

**Untersuchung der Photooxidantien Wasserstoffperoxid,
Methylhydroperoxid und Formaldehyd
in der Troposphäre der Antarktis**

**Investigation of the photooxidants hydrogen peroxide,
methylhydroperoxide, and formaldehyde in the
troposphere of Antarctica**

von Katja Riedel

vorgelegt dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen als Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung

Abgabe der Arbeit: 29. Januar 2001
Tag des öffentlichen Kolloquiums: 20. April 2001

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Otto Schrems
Prof. Dr. John Burrows

Für Denjenigen, den das Schaffen und Treiben der Natur interessiert, ist die Kälte nicht so grimmig, daß sie nicht zu ertragen wäre, und die lange Nacht nicht so lange, daß sie nicht einmal zu Ende ginge.

(Carl Weyprecht, Polarforscher)

Kurzfassung

Die Arbeit befasst sich mit der atmosphärischen Variabilität der Photooxidantien Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Methylhydroperoxid (MHP) und Formaldehyd (HCHO). Das Hauptziel bestand darin, die Konzentrationen dieser photochemischen Schlüssel-spezies erstmals während eines kompletten Jahres in der Antarktis zu quantifizieren. Die Untersuchungen sollten zu einem besseren Verständnis der Photochemie dieser Spurenstoffe in der ungestörten polaren Troposphäre beitragen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden an der deutschen Überwinterungsstation *Neumayer* zwei Feldmesskampagnen durchgeführt. Im Rahmen einer Überwinterung von Januar 1997 bis März 1998 und einer kürzeren Kampagne von Januar bis März 1999 wurden kontinuierliche Messungen der atmosphärischen Mischungsverhältnisse vorgenommen. Dazu wurden zwei handelsübliche Messgeräte für den Feldeinsatz in der Antarktis modifiziert und in das luftchemische Observatorium der Station integriert. Die Analyse der Peroxide und des Formaldehyds erfolgte durch nasschemische Derivatisierung und anschließende Fluoreszenzdetektion. Ein photochemisches Boxmodell wurde benutzt, um die Konsistenz der Messergebnisse mit bekannten photochemischen Reaktionsmechanismen zu überprüfen.

Die erhaltenen Zeitreihen der Photooxidantien zeigen eine ausgeprägte Saisonalität. Im Sommer werden im Mittel 0.197 ppbv H_2O_2 , 0.191 ppbv MHP und 0.360 ppbv HCHO beobachtet. Durch die Untersuchungen dieser Arbeit wurden die Konzentrationen erstmals während der Polarnacht dokumentiert. Sie waren im Winter mit 0.054 ppbv H_2O_2 , 0.089 ppbv MHP und 0.150 ppbv HCHO höher als dies angesichts der fehlenden, für ihre Produktion jedoch notwendigen, aktinischen Strahlung zu erwarten war. Trajektorienanalysen und Berechnungen mit einem dreidimensionalen Modell zeigten, dass weiträumige Transporte in der freien Troposphäre die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien während des Winters dominierten.

Zur Zeit des stratosphärischen Ozonlochs im antarktischen Frühjahr wurde an der Neumayer-Station eine Zunahme der UV-B-Strahlung gemessen. Als Folge davon erwartete man eine erhöhte photochemische Aktivität und einen Anstieg der Photooxidantien-Produktion. Die Peroxid-Mischungsverhältnisse waren zu dieser Zeit jedoch niedriger, die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse höher, als bei vergleichbaren Sonnenständen im Herbst. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen erhöhter UV-B-Strahlung und Photooxidantien konnte nicht gefunden werden.

Aus den ganzzährigen Zeitreihen ließen sich Perioden extrahieren, in denen die Photooxidantien eine ausgeprägte tageszeitliche Variation aufwiesen. Dabei trat das Maximum der Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse, im Gegensatz zu bisherigen Literaturangaben, nachts auf. Maximale Formaldehyd-Mischungsverhältnisse wurden am frühen Nachmittag beobachtet. Anhand von Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass Photochemie allein nicht die beobachteten Tagesgänge erklären kann. Statt dessen sind wahrscheinlich Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche, wie die reversible Adsorption auf Schneekristallen bzw. die Inkorporation der Spurenstoffe in Schneekristalle durch Kokondensation, verantwortlich für die Ausbildung von Tagesgängen.

Abstract

Photooxidants play an important role for the oxidation capacity of the troposphere. The presented work deals with seasonal changes of atmospheric photooxidants like hydrogen peroxide (H_2O_2), methylhydroperoxide (MHP) and formaldehyde (HCHO). The principal purpose was to follow and quantify the mixing-ratios of these photochemical species for the first time over a complete annual cycle in Antarctica. These investigations contribute to a better understanding of the photochemistry of these trace gases in the clean polar troposphere.

During two field campaigns at the German Antarctic station Neumayer (overwintering campaign from January 1997 until March 1998 and a shorter campaign from January to March 1999) continuous measurements of atmospheric mixing-ratios were performed. Two commercially available analysers were modified to withstand Antarctic field conditions and integrated into the air-chemistry observatory. A continuous wet-chemical technique was used for peroxides and formaldehyde sampling and analysis. Species were quantified by fluorescence detection. In order to compare the results and measurements with well-known reaction mechanisms a photochemical box model was applied.

The obtained time series show a pronounced seasonal variation. In summer average values of 0.197 ppbv H_2O_2 , 0.191 ppbv MHP and 0.360 ppbv HCHO were observed. For the first time atmospheric concentrations of H_2O_2 , MHP and HCHO were documented during polar night in winter. At this time 0.054 ppbv H_2O_2 , 0.089 ppbv MHP and 0.150 ppbv HCHO were detected. These mixing-ratios are significantly higher than expected due to missing actinic radiation essential for photochemical production. Trajectory analyses and calculations with a three-dimensional model showed that during winter the mixing-ratios of photooxidants are mainly affected by long-range transport in the free troposphere.

An annual phenomenon in Antarctic spring is the stratospheric ozone depletion which is the cause of increased UV-B radiation as measurements at Neumayer station show. In consequence of the enhanced actinic radiation, an increase of photochemical activity was expected. However, peroxide mixing-ratios were lower during this time, whereas formaldehyde shows higher mixing-ratios compared to autumn when the sunshine duration is similar. Apparently, the increase of UV-B radiation during the "ozone hole period" does not show any significant impact on the photooxidants.

From the obtained year-round time series periods could be extracted, in which photooxidants showed a pronounced diurnal variation. In contrast to recent publications maximum hydrogen peroxide mixing-ratios occurred at night and highest formaldehyde mixing-ratios in the early afternoon. Model calculations provide evidence that photochemistry alone can not explain the observed diurnal cycles. Interactions with the snow surface, like adsorption of photooxidants on snow crystals or the incorporation into snow crystals by co-condensation may probably be responsible for the observed diurnal cycles.

The findings of this work contribute to a better understanding of the photochemistry of the investigated trace gases in the clean troposphere of Antarctica and provide a useful data record for further photochemical modeling.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2. Photooxidantien in der Troposphäre	4
2.1. HO _x -Chemie	4
2.2. Wasserstoffperoxid	5
2.3. Organische Peroxide	6
2.4. Formaldehyd	8
2.5. Besonderheiten der antarktischen Troposphäre	9
3. Die Neumayer-Station	11
3.1. Das luftchemische Observatorium	12
3.2. Das meteorologische Observatorium	13
3.3. Lokale Meteorologie	14
3.3.1. Vertikale Mischungsvorgänge	15
3.3.2. Höhe der Mischungsschicht	16
3.3.3. Rauigkeit der Oberfläche	20
3.3.4. Meereis	21
4. Analytische Methoden	23
4.1. Sammeltechniken für Peroxide und Formaldehyd	23
4.2. Methoden zur Messung von Peroxiden	23
4.3. Methoden zur Messung von Formaldehyd	25
4.4. Probenahme an der Neumayer-Station	27
4.5. Enzym-Fluoreszenz-Methode zur Bestimmung von Peroxiden	29
4.5.1. Messprinzip des Peroxid-Analysators	29
4.5.2. Betrieb des Peroxid-Analysators	30
4.5.3. Kalibrierung des Peroxid-Analysators	33
4.6. Hantzsch-Methode zur Bestimmung von Formaldehyd	34
4.6.1. Messprinzip des Formaldehyd-Analysators	34
4.6.2. Betrieb des Formaldehyd-Analysators	34
4.6.3. Kalibrierung des Formaldehyd-Analysators	36
4.7. Schneeproben	37
4.8. Datenerfassung und Auswertung	38
5. Modellrechnungen	40
5.1. Mathematischer Hintergrund des Harvard-Modells	40
5.2. Modell-Komponenten	41
5.3. Der chemische Mechanismus des Modells	43
5.4. Anpassung des Modells an antarktische Bedingungen	45
6. Ergebnisse	47
6.1. Der Jahresgang der Peroxide in der Troposphäre	47
6.2. Tagesgänge der Peroxide	51
6.3. Der Jahresgang des Formaldehyds in der Troposphäre	52

6.4. Tagesgang des Formaldehyds.....	54
6.5. Wasserstoffperoxid und Formaldehyd in Schneeproben	55
7. Saisonale Variation der Photooxidantien	60
7.1. Vergleich von Peroxid-Messungen in Polarregionen	60
7.2. Saisonale Variation der Peroxid-Mischungsverhältnisse.....	64
7.2.1. Peroxid-Produktion: UV-Strahlung und Wasserdampf	64
7.2.2. Atmosphärische Lebensdauer der Peroxide.....	66
7.2.3. Deposition und Mischungsschichthöhe: Modellergebnisse.....	72
7.2.4. Ferntransporte.....	74
7.2.5. Peroxid-Mischungsverhältnisse während des Polarwinters.....	80
7.3. Das Verhältnis zwischen MHP und H ₂ O ₂	82
7.4. Saisonale Variation der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse	85
7.5. Vergleich von Formaldehyd-Messungen in polaren Regionen.....	85
7.5.1. Formaldehyd-Produktion: UV-Strahlung und Wasserdampf	86
7.5.2. Modellergebnisse des dreidimensionalen Harvard-Modells.....	88
7.5.3. Diskrepanzen zwischen Formaldehyd-Messungen und Modellrechnungen: Zusätzliche Quellen für Formaldehyd	91
8. Besondere Aspekte der antarktischen Photochemie	97
8.1. Einfluss des stratosphärischen Ozonlochs	97
8.1.1. Das polare Ozonloch	97
8.1.2. Bedeutung für die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien.....	99
8.1.3. Modellergebnisse.....	103
8.2. Der Einfluss der troposphärischen Ozonminima	106
8.3. Tagesgänge der Photooxidantien	110
8.3.1. Abscheidung von H ₂ O ₂ und HCHO auf der Schneeoberfläche	115
9. Schlussbemerkungen und Ausblick	119
10. Literaturverzeichnis	122
 Einige Worte des Dankes	 141
A Übersicht über das Mess- und Probenahmeprogramm des luftchemischen Spurenstoffobservatoriums.....	143
B Chemischer Teil.....	145
1. Herstellung der Reagenzlösungen	145
1.1. KHP Stock Lösung	145
1.2. Fluoreszenz Reagenz	145
1.3. Stripping Lösung	145
1.4. Katalase Stock Lösung	145
1.5. Pufferlösung ohne Katalase	145
1.6. Pufferlösung mit Katalase.....	145
1.7. Natronlauge, 1 molar	145
1.8. Natronlauge, 0.025 molar	146
1.9. Wasserstoffperoxid Standard.....	146

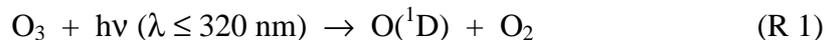
1.10. Verdünnte Wasserstoffperoxid Lösungen.....	146
1.11. Formaldehydmessung Grundansatz:.....	146
1.12. Gebrauchsfertige Lösung für Formaldehydmessung:.....	146
1.13. Formaldehyd Stripping Lösung	146
1.14. HCHO-Standards.....	146
2. Titration der Reagenzlösungen	147
2.1. Titration des H ₂ O ₂ -Standards.....	147
2.2. Titration des HCHO-Standards.....	147
3. Kalibrierung des Peroxid-Analysators mit MHP-Standards	148
C Zusammenstellung von Tages- und Monatsmitteln	149
D Die wichtigsten Reaktionen des Harvard-Modells.....	155

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Die Umwelt wird in zunehmenden Maße durch den Einfluss des Menschen verändert. Ganz besonders betroffen davon ist die Atmosphäre der Erde. Landnutzung und fortschreitende Industrialisierung haben zu einer veränderten Zusammensetzung der oberen und unteren Atmosphäre geführt, deren Folgen erst nach und nach erkannt werden. Beispiele für tiefgreifende Umweltprobleme und Veränderungen sind die globale Klimaerwärmung durch Treibhausgase, das Ozonloch, der Saure Regen, das Auftreten von photochemischem Smog und die abnehmende Luftqualität. Dennoch sind die Veränderungen nicht so drastisch, wie es angesichts der weltweit steigenden Emissionen zu erwarten wäre. Daran wird eine der wichtigsten Eigenschaften der Atmosphäre deutlich, nämlich ihre Selbstreinigungskraft, die Fähigkeit einen vorhandenen Spurenstoff chemisch umzuwandeln und ihn aus der Atmosphäre zu entfernen und so seine dauerhafte Akkumulation zu verhindern. Die Umwandlung geschieht vorwiegend durch Oxidation. Die wichtigsten Oxidationsmittel in der unteren Atmosphäre sind Hydroxyl-Radikale (OH), Ozon (O₃) und Hydroperoxide (ROOH). Ihre weltweite atmosphärische Gesamtheit bestimmt die Oxidationskraft der Atmosphäre (Thompson, 1992).

Photooxidantien in der Troposphäre

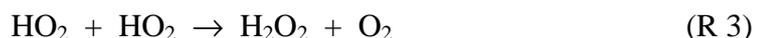
Hydroxyl-Radikale entstehen bei der Photolyse von Ozon und der anschließenden Reaktion von Sauerstoff mit dem in der Luft vorhandenen Wasserdampf:



OH-Radikale initiieren den Abbau der meisten natürlichen und anthropogenen Spurengase, wie zum Beispiel Methan (CH₄), Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO₂), Dimethylsulfid (DMS) und höhere Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) (Logan, 1981). Diese Stoffe werden dabei in wasserlösliche Verbindungen überführt (z.B. SO₂ in Sulfat (SO₄²⁻)), die aus der Luft ausgewaschen werden können. Hydroxyl-Radikale werden daher auch oft als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet.

Die Hydroperoxide, zu denen neben Wasserstoffperoxid (H₂O₂) auch die organischen Hydroperoxide (z.B. Methylhydroperoxid, kurz: MHP, CH₃OOH) gehören, tragen ebenfalls zur Oxidationskraft der Atmosphäre bei und stellen wichtige Reservoirs für OH-Radikale dar. Hydroxyl-Radikale und Hydroperoxide bezeichnet man auch als Photooxidantien, da sie durch Sonnenstrahlung gebildet werden und selbst die Photooxidation anderer atmosphärischer Spurenstoffe initiieren.

Wasserstoffperoxid entsteht in der Atmosphäre hauptsächlich durch die Rekombination von Hydroperoxy-Radikalen (HO₂) (Kleinmann, 1986):



Hydroperoxy-Radikale werden bei der Reaktion von OH-Radikalen mit CO und O₂ gebildet (Lightfoot et al., 1992). Zusammen mit OH- und Wasserstoffradikalen (H) werden sie zur sogenannten Wasserstoff-Familie (odd hydrogen family) (OH, HO₂, H) zusammengefasst. Durch diese sind die Hydroperoxide auch mit Formaldehyd (HCHO) verbunden. Formaldehyd ist ein wichtiges Intermediat der Photooxidation verschiedener

Kohlenwasserstoffe. Die Reaktion von OH-Radikalen mit Methan, dem einfachsten Kohlenwasserstoff, liefert Formaldehyd. Bei der Photolyse von Formaldehyd werden unter anderem Wasserstoff- und HCO-Radikale gebildet (DeMore et al., 1997). Formaldehyd ist daher eine wichtige Radikalquelle in der Atmosphäre und ein Vorläufer von Hydroxyl-Radikalen, denn die bei der Photolyse gebildeten Radikale können mit Sauerstoff weiter zu Hydroperoxy-Radikalen reagieren. Aus diesen kann wiederum OH oder durch Rekombination Wasserstoffperoxid entstehen. Die Hauptsenken der Photooxidantien und des Formaldehyds sind neben der nassen und trockenen Deposition die Photolyse und die Reaktion mit OH-Radikalen (Logan et al., 1981).

Die photochemischen Vorgänge in der Troposphäre sind sehr komplex und das Wissen auf diesem Gebiet bislang noch lückenhaft. Die experimentelle Bestimmung aller atmosphärisch relevanter Spurenstoffe ist nicht ohne weiteres möglich, unter anderem weil die Lebensdauer der an den Reaktionen beteiligten Radikale sehr kurz ist. Man benötigt daher Schlüsselspezies, die eine längere Verweilzeit in der Atmosphäre haben und sich leichter mit gängigen analytischen Methoden nachweisen lassen. Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd stellen solche Schlüsselspezies dar (Kleinmann, 1994).

Feldmesskampagnen zur Untersuchungen der Photooxidantien konzentrieren sich bislang vorwiegend auf die städtische oder mäßig verschmutzte Atmosphäre (z.B. Cárdenas et al., 2000, Viskari et al., 2000, Weinstein-Lloyd et al., 1998, Gnauk et al., 1997, Lee et al., 1997, Granby et al., 1997). Diese stellt aber bezüglich der luftchemischen Reaktionen einen Sonderfall dar, da die natürlichen Zyklen durch lokale anthropogene Emissionen gestört und verändert werden. Zum Beispiel wird die Photochemie urbaner Gebiete stark von den hohen Stickoxid-Konzentrationen ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) und Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen beeinflusst, während sie in der unverschmutzten Atmosphäre hauptsächlich durch die Photooxidation von Methan (CH_4) und Kohlenmonoxid (CO) bestimmt wird (Thompson, 1992).

Um die natürlichen von den anthropogenen Effekten trennen zu können und um zu einem grundlegenden Verständnis der photochemischen Vorgänge zu gelangen, ist es notwendig, auch die ungestörte Atmosphäre umfassend zu untersuchen. Auf Grund der globalen Verteilung der Emissionen wird es jedoch immer schwieriger, unverschmutzte Gebiete zu finden. Ozeane und Polargebiete sind die einzigen großflächigen Reinluftgebiete, die für solche Untersuchungen genutzt werden. Es existieren eine Reihe von Untersuchungen atmosphärischer Peroxide und von Formaldehyd in der marinen Atmosphäre (Weller et al., 2000, Junkermann und Stockwell, 1999, Martin et al., 1997, Sauer et al., 1997, Ayers et al., 1997). In den polaren Regionen konzentrieren sich die Messungen vorwiegend auf die Arktis (Hutterli et al., 2001 und 1999, Sumner und Shepson, 1999, McConnell et al., 1997a, Fuhrer et al., 1996, Bales et al., 1995a und 1995b, de Serves, 1994). Diese kann jedoch nicht uneingeschränkt als Reinluftgebiet angesehen werden, da anthropogene Emissionen vor allem im Winter und Frühling aus den angrenzenden, hochindustrialisierten Ländern eingetragen werden.

Photochemische Untersuchungen in der Antarktis

Mit 12.4 Millionen km² Ausdehnung ist die Antarktis das größte kontinentale Reinluftgebiet der Erde. Bislang wurden dort jedoch nur vereinzelte experimentelle Photooxidantien-Studien durchgeführt und diese auch nur über kurze Zeiträume. Die ersten atmosphärischen H₂O₂-Messungen wurden im Dezember und Januar 1989/90 von Jacob und Klockow (1993) an der Neumayer-Station gemacht. Ihre Ergebnisse wurden vier Jahre später von Fuhrer et al. (1996) bestätigt, die bei der SWEDRAP Traverse 1993/94 in Dronning Maud Land ähnliche H₂O₂-Mischungsverhältnisse von maximal 0.5 ppbv fanden. Bei der SWEDRAP Traverse wurde zusätzlich zu Wasserstoffperoxid auch erstmals Formaldehyd gemessen. Die jüngsten Untersuchungen atmosphärischer H₂O₂-Konzentrationen stammen von McConnell et al. (1997b) und wurden im November/Dezember 1994 und im Januar 1996 am Südpol durchgeführt. Feldmessungen organischer Hydroperoxide in der Antarktis fehlen bislang völlig. Die Datenbasis ist für alle drei Spurenstoffe sehr schmal und beschränkt sich auf kurze Zeiträume im antarktischen Sommer. Eine Ursache hierfür ist der im Allgemeinen hohe apparative und logistische Aufwand, den die Untersuchungen der Photooxidantien in dieser abgelegenen und unwirtlichen Region erfordern. Hinzu kommt, dass teilweise neue Messverfahren entwickelt werden müssen, da die Nachweisgrenzen etablierter Methoden oft nicht ausreichen, um die extrem niedrigen Konzentrationen in der Antarktis verlässlich bestimmen zu können (Cárdas et al., 2000, Houdier et al., 1999).

Es fehlten bislang insbesondere ganzjährige Messungen, die eine repräsentative Vorstellung von den atmosphärischen Konzentrationen der Photooxidantien und deren saisonaler Variabilität vermitteln. Die Kenntnis letzterer würde helfen, die photochemischen Prozessen in der natürlichen Atmosphäre besser zu verstehen und diese mit der verschmutzten Atmosphäre vergleichen zu können. Insbesondere wäre damit eine wesentlich bessere Grundlage für den Einsatz photochemischer Modelle der antarktischen Troposphäre geschaffen, für die bislang keine geeigneten Datensätze zur Festlegung von Modellrandbedingungen existierten.

Einzigartig in der Antarktis ist auch die Möglichkeit, den Hauptantriebsfaktor für die Produktion der Photooxidantien, die aktinische Strahlung, auszuschalten. Denn in der Dunkelheit der Polarnacht, die mehrere Monate dauert, können keine photochemischen Reaktionen ablaufen. Dies erlaubt es, die Parameter, die die Variabilität der Photooxidantien bestimmen, zu entkoppeln und getrennt voneinander zu betrachten. Ähnlich interessant ist die Zeit im antarktischen Frühjahr, wenn es auf Grund des stratosphärischen Ozonabbaus zu einer veränderten Strahlungsintensität in der unteren Troposphäre kommt. Auch hier kann der direkte Einfluss der Strahlung auf die Chemie der Photooxidantien studiert werden.

Doch auch in einem ganz anderen Zusammenhang erlangt die Photooxidantienchemie in der antarktischen Troposphäre Bedeutung. In der Antarktis werden durch Eisbohrungen, die im Firn gespeicherten Informationen über Klima- und Umweltbedingungen untersucht. So werden aus Messungen von Wasserstoffperoxid und Formaldehyd in Eisbohrkernen Rückschlüsse auf die Oxidationskraft der Paläoatmosphäre gezogen (Thompson et al., 1995 und 1993a). Dazu muss allerdings die heutige Photochemie dieser Verbindungen und der Transfer der Spurenstoffe aus der Luft in den Firn verstanden sein. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet an der Luft-Firn-Grenzfläche viele Fortschritte erzielt worden (Hutterli et al., 2001 und 1999, McConnell

et al., 1998 und 1997a). Eine grundsätzliche Unsicherheit liegt bei der detaillierten Kenntnis der atmosphärenchemischen Bedingungen. Es bleibt zu klären, inwiefern sich die atmosphärischen Konzentrationen der Photooxidantien im Schnee widerspiegeln. Auch große Diskrepanzen zwischen Beobachtungen und photochemischen Modellrechnungen (Frost et al., 2001, Jaeglé et al., 1999, Hutterli et al., 1999, Ayers et al., 1997, Fuhrer et al., 1996) werfen immer wieder die Frage auf, welche Größen die atmosphärischen Konzentrationen der Photooxidantien bestimmen und ob eventuell Reaktionswege existieren, die bislang nicht in den Modellen berücksichtigt wurden.

Auf dem Weg zur Beantwortung dieser offenen Fragen sind zunächst gezielte, zeitlich repräsentative Feldmessungen photochemischer Schlüsselspezies erforderlich, idealerweise in Kombination mit Modellrechnungen. Am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) wurden bereits 1992 und 1993 während zweier Expeditionen mit dem Forschungseisbrecher *Polarstern* atmosphärisches H_2O_2 in der Weddellsee gemessen (Rolf Weller, unveröffentlichte Daten). Bei weiteren Expeditionen auf dem Atlantik wurden die Konzentrationen von H_2O_2 und MHP (Weller und Schrems, 1993) und HCHO (Weller et al., 2000) in der marinen Troposphäre bestimmt. Um diese Untersuchungen auf die antarktische Troposphäre auszuweiten und eine zeitlich umfassendere Datenbasis zu schaffen, wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt.

Zielsetzung dieser Arbeit

- Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit besteht darin, erstmalig die atmosphärischen Konzentrationen einiger wichtiger photochemischer Schlüsselspezies: H_2O_2 , MHP und HCHO während eines vollständigen Jahres zu quantifizieren. Das Fehlen experimenteller Studien vergleichbarer Länge macht die ganzjährige Bestandsaufnahme, die Beschreibung der Mischungsverhältnisse und ihre saisonale Variation zum vorrangigen Ziel dieser Arbeit.
- Weiterhin soll untersucht werden, ob die beobachteten Konzentrationen und Variationen quantitativ erklärt werden können und welches die dominierenden externen Antriebsfaktoren dafür sind.
- Ferner ist zu prüfen, ob die gemessenen atmosphärischen Konzentrationen im Einklang mit gängigen photochemischen Modellvorstellungen sind.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden zwei Feldmesskampagnen an der vom Alfred-Wegener-Institut betriebenen Forschungsstation *Neumayer* in der Antarktis durchgeführt. Die ganzjährigen Messungen der atmosphärischen Peroxide und des Formaldehyds ließen sich einzig durch eine Überwinterung von Januar 1997 bis März 1998 realisieren. Die Experimente wurden im bestehenden luftchemischen Observatorium der Station durchgeführt. Die Analyse der Photooxidantien erfolgte mit zwei handelsüblichen Geräten, die zuvor für den Einsatz unter antarktischen Bedingungen zu modifizieren waren. Durch das laufende Messprogramm des Observatoriums standen zudem wichtige begleitende atmosphärische Daten zur Verfügung, wie zum Beispiel die Konzentration von troposphärischem Ozon und Radon. Diese wurden ergänzt durch die Messdaten des meteorologischen Observatoriums, die Temperatur, Windrichtung,

Windgeschwindigkeit, relative Luftfeuchte und UV-Strahlung umfassen. Durch regelmäßige Sondenaufstiege lagen Temperatur-Vertikalprofile und Ozonsäulendichten vor, die ebenfalls zur Interpretation der Photooxidantien-Messungen herangezogen werden konnten.

Die Ergebnisse der Messungen flossen in erste Modellrechnungen ein, die im Rahmen eines viermonatigen Forschungsaufenthaltes an der Harvard-Universität durchgeführt wurden. Dort stand ein photochemisches Boxmodell zur Verfügung, um die Bedeutung der verschiedenen Antriebsfaktoren für die Variation der Mischungsverhältnisse zu prüfen.

Inhaltsübersicht

Die Grundlagen der HO_x- und Photooxidantienchemie in der Troposphäre werden in Kapitel 2 dieser Arbeit behandelt. In Kapitel 3 wird der antarktische Messort, die Neumayer-Station, beschrieben und auf die besonderen Umstände der lokalen Meteorologie eingegangen. Die wichtigsten Analysemethoden zum Nachweis von Peroxiden und Formaldehyd in der Luft und im Schnee werden in Kapitel 4 dieser Arbeit dargestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung der verwendeten Verfahren. Um die Messungen beurteilen und einordnen zu können, wurde ein photochemisches Modell herangezogen, das in Kapitel 5 beschrieben wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Messkampagnen sind in Kapitel 6 zusammengefasst. Diese Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer Saisonalität in Kapitel 7 diskutiert. Besondere Aspekte der antarktischen Photochemie stehen im Vordergrund von Kapitel 8. Dies sind das antarktische Ozonloch, die troposphärischen Ozonminima und das Auftreten von Tagesgängen. Kapitel 9 fasst schließlich die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick.

2. Photooxidantien in der Troposphäre

Die Troposphäre ist ein oxidierendes Medium. Die meisten umweltrelevanten Spurenstoffe werden durch Oxidation aus ihr entfernt. Eine wichtige Rolle dabei spielen die Hydroxyl-Radikale (OH), die daher auch oft als „Waschmittel“ der Atmosphäre bezeichnet werden. Neben den OH-Radikalen sind Ozon (O₃) und atmosphärische Peroxide die wichtigsten Oxidationsmittel in der Troposphäre. Darüber hinaus stellen die Peroxide Reservoirs für OH-Radikale dar, da bei ihrer Bildung zwar Hydroxyl-Radikale verbraucht werden, bei ihrem Zerfall jedoch auch wieder freigesetzt werden. Zu der Gruppe der Peroxide gehören neben Wasserstoffperoxid (H₂O₂) auch die organischen Hydroperoxide (ROOH) und die organischen Peroxide (ROOR'), wobei R einen Alkyl- oder auch Acylrest darstellen kann. Formaldehyd (HCHO) ist als Lieferant freier Radikale in der belasteten und unbelasteten Atmosphäre ebenfalls von großer Bedeutung für die Chemie der Troposphäre. Eine wichtige Quelle für Wasserstoffperoxid und Formaldehyd in der Troposphäre stellt der photochemische Abbau verschiedener Kohlenwasserstoffe dar. Diese werden durch Kraftfahrzeugverkehr, durch Industrieabgase und durch die Verbrennung von Biomasse in die Atmosphäre eingetragen. Im Falle des einfachsten Kohlenwasserstoffs, Methan, stellt der anaerobe mikrobielle Abbau organischer Substanzen die bedeutendste Quelle dar. Da die höheren Kohlenwasserstoffe größtenteils anthropogenen Ursprungs sind, findet man sie in vom Menschen unbeeinflussten Regionen, wie zum Beispiel auf dem Meer oder in den Polargebieten nur in geringeren Konzentrationen. In der marinen Atmosphäre wird Methan als vorherrschender Kohlenwasserstoff angesehen. Bei seinem Abbau tritt Formaldehyd als wichtiges Zwischenprodukt auf. Wasserstoffperoxid und organische Peroxide entstehen in der Troposphäre durch Rekombination von Hydroperoxy-Radikalen (HO₂) und organischen Peroxy-Radikalen (RO₂), die ebenfalls als Intermediate der Kohlenwasserstoff-Photooxidation auftreten. In den folgenden Abschnitten sollen zunächst die Quellen und Senken dieser Radikale in der Troposphäre vorgestellt werden, bevor die wichtigsten Bildungs- und Abbaureaktionen von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd dargestellt werden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der ungestörten antarktischen Troposphäre, die sich durch einige Besonderheiten von der Troposphäre mittlerer Breiten unterscheidet.

2.1. HO_x-Chemie

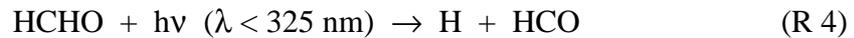
Die Umwandlung zwischen Hydroxyl-, Wasserstoff- und Hydroperoxy-Radikalen verläuft rasch im Vergleich zu Reaktionen, die zur Produktion oder zum Verlust dieser Radikale führen. Man fasst die Radikale daher zu einer Gruppe zusammen und bezeichnet sie als HO_x-Familie (HO_x = OH + HO₂ + H). HO_x-Radikale spielen eine zentrale Rolle in der Troposphäre. Fern von anthropogenen Emissionsquellen findet der Haupteintrag in den Kreislauf der HO_x-Radikale durch die schon bekannte Photolyse-Reaktion von Ozon statt.



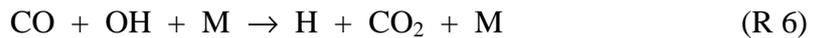
Die Mehrzahl der erhaltenen angeregten Sauerstoffatome kehrt durch Zusammenstöße mit Stickstoff- oder Sauerstoffmolekülen in den Grundzustand zurück. Ein kleinerer Teil reagiert mit dem Wasserdampf in der Luft unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen.



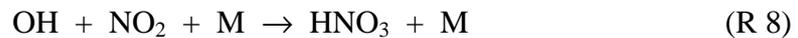
Hydroperoxy-Radikale entstehen aber auch bei der Photolyse von Formaldehyd:



Die entstandenen HCO-Radikale können durch folgende Reaktionssequenz in HO₂-Radikale überführt werden:



Aus der Atmosphäre entfernt werden die Hydroperoxy-Radikale durch die Selbstreaktion (Permutations-Reaktion), die H₂O₂ liefert (R 3). Sind Stickoxide in hohen Konzentrationen vorhanden, so reagieren die Hydroxyl-Radikale mit NO₂ zu Salpetersäure und werden dadurch dem Reaktionszyklus entzogen.



Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die wichtigsten Reaktionen der HO_x-Radikale in Bezug auf das Wasserstoffperoxid.

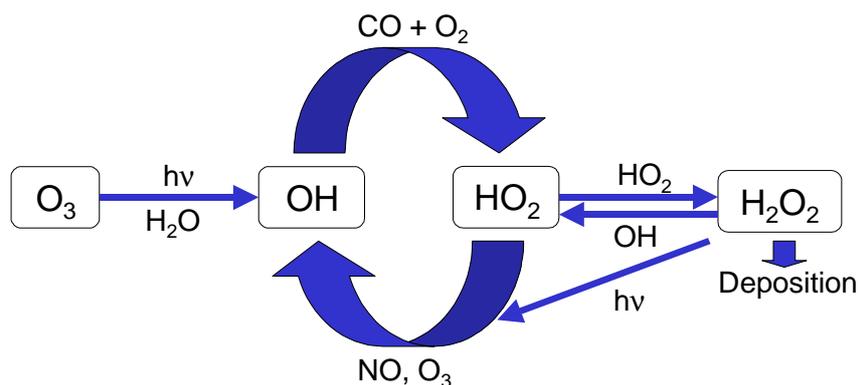
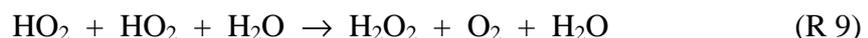
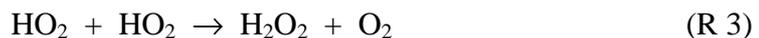


Abbildung 2.1 HO_x-Zyklus in der Troposphäre

2.2. Wasserstoffperoxid

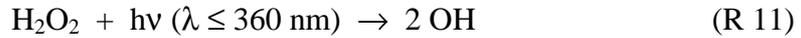
Die Hauptquelle für Wasserstoffperoxid ist die schon erwähnte Rekombination von zwei Hydroperoxy-Radikalen (HO₂). Dabei kann Wasser als dritter Stoßpartner an der Reaktion beteiligt sein und die Reaktionsrate gegenüber Reaktion 3 erhöhen.



Da die Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit dem Hydroperoxy-Radikal schneller als die Selbstreaktion ist, vermögen hohe Stickoxid-Konzentrationen (> 0.1 ppbv) die Wasserstoffperoxid-Bildung zu unterdrücken (Lee et al., 2000).

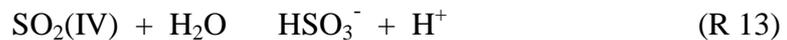


Die wichtigsten Senken für Wasserstoffperoxid sind die nasse und trockene Deposition, sowie die Photolyse (R 11) und die Reaktion mit OH-Radikalen (R 12). Die Deposition des Wasserstoffperoxids verläuft auf Grund seiner guten Wasserlöslichkeit sehr effektiv. Ein Hinweis darauf ist die hohe Henry-Konstante. Bei Raumtemperatur beträgt sie $K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Eine gute Zusammenstellung der Henry-Konstanten einiger umweltchemisch relevanter Verbindungen findet sich bei Sander (1999).



Da bei der Photolyse von Wasserstoffperoxid zwei OH-Radikale produziert werden, zur Bildung der Hydroperoxy-Radikale jedoch auch zwei OH-Radikale nötig sind, kann H_2O_2 als Reservoirverbindung für die kurzlebigen Hydroxyl-Radikale angesehen werden.

Eine der wichtigsten Reaktionen des Wasserstoffperoxids in der flüssigen Phase ist die Oxidation von Schwefeldioxid in Wolkentröpfchen zu Schwefelsäure (Penkett et al., 1979).



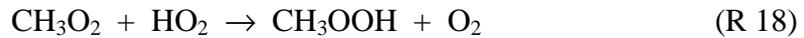
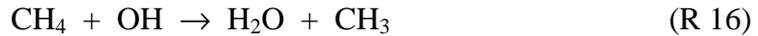
Wasserstoffperoxid ist daher maßgeblich an der Entstehung des Sauren Regens beteiligt. Gleichzeitig stellt diese Reaktion auch eine Senke für H_2O_2 dar. Durch seine extrem gute Wasserlöslichkeit spielen auch heterogene Reaktionen in Zusammenhang mit der Chemie des Wasserstoffperoxids eine Rolle.

2.3. Organische Peroxide

Neben Wasserstoffperoxid gibt es auch organische Peroxide (ROOR'). Je nachdem ob es sich bei R' um einen Alkylrest oder um Wasserstoff handelt spricht man von organischen Peroxiden oder Hydroperoxiden. Im Folgenden werden ausschließlich die Hydroperoxide betrachtet (ROOH). Sie werden durch Rekombination von HO_2 - und RO_2 -Radikalen gebildet.



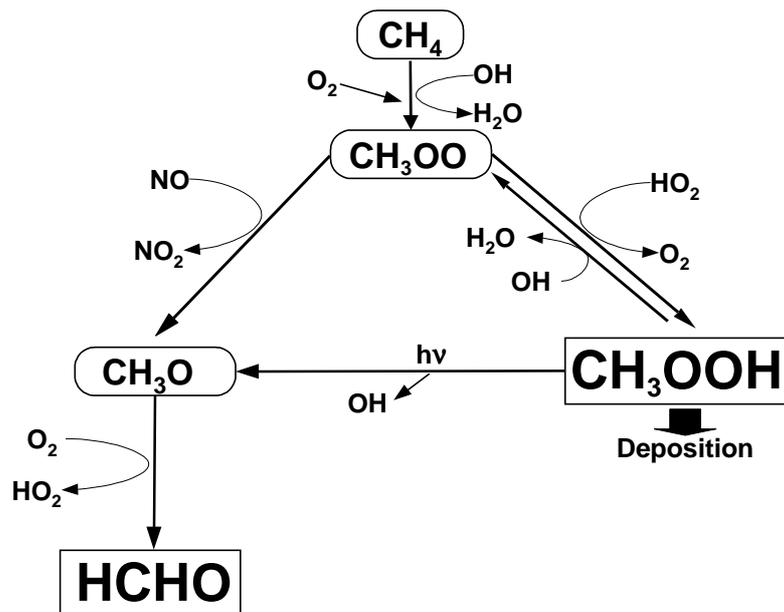
Die RO_2 -Radikale entstehen dabei vorwiegend durch den photochemischen Abbau höherer Kohlenwasserstoffe. Es wird aber auch die Ozonolyse von Alkenen als mögliche Quelle für organische Hydroperoxide diskutiert (Becker et al., 1990, Hewitt und Kok, 1991). In der Luft wurden bislang folgende Hydroperoxide mittels HPLC-Technik (high-performance liquid chromatography) identifiziert: Methylhydroperoxid (CH_3OOH , MHP), Hydroxymethylhydroperoxid (HOCH_2OOH , HMHP), 1-Hydroxyethylhydroperoxid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OOH}$, 1-HEHP) und Ethylhydroperoxid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$, EHP) (Lee et al., 1997, Fels und Junkermann, 1994, Hewitt und Kok, 1991, Hellpointer und Gäb, 1989). Methylhydroperoxid ist dabei das häufigste Hydroperoxid. In der ungestörten marinen Troposphäre konnte es als einziges organisches Hydroperoxid in signifikanten Mengen nachgewiesen werden (Weller et al., 2000, O'Sullivan et al., 1999, Lee et al., 1998). Es entsteht hauptsächlich durch Oxidation von Methan.



Da die Reaktion des Stickstoffmonoxids (NO) mit dem Methylperoxy-Radikal (CH_3O_2) schneller ist als die mit dem Hydroperoxy-Radikal (HO_2) ist die Bildung des MHP sehr stark von der NO-Konzentration abhängig. Sind mehr als einige hundert pptv NO vorhanden, so wird die Reaktion 18 unterdrückt, zugunsten der Formaldehyd-Bildung nach folgenden Gleichungen:

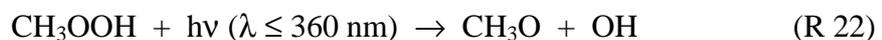
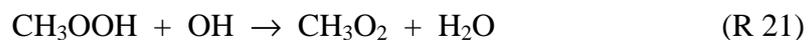


Das folgende Schema verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Methylhydroperoxid und Formaldehyd und die Bedeutung der Stickoxide auf den tatsächlich ablaufenden Reaktionsweg.



Schema 2.1 Bildung von Formaldehyd und Methylhydroperoxid in der Troposphäre

Zunächst wird Methan durch OH zum CH_3O_2 -Radikal oxidiert. Dieses reagiert dann entweder mit HO_2 zum Methylhydroperoxid oder unter dem Einfluss von Stickstoffmonoxid zum CH_3O -Radikal, welches mit Sauerstoff zum Formaldehyd abreagiert. Ebenfalls in das Schema 2.1 integriert wurden die wichtigsten Senken des Methylhydroperoxids. Dies sind die nasse und trockene Deposition, die Photolyse und die Reaktion mit OH-Radikalen.



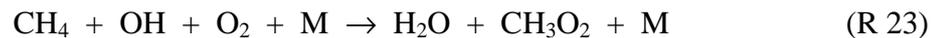


Über die Photodissoziation und das dabei entstehende CH_3O -Radikal sind MHP und HCHO miteinander verbunden. Die Reaktion von MHP mit OH liefert zunächst wieder das CH_3O_2 -Radikal, dessen unterschiedliche Reaktionswege bereits beschrieben wurden.

In den Polarregionen sind die organischen Peroxide im Gegensatz zum Wasserstoffperoxid noch kaum untersucht. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellen die ersten ganzjährigen Messungen in der Antarktis dar. Die hier angewandte Enzym-Fluoreszenz-Methode ermöglicht die Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und Wasserstoffperoxid, durch selektive Zerstörung des H_2O_2 durch das Enzym Katalase. Es ist jedoch nicht möglich zwischen den verschiedenen organischen Peroxiden zu unterscheiden. Dies gelingt mittels HPLC-Technik wie von verschiedenen anderen Arbeitsgruppen gezeigt wurde (Fels und Junkermann, 1994, Hewitt und Kok, 1991, Hellpointer und Gäb, 1989).

2.4. Formaldehyd

Formaldehyd ist ein wichtiges Intermediat bei der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen. In vom Menschen unbeeinflussten Regionen entsteht HCHO hauptsächlich durch die Reaktion von Methan mit OH-Radikalen.

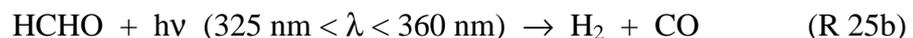
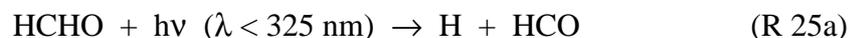


Die Bildung von Formaldehyd ist maßgeblich von der Konzentration der Stickoxide abhängig, wie an der Reaktion 19 leicht zu erkennen ist. Sind die NO-Mischungsverhältnisse niedriger als einige 100 pptv, so tritt statt der Formaldehyd-Bildung die Reaktion zum Methylhydroperoxid ein.

Die Senken des Formaldehyds sind dieselben wie für die Peroxide, nasse und trockene Deposition, Reaktion mit OH-Radikalen (R 24) und Photolyse (R25).



Für die Photolyse existieren zwei unterschiedliche Dissoziationskanäle, deren Quantenausbeute von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängig ist.



Unterhalb von 325 nm überwiegt die Reaktion 25a; zwischen 325 nm und 360 nm läuft hauptsächlich die Wasserstoff erzeugende Reaktion 25b ab.

Es zeigt sich, dass Formaldehyd eine bedeutende Quelle für atmosphärischen Wasserstoff und für HCO-Radikale darstellt. Letztere können durch die bereits erwähnte Reaktionssequenz (R 5 bis R 7) in HO_2 -Radikale überführt werden. Durch Rekombination zweier HO_2 -Radikale werden nach Reaktion 3 Wasserstoffperoxid und Sauerstoff gebildet, so dass Formaldehyd auch als Quelle für H_2O_2 angesehen werden kann.

Aus dem bisherigen Abschnitt geht hervor, dass Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd bedeutende Reservoirs für HO₂-Radikale darstellen und so einen wichtigen Einfluss auf die Oxidationskraft der Atmosphäre haben.

2.5. Besonderheiten der antarktischen Troposphäre

Die herausragende Eigenschaft der antarktischen Atmosphäre ist ihre große Reinheit. Die Antarktis ist abgesehen von einigen Forschungsstationen nicht besiedelt. 98 % der antarktischen Landfläche sind dauerhaft von Eis und Schnee bedeckt. Die nächstgelegenen Kontinente, als potentielle Quellen von Spurenstoffen, sind über 3000 km entfernt. Meridionale Ferntransporte reaktiver Spurenstoffe in der Grenzschicht über solch lange Distanzen können vernachlässigt werden. Zusätzlich stellt die zirkumpolare Tiefdruckrinne eine Grenze dar. Zwar führen die Tiefdruckwirbel zu einer intensiven Durchmischung der Luftmassen, doch die mit den Zyklonen verbundenen Niederschläge waschen die reaktiven Spurenstoffe leicht aus und verhindern so einen Transport nach Süden. Effektive Ferntransporte können daher nur in der freien Troposphäre erfolgen. Kurzlebige Spurengase werden daher fast ausschließlich durch natürliche lokale Prozesse gebildet, wobei die Vorläufer dieser Substanzen meist aus dem Ozean stammen. Im Winter verliert jedoch auch diese Quelle an Bedeutung, da der Ozean von Meereis bedeckt ist. Lokal können jedoch durch Meeresströmung und Windschub auch während des Winters offene Wasserstellen (Polynjas) entstehen. Diese stellen eine mögliche Quelle für Spurenstoffe marinen Ursprungs dar. Für atmosphärische Spurenstoffe sind diese offenen Wasserstellen zudem bedeutend bessere Senken als Eis- oder Schneeoberflächen.

Die Belastung der Südhemisphäre mit anthropogenen Spurenstoffen ist auf Grund des kleineren Landmassenanteils und der geringeren Industrialisierung deutlich niedriger als auf der Nordhalbkugel (siehe Abbildung 2.2).

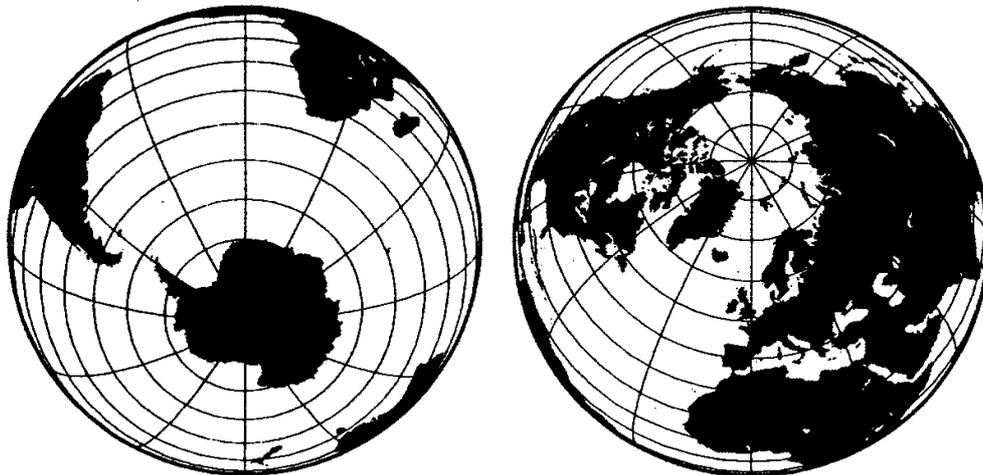


Abbildung 2.2 Landmassenverteilung zwischen Arktis und Antarktis (Legrand und Delmas, 1994)

Aus diesem Grund zeigen viele Spurengase (z. B. Kohlenmonoxid, Methan, höhere Kohlenwasserstoffe und Stickoxide) in der Südhemisphäre deutlich niedrigere Mischungsverhältnisse als in der Nordhemisphäre (Ehhalt, 1999). Stickoxide treten oft als Folgeprodukte von Verbrennungsprozessen auf. In der Antarktis sind sie auf Grund der großen Entfernung zu möglichen Quellen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. Das an der Neumayer-Station gemessene NO-Mischungsverhältnis beträgt im Mittel 3 ± 3 pptv (Jones et al., 1999). Man bezeichnet die Antarktis daher auch als NO_x-armes Regime und unterscheidet sie dadurch von NO_x-reichen urbanen Gebieten.

Eine weitere Besonderheit in der Antarktis ist der extreme Unterschied zwischen Sommer und Winter, Polartag und Polarnacht. Während des Polartages befindet sich die Sonne 24 Stunden oberhalb des Horizontes, in der Polarnacht herrscht Dunkelheit. Dies ermöglicht es, die Auswirkungen der Sonnenstrahlung auf die Photochemie besonders eingehend zu studieren. Nur in den Übergangszeiten, im Frühjahr und Herbst, gibt es mit mittleren Breiten vergleichbare Tag-Nacht-Zyklen.

Extrem sind auch die meteorologischen Bedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der Antarktis. Auf Grund der niedrigen Temperaturen, an der Neumayer-Station bis -40 °C am Boden und bis -60 °C in der Troposphäre (König-Langlo et al., 1999), laufen viele Reaktionen verlangsamt ab. Der niedrige Wasserdampfpartialdruck, 1997 betrug er an der Neumayer-Station im Mittel 182 ± 132 Pa, limitiert zum Beispiel die Bildung von OH-Radikalen, so dass die typischen OH-Mischungsverhältnisse in der Antarktis bei rund $1.1 \cdot 10^5$ Moleküle cm⁻³ liegen (Jefferson et al., 1998). Im Vergleich dazu wurden bei der POPCORN-Kampagne 1994 in der Nähe von Wismar bis zu $1.0 \cdot 10^7$ Moleküle cm⁻³ beobachtet (Plass-Dülmer et al., 1998).

Viel Aufmerksamkeit hat in der letzten Zeit das jährliche Auftreten des Ozonlochs über der Antarktis auf sich gezogen. Während des Frühjahres ist eine Abnahme der Ozondichte vor allem in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zu beobachten. Damit verbunden ist eine Zunahme der Strahlungsintensität im UV-B-Bereich. Da die Photochemie maßgeblich von dieser Strahlung beeinflusst wird, ist diese Zeit besonders interessant, um die Auswirkungen der erhöhten Strahlung auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien zu untersuchen.

Weiterhin kommt dem Schnee als Oberfläche eine ganz besondere Bedeutung zu. Nur 2 % des Kontinentes sind eisfrei. Die Wechselwirkungen zwischen Spurengasen und der Schneeoberfläche können daher sehr gut in der Antarktis untersucht werden. Es ist zu klären, ob der Schnee eine Quelle oder Senke, oder beides, für die Photooxidantien darstellt.

3. Die Neumayer-Station

Seit 1992 betreibt das Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, die deutsche Antarktis Überwinterungsstation Neumayer. Die Station ($70^{\circ} 39'S$, $8^{\circ} 15'W$) liegt im nordöstlichen Bereich des Weddellmeers auf dem Ekström-Schelfeis, 42 m über NN (siehe Abbildung 3.1). Diese Station setzt das wissenschaftliche Messprogramm der von 1981 bis 1992 betriebenen Georg-von-Neumayer-Station ($70^{\circ} 37'S$, $8^{\circ} 22'W$) fort.

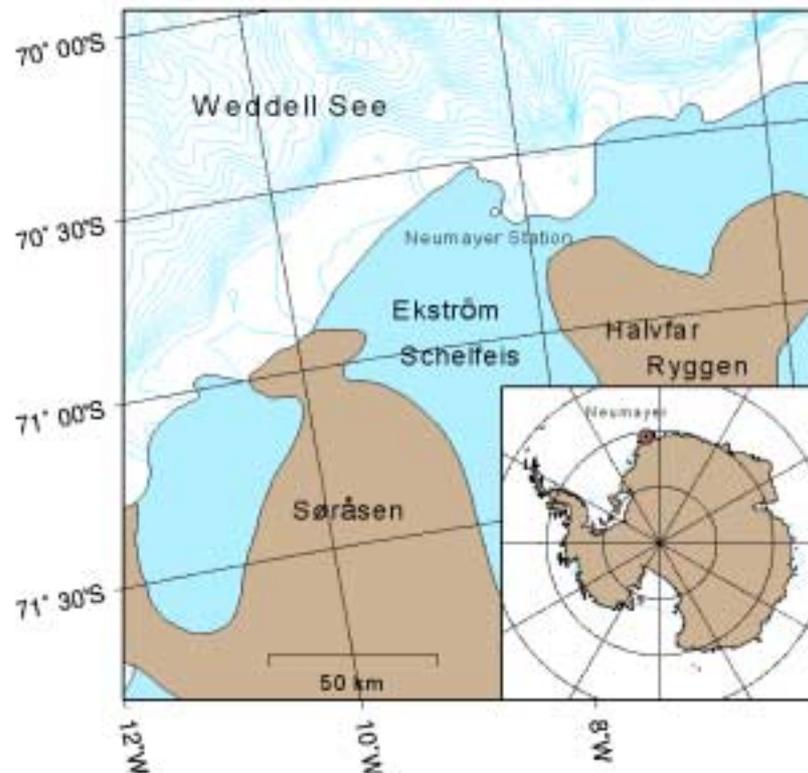


Abbildung 3.1 Geographische Lage der Neumayer-Station

Die 6.5 km östlich der Station gelegene Atkabucht, eine natürliche Einbuchtung im Schelfeis, öffnet sich nach Norden hin und ist nur in den Sommermonaten Februar und März eisfrei. Während der übrigen Zeit des Jahres bedeckt bis zu 3 m dickes Meereis die Bucht. Unabhängig von der Jahreszeit kann jedoch durch starke westliche Winde im Norden der Station eine Spalte offenen Wassers (Polynja) entstehen.

Das Ekström Schelfeis steigt von ca. 20 m an der Eisfront auf rund 100 m an der Aufsetzlinie (engl. grounding line) an. Als Aufsetzlinie bezeichnet man den Bereich, ab dem das Eis nicht mehr auf dem Untergrund aufliegt, sondern auf dem Meer aufschwimmt. Das Inlandeis auf den beiden Landzungen, Søråsen und Halvfar Ryggen, südlich der Neumayer-Station erreicht eine Höhe von mehreren hundert Metern. Daraus ergibt sich im Mittel eine Geländeneigung von 1 m auf 1000 m in süd-südwestlicher Richtung.

Eine Kaiserpinguin Kolonie befindet sich 7 km nordöstlich der Neumayer-Station. Einzelne Kaiser- und Adelipinguine kommen zwischen Dezember und Februar gelegentlich an die Station. In einem Umkreis von 400 km sind weder Vegetation noch eisfreie Landflächen vorhanden.

Bedingt durch die geographische Lage der Neumayer-Station auf 70° südlicher Breite, herrscht an 70 Tagen im Jahr Polarnacht. In der Zeit vom 19. Mai bis 27. Juli (139. bis 208. Tag des Jahres) befindet sich die Sonne ganztägig unterhalb des Horizontes. Zur Mittagszeit ist es jedoch nicht völlig dunkel, die Sonne erreicht immer noch Höhen von mehr als -6° . Dies entspricht der bürgerlichen Dämmerung. Der Polartag dauert vom 19. November bis zum 24. Januar (323. bis 24. Tag des Jahres). Der Sonnenhöchststand beträgt 42.8° . In Abbildung 3.2 ist die maximal mögliche Sonnenscheindauer im Verlauf eines Jahres aufgetragen.

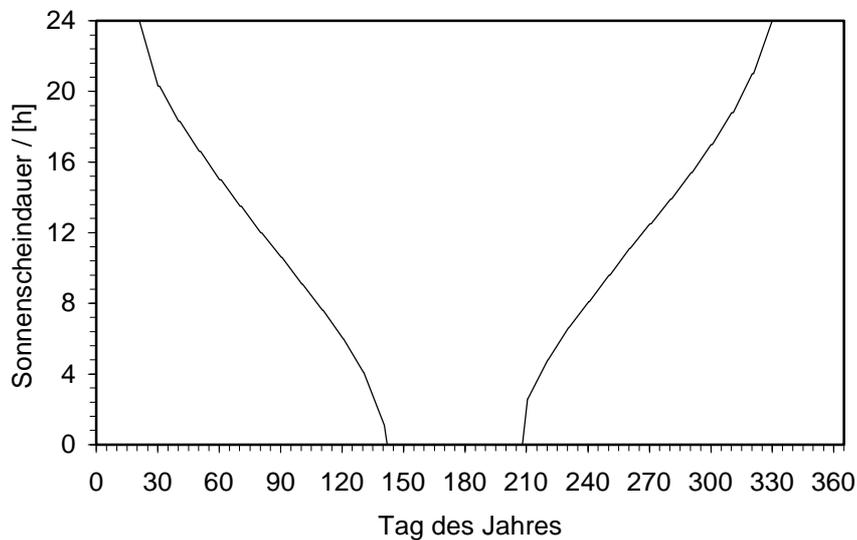


Abbildung 3.2 maximal mögliche Sonnenscheindauer in Stunden für die Neumayer-Station, aufgetragen in Abhängigkeit vom Tag des Jahres.

3.1. Das luftchemische Observatorium

Das erste luftchemische Observatorium der Neumayer-Station wurde 1982 eingerichtet. Im Sommer 1994/95 wurde es durch einen Neubau ersetzt (siehe Abbildung 3.3). Dieser befindet sich 1.5 km südlich der Hauptstation. Dadurch wird sichergestellt, dass die Kontamination der Messungen durch Stationsabgase selten ist, da nördliche Winde kaum auftreten. Darüber hinaus ist das Gebiet um das Observatorium als Reinluftsektor ausgewiesen, d.h. luftverschmutzenden Prozesse wie Fahrzeugverkehr, Rauchen oder ähnliches sind nicht erlaubt.



Abbildung 3.3 Das luftchemische Observatorium der Neumayer-Station

Das Observatorium besteht aus zwei Laborcontainern, die auf einer Plattform montiert sind. Auf Grund der Schneeakkumulation muss diese Plattform alle 2 Jahre erhöht werden. Je nach Schneezutrag befindet sich die Plattform daher 2 – 3.5 Meter über der Schneeoberfläche. Neben der Aerosolsammlung mit Hilfe von Filtern werden hier verschiedene Spurenstoffe wie zum Beispiel troposphärisches Ozon, Methan, Kondensationskerne und Radon gemessen. Eine Übersicht über die verschiedenen Experimente findet sich im Anhang (siehe Abschnitt A) oder auf den Internetseiten des Alfred-Wegener-Instituts (<http://www.awi-bremerhaven.de/MET/CHE/AirChem/index.html>). Während der Überwinterungskampagne 1997/ 98 wurden die Instrumente zur Messung von Peroxiden und Formaldehyd in das Spurenstoff-Observatorium integriert.

3.2. Das meteorologische Observatorium

Zusätzlich zu den beschriebenen Messungen atmosphärischer Peroxide und Formaldehyd wurden verschiedene meteorologische und luftchemische Parameter gemessen. Am meteorologischen Observatorium der Station werden außerdem Strahlungsmessungen durchgeführt. Die UV-Strahlung wird integrativ im Bereich von 300 – 370 nm mit einem UV-Radiometer bestimmt. Es handelt sich dabei um ein mit einer Selenium Photozelle ausgerüstetes Pyranometer (Epply, USA). Das Gerät misst die Strahlung, die während einer bestimmten Zeit senkrecht auf die ebene Messfläche trifft. Für photochemische Abschätzungen reicht dies allein jedoch nicht aus. Es muss statt dessen die Strahlung gemessen werden, die von allen Raumrichtungen auf ein Molekül trifft. Um die Strahlung aus allen Raumrichtungen gleich zu wichten, muss man mit einem Gerät mit 2π -Halbschalengeometrie messen. Leider stand solch ein Strahlungsmessgerät für die Untersuchungen nicht zur Verfügung. Die meteorologischen Strahlungsmessungen können daher nur Anhaltspunkte für die photochemisch aktive Strahlung (aktinische Strahlung) liefern.

Ebenfalls mit flacher Geometrie aber deutlich besserer Auflösung arbeitet ein speziell entwickeltes Spektralradiometer (AWI), das die spektrale Verteilung der UV-B-Strahlung im Bereich von 280 – 322 nm misst. Es ist mit einem Mehrkanal-Detektor ausge-

stattet, der es ermöglicht, das gesamte UV-B Spektrum auf einmal zu erfassen. Die 32 Kanäle des Detektors ergeben für den gesamten Wellenlängenbereich eine Auflösung von 1.3 nm. Die zeitliche Auflösung ist mit einem Spektrum pro Sekunde ebenfalls hoch.

Zwei Pernix Haarhygrometer (Lambrecht 800L100) messen kontinuierlich die Luftfeuchtigkeit an der Station. Temperaturmessungen in 2 und 10 m Höhe werden mit Pt-100 Platin Widerstandssensoren durchgeführt. Die Genauigkeit beträgt 0.1 °C (Thies 2.1265.10). Der Windvektor wird mit einer Gerätekombination aus Schalenanemometer und Windfahne bestimmt (Thies 4.3323.11.41). Bei den meteorologischen Daten handelt es sich um Stundenmittel, die aus den routinemäßig gesammelten 5 Minuten Mitteln gebildet wurden. Weitere Einzelheiten zu den meteorologischen Geräten und Messungen sind bei König-Langlo und Herber (1996) aufgeführt.

3.3. Lokale Meteorologie

Das Wetter der Neumayer-Station wird ganzjährig sowohl von maritimen als auch kontinentalen Luftmassen beeinflusst. Die Station liegt südlich der zirkumpolaren Tiefdruckrinne (60 – 70°S) und wird durch die meist parallel zur Küstenlinie von Westen nach Osten wandernden Zyklonen beeinflusst. Der Wind weht vorwiegend aus östlichen Richtungen. Dies geht auch aus der Windrichtungsstatistik (siehe Abbildung 3.4) hervor, die aus den 1997 an der Neumayer-Station gemessenen Stundenmitteln der Winddaten erstellt wurde. Zusätzlich zum Hauptmaximum bei 90 - 100° sind zwei Nebenmaxima bei 180 – 190° (Süd) und 240 – 250° (West) zu erkennen.

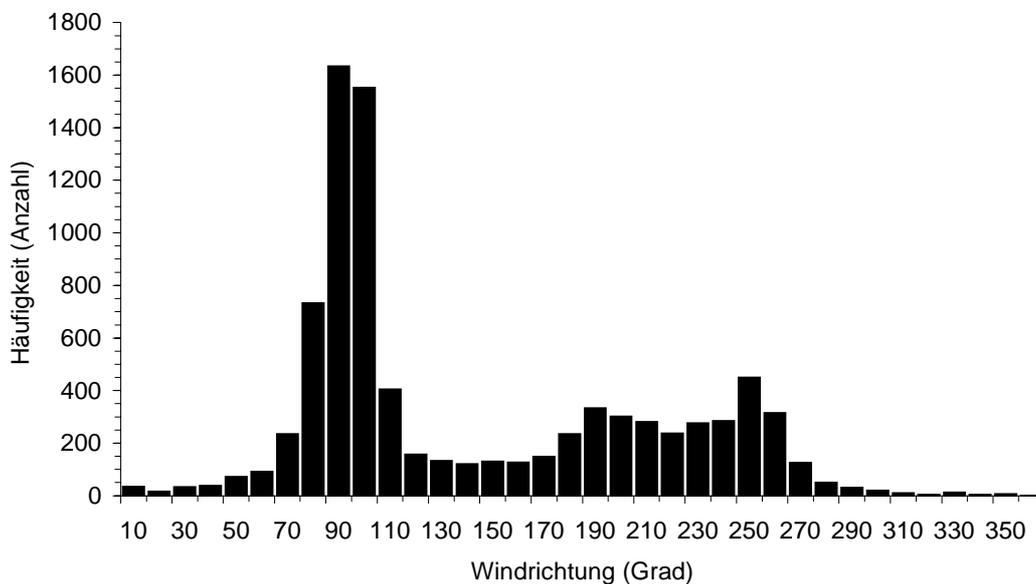


Abbildung 3.4 Häufigkeitsverteilung der Windrichtung 1997, Intervallbreite: 10 Grad, Gesamtzahl der Messungen: 8648

Diese Maxima lassen sich mit den drei vorherrschenden Strömungssituationen an der Station in Zusammenhang bringen:

- Nördlich der Station vorbeiziehende großskalige Tiefdruckgebiete führen maritime Warmluft heran und sind mit Wind aus östlichen Richtungen und hohen Windgeschwindigkeiten verbunden. Die maximalen Windgeschwindigkeiten von bis zu 30 m s^{-1} werden bei dieser Wetterlage registriert.
- Bei den südlichen Winden handelt es sich um Ausläufer von katabatischen Winden, kalten, kontinentalen, bodennahen Hangwinden aus dem Hochland. Auf Grund der flachen Topographie des Schelfeises sind diese Winde an der Neumayer-Station schwach und erreichen maximale Windgeschwindigkeiten von ca. 10 m s^{-1} . Katabatische Winde entstehen durch eine negative Strahlungsbilanz über dem Schelfeis bei geringer Bewölkung auf Grund eines Hochdruckgebietes. Die beiden südlich liegenden Erhebungen Søråsen und Halvar Ryggen kanalisieren die katabatischen Winde und leiten kalte Luftmassen bis zum nördlichen Teil des Schelfeises. Diese Wetterlage ist meist durch eine starke Bodeninversion und eine stabile vertikale Schichtung gekennzeichnet.
- Westliche bis südwestliche Winde treten bei vorbeiziehenden kleinskaligen Tiefdruckgebieten südlich der Station auf. Diese Winde sind relativ selten und schwächer als die häufig wehenden Ostwinde.

Die vieljährige Jahresdurchschnittstemperatur an der Neumayer-Station beträgt $-16.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (König-Langlo et al. 1998). Im Jahr 1997 betrug das registrierte Temperaturmaximum $+2.3 \text{ }^\circ\text{C}$, das Temperaturminimum $-42.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Aus den dreistündlichen Beobachtungen des Luftdruck in den Jahren von 1981-1996 wurde ein mittlerer Luftdruck von 986 hPa berechnet (Hofmann, 1998). Die jährliche Schneeeakkumulation beträgt $70 - 80 \text{ cm}$ pro Jahr. Für die Jahre 1981-1996 ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichte des abgelagerten Schnees eine mittlere Akkumulationsrate von 287 mm Wasseräquivalenten pro Jahr (Schlosser et al., 1999). Die lokale Meteorologie an der Neumayer-Station wird von König-Langlo et al. (1998) ausführlich beschrieben

3.3.1. Vertikale Mischungsvorgänge

Die vertikale Temperaturverteilung in der Atmosphäre beeinflusst entscheidend den vertikalen Luftmassenaustausch. Ein guter Indikator für die Stabilität der Atmosphäre ist die potentielle Temperatur Θ . Damit ist die Temperatur gemeint, die ein Luftpaket annähme, wenn es adiabatisch, d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung auf die 1000 hPa Druckfläche (p_0) gebracht würde:

$$\Theta = T \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}} \quad (3.1)$$

T ist dabei die lokale Lufttemperatur in Kelvin im Druckniveau p , R die Gaskonstante für Luft ($R = 0.28704 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und c_p die spezifische Wärme trockener Luft bei konstantem Druck ($c_p = 1.00467 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Verändert sich die potentielle Temperatur mit der Höhe nicht, d.h. $\partial\Theta / \partial z = 0$, spricht man von neutraler Schichtung. Luftpakete können ungehindert aufsteigen, da sie immer die gleiche Temperatur wie ihre Umgebung besitzen. Ist $\partial\Theta / \partial z > 0$ liegt eine stabile Schichtung vor. Ein aufsteigendes Luftpaket ist dann kälter als seine Umgebung und würde zurücksinken. Entsprechendes

gilt für absteigende Luftpakete. Ein vertikaler Luftmassenaustausch ist daher stark eingeschränkt. Die stabile Schichtung wird als Inversion bezeichnet und entsteht durch Abkühlung der Bodenoberfläche durch langwellige Ausstrahlung und Übertragung dieser Kälte auf die bodennahe Luftschicht (Bodeninversion, Strahlungsinversion). In der Antarktis treten Temperaturinversionen ganzjährig auf. Nachts und während des Polarwinters sind sie jedoch besonders stark ausgeprägt. Die Höhe der Inversionsschicht kann im Winter an der Neumayer-Station bis zu 2 km betragen, wobei Unterschiede von bis zu 25 K zwischen Boden und Oberseite der Inversionsschicht gemessen wurden (König-Langlo et al., 1998). Häufig auftretende Tiefdruckgebiete an der Station zerstören jedoch die stabile Schichtung der Atmosphäre (Naithani und Dutta, 1995). Zum einen führen die mit den Zyklonen verbundenen hohen Windgeschwindigkeiten zu einer starken Durchmischung, zum anderen führt die ebenfalls zu beobachtende Warmluftadvektion zur Ausbildung von tiefen Wolken, die die Abstrahlung verringern und so die Inversion schwächen. Zwischen November und Februar, wenn die einfallende kurzwellige Strahlungsbilanz die langwellige übersteigt und ausreicht, die Oberfläche lokal zu erwärmen, sind Inversionswetterlagen seltener. Treten sie dennoch auf, erreichen sie nur Höhen von etwa 1 km.

3.3.2. Höhe der Mischungsschicht

Eine rasche vertikale Durchmischung kann nur innerhalb einer Luftschicht erfolgen. Wie bereits gezeigt wurde verhindern Inversionen diesen Austausch. Im folgenden Abschnitt soll daher untersucht werden, in welcher Höhe die Inversion an der Neumayer-Station beginnt. Damit wird gleichzeitig die Höhe der Mischungsschicht ermittelt, das heißt, der Schicht innerhalb der die Spurenstoffe homogen verteilt sind. In dieser Arbeit wird die Mischungsschicht definiert als die Luftschicht direkt über der Erdoberfläche, die von Oberflächeneffekten wie Reibung, Erwärmung und Abkühlung beeinflusst wird. Signifikante Flüsse von Wärme und Impuls werden durch Turbulenz transportiert auf Zeitskalen von etwa einem Tag. Innerhalb der Mischungsschicht ist die Verteilung der Spurenstoffe homogen. Emissionen verteilen sich gleichmäßig in der gesamten Schicht. Eine Durchmischung kann aber nur stattfinden, wenn die Atmosphäre neutral geschichtet ist oder advektive Prozesse für einen raschen Transport sorgen. Im Folgenden wird daher der vertikale Temperaturverlauf in der Troposphäre betrachtet.

Neben Temperaturmessungen in unterschiedlichen Höhen an einem 45 m hohen Mast (Handorf, 1994) stellt die Auswertung von Radiosondenaufstiegen und Flugzeugmessungen eine gute Möglichkeit dar, Temperaturprofile zu erhalten. Da die Höhenauflösung der Radiosonden auf Grund ihrer hohen Steiggeschwindigkeit ($3 - 5 \text{ m s}^{-1}$) sehr gering war, wurden zunächst Flugzeugmessungen betrachtet.

Während der Sommerkampagnen 96/97, 97/98 und 98/99 fanden im Rahmen des EPICA-Projektes Flugzeugmessungen an der Neumayer-Station statt. Neben den magnetischen Bodenreflexionen zur Eisdickenbestimmung wurden zusätzlich auch Temperatur und Luftdruck aufgezeichnet. Die Daten direkt nach dem Abheben, wenn das Flugzeug die untersten hundert Meter der Troposphäre durchfliegt, wurden verwendet, um die im Folgenden diskutierten Temperatur-Höhenprofile zu erstellen. Die horizontale Komponente der Bewegung ist dabei klein und mit der Drift von Radiosondenballons zu vergleichen. Sie wird daher nicht berücksichtigt. Die Höhenauflösung der Messungen war sehr gut, bei einer Steigrate von rund 5 m s^{-1} und einer Datenaufnahme von 20 Hz, erhielt man alle 0.25 m einen Messwert. Allerdings muss

erwähnt werden, dass alle Flüge während des Sommers und nur bei gutem Wetter stattfanden. Die Profile unterliegen damit einer Selektion. Dass die Sommermonate November bis Januar eine Ausnahme darstellen, ist bereits daran zu erkennen, dass die Netto-Strahlungsbilanz während dieser Monate positiv ist, während sie ansonsten negative Werte annimmt (König-Langlo und Herber, 1996). Während des Winters ist daher eine deutlich stabilere Schichtung der Atmosphäre zu erwarten. Schlechtwetterperioden im Sommer, sowie im Winter sollten auf Grund von hohen Windgeschwindigkeiten und advektiven Prozessen durch eine sehr gute Durchmischung gekennzeichnet sein. Die Flugzeugmessungen sind jedoch nicht geeignet die atmosphärische Schichtung während dieser Ereignisse zu untersuchen.

In Abbildung 3.5 ist das Vertikalprofil der in-situ Temperatur und der potentiellen Temperatur dargestellt. Die potentielle Temperatur wird mit Hilfe von Gleichung 3.1 aus der Temperatur und dem Luftdruck berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Messwerte unmittelbar vor dem Abheben nicht dargestellt. Die Linie bei 46 m entspricht der Starthöhe der Flugzeuge an der Neumayer-Station, die Temperatur des Temperaturfühlers nimmt während des Starts erst langsam durch Ventilation ab. Hingewiesen werden soll außerdem auf die gegeneinander verschobenen Skalen der in-situ Temperatur und der potentiellen Temperatur.

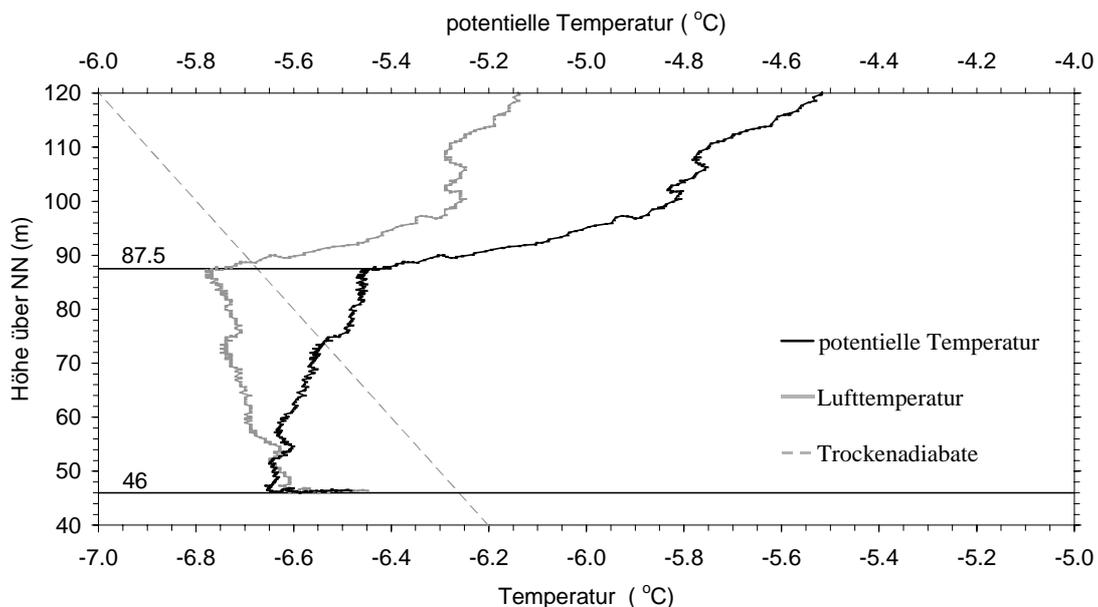


Abbildung 3.5 Temperatur-Höhenprofil vom 14.12.97, 10:15 Uhr, Lufttemperatur und potentielle Temperatur sind in Abhängigkeit von der Höhe dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet ist die Trockenadiabate. Die Höhe der Mischungsschicht beträgt 41.5 m

Man sieht, dass die potentielle Temperatur bis zu einer Höhe von 87.5 m nur leicht ansteigt, d.h. dass eine Durchmischung bis in diese Höhe stattfinden kann. Danach zeigt der scharfe Knick der Kurve, dass eine andere Schichtung vorliegt, verbunden mit einer Temperaturerhöhung und einem dadurch gehindertem Austausch. Die Höhe der Mischungsschicht beträgt zu diesem Zeitpunkt $87.5 \text{ m} - 46 \text{ m} = 41.5 \text{ m}$. Eine weitere Schwierigkeit bei der Beurteilung der Höhe der Grenzschicht liegt darin, dass die Prozesse in der Atmosphäre dynamisch sind, d.h. dass die Grenzschichthöhe während des Tages variieren kann.

In Abbildung 3.5 ist außerdem der trockenadiabatische Temperaturgradient Γ eingezeichnet. Dabei ist der Schnittpunkt mit der Ordinate willkürlich gewählt, entscheidend ist allein die Steigung der Geraden. Sie beschreibt die Zu- bzw. Abnahme der Temperatur eines trockenadiabatisch (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) aufsteigenden oder absinkenden Luftpaketes. Der Gradient Γ kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{c_p} = 9.8 \frac{K}{km} \quad (3.2)$$

Dabei ist g die Erdbeschleunigung und c_p die spezifische Wärme trockener Luft. Unter den extrem trockenen Bedingungen in der Antarktis ist es möglich die Trockenadiabate statt der Feuchtadiabate zu benutzen, da der Unterschied kleiner als 5 % ist (King und Turner, 1997). Γ stellt ein Stabilitätskriterium dar. Es gilt:

$$-\frac{dT}{dz} > \Gamma \Rightarrow \text{labil} \quad -\frac{dT}{dz} = \Gamma \Rightarrow \text{neutral} \quad -\frac{dT}{dz} < \Gamma \Rightarrow \text{stabil}$$

Man erkennt in Abbildung 3.5, dass die neutrale Schichtung nur bis in eine Höhe von 87 m reicht. Danach beginnt eine Inversionsschicht. Dies bedeutet, dass die Höhe der Mischungsschicht nur 41.5 m beträgt und die Peroxide aus einer Höhe von 41.5 m deponiert werden. Die dargestellte Situation entspricht Sommerbedingungen, das heißt die Netto-Strahlungsbilanz ist positiv und die Sonnenstrahlung während des Tages reicht aus, um die Inversionsschicht in Bodennähe abzubauen.

Im Februar ist die Netto-Strahlungsbilanz negativ (König-Langlo und Herber, 1996). Profile, die während dieses Monats gemessen werden entsprechen also schon viel eher den Winterbedingungen. In Abbildung 3.6 ist ein Vertikalprofil der Temperatur für den 6. Februar 1997 dargestellt.

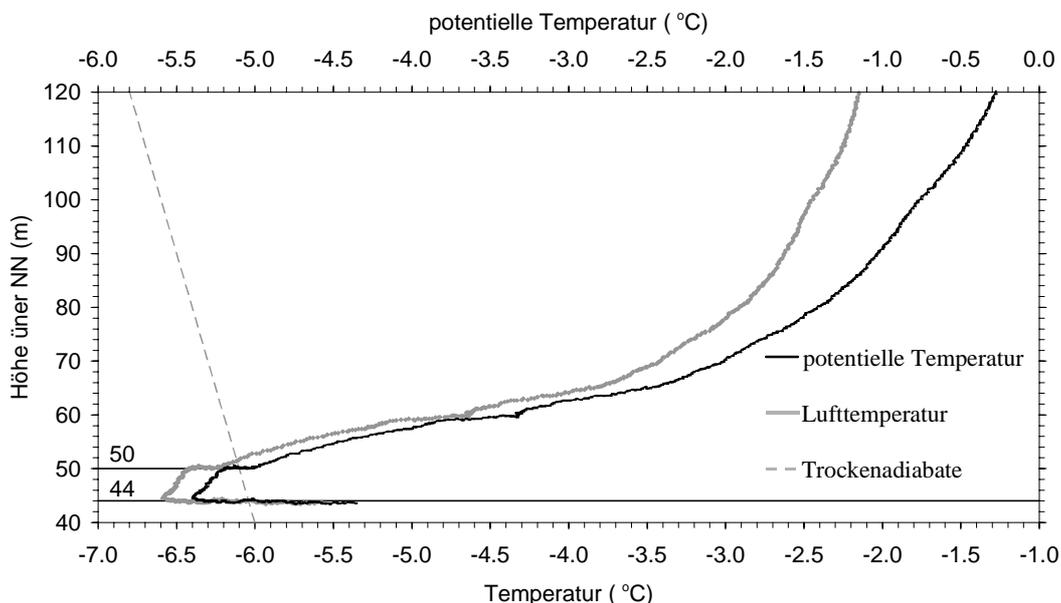


Abbildung 3.6 Temperatur-Höhenprofil vom 6.2.97 11:39 Uhr, die Inversionsschicht beginnt 6 m Meter über dem Boden

Man sieht, dass die Inversionsschicht hier bereits wenige Meter über dem Boden beginnt und die Höhe der Mischungsschicht nur 6 m beträgt. Um diese Temperatur-

Höhenprofile mit denen in der Mitte des Winters zu vergleichen, muss man auf Radiosonden-Messungen zurückgreifen, da im Winter keine Flugzeugmessungen stattfanden. Die bereits erwähnte hohe Aufstiegsgeschwindigkeit der Radiosonden und die Trägheit des Temperatursensors führt zu einer ungenügenden Höhenauflösung in der unteren Troposphäre (Mahesh et al., 1997). In Abbildung 3.7 ist die vertikale Temperaturverteilung aus dem Radiosondenaufstieg vom 7.7.97 dargestellt. Es handelt sich um einen windstillen Tag mit stark ausgeprägter Inversionsschicht.

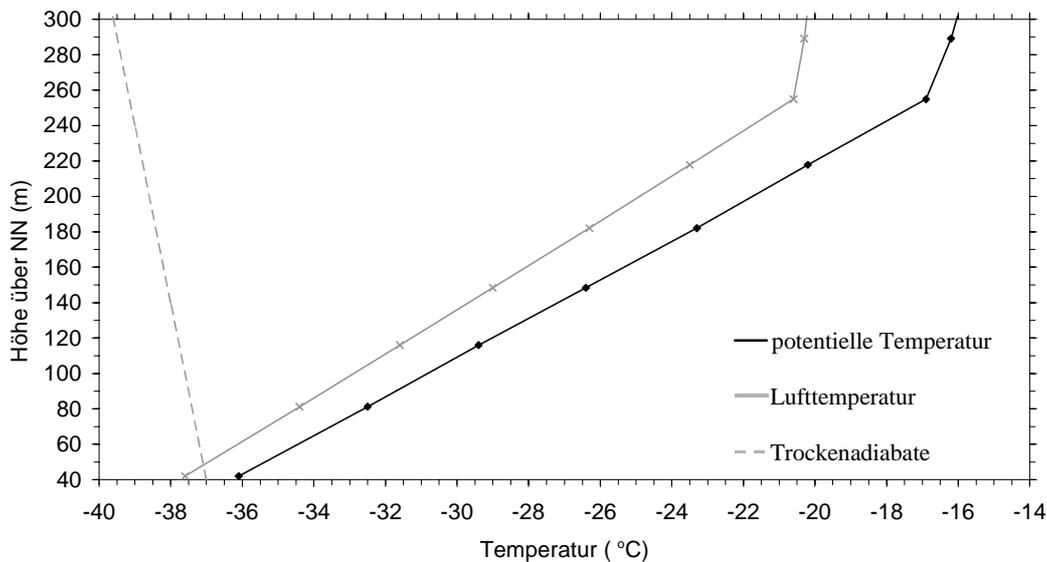


Abbildung 3.7 Temperatur-Höhenprofil vom 7.7.97 einer Radiosondenmessung, dargestellt ist die potentielle Temperatur, die in-situ Temperatur und der adiabatische Temperaturgradient

Soweit es die wenigen Messpunkte erkennen lassen beginnt die Inversion direkt am Boden, d.h. es ist keine Mischungsschicht vorhanden. Hierbei handelt es sich um ein Extrembeispiel. An Tagen mit hohen Windgeschwindigkeiten wird die Durchmischung auf Grund von turbulenten und advektiven Prozesse größer sein.

Aus den bisherigen Überlegungen geht hervor, dass die Grenzschichthöhe an der Neumayer-Station sehr niedrig sein kann. Oft liegt sie unter 50 m. Frühere Messungen von Handorf (1996) bestätigen das. Die mit Hilfe eines 45 m hohen Mastes durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass die Grenzschichthöhe an der Neumayer-Station häufig nur zwischen 10 und 50 m beträgt. Dabei definiert Handorf die Höhe der Grenzschicht als das unterste Niveau der Atmosphäre, in dem die Turbulenz verschwindet, bzw. kleine Beträge des Bodenwertes annimmt.

Die Höhe der Grenzschicht kann darüber hinaus theoretisch berechnet werden. Durch die Eisbedeckung des antarktischen Kontinentes und der daraus resultierenden negativen Netto-Strahlungsbilanz kommt es über dem Schelfeis zur Ausbildung einer extrem stabilen Schichtung. Der turbulente und damit auch vertikale Transport ist dadurch stark eingeschränkt, aus diesem Grund wird die antarktische Grenzschicht oft mit der nächtlichen Grenzschicht mittlerer Breiten verglichen (King und Turner, 1997). Allerdings mit der Einschränkung, dass in der Antarktis keine nennenswerten Tagesgänge auftreten und dass die stabile Schicht von einer ebenso stabilen höheren

Schicht überlagert wird. Basierend auf dieser Annahme kann die Höhe der stabilen Grenzschicht h_e folgendermaßen berechnet werden (Garrett, 1992, S. 166):

$$h_e = \gamma_c \left(u_{*0} L / |f| \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Man kann Gleichung 3.3 auch folgendermaßen schreiben:

$$h_e = c' u_{*0} / |f| \quad \text{mit } c' = \gamma_c^2 \frac{L}{h} = 0.16 \left(\frac{h}{L} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

Für ebenes Gelände stellt $\gamma \approx 0.4$ eine gute Näherung dar (Garratt, 1982). Die Monin-Obukhov-Länge ist gegeben durch:

$$L = \frac{\rho c_p T u_*^3}{\kappa g H} \quad (3.5)$$

mit: $\rho = 1.293 \text{ kg m}^{-3}$ Dichte der Luft, $c_p = 1.00467 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ spezifische Wärme trockener Luft, T Temperatur in Kelvin, u_* Reibungsgeschwindigkeit, $\kappa = 0.4$ von Karman Konstante, $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ und H Wärmefluss. Für stabile Bedingungen gilt $h/L \approx 1$. Die Reibungsgeschwindigkeit u_* ist auf Grund der stabilen Schichtung niedriger und wird mit $u_* = 0.09 \text{ m s}^{-1}$ angenommen. Es ergibt sich daraus eine Mischungsschichthöhe von 105 m. Bei sehr stabiler Schichtung, wenn $h/L \approx 10$ ist, beträgt die Höhe nur 10.5 m. Dies stimmt sehr gut mit den untersuchten Temperaturprofilen überein. King und Turner (1997) nehmen an, dass die Höhe der antarktischen Grenzschicht 50 m oder weniger beträgt. Unter neutralen Bedingungen schätzen sie sie mit 150 m ab. Dies deckt sich ebenfalls mit den Annahmen von Garratt (1992), der eine Größenordnung von 50 bis 100 m bei klarem Himmel und niedrigen Windgeschwindigkeiten angibt.

In diesem Zusammenhang soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass Tiefdruckgebiete, verbunden mit hohen Windgeschwindigkeiten, die stabile Schichtung der Atmosphäre zerstören. Bodeninversionen und niedrige Mischungsschichthöhen können nur bei niedrigen Windgeschwindigkeiten auftreten. An rund 60 % aller Tage beträgt die mittlere Windgeschwindigkeit an der Neumayer-Station jedoch über 10 m s^{-1} (König-Langlo et al., 1998).

3.3.3. Rauigkeit der Oberfläche

Eine weitere wichtige Größe für die Beurteilung von Transport- und Mischungsvorgängen in der Atmosphäre ist die Rauigkeit der Bodenoberfläche. Unebenheiten verursachen Turbulenzen, die eine Durchmischung begünstigen. Ein Maß dafür ist die Oberflächenrauigkeit z_0 . Untersuchungen von König (1985) ergaben für das Ekström Schelfeis eine sehr geringe Rauigkeitslänge von $z_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. King und Anderson (1994) geben für die Umgebung der 400 km südwestlich von Neumayer gelegenen britischen Station Halley z_0 mit $(5.0 - 6.1) \cdot 10^{-5} \text{ m}$ an, während über einem Blaeisfeld in Dronning Maud Land Werte von $z_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ gemessen wurden (Bintanja und van den Broeke, 1995). Diese Werte sind sehr niedrig im Vergleich zur Rauigkeitslänge des eisfreien Ozeans von $z_0 = 10^{-3} \text{ m}$ (Seinfeld und Pandis, 1998). Vor allem, wenn man bedenkt, dass die meisten Schneeflächen in der Antarktis nicht glatt sind, sondern durch Sastrugi, 10 cm bis 1 m hohe Schnee buckel, gestaltet werden. Die aerodynamische

Rauigkeitslänge wird vielmehr von der mikroskaligen Rauigkeit der Schneeoberfläche bestimmt. Allerdings zeigt sich, dass die Bodenrauigkeit auch vom Winkel zwischen Windrichtung und Sastrugiorientierung abhängt (Inoue, 1989a und 1989b). Beobachtet wurde auch eine Zunahme der Rauigkeitslänge bei höheren Windgeschwindigkeiten (König, 1985).

3.3.4. Meereis

Die Meereisbedeckung in der Antarktis unterliegt starken jahreszeitlichen Schwankungen mit einem Minimum im Februar-März und einem Maximum im September-Oktober. In den Wintermonaten beträgt die Ausdehnung des Packeisgürtels um die Antarktis ca. $19 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ (Gloersen et al., 1992). Die Eisgrenze kann bis zu einer Breite von 55°S vordringen (siehe Abbildung 3.8).

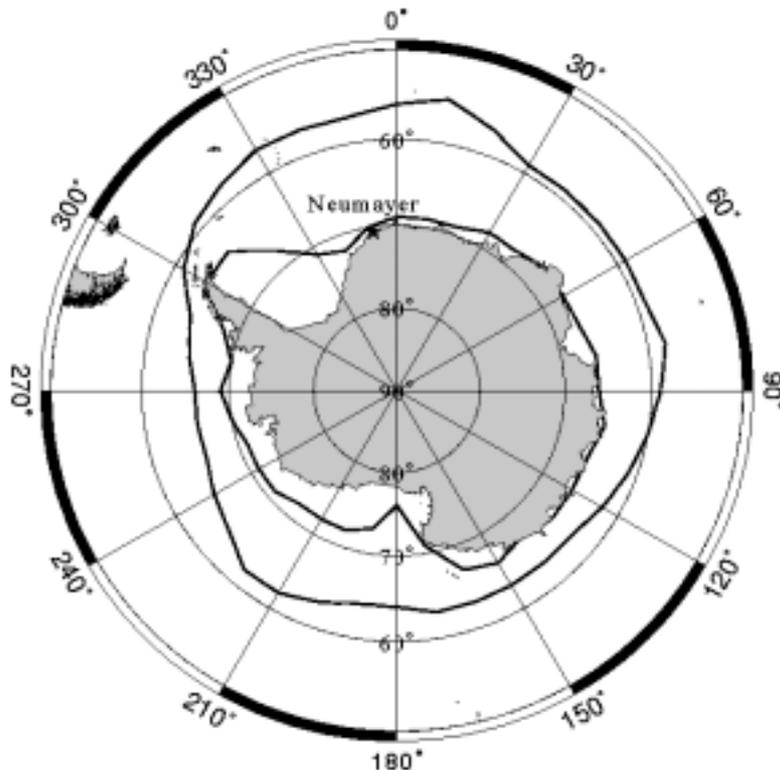


Abbildung 3.8 Mittlere antarktische Meereisausdehnung im Februar und September basierend auf Meereisdaten der Jahre 1973 bis 1992 (nach Simmonds und Jacka, 1995)

Der Zeitraum, in dem die Meereisbedeckung zunimmt, ist länger als der, der zum Aufbrechen nötig ist, so dass die maximale Meereisbedeckung im September zu beobachten ist (King und Turner, 1997).

Das Meereis spielt eine wichtige Rolle im Klimasystem der Antarktis, da es einen Einfluss auf Strahlungs-, Energie- und Massenaustauschprozesse hat. Folgende Änderungen sind dabei von besonderer Bedeutung:

- Erhöhung der Albedo: Die Albedo des eisfreien Ozeans beträgt 0.10 – 0.15 (Lamb, 1982). Durch eine Meereisbedeckung mit Neuschneeaufgabe kann die Reflektivität auf 0.90 steigen. Die Albedo im UV-B-Bereich für trockenen und frischen Schnee wird sogar mit bis zu 0.99 angegeben (Herman und Celarier, 1997, Blumthaler und Ambach, 1988).
- Herabsetzung des Austausches von Wärme und Feuchtigkeit zwischen Ozean und Atmosphäre: Das Meereis isoliert den Ozean von der Atmosphäre sehr effektiv, so dass der Wärmefluss in die Atmosphäre über dem eisbedeckten Ozean um zwei Größenordnungen kleiner ist als über dem offenen Meer (Maykut, 1978).
- Verringerter Eintrag von Spurenstoffen marinen Ursprungs in die Atmosphäre: Verschiedene natürliche Spurengase wie zum Beispiel Dimethylsulfid (DMS) und Methyljodid (CH_3I) können nicht mehr in die Atmosphäre gelangen.
- Veränderte Eigenschaften im Hinblick auf die Deposition von Spurenstoffen: Als Senke ist nicht mehr die Wasseroberfläche sondern das Eis von Bedeutung. Die Depositionsgeschwindigkeit verschiedener Spurenstoffe ist für Eis deutlich niedriger als für Wasser (Hauglustaine et al., 1994).

Entlang der Küstenlinie können zu jeder Zeit durch ablandige katabatische Winde offene Wasserstellen entstehen. Diese Küstenpolynjas stellen möglicherweise eine zumindest lokal bedeutsame Quelle für troposphärische Spurenstoffe marinen Ursprungs dar. Außerdem werden wasserlösliche Spurenstoffe an offenen Wasserstellen effektiver abgeschieden als an Eisoberflächen, so dass sich Polynjas auch auf die Depositionsrate auswirken.

4. Analytische Methoden

Im folgenden Kapitel werden die analytischen Methoden vorgestellt, die geeignet sind, Peroxide und Formaldehyd in der Atmosphäre nachzuweisen. Dabei wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Techniken der Probensammlung und der Analyse gegeben, bevor die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden ausführlicher dargestellt werden. Das Ziel der Messungen war es, einen ganzjährigen Datensatz hoher Güte zu erzeugen. Dazu war es nötig einige Modifikationen am Mess-System vorzunehmen, um es an die besonderen Bedingungen in der Antarktis anzupassen. Es wurden vor allem während der Polarnacht sehr geringe Mischungsverhältnisse erwartet, die eine stärkere Anreicherung der Substanzen als zum Beispiel in mittleren Breiten erforderten. Zum anderen mussten die besonderen meteorologischen Bedingungen berücksichtigt werden, wie zum Beispiel extreme Windgeschwindigkeiten und Schneedrift.

4.1. Sammeltechniken für Peroxide und Formaldehyd

Der erste Schritt bei der Messung eines gasförmigen Stoffes in der Atmosphäre ist die Sammlung, bzw. Anreicherung. Dazu wird der Stoff meist in die flüssige Phase überführt. Dies kann entweder kontinuierlich geschehen oder in Form von Sammlung und späterer Analyse. Ein diskontinuierliches Verfahren ist zum Beispiel das Ausfrieren der Substanzen zusammen mit dem in der Luft vorhandenen Wasserdampf bei tiefen Temperaturen (Campos und Kok, 1996, Fels und Junkermann, 1994, Hellpointer und Gäb, 1989, Jacob et al., 1986). Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die Sammlung je nach gewählter Temperatur nicht vollständig ist und dass sich Artefakte bilden können (Staffelbach et al., 1995). Zum Beispiel kann H_2O_2 durch die Reaktion von Ozon mit Wasser in der Probe entstehen (Fels und Junkermann, 1994). Zu den kontinuierlichen Verfahren gehört die Sammlung mit einem Diffusionsdenuder (Dasgupta et al., 1988). Dabei handelt es sich um ein Rohr dessen innere Wände aus einer Membran bestehen, die für den Analyten durchlässig ist. Auf der Außenseite der Membran fließt eine Auswaschlösung und transportiert die durch die Membran diffundierte Substanz zum Detektor. Am häufigsten wird jedoch ein Verfahren verwendet, bei dem die Substanzen mit Hilfe einer Auswaschspirale und einer Lösung aus der Luft ausgewaschen werden (Lee et al., 1993, Lazrus et al., 1986). Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Sammlung der Peroxide und des Formaldehyds benutzt. Dabei wird eine Glasspirale von der beprobten Luft und der Auswaschlösung durchströmt. Durch die große Oberfläche der Spirale kommt es zu einem innigen Kontakt zwischen den Phasen und die Spurenstoffe gehen gemäß dem Henry-Gleichgewicht in die flüssige Phase über. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie eine kontinuierliche Messung ermöglicht und weniger anfällig ist als die Kryosammlung. Im Gegensatz zum Diffusionsdenuder werden die Substanzen von der Glasspirale effektiver ausgewaschen (de Serves und Ross, 1993), so dass auch der Nachweis kleiner Konzentrationen möglich ist. Die Methode ist daher sehr gut für die Messungen in der Antarktis geeignet.

4.2. Methoden zur Messung von Peroxiden

Es existieren verschieden Methoden für die Analyse von Peroxiden in der Atmosphäre. Eine gute Zusammenstellung der bislang verwendete Methoden und durchgeführten Feldmessungen wird in den folgenden Übersichtsartikeln und der darin zitierten

Literatur gegeben (Lee et al., 2000, Jackson und Hewitt, 1999, Gunz und Hoffmann, 1990, Sakugawa et al., 1990). Neben einer spektroskopischen Methode kommen vorwiegend nasschemische Verfahren zur Anwendung, bei denen die Peroxide zunächst in die flüssige Phase überführt und derivatisiert und schließlich durch Fluoreszenz oder Chemilumineszenz nachgewiesen werden. Vergleichende Untersuchungen wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt (z. B.: Staffelbach et al., 1996, Mackay et al., 1990, Sakugawa und Kaplan, 1990, Kleindienst et al., 1988, Beltz et al., 1987). Die wichtigsten Analysemethoden sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

TDLAS-Methode

Bei der TDLAS-Methode (tunable diode laser absorption spectroscopy) handelt es sich um ein spektroskopisches Verfahren (Staffelbach et al., 1996, Mackay et al., 1990, Slemr et al., 1986). Die H_2O_2 -Konzentration in der Luft wird dabei durch die Stärke einer Vibrations-Rotationslinie im H_2O_2 -Molekülspektrum ermittelt. Die Anregung erfolgt mit Hilfe eines abstimmbaren Dioden-Lasers. Diese Methode ist sehr spezifisch, da eine für das Molekül charakteristische Absorptionslinie beobachtet werden kann. Da die Messung des Wasserstoffperoxids darüber hinaus aus der Luft erfolgt, treten keine Artefakte auf, wie sie bei nasschemischen Verfahren üblich sind. Innerhalb der Gaszelle, die zum Messen verwendet wird, kann es jedoch auch zu Wandeffekten kommen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass sie mit einer Nachweisgrenze von rund 0.1 ppbv (Staffelbach et al., 1996) zu unempfindlich für antarktische Bedingungen ist und dass keine organischen Peroxide nachgewiesen werden können.

HPLC-Methode

Bei der HPLC-Methode (high-performance liquid chromatography) werden die verschiedenen Peroxide mit Hilfe einer Säule getrennt (Weller et al. 2000, Hong et al., 1998, Jackson und Hewitt, 1996, Lee et al., 1995, Kok et al., 1995, Fels und Junkermann, 1994, Hellpointer und Gäb, 1989). Nach der Säule werden die Peroxide derivatisiert. Unter dem Einfluss des Enzyms Peroxidase wird aus dem Peroxid und *para*-Hydroxyphenylessigsäure ein Dimer gebildet, das durch Fluoreszenz nachgewiesen werden kann. Mit dieser Methode können neben H_2O_2 auch mindestens fünf andere, organische Hydroperoxide qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Will man darüber hinausgehend auch Dialkylperoxide (ROOR') nachweisen, so müssen die Peroxide zunächst durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in H_2O_2 konvertiert werden bevor sie derivatisiert werden können. Die Nachweisgrenze der HPLC-Methode liegt bei einigen pptv (20 – 40 pptv für H_2O_2 und 60 – 90 pptv für organische Hydroperoxide (Weller et al., 2000, Hewitt und Kok, 1991) bzw. 2.5 – 20 pptv für die einzelnen organischen Peroxide (Fels und Junkermann, 1994). Diese Methode erfordert aber auf Grund der HPLC-Technik einen erhöhten apparativen Aufwand.

Nichtenzymatisch-fluorometrische Fenton-Methode

Die Fenton-Methode beruht auf der Reaktion von Eisen(II)-Ionen mit Peroxiden zu Eisen(III) und OH-Radikalen. Die OH-Radikale reagieren mit Benzoesäure zu stark fluoreszierenden Hydroxybenzoesäuren, die dann mit einem Fluoreszenzdetektor nachgewiesen werden (Weinstein-Lloyd et al., 1998, 1996, Lee et al., 1994, 1993, 1990). Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei rund 100 pptv (Weinstein-Lloyd et al., 1998). Der Vorteil dieser nichtenzymatischen Methode liegt darin, dass die Reagenzien auch ohne Kühlung über lange Zeit stabil sind.

Enzym-Fluoreszenz-Methode

Bei dieser Methode werden die Peroxide zusammen mit *para*-Hydroxyphenylessigsäure und dem Enzym Peroxidase zu einem fluoreszierenden Dimer umgesetzt, das mit Hilfe eines Fluoreszenzdetektors nachgewiesen werden kann (Kok et al., 1986, Lazrus et al., 1986, 1985. Hwang und Dasgupta, 1986). Man unterscheidet die Methoden je nachdem, ob Katalase (Lazrus et al. 1996) oder Braunstein (MnO_2) (Hwang und Dasgupta, 1986) benutzt wird, um zwischen Wasserstoffperoxid und organischen Hydroperoxiden zu differenzieren. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei rund 50 pptv für H_2O_2 und organische Peroxide. Ein Nachteil ist in der Empfindlichkeit der Enzyme zu sehen, die eine Lagerung bei 4 °C erfordern. Der apparative Aufwand dieser Methode ist jedoch gering, kontinuierliche Messungen sind möglich, ebenso wie die Unterscheidung zwischen H_2O_2 und organischen Peroxiden. Diese Vorteile, zusammen mit der niedrigen Nachweisgrenze, lassen die Methode als sehr geeignet erscheinen für die Messungen in der Antarktis. Sie wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet und wird in Kapitel 4.5 ausführlich behandelt.

Chemilumineszenz-Methode

Es existieren zwei Chemilumineszenzverfahren zum Nachweis von Wasserstoffperoxid. Bei der Luminol-Methode (Kok et al. 1978) wird Luminol durch H_2O_2 oxidiert. Diese Reaktion wird durch Kupfer(II)-Ionen katalysiert. Die Chemilumineszenz des Produktes wird bei $\lambda = 450$ nm gemessen. Ein anderes Verfahren beruht auf der Reaktion von H_2O_2 mit Peroxalat oder Bis(2,4,6-trichlorphenyl)oxalat ebenfalls zu einem chemilumineszierenden Produkt (Jacob und Klockow, 1992, 1986). Beide Verfahren zeigen jedoch starke Interferenzen, die Luminol-Methode mit O_3 , SO_2 und Eisen- und Mangan-Ionen und die Peroxalat-Methode mit Ethanol, Calcium- und Carbonat-Ionen.

4.3. Methoden zur Messung von Formaldehyd

Auch zum Nachweis von Formaldehyd in der Atmosphäre haben sich verschiedene Methoden etabliert. Eine Zusammenstellung enthält der Übersichtsartikel von Vairavamurthy et al. (1992). Vergleiche zwischen den verschiedenen analytischen Methoden wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen vorgenommen (Cárdenas et al., 2000 und die darin zitierte Literatur, Gilpin et al., 1997, Heikes et al., 1996b). Prinzipiell kann man zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren unterscheiden. Bei letzterem werden die Aldehyde zunächst durch Ausfrieren oder Adsorption auf speziellen Materialien gesammelt und erst später analysiert. Bei den kontinuierlichen Methoden gibt es spektroskopische und nasschemische Verfahren. Spektroskopische Methoden besitzen im Allgemeinen den Vorteil, dass die Messung des Formaldehyds direkt aus der Luft erfolgen kann und daher keine Artefaktbildung zu befürchten ist. Bei den nasschemischen Verfahren müssen die Aldehyde zunächst in die wässrige Phase überführt werden. Dies gelingt mit den bereits beschriebenen Sammelmethode(n) (siehe Abschnitt 4.1). Danach können die Aldehyde durch Kolorimetrie oder Fluoreszenz nachgewiesen werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, sie zunächst durch bekannte nasschemische Verfahren zu derivatisieren und sie danach mit chromatographischen Methoden zu identifizieren und zu quantifizieren.

Viele in der Literatur beschriebene Nachweisverfahren für Formaldehyd wurden für hohe Mischungsverhältnisse von einigen ppbv entwickelt, wie sie zum Beispiel in Ballungsräumen gemessen werden. Die in der Antarktis zu erwartenden Konzentrationen sind jedoch um Größenordnungen niedriger. Aus diesem Grund sollen im Folgenden nur Methoden mit Nachweisgrenzen unterhalb von 0.5 ppbv kurz vorgestellt werden.

DOAS-Methode

Bei der DOAS-Methode (differential optical absorption spectrometry) handelt es sich um ein spektroskopisches Verfahren (Stutz und Platt, 1997, Carslaw et al., 1997, Platt et al., 1979). Es basiert auf folgendem Prinzip: Die Absorption wird bei einer Wellenlänge gemessen, bei der Formaldehyd sehr stark absorbiert ($\lambda = 326.1, 329.7$ und 339.0 nm). Diese Absorption (I) wird verglichen mit der Absorption rechts und links davon (I_0'). Aus $\log(I_0'/I)$ kann die Konzentration berechnet werden. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt zwischen 0.1 ppbv (Vairavamurthy et al., 1992) und 0.4 ppbv (Cárdenas et al. 2000).

TDLAS-Methode

Die bereits beschriebene TDLAS-Methode (tunable diode laser absorption spectroscopy) ist ebenfalls zum Nachweis von Formaldehyd geeignet (Mackay et al., 1996, Harries et al., 1989). Mit Hilfe eines Dioden-Lasers ist es möglich eine einzelne Vibrations-Rotationslinie des HCHO-Moleküls zu messen. Zum Nachweis von Formaldehyd wird dabei die Absorptionslinie bei 1765 cm^{-1} (Infrarot) benutzt. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt zwischen 0.025 ppbv (Heikes et al., 1996b) und 0.250 ppbv (Vairavamurthy et al., 1992).

NADH-Methode

Bei der NADH-Methode handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren bei dem Nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD^+) in der Gegenwart von Formaldehyd und dem Enzym Formaldehyddehydrogenase zu NADH reduziert wird (Lazrus et al., 1988). NADH fluoresziert. Es absorbiert Licht der Wellenlänge $\lambda = 350$ nm und emittiert es bei 450 nm. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0.2 pptv (Vairavamurthy et al., 1992). Obwohl diese Technik einige Vorteile bietet, wie z.B. die kontinuierliche Messung mit hoher Genauigkeit ohne Interferenzen, liegt der entscheidende Nachteil in der Sensibilität und den hohen Kosten des Enzyms.

Hantzsch-Methode

Die Hantzsch-Methode basiert auf der Ringbildungsreaktion eines β -Diketons (hier 2,4-Pentadion, auch Acetylaceton genannt) in Gegenwart von Formaldehyd und Ammoniak zu einem fluoreszierenden Dihydropyridinderivat (Dasgupta et al. 1988, Dong und Dasgupta, 1987 und 1986). Dieses absorbiert Licht der Wellenlänge 412 nm und emittiert es bei 510 nm. Diese Methode ist sehr selektiv für Formaldehyd, da andere Aldehyde keine ähnlich stark fluoreszierenden Pyridinderivate erzeugen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei rund 70 pptv (Cárdenas et al., 2000). Auf Grund der hohen Spezifität und der niedrigen Nachweisgrenze ist diese Methode sehr gut für die Messungen in der Antarktis geeignet. Darüber hinaus sind die eingesetzten Reagenzien billig und unempfindlich gegenüber einer längeren Lagerung. Dieses

Verfahren wurde in dieser Arbeit angewendet und wird in Kapitel 4.6 ausführlich dargestellt.

Eine Variante des Verfahrens stellt die Cyclohexandion-Methode dar (Fan und Dasgupta, 1994). Dabei wird statt 2,4-Pentadions 1,3-Cylohexandion verwendet. Dadurch wird die Empfindlichkeit des Verfahrens um eine Größenordnung gegenüber der Hantzsch-Methode erhöht (Hutterli, 1999). Die Nachweisgrenze für HCHO in der Gasphase beträgt 9 pptv (Fan und Dasgupta, 1994). Allerdings wird von einer erhöhten Querempfindlichkeit gegenüber Wasserstoffperoxid berichtet (Hutterli, 1999), so dass diese Variante trotz ihrer niedrigen Nachweisgrenze nicht für die Messungen in der Antarktis eingesetzt wurde.

DNPH-Methode

Bei der DNPH-Methode werden die Aldehyde in einer nucleophilen Additionsreaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) zu intensiv gelb-orange gefärbten Hydrazonen umgesetzt. Diese können durch Gaschromatographie (GC) oder Hochdruckflüssig-Chromatographie (HPLC) analysiert werden (Zhou et al., 1996, Lee und Zhou, 1993). Beide Verfahren können automatisch betrieben werden, indem die Aldehyde aus der Luft fortwährend ausgewaschen, derivatisiert und mittels HPLC analysiert werden. Dadurch ist eine fast kontinuierliche Messung möglich mit einer Sammelzeit von ca. 20 Minuten. Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf ein Trägermaterial, z.B. Silicagel, aufzubringen und die so hergestellten Kartuschen zur Sammlung der Aldehyde und späteren GC- oder HPLC-Analyse zu benutzen (Zhou und Mopper, 1990).

4.4. Probenahme an der Neumayer-Station

Zur Installation des Peroxid- und des Formaldehyd-Analysators wurde das luft-chemische Observatorium der Neumayer-Station gewählt, da hier eine kontaminationsfreie Probenahme gewährleistet war. Die Ansaugung der Probenluft im Observatorium erfolgt normalerweise durch einen zentralen Kamin aus Edelstahl. Diese Anlage konnte jedoch aus verschiedenen Gründen für die Messung der Peroxide nicht benutzt werden. Um Wandverluste so gering wie möglich zu halten, mussten die Ansaugleitungen erstens aus Teflon und zweitens so kurz wie möglich sein. In der Nähe des Kamins war nicht genug Platz vorhanden, um die Geräte problemlos aufzustellen. Darüber hinaus wären Wandeffekte durch die Edelstahloberfläche zu befürchten gewesen. Es wurde daher der folgende Versuchsaufbau realisiert. Die Analysatoren wurden im Vorraum des Observatoriums aufgestellt, der zwar genügend Platz bot, allerdings nicht ideal klimatisiert war, da Temperaturschwankungen zwischen 13 °C und 30 °C auftraten. Zwei 2.5 m lange Teflonschläuche mit einem Innendurchmesser von 4 mm wurden durch das Fenster des Observatoriums verlegt und führten hinauf zur Dachreling. Dort wurden sie durch die in Abbildung 4.1 dargestellten Teflonrohre geführt, die mit Hilfe einer extra angefertigten Halterung an der Dachreling montiert wurden. Es zeigte sich, dass dieser Aufbau geeignet war, um den häufig auftretenden hohen Windgeschwindigkeiten von bis zu 30 m s⁻¹ standzuhalten.



Abbildung 4.1 Ansaugleitungen zur Probenahme

Die Stürme sind meist begleitet von heftigem Schneetreiben (ca. 20 % aller Wetterbeobachtungen an der Station, König-Langlo et al., 1998). Um zu verhindern, dass Schnee in die Ansaugleitungen gelangt, mussten daher die Ansaugöffnungen mit einem Driftschutz ausgestattet werden (siehe Abbildung 4.2). Er bestand aus einem äußeren Schutzbecher aus Polyethylen und einem inneren, mit Löchern versehenen, aufschraubbaren Teflonzylinder. Durch die zweifache Umlenkung der Probenluft wurde verhindert, dass Schnee in die Ansaugleitung gelangte und durch Adsorption von Peroxid und Formaldehyd die Messungen verfälschte.

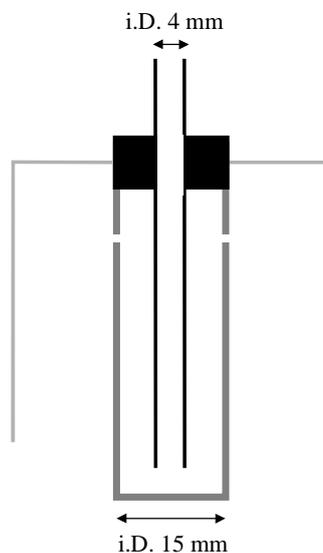


Abbildung 4.2 Driftschutz der Ansaugleitung

Die Ansaugstutzen wurden täglich visuell kontrolliert. Nach einer Schneedrift wurde häufig Schnee im äußeren Becher, selten im Teflonzylinder und nie im Ansaugschlauch gefunden. In Labortests, die zuvor in Bremerhaven durchgeführt wurden, konnte sichergestellt werden, dass der Driftschutz keinen Einfluss auf die Schlaucheffizienz hatte. Die Schlaucheffizienz betrug mit und ohne Driftschutz jeweils 0.85 – 0.95. Sie wurde ermittelt, indem man die Innenluft des Observatoriums mit und ohne Ansaug-

schlauch ansaugte und die ermittelten Mischungsverhältnisse miteinander verglich. Die Probenluft wurde für beide Messgeräte getrennt angesaugt, wobei die Flussrate jeweils durch einen Massen-Durchflussmesser auf $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ begrenzt wurde. Die Verweildauer der Probenluft im Ansaugschlauch sollte möglichst kurz sein, um Ablagerungen der Spurenstoffe an der Wand zu verhindern. Bei der eingestellten Flussrate betrug sie 1.9 s und war damit kurz genug, um Wandeffekte vernachlässigen zu können.

4.5. Enzym-Fluoreszenz-Methode zur Bestimmung von Peroxiden

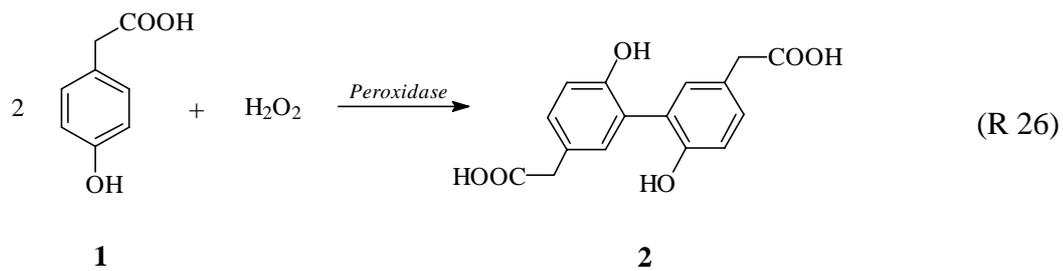
Zur Messung der Peroxid-Mischungsverhältnisse im Rahmen dieser Arbeit wurde die Enzym-Fluoreszenz-Methode verwendet, da sie über eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität verfügt. Zum Einsatz kam ein handelsübliches Instrument der Firma Aerolaser (Modell AL2002) (siehe Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3 Peroxid Analysator AL2002 geöffnet und von oben gesehen

4.5.1. Messprinzip des Peroxid-Analysators

Die Messmethode basiert auf einem erstmalig von Guilbault et al. (1968) erwähnten und von Lazrus et al. weiterentwickelten Verfahren (Lazrus et al., 1986, 1985). Dabei reagieren Peroxide unter dem Einfluss des Enzyms Peroxidase mit *para*-Hydroxyphenyllessigsäure (1) und bilden ein fluoreszierendes Biphenylderivat 2 (siehe Reaktion 26). Das Dimer (2) verfügt über ein delokalisiertes π -Elektronensystem und absorbiert Licht der Wellenlänge 326 nm. Es emittiert Fluoreszenz-Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 – 420 nm. Dabei ist die Intensität der Fluoreszenz direkt proportional zur Konzentration der Peroxide. Die Bildung des fluoreszierenden Dimers der *para*-Hydroxyphenyllessigsäure verläuft unter dem Einfluss von Peroxidase:



Da Peroxidase ebenfalls die Reaktion organischer Hydroperoxide, wie Methyl- (MHP), Hydroxymethyl- (HMP) und 1-Hydroxyethylhydroperoxid (HEP) mit *para*-Hydroxyphenyllessigsäure katalysiert, arbeitet man mit einer Zwei-Kanal Technik. Durch Zugabe von Katalase wird in einen Kanal selektiv Wasserstoffperoxid zerstört, so dass dort nur die Fluoreszenz der organischen Hydroperoxide gemessen wird. In zwei Quarzglas-küvetten, die permanent von den Lösungen durchströmt werden, wird das gebildete Biphenylderivat 2 mit Hilfe einer Cadmiumdampflampe bei 320 nm angeregt. Die bei 415 nm emittierte Fluoreszenzstrahlung wird mit Hilfe eines Sekundärelektronen-vervielfachers (Photomultiplier, PMT) verstärkt und als Spannungssignal ausgegeben. Mit Hilfe der ermittelten Sensitivität erhält man aus den Spannungswerten die Konzentrationen der Peroxide.

4.5.2. Betrieb des Peroxid-Analysators

Zur Darstellung des Dimeren (2) wird die eingesaugte Luft zunächst in einer Glasspirale (ca. 53 cm lang, mit einem Innendurchmesser von 2 mm und 10 Windungen) mit verdünnter Kaliumhydrogenphthalat-Pufferlösung (pH = 5.8 – 6.0), der Stripping-Solution, aus der Luft ausgewaschen (siehe Abbildung 4.4).

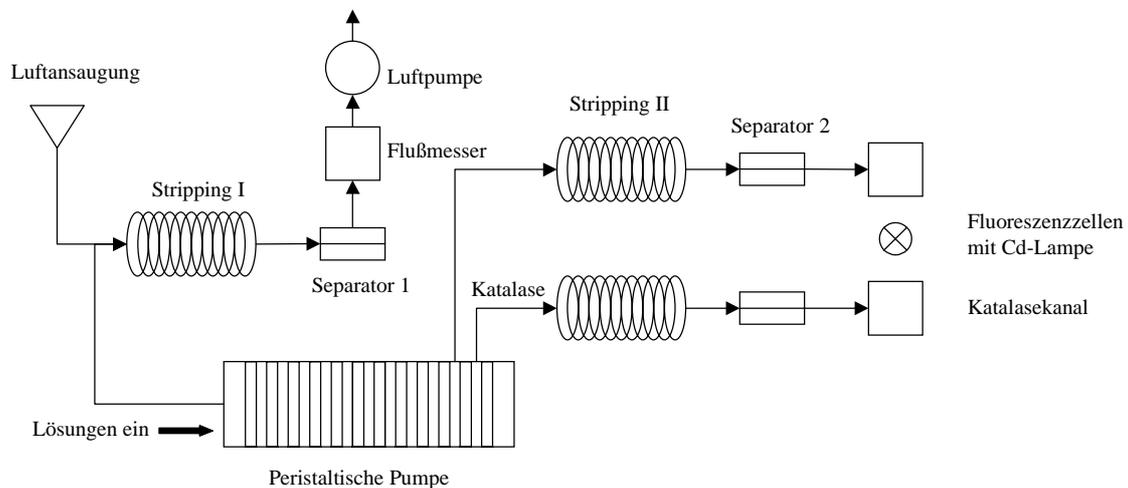


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung des Peroxid Analysators

Ein Separator (Debubbler) trennt danach den Gasstrom von der Flüssigkeit. Die Effektivität, mit der die Peroxide aus der Luft ausgewaschen werden, wird maßgeblich durch die Henry-Konstante K_H bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten für Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben (Lind und Kok, 1994, 1986); dabei ist T die Temperatur in Kelvin:

$$K_{H_2O_2} = e^{\left(\frac{6338}{T} - 9.74\right)} \quad (4.1)$$

$$K_{MHP} = e^{\left(\frac{5322}{T} - 12.14\right)} \quad (4.2)$$

Berechnungen nach Lazrus et al. (1986) zeigen, dass sich unter den gegebenen Umständen, bei $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Luftdurchsatz und $0.42 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Fluss der Auswaschlösung, ein Gleichgewicht in der Auswaschspirale einstellen kann. Die Sammeleffizienz für Wasserstoffperoxid ist dabei immer höher als 99 %. Für Methylhydroperoxid hat die Umgebungstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Sammeleffizienz ε . Man berechnet ε , indem man den Anteil des gelösten Methylhydroperoxids durch die MHP-Gesamtmenge dividiert. Dazu nimmt man zunächst willkürlich an, dass 1 ppbv in der Luft verbleibt. Bei einem Gasstrom von 1 L min^{-1} entspricht dies einer MHP-Stoffmenge von $4.46 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$ pro Minute, die nicht erfasst wird ($10^{-9} \text{ L}_{MHP} / 22.4 \text{ L mol}^{-1} \cdot 1 \text{ L min}^{-1}$). Als nächstes berechnet man den Teil, der in der flüssigen Phase gelöst wird, wenn sich 1 ppbv in der Gasphase befinden. Für die Verteilung des Methylhydroperoxids zwischen gasförmiger und flüssiger Phase gilt:

$$\text{gelöstes MHP (mol L}^{-1}\text{)} = K_{MHP} \cdot \text{MHP in der Luft (atm)} \quad (4.3)$$

Die Henry-Konstante für MHP beträgt nach Gleichung 4.2 bei $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 291.15 \text{ K}$) $K = 453.63 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. 1 ppbv MHP entspricht einem Partialdruck von 10^{-9} atm MHP. Man kann damit berechnen, wieviel MHP pro Minute in der Auswaschspirale gelöst wird, wenn die Fließgeschwindigkeit der Lösung $0.42 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ beträgt:

$$MHP = 453.63 \frac{\text{mol}}{\text{L atm}} \cdot 10^{-9} \text{ atm} \cdot \frac{0.42 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} = 1.91 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad (4.4)$$

Der Prozentsatz des Methylhydroperoxids in der Lösung ist damit:

$$\frac{1.91 \cdot 10^{-10}}{4.46 \cdot 10^{-11} + 1.91 \cdot 10^{-10}} \cdot 100 = 81 \% \quad (4.5)$$

Für $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 299.15 \text{ K}$) wurde eine Sammeleffizienz ε von 0.73 berechnet.

Nach der Auswaschspirale verzweigt sich der Flüssigkeitsstrom in zwei getrennte Reaktionsspiralen, wo das Fluoreszenz-Reagenz (reaktive Bestandteile: *para*-Hydroxyphenyllessigsäure und Meerrettich-Peroxidase), die verdünnte Natronlauge und je nach Kanal die Katalase-Lösung hinzugefügt werden. Die Herstellung aller in diesem Kapitel erwähnten Lösungen und ihre genaue chemische Zusammensetzung wird im Anhang beschrieben, ebenso wie alle Titrationen oder Kalibrierungen. Die Zugabe der Natronlauge zum Reaktionsgemisch erhöht den pH-Wert auf $\text{pH} = 9-10$, so dass das Biphenylderivat 2 deprotoniert wird. Die Carboxylatgruppe hat einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt). Die Absorptionsbanden verschieben sich dadurch in das Gebiet längerer Wellen und man spricht von einem bathochromen, farbvertiefenden Effekt.

Einem der beiden Kanäle wird zusätzlich das Enzym Katalase zugesetzt, das selektiv Wasserstoffperoxid zerstört, so dass nur die organischen Peroxide erhalten bleiben. Aus der Differenz zwischen beiden Kanälen kann die Wasserstoffperoxid-Konzentration ermittelt werden. Allerdings treten dabei Probleme auf: Die Katalase zerstört auch einen Teil der organischen Peroxide. Je höher die Effizienz der Katalase gegenüber H_2O_2 ist, desto größer ist auch der Anteil der organischen Peroxide, der zerstört wird. Arbeitet man jedoch mit einer geringeren Katalase-Effizienz, bleiben die organischen Peroxide zwar vollständig erhalten, gleichzeitig aber wird das Wasserstoffperoxid nicht komplett zerstört. In Laborexperimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigte sich, dass bei einer Katalase-Effizienz von 90 – 95 % rund 5 – 7 % des Methylhydroperoxids zerstört werden. Eine niedrigere Katalase-Effizienz von 70 - 75 % führt zu MHP-Verlusten von 2 – 3 % (Tolu, 1993).

Alle Reaktionslösungen werden mit Hilfe einer peristaltischen Schlauchpumpe durch das Instrument gepumpt. Die Fließgeschwindigkeit der Lösung wird über den Innendurchmesser der Schläuche geregelt. Tabelle 4.1 zeigt die Strömungsgeschwindigkeit der verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit vom Innendurchmesser der verwendeten Tygonschläuche.

Tabelle 4.1 Förderraten der Schlauchpumpe in Abhängigkeit vom Innendurchmesser der Schläuche

Lösung	Innendurchmesser des Schlauches [mm]	Fluss / [$cm^3 \text{ min}^{-1}$] bei 50 % Pumpleistung
Auswaschlösung	1.30	0.90
Probe	0.76	0.34
Fluoreszenzreagenz	0.51	0.18
Puffer + Katalase	0.51	0.18
Puffer	0.51	0.18
Natronlauge	0.51	0.18
Abfall	1.14	0.76
Hauptentgaser	1.14	0.76
Entgaser A und B	1.02	0.61

Die Auswertung erfolgt wie bereits in der Literatur beschrieben (Claiborn und Aneja, 1991, Ayers et al., 1996, Staffelbach et al., 1996, Weller et al., 2000) mit Hilfe folgender Beziehungen:

$$[H_2O_2] = \frac{\alpha_0^k S_p - S_c}{\alpha_0^k - \alpha_0} \quad (4.6)$$

$$[CH_3OOH] = \frac{S_c - \alpha_0 S_p}{\varepsilon (\alpha_0^k - \alpha_0)} \quad (4.7)$$

Dabei ist S_p das Rohsignal des Peroxidase-Kanals und S_c das Signal des Katalase-Kanals. ε bezeichnet die Sammeleffizienz für Methylhydroperoxid und α_0 bezieht sich auf das im Katalase-Kanal nicht zerstörte H_2O_2 . Bei einer Katalase-Effektivität von 70 – 90 % beträgt $\alpha_0 = 0.1 - 0.3$. Der Exponent k ist das Verhältnis der Reaktionskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von Katalase mit einer Mischung verschiedener

Peroxide und der Reaktion von Katalase mit reinem Wasserstoffperoxid. Für k wurde bei der Kalibrierung des Analysators mit verschiedenen konzentrierten MHP-Standards der Wert $k = 0.017$ ermittelt.

4.5.3. Kalibrierung des Peroxid-Analysators

Für die exakte Messung der atmosphärischen Peroxid-Mischungsverhältnisse ist eine regelmäßige Kalibrierung des Gerätes erforderlich. Alle 12 Stunden wird eine automatische Gasphasen-Kalibrierung durchgeführt. Dabei wird das Signal peroxidfreier Luft (Null-Luft) mit dem eines internen H_2O_2 -Standards verglichen. Aus dieser Differenz wird nach Gleichung 4.8 die Sensitivität des Gerätes bestimmt:

$$Se_{A,B} = \left(U_{p\ A,B} - Ze_{A,B} \right) \cdot \frac{V_{Luft} \cdot M}{m_p \cdot M_v} \quad (4.8)$$

Dabei wird mit Se die Sensitivität der Kanäle A und B und mit U_p die Spannung des Photomultipliers bei Messung des H_2O_2 -Permeationsstandards bezeichnet. Ze ist die Spannung des Photomultipliers bei Null-Luft, V_{Luft} der Durchfluss durch das Flussmessgerät in Standard Liter pro Minute ($D = 1$ SLPM), M die molare Masse von H_2O_2 ($M = 34.01$ g mol⁻¹), M_v das molare Volumen ($M_v = 22.41$ L mol⁻¹ bei 0 °C) und m_p die Permeationsrate des internen Standards in ng min⁻¹.

Die benötigte Null-Luft wird erzeugt, indem die Probeluft über eine interne Nullfalle geleitet wird, die mit Mangandioxid (MnO_2) belegter Aktivkohle gefüllt ist. Bei dem internen Gasphasen-Standard handelt es sich um einen kurzen Schlauch aus Polyethylen (PE), der in eine 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung eintaucht. Durch das PE kann Wasserstoffperoxid von der Lösung in das Innere des Schlauches diffundieren. Die Permeationsrate ist nur von der Temperatur abhängig, so dass eine konstante Temperatur (hier 25 °C) zu einer definierten Permeationsrate führt.

Die Permeationsquelle selbst wird alle ein bis zwei Wochen mit einer 10⁻⁶ molaren Wasserstoffperoxid-Lösung kalibriert, die jedesmal frisch aus der H_2O_2 -Stammlösung hergestellt wird. Die absolute Permeationsrate berechnet man mit Hilfe von Gleichung 4.9, in die das Signal der Permeationsquelle und die Sensitivität eingehen:

$$m_p = \left(U_{p\ A,B} - Ze_{A,B} \right) \cdot \frac{V_{strip}}{Se_{A,B} \cdot E} \quad (4.9)$$

$$\text{mit: } Se_{A,B} = \frac{U_{S\ A,B} - Ze_{A,B}}{C_S} \quad (4.10)$$

mit V_{strip} als Fluss der Auswaschlösung in cm³ min⁻¹, E als Auswascheffizienz und U_S als Spannungssignal des Photomultipliers bei Messung der Standardlösung.

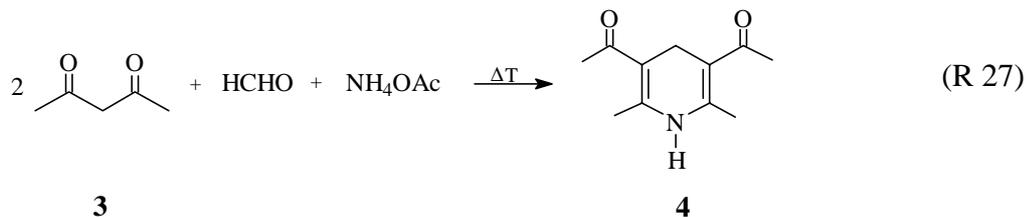
Nullmessung

Da die atmosphärischen Peroxid-Konzentrationen in der Antarktis vor allem während des Winters in der Nähe der Nachweisgrenze des Gerätes liegen, ist es nötig, regelmäßig eine Nullmessung durchzuführen. Dazu wurde eine externe Nullfalle eingesetzt. Diese bestand aus einem mit Mangandioxid auf Aktivkohle gefülltem Filterhalter, der täglich für 20 bis 40 Minuten zwischen Gerät und Ansaugleitung installiert wird.

4.6. Hantzsch-Methode zur Bestimmung von Formaldehyd

4.6.1. Messprinzip des Formaldehyd-Analysators

Zur Analyse von Formaldehyd in der Atmosphäre und im Schnee wird ein der Hantzsch Pyridin-Synthese analoge Reaktion ausgenutzt (siehe Reaktion 27) (Dasgupta et al., 1988, Dong und Dasgupta, 1987 und 1986). Dabei wird 2,4-Pentadion (3) mit Ammoniak (NH_3) in der Gegenwart von Formaldehyd umgesetzt. Nach Kondensation des Formaldehyds an das Diketon und Addition von Ammoniak an ein zweites Diketon Molekül erfolgt der Ringschluss der beiden primär gebildeten Produkte durch eine Michael-Addition mit anschließender Reaktion der Aminogruppe mit der Carbonylfunktion.



Das entstandene Pyridin-Derivat, 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL) (4) absorbiert Licht der Wellenlänge 412 nm und emittiert es bei 510 nm. Das Verfahren ist, wie vergleichende Untersuchungen zeigen (Cárdenas et al., 2000), sehr selektiv für Formaldehyd. Zur Anwendung kommt ein kommerziell erhältliches Gerät der Firma Aerolaser (AL 4001).

4.6.2. Betrieb des Formaldehyd-Analysators

Wie bei den Peroxid Messungen wird auch hier zunächst das Gas aus dem Luftstrom ($1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) ausgewaschen. Dies geschieht in einer auf 16°C gekühlten Glasspirale (siehe Abbildung 4.5).

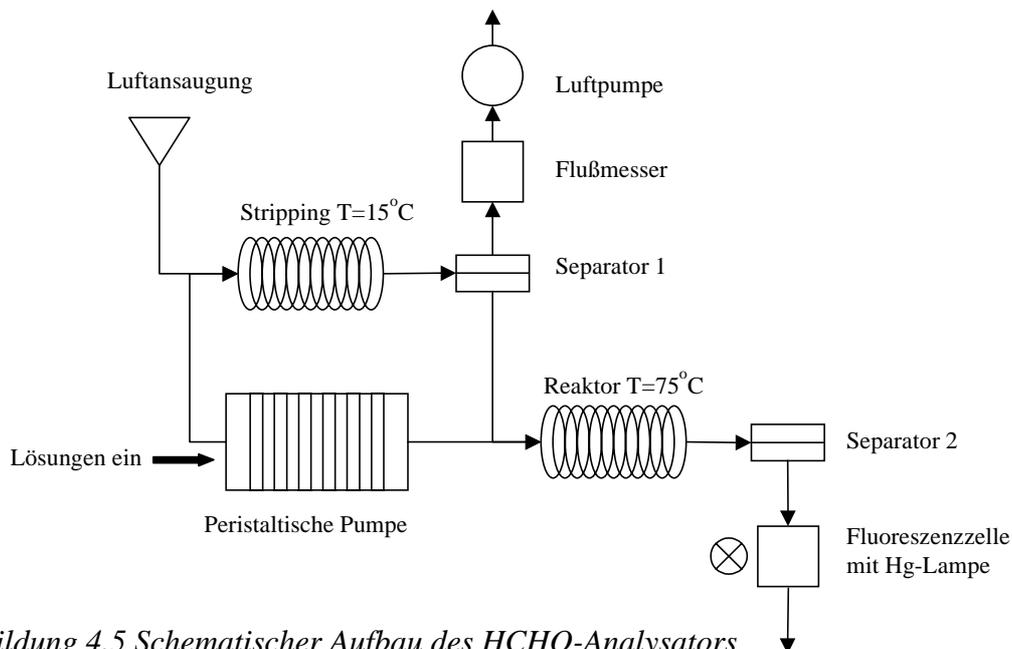
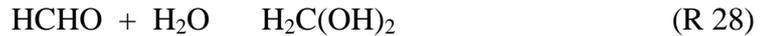


Abbildung 4.5 Schematischer Aufbau des HCHO-Analysators

Als Stripping-Lösung verwendet man 0.05 molare Schwefelsäure, die mit $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ die Glasspirale durchströmt. Die Auswascheffizienz ist abhängig von der Gleichgewichtsverteilung des Formaldehyds zwischen der Gasphase und der Auswaschlösung und von der Rate mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Unter den herrschenden Bedingungen wird der Gleichgewichtszustand erreicht (Lind und Kok, 1986).

In wässrigen Lösungen liegt Formaldehyd fast ausschließlich hydratisiert vor, d.h. in der Form des gem-Diols (Dong und Dasgupta, 1986):



Die Reaktionskonstante K für die Hydratationsreaktion beträgt $K = 1.82 \cdot 10^6$. Die temperaturabhängige Henry-Konstante K_{H} für Formaldehyd ist für Temperaturen zwischen $T = 278.2$ und 298.2 K gegeben durch (Lazrus et al., 1988):

$$[\text{HCHO}_{\text{aq}}] = 10 \left[\left(\frac{4538}{T} \right)^{-11.34} \right] \cdot [\text{HCHO}_{\text{g}}] \left[\left(\frac{252.2}{T} \right)^{+0.2088} \right] \quad (4.11)$$

Für $16 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 289.2 \text{ K}$) berechnet man eine Auswascheffizienz von mehr als 96 %. Durchbruchexperimente des Geräteherstellers zeigen eine Auswascheffizienz von 99.9 % (persönliche Mitteilung Firma AEROLASER, Prof. Haaks). Dazu wird die Lösung hinter der Auswaschspirale aufgefangen und als flüssige Probe mit einem zweiten Analysator gemessen.

Das eigentliche Fluoreszenzreagenz, bestehend aus Ammoniumacetat, Essigsäure und dem 2,4-Pentadion, wird nach der Auswaschspirale und vor dem auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Reaktor zugesetzt. Der Fluss beträgt $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Wie beim Peroxid-Analysator wird auch hier die Fließgeschwindigkeit durch den Innendurchmesser der peristaltischen Schläuche bestimmt (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 Schlauchinnendurchmesser und Fluss in der peristaltischen Pumpe

Lösung	Schlauchinnendurchmesser [mm]	Fluss / [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$] bei 50 % Pumpleistung
Stripping	1.14	0.76
Stripping Charge	0.76	0.34
Hantzsch-Reagenz	0.76	0.18
Abfall	1.30	0.90
Debubbler I	0.89	0.47
Debubbler II	1.30	0.90

Um Formaldehyd anzureichern und eine bessere Nachweisgrenze zu erzielen, wird die Pumpgeschwindigkeit der peristaltischen Pumpe um ein Drittel reduziert, so dass der Fluss der Stripping-Lösung $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und der der Hantzsch-Lösung $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ beträgt.

Nach der Reaktionsspirale trennt ein Separator (Debubbler II) die flüssige von der gasförmigen Phase. Das DDL (4) wird mit einer Quecksilberdampfampe bei 253 nm und 400 nm angeregt. Detektiert wird die Fluoreszenzstrahlung bei 510 nm im Fluorimeter. Nach der Verstärkung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier, PMT) wird das Spannungssignal ausgegeben.

4.6.3. Kalibrierung des Formaldehyd-Analysators

Vergleichende Untersuchungen verschiedener Formaldehyd-Analysetechniken (Gilpin et al., 1997) betonen die Wichtigkeit regelmäßiger Gasphasen-Kalibrierung. Zweimal täglich wird daher eine automatische Gaskalibrierung durchgeführt, bei der die Sensitivität des Gerätes durch Vergleich eines internen HCHO-Standards mit dem Messsignal formaldehydfreier Luft verglichen wird. Die Sensitivität kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$Se = (U_p - Ze) \cdot \frac{V_{Luft} \cdot M}{m_p \cdot M_v} \quad (4.12)$$

Dabei wird mit Se die Sensitivität und mit U_p die Spannung des Photomultipliers bei Messung des HCHO-Permeationsstandards bezeichnet. Ze ist das Spannungssignal des Photomultipliers bei Null-Luft, V_{Luft} der Durchfluss durch das Flussmessgerät in Standard Liter pro Minute ($D = 1$ SLPM), M die molare Masse von HCHO ($M = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$), M_v das molare Volumen ($M_v = 22.41 \text{ L mol}^{-1}$ bei 0 °C) und m_p die Permeationsrate des internen Standards in ng min^{-1} .

Als interner Standard zur Kalibrierung des Formaldehyd-Analysators wird ein Kin-Tek HCHO-Permeationsröhrchen in einem auf 51 °C geheizten Aluminiumblock verwendet. Es enthält α -Polyoxymethylen, ein Polymer des Formaldehyds mit der monomeren Einheit $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$. Die Struktur dieser α -Form ähnelt der des *para*-Formaldehyds, nur ist ihr Polymerisationsgrad deutlich größer, was zu einer kristallineren Struktur mit weniger chemisch oder physikalisch gebundenem Wasser führt (Walker, 1964). Die Permeationsrate liegt bei 51 °C zwischen 5 und 10 ng min^{-1} .

Die Permeationsquelle selbst wird jede Woche kalibriert. Dazu verwendet man eine 10^{-6} molare Formaldehydlösung, die jedesmal frisch durch Verdünnung aus einem 10^{-2} molaren HCHO-Standard hergestellt wird. Die Permeationsrate wird ermittelt, indem man das Signal der Permeationsquelle mit dem Signal des flüssigen Standards vergleicht.

$$m_p = (U_p - Ze) \cdot \frac{V_{strip}}{Se \cdot E} \quad (4.13)$$

$$\text{mit: } Se = \frac{U_s - Ze}{C_s} \quad (4.14)$$

Die Konzentration des HCHO-Standards wird alle drei Monate durch iodometrische Titration bestimmt.

Nullmessung

Im Verlauf der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass während des Winters die Formaldehyd-Konzentrationen in der Atmosphäre dicht an der Nachweisgrenze des Gerätes lagen und tägliche Nullmessungen nötig waren. Die Null-Luft wurde erzeugt, indem man die Umgebungsluft über eine mit Hopcalit gefüllte Glasfalle leitete. Formaldehyd wird durch Oxidation zerstört. Hopcalit wurde von John Hopkins an der University of California entwickelt und ist ein Gemisch verschiedener Metalloxide. Üblich sind $50 - 60 \%$ MnO_2 , $30 - 40 \%$ CuO , 15% CoO und 5% Ag_2O .

Zusätzlich zu der geräteinternen Nullfalle wurde einmal am Tag ein mit Hopcalit gefüllter Filterhalter 20 – 90 Minuten in den Ansaugweg zwischen Ansaugöffnung und Gerät installiert.

4.7. Schneeproben

Neben dem atmosphärischen Mischungsverhältnis ist auch die Konzentration der Photooxidantien im Schnee für das Verständnis der photochemischen Zyklen von Bedeutung. Denn die Spurenstoffe werden durch den Schnee aus der Luft entfernt und an der Oberfläche deponiert. Im Neuschnee ist deshalb die atmosphärische Situation zum Zeitpunkt des Schneefalls konserviert. Aus dem Schnee können die Spurengase jedoch auch wieder zurück in die Atmosphäre gelangen, entweder durch Ausgasen oder durch einfache Verwirbelung des Schnees in Zusammenhang mit hohen Windgeschwindigkeiten (Schneedrift).

Alle Neuschneeproben wurden in der Nähe des Spurenstoff-Observatoriums gesammelt. Da sich das Observatorium in einem Reinluftsektor befindet, ist eine Kontamination durch die Station oder Fahrzeugverkehr ausgeschlossen. Zur Probenahme wurde jeweils eine Stelle ausgewählt, die zuvor nicht betreten worden war und die 30 – 50 m in Windrichtung vom Observatorium entfernt lag. Es wurden mit Reinstwasser gespülte Polyethylenbecher (250 ml) und Polyethylen-Handschuhe verwendet, um die Becher nicht von außen zu verunreinigen. Bei der Probenahme wurde nur die oberste Neuschneesicht abgeschöpft, die je nach Ergiebigkeit der Schneefalls zwischen 1 und 5 cm betrug. Der Schnee wurde in den gasdicht verschlossenen Gefäßen im Dunkeln bei +4 °C (Kühlschrank) aufgeschmolzen und innerhalb von 5 Stunden vermessen. Dazu wurden je nach Konzentration der Probe 3 oder 5 mL im 100 mL Messkolben mit Reinstwasser (milliQ®) verdünnt.

Beide Analysatoren verfügen über eine Möglichkeit neben gasförmigen auch flüssige Proben zu bestimmen. Durch einen zusätzlichen Teflonschlauch an der Vorderseite des Gerätes konnten die Lösungen direkt angesaugt werden. In diesem Fall war keine Auswaschlösung nötig und die Zufuhr wurde durch ein Magnetventil gestoppt. Die Probenlösung gelangte direkt in die Reaktionsspiralen. Statt Probenluft wurde Null-Luft über die interne Nullfalle angesaugt. Die Umsetzung mit den anderen Reagenzien und die Detektion der Fluoreszenz verlief in beiden Fällen analog zur Gasphasenmessung. Die Sensitivität der Geräte für die Flüssigmessung musste durch Kalibrierung mit flüssigen Standards bestimmt werden. Auch hier wurden die Signale des Standards mit denen der Null-Luft in Beziehung gesetzt. Die Konzentration C berechnet man nach folgender Gleichung:

$$C = \frac{U - Ze}{Se} \quad (4.15)$$

$$\text{mit: } Se = \frac{U_s - Ze}{C_s} \quad (4.16)$$

Dabei ist U die gemessene Spannung, Ze das Nullsignal, Se die Sensitivität, U_s die Spannung beim Messen des Standards und C_s die Konzentration des flüssigen Wasserstoffperoxid- oder Formaldehyd-Standards.

4.8. Datenerfassung und Auswertung

Die von den beiden Analysatoren analog ausgegebenen Spannungssignale werden von einem Datataker 600 aufgenommen und über eine serielle Schnittstelle an eine Sun-Workstation des luftchemischen Observatoriums als 15-Minutenmittelwerte weitergeleitet. Bei der Messung der Null-Linie und der Messung von Schneeproben ist eine höhere Zeitauflösung gewünscht, um bereits nach kurzer Zeit eine statistisch relevante Datenmenge zu erhalten. Daher wurde im Programm des Datatakers die Möglichkeit geschaffen, den Messmodus zu ändern und jede Minute einen Messwert zu speichern. Die Daten des Peroxid-Analysators wurden als Spannungsrohsignale aufgezeichnet, da eine vom internen Programm des Analysators abweichende Methode zur Berechnung der Wasserstoffperoxid- und Methylhydroperoxid-Konzentrationen verwendet wurde, gemäß der bereits vorgestellten Beziehungen 4.6 und 4.7. Die Signale des Formaldehyd-Analysators werden mit Hilfe einer Kalibrierfunktion direkt in Konzentrationswerte umgerechnet und gespeichert.

Peroxide

Die vom Peroxid-Analysator ausgegebenen Spannungssignale werden mit Hilfe eines auf Labview basierenden Programmes (Quelle: M. Hutterli, persönliche Kommunikation) ausgewertet. Das Programm bietet eine graphische Oberfläche auf der die Zonen der Null-, Standard- und Probemessungen markiert werden können. Der während der Nullmessung ermittelte Wert wird von den Signalen der Probe subtrahiert. Die Sensitivität und die Katalase-Effizienz während des jeweiligen Messintervalls werden eingegeben und die MHP und H_2O_2 -Mischungsverhältnisse werden nach den Gleichungen 4.6 und 4.7 berechnet.

Formaldehyd

Die Formaldehyd-Signale werden mit Hilfe eines Tabellen-Kalkulationsprogramms (Excel) ausgewertet. Dabei wird zunächst die Höhe des Nullsignals ermittelt und von den Messwerten im jeweiligen Messintervall abgezogen. Die Daten während der Kalibrierungen und während der automatischen Spülung des Analysators werden aus den Messreihen eliminiert.

Verlässlichkeit und Fehler der Messverfahren

Eine Unsicherheit, die bei beiden Messverfahren gleichermaßen auftritt, ist die Überführung der zu untersuchenden Gase in die flüssige Phase. Es wurde bereits gezeigt, dass die Messgenauigkeit davon anhängt, ob sich in der Auswaschspirale ein Gleichgewicht einstellen kann. Für Wasserstoffperoxid und Formaldehyd haben Berechnungen gezeigt, dass diese Voraussetzung erfüllt wird und dass die Sammel-effizienz für H_2O_2 99 % und für HCHO 96 % beträgt. Kritisch ist dagegen die Auswaschung des Methylhydroperoxids aus dem Probengas. Je nach Temperatur liegt sie zwischen 73 % (bei 26 °C) und 81 % (bei 18 °C). Da der Container des luftchemischen Observatoriums nicht ideal klimatisiert war, traten häufig Temperaturschwankungen auf, die sich auf die Sammeleffizienz des Methylhydroperoxids auswirken konnten. Dass die Sammeleffizienz ϵ für MHP kleiner als 100 % ist, wurde jedoch in der Formel zur Berechnung der MHP-Mischungsverhältnisse (Gleichung 4.7) berücksichtigt.

Ebenfalls problematisch ist die Unterscheidung zwischen H_2O_2 und organischen Peroxiden bzw. Methylhydroperoxid. Auf die Problematik der Katalase-Reaktion wurde bereits eingegangen (siehe Kapitel 4.5.2). Dieses Enzym zerstört das vorhandene H_2O_2 nicht vollständig, dies wird in der Berechnungsformel (Gleichung 4.6) durch Einführung der Katalase-Effizienz berücksichtigt. Gleichzeitig greift Katalase aber auch in geringem Maß das Methylhydroperoxid an. Da die Zerstörung von MHP 24 mal langsamer ist als die Reaktion mit H_2O_2 (Lazrus et al., 1985) führt dies nur zu einem geringen Fehler, wenn MHP das einzige organische Peroxid ist. Der Fehler beträgt 1.2 %, wenn nur MHP vorhanden ist und sein Anteil 40 % der Gesamtperoxide ausmacht (Lazrus et al., 1986). Liegen jedoch verschiedene organische Peroxide gleichzeitig vor, so ist die Katalase-Methode zur quantitativen Unterscheidung zwischen H_2O_2 und organischen Peroxiden nicht geeignet (Heikes, 1996, Miller, 1990). Auf Grund der Untersuchungen von Weller et al. (2000) geht man jedoch davon aus, dass neben MHP keine weiteren organischen Peroxide in signifikanten Mengen in der marinen und unverschmutzten Troposphäre vorhanden sind.

Die Enzym-Fluoreszenz-Methode zum Nachweis von Peroxiden zeigt Querempfindlichkeiten gegenüber Ozon und NO. Gelöstes Ozon in der Auswaschlösung kann eine zusätzliche Flüssigphasen-Produktion von H_2O_2 verursachen, die zu hohe H_2O_2 -Mischungsverhältnisse vortäuscht. Dabei führen 100 ppbv Ozon zu 0.03 ppbv H_2O_2 (Lazrus et al., 1986). Da an der Neumayer-Station höchstens 35 ppbv troposphärisches Ozon gemessen werden, beträgt die Menge des vorgetäuschten Wasserstoffperoxids maximal 0.01 ppbv. Auch die Interferenz mit NO kann auf Grund der niedrigen Stickoxid-Konzentrationen an der Neumayer-Station vernachlässigt werden ($\text{NO} \approx 5$ pptv).

Das Fluoreszenz-Verfahren nach Hantzsch zum Nachweis von Formaldehyd ist sehr selektiv. Andere Carbonylverbindungen zeigen keine Interferenzen (Dong und Dasgupta, 1987). Die Querempfindlichkeit gegenüber Glyoxal beträgt 1:123 (Dasgupta et al., 1988), die gegenüber Wasserstoffperoxid 1:100. Nimmt man ein maximales H_2O_2 -Mischungsverhältnis von bis zu 1 ppbv an, so führt dies zu einer vorgetäuschten Formaldehyd-Menge von 0.01 ppbv und ist damit ebenfalls vernachlässigbar. Empfindlich ist die Hantzsch-Methode gegenüber Verunreinigungen der Fluoreszenzlösung. Deswegen wurde zum Ansetzen der Reagenzienlösungen stets frisches Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als $18 \mu\text{S cm}^{-1}$ verwendet.

Die Sammeleffizienz der Ansaugleitungen wurde durch einen Vergleich zwischen Innenraumluft und Außenluft bestimmt. Sie betrug 0.85 – 0.95 %. Die Nachweisgrenze des Peroxid-Analysators lag bei rund 0.05 ppbv, die des Formaldehyd-Analysators bei 0.03 ppbv. Dies entspricht der dreifachen Standardabweichung des Rauschen bei der Nullmessung. Berücksichtigt man die Genauigkeit der Kalibrierung, das Rauschen, die Stabilität der Signale und die Variabilität der Schlaucheffizienz, so lassen sich folgende Gerätegenauigkeiten berechnen: 15 – 20 % für $[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 500$ pptv, 12 – 15 % für $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 - 1000$ pptv, 15 – 20 % für $[\text{HCHO}] \leq 200$ pptv und 10 – 15 % für $[\text{HCHO}] = 200 - 1000$ pptv.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Analyse-Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd sind verlässlich und für die in der Antarktis zu erwartenden Mischungsverhältnisse gut geeignet. Querempfindlichkeiten mit anderen Spurenstoffen spielen unter den gegebenen Umständen keine Rolle.

5. Modellrechnungen

In der Atmosphärenforschung dienen numerische Modelle dem Zweck, die komplexen nichtlinearen chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre der Erde zu beschreiben und ihre vielfältigen Wechselwirkungen verstehen zu lernen. Dabei unterscheiden sich die Modelle darin, wie sie Zeit und Raum erfassen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein einfaches Kasten- oder Boxmodell verwendet. Mit diesem nulldimensionalen Modell sollen die luftchemischen Vorgänge in der Atmosphäre simuliert werden, so dass spezielle Fragestellungen, wie sie sich aus den Messungen ergeben, untersucht werden können. Durch den direkten Vergleich von Modellrechnungen und Messergebnissen sollen außerdem die wichtigsten Abhängigkeiten für die untersuchten Spurenstoffe aufgedeckt werden.

Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in den USA fand die Einarbeitung in das im Folgenden präsentierte photochemische Boxmodell statt.

5.1. Mathematischer Hintergrund des Harvard-Modells

Bei dem benutzten Modell handelt sich um das 1977 an der Harvard-Universität entwickelte und seitdem immer wieder verbesserte photochemische Boxmodell. Es beschreibt die Konzentrationsänderung einer Spezies C_i in Abhängigkeit von der Zeit t in einem bestimmten geographisch festgelegten atmosphärischen Volumen. Das Kastenmodell wird dabei so plaziert, dass die Kastenunterseite mit dem Boden identisch ist. Diese Art des chemischen Modells wird *Eulersches Modell* genannt (im Gegensatz zum *Lagrangeschen Modell*, das beweglich ist und den Weg eines Luftpaketes nachvollzieht). Transportvorgänge werden als Flüsse in die Box (F_{in}) oder aus der Box (F_{out}) behandelt. Gase und Partikel können von allen Seiten in den gedachten Raum gelangen oder ihn verlassen. Innerhalb des Kastens sind alle Stoffe homogen verteilt. Die Konzentration von C_i kann sich durch Emission (E) oder chemische Produktion (P) erhöhen. Durch chemischen Abbau (A) oder Deposition (D) wird die Substanz aus der Box entfernt. Auf Grund der Massenerhaltung gilt:

$$F_{in} + E + P - F_{out} - A - D = 0 \quad (5.1)$$

bzw.:

$$F_{out} - F_{in} = E + P - A - D \quad (5.2)$$

Die rechte Seite der Gleichung 5.2 beschreibt also die Konzentrationsänderung der Substanz C_i in der Box:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = E + P - A - D \quad (5.3)$$

E und P kann man als Quellen Q zusammenfassen, A und D als Senken S. Für jede untersuchte Spezies kann dann eine Gleichung aufgestellt werden, so dass man ein Gleichungssystem mit n Gleichungen und n Unbekannten erhält. Dieses Gleichungssystem ist im allgemeinen nur iterativ lösbar. Im Harvard-Modell wird die Newton-Raphson-Methode (Press et al., 1992) angewendet. Neben diesem zeitabhängigen Ansatz zur Lösung des Gleichungssystems können auch stationäre Zustände (steady state) berechnet werden, in denen die Produktion und der Verlust der Spezies C_i gleich sind.

$$\frac{d[C_i]}{dt} = 0 \quad \text{da: } Q = S \quad (5.4)$$

Das Harvard-Modell berechnet die Konzentrationen von Radikalen und reaktiven Zwischenstufen im dynamischen Gleichgewicht mit täglicher Periodizität (diurnal steady state). Dies bedeutet, dass die Konzentrationen während des Tages in Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Sonnenstrahlung variieren, sich jedoch nach einem solaren Zyklus (24 Stunden) wiederholen. Dadurch wird eine zusätzliche Randbedingung in das Gleichungssystem eingeführt:

$$C_i(t) = C_i(t + 24) \quad (5.5)$$

Auf der Grundlage dieser Gleichung werden Radikalkonzentrationen und Photo-dissoziationskonstanten für unterschiedliche Tageszeiten in Abhängigkeit von der solaren Strahlung berechnet.

5.2. Modell-Komponenten

In das Harvard-Modell gehen verschiedene Parameter ein, die im Folgenden erklärt werden. Das eigentliche, „chem1d“ genannte Programm wird aus 28 FORTRAN-Unterprogrammen erzeugt, die das Einlesen der Daten, die Erzeugung von Ausgabedateien und die Berechnungen innerhalb eines Modell-Laufs steuern. Als weitere Eingabeparameter benötigt das Programm Vertikalprofile für Temperatur, Druck und Ozon. Die Randbedingungen, mit denen der Modell-Lauf startet, sind in einer weiteren Datei zusammengefasst. Die nächste Eingabedatei enthält die Absorptionsquerschnitte aller verwendeter Photolysespezies, die solaren Flüsse (NASA 1985 Assessment Report), „Standard-Atmosphären“, „Standard-Ozonsäulendichten“ und die im Modell verwendeten Namen aller Spezies. Die Hauptreaktionstabelle enthält alle Reaktionen mit den entsprechenden Reaktionskonstanten. Als letztes benötigt man eine Steuerungsdatei, mit der der Modell-Lauf kontrolliert wird. Hier werden Angaben zur Art der Berechnung, Eingabe- und Ausgabeoptionen, Zeitschritte und Mittelungsschritte festgehalten. Zusätzliche Reaktionen oder Größen physikalischer Prozesse wie Depositionsraten oder Emissionsraten können ebenfalls in dieser Datei festgelegt werden. Das Modell erzeugt bei einem Lauf mehrere Ausgabedateien, die die Konzentrationen der Spezies, Produktions- und Verlustraten und Lebensdauern enthalten. Zusätzlich sind die Reaktionsraten der wichtigsten Reaktionen und Photodissoziationskonstanten aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden als Randbedingungen die an der Neumayer-Station gemessenen meteorologischen und luftchemischen Daten zum jeweiligen Zeitpunkt verwendet. Dies sind unter anderem Temperatur, Wasserdampfpartialdruck, troposphärisches Ozon und Gesamtzonsäulendichte. Andere Parameter wie Methan- und Kohlenmonoxid-Konzentration werden als während der Zeit konstant angesehen, und man verwendet das entsprechende Jahresmittel für die Rechnungen.

Temperatur- und Ozonprofile

Das Harvard-Modell benötigt als Eingabedatei Ozon-, Druck- und Temperaturwerte in den verschiedenen Höhen zwischen 0 und 70 km. Die Profile wurden von J. Logan (Harvard-Universität) erstellt. Ozonsäulendichte-, Druck- und Temperaturprofile liegen für 4 Jahreszeiten und geographische Breiten von 75° Nord bis 75° Süd in 10 bis 20° Intervallen vor. Von 0 - 10 km beträgt die Höhenauflösung der Profile 1 km, von 10 – 66 km 2 km. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Profile für 65 – 75° südlicher Breite

verwendet. Die extremen Bedingungen in der Antarktis machten jedoch eine Anpassung nötig. Die Temperaturprofile werden mit Hilfe der an der Neumayer-Station gestarteten Radiosonden modifiziert. Abbildung 5.1 zeigt den Unterschied zwischen dem allgemein verwendeten Standardprofil und dem für die Neumayer-Station erstellten Vertikalprofil. Beispielphaft ist hier die Situation während des Frühlings gezeigt. Das Profil wurde mit Hilfe des Ozonsondenaufstiegs vom 4. September 1997 erstellt.

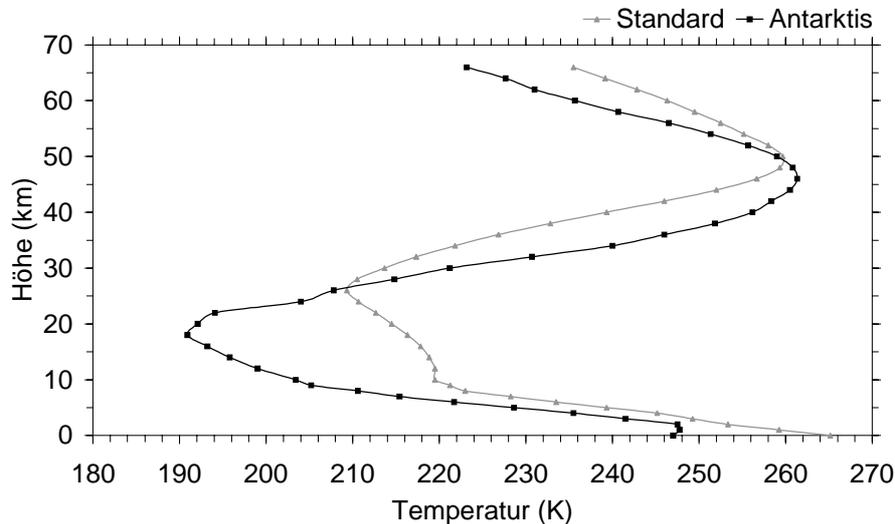


Abbildung 5.1 Temperaturprofil für Antarktis- und Standardbedingungen

Man sieht, dass die Temperaturen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre viel niedriger sind als im Standardprofil. Da die Ballons der Radiosonden meist in Höhen von 30 – 37 km platzen, müssen die Temperaturwerte oberhalb davon extrapoliert werden. Mit Hilfe der Ozonsondendaten lassen sich außerdem die Ozonprofile anpassen. Ganz besonders wichtig ist dies während der Zeit des stratosphärischen Ozonabbaus, wenn die Ozondichte vor allem in Höhen zwischen 8 und 14 km drastisch abnimmt. Abbildung 5.2 zeigt ein Ozonprofil während der Zeit des Ozonlochs.

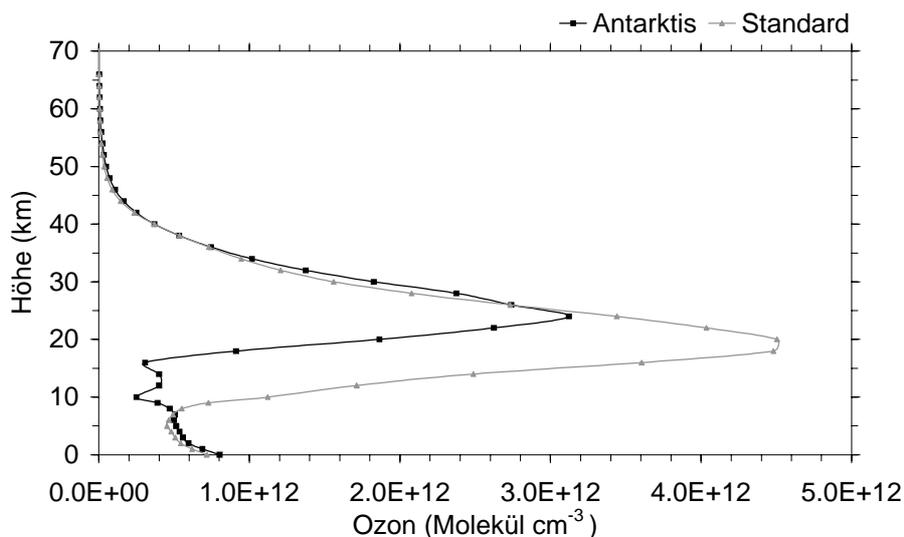


Abbildung 5.2 Ozonprofil für Antarktis- und Standardbedingungen

Ausgehend vom Standardprofil wurden die Ozondichten vor allem im oberen Bereich der Troposphäre reduziert. Die beiden Ozonsäulendichten sind nicht identisch. Das Harvard-Modell vermag aber unter Angabe einer Ozonsäulendichte eine Reskalierung des Ozonprofils durchzuführen und ein neues Profil in der vorgegebenen Form mit dem neuen Ozonwert zu berechnen. Dieses ermöglicht es, die aktinische Strahlung auch unter dem Einfluss des stratosphärischen Ozonlochs zu berechnen und die Auswirkungen auf die Chemie der Radikale zu untersuchen.

5.3. Der chemische Mechanismus des Modells

Das Harvard-Modell enthält Reaktionen der troposphärischen und stratosphärischen Chemie. Die hier verwandte Modellversion enthält keine Halogen- und Schwefelchemie, ebenfalls keine Reaktionen in wässriger Lösung. Dafür wird die Chemie des Isoprens und der Nichtmethankohlenwasserstoffe berücksichtigt, ebenso wie die heterogene Chemie von N_2O_5 , $BrONO_2$, $ClONO_2$, $HOCl$ und HCl . Der chemische Mechanismus des Modells wird von Jacob et al. (1996) beschrieben. Die Reaktionen und Reaktionskonstanten sind den regelmäßig aktualisierten Datensammlungen von DeMore et al. (1997) und Atkinson et al. (1997) entnommen. Produktion und Verlust der Spezies sind nur durch chemische Reaktionen möglich. Physikalische Prozesse wie Emission und Deposition werden im allgemeinen nicht berücksichtigt. Es ist jedoch möglich diese Prozesse in das Programm zu integrieren.

Innerhalb des Modells nehmen die Stickoxide eine Sonderrolle im Harvard-Modell ein. Eingeführt wird die Gruppe $NO_x^t = (NO + NO_2 + NO_3 + (2x) N_2O_5 + HNO_4 + HONO)$. Die Summe dieser Spezies ist über Zeiträume von wenigen Tagen näherungsweise konstant. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen werden iterativ so angepasst, dass die beobachteten Stickstoffmonoxid-Konzentrationen (NO) erreicht werden. Hier muss berücksichtigt werden, dass NO im photoabhängigen Gleichgewicht mit NO_2 steht und einen ausgesprochenen Tagesgang zeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Reaktionstabelle verwendet mit der die stationären Zustände (diurnal steady state) 23 verschiedener Spezies berechnet werden. Unter anderem sind dies: OH , HO_2 , $O(^1D)$, CH_3O , CH_3O_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , CH_3OOH , CH_2O , sowie weitere photochemische Intermediate. Insgesamt werden 387 Spezies und 2265 Reaktionen in die Modellrechnungen einbezogen. Die wichtigsten Reaktionen sind zusammen mit den entsprechenden Reaktionskonstanten im Anhang aufgeführt („Die wichtigsten Reaktionen des Harvard-Modells“, siehe Abschnitt D).

Je nachdem, ob ein, zwei oder drei Edukte umgewandelt werden hat man es mit einer unimolekularen, bimolekularen oder termolekulare Reaktion zu tun.



Im Anhang (Tabelle D.1) ist die Geschwindigkeitskonstante für unimolekulare Reaktionen in der Einheit s^{-1} angegeben. In der Atmosphärenchemie sind unimolekulare Reaktionen meist photolytische Prozesse, so dass auch die Photolyserate J die Einheit s^{-1} besitzt. Bei bimolekularen Reaktionen wird k in $cm^3 \text{ Moleküle}^{-1} s^{-1}$ angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mit Hilfe der empirischen Arrhenius-Gleichung folgendermaßen darstellen:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.6)$$

Darin ist A der präexponentielle Faktor mit der gleichen Einheit wie die Reaktionskonstante k, E_a ist die Aktivierungsenergie, T die Temperatur in Kelvin und R die allgemeine Gaskonstante. Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten zu beschreiben reicht es aus, den Faktor A und die Aktivierungsenergie in der Form E_a/R anzugeben. Die beiden Konstanten sind ebenfalls in Tabelle D.1 aufgelistet.

Bei termolekularen Reaktionen ist die Gegenwart eines dritten Stoßpartners nötig, der die kinetische Energie der beiden reagierenden Stoßpartner abführen kann. In der Atmosphärenchemie dienen meist Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküle als dritter Stoßpartner. Die Reaktionskonstante ist in diesem Fall jedoch nicht nur temperatur-, sondern auch druckabhängig. Man unterscheidet einen Hochdruck- und Niederdruckfall. Die Einheit der Reaktionskonstanten k ist im Niederdruckfall (wenn nur sehr wenig M vorhanden ist) $\text{cm}^6 \text{Moleküle}^{-2} \text{s}^{-1}$. Im Hochdruckfall (M im Überschuss) kann die Konzentration in die Reaktionskonstante einbezogen werden und die neue Konstante k' die Einheit $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$. In Tabelle D.1 sind die Reaktionskonstanten termolekularer Reaktionen unter Angaben von k_0^{300} und n und k_∞^{300} und m in folgender Form gegeben: $k_0(T) = k_0^{300} (T/300)^{-n}$ für den Niederdruckfall und $k_\infty(T) = k_\infty^{300} (T/300)^{-m}$ für den Hochdruckfall.

Photolyse-Reaktionen

Die häufigsten unimolekularen Reaktionen in der Atmosphärenchemie sind die bereits erwähnten Photolyse-Reaktionen. Bei der Photodissoziation wird die innere Energie eines Moleküls durch Absorption von Strahlung so groß, dass die kovalente Molekülbindung gespalten werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül ein Photon absorbiert, ist zum einen vom Photonenfluss $I(\lambda)d\lambda$ aus den drei Raumrichtungen im Wellenlängenintervall von λ bis $\lambda + d\lambda$ abhängig, zum anderen von dem Absorptionswirkungsquerschnitt σ des Moleküls. Für die Absorptionswahrscheinlichkeit Ψ ergibt sich daher folgende Beziehung:

$$\Psi = \int \sigma(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (5.7)$$

Zur Photodissoziation tragen aber nur Quanten bei, mit Energien oberhalb der Schwelle, an der die molekulare Bindung zerbricht. Für den Photodissoziationskoeffizienten J schreibt man daher:

$$J(\lambda) = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (5.8)$$

Die Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ bezeichnet darin die Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption eines Photons auch zur Photolyse des Moleküls führt. Die Strahlung, die diesen Prozess bewirkt, wird als aktinische Strahlung bezeichnet (Madronich, 1987).

Im Harvard-Modell sind 95 verschiedene Photolyse-Reaktionen enthalten, deren Photodissoziationskoeffizienten bei einem Modell-Lauf für die verschiedenen Wellenlängen berechnet werden. Die Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda)$ und Quantenausbeuten $\phi(\lambda)$ sind für viele Moleküle bekannt und können den Tabellen kinetischer und photochemischer Datensammlungen entnommen werden (z.B. DeMore et al., 1997). Im Harvard-Modell

sind sie in einer Eingabedatei zusammengefasst. Die aktinische Strahlung $I(\lambda)d\lambda$ muss dagegen mit Hilfe eines Strahlungstransportmodells für jeden Punkt berechnet werden (Logan et al., 1981). Dabei gehen die beobachteten Ozonsäulendichten und die Oberflächenreflektivität (Albedo) in die Berechnungen mit ein. Eine höhere Albedo bedeutet, dass mehr Strahlung reflektiert wird und zur Gesamtstrahlungsintensität beiträgt. Das Ozon kann durch Absorption die Strahlungsintensität herabsetzen. Je höher die Ozondichte und je länger der Weg durch die Schicht, desto mehr Strahlung wird absorbiert. Dies gilt vor allem im Frühling und Herbst, wenn die Sonnenstände niedrig und der Weg durch die Atmosphäre lang ist.

Albedo

Wie bereits erwähnt wurde ist auch die Albedo von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der aktinischen Strahlung. Hier besteht außerdem ein großer Unterschied gegenüber Modellrechnungen für gemäßigte Breiten, da die Albedo von Vegetation oder nackten Böden nur etwa 0.1 beträgt, für Schnee und Eis aber um ein Vielfaches höher ist. Messungen in der Antarktis an der amerikanischen Station Amundsen-Scott und der russischen Station Vostock von 1990 bis 1991 ergaben, dass die Albedo dort 0.96 - 0.98 für UV-Strahlung und den sichtbaren Bereich beträgt (Grenfell et al., 1994). Von Blumthaler und Ambach (1988) wurde sogar eine UV-B-Albedo von bis zu 0.99 über trockenem Neuschnee gemessen. Dieser extrem hohe Wert wird durch Reflektivitätsmessungen des satellitengetragenen TOMS-Spektrometers bestätigt. Vom Weltraum aus wurde eine Albedo von 0.9 – 1.0 für saubere Eis- und Schneeoberflächen bestimmt (Hermann und Celarier, 1997). Allerdings ist die Reflektivität auch vom Sonnenstand, der Oberflächenrauigkeit und der Orientierung der Sastrugi zur Sonne abhängig (Warren et al., 1998, Leroux und Fily, 1998). Bei der Anpassung des Modells an antarktische Bedingungen wurde daher ein Wert für die Reflektivität von 0.9 gewählt. Dieser Wert spiegelt die erhöhte Reflektivität wieder, berücksichtigt allerdings auch, dass Idealwerte von 1 auf Grund der Oberflächenrauigkeit selten erreicht werden.

5.4. Anpassung des Modells an antarktische Bedingungen

Das Harvard-Modell wurde bislang vorwiegend in mittleren Breiten bei verschiedenen Studien eingesetzt. Meist wurde es zum Vergleich mit den bei den Flugmesskampagnen gesammelten Daten herangezogen, z.B. bei SONEX¹ (Faloona et al., 2000, Jaglé et al. 2000), PEM-Tropics A² (Schultz et al., 1999), SUCCESS³ (Jaeglé et al., 1998), NASA/STRAT⁴ (Jaeglé et al., 1997) und TRACE A⁵ (Jacob et al., 1996). Die Anpassung des Modells an die speziellen Bedingungen in der Antarktis erfolgte daher schrittweise unter Kontrolle der Mischungsverhältnisse. Als diagnostische Spezies sind die Hydroxyl- und Hydroperoxy-Radikale (OH und HO₂) besonders gut geeignet, da sie sehr sensitiv auf Änderungen reagieren und zudem die Größenordnungen ihrer Konzentrationen annähernd bekannt sind (Jefferson et al., 1998). Zu den Größen, die angepasst wurden, gehören die geographische Breite, Temperatur, Albedo, Wasserdampfgehalt und die Mischungsverhältnisse des troposphärischen Ozons, Kohlenmonoxids und der

¹ Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment

² Pacific Exploratory Mission – Tropics A

³ Subsonic Aircraft: Cloud and Contrail Effects Special Study

⁴ Stratospheric Tracers of Atmospheric Transport

⁵ Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator - Atlantic

Stickoxide. Für die Angabe der Ozonsäulendichten wurden eigene Ozonaufstiege oder TOMS-Daten verwendet.

Zur Vereinfachung der vom Modell ausgegebenen Ergebnistabellen trägt die Einführung sogenannter Familien bei. Dabei werden die Spezies in einer Familie zusammengefasst, die in einem schnellen dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Ein Beispiel dafür ist die Gruppe der Sauerstoff-Radikale (odd oxygen family). Zu dieser Familie gehören: $O_x^t = (O + O(^1D) + O_3 + NO_2)$. Die Spezies stehen durch folgende Reaktionen miteinander im Gleichgewicht:



Der Wechsel zwischen den verschiedenen Sauerstoffverbindungen verläuft rasch, der Verlust eines O-Atoms aus der Gruppe dagegen ist sehr langsam. Produktions- und Verlustraten werden für die gesamte Familie berechnet. Erst im nächsten Schritt wird die Konzentration der einzelnen Moleküle ermittelt. Neben der Sauerstofffamilie werden noch andere Familien im Modell definiert. Zusätzlich zur Wasserstofffamilie (odd hydrogen) $H_x^t = (H + OH + HO_2 + H_2O_2)$ gibt es außerdem die HO_x -Familie $HO_x^t = HO_2 + OH + H + O_2CH_2OH + HNO_4$. Für Formaldehyd wurde folgende Familie eingeführt: $CH_2O_x^t = CH_2O + O_2CH_2OH$, da Formaldehyd mit diesem Radikal in raschem Gleichgewicht steht. Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid wurden nicht in Familien zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit dem Harvard-Modell werden in die Diskussion der Messergebnisse (Kapitel 7 und 8) einfließen. Dieser Aufbau wird gewählt, weil so unmittelbare Vergleiche zwischen Messungen und Modellrechnungen möglich sind. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Modellrechnungen wurde durch Sensitivitätstests untersucht, zum Beispiel die Bedeutung der Mischungsschichthöhe für die Deposition. Außerdem wurde der Einfluss von Temperatur, geographischer Breite, NO_x -Mischungsverhältnissen und Albedo überprüft. Auch die Auswirkung unterschiedlicher Ozonprofile auf die Modellergebnisse wurde kontrolliert. Zur Überprüfung der Rechnungen wurden jeweils die Konzentrationen der OH und HO_2 -Radikale herangezogen, deren Größenordnung mit den in der Literatur zitierten Werten übereinstimmen musste, um den Berechnungen zu vertrauen (zum Beispiel Jefferson et al., 1998).

Insgesamt zeigte sich, dass das Modell die beobachteten Mischungsverhältnisse nur in den wenigsten Fällen reproduzieren konnte. Im Mechanismus des Modells fehlende physikalischen Prozesse wie Deposition und Emission können dafür genauso verantwortlich sein, wie die Vernachlässigung der Flüssigphasenchemie. In einem null-dimensionalen Modell werden darüber hinaus keine Transportprozesse berücksichtigt.

6. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zwei Feldmesskampagnen an der Neumayer-Station von Februar 1997 bis März 1998 und von Januar 1999 bis März 1999 vorgestellt. Die beobachteten Jahres- und Tagesgänge von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd werden präsentiert. Darüber hinaus werden die Untersuchungsergebnisse verschiedener Schneepobenmessungen beschrieben.

6.1. Der Jahresgang der Peroxide in der Troposphäre

Der zeitliche Verlauf der Peroxid-Mischungsverhältnisse ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Als Zeitachse wird der Tag des Jahres gewählt. Hierbei entspricht 1 dem 1. Januar und 365 dem 31. Dezember. Diese Darstellungsweise wird in der gesamten Arbeit beibehalten. Die Werte für H_2O_2 und MHP wurden mit Hilfe der Gleichungen 4.6 und 4.7 (siehe Abschnitt 4.5.2) aus den Spannungssignalen des Peroxid-Analysators berechnet. Abbildung 6.1a zeigt die Originaldaten in viertelstündlicher Auflösung. Der Fehler der Einzelmessung liegt dabei zwischen 0.036 und 0.062 ppbv (3σ). Das gleitende Mittel über 5 Tage ist in Abbildung 6.1b dargestellt. Hervorzuheben ist, dass die Werte nicht in einem, sondern in verschiedenen Jahren gemessen wurden. Die erste Messreihe begann am 1. März 1997 (60. Tag des Jahres) und wurden bis zum 5. Februar 1998 (26. Tag des Jahres) fortgeführt. Die Daten wurden so aufgetragen, dass die Werte des Jahres 1998 den Anfang des Jahresganges bilden. Die zweite Messkampagne, ein Jahr danach, dauerte vom 1. Februar (32. Tag des Jahres) bis zum 28. Februar (59. Tag des Jahres) 1999. Die während dieser Zeit beobachteten Mischungsverhältnisse wurden in den Jahresgang von 1997 und 1998 integriert. In Abbildung 6.1a sind diese Werte heller schattiert dargestellt. Die Zusammenfassung der Messergebnisse aus verschiedenen Jahren ist möglich, da keine großen Jahr-zu-Jahr Variationen der Peroxid-Mittelwerte erwartet werden. Die Variation der Einzelwerte kann dagegen schwanken. Watanabe et al. (1998) berichten von einer elfjährigen Variation der Wasserstoffperoxid Konzentrationen in Ost-Antarktischen Eisbohrkernen, die mit dem Zyklus der Sonnenfleckenaktivität in Zusammenhang gebracht wird, doch scheint dieser Einfluss innerhalb der drei Beobachtungsjahre eher gering zu sein. Die Betrachtung des elfjährigen solaren Zyklus zeigte außerdem, dass das Minimum im Frühjahr 1997 lag. Danach, ab Ende des Jahres 1997, stieg die Aktivität langsam wieder an und erreichte bis zum Frühjahr 1999 etwa die Hälfte der maximal möglichen Aktivität. Man geht davon aus, dass dieser Zusammenhang, falls er besteht, für die Untersuchungen dieser Arbeit vernachlässigt werden kann.

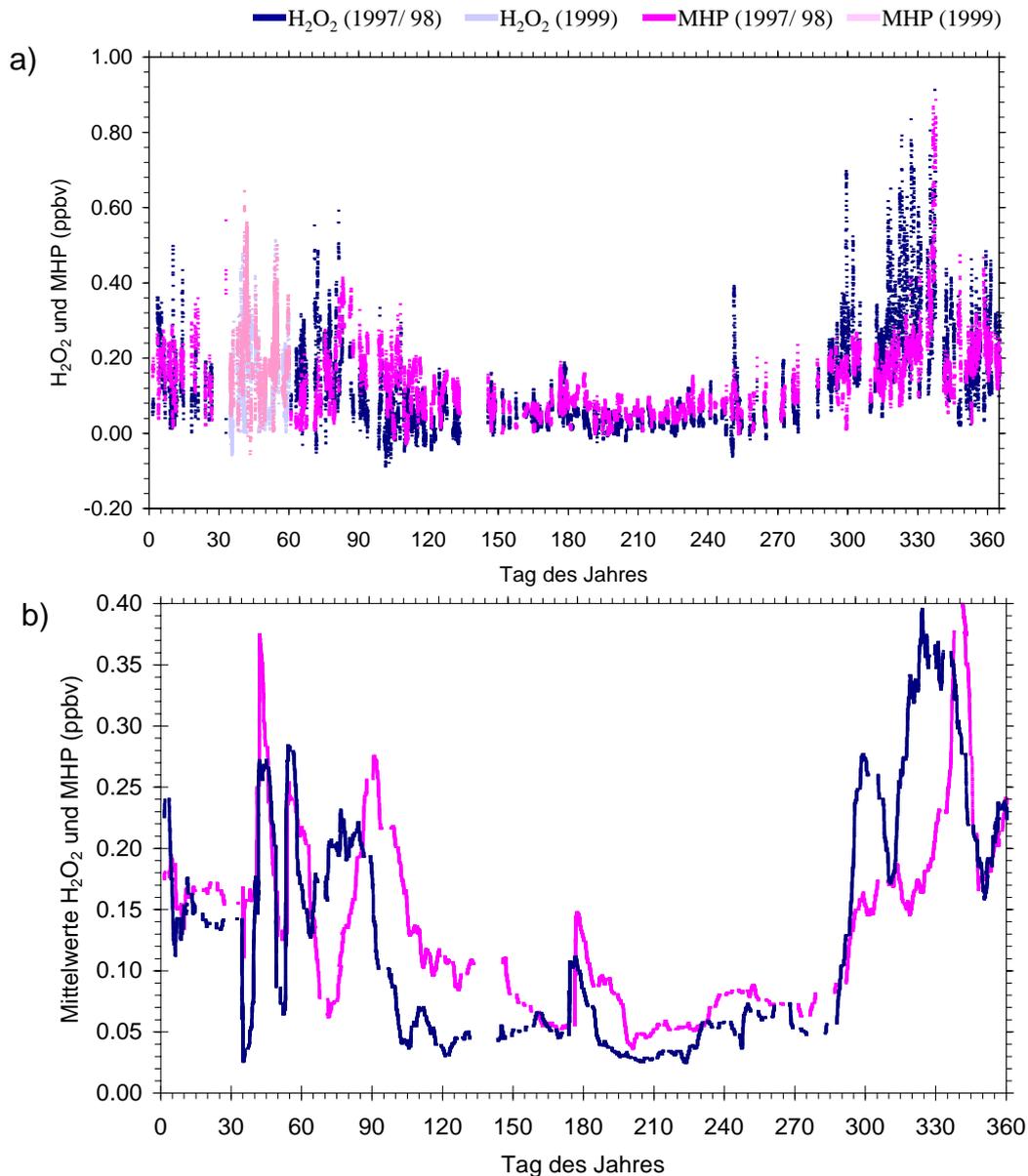


Abbildung 6.1 Jahresgang der Peroxid-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit. Dargestellt sind für Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid (a) die 15-Minuten-Mittelwerte und (b) das gleitende Mittel über 5 Tage. Heller eingezeichnet sind die Messwerte der Sommerkampagne 1999.

Es fällt auf, dass in Abbildung 6.1a auch vereinzelt negative Werte auftreten. Dies ist auf die Methode zurückzuführen, mit der die Konzentrationswerte ermittelt wurden. Bei den Gleichungen 4.6 und 4.7 handelt es sich um empirische Formeln. Darüber hinaus kann durch die Differenzbildung der Signale S_c und S_p leicht ein negativer, physikalisch nicht sinnvoller, Wert auftreten. Eine weitere Unsicherheit entsteht durch die Katalaseeffektivität ϵ . Der Wert ϵ geht durch $\alpha_0 = 1 - \epsilon$ in die Berechnungen ein. Die Katalaseeffektivität wird zweimal täglich bestimmt. Sie kann aber innerhalb eines Tages leicht schwanken. Die Bestimmung der Null-Linie erfolgte ebenfalls einmal am Tag. Es zeigte sich jedoch, dass nach einer automatischen Kalibrierung zeitweise ein Versatz der Null-Linie zu beobachten war. Die exakte Bestimmung der Peroxid-Mischungsverhältnisse war dann nur schwer möglich und vereinzelt wurden leicht negative Werte erhalten.

Man geht davon aus, dass diese Werte in jedem Fall unterhalb der Nachweisgrenze gelegen hätten und setzt sie für weitere Berechnungen gleich Null. Aus den viertelstündlichen Werten der MHP- und H_2O_2 -Mischungsverhältnisse wurde ein gleitendes Mittel über 5 Tage berechnet. In Abbildung 6.1b ist das gleitende Mittel in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die atmosphärischen Peroxid-Mischungsverhältnisse während des Jahres stark variieren. Die Konzentrationen sind in den Sommermonaten deutlich höher als im Winter. In Tabelle 6.1 ist das arithmetische Mittel der Werte und die Standardabweichung für die gesamte Messzeit, sowie gesondert für das Sommer- und Winterhalbjahr dargestellt. Als Sommerhalbjahr wird dabei die Zeit vom 15. September bis 1. April (259. bis 90. Tag des Jahres), als Winterhalbjahr die Zeit vom 1. April bis 15. September (91. bis 258. Tag des Jahres) bezeichnet. Diese Einteilung wurde gewählt, um den Unterschied zwischen den beiden Extremen, 24-stündigem Sonnenschein und 24-stündiger Dunkelheit deutlich zu machen. Die Übergangszeiten Herbst und Frühjahr werden dabei diesen Extremen zugerechnet, um eine für die Statistik ausreichenden Datenanzahl zu erhalten. In der gesamten Arbeit wird diese Einteilung beibehalten und durch den Begriff „Halbjahr“ gekennzeichnet. Wird Bezug genommen auf die einzelnen Jahreszeiten, so ist damit folgende Einteilung gemeint:

Sommer:	Dezember, Januar, Februar
Herbst:	März, April, Mai
Winter:	Juni, Juli, August
Frühjahr:	September, Oktober, November

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte für das gesamte Jahr und die beiden Halbjahre mit der entsprechenden Standardabweichung aufgeführt.

Tabelle 6.1 Arithmetisches Mittel und Standardabweichung der Wasserstoffperoxid- und Methylhydroperoxid-Mischungsverhältnisse

	H_2O_2 (ppbv)	MHP (ppbv)
Jahr	0.137 ± 0.124	0.148 ± 0.099
Sommerhalbjahr	0.197 ± 0.130	0.191 ± 0.103
Winterhalbjahr	0.054 ± 0.046	0.089 ± 0.052
Winterhalbjahr (ohne Werte vom 26.6.1997)	0.048 ± 0.046	0.084 ± 0.055

Die im Sommerhalbjahr beobachteten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse sind dreimal so groß, die von MHP doppelt so groß wie im Winterhalbjahr. Während im Sommerhalbjahr jedoch mehr H_2O_2 als MHP vorhanden ist, ist es im Winterhalbjahr umgekehrt. Während des ganzen Jahres variieren die Mischungsverhältnisse stark, was an den hohen Standardabweichungen aller Werte zu erkennen ist. Insgesamt ist die Variation der Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse größer als die der Methylhydroperoxid-Werte. Die Standardabweichung macht rund 65 % des H_2O_2 -Messwertes aus, während die Abweichung für MHP im Mittel nur 47 % beträgt.

In der Mitte der Polarnacht steigen die Peroxid-Mischungsverhältnisse plötzlich an. Am 26. Juni 1997 wurden Wasserstoffperoxid-Konzentrationen von 0.15 ppbv und Methylhydroperoxid-Konzentrationen von 0.11 ppbv beobachtet. Das arithmetische Mittel während des Winterhalbjahrs ohne die erhöhten Konzentrationswerte ist geringfügig niedriger, wie die Werte in Tabelle 6.1 zeigen.

Im folgenden Balkendiagramm (siehe Abbildung 6.2) sind die Monatsmittelwerte der Peroxid-Mischungsverhältnisse graphisch dargestellt. Die Standardabweichung der Mittelwerte ist in Form der Fehlerbalken wiedergegeben.

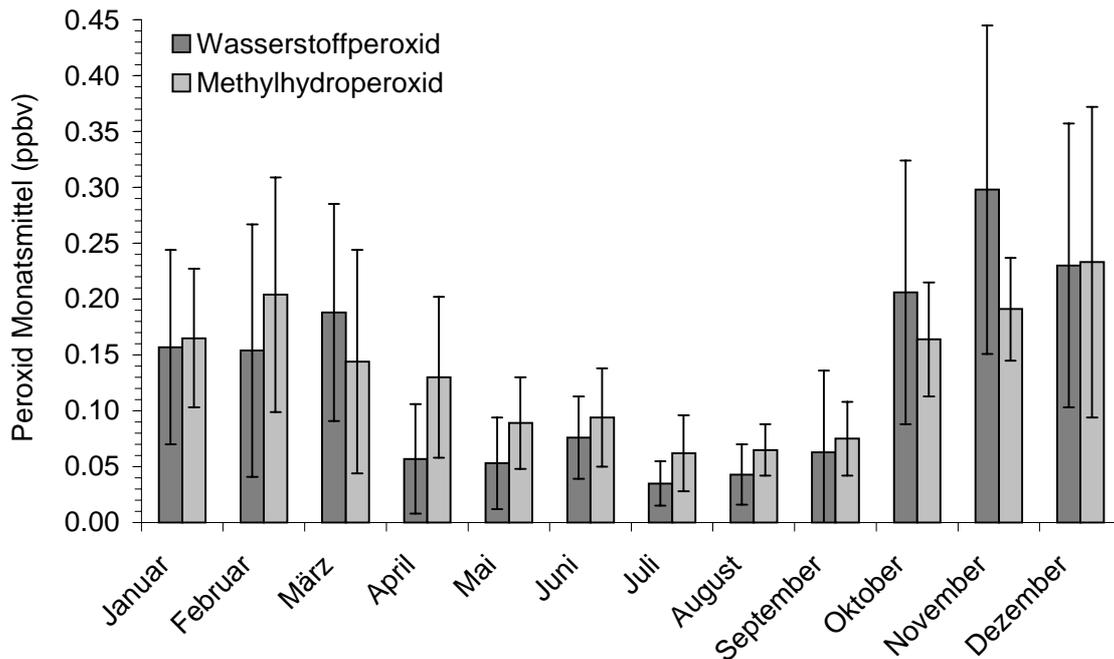


Abbildung 6.2 Monatsmittel mit Standardabweichung für Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid

Wie in Abbildung 6.2 zu erkennen ist, ändert sich das Verhältnis von H_2O_2 zu MHP im Verlauf des Jahres. In den Sommermonaten übersteigen die Mischungsverhältnisse des Wasserstoffperoxids die des Methylhydroperoxids. In den Wintermonaten ist es umgekehrt.

Während des Winterhalbjahrs sind die beobachteten Mischungsverhältnisse der Peroxide klein. Oft liegen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 0.05 pptv. Wie häufig die verschiedenen Messwerte auftreten zeigt Abbildung 6.3. Die prozentuale Häufigkeit wurde hier gegen die Konzentration aufgetragen. Die Intervallbreite beträgt 0.05 ppbv. Die Werte des Winterhalbjahrs sind schraffiert dargestellt. Die meisten Werte, 97 % aller gemessenen H_2O_2 -Werte und 86 % aller MHP-Werte, befinden sich im Konzentrationsintervall zwischen 0.05 und 0.15 ppbv. Im Sommerhalbjahr liegt die überwiegende Zahl (71 % H_2O_2 , 85 % MHP) der Werte im Intervall zwischen 0.1 und 0.3 ppbv.

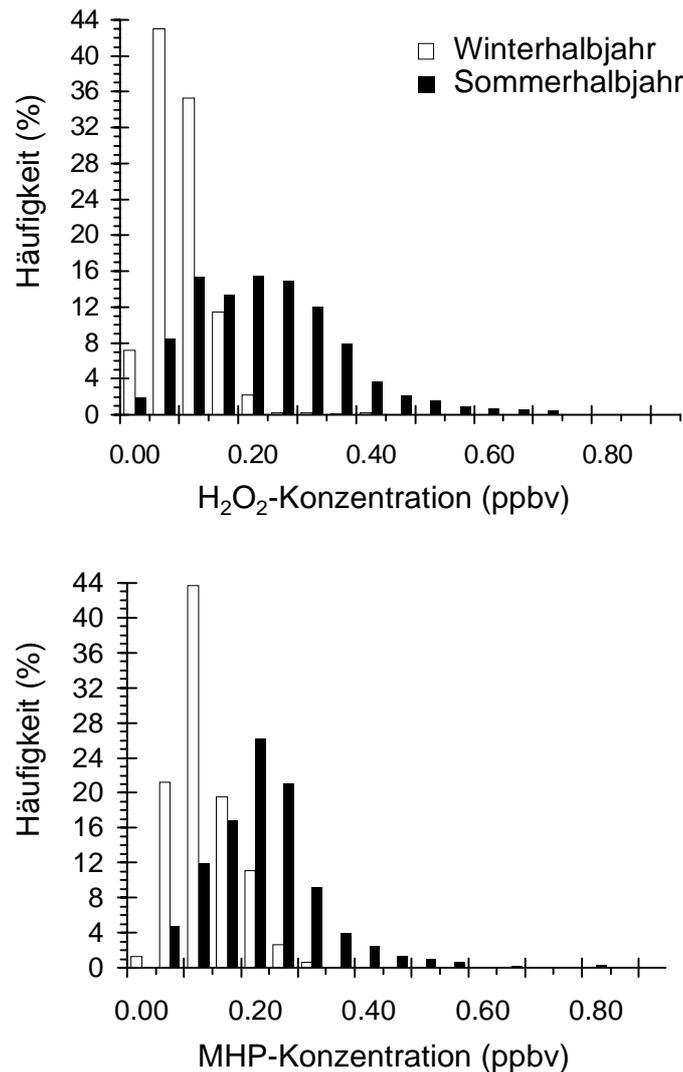


Abbildung 6.3 Häufigkeitsverteilung der Peroxid-Konzentrationen. Die Häufigkeit (in Prozent) ist gegen die Konzentration mit einer Intervallbreite von 0.05 ppbv aufgetragen. Schraffierte Flächen repräsentieren Messungen des Winterhalbjahres, schwarze Balken die des Sommerhalbjahres. Die Gesamtzahl der Messungen beträgt im Winterhalbjahr $N \approx 11000$ und im Sommerhalbjahr $N \approx 7800$

6.2. Tagesgänge der Peroxide

Eine Voraussetzung für das Auftreten von Tagesgängen ist ein Wechsel zwischen Tag und Nacht, wie er in den Polarregionen nur im Herbst und Frühjahr auftritt. An der Neumayer-Station konnten Peroxid Tagesgänge während dieser Zeiten beobachtet werden. In Abbildung 6.4 ist der mittlere Tagesgang von H_2O_2 und MHP in der Zeit vom 7. bis 27. November 1997 dargestellt. Während dieser Zeit schien die Sonne 18 (7.11.97) bis 24 (27.11.97) Stunden pro Tag mit einem Sonnenhöchststand von 40 Grad. Die dargestellten Werte wurden durch Subtraktion des gleitenden Mittels von den jeweiligen Momentanwerten erhalten. Dieses Vorgehen reduziert den Einfluss von möglichen Langzeitvariationen auf den Tagesgang. Die berechneten Differenzwerte wurden nach der Tageszeit sortiert und erneut gemittelt.

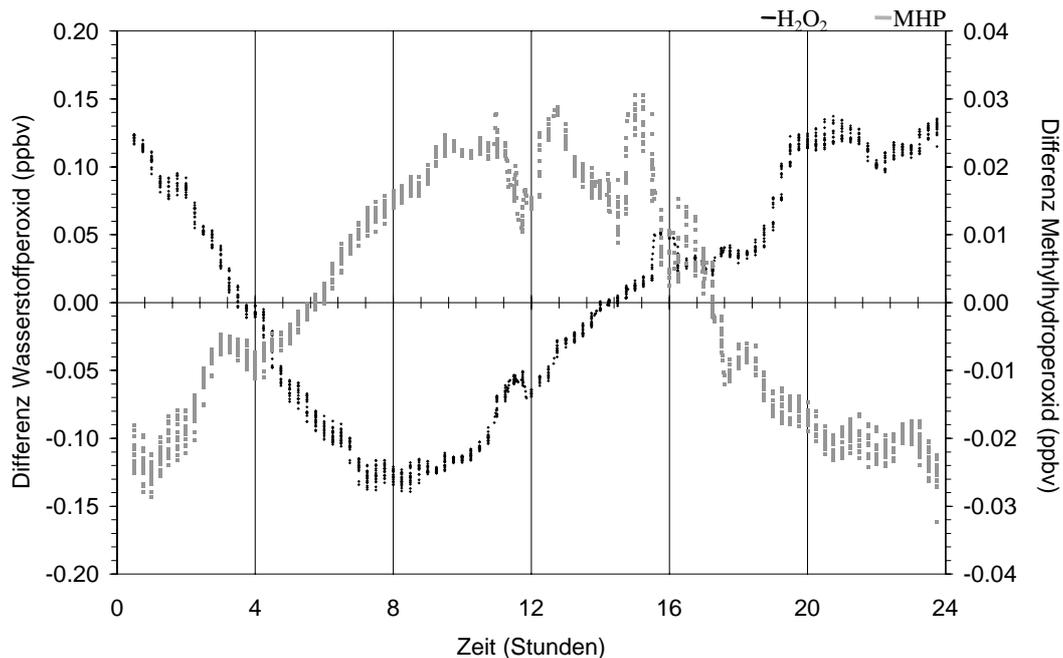


Abbildung 6.4 Mittlerer Tagesgang der atmosphärischen Wasserstoffperoxid- und Methylhydroperoxid-Mischungsverhältnisse. Dargestellt ist die Differenz zwischen dem gleitenden Tagesmittel und den Einzelwerten während der Zeit vom 7. bis 27. November 1997

Besonders auffällig ist die Antikorrelation zwischen Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid. Während die höchsten Mischungsverhältnisse für Wasserstoffperoxid gegen Mitternacht beobachtet werden, liegt das Maximum für Methylhydroperoxid in den frühen Nachmittagsstunden. Absolut werden nachts bis zu 0.70 ppbv H_2O_2 und 0.20 ppbv MHP beobachtet. Am Tag findet man dagegen Mischungsverhältnisse von 0.25 ppbv H_2O_2 und 0.28 ppbv MHP. Hervorzuheben ist außerdem, dass die Ordinate für MHP eine kleinere Skala besitzt als für Wasserstoffperoxid. Der MHP-Tagesgang ist schwächer ausgeprägt als der von H_2O_2 .

6.3. Der Jahresgang des Formaldehyds in der Troposphäre

Während des ganzen Jahres 1997 wurden an der Neumayer-Station die atmosphärischen Formaldehyd-Konzentrationen gemessen. Dabei zeigt sich eine deutliche saisonale Variation der Mischungsverhältnisse. In Abbildung 6.5a sind die validierten Originalmesswerte in viertelstündlicher Auflösung dargestellt. Abbildung 6.5b zeigt das gleitende Mittel der HCHO-Mischungsverhältnisse über 5 Tage in Abhängigkeit von der Zeit. Wie bei den Peroxiden stammen die Werte aus verschiedenen Messkampagnen. Der Formaldehyd-Analysator wurde vom 11. März 1997 bis 8. Januar 1998 betrieben. Während dieser Zeit lief der Analysator nicht permanent, sondern wurde planmäßig jeden Monat nur für etwa zwei Wochen betrieben. Dieses Vorgehen ermöglichte die Aufnahme eines kompletten Jahresganges mit gleichzeitiger Reduzierung der benötigten Chemikalienmengen. Die zweite Messkampagne ein Jahr später dauerte vom 4. bis 28. Februar 1999. Die beobachteten Mischungsverhältnisse dieser Kampagne sind in Abbildung 6.5 heller schattiert dargestellt.

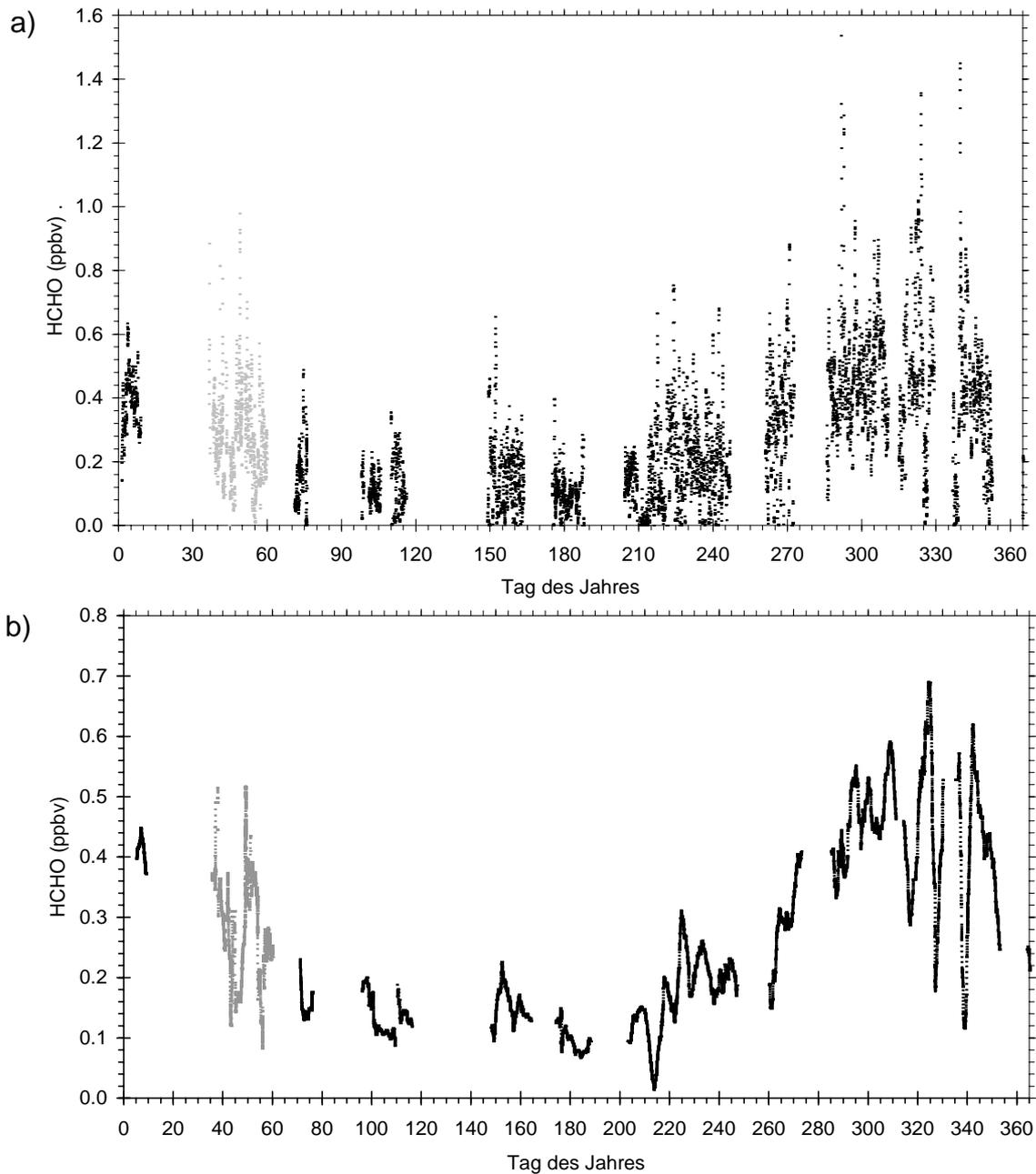


Abbildung 6.5 Jahresgang der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Zeit. Dargestellt sind (a) die 15-Minuten-Mittelwerte und (b) das gleitende Mittel über 5 Tage

Im Winterhalbjahr beobachtete man atmosphärische HCHO-Mischungsverhältnisse unterhalb der Nachweisgrenze, die bei 0,03 ppbv lag, bis maximal 0,40 ppbv. Im Mittel wurden $0,15 \pm 0,12$ ppbv gemessen. In den Sommermonaten waren die Konzentrationen deutlich höher. Der Mittelwert betrug $0,36 \pm 0,20$ ppbv, wobei die Messwerte im Bereich von 0,10 bis 0,70 ppbv lagen. In Abbildung 6.5a ist außerdem zu erkennen, dass die Variabilität der Messwerte sehr groß war. Im Sommerhalbjahr ist dies stärker ausgeprägt als im Winter. Aufschluss über die Verteilung der Messwerte gibt Abbildung 6.6, die die Häufigkeit eines bestimmten Konzentrationswertes während des Sommerhalbjahres im Vergleich zum Winterhalbjahr darstellt.

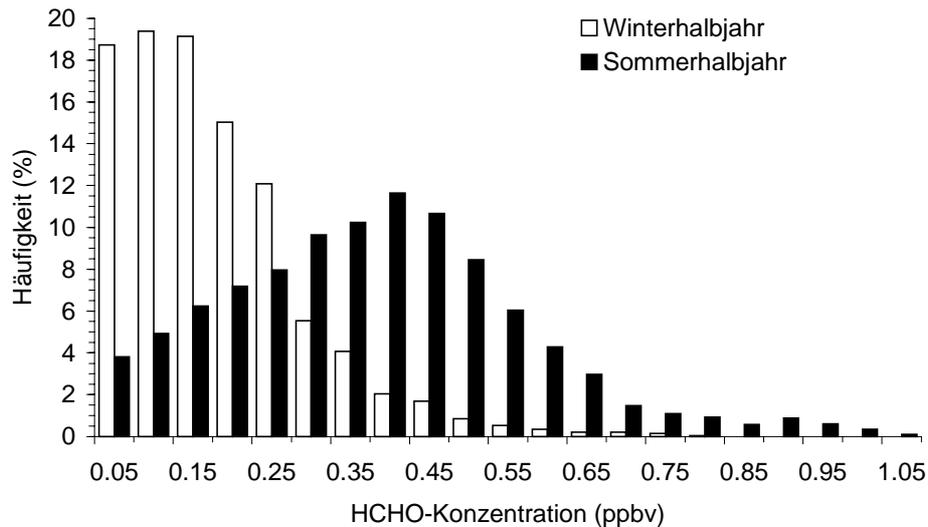


Abbildung 6.6 Häufigkeitsverteilung der beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse. Die prozentuale Häufigkeit ist gegen die Konzentration mit einer Intervallbreite von 0.05 ppbv aufgetragen. Die Gesamtzahl der Messungen beträgt im Winterhalbjahr $N = 2853$ und im Sommerhalbjahr $N = 3907$.

Während des Winterhalbjahres befindet sich mehr als die Hälfte aller Werte (57 %) im Intervall zwischen 0.03 und 0.15 ppbv. Im Sommerhalbjahr ist das Häufigkeitsmaximum zu höheren Werten hin verschoben. 42 % aller Werte liegen dann im Bereich zwischen 0.25 und 0.45 ppbv.

6.4. Tagesgang des Formaldehyds

Die photochemische Formaldehyd Bildung wird maßgeblich durch die aktinische Strahlung beeinflusst. Man vermutet daher, dass die sehr unterschiedliche Strahlung während eines Tages eine Variation der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse hervorrufen kann. Tatsächlich konnten an der Neumayer-Station vereinzelt HCHO-Tagesgänge beobachtet werden, jedoch nur während ausgesprochener Schönwetterphasen. Die Windgeschwindigkeit durfte 10 m s^{-1} nicht übersteigen und Schneefall oder Drift sollten nicht auftreten.

Abbildung 6.7 zeigt den über 10 Tage gemittelten Tagesgang von Formaldehyd in der Zeit vom 15. bis 24. Oktober. Während dieser Zeit betrug die theoretisch mögliche Sonnenscheindauer 16 Stunden mit einem Sonnenhöchststand von 32.5 Grad. Die absoluten Formaldehyd-Konzentrationen betragen während dieser Zeit 0.65 ppbv am Tage und 0.30 ppbv in der Nacht. Das Maximum der HCHO-Mischungsverhältnisse wird in den frühen Nachmittagsstunden gegen 14 Uhr erreicht. Zum Abend hin und in der Nacht nehmen die Konzentrationen dagegen deutlich ab.

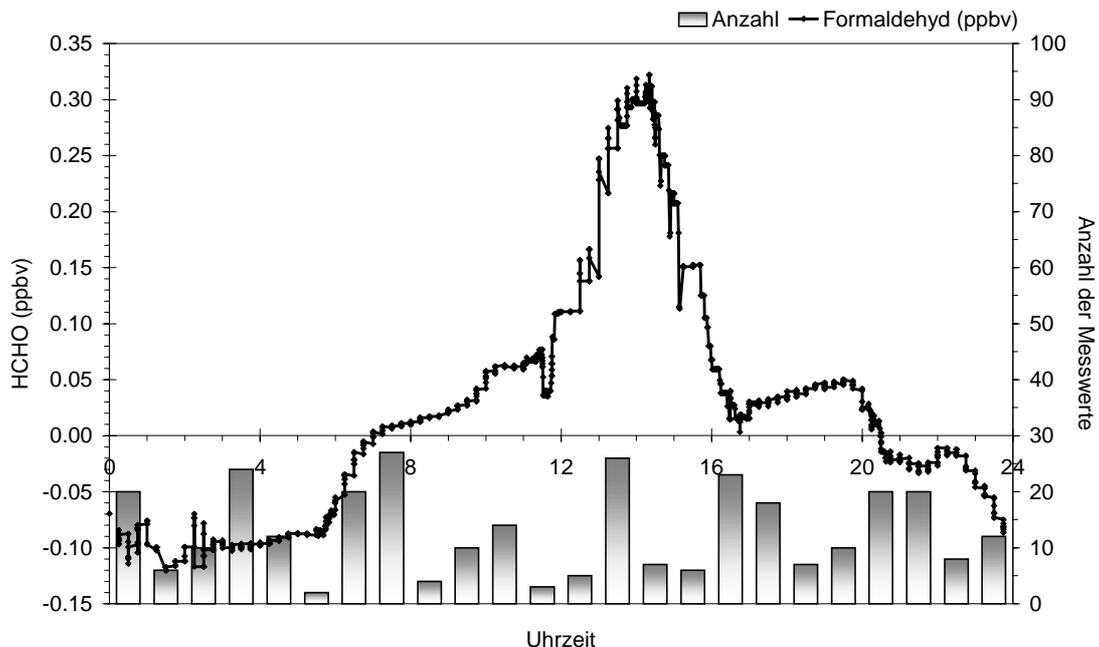


Abbildung 6.7 Mittlerer Tagesgang der atmosphärischen Formaldehyd-Mischungsverhältnisse. Dargestellt ist die Differenz zwischen dem gleitenden Tagesmittel und den Einzelwerten, gemittelt über die Zeit vom 15. bis 24. Oktober 1997. Die Anzahl der zur Mittelung verwendeten Messwerte ist als Balkendiagramm dargestellt.

Bedingt durch häufige Nullmessungen und automatische Kalibrierungen des Analysators traten Datenlücken auf, die dazu führten, dass jeweils unterschiedlich viele Werte zur Mittelung zur Verfügung standen. Die Anzahl der gemittelten Messwerte wird durch die Balken in Abbildung 6.7 wiedergegeben.

6.5. Wasserstoffperoxid und Formaldehyd in Schneeproben

Die Umgebung der Neumayer-Station ist vollständig von Schnee und Eis bedeckt. Um eventuelle Einflüsse des Schnees auf die atmosphärischen Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse zu untersuchen, wurde die Konzentration von H_2O_2 , MHP und HCHO in verschiedenen Neuschneeproben bestimmt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemessenen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen in Neu- und Driftschnee und Reifproben, die während des Jahres gesammelt wurden. Angegeben ist dabei das Mischungsverhältnis von H_2O_2 im Schnee in ppbw (parts per billion and weight), dies bedeutet Teile pro Milliarde Teile bezogen auf die Masse von H_2O_2 und Schnee.

Tabelle 6.2 Wasserstoffperoxid-Konzentration in ppbw in verschiedenen Schnee- und Reifproben

Datum	Tag des Jahres	Schneeart	c _{H₂O₂} (ppbw)
03.02.99	34	Neuschnee	74.34
05.02.99	36	Neuschnee, Oberfläche	197.89
05.02.99	36	Neuschnee, 10-15 cm Tiefe	119.73
18.02.99	49	Drift- und Neuschnee (seit 3 Tagen) ¹	124.06
19.02.99	50	Drift- und Neuschnee (seit 4 Tagen) ¹	96.16
21.02.99	52	Drift- und Neuschnee (seit 7 Tagen) ¹	92.98
13.03.97	72	Drift- und Neuschnee	2.29
24.04.97	114	Reif	71.67
25.04.97	115	Reif	30.84
26.04.97	116	Neuschnee	30.00
29.04.97	119	Neuschnee	26.10
06.06.97	157	Neuschnee	45.07
24.06.97	175	Neuschnee	21.01
29.08.97	241	Neuschnee	36.42
05.09.97	248	Neuschnee	46.89
14.10.97	287	Neuschnee, 09:15 Uhr ²	224.67
14.10.97	287	Neuschnee, 16:30 Uhr ²	189.82
15.10.97	288	Neuschnee	188.00
16.10.97	289	Neuschnee	189.26
16.11.97	320	Neuschnee	159.75
21.11.97	325	Neuschnee	243.13
05.12.97	339	Reif	333.25
07.12.97	341	Neuschnee	235.53

Die Konzentrationen im Schnee liegen zwischen 2 und 330 ppbw. Im Mittel wurden 120 ± 88 ppbw gefunden. Dabei sind die Konzentrationen im Winterhalbjahr deutlich niedriger als im Sommerhalbjahr (siehe Abbildung 6.8). Während das arithmetische Mittel im Winterhalbjahr 38 ± 15 ppbw beträgt, liegt es im Sommerhalbjahr bei 165 ± 79 ppbw.

Die Ergebnisse der Neuschneeproben sind in Abbildung 6.8 graphisch dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus den abgeschätzten Fehlern beim Herstellen der Verdünnungsreihe und aus den Fehlern während der Messung. In der Regel wurde eine Probe nur einmal vermessen. Manche Proben wurden 2-3 Mal bestimmt, bzw. es wurden mehrere Proben eines Neuschnee-Ereignisses untersucht.

¹ Dauer des Schneefalls zum Zeitpunkt der Probenahme

² Zeitpunkt der Probenahme

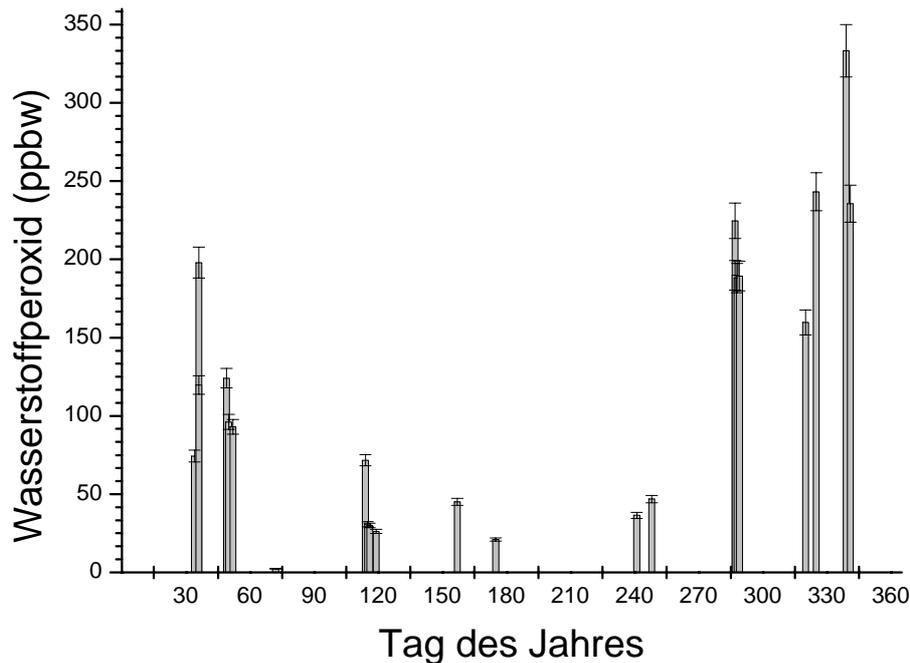


Abbildung 6.8 Wasserstoffperoxid-Konzentration in Schnee- und Reifproben, dargestellt in Abhängigkeit vom Tag des Jahres.

Die höchste H_2O_2 -Konzentration wurde in einer Reifprobe vom 5.12.97 gefunden. Die Aufbauten des Spurenstoff-Observatoriums waren teilweise stark verreift. Die Proben wurden durch Abkratzen des Reifs von den Ansaugleitungen gewonnen. Sie wurden anschließend sogleich aufgeschmolzen und analysiert.

Alle untersuchten Schneeproben enthielten fast ausschließlich Wasserstoffperoxid. Ein geringer, ca. 5%iger Anteil MHP kann auf durch Katalase nicht zerstörtes Wasserstoffperoxid zurückgeführt werden. Das verbliebene H_2O_2 kann dann nicht vorhandene organische Peroxide vortäuschen. Auf Grund dieser Überlegungen ist davon auszugehen, dass das Signal der organischen Peroxide in den Neuschneeproben vernachlässigt werden darf.

Verschiedene Neuschneeproben wurden auch auf Formaldehyd hin untersucht. Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die ermittelten Formaldehyd-Konzentrationen in fünf Neuschneeproben.

Tabelle 6.3 Formaldehyd-Konzentration in Neuschneeproben

Datum	Tag des Jahres	Schneeart	HCHO Konzentration (ppbw)
05.02.99	36	Neuschnee	23.4
18.02.99	49	Drift- und Neuschnee	1.0
06.06.97	157	Neuschnee	3.2
29.08.97	241	Neuschnee	212.9
14.10.97	287	Neuschnee	21.1

Die untersuchten Neuschneeproben sind auf Grund ihrer geringen Anzahl und ihrer hohen Variabilität nicht sehr aussagekräftig, bieten jedoch Anhaltspunkte zur Beurteilung der Formaldehyd-Konzentration in Schnee. Die Probe vom 29.08.97 ist mit 212.9 ppbw viel höher als die übrigen Proben. Statt der automatischen Kalibrierung wurde hier eine manuelle Kalibrierung mit verschiedenen konzentrierten HCHO-Lösungen durchgeführt. Die Kalibrierkurve enthielt jedoch nur 2 verwertbare Datenpunkte. Sie wurde dennoch zur graphischen Auswertung der Messungen herangezogen. Möglicherweise ist die außergewöhnlich hohe Konzentration auf diese Vorgehensweise zurückzuführen.

Um Informationen über die Vertikalverteilung der Peroxide in älteren Firnschichten zu gewinnen, wurde ein Schneeschacht gegraben. Insgesamt wurden 23 Proben bis zu einer Tiefe von 185 cm genommen. Die Ergebnisse der ersten 7 Proben (0 bis 54 cm Tiefe) sind in der Abbildung 6.9 dargestellt.

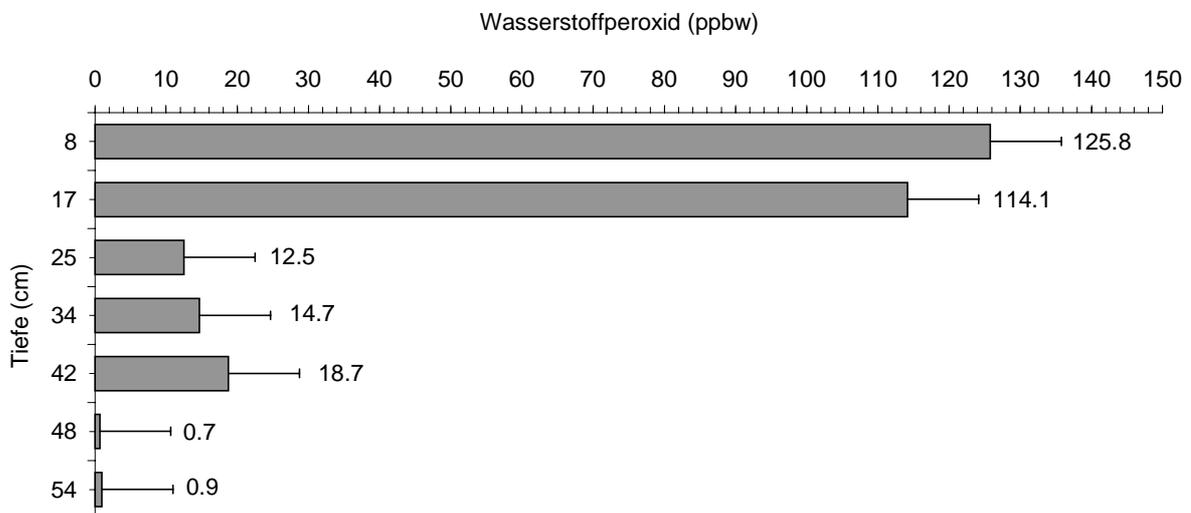


Abbildung 6.9 Ergebnisse des Schneeschachts vom 11.2.99: Wasserstoffperoxid-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe der Probe

Es ist deutlich zu erkennen, dass die höchsten H_2O_2 -Konzentrationen mit 126 ppbw knapp unterhalb der Oberfläche gefunden wurden. Danach nahmen die Konzentrationen ab, zeigten bei 42 cm aber noch ein Nebenmaximum von rund 19 ppbw bevor sie fast ganz zurückgingen. Bei der Analyse von Schneeschachtproben tiefer als 54 cm ergaben sich Schwierigkeiten. Die Messungen waren nicht auswertbar, weil die Fluoreszenz dieser Proben niedriger war als die von reinem Wasser. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens könnte in dem hohen Seesalzgehalt der Schneeproben an der Neumayer-Station liegen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Weller und Schrems (1993) gemacht. Hier zeigten Seewasseruntersuchungen ebenfalls eine geringere Fluoreszenz als das als Nullwert verwendete Reinstwasser. Die H_2O_2 -Konzentrationen der Proben aus 60 cm und 68 cm Tiefe konnten auf Grund dieser negativen Signale nicht ausgewertet werden, weitere Proben wurden nicht vermessen.

Von Jacob und Klockow (1993) wurden in der Sommerkampagne 1989/90 an der Neumayer-Station zwei Schneeschächte bis in eine Tiefe von 2 m gegraben. Bis zu einer Tiefe von 70 cm betragen die H_2O_2 -Konzentrationen im Schnee zwischen 18 und 25 ppbw. Maximale H_2O_2 -Werte wurden in einer Tiefe von 70 (rund 60 ppbw) und

140 cm (rund 150 – 200 ppbw) Tiefe gefunden. Da die jährliche Schneeakkumulationsrate an der Neumayer-Station zwischen 70 und 100 cm beträgt (Schlosser et al., 1999) handelt es sich dabei vermutlich um wasserstoffperoxidreiche Sommerschneeschichten. Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen fanden sie keine hohen H_2O_2 -Konzentration knapp unterhalb der Schneeoberfläche. Dies und die Beobachtung der unterschiedlich hohen Konzentrationen in 70 und 140 cm Tiefe legen nahe, dass die im Schnee konservierte H_2O_2 -Konzentration von Jahr zu Jahr sehr stark variiert. Von Jacob und Klockow (1993) wird vermutet, dass die mit $-16\text{ }^\circ\text{C}$ relativ hohe Jahresdurchschnittstemperatur eine erhöhte Rate physikalischer Prozesse zur Folge hat, die die H_2O_2 -Konzentration im Schnee beeinflussen.

7. Saisonale Variation der Photooxidantien

Die in Kapitel 6 präsentierten Messergebnisse stellen die ersten ganzjährigen Untersuchungen von Photooxidantien in der Antarktis dar. Auf Grund der schwierigen logistischen Situation fehlten bislang vor allem Messungen im polaren Winter. Die vorliegenden Untersuchungen dokumentieren die spurenstoffchemische Situation während der Polarnacht und liefern erste Hinweise auf die Vorgänge, die die Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe in der polaren Troposphäre beeinflussen.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Messungen diskutiert. Dazu werden Vergleiche mit Literaturwerten gezogen und Zusammenhänge mit der Sonnenstrahlung, dem in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampf und anderen Spurenstoffen betrachtet. Aufgrund der fehlenden Strahlungsenergie während der Polarnacht kommt lokale Photochemie während dieser Zeit als Quelle nicht in Frage. Die Möglichkeit von Ferntransporten wird diskutiert. Dazu werden Trajektorienrechnungen und an der Neumayer-Station durchgeführte Radon-Messungen herangezogen. Ferntransporte setzen jedoch eine Lebensdauer der Spurenstoffe voraus, die mindestens so groß sein muss, wie die Dauer des Transportes. In diesem Zusammenhang werden Prozesse diskutiert, die dazu beitragen, die Photooxidantien während der Polarnacht aus der Atmosphäre zu entfernen. Dazu gehören die nasse und trockene Deposition über Eis und Schnee oder Dunkelreaktionen wie zum Beispiel die Reaktion mit NO_3 . Für die Abschätzung von Depositionsgeschwindigkeiten ist die Mischungsschichthöhe, aus der die Stoffe deponiert werden, von Bedeutung.

7.1. Vergleich von Peroxid-Messungen in Polarregionen

Nachdem die Bedeutung der Peroxide für die Oxidationskraft der Troposphäre bekannt war, wurde versucht, in einer Vielzahl von Feldmessungen ein möglichst genaues Bild der atmosphärischen Konzentrationen unter verschiedenen Bedingungen zu zeichnen. Eine gute Zusammenfassung der wichtigsten Feldmesskampagnen bietet der Übersichtsartikel von Jackson und Hewitt (1999) und Lee et al. (2000) und die darin zitierte Literatur. Es fällt auf, dass Wasserstoffperoxid vorwiegend in mittleren Breiten, in städtischen und ländlichen Gebieten, gemessen wurde. Einige Untersuchungen beschäftigen sich mit der maritimen Atmosphäre über den Ozeanen (Weller et al., 2000, Weller und Schrems, 1996, Slemr und Tremmel, 1994, Weller und Schrems, 1993, Jacob und Klockow, 1992). Nur sehr wenige Untersuchungsergebnisse hingegen existieren für H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in Polarregionen. Tabelle 7.1 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen, unabhängig davon, ob sie in der Arktis oder Antarktis gemessen wurden. Mit aufgenommen wurden ebenfalls die Messungen von Cape Grim, Tasmanien, und einige Beobachtungen auf dem Südatlantik, um die Situation dieser abgeschiedenen Gebiete auf der Südhalbkugel besser erfassen zu können. Die bisherigen Untersuchungen wurden vorwiegend im Sommer durchgeführt. Die einzigen H_2O_2 -Messungen während der Polarnacht stammen von de Serves (1994) in Alert, Kanada.

Tabelle 7.1 Zusammenstellung von atmosphärischen Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnissen in polaren Regionen

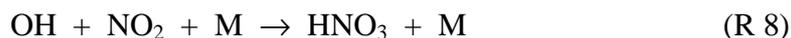
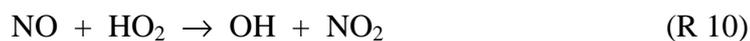
Messort	Literatur	Messperiode	Atmosphärische H ₂ O ₂ Mischungsverhältnisse (ppbv)
Alert, Kanada (82.5°N, 62.3°W)	de Serves, 1994	Feb. – April 1992	Gesamtperoxide Winter <0.01 – 0.04 Sommer 0.10 – 0.40
Ost Grönlandsee (70° – 80°N)	Weller & Schrems, 1996	Juli – August 1994	Mittel: 0.42 ± 0.26 Bereich: < 0.1 – 1.0
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	Sigg et al., 1992	Juni – Juli 1990	0.3 – 3.5
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	Bales et al., 1995b	Mai – Juli 1993	Mittel: 1.0 ± 0.4 Bereich: 0.4 – 2.0
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	McConnell et al., 1997a	April – Juli 1995	0.50 – 1.75
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	Hutterli et al., 2001	Juni 1996	Mittel: 1.41 Bereich: 0.9 – 4.61
Cape Grim, Tasmanien (41°S, 145°E)	Ayers et al., 1996	Feb 1991 – März 1992	Gesamtperoxide: Sommer: 0 – 2 (Mittel Dez.: 1.4) Winter: 0 - 1.2 (Mittel Juli: 0.16)
Cape Grim, Tasmanien (41°S, 145°E)	Johns et al., 1999	Jan. 1999 – Feb 1999	Mittel: 0.25 Bereich: 0.0 – 0.65
		Mai, Juli 1999	Mittel: 0.08 Bereich: 0.0 – 0.25
Weddellsee, Bransfield Straße (61 – 63°S, 51 – 59°W)	Weller & Schrems, 1993	Jan. 1992	0.47 – 0.86
South Pole, Antarktis (90°S)	McConnell et al., 1997b	Nov. – Dez. 1994	0.20 – 0.25
		Jan. 1996	0.09 – 0.10
Dronning Maud Land, Antarktis (73 – 76°S, 12 – 9°W)	Fuhrer et al., 1996	Dez. 1993 – Jan. 1994	< 0.5
Neumayer, Antarktis (70.1°S, 8.0°W)	Jacob & Klockow, 1993	Dez. 1989 – Jan. 1990	Mittel: 0.394 Bereich: < 0.10 – 1.05
Neumayer, Antarktis (70.1°S, 8.0°W)	Riedel et al., 2000 und diese Arbeit	April – Sept. 1997	Mittel: 0.054 ± 0.046 Bereich: < 0.03 – 0.40
		Sept. 97 – März 98 und Feb. 1999	Mittel: 0.197 ± 0.130 Bereich: <0.03 – 0.90

Die Größenordnung, der an der Neumayer-Station beobachteten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse (vgl. Tabelle 7.1), entspricht im wesentlichen den in der Literatur veröffentlichten Werten. Allerdings werden Verhältnisse von über 1.0 ppbv nur selten erreicht. Die Messungen auf der Nordhalbkugel (Sigg et al., 1992, Bales et al., 1995b, McConnell et al., 1997b, Hutterli et al., 2001) zeigen insgesamt höhere Konzentrationen. Es muss hervorgehoben werden, dass ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Messungen in der Arktis und Antarktis besteht. Während die Arktis von vielen hochindustrialisierten Ländern umgeben ist, fehlen anthropogene Spurenstoffquellen in der Antarktis, da die nächsten Kontinente rund 3000 km entfernt sind. Deswegen sind in der Nordhemisphäre im allgemeinen höhere Spurenstoffkonzentrationen zu erwarten. Im Falle der Peroxide ist jedoch das Mischungsverhältnis der vorhandenen Stickoxide entscheidend für ihre Bildung (siehe Kapitel 2), so dass eine einfache Abschätzung anhand der Konzentration der Vorläufersubstanzen (Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid) nicht möglich ist.

Bereits während des Sommers 1989/90 wurden von Jacob und Klockow (1993) Peroxidmessungen an der Neumayer-Station durchgeführt (vgl. Tabelle 7.1). Sie beobachteten im Mittel 0.39 ppbv Wasserstoffperoxid mit einem Maximum am 15. Januar von 0.83 ppbv. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen H_2O_2 -Messungen ergaben für Dezember 1997 im Mittel 0.24 ± 0.12 ppbv und für Januar 1998 0.16 ± 0.09 ppbv. Sie liegen damit etwas niedriger als die Messungen von Jacob und Klockow (1993). Die höchsten Mischungsverhältnisse wurden 1997 am 1. bis 3. Dezember, jeweils kurz nach 24 Uhr beobachtet. Sie betragen 0.73 bis 0.91 ppbv.

Gasphasen-Untersuchungen im Bereich von Dronning Maud Land wurden außerdem von Fuhrer et al. (1996) im Sommer 1993/94 bei der SWEDRAP Traverse durchgeführt. Die maximal beobachteten Konzentrationen betragen 0.5 pptv. McConnell et al. (1997b) untersuchten im November und Dezember 1994 atmosphärische Wasserstoffperoxid-Konzentrationen am Südpol. Sie beobachteten Mischungsverhältnisse von 0.20 bis 0.25 ppbv.

Die einzigen Beobachtungen während der Polarnacht wurden von de Serves (1994) in Alert in der kanadischen Arktis gemacht (vgl. Tabelle 7.1). Er fand Gesamtperoxid-Mischungsverhältnisse von unterhalb der Nachweisgrenze, die bei 0.01 ppbv lag, bis maximal 0.04 ppbv. Die während des Winters an der Neumayer-Station gemessenen Konzentrationen waren deutlich höher. Die Messung der Gesamtperoxide ergab Werte in Bereich von unter 0.05 bis 0.26 ppbv mit einem arithmetischen Mittel von 0.13 ± 0.07 ppbv. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die stärkeren anthropogenen Einflüsse in Nordpolargebiet zurückzuführen. Stickoxide aus Emissionen reagieren mit HO_2 -Radikalen und stellen durch Bildung von Salpertsäure (HNO_3) eine effektive Radikalsenke dar:



Diese Reaktion steht in Konkurrenz zur H_2O_2 -Bildung und führt zu einem umgekehrt proportionalen Verhältnis von H_2O_2 - und NO_x -Konzentrationen.

Im Gegensatz zu zahlreichen H_2O_2 -Messungen, existieren nur sehr wenige Untersuchungen, die sich mit organischen Peroxiden beschäftigen. In den Polarregionen waren bisher keine bekannt. Zum Vergleich werden daher die in Tabelle 7.2 dargestellten Messungen in der marinen Troposphäre und von Cape Grim, Tasmanien herangezogen.

Tabelle 7.2 Übersicht über Methylhydroperoxid-Mischungsverhältnisse in der unverschmutzten Troposphäre der Südhalbkugel, $VH = ROOH / (ROOH + H_2O_2)$

Messort	Literatur	Messperiode	MHP-Mischungsverhältnis (ppbv)
Cape Grim, Tasmanien (41°S, 145°E)	Ayers et al., 1996	Nov. 1991	Totale Peroxide: 0.1 – 0.8
Cape Grim, Tasmanien (41°S, 145°E)	Johns et al., 1999	Jan. 1999 – Feb 1999 Mai, Juli 1999	Mittel: 0.3 Bereich: 0.0 – 1.2 nicht nachweisbar
Atlantik, (54°N – 51°S)	Slemr & Tremmel, 1994	Okt. – Nov. 1990	VH: 0.48 ± 0.14
Weddellsee, Bransfield Straße (61 – 63°S, 51 – 59°W)	Weller & Schrems, 1993	Jan. 1992	VH: 0.2 – 0.35 => $\approx 0.14 - 0.46$ MHP
Atlantik, (48°N – 35°S)	Weller et al., 2000	Okt. / Nov. 1996	0.05 – 1.5 0.05 – 0.8 (hohe Breiten)
Neumayer, Antarktis (70.1°S, 8.0°W)	Riedel et al., 2000 und diese Arbeit	April – Sept. 1997 Sept. 97 – März 98 und Feb. 1999	Mittel: 0.089 ± 0.052 Bereich: < 0.05 – 0.35 Mittel: 0.191 ± 0.103 Bereich: < 0.05 – 0.89

Für die unverschmutzte marine Troposphäre konnte gezeigt werden, dass außer Methylhydroperoxid keine anderen organischen Peroxide auftreten (Weller et al., 2000, Johns et al., 2000). In diesem Fall wird das Signal der organischen Peroxide vollständig dem Methylhydroperoxid zugeordnet. Frühere Untersuchungen hingegen (Slemr und Tremmel, 1994, Weller und Schrems, 1993) geben nur ein Verhältnis zwischen organischen Peroxiden und Gesamtperoxiden an. Aus dem von Weller und Schrems (1993) angegebenen Verhältnis $VH = 0.2 - 0.35$ werden unter Kenntnis der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse die MHP-Werte berechnet. Die Konzentrationen der Gesamtperoxide werden von Ayers et al. (1996) angegeben. Bei einer schiffsgestützten Expedition 1996 auf dem Atlantik (ALBATROSS-Kampagne, Weller et al., 2000) wurden MHP-Mischungsverhältnisse von bis zu 1.5 ppbv gemessen. Bei höheren Breiten lagen sie jedoch nur noch bei 0.5 pptv. Im Südwinter wurden Messungen lediglich von Johns et al. (2000) in Cape Grim, Tasmanien, durchgeführt. Die

Mischungsverhältnisse gingen dort jedoch soweit zurück, dass sie im Mai und Juli unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Die in Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 zusammengestellten Messungen zeigen insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit den an der Neumayer-Station beobachteten Mischungsverhältnissen. Dies deutet darauf hin, dass in den Polargebieten ähnliche Prozesse zur Bildung der Peroxide führen. Insofern besitzen die Untersuchungen der atmosphärischen Peroxide an der Neumayer-Station überregionale Bedeutung und spiegeln die Situation der antarktischen Küstenregionen wider. Während die meisten in Tabelle 7.1 und 7.2 aufgeführten Messkampagnen jedoch sehr viel kürzer waren und sich fast ausschließlich auf die Sommerzeit beschränkten, liefern die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erstmals einen vollständigen Jahresgang der Peroxid-Mischungsverhältnisse in der Antarktis. Vor allem während des polaren Winters wurden bisher nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt, vorwiegend auf Grund der schwierigen logistischen Situation, die diese Messungen auf Überwinterungsstationen beschränkt.

7.2. Saisonale Variation der Peroxid-Mischungsverhältnisse

Die kontinuierliche Messung der Peroxid-Mischungsverhältnisse während eines Jahres bietet die Möglichkeit, saisonale Variationen zu beobachten. Diese Variationen werden durch verschiedene Parameter hervorgerufen, die selbst einem Jahresgang unterworfen sind. Der Einfluss dieser Parameter auf die atmosphärischen Konzentrationen der Peroxide soll im Folgenden untersucht werden. Die Antarktis mit ihrem extremen Wechsel zwischen Sommer und Winter, Polartag und Polarnacht, stellt ein ideales Untersuchungsgebiet dafür dar.

Die in Abbildung 7.1 präsentierten MHP und H_2O_2 -Mischungsverhältnisse weisen einen deutlichen Jahresgang auf. Die atmosphärischen Konzentrationen sind im antarktischen Sommer fast viermal so hoch wie im Winter. 97 % aller H_2O_2 -Werte und 87 % aller MHP-Werte liegen während des Winters unterhalb von 0.15 ppbv. Im Sommer dagegen werden Mischungsverhältnisse für H_2O_2 und MHP bis 1.0 bzw. 1.4 ppbv beobachtet. Zu den einfachen meteorologischen Parametern, die unter anderem die Mischungsverhältnisse beeinflussen, gehört die Sonnenstrahlung, der atmosphärische Wasserdampf und, unter Berücksichtigung advektiver Prozesse, die Windrichtung.

7.2.1. Peroxid-Produktion: UV-Strahlung und Wasserdampf

Wie in Kapitel 2 beschrieben, hängt die photochemische Produktion der Peroxide stark von der einfallenden aktinischen Strahlung ab. Im Gegensatz zur Strahlung beinhaltet der Begriff aktinische Strahlung die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Begegnung zwischen einem Photon und einem Molekül zur Reaktion führt (Madronich, 1987) (siehe Abschnitt „Photolyse-Reaktionen“, Kapitel 5). Für die Spaltung des Ozons, die die Bildung der Peroxide initiiert, ist nur die Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 320 nm von Bedeutung (Talukdar et al., 1998). Zusätzlich zur Intensität der Strahlung muss bei der Messung die Geometrie berücksichtigt werden. Die meisten meteorologischen Strahlungsmessgeräte, so auch die an der Neumayer-Station, bestimmen die Energiemenge, die während einer bestimmten Zeit auf eine ebene Fläche trifft. Für die Photochemie ist jedoch die Strahlung aus allen Raumrichtungen gleich wichtig, da die Moleküle von allen Seiten die zur Reaktion benötigte Energie aufnehmen können. Gerade in der Antarktis spielt der Strahlungsanteil, der von

der Schneeoberfläche direkt reflektiert wird, ebenso wie der diffuse Anteil der UV-Strahlung, eine große Rolle. Oft vereinfacht man die Berechnungen und geht von sphärischen Molekülen aus, denn selbst stabförmige Moleküle erscheinen bei der Bestimmung des Absorptionsquerschnittes durch die schnelle Rotation in der Gasphase kugelförmig. Um die Strahlung aus allen Raumrichtungen gleich zu wichten, muss man mit einem Gerät mit 2π -Halbschalengeometrie messen. Eine einfache Umrechnung der Strahlung von ebener Geometrie auf Kugelgeometrie ist nicht möglich. Leider stand ein derartiges Strahlungsmessgerät für die Untersuchungen nicht zur Verfügung. Für eine qualitative Abschätzung des Einflusses der UV-Strahlung auf die Photochemie der Peroxide reichen jedoch die an der Neumayer-Station gemessenen Strahlungswerte von 300 – 370 nm aus. In Abbildung 7.1 ist auch der Jahresgang der UV-Strahlung dargestellt. Man sieht, dass die saisonale Variation der Peroxide mit der Änderung der UV-Strahlung zusammenfällt. Für die Modellrechnungen verwendet man ein Strahlungstransportmodell, das ausgehend von der geographischen Lage und dem jeweiligen Datum den aktinischen Fluss berechnet.

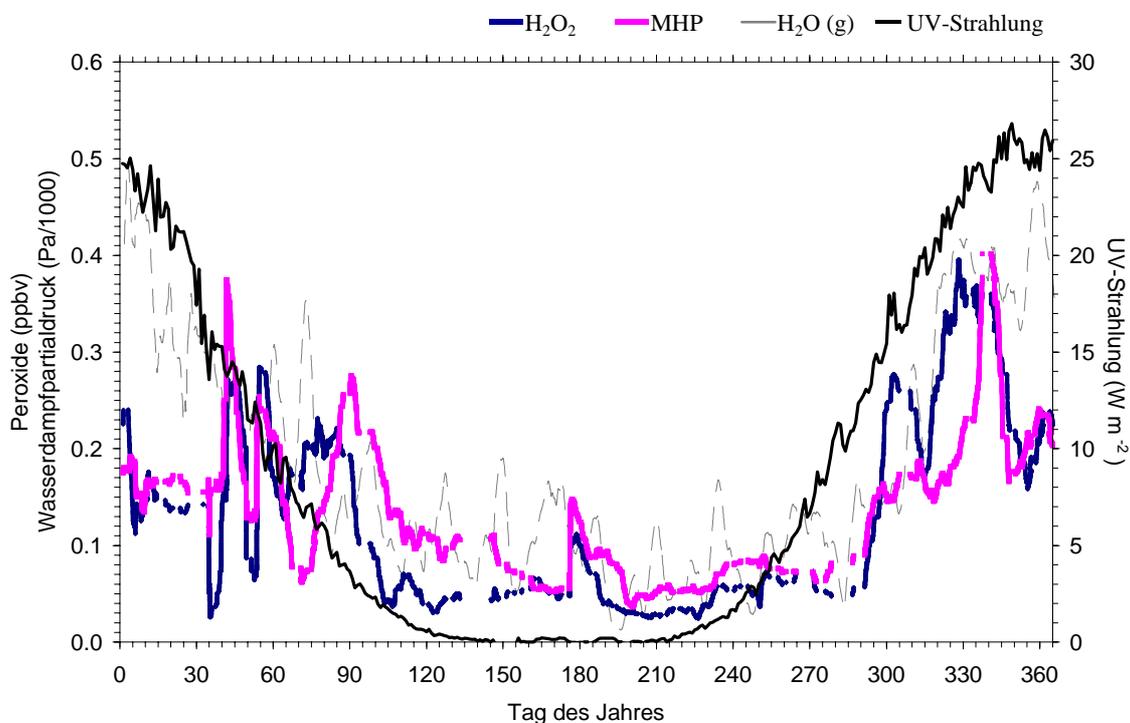


Abbildung 7.1 Mittlere H_2O_2 - und MHP-Konzentrationen, Wasserdampfpartialdruck und UV-Strahlung (300 – 370 nm) in Abhängigkeit von der Zeit.

Ebenfalls dargestellt in Abbildung 7.1 ist der Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} , der mit Hilfe von Gleichung 7.1 aus der relativen Luftfeuchte (RF) berechnet wurde und der für die Bildung der OH-Radikale, Vorläufer für die Peroxide, notwendig ist.

$$p_{H_2O} = \frac{RF}{100} \cdot p_s \quad (7.1)$$

Auf Grund der niedrigen Temperaturen in der Antarktis berechnet man den Sättigungsdampfdruck über Eis p_s nach einer empirischen Formel (Gleichung 7.2) von Marti und Mauersberger (1993).

$$\log p_s = \frac{A}{T + B} \quad (7.2)$$

Man erhält den Sättigungsdampfdruck p_s in Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$) für Temperaturen zwischen 170 und 250 K, wenn man für $A = -2663.5 \pm 0.8$, $B = 12.537 \pm 0.011$ und T die Lufttemperatur in Kelvin einsetzt.

Im antarktischen Sommer beträgt die UV-Strahlung bis zu 25 W m^{-2} . Zu dieser Zeit, Ende November 1997, werden auch die höchsten H_2O_2 - und MHP-Mischungsverhältnisse beobachtet, 0.35 bzw. 0.45 ppbv. Während der Polarnacht, wenn die Sonne zwischen dem 19. Mai und 27. Juli den Horizont nicht übersteigt, geht die UV-Strahlung auf Null zurück. Die atmosphärischen Peroxid-Konzentrationen nehmen zu dieser Zeit zwar ab, gehen jedoch nicht ganz zurück, wie man es auf Grund der fehlenden UV-Strahlung erwarten würde. Die Mischungsverhältnisse betragen auch im Winter noch rund 0.06 und 0.09 ppbv.

Ein ähnlicher Jahresverlauf wie für die UV-Strahlung ist auch beim Wasserdampfpartialdruck zu erkennen. Die kurzzeitigen Schwankungen sind hier jedoch größer, im Mittel beobachtet man $182 \pm 132 \text{ Pa}$. Im Winter geht der Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft auf $95 \pm 64 \text{ Pa}$ zurück, während er im Sommer im Mittel $257 \pm 130 \text{ Pa}$ beträgt. Dies kann leicht durch die höheren Lufttemperaturen erklärt werden, verbunden mit der Fähigkeit warmer Luft, mehr Feuchtigkeit aufzunehmen. Eine darüber hinausgehende Übereinstimmung mit den Peroxid-Mischungsverhältnissen lässt sich jedoch nicht erkennen. Insbesondere die kurzzeitigen Schwankungen wirken sich nicht auf die atmosphärischen Peroxid-Konzentrationen aus.

7.2.2. Atmosphärische Lebensdauer der Peroxide

Nicht nur die Bildungsreaktionen haben einen Einfluss auf die Konzentrationen, die in der Atmosphäre beobachtet werden können. Physikalische Prozesse und chemische Reaktionen führen dazu, dass Stoffe wieder aus der Luft entfernt werden. Ein Maß für die Verweilzeit von Spurenstoffen in der Atmosphäre ist die Lebensdauer τ . Sie ist definiert als die durchschnittliche Zeit, die ein Molekül in der Atmosphäre verbringt, bevor es durch chemische oder physikalische Prozesse daraus entfernt wird. Festgelegt wird die Lebensdauer durch den Prozess, der die Substanz am wirkungsvollsten aus der Atmosphäre entfernt. Im Falle der Peroxide sind dies die Photolyse, die Reaktion mit OH-Radikalen und die nasse und trockene Deposition. Man schreibt allgemein:

$$\frac{1}{\tau_{Perox}} = \frac{1}{\tau_{hv}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Dep}} \quad (7.3)$$

Während die Photodissoziationskonstanten und die Reaktionskonstanten für die Reaktion von MHP und H_2O_2 mit OH-Radikalen bekannt sind (DeMore et al., 1997), existieren kaum Informationen über die Depositionsrate $k_{dep} = 1 / \tau_{dep}$. Bevor daher die Lebensdauer der Peroxide berechnet werden kann, muss ihre Deposition eingehend untersucht werden. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen. Dazu muss zunächst die Frage beantwortet werden, wie groß die Depositionsgeschwindigkeit von H_2O_2 und MHP über Eis und Schnee ist. Aus der Depositionsgeschwindigkeit erhält man die Depositionsrate, wenn man durch die Mischungsschichthöhe, das heißt die Höhe, aus

der die Peroxide deponiert werden, dividiert. Auf die oft sehr niedrige Mischungshöhe an der Neumayer-Station wurde bereits in Kapitel 3.3.2 eingegangen.

Depositionsgeschwindigkeit

Der physikalische Prozess, der die Ablagerung von Gasen an Oberflächen beschreibt, wird Deposition genannt. Man unterscheidet zwischen nasser und trockener Deposition. Die trockene Deposition erfolgt an einer beliebigen Oberfläche in Abwesenheit von aktivem Niederschlag. Bei der nassen Deposition werden die Gase zunächst von Nebel, Wolken, Schnee oder Regen aufgenommen und als Bestandteil dieser Hydrometeore abgelagert. Die nasse Deposition ist ein diskontinuierlicher Prozess, der von Faktoren wie Luftfeuchtigkeit und Häufigkeit von Niederschlagsereignissen abhängt. Er ist sehr effizient und führt zu einer raschen Entfernung der Gase aus der Atmosphäre. Eine quantitative Abschätzung der nassen Deposition ist jedoch sehr schwer, daher soll im Weiteren hauptsächlich die trockene Deposition betrachtet werden.

Die Depositionsgeschwindigkeit v_d gibt an, mit welcher Geschwindigkeit ein Teilchen der Oberfläche entgegenstrebt. Sie ist abhängig von der Art der Oberfläche. So ist v_d für Grasland anders als für Waldgebiete, für Meeresoberflächen anders als für Eisoberflächen. Während Feldmessungen von Depositionsgeschwindigkeiten von MHP und H_2O_2 für Laub und Mischwald vorliegen (Hall et al., 1999, Hall und Claiborn, 1997), existieren, soweit bekannt, keine Messungen für Schnee oder Eis. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurden die in Tabelle 7.3 zusammengestellten Depositionsgeschwindigkeiten ermittelt:

Tabelle 7.3 Modellierte Depositionsgeschwindigkeiten für H_2O_2 und MHP über Eis/ Schnee und Ozean

	$v_d(H_2O_2) / \text{cm s}^{-1}$	$v_d(\text{MHP}) / \text{cm s}^{-1}$	Literatur
Eis/ Schnee	0.05	0.05	Hough, 1991
	0.32	0.01	Hauglustaine et al., 1994
Ozean	1.00	0.50	Hough, 1991
	1.00	0.25	Hauglustaine et al., 1994

Dabei wird deutlich, dass sehr unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten für Eis- und Schnee bestimmt wurden. Im Folgenden wird daher ein theoretischer Ansatz gewählt, um v_d über Eis abzuschätzen.

Die Depositionsgeschwindigkeit kann als Summe reziproker Widerstände geschrieben werden:

$$v_d = (R_a + R_b + R_s)^{-1} \quad (7.4)$$

Darin ist R_a der aerodynamische Widerstand, der zwischen einer Referenzhöhe und der laminaren Schicht direkt über der Oberfläche besteht. R_b ist der Widerstand für die molekulare Diffusion durch die laminare Schicht und R_s beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem Gas, nachdem es mit der Fläche kollidiert ist.

Der aerodynamische Widerstand R_a lässt sich in der stabilen Atmosphäre nach folgender Beziehung berechnen:

$$R_a = \frac{1}{\kappa u_*} \cdot \ln \frac{z}{z_0} \quad (7.5)$$

Darin ist κ die von Kármán Konstante (0.4), u_* die Reibungsgeschwindigkeit (*engl. friction velocity*), z ist die Messhöhe und z_0 die Oberflächenrauigkeit. Die Oberflächenrauigkeit an der Neumayer-Station wurde von König (1985) gemessen. Sie liegt in der Größenordnung von $z_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m, evtl. sogar noch darunter ($z_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ m, Bintanja und van den Broeke, 1995) (siehe Abschnitt 3.3.3). Die Reibungsgeschwindigkeit kann aus der Windgeschwindigkeit u mit Hilfe der folgenden Beziehung bestimmt werden:

$$u_* = \frac{u \kappa}{\ln(z / z_0)} \quad (7.6)$$

Unter der Annahme, dass die Widerstände R_b und R_s vernachlässigbar sind, erhält man die Depositionsgeschwindigkeit aus $v_d = R_a^{-1}$. Für die Zeit vom 4. bis 7. September 1997 wurde diese Rechnung beispielhaft durchgeführt. In Tabelle 7.4 sind die verwendeten Größen und Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 7.4 Berechnete Depositionsgeschwindigkeiten

Tag	Windgeschwindigkeit u (m/s)	Reibungsgeschwindigkeit u_* (m/s)	Aerodynamischer Widerstand R_a (s/m)	Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)
4.9.97	6.10	0.246	100.64	0.99
5.9.97	3.95	0.160	154.74	0.65
6.9.97	3.41	0.139	179.41	0.56
7.9.97	5.32	0.215	115.16	0.87

Die so berechneten Depositionsgeschwindigkeiten sind deutlich höher als die von Hough (1992) und Hauglustaine et al. (1994) modellierten Depositionsgeschwindigkeiten. Eine Ursache hierfür könnte in der Vernachlässigung des Widerstandes R_b liegen, der die Molekulardiffusion durch die quasi laminare Schicht dicht über der Oberfläche beschreibt. Für einige Werte wurde R_b exemplarisch nach folgender Formel berechnet:

$$R_b = \ln \left(\frac{z_{0,m}}{z_{0,q}} \right) \cdot \frac{(Sc / Pr)^{\frac{2}{3}}}{0.4 u_*} \quad (7.7)$$

Darin ist $z_{0,m} / z_{0,q}$ das Verhältnis der Oberflächenrauigkeiten für Gas und Impuls, Sc ist die Schmidt-Zahl, Pr die Prandtl-Zahl (Jacobson, 1999) und u_* die Reibungsgeschwindigkeit. Für Schnee und Eis ist das Verhältnis $z_{0,m} / z_{0,q} < 1$ bis 3 (Jacobson, 1999). Je nachdem, welchen Wert man verwendet, erhält man für R_b -Werte zwischen 2.5 s m^{-1} und 10.6 s m^{-1} . Die so berechneten Depositionsgeschwindigkeiten sind etwas niedriger (5 – 10 %), jedoch immer noch deutlich höher als die modellierten. Für alle nachfolgenden Berechnungen werden die von Hough (1991) und Hauglustaine et al. (1994) ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten verwendet, da die hier theoretisch berechneten viel zu hoch erscheinen. Sie entsprechen den Depositionsgeschwindig-

keiten, die für H_2O_2 über Waldgebieten ermittelt wurden (Hall und Claiborn, 1997). Für Eisoberflächen erwartet man jedoch viel geringere Depositionsgeschwindigkeiten.

Außer durch Deposition können die Peroxide auch durch Photolyse oder Reaktion mit OH-Radikalen aus der Atmosphäre entfernt werden. Dabei kommt den einzelnen Prozessen je nach Sonneneinstrahlung und Jahreszeit unterschiedliche Bedeutung zu. Da sich die meisten der in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen auf Wasserstoffperoxid konzentrieren, sollen im folgenden Abschnitt die Überlegungen exemplarisch für H_2O_2 durchgeführt werden. Selbstverständlich gelten ähnliche Überlegungen auch für das Methylhydroperoxid. Die Reaktionen, die für die Lebensdauer des H_2O_2 von Bedeutung sind, lauten:



H_2O_2 -Lebensdauer während des Polartages

Man ist nun in der Lage, die atmosphärische Lebensdauer τ der Peroxide abzuschätzen. Während des Polartages kann τ_{Polartag} mit Hilfe der Beziehung $k = 1 / \tau$ folgendermaßen geschrieben werden:

$$\tau_{\text{Polartag}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \left(k_{12} [\text{OH}] + J_{11} + k_{\text{dep}} \right)^{-1} \quad (7.8)$$

Darin ist k_{12} die Reaktionskonstante für die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit OH-Radikalen ($k_{12} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, DeMore et al., 1997). Das Tagesmittel der OH-Radikal-Konzentration beträgt im Februar an der Palmer-Station auf der antarktischen Halbinsel $[\text{OH}] = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (Jefferson et al., 1998). Für die Photolysefrequenz des Wasserstoffperoxids J_{11} wird nach den Untersuchungen von Tremmel (1992) der Wert $J_{11} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ angenommen.

Eine Unsicherheit stellt die Depositionsrate k_{dep} dar. In sie gehen die Mischungsschichthöhe h und die Depositionsgeschwindigkeit v_d ein. Beide Größen sind nicht genau bekannt. Wie wichtig jedoch gerade die Mischungsschichthöhe für die Depositionsrate ist, wird anhand von Modellrechnungen in Kapitel 7.2.3 gezeigt. Zunächst wird für v_d die von Hough (1991) ermittelte Depositionsgeschwindigkeit über Eis angenommen ($v_d = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$, siehe Tabelle 7.3) und die H_2O_2 -Lebensdauer in Abhängigkeit von der Mischungsschichthöhe nach Gleichung 7.8 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

Tabelle 7.5 H_2O_2 -Lebensdauer in Abhängigkeit von der Mischungsschichthöhe

Mischungsschichthöhe (m)	300	150	100	50
Lebensdauer (Tage)	3.0	2.1	1.6	1.0

Die berechneten Lebensdauern betragen ein bis drei Tagen. Dabei erscheint eine Lebensdauer von einem Tag sehr kurz, da dies den Abschätzungen von Kleinmann

(1986) für die verschmutzte Atmosphäre entspricht. Logan et al. (1981) geben eine H_2O_2 -Lebensdauer von bis zu 10 Tagen in der unverschmutzten Atmosphäre an. Dabei geht aus den Untersuchungen nicht hervor, wie groß die angenommene Mischungsschichthöhe ist. Im Gegensatz zu dieser effektiven troposphärischen Lebensdauer berechnete Sigg et al. (1992) eine „rainout“ Lebensdauer von 50 Tagen, in die die Auswaschung durch Niederschläge mit eingeht. Die Berechnungen wurden für Summit, Grönland, mit Hilfe eines einfachen Boxmodells und den beobachteten meteorologischen Gegebenheiten gemacht.

H_2O_2 -Lebensdauer in der Polarnacht

Während der Polarnacht geht die aktinische Strahlung auf Null zurück. d.h. die Strahlung reicht dann nicht aus, die photochemischen Reaktionen ablaufen zu lassen, die zur Bildung oder zur Zerstörung der Peroxide führen. Aus diesem Grund können J_{11} und $k_{12} [\text{OH}]$ aus Gleichung 7.8 entfernt werden. Als Senke der Peroxide ist dann in erster Linie die trockene Deposition anzusehen. Darüber hinaus erlangt das NO_3 -Radikal in der Nachtchemie eine besondere Bedeutung. Es entsteht hauptsächlich bei folgender Reaktion:



Während des Tages wird es rasch zu NO oder NO_2 photolysiert, so dass seine Lebensdauer im Licht nur 5 s beträgt (Brosseur et al., 1999).



Der Grund für diese rasche Photolyse während des Tages ist die Absorption des NO_3 im sichtbaren Bereich ($\lambda < 615 \text{ nm}$). Während der Nacht hingegen ist die Lebensdauer des NO_3 lang, weil es mit organischen Molekülen nur sehr langsam reagiert und die Konzentration der freien Radikale, mit denen es rasch umgesetzt wird, während der Nacht gering ist. Mit Wasserstoffperoxid kann es folgendermaßen reagieren:



Eine der Hauptsinken für NO_3 ist während der Nacht die Reaktion mit NO_2 zu N_2O_5 .



Die Lebensdauer des Wasserstoffperoxids kann unter diesen Bedingungen folgendermaßen berechnet werden:

$$\tau_{\text{Nacht}}(\text{H}_2\text{O}_2) = (k_{\text{dep}} + k_{36} [\text{NO}_3])^{-1} \quad (7.9)$$

Darin ist k_{36} die Reaktionskonstante für die Umsetzung von H_2O_2 mit NO_3 . Während der Nacht stellt sich durch die Reaktionen 33 und 37 ein Gleichgewicht ein. Eine obere Grenze der Gleichgewichtskonzentration für NO_3 kann daher wie folgt abgeschätzt werden:

$$[\text{NO}_3] = k_{33} [\text{O}_3] / k_{37} \approx 2.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (7.10)$$

Darin haben die Reaktionskonstanten folgende Werte: $k_{33} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Umsetzung von NO_2 mit Ozon und $k_{37} = 1.7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von NO_2 mit NO_3 bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ (DeMore et al., 1997). Die Ozonkonzentration wurde aus den

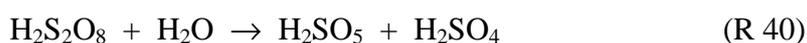
Messungen an der Neumayer-Station ermittelt, sie betrug während der Polarnacht rund 32 ppbv ($\approx 9.3 \cdot 10^{11}$ Moleküle cm^{-3}). Soweit bekannt, wurde bislang noch keine Reaktionskonstante für die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit dem Nitrat-Radikal bestimmt. Ausgehend von typischen H-Abstraktionsreaktionen des Nitrat-Radikals ist sie jedoch vermutlich 3–4 Größenordnungen niedriger als die entsprechenden OH-Reaktionen (DeMore et al., 1997). Ferner zeigen Untersuchungen von Monks et al. (1996), dass während der Nacht in einem NO_x -armen Regime nur wenige oxidative Prozesse ablaufen. Daraus ergibt sich, dass die Reaktion von H_2O_2 mit NO_3 für die Betrachtung der nächtlichen Lebensdauer vernachlässigt werden kann. Die Verweilzeit von Wasserstoffperoxid in der Atmosphäre ist daher nur von der trockenen Deposition abhängig und es folgt: $\tau_{\text{Nacht}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \tau_{\text{dep}} = h / v_d \approx 7$ Tage für eine Mischungsschichthöhe von 300 m. Nimmt man dagegen eine Höhe von 100 m an, so reduziert sich die Lebensdauer auf 2.3 Tage. Von Hough (1991) wird für Methylhydroperoxid eine ähnliche Depositionsgeschwindigkeit über Eis wie für H_2O_2 angenommen (siehe Tabelle 7.3), so dass mit vergleichbaren MHP-Lebensdauern zu rechnen ist.

Man sieht anhand dieser Abschätzungen, dass die Lebensdauer τ in der Polarnacht deutlich zunimmt und ausschließlich von der Depositionsrate bestimmt wird. Eine Lebensdauer von 7 Tagen reicht aus, um Ferntransporte über weite Entfernungen zu ermöglichen. Beim Transport in der freien Troposphäre reduziert sich zudem der Einfluss der Deposition und die Verweilzeit der Peroxide in der Atmosphäre verlängert sich. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist allerdings, dass der Transport die überwiegende Zeit in der Dunkelheit geschieht, denn unter dem Einfluss von Sonnenlicht reduziert sich die Lebensdauer der Peroxide. Für den betrachteten Fall des Konzentrationsanstiegs im Juni, bedeutet dies, dass die Peroxide im Licht produziert werden und dann sehr rasch in Gebiete transportiert werden müssen, in denen Polarnacht herrscht.

Im Zusammenhang mit der Diskussion von Nachtreaktionen muss auch die Möglichkeit betrachtet werden, dass eine nächtliche Quelle für Wasserstoffperoxid existiert. Von Pedersen (1995) wird eine Reaktion vorgeschlagen, bei der das Nitrat-Radikal mit Hydrogensulfat zum Nitrat-Ion und Hydrogensulfat-Radikal reagiert:



Das Hydrogensulfat-Radikal dimerisiert anschließend zu Peroxodischwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), die unter Wassereinfluss zu Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5 , *Carosche Säure*) reagiert.



Die *Carosche Säure* steht aber im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure:



Der natürliche Hintergrund an H_2O_2 soll durch diese Reaktion während der Nacht verdoppelt werden (Pedersen, 1995). An der Neumayer-Station ist jedoch die Konzentration schwefelhaltiger Verbindungen äußerst gering. Im Aerosol beträgt das vieljährige Mittel der Jahre 1983 bis 1995 für Methansulfonat (MSA) 38 ng m^{-3} und für

nicht-Seesalz-Sulfat 151 ng m^{-3} (Minikin et al., 1998). Man muss davon ausgehen, dass diese Konzentrationen viel zu klein sind, um einen signifikanten Beitrag dieser Reaktionsfolge zu den nächtlichen H_2O_2 -Mischungsverhältnissen erwarten zu lassen. Sie kann demnach vernachlässigt werden.

7.2.3. Deposition und Mischungsschichthöhe: Modellergebnisse

Wie wichtig die Mischungsschichthöhe h für die Deposition und damit für das Mischungsverhältnis ist, zeigen Sensitivitätstests mit dem photochemischen Harvard-Modell. Ausgehend von den gleichen photochemischen Bedingungen (4. September, 247. Tag des Jahres, 287 DU Gesamtozon, 25 pptv troposphärisches Ozon, 800 Pa Wasserdampfpartialdruck) erhält man unterschiedliche Mischungsverhältnisse je nach angenommener Höhe der Mischungsschicht. In Abbildung 7.2 sind die modellierten Mischungsverhältnisse für Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd dargestellt. Dabei wurde die im Modell benutzte Depositionsrate $k_{\text{dep}} = v_{\text{d}} / h$ für unterschiedliche Grenzschichthöhen berechnet. Für die Depositionsgeschwindigkeiten v_{d} über Eis wurden folgende Werte angenommen (siehe Tabelle 7.3):

$$v_{\text{d}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.05 \text{ cm s}^{-1} \text{ (Hough, 1991)}$$

$$v_{\text{d}}(\text{MHP}) = 0.01 \text{ cm s}^{-1} \text{ (Hauglustaine et al., 1994)}$$

$$v_{\text{d}}(\text{HCHO}) = 0.025 \text{ cm s}^{-1}$$

Für Formaldehyd wurde v_{d} abgeschätzt, ausgehend von der Wasserlöslichkeit des Formaldehyds und der Henry-Konstanten, die zwischen der für H_2O_2 und MHP liegt (Sander, 1999).

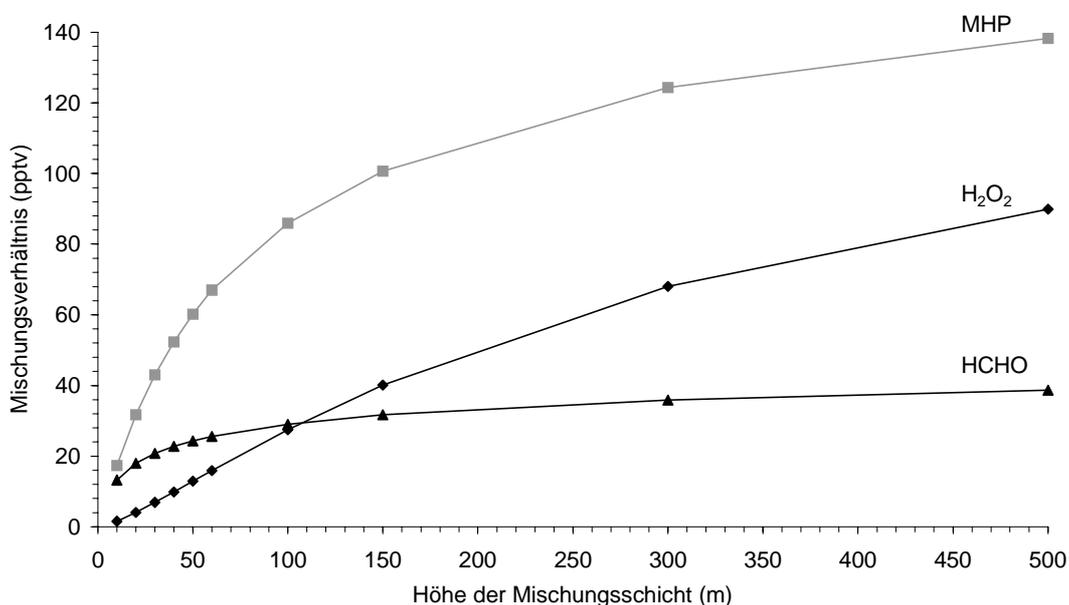


Abbildung 7.2 Einfluss der Grenzschichthöhe auf die Depositionsrate. Dargestellt sind die modellierten Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd in Abhängigkeit von der Höhe der Mischungsschicht.

Bei einer Verringerung der Grenzschichthöhe von 500 auf 10 m gehen die modellierten Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse auf 2 % des ursprünglichen Wertes zurück. Für MHP sind es 12 % und für Formaldehyd 34 %. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mischungsschichthöhe für die Deposition des H_2O_2 die größte Rolle spielt. Bei einer Grenzschichthöhe von 10 m wird es fast vollständig deponiert. In Abbildung 7.3 ist der prozentuale Anteil der Deposition an den Prozessen dargestellt, die die Photooxidantien aus der Atmosphäre entfernen. Dies sind neben der Deposition die Photolyse und die Reaktion mit OH-Radikalen.

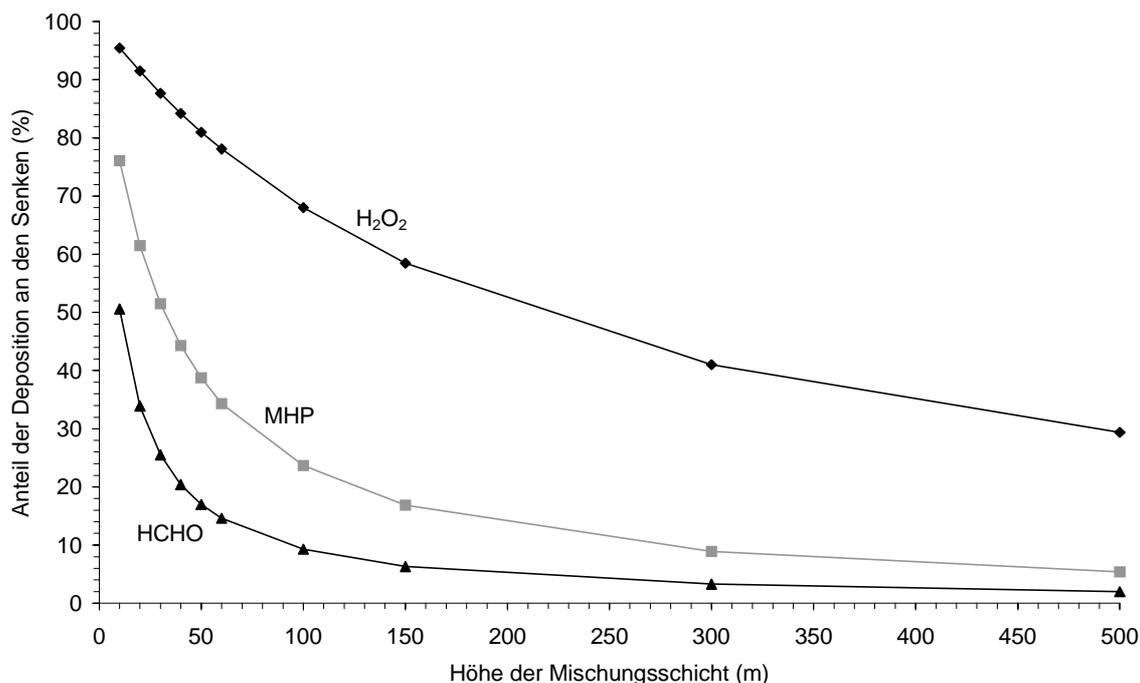


Abbildung 7.3 Anteil der Deposition an den Senken in Abhängigkeit von der Höhe der Mischungsschicht.

Es ist zu erkennen, dass der Anteil der Deposition beim Wasserstoffperoxid am größten ist. Bei einer Grenzschichthöhe von 10 m wird 98 % des Wasserstoffperoxids durch Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Bei einer Mischungsschichthöhe von 500 m sind es nur noch 30 %. Anhand dieser Sensitivitätstests wird deutlich, dass die Höhe der Mischungsschicht entscheidend ist für die Berechnung der trockenen Depositionsrate. Für die Bestimmung der Lebensdauer der Peroxide ist jedoch auch die nasse Deposition zu berücksichtigen. Besonders H_2O_2 wird auf Grund seiner hohen Henry-Konstante ($K_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10^6 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ bei -5 °C) leicht durch Hydrometeore aus der Atmosphäre entfernt. Eine quantitative Abschätzung der nassen Deposition wird auf Grund der Komplexität des Themas in dieser Arbeit nicht gemacht.

Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt wurde, kann die Höhe der Mischungsschicht an der Neumayer-Station sehr niedrig sein. Dies hat Auswirkungen auf die Deposition, die Verteilung und Ausbreitung der Spurenstoffe, wie die Sensitivitätstests mit dem photochemischen Modell zeigen konnten. Je niedriger die Mischungsschichthöhe ist, desto wirksamer ist die Deposition. Konzentrationseinbrüche bei stabiler Wetterlage

können darauf zurückgeführt werden, dass die Peroxide aus der schmalen Mischungsschicht schnell und vollständig deponiert werden.

Darüber hinaus lassen sich durch die niedrige Grenzschichthöhe auch die starken Variationen der Mischungsverhältnisse erklären. Erfolgt die Probenahme innerhalb der Mischungsschicht, so beobachtet man extrem hohe Konzentrationen, erfolgt sie darüber, können die Mischungsverhältnisse deutlich niedriger sein.

7.2.4. Ferntransporte

Bei Spurenstoff-Messungen muss immer berücksichtigt werden, dass nicht nur lokale Parameter die Mischungsverhältnisse beeinflussen, sondern dass Transportprozesse eine viel entscheidendere Rolle spielen. Im Folgenden soll daher die Möglichkeit untersucht werden, ob Peroxide zur Neumayer-Station transportiert werden können und dort die atmosphärischen Mischungsverhältnisse beeinflussen.

Lokale Parameter: Windrichtung

Der einfachste Parameter zur Beurteilung von Transportprozessen ist die lokale Windrichtung. Es muss geprüft werden, ob hohe oder niedrige Peroxid-Konzentrationen mit bestimmten Windrichtungen verbunden sind.

Untersuchungen von Kottmeier und Fay (1998) zeigen, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der an der Neumayer-Station beobachteten Windrichtung und der Herkunft der Luftmassen besteht. Zum Beispiel können Luftmassen, die aus westlichen oder östlichen Richtungen die Station erreichen, den gleichen Ursprung haben.

In den folgenden Polardiagrammen sind die H_2O_2 - und MHP-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Windrichtung aufgetragen.

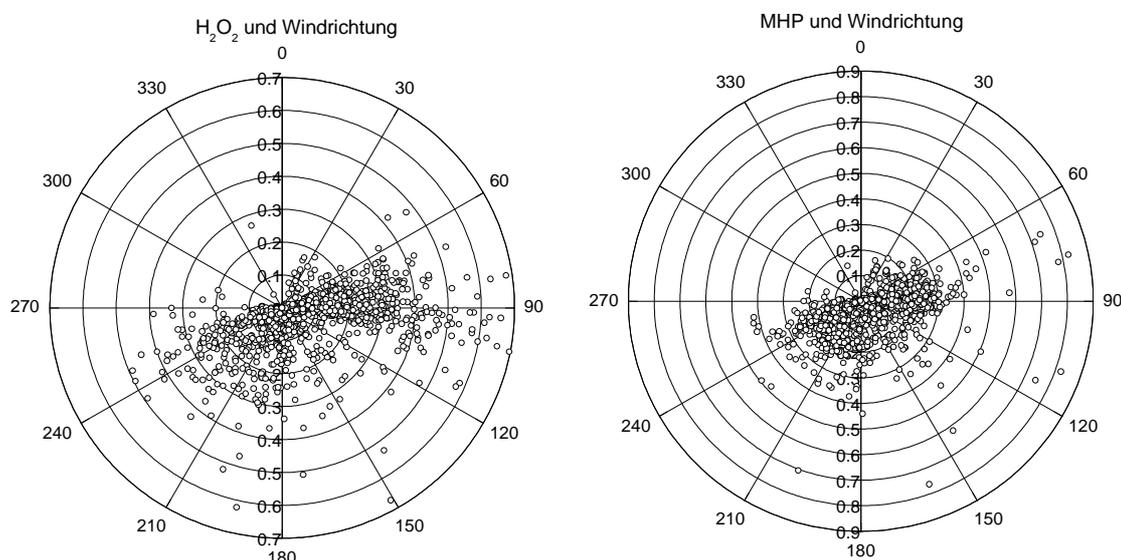


Abbildung 7.4 Auftreten bestimmter Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid in Abhängigkeit von der Windrichtung an der Neumayer-Station

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Höhe der Peroxid-Mischungsverhältnisse und Windrichtung ist in Abbildung 7.4 nicht zu erkennen. Ein absolut gesehen häufigeres Auftreten von Konzentrationen über 0.5 ppbv bei Wind aus dem Sektor um 90 Grad ist dadurch zu erklären, dass dies der Hauptwindrichtung an der Neumayer-

Station entspricht und die Winde viel häufiger aus östlichen Richtungen wehen (siehe Abbildung 3.4). Die Auftragung der Mischungsverhältnisse gegen die Windrichtung wurde zusätzlich für Sommer- und Winterwerte getrennt durchgeführt, doch auch hier konnte keine Beziehung beobachtet werden.

Es wird festgehalten, dass die Windrichtung kein geeigneter Parameter ist, um die Einflüsse verschiedener Luftmassen auf die Mischungsverhältnisse der Peroxide zu untersuchen.

Zusätzlich zum graphischen Verfahren wurde auch mathematisch versucht, eventuell vorhandene Korrelationen zwischen den Peroxid-Mischungsverhältnissen und den meteorologischen Parametern Sonnenstrahlung, Wasserdampf, Temperatur und Windrichtung zu finden. Auf Grund der Datenlücken in der Peroxid-Messreihe war es zunächst nötig, die Daten zu interpolieren. Dies wurde mit Hilfe der Akima-Interpolation realisiert, ein Verfahren zur numerischen Interpolation von Messreihen (Abdelli, 1998, Akima, 1991), das eine Verbesserung des Spline-Verfahrens darstellt. Die so erhaltenen Datenreihen wurden einer Korrelationsanalyse unterworfen. Dabei wurde zunächst das ganze Jahr, dann die Werte getrennt nach den Jahreszeiten (Frühling, Sommer, Herbst und Winter) untersucht. Betrachtet wurden die UV-Strahlung, die Temperatur in 2 m Höhe, der Wasserdampfpartialdruck und die Windrichtung. Die Korrelationskoeffizienten waren meist kleiner als 0.5, so dass auch dieses mathematische Vorgehen keinen Zusammenhang zwischen Peroxid-Mischungsverhältnissen und meteorologischen Parametern offenbarte.

Trajektorien-Analysen

Wie bereits gezeigt wurde, kann aus der Strömungslage und der an der Neumayer-Station registrierten Windrichtung nicht auf die Herkunft einer Luftmasse geschlossen werden (Kottmeier und Fay, 1998). Südliche Winde können genauso wie östliche marine Luftmassen niedrigerer Breiten heranzuführen (Kleefeld, 1998). Für die Beurteilung von Ferntransporten ist aber die Kenntnis des Luftmassenursprungs essentiell. Im diesem Abschnitt soll daher untersucht werden, ob und in welchem zeitlichen Rahmen weiträumige Spurenstoff-Transporte aus niedrigen Breiten in die Antarktis möglich sind. Dazu werden Trajektorienrechnungen herangezogen. Eine Trajektorie stellt den aus meteorologischen Messungen abgeschätzten Pfad eines infinitesimal kleinen Luftpaketes dar. Vom Deutschen Wetterdienst (DWD) werden routinemäßig 5-Tage-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer-Station erstellt, die auf dem dreidimensionalen Global-Modell des DWD basieren.

Bei der Interpretation von Trajektorien ist es jedoch wichtig, sich vor Augen zu halten, dass Trajektorien zwar helfen können, die Herkunftsregion einer Luftmasse in horizontalen Dimensionen von bis zu 1000 km zu identifizieren, dass sie jedoch immer nur so genau sind wie die meteorologischen Daten, die als Eingabeparameter für das Modell benutzt werden (Kahl, 1993). Gerade in Gebieten mit nur wenigen meteorologischen Mess-Stationen, wie in der Arktis und Antarktis, kann dies zu Problemen führen. Oft reicht auch eine Trajektorie allein nicht aus, um das Szenario befriedigend zu beschreiben. Dies ist der Fall, wenn Windscherungen auftreten, zum Beispiel auf Grund eines nahen Tiefdruckgebietes. Trajektorien der verschiedenen Höhen können dann aus entgegengesetzten Richtungen kommen. In diesem Fall ist die meteorologische Situation kompliziert und die Interpretation der Trajektorien schwierig.

Dennoch können sie wertvolle Hinweise auf den Ursprung von Luftmassen liefern, wenn man sich dieser Schwierigkeiten bewusst ist. Trajektorien berücksichtigen in der Regel auch nicht die Depositionsgeschichte einer Luftmasse, zum Beispiel die Auswaschung von Spurenstoffen durch nasse Deposition.

Für das Gebiet der Neumayer-Station existieren über einen Zeitraum von 3 Jahren Untersuchungen der 5-Tage-Rückwärtstrajektorien von Kottmeier und Fay (1998). Sie zeigen, dass eine Advektion von maritimen Luftmassen innerhalb von 2-3 Tagen leicht möglich ist. Dass selbst extrem weiträumige Transporte innerhalb kürzester Zeit erfolgen können, belegen auch die Beobachtungen von Schnell et al. (1991). Sie fanden mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien, dass Luftmassen von 65° südlicher Breite innerhalb von 3 Tagen den Südpol erreichen können, was einer Entfernung von über 2700 km entspricht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt die Trajektorien des Jahres 1997 untersucht. Anhand eines ausgewählten Beispiels soll die Situation während des antarktischen Winters an der Neumayer-Station dargestellt werden. In Abbildung 7.1 ist ein plötzlicher Anstieg der Peroxid-Mischungsverhältnisse während der Polarnacht (26. Juni 1997, 177. Tag des Jahres) zu erkennen. Innerhalb eines Tages steigen die Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid von 0.05 auf 0.15 bzw. 0.11 ppbv an. Wie bereits beschrieben, kann lokale Photochemie nicht die Ursache für diesen Anstieg sein, da sich die Sonne während dieser Zeit unterhalb des Horizontes befindet und die aktinische Strahlung nicht ausreicht, die entscheidenden Photolyse-Reaktionen ablaufen zu lassen. Statt dessen geht man davon aus, dass peroxidreiche Luftmassen aus niedrigeren Breiten advehiert werden.

Betrachtet man die 5-Tage-Rückwärtstrajektorien für den Zeitraum vom 25. bis 27. Juni, so fällt auf, dass während der Zeit ein Wechsel des Luftmassenursprungs stattgefunden hat (siehe Abbildung 7.5). Das Herkunftsgebiet der Luftmasse, die am 26. Juni die Neumayer-Station erreicht, liegt in einer sonnenbeschienenen Region östlich von Südamerika (53°S , 43°W). Die lokale Sonnenscheindauer beträgt zu diesem Zeitpunkt dort 7.5 Stunden mit einem Sonnenhöchststand von 13.7° . Unter diesen Bedingungen können durch die in Kapitel 2.2 und 2.3 beschriebenen photochemischen Reaktionen Peroxide gebildet werden, die dann, 5 Tage später, die Neumayer-Station erreichen und dort zu einem für Winterverhältnisse überraschend hohen Mischungsverhältnis führen.

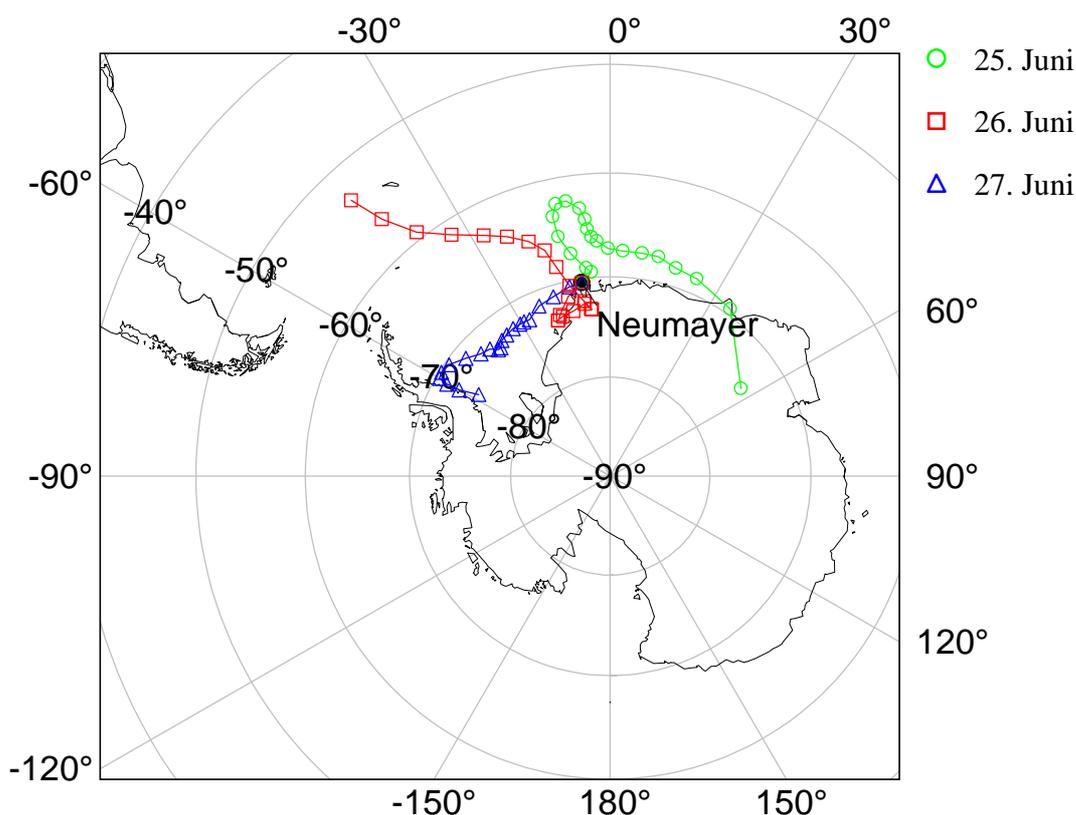


Abbildung 7.5 Verlauf der bodennahen 5-Tage-Rückwärtstrajektorien, die am 25., 26. und 27. Juni 1997 die Neumayer-Station erreichen.

Die hier präsentierte Situation stellt einen Sonderfall dar. Der Konzentrationsanstieg der Peroxide in der Polarnacht ist auffällig und kann in diesem Fall leicht durch den Antransport peroxidreicher Luftmassen erklärt werden. Zu anderen Zeiten des Jahres besteht kein signifikanter Zusammenhang zwischen Trajektorien und Peroxid-Mischungsverhältnissen. Es gibt kein typisches Mischungsverhältnis, das mit einem spezifischen Luftmassenursprung korreliert wäre. Diese Beobachtung wurde auch von Martin et al. (1997) bei ihren Untersuchungen in der marinen Grenzschicht des Atlantiks gemacht.

Vertikale Bewegung

Der Ferntransport von reaktiven Spurenstoffen verläuft in der freien Troposphäre effektiver als in der Mischungsschicht, da in der freien Troposphäre höhere Windgeschwindigkeiten herrschen und Depositionsmechanismen weniger wirksam sind. Durch die stabile Schichtung und den geringeren Wasserdampfgehalt wird die nasse und trockene Deposition unterdrückt und die atmosphärische Lebensdauer der Spurengase erhöht sich. Abbildung 7.6 zeigt den vertikalen Verlauf der Trajektorie, die am 25. Juni 1997 bodennah die Neumayer-Station erreicht. Dargestellt ist die Höhe der Luftmasse über Grund. Die Topographie der Antarktis wurde hier nicht berücksichtigt.

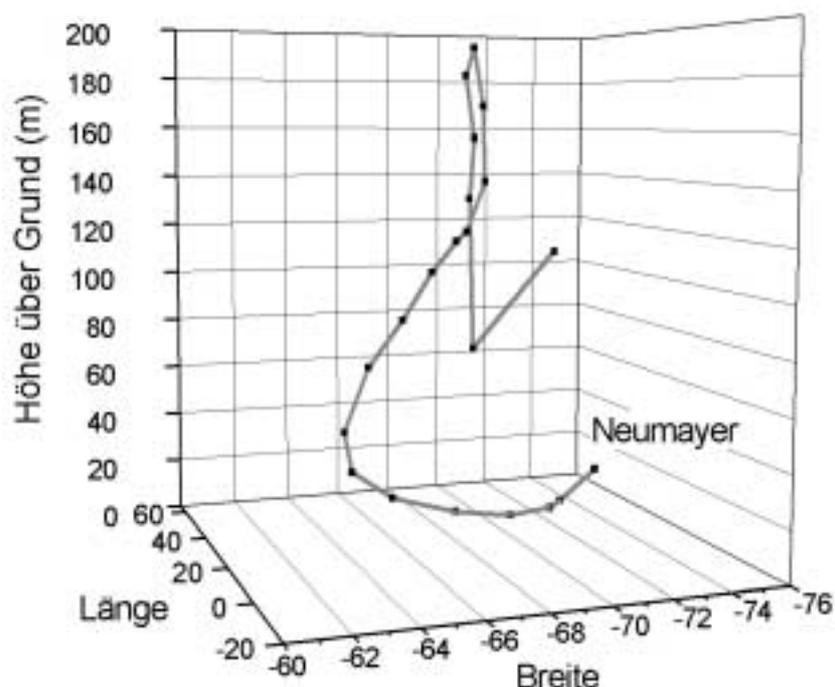


Abbildung 7.6 Vertikal-Komponente der bodennahen Trajektorie vom 25.06.97

Dabei ist zu beachten, dass die Trajektorie im antarktischen Hochland in einer Höhe von rund 2450 m ihren Ursprung hat. Sie fällt als katabatischer Wind zur See hin ab und erreicht auf Meeresebene die Neumayer-Station. Der Weg der Luftmasse verläuft während der ganzen Zeit innerhalb der planetaren Grenzschicht. Eventuell vorhandene Peroxide können daher leicht durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden.

Ganz anders verhält es sich dagegen bei der Trajektorie, die am nächsten Tag, am 26. Juni 1997 die Neumayer-Station erreicht. Ihr Ursprungsgebiet liegt in einer sonnenbeschienenen Region östlich von Südamerika. Der vertikale Verlauf der Trajektorie ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Auch hier ist nicht die absolute Höhe, sondern nur die Höhe über Grund angegeben.

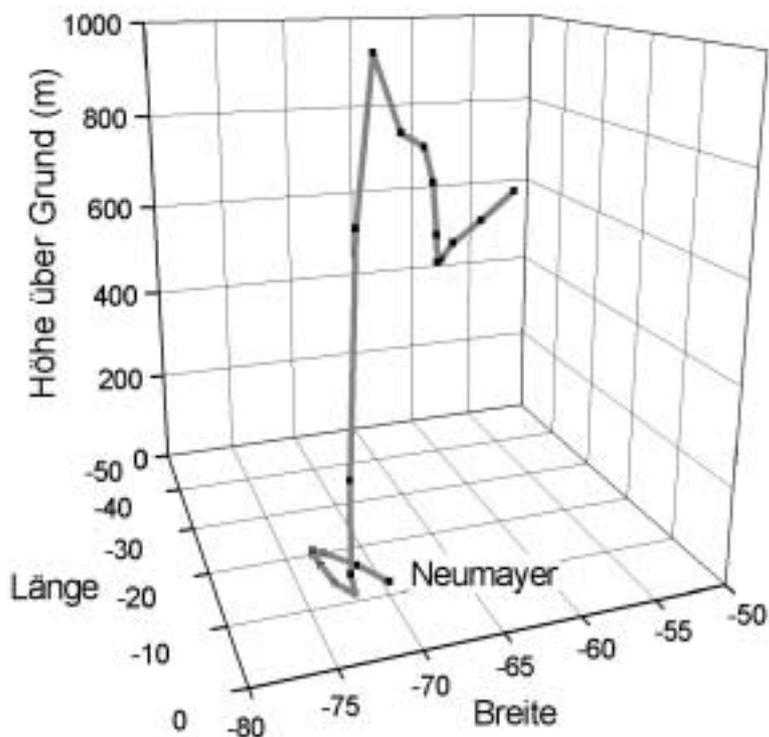


Abbildung 7.7 Vertikal-Komponente der bodennahen Trajektorie vom 26.06.97

Man sieht, dass die Trajektorie in einer Höhe von rund 600 m beginnt und auf ihrem Weg nach Süden Höhen von 950 m erreicht. Dies entspricht über dem Ozean bereits der freien Troposphäre. Vorhandene Peroxide können schneller über weite Strecken transportiert werden und unterliegen in viel geringerem Maße physikalischen Prozessen wie nasser und trockener Deposition.

Weitere Hinweise auf Ferntransporte: Tracer Radon

Für einen speziellen Fall (25. bis 27. Juni 1997) wurde gezeigt, dass Ferntransporte peroxidreicher Luftmassen die an der Neumayer-Station beobachteten Mischungsverhältnisse erklären können. Auch für die übrige Zeit des Jahres besteht die Möglichkeit, dass Luftmassen über weite Entfernungen transportiert werden können und die Spurenstoffkonzentrationen an der Neumayer-Station beeinflussen. Hinweise auf weiträumige Transporte liefert die Messung sogenannter Tracer. Durch sie lassen sich Luftmassen datieren und in Bezug auf ihren Ursprung zurückverfolgen. Seit 1983 werden Radionuklid-Messungen an der Neumayer-Station vom Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt. ^{210}Pb wird als Aerosol auf Filtern gesammelt, allerdings mit einer Sammelzeit von 14 Tagen, so dass diese Messungen nicht zur Beurteilung von kurzzeitigen Luftmassentransporten herangezogen werden können. Mit zeitlich höherer Auflösung (3 Stunden) wird ^{222}Rn gemessen. Radon ist ein inertes Gas, das der Zerfallsreihe des ^{238}U entstammt und Böden und Landflächen entweicht. Der Ozean ist praktisch keine Quelle für ^{222}Rn . Da die Halbwertszeit des ^{222}Rn nur 3,8 Tage beträgt, kann es sehr gut als Tracer für Landkontakte von Luftmassen eingesetzt werden. In der Antarktis gibt es sehr wenige eisfreie Flächen. Abgesehen von einigen Nunataks (Felsen, die aus dem Inlandeis herausragen) kommt nur die Antarktische Halbinsel als Quelle für ^{222}Rn in Betracht.

Hohe Radonkonzentrationen weisen daher auf großräumige Transporte entweder von der antarktischen Habinsel oder von Südamerika hin (Kottmeier und Fay, 1998, Wyputta, 1994). Abbildung 7.8 stellt die 1997 und 1998 im Luftchemie-Observatorium der Neumayer-Station gemessenen Radonkonzentrationen dar (I. Levin, persönliche Mitteilung).

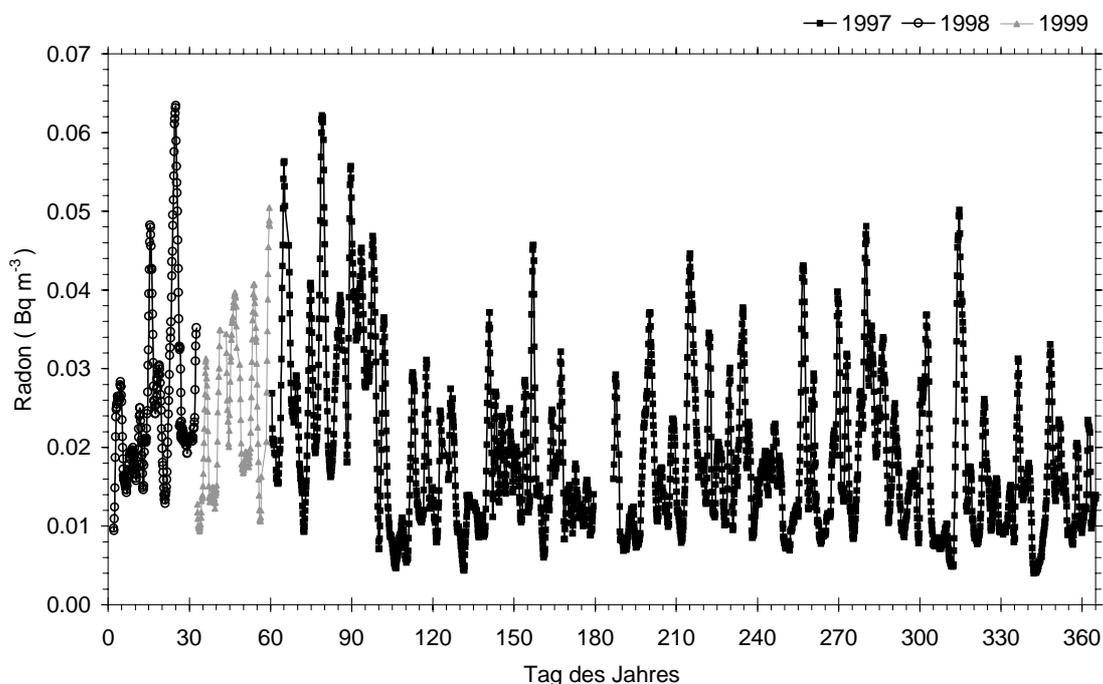


Abbildung 7.8 Radonwerte während der Messkampagnen 1997/98 und Februar 1999. Dargestellt ist das gleitende Mittel über einen Tag in Abhängigkeit von der Zeit.

Man sieht, dass die Variation der Radonkonzentration sehr hoch ist. Immer wieder kommt es zu kurzzeitigen Konzentrationsanstiegen. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Arbeiten, die sich mit Radon-Messungen an der Neumayer-Station beschäftigten, erwähnt (Wyputta, 1994). Die plötzlich auftretenden hohen Konzentrationen werden als Radonstürme bezeichnet. Definitionsgemäß gilt jedes Ereignis als Radonsturm, bei dem die Radonwerte größer sind als der Jahresmittelwert plus der zweifachen Standardabweichung. Dies ist während des Beobachtungszeitraumes 97/98 an 43 Tagen der Fall, die sich über das ganze Jahr verteilen. Radonstürme können daher als Tracer für Ferntransporte dienen und zeigen, dass Luftmassen innerhalb weniger Tage zur Neumayer-Station transportiert werden können.

7.2.5. Peroxid-Mischungsverhältnisse während des Polarwinters

Im folgenden Abschnitt soll den während des Winters beobachteten Peroxid-Mischungsverhältnissen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Sie geben erstmals Auskunft über die atmosphärenchemische Situation in der Antarktis während der Polarnacht und verdienen besondere Beachtung. Zum anderen weichen sie von den Erwartungen und Vorhersagen bisheriger Modellrechnungen merklich ab. Auf Grund einfacher Überlegungen erwartet man, dass die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien in der Dunkelheit der Polarnacht stark zurückgehen. Sie werden direkt oder indirekt durch die Reaktionen von OH-Radikalen gebildet, die selbst unter dem

Einfluss von UV-Strahlung in der Atmosphäre produziert werden. Im polaren Winter geht die UV-Strahlung jedoch auf Null zurück (siehe Abbildung 7.1). Man erwartet daher, dass auch die Konzentration der OH-Radikale drastisch sinkt und mit ihr die Mischungsverhältnisse der Peroxide.

In der Literatur wurden außer von de Serves (1994) keine Peroxiddaten für den polaren Winter publiziert. Es gibt jedoch verschiedene andere Ansätze, die von in Eis- und Firnkernen gemessenen Peroxid-Konzentrationen ausgehen und auf dieser Grundlage versuchen atmosphärische Mischungsverhältnisse abzuschätzen (McConnell et al., 1997b, van Ommen und Morgan, 1996). Eine Schwierigkeit stellt dabei die Kenntnis der Transfer-Funktion für Peroxide von der Atmosphäre in den Schnee dar. Hier ist der Kenntnisstand bislang noch lückenhaft. Untersuchungen dazu wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt (Hutterli et al., 2001, McConnell et al., 1998, Bales und Choi, 1996, Conklin et al., 1993a, Sigg et al., 1992). Dabei werden hauptsächlich zwei Prozesse für den Übergang der Peroxide von der Atmosphäre in den Schnee diskutiert. Erstens eine Kokondensation, ein Vorgang, bei dem Wasser und Wasserstoffperoxid im gleichen molaren Verhältnis ausfrieren, in dem sie in der Atmosphäre vorhanden sind. Dies führt dazu, dass die gefrorenen Partikel die gleiche molare Zusammensetzung wie die Atmosphäre zum Zeitpunkt des Niederschlagsereignisses besitzen. Als zweite Möglichkeit wird eine Verteilung des H_2O_2 zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase gemäß dem Henry'schen Gesetz diskutiert. Diese Annahme setzt voraus, dass flüssiges Wasser an der Oberfläche der Schneekristalle vorhanden ist. Bei den Temperaturen, die im Sommer an der Neumayer-Station herrschen (-5 bis -10 °C), ist das Vorhandensein einer flüssigen Phase auf den Schneekristallen gut möglich. Durch den hohen Seesalz-Anteil im Aerosol an der Neumayer-Station (850 ng m^{-3} , Wagenbach et al., 1998) enthält auch der Schnee viel Seesalz. Während der Schneemetamorphose wandern diese Verunreinigungen an die Oberfläche der Schneekörner und vermögen dort eine Sole zu bilden, die zu einer Erniedrigung des Gefrierpunktes führt (Brimblecombe und Conklin, 1996), so dass auch bei tiefen Temperaturen noch eine flüssige Schicht existieren kann. Bei den extrem tiefen Temperaturen während der Polarnacht (bis zu -40 °C) ist damit jedoch nicht zu rechnen. Auf Grundlage der beiden Prozesse von Kokondensation und Henry-Verteilung prognostizieren van Ommen und Morgan (1996) für die zentrale Antarktis (Law Dome) Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse von 0.01 ppbv im Winter und 0.12 bzw. 0.80 ppbv im Sommer. Im Winter sind die Vorhersagen für beide Prozesse fast gleich. Im Sommer hingegen weichen die Ergebnisse durch die starke Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten deutlich voneinander ab.

Die im Winter an der Neumayer-Station gemessenen Mischungsverhältnisse für H_2O_2 sind im Vergleich zu den eben beschriebenen Modellrechnungen deutlich höher. Im Winter 1997 wurden im Mittel 0.05 bis 0.09 ppbv H_2O_2 beobachtet. An einzelnen Tagen betragen die Mischungsverhältnisse sogar bis zu 0.20 ppbv und erreichten damit Sommerniveau. Da lokale Photochemie als Quelle der Peroxide auf Grund der fehlenden Sonnenstrahlung ausscheidet, geht man davon aus, dass die Peroxid-Mischungsverhältnisse während des Winters hauptsächlich durch Transportvorgänge beeinflusst werden. In Kapitel 7.2.4 konnte gezeigt werden, dass Luftmassen aus niedrigeren Breiten häufig und während des gesamten Jahres zur Neumayer-Station transportiert werden. Kommt es im polaren Winter zur Advektion peroxidreicher Luft-

massen, so beträgt die Lebensdauer von H_2O_2 und MHP auf Grund der geringen aktinischen Strahlung einige Tage und die Mischungsverhältnisse bleiben hoch. Erst nach einiger Zeit oder einem Luftmassenwechsel gehen die atmosphärischen Konzentrationen wieder zurück. Eine einfache Abschätzung unterstützt diese Aussagen. Nimmt man eine marine H_2O_2 -Hintergrundkonzentration von rund $c_{\text{marin}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.16$ ppbv im Juli an (Ayers et al., 1996) und eine Lebensdauer von $\tau_{\text{Polarnacht}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 7$ Tage (siehe Kapitel 7.2.2), dann ist nach 7 Tagen die H_2O_2 -Konzentration in dieser Luftmasse auf $c_{\text{marin}}/e = 0.160$ ppbv / 2.718 = 0.059 ppbv zurückgegangen. Dieses Ergebnis entspricht sehr gut dem mittleren H_2O_2 -Mischungsverhältnis von 0.054 ppbv, das an der Neumayer-Station während des Winterhalbjahres beobachtet wurde. Es zeigt, dass wenige Transportereignisse während der Polarnacht die atmosphärischen Mischungsverhältnisse bestimmen und Konzentrationen verursachen können, die weit über denen liegen, die von photochemischen Modellen vorhergesagt werden.

Anhand der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Fallstudie konnte gezeigt werden, dass während der Polarnacht Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid in niedrigen sonnenbeschienenen Breiten photochemisch erzeugt und in die Antarktis transportiert werden können. Die Lebensdauer der Verbindungen ist mit 7 Tagen (im Dunklen) groß genug, um weiträumige Transporte zuzulassen. Diese finden vorwiegend in der freien Troposphäre statt. Hierdurch verringert sich, wie Modellrechnungen zeigen, der Einfluss der Deposition und die Lebensdauer der Peroxide steigt. Trajektorienrechnungen belegen ferner, dass Luftmassen aus der Nähe von Südamerika innerhalb von 3-5 Tagen die Antarktis erreichen können. An einem ausgewählten Beispiel wurde gezeigt, dass Luftmassen, die bodennah an der Neumayer-Station eintreffen, zuvor in Höhen von rund 1000 m transportiert wurden. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Antarktis während des Winters sehr effektiv durch den polaren Vortex abgeschlossen wird. Dieser Luftwirbel entsteht durch die negative Netto-Strahlungsbilanz bei nachlassender Sonnenstrahlung. Das Energie-defizit wird durch atmosphärischen Wärmetransport aus mittleren Breiten ausgeglichen, der sich auf Grund der Corioliskraft in einen Wirbel rund um den Südpol wandelt. Luftmassen aus niedrigeren Breiten können nur dann in die Antarktis vordringen, wenn die Stabilität des Vortex nachlässt oder der Wirbel in den bodennahen Luftschichten nicht sehr ausgeprägt ist. Dass dies passieren kann, zeigen die untersuchten Trajektorien und die erhöhten Peroxid-Mischungsverhältnisse während der Polarnacht.

7.3. Das Verhältnis zwischen MHP und H_2O_2

Wie bereits in Abschnitt 4.8 dargestellt, wird das Signal des Katalase-Kanals vollständig dem Methylhydroperoxid zugerechnet, da HPLC-Messungen (Weller, et al., 2000) gezeigt haben, dass in der ungestörten marinen Atmosphäre keine anderen organischen Peroxide in nachweisbarer Konzentration vorhanden sind. Im Mittel wurden an der Neumayer-Station 0.19 ± 0.10 ppbv MHP im Sommer und 0.09 ± 0.05 ppbv im Winter beobachtet. Im Folgenden soll nun das Verhältnis zwischen Methylhydroperoxid und Gesamtperoxiden $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP})$ betrachtet werden. Im Vergleich mit Untersuchungen anderer Gruppen in der kontinentalen Troposphäre (Jackson und Hewitt, 1996, Barth et al., 1989, Heikes et al., 1987) ist das an der Neumayer-Station im Mittel gemessene Verhältnis von $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP}) = 0.57 \pm 0.26$ (Bereich:

0.1 bis 1.0) sehr viel größer. Abbildung 7.9 zeigt die starke Variation des Verhältnisses während des Jahres.

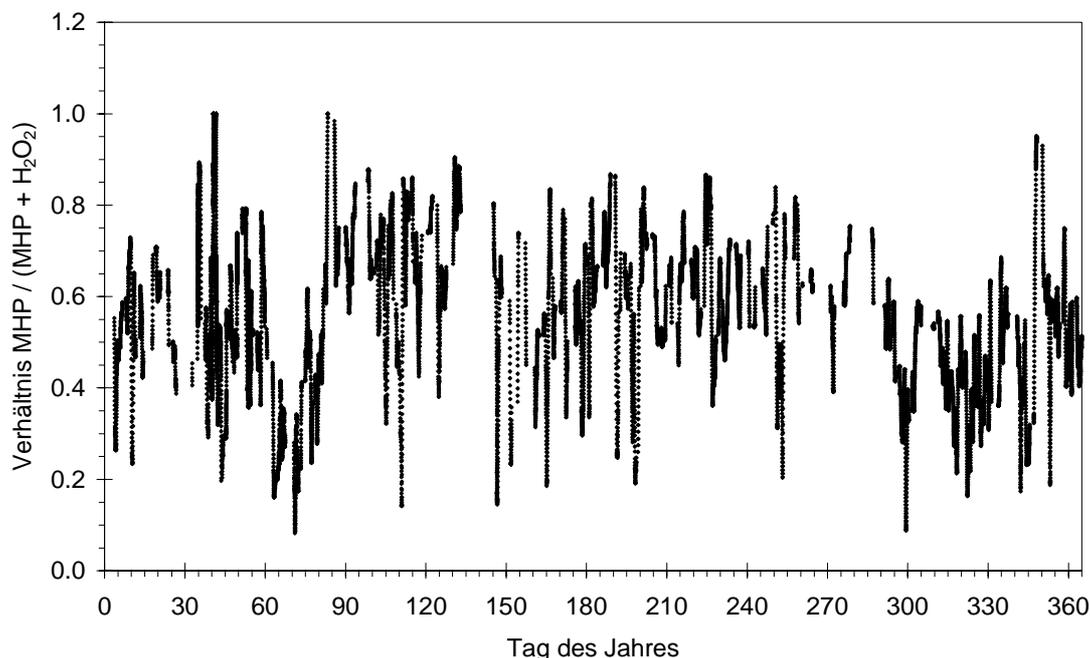


Abbildung 7.9 Anteil von MHP an den Gesamtperoxiden, dargestellt ist das Verhältnis zwischen MHP und der Summe aus H_2O_2 und MHP in Abhängigkeit von der Zeit

Bei Schiffsmessungen auf dem Atlantik zwischen $48^\circ N$ und $35^\circ S$ (Weller et al., 2000) wurde ein Verhältnis von 0.32 ± 0.12 (Bereich: 0.1 bis 0.6) und zwischen $54^\circ N$ und $51^\circ S$ (Slemr und Tremmel, 1994) von 0.48 ± 0.14 (Bereich: 0.17 bis 0.98) ermittelt. Flugzeugmessungen über dem westlichen Nordpazifik ergaben Werte von 0.58 (Heikes et al., 1996a), während über dem nordamerikanischen Kontinent viel kleinere Verhältnisse von rund 0.1 (Barth et al., 1989, Heikes et al., 1987) beobachtet wurden. Untersuchungen in Europa zeigten ein etwas höheres $MHP / (H_2O_2 + MHP)$ Verhältnis. Fels und Junkermann (1994) beobachteten in den Bayerischen Alpen Verhältnisse von 0.35 – 0.58, während Jackson und Hewitt (1996) in Portugal 0.05 - 0.37 fanden. Flugzeugmessungen über dem Südatlantik, Brasilien und dem südlichen Afrika während der TRACE-A-Kampagne (Lee et al., 1997, 1998) zeigten unterschiedliche Verhältnisse, je nach Ursprung der Luftmassen. $MHP / (H_2O_2 + MHP)$ Verhältnisse von rund 0.2 wurden über Kontinenten beobachtet, während für marine Luftmassen typischerweise doppelt so hohe Werte beobachtet wurden. Die höchsten Verhältnisse konnten an der Neumayer-Station und in abgelegenen marinen Gebieten gefunden werden.

Die Depositionsrates, trockene und nasse Deposition zusammen genommen, ist sehr unterschiedlich über Land, Meer und Eis. Besonders die trockene Deposition über dem Ozean, der eine der wichtigsten Senken für wasserlösliche Verbindungen ist, führt zu einer Verarmung von H_2O_2 gegenüber dem schlechter löslichen MHP in der Atmosphäre (Weller und Schrems, 1993). Die unterschiedliche Herkunft der Luftmassen erklärt die an der Neumayer-Station beobachteten Schwankungen des $MHP / (H_2O_2 + MHP)$ Verhältnisses.

Die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Daten zeigen, dass H_2O_2 im Vergleich zu MHP bevorzugt über dem Ozean deponiert wird: Luftmassen, die vor Erreichen der Neumayer-Station das Meer passieren, zeigen ein deutlich höheres MHP-Verhältnis als Luftmassen, die aus dem Inneren der Antarktis kommen.

Dies soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Am 7. September 1997 wird ein $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP})$ Verhältnis zwischen 0.3 und 0.7 beobachtet. Die entsprechende Trajektorie (rote Quadrate in Abbildung 7.10) zeigt die Advektion mariner Luftmassen. An den Tagen davor und danach wird ein höheres $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP})$ beobachtet.

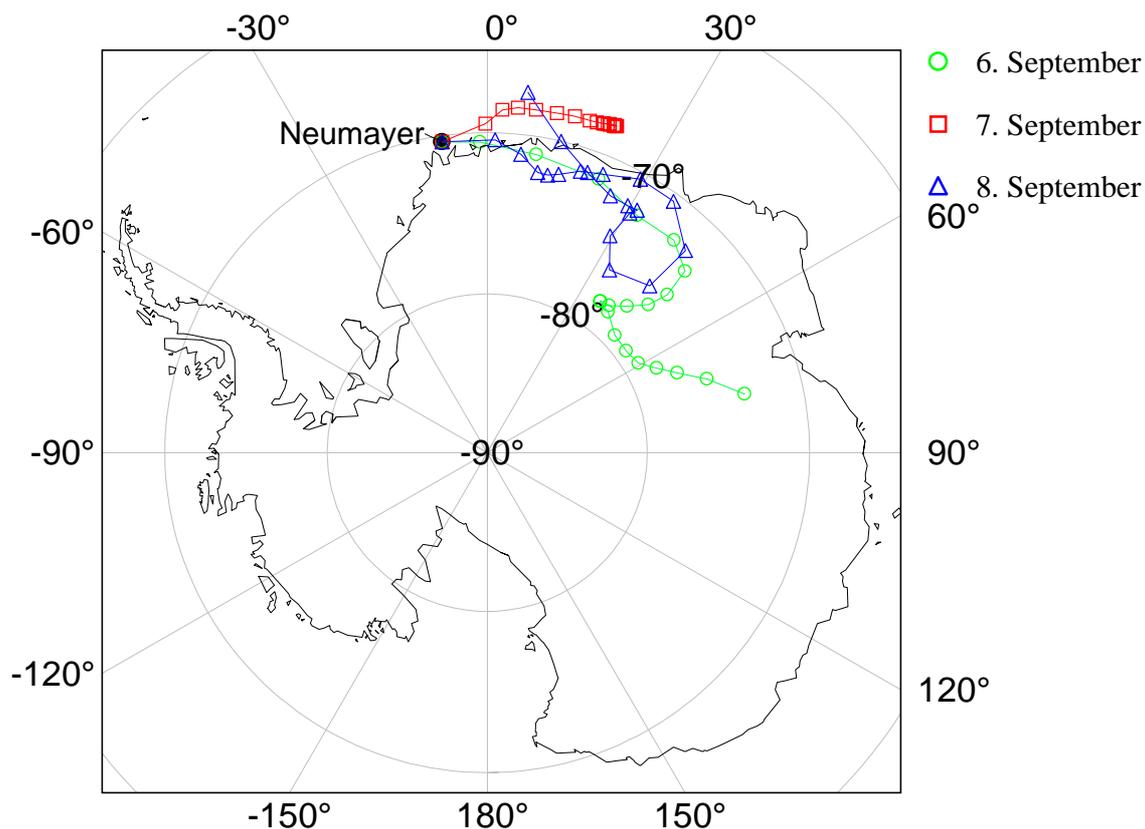


Abbildung 7.10 Rückwärtstrajektorien für 5-Tage vom 6. bis 8. September 1997

Ursache hierfür ist die höhere Depositionsrates von Wasserstoffperoxid über dem Meer. Die Henry-Konstante von MHP ist 500 mal kleiner als die von H_2O_2 (berechnet für -10°C nach den Gleichungen 4.1 und 4.2), so dass es weniger leicht ausgewaschen wird. Offene Wasserflächen stellen daher bessere Senken für H_2O_2 als für MHP dar. Zum Zeitpunkt des betrachteten Ereignisses, Anfang September, ist die Meereisausdehnung in der Antarktis am größten (siehe Abbildung 3.8). Die Trajektorie vom 7. September verläuft daher höchstwahrscheinlich über Meereis. Offene Wasserstellen, Polynjas, sind jedoch auch zu diesem Zeitpunkt vorhanden und stellen eine Senke für H_2O_2 dar. Man nimmt außerdem an, dass sich die Depositionsrates von H_2O_2 über Meereis deutlich von der über Schelfeis unterscheidet. Das Meereis weist einen höheren Salzgehalt und durch seine Zerklüftung auch eine viel größere Oberfläche auf, so dass die Deposition über dem Meereis begünstigt sein müsste. Die Luftmasse kann zudem an H_2O_2 verarmen, wenn sie auf ihrem Weg über den Süd-Atlantik das Frontensystem eines Tiefdruckgebietes passiert. Das Verhältnis $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP})$ kann daher dazu

benutzt werden, erste Hinweise auf den Ursprung einer Luftmasse zu liefern. Luftmassen mariner Herkunft sollten ein etwas höheres $\text{MHP} / (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MHP})$ Verhältnis aufweisen als kontinentale Luftmassen. Für die Neumayer-Station kann aus dem in Abbildung 7.9 dargestellten Verhältnis geschlossen werden, dass sowohl marine als auch kontinentale Luftmassen die Station erreichen.

7.4. Saisonale Variation der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse

Vieles, was in den vorangehenden Abschnitten über die jahreszeitliche Variabilität der Peroxide gesagt wurde, gilt auch für das Formaldehyd. Wie bei den Peroxiden ist die Dynamik der atmosphärischen Formaldehyd-Mischungsverhältnisse von verschiedenen Parametern abhängig, die aber keine signifikante Korrelation mit den beobachteten Mischungsverhältnissen zeigen. Neben der aktinischen Strahlung sind dies die Konzentrationen des Vorläufers Methan, bzw. anderer Kohlenwasserstoffe, deren photochemischer Abbau die Bildung von Formaldehyd zur Folge hat. Ebenso ist der in der Luft vorhandene Wasserdampf von Bedeutung, da er bei der Bildung der OH-Radikale eine Rolle spielt, die ihrerseits wieder den Abbau der Kohlenwasserstoffe zu HCHO bedingen. In den folgenden Abschnitten sollen die an der Neumayer-Station beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse zunächst mit denen anderer Autoren in polaren Regionen verglichen werden. Danach wird der Zusammenhang mit der aktinischen Strahlung, Wasserdampf und mit den Vorläufersubstanzen wie Methan und Ethen und Propen untersucht werden. Die Bedeutung von Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche für das HCHO-Budget wurde gerade in der letzten Zeit immer wieder betont (Hutterli et al., 1999, Sumner und Shepson, 1999, Couch et al., 2000). Depositions- und Emissionsprozesse spielen vermutlich auch an der Neumayer-Station eine Rolle, wie Ergebnisse aus Schneeproben und Modellrechnungen zeigen. Zur Untersuchung der winterlichen HCHO-Mischungsverhältnisse werden unter anderem Messungen des Satelliten GOME und des dreidimensionalen Harvard-Modells (*GEOS-CHEM*) herangezogen, mit dem großräumige Transporte untersucht werden können.

7.5. Vergleich von Formaldehyd-Messungen in polaren Regionen

Abbildung 7.11 stellt den beobachteten Jahresgang des Formaldehyds an der Neumayerstation dar. Man sieht, dass die Konzentrationen während des Sommerhalbjahres (16. September bis 31. März) deutlich höher sind als im Winterhalbjahr (1. April bis 15. September). Im Mittel werden während des Winters 0.15 ± 0.12 ppbv beobachtet, während es im Sommer 0.36 ± 0.20 ppbv sind (siehe Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6 Vergleich beobachteter Formaldehyd-Mischungsverhältnisse in polaren Regionen

Messort	Literatur	Messperiode	Atmo. HCHO-Konzentrationen (ppbv)
Alert, Kanada (82.5°N, 62.3°W)	de Serves, 1994	29. Jan. – 16. Feb 1992	0.1 – 0.7
		2. – 18. April 1992	0.03 – 0.6
Alert, Kanada (82.5°N, 62.3°W)	Sumner und Shepson, 1999	Feb. – 15. März 1998	0.078 – 0.372
		15. – 26. April 1998	0.052 – 0.690
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	Fuhrer et al., 1996	Juni 1993, Juni 1994	0.2 – 0.6
Summit, Grönland (72.2°N, 37.8°W)	Hutterli et al, 1999	Juni 1996	0.1 – 0.45
Dronning Maud Land, Antarktis (73 – 76°S, 12 – 9°W)	Fuhrer et al., 1996	Dez. 1993 – Jan. 1994	0.2 – 0.3
Neumayer, Antarktis (70.1°S, 8.0°W)		April – Sept. 1997	Mittel 0.15 ± 0.12 Bereich: <0.03 – 0.40
		Sept. 1997 – März 1998 und Feb. 1999	Mittel 0.36 ± 0.20 Bereich: 0.10 – 0.70

Die einzigen Messungen während der Polarnacht wurden in der Arktis in Alert (Kanada) durchgeführt. Sumner und Shepson (1999) beobachteten dort während 24-stündiger Dunkelheit Mitte Februar Formaldehyd-Mischungsverhältnisse zwischen 0.078 und 0.372 ppbv. De Serves (1994) berichtet, dass die HCHO-Konzentrationen in der Zeit vom 26. Januar bis 15. Februar zwischen 0.1 und 0.7 ppbv betrug mit einem Mittelwert von 0.4 ppbv. An der Neumayer-Station wurden während der Polarnacht (19. Mai bis 27. Juli) 0.128 ± 0.093 ppbv beobachtet. Die Werte lagen dabei zwischen 0.030 (Nachweisgrenze) und 0.655 ppbv. Die höchsten Messwerte bei de Serves (1994) lagen bei 0.7 ppbv und waren immer mit einer Advektion kontinentaler Luftmassen verbunden, erkennbar an den erhöhten ²²²Radon-Werten. Die Arktis ist im Gegensatz zur Antarktis von vielen hochindustrialisierten Ländern umgeben. Primäre und sekundäre Formaldehyd-Quellen in Sibirien werden von de Serves (1994) und Sumner und Shepson (1999) für die hohen HCHO-Werte während der Polarnacht verantwortlich gemacht. Auch sollte die Variabilität der HCHO-Mischungsverhältnisse auf Grund der Nähe der anthropogenen Quellen in der Arktis größer sein als in der Antarktis.

Die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse, die während des Sommerhalbjahres an der Neumayer-Station beobachtet wurden, stimmen sehr gut mit den Messungen in anderen polaren Regionen überein.

7.5.1. Formaldehyd-Produktion: UV-Strahlung und Wasserdampf

Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, wird Formaldehyd in der sauberen Atmosphäre durch Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit Methan gebildet. Die OH-Konzentration ist abhängig von der einfallenden aktinischen Strahlung und dem in der

Luft vorhandenen Wasserdampf. Daher sollte auch HCHO einen Zusammenhang mit diesen beiden Größen zeigen.

Als Maß für die aktinische Strahlung kann die am meteorologischen Observatorium der Neumayer-Station beobachtete UV-Strahlung angesehen werden. Abbildung 7.11 zeigt den Jahresgang der UV-Strahlung zusammen mit den HCHO-Mischungsverhältnissen. Datenlücken in der HCHO-Messreihe sind darauf zurückzuführen, dass der Formaldehyd-Analysator nur zeitweise betrieben wurde. Ebenfalls dargestellt in Abbildung 7.11 ist die Variation des Wasserdampfpartialdrucks in der Atmosphäre.

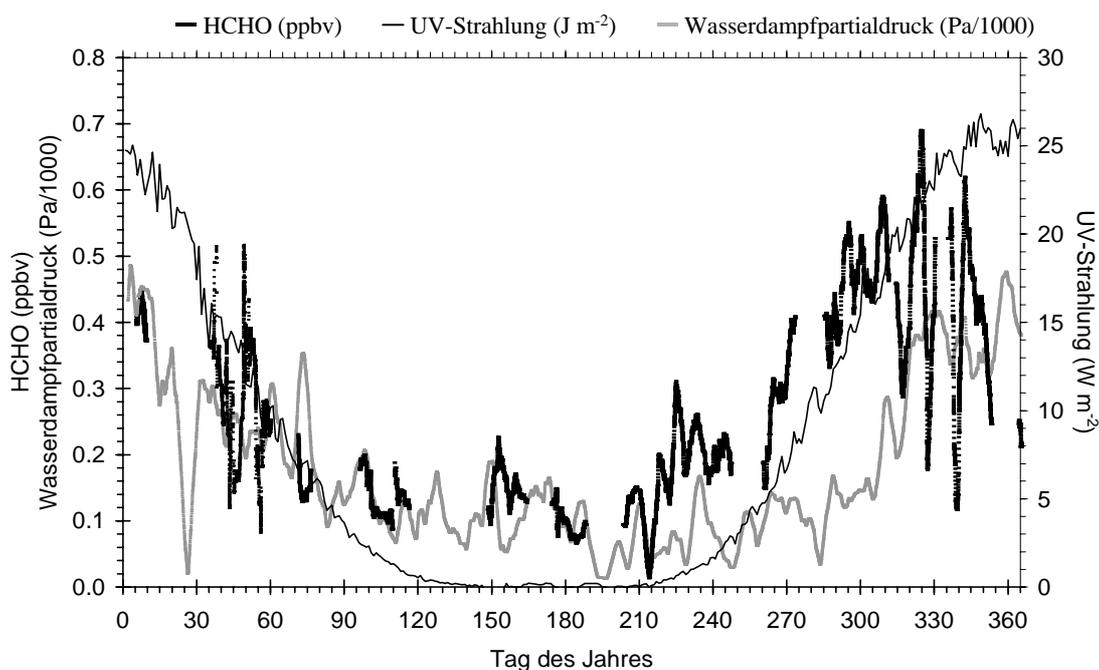


Abbildung 7.11 Jahresgang der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse, der UV-Strahlung und des Wasserdampfpartialdrucks 1997

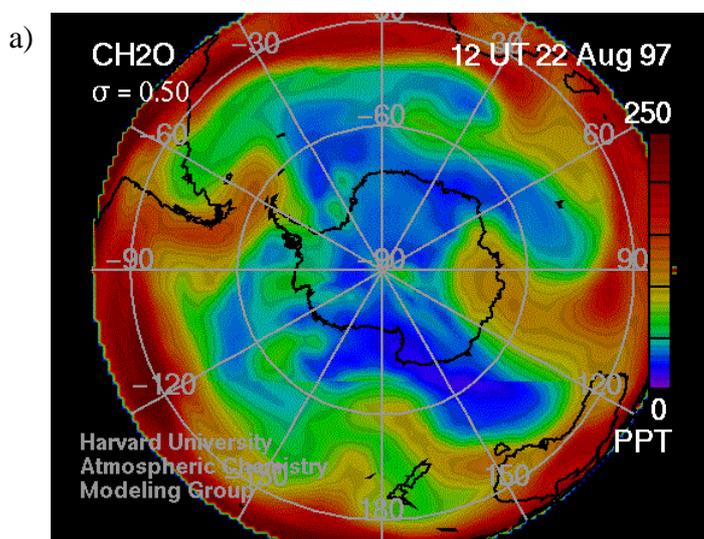
Man sieht, dass das Minimum der HCHO-Mischungsverhältnisse mit dem Minimum der UV-Strahlung zusammenfällt. Die HCHO-Konzentrationen gehen jedoch auch in der polaren Nacht (139. bis 208. Tag des Jahres) nicht auf Null zurück. Im Sommer, wenn die UV-Strahlung hoch ist, nehmen auch die Formaldehyd-Konzentrationen wieder zu. Es fällt auf, dass Ende November und Anfang Dezember die kurzzeitigen Konzentrationsvariationen besonders groß sind. Einen ähnlichen Jahresverlauf zeigt der Wasserdampfpartialdruck. Er ist in den Sommermonaten ebenfalls höher, zeigt aber stärkere Variationen als die UV-Strahlung.

Wie bei den Peroxiden nimmt man an, dass die aktinische Strahlung die HCHO-Mischungsverhältnisse während des Sommers beeinflusst. Da aber zusätzlich auch andere Faktoren die HCHO-Bildung bestimmen kann keine zwingende Korrelation gefunden werden. Berechnete Korrelationskoeffizienten zwischen HCHO-Mischungsverhältnissen und UV-Strahlung sind im antarktischen Herbst und Frühling am größten, erreichen jedoch nur Werte von 0.64 bzw. 0.59. Die HCHO-Mischungsverhältnisse während des Winters sind, auf Grund der Polarnacht, nicht durch lokale Photochemie geprägt. Im Dunklen beträgt die Lebensdauer von Formaldehyd 160 Tage (de Serves, 1994). Wie bei den Peroxiden sind daher Ferntransporte formaldehydreicher Luftmassen aus niedrigeren Breiten sehr gut möglich, die auch im Winter zu Mischungs-

verhältnissen von bis zu 0.2 ppbv führen können. Hinweise, dass diese Ferntransporte stattfinden und auch die HCHO-Mischungsverhältnisse beeinflussen können, liefern Modellergebnisse.

7.5.2. Modellergebnisse des dreidimensionalen Harvard-Modells

Um photochemische Prozesse unter Berücksichtigung atmosphärischer Transportvorgänge modellieren zu können, muss man von einfachen null- und eindimensionalen Modellen zu aufwendigeren dreidimensionalen Modellen übergehen. Ein Beispiel dafür ist das Harvard-*GEOS-CHEM*-Modell (Bey et al., 2001). Es handelt sich dabei um ein globales 3-D-Modell der troposphärischen Chemie, das durch die meteorologischen Beobachtungen des Goddard Earth Observing Systems (GEOS) der NASA angetrieben wird¹. Die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse für das Jahr 1997 wurden von R. V. Martin (Harvard-Universität) modelliert. Dabei wurden die HCHO-Konzentrationen alle 4 Stunden für zwei verschiedene Druckflächen (99 % und 50 % des Bodendrucks, dies entspricht rund 60 bzw. 4500 m Höhe) berechnet. Die einzelnen Bilder wurden zu einer Videoanimation zusammengeführt, die die saisonale Variation des Formaldehyds sehr gut darstellt. Es fällt auf, dass das Modell während des Winters für die untere Druckfläche vereinzelt Bereiche mit geringfügig erhöhten HCHO-Mischungsverhältnissen (rund 0.09 pptv) zeigt. Betrachtet man die Modellergebnisse zur entsprechenden Zeit für die höhere Druckfläche, sieht man, dass sich, von Südamerika ausgehend, Luftmassen mit weitaus höheren HCHO-Mischungsverhältnissen (0.150 pptv) abschnüren und die Antarktis erreichen. Dies ist ein sehr guter Hinweis darauf, dass Formaldehyd in der freien Troposphäre transportiert und dann durch vertikalen Transport in die Antarktis eingetragen wird. Die folgende Abbildung zeigt eine solche Situation. Im Verlauf von 2 Tagen erreicht die von Südamerika kommende Luftmasse die Antarktis.



¹ Weitere Informationen über das Modell können im Internet unter http://www.as.harvard.edu/chemistry/trop/geos/geos_model.html abgerufen werden.

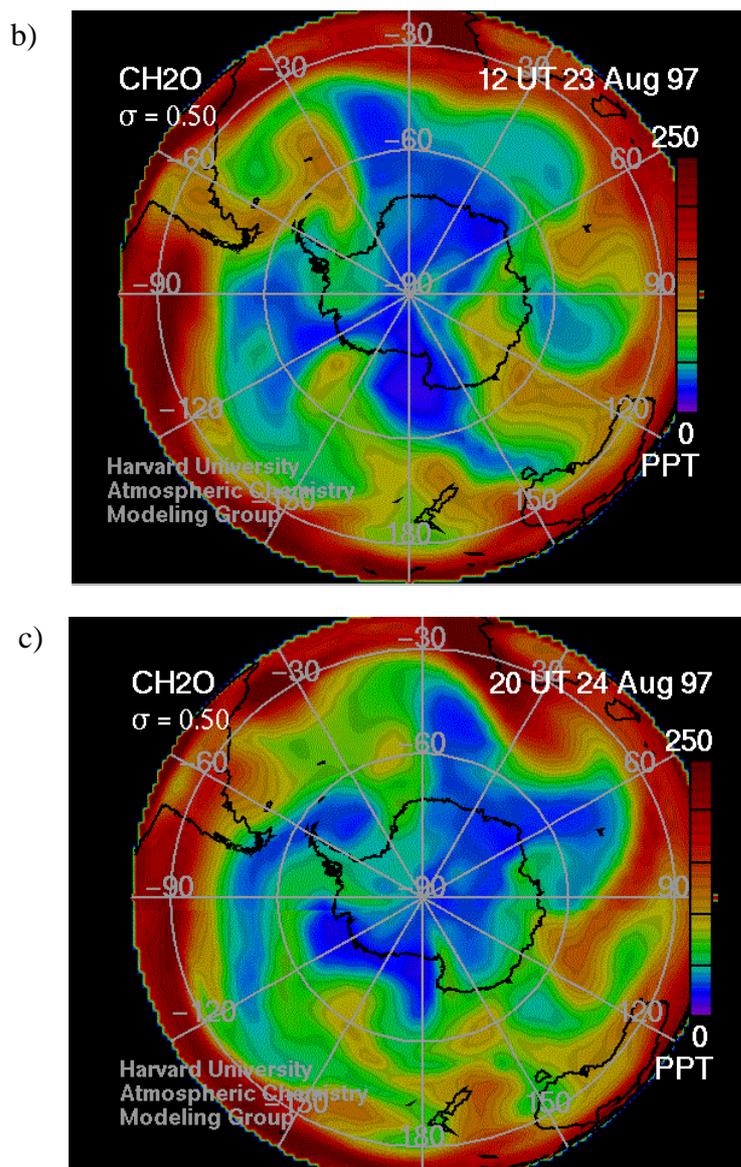


Abbildung 7.12 Mit dem dreidimensionalen GEOS-CHEM-Modell berechnete HCHO-Mischungsverhältnisse am 22., 23. und 24. August 1997 in einer Höhe von 4500 m (freie Troposphäre).

Man erkennt in Abbildung 7.12a, dass sich formaldehydreiche Luftmassen von Südamerika kommend durch die Drake Passage entlang des 60. Breitengrades bewegen. In Abbildung 7.12b ist zu sehen, dass sich die Luftmasse in die Weddellsee verbreitert, bevor sie schließlich auf Höhe der Neumayer-Station den antarktischen Kontinent erreicht (Abbildung 7.12c). Tatsächlich wurden am 24. August 1997 Formaldehyd-Mischungsverhältnisse von bis zu 0.42 ppbv gemessen.

Einen Hinweis darauf, dass tatsächlich ein Transport von der freien Troposphäre in die bodennahe Grenzschicht stattgefunden hat, liefert die Analyse der Trajektorien-Vertikalkomponente. Die Luftmasse, die am 24. August die Neumayer-Station erreicht, stammt aus einer Höhe von 2500 m (siehe Abbildung 7.13).

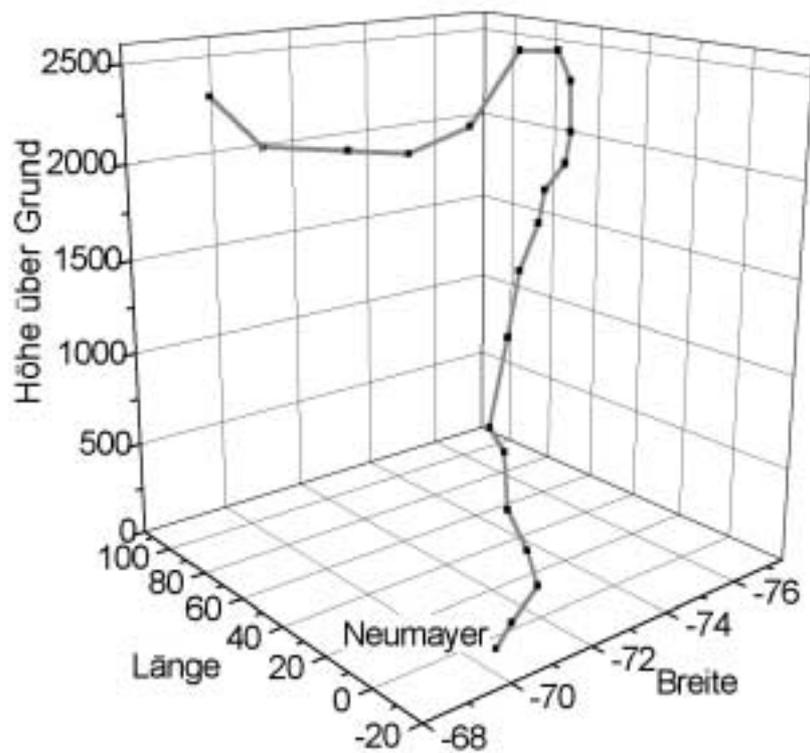


Abbildung 7.13 Vertikal-Komponente der bodennahen Trajektorie vom 24.08.97

Im Gegensatz zur 495 hPa Druckfläche zeigt die 980 hPa Druckfläche keine erhöhten HCHO-Mischungsverhältnisse (siehe Abbildung 7.14).

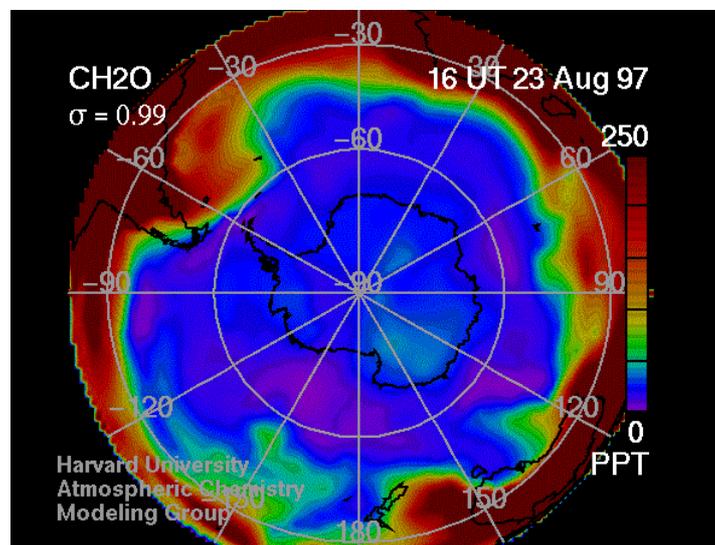


Abbildung 7.14 Modellerte bodennahe HCHO-Mischungsverhältnisse am 23. 08.97

Laut Modell sollten rund 0.05 pptv in der Nähe der Neumayer-Station zu beobachten sein, statt dessen sind es jedoch 0.42 ppbv. Eine Ursache hierfür könnte in der geringen Grenzschichthöhe liegen, denn während die Messungen bodennah (8 m über der Schneeoberfläche) durchgeführt wurden, beziehen sich die Modellergebnisse auf eine Höhe von rund 60 m.

Außerdem werden darüber hinaus von photochemischen Modellen meist kleinere HCHO-Mischungsverhältnisse berechnet als beobachtet werden. Auch eigene Modellrechnungen mit dem nulldimensionalen Harvard-Modell führten stets zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Mischungsverhältnisse. Ähnliches wird von anderen Autoren berichtet (Frost et al., 2001, Jaeglé et al., 1999, Hutterli et al., 1999, Ayers et al., 1997, Lowe und Schmidt, 1983). Möglicherweise existieren zusätzliche Formaldehydquellen, die im Modell fehlen oder bislang nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

7.5.3. Diskrepanzen zwischen Formaldehyd-Messungen und Modellrechnungen: Zusätzliche Quellen für Formaldehyd

Höhere Kohlenwasserstoffe

In marinen Reinluftgebieten wird die Bildung von Formaldehyd fast ausschließlich auf die Photooxidation des natürlich vorkommenden Methans zurückgeführt. Mit einer Lebensdauer von rund 7.5 Jahren kann es sich leicht global verteilen (Ehhalt, 1999) und ein fast konstantes Mischungsverhältnis in der Troposphäre der Südhemisphäre von 1750 ppbv erreichen. Für die Neumayer-Station wird die Methan-Konzentration in großvolumigen Luftproben vom Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg bestimmt (I. Levin, IUP, persönliche Mitteilung). Die Proben werden in 14-tägigem Rhythmus an der Neumayer-Station genommen und später in Heidelberg analysiert. Die Methan-Mischungsverhältnisse während des Jahres sind annähernd konstant und können daher nicht für die beobachteten saisonalen Variationen des Formaldehyds verantwortlich sein. Die Mischungsverhältnisse des Methans schwanken zwischen 1668 ppbv (Anfang März) und 1702 ppbv (Mitte August), der Mittelwert beträgt 1688 ± 11 ppbv (siehe Abbildung 7.15).

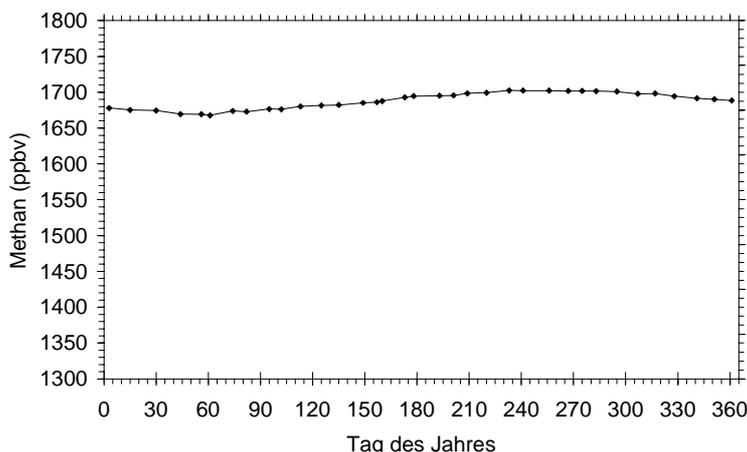


Abbildung 7.15 Methan Jahresgang an der Neumayer-Station 1997

Die modellierten HCHO-Mischungsverhältnisse unterschätzen jedoch immer die tatsächlich gemessenen. Eine Ursache hierfür könnte der Beitrag anderer Kohlenwasserstoffe zur Formaldehyd-Bildung sein. In Frage kommen dabei hauptsächlich die ungesättigten Vertreter Ethen und Propen (Ayers et al., 1997). Diese Verbindungen können mit OH-Radikalen oder Ozon reagieren und als ein Reaktionsprodukt

Formaldehyd liefern (siehe z.B. Mihelcic et al., 1999, Grosjean und Grosjean, 1996). Die Reaktion von OH mit Alkenen sollte rund 4- bis 5-mal schneller verlaufen als die mit Ozon (Atkinson, 1990). Die Ozonolyse von Ethen und Propen kann im Gegensatz dazu jedoch auch im Dunklen erfolgen. In Tabelle 7.7 sind die Ergebnisse einiger Feldmesskampagnen zur Untersuchung von Ethen und Propen in der unverschmutzten marinen Atmosphäre zusammengestellt.

Tabelle 7.7 Zusammenstellung einiger Kohlenwasserstoffmessungen in mariner und ungestörter Troposphäre (NWG = Nachweisgrenze)

Ethen (pptv)	Propen (pptv)	Ort	Literatur
360	210	Neumayer, 70°S	Rudolph et al., 1989
2 – 3	4	45°S, Pazifik, PEM Tropics A	J. Logan, 2000, pers. Mitteilung
45	15	Abschätzung für Cape Grim, Tasmanien	Ayers et al, 1997
26 ± 16	< NWG	Ny Ålesund, Spitzbergen (78°N)	Ramacher et al., 1999
156 – 255	nicht gemessen	Spitzbergen, (76 – 80°N)	Hov et al., 1984
65	nicht gemessen	Barrow, Alaska (71°N)	Rasmussen und Khalil, 1983

Dabei sind jedoch die extrem hohen Mischungsverhältnisse der ungesättigten Verbindungen (Rudolph et al., 1989) vermutlich auf Artefakte zurückzuführen, die durch die bis zu einjährige Lagerung der Luftproben in Edelstahlbehältern zu Stande kommen (Blake et al., 1992, J. Logan, persönliche Mitteilung, 2000). Die von Logan angegebenen Mischungsverhältnisse stammen aus Flugzeugmessungen im Rahmen der PEM-Tropics A Kampagne. Ayers et al. (1997) stützen sich bei ihrer Abschätzung auf Kohlenwasserstoffmessungen in Cape Grim (Tasmanien) und Neuseeland. Mit den angegebenen Ethen und Propen Mischungsverhältnissen, die eine obere Grenze darstellen, berechnen sie, dass der Einfluss dieser Reaktion bei der HCHO-Bildung weniger als 10 % der Methan Reaktion ausmacht. Die Arktis Daten zeigen insgesamt höhere Mischungsverhältnisse, entsprechend der bisherigen Veröffentlichungen, die alle von niedrigeren Konzentrationen in der Südhemisphäre berichten (Koppmann et al., 1992, Singh und Zimmermann, 1992). Die von Logan und Ayers et al. (1997) angegebenen Mischungsverhältnisse für Ethen und Propen wurden für die Berechnungen mit dem Harvard-Modell verwendet. Unter den Standardbedingungen und bei einem NO_x-Mischungsverhältnis von 5 pptv erhöhte sich das HCHO-Mischungsverhältnis um 13 % durch den Beitrag der Alkene. Wurden die von Rudolph et al. (1989) gemessenen Werte verwendet, so stieg das HCHO-Mischungsverhältnis um 27 %. Trotzdem wurden die beobachteten HCHO-Konzentrationen weiterhin deutlich unterschätzt. Weitere Modellrechnungen zeigten, dass Ethan und Propan nicht zur HCHO-Bildung beitragen, sondern eher zu einer Abnahme der Formaldehyd-Mischungsverhältnisse führen. Da für die Bildung von Formaldehyd NO nötig ist (siehe Kapitel 2.4), führen höhere NO_x-Mischungsverhältnisse zu einer Erhöhung der HCHO-Konzentration.

In Abbildung 7.16 sind die Ergebnisse einiger Modell-Läufe dargestellt. Dabei wurden dem Modell verschiedene Ethen-Mischungsverhältnisse vorgegeben und die entsprechenden HCHO-Mischungsverhältnisse modelliert.

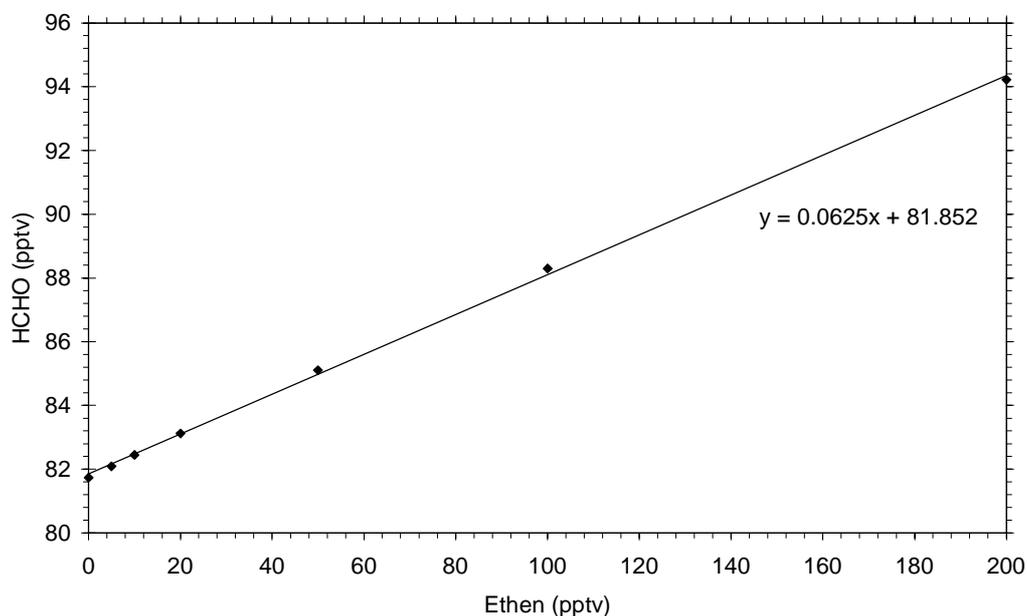


Abbildung 7.16 Modellierte HCHO-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von vorgegebenen Ethen-Mischungsverhältnissen, $NO_x = 15$ pptv

Pro 100 pptv Ethen steigt das HCHO-Mischungsverhältnis um 6–7 pptv. Man erkennt daran, dass Ethen (und Propen) allein nicht den Unterschied zwischen Messungen und Modellrechnungen erklären können. Von Ayers et al. (1997) wird angenommen, dass die Reaktion von Hydroperoxy-Radikalen mit Methylhydroperoxy-Radikalen nicht wie bislang angenommen 100 % MHP liefert, sondern auch Formaldehyd mit einem Verzweigungsverhältnis von 40 zu 60 % :



Andere Arbeitsgruppen sehen Methanol (Jaeglé et al., 1999, Singh et al., 1999) oder leicht flüchtige organische Verbindungen (VOC), wie zum Beispiel Aceton (Frost et al., 2001), als zusätzliche HCHO-Quelle an. Nach Rudolph et al. (1999) spielt die Oxidation von Methan mit Chlor-Atomen ebenfalls eine Rolle bei der Formaldehyd-Produktion in der arktischen Atmosphäre. Diese Quelle soll, so zeigen Modellrechnungen (Hutterli et al., 2001), in Summit die HCHO-Mischungsverhältnisse um 0.18 ppbv erhöhen. Bislang wurde jedoch keine der oben genannten Verbindungen an der Neumayer-Station gemessen, so dass nicht geprüft werden kann, ob diese Reaktionen auch für die Photochemie in der Antarktis von Bedeutung sind.

HCHO-Emissionen aus dem Schnee

Von verschiedenen Arbeitsgruppen wird für die Arktis ein Ausgasen von Formaldehyd aus dem Schnee diskutiert (Couch et al., 2000, Hutterli et al., 1999, Sumner und Shepson, 1999). Sumner und Shepson (1999) favorisieren dabei die Photolyse von organischem Material im Schnee, während Hutterli et al. (1999) davon ausgehen, dass

HCHO aus formaldehydreichen Winter-Schneesichten ausgasen. Von Couch et al. (2000) wird die Verringerung der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche angeführt, wenn Schneemetamorphose und Alterung des abgelagerten Schnees einsetzen (Hanot und Dominé, 1999). Modellrechnungen belegen, dass HCHO-Flüsse von rund $1.5 \cdot 10^{13}$ Molekülen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ausreichen, um die HCHO-Konzentrationen in der Luft um 30 % zu erhöhen (Hutterli et al., 1999). Ob Formaldehyd-Emissionen aus dem Schnee auch an der Neumayer-Station zu den atmosphärischen HCHO-Mischungsverhältnissen beitragen und so die vorhandene Diskrepanz zwischen Messungen und Modellrechnungen erklären können, wurde mit Hilfe des Harvard-Modells überprüft. Dazu wurden dem Modell, in Anlehnung an die Untersuchungen von Hutterli et al. (1999), Formaldehyd-Emissionen von $1.55 \cdot 10^{10} - 1.55 \cdot 10^{13}$ Molekülen m^{-2} pro Tag vorgegeben. Die Emissionen wurden in Abhängigkeit vom mittleren Tagesgang der Lufttemperatur variiert, so dass das meiste HCHO mittags bei Sonnenhöchststand emittiert wurde. Zum Morgen und Abend hin wurden kleinere Emissionen gewählt, nachts wurde die Emissionsrate auf Null gesetzt. Im Unterschied zu der von Hutterli et al. (1999) abgeschätzten Mischungsschichthöhe für Summit von 150 m wurde für die Modellierung an der Neumayer-Station eine Mischungsschichthöhe von 50 m verwendet, wie es die in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Untersuchungen nahe legen. Sensitivitätstests mit dem photochemischen Modell haben gezeigt (siehe Kapitel 7.2.3), dass das Modell sehr empfindlich auf unterschiedliche Mischungsschichthöhen reagiert, so dass diese Annahme einen großen Einfluss auf die Berechnungen haben kann. In Abbildung 7.17 sind die Ergebnisse der Modell-Läufe von acht Tagen im antarktischen Frühjahr wiedergegeben. Für die Modellierung wurde der Zeitraum vom 14. bis 22. Oktober gewählt, da zu dieser Zeit auch die ausgeprägtesten HCHO-Tagesgänge beobachtet wurden.

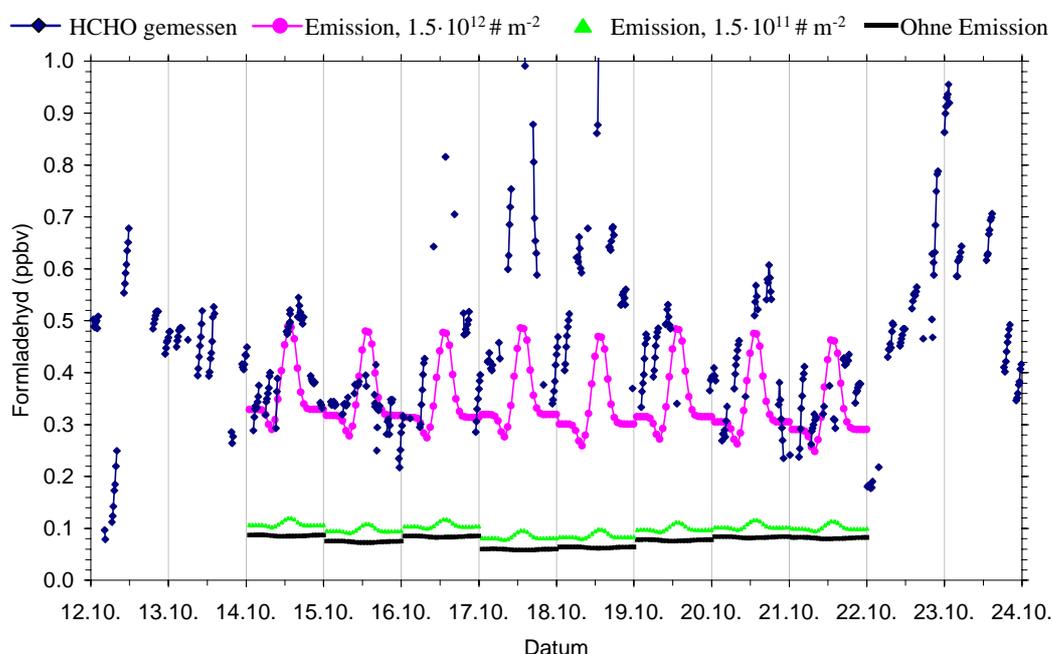


Abbildung 7.17 Modellergebnisse für verschiedene HCHO-Emissionen aus dem Schnee und tatsächliche HCHO-Mischungsverhältnisse

Man sieht, dass die Höhe der Emissionen sehr wohl einen Einfluss auf die HCHO-Mischungsverhältnisse hat. Bei einer Gesamtemission von $1.5 \cdot 10^{12}$ Molekülen m^{-2} werden die Beobachtungen sehr gut wiedergegeben. Ohne oder mit niedrigeren Emissionen werden die tatsächlichen HCHO-Mischungsverhältnisse stark unterschätzt. Der in Abbildung 7.17 erkennbare Formaldehyd-Tagesgang wird von dem Modell gut wiedergegeben. Die starke Variation an einzelnen Tagen kann hingegen nicht reproduziert werden. Höhere HCHO-Emissionen (von z.B. $7.7 \cdot 10^{12}$ Molekülen m^{-2}) führen dazu, dass die atmosphärischen HCHO-Mischungsverhältnisse stark überschätzt werden. Probleme treten auch dann auf, wenn außer Formaldehyd auch Wasserstoffperoxid und Methylhydroperoxid modelliert und mit den Beobachtungen in Einklang gebracht werden sollen. Formaldehyd-Emissionen, die die beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse wiedergeben, führen zu unrealistisch hohen H_2O_2 -Werten (2.3 - 2.6 ppbv) im Vergleich zu beobachteten Mischungsverhältnissen von 0.09 - 0.37 ppbv. Wird die trockene Deposition als physikalischer Prozess in das Modell eingeführt, um den Anteil des Wasserstoffperoxids zu reduzieren, so sinken auch die zuvor zutreffenden MHP-Mischungsverhältnisse drastisch auf rund 0.01 ppbv.

Die modellierten Mischungsverhältnisse aller drei Photooxidantien H_2O_2 , MHP und HCHO lassen sich nie gleichzeitig mit den beobachteten in Einklang bringen. Dies lässt vermuten, dass das Modell nicht geeignet ist, um die Bedingungen an der Neumayer-Station realistisch wiederzugeben. Denkbar wäre aber auch, dass Formaldehyd-Emissionen aus dem Schnee nicht die bislang vernachlässigte HCHO-Quelle darstellen, die die Diskrepanzen zwischen Messungen und Modellrechnungen erklären kann.

Algen-Emissionen

Als weitere bislang unbekannt Quelle für Formaldehyd können evtl. Algen angesehen werden. Hinweise dafür liefern die Untersuchungen von Yang et al. (1998). Aus verschiedenen marinen Algenarten *Ulva lactuca*, *Codium fragile* bzw. *tomentosoides* und *Palmaria palmata* konnte Formaldehyd isoliert werden, das in der Alge bei Transmethylierungsreaktionen mitwirkt. Die höchste Formaldehydmenge wurde in der Alge *Polysiphonia lanosa* gefunden und betrug $757 \mu\text{g}$ HCHO pro Gramm Alge. Zwar ist nichts darüber bekannt, ob und in welchen Mengen das Formaldehyd ans Meerwasser abgegeben wird, doch könnten marine Algen sehr wohl Produzenten atmosphärischen Formaldehyds sein, ebenso wie sie Quellen für Vorläufer verschiedener anderer troposphärischer Spurenstoffe sind (z.B. Dimethylsulfid oder bromhaltige Verbindungen).

In den vorangehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die an der Neumayer-Station beobachteten HCHO-Mischungsverhältnisse gut mit bisherigen Formaldehyd-Untersuchungen in den Polarregionen übereinstimmen. Dabei ist hervorzuheben, dass die Situation in der Arktis auf Grund des Einflusses anthropogener Quellen vor allem im Winter nicht mit der der Antarktis identisch ist. An der Neumayer-Station werden während der Polarnacht mittlere HCHO-Mischungsverhältnisse von 0.15 ppbv beobachtet, obwohl die fehlende aktinischen Strahlung photochemische Reaktionen unmöglich macht. Modellrechnungen mit dem dreidimensionalen Harvard *GEOS-CHEM* Modell zeigen, dass HCHO aus niedrigeren Breiten innerhalb von wenigen Tagen in die Antarktis transportiert wird. Die Formaldehyd-Lebensdauer beträgt in der Dunkelheit $\tau = 160$ Tagen (de Serves, 1994), so dass kaum HCHO-Verluste auftreten. Transportiert wird Formaldehyd vorwiegend in der freien Troposphäre. Dies zeigen die

unterschiedlichen Modellergebnisse für 60 und 4500 m Höhe genauso wie die Analyse der Trajektorien.

Wie das dreidimensionale Modell unterschätzt auch das Harvard-Boxmodell die realen HCHO-Mischungsverhältnisse an der Neumayer-Station. Da auch andere Autoren diese Diskrepanzen zwischen Messungen und Modellrechnungen erwähnen, muss eine zusätzlich HCHO-Quelle existieren, die in den Modellen bislang noch nicht genügend berücksichtigt wurde. Als mögliche Vorläufersubstanzen für Formaldehyd wurden Propen und Ethen diskutiert. Die Modellrechnungen zeigen jedoch, dass der Beitrag der Alkene nicht ausreicht, um die Unterschiede zu erklären. Über andere mögliche HCHO-Quellen, wie die Methan-Oxidation durch Chlor-Atome, Algen-Emissionen oder Methanol und Aceton als Vorläufer für Formaldehyd, kann nur spekuliert werden, da entsprechende Messungen an der Neumayer-Station fehlen. Formaldehyd-Emissionen aus dem Schnee sind, zumindest in der Arktis, eine mögliche Quelle für HCHO. Mit dem Harvard-Boxmodell konnte jedoch nicht gezeigt werden, dass dies auch für die Antarktis zutrifft, da das Modell inkonsistente Ergebnisse lieferte, wenn zusätzlich zu den HCHO-Konzentrationen auch die H₂O₂- und MHP-Mischungsverhältnisse in Einklang gebracht werden sollten. Als gesichert angesehen werden kann daher nur, dass heutige photochemische Modelle die atmosphärischen HCHO-Mischungsverhältnisse in der Antarktis unterschätzen und dass HCHO-Emissionen aus dem Schnee die fehlende Quelle sein können, um Messungen und Modellrechnungen zur Übereinstimmung zu bringen.

8. Besondere Aspekte der antarktischen Photochemie

Die antarktische Photochemie weist einige Charakteristika auf, die sie von der der gemäßigten Breiten unterscheidet. Für Photooxidantien-Studien sind diese Eigenschaften daher von ganz besonderem Interesse. Im antarktischen Frühjahr, Ende September, führt der stratosphärische Ozonverlust dazu, dass ein größerer Teil der UV-B-Strahlung (280 – 315 nm) in tiefere Schichten der Troposphäre eindringen kann und die Erdoberfläche erreicht. Seit den 70er Jahren ist in der Antarktis eine Zunahme von bis 130 % zu verzeichnen (Madronich et al., 1998). Von dieser erhöhten UV-B-Strahlung erwartet man Auswirkungen auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien, da Strahlung dieser Wellenlänge die Bildung der Photooxidantien initiiert (siehe Kapitel 2). Modellrechnungen können Aufschluss darüber geben, ob bei geringeren Ozonsäulendichten tatsächlich höhere Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse zu erwarten sind.

Außergewöhnlich sind ebenfalls die plötzlichen Einbrüche der troposphärischen Ozonkonzentration, die Ende August an der Neumayer-Station zu beobachten sind und die in der Arktis schon vielfach beschrieben wurden. Da Ozon ebenfalls zu den Photooxidantien gehört und durch seine Photolyseprodukte ganz entscheidend die Radikalchemie der Troposphäre beeinflusst, muss untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen den troposphärischen Ozonkonzentrationen und Photooxidantien-Mischungsverhältnissen besteht.

Nachdem in Kapitel 7 die saisonale Variation der Photooxidantien betrachtet wurde, sollen nun die Tagesgänge der Peroxid- und Formaldehyd-Konzentrationen untersucht werden, denn Tag-Nacht-Zyklen stellen die zeitlich verkürzte Form der Sommer-Winter-Zyklen dar. In diesem Zusammenhang muss geprüft werden, ob für die Ausbildung der H₂O₂-, MHP- und HCHO-Tagesgänge die gleichen Antriebsparameter verantwortlich sind wie für die jahreszeitlichen Variationen.

8.1. Einfluss des stratosphärischen Ozonlochs

8.1.1. Das polare Ozonloch

Nach der Entdeckung des antarktischen Ozonlochs im Jahre 1985 durch Wissenschaftler des British Antarctic Survey (BAS) dauerte es noch einige Jahre, bis die Prozesse aufgeklärt wurden, die zur Zerstörung des Ozons führen. Eine wesentliche Voraussetzung für den Ozonverlust ist der polare Vortex, der sich im Herbst (Mai) über der Antarktis aufzubauen beginnt. Mit nachlassender Sonneneinstrahlung im Juni sinken die Temperaturen innerhalb des Vortex. Unterhalb von 197 K können sich dann polare stratosphärische Wolken (polar stratospheric clouds, PSC's) bilden, die die heterogenen Reaktionen katalysieren, die zur Ozonzerstörung beitragen. Erst mit Beginn des Sommers, wenn der Vortex in sich zusammenbricht, können Luftmassen aus mittleren Breiten nachströmen und die Ozonwerte normalisieren sich wieder. Einzelheiten und die exakten chemischen Reaktionen, die zum Ozonabbau führen, können zum Beispiel den Übersichtsartikeln von Solomon (1999) und Anderson et al. (1991) entnommen werden.

Die Ozon-Gesamtsäulendichte wird an der Neumayer-Station durch regelmäßig gestartete Ozonsonden bestimmt. Während des antarktischen Frühjahrs, wenn in Höhen zwischen 10 und 20 km die Ozondichte drastisch abnimmt, erfolgt der Start einer Sonde alle 3 Tage. Abbildung 8.1 zeigt die damit ermittelte saisonale Variation des Ozonpartialdrucks über der Neumayer-Station. Deutlich zu erkennen an der blauen Färbung ist das im antarktischen Frühjahr (270. bis 310. Tag des Jahres) auftretende Ozonloch. Dabei geht der O_3 -Partialdruck in Höhen von 14 bis 18 km auf unter 5 nbar zurück.

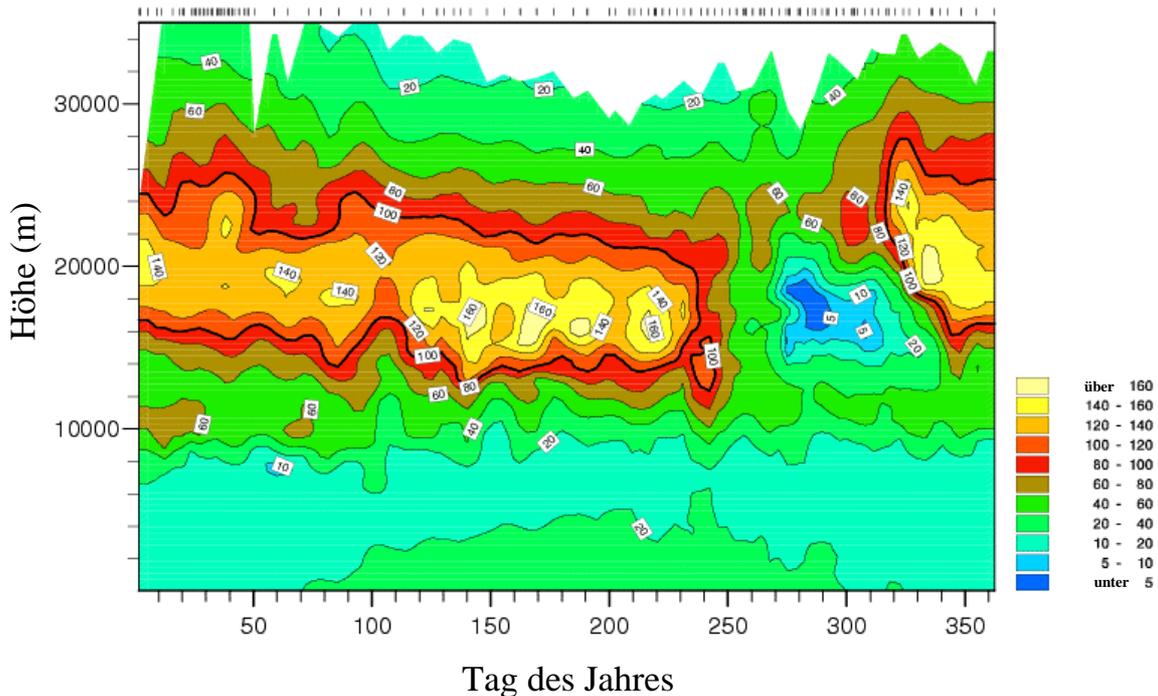


Abbildung 8.1 Ozon-Partialdruck (in nbar) 1997 über der Neumayer-Station, Ozonsondenmessungen, über der Grafik ist die Anzahl der gestarteten Sonden in Form von Strichen dargestellt (Quelle: G. König-Langlo, <http://www.awi-bremerhaven.de/MET/Neumayer/NM97.gif>)

Darüber hinaus werden Satelliten-Daten des *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS) verwendet. Diese Daten sind im Internet abrufbar (Quelle: http://jwocky.gsfc.nasa.gov/teacher/ozone_overhead.html). Bei TOMS handelt es sich um ein satellitengetragenes UV-Gitter-Spektrometer, das die Albedo und das Gesamt Ozon aus der Streustrahlung der Erdatmosphäre bestimmt. Die folgende Abbildung zeigt die von TOMS gemessene Ozongesamtsäulendichte am 3.10.1997. Gut ist hier die geographische Ausbreitung des Ozonlochs rund um die Antarktis zu erkennen.

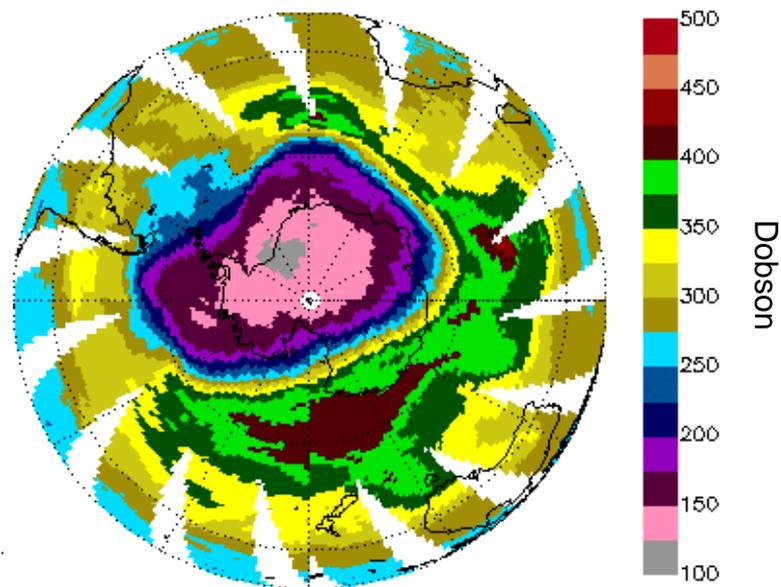


Abbildung 8.2 Ozonsäulendichte vom 3. Oktober 1997 gemessen mit TOMS, unverändert übernommen von NASA, Quelle: ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/ep_toms/images/spole/y1997/es971003.gif

Eine vollständige Animation der TOMS-Ozonmessungen von 1997 kann ebenfalls im Internet abgerufen werden (Quelle: <http://jwocky.gsfc.nasa.gov/multi/epanim97.html>). Die Ozonsäulendichten über der Antarktis werden ebenfalls von GOME (Global Ozone Monitoring Experiment), dem Instrument auf dem Europäischen Fernerkundungssatelliten ERS-2, beobachtet (Burrows et al., 1999)¹.

8.1.2. Bedeutung für die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien

In der unverschmutzten antarktischen Troposphäre werden Peroxide fast ausschließlich durch die Rekombination von HO₂- und RO₂-Radikalen erzeugt. Die Bildung dieser Radikale ist maßgeblich von der aktinischen Strahlung abhängig. Erhöht sich die Strahlung auf Grund der geringeren Ozongesamtkonzentration, so wird auch die Radikal-Chemie beeinflusst. Vorläufer der Hydroperoxy-Radikale sind Hydroxyl-Radikale, die entstehen, wenn der bei der Photolyse des Ozons gebildete Singulett-Sauerstoff O(¹D) mit dem in der Luft enthaltenem Wasser reagiert:



Erreicht mehr UV-B-Strahlung die Mischungsschicht, erhöht sich auch die Photolysefrequenz des Ozons. Es ist daher zu erwarten, dass auch die Konzentration der Hydroperoxy-Radikale steigt (Tang et al., 1998). Modellrechnungen von Fuglestvedt et al. (1994) zeigen außerdem, dass die Mischungsverhältnisse der Peroxide bei einem Anstieg der atmosphärischen HO_x-Konzentrationen zunehmen.

Untersucht man die Auswirkungen der erhöhten UV-B-Strahlung auf die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse, so erwartet man, wie für die Peroxide, eine Erhöhung durch die

¹ Informationen zu GOME finden sich im Internet unter: <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gome/>

gesteigerte photochemische Aktivität, da die Hauptquelle für Formaldehyd in der marinen Troposphäre die Reaktion von Methan mit OH-Radikalen darstellt:



In Abbildung 8.3 sind die Ozongesamtsäulendichten aus Sonden und TOMS Messungen zusammen mit den Mischungsverhältnissen der Peroxide und der UV-Strahlung bei 300 nm aufgetragen. Die UV-Strahlung an der Neumayer-Station wurde mit Hilfe eines UV-B-Spektralradiometers gemessen. Außerdem wurde zum besseren Vergleich die Sonnenscheindauer in relativen Einheiten eingetragen. Dabei entspricht die maximale Sonnenscheindauer 24 Stunden, die minimale ist gleich Null.

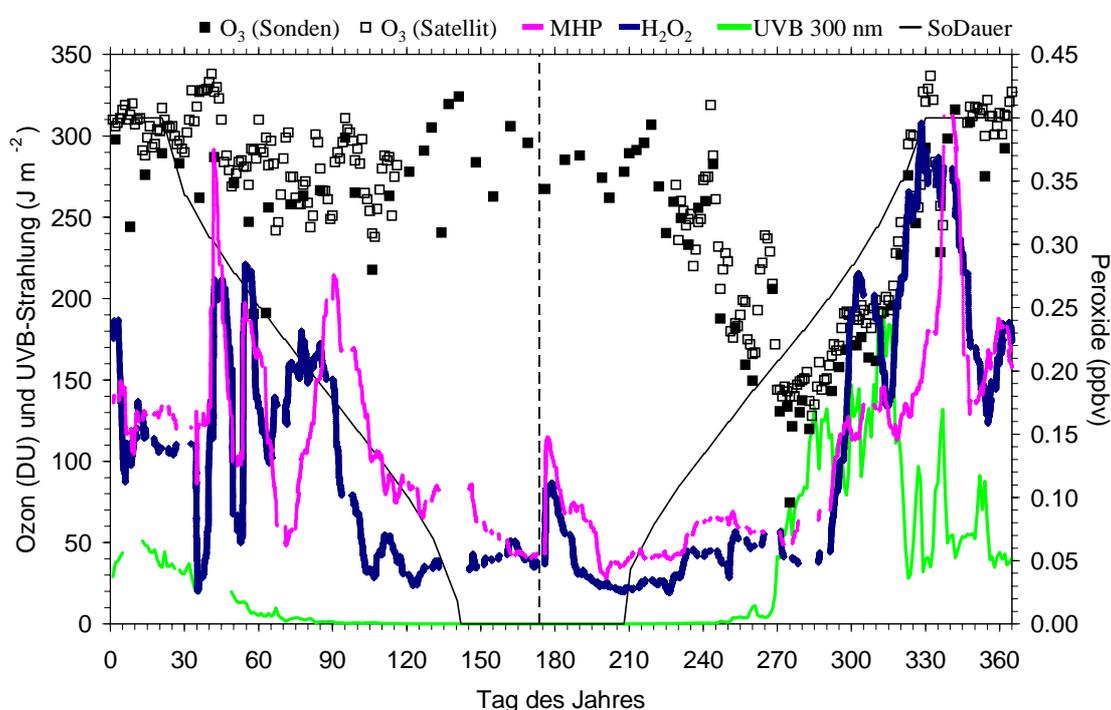


Abbildung 8.3 Vergleich zwischen beobachteten Peroxid-Mischungsverhältnissen und Ozongesamtsäulendichten aus Sonden-Aufstiegen und TOMS Satelliten-Messungen. Ebenfalls dargestellt ist die UV-Strahlung der Wellenlänge 300 nm während des Jahres 1997 und als unterbrochene Linie die Mitte der Polarnacht.

Schwarz dargestellt ist die Ozon-Gesamtsäulendichte. Man erkennt, dass die Werte der Sonden mit den Satelliten-Messungen gut übereinstimmen. Während des Polarwinters sind keine Messungen mit TOMS möglich, da das Instrument die Rückstreuung des Sonnenlichtes zur Bestimmung der Ozondichte benötigt. Während der meisten Zeit des Jahres schwanken die Ozondichten um den Wert von 300 DU. Die Neumayer-Station befindet sich auf Grund ihrer geographische Lage bei 70°S zeitweise innerhalb, zum Teil aber außerhalb des Vortex, wodurch die hohe Fluktuation der Ozonwerte erklärt werden kann.

Mit Aufgang der Sonne nach der Polarnacht am 27. Juli (208. Tag des Jahres) beginnt der Abbau des Ozons. Bereits einen Monat später, Mitte September (230. Tag des Jahres), beträgt die Ozonsäulendichte nur noch 250 DU. Die Sonne scheint zu diesem Zeitpunkt bereits 8 Stunden pro Tag. Das Minimum der Ozondichte wird mit rund 120 DU um den 13. Oktober herum (286. Tag des Jahres) bei einer Sonnenscheindauer von rund 14 Stunden täglich erreicht. Mit der Abnahme des Ozons ist ein Anstieg der UV-B-Strahlung verbunden. Aus dem Messbereich des UV-B-Spektralradiometers (280 – 322 nm) wurde die Strahlung der Wellenlänge 300 nm ausgewählt, weil hier die größten Effekte durch eine Verringerung der Ozonsäulendichte zu erwarten sind. Der Wellenlängenbereich zwischen 280 und 315 nm wird am stärksten vom stratosphärischen Ozonschwund beeinflusst (Zellner, 1999), da die optische Dichte des Ozons in dieser Region auf Grund der starken Hartley Absorptionsbande drastisch abfällt. Die Strahlung kleinerer Wellenlänge ($\lambda \leq 280$ nm) wird bereits durch das Ozon in Höhen über 20 km absorbiert. Bei größeren Wellenlängen ($315 \leq \lambda \leq 480$ nm) absorbieren nur noch die schwächeren Huggins- und Chappuis-Banden. Neuere Untersuchungen zeigen, dass es auch im Bereich von über 310 nm zu einer geringen Absorption durch einen spinverbotenen Übergang kommt (Michelsen et al., 1994).

Einfluss meteorologischer Parameter

Anders als bei Laborexperimenten, bei denen gezielt ein einziger Parameter verändert werden kann, hat man es bei Feldexperimenten immer mit einer ganzen Reihe von unabhängigen Größen zu tun. Um die Auswirkungen der erhöhten UV-B-Strahlung auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien umfassend beurteilen zu können, müssen daher auch die Veränderungen der wichtigsten Antriebsgrößen wie Wasserdampfpartialdruck, troposphärisches Ozon und Lufttemperatur untersucht werden. Definiert man die Zeit, in der die Ozonsäulendichten weniger als 185 DU betragen, als Ozonlochzeit, so handelt es sich dabei um die Periode vom 260. bis zum 293. Tag des Jahres (Mitte September bis Ende Oktober). Gleiche Sonnenstände werden im antarktischen Herbst zwischen dem 37. und 97. Tag des Jahres erreicht (Anfang Februar bis Mitte April). Abbildung 8.4 ermöglicht den direkten Vergleich zwischen den Bedingungen im Frühjahr und im Herbst. Dazu wurden die Daten des Herbstes an einer gedachten Linie in der Mitte der Polarnacht (173. Tag des Jahres) gespiegelt.

8. Besondere Aspekte der antarktischen Photochemie

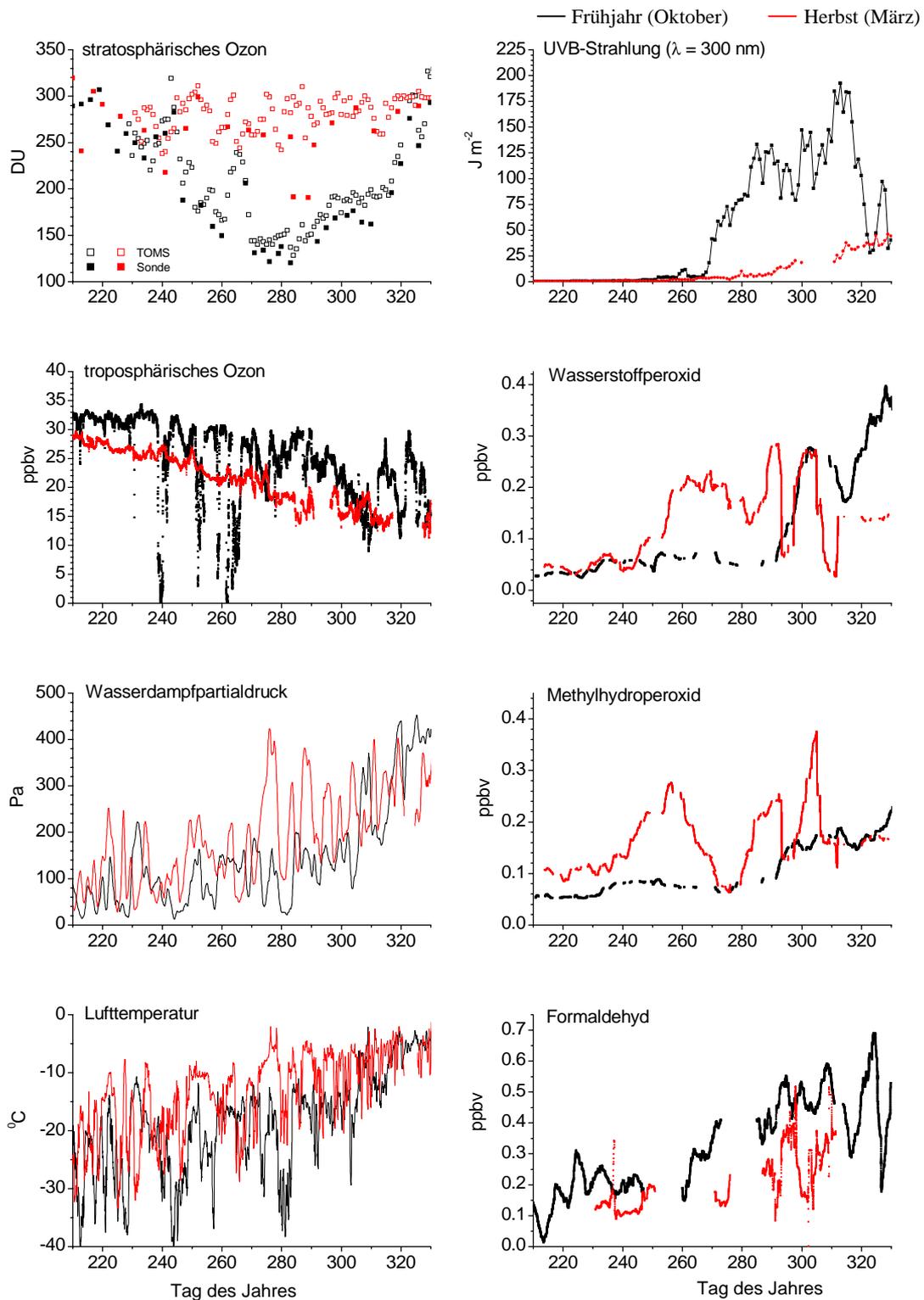


Abbildung 8.4 Vergleich für verschiedene Parameter zwischen Frühjahr und Herbst. Schwarz dargestellt sind die tatsächlichen Verhältnisse im antarktischen Frühjahr (Ozonloch). Rot dargestellt sind die im antarktischen Herbst beobachteten Mischungsverhältnisse. Diese wurden durch Spiegelung an einer gedachten Linie in der Mitte der Polarnacht so dargestellt, dass die Zeiten gleicher Sonnenstände übereinander zu liegen kommen.

Der Mittelwert der troposphärischen Ozonkonzentrationen beträgt im Herbst 19.4 ± 2.9 ppbv und im Frühjahr 22.8 ± 6.3 ppbv. Berechnet man den Mittelwert ohne die troposphärischen Ozonminima im August, so erhält man 24.2 ± 5.5 ppbv. Beide Mittelwerte liegen deutlich über dem des Herbstes. Untersuchungen auf dem Jungfraujoch und Chaumont in den Schweizer Alpen berichten von einer Anti-Korrelation zwischen troposphärischem und stratosphärischem Ozon in NO_x -armen Regimen (Brönnimann und Neu, 1998), zu denen auch die Antarktis gehört. Danach wird bei niedrigen Stickoxid-Mischungsverhältnissen im Sonnenlicht troposphärisches Ozon vernichtet statt produziert. Der Wasserdampfpartialdruck zur Zeit des Ozonlochs ist mit 133.7 ± 70.1 Pa fast um die Hälfte niedriger als zu vergleichbarer Zeit im Herbst (206.8 ± 93.1 Pa). Gleiches gilt für die Lufttemperatur.

Vergleicht man die Peroxid-Mischungsverhältnisse, so fällt auf, dass sie während des Ozonlochs niedriger sind als im Herbst und erst später (293. – 303. Tag), mit einer zeitlichen Verzögerung von 7 Tagen nach dem Ozonminimum zunehmen. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration steigt dabei sprunghaft auf 210 pptv an. Zu dieser Zeit erreicht auch der Wasserdampfpartialdruck mit rund 350 Pa einen Höchstwert, vergleichbar mit den Werten im Herbst. Die Methylhydroperoxid-Konzentration nimmt nicht so stark zu und bleibt mit rund 135 pptv niedriger als zu vergleichbarer Zeit im Herbst (200 pptv). Im Gegensatz zu den Peroxiden sind die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse zum Zeitpunkt des stratosphärischen Ozonlochs höher als bei vergleichbaren Sonnenständen im Herbst.

Aus Abbildung 8.4 kann abgeleitet werden, dass die Reduzierung des stratosphärischen Ozons im antarktischen Frühjahr eine Erhöhung der UV-B-Strahlung ($\lambda = 300$ nm) zur Folge hat. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen erhöhter UV-B-Strahlung und Peroxiden ist jedoch nicht möglich. Es scheint, dass die erhöhte Strahlung keinen Einfluss auf die Mischungsverhältnisse der Peroxide hat, solange der Wasserdampfpartialdruck niedrig ist. Im Fall des Formaldehyds scheint die UV-B-Strahlung zu einer verstärkten Produktion zu führen.

8.1.3. Modellergebnisse

Mit Hilfe des Harvard-Boxmodells wurden die Auswirkungen der unterschiedlichen meteorologischen Verhältnisse während der Zeit des Ozonlochs und der Zeit während des antarktischen Herbstes bei ähnlichem Sonnenstand untersucht. Dazu wurden die Modellrechnungen einmal für die exakten Bedingungen während der Zeit des Ozonlochs (Frühjahr) durchgeführt. Als Eingabeparameter wurden die an diesen Tagen gemessenen Werte des Gesamtzons, der Lufttemperatur, des Wasserdampfpartialdrucks und des troposphärischen Ozons verwendet. In einem zweiten Modell-Lauf wurden die Herbstwerte als Eingabeparameter benutzt. Um den Einfluss der Gesamtzonsäulendichten auf die Konzentration der Photooxidantien zu studieren, wurden in einem dritten Modell-Lauf Temperatur, Wasserdampf und troposphärische Ozon-Konzentrationen des Frühjahrs verwendet, kombiniert mit den höheren Gesamtzonswerten des Herbstes. Die Ergebnisse der drei Modell-Läufe sind zusammen mit den tatsächlich beobachteten Mischungsverhältnissen in Abbildung 8.5 dargestellt.

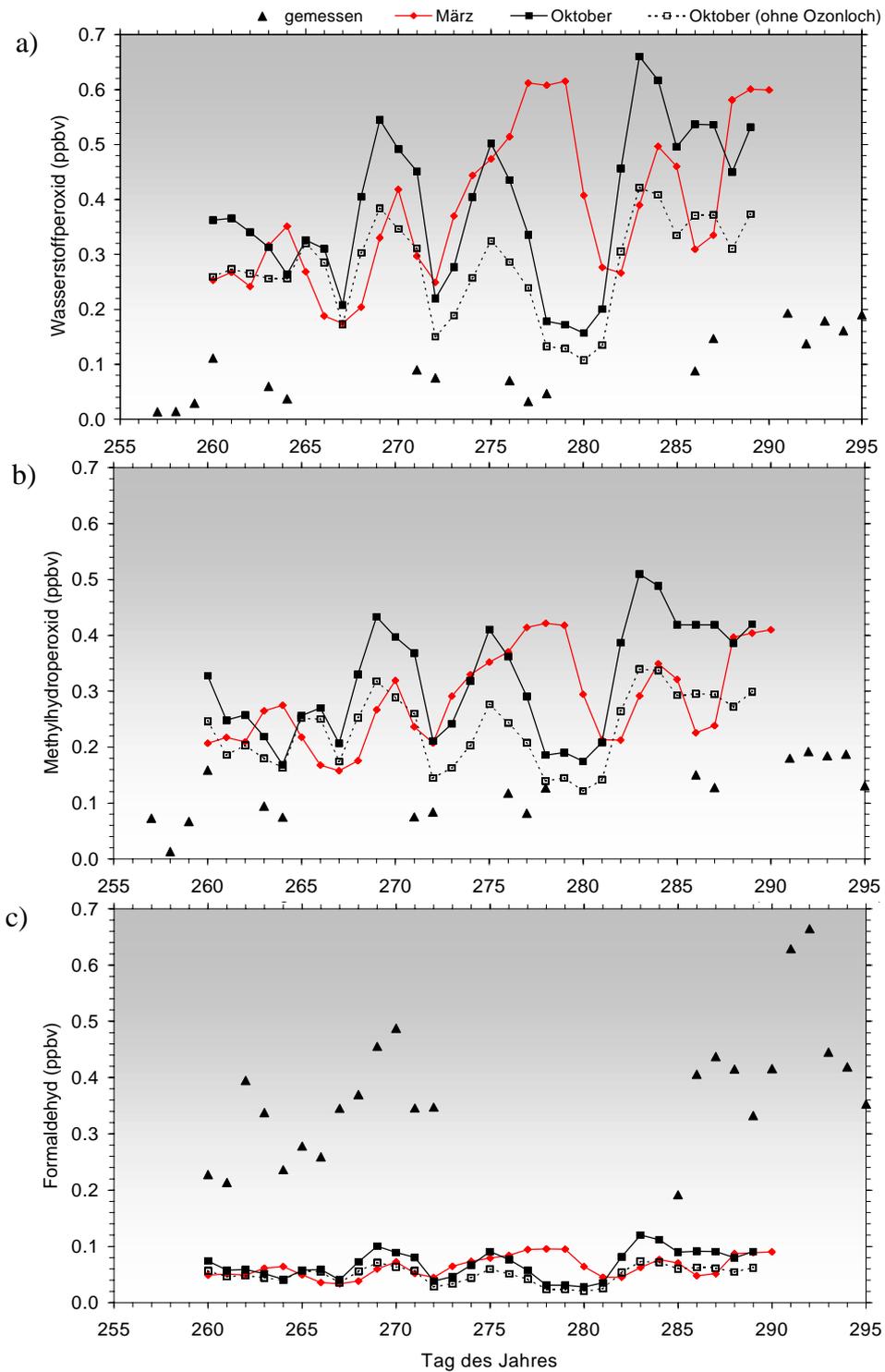


Abbildung 8.5 Vergleich zwischen Messungen und Modellergebnissen. Schwarze Linien zeigen Ergebnisse, die mit Oktober-Werten (Frühjahr) modelliert wurden. Die unterbrochene Kurve wurde mit Ozonsäulendichten des Herbstes modelliert. Rot dargestellt sind hingegen die Ergebnisse, die mit Daten des März (Herbst) bei gleichem Sonnenstand erzielt wurden. Die Messergebnisse sind als Dreiecke eingezeichnet.

In Abbildung 8.5 ist Folgendes zu erkennen: Die modellierten Mischungsverhältnisse unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, unabhängig davon, ob als Eingabeparameter die meteorologischen Daten des Frühjahrs oder des Herbstes benutzt wurden. Kleinere Abweichungen sind auf unterschiedliche Wasserdampfpartialdrücke zurückzuführen, wie weitere, hier jedoch nicht näher beschriebene, Modell-Läufe zeigen.

Die modellierten Peroxid-Mischungsverhältnisse liegen deutlich über den beobachteten (siehe Abbildung 8.5a und b). Ursache hierfür könnten die im Modell nicht berücksichtigten physikalische Prozesse, wie die nasse oder trockene Deposition sein. Die Formaldehyd-Mischungsverhältnisse werden im Gegensatz dazu vom Modell unterschätzt (siehe Abbildung 8.5c). Auf dieses Problem wurde bereits in Kapitel 7.5.3 eingegangen.

Im dritten Modell-Lauf führen die höheren Ozonsäulendichten des Herbstes zu niedrigeren Mischungsverhältnissen der Photooxidantien. Hieran wird deutlich, dass photochemisch tatsächlich ein direkter Zusammenhang zwischen Ozonsäulendichten und Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnissen bestehen sollte, der jedoch nicht beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 8.4).

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass im antarktischen Frühling, so wie seit einigen Jahren, auch 1997 eine Abnahme des stratosphärischen Ozons über der Neumayer-Station beobachtet wurde. Damit verbunden war ein Anstieg der UV-B-Strahlung ($\lambda = 300 \text{ nm}$) am Boden. Auf Grund der photochemischen Bildungsgleichungen und auf Grund von Modellrechnungen mit dem Harvard-Modell erwartet man als Folge davon erhöhte Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse. Tatsächlich waren die Peroxid-Konzentrationen zur Zeit des Ozonlochs jedoch niedriger als im Herbst bei gleichen Sonnenständen. Nur für Formaldehyd konnten im Frühjahr tatsächlich höhere Mischungsverhältnisse beobachtet werden. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf ist über die Bildung von OH-Radikalen auch ein Antriebsparameter für die Peroxid-Produktion. Zur Zeit des Ozonlochs war der Wasserdampfpartialdruck jedoch nur halb so groß wie im Herbst. Erst mit seinem Anwachsen nahmen auch die Peroxid-Mischungsverhältnisse zu. Dabei war die Zunahme beim H_2O_2 größer als beim MHP. Die erhöhte UV-B-Strahlung scheint sich demnach nur dann auf die Peroxid-Bildung auswirken zu können, wenn ausreichend Wasser als Vorläufer in der Atmosphäre vorhanden ist. Eventuell ist der Anstieg der Peroxid-Mischungsverhältnisse jedoch auch auf Transportprozesse zurückzuführen, die die lokale Photochemie überlagern. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen erhöhter UV-B-Strahlung und atmosphärischen Mischungsverhältnissen der Photooxidantien läßt sich anhand der bisherigen Untersuchungen jedoch nicht feststellen.

8.2. Der Einfluss der troposphärischen Ozonminima

In dem vorangehenden Kapitel wurde der Einfluss des stratosphärischen Ozonlochs auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien untersucht. Es wurde außerdem festgestellt, dass stratosphärisches und troposphärisches Ozon in NO_x -armen Gebieten antikorreliert sind. Da die Bildung der OH-Radikale, die die Vorläufer der Photooxidantien sind, stark von der Photolyse des Ozons abhängt, erwartet man auch einen Zusammenhang zwischen troposphärischem Ozon und Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnissen. Ein Phänomen, das dabei von besonderem Interesse ist, weil sich hierbei die Ozon-Konzentrationen besonders drastisch ändern, sind die „troposphärischen Ozonlöcher“, plötzlich auftretende, kurzfristige Einbrüche der troposphärischen Ozonkonzentration im Frühjahr. Dieses Phänomen ist bislang vorwiegend aus der Arktis bekannt. Die Analyse der ozonarmen Luftmassen ergibt erhöhte Konzentrationen filtrierbarer Bromverbindungen und Brommonoxid (BrO) (Langendörfer et al., 1999, Wessel, 1997, Platt und Lehrer, 1997). Höchstwahrscheinlich wird der Ozonabbau durch reaktive Bromverbindungen verursacht, die autokatalytisch aus Seesalz freigesetzt werden (Lehrer, 1999). Auch an der Neumayer-Station konnten 1997 insgesamt fünf solcher Ereignisse beobachtet werden. Dabei gingen die Ozon-Konzentrationen innerhalb weniger Stunden von rund 30 ppbv auf 0 – 10 ppbv zurück. Die Dauer dieser Ereignisse betrug wenige Stunden bis hin zu drei Tagen. In Abbildung 8.6 sind die Ozon-Konzentrationen während der entsprechenden Zeit zusammen mit den beobachteten Wasserstoffperoxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnissen dargestellt.

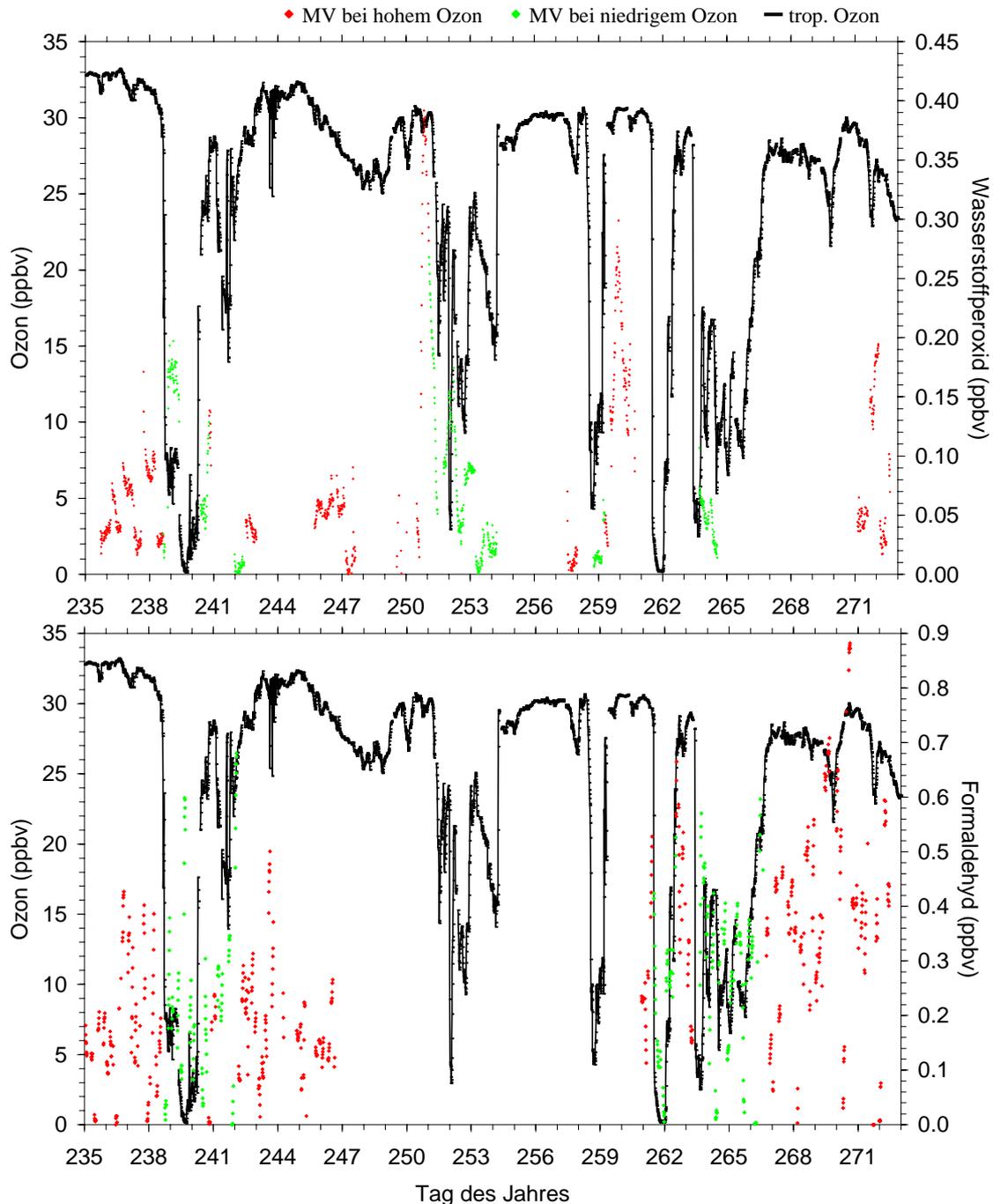


Abbildung 8.6 Vergleich zwischen troposphärischem Ozon und Wasserstoffperoxid und Formaldehyd-Mischungsverhältnissen im antarktischen Frühjahr. Rot dargestellt sind die Mischungsverhältnisse (MV) bei hoher, grün bei niedriger Ozon-Konzentration

Um herauszufinden, ob die troposphärischen Ozon-Konzentrationen einen Einfluss auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien haben, wurden die Werte, die bei hohen Ozon-Konzentrationen gemessen wurden, rot dargestellt. Die Werte, die während der „Ozonlöcher“ gemessen wurden, sind grün dargestellt. Die Messwerte zu Zeiten hoher troposphärischer Ozonkonzentrationen sind geringfügig niedriger. Für Wasserstoffperoxid beträgt das Mittel 0.069 ± 0.076 ppbv bei hohen O_3 -Konzentrationen und 0.067 ± 0.060 ppbv bei reduziertem Ozon. Der Unterschied ist für Formaldehyd etwas

größer. Hier wurden im Mittel 0.272 ± 0.174 ppbv bei ungestörtem troposphärischen Ozon und 0.251 ± 0.157 ppbv zur Zeit der Ozonlöcher beobachtet. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen troposphärischen Ozonkonzentrationen und Mischungsverhältnissen der Photooxidantien konnte jedoch in beiden Fällen nicht nachgewiesen werden.

Dies stimmt mit den Untersuchungen von Wessel (1997) in Ny Ålesund überein. Sie berichtet von etwas niedrigeren Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnissen zum Zeitpunkt der Ozonminima, ohne jedoch deutliche Korrelationen feststellen zu können. Bei den Beobachtungen von de Serves (1994) in Alert (Kanada) wurden ebenfalls niedrigere Peroxid-Mischungsverhältnisse während der Ozonminima beobachtet.

In der gleichen Arbeit berichtet de Serves von einer Antikorrelation zwischen Formaldehyd-Mischungsverhältnissen und troposphärischem Ozon. Die höchsten HCHO-Konzentrationen wurden zum Zeitpunkt der Ozonminima beobachtet. Während zweier Ozoneinbrüche mit 0 ppbv Ozon stiegen die HCHO-Mischungsverhältnisse auf 0.4 und 0.6 ppbv, obwohl die Mischungsverhältnisse sonst üblicherweise bei 0.2 bis 0.3 ppbv lagen. Von Sumner und Shepson (1999) wurde in Alert ebenfalls eine Antikorrelation zwischen Ozon und Formaldehyd festgestellt. Dies galt jedoch nur, wenn die Ozon-Mischungsverhältnisse zwischen 10 und 20 ppbv lagen. Wurde das troposphärische Ozon vollständig zerstört (0 pptv), so gingen auch die HCHO-Mischungsverhältnisse drastisch zurück (0.052 ppbv). Rudolph et al. (1999) geben dafür folgende Erklärung: Zu Zeiten, in denen Ozon nur mäßig zerstört wird, sind mehr Chlor- als Brom-Atome vorhanden und Formaldehyd wird auf Grund der Methan-Oxidation durch Chloratome (R 45) produziert. Wird das Ozon hingegen vollständig zerstört, ist mehr Brom als Chlor vorhanden und die HCHO-Mischungsverhältnisse nehmen durch die Reaktion von Formaldehyd mit Brom (R 46) ab.



Dass Halogene auch bei den troposphärischen Ozonminima an der Neumayer-Station eine Rolle spielen, geht aus Abbildung 8.7 hervor. Dargestellt sind die Ergebnisse von Filtermessungen des luftchemischen Observatoriums. Zellulose-Filter wurden für einen Tag besaugt, eluiert und das Eluat mit Ionenchromatographie auf Kationen und Anionen untersucht (Lehrer, 1999). Man sieht, dass Chlorid und Bromid immer dann verstärkt auf den Filtern zu finden waren, wenn Ozoneinbrüche stattfanden. Der größte Teil der gesammelten Halogenide stammt aus dem Seesalz-Aerosol, das nach Lehrer (1999) Quelle des aktivierten Broms ist, das zum Ozonabbau führt. Hingewiesen werden muss an dieser Stelle auf die unterschiedliche Skalierung der Achsen für Chlorid (links) und Bromid (rechts).

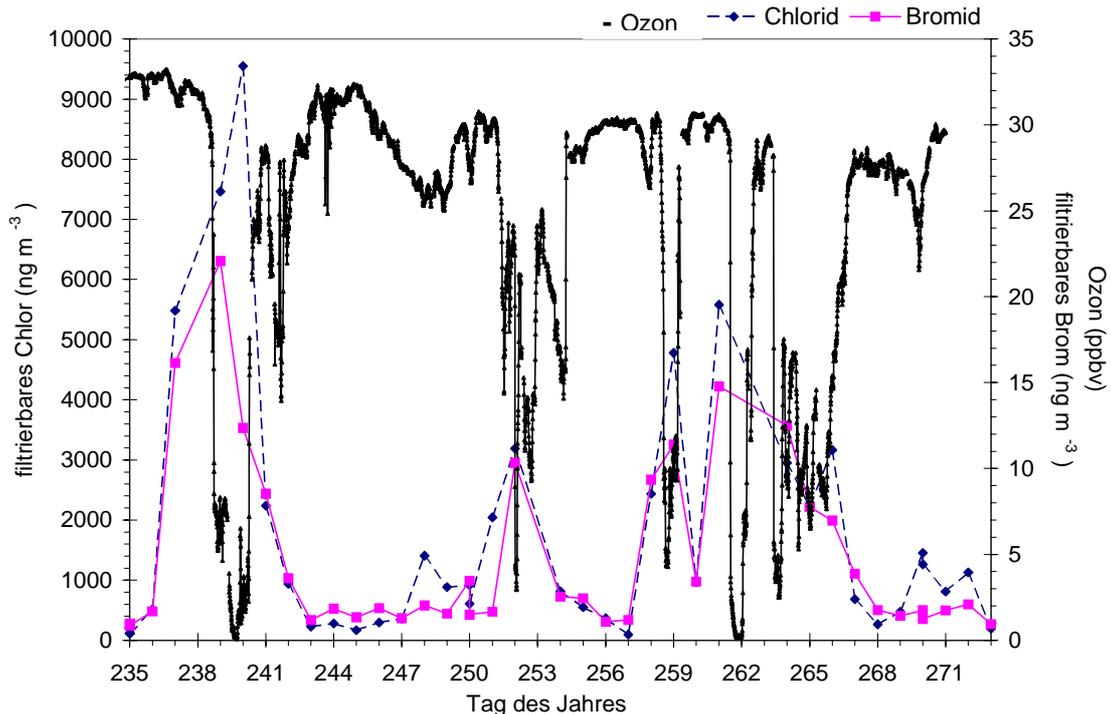


Abbildung 8.7 Filtrierbares Chlor und Brom während der Zeit der Ozonminima

Werden Chlor und Brom durch Ansäuerung (z.B. Aufnahme von gasförmigem HCl) aus dem Seesalz-Aerosol freigesetzt und aktiviert, ist es denkbar, dass neben den Reaktionen mit Ozon auch die von Rudolph et al. (1999) beschriebenen Reaktionen 45 und 46 ablaufen, die einerseits zur Formaldehyd-Produktion und andererseits aber auch zum Abbau führen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Ozon und Formaldehyd, wie er von Sumner und Shepson (1999) in der Arktis beobachtet wurde, ist in Abbildung 8.6 jedoch nicht zu erkennen. Dies kann an der Verschiedenheit der beiden Polargebiete liegen. Die Atmosphäre der Arktis wird, anders als die der Antarktis, vor allem im Frühling durch anthropogene Emissionen verschmutzt. Das *Arctic Haze* Phänomen, eine verringerte Sichtweite auf Grund von Schwefelsäure-Aerosolen (Hoff und Trivett, 1984), zeigt, dass in der Arktis große Mengen Säure in der Atmosphäre vorhanden sind. Dafür ist die Seesalzkonzentration an der Neumayer-Station um einen Faktor 10 höher als in der Arktis (Lehrer, 1999). All diese Faktoren spielen bei der Ozonzerstörung eine Rolle und können sich auch auf die HCHO-Chemie auswirken.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Ozonminima in der Arktis und Antarktis besteht auch in ihrem zeitlichen Auftreten. An der Neumayer-Station werden die Ozoneinbrüche im Jahresverlauf 1-2 Monate früher als zum Beispiel in Ny Ålesund (Spitzbergen) beobachtet (Lehrer, 1999). Dies bedeutet, dass an der Neumayer-Station die Ozonzerstörung bereits im frühen Frühjahr einsetzt. Auf Grund der niedrig stehenden Sonne ist die aktinische Strahlung zu dieser Zeit noch zu gering und die Ozonphotolyse, die zur Bildung von OH-Radikalen und letztlich auch zur Produktion von Peroxiden und Formaldehyd führt, findet kaum statt. Dies kann sich ebenfalls so auswirken, dass die Reaktionsmechanismen, die in der Arktis wirksam sind, in der Antarktis keine Rolle spielen.

In dem vorangehenden Kapitel konnte gezeigt werden, dass troposphärische Ozonminima auch an der Neumayer-Station auftreten. Während dieser Zeit werden erhöhte Mengen Chlor- und Bromverbindungen auf Filterproben gefunden. Die H_2O_2 - und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse sind während der Ozoneinbrüche geringfügig niedriger als zu den übrigen Zeiten. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen troposphärischen Ozonminima und HCHO -Mischungsverhältnissen, wie er in der Arktis gefunden wurde, läßt sich jedoch nicht beobachten. Ein Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen Bedingungen in Arktis und Antarktis sein. Die Arktis wird stärker durch anthropogene Emissionen beeinflusst und weist einen geringen Seesalz-Anteil im Aerosol auf. Möglicherweise ist auch das frühere Auftreten der Ozoneinbrüche in der Antarktis, verbunden mit einer geringeren aktinischen Strahlung, der Grund, warum keine Beziehung zwischen Ozon und Photooxidantien beobachtet werden konnte.

8.3. Tagesgänge der Photooxidantien

Nachdem in Kapitel 7 die saisonale Variabilität der Photooxidantien diskutiert wurde, sollen im Folgenden die tageszeitlichen Veränderungen der Mischungsverhältnisse untersucht werden. Das Auftreten von Tagesgängen ist von großem Interesse, da daran untersucht werden kann, welchen Einfluss die veränderte Strahlung auf die Bildung und den Abbau der Photooxidantien haben. In der Antarktis erwartet man Tagesgänge vor allem im Frühjahr und im Herbst, wenn ein Wechsel zwischen Tag und Nacht stattfindet. Während der Polarnacht ist die Strahlungsintensität zu klein, um eine Auswirkung auf die Bildung der Photooxidantien zu haben. Am Polartag steht die Sonne 24 Stunden über dem Horizont. Trotzdem variiert die aktinische Strahlung, da die Strahlungsintensität bei tiefstehender Mitternachtssonne durch den langen Absorptionsweg durch die Atmosphäre sehr klein ist. Durch die Sonnenstrahlung wird auch die Lufttemperatur und die Menge des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfes beeinflusst.

In den folgenden Abschnitten wird untersucht, welchen Einfluss diese Parameter auf die Photooxidantien haben und wie sich die an der Neumayer-Station beobachteten Tagesgänge von H_2O_2 , MHP und HCHO erklären lassen.

Um die Periodizität einer Zeitreihe zu untersuchen, eignet sich das mathematische Verfahren der Fast Fourier Transformation (FFT). Die Wasserstoffperoxid-Zeitreihe wies einige Datenlücken auf und wurde mit Hilfe der Akima-Interpolation (Abdelli, 1998, Akima, 1991) ergänzt und einer FFT unterworfen. Das erhaltene Leistungsspektrum ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Ausser einem gut zu erkennenden Signal bei Tag 1 sind keine signifikanten Trends auszumachen. Dieses Signal deutet auf das Vorhandensein eines Tagesganges hin.

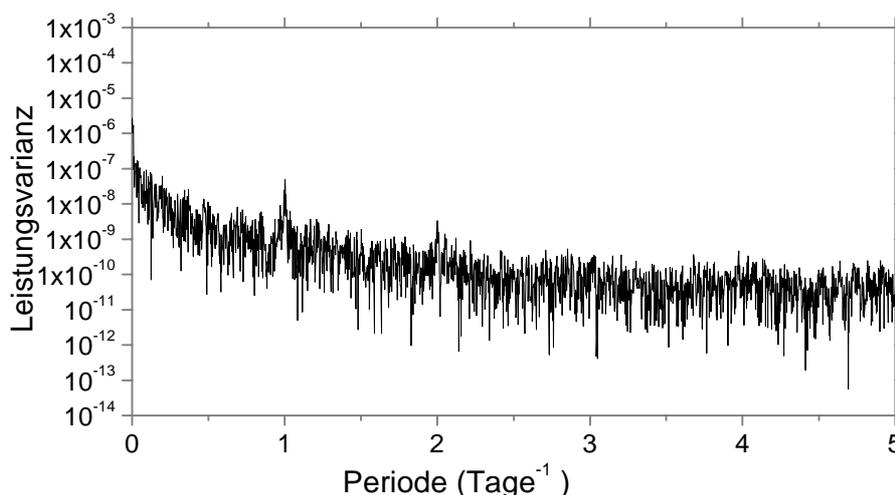


Abbildung 8.8 Leistungsspektrum der Fast-Fourier-Analyse für Wasserstoffperoxid

Nach dieser mathematischen Voranalyse der gesamten Zeitreihen wurden die atmosphärischen Messungen gezielt auf Tagesgänge hin untersucht. H_2O_2 und MHP zeigen zu verschiedenen Zeiten während des Jahres (Frühling, Sommer und Herbst) ausgeprägte Tagesgänge. Eine tageszeitliche Variation der HCHO-Mischungsverhältnisse konnte hingegen nur an wenigen Tagen und nur während sogenannter Schönwetter-Perioden beobachtet werden. Eine Schönwetter-Periode ist gekennzeichnet durch die Abwesenheit von Schneefall und Schneetreiben, sowie durch Windgeschwindigkeiten unter 10 m s^{-1} . An Tagen mit hohen Windgeschwindigkeiten und starker Durchmischung konnten keine Formaldehyd-Tagesgänge beobachtet werden. Abbildung 8.9 zeigt die mittleren Tagesgänge der Photooxidantien, sowie einiger relevanter Parameter, wie UV-Strahlung, Wasserdampfpartialdruck und Temperatur. Die Tagesgänge von H_2O_2 , MHP und HCHO sind dabei als Differenzen der Momentanwerte und Tagesmittelwerte dargestellt.

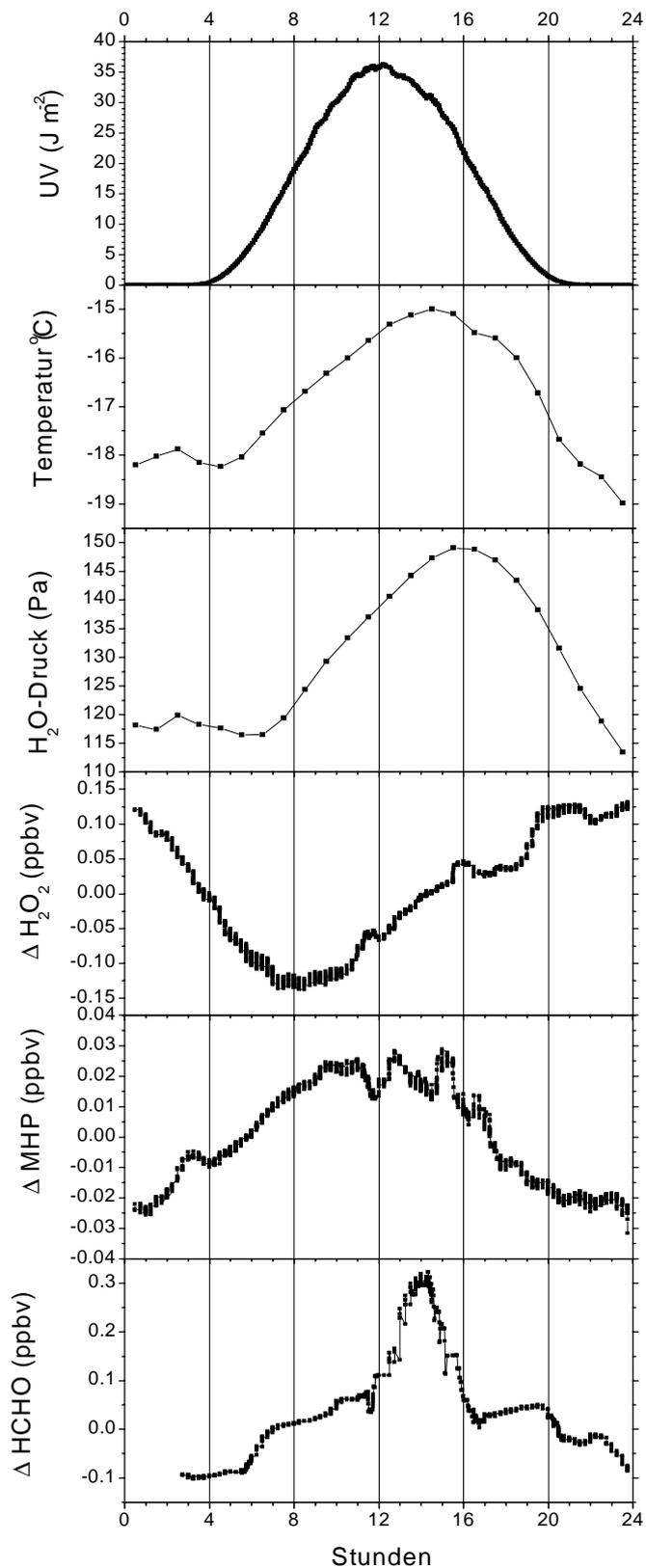


Abbildung 8.9 Tagesgänge verschiedener Größen: UV-Strahlung, Lufttemperatur, Wasserdampfpartialdruck, Differenz Wasserstoffperoxid, Differenz Methylhydroperoxid und Differenz Formaldehyd

In Abbildung 8.9 ist zu sehen, dass die UV-Strahlung kurz nach 12 Uhr maximale Werte annimmt. Dies entspricht der Zeit des lokalen Sonnenhöchststandes, der an der Neumayer-Station gegen 12:30 Uhr eintritt. Mit einer Phasenverschiebung von rund 2 Stunden erreicht auch die Lufttemperatur gegen 14 Uhr ihr Tagesmaximum. Der Wasserdampfpartialdruck in der Luft steigt danach noch 2 Stunden an, bevor er zum Abend hin wieder abnimmt. Durch die Phasenverschiebung wird der Zusammenhang der drei Größen deutlich: Die Sonnenstrahlung führt zur Erwärmung der Luft und die Erwärmung zur Verdunstung, wodurch der Feuchtegehalt der Luft steigt. Wenn diese meteorologischen Parameter einen Einfluss auf die Tagesgänge der Photooxidantien haben, müsste ebenfalls eine Phasenbeziehung zu finden sein. Es ist in Abbildung 8.9 deutlich zu erkennen, dass das Maximum der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse um Mitternacht erreicht wird. Das Minimum wird am Morgen gegen 8 Uhr beobachtet. Die Methylhydroperoxid-Mischungsverhältnisse verhalten sich genau umgekehrt, sie sind am frühen Nachmittag gegen 14 Uhr maximal und um Null Uhr in der Nacht am niedrigsten. Dieses gegenläufige Verhalten ist unerwartet und lässt sich immer beobachten, wenn Peroxid-Tagesgänge vorhanden sind. Insgesamt ist jedoch die tageszeitliche Variation des Methylhydroperoxids mit einer mittleren Differenz von $\Delta = 0.04$ ppbv zwischen Höchst- und Tiefstwert deutlich geringer als die des Wasserstoffperoxids, mit $\Delta = 0.37$ ppbv. Das Maximum der MHP-Mischungsverhältnisse fällt mit dem Maximum der Lufttemperatur und des Wasserdampfpartialdrucks zusammen. Das H_2O_2 -Maximum ist dazu um 6–8 Stunden verschoben. Zu klären ist, welche Prozesse oder Parameter für die Tagesgänge verantwortlich sind. In der Literatur wurde bislang nicht über Tagesgänge organischer Peroxide in polaren Regionen berichtet. Für H_2O_2 hingegen existieren einige Studien. Keine Wasserstoffperoxid-Tagesgänge beobachteten Jacob und Klockow (1993) 1989/90 bei ihren Untersuchungen an der Neumayer-Station. Bei Schiffsmessungen auf dem südlichen Atlantik hingegen fanden sie, dass in der unteren marinen Troposphäre nachts die höchsten H_2O_2 -Konzentrationen auftraten (Jacob und Klockow, 1992), während in kontinentalen Gebieten das H_2O_2 -Maximum am frühen Nachmittag beobachtet wurde (Bales et al., 1995b, Sigg et al., 1992). Erklärt wird das nächtliche Maximum durch Einmischung peroxidreicher Luftmassen aus größerer Höhe. Der vertikale Austausch wird durch die Temperaturdifferenz zwischen Atmosphäre und Ozean erleichtert, die nachts am größten ist. Die nächtliche planetare Grenzschicht über dem Kontinent zeichnet sich hingegen durch eine besondere Stabilität aus, die vertikalen Transport verhindert. Andere Studien in marinen Gebieten bestätigen diese Beobachtung nicht, sondern berichten von H_2O_2 -Tagesgängen mit Maxima gegen 14 Uhr (Slemr und Tremmel, 1994, Thompson et al., 1993b). Der einzige weitere Hinweis in der bekannten Literatur auf nächtliche H_2O_2 -Maxima findet sich in Form von Flugzeugmessungen über Arkansas (Ray et al., 1992). In einer Höhe von über 500 m wurden nachts stets höhere H_2O_2 -Mischungsverhältnisse beobachtet als tagsüber.

Die in Abbildung 8.9 ebenfalls dargestellten Formaldehyd-Mischungsverhältnisse erreichen in den frühen Nachmittagsstunden, gegen 14 Uhr, ein Maximum. Die Differenz zwischen diesem Maximum und dem Minimum der Nacht beträgt $\Delta = 0.32$ ppbv. Auffällig ist, dass das Maximum sehr schmal ist. Bei den bisher veröffentlichten Untersuchungen von Formaldehyd in polaren Regionen (siehe Übersicht in Tabelle 7.6) findet sich kein Hinweis auf eventuelle HCHO-Tagesgänge. Nur von de Serves (1994) wurden Variationen der Mischungsverhältnisse während des Tages beobachtet. Er konnte dabei jedoch keine Regelmäßigkeiten feststellen.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie die Tagesgänge von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd durch die Photochemie beeinflusst werden, wurden Tagesgänge mit dem Harvard-Modell modelliert. Die aktinische Strahlung wurde dabei mit dem Strahlungstransportmodul des Modells für verschiedene Tageszeiten berechnet. Physikalischen Prozesse wie Deposition oder Emission wurden nicht berücksichtigt. Die modellierten Tagesgänge sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Für die Peroxide wurde eine größere Skalierung als für Formaldehyd gewählt.

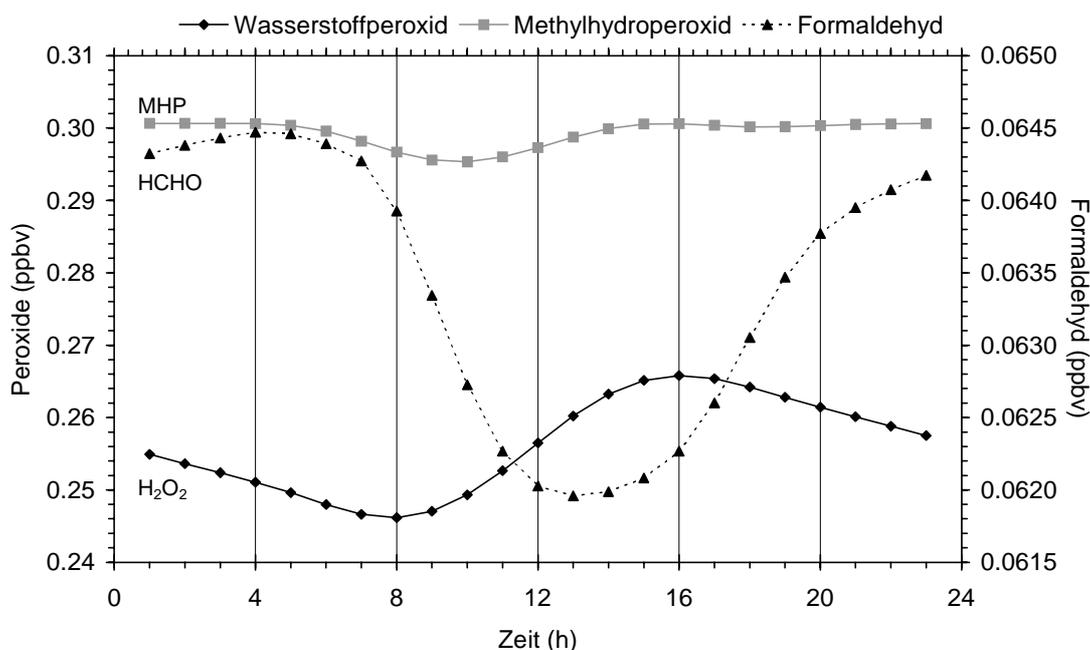


Abbildung 8.10 Modellierter Tagesgänge der Photooxidantien

Die in Abbildung 8.10 dargestellten Tagesgänge wurden allein durch photochemische Reaktionen erzeugt. Sie zeigen keine Ähnlichkeit mit den tatsächlich beobachteten Tagesgängen der Photooxidantien (siehe Abbildung 8.9). Maxima und Minima der modellierten Tagesgänge stimmen nicht mit den beobachteten überein. Einzige Ausnahme ist das Minimum der H₂O₂-Mischungsverhältnisse, das um 8 Uhr beobachtet wird. Für MHP und HCHO wird ein genau entgegengesetzter Tagesgang erhalten. Die Amplitude aller Tagesgänge ist sehr viel niedriger als in der Wirklichkeit. Für H₂O₂ beträgt die Differenz zwischen Minimum und Maximum im Modell 20 pptv. Tatsächlich beobachtet wurden jedoch 370 pptv. Für MHP wurde eine Differenz von 5 pptv modelliert und 40 pptv beobachtet. Für HCHO lauten die entsprechenden Werte 2 pptv (modelliert) und 320 pptv (beobachtet). Die tatsächlich vorhandenen Amplituden der Tagesgänge können nicht durch photochemische Vorgänge erklärt werden. Dies wird durch folgende Beobachtung bestätigt: An Tagen mit hohen Windgeschwindigkeiten traten keine tageszeitlichen Variationen auf. Die aktinische Strahlung variierte auch an diesen Tagen. Die Lufttemperatur zeigte jedoch keinen Tagesgang, da sich die üblicherweise vorhandene Bodeninversionsschicht bei der starken Durchmischung nicht ausbilden konnte. Dies führte zum Verschwinden der Tagesgänge und deutet darauf hin, dass andere Antriebsparameter als die aktinische Strahlung eine Rolle spielen. Die größere Amplitude des H₂O₂-Tagesgangs im Vergleich zu MHP zeigt, dass Prozesse involviert sind, bei denen Moleküleigenschaften, wie zum Beispiel die Henry-

Konstante, von Bedeutung sind. In den folgenden Abschnitten sollen daher solche Prozesse untersucht werden. Dabei handelt es sich vermutlich um Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche. Dass der Schnee an der Neumayer-Station tatsächlich größere Mengen H_2O_2 und HCHO enthält, zeigen die in Kapitel 6.5 beschriebenen Schneeproben-Untersuchungen. Verschiedene Drift- und Neuschneeproben, die während des Jahres gesammelt wurden, enthielten 2 – 240 ppbw Wasserstoffperoxid und 1 – 23 ppbw Formaldehyd. Das höchste H_2O_2 -Mischungsverhältnis wurde in einer Reifprobe (333 ppbw) gefunden. Methylhydroperoxid konnte jedoch nicht in signifikanten Mengen im Schnee nachgewiesen werden. Dies entspricht den Erwartungen, da es auf Grund der geringeren Henry-Konstante weniger effektiv aus der Atmosphäre ausgewaschen wird. Aus diesem Grund und weil es lediglich eine sehr kleine tägliche Variation zeigt, werden im Weiteren ausschließlich Wasserstoffperoxid und Formaldehyd diskutiert.

8.3.1. Abscheidung von H_2O_2 und HCHO auf der Schneeoberfläche

An windstillen Tagen zeigen Temperatur und Wasserdampf den in Abbildung 8.9 dargestellten Tagesgang. Mit Sonnenaufgang steigen Temperatur und Wasserdampfpartialdruck an. Nachdem gegen 14 Uhr die Lufttemperatur ihren höchsten Wert erreicht hat, ist auch der Wasserdampfgehalt der Luft mit einer Phasenverschiebung von 2 Stunden am größten. Ursache hierfür ist das Verdampfen des über Nacht gefrorenen Reifs. Bereits am Nachmittag sinken die Temperaturen wieder und der in der Luft enthaltene Wasserdampf schlägt sich entweder als Reif nieder oder fällt in seltenen Fällen in Form von Eiskristallen aus der klaren Luft aus (diamond dust). Tatsächlich wurde häufig eine starke Verreifung auf Aufbauten, Ansaugleitungen und am Geländer des Spurenstoffobservatoriums beobachtet (siehe Abbildung 8.11).



Abbildung 8.11 Raureif am Geländer des Luftchemischen Spurenstoff-Observatoriums

Zur Ausbildung von Tagesgängen kommt es, wenn die Photooxidantien zusammen mit dem Wasserdampf ausfrieren und als Reif oder Schnee deponiert werden. Bei zunehmenden Temperaturen am Vormittag gelangen sie wieder zurück in die Atmosphäre und erhöhen die atmosphärischen Mischungsverhältnisse. Das hohe H_2O_2 -

Mischungsverhältnis, dass in einer Reifprobe gemessen wurde, unterstreicht die Bedeutung dieses Prozesses. Wie die Inkorporation von H_2O_2 und HCHO in die Schneekristalle erfolgt, ist essentiell für die Quantifizierung von Austauschprozessen zwischen Schnee und Atmosphäre. Möglich ist eine Adsorption auf der Oberfläche von Schneekristallen, eine Lösung gemäß Henry-Gesetz in der flüssigen Phase, die auch bei tiefen Temperaturen auf Eiskristallen existiert oder eine Kokondensation, bei der Spurenstoff und Wasser im gleichen molaren Verhältnis miteinander ausfrieren.

Adsorption

Der einfachste Prozess, der jedoch auch am wenigstens quantitativ erfasst werden kann, ist die reversible Anlagerung von H_2O_2 und HCHO auf bereits gebildetem Schnee oder Raureif. Über die Bedingungen, unter denen dies geschieht, ist ebenso wenig bekannt wie über die Verhältnisse, in denen sich H_2O_2 und HCHO ablagern. Laboruntersuchungen von Conklin et al. (1993a), bei denen H_2O_2 durch mit Schnee gefüllte Säulen geleitet wurden zeigen, dass die Aufnahme von H_2O_2 in Eis erstens reversibel und zweitens umso größer ist, je tiefer die Temperaturen sind. Der Wechsel zwischen Verdunstung und Rekristallisation wird zum Beispiel von Jacob und Klockow (1993) für die Variationen der atmosphärischen H_2O_2 -Konzentrationen bei ihren Messungen an der Neumayer-Station verantwortlich gemacht.

Abscheidung gemäß Henry-Gesetz

Bei dieser Form der Abscheidung löst sich der Spurenstoff gemäß Henry-Gesetz in der flüssigen Phase, die auf der Oberfläche von Schneekristallen existiert (Bales et al., 1987). Das Verhältnis wird dabei von der Henry-Konstante bestimmt, die für H_2O_2 durch Gleichung 4.1 und für Formaldehyd durch Gleichung 4.11 gegeben ist. Untersuchungen von Conklin et al. (1993b) haben gezeigt, dass in Gegenwart von Natriumchlorid-Verunreinigungen eine flüssige Schicht durch Gefrierpunktniedrigung auch unterhalb von Temperaturen bis zu -10 °C existieren kann. Der Seesalzgehalt des Schnees an der Neumayer-Station beträgt 850 ng m^{-3} (Wagenbach et al., 1998), so dass auch hier vom Vorhandensein einer flüssigen Phase auszugehen ist.

Kokondensation

Frieren H_2O_2 und HCHO im gleichen molaren Verhältnis mit Wasser aus, in dem sie in der Luft enthalten sind, so spricht man von Kokondensation. Mit Hilfe der Kokondensationsgleichung (Mari et al., 2000, Dominé und Thibert, 1996) lässt sich der Anteil χ des Spurenstoffs im Reif oder Schnee berechnen. Im Folgenden wurde dies exemplarisch für Formaldehyd gemacht:

$$\chi_{\text{HCHO}} = \frac{p_{\text{HCHO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{HCHO}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HCHO}}}} \quad (8.1)$$

In der Gleichung ist χ_{HCHO} der Molenbruch des Formaldehyds, M sind die Molaren Massen und p die Partialdrücke von Formaldehyd und Wasser. Der Massenreicherungs-Koeffizient α_{HCHO} (mass accommodation coefficient oder sticking coefficient) gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der Moleküle, die in die Phase eintreten, und der Anzahl der Molekülkollisionen mit der Oberfläche an. Für Formaldehyd beträgt α_{HCHO} bei 267 K 0.020 ± 0.003 (Jayne et al., 1992). Der Massenreicherungs-Koeffizient

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ beträgt für eine Eis-Wasser-Oberfläche 0.5 (DeMore et al., 1997). Damit erhält man die folgende Beziehung:

$$\chi_{\text{HCHO}} = \frac{P_{\text{HCHO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 0.04 \sqrt{\frac{18.02 \text{ g mol}^{-1}}{30.03 \text{ g mol}^{-1}}} = 0.031 \cdot \frac{P_{\text{HCHO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.2)$$

Die Partialdrücke des Formaldehyds wurden dabei mit Hilfe des Harvard-Modells für die Höhe berechnet, in der man annimmt, dass sich die Eiskristalle formen. Dies geschieht in rund 1 bis 2 km Höhe (King und Turner, 1997). Der Wasserdampfpartialdruck in der entsprechenden Höhe wurde aus den Mittelwerten mehrerer Radiosondaufstiege bestimmt. Setzt man diese Zahlen in Gleichung 8.2 ein, so erhält man die in Tabelle 8.1 aufgeführten Werte.

Tabelle 8.1 Berechnete Formaldehyd-Mischungsverhältnisse im Schnee

Höhe (km)	Mischungsverhältnis (pptv)	P_{HCHO} (Pa)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa)	Molenbruch χ_{HCHO}	HCHO im Schnee (ppbw)
1	93	$8.13 \cdot 10^{-6}$	129	$1.95 \cdot 10^{-9}$	3.2
1	450 (Boden)	$3.90 \cdot 10^{-5}$	129	$9.37 \cdot 10^{-9}$	15.6
2	77	$5.87 \cdot 10^{-6}$	91	$1.99 \cdot 10^{-9}$	3.3

Dabei wird deutlich, dass der Anteil des Formaldehyds, der durch Kokondensation bei der Niederschlagsbildung in den Schnee gelangt, niedriger ist als die Menge, die tatsächlich im Schnee gefunden wird. Gemessen wurden Formaldehyd-Konzentration bis zu 23 ppbw. Nur wenn man in 1 km Höhe noch Formaldehyd-Mischungsverhältnisse wie am Boden annimmt, z.B. 0.45 ppbv, so steigt der Anteil auf 15.6 ppbw. Im Gegensatz dazu spielt es für den HCHO-Anteil keine Rolle, ob die Niederschlagsbildung in 1 oder 2 km Höhe erfolgt.

Für Wasserstoffperoxid kann man Gleichung 8.2 mit $\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.38$ (Worsnop et al., 1989) folgendermaßen schreiben:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 0.76 \sqrt{\frac{18.02 \text{ g mol}^{-1}}{34.02 \text{ g mol}^{-1}}} = 0.553 \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.3)$$

Die Wasserstoffperoxid-Konzentrationen in der Atmosphäre wurden im Gegensatz zu den vorherigen Rechnungen nicht modelliert, sondern abgeschätzt. Es ergeben sich folgende Werte (siehe Tabelle 8.2):

Tabelle 8.2 Berechnete Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse im Schnee

Höhe (km)	Mischungsverhältnis (pptv)	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (hPa)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa)	Molenbruch $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$	H_2O_2 im Schnee (ppbw)
1	800	$6.93 \cdot 10^{-5}$	129	$2.97 \cdot 10^{-7}$	560
1	500	$4.33 \cdot 10^{-5}$	129	$1.86 \cdot 10^{-7}$	352
1	250	$2.17 \cdot 10^{-5}$	129	$9.30 \cdot 10^{-8}$	176

Man sieht, dass deutlich mehr Wasserstoffperoxid als Formaldehyd durch Kokondensation in den Schnee oder Reif gelangt. Die tatsächlich im Schnee bestimmten H_2O_2 -Konzentrationen (zwischen 2 und 240 ppbw) können sehr gut durch einen Kokondensationsprozess erklärt werden. Bei der Bildung von Reif handelt es sich um eine Sublimation von Molekülen mit anschließender Kokondensation. In der Reifprobe vom 5. Dezember 1997 wurden 333 ppbw Wasserstoffperoxid gefunden. An diesem Tag wurden leider keine atmosphärischen Peroxide gemessen, der Tagesmittelwert am 3. Dezember betrug jedoch 524 ppbv. Dies entspricht sehr gut dem in Tabelle 8.2 angenommenen Wert von 500 ppbv, der zu einem Mischungsverhältnis im Schnee von 352 ppbw führt.

Wasserstoffperoxid und Formaldehyd können also durch Kokondensation in Schnee und Reif aufgenommen werden. Die im Schnee beobachteten H_2O_2 -Konzentrationen können vollständig durch Kokondensation erklärt werden. Für Formaldehyd gelingt dies nur, wenn man ein konstantes vertikales Mischungsverhältnis annimmt, d.h. wenn in den Höhen, in denen der Schnee gebildet wird, die gleichen HCHO-Konzentrationen wie am Boden vorliegen. Denkbar ist aber auch, dass Formaldehyd erst nachträglich auf bereits deponiertem Schnee adsorbiert wird und dadurch die in den Schneeproben gemessenen Konzentrationen zu Stande kommen. Formaldehyd, das durch Kokondensation in den Schnee oder Reif inkorporiert wurde, sollte parallel zum Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks an die Atmosphäre abgegeben werden, während die Desorption von adsorbiertem Formaldehyd zusammen mit einem Anstieg der Lufttemperatur erfolgen sollte (Bales et al., 1995b). Überlagern sich die beiden Effekte, könnte dies zur Ausbildung des charakteristisch schmalen HCHO-Maximums in Abbildung 8.9 führen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass alle drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Photooxidantien einen Tagesgang aufweisen. Dieser ist beim Methylhydroperoxid am schwächsten ausgeprägt. Das Maximum liegt, wie beim Formaldehyd, in den frühen Nachmittagsstunden. Die höchsten Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnisse werden jedoch nachts beobachtet. Modellrechnungen mit dem Harvard-Modell zeigten, dass die Photochemie bei der Entstehung der Tagesgänge nur eine untergeordnete Rolle spielt. Entscheidender sind die Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche, die in Form von Adsorption und Desorption beziehungsweise Kokondensation und Evaporation stattfinden. Der Formaldehyd-Tagesgang kann durch die Kombination beider Effekte erklärt werden. Mit abnehmender Lufttemperatur frieren HCHO und Wasser zusammen aus und bilden Reif, der regelmäßig in den Nachtstunden nach windstillen und strahlungsreichen (wolkenfreien) Tagen beobachtet werden konnte. Mit dem Anstieg der Temperaturen bei Sonnenaufgang verdunstet der Reif und Formaldehyd gelangt wieder in die Atmosphäre. Der Tagesgang des Wasserstoffperoxids läßt sich bislang nicht befriedigend erklären, obwohl auch hier die Kokondensation als Senke von Bedeutung ist. Möglicherweise spielen zusätzlich aber auch vertikale Mischungsvorgänge eine Rolle, bei denen peroxidreiche Luft aus größeren Höhen eingemischt wird.

9. Schlussbemerkungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal ganzjährig die atmosphärischen Konzentrationen der für die Photochemie wichtigen Schlüsselspezies Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd in der Troposphäre der Antarktis beschrieben.

Während zweier Feldmesskampagnen an der Neumayer-Station (70° 37'S, 8° 22'W), die sich insgesamt über 15 Monate erstreckten, wurden kontinuierlich die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von H₂O₂, MHP und HCHO bestimmt. In Tabelle 9.1 sind die Mittelwerte der beobachteten Mischungsverhältnisse aufgeführt. Die in der Tabelle angegebene Standardabweichung spiegelt die hohe Variabilität der Mischungsverhältnisse während des Jahres wider. Durch die Unterteilung in Sommer- und Winterhalbjahr kann die beobachtete Saisonalität beschrieben werden. Man sieht, dass im Sommer die Mischungsverhältnisse mehr als doppelt so hoch sind wie im Winter.

Tabelle 9.1 Mittlere atmosphärische Peroxid- und Formaldehyd-Mischungsverhältnisse an der Neumayer-Station (März 1997 – Januar 1998 und Februar 1999)

	H ₂ O ₂ (ppbv)	MHP (ppbv)	HCHO (ppbv)
Jahr	0.137 ± 0.124	0.148 ± 0.099	0.271 ± 0.200
Sommerhalbjahr	0.197 ± 0.130	0.191 ± 0.103	0.360 ± 0.200
Winterhalbjahr	0.054 ± 0.046	0.089 ± 0.052	0.150 ± 0.120

Die hohen Mischungsverhältnisse, die im Winter beobachtet wurden, widerlegen die Auffassung, dass während der Polarnacht in der Antarktis keine Photooxidantien gemessen werden können. Die Konzentrationen lassen sich höchstwahrscheinlich durch Ferntransporte von Peroxiden- und Formaldehyd aus niedrigeren, photochemisch aktiven Breiten erklären, wie Trajektorienanalysen und dreidimensionale Modellrechnungen zeigen (siehe Kapitel 7.2.4 und 7.5.2.). Die Transporte erfolgen dabei wahrscheinlich in der freien Troposphäre und bestimmen im Winter die Mischungsverhältnisse an der Neumayer-Station.

Auch zu anderen Jahreszeiten können Ferntransporte die Effekte der lokalen Photochemie überlagern, wie die Untersuchungen während des stratosphärischen Ozonlochs zeigen (siehe Kapitel 8.1). Zwar wurden zu diesen Zeiten niedrigere Peroxid- und höhere Formaldehyd-Mischungsverhältnisse als im Herbst bei vergleichbaren Sonnenständen beobachtet, ein signifikanter Zusammenhang zwischen Ozongsamtsäulendichten und Photooxidantien war jedoch nicht zu erkennen. Damit muss vermutlich auch die Hoffnung aufgegeben werden, dass Photooxidantien-Messungen im Eis helfen können, die Entwicklung des Ozonlochs zu rekonstruieren, beziehungsweise zu überprüfen, ob ähnlich drastische Ozonreduktionen bereits in früheren Zeiten aufgetreten sind.

Der Einfluss anthropogener Emissionen in der Arktis führt dazu, dass photochemische Studien aus der Antarktis nicht ohne weiteres mit denen der Arktis verglichen werden können. Dies legen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Zeit der troposphärischen Ozonminima nahe (siehe Kapitel 8.2). Ein Zusammenhang zwischen Ozonkonzentrationen und Photooxidantien wurde im Gegensatz zu Untersuchungen in der Arktis nicht beobachtet. Von Lehrer (1999) wurde ein etwas abweichender Mechanismus für die Ozonerstörung in Arktis und Antarktis vorgeschlagen. In der Antarktis werden die reaktiven Bromverbindungen, die zum Ozonabbau führen, allein aus dem Seesalzaerosol durch Absenkung des pH-Wertes freigesetzt. Möglicherweise sind davon auch die Reaktionen der Photooxidantien betroffen. Wenn dies so wäre, könnte eine Untersuchung dieser Vorgänge eventuell auch neue Hinweise auf den Mechanismus der antarktischen Ozonerstörung liefern.

Während des Tages ändert sich die Intensität der aktinischen Strahlung. Dieser Wechsel vollzieht sich rascher, gleicht aber im Prinzip der Zu- und Abnahme der Sonneneinstrahlung im Jahresverlauf. Insofern können Tagesgänge eventuell Hinweise auf weitere Antriebsfaktoren liefern, die die Variabilität der Photooxidantien bestimmen. Solche Tagesgänge konnten für H_2O_2 , MHP und auch HCHO beobachtet werden. Die Mischungsverhältnisse von H_2O_2 und MHP zeigten dabei einen gegenläufigen Trend. Für Wasserstoffperoxid wurde das Konzentrationsmaximum nachts beobachtet, während die MHP-Konzentration tagsüber am höchsten war. Das ausschließliche Auftreten der Tagesgänge unter Schönwetter-Bedingungen und photochemische Modellrechnungen deuten darauf hin, dass die Variationen nicht durch Photochemie hervorgerufen wurden. Statt dessen handelt es sich vermutlich um Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche (siehe Kapitel 8.3.1). Ob allerdings Emissionen aus dem Schnee oder eine Adsorption von Photooxidantien auf dem Schnee für die Ausbildung von Tagesgängen verantwortlich sind, läßt sich mit dem momentanen Wissen nicht beantworten. Hier könnten Gradientenmessungen weiterhelfen, bei denen die Photooxidantien in verschiedenen Höhen gemessen werden. Erste Versuche dazu wurden während der zweiten Feldmesskampagne an der Neumayer-Station vorgenommen. Auf Grund der geringen zeitlichen und räumlichen Auflösung der Messungen konnten jedoch keine Gradienten bestimmt werden.

Einer der wesentlichen Fortschritte, der durch diese Arbeit erzielt wurde, besteht darin, dass eine Datenbasis geschaffen wurde, die für photochemische Studien von großem Interesse ist. Bislang existierten keine vergleichbaren Messungen für die Antarktis. Die Untersuchungsergebnisse können insbesondere dazu genutzt werden, Modellrandbedingungen für photochemische Modelle festzulegen, die bisher für dieses Gebiet nur auf Abschätzungen beruhten. Eine Bedeutung könnten die Formaldehyd-Messungen auch für die Kalibrierung von Satellitendaten haben, denn bereits heute werden HCHO-Gesamtsäulen von GOME gemessen (Chance et al., 2001). Für 2001 ist der Start eines neuen Satelliten geplant. Das an Bord befindliche SCIAMACHY Instrument (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography) soll unter anderem auch Formaldehyd messen.

Einige Fragen konnten mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten nicht befriedigend beantwortet werden. Ungeklärt ist bislang, wie sich die tägliche Variation der Mischungsschichthöhe auf die Mischungsverhältnisse der Photooxidantien auswirkt, und ob die erhöhte UV-B-Strahlung während des Ozonlochs die Photolyse oder die Produktion der Photooxidantien stärker beeinflusst. Auch die Diskrepanzen zwischen Formaldehyd-Messungen und -Modellierungen konnten nicht hinreichend erklärt werden. Folgende ergänzende Messungen könnten helfen, diese Fragen zu beantworten:

- Der Einfluss der Mischungsschichthöhe auf die Lebensdauer und Depositionsrate der Photooxidantien wurde ausführlich diskutiert (siehe Kapitel 7.2.2 und 7.2.3). Regelmäßige Messungen der Temperatur- und Feuchteprofile in den unteren 200 m der Troposphäre würden dazu beitragen, die Höhe der Mischungsschicht und ihre Veränderung während des Tages besser abschätzen zu können. An der britischen Antarktis-Station Halley werden solche Messungen mit Hilfe von Flugdrachen bereits seit Jahren durchgeführt. Mit der Etablierung dieser Messmethode könnten auch an der Neumayer-Station Informationen über die Mischungsschicht in hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung erhalten werden.
- Da für die Bildung von H_2O_2 , MHP und HCHO die Ozon-Photolyse eine zentrale Rolle spielt, wäre es wichtig, die Photolysefrequenz $j_{\text{O}(\text{D})}$ zu kennen. Messungen der Photolysefrequenz könnten ebenfalls in Modellrechnungen einfließen und vor allem während der Zeit des stratosphärischen Ozonabbaus wertvolle Hinweise auf die Produktions- oder Abbauraten der Photooxidantien liefern.
- Die Diskrepanzen zwischen Formaldehyd-Messungen und -Modellierungen kann nur durch eine Quantifizierung der Konzentrationen möglicher Vorläufer-Substanzen beantwortet werden. Dazu sind Messungen von Aceton, Methanol und von verschiedenen Kohlenwasserstoffen wie Ethen und Propen erforderlich. Ebenso könnten Gradientenmessungen darüber Aufschluss geben, ob die Schneeoberfläche auch in der Antarktis eine Quelle für Formaldehyd darstellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellrechnungen nutzten die an der Neumayer-Station ermittelten Messdaten als Randbedingungen. Die Rechnungen sollten helfen, die Auswirkungen des stratosphärischen Ozonabbaus auf die Photooxidantien besser zu verstehen. Auch für die Beantwortung der Frage, ob Formaldehyd-Emissionen von der Schneeoberfläche eine mögliche Quelle für HCHO darstellen, sollte das Modell Hinweise liefern. Es zeigte sich jedoch, dass die Ergebnisse des Harvard-Modells oft inkonsistent im Vergleich mit den Messungen waren. Vermutlich wurden wichtige physikalische Prozesse bislang nicht im Modell berücksichtigt. Schlüssigere Ergebnisse könnten eventuell mit einem Modell erhalten werden, das besser an die antarktischen Bedingungen angepasst ist und Transportvorgänge berücksichtigt. Denn wie die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen konnten, dürfen Ferntransporte bei der Interpretation der atmosphärischen Mischungsverhältnisse der Photooxidantien keinesfalls vernachlässigt werden.

10. Literaturverzeichnis

- Abdelli, H., 1998. Bivariate interpolation of extension modified Akima procedure. *Indian Journal of Pure and Applied Mathematics* 29, 151-161
- Akima, H., 1991. A method of univariate interpolation that has the accuracy of a third-degree polynomial. *ACM Transactions on Mathematical Software* 17, 341-366
- Anderson, J.G., Toohey, D.W., Brune, W.H., 1991. Free radicals within the Antarctic vortex: The role of CFCs in the Antarctic ozone loss. *Science* 251, 39-46
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry and – Supplement VI. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 1329-1499
- Atkinson, R., 1990. Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Atmospheric Environment* 24a, 481-518
- Ayers, G.P., Gillett, R.W., Granek, de Servers, C., Cox, R.A., 1997. Formaldehyde production in clean marine air. *Geophysical Research Letters* 24, 401-404
- Ayers, G.P., Penkett, S.A., Gillett, R.W., Bandy, B., Galbally, I.E., Meyer, C. P., Elsworth, C. M., Bentley, S.T., Forgan, B.W., 1996. The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, Tasmania. *Journal of Atmospheric Environment* 23, 221-252
- Bales, R.C., Choi, J., 1996. Conceptual framework for interpretation of exchange processes. In: *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*, E.W. Wolf, R.C. Bales (Hrsg.), NATO-ASI Series 143, 1996, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 319-338
- Bales; R.C., Losleben, M.V., McConnell, J.R., Fuhrer, K., Neftel, A., 1995a. H₂O₂ in snow, air and open pore space in firn at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* 22, 1261-1264
- Bales; R.C., McConnell, J.R., Losleben, M.V., Conklin, M.H., Fuhrer, K., Neftel, A., Dibb, J.E., Kahl, J.D.W., Stearns, C.R., 1995b. Diel variations of H₂O₂ in Greenland: A discussion of the cause and effect relationship. *Journal of Geophysical Research* 100, 18,661-18,668
- Bales; R.C., Valdez, M.P., Dawson, G.A., 1987. Gaseous deposition to snow, 2. Physical-chemical model for SO₂ deposition. *Journal of Geophysical Research* 92, 9789-9799

- Barth, M.C., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., Walega, J.G., Kok, G.L., Heikes, B.G., Lazrus, A.L., 1989. Measurements of atmospheric gas-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States. *Tellus* 41B, 61-69
- Becker, K.H., Brockmann, K.J., Bechara, J., 1990. Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes. *Nature* 346, 256-257
- Beltz, N., Jaeschke, W., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lazrus, A.L., McLaren, S., Shakespeare, D., Mohnen, V.A., 1987. A comparison of the enzyme fluorometric and the peroxalate chemiluminescence methods for measuring H₂O₂. *Journal of Atmospheric Chemistry* 5, 311-322
- Bey, I., Jacob, D.J., Yantosca, R.M., Logan, J.A., Field, B.D., Fiore, A.M., Li, Q., Liu, H., Mickley, L.J., Schultz, M.G., 2001. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research*, eingereicht
- Blake, D.R., Hurst, D.F., Smith Jr., T.W., Whipple, W.J., Chen, T.-Y., Blake, N.J., Rowland, F.S., 1992. Summertime measurements of selected nonmethane hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during the 1988 Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A). *Journal of Geophysical Research* 97, 16,559-16,588
- Bintanja, R., van den Broeke, M.R., 1995. Momentum and scalar transfer coefficients over aerodynamically smooth Antarctic surfaces. *Boundary-Layer Meteorology* 74, 89-111
- Blumthaler, M., Ambach, W., 1988. Solar UV-B-albedo of various surfaces. *Photochemistry and Photobiology* 48, 85-88
- Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S. (Hrsg.), 1999, Observational methods: instruments and platforms, In: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York, Oxford, S. 415
- Brimblecombe, P., Conclin, M.H., 1996. Thermodynamics of the solute layer on the surface of ice. In: *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, E.W. Wolff, R.C. Bales (Hrsg.) NATO ASI Series, Springer, Berlin, S. 517-526
- Brönnimann, S., Neu, U., 1998. A possible photochemical link between stratospheric and near-surface ozone on Swiss mountain sites in late winter. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 299-319
- Burrows, J.P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V., Ladstätter-Weißmayer, A., Richter, A., DeBeek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., Eichmann, K.-U., Eisinger, M., Perner, D., 1999. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results. *Journal of Atmospheric Sciences* 56, 151-175

- Chance, K., Plamer, P.I., Spurr, R.J.D., Martin, R.V., Kurosu, T.P., Jacob, D.J., 2000. Satellite observations of formaldehyde over North America from GOME. *Geophysical Research Letters* 27, 3461-3464
- Campos, T.L., Kok, G.L., 1996. Evaluation of horibe traps for cryogenic collection of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide. *Atmospheric Environment* 30, 2575-2582
- Cárdenas, L.M., Brassington, D.J., Allan, B.J., Coe, H., Alicke, B., Platt, U., Wilson, K.M., Plane, J.M.C., Penkett, S.A., 2000. Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres. *Journal of Atmospheric Environment* 37, 53-80
- Carslaw, N., Carpenter, L.J., Plane, J.M.C., Allan, B.J., Burgess, R.A., Clemitshaw, K.C., Coe, H., Penkett, S.A., 1997. Simultaneous measurements of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 102, 18,917-18,933
- Claiborn, C.S., Aneja, V.P., 1991. Measurements of atmospheric hydrogen peroxide in the gas phase and in cloud water at Mt. Mitchell, North Carolina, *Journal of Geophysical Research* 96, 18,771-18,787
- Conklin, M.H., Sigg, A., Neftel, A., Bales, R.B., 1993a. Atmosphere-snow transfer function for H₂O₂: Microphysical considerations. *Journal of Geophysical Research* 98, 18,367-18,376
- Conklin, M.H., Sommerfeld, R.A., Laird, S.K., Villinski, J.E., 1993b. Sulfur dioxide reactions on ice surfaces: Implications for dry deposition to snow. *Atmospheric Environment* 27A, 2927-2934
- Couch, T.L., Sumner, A.L., Dassau, T.M., Shepson, P.B., Honrath, R.E., 2000. An investigation of the interaction of carbonyl compounds with the snowpack. *Geophysical Research Letters* 27, 2241-2244
- Dasgupta, P.K., Dong, S., Hwang, H., Yang, H.-C., Genfa, Z., 1988. Continuous liquid-phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real-time determination of atmospheric formaldehyde and sulfur dioxide. *Atmospheric Environment* 22, 949-963
- de Serves, C., 1994. Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 99, 25,391-25,398

- de Serves, C., Ross, B., 1993. Comparison of collection devices for atmospheric peroxides. *Environmental Science & Technology* 27, 2712-2718
- DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *JPL Publication 97-4*, Evaluation No. 12, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 1997
- Dominé, F., Thibert, E., 1996. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* 23, 3627-3630
- Dong S., Dasgupta, P.K., 1987. Fast flow injection analysis of formaldehyde in atmospheric water. *Environmental Science & Technology* 21, 581-588
- Dong, S. und Dasgupta, P.K., 1986. Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace Standard gaseous formaldehyde. *Environmental Science & Technology* 20, 637-640
- Ehhalt, D.H., 1999. Gas phase chemistry of the troposphere. In: *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Zellner (Hrsg.), Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Steinkopff, Darmstadt, 1999, S. 30
- Faloona, I., Tan, D., Brune, W.H., Jaglé, L., Jacob, D.J., Kondo, Y., Koike, M., Chatfield, R., Pueschel, R., Ferry, G., Sachse, G., Vay, S., Anderson, B., Hannon, J., Fiuelberg, H., 2000. Observations of HO_x and its relationship with NO_x in the upper troposphere during SONEX. *Journal of Geophysical Research* 105, 3771-3783
- Fan, Q., Dasgupta, P.K., 1994. Continuous automated determination of atmospheric formaldehyde in the parts per trillion level. *Analytical Chemistry* 66, 551-556
- Fels, M., Junkermann, W., 1994, The occurrence of organic peroxides in air at a mountain site. *Geophysical Research Letters* 21, 341-344
- Frost, G.J., Fried, A., Lee, Y.-N., Wert, B., Henry, B., Drummond, J.R., Evans, M.J., Fehsenfeld, F.C., Goldan, P.D., Holloway, J.S., Hübler, G., Jakoubek, R., Jobson, B.T., Knapp, K., Kuster, W.C., Parrish, D.D., Robert, J., Rudolph, J., Ryerson, T.B., Stroud, C., Stohl, A., Sueper, D.T., Trainer, M., Williams, J., 2001. Comparisons of box model calculations and measurements of formaldehyde from the 1997 North Atlantic Regional Experiment. Artikel in Vorbereitung
- Fuglestvedt, J.S., Jonson, J.E., Isaksen, I.S.A., 1994. Effects of reductions in stratospheric ozone on tropospheric chemistry through changes in photolysis rates. *Tellus* 46B, 172-192

- Fuhrer, K., Hutterli, M., McConnell, J.R., 1996. Overview of recent field experiments for the study of the air snow transfer of H₂O₂ and HCHO. In: *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*, E.W. Wolf, R.C. Bales (Hrsg.), NATO-ASI Series 143, 1996, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 307-318
- Garratt, J.R., *The Atmospheric Boundary Layer*, Cambridge Atmospheric and Space Science Series, Cambridge University Press, 1992
- Garratt, J.R., 1982. Observations in the nocturnal boundary layer. *Boundary Layer Meteorology* 22, 21-48
- Gilpin, T., Apel, E., Fried, A., Wert, B., Calvert, J., Genfa, Z., Dasgupta, P., Harder, J.W., Heikes, B., Hopkins, B., Westberg, H., Kleindienst, T., Lee, Y.-N., Zhou, X., Lonneman, W., Sewell, S., 1997. Intercomparison of six ambient [CH₂O] measurement techniques. *Journal of Geophysical Research* 102, 21,161-21,188
- Gloersen, P., Campbell, W.J., Cavalieri, D.J., Comiso, J.C., Parkinson, C.L., Zwally, H.J., 1992. *Arctic and Antarctic Sea Ice, 1978-1987*, NASA, Washington, DC, 290
- Gnauk, T., Rolle, W., Spindler, G., 1997. Diurnal variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany). *Journal of Atmospheric Chemistry* 27, 79-103
- Granby, K., Christensen, C., Lohse, C., 1997. Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmospheric Environment* 31, 1403-1415
- Grenfell, T.C., Warren, S.G., Mullen, P.C., 1994. Reflection of solar radiation by the Antarctic snow surface at ultraviolet, visible, and near-infrared wavelengths. *Journal of Geophysical Research* 99, 18,669-18,684
- Grosjean, E., Grosjean, D., 1996. Carbonyl Products of the gas-phase reaction of ozone with 1-Alkenes. *Atmospheric Environment* 30, 4107-4113
- Guilbault, G.G., Brignac Jr., P.J., Juneau, M., 1968. New Substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes. *Analytical Chemistry* 40, 1256-1263
- Gunz, D.W., Hoffmann, M.R., 1990, Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmospheric Environment* 24, 1601-1633
- Hall, B., Claiborn, C., Baldocchi, D., 1999. Measurement and modeling of the dry deposition of peroxides. *Atmospheric Environment* 33, 577-589
- Hall, B., Claiborn, C., 1997. Measurements of the dry deposition of peroxides to a Canadian boreal forest. *Journal of Geophysical Research* 102, 29,343-29,353

- Handorf, D. 1996. Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis, *Berichte zur Polarforschung*, 204, 1-133
- Hanot, L., Dominé, F., 1999. Evolution of the surface area of a snow layer. *Environmental Science & Technology* 33, 4250-4255
- Harries, G.W., Mackay, G.I., Iguchi, T., Mayne, L.K., Schiff, H.I., 1989. Measurements of formaldehyde in the troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy. *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 119-137
- Hauglustaine, D.A., Granier, C., Brasseur, G.P., Megie, G., 1994. The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *Journal of Geophysical Research* 99, 1173-1186
- Heikes, B.G., Lee, M., Bradshaw, J., Sandholm, S., Davis, D.D., Crawford, J., Rodriguez, J., Liu, S., McKeen, S., Thornton, D., Bandy, A., Gregory, G., Talbot, R., Blake, D., 1996a. Hydrogen peroxide and methylhydroperoxide distributions related to ozone and odd hydrogen over the North Pacific in the fall of 1991. *Journal of Geophysical Research* 101, 1891-1905
- Heikes, B.G., McCully, B., Zhou, X., Lee, Y.-N., Mopper, K., Chen, X., Mackay, G., Karecki, D., Schiff, H., Campos, T., Atlas, E., 1996b. Formaldehyde methods comparison in the remote lower troposphere during Mauna Loa Photochemistry Experiment 2. *Journal of Geophysical Research* 101, 14,741-14,755
- Heikes, B.G., 1996. Investigations of hydrogen peroxide, organic hydroperoxides, and hydrocarbon oxidation in rural or coastal environments. *Final Report to the Electric Power Research Institute for Contract RP2023-12*, 1-6
- Heikes, B.G., Kok, G.L., Walega, J.G., Lazrus, A.L., 1987. H₂O₂, O₃ and SO₂ measurements in the lower troposphere over the eastern United States during fall. *Journal of Geophysical Research* 97, 915-931
- Hellpointner, E., Gäb, S., 1989. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature* 337, 631-634
- Herman, J.R., Celarier, E.A., 1997. Earth surface reflectivity climatology at 340 - 380 nm from TOMS data. *Journal of Geophysical Research* 102, 28,003-28011
- Hewitt, C.N., Kok, G.L., 1991. Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations. *Journal of Atmospheric Environment* 12, 181-194

- Hoff, R.M., Trivett, N.B.A., 1984. Ground-based measurements of Arctic haze made at Alert, N.W.T., Canada, during the Arctic gas and aerosol sampling project (AGASP). *Geophysical Research Letters* 11, 389-392
- Hofmann, J., 1998. Saisonalität und kurzperiodische Variabilität des Seesalz-Aerosols und des bodennahen Ozons in der Antarktis (Neumayer-Station) unter Berücksichtigung der Meereisbedeckung, Dissertation, Universität Bremen, 1998
- Hong, J., Maguhn, J., Freitag, D., Kettrup, A., 1998. Determination of H₂O₂ and organic peroxides by high-performance liquid chromatography with post-column UV irradiation, derivatization and fluorescence detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361, 124-128
- Houdier, S., Legrand, M., Boturnyn, D., Croze, S., Defrancq, E., Lhomme, J., 1999. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds. *Analytica Chimica Acta* 382, 253-263
- Hough, A.M., 1991. Development of a two-dimensional global tropospheric model: Model chemistry. *Journal of Geophysical Research* 96, 7325-7362
- Hutterli, M.A., Jacobi, H.-W., Bales, R.C., 2001. Snowpack release of H₂O₂ at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research*, in Druck
- Hutterli, M.A., Röthlisberger, R., Bales, R.C., 1999. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* 26, 1691-1694
- Hutterli, M., 1999. Luft-Firn Transferstudien von HCHO und H₂O₂ zur Interpretation von Eisbohrkerndaten, Dissertation, Universität Bern, 1999
- Hwang, H., Dasgupta, P.K., 1986. Fluorometric flow injection determination of aqueous peroxides at nanomolar level using membrane reactors. *Analytical Chemistry* 58, 1521-1524
- Inoue, J. 1989a. Surface drag over the snow surface of the Antarctic Plateau. 1. Factors controlling surface drag over the katabatic wind region. *Journal of Geophysical Research* 94, 2207-2217
- Inoue, J. 1989b. Surface drag over the snow surface of the Antarctic Plateau. 2. Seasonal change of the surface drag in the katabatic wind region. *Journal of Geophysical Research* 94, 2219-2224
- Jackson, A.V., Hewitt, C.N., 1999. Atmosphere hydrogen peroxide and organic hydroperoxides: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 175-228

- Jackson, A.V., Hewitt, C.N., 1996. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal. *Atmospheric Environment* 30, 819-830
- Jacob, D.J., Heikes, B.G., Fan, S.-M., Logan, J.A., Mauzerall, D.L., Bradshaw, J.D., Singh, H.B., Gregory, G.L., Talbot, R.W., Blake, D.R., Sachse, G.W., 1996. Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin. *Journal of Geophysical Research* 101, 24,235-24,250
- Jacob, P., Klockow, D., 1993. Measurements of hydrogen peroxide in Antarctic ambient air, snow and firn cores. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346, 429-434
- Jacob, P., Klockow, D., 1992. Hydrogen peroxide measurements in the marine atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 353-360
- Jacob, P., Tavares, T.L., Klockow, D., 1986. Methodology for the determination of gaseous hydrogen peroxide in ambient air. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 325, 359-364
- Jacobson, M.Z., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999, S. 531
- Jaeglé, L., Jacob, D.J., Brune, W.H., Faloon, I., Tan, D., Heikes, B.G., Kondo, Y., Sachse, G.W., Anderson, B., Gregory, G.L., Singh, H.B., Poeschel, R., Ferry, G., Blake, D.R., Shetter, R.E., 2000. Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes. *Journal of Geophysical Research* 105, 3877-3892
- Jaeglé, L., Jacob, D.J., Brune, W.H., Tan, D., Faloon, I., Weinheimer, A.J., Ridley, B.A., Campos, T.L., Sachse, G.W., 1998. Sources of HO_x and production of ozone in the upper troposphere over the United States. *Geophysical Research Letters* 25, 1709-1712
- Jaeglé, L., Jacob, D.J., Wennberg, P.O., Spivakovsky, C.M., Hanisco, T.F., Lanzendorf, E.J., Hints, E.J., Fahey, D.W., Keim, E.R., Proffitt, M.H., Atlas, E.L., Flocke, F., Schaubler, S., McElroy, C.T., Midwinter, C., Pfister, L., Wilson, J.C., 1997. Observed OH and HO₂ in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides. *Geophysical Research Letters* 24, 3181-3184
- Jayne, J.T., Duan, S.X., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., 1992. Uptake of gas-phase aldehydes by water surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 96, 5452-5460

- Jefferson, A., Tanner, D.J., Eisele, F.L., Davis, D.D., Chen, G., Crawford, J., Huey, J.W., Torres, A.L., Berresheim, H., 1998. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 103, 1647-1656
- Johns, R., Ayers, G., Gillett, R., Selleck, P., O'Grady, B., 1999. Formaldehyde and peroxide cycles in marine air at Cape Grim, Tasmania. Tagungsbeitrag, Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), Bologna, Italien, 13.-17. September 1999
- Jones, A.E., Weller, R., Minikin, A., Wolff, E.W., Sturges, W.T., McIntyre H.P., Leonard, S.R., Schrems, O., Bauguitte, S., 1999. Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere. *Journal of Geophysical Research* 104, 21,355-21,366
- Junkermann, W., Stockwell, W.R., 1999. On the budget of photooxidants in the marine boundary layer of the tropical south Atlantic, *Journal of Geophysical Research* 104, 8039-8046
- Kahl, J.D., 1993. A cautionary note on the use of air trajectories in interpreting atmospheric chemistry measurements. *Atmospheric Environment* 27, 3037-3038
- King, J.C., Anderson, P.S., 1994. Heat and water vapour fluxes and scalar roughness length over an Antarctic ice shelf. *Boundary Layer Meteorology* 69, 101-121
- King, J.C., Turner, J., 1997. *Antarctic Meteorology and Climatology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997
- Kleefeld, C., 1998. Untersuchung der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis, *Berichte zur Polarforschung* 257, 1-166
- Kleindienst, T.E., Shepson, P.B., Hodges, D.N., Nero, C.M., Arnts, R.R., Dasgupta, P.K., Hwang, H., Kok, G.L., Lind, J.A., Lazrus, A.L., Mackay, G.I., Mayne, L.K., Schiff, H.I., 1988. Comparison of techniques for measurement of ambient levels of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 22, 53-61
- Kleinmann, L.I., 1994. Low and high NO_x tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research* 99, 16,831-16,838
- Kleinmann, L.I., 1986. Photochemical formation of peroxides in the boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 91, 10,889-10,904

- König-Langlo, G., King, J.C., Pettré, P., 1998. Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer, and Halley. *Journal of Geophysical Research* 103, 10,935-10,946
- König-Langlo, G., Herber, A., 1996. The meteorological data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993, and 1994. *Berichte zur Polarforschung* 187, 1-101
- König G., 1985. Roughness length of an Antarctic ice shelf, *Polarforschung* 55, 27-32
- Kok, G.L., McLaren, S.E., Staffelbach, T.A., 1995. HPLC Determination of atmospheric organic hydroperoxides. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 12, 282-289
- Kok, G.L., Thompson, K., Lazrus, A.L., McLaren, S.E., 1986. Derivatization technique for the determination of peroxides in precipitation. *Analytical Chemistry* 58, 1192-1194
- Kok, G.L., Holler, T.P., Lopez, M.B., Nachtrieb, H.A., Yuan, M., 1978. Chemiluminescence method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere. *Environmental Science & Technology* 12, 1072-1076
- Koppmann, R. Bauer, R., Johnen, F. J., Plass, C., Rudolph, J., 1992. The distribution of light nonmethane hydrocarbons over the Mid-Atlantic: Results of the Polarstern Cruise ANT VII/ 1. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 215-234
- Kottmeier, C., Fay, B., 1998. Trajectories in the Antarctic lower troposphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 10,947-10,959
- Lamb, H.H., 1982. The climate environment of the Arctic Ocean. In: *The Arctic Ocean*, L. Rey (Hrsg.), John Wiley and Sons, New York, 135-161
- Langendörfer, U., Lehrer, E., Wagenbach, D., Platt, U., 1999. Observation of filterable bromine variabilities during Arctic tropospheric ozone depletion events in high time resolution, *Journal of Atmospheric Chemistry* 34, 39-54.
- Lazrus, A.L., Fong K.L., Lind, J.A., 1988. Automated fluorometric determination of formaldehyde in air. *Analytical Chemistry* 60, 1074-1078
- Lazrus, A.L., Kok, G.L., Lind J.A., Gitlin, S.N., Heikes, B.G., Shetter, R.E. 1986. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Analytical Chemistry* 58, 594-597
- Lazrus, A.L., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lind J.A., McLaren, S.E., 1985. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. *Analytical Chemistry* 57, 917-922

- Lee, J.H., Tang, I.N., Weinstein-Lloyd, J.B., Halper, E.B., 1994. An improved nonenzymatic method for the determination of gas-phase peroxides. *Environmental Science & Technology* 28, 1180-1185
- Lee, J.H., Leahy, D.F., Tang, I.N., Newman, L., 1993. Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 98, 2911-2915
- Lee, J.H., Tang, I.N., Weinstein-Lloyd, J.B., 1990. Nonenzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples. *Analytical Chemistry* 62, 2381-2384
- Lee, M., Heikes, B.G., O'Sullivan, D.W., 2000. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review. *Atmospheric Environment* 34, 3475-3494
- Lee, M., Heikes, B.G., Jacob, D.J., 1998. Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles. *Journal of Geophysical Research* 103, 13,201-13,212
- Lee, M., Heikes, B.G., Jacob, D.J., Sachse, G., Anderson, B., 1997. Hydrogenperoxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *Journal of Geophysical Research* 102, 1301-1309
- Lee, M., Noone, D., O'Sullivan, D., Heikes, B., 1995. Method for collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C₁ and C₂ hydroperoxides in the atmosphere. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 12, 1060-1070
- Lee, Y.-N., Zhou, X., 1993. Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environmental Science & Technology* 27, 749-756
- Legrand, M., Delmas, R., 1994. Ice core chemistry: implications for the past atmosphere, In: *ERCA, European Research Course on Atmospheres, Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*, C.F. Boutron (Hrsg.), Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994, S. 390
- Lehrer, E., 1999. Das polare troposphärische „Ozonloch“, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999
- Leroux, C., Fily, M., 1998. Modeling the effect of sastrugi on snow reflectance. *Journal of Geophysical Research* 103, 25,779-25,788
- Lightfoot, P.D., Cox, R.A., Crowley, J.N., Destriau, M., Hayman, G.D., Jenkin, M.E., Moortgat, G.K., Zabel, F., 1992. Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmospheric Environment* 26, 1805-1961

- Lind, J.A., Kok, G.L., 1994. Correction to "Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid". *Journal of Geophysical Research* 99, 21,119
- Lind, J.A., Kok, G.L., 1986. Henry's law determination for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid. *Journal of Geophysical Research* 91, 7889-7895
- Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., 1981. Tropospheric chemistry: A global perspective. *Journal of Geophysical Research* 86, 7210-7254
- Lowe, D.C., Schmidt, U., 1983. Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 88, 10,844-10,858
- Mackay, G.I., Mane, L.K., Schiff, H.I., 1990. Measurements of H₂O₂ and HCHO by tunable diode laser absorption spectroscopy during the 1986 carbonaceous species methods comparison study in Glendora, California, *Aerosol Science and Technology* 12, 56-63
- Madronich, S., McKenzie, R.L., Björn, L.O., Caldwell, M.M., 1998. Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46, 5-19
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the Atmosphere 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds. *Journal of Geophysical Research* 92, 9740-9752
- Mahesh, A., Walden, V.P., Warren, S.G., 1997. Radiosonde temperature measurements in strong inversions: Correction for thermal lag based on an experiment at the South Pole. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 14, 45-53
- Mari, C., Jacob, D.J., Bechtold, P., 2000. Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *Journal of Geophysical Research* 105, 22,255-22,267
- Marti, J., Mauersberger, K., 1993. A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophysical Research Letters* 20, 363-366
- Martin, D., Tsivou, M., Bonsang, B., Abonnel, C., Carsey, T., Springer-Young, M., Pszenny, A., Suhre, K., 1997. Hydrogen peroxide in the marine atmospheric boundary layer during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/ Marine Aerosol and Gas Exchange experiment in the eastern subtropical North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 102, 6003-6015

- Maykut, G.A., 1978. Energy exchange over young sea ice in the central Arctic. *Journal of Geophysical Research* 83, 3646-58
- McConnell, J.R., Bales, R.J., Stewart, R.W., Thompson, A.M., Albert, M.R., Ramos, R., 1998. Physically based modeling of atmosphere-to-snow-to-firn transfer of H₂O₂ at South Pole. *Journal of Geophysical Research* 103, 10,561-10,570
- McConnell, J.R., Bales J.C., Winterle, J.R., Kuhns, H., Stearns, C.R., 1997a. A lumped parameter model for atmosphere-to-snow transfer function for hydrogen peroxide. *Journal of Geophysical Research* 102, 26,809-26,818
- McConnell, J.R., Winterle, J.R., Bales, R.C., Thompson, A.M., Stewart, R.W., 1997b. Physically based inversion of surface snow concentrations of H₂O₂ to atmospheric concentrations at South Pole. *Geophysical Research Letters* 24, 441-444
- Michelsen, H.A., Salawitch, R.J., Wennberg, P.O., Anderson, J.G., 1994. Production of O(¹D) from photolysis of O₃. *Geophysical Research Letters* 21, 2227-2230
- Mihelcic, D., Heitlinger, M., Kley, D., Müsgen, P., Volz-Thomas, A., 1999. Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of ethene. *Chemical Physics Letters* 301, 559-564
- Miller, W.L., 1990. An investigation of peroxide, iron and iron bioavailability in irradiated marine waters, Dissertation, University of Rhodes Island, USA, 1990
- Minikin, A., Legrand, M., Hall, J., Wagenbach, D., Kleefeld, C., Wolff, E., Pasteur, E.C., Ducroz, F., 1998. Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *Journal of Geophysical Research* 103, 10,975-10,990
- Monks, P.S., Carpenter, L.J., Penkett, S.A., Ayers, G.P., 1996. Night-time peroxy radical chemistry in the remote marine boundary layer over the Southern ocean. *Geophysical Research Letters* 23, 535-538
- Naithani, J., Dutta, H.N., 1995. Acoustic sounder measurements of the planetary boundary layer at Maitri, Antarctica. *Boundary-Layer Meteorology* 76, 199-207
- Neftel, A., Jacob, P., Klockow, D., 1984. Measurements of hydrogen peroxide in polar ice samples. *Nature* 311, 43-45
- O'Sullivan, D.W., Heikes, B.G., Lee, M., Chang, C., Gregory, G., Blake, D., Sachse, G., 1999. The distribution of hydrogen peroxide and methyl hydroperoxide in the Pacific and South Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 104, 5635-5646

- Pedersen, T., 1995. Nighttime hydrogen peroxide production on sulfuric-acid-aerosols involving nitrate and sulfate radicals. *Geophysical Research Letters* 22, 1497-1499
- Penkett, S.A., Jone, B.M.R., Brice, K.A., Eggleton, A.E., 1979. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulfur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment* 13, 123-137
- Plass-Dülmer, C., Brauers, T., Rudolph, J., 1998. POPCORN: A field study of photochemistry in North-Eastern Germany. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 5-31
- Platt, U., Lehrer, E. (Hrsg.), 1997. Arctic Tropospheric Halogen Chemistry (ARCTOC, EVSV-CT93-0318), *Final Report to the European Community*
- Platt, U., Perner, D., Pätz, H.W., 1979. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ und NO₂ by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research* 84, 6329-6335
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., 1992. In: *Numerical Recipes in FORTRAN*, Second Edition, Cambridge University Press, S. 355-360
- Ramacher, R., Rudolph, J., Koppmann, R., 1999. Hydrocarbon measurements during tropospheric ozone depletion events: Evidence for halogen atom chemistry. *Journal of Geophysical Research* 104, 3633-3653
- Rasmussen, R.A., Khalil, M.A.K., 1983. Altitudinal and temporal variations of hydrocarbons and other gaseous tracers of arctic haze. *Geophysical Research Letters* 11, 144-147
- Ray, J.D., Van Valin, C.C., Boatman, J.F., 1992. The vertical distribution of atmospheric H₂O₂: A case study. *Journal of Geophysical Research* 97, 2507-2517
- Rieche, A., Hitz, F., 1929. Über Monomethyl-hydroperoxyd (III. Mitteilung über Alkylperoxyde). *Berichte der Deutsch Chemischen Gesellschaft* 62, 2458-2474
- Riedel, K., Weller, R., Schrems, O., König-Langlo, G., 2000. Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica, *Atmospheric Environment* 34, 5225-5234
- Riedel, K., Weller, R., Schrems, O., 1999. Variability of formaldehyde in the Antarctic troposphere, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 5523-5527

- Rudolph, J., Fu, B. R., Thompson, A., Anlauf, K., Bottenheim, J., 1999. Halogen atom concentrations in the Arctic troposphere derived from hydrocarbon measurements: Impact on the budget of formaldehyde, *Geophysical Research Letters* 26, 2941-2944
- Rudolph, J., Khedim, A., Wagenbach, D., 1989. The seasonal variation of light nonmethane hydrocarbons in the Antarctic troposphere. *Journal of Geophysical Research* 94, 13,039-13,044
- Sakugawa, H., Kaplan, I.R., Tsai, W., Cohen, Y., 1990. Atmospheric hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 24, 1452-1462
- Sander, R., 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3). <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- Sauer, F., Limbach, S., Moortgat, G.K., 1997. Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere, *Atmospheric Environment* 31, 1173-1184
- Schlosser, E., Oerter, H., Graf, W., 1999. Untersuchungen zur Schnee-Akkumulation auf dem Ekströmisen, Antarktis, 1980-1996, *Berichte zur Polarforschung* 313, 1-29
- Schnell, R.C., Liu, S.C., Oltmanns, S. J., Stone, R.S., Hofmann, D.J., Dutton, E.G., Deshler, T., Sturges, W.T., Harder, J.W., Sewell, S.D., Trainer, M., Harris, J.M., 1991. Decrease of summer tropospheric ozone concentrations in Antarctica. *Nature* 351, 726-729
- Schultz, M.G., Jacob, D.J., Wang, Y., Logan, J.A., Atlas, E., Blake, D.R., Blake, N.J., Bradshaw, J.D., Browell, E.V., Fenn, M.A., Flocke, F., Gregory, G.L., Heikes, B.G., Sachse, G.W., Sandholm, S.T., Shetter, R.E., Singh, H.B., Talbot, R.W., 1999. On the origin of tropospheric ozone and NO_x over the tropical South Pacific. *Journal of Geophysical Research* 104, 5829-5843
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York, S. 858
- Sigg, A., Staffelbach, T., Neftel, A., 1992. Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores. *Journal of Atmospheric Environment* 14, 223-232
- Simmonds, I., Jacka, T.H., 1995. Relationships between the interannual variability of Antarctic sea ice and the southern oscillation. *Journal of Climate* 8, 637-647

- Singh, H.B., Chen, Y., Tabazadeh, A., Fukui, Y., Bey, I., Yantosca, R., Jacob, D., Arnold, F., Wohlfrom, K., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D., Blake, N., Heikes, B., Snow, J., Talbot, R., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S., Kondo, Y., 1999. Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere over the Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 105, 3795-3805
- Singh, H.B., Zimmermann, P.B., 1992. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*, J.O. Nriagu (Hrsg.), John Wiley & Sons, New York
- Slemr, F., Tremmel, H.G., 1994. Hydroperoxides in the marine troposphere over the Atlantic Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 371-404
- Slemr, F., Harris, G.W., Hastie, D.R., Mackay, G.I., Schiff, H.I., 1986. Measurement of gas phase hydrogen peroxide in air by tunable diode laser absorption spectroscopy. *Journal of Geophysical Research* 91, 5371-5378
- Solomon, S., 1999. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics* 37, 275-316
- Staffelbach, T.A., Kok, G.L., Heikes, B.G., McCully, B., Mackay, G.I., Karecki, D.R., Schiff, H.I., 1996. Comparison of hydroperoxide measurements made during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *Journal of Geophysical Research* 101, 14,729-14,739
- Staffelbach, T.A., Neftel, A., Dasgupta, P.K., 1995. Artifact peroxides produced during cryogenic sampling of ambient air, *Geophysical Research Letters* 22, 2605-2608
- Sumner, A.L., Shepson, P.B., 1999. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature* 398, 230-233
- Talukdar, R.K., Longfellow, C.A., Gilles, M.K., Ravishankara, A.R., 1998. Quantum yields of O(¹D) in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature. *Geophysical Research Letters* 25, 143-146
- Tang, X., Madronich, S., Wallington, T., Calamari, D., 1998. Changes in tropospheric composition and air quality. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46, 83-95
- Thompson, A.M., 1995. Photochemical modeling of chemical cycles: Issues related to the interpretation of ice core data. In: *Ice core studies of Global Biochemical Cycles*, R. Delmas (Hrsg.), NATO-ASI Series, Springer-Verlag, Berlin, 30, 265-297

- Thompson, A.M., Chappellaz, J.A., Fung, I.Y., Kucsera, T.L., 1993a. The atmospheric CH₄ increase since the last Glacial Maximum, 2, Interactions with oxidants. *Tellus* 45B, 242-357
- Thompson, A.M., Johnson, J.E., Torres, A.L., Bates, T.S., Kelly, K.C., Atlas, E., Greenberg, J.P., Donahue, N.M., Yvon, S.A., Saltzman, E.S., Heikes, B.G., Mosher, B.W., Shashkov, A.A., Yegorov, V.I., 1993b. Ozone observations and a model of marine boundary layer photochemistry during SAGA 3. *Journal of Geophysical Research* 98, 16,955-16,968
- Thompson, A.M., 1992. The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future changes. *Science* 256, 1157-1164
- Tolu, K. 1993. Untersuchung am enzymatisch-fluorometrischen Meßgerät für Peroxide, Diplomarbeit, Fachhochschule Isny, 1993, S. 35-51
- Tremmel, H.G., 1992. Die Verteilung von Peroxiden in der unteren Troposphäre, Dissertation, Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, 1992
- Vairavamurthy, A., Roberts, J.M., Newman, L., 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the Atmosphere: A review. *Atmospheric Environment* 26A, 1965-1993
- Van Ommen, T.D., Morgan, V., 1996. Peroxide concentrations in the Dome Summit South ice core, Law Dome, Antarctica. *Journal of Geophysical Research* 101, 9139-9147
- Viskari, E.-L., Vartiainen, Pasanen, P., 2000. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmospheric Environment* 34, 917-923
- Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M., Hall, J.S., Wolff, E.W., 1998. Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *Journal of Geophysical Research* 103, 10,961-10, 974
- Walker, J.F., 1964. *Formaldehyde*, 3. Ausgabe, Reinhold, New York, S. 149-160
- Warren, S.G., Brandt, R.E., O'Rawe Hinton, P., 1998. Effect of surface roughness on bidirectional reflectance of Antarctic snow. *Journal of Geophysical Research* 103, 25,789-25,807
- Watanabe, K., Kamiyama, K., Watanabe, O., Satow, K., 1998. Evidence for an 11-year cycle of atmospheric H₂O₂ fluctuation recorded in an ice core at the coastal region, East Antarctica. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 76, 447-451

- Weinstein-Lloyd, J.H., Daum, P.H., Nunnermacker, L.J., Lee, L.J., Kleinmann, L.I., 1998. Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee. *Journal of Geophysical Research* 103, 22,361-22,373
- Weinstein-Lloyd, J.B., Lee, J.H., Daum, P.H., Kleinmann, L.I., Nunnermacker, L.J., Springton, S.R., Newman, L., 1996. Measurement of peroxides and related species in the 1993 North Atlantic Regional Experiment. *Journal of Geophysical Research* 101, 29081-29090
- Weller, R., Schrems, O., Boddenberg, A., Gäb, S., Leibrock, E., Junkermann, W., Slemr, F., 2000. Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N-35°S) measured during the ALBATROSS campaign. *Journal of Geophysical Research* 105, 14,401-14,412
- Weller, R., Schrems, O., 1996. Photooxidants in the marine Arctic troposphere in summer. *Journal of Geophysical Research* 101, 9139-9147
- Weller, R., Schrems, O., 1993. H₂O₂ in the marine troposphere and seawater of the Atlantic Ocean (48°N - 63°S). *Geophysical Research Letters* 20, 125-128
- Wessel, S., 1997. Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen. *Berichte zur Polarforschung* 224, 1-191
- Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., Gardner, J.A., Watson, L.R., Van Doren, J.M., Jayne, J.T., Davidovits, P., 1989. Temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂. *Journal of Physical Chemistry* 93, 1159-1172
- Wyputta, U., 1994. Untersuchungen zum Spurenstofftransport in die Antarktis anhand von Messungen an der Georg-von-Neumayer-Station. *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung*, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg
- Yang, M.-H., Blunden, G., Tyihák, E., 1998. Formaldehyde from marine algae. *Biochemical Systematics and Ecology* 26, 117-123
- Zellner, R., 1999, Changes of ultraviolet radiation, In: *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalischen Chemie, Steinkopff, Darmstadt, 1999, S. 255
- Zhou, X., Lee, Y.-N., Newman, L., Chen, X., Mopper, K., 1996. Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *Journal of Geophysical Research* 101, 14,711-14,719

Zhou, X., Mopper, K., 1990. Measurements of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography. *Environmental Science & Technology* 24, 1482-1485

Einige Worte des Dankes

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Otto Schrems bedanken, der diese Arbeit vergeben und ermöglicht hat. Ganz besonders dankbar bin ich ihm, dass er mich dazu gedrängt hat, einige Zeit an einer der besten amerikanischen Universitäten zu studieren und meinen persönlichen Horizont um einen ganzen Kontinent zu erweitern.

Ohne die wissenschaftliche und manchmal fast seelsorgerische Betreuung durch Herrn Dr. Rolf Weller wäre diese Arbeit niemals in dieser Form entstanden. (Ohne ihn wäre ich wohl nicht einmal in Bremerhaven geblieben.)

Herrn Prof. John Burrows danke ich für die Begutachtung der Arbeit und die freundliche Übernahme des Koreferats.

Many thanks to Prof. Daniel Jacob for helpful discussion and hints while dealing with the modeling stuff. I enjoyed my stay at the Atmospheric Modeling Group a lot and experienced a lot of help and scientific support. Thanks to Paul, Randall, Stephane, Arleen and the whole working group. Martin Schultz hat mir den Einstieg in das Harvard-Modell erleichtert und mir zu meinem ersten amerikanischen BBQ verholfen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die Unterstützung durch ein Promotionsstipendium. Viel wichtiger waren mir aber die persönlichen Kontakte zu einer Vielzahl interessanter Menschen, die ich während dieser Zeit kennenlernen durfte, auf Sommerakademien, bei Praktika und archäologischen Ausgrabungen. Auch für die Förderung meines Forschungsaufenthaltes in den USA möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Andreas Minikin, oder besser Hägar, danke ich für die Arbeit an UNSERER Spuso und an MEINEN Experimenten, für seine Korrekturvorschläge und die Unterstützung in manchem Zweifelsfall.

Manuel Hutterli sei gedankt für Diskussionen, Mut-Zusprechen und das beste Peroxid-Evaluierungsprogramm der Welt, natürlich auch für seine Geduld beim Warten auf all die versprochenen Schlemmergänge und die Nachsicht, dass ich seinen Namen in meiner ersten Veröffentlichung so falsch geschrieben habe.

In der Zeit, als diese Arbeit nur als Idee existierte und ich meine Messdaten sammelte, wurde ich von meinen Überwinterungskollegen unterstützt. Beate Müller half mir nicht nur bei der Programmierung meiner Auswerteprogramme, sondern durch sie wurde unsere Überwinterung erst zu dem Erlebnis, das ich für immer in Erinnerung behalten werde. Ohne die Unterstützung durch meine Überwinterungsgefährten Christian, Holger, Thomas, Anette, Rudi, Fritz und Gerd wäre es sicher nicht gegangen. Erwähnen möchte ich außerdem auch unsere Nachfolger auf der Station, die Küken, die auf einmal flügge waren, Jan und Koe.

An dieser Stelle möchte ich auch allen Sommergästen auf der Station danken, die mich in die Welt zurückgebracht haben. Ganz besonders natürlich Erich Lippmann, Andreas Knüppel (Mümmel) und Stefan Sommer.

Der Arbeitsgruppe Atmosphärenchemie, allen jetzigen und ehemaligen Kollegen, danke ich für ihre Hilfe und ihren Beistand. Darüber hinaus haben mich viele andere Kollegen am AWI unterstützt: Gert König-Langlo danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft über meteorologische Zusammenhänge und Hintergründe, Daniel Steinhage für seine Hilfe bei der Auswertung der Flugzeugmessungen, Christian Groß für die Bereitstellung der UV-B-Daten, Wilfried Ruhe für die Programmierarbeiten und Hubertus Fischer, Andreas Herber und Jan Lieser fürs Korrekturlesen als die Zeit drängte.

Ingeborg Levin vom Institut für Umweltphysik in Heidelberg möchte ich danken für ihre Radon- und Methan-Daten und außerdem für einige sehr nette Abende in Heidelberg und Bremerhaven.

Christian Müller hat mir nicht nur bei der Programmierung der GMT-Grafiken geholfen, er hat auch während meiner häufigen Abwesenheit meine Pflanzen versorgt. Seltsamerweise gediehen sie bei ihm stets besser als bei mir. Ihm und meiner restlichen WG, Marie, Simone und Susie, danke ich fürs Auffangen in dieser grauen Stadt und fürs Ertragen meiner vor allem am Ende oft gereizten und missmutigen Stimmung. Das Zusammenschreiben wäre ohne ihn nur halb so schön gewesen: Sorry Ralph, dass du alleine weitermachen musstest.

Immer, wenn ich mal wieder völlig frustriert und von meiner Arbeit angenervt war, haben meine Freunde geduldig zugehört und versucht mich mit „Tröst-tröst“ und „Alles-wird-gut“ aufzurichten. Daher danke an: Holger, Dieter, Ursula, Ilka & Markus, Martin und Uwe.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und Ute danken – eigentlich für nichts Spezielles, aber für vieles im Allgemeinen.

A Übersicht über das Mess- und Probenahmeprogramm des luftchemischen Spurenstoffobservatoriums

Tabelle A.1 Probenahmeprogramm am luftchemischen Observatorium der Neumayer-Station, * Durchführung der Probennahmen nur während der Sommersaison; ** nicht mehr Bestandteil des Routine-Probennahmeprogramms

Kategorie	Sammelmethode	analysierte Komponente	Institut
langlebige Spurengase	komprimierte Luft (200 bar)	CH ₄ , ¹³ CH ₄ , CH ₃ ² H, ¹⁴ CH ₄	IUPH
		⁸⁵ Kr	IUPH/IAR
		SF ₆	IUPH
	komprimierte Luft (1 bar) (Flask-Sammlung)	CO ₂ , ¹³ CO ₂ , CO ¹⁸ O N ₂ O, CH ₄	IUPH
	chemische Absorption (NaOH)	¹⁴ CO ₂	IUPH
Wasserdampf	Molekularsieb	H ₂ O, δ ² H, ³ H	IUPH
	Kühlfalle	H ₂ O, δ ² H, δ ¹⁸ O, ³ H	IUPH
reaktive Spurengase	Chemisorption (Au)	DMS*	AWI
	LowVol-Filter (imprägniert)	SO ₂	AWI/IUPH
	Flask-Sammlung	leichte NMHCs**	KFA
Aerosol	HighVol-Filter (Whatman 541)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , MSA, Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , ...	IUPH
		δ ¹⁵ N (NO ₃ ⁻), δ ³⁴ S (SO ₄ ²⁻)*	IUPH/ÖFS
		(Pb, Zn, Mn, Al)**	IUPH
	HighVol-Filter (Whatman 541)	²¹⁰ Pb, ⁷ Be, ¹⁰ Be**	IUPH
	LowVol-Filter (Teflon/Nylon u.a.)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , MSA, Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , (HNO ₃)	IUPH/AWI
		Spurenelemente**	IUPH
Berner Impaktor	(SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , MSA, Na ⁺)*	AWI	
Neuschnee		SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , MSA, Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , ...	IUPH/AWI
		δ ² H, δ ¹⁸ O	GSF/AWI

In der Tabelle wurden folgende Abkürzungen verwendet:

IUPH Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg;
 AWI Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven;
 IAR Institut für Atmosphärische Radioaktivität, Freiburg;
 KFA Kernforschungsanlage, Jülich;
 ÖFS Österreichisches Forschungszentrum, Seibersdorf;
 GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Institut für Hydrologie,
 München-Neuherberg.

*Tabelle A.2 In-situ Messprogramm am luftchemischen Observatorium der Neumayer-Station, * Durchführung der Messungen nur während der Sommersaison*

Kategorie	Messgröße	Messmethode	Institut
Partikel-bezogene Messgrößen	Partikel (>10 nm)	Kondensationskernzähler	AWI
	ultrafeine Partikel (>3 nm)	Kondensationskernzähler	AWI
	Partikelgrößenspektren 0.09-7 µm	Laser-Aerosolspektrometer*	AWI
	Ruß (black carbon)	Aethalometer	AWI
	Gesamt-PAH	Photoionisation	AWI/IUPH
	Partikel-Lichtstreuoeffizient	integrierendes Nephelometer	AWI
Spurengase (bodennah)	²²² Rn	α-Spektroskopie von ²¹⁴ Po	IUPH
	O ₃	UV-Absorption	AWI
Spurengase (Verti- kalsondierungen)	Säulendichte O ₃ , NO ₂ , OClO, ...	UV Spektroskopie (DOAS)	IUPH
	O ₃	Ozonsonde	AWI

B Chemischer Teil

1. Herstellung der Reagenzlösungen

Alle Lösungen wurden mit Reinstwasser (milliQ[®]) und Chemikalien in Analysen-Qualität hergestellt. Außer den beiden Auswasch-Lösungen wurden alle Flüssigkeiten permanent im Kühlschrank bei +4 °C aufbewahrt.

1.1. KHP Stock Lösung

41 g Kaliumhydrogenphthalat (KHP) und 185 mL 1 molare Natronlauge werden mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 5 L verdünnt. Der pH-Wert dieser Lösung sollte bei pH = 5.8 – 6.0 liegen. Mit weiterer Natronlauge oder Salzsäure kann der pH-Wert entsprechend eingestellt werden. Danach gibt man 100 mg Ethylendiamintetraacetat (EDTA) zu.

1.2. Fluoreszenz Reagenz

500 mg *para*-Hydroxyphenylelessigsäure (POPHA) und 30 mg Peroxidase (Sigma 8250) werden in 2 L der KHP Stocksolution gelöst.

1.3. Stripping Lösung

0.5 L KHP Stock Lösung werden mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 4.5 L verdünnt.

1.4. Katalase Stock Lösung

1 mL Katalase Suspension (Sigma) werden zunächst gründlich geschüttelt und dann in 100 mL KHP Stocksolution aufgenommen. Diese Lösung sollte mehrere Tage stehen bevor man daraus die Pufferlösung mit Katalase ansetzt, da die Aktivität des Enzyms in den ersten Tagen noch ansteigt und daher keine stabile Katalase Effizienz erreichen werden kann.

1.5. Pufferlösung ohne Katalase

Die KHP Stocksolution wird unverdünnt eingesetzt

1.6. Pufferlösung mit Katalase

Abhängig von der Aktivität der Katalase Stock Lösung werden 3 – 5 mL Enzymlösung zu 2 L KHP Stocklösung gegeben. Die Katalase Effizienz sollte 65 bis 92 % betragen.

1.7. Natronlauge, 1 molar

40 g Natriumhydroxidplättchen werden in 1 L Reinstwasser (milliQ[®]) gelöst. Dies ergibt eine ca. 1 molare Natronlauge

1.8. Natronlauge, 0.025 molar

50 mL der 1 molaren Natronlauge werden mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 2 L verdünnt.

1.9. Wasserstoffperoxid Standard

1 mL einer 30 % igen Wasserstoffperoxid Lösung wird in 1 L Reinstwasser (milliQ[®]) gegeben. Dies entspricht ungefähr einer 10^{-2} molaren Lösung. Die genaue Konzentration des Standards wird durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt.

Der H₂O₂-Standard kann mehrere Monate ohne Konzentrationsveränderung im Kühlschrank aufbewahrt werden.

1.10. Verdünnte Wasserstoffperoxid Lösungen

Zur Eichung des Peroxid-Analysators werden 10^{-6} bis 10^{-8} molare Wasserstoffperoxid Lösungen benötigt, die aus dem 10^{-2} molaren H₂O₂-Standard durch Verdünnung erhalten werden können. Dazu wird 1 mL der Standard Lösung in einem Messkolben mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 100 mL verdünnt. Da diese hochverdünnten Lösungen sehr instabil sind, wurden sie immer erst kurz vor Gebrauch hergestellt.

1.11. Formaldehydmessung Grundansatz:

1 kg Ammoniumacetat (stark hygroskopisch) werden mit 0.5 L Reinstwasser (milliQ[®]) aus dem Chemikalienbehälter herausgespült. Man gibt 20.84 ml konzentrierte Essigsäure (96 %) zu und füllt mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 2.31 L auf. Dies sollte möglichst schnell passieren. Danach die Lösung bei +4 °C kühlen.

1.12. Gebrauchsfertige Lösung für Formaldehydmessung:

Man nimmt von dem Grundansatz 1 L ab und versetzt ihn an der frischen Luft mit 0.9 ml Acetylaceton (2,4-Pentadion). Die geschlossene Flasche wird gründlich geschüttelt. Der Ansatz reicht für ca. 4-5 Tage.

1.13. Formaldehyd Stripping Lösung

6 mL konzentrierte Schwefelsäure werden mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 2 L verdünnt. Man erhält eine 0.05 molare Schwefelsäure.

1.14. HCHO-Standards

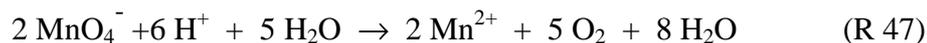
0.81 cm³ einer 37 % igen Formaldehydlösung werden mit Reinstwasser (milliQ[®]) auf 1 L verdünnt. Diese Lösung wird im Dunklen bei Raumtemperatur aufbewahrt, um die Bildung von *para*-Formaldehyd zu verhindern.

Aus dieser 10^{-2} molaren Lösung werden durch Verdünnen 10^{-6} bis 10^{-8} molare Lösungen zur Eichung des Formaldehyd Analysators hergestellt. Diese verdünnten Lösungen sind nicht sehr stabil und müssen jeweils frisch hergestellt werden.

2. Titration der Reagenzlösungen

2.1. Titration des H₂O₂-Standards

Mit Hilfe einer Titrisol Ampulle wird eine 0.002 molare Kaliumpermanganat Lösung hergestellt. In einem Erlenmeyerkolben versetzt man 10 mL des 10⁻² molaren H₂O₂-Standards mit 10 mL Reinstwasser (milliQ®) und 1 mL 0.1 molarer Schwefelsäure. Diese Lösung wird mit Kaliumpermanganat bis zum Farbumschlag nach schwach rosa titriert. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Die Konzentration des H₂O₂-Standards berechnet man nach folgender Formel:

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} c(\text{MnO}_4^-) \cdot \frac{V(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (\text{B.1})$$

2.2. Titration des HCHO-Standards

Zur Titration des Formaldehyd Standards benötigt man folgende Lösungen:

0.2 mL	Natriumsulfit-Lsg. (0.5 mol/L)	(63 g Na ₂ SO ₃ p.a. pro Liter)
5 mL	Essigsäure (1 mol/L)	(60 g HOAc p.a. pro Liter)
25 mL	Boratpuffer pH = 9.2 bei 20 Grad	
30 mL	Natriumcarbonat-Lsg. (1 mol/L)	(106g Na ₂ CO ₃ p.a. pro Liter)
ca. 20 mL	Iod-Lsg. (0.025 mol/L = 0.05 normal), hergestellt mit Titrisol	
1 mL	Stärkelösung. (1 % nach Zulkowsky)	
Eiswasser		

Alle Lösungen müssen vor der Titration auf 0-2 Grad gekühlt werden. In einem 300 mL Weithalserlenmeyer Kolben wird eine Mischung aus 25 mL Eiswasser (milliQ®), 25 mL Boratpuffer und 0.2 mL Natriumsulfitlösung hergestellt. Der Kolben wird in einem Eisbad gekühlt. Dann gibt man genau 5 mL des zu untersuchenden 10⁻² molaren HCHO Standards zu und lässt unter Schwenken des Kolbens 10 Minuten reagieren. Danach gibt man 5 mL Essigsäure und 1 mL Stärkelösung hinzu. Der Überschuss an Natriumsulfit wird mit Iodlösung auf eine etwas 10 s beständige Violett- oder Graufärbung zurücktitriert. Das Reaktionsgemisch muss dabei immer gut gekühlt werden. Danach gibt man 30 mL Sodalösung hinzu, die das Natriumformaldehydbisulfit zerstört. Das frei gewordene Natriumsulfit wird mit Iodlösung auf eine etwas 10 s beständige Blaufärbung titriert. Zur Berechnung der Formaldehyd-Konzentration setzt man den zweiten Verbrauch an Iodlösung für V(I₂) in die folgende Formel ein:

$$c(\text{HCHO}) = c(\text{I}_2) \cdot \frac{V(\text{I}_2)}{V(\text{HCHO})} \quad (\text{B.2})$$

Die Titration sollte für verlässliche Ergebnisse mindestens dreimal durchgeführt werden. Der HCHO Standard wurde alle 2 Monate titriert, dabei ergaben sich nur geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen.

3. Kalibrierung des Peroxid-Analysators mit MHP-Standards

Reines Methylhydroperoxid ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 38 – 40 °C), die bei Stoß oder Erhitzen leicht explodiert. Dargestellt wird es nach der Synthesevorschrift von Rieche und Hitz (1929) aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Dimehtylsulfat ($\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$) und Kaliumhydroxidlösung. Das für diese Arbeit verwendete Methylhydroperoxid wurde von der Arbeitsgruppe Prof. Gäb an der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal zur Verfügung gestellt.

Zur Herstellung des 10^{-4} molaren MHP-Standards werden zunächst 60 cm^3 Reinstwasser (milliQ[®]) in einem 100 mL Messkolben mit 1-2 Tropfen konzentrierter Phosphorsäure (H_3PO_4) angesäuert (pH = 3.5) und im Kühlschrank vorgekühlt. In einer an der Spitze rundgeschmolzenen Pasteurpipette (zur Vermeidung scharfer Kanten) wiegt man ca. 10 mg 90 % iges MHP auf der Analysenwaage ein und gibt es zu der gekühlten Phosphorsäurelösung. Mit Reinstwasser füllt man auf 100 mL auf. Ausgehend von der eingesetzten MHP Menge berechnet man die genaue Konzentration der Lösung und nimmt die Menge ab, die man zum Ansetzen des 10^{-4} molaren Standards braucht.

Durch Verdünnung mit Reinstwasser (milliQ[®]) werden verschiedene Lösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-8} hergestellt, die mit dem Peroxid-Analysator vermessen werden. Das Verhältnis der Reaktionskonstanten pseudo erster Ordnung für die Reaktion von Katalase mit eine Mischung verschiedener Peroxide und der Reaktion mit reinem Wasserstoffperoxid ist gegeben durch:

$$k = \frac{k_i}{k_o} \quad (\text{B.3})$$

Aus den bei der Kalibrierung gemessenen Konzentrationen berechnet man k mit 0.017. Die Eichung wurde auf Grund der Explosionsgefährlichkeit des Methylhydroperoxids nur einmal durchgeführt. Der ermittelte k-Wert wurde für alle Berechnungen dieser Arbeit genutzt.

C Zusammenstellung von Tages- und Monatsmitteln

Tabelle C.1 Monatsmittelwerte und Standardabweichungen der atmosphärischen Mischungsverhältnisse von H₂O₂, MHP und HCHO an der Neumayer-Station

	H ₂ O ₂ (ppbv)	MHP (ppbv)	HCHO (ppbv)
Januar	0.157 ± 0.087	0.165 ± 0.062	0.388 ± 0.092
Februar	0.154 ± 0.113	0.204 ± 0.105	0.280 ± 0.138
März	0.188 ± 0.097	0.144 ± 0.100	0.152 ± 0.094
April	0.057 ± 0.049	0.130 ± 0.072	0.119 ± 0.071
Mai	0.053 ± 0.041	0.089 ± 0.041	0.212 ± 0.156
Juni	0.076 ± 0.037	0.094 ± 0.044	0.118 ± 0.083
Juli	0.035 ± 0.020	0.062 ± 0.034	0.098 ± 0.072
August	0.043 ± 0.027	0.065 ± 0.023	0.198 ± 0.137
September	0.063 ± 0.073	0.075 ± 0.033	0.308 ± 0.180
Oktober	0.206 ± 0.118	0.164 ± 0.051	0.456 ± 0.171
November	0.298 ± 0.147	0.191 ± 0.046	0.479 ± 0.234
Dezember	0.230 ± 0.127	0.233 ± 0.139	0.353 ± 0.227

Tabelle C.2 Tagesmittelwerte der atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd an der Neumayer-Station (angegeben in ppbv)

Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP	Tag des Jahres	HCHO
1	0.071	1	0.174	1	0.294
3	0.288	3	0.144	2	0.353
4	0.244	4	0.183	3	0.513
5	0.174	5	0.214	4	0.429
6	0.138	6	0.176	5	0.434
8	0.127	8	0.181	6	0.378
9	0.135	9	0.144	7	0.392
10	0.134	10	0.144	8	0.291
11	0.128	11	0.122	36	0.567
13	0.171	13	0.180	37	0.331
14	0.195	14	0.173	38	0.340
17	0.062	17	0.236	39	0.240
18	0.107	18	0.207	40	0.287
19	0.139	19	0.213	41	0.286
20	0.088	20	0.273	42	0.125
23	0.122	23	0.103	43	0.303
25	0.107	25	0.135	44	0.158
26	0.142	26	0.085	45	0.189
32	0.026	32	0.431	46	0.153
34	0.052	34	0.109	47	0.370
35	0.065	35	0.162	48	0.384
36	0.297	36	0.079	49	0.384
37	0.118	37	0.173	50	0.380
38	0.179	38	0.141	51	0.358
39	0.237	39	0.197	52	0.321
40	0.095	40	0.284	53	0.347
41	0.269	41	0.372	54	0.174
42	0.221	42	0.198	55	0.129
43	0.225	43	0.077	56	0.196
44	0.284	44	0.159	57	0.258
45	0.249	45	0.240	58	0.238
46	0.134	46	0.168	59	0.218
47	0.095	47	0.091	70	0.067
48	0.074	48	0.110	71	0.093
49	0.062	49	0.120	72	0.149
51	0.045	51	0.175	73	0.183
52	0.085	52	0.167	74	0.290
53	0.268	53	0.257	75	0.173
54	0.257	54	0.253	97	0.164
55	0.139	55	0.195	98	0.125
56	0.186	56	0.119	100	0.091
57	0.152	57	0.115	101	0.107
58	0.082	58	0.171	102	0.130
59	0.186	59	0.249	103	0.093
60	0.089	60	0.048	104	0.101
62	0.162	62	0.035	105	0.087

Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP	Tag des Jahres	HCHO
63	0.139	63	0.030	109	0.264
64	0.217	64	0.096	110	0.123
65	0.188	65	0.098	111	0.113
66	0.215	66	0.098	112	0.152
67	0.135	67	0.050	113	0.129
70	0.365	70	0.020	114	0.100
71	0.267	71	0.065	115	0.088
72	0.366	72	0.107	148	0.057
73	0.139	73	0.083	149	0.235
74	0.241	74	0.187	150	0.172
75	0.152	75	0.145	151	0.280
76	0.314	76	0.058	152	0.136
77	0.238	77	0.090	153	0.123
78	0.107	78	0.082	154	0.118
79	0.178	79	0.136	155	0.106
80	0.236	80	0.221	156	0.146
81	0.243	81	0.246	157	0.201
82	0.235	82	0.351	158	0.146
85	0.216	83	0.342	159	0.146
86	0.189	85	0.326	160	0.140
87	0.072	86	0.342	161	0.146
90	0.111	87	0.224	162	0.108
91	0.110	90	0.199	163	0.134
92	0.068	91	0.181	174	0.117
93	0.040	92	0.174	175	0.137
98	0.091	93	0.241	176	0.133
99	0.120	98	0.212	177	0.125
100	0.012	99	0.215	178	0.077
101	0.049	100	0.147	179	0.106
102	0.055	101	0.126	180	0.057
103	0.052	102	0.118	181	0.077
104	0.050	103	0.148	182	0.084
105	0.057	104	0.057	184	0.091
106	0.082	105	0.144	185	0.061
107	0.163	106	0.218	186	0.175
108	0.054	107	0.192	187	0.143
109	0.076	108	0.057	203	0.099
110	0.093	109	0.095	204	0.137
111	0.035	110	0.022	205	0.142
112	0.041	111	0.137	206	0.149
113	0.045	112	0.116	207	0.170
114	0.022	113	0.176	208	0.131
115	0.062	114	0.124	209	0.117
116	0.066	115	0.113	210	0.014
117	0.063	116	0.119	211	0.018
118	0.023	117	0.066	212	0.021
120	0.020	118	0.075	213	0.086
121	0.026	120	0.045	214	0.179
122	0.006	121	0.092	215	0.127
124	0.089	122	0.127	216	0.208
125	0.049	124	0.056	217	0.285
126	0.093	125	0.090	218	0.136

Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP	Tag des Jahres	HCHO
127	0.081	126	0.132	219	0.059
130	0.022	127	0.150	220	0.078
131	0.023	130	0.118	221	0.340
132	0.027	131	0.104	222	0.263
145	0.064	132	0.094	223	0.418
146	0.095	133	0.057	224	0.245
147	0.042	145	0.097	225	0.169
148	0.067	146	0.037	226	0.177
151	0.065	147	0.075	227	0.188
154	0.027	148	0.077	228	0.241
157	0.063	151	0.049	229	0.278
160	0.073	154	0.069	230	0.253
161	0.060	157	0.019	231	0.243
162	0.059	160	0.048	232	0.263
163	0.052	161	0.058	233	0.220
164	0.069	162	0.070	234	0.138
165	0.046	163	0.059	235	0.127
166	0.029	164	0.049	236	0.176
167	0.038	165	0.056	237	0.213
168	0.037	166	0.065	238	0.172
170	0.029	167	0.037	239	0.265
171	0.034	168	0.052	240	0.121
172	0.083	170	0.055	241	0.234
175	0.065	171	0.052	242	0.272
176	0.102	172	0.070	243	0.203
177	0.099	175	0.091	244	0.175
178	0.140	176	0.140	245	0.140
179	0.043	177	0.084	246	0.158
180	0.044	178	0.092	260	0.228
181	0.016	179	0.101	261	0.214
182	0.062	180	0.018	262	0.395
183	0.055	181	0.086	263	0.338
184	0.049	182	0.089	264	0.236
186	0.047	183	0.107	265	0.278
187	0.043	184	0.123	266	0.259
188	0.017	186	0.128	267	0.345
190	0.049	187	0.090	268	0.369
191	0.036	188	0.074	269	0.455
192	0.027	189	0.076	270	0.488
194	0.031	190	0.038	271	0.346
195	0.042	191	0.030	272	0.347
196	0.046	192	0.065	285	0.192
197	0.032	194	0.040	286	0.406
198	0.050	195	0.068	287	0.437
199	0.006	196	0.022	288	0.415
200	0.024	197	0.026	289	0.332
201	0.026	198	0.016	290	0.416
202	0.030	199	0.049	291	0.629
204	0.008	200	0.061	292	0.665
205	0.025	201	0.082	293	0.445
206	0.030	202	0.093	294	0.419
207	0.053	204	0.052	295	0.353

Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP	Tag des Jahres	HCHO
208	0.062	205	0.038	296	0.491
209	0.029	206	0.030	297	0.600
210	0.037	207	0.049	298	0.472
211	0.031	208	0.062	299	0.469
214	0.050	209	0.064	300	0.452
215	0.021	210	0.057	301	0.447
216	0.024	211	0.045	302	0.464
219	0.025	214	0.079	303	0.383
220	0.018	215	0.048	304	0.477
221	0.052	216	0.053	305	0.534
222	0.049	219	0.041	306	0.723
223	0.007	220	0.044	307	0.585
224	0.014	221	0.060	308	0.512
225	0.008	222	0.062	309	0.334
226	0.045	223	0.084	310	0.319
227	0.074	224	0.060	314	0.217
228	0.067	225	0.047	315	0.288
229	0.028	226	0.043	316	0.363
230	0.066	227	0.056	317	0.520
231	0.085	228	0.071	318	0.425
232	0.053	229	0.058	319	0.588
233	0.042	230	0.067	320	0.464
235	0.032	231	0.081	321	0.638
236	0.056	232	0.083	322	0.693
237	0.045	233	0.106	323	0.755
240	0.077	235	0.078	324	0.323
242	0.038	236	0.081	325	0.175
243	0.032	237	0.084	326	0.258
245	0.054	240	0.081	327	0.557
246	0.058	242	0.075	328	0.545
247	0.028	243	0.070	336	0.316
249	0.026	245	0.079	337	0.095
250	0.230	246	0.073	338	0.100
251	0.153	247	0.083	339	0.725
252	0.085	249	0.088	340	0.464
253	0.038	250	0.103	341	0.558
254	0.023	251	0.117	342	0.619
257	0.014	252	0.048	343	0.403
258	0.014	253	0.048	344	0.344
259	0.029	254	0.052	345	0.440
260	0.112	257	0.073	346	0.432
263	0.060	258	0.013	347	0.424
264	0.037	259	0.067	348	0.359
271	0.090	260	0.159	349	0.262
272	0.076	263	0.095	350	0.294
276	0.071	264	0.075	351	0.253
277	0.032	271	0.075	352	0.130
278	0.047	272	0.084	364	0.153
286	0.088	276	0.118	365	0.219
287	0.147	277	0.082		
291	0.193	278	0.127		
292	0.137	286	0.151		

Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP	Tag des Jahres	H ₂ O ₂	Tag des Jahres	MHP
293	0.179	287	0.128	330	0.279	327	0.238
294	0.161	291	0.180	331	0.397	328	0.214
295	0.190	292	0.192	333	0.377	329	0.227
296	0.227	293	0.185	334	0.247	330	0.241
297	0.276	294	0.187	335	0.378	331	0.198
298	0.305	295	0.131	336	0.449	333	0.264
299	0.368	296	0.168	337	0.524	334	0.347
300	0.233	297	0.131	340	0.201	335	0.347
301	0.362	298	0.149	341	0.220	336	0.605
302	0.215	299	0.106	342	0.239	337	0.733
303	0.166	300	0.120	343	0.190	340	0.119
304	0.196	301	0.235	344	0.363	341	0.155
309	0.076	302	0.175	345	0.254	342	0.140
311	0.172	303	0.223	347	0.105	343	0.152
312	0.209	304	0.217	348	0.053	344	0.105
313	0.175	309	0.099	350	0.126	345	0.123
314	0.170	311	0.194	351	0.142	347	0.315
315	0.211	312	0.167	352	0.176	348	0.196
316	0.331	313	0.128	353	0.180	350	0.162
317	0.399	314	0.125	354	0.191	351	0.225
318	0.300	315	0.146	355	0.168	352	0.152
319	0.230	316	0.181	356	0.251	353	0.211
320	0.259	317	0.164	358	0.220	354	0.230
321	0.340	318	0.161	359	0.208	355	0.224
322	0.431	319	0.209	360	0.240	356	0.251
323	0.359	320	0.172	361	0.256	358	0.295
324	0.320	321	0.189	363	0.175	359	0.234
325	0.456	322	0.116	364	0.216	360	0.234
326	0.313	323	0.160	365	0.261	361	0.227
327	0.504	324	0.227			363	0.157
328	0.334	325	0.223			364	0.186
329	0.360	326	0.231			365	0.195

D Die wichtigsten Reaktionen des Harvard-Modells

Tabelle D.1 Die wichtigsten Reaktionen, Reaktionskonstanten und Spezies im Harvard-Modell

Zahl	Reaktion	Konstante 1	Konstante 2	Konstante 3	Konstante 4	Referenz
1	$O_2 + hv \rightarrow O + O$	JO_2				NASA 92
2	$O_3 + hv \rightarrow O^1D + O_2$	JO_3				NASA 97
3	$O_3 + hv \rightarrow O + O_2$	JO_3				NASA 97
4	$O^1D + N_2 \rightarrow O + N_2$	1.80E-11	-110			NASA 92
5	$O^1D + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$	3.50E-37	0.6	1.0	0	NASA 92
6	$O^1D + O_2 \rightarrow O + O_2$	3.20E-11	-70			NASA 92
7	$O^1D + H_2O \rightarrow OH + OH$	2.20E-10	0			NASA 92
8	$O^1D + H_2 \rightarrow OH + H$	1.10E-10	0			NASA 97
9	$O^1D + CH_4 \rightarrow OH + MO_2$	1.13E-10	0			NASA 97
10	$O^1D + CH_4 \rightarrow CH_3O + H$	3.00E-11	0			NASA 97
11	$O^1D + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	7.50E-12	0			NASA 97
12	$O^1D + N_2O \rightarrow NO + NO$	6.70E-11	0			NASA 92
13	$O^1D + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	4.90E-11	0			NASA 92
14	$O^1D + CO_2 \rightarrow O + CO_2$	7.40E-11	-120			NASA 92
15	$O^1D + O_3 \rightarrow 2^*O_2$	1.20E-10				NASA 92
16	$O^1D + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	1.20E-10				NASA 92
26	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	6.00E-34	2.3			NASA 92
27	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	8.00E-12	2060			NASA 92
28	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	2.20E-11	-120			NASA 92
29	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	3.00E-11	-200			NASA 92
30	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	1.40E-12	2000			NASA 92
31	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	6.50E-12	-120			NASA 92
32	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	1.00E-11				NASA 92
33	$O + HNO_4 \rightarrow \text{PRODUKTE}$	7.80E-11	3400			NASA 92
34	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$	JNO_2				NASA 92
35	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	2.00E-12	1400			NASA 92
36	$O + HNO_3 \rightarrow OH + NO_3$	3.00E-17	0			NASA 92
37	$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$	9.00E-32	2	2.20E-11	-0.518	NASA 92
38	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	1.40E-10	470			NASA 92
39	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	1.60E-12	940			NASA 92
40	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	1.10E-14	500			NASA 92
41	$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	1.20E-13	2450			NASA 92
42	$H_2O + hv \rightarrow H + OH$	JH^2O				NASA 92
43	$HO_2 + hv \rightarrow O + OH$	JHO^2				NASA 92
44	$H_2O_2 + hv \rightarrow OH + OH$	JH_2O_2	0			NASA 92
45	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	5.70E-32	1.6	7.50E-11	-0.5108	NASA 92
46	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$ (82%)	6.64E-11	0			NASA 92
47	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$ (18%)	1.46E-11	0			NASA 92
48	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$	4.00E-10	340			NASA 92
49	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	4.20E-12	240			NASA 92
50	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	6.20E-31	1	2.60E-11	-0.5108	NASA 97
51	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	4.80E-11	-250			NASA 92
52	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	2.90E-12	160			NASA 92
53	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	3.50E-12	-250			NASA 97
54	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	2.30E-13	-600			NASA 94

55	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.70E-14	-1000				NASA 94
56	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	3.22E-34	-2800				NASA 94
57	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2.38E-35	-3200				NASA 94
58	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	2.20E-13	-620				NASA 94
59	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	1.90E-14	-1000				
60	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$	3.08E-34	-2820				
61	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	2.66E-35	-3200				NASA 94
62	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	5.50E-12	2000				NASA 92
63	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	1.50E-13	0.6				NASA 92
64	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{MO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.80E-14	1575	0.667			NASA 97
65	$\text{MO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + 0.0001^* \text{MNO}_3$	3.00E-12	-280				NASA 97
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	3.90E-14	900				NASA 97
67	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	8.00E-12	0				NASA 97
68	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	1.40E-29	3.8	3.60E-11	-0.5108		NASA 97
69	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	1.10E-11	1200				NASA 97
70	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{MNO}_3 + \text{M}$	1.1E-28	4	1.60E-11	-0.5108		NASA 97
71	$\text{MO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{MP} + \text{O}_2$	3.80E-13	-800				NASA 92
72	$\text{MO}_2 + \text{MO}_2 \rightarrow 2^*\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	2.50E-13	-190	1130	19		NASA 97
73	$\text{MO}_2 + \text{MO}_2 \rightarrow \text{MOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.50E-13	-190	1130	19		NASA 97
74	$\text{MO}_2 + \text{MO}_2 \rightarrow \text{MOH} + \text{CH}_2\text{O}$	1.10E-13	-365	5.94E-13	505		Atkin 92
75	$\text{MO}_2 + \text{MO}_2 \rightarrow 2^*\text{CH}_2\text{O} + 2^*\text{HO}_2$	5.94E-13	505				Atkin 92
76	$\text{MP} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1	0				NASA 92
77	$\text{MP} + \text{OH} \rightarrow \text{MO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.66E-12	-200				NASA 92
78	$\text{MP} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.14E-12	-200				NASA 92
79	$\text{MP} + \text{OH} \rightarrow \text{MO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.79E-12	-219				Atkin 90
80	$\text{MP} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2.93E-12	-190	1.79E-12	-219		Atkin 90
81	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E-11	0				NASA 92
82	$\text{CH}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	1	0				NASA 92
83	$\text{CH}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	2	0				NASA 92
84	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	2.85E-30	2.67	3.13E-11	0		Dransfield 99
85	$\text{HNO}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	1	0				
86	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	2.41E-14	460	2.69E-17	2199		
87	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	7.00E-31	2.6	3.60E-11	-0.5108		NASA 97
88	$\text{HNO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1	0				NASA 92
89	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	1.80E-11	390				NASA 92
90	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	1.80E-31	3.2	4.70E-12	1.4		NASA 92
91	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	5.00E-16					NASA 97
92	$\text{HNO}_4 + \text{T} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NOy}$	8.57E-05	3.2	2.24E+15	1.4		NASA 92
93	$\text{HNO}_4 + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	1	0				NASA 92
94	$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.30E-12	-380				NASA 92
95	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	3.5E-12					NASA 94
96	$\text{NO}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	2	0				NASA97
97	$\text{NO}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1	0				NASA 97
98	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2^*\text{NO}_2$	1.50E-11	-170				NASA 92
99	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.20E-11					NASA 94
100	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	2.20E-30	3.9	1.50E-12	0.7		NASA 92
101	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{T} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	8.148E-04	3.9	5.56E+14	0.7		NASA 94
102	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	2	0				NASA 92
103	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO} + \text{O}$	1	0				NASA 92
104	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2^*\text{NO}_2$	3.30E-39	528				
105	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	1.50E-11	3600				NASA 92
106	$\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.00E-16	0				NASA 92
107	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2.10E-11	-100				NASA 94

108	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	9.00E-32	1.5	3.00E-11	0	NASA 92
109	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	5.80E-12	-220			NASA 94
110	$N_2O + hv \rightarrow N_2 + O^1D$	1	0			NASA 92
111	$CH_4 + hv \rightarrow H_2O + LOSS$	1	0			
112	$HCOOH + OH \rightarrow H_2O + CO_2 + HO_2$	4.00E-13	0			NASA 94
113	$HO_2 + CH_2O \rightarrow O_2CH_2OH$	9.70E-15	-625			Atkin 90
114	$O_2CH_2OH + HO_2 \rightarrow HCOOH + H_2O + O_2$	5.30E-15	-2300			Jacob 86 Lightft 92
115	$O_2CH_2OH \rightarrow HO_2 + CH_2O$	2.40E+12	7000			Atkin 90
116	$MOH + OH \rightarrow HO_2 + CH_2O$	6.70E-12	600			NASA 92
117	$O_2CH_2OH + NO \rightarrow HCOOH + NO_2 + HO_2$	4.20E-12	-180			NASA 92
118	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	4.50E-14	1260			NASA 92
119	$HNO_4 + hv \rightarrow HO_2 + NO_2$	2	0			NASA 92

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in folgender Form aufgeführt:

- Für unimolekulare Reaktionen ist der Wert in der Einheit s^{-1} angegeben
- Bei bimolekularen Reaktionen wird k in der Form der Arrhenius-Gleichung mit dem präexponentiellen Faktor A und der Aktivierungsenergie in der Form E_a/R angegeben
- Bei termolekularen Reaktionen sind die Reaktionskonstanten unter Angabe von k_0^{300} und n und k_∞^{300} und m in folgender Form gegeben: $k_0(T) = k_0^{300} (T/300)^{-n}$ für den Niederdruckfall und $k_\infty(T) = k_\infty^{300} (T/300)^{-m}$ für den Hochdruckfall.

Quellenangaben:

Atkin 89, 90, 92

Jacob 86

Lightft 92

NASA 92, 94 und 97

Dransfield 99

Atkinson et al., 1989, 1990, 1992

Jacob et al., 1986

Lightfoot et al., 1992

DeMore et al. 1992, 1994, 1997

Dransfield, T.J.; Perkins, K.K.; Donahue, N. M.; Anderson, J.G.; Sprengnether, M.M.; Demerjian, K.L., 1999. Temperature and pressure dependent kinetics of the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with nitrogendioxide. *Geophysical Research Letters* 26, 687-690