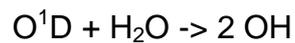


Konvektiver Spurengastransport in die obere Troposphäre über Europa: Budget und Wirkung auf die Chemie

Das IMK-IFU des Forschungszentrums Karlsruhe beteiligte sich an CONTRACE mit Messungen und Modellaktivitäten. Die spezifischen Ziele des IMK-IFU lagen dabei insbesondere im Bereich der wasserlöslichen Spurengase H_2O_2 und CH_2O , die durch Photolysereaktionen nach Transport in die obere Troposphäre wichtige Radikalquellen sein könnten. In der oberen Troposphäre ist der Wasserdampf aufgrund der niedrigen Temperaturen im Vergleich zur planetaren Grenzschicht stark abgereichert. Damit steht für Prozesse wie dem der Ozonphotolyse folgenden Reaktion von O^1D Atomen mit Wasserdampf



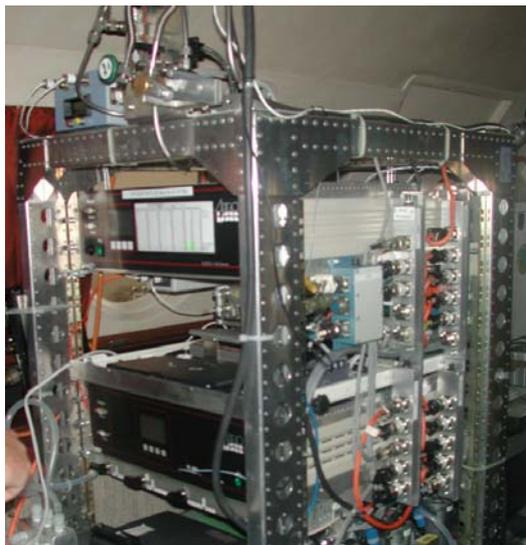
Ein wesentlicher Reaktionspartner nicht mehr zur Verfügung. Die obige Reaktion, die in der unteren Troposphäre im Sommer, bei hohem Ozon, die wichtigste Radikalquelle darstellt, kann also in der oberen Troposphäre stark unterdrückt werden. Im Winter werden Reaktionen wie die CH_2O Photolyse mit nachfolgender Bildung von HO_2 Radikalen wichtig, da dann die Ozonkonzentration meist bis zu einer Größenordnung niedriger ist als im Sommer (Kleinmann, 1991). In der oberen Troposphäre müssten die Konzentrationen von CH_2O in der Größenordnung von etwa 1 ppb liegen, um im Vergleich zur Ozon-Photolyse eine signifikante Radikalquelle darzustellen. Eine weitere Quelle von Radikalen kann die Photolyse von H_2O_2 darstellen. H_2O_2 wird aus HO_2 durch Rekombination von zwei HO_2 Radikalen gebildet und wird durch Photolyse wiederum in zwei OH Radikale umgesetzt. In Bodennähe, so unter anderem auf der Bergstation am Wank, oder bei Schiffsreisen (Polarstern) wurden in der Nähe von Wolken erhöhte H_2O_2 Konzentrationen vorgefunden. Solche erhöhten Konzentrationen können zum Beispiel durch Photolyse-Prozesse im Wolkenwasser und nachfolgende Verdampfung der Wolkentropfen entstehen. Es ist aber auch denkbar, daß Wolken ja nur bei relativ hohem Wasserdampfgehalt entstehen und deshalb einfach die Verfügbarkeit von Wasserdampf die Konzentration von H_2O_2 bestimmt. (Tremmel et al, 1993, Stockwell et al, 1998, 1999) Auch die in der Umgebung von Cumulus-Wolken erhöhte Vertikalmischung könnte H_2O_2 und andere photochemische Sekundärprodukte aus gealterten Luftmassen effektiv zum Boden mischen, wo dann gegenüber der bodennahen Luft erhöhte Spurengaskonzentrationen beobachtet werden. Da die Photolyse von H_2O_2 ziemlich langsam verläuft, müssen für einen signifikanten Beitrag von H_2O_2 zu den Radikalquellen der oberen Troposphäre die Konzentrationen in der Größenordnung von mindestens 1.5 bis 2 ppb liegen.

Da beim Transport in konvektiven Wolken die Kontaktzeit der wasserlöslichen Spurengase zu den Wolkentropfen relativ hoch ist, ist auch damit zu rechnen, daß durch Photolyse produzierte Spurengase effektiv ausgewaschen werden und damit keine Chance haben, die Höhenlagen der oberen Troposphäre zu erreichen.

Um diese Fragestellungen zu bearbeiten und Daten zur Konzentration von CH_2O und H_2O_2 in der oberen Troposphäre über Mitteleuropa erstmalig zu gewinnen, wurden vom IMK-IFU neuentwickelte Meßgeräte für die beiden Spurengase bei den beiden Kampagnen mit der FALCON innerhalb des Projekts CONTRACE betrieben. Ebenfalls wichtig für die Beschreibung der vorgefundenen ist die Kenntnis der zur Photolyse führenden ultravioletten Strahlung sowie eine Entscheidung, ob die Messung mit dem Flugzeug innerhalb oder ausserhalb der Wolken durchgeführt

wurde. Deshalb wurden vom IMK-IFU Strahlungssensoren für 300 nm sowie Tropfengrößenspektrometer, ein FSSP-100 zusätzlich installiert. Leider fiel dieses Spektrometer zu Beginn der zweiten Kampagne mit einem Lasernetzteil-Schaden aus und konnte nicht mehr innerhalb der Kampagne repariert werden. Zur Interpretation des luftchemischen Alters der untersuchten Luftmassen lassen sich die Konzentrationen der Nichtmethankohlenwasserstoffe heranziehen. Bei bekannten Emissionsverhältnissen einzelner Komponenten ist die Zusammensetzung nach einer bestimmten Reaktionszeit verschoben. Die kurzlebigen Substanzen sind signifikant abgereichert. Die Verhältnisse einzelner NMHC -Komponenten können deshalb als Indikator für die Transport-Zeit, die seit der Emission vergangen ist herangezogen werden. Vom IMK-IFU wurden deshalb in ausgewählten Höhen in Koordination mit der Flugleitung insgesamt 124 Kugelproben genommen und anschließend im Labor auf die Mischungsverhältnisse von CO und der NMHC untersucht.

Für die Messungen von CH_2O und H_2O_2 wurden fluorimetrische Verfahren vorgesehen, die auf einer Anreicherung der wasserlöslichen Substanzen in eine Waschlösung und anschließendem Nachweis in der flüssigen Phase basieren. Diese Verfahren sind zur Zeit die empfindlichsten Verfahren zum Nachweis dieser beiden Komponenten. Im IMK-IFU wurden beide Verfahren aus Laborprototypen bis zur Serienreife entwickelt. Für CH_2O werden dabei regelmäßig Nachweisgrenzen 3σ von 30 ppt, für H_2O_2 von 50 ppt im Labor erreicht. Für Feldmessungen ist aufgrund der schlechteren Temperaturstabilität mit etwa der doppelten Nachweisgrenze zu rechnen. Kritisch bei diesen Verfahren insbesondere bei reduziertem Druck ist der Übergang von der Gasphase in die Flüssigphase. Die verwendeten Auswaschspiralen funktionieren problemlos bis zu 700 hPa, darunter wird aber zum einen die Aufenthaltszeit des Gases in der Auswaschspirale zu kurz, zum anderen ist das Konzept mit einer zur Aussenluft offenen flüssigen Oberfläche bei einem Druck von weniger als 500 hPa nicht mehr brauchbar. Aus diesem Grunde wurde eine Kompressionsstufe aufgebaut, die die für die Messung von H_2O_2 und CH_2O benötigte Aussenluft auf Kabinendruck komprimiert. Dafür sind natürlich inerte Kompressoren notwendig, damit die leicht reaktiven Gase nicht bereits im Kompressor zerstört werden. Ebenso ist das ganze Gaseinlass-System aus inertem Material zu fertigen. In früheren Experimenten wurden auch in Gaseinlassleitungen produziertes H_2O_2 beobachtet, insbesondere, wenn die zusätzlich Ozon und Wasserdampf vorhanden waren. Aufgrund der kurzen Aufenthaltszeiten auf der Seite des niedrigen Drucks sowie sehr kurzer Leitungslängen auf der Seite hohen Drucks konnten solche Artefakte ausgeschlossen werden. Die Druckanlage wurde ausgiebig auf eine Vorkampagne zu CONTRACE an Bord der französischen Merlin getestet und anhand der Ergebnisse dieser Kampagne für die CONTRACE Flüge nach einmal überarbeitet.

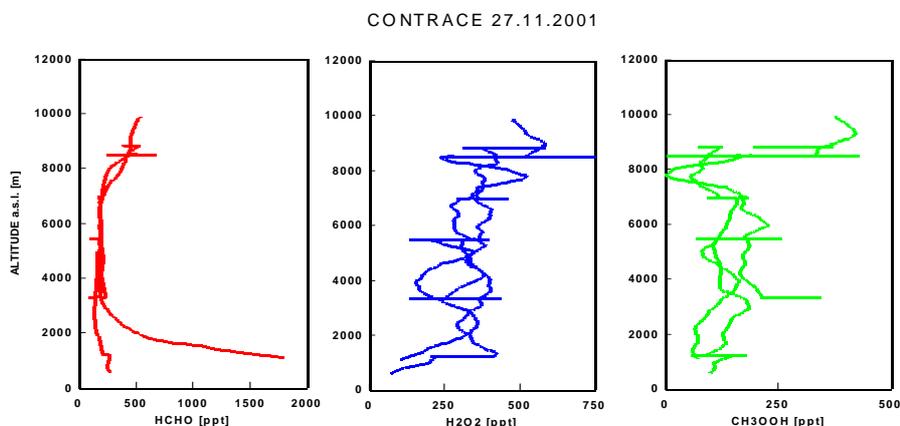


Aufbau von Peroxid und Formaldehyd-Messgeräten für den Einsatz in der Druckkabine der FALCON für Flüge in der oberen Troposphäre bis zu 39000 ft., Kugelprobennahme und Kompressoren im Rack der FALCON, Sommerkampagne 2003

Ergebnisse

Innerhalb von zwei Kampagnen wurden im Herbst 2001 Messungen vornehmlich von Luftmassen aus Warm Conveyor Belts mit Ferntransport von verschmutzten Luftmassen aus Nordamerika, im Sommer 2003 unter Bedingungen mit mehr regionalem Transport durchgeführt. Die Abbildung zeigt ein Beispiel für die am 27. 11.2001 gefundenen Mischungsverhältnisse von drei Komponenten, CH_2O , H_2O_2 und der organischen Peroxide. Organische Peroxide ergeben eine, allerdings nicht quantitative, Signal im H_2O_2 Analysator. Das Gerät ist empfindlich auf alle Peroxide, jedoch nicht für alle gleichermassen. CH_3OOH wird aufgrund seiner schlechteren Wasserlöslichkeit weniger effizient gesammelt. Das H_2O_2 wird dann nach selektiver katalytischer Zerstörung aus der Differenz, aller Peroxide minus organische Peroxide bestimmt. Hohe Konzentrationen organischer Peroxide findet

man normalerweise in frisch mit Verbrennungsabgas verschmutzten Luftmassen unter Umständen auch in Luftmassen mit einem hohen Anteil biogener Spurengase.



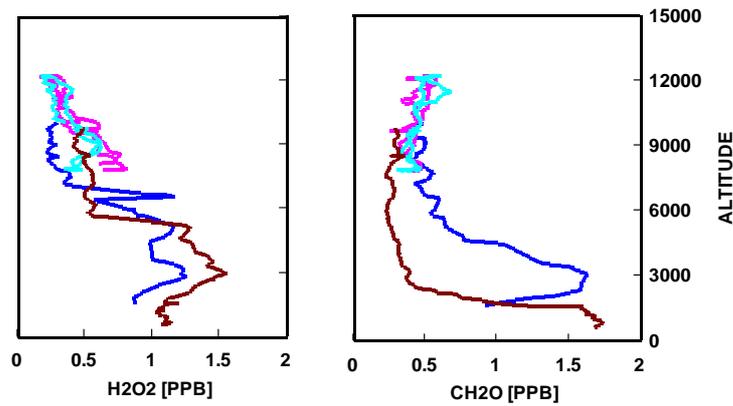
Die Vertikalprofile vom 27. 11. 2001 zeigen für den Winter typische Mischungsverhältnisse. Die horizontalen Balken geben jeweils die Variabilität der Mischungsverhältnisse in den entsprechenden Höhen an, wie sie bei den horizontalen Flugwegen gefunden wurden. Diese Variabilität gibt auch die

Genauigkeit an, mit der solche Profile bestimmt werden können. Oberhalb der Grenzschicht geht die Konzentration des CH_2O stark zurück auf Werte nahe der Nachweisgrenze. Peroxide sind in der Grenzschicht kaum vorhanden, da sie dort aufgrund hoher Stickoxide nur sehr langsam nachgebildet werden. In größeren Höhen und nach längeren Transportzeiten können auch in der freien Troposphäre höhere Peroxidkonzentrationen auftreten, jedoch sind im Winter Konzentrationen oberhalb von 0.5 - 1 ppb nicht zu erwarten. Im obersten Bereich der Profile steigen CH_2O und organische Peroxide wieder leicht an. Auch beim etwa zeitgleichen MINOS Experiment wurde auf einem anderen Flugzeug in großen Höhen ein Wiederanstieg des CH_2O 's gefunden wurde. Die NMHC Messungen zeigen allerdings keine signifikanten Strukturen, die auf eine in der Höhe liegende Schicht mit geänderten Emissionen hinweisen würde. Da der Flug oberhalb der bisher für das Einlass-System ausgetesteten Höhe lag, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der untersuchten Luftmasse von der Kabinenluft stammte. Für die zweite Kampagne, für die wesentlich höhere Flughöhen eingeplant waren, wurde deshalb die Kompressionsanlage wesentlich verstärkt und mit Sensoren zur Messung des Überstroms versehen. Eine signifikante Erhöhung des Peroxidanteils in der Nähe von Wolken wurde nicht beobachtet.

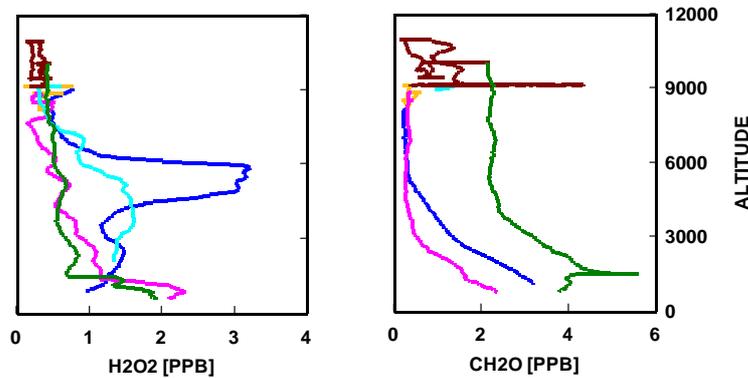
Auffallend bei der Winterkampagne 2001 waren massive Störungen des CH_2O Meßgerätes jeweils nach Zwischenlandungen. Während das Gerät problemlos auf den Flugplatz Oberpfaffenhofen gestartet, kalibriert und in den Meßmodus versetzt werden konnte, waren die Signale auch nach kurzen Zwischenlandungen, bei denen kurzfristig die Stromversorgung abgeschaltet werden musste, völlig übersteuert und nicht mehr auswertbar. Das Gerät war dann für bis zu drei Stunden nicht zu gebrauchen, nach der Rückkehr nach Oberpfaffenhofen aber nach Spülung mit neuen Lösungen und sauberer Luft jeweils wieder in gutem Zustand. Verschiedenen Versuche, dieses Phänomen zu beseitigen, wie zum Beispiel eine Rückspülung der Leitungen mit sauberer Luft, waren innerhalb der Winterkampagne nicht erfolgreich. Ein solches Verhalten wurde bisher nur nach direkter Verschmutzung mit Chemikalien /Reinigungsmitteln im Bereich der Analyse in der Flüssigphase beobachtet, ein Fehler, der im Routinebetrieb bei einer Kampagne ausgeschlossen werden kann. Welche chemische Substanz diese Übersteuerung verursachte, konnte nicht geklärt werden. Für die nächste Kampagne wurde deshalb ein zusätzliches Reingassystem mit eingebaut, das auch für Zwischenlandungen bis zu zwei Stunden genügend Luft für den kontinuierlichen Betrieb der Geräte liefern konnte. In der zweiten Kampagne im Sommer 2003 arbeiteten alle Geräte auch nach Zwischenlandungen einwandfrei.

Während der Sommerkampagne 2003 wurden wiederum etwa 25 Flugstunden mit Flügen bis in Höhen von 39000 ft absolviert. Sowohl die Vorkompression als auch alle Geräte arbeiteten bis in diese Höhe einwandfrei. Gegenüber den Flügen der Winterkampagne, die vornehmlich auf die Untersuchung der über dem Atlantik bei Transport gehobenen Luftmassen abzielten, wurden direkt konvektive Systeme in Europa, beispielsweise Gewitterzellen über Frankreich oder die mit Gewittern über dem Alpenraum aus Norditalien antransportierte Luftmassen, untersucht. Insbesondere in unteren und mittleren Höhen wurde wesentlich mehr H_2O_2 gefunden als im Winter. Formaldehyd in der Grenzschicht erreichte keine wesentlich höheren Werte als im Winter, lediglich die Höhe der Schicht mit hohen CH_2O Konzentrationen erreichte bis zu 5 km. Nur in einem Fall, direkt im Ausfluss einer Gewitterzelle über

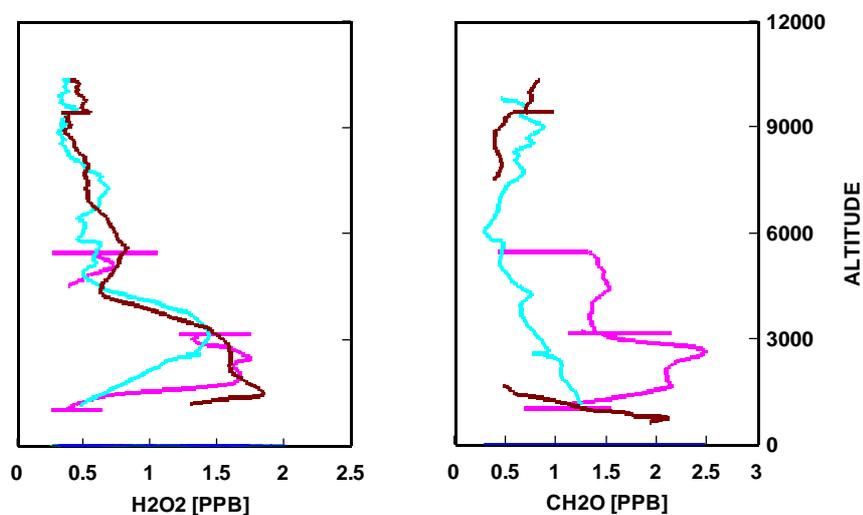
Süddeutschland wurden in Höhen oberhalb 5 km durchgehend 2 ppb CH_2O unterhalb bis zu 5 ppb CH_2O gemessen.



Vertikalprofile von H_2O_2 und Formaldehyd vom 9. 7.2003. Flug in Richtung Südengland, Suche nach gealterten Luftmassen aus den USA mit hohem Ozon und hohem H_2O_2 als Indikator für gealterte Luftmassen ohne Niederschlagsereignisse.



16.7.2003, Gewitter über Süddeutschland, hohes H_2O_2 in einer Schicht bei 6 km, erhöhtes CH_2O im Ausflussbereich der Gewitterzellen. Das einzige Beispiel für CH_2O mit Konzentrationen oberhalb von 1 ppb in der oberen Troposphäre.



H_2O_2 und CH_2O Höhenverteilungen am 24.7.2003, nördlich der Alpen bei Gewittertätigkeit im Gebirge.

Auch am 24. 7. 2003 bei Flügen nördlich des Alpenhauptkamms wurde wiederum die typische Höhenverteilung der wasserlöslichen Gase beobachtet. Erwartet wurde nach den Vorhersagemodellen ein Antransport von Luftmassen mit einer charakteristischen Zusammensetzung für Oberitalien (Po-Ebene). Dort werden in der bodennahen Luft H_2O_2 Konzentrationen von 1.5 bis 2 ppb und CH_2O bis zu 6 ppb (Junkermann, Ergebnisse des Projektes FORMAT) gemessen.

Bei keinem der Flüge wurden in der näheren Umgebung der Wolken oder Gewitterambosse erhöhte Konzentrationen von H_2O_2 festgestellt. Hohe Werte von H_2O_2 traten eher in mittleren Höhen auf und konnten auch während der Flüge als Indikator für gealterte, verschmutzte Luftmassen verwendet werden. So konnte zum Beispiel eine vom Transportmodell vorhergesagte gealterte Luftmasse mit erhöhtem Kohlenmonoxidgehalt aus den USA bereits während dem Flug anhand ihrer erhöhten H_2O_2 Konzentration identifiziert werden.

Die Formaldehyd (CH_2O) Konzentrationen während der Sommerkampagne waren typischerweise geringfügig höher als im Winter, jedoch meist immer noch unter 0.3 ppb. Bodennahe Konzentrationen lagen jeweils bei den An- und Abflügen bei 1.5 bis 2 ppb. Sommerliche bodennahe Konzentrationen in der Po-Ebene erreichen bis zu 6 ppb. Formaldehyd zeigt einen ausgeprägten Tagesgang in der bodennahen Grenzschicht.

Kohlenwasserstoffe wurden in Kanistern während des Fluges in verschiedenen Höhen meist auf den horizontalen Flugstrecken gesammelt. Die Sammelzeit beträgt etwa eine Minute, so daß zumindest für diese Zeit eine konstante Höhe geflogen werden musste, um eine eindeutige Höhenzuordnung der Proben zu gewährleisten. Die Sammelperioden wurden während des Fluges in Abhängigkeit der vom Cockpit aus zu beobachtenden Situation festgelegt. In den Kanistern wurden anschließend im Labor Kohlenwasserstoffe von C_2 bis C_{10} sowie die Konzentration von CO analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle für beide Kampagnen zusammengestellt.

CO in [ppb]
VOC in [ppt]
Total No. of samples

CONTRACE I

CONTRACE II

	48			76		
	Number of Samples	Min-Value	Max-Value	Number of Samples	Min-Value	Max-Value
CO	45	75	148	75	50	119
Ethane	48	325	3085	76	374	1174
Ethylene	46	10	1458	73	18	278
Acetylene	48	87	553	76	47	321
Propane	48	54	1440	76	31	252
Propylene	48	13	537	75	18	144
i-Butane	48	86	215	76	61	187
Butane	47	16	505	55	13	636
Propyne+1-Butene	45	16	96	31	12	32
1,3-Butadiene	9	10	23	0	bdl	bdl
i-Butene	48	15	104	75	17	82
trans-Butene	3	11	19	0	bdl	bdl
cis-Butene	1	bdl	59	43	12	397
3-Methyl-1-Butene	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
i-Pentane	45	23	440	76	19	1228
1-Pentene	2	10	26	22	10	22
2-Methyl-1-Butene	1	bdl	15	4	12	36
Pentane	35	10	123	44	10	208
Isoprene	bdl	bdl	bdl	76	57	1472
trans-Pentene	bdl	bdl	bdl	38	12	130
cis-Pentene	bdl	bdl	bdl	1	bdl	18
2-Methyl-2-Butene	bdl	bdl	bdl	3	12	37
2,2-Dimethyl-Butane	48	24	81	76	16	127
cyclo-Pentene	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
4Methyl+3Methyl-Pentene	1	bdl	12	0	bdl	bdl
2,3-Dimethyl-Butane	1	bdl	12	30	10	38
cyclo-Pentane	bdl	bdl	bdl	5	11	27
2-Methyl-Pentane	9	13	45	43	10	180
3-Methyl-Pentane	8	13	39	24	10	78
2-Methyl-1-Pentene	1	bdl	17	0	bdl	bdl
Hexane	10	10	40	44	10	71
cis-3-Hexene	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
trans-2-Hexene	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
cis-2-Hexene	bdl	bdl	bdl	1	bdl	12
Methyl-cyclo-Pentane	2	13	22	1	bdl	34
2,4-Dimethyl-Pentane	bdl	bdl	bdl	1	bdl	15
Benzene	48	72	244	76	67	159
cyclo-Hexane	46	11	40	65	10	46
2-Methyl-Hexane	3	14	21	4	14	87
2,3-Dimethyl-Pentane	1	bdl	11	2	22	26
3-Methyl-Hexane	2	17	24	21	10	37
2,2,4-Trimethyl-Pentan	2	12	14	13	10	20
Heptane	1	bdl	17	57	10	44
2,3-Dimethyl-2-Pentene	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
Methyl-cyclo-Hexane	1	bdl	10	57	10	34
2,3,4-Trimethyl-Pentan	bdl	bdl	bdl	1	bdl	10
Toluene	40	10	195	76	16	270
2-Methyl-Heptane	bdl	bdl	bdl	2	10	20
4-Methyl-Heptane	bdl	bdl	bdl	0	bdl	bdl
3-Methyl-Heptane	bdl	bdl	bdl	1	bdl	10
Octane	bdl	bdl	bdl	13	10	18
Ethylbenzene	1	bdl	30	47	10	61
m,p-Xylene	8	10	57	72	17	207
Styrene	2	15	33	48	12	122
o-Xylene	1	bdl	32	70	12	111
Nonane	bdl	bdl	bdl	67	11	153

Die NMHC Daten repräsentieren die chemische Zusammensetzung der organischen Verbindungen in den unterschiedlichen Jahreszeiten. Biogene Emissionen zum Beispiel des Isoprens, einer Vorläufersubstanz für photochemisch produziertes CH_2O wurden im Winter nie, im Sommer dagegen in allen Höhenlagen gefunden. Benzol, Toluol und Xylol als Indikator für Verkehrsemissionen waren im Sommer immer nachweisbar, im Winter lag das Xylol, die reaktivste Komponente dieser Gruppe in der überwiegenden Anzahl der Fälle unter der Nachweisgrenze.

Modellrechnungen

Zu den Meßdaten der CONTRACE Flüge wurden mit Hilfe des RACM-Boxmodells Modellrechnungen durchgeführt (Stockwell et al, 1997). Die zugrunde liegenden chemischen Reaktionen sind in Stockwell et al (1997) beschrieben. Das Box-Modell kann dafür verwendet werden, den zeitlichen Verlauf der Spurengaskonzentrationen einer einmal konvektiv vom Boden abgehobenen Luftmasse zum Beispiel beim Transport über den Atlantik oder wesentlich kürzer bei konvektiven Transport in einer Gewitterzelle zu berechnen.

Für die Startbedingungen wurden typische Konzentrationen für moderat und stark verschmutzte Luftmassen angesetzt wie sie für die Abluffahnen Nordamerikas oder der Po-Ebenen typisch sind. Innerhalb Europas ist die Po-Ebene eine der am stärksten belasteten Gegenden. Bodennahe Werte ausserhalb der Städte erreichen 6 ppb CH_2O , 120 ppb Stickoxide und bis zu 150 ppb Ozon. Als moderat wurde 50 ppb Ozon, 2 ppb Formaldehyd sowie 20 ppb Stickoxide angesetzt.

Beim konvektiven Transport mit starker bis geschlossener Bewölkung sind die Photolysereaktionen für alle Luftmassen unterhalb und innerhalb der Wolken signifikant reduziert. Der Einfluss variabler Photolyse wurde deshalb durch Variation der im Modell berechneten Photolyseraten bis zu einer Reduktion auf 1/3 der Strahlung unter wolkenlosen Bedingungen untersucht. Dadurch verlaufen alle Photolysereaktionen entsprechend langsamer.

Der Verlauf der Spurengaskonzentrationen im Box-Modell ist für die beiden Komponenten CH_2O und H_2O_2 in allen Fällen charakteristisch. CH_2O wird unabhängig von der Anfangskonzentration durch Photolyse innerhalb von 24 Stunden stark, mit etwa 50% pro Tag, abgebaut und erreicht nach spätestens 72 Stunden einen Gleichgewichtswert der je nach Anfangsbedingungen, Druckniveau und Wassergehalt zwischen 0.2 und 0.8 ppb liegt. Oberhalb der Grenzschicht für Druckniveaus von 300 und 500 hPa liegen die Gleichgewichtskonzentrationen nach 72 Stunden bei 0.2 bis 0.5 ppb. Konvektiver Transport ist mit Hebung sowie Druck und Temperaturabnahme verbunden. Für typische Anfangsbedingungen am Boden und konstanter Druck- und Temperatur- Abnahme bei Transport stellen sich gegenüber dem Transport auf einer Druckfläche unterschiedliche Endkonzentrationen ein. Hierbei liegen die Endkonzentrationen für CH_2O zwischen 0.1 und 0.3 ppb, also in der Größenordnung, wie sie auch in den gealterten Luftmassen beobachtet wurden. Für hohe Strahlungsniveaus ergibt sich ein leichter Tagesgang von etwa ± 50 bis ± 100 ppt, der durch die photolytischen Reaktionen Produktion aus CH_4 und Photolyse von CH_2O bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt wird.

H_2O_2 zeigt unter allen Bedingungen einen starken Tagesgang. Der Konzentrationsverlauf ist geprägt durch ähnlich wie beim CH_2O eine konstante Abnahme der Konzentration in den ersten drei bis vier Tagen, danach folgt aber ein schneller Wiederanstieg auf Mischungsverhältnisse zwischen 2 und 5 ppb mit einer Anstiegsrate von etwa 1 ppb/Tag. Dieser Wechsel hängt damit zusammen, daß es

für die Produktionsreaktion für H_2O_2 , die Rekombination von zwei HO_2 Radikalen eine starke Konkurrenzreaktion, die Reaktion von NO und HO_2 zu HNO_3 gibt. Solange NO beziehungsweise NO_2 in der Atmosphäre im Überschuß vorhanden ist, werden alle HO_2 Radikale über den HNO_3 Pfad abgebaut, erst wenn keine Stickoxide mehr zur Verfügung stehen kommt die H_2O_2 Produktion in Gang.

Die nach weiteren drei bis vier Tagen erreichte Gleichgewichtskonzentration zwischen Produktion und Photolyse ist direkt abhängig von der verfügbaren Menge an Wasserdampf. H_2O_2 kann deshalb als Tracersubstanz für photochemisch gealterte Luftmassen herangezogen werden.

Die Berechnung für sechs Tage mit Druck und Temperatur-Änderung, wie sie in konvektivem Transport geschieht ergibt eine Endkonzentration von 2.5 ppb H_2O_2 für ein Druckniveau von 500 hPa. Das entspricht in etwa den gemessenen Konzentrationen, wie sie in einzelnen Schichten während der Flüge beobachtet wurden.

Konvektive Gewitterzellen, wie sie in der Sommerkampagne untersucht wurden werden als effektive Transportsysteme für Stickoxide beschrieben. Die vertikalen Transportzeiten liegen hier in der Größenordnung von etwa 1/2 bis 1 Stunde.

Für solche kurzen Transportzeiten läßt das Box-Modell noch keine signifikante Modifikation der Anfangsbedingungen zu. Formaldehyd und H_2O_2 sind beide maximal um etwa 20 bis 25% durch Photolyse reduziert. Im direkten Ausflussbereich von Gewitterzellen müssten demnach wesentlich höhere Konzentrationen beider Substanzen vorkommen. Für die relativ niedrigen beobachteten Werte gibt es zwei mögliche Ursachen. Zum einen sind beide Substanzen gut wasserlöslich, H_2O_2 besser als CH_2O , so daß unterhalb der Gewitterzelle und während des Transports ein wesentlicher Anteil an die Flüssigphase verloren gehen kann. Das könnte im Modell berücksichtigt werden, jedoch ist die Intensität der Verlustreaktion abhängig von zu vielen unbekanntem Parametern. Zum zweiten ist beim Vertikaltransport in Gewitterzellen ein erheblicher Anteil der transportierten Luftmassen durch Einmischung aus den Randbereichen in mittleren Höhen verdünnt. Hierbei werden Luftmassen aus Höhen um 3-4 km aus der Umgebung der Zelle angesaugt und mit nach oben verfrachtet. Diese Einmischung, die zu einer signifikanten Verdünnung aller nach oben transportierten gasförmigen Beimengungen führt, ist ebenfalls nicht eindeutig zu parametrisieren.

Eine signifikante Produktion von H_2O_2 in konvektiven Zellen, wie sie ursprünglich vermutet wurde ist aus dem vorliegenden Datenmaterial nicht abzuleiten.

Die Modellierungen speziell zur Produktion und Verteilung des Formaldehyds sind noch nicht abgeschlossen. Im Zusammenhang mit dem im selben Zeitraum durchgeführten Projekt FORMAT, das die Messung der Verteilung des Formaldehyds in der planetaren Grenzschicht zum Ziel hat und für den Vergleich mit Satellitenmessungen Informationen über die vertikale Verteilung in der oberen Troposphäre benötigt, sind noch einige weitere Modellaktivitäten notwendig und für den Herbst 2004 vorgesehen.

Literatur

Kleinmann, L.I., Seasonal Dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high Nox Regimes, JGR, 96, 20721 – 20733, 1991

Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S., A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling, *J. Geophys. Research.* 102, 25847 – 25879, 1997

Stockwell, W.R., Kirchner, F., Junkermann, W., Milford, J., Gao, D., and Yang, Y.-J., Sensitivity and uncertainties in gas phase chemical mechanisms for ozone modelling, *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, Italy, 1996, 1998,* 787-790

Stockwell, W.R., Junkermann, W., Walcek, C.J. and Yuan, H.H, The Influence of Clouds on the Photochemistry of Tropospheric Ozone Formation: The Effect of Cloud Water Scavenging on HO₂ Radical Concentrations, *Proceedings of the Air and Waste management Association 89th Meeting and Exhibition, June 23-28, Nashville, Tennessee, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 1996*

Tremmel, H.G.; Junkermann, W.; Slemr, F. and Platt, U. The Distribution of Hydrogen Peroxide in the Lower Troposphere Over the Northeastern United States During Late Summer 1988, *Journal of Geophysical Research*, 98 No. D1, 1083-1099, 1993