufwiesen. In keiner Jahreszeit wurde ein Tagesgang beobachtet.
- *Jacob et al.* [1988] beobachteten in Salvador da Bahia (Brasilien) Maxima schon am frühen Nachmittag, mit Werten zwischen $0,2$ und $3,9 \text{ ppbv}$, die insgesamt etwa dem Fünffachen ihrer Werte aus Mitteleuropa entsprachen.
- *Kok et al.* [1988] maßen in Glendora (Kalifornien) die höchsten H_2O_2 -Konzentrationen in Perioden, die mit der höchsten photochemischen Aktivität zusammenfielen. Die Werte lagen insgesamt zwischen $< 0,1$ und 3 ppbv .
- In der Studie von *Olszyna et al.* [1988], deren Messungen im Sommer und Herbst 1986 an der Bergstation Whitetop Mountain (Virginia) durchgeführt wurden, zeigten sich gut ausgeprägte saisonale Zyklen. Auch Tageszyklen mit Werten, die tagsüber etwa 26% höher lagen als nachts, konnten nachgewiesen werden. Das Mittel des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses lag bei $0,57 \text{ ppbv}$ mit

Extrema von 20 *pptv* und 2,6 *ppbv*. Starke Korrelationen mit O₃, der Temperatur und dem Taupunkt und eine schwache Korrelation mit der Einstrahlung wurden registriert.

- *Sakugawa und Kaplan* [1988, 1989] stellten zwischen August 1985 und September 1988 in Los Angeles und Umgebung ebenfalls starke saisonale Schwankungen des H₂O₂-Mischungsverhältnisses fest, wobei die höchsten Konzentrationen bei starker Sonneneinstrahlung, aber niedrigen Levels von primär emittierten Schadstoffen wie NO, NO₂, NMHCs, CO und SO₂ festgestellt wurden. Die Mischungsverhältnisse bewegten sich im Bereich 0,03–2,04 *ppbv* und zeigten ein Maximum am Nachmittag.
- Die Studie von *Snider et al.* [1988] zur Untersuchung der S(IV)-H₂O₂-Oxidationsrate in einer orographischen Wolke berichtet von Feldmessungen auch organischer Peroxide (Mittel 170 *pptv*) am Elk Mountain (Wyoming). H₂O₂ erreichte dort Werte von im Mittel 190 *pptv*.
- *Barth et al.* [1989] präsentieren winterliche, flugzeuggetragene Gasphasenmessungen von H₂O₂ an der Ostküste der Vereinigten Staaten. Die Mischungsverhältnisse lagen während dieser Studie immer unterhalb von 2,4 *ppbv*, in den meisten Fällen zwischen der NG von 0,2 *ppbv* und 1 *ppbv*. Dass die Mischungsverhältnisse für diese Studie durchweg niedriger liegen als in der *Heikes et al.* [1987]-Studie wurde auf die geringere photochemische Aktivität im Winter im Vergleich zum Herbst zurückgeführt. Vertikalprofile, die im (selbst wolkenfreien) Umfeld von Wolken und Zyklonen aufgenommen wurden, zeigen eine hohe Variabilität, wobei Maxima nahe Dunstschichten und Gewittern registriert wurden. Die Mischungsverhältnisse des gesamten organischen Peroxids waren während aller Messungen vernachlässigbar klein gegenüber H₂O₂.
- *Cohen et al.* [1989] registrierten während Feldmessungen in Delaware (Ohio) und Whiteface Mt. zwar starke Schwankungen des H₂O₂-Mischungsverhältnisses über den Tagesverlauf (zwischen 0,1 *ppbv* und etwa 2,8 *ppbv*), aber keinen regelmäßigen Tagesgang.
- Das gleiche gilt für *Daum* [1989], der bei Flugzeugmessungen über den östlichen Vereinigten Staaten eine große Variabilität der Messdaten von Tag zu Tag beobachtete (insgesamt zwischen weniger als 0,2 und 8 *ppbv*), welche in der Studie auf das Auftreten verschiedener Luftmassen mit unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen zurückgeführt wurde. Wasserstoffperoxid zeigte sich als in allen Messhöhen signifikant vorhanden, während das Vorhandensein von SO₂ sich hauptsächlich auf die Grenzschicht beschränkte. Das in der atmosphärischen Grenzschicht gemessene Mischungsverhältnis reichte dabei nicht zur vollständigen Oxidation des dort angetroffenen SO₂ aus.
- Bei den weltweit ersten *spezifischen* Messungen von organischem Peroxid in München im Mai 1988 [*Hellpointner und Gäb*, 1989] wurden maximal 15 *pptv* HMHP und 0,18 *ppbv* CH₃OOH registriert.
- *Becker et al.* [1990] konnten mit Hilfe von TDLAS-Messungen zeigen, dass Wasserstoffperoxid in Wäldern aus der Reaktion von Ozon mit Terpenen wie

Isopren gebildet wird (Ozonolyse). Die Bildung von H_2O_2 wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf wegen der direkten Reaktion des aus einem instabilen Ozonid entstehenden, schwingungsangeregten Carbonyloxid- oder Criegeeradikals ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}^*$) mit Wasserdampf verstärkt. Nach den Ergebnissen dieser Studie kann die Bedeutung dieser letzteren Reaktion in Wäldern größer sein als die Selbstreaktion von Radikalen und damit eine Rolle beim sogenannten „Waldsterben“ spielen. Auch andere Studien kamen zu dem Ergebnis, dass die Ozonolyse unterschiedlicher Alkene wie Isopren, Ethen, α -Pinen, Trans-2-buten oder 2,3-Dimethyl-2-buten zur direkten Bildung von H_2O_2 und/oder organischen Peroxiden wie MHP, HMHP sowie 1-Hydroxyethylhydroperoxid führt, teils ohne die Notwendigkeit des Vorhandenseins von HO_x (z.B. *Hasson et al.* [2001b] und *Hasson et al.* [2001a]). Um einen Überblick zu bekommen siehe zum Beispiel *Jackson und Hewitt* [1999], und bezüglich des relativ komplizierten Reaktionsmechanismus und der Bedeutung des Wasserdampfs sei auf die neuere Arbeit von *Anglada et al.* [2002] verwiesen.

- *Daum et al.* [1990] stellten im Sommer 1987 bei Flugzeugmessungen in Ohio (bis 5,5 km Höhe) ein Maximum in der Vertikalverteilung von H_2O_2 ($< 0,2\text{--}7$ ppbv) nahe der Obergrenze der atmosphärischen Grenzschicht fest. Die Variabilität des Mischungsverhältnisses war sehr hoch, von Tag zu Tag und sogar innerhalb desselben Tages und in derselben Höhe. Unter Bedingungen mit niedrigem $[\text{NO}_x]$ zeigte sich eine deutliche Korrelation mit Wasserdampf.
- *Gallagher et al.* [1991] finden während des „Great Dun Fell“-Experiments (siehe auch Abschnitt 6.2.2), dass a) das H_2O_2 -Mischungsverhältnis deutlich mit der Höhe zunahm, wenn die Grenzschicht verschmutzt war und b) Maxima der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse bei Sonnenschein oberhalb der Wolken nah an den Wolkenoberflächen beziehungsweise -oberkanten gefunden wurden (bis zu 10 mal höher als in der Grenzschicht).
- *Hewitt und Kok* [1991] registrierten in Niwot Ridge (Colorado) im Sommer 1988 mit einer Kryofalle und HPLC-Trennung Maxima organischer Peroxide von 3,3 ppbv (HMHP), 0,7 ppbv (CH_3OOH), 0,6 ppbv (1-Hydroxyethylhydroperoxid, 1-HEHP) und 0,2 ppbv (Ethylhydroperoxid, EHP), die zeigen, dass Methylhydroperoxid zumindest in Bodennähe nicht das mit der höchsten Konzentration vorkommende organische Peroxid sein muss. Außerdem wurden fest Anzeichen eines Tagesgangs mit Nachmittagsmaxima und Nachtminima festgestellt.
- Aus Messungen von H_2O_2 in grönländischem Eis folgerten *Sigg und Neftel* [1991] einen regionalen Anstieg des troposphärischen H_2O_2 von 50% in den letzten 200 Jahren, wobei der größte Anstieg dieser Studie zu Folge am Ende des betrachteten Zeitraumes 1960–1988 erfolgte.
- In der Studie von *Tsai et al.* [1991] zu H_2O_2 in der Grenzschicht in der Umgebung von Los Angeles wurden mit einem eindimensionalen Chemie-Transport-Modell im Vergleich mit Messungen die wichtigsten Faktoren bestimmt, welche den dort relativ starken $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -Tagesgang beeinflussen. Dabei wurden speziell die Parameter $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$, die Emissionsraten von NO_x und NMHCs, die Depositionsgeschwindigkeit von H_2O_2 und die Höhe der

Inversion (Grenzschichtdicke) untersucht. Es stellte sich heraus, dass unter wolkenfreien Bedingungen die H_2O_2 -Konzentrationen am frühen Nachmittag, wenn $[\text{O}_3]$ maximal und $[\text{NO}_x]$ minimal war, ihr Maximum erreichten. Die Studie kommt zu dem Ergebnis, dass $[\text{H}_2\text{O}_2]$ unter den lokalen, stark verschmutzten Bedingungen am sensitivsten gegenüber der NO_x -Emissionsrate und dem Verhältnis $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ war, während die Depositionsgeschwindigkeit, die Grenzschichthöhe und die Emissionsrate der NMHCs weniger wichtig waren.

- *Ayers et al.* [1992] schätzten aus Messungen für die „Hintergrund“-Station Cape Grim (Tasmanien) (Februar 1991 - März 1992) das Gesamtperoxid im Mittel auf bis zu 0,9 *ppbv* ab, wobei die Annahme gemacht wurde, dass ROOH hauptsächlich aus Methylhydroperoxid besteht. Das Maximum für H_2O_2 wurde im Sommer beziehungsweise bei Sonnenuntergang, das Minimum im Winter beziehungsweise bei Sonnenaufgang beobachtet.
- Messungen von Wasserstoffperoxid in der Gasphase und in Regenproben im Herbst 1988 auf dem Atlantik an Bord des deutschen Forschungsschiffes *Polarstern* zeigten einen Anstieg der Gasphasen-Mischungsverhältnisse von 45 *pptv/°* zwischen 50°N und dem Äquator, wobei der Tagesgang ein tägliches Maximum etwa um Mitternacht aufwies [*Jacob und Klockow*, 1992]. Die Größe des Gradienten liegt genau in dem schon von *van Valin et al.* [1987] angegebenen Bereich. Dem Maximum am Äquator von etwa 3,5 *ppbv* folgten generell höhere Mischungsverhältnisse in der Süd (SH)- als in der Nordhemisphäre (NH) mit einem klaren Tagesgang. Dort wurde auch eine Korrelation des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses mit der UV-Strahlungsintensität, Wasserdampf, Ozon, CO und der Temperaturdifferenz zwischen Meeresoberflächen- und Lufttemperatur beobachtet, während diese Korrelationen in der NH als durch andere Einflüsse verdeckt interpretiert wurden.
- *Ray et al.* [1992] zeigen Vertikalverteilungen von H_2O_2 -Mischungsverhältnissen aus Arkansas (USA), die in verschiedenen Jahreszeiten gewonnen wurden und die immer Maxima bei etwa 2 *km* Höhe aufweisen.
- In Schweden demonstrierten *Ross et al.* [1992] im Sommer für eine Wald- (Jädraås) und eine Bergstation (Åreskutan) mit Hilfe isentropischer Trajektorien und Ozonmessungen die große Bedeutung von Transportprozessen für die lokalen Peroxidkonzentrationen. Starke Tagesgänge und gemessene Vertikalprofile verdeutlichten auch die Bedeutung turbulenter Mischungsprozesse und der trockenen Deposition. Der Tagesgang der Peroxide an der Bergstation verlief genau umgekehrt wie an der Waldstation mit nächtlichen Maxima (freitroposphärischer Einfluss).
- *Jacob und Klockow* [1993] berichten von fehlenden klaren Tagesgängen von H_2O_2 an der Georg von Neumayer - Station (Antarktis) trotz eines vorhandenen Temperatur-Tagesgangs und einer relativen Feuchte von fast 100%. Die H_2O_2 -Gaskonzentration wird dieser Studie zu Folge hauptsächlich durch das Verdampfungs- beziehungsweise Kondensations-Gleichgewicht des Oberflächenschnees bestimmt.
- *Perros* [1993] stellte wie die Messungen auf der Polarstern während des TROPOZ II - Experiments eine Breitenabhängigkeit von H_2O_2 in der maritimen

Grenzschicht zwischen $60^{\circ}N$ und $60^{\circ}S$ fest. In der Höhenverteilung fand diese Studie Maxima oberhalb der Grenzschicht außer im äquatorialen Bereich. Manchmal wurden Maxima der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse nahe bei Wolken beobachtet.

- Im äquatorialen Pazifik wurde im Winter 1990 (SAGA 3) das Mittel des organischen Peroxid-Mischungsverhältnisses mit $0,64 \text{ ppbv}$ nach oben abgeschätzt [Thompson *et al.*, 1993]. Ein photochemisches Modell berechnete Anteile von 95% beziehungsweise 5% für Methylhydroperoxid (MHP) und Ethylhydroperoxid (EHP) am gesamten organischen Peroxid.
- Auch bei Weller und Schrems [1993] wurde auf dem Atlantik zwischen $48^{\circ}N$ und $63^{\circ}S$ (Winter 1991/92) wieder die Breitenabhängigkeit von H_2O_2 bestätigt, wenn auch ohne Tagesgänge. H_2O_2 wies Mischungsverhältnisse bis zu $1,8 \text{ ppbv}$ in den Tropen auf.
- Bei H_2O_2 -Messungen im Sommer 1991 und 1992 im ländlichen Central Piedmont in North Carolina wurden Korrelationen mit Ozon, der Temperatur, der Sonneneinstrahlung und der relativen Feuchte (letztere negativ) festgestellt [Das und Aneja, 1994].
- Messungen während des „Polar Sunrise“-Experiments 1992 in Alert (Kanada) werden in de Serves [1994] beschrieben. Dabei wird die Photochemie in der dunklen Zeit des Polarwinters mit derjenigen nach dem Sonnenaufgang im Polarfrühling verglichen. Im Dunkeln lagen die Gesamtperoxid-Mischungsverhältnisse zwischen der Nachweisgrenze von 10 pptv und 40 pptv , in der hellen Periode dagegen bei $100\text{--}400 \text{ pptv}$. Für die Variabilität der Peroxidkonzentrationen war in beiden Fällen die Herkunft und damit der Transport von entscheidender Bedeutung.
- Peroxidmessungen von Fels und Junkermann [1994] in den Bayerischen Alpen zeigten ein nicht immer nachweisbares Auftreten organischer Peroxide, wobei die höchsten Mischungsverhältnisse von HMHP und CH_3OOH im Mai gemessen wurden (im Gegensatz zu H_2O_2 , das ein Sommer-Maximum zeigte). Ethylhydroperoxid und Peroxyessigsäure trugen mit weniger als 10% zum Gesamtperoxid bei.
- Die Studie von Slemr und Tremmel [1994] leitete breitenabhängige Depositionsraten für H_2O_2 über dem Atlantischen Ozean ab. Das organische Peroxid wies Mischungsverhältnisse bis zu maximal $1,25 \text{ ppbv}$ auf. Es wurde ein Tagesgang und auch eine Breitenabhängigkeit in ROOH beobachtet.
- Tremmel *et al.* [1994] bestätigen aus Messdaten vom Sommer 1988 in den nordöstlichen Vereinigten Staaten die früheren Beobachtungen eines Maximums im H_2O_2 -Mischungsverhältnis bei etwa 2 km Höhe, das von Ray *et al.* [1992] beschrieben wurde. Das organische Peroxid während der Messungen wurde mit maximal $3,14 \text{ ppbv}$ abgeschätzt. In freitroposphärischer Luft wurden in dieser Studie höhere ROOH-Mischungsverhältnisse festgestellt als in der Grenzschicht; diese wiesen eine starke Wasser-Korrelation auf.

- Ergebnisse von sommerlichen Messungen im Rahmen der „Southern Oxidants“-Studie (SOS) aus einem städtischen Bereich mit hohen NO_x - und einem ländlichen Bereich mit niedrigen NO_x -Konzentrationen in North Carolina finden sich in *Aneja und Das* [1995]. Diese zeigen signifikant unterschiedliche H_2O_2 -Mischungsverhältnisse von im Mittel 0,2 *ppbv* im städtischen und 0,4 *ppbv* im ländlichen Bereich. In beiden Fällen wurden klare Tagesgänge mit Nachmittagsmaxima beobachtet, wobei im städtischen Bereich der H_2O_2 -Tagesgang gegenüber demjenigen von Ozon um 2–3 h nach hinten verschoben war. An der ländlichen Messstation wurden einige Male erhöhte H_2O_2 -Konzentrationen bei Nacht beobachtet. Durch statistische Analyse wurden verschiedene meteorologische und chemische Parameter auf ihren Einfluss auf $[\text{H}_2\text{O}_2]$ hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl im städtischen als auch im ländlichen Bereich H_2O_2 positiv von der Temperatur, der Sonneneinstrahlung und den Ozonkonzentrationen und negativ von NO_x , CO und relativer Feuchte abhing. Die Autoren kommen mit Hilfe einer multivariaten Analyse zu dem Schluss, dass in beiden Fällen sowohl Chemie als auch Transport eine entscheidende Bedeutung für die beobachteten Konzentrationen von H_2O_2 haben.
- In Summit (Grönland) kann nach *Bales et al.* [1995] der Tagesgang in H_2O_2 (deutliche Korrelation mit der Temperatur) durch Ko-Kondensation von Wasser- und H_2O_2 -Molekülen auf der Schneeoberfläche erklärt werden.
- *Watanabe und Tanaka* [1995] beobachteten im städtischen Bereich von Nagoya (Japan) in Langzeitmessungen 1993–1994 H_2O_2 -Tagesgänge mit nachmittäglichen Maxima und Minima etwa um Mitternacht. In der warmen Jahreszeit (März bis September) zeigte sich tagsüber eine Korrelation mit der Sonneneinstrahlung, während die Nachtkonzentrationen gut mit der Windgeschwindigkeit als Indikator für die Grenzschichtdicke korrelierten. In einem Fall wurde während der Passage einer Zyklone nachts ein starker und abrupter Anstieg der Konzentrationen beobachtet, der auf den Abwärtstransport von freitroposphärischer Luft zurückgeführt wurde.
- Im Sommer 1990 und 1992 wurden von *Watkins et al.* [1995a] bei Bodenmessungen an einer ländlichen, waldreichen Station in Alabama um einen Faktor 2 bis 3 höhere Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse festgestellt als bei Messungen an der Bergstation Niwot Ridge in Colorado [*Watkins et al.*, 1995b], während die entsprechenden Werte für Ozon etwas kleiner waren. Dies wurde auf die deutlich höheren Temperaturen in Alabama zurückgeführt, die zu höheren NMHC-Mischungsverhältnissen, insbesondere von Isopren, führten. Die Studie untersuchte die Einflüsse, die die H_2O_2 -Konzentrationen bestimmen, und kam zu dem Ergebnis, dass in dieser Gegend Deposition in der nächtlichen, flachen Grenzschicht ebenso wie Verlustprozesse in Niederschlägen eine wesentliche Rolle in der Modifikation des Tagesgangs spielen. Wenn Perioden mit diesen Einflüssen herausgefiltert wurden, stellten die Autoren eine starke positive Korrelation mit der Temperatur (wahrscheinlich auf Grund der mit diesem Parameter korrelierenden Isopren-Emissionen) sowie eine negative Korrelation mit der relativen Feuchte (wahrscheinlich wegen der höheren Deposition bei größerer Feuchte) fest. Mit Ozon wurde nur eine schwache, positive und mit Wasserdampf keine Korrelation festgestellt, was

mit der größeren Bedeutung der aus der Vegetation stammenden NMHCs für die Peroxyradikalkonzentration begründet wurde. Die H_2O_2 -Konzentration nahm außerdem mit $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ als Maß für die Dauer der photochemischen Prozessierung der Luftmassen zu und mit einer Erhöhung von NO_x signifikant ab. Das relativ größere Verhältnis $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HNO}_3]$ für ein festes NO_x -Mischungsverhältnis weist nach *Sillman* [1995] auf eine deutlich höher liegende Grenze der NO_x -Limitierung der Ozon-Photochemie an dieser Messstation im Vergleich zu der Bergstation in Colorado hin. Die Autoren bemerken schließlich, dass der heterogene Verlust von H_2O_2 durch SO_2 -Oxidation an beiden verglichenen Messstationen auf Grund der niedrigen SO_2 -Konzentration offenbar keine große Rolle spielt.

- Die in der *Ayers et al.* [1996]-Studie in den Messungen gefundenen H_2O_2 -Tages- und Jahresgänge sind antikorreliert zum Ozon-Tages- und Jahresgang. Die Autoren weisen insbesondere auf die Bedeutung des Transports für die instantane Verteilung und die Variabilität der Peroxide in mittleren und höheren geographischen Breiten auf Grund der relativ langen Lebensdauer hin und darauf, dass lokal vorgefundene Peroxid-Konzentrationen sich mitnichten im photochemischen Gleichgewicht befinden müssen.
- *Jackson und Hewitt* [1996] schätzten im Sommer 1994 für einen Eukalyptuswald in Zentralportugal MHP mit maximal 0,1 *ppbv* als Obergrenze ab. Es zeigten sich Tagesgänge mit Maxima tagsüber und Minima nachts und höhere Konzentrationen in kontinental beeinflussten Luftmassen.
- Für die maritime Grenzschicht des tropischen Südatlantik wurden im Rahmen von NASA GTE TRACE A unter anderem für CH_3OOH und H_2O_2 mit einem Boxmodell, einem „Entrainment“-Modell und einem Oberflächen-depositionsmodell Budgets untersucht, um den Einfluss von Deposition und Einmischen aus der freien Troposphäre zu bestimmen [*Heikes et al.*, 1996a]. Durch Einbeziehung der trockenen Deposition wurde eine relativ gute Übereinstimmung des Modells mit den Messungen erzielt mit Depositionsraten von $(4 \pm 4) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für H_2O_2 und $(1,1 \pm 0,5) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für CH_3OOH . CH_3OOH wurde aus der maritimen Grenzschicht neben trockener Deposition durch Ausmischen in die freie Troposphäre entfernt.
- Auf der Ogasawara Hahaajima - Insel im subtropischen Pazifischen Ozean 1000 *km* südwestlich von Tokio wurden im April und Juni 1995 ebenfalls Ozon und H_2O_2 gemessen [*Watanabe et al.*, 1996]. Während die Ozonkonzentration (5–55 *ppbv*) vom April, in dem die Insel unter dem Einfluss kontinentaler Luftmassen stand, zum Juli abnahm, verhielt sich die H_2O_2 -Konzentration (0,1–1,5 *ppbv*) genau umgekehrt, was mit der stärkeren Strahlung im Sommer erklärt wurde. Manchmal wurden bei niedriger relativer Luftfeuchte nachts Zunahmen von $[\text{H}_2\text{O}_2]$ beobachtet, die auf Einmischen von Luft aus der freien Troposphäre zurückgeführt wurden; insgesamt war der nächtliche Depositionsprozess (Verlustraten 0,3–6,5 s^{-1}) stark korreliert mit der relativen Luftfeuchte.
- Ähnlich wie *Sigg und Neftel* [1991] schlossen *Anklin und Bales* [1997] aus Eisbohrkerndaten aus Grönland auf einen regionalen Anstieg des troposphä-

rischen H_2O_2 von $(60 \pm 12)\%$ in den letzten 150 Jahren. Der Anstieg setzte sich dabei seit 1988 fort. Seit 1970 verdreifachte sich nach diesen Analysen außerdem die jahreszeitliche Amplitude in $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Da die Temperatur sich in den letzten 150 Jahren noch nicht signifikant nachweisbar erhöht hatte, schlossen die Autoren einen Temperatureffekt aus. Auch eine eventuelle Veränderung in der saisonalen Schneeablagerung kann demnach nur zu einem kleinen Teil den beobachteten starken Anstieg erklären. Ein kleiner Anteil am Anstieg und der höheren Amplitude lässt sich auf eine Zunahme der UV-B-Strahlung zurückführen, aber nur eine Kombination verschiedener Veränderungen der Troposphärenchemie scheint geeignet, das gesamte Phänomen zu begründen.

- Bei Messungen im Sommer 1995 am Whiteface Mountain (New York) lagen die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse mit Schwankungen von Tag zu Tag zwischen 0,15 und 5,15 *ppbv* (Mittel $(1,61 \pm 0,90)$ *ppbv*) [Balasubramanian und Husain, 1997]. Untersuchungen zum Einfluss dynamischer und chemischer Effekte auf die H_2O_2 -Konzentration zeigten, dass positive Korrelationen mit Ozon und der photochemischen Aktivität während Schönwetterperioden (hohe Temperatur und Strahlung, niedrige relative Luftfeuchte) vorlagen. Die Korrelation mit Ozon wurde auf die Bedeutung von Ozon für die Radikalproduktion an dieser Messstation zurückgeführt. Teilweise wurden nächtliche Maxima in den Ozon- und auch H_2O_2 -Daten beobachtet, die auf ein Einmischen von Luft aus der freien Troposphäre in die flache Grenzschicht hindeuten. Normalerweise zeigte der relativ schwache Tagesgang von H_2O_2 aber ein Maximum während des Tages.
- Langzeitmessungen von H_2O_2 in Melpitz (Sachsen) und Leipzig (Mai 1993 - August 1995) zeigen höhere Konzentrationen im städtischen (Tagesmittel 0,3–0,6 *ppbv*) als im ländlichen Bereich (Tagesmittel 0,15–0,25 *ppbv*) [Gnauk et al., 1997]. Positive Korrelationen wurden mit Ozon, Temperatur und Strahlung, negative mit NO_x , CO und relativer Feuchte beobachtet.
- Während der „Southern Oxidants Study“ (SOS) im Sommer 1995 wurden vom Flugzeug aus über den US-Südstaaten in Höhen bis 3 *km* erstmals H_2O_2 , CH_3OOH (MHP) und HMHP parallel gemessen [Weinstein-Lloyd et al., 1998]. Die gemessenen Median-Mischungsverhältnisse betragen 5,2 *ppbv* für Gesamtperoxid, 2,4 *ppbv* für H_2O_2 , 1,7 *ppbv* für MHP und 0,97 *ppbv* für HMHP. In der freien Troposphäre korrelierte Wasserstoffperoxid mit den Vorläufern Ozon und Wasserdampf. H_2O_2 zeigte im Gegensatz zu primären Schadstoffen kein Maximum in der planetaren Grenzschicht. Die Vertikalgradienten der Peroxide waren zwar im Mittel in den vermessenen untersten 3 *km* der Atmosphäre insignifikant verglichen mit der Variabilität der Messungen, während der einzelnen Messflüge wurden aber Maxima in H_2O_2 und CH_3OOH in etwa 2–3 *km* Höhe registriert.
- Genfa et al. [1999] beobachteten von einem Zeppelin aus entlang der US-Pazifikküste unterhalb 800 *m* ü. NN H_2O_2 -Mischungsverhältnisse, die positive Korrelationen mit O_3 , der Temperatur, der Flughöhe und dem aktinischen Fluss im UV aufwiesen. Gleichzeitig wurden negative Korrelationen mit der relativen Feuchte und (falls ausreichend vorhanden) mit SO_2 festgestellt. Das

vertikale Maximum des Mischungsverhältnisses wurde bis zu etwa 200-300 m über dem Oberrand der maritimen Grenzschicht gemessen.

- Die Studie von *O'Sullivan et al.* [1999] zur NASA GTE - Studie erweitert für den Pazifik ($70^{\circ}S-60^{\circ}N$ und $110^{\circ}O-80^{\circ}W$) sowie den Südatlantik ($40^{\circ}S-15^{\circ}N$ und $45^{\circ}W-70^{\circ}O$) für die gesamte Troposphäre zwischen der Meeresoberfläche und 13000 m Höhe die Kenntnis über die Breitenabhängigkeit von H_2O_2 und CH_3OOH , wobei die früheren Ergebnisse der Schiffsmessungen im Prinzip bestätigt werden. Die beobachtete Breitenabhängigkeit wird oberhalb von 4 km Höhe schwächer und verschwindet oberhalb von 8 km praktisch vollständig. Die vertikalen Maxima finden sich in allen Breiten zwischen 1 und 2 km Höhe über dem Meer. Am Äquator betragen in dieser Höhe die mittleren Mischungsverhältnisse (1600 ± 600) pptv (H_2O_2) beziehungsweise (1400 ± 250) pptv (CH_3OOH), während sie bei geographischen Breiten $> 55^{\circ}S$ oder N auf (500 ± 250) pptv (H_2O_2) beziehungsweise (330 ± 200) pptv (CH_3OOH) sanken. In höheren Breiten der Nordhemisphäre wurden generell etwa um einen Faktor 2 höhere Mischungsverhältnisse gemessen als in der entsprechenden Breite der Südhemisphäre. Die Autoren vermuten, dass dies an lokalen Quellen anthropogener Verschmutzung in diesen Regionen liegt. Im Pazifik wurden die höchsten Peroxidkonzentrationen in Abluftfahnen südlich der Philippinen, nahe Taiwans und vor der Küste Ecuadors registriert. Für die Verteilungen der beiden Spurengase H_2O_2 und CH_3OOH scheint sich global gesehen die Bestimmung durch die Photochemie zu bestätigen.
- Die Studie von *Hutterli et al.* [2001] zu H_2O_2 -Messungen in Summit im Sommer 1996 zeigte, dass, obwohl eine Netto-Produktion von H_2O_2 im Schnee nicht ausgeschlossen werden kann, ein Ausgasen von Wasserstoffperoxid tagsüber aus der Schneedecke und eine nächtliche teilweise Redeposition als physikalische Prozesse ausreichen, um gemessene Gasphasen- und Firnkonzentrationen hinreichend zu erklären. Das starke sommerliche Netto-Ausgasen aus dem Schnee, das mit einem Modell berechnet wurde, sorgt demnach lokal für einen Anstieg der H_2O_2 -Konzentrationen in der Gasphase auf das bis zu Siebenfache und der OH- und HO_2 -Konzentrationen um 70 beziehungsweise 50%. Sauberer Schnee wirkt demnach als Reservoir für H_2O_2 .
- Im Gegensatz zur *Hutterli et al.* [2001]-Studie kommen *Jacobi et al.* [2002] für dieselbe Messstation Summit (Grönland) aus Messungen im Sommer 2000 zu dem Ergebnis, dass H_2O_2 netto eine leichte Deposition auf den Schneeflächen erfährt.
- Die Studie von *Moortgat et al.* [2002] zu Peroxidmessungen während der BERLIOZ-Messkampagne im Sommer 1998 kommt unter anderem zu dem Schluss, dass einige Hinweise darauf bestehen, dass H_2O_2 hier auch eine lichtunabhängige, nächtliche Quelle, wahrscheinlich aus der Reaktion von Ozon mit anthropogenen und/oder biogenen Alkenen aufwies.
- *Morgan und Jackson* [2002] berichten von Peroxidmessungen während des PARFORCE-Projekts in den Sommern 1998 und 1999 in Mace Head (Irland). Dort wurde festgestellt, dass die höchsten H_2O_2 -Konzentrationen während Perioden mit reiner, maritimer Luft gemessen wurden. Außerdem trat bei Advek-

tion der Luftmassen über den Gezeitenbereich der Küste eine signifikante Korrelation mit den Gezeiten zu Tage dergestalt, dass bei Niedrigwasser gleichzeitig mit Bildungsereignissen für Partikel Maxima in der H_2O_2 -Konzentration beobachtet wurden. Die Autoren spekulieren, dass diese ein Ergebnis der Oxidation von chemischen Verbindungen sein könnten, die von den Biota der Gezeitenzone bei Niedrigwasser emittiert werden. Gleichzeitig wurde eine starke Korrelation zwischen dem Tagesmittel des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses und dem Tidenhub beobachtet.

- Auch für die hohen Breiten bestätigt die Studie von *Snow et al.* [2003] zu Messungen während des TOPSE-Experiments von Februar bis Mai 2000 über Nordamerika ($40\text{--}85^\circ\text{N}$) experimentell die Vorhersagen photochemischer Modelle über den negativen Gradienten der Peroxidkonzentrationen vom Äquator zu den Polen in allen Höhen der freien Troposphäre. CH_3OOH zeigte in dieser Studie eine stärkere Variabilität mit Höhe und Jahreszeit. Korrelationen von H_2O_2 mit H_2O wurden während TOPSE, wahrscheinlich wegen der teilweisen Dunkelheit, nicht immer beobachtet. Während des Übergangs vom dunklen Winter zum Frühling entwickelte H_2O_2 in allen betrachteten geographischen Breiten ein deutliches Maximum zwischen 1 und 4 km Höhe. Ein solches Maximum wurde auch für CH_3OOH gefunden, es war aber in hohen Breiten wesentlich weniger deutlich ausgeprägt als in mittleren Breiten. Die Variabilität der Peroxid-Mischungsverhältnisse in hohen Breiten konnte neben der Photochemie zu einem wesentlichen Anteil durch Transporteffekte erklärt werden. So äußerten sich Episoden mit Advektion von Luftmassen aus mittleren und subtropischen Bereichen in erhöhten CH_3OOH -Konzentrationen, während Einmischung stratosphärischer Luft zu extrem niedrigen Peroxidkonzentrationen führte.
- Die Studie von *Chang et al.* [2004] untersuchte in einem Modell für Daten aus PEM-Tropics B die Stärke der verschiedenen Einflüsse (Gasphasenchemie, Deposition auf Seesalzpartikeln, heterogene Halogenchemie auf Seesalzpartikeln, Gasaustausch zwischen Seewasser und Luft und Austausch der Grenzschicht mit der freien Troposphäre), welche die Konzentrationen von H_2O_2 und CH_3OOH in der maritimen Grenzschicht des tropischen Pazifik beeinflussen. Dabei zeigte sich, dass das Einbringen von Ozon aus der freien Troposphäre in die maritime Grenzschicht und die trockene Deposition (windabhängig) die wichtigsten Parameter sind, die $[\text{H}_2\text{O}_2]$ und $[\text{CH}_3\text{OOH}]$ in der Grenzschicht bestimmen. Für H_2O_2 erwies sich daneben auch die nasse Deposition als bedeutend.
- Die Studie von *O'Sullivan et al.* [2004] zu Langzeit- und saisonalen Trends von Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid während des GTE-Experiments über dem Pazifik (1991–2001) kommt zu dem Schluss, dass in der gesamten pazifischen Troposphäre im Herbst die H_2O_2 -Konzentrationen (38 ± 16)% und die CH_3OOH -Konzentrationen (61 ± 15)% höher lagen als im Frühling. Die H_2O_2 - und CH_3OOH -Mischungsverhältnisse weisen Maxima bei etwa 2 km auf, oft genau über einer Wolkenschicht.
- In einer Neubewertung der HO_x -Chemie am Südpol durch *Chen et al.* [2004] zeigte sich, dass die gemessenen HCHO - und H_2O_2 -Konzentrationen in mehr

als der Hälfte aller Fälle innerhalb $\pm 20\%$ konsistent mit OH- und HO₂-Beobachtungen waren. Signifikant zu hohe Modellvorhersagen wurden dagegen für $NO < 50 \text{ pptv}$ und $NO > 150 \text{ pptv}$ festgestellt. Eine Analyse des HO_x-Budgets ergab weiter, dass HCHO- und H₂O₂-Emissionen aus der Schneeoberfläche die größte HO_x-Quelle darstellen (46%, davon 32% aus HCHO und 14% aus H₂O₂). Dabei resultieren 93% des Einflusses von H₂O₂ aus Schneemissionen.

A.3 Kapitel 5

Im Folgenden sollen die Ergebnisse einiger Studien zum Vergleich von HCHO-Mess- und Modelldaten in der Troposphäre im Einzelnen aufgeführt werden: Studien, die Diskrepanzen zwischen Messung und Modell zeigten:

- *Jacob et al.* [1996] berechnen in der unteren Troposphäre (0–4 km) zu hohe, in der mittleren Troposphäre (4–8 km) dagegen zu niedrige HCHO-Konzentrationen im Vergleich mit den Messungen. Sie erklären die Diskrepanz mit einer möglicherweise falschen Simulation der (heterogenen) Chemie (z.B. einer fehlenden Komplexierung von HCHO in maritimem Aerosol) oder aber dem Fehlen einer großen Senke in der maritimen Grenzschicht. *Hauglustaine et al.* [1998] fanden in der kontinentalen Grenzschicht ebenfalls eine solche Tendenz zur Überschätzung der Konzentrationen, während in der mittleren Troposphäre wiederum eine Unterschätzung beobachtet wurde, in Einklang mit einer Unterschätzung der Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (engl. non-methane hydrocarbons, NMHCs). In der oberen Troposphäre zeigte sich in dieser Studie dagegen wieder eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Messung.
- *Ayers et al.* [1997] schlugen die Einführung eines zweiten Reaktionskanals für die Reaktion von CH₃O₂ mit HO₂ vor, der HCHO an Stelle von CH₃OOH produziert, und der im chemischen Mechanismus enthalten ist, welcher in der vorliegenden Studie Verwendung findet. Mit diesem konnten die Diskrepanzen in der genannten Studie beseitigt werden. Die Chemiemodule in den *Arlander et al.* [1995]-, *Ayers et al.* [1997]- und *Weller et al.* [2000]-Studien enthalten allerdings im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit noch keine VOCs außer Methan (engl. non-methane volatile organic compounds, NMVOCs).
- *Jaeglé et al.* [1997] schreiben die Differenzen dem Fehlen einer signifikanten konvektiven Quelle von HO_x-Vorläufern wie CH₃OOH oder H₂O₂ im Modell zu.
- *Jaeglé et al.* [2000] spekulieren, dass eine Reaktion von CH₃OH auf Aerosolen eine zusätzliche Quelle für HCHO in der oberen Troposphäre sein könnte (SASS- und SONEX-Daten über dem Atlantik). Einige Laborexperimente konnten diesbezüglich keine Indizien liefern [*Iraci et al.*, 2002; *Sørensen et al.*, 2002], während andere Autoren von einer möglichen heterogenen Reaktion von OH mit Alkoholen mit bis zu 3 C-Atomen (wie z.B. Methanol) auf (NH₄)₂SO₄ berichten [*Oh und Andino*, 2000, 2001]. *Tabazadeh et al.* [2004] betrachten jüngere Resultate von Messungen in von Biomassenverbrennung beeinflussten Wolken während des SAFARI 2000-Projekts als Beweis für diese

Theorie und machen unterschiedliche relative Feuchten während der verschiedenen Laborexperimente für die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse der früheren Studien verantwortlich.

- *Heikes et al.* [2001] erklären die Differenzen eines Punkt-zu-Punkt-Vergleichs von Mess- und Modelldaten der Messkampagne PEM-Tropics B mit der Varianz der Messmethode als auch der natürlichen Variabilität (Konvektion und Niederschlag). Wenn sie ihre Daten über größere Zeitintervalle mitteln, erhalten sie dagegen eine ziemlich gute Übereinstimmung.
- *Riedel et al.* [1999], *Frost et al.* [2002] und *Kormann et al.* [2003] halten unbekannte HCHO-Quellen (oder im ersteren Fall Langstreckentransport) verantwortlich für die Diskrepanzen. *Kormann et al.* [2003] bemerken, dass in einigen 3D-CTMs, wie zum Beispiel dem auch in dieser Studie verwendeten MATCH-MPIC, das zu niedrig prognostizierte HCHO auf zu niedrige NO-Mischungsverhältnisse in der Tropopausenregion des Modells zurückgeführt werden kann. Die zu niedrigen HCHO-Konzentrationen können dann wiederum zu zu niedrigen HO_x-Konzentrationen im Vergleich zu Messungen führen. Dies wurde ebenfalls öfter beobachtet, wie *Fried et al.* [2003b] feststellen.
- *Chang et al.* [2004] zeigten, dass das *Verhalten*, das heißt die Variabilität, der TRACE-P HCHO-Daten befriedigend durch die Gasphasenchemie mit einem freitroposphärischen Ozoneintrag und der Windgeschwindigkeit (für die parametrisierte trockene Deposition) erklärt werden konnte, ohne trockene Deposition auf Seesalzpartikeln oder Seesalzaerosol-Chemie, die Halogenradikale einschließt. Die *Absolutkonzentrationen* liegen dagegen je nach angenommener Rate der nassen Deposition zwischen 15 und 40% zu niedrig.

Studien, die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell zeigten:

- *Platt und Perner* [1980] fanden Konzentrationen, die mit dem photochemischen Gleichgewicht übereinstimmen.
- *Zhou et al.* [1996] berechneten für das Mauna Loa - Observatorium Mischungsverhältnisse im Einklang mit gemessenem HCHO, wenn sie ebenfalls experimentell bestimmte CH₃OOH-Werte als Randbedingung einsetzten; dasselbe gilt für *Fried et al.* [1997] für Daten, die an einer kontinentalen Bodenstation in den USA aufgenommen wurden, wenn nur Reinluftperioden berücksichtigt werden.
- Auch eine Studie mit Hilfe eines globalen photochemischen 3D-Modells von *Brasseur et al.* [1996] zeigt Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten Messungen aus Hawaii.
- *Junkermann und Stockwell* [1999] kommen zu dem Ergebnis, dass allein die reine Methanchemie nötig war, um HCHO-Daten vom maritimen „Hintergrund“-Observatorium Cape Grim (Tasmanien) zu reproduzieren.
- *Singh et al.* [2000] konnten eine angemessene Übereinstimmung von über dem Atlantik registrierten SASS- und SONEX HCHO-Daten mit Ergebnissen des Harvard 3D-Modells zeigen. Das gleiche Modell lieferte erneut gute Ergebnisse

für die Formaldehydmessungen während der PEM-Tropics B - Kampagne im pazifischen Raum [*Wang et al.*, 2001; *Singh et al.*, 2001].

- *Wagner et al.* [2002] fanden keine signifikante Abweichung ihres Boxmodells von Messungen in der maritimen Grenzschicht während der INDOEX-Kampagne.
- *Cantrell et al.* [2003] und *Fried et al.* [2003b] berichten von einer relativ guten Entsprechung der TOPSE Flugzeugmessungen und ihrem Modell für „Hintergrund“-Bedingungen und Temperaturen $> -45^{\circ}\text{C}$, aber signifikanten und persistenten negativen Abweichungen für Temperaturen $< -45^{\circ}\text{C}$ und schwache Lichtverhältnisse.
- Der TRACE-P-Vergleich von Messungen mit einem Modell [*Fried et al.*, 2003a; *Olson et al.*, 2004] fällt relativ positiv aus außer für Mischungsverhältnisse $> 450 \text{ pptv}$, wo eine negative Abweichung auftritt, sowie in Wolken und von Aerosolen beeinflussten Luftmassen in der maritimen Grenzschicht. Die Abweichung im ersteren Fall könnte den Autoren zu Folge an Transporteffekten (Ungültigkeit der „Steady State“-Annahme) liegen. Außerdem konnte eine negative Abweichung, welche ebenfalls auf Transporteffekte zurückgeführt wurde, in Küstennähe bei höheren HCHO-Mischungsverhältnissen beobachtet werden. Desweiteren stellen diese Studien eine zu niedrig prognostizierte HCHO-Konzentration für Wolkenkorrekturfaktoren CCFs $< 0,5$ fest, während für Faktoren $> 1,7$ eine positive Abweichung auftritt. Dies wurde der Tatsache zugeschrieben, dass in der Realität der CCF nicht wie im Boxmodell konstant gehalten wird, sondern sich im Tagesverlauf ändert und im Mittel keine so extremen Werte beibehält. Nichtsdestotrotz kommen *Olson et al.* [2004] aus Vergleichen ihres Boxmodells mit 3D-CTM-Ergebnissen zu dem Schluss, dass für weite Bereiche der Atmosphäre Transport unbedeutend für das HCHO-Budget ist und dass sich Formaldehyd dort im „Steady State“ befindet.
- *Kormann et al.* [2003] bemerken, dass Messergebnisse der MINOS-Kampagne aus dem Mittelmeerraum mit 3D-CTM-Ergebnissen des Globalmodells MATCH-MPIC in Einklang stehen, welches für Vergleichszwecke in der vorliegenden Studie ebenfalls verwendet wird. Gleichwohl wurden negative Modell-Messungs-Abweichungen in der mittleren und oberen Troposphäre in vom Nordatlantik / Nordamerika kommenden Luftmassen und in an Biobrennstoff-Verbrennungsprodukten reichem Monsun-“Outflow“ aus Indien gefunden [*Scheeren et al.*, 2003].
- Die jüngere Publikation von *Hutterli et al.* [2004] kann HCHO-Mischungsverhältnisse am Südpol trotz der dort relativ langen Lebensdauer mit einem „Photo-Stationary State“ (PSS) - Modell reproduzieren, wenn trockene Deposition im Modell eingeschlossen wird, aber nur, falls ein zusätzlicher Quellfluss von HCHO (Ausgasen aus der Schneeoberfläche) angenommen wird. Dieser Fluss konnte in der genannten Studie unabhängig aus Gradientmessungen oberhalb der Schneedecke, aus Konzentrationsmessungen der in Firn eingeschlossenen Luft und aus der zeitlichen Variation der Konzentration in nah an der Oberfläche abgelagertem Schnee bestimmt werden.

- In der *Singh et al.* [2004]-3D-Modellstudie zu TRACE-P-Daten ist das modellierte HCHO im Rahmen des Fehlers kompatibel mit Messungen.

A.4 Kapitel 6

- *Kelly et al.* [1985] stellten für Wolkenwasserproben von Peroxid aus nicht-unterkühlten, stratiformen Wolken fest, dass gasförmiges SO₂ und H₂O₂ in der Flüssigphase nur selten gleichzeitig in signifikanten Mengen auftraten; meist lag eine Spezies in großem Überschuss vor, in Übereinstimmung mit einer Flüssigphasenreaktion von H₂O₂ mit S(IV), in der die eine oder andere Spezies limitierend wirkt (siehe auch *Seinfeld und Pandis* [1998c]). Als charakteristische Zeit² für den Abbau der limitierenden Spezies wird ein Wert von einer halben Stunde angegeben.
- *Heikes et al.* [1987] (siehe auch Abschnitt 4.2) berichten von Maxima in H₂O₂, die knapp oberhalb von Wolken schichten registriert wurden, welche sich unterhalb von Temperaturinversionen befanden. Innerhalb der tiefliegenden Wolken schichten wurden in dieser Studie viel niedrigere H₂O₂-Mischungsverhältnisse registriert als außerhalb. Die Autoren führten dies auf Reaktionen in wässriger Phase mit SO₂ zurück. Bei einem weiteren Messflug wurde in einer vergleichbaren Situation in größerer Höhe ($\approx 2 \text{ km}$) bei $\text{SO}_2 < 1 \text{ ppbv}$ kaum ein Rückgang in den Wolken beobachtet.
- *Jacob et al.* [1987] registrierten bei H₂O₂-Messungen in Dortmund einen deutlichen Rückgang der Konzentration während Regenfällen.
- *Lind et al.* [1987] zeigten für Daten aus Flugzeugmessungen über dem Pazifik im Januar, dass in der maritimen Grenzschicht das ROOH/H₂O₂-Verhältnis fast 1 erreichen kann, während das gemessene Verhältnis in der freien Troposphäre niedriger lag. In der Nähe von Wolken und Niederschlag fielen die H₂O₂-Konzentrationen deutlich ab, während [ROOH] relativ stabil blieb.
- *Downs et al.* [1989] schätzen für Messungen in Kalifornien den Anteil von ROOH (0,5–0,8 ppbv) am Gesamtperoxid auf 24–40% ab. An einigen Tagen lag dieser Anteil aber auch deutlich höher (bis zu 90%).
- In einer Feldmessstudie zur Bestimmung der S(IV)-Reaktionsrate in einer orographischen Wolke am Great Dun Fell (Großbritannien) [*Penkett et al.*, 1989] wurde ein stark inverses Verhalten von H₂O₂ und SO₂ beobachtet. Das Mischungsverhältnis von Wasserstoffperoxid lag unter 0,5 ppbv.
- Ähnliche Beobachtungen bezüglich H₂O₂ und SO₂ in Wolken machten *Mohonen und Kadlecek* [1989] am Whiteface Mountain (New York) vom Sommer 1986–1987: die gemessenen Konzentrationen gasförmigen Wasserstoffperoxids fielen beim Auftreten von Wolken, oft abrupt, unter die Nachweisgrenze, und blieben dort, so lange SO₂ mit Mischungsverhältnissen von mindestens 1 ppbv vorhanden war. Sank [SO₂] weiter, dann erfolgte selbst noch innerhalb der

²Die charakteristische Zeit für den Abbau ist hier definiert als Quotient aus dem potentiellen Partialdruck der limitierenden Spezies und der anfänglichen Reaktionsrate, ausgedrückt als potentieller Partialdruck pro Zeit.

Wolken wieder ein langsamer Anstieg der H_2O_2 -Konzentration. Es zeigte sich, dass bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen in Wolken $[\text{H}_2\text{O}_2]$ durchaus nicht auf sehr niedrige Level abfallen muss, zumindest solange die Wolke keinen Niederschlag bringt und der Flüssigwassergehalt nicht sehr hoch ist. Teilweise stiegen in solchen Fällen die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse bis auf über 1 *ppbv*, wobei diese Beobachtung auf Advektion und nicht in situ chemische Produktion in der homogenen Wolke (reine Flüssigphase) zurückgeführt wurde.

- *Gunz und Hoffmann* [1990b] stellten fest, dass Schneeproben, die bei einem Niederschlagsereignis gleichzeitig mit Regenproben in tieferliegender Höhe gesammelt wurden, weniger H_2O_2 enthielten, was die Autoren auf unterschiedlich effiziente „Auswasch“-Mechanismen für Regen und Schnee zurückführten.
- *Gallagher et al.* [1991] kommen in einer Studie zum schon oben erwähnten „Great Dun Fell“-Experiment, in der speziell die Einmischung von Luft in eine orographische Wolke untersucht wurde, zu dem Ergebnis, dass a) das H_2O_2 -Mischungsverhältnis deutlich mit der Höhe zunahm, wenn die Grenzschicht verschmutzt war, b) Maxima der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse bei Sonnenschein oberhalb der Wolken nah an den Wolkenoberflächen beziehungsweise -oberkanten gefunden wurden (bis zu 10 mal höher als in der Grenzschicht) und c) das Einmischen dieses H_2O_2 in die Wolke einen erheblichen Einfluss auf die Chemie in der Wolke hatte. Die Untersuchungen legten außerdem nahe, dass durch Einmischen von Luft in Wolken die „Auswascheffizienz“ deutlich niedriger liegen kann, als es Modelle teilweise prognostizieren (so zeigte auch die Studie PEM-Tropics A (Herbst 1996) im tropischen Pazifik, dass diese „Auswascheffizienz“ dort nur bei 0,55–0,7 für H_2O_2 liegt und für CH_3OOH sogar vernachlässigbar klein ist [*Cohan et al.*, 1999]). Die Autoren weisen darauf hin, dass dieser Einmischprozess vor allem in Cumuluswolken mit einem Flüssigwassergehalt, der nur dem 0,3–0,5fachen des adiabatischen Werts entspricht (nach *Liljequist* [1984b] $> 4 \text{ g/m}^3$ im Zentrum, aber deutlich unter 1 g/m^3 im Randbereich eines Cb), aber auch in Stratocumuluswolken sogar eine größere Rolle spielen sollte als in der nahezu adiabatischen Wolke am Great Dun Fell. Die Studie zeigt schließlich, dass H_2O_2 ein relativ guter Indikator für ein solches Einmischen von externen Luftmassen in Wolken ist.
- *Hewitt und Kok* [1991] (siehe auch Abschnitt 4.2) fanden im Sommer in Colorado, dass ROOH einen Anteil von etwa 60% am Gesamtperoxid hatte.
- Während der schon in Kapitel 5 erwähnten MLOPEX-Kampagne am Mauna Loa - Observatorium (Frühjahr 1988) bestimmte *Heikes* [1992] H_2O_2 - beziehungsweise ROOH-Mischungsverhältnisse (letzteres wie in der vorliegenden Arbeit als Abschätzung) von durchschnittlich 1050 und 140 *pptv* unter freitroposphärischen Bedingungen, während unter Bedingungen mit hangaufwärtsgerichteten Winden mit „modifizierter maritimer Luft“ diese Werte bei 900 beziehungsweise 150 *pptv* lagen. Maxima in allen gemessenen Spezies (neben den Peroxiden noch HCHO) wurden während eines zwei Tage andauernden „photochemischen Dunstereignisses“ registriert: Während dieser Zeit lagen die Mittel bei 3230 beziehungsweise 440 *pptv*. H_2O_2 zeigte sich immer dann verarmt, wenn Einfluss von kürzlichem Niederschlag oder von Wolkenprozessierung nachgewiesen werden konnte. Das mit der ROOH-Abschätzung

berechnete Verhältnis von ROOH zu H_2O_2 lag mit etwa 0,15 einen Faktor 5 unter dem, was mit Modellen berechnet wurde. Die Perioden mit erhöhtem ROOH/ H_2O_2 -Verhältnis korrespondierten mit Perioden mit relativen Luftfeuchten $> 75\%$ oder Perioden, in denen an oder nah bei der Station Wolken oder Regen beobachtet wurden, wobei sich im Wesentlichen $[\text{H}_2\text{O}_2]$ änderte und nicht $[\text{ROOH}]$. Die H_2O_2 -Daten mit Luftmassen aus der maritimen Grenzschicht wiesen ein Maximum auf, wenn sie gegen H_2O geplottet wurden.

- In Schweden stellten *Ross et al.* [1992] im Sommer an einer Wald- (Jädraås) und einer Bergstation (Åreskutan) einen ROOH-Anteil am Gesamtperoxid von maximal 30% fest, wobei das ROOH-Mischungsverhältnis bei Werten unter 50 pptv lag (H_2O_2 0,05–2 ppbv).
- In winterlichen, stratiformen Wolken, die an der „Hintergrund“-Bergstation Elk Mountain (Wyoming) vermessen wurden, beobachteten *Snider et al.* [1992] Retentionskoeffizienten für H_2O_2 in Raueis, die nur bei $\Gamma = 0,24 \pm 0,07$ lagen. Dabei ist Γ definiert als das Verhältnis der H_2O_2 -Konzentration im geschmolzenen Raueis, das mit einem rotierenden Netz aus unterkühlten Wolkentropfen gewonnen wurde, zu der Gleichgewichtskonzentration in den unterkühlten Tropfen. Auch unter Berücksichtigung der sehr schnellen Reaktion von H_2O_2 mit S(IV) in der Flüssigphase liegt Γ nur bei 0,30. Eine beobachtete Korrelation zwischen Γ und der Rate der Reifbildung lässt auf Ausgasen von H_2O_2 während der Reifbildung schließen. Die hier aus Feldmessungen berechneten Werte für Γ liegen deutlich niedriger als die zuvor in Labors gemessenen von praktisch 1 [*Iribarne und Pyshnov*, 1990].
- *Lee et al.* [1993] präsentieren Messungen von H_2O_2 und Hydroxymethylhydroperoxid (HMHP) sowie eine Abschätzung des Gesamtperoxids aus einer Feldstudie in Georgia (Sommer 1991). Vorläufige Daten zeigten, abhängig von der meteorologischen Situation, Gesamtperoxid-Mischungsverhältnisse zwischen 0,4 und 6 ppbv mit einem Anteil des organischen Peroxids, hauptsächlich HMHP, der zwischen 20 und 80% lag. HMHP lag vor allem an heißen, feuchten und dunstigen Tagen erhöht vor.
- *Weller und Schrems* [1993] fanden auf dem Atlantik zwischen 48°N und 63°S (Winter 1991/92) ein Verhältnis von ROOH zum Gesamtperoxid, dass im Bereich 0,20–0,35 lag mit höheren Verhältnissen während Perioden mit nasser Deposition (Regen, Schnee).
- Messungen während des „Polar Sunrise“-Experiments 1992 in Alert (Kanada) von *de Serves* [1994] zeigen große Schwankungen im Verhältnis von H_2O_2 zu organischem Peroxid (teilweise auch < 1).
- Peroxidmessungen von *Fels und Junkermann* [1994] in den Bayerischen Alpen zeigten ein Verhältnis ROOH/ H_2O_2 von 0,1–0,4.
- *Slemr und Tremmel* [1994] schlossen im Herbst 1990 aus Episoden erhöhter H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in der maritimen Grenzschicht auf dem Atlantik auf mögliche Bildung dieser Verbindung in Wolken. Der Anteil des organischen Peroxids am Gesamtperoxid lag bei 48%.

- *Tremmel et al.* [1994] schätzten aus Messungen für den Sommer 1988 in den nordöstlichen Vereinigten Staaten einen Anteil des organischen Peroxids von im Mittel 31% am Gesamtperoxid ab.
- *Tanner und Schorran* [1995] registrierten im Sommer 1992 in Arizona bei Gesamtperoxid-Mischungsverhältnissen, die bei 1–5 *ppbv* lagen, einen hohen Anteil von etwa 90% von H_2O_2 am Gesamtperoxid.
- Modellergebnisse zeigen in der *Ayers et al.* [1996]-Studie über das ganze Jahr praktisch gleich große ROOH- (als 100% MHP angenommen, bis zu ungefähr 0,4 *ppbv*) und H_2O_2 -Konzentrationen. Diese stehen allerdings im Widerspruch zu Langzeitmessungen vom Februar 1991 bis zum März 1993 in Cape Grim (41°S), so dass die Autoren zu dem Schluss kommen, dass die Bedeutung von CH_3OOH in ihrem Modell wohl deutlich überschätzt wird. Sie können aber auch Probleme mit dem Katalase-Kanal des Peroxidinstrumentes nicht hundertprozentig ausschließen.
- Über dem Nordwest-Pazifik wurden im Herbst 1991 MHP/ H_2O_2 -Verhältnisse von im Mittel 0,71 gemessen [*Heikes et al.*, 1996c], wobei auch ein N-S-Gradient beobachtet wurde.
- In Flugzeugmessungen über dem tropischen Südatlantik und vor den angrenzenden Küsten Südamerikas und Afrikas im Herbst 1992 (NASA GTE TRACE A) stellten *Talbot et al.* [1996] in der oberen Troposphäre den großskaligen Einfluss von „Outflow“ hochreichender, kontinentaler Konvektion aus Gebieten mit Biomassenverbrennung fest, wobei häufig $\text{CH}_3\text{OOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnisse > 1 beobachtet wurden. Das deutete den Autoren zu Folge auf effektives Auswaschen der gut löslichen Spezies bei konvektivem Transport über dem Kontinent hin. *Singh et al.* [1996] machen für dieselbe Messkampagne ebenfalls auf die starke Erhöhung schwach löslicher (z.B. PAN, NO, Kohlenwasserstoffe, CO) und die nur leichte Erhöhung wasserlöslicher Biomasseverbrennungsprodukte (z.B. HNO_3 , HCOOH , H_2O_2) aufmerksam. Die in der *Lee et al.* [1998]-Studie angegebenen mittleren H_2O_2 - und MHP-Mischungsverhältnisse entsprechen einem mittleren MHP/ H_2O_2 -Verhältnis von 0,45.
- Während der „Southern Oxidants Study“ (SOS) im Sommer 1995 wurden vom Flugzeug aus über den US-Südstaaten in Höhen bis 3 km im Median MHP/ H_2O_2 -Verhältnisse von 0,71 registriert [*Weinstein-Lloyd et al.*, 1998]. Innerhalb von städtischen und Kraftwerks-Abluftfahnen führte erhöhtes NO_x zusammen mit verstärkter Deposition auf Aerosolen und Reaktion mit OH zu deutlich niedrigeren H_2O_2 -Mischungsverhältnissen. Modellrechnungen konnten diese Unterdrückung von H_2O_2 angemessen nachvollziehen. In der Grenzschicht lag der Median des Verhältnisses der organischen Peroxide zu H_2O_2 zwischen etwa 11 und 14 Uhr Lokalzeit bei mehr als 1.
- *Genfa et al.* [1999] (siehe auch Abschnitt 4.2) beobachteten bei Messungen von einem Zeppelin aus entlang der US-Pazifikküste in einer frischen Schiffs-Abgaswolke dagegen *kein* Absinken des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses.
- Die Studie von *O’Sullivan et al.* [1999] zur NASA GTE - Studie findet für den Pazifik (70°S–60°N und 110°O–80°W) sowie den Südatlantik (40°S–15°N

und $45^\circ W-70^\circ O$) aus Messungen in der gesamten Troposphäre zwischen der Meeresoberfläche und 13000 m Höhe ein H_2O_2/CH_3OOH -Verhältnis zwischen $45^\circ S-35^\circ N$ unterhalb 4 km Höhe bei Werten zwischen 1 und 2, mit Ausnahme des Bereichs zwischen 5° und $15^\circ N$ (Innertropische Konvergenzzone, engl. inner tropical convergence zone, ITCZ), wo H_2O_2 durch Auswaschen bevorzugt entfernt wird. Das MHP/H_2O_2 -Verhältnis lag im Mittel bei 0,44 im NW-Pazifik und bei 0,6 im zentralen tropischen Pazifik.

- *Jaeglé et al.* [2000] fanden für SONEX- H_2O_2 -Daten (Herbst 1997) aus der oberen Troposphäre in mittleren Breiten eine Übereinstimmung mit einem Boxmodell, das unter anderem durch OH-, HO_2 -, CH_4 -, Aceton-, NO- und Photolysefrequenzmessungen eingeschränkt wurde, innerhalb von $\pm 50\%$, wenn in dem Modell eine heterogene Konversion von HO_2 zu H_2O_2 ($\gamma_{HO_2} = 0,2$) eingeführt wurde, welche dann im Budget eine etwa gleich große Bedeutung wie die Gasphasenproduktion hatte. CH_3OOH wurde hingegen von dem Modell im Mittel um einen Faktor 2 unterschätzt, was eventuell an Konvektionseinfluss und/oder einem entsprechend zu niedrigen Ratenkoeffizienten für die Reaktion des Methylperoxy- mit dem Hydroperoxyradikal liegen könnte. Die vorgefundenen H_2O_2 - und auch CH_3OOH -Mischungsverhältnisse lagen im Mittel bei Messungen in Cirruswolken *höher* als in wolkenfreier, als „Hintergrund“ klassifizierter Luft (97 statt 78 pptv für H_2O_2 , 55 statt < 25 pptv für CH_3OOH zwischen 8 und 12 km). Die Ergebnisse bezüglich der heterogenen H_2O_2 -Quelle könnten den Autoren zu Folge erklären, warum in früheren Vergleichen von Modellen mit Messungen in der oberen Troposphäre H_2O_2 häufig unterschätzt wurde (siehe z.B. *Jacob et al.* [1996] und *Crawford et al.* [1999]).
- *Wang et al.* [2000] finden eine Übereinstimmung gemessener und mit einem GCM modellierter H_2O_2 - und CH_3OOH -Konzentrationen für die PEM-Tropics A - Daten über dem tropischen Pazifik. Dabei spielt der konvektive Aufwärtstranport für das CH_3OOH - (40–80%) und damit HO_x -Budget (+10–50%) in der oberen Troposphäre eine bedeutende Rolle.
- *Ravetta et al.* [2001] kommen aus Modellergebnissen zu Peroxidmessungen während PEM-Tropics B (Frühjahr 1999) über dem tropischen Pazifik ähnlich wie *Jaeglé et al.* [2000] zu dem Ergebnis, dass die Ratenkonstante der Reaktion $CH_3O_2 + HO_2$ um einen Faktor 3 zu niedrig liegt, um die HO_x -Messergebnisse zu erklären. Während dieser Studie wurde CH_3OOH effizient durch Konvektion aufwärts transportiert (+350% im Vergleich zum „Hintergrund“), und die erwähnte Reaktion war der wichtigste Verlustprozess für HO_x in der oberen Troposphäre (35–45%), sowohl im „Hintergrund“- als auch im Konvektionsfall. H_2O_2 lag dagegen im konvektiven „Outflow“ nicht erhöht vor.
- In der Modellstudie zum Einfluss nicht ausregender Wolken auf das Verhältnis $[H_2O_2]/[CH_3OOH]$ von *Kim et al.* [2002] liegt letzteres vor der Wolkenprozessierung bei < 1 für niedriges $[NO_x]$ über 1,5–2 für $[NO_x] = 50$ pptv bis zu 4,5–5 für hohes $[NO_x]$, wobei zusätzlich auch noch ein Tagesgang vorliegt, dessen Amplitude mit $[NO_x]$ steigt. Tritt die Wolkenprozessierung nachts auf, so hat diese bei geringen und mittleren NO_x -Mischungsverhältnissen nur

einen geringen Effekt auf $[H_2O_2]/[CH_3OOH]$ nach der Prozessierung. Bei hohen NO_x -Mischungsverhältnissen dagegen ($NO_x = 500 \text{ pptv}$) sinkt das Verhältnis signifikant. Das abgesenkte Verhältnis erholt sich jedoch relativ rasch (6 h) nach Sonnenaufgang. Bei morgendlicher Prozessierung ist die Erholung für alle NO_x -Level ebenfalls rasch. Eine mittägliche Prozessierung resultiert sogar in einem Anstieg des Verhältnisses um etwa 40% im Falle hoher NO_x -Konzentrationen, aber in einem Abfall von etwa 20% bei niedrigem $[NO_x]$. Dies liegt an den unterschiedlich sich einstellenden pH-Werten in den Wolkentropfen (3,5 bzw. 5,8), die verbunden sind mit einer verschiedenen „ $HO_2(\text{total})^-$ “ ($\equiv HO_2 + O_2^-$) Partitionierung in der Flüssigphase. Die Erholung für diese Prozessierung erfolgt auch nur sehr langsam und dauert insgesamt mehr als einen Tag. Eine Sensitivitätsstudie konnte zeigen, dass die Ergebnisse nur schwach von der Tröpfchengröße und $[O_3]$, aber signifikant von der Stärke der Deposition, dem Verbleib von HNO_3 als Nitrat in der Flüssigphase (Absenkung des Verhältnisses nach der Erholung um 20%) und $[SO_2]$ abhängt (bei $SO_2 = 200 \text{ pptv}$ sank das nach der Prozessierung wieder erreichte H_2O_2 -Mischungsverhältnis um 40% gegenüber dem Fall ohne SO_2 , wobei auch das untersuchte Verhältnis durchgehend niedriger lag; die Rate der Erholung blieb aber unverändert).

- *Snow et al.* [2003] beobachteten während der TOPSE-Kampagne 2000 in hohen Breiten eine Dominanz von CH_3OOH im Winter (weniger Sonnenlicht, niedrigere Temperaturen und niedrigerer Wasserdampfgehalt), während im Frühling H_2O_2 die dominante Spezies war (stärkere Einstrahlung, höhere Temperaturen und mehr verfügbarer Wasserdampf).
- Die Studie von *O'Sullivan et al.* [2004] zu Langzeit- und saisonalen Trends von Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid während des GTE-Experiments über dem Pazifik (1991–2001) konnte zeigen, dass eine im Jahre 2001 gesteigerte Schwefelbelastung der Atmosphäre in der unteren Troposphäre der mittleren Breiten des Nordpazifiks zu signifikant niedrigeren H_2O_2 -Mischungsverhältnissen führte. Die H_2O_2 - und CH_3OOH -Mischungsverhältnisse wiesen Maxima oft genau über einer Wolkenschicht auf.

Anhang B

Akronyme für Messkampagnen

BERLIOZ Berlin **O**zon

CONTRACE **C**onvective **T**race Gas Transport over Europe

GABRIEL Guyanas **A**tmosphere-**B**iosphere Exchange and **R**adicals **I**ntensive
Experiment with the **L**earjet

GTE Global Tropospheric **E**xperiment

HOHPEX04 Hohenpeissenberg **O**H-Intercomparison and **P**hotochemistry **E**xperiment
2004

INDOEX Indian Ocean **E**xperiment

MINATROC **M**ineral Dust **A**nd **T**ropospheric **C**hemistry

MINOS Mediterraneanan **I**ntensive **O**xidant **S**tudy

MLOPEX Mauna Loa **O**bservatory **P**hotochemistry **E**xperiment

NARE North Atlantic **R**egional **E**xperiment

OCTA Oxidizing Capacity of the **T**ropospheric **A**tmosphere

PARFORCE New **P**article **F**ormation and Fate in the Coastal **E**nvironment

PEM Pacific **E**xploratory **M**ission

SAFARI Southern African **F**ire **A**tmosphere **R**esearch **I**nitiative

SAGA Soviet/**A**merican **G**as and **A**erosol Expedition

SASS/SONEX *S*ubsonic *A*ssessment **O**zone and **N**O_x **E**xperiment

TOPSE Tropospheric **O**zone **P**roduction about the **S**pring **E**quinox

TRACE Transport and **A**tmospheric **C**hemistry Near the **E**quator

TROPOZ **T**ropospheric **O**zone Campaign

UTOPIHAN-ACT Upper Tropospheric **O**zone: **P**rocesses Involving **H**O_x **A**nd
NO_x — The Impact of **A**viation and **C**onvectively **T**ransported **P**ollutants
in the Tropopause Region

Anhang C

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Alexander Nicolas Stickler

Geburtstag und -ort: 20.12.1976 Mainz

Schulische Laufbahn:

- 1983-1987: Besuch der Grundschule im Schuldorf Bergstraße (Seeheim-Jugendheim)
- 1987-1996: Besuch der Edith-Stein-Schule, einer staatlich anerkannten katholischen Privatschule (Gymnasium) in Darmstadt
- 1996: Abschluß der Abiturprüfung in den Prüfungsfächern Chemie, Physik und Deutsch (schriftlich) sowie katholische Religionslehre (mündlich)

Anschließend folgt die bis in die erste Septemberhälfte 1997 andauernde Ableistung des Zivildienstes beim Arbeiter-Samariter-Bund e.V. in Darmstadt.

Universitätslaufbahn:

- Ab Oktober 1997: Studium der Meteorologie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz mit Mathematik, exp. und theoret. Physik sowie Meteorologie als Studienfächern im Grundstudium.
- November 1999: erfolgreicher Abschluss der Vordiplomprüfungen mit Gesamtnote „sehr gut“.
- Bis Frühjahr 2002: Hauptstudium mit verschiedenen Vorlesungen zur exp., physikal. und theoret. Meteorologie sowie Synoptik aus dem Pflicht- und Elektronik/Signalverarbeitung sowie mehrerer Teilvorlesungen der Geophysik aus dem Wahlpflichtbereich; zusätzlich Teilnahme an den met. Praktika, am Elektronikpraktikum und einem geophysikalischen Feldexperiment.

Während der gesamten Studienzeit Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Luftchemie am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in der Abteilung Luftchemie, ebenfalls in Mainz.

- Frühjahr 2002: Abschluss der Diplomprüfungen mit Gesamtnote „sehr gut“.

- Bis Ende 2003: Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „Ozon in der marinen Grenzschicht: Langzeitmessungen auf dem Schiff und Korrelation mit der Luftmassenherkunft mit Hilfe von Trajektorienrechnungen“; Verleihung des Grades „Diplom-Meteorologe“.
- Januar 2003 bis Dezember 2005: Tätigkeit als Doktorand am Max-Planck-Institut für Chemie im Rahmen einer Dissertation mit dem Thema „Verteilung von HCHO, H₂O₂ und CH₃OOH in der Troposphäre“.

Literaturverzeichnis

- AEROLASER (), *AL20XX User Manual Version 2.01*, AERO-LASER, Garmisch-Partenkirchen.
- AEROLASER2 (), *AL4021 User Manual*, AERO-LASER, Garmisch-Partenkirchen.
- Aika, K.-i., und J. H. Lunsford (1977), Surface reactions of oxygen ions—1. Dehydrogenation of alkanes by O^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *81*, 1393–1398.
- Aika, K.-i., und J. H. Lunsford (1978), Surface reactions of oxygen ions—2. Oxidation of alkenes by O^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *82*, 1794–1800.
- AmtlicheSammlung1985 (1985), Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §35 LMBG, B, Untersuchung von Bedarfsgegenständen: Bestimmung der Formaldehyd-Abgabe aus textilen Bedarfsgegenständen, 82.02, 1.
- Andreae, M. O., und P. Merlet (1988), Formic and acetic-acid over the Central Amazon region, Brazil. 1. Dry season, *J. Geophys. Res.*, *93*, 1616–1624.
- Andreae, M. O., und P. Merlet (2001), Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, *15*(4), 955–966.
- Aneja, V. P., und M. Das (1995), Correlation of ozone and meteorology with hydrogen peroxide in urban and rural regions of North Carolina, *J. Appl. Meteor.*, *34*, 1890 ff.
- Anglada, J. M., P. Aplincourt, J. M. Bofill, und D. Cremer (2002), Atmospheric formation of OH radicals and H_2O_2 from alkene ozonolysis under humid conditions, *ChemPhysChem*, *2*, 215–221.
- Anklin, M., und R. C. Bales (1997), Recent increase in H_2O_2 concentration at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, *102*(D15), 19,099–19,104.
- Apel, E. C., A. J. Hills, R. Lueb, S. Zindel, S. Eisele, und D. D. Riemer (2003), A fast GC/MS system to measure C_2 to C_4 carbonyls and methanol aboard aircraft, *J. Geophys. Res.*, *108*(D20), 8794 ff., doi:10.1029/2002JD003199.
- Arlander, D. W., D. R. Cronn, J. C. Farmer, F. A. Menzia, und H. H. Westberg (1990), Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, *95*(D10), 16,391–16,403.
- Arlander, D. W., D. Brüning, U. Schmidt, und D. H. Ehhalt (1995), The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II, *J. Atmos. Chem.*, *2*, 251–268.

- Ayers, G. P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. Bandy, I. E. Galbally, und C. P. Meyer (1992), Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature*, *360*, 446–449.
- Ayers, G. P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. Bandy, I. E. Galbally, C. P. Meyer, C. M. Elsworth, S. T. Bentley, und B. W. Forgan (1996), The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, *J. Atmos. Chem.*, *23*, 221–252.
- Ayers, G. P., R. W. Gillett, H. Granek, C. de Serves, und R. A. Cox (1997), Formaldehyde production in clean marine air, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 401–404.
- Bader, H., V. Sturzenegger, und J. Hoigné (1988), Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD), *Water Res.*, *22*, 1109–1115.
- Balasubramanian, R., und L. Husain (1997), Observations of gas-phase hydrogen peroxide at an elevated rural site in New York, *J. Geophys. Res.*, *102*(D17), 21,209–21,220.
- Bales, R. C., M. V. Losleben, J. R. McConnell, K. Fuhrer, und A. Neftel (1995), H₂O₂ in snow, air and open pore space in firn at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1261–1264.
- Barth, M. C., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. G. Walega, G. L. Kok, B. G. Heikes, und A. L. Lazrus (1989), Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States, *Tellus*, *41B*, 61–69.
- Barth, M. C., A. L. Stuart, und W. C. Skamarock (2001), Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO) - Deep Convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers, *J. Geophys. Res.*, *106*(D12), 12,381–12,400.
- Barth, M. C., S. Sillman, R. Hudman, M. Z. Jacobson, C.-H. Kim, A. Monod, und J. Liang (2003), Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, *J. Geophys. Res.*, *108*(D7), 4214 ff., doi: 10.1029/2002JD002673.
- Becker, K. H., K. J. Brockmann, und J. Bechara (1990), Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes, *Nature*, *346*, 256–258.
- Brasseur, G. P., D. A. Hauglustaine, und S. Walters (1996), Chemical compounds in the remote Pacific troposphere: Comparison between MLOPEX measurements and chemical-transport-model calculations, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14,795–14,813.
- Brost, R. A., R. B. Chatfield, J. P. Greenberg, P. L. Haagenson, B. G. Heikes, S. Madronich, B. A. Ridley, und P. R. Zimmerman (1988), Three-dimensional modeling of transport of chemical species from continents to the Atlantic Ocean, *Tellus*, *40B*, 358–379.

- Brune, W. H., I. C. Faloona, D. Tan, A. J. Weinheimer, T. Campos, B. A. Ridley, S. A. Vay, J. E. Collins, G. W. Sachse, L. Jaeglé, und D. J. Jacob (1998), Airborne in-situ OH and HO₂ observations in the cloud-free troposphere and lower stratosphere during SUCCESS, *Geophys. Res. Lett.*, *25*(10), 1701–1704.
- Brunner, D., J. Staehelin, und D. Jeker (1998), Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, *Science*, *282*, 1305–1309.
- Calvert, J. G., und W. R. Stockwell (1983), Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Envir. Sci. Technol.*, *17*, 428A–442A.
- Cantrell, C. A., L. Mauldin, M. Zondlo, F. Eisele, E. Kosciuch, R. Shetter, B. Lefler, S. Hall, T. Campos, B. Ridley, J. Walega, A. Fried, B. Wert, F. Flocke, A. Weinheimer, J. Hannigan, M. Coffey, E. Atlas, S. Stephens, B. Heikes, J. Snow, D. Blake, N. Blake, A. Katzenstein, J. Lopez, E. V. Browell, J. Dibb, E. Scheuer, G. Seid, und R. Talbot (2003), Steady state free radical budgets and ozone photochemistry during TOPSE, *J. Geophys. Res.*, *108*(D4), 8361 ff., doi:10.1029/2002JD002198.
- Carlier, P., H. Hannachi, und G. Mouvier (1986), The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere: A review, *Atmos. Environ.*, *20*, 2079–2099.
- Chameides, W. L., und D. D. Davis (1983), The coupled gas-phase/aqueous phase free radical chemistry of a cloud, in *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, editiert von H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, und W. G. N. Slinn, 431–443, Elsevier, New York, USA.
- Chang, W., M. Lee, und B. G. Heikes (2004), One-dimensional photochemical study of H₂O₂, CH₃OOH, and HCHO in the marine boundary layer during Pacific Exploratory Mission in the Tropics (PEM-Tropics) B, *J. Geophys. Res.*, *109*, D06307, doi:1029/2003JD004256.
- Chatfield, R. B., und P. J. Crutzen (1984), Sulfur dioxide in remote oceanic air: cloud transport of reactive precursors, *J. Geophys. Res.*, *89*(D5), 7111–7132.
- Chatfield, R. B., und A. C. Delany (1990), Convection links biomass burning to increased tropical ozone - however, models will tend to overpredict O₃, *J. Geophys. Res.*, *95*(D11), 18,473–18,488.
- Chen, G., D. Davis, J. Crawford, L. M. Hutterli, L. G. Huey, D. Slusher, L. Mauldin, F. Eisele, D. Tanner, J. Dibb, M. Buhr, J. McConnell, B. Lefler, R. Shetter, D. Blake, C. H. Song, K. Lombardi, und J. Arnoldy (2004), A reassessment of HO_x South Pole chemistry based on observations recorded during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, *38*, 5451–5461.
- Chevallier, E., R. Durand-Jolibois, N. Meunier, P. Carlier, und A. Monod (2004), “Fenton-like” reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe²⁺ in liquid aerosols under tropospheric conditions, *Atmos. Environ.*, *38*, 921–933.
- Christensen, C. S., H. Skov, T. Nielsen, und C. Lohse (2000), Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmos. Environ.*, *34*, 287–296.

- Cohan, D. S., M. G. Schultz, D. J. Jacob, B. G. Heikes, und D. R. Blake (1999), Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: Methyl iodide as a tracer of marine convection, *J. Geophys. Res.*, *104*, 5717–5724.
- Cohen, I. D., J. A. Kadlecek, und A. L. Lazarus (1989), Hydrogen peroxide studies at Whiteface Mountain and Delaware, Ohio, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, 245–248, AMS, Anaheim, CA.
- Conklin, M. H., A. Sigg, A. Neftel, und R. C. Bales (1993), Atmosphere-snow transfer function for H₂O₂: Microphysical considerations, *J. Geophys. Res.*, *98*(D10), 18,367–18,376.
- Cooper, W. J., E. S. Saltzman, und R. J. Zika (1987), The contribution of rain-water to variability in surface ocean hydrogen peroxide, *J. Geophys. Res.*, *92* (*Oceanography*), 2970–2980.
- Cox, R. A. (1999), Ozone and peroxy radical budgets in the marine boundary layer: Modeling the effect of NO_x, *J. Geophys. Res.*, *104*(D7), 8047–8056.
- Crawford, J., D. Davis, J. Olson, G. Chen, S. Liu, G. Gregory, J. Barrick, G. Sachse, S. Sandholm, B. Heikes, H. Singh, und D. Blake (1999), Assessment of upper tropospheric HO_x sources over the tropical Pacific based on NASA GTE/PEM data: Net effect on HO_x and other photochemical parameters, *J. Geophys. Res.*, *104*, 16,255–16,273.
- Crawford, J., D. Davis, J. Olson, G. Chen, S. Liu, G. Gregory, J. Barrick, G. Sachse, S. Sandholm, B. Heikes, H. Singh, und D. Blake (2000), Evolution and chemical consequences of lightning-produced NO_x observed in the North-Atlantic upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, *105*, 19,795–19,809.
- Croot, P. L., P. Laan, J. Nishioka, V. Strass, B. Cisewski, M. Boye, K. R. Timmermans, R. G. Bellerby, L. Goldson, P. Nightingale, und H. J. W. de Baar (2004a), Spatial and temporal distribution of Fe(II) and H₂O₂ during EisenEx, an open ocean mesoscale iron enrichment, *Mar. Chem.*, *95*, 65–88.
- Croot, P. L., P. Streu, I. Peeken, K. Lochte, und A. R. Baker (2004b), Influence of the ITCZ on H₂O₂ in near surface waters in the equatorial Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L23S04, doi:10.1029/2004GL020154.
- Crutzen, P. J., und M. G. Lawrence (2000), The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases: a 3-dimensional model sensitivity study, *J. Atmos. Chem.*, *37*, 81–112.
- Crutzen, P. J., M. G. Lawrence, und U. Poeschl (1999), On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, *51A*, 123–146.
- Das, M., und V. P. Aneja (1994), Measurements and analysis of concentrations of gaseous hydrogen peroxide and related species in the rural Central Piedmont region of North Carolina, *Atmos. Environ.*, *28*, 2473–2483.
- Daum, P. H. (1989), Reactive scavenging in clouds, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, 236–238, AMS, Anaheim, CA.

- Daum, P. H., L. I. Kleinman, A. J. Hills, A. L. Lazrus, A. C. D. Leslie, K. Busness, and J. Boatman (1990), Measurement and interpretation of concentrations of H_2O_2 and related species in the upper midwest during summer, *J. Geophys. Res.*, *95*, 9857–9871.
- de Meijere, A. (1979), Alte Reagenzien mit neuen Anwendungsmöglichkeiten, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, *27*, 177–182.
- de Reus, M., H. Fischer, R. Sander, V. Gros, R. Kormann, G. Salisbury, R. van Dingenen, J. Williams, M. Zöllner, und J. Lelieveld (2005), Observations and model calculations of trace gas scavenging in a dense Saharan dust plume during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 1787–1803.
- de Serves, C. (1994), Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *99*(D12), 25,391–25,398.
- Dickerson, R. R., G. J. Huffman, W. T. Luke, L. J. Nunnermacker, K. E. Pickering, A. C. D. Leslie, C. G. Lindsey, W. G. N. Slinn, T. J. Kelly, P. H. Daum, A. C. Delany, J. P. Greenberg, P. R. Zimmerman, J. F. Boatman, J. D. Ray, und D. H. Stedman (1987), Thunderstorms: An important mechanism in the transport of air pollutants, *Science*, *235*, 460–465.
- DIN54260 (1988), DIN 54260: Prüfung von Textilien: Bestimmung des freien Formaldehyds, Sulfit-Verfahren.
- Downs, J., C. C. Lin, M. Lev-On, R. Tanner, und E. Ferreri (1989), Atmospheric hydrogen peroxide measurements during the 1987 Southern California air quality study, in *Proceedings of the 82nd Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Anaheim, CA*, paper No. 89-139.5.
- Ehhalt, D. H., J. Rudolph, und U. Schmidt (1986), On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems, in *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, NATO ASI Series*, Band G6, editiert von W. Jaescke, 321–350, Springer, Berlin.
- Ehhalt, D. H., F. Rohrer, und A. Wahner (1992), Sources and distribution of NO_x in the upper troposphere at northern mid-latitudes, *J. Geophys. Res.*, *97*(D4), 3725–3738.
- Elterman, L., R. Wexler, und D. Chang (1968), Comparison of aerosol measurements over New Mexico with atmospheric features, *J. of the Opt. Soc. of America*, *58*(5), 3725–3738.
- Farmer, J. C., und G. A. Dawson (1982), Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, *87*, 8931–8942.
- Fels, M., und W. Junkermann (1994), Occurrence of organic peroxides in air at a mountain site, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 341–344.
- Ferek, R. J., R. B. Chatfield, und M. O. Andreae (1986), Vertical distribution of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *Nature*, *320*, 514–516.

- Fischer, H., C. Nektas, U. Parchatka, T. Zenker, G. W. Harris, P. Matuska, R. Schmitt, D. Mihelcic, P. Muesgen, H. W. Paetz, M. Schultz, und A. Volz-Thomas (1998), Trace gas measurements during the Oxidising Capacity of the Tropospheric Atmosphere campaign 1993 at Izaña, *J. Geophys. Res.*, *103*, 13,505–13,518.
- Fischer, H., R. Kormann, T. Klüpfel, C. Gurk, R. Königstedt, U. Parchatka, J. Mühle, T. S. Rhee, C. A. M. Brenninkmeijer, P. Bonasoni, und A. Stohl (2003), Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 725–738.
- Folkens, I., R. Chatfield, H. Singh, Y. Chen, und B. Heikes (1998), Ozone production efficiencies of acetone and peroxides in the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1305–1308.
- François, S., I. Sowka, A. Monod, B. Temime-Roussel, J. M. Laugier, und H. Wortham (2005), Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns, *Atmos. Res.*, *74*, 525–545.
- Fried, A., S. McKeen, S. Sewell, J. Harder, B. Henry, P. Goldan, W. Kuster, E. Williams, K. Baumann, R. Shetter, und C. Cantrell (1997), Photochemistry of formaldehyde during the 1993 Tropospheric OH photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, *102*, 6283–6296.
- Fried, A., J. Crawford, J. Olson, J. Walega, W. Potter, B. Wert, C. Jordan, B. Anderson, R. Shetter, B. Lefer, D. Blake, N. Blake, S. Meinardi, B. Heikes, D. O’Sullivan, J. Snow, H. Fuelberg, C. M. Kiley, S. Sandholm, D. Tan, G. Sachse, H. Singh, I. Faloon, C. N. Harward, und G. R. Carmichael (2003a), Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons, *J. Geophys. Res.*, *108*(D20), 8798 ff., doi:10.1029/2003JD003451.
- Fried, A., Y. Wang, C. Cantrell, B. Wert, J. Walega, B. Ridley, E. Atlas, R. Shetter, B. Lefer, M. T. Coffey, J. Hannigan, B. Blake, N. Blake, S. Meinardi, B. Talbot, J. Dibb, E. Scheuer, O. Wingenter, J. Snow, B. Heikes, und D. Ehhalt (2003b), Tunable diode laser measurements of formaldehyde during the TOPSE 2000 study: Distributions, trends, and model comparisons, *J. Geophys. Res.*, *108*(D4), 8365 ff., doi:10.1029/2002JD002208.
- Frost, G. J., M. Trainer, G. Allwine, M. P. Buhr, J. G. Calvert, C. A. Cantrell, F. C. Fehsenfeld, P. D. Goldan, J. Herwehe, G. Hubler, W. C. Kuster, R. Martin, R. T. McMillen, S. A. Montzka, R. B. Norton, D. D. Parrish, B. A. Ridley, R. E. Shetter, J. G. Walega, B. A. Watkins, H. H. Westberg, und E. J. Williams (1998), Photochemical ozone production in the rural southern United States during the 1990 Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program, *J. Geophys. Res.*, *103*, 22,491–22,508.
- Frost, G. J., A. Fried, Y.-N. Lee, B. Wert, B. Henry, J. R. Drummond, M. J. Evans, F. C. Fehsenfeld, P. D. Goldan, J. S. Holloway, G. Hübler, R. Jakoubek, B. T. Jobson, K. Knapp, W. C. Kuster, J. Roberts, J. Rudolph, T. B. Ryerson,

- A. Stohl, C. Stroud, D. T. Sueper, M. Trainer, und J. Williams (2002), Comparisons of box model calculations and measurements of formaldehyde from the 1997 North Atlantic Regional Experiment, *J. Geophys. Res.*, *107*(D8), doi: 10.1029/2001JD000896.
- Gaffney, J. S., und G. I. Senum (1984), Peroxides, peracids, aldehydes and pans and their links to natural and anthropogenic organic sources, in *Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters*, Vol. 1 (editiert von L. Newman), S. 5⁻¹-5⁻⁷, Brookhaven National Laboratory, New York, Rep. BNL 51757 NTIS TIC-4500, UC-11.
- Gaffney, J. S., G. E. Streit, W. D. Spall, und J. H. Hall (1987), Beyond acid rain, *Envir. Sci. Technol.*, *21*, 519–524.
- Galanter, M., H. Levy, und G. R. Carmichael (2000), Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NO_x and O₃, *J. Geophys. Res.*, *105*, 6633–6653.
- Gallagher, M. W., T. W. Choularton, R. Downer, B. J. Tyler, I. M. Stromberg, C. S. Mill, S. A. Penkett, B. Bandy, G. J. Dollard, T. J. Davies, und B. M. R. Jones (1991), Measurements of the entrainment of hydrogen peroxide into cloud systems, *Atmos. Environ.*, *25A*(9), 2029–2038.
- Garstang, M., J. Scala, S. Greco, R. Harriss, S. Beck, E. Browell, G. Sachse, G. Gregory, G. Hill, J. Simpson, W.-K. Tao, und A. Torres (1988), Trace gas exchanges and convective transports over the Amazonian Rain Forest, *J. Geophys. Res.*, *93*(D2), 1528–1550.
- Gay, J., B. W., S. Meeks, und J. J. Bufalini (1988), Peroxide formation and detection in various systems, in *196th Am. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, CA*, Band 28 No. 2, 93–94.
- Gäb, S., E. Hellpointner, W. V. Turner, und F. Korte (1985), Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl)-peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature*, *316*, 535–536.
- Genfa, Z., P. K. Dasgupta, G. M. Frick, und W. A. Hoppel (1999), Airship measurements of hydrogen peroxide and related species in the marine atmosphere along the western U.S. coast, *Microchem. J.*, *62*, 99–113.
- Gidel, L. T. (1983), Cumulus cloud transport of transient tracers, *J. Geophys. Res.*, *88*(C11), 6587–6599.
- Gnauk, T., W. Rolle, und G. Spindler (1997), Diurnal variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany), *J. Atmos. Chem.*, *27*, 79–103.
- Granby, K., C. S. Christensen, und C. Lohse (1997), Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmos. Environ.*, *31*(10), 1403–1415.
- Granier, C., G. Pétron, J.-F. Müller, und G. Brasseur (2000), The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, *34*, 5255–5270.

- Gros, V., J. Williams, J. A. van Aardenne, G. Salisbury, R. Hofmann, M. G. Lawrence, R. von Kuhlmann, J. Lelieveld, M. Krol, H. Berresheim, J. M. Lobert, and E. Atlas (2003), Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime European outflow (on Crete in 2001), *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1223–1235.
- Grosjean, D. (1988), Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSM-CS, *Atmos. Environ.*, *22*(8), 1637–1648.
- Guilbault, G. G., P. J. B. Jr., and M. Juneau (1968), New substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes, *Anal. Chem.*, *40*, 1256–1263.
- Gunz, D. W., and M. R. Hoffmann (1990a), Atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: A review, *Atmos. Environ.*, *24A*(7), 1601–1633.
- Gunz, D. W., and M. R. Hoffmann (1990b), Field investigations on the snow chemistry in central and southern California—I. Inorganic ions and hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, *24A*(7), 1661–1671.
- Hanst, P. L., J. W. Spence, and E. O. Edney (1980), Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air, *Atmos. Environ.*, *14*, 1077–1088.
- Harder, J. W., A. Fried, S. Sewell, and H. Bruce (1997), Comparison of tunable diode laser and long-path ultraviolet/visible spectroscopic measurements of ambient formaldehyde concentrations during the 1993 OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, *102*(D2), 6267–6282.
- Harris, G. W., G. I. Mackay, T. Iguchi, L. Mayne, and H. I. Schiff (1989), Measurements of formaldehyde in the troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, *8*, 119–137.
- Hartkamp, H., and P. Bachhausen (1987), A method for the determination of hydrogen peroxide in air, *Atmos. Environ.*, *21*, 2207–2213.
- Hasson, A. S., and S. E. Paulson (2003), An investigation of the relationship between gas-phase and aerosol-borne hydroperoxides in urban air, *J. Aerosol Science*, *34*, 459–468.
- Hasson, A. S., A. W. Ho, K. T. Kuwata, and S. E. Paulson (2001a), Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 2. Asymmetric and biogenic alkenes, *J. Geophys. Res.*, *106*(D24), 34,143–34,153.
- Hasson, A. S., G. Orzechowska, and S. E. Paulson (2001b), Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 1. Ethene, *trans*-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene, *J. Geophys. Res.*, *106*(D24), 34,131–34,142.
- Hauglustaine, D. A., and D. H. Ehhalt (2002), A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *107*(D17), 4330 ff., doi: 10.1029/2001JD001156.

- Hauglustaine, D. A., G. P. Brasseur, S. Walters, P. J. Rasch, J.-F. Müller, L. K. Emmons, und M. A. Carroll (1998), MOZART, a global chemical transport model of ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28,291–28,335.
- Heckel, A., A. Richter, T. Tarsu, F. Wittrock, C. Hak, I. Pundt, W. Junkermann, und J. P. Burrows (2005), MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 909–918.
- Heikes, B., M. Lee, D. Jacob, R. Talbot, J. Bradshaw, H. Singh, D. Blake, B. Anderson, H. Fuelberg, und A. M. Thompson (1996a), Ozone, hydroperoxides, oxides of nitrogen, and hydrocarbon budgets in the marine boundary layer over the South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *101*(D19), 24,221–24,234.
- Heikes, B., B. McCully, X. Zhou, Y.-N. Lee, K. Mopper, X. Chen, G. Mackay, D. Karrecki, H. Schiff, T. Campos, und E. Atlas (1996b), Formaldehyde methods comparison in the remote lower troposphere during the Mauna Loa Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, *101*(D9), 14,741–14,755.
- Heikes, B., J. Snow, P. Egli, D. O’Sullivan, J. Crawford, J. Olson, G. Chen, D. Davis, N. Blake, und D. Blake (2001), Formaldehyde over the central Pacific during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.*, *101*(D9), 14,741–14,755.
- Heikes, B. G. (1984), Aqueous H₂O₂ production from O₃ in glass impingers, *Atmos. Environ.*, *18*, 1433–1455.
- Heikes, B. G. (1992), Formaldehyde and hydroperoxides at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, *97*, 18,001–18,013.
- Heikes, B. G., A. L. Lazrus, G. L. Kok, S. M. Kunen, B. W. Gandrud, S. N. Gitlin, und P. D. Sperry (1982), Evidence for aqueous phase hydrogen peroxide synthesis in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *87*, 3045–3051.
- Heikes, B. G., G. L. Kok, J. G. Walega, und A. L. Lazrus (1987), H₂O₂, O₃ and SO₂ measurements in the lower troposphere over the eastern United States during fall, *J. Geophys. Res.*, *92*(D1), 915–931.
- Heikes, B. G., M. Lee, J. Bradshaw, S. Sandholm, D. D. Davis, J. Crawford, J. Rodriguez, S. Liu, S. McKeen, D. Thornton, A. Bandy, G. Gregory, R. Talbot, und D. Blake (1996c), Hydrogen peroxide and methylhydroperoxide distributions related to ozone and odd hydrogen over the North Pacific in the fall of 1991, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1891–1905.
- Hellpointner, E., und S. Gäb (1989), Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature*, *337*, 631–634.
- Helmig, D. (1997), Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmos. Environ.*, *31*, 3635–3651.
- Hewitt, C. N., und G. L. Kok (1991), Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J. Atmosph. Chem.*, *12*, 181–194.

- Hewitt, C. N., G. L. Kok, und R. Fall (1990), Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters, *Nature*, *344*, 56–58.
- Hoshino, H., und W. L. Hinze (1987), Exploitation of reversed micelles as a medium in analytical chemiluminescence measurements with application to the determination of hydrogen peroxide using Luminol, *Anal. Chem.*, *59*, 496–504.
- Hutterli, M. A., J. R. McConnell, R. W. Stewart, H.-W. Jacobi, und R. C. Bales (2001), Impact of temperature-driven cycling of hydrogen peroxide (H_2O_2) between air and snow on the planetary boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *106*(D14), 15,395–15,404.
- Hutterli, M. A., J. R. McConnell, G. Chen, R. C. Bales, D. D. Davis, und D. H. Lenschow (2004), Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole, *Atmos. Environ.*, *38*, 5439–5450.
- Ibusuki, T. (1983), Influence of trace metal ions on the determination of hydrogen peroxide in rainwater by using a chemiluminescent technique, *Atmos. Environ.*, *17*, 393–396.
- Iraci, L. T., A. M. Essin, und D. M. Golden (2002), Solubility of methanol in low-temperature aqueous sulfuric acid and implications for atmospheric particle composition, *J. Phys. Chem.*, *106*, 4054–4060.
- Iribarne, J. V., und T. Pyshnov (1990), The effect of freezing on the composition of cloud droplets—I. Retention of HCl, HNO_3 , NH_3 , and H_2O_2 , *Atmos. Environ.*, *24A*, 383–387.
- Ischiropoulos, H., J. Nelson, D. Duran, und A. Al-Mehdi (1996), Reactions of nitric oxide and peroxyxynitrite with organic molecules and ferrihorseradish peroxidase: Interference with the determination of hydrogen peroxide, *Free Radic. Biol. Med.*, *20*(3), 373–381.
- Iwamoto, M., und J. H. Lunsford (1980), Surface reactions of oxygen ions—5. Oxidation of alkanes and alkenes by O_2^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *84*, 3079–3084.
- Jackson, A. V., und C. N. Hewitt (1996), Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in a Eucalyptus forest in central Portugal, *Atmos. Environ.*, *30*, 819–830.
- Jackson, A. V., und C. N. Hewitt (1999), Atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides: A review, *Crit. Rev. in Environ. Sci. Technol.*, *29*(2), 175–228.
- Jacob, D. J., B. G. Heikes, S.-M. Fan, J. A. Logan, D. L. Mauzerall, J. D. Bradshaw, H. B. Singh, G. L. Gregory, R. W. Talbot, D. R. Blake, und G. W. Sachse (1996), Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, *101*(D19), 24,235–24,250.
- Jacob, P., und D. Klockow (1992), Hydrogen peroxide measurements in the marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, *15*, 353–360.

- Jacob, P., und D. Klockow (1993), Measurements of hydrogen peroxide in antarctic ambient air, snow and firn cores, *Fresen. J. Analyt. Chem.*, *346*, 429–434.
- Jacob, P., A. Neftel, und D. Klockow (1987), Die Peroxyoxalat-Chemilumineszenz und ihre Anwendung zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in der Außenluft und ihren Niederschlägen, *VDI Ber.*, *608*, 377–399.
- Jacob, P., T. M. Tavares, V. C. Rocha, und D. Klockow (1988), Atmospheric H₂O₂ field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil, in *196th Am. Chem. Soc. Meeting Los Angeles, CA*, Band 28 No. 2, 92 ff.
- Jacobi, H.-W., M. M. Frey, M. A. Hutterli, R. C. Bales, O. Schrems, N. J. Cullen, K. Steffen, und C. Koehler (2002), Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, *36*, 2619–2628.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, P. O. Wennberg, C. M. Spivakovsky, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, E. J. Hintsala, D. W. Fahey, E. R. Keim, M. H. Proffitt, E. L. Atlas, F. Flocke, S. Schauffler, C. T. McElroy, C. Midwinter, L. Pfister, und J. C. Wilson (1997), Observed OH and HO₂ in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3181–3184.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. G. Heikes, Y. Kondo, G. W. Sachse, B. Anderson, G. L. Gregory, H. B. Singh, R. Pueschel, G. Ferry, D. R. Blake, und R. E. Shetter (2000), Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, *105*(D3), 3877–3892.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, und P. O. Wennberg (2001), Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere, *Atmos. Environ.*, *35*, 469–490.
- Janson, R., C. de Serves, und R. Romero (1999), Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden, *Agricultural and Forest Meteorology*, *98-99*, 671–681.
- Junkermann, W., und W. R. Stockwell (1999), On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8039–8046.
- Kelly, T. J., und C. R. Fortune (1994), Continuous monitoring of gaseous formaldehyde using an improved fluorescence approach, *Intern. Environ. Anal. Chem.*, *54*, 249–263.
- Kelly, T. J., D. H. Stedman, und G. L. Kok (1979), Measurements of H₂O₂ and HNO₃ in rural air, *Geophys. Res. Lett.*, *6*, 375–378.
- Kelly, T. J., P. H. Daum, und S. E. Schwartz (1985), Measurements of peroxides in cloudwater and rain, *J. Geophys. Res.*, *90*(D5), 7861–7871.
- Kesselmeier, J., K. Bode, U. Hofmann, H. Müller, L. Schäfer, A. Wolf, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, M. Frattoni, P. Foster, C. Ferrari, V. Jacob, J. L.

- Fugit, L. Dutaur, V. Simon, und L. Torres (1997), Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus Ilex L.* and *Pinus Pinea L.* in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms, *Atmos. Environ.*, *31(SI)*, 119–133.
- Keuken, M. P., C. A. M. Schoonebeek, A. van Wensveen-Louter, und J. Slanina (1988), Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system, *Atmos. Environ.*, *2*, 2541–2548.
- Kim, C.-H., S. M. Kreidenweis, G. Feingold, G. J. Frost, und M. K. Trainer (2002), Modeling cloud effects on hydrogen peroxide and methylhydroperoxide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *107(D2)*, doi:10.1029/2000JD000285.
- Kleinman, L. I. (1991), Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO_x regimes, *J. Geophys. Res.*, *96(D11)*, 20,721–20,733.
- Klockow, D., und P. Jacob (1986), The peroxyoxalate chemiluminescence and its application to the determination of hydrogen peroxide in precipitation, in *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, editiert von W. Jaeschke, 117–130, Springer Verlag, Heidelberg.
- Kok, G. L., T. P. Holler, M. B. Lopez, H. A. Nachtrieb, und M. Yuan (1978), Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere, *Envir. Sci. Technol.*, *12*, 1072–1076.
- Kok, G. L., K. Thompson, A. L. Lazarus, und S. E. McLaren (1986), Derivatization technique for the determination of peroxides in precipitation, *Anal. Chem.*, *58*, 1192–1194.
- Kok, G. L., J. G. Walega, B. G. Heikes, J. A. Lind, und A. L. Lazarus (1988), Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde in Glendora, California, Rep. ARB/R-88/358, NTIS PB88240361, *Techn. Ber.*, California Air Research Board.
- Kormann, R., H. Fischer, C. Gurk, F. Helleis, T. Klüpfel, K. Kowalski, R. Königstedt, U. Parchatka, und V. Wagner (2002), Application of a multi-laser tunable diode laser absorption spectrometer for atmospheric trace gas measurements at sub-ppbv levels, *Spectrochimica Acta Part A*, *58*, 2489–2498.
- Kormann, R., H. Fischer, M. de Reus, M. Lawrence, C. Brühl, R. von Kuhlmann, R. Holzinger, J. Williams, J. Lelieveld, C. Warneke, J. de Gouw, J. Heland, H. Ziereis, und H. Schlager (2003), Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3D-model results, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 851–861.
- Kormann, R., R. Königstedt, U. Parchatka, H. Fischer, und J. Lelieveld (2005), Qualitas - a mid-infrared spectrometer for sensitive trace gas measurements based on quantum cascade lasers in CW operation, *Rev. Sci. Instr.*, *76*, 075102.
- Krinke, S. M. W. (1999), Experimentelle Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd und Ozon über einem Laubwaldbestand, Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät Chemie.

- Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, P. J. Crutzen, and P. J. Rasch (2003), A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, *108*(D9), 4294 ff.
- Kuhn, M., P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Andersson-Skold, A. Baart, M. Das, F. Fielder, O. Hov, F. Kirchner, P. A. Makar, J. B. Milford, M. G. M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel, and H. Vogel (1998), Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models, *Atmos. Environ.*, *32*, 693–709.
- Kuwata, K., M. Uebori, and Y. Yamasaki (1979), Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography, *J. Chromatog. Sci.*, *17*, 264–268.
- Lange, L., H. Fischer, U. Parchatka, C. Gurk, T. Zenker, and G. W. Harris (2002), Characterization and application of an externally mounted catalytic converter for aircraft measurements of NO_y, *Rev. Sci. Instr.*, *73*(8), 3051–3057.
- Lawrence, M. G., P. J. Rasch, R. von Kuhlmann, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. Lelieveld, P. J. Crutzen, M. Schultz, P. Stier, H. Huntrieser, J. Heland, A. Stohl, C. Forster, H. Elbern, H. Jakobs, and R. R. Dickerson (2003), On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical South Atlantic, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 267–289.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, S. N. Gitlin, and J. A. Lind (1985), Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation, *Anal. Chem.*, *57*, 917–922.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, J. A. Lind, S. N. Gitlin, B. G. Heikes, and R. E. Shetter (1986), Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Anal. Chem.*, *58*, 594–597.
- Lee, J. H., Y. Chen, and I. N. Tang (1991), Heterogeneous loss of gaseous H₂O₂ in an atmospheric air sampling system, *Environ. Sci. Technol.*, *25*, 339–342.
- Lee, J. H., D. F. Leahy, I. N. Tang, and L. Newman (1993), Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *98*(D2), 2911–2915.
- Lee, M., B. G. Heikes, D. J. Jacob, G. Sachse, and B. Anderson (1997), Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, *102*, 1301–1309.
- Lee, M., B. G. Heikes, and D. J. Jacob (1998), Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles, *J. Geophys. Res.*, *103*(D11), 13,201–13,212.
- Lee, M. H., B. G. Heikes, and D. W. O’Sullivan (2000), Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review, *Atmos. Environ.*, *34*, 3475–3494.
- Lelieveld, J., and P. J. Crutzen (1990), Influence of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, *343*, 227–233.

- Lelieveld, J., und P. J. Crutzen (1994), Role of deep cloud convection in the ozone budget of the troposphere, *Science*, *264*, 1759–1761.
- Lelieveld, J., F. J. Dentener, W. Peters, und M. C. Krol (2004), On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 2337–2344.
- Li, J. L., und P. K. Dasgupta (2001), Measurement of gaseous hydrogen peroxide with a liquid core waveguide chemiluminescence detector, *Anal. Chim. Acta*, *442*, 63–70.
- Li, S.-M., K. G. Anlauf, H. A. Wiebe, und J. W. Bottenheim (1997), Emission ratios and photochemical production efficiencies of nitrogen oxides, ketones, and aldehydes in the lower Fraser Valley during the Summer Pacific 1993 Oxidant Study, *Atmos. Environ.*, *31*(14), 2037–2048.
- Liljequist, G. H. (1984a), *Allgemeine Meteorologie*, K. Cihak, 3. Ed., 18 , Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.
- Liljequist, G. H. (1984b), *Allgemeine Meteorologie*, K. Cihak, 3. Ed., 119 , Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.
- Lind, J. A., B. G. Heikes, G. L. Kok, und A. L. Lazrus (1987), Tropospheric measurements of H₂O₂, O₃, and CH₂O over the Pacific Ocean in January, in *EOS*, Band 68, 1212, Inhaltsangabe.
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Huebler, und P. C. Murphy (1987), Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res.*, *92*, 4191–4207.
- Liu, S. C., M. Trainer, A. Carroll, G. Hübler, D. D. Montzka, R. B. Norton, B. A. Ridley, J. G. Walega, E. L. Atlas, B. G. Heikes, B. J. Huebert, und W. Warren (1992), A study of the photochemistry and ozone budget during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, *97*, 10,463–10,471.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, und M. B. McElroy (1981), Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, *86*, 7210–7254.
- Lowe, D. C., und U. Schmidt (1983), Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *88*, 10,844–10,858.
- Luke, W. T., R. R. Dickerson, W. F. Ryan, K. E. Pickering, und L. J. Nunnermacker (1992), Tropospheric chemistry over the lower Great Plains of the United States. 2. Trace gas profiles and distributions, *J. Geophys. Res.*, *97*(D18), 20,647–20,670.
- Macdonald, A. M., H. A. Wiebe, S. M. Li, H. Dryfhout-Clark, K. Asalian, G. Lu, D. Wang, C. L. Schiller, G. W. Harris, A. L. Sumner, und P. B. Shepson (1999), Results of a formaldehyde intercomparison study in Ontario, *Techn. Ber.*, Atmospheric and Climate Science Directorate, Downsview (Canada).

- Madronich, S., und S. Flocke (1998), The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, editiert von P. Boule, 1–26, Springer, Heidelberg.
- Mari, C., C. Saüt, D. J. Jacob, A. Staudt, M. A. Avery, W. H. Brune, I. Faloon, B. G. Heikes, G. W. Sachse, S. T. Sandholm, H. B. Singh, und D. Tan (2003), On the relative role of convection, chemistry, and transport over the South Pacific Convergence Zone during PEM-Tropics B: A case study, *J. Geophys. Res.*, *108*(D2), 8232 ff., doi:10.1029/2001JD001466.
- Masuch, G., A. Kettrup, R. K. A. M. Mallant, und J. Slanina (1986), Effects of H₂O₂-containing acidic fog on young trees, *Int. J. Envir. Anal. Chem.*, *27*, 183–213.
- McArdle, J. V., und M. R. Hoffmann (1983), Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *J. Phys. Chem.*, *87*, 5425–5429.
- McConnell, J. C., M. B. McElroy, und S. C. Wofsy (1971), Natural sources of CO, *Nature*, *233*, 187–188.
- McConnell, J. C., G. S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C. H. Langford, und E. M. J. Templeton (1992), Photochemical bromine production implicated in arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature*, *355*, 150–152.
- McElroy, W. J. (1986), Sources of hydrogen peroxide in cloudwater, *Atmos. Environ.*, *20*, 427–438.
- McKeen, S. A., T. Gierczak, J. R. Burkholder, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R.-S. Gao, S. C. Liu, A. R. Ravishankara, und D. W. Fahey (1997), The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd-hydrogen radicals, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3177–3180.
- Meixner, F. (2005), Max-Planck-Institut für Chemie, Private Mitteilung, Juni 2005.
- Mine, Y., N. Melander, D. Richter, D. G. Lancaster, K. P. Petrov, R. F. Curl, und F. K. Tittel (1997), Detection of formaldehyde using mid-infrared difference-frequency generation, *Appl. Phys.*, *65*, 771–774.
- Möller, D., und G. Mauersberger (1992), Cloud chemistry effects on tropospheric photooxidants in polluted atmosphere - model results, *J. Atmos. Chem.*, *14*, 153–165.
- Müller, J., und G. Brasseur (1999), Sources of upper tropospheric HO_x: A three-dimensional study, *J. Geophys. Res.*, *104*, 1705–1715.
- Müller, K. (1997), Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere—a comparative long time study at an urban and a rural site in eastern Germany, *Chemosphere*, *35*(9), 2093–2106.
- Mohnen, V. A., und J. A. Kadlecck (1989), Cloud chemistry research at Whiteface Mountain, *Tellus*, *41B*, 79–91.

- Moortgat, G. K., D. Grossmann, A. Boddenberg, G. Dallmann, A. P. Ligon, W. V. Turner, S. Gäb, F. Slemr, W. Wieprecht, K. Acker, M. Kibler, S. Schlowski, und K. Bächmann (2002), Hydrogen peroxide, organic peroxides and higher carbonyl compounds determined during the BERLIOZ campaign, *J. Atmos. Chem.*, *42*, 443–463.
- Morgan, R. B., und A. V. Jackson (2002), Measurements of gas-phase hydrogen peroxide and methyl hydroperoxide in the coastal environment during the PARFORCE project, *J. Geophys. Res.*, *107*(D19), 8109 ff., doi: 10.1029/2000JD000257.
- Morikawa, T. (1976), Acrolein, formaldehyde, and volatile fatty acids from smouldering combustion, *J. Combust. Toxicol.*, *3*, 135–150.
- Nash, T. (1953), The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, *Biochem.*, *55*, 416–421.
- Novelli, P. C., P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers, und J. W. Elkins (1999), Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget, *J. Geophys. Res.*, *104*(D23), 30,427–30,444.
- Oh, S., und J. M. Andino (2000), Effects of ammonium sulfate aerosols on the gas-phase reactions of hydroxyl radical with organic compounds, *Atmos. Environ.*, *34*, 2091 ff.
- Oh, S., und J. M. Andino (2001), Kinetics of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with C1-C6 aliphatic alcohols in the presence of ammonium sulfate aerosols, *Int. J. Chem. Kinetics*, *33*, 422 ff.
- Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, C. W. M. van de Maas, J. J. M. Berdowski, C. Veldt, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, P. Y. J. Znadveld, und J. L. Heverlag (1996), Description of EDGAR version 2.0: A set of emission inventories of greenhouse gases and ozone depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on per country basis and on 1° x 1° grid, *Techn. Ber.*, Nat. Inst. of Public Health and the Environ., Bilthoven (Niederlande).
- Olivier, J. G. J., J. A. H. W. Peters, J. Bakker, J. J. M. Berdowski, A. J. H. Visschedijk, und J. P. J. Bloos (2002), Applications of EDGAR: Emission data base for atmospheric research, *Techn. Ber. Rep. 410.200.051.RIVM*, RIVM, Bilthoven (Niederlande).
- Olson, J. R., J. H. Crawford, G. Chen, A. Fried, M. J. Evans, C. E. Jordan, S. T. Sandholm, D. D. Davis, B. E. Anderson, M. A. Avery, J. D. Barrick, D. R. Blake, W. H. Brune, F. L. Eisele, F. Flocke, H. Harder, D. J. Jacob, Y. Kondo, B. L. Lefer, M. Martinez, R. L. Mauldin, G. W. Sachse, R. E. Shetter, H. B. Singh, R. W. Talbot, und D. Tan (2004), Testing fast photochemical theory during TRACE-P based on measurements of OH, HO₂, and CH₂O, *J. Geophys. Res.*, *109*, D15S10, doi:10.1029/2003JD004278.
- Olszyna, K. J., J. F. Meagher, und E. M. Bailey (1988), Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site, *Atmos. Environ.*, *22*, 1699–1706.

- Ortiz, V., M. A. Rubio, und E. A. Lissi (2000), Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters, *Atmos. Environ.*, *34*, 1139–1146.
- O’Sullivan, D. W., B. G. Heikes, M. Lee, W. Chang, G. L. Gregory, D. R. Blake, und G. W. Sachse (1999), Distributions of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide over the Pacific and South Atlantic Oceans, *J. Geophys. Res.*, *104*(D5), 5635–5646.
- O’Sullivan, D. W., B. G. Heikes, J. Snow, P. Burrow, M. Avery, D. R. Blake, G. W. Sachse, R. W. T. and D. C. Thornton, und A. R. Bandy (2004), Long-term and seasonal variations in the levels of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and selected compounds over the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, *109*, D15S13, doi:10.1029/2003JD003689.
- Palenik, B., und F. M. M. Morel (1988), Dark production of H₂O₂ in the Sargasso Sea, *Limnol. Oceanogr.*, *33*, 1606–1611.
- Palenik, B., O. C. Zafiriou, und F. M. M. Morel (1987), Hydrogen peroxide production by a marine phytoplankter, *Limnol. Oceanogr.*, *32*, 1365–1369.
- Pandis, S. N., und J. H. Seinfeld (1989), Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, *94*, 1105–1126.
- Penkett, S. A., B. J. Bandy, T. W. Choularton, A. S. Chandler, M. W. Gallagher, M. J. Gay, B. J. Tyler, G. J. Dollard, und B. M. R. Jones (1989), Field measurement of the rate of oxidation of sulphur dioxide by hydrogen peroxide in a cap cloud, in *Proc. Symp. Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climate*, J7–J10, AMS, Anaheim, CA.
- Penkett, S. A., B. J. Bandy, C. E. Reeves, D. McKenna, und P. Hignett (1995), Measurements of peroxides and their relevance to the understanding of global tropospheric chemistry, *Faraday Discuss.*, *100*, 155–174.
- Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, A. Volz, und D. H. Ehhalt (1987), Measurements of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions, *J. Atmos. Chem.*, *5*, 185–216.
- Perros, P. E. (1993), Large-scale distribution of hydrogen peroxide from aircraft measurements during TROPOZ II experiment, *Atmos. Environ.*, *27*, 1695–1708.
- Petropavlovskikh, I. (1995), Evaluation of photodissociation coefficient calculations for use in atmospheric chemical models, Dissertation, Universität Brüssel, Brüssel (Belgien).
- Pickering, K. E., R. R. Dickerson, W. T. Luke, und L. J. Nunnermacker (1989), Clear-sky vertical profiles of trace gases as influenced by upstream convective activity, *J. Geophys. Res.*, *94*(D12), 14,879–14,892.
- Pickering, K. E., A. M. Thompson, R. R. Dickerson, W. T. Luke, D. P. McNamara, J. P. Greenberg, und P. R. Zimmerman (1990), Model calculations of tropospheric ozone production potential following observed convective events, *J. Geophys. Res.*, *95*(D9), 14,049–14,062.

- Pickering, K. E., A. M. Thompson, J. R. Scala, W.-K. Tao, J. Simpson, und M. Garstang (1991), Photochemical ozone production in tropical squall line convection during NASA Global Tropospheric Experiment / Amazon Boundary Layer Experiment 2A, *J. Geophys. Res.*, *96*(D2), 3099–3114.
- Pickering, K. E., A. M. Thompson, J. R. Scala, W. K. Tao, R. R. Dickerson, und J. Simpson (1992a), Free tropospheric ozone production following entrainment of urban plumes into deep convection, *J. Geophys. Res.*, *97*(D16), 17,985–18,000.
- Pickering, K. E., A. M. Thompson, J. R. Scala, W.-K. Tao, und J. Simpson (1992b), Ozone production potential following convective redistribution of biomass burning emissions, *J. Atmos. Chem.*, *14*, 297–313.
- Pilz, W., und I. Johann (1974), Measurement of very small quantities of hydrogen peroxide in air, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, *3*(4), 257–270.
- Platt, U., und D. Perner (1980), Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by Differential Optical Absorption in the near u.v., *J. Geophys. Res.*, *85*, 7453–7458.
- Possanzini, M., V. di Paolo, M. Petricca, R. Fratarcangeli, und D. Brocco (1996), Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air, *Atmos. Environ.*, *30*(22), 3757–3764.
- Prather, M. J., und D. J. Jacob (1997), A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3189–3192.
- Rauhut, M. M., L. J. Bollyky, B. G. Roberts, M. Loy, R. H. Whitman, A. V. Iannotta, A. M. Semsel, und R. A. Clarke (1967), Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 6515–6522.
- Ravetta, F., D. J. Jacob, W. H. Brune, B. G. Heikes, B. E. Anderson, D. R. Blake, G. L. Gregory, G. W. Sachse, S. T. Sandholm, R. E. Shetter, H. B. Singh, und R. W. Talbot (2001), Experimental evidence for the importance of convected methylhydroperoxide as a source of hydrogen oxide (HO_x) radicals in the tropical upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, *106*(D23), 32,709–32,716.
- Ray, J. D., C. C. van Valin, und J. F. Boatman (1992), The vertical distribution of atmospheric H₂O₂ - a case study, *J. Geophys. Res.*, *97*, 2507–2517.
- Riedel, K., R. Weller, und O. Schrems (1999), Variability of formaldehyde in the Antarctic troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *1*, 5523–5527.
- Rodler, D. R., und J. W. Birks (1994), Evaluation of isoprene oxidation as an interference in the cartridge sampling and derivatization of atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, *28*, 2211–2215.
- Ross, H. B., C. Johansson, C. de Serves, und J. Lind (1992), Summertime diurnal variations of atmospheric peroxides and formaldehyde in Sweden, *J. Atmosph. Chem.*, *14*, 411–423.

- Rottenberger, S., U. Kuhn, A. Wolf, G. Schebeske, S. T. Oliva, T. M. Tavares, und J. Kesselmeier (2004), Exchange of short-chain aldehydes between Amazonian vegetation and the atmosphere, *Ecological Applications*, *14*(4), S247–S262, Anhang.
- Sakugawa, H., und I. R. Kaplan (1988), Gaseous hydrogen peroxide in Los Angeles air: implication to its availability for oxidizing atmospheric SO₂, in *Acid Rain*, editiert von R. Perry, 83–89, Selper, London (Großbritannien).
- Sakugawa, H., und I. R. Kaplan (1989), H₂O₂ and O₃ in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: factors controlling their formation and their role as oxidant of SO₂, *J. Geophys. Res.*, *94*, 12,957–12,973.
- Salisbury, G., J. Williams, R. Holzinger, V. Gros, N. Mihalopoulos, M. Vrekoussis, R. Sarda-Estève, H. Berresheim, R. von Kuhlmann, M. Lawrence, und J. Lelieveld (2003), Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 925–940.
- Sander, R., A. Kerkweg, P. Jöckel, und J. Lelieveld (2005), Technical note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 445–450.
- Scala, J. R., M. Garstang, W. K. Tao, K. E. Pickering, A. M. Thompson, J. Simpson, V. W. J. H. Kirchhoff, E. V. Browell, G. W. Sachse, A. L. Torres, G. L. Gregory, R. A. Rasmussen, und K. Mak (1990), Cloud draft structure and trace gas-transport, *J. Geophys. Res.*, *95*(D10), 17,015–17,030.
- Scheeren, H. A., J. Lelieveld, G. J. Roelofs, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. A. de Gouw, C. Warneke, R. Holzinger, H. Schlager, T. Klüpfel, M. Bolder, C. van der Veen, und M. Lawrence (2003), The impact of monsoon outflow from India and South-East Asia in the upper troposphere over the Eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1589–1608.
- Schlomski, S. (2000), Entwicklung von Methoden zur Analyse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.
- Schmidt, U. (1974), Molecular hydrogen in the atmosphere, *Tellus*, *26*, 78–90.
- Schmidt, U. (1978), The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *83*, 941–946.
- Schutt, W. S., M. E. Sigman, und Y. Li (1996), Fluorimetric investigation of reactions between ozone and excited state aromatic compounds on silica gel, *Anal. Chim. Acta*, *319*, 369–377.
- Scott, G., W. R. Seitz, und J. Ambrose (1980), Improved determination of hydrogen peroxide by measurement of peroxyoxalate, *Anal. Chim. Acta*, *115*, 221–228.
- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis (1998a), *Atmospheric Chemistry and Physics*, Kap. The Atmosphere, 15, Wiley.

- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis (1998b), *Atmospheric Chemistry and Physics*, Kap. Chemistry of the background troposphere, 247, Wiley.
- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis (1998c), *Atmospheric Chemistry and Physics*, Kap. Chemistry of the atmospheric aqueous phase, 367, Wiley.
- Shao, M., X. Ren, H. Wang, L. Zeng, Y. Zhang, und X. Tang (2004), Quantitative relationship between production and removal of OH and HO₂ radicals in urban atmosphere, *Chinese Science Bulletin*, 49(21), 2253–2258.
- Shen, J., R. L. Tanner, und T. J. Kelly (1988), Development of techniques for measurement of gas-phase hydrogen peroxide, Rep. BNL-52138, *Techn. Ber.*, Brookhaven National Laboratory, New York.
- Sigg, A., und A. Neftel (1991), Evidence for a 50% increase in H₂O₂ over the past 200 years from a Greenland ice core, *Nature*, 351, 557–559.
- Sigg, A., T. Staffelbach, und A. Neftel (1992), Gas phase measurements of H₂O₂ in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores, *J. Atmos. Chem.*, 14, 223–232.
- Sigsby, J. E., S. Gejada, W. Ray, J. M. Lang, und J. W. Duncan (1987), Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 466–475.
- Sillman, S. (1995), The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, *J. Geophys. Res.*, 100(D7), 14,175–14,188.
- Singh, H., Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, und J. Snow (2001), Dominant presence of oxygenated organic species in the remote troposphere, *Nature*, 410, 1078–1081.
- Singh, H. B., D. O’Hara, D. Herlth, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou, und P. J. Crutzen (1994), Acetone in the atmosphere: Distribution, sources and sinks, *J. Geophys. Res.*, 99, 1805–1819.
- Singh, H. B., M. Kanakidou, P. J. Crutzen, und D. J. Jacob (1995), High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, 50–54.
- Singh, H. B., D. Herlth, R. Kolyer, R. Chatfield, W. Viezee, L. J. Salas, Y. Chen, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, R. Talbot, G. L. Gregory, B. Anderson, G. W. Sachse, E. Browell, A. S. Bachmeier, D. R. Blake, B. Heikes, D. Jacob, und H. E. Fuelberg (1996), Impact of biomass burning emissions on the composition of the South Atlantic troposphere: Reactive nitrogen and ozone, *J. Geophys. Res.*, 101(D19), 1.
- Singh, H. B., Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, R. Yantosca, D. Jacob, F. Arnold, K. Wohlfrom, E. Atlas, F. Flocke, D. Blake, N. Blake, B. Heikes, J. Snow, R. Talbot, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay, und Y. Kondo (2000), Distribution and fate of selected organic species in the lower troposphere and lower stratosphere over the Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 105, 3795–3805.

- Singh, H. B., L. J. Salas, R. B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M. J. Evans, B. D. Field, D. J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J. H. Crawford, M. A. Avery, S. Sandholm, and H. Fuelberg (2004), Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, *109*, D15S07, doi:10.1029/2003JD003883.
- Slemr, F., und H. G. Tremmel (1994), Hydroperoxides in the marine troposphere over the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem.*, *19*, 371–404.
- Slemr, F., G. W. Harris, D. R. Hastie, G. I. Mackay, und H. I. Schiff (1986), Measurements of gas-phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, *91*, 5371–5378.
- Snider, J., G. Vali, und K. Chartier (1988), Studies of sulfate production in cap clouds at Elk Mountain, Wyoming, in *EOS Trans. Am. Geophys. Union*, Band 69(44), 1053–1054.
- Snider, J. R., D. C. Montague, und G. Vali (1992), Hydrogen peroxide retention in rime ice, *J. Geophys. Res.*, *97*, 7569–7578.
- Snow, J., B. G. Heikes, J. T. Merrill, A. J. Wimmers, J. L. Moody, und C. A. Cantrell (2003), Winter-spring evolution and variability of HO_x reservoir species, hydrogen peroxide, and methyl hydroperoxide, in the northern middle to high latitudes, *J. Geophys. Res.*, *108*(D4), 8362 ff., doi:10.1029/2002JD002172.
- Spichtinger, N., R. Damoah, S. Eckhardt, C. Forster, P. James, S. Beirle, T. Marbach, T. Wagner, P. C. Novelli, und A. Stohl (2004), Boreal forest fires in 1997 and 1998: a seasonal comparison using transport model simulations and measurement data, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 1857–1868.
- Sørensen, M., M. D. Hurley, T. J. Wallington, T. S. Dibble, und O. J. Nielsen (2002), Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds?, *Atmos. Environ.*, *36*, 5947–5952.
- Staehelin, J., und J. Hoigné (1982), Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Envir. Sci. Technol.*, *16*, 676–681.
- Stamnes, K., S. Tsay, W. J. Wiscombe, und K. Jayaweera (1988), Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media, *Appl. Optics*, *27*, 2502–2509.
- Stewart, R. W. (2004), The annual cycle of hydrogen peroxide: an indicator of chemical instability?, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 933–946.
- Stickler, A., H. Fischer, J. Williams, M. de Reus, R. Sander, M. G. Lawrence, J. N. Crowley, und J. Lelieveld (2006), Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe, *J. Geophys. Res.*, am 28.12.2005 zur Veröffentlichung angenommen.
- Stockwell, W. R. (1986), A homogeneous gas phase mechanism for use in regional acid deposition model, *Atmos. Environ.*, *20*, 1615–1632.

- Stohl, A., O. R. Cooper, R. Damoah, F. C. Fehsenfeld, C. Forster, E.-Y. Hsie, G. Hübler, D. D. Parrish, und M. Trainer (2004), Forecasting for a Lagrangian aircraft campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 1113–1124.
- Sumner, A. L., E. J. Menke, Y. Dubowski, J. T. Newberg, R. M. Penner, J. C. Hemminger, L. M. Wingen, T. Brauers, und B. J. Finlayson-Pitts (2004), The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *6*, 604–613.
- Tabazadeh, A., R. J. Yokelson, H. B. Singh, P. V. Hobbs, J. H. Crawford, und L. T. Iraci (2004), Heterogeneous chemistry involving methanol in tropospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L06114, doi:10.1029/2003GL018775.
- Takita, Y. (1980), Surface reactions of oxygen ions—4. Oxidation of alkenes by O_3^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *84*, 1710–1712.
- Takita, Y., und J. H. Lunsford (1979), Surface reactions of oxygen ions—3. Oxidation of alkanes by O_3^- on MgO, *J. Phys. Chem.*, *83*, 683–688.
- Talbot, R. W., M. O. Andreae, H. Berresheim, D. J. Jacob, und K. M. Beecher (1990), Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,799–16,811.
- Talbot, R. W., J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, S. Smyth, D. R. Blake, N. R. Blake, G. W. Sachse, J. E. Collins, B. G. Heikes, B. E. Anderson, G. L. Gregory, H. B. Singh, B. L. Lefer, und A. S. Bachmeier (1996), Chemical characteristics of continental outflow over the tropical South Atlantic Ocean from Brazil and Africa, *J. Geophys. Res.*, *101*(D19), 24,187–24,202.
- Tang, X., und S. Madronich (1995), Effects of increased solar ultraviolet radiation on tropospheric composition and air quality, *Ambio*, *24*(3), 188 ff.
- Tanner, R. L., und D. E. Schorran (1995), Measurements of gaseous peroxides near the Grand Canyon—Implication for summertime visibility impairment from aqueous-phase secondary sulfate formation, *Atmos. Environ.*, *29*, 1113–1122.
- Tanner, R. L., G. Y. Markovits, E. M. Ferreri, und T. J. Kelly (1986), Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric oxide, *Anal. Chem.*, *58*, 1857–1865.
- ten Brink, H. M., T. J. Kelly, Y.-N. Lee, und S. E. Schwartz (1984), Attempted measurement of gaseous H_2O_2 in the ambient atmosphere, in *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, editiert von B. Versino und G. Angletti, 20–26, D. Reidel, Hingham, Massachusetts, USA.
- Thomas, E. R., G. J. Frost, und Y. Rudich (2001), Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface-bound and gas-phase products, *J. Geophys. Res.*, *106*, 3045–3056.
- Thompson, A. M., J. E. Torres, T. S. Bates, K. C. Kelly, E. Atlas, J. P. Greenberg, N. M. Donahue, S. A. Yvon, E. S. Saltzman, B. G. Heikes, B. W. Mosher, A. A. Shaskov, und V. I. Yegorov (1993), Ozone observations and a model of marine boundary layer photochemistry, *J. Geophys. Res.*, *98*, 16,955–16,968.

- Tie, X., G. Brasseur, L. Emmons, L. Horowitz, und D. Kinnison (2001), Effects of aerosols on tropospheric oxidants: A global model study, *J. Geophys. Res.*, *106*(D19), 22,931–22,964.
- Tillmann, R. (2005), Kernforschungszentrum Jülich, Private Mitteilung, Februar 2005.
- Tremmel, H. G., W. Junkermann, F. Slemr, und U. Platt (1994), Distribution of organic hydroperoxides during the aircraft measurements over the northeastern United States, *J. Geophys. Res.*, *99*, 5295–5307.
- Tsai, W., Y. Cohen, H. Sakugawa, und I. R. Kaplan (1991), Hydrogen peroxide levels in Los Angeles: A screening-level evaluation, *Atmos. Environ.*, *25B*(1), 67–78.
- van Valin, C. C., M. Luria, J. D. Ray, R. L. Gunter, D. L. Wellmann, und J. F. Boatman (1987), Seasonal variations of H₂O₂ as observed in CURTAIN, in *EOS*, Band 68 no. 44, 1212.
- Wagner, V. (2000), Formaldehyd in der maritimen Grenzschicht über dem Indischen Ozean: Feldmessung und Modellierung, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie.
- Wagner, V., C. Schiller, und H. Fischer (2001), Formaldehyde measurements in the marine boundary layer of the Indian Ocean during the 1999 INDOEX cruise of the R/V *Ronald H. Brown*, *J. Geophys. Res.*, *106*(D22), 28,529–28,538.
- Wagner, V., R. von Glasow, H. Fischer, und P. J. Crutzen (2002), Are CH₂O measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of CH₄ photooxidation?: A model study, *J. Geophys. Res.*, *107*(D3), doi:10.1029/2001JD000722.
- Walcek, C. J., W. R. Stockwell, und J. S. Chang (1990), Theoretical estimates of the dynamic, radiative and chemical effects of clouds on tropospheric trace gases, *Atmos. Res.*, *25*, 53–69.
- Wang, C., und R. G. Prinn (2000), On the roles of deep convective clouds in tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, *105*, 22,269–22,297.
- Wang, W. C., D. J. Wuebbles, W. M. Washington, R. G. Isaacs, und G. Molnar (1986), Trace gases and other potential perturbations to global climate, *Rev. Geophys.*, *24*, 110–140.
- Wang, Y., S. C. Liu, H. Yu, S. T. Sandholm, T.-Y. Chen, und D. R. Blake (2000), Influence of convection and biomass burning outflow on tropospheric chemistry over the tropical Pacific, *J. Geophys. Res.*, *105*(D7), 9321–9333.
- Wang, Y., S. C. Liu, P. H. Wine, D. D. Davis, S. T. Sandholm, E. L. Atlas, M. A. Avery, D. R. Blake, N. J. Blake, W. H. Brune, B. G. Heikes, G. W. Sachse, R. E. Shetter, H. B. Singh, R. W. Talbot, und D. Tan (2001), Factors controlling tropospheric O₃, OH, NO_x, and SO₂ over the tropical Pacific during PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.*, *106*(D23), 32,733–32,747.

- Warneck, P., R. Dmowska, und J. R. Holton (Ed.) (1988a), *Chemistry of the Natural Atmosphere, International Geophysics Series*, Band 41, 155, Academic Press, London (Großbritannien).
- Watanabe, K., und H. Tanaka (1995), Measurements of gaseous hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrations in the urban atmosphere, *J. Met. Soc. Japan*, *73*(5), 839–847.
- Watanabe, K., I. Nagao, und H. Tanaka (1996), Atmospheric hydrogen peroxide concentration measured at Ogasawara Hahajima Island in the sub-tropical Pacific Ocean, *J. Met. Soc. Japan*, *74*(3), 393–398.
- Waters, J. W., J. C. Hardy, R. F. Jarnot, und H. M. Pickett (1981), Chlorine monoxide radical, ozone, and hydrogen peroxide: stratospheric measurements by microwave limb sounding, *Science*, *214*, 61–64.
- Watkins, B. A., D. D. Parrish, S. Buhr, R. B. Norton, M. Trainer, J. E. Yee, und F. C. Fehsenfeld (1995a), Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Kinterbish, Alabama, *J. Geophys. Res.*, *100*(D11), 22,841–22,851.
- Watkins, B. A., D. D. Parrish, M. Trainer, R. B. Norton, J. E. Yee, F. C. Fehsenfeld, und B. G. Heikes (1995b), Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.*, *100*, 22,831–22,840.
- Weinstein-Lloyd, J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, und L. Newman (1998), Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res.*, *103*(D13), 22,361–22,373.
- Weller, R., und O. Schrems (1993), H_2O_2 in the marine troposphere and seawater of the Atlantic Ocean (48°N – 63°S), *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 125–128.
- Weller, R., O. Schrems, A. Boddenberg, S. Gäb, und M. Gautrois (2000), Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N – 35°S) measured during the Albatross campaign, *J. Geophys. Res.*, *105*(D11), 14,401–14,412.
- Wennberg, P. O., T. F. Hanisco, L. Jaeglé, D. J. Jacob, E. J. Hints, E. J. Lanzendorf, J. G. Anderson, R.-S. Gao, E. R. Keim, S. G. Donnelly, L. A. D. Negro, D. W. Fahey, S. A. McKeen, R. J. Salawitch, C. R. Webster, R. D. May, R. L. Herman, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, F. Flocke, C. T. McElroy, und T. P. Bui (1998), Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O_3 in the upper troposphere, *Science*, *279*, 49–53.
- Wert, B. P., A. Fried, S. Rauenbuehler, J. Walega, und B. Henry (2003), Design and performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for airborne formaldehyde measurements, *J. Geophys. Res.*, *108*(D12), 4350, doi: 10.1029/2002JD002872.

- Williams, J., U. Pöschl, P. J. Crutzen, A. Hansel, R. Holzinger, C. Warneke, W. Lindinger, und J. Lelieveld (2001), An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a Proton Transfer Mass Spectrometer flown over the tropical rainforest of Surinam, *J. Atmos. Chem.*, *38*, 133–166.
- WMO (1985), Atmospheric Ozone Rep. 16, *Techn. Ber.*, Welt-Meteorologie-Organisation, Genf (Schweiz).
- Wu, C.-H., I. Salmeen, und H. Niki (1984), Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, *18*(8), 603–607.
- Yokelson, R. J., J. G. Goode, D. E. Ward, R. A. Susott, R. E. Babbitt, D. D. Wade, I. Bertschi, D. W. T. Griffith, und W. M. Hao (1999), Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, *104*(D23), 30,109–30,125.
- Zhang, Y., und G. R. Carmichael (1999), The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia—A model study, *J. Appl. Meteorol.*, *38*, 353–366.
- Zhou, X., Y.-N. Lee, L. Newman, X. Chen, und K. Mopper (1996), Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during MLOPEX II, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14,711–14,719.
- Zika, R., und E. Saltzman (1982), Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water: Implications for analysis of H₂O₂ in air, *Geophys. Res. Lett.*, *9*, 231–234.