Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät *83(2006), 167–188*

Detlev Möller

Das atmosphärische Wasserstoffperoxid

Vortrag in der Klasse für Naturwissenschaften am 15. April 2004

1. Historisches

Wasserstoffperoxid, H_2O_2 (vor 1960 auch als Wasserstoffsuperoxid und Wasserstoffhyperoxid bezeichnet), wurde von Thénard[1] im Jahr 1818 beim Behandeln von Bariumperoxid mit Schwefelsäure entdeckt. Im selben Jahr erkannte er die Verbindung als „oxidiertes Wasser". Prout[2] (1834)[3] schlug als Erster vor, dass H_2O_2 sich auch in der Atmosphäre befindet; dessen Nachweis erfolgte aber erst 30 Jahre später.

Frühzeitig wurde erkannt, dass in dieser Verbindung ein O-Atom nur lose gebunden ist und das Molekül leicht zerfällt. Den scheinbaren Widerspruch, dass man selbst mit dem stärksten Oxidationsmittel Wasser nicht zu Wasserstoffperoxid oxidieren konnte, erklärte Schönbein (*Antozontheorie*) damit, dass der Sauerstoff in drei verschiedenen Modifikationen vorkomme: negativ aktiv (Ozon, O^-), positiv aktiv (Antozon, O^+) und als gewöhnlicher inaktiver

1 Louis-Jacques Thénard (1777–1857), Prof. für Chemie in Paris; *New Results on the Combination of Oxygen with Water*: Annals of Philosophy 14, 209–210 (1819) aus: Annales de Chimie et de Physique 10, 335 (1819); wurde zuerst *oxygenated water* (l'eau oxygénée) genannt

2 William Prout (1785-1850) engl. Physiker und Chemiker; postulierte 1815, dass das Atomgewicht jedes Elements ein ganzes Vielfaches des von Wasserstoff sei

3 Chemistry, Meteorology and the Function of Digestion. W. Pickering, London (1834), p. 569; Prout schreibt *deutoxide of hydrogen* (dieser Begriff wurde vom engl. Chemiker Thomas Thomson (1773-1852) eingeführt), womit jedoch H_2O_2 gemeint ist: „... that a combination of water and oxygen is a frequent, if not a constant, ingredient in the atmosphere. This ingredient, which we suppose to be a vapour, and analogous to (we do not say identical with) the deutoxide of hydrogen, may be imaginated to act as foreign body, and thus to be the cause of numerous atmospheric phenomena, which at present are very litle understood… The oxygen and vapour in this combination are so feebly associated, … Er erwähnt dann weitere Beobachtungen, die aus heutiger Kenntnis eindeutig auf die Anwesenheit (und wahrscheinlich in wesentlich höher Konzentration als gegenwärtig) schließen (p. 570 eb.) lassen: „... , the bleaching qualities of dew, and of the air itself; as to the large proportion of oxygen sometimes contained in snow water and in rain water;...".

Sauerstoff, welcher aus der Verbindung beider entstehen solle. Wasserstoffperoxid bezeichnete Schönbein[4] als Antozonid (HO). Metalldioxide waren seiner Auffassung nach Ozonide. Weltzien[5] war der Erste, welcher diesen Anschauungen entgegentrat und meinte, dass die Reaktionen der Ozonide und Antozonide untereinander durch doppelte Zersetzung bei Annahme gewisser Lagerungen der Atome im Molekül zustande kommen (Machu, 1951). Er fand auch, dass H_2O_2 reduzierende Eigenschaften aufweist. Erst eingehende Untersuchungen[6] von Traube[7] widerlegten die Antozontheorie und brachten den Nachweis, das H_2O_2 keine höhere Oxidationsstufe des Wassers, sondern im Gegenteil das Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist. *Meissner*[8], ein Vertreter der Schönbein-Theorie, behauptete 1863 noch, dass Wasserstoffperoxid nicht in Dampfform existieren könne. Schönbein[9] stellte jedoch fest, dass es sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung verflüchtigt.

Die erste Feststellung, dass H_2O_2 im Gewitterregen vorkomme, kommt von Meissner im Jahr 1863[10], welcher es auf elektrische Entladungen beim Gewitter zurückführte. Schönbein bestätigte diese Beobachtung[11] und Heinrich Struve gelang auch der Nachweis von H_2O_2 im Schnee[12]. Struve schlug auch 1870 vor, dass in allen Verbrennungsprozessen an der Luft H_2O_2 entsteht. Erinnert sei an dieser Stelle an die bereits 1834 publizierte Idee Prouts über das ubiquitäre Auftreten von H_2O_2 in der Atmosphäre.

Der deutsche Chemiker E. Schöne war jedoch der Erste, welcher H_2O_2 in Regen, Schnee und der Luft 1872 eingehend und systematisch untersuchte (bei Moskau); er wies auch dessen gasförmige Existenz in der Luft nach[13]. Die da-

4 Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), Prof. für Chemie, Universität Basel; entdeckte 1840 das Ozon

5 Ann. Chem. Phys. 122 (1860) 115; Carl Weltzien (1813–1870) Chemiker in Karlsruhe, Schüler von Friedrich Wöhler

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

7 Moritz Traube (1826–1894), Vater des Chemikers Wilhelm Traube, Weinhändler u. Privatgelehrter in Ratibor und Breslau.

8 Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover (1863) 276 pp.; Georg Meissner (1829-1905) Prof. der Physiologie und Zoologie in Freiburg u. Göttingen

9 Journ. prakt. Chem. 98 (1866) 67

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

11 Journ. prakt. Chem. 106 (1868) 272

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

13 Schöne benutzte dabei eine eindeutige und originelle exper. Einrichtung: eine geschützte nach unten hängende Glasglocke, an der sich Tau bildete und gleichzeitig H_2O_2 – aus der Gasphase – abschied. Im Tau an natürlichen Oberflächen hingegen fand er kein H_2O_2 und führte das auf dessen schnelle Zersetzung zurück.

bei gefundenen Ergebnisse wurden von Kern[14] bestätigt. Die Information, dass H_2O_2 in geringen Mengen im Regen und Schnee zu finden ist, fand sogar Eingang in ältere Lehrbücher der Chemie (Smith-D´Ans, 1943; Jander und Spandau, 1952). Schönes Vermutung, dass die Einwirkung von Sonnenstrahlung (auf Wasser in der Atmosphäre) die Ursache des Vorfindens von H_2O_2 ist, wurde durch Beobachtungen von Thiele, A. Tian, W. Chlopin und M. Kernbaum bestätigt[15].

Bereits im Zeitraum 1875 bis 1890 glaubten mehrere Autoren, H_2O_2 in Pflanzen nachgewiesen zu haben, jedoch wurde die Richtigkeit aufgrund unzulänglicher Analysenmethoden bezweifelt (Machu, 1951). Bach und Chodat sowie Gallagher gelang der Nachweis von Peroxiden in der lebenden Pflanze und Tanaka[16] konnte Wasserstoffperoxid als Primärprodukt des Atmungsprozesses nachweisen. Die Bildung von H_2O_2 als Zwischenprodukt von biologischen Oxidationsvorgängen war damit bewiesen. Die keimtötende Eigenschaft des H_2O_2 wurde früh erkannt und bereits 1873 gelang die erste fabrikmässige Darstellung von H_2O_2 bei der Fa. E. Schering in Berlin[17]. Erhöhte atmosphärische Konzentrationen von H_2O_2 wurden auch als eine Ursache der neuartigen Waldschäden vorgeschlagen (Möller, 1989).

Die H_2O_2-Bildung bei der stillen elektrischen Entladung in Luft und Wasserdampf wurde Anfang des 20. Jahrhunderts nachgewiesen[18]. Die Existenz eines derartigen Bildungsweges bei Gewittern lässt die bereits frühere Beobachtung des Vorhandenseins von erhöhten H_2O_2-Konzentrationen im Gewitterregen erklären. Es gibt keinen Grund zur Annahme, dass bei Gewittern kein H_2O_2 gebildet wird, zumal eine direkte Bildung bei (Biomasse)-Verbrennungsprozessen erstmals von Lee u. a. (1997) nachgewiesen wurde. Der mit Gewitterregen verbundene starke Anstieg der H_2O_2-Konzentration im Niederschlag wurde auch von Zuo und Deng (1999) beobachtet. Kürzlich wurde eine H_2O_2-Bildung bei negativer Luftionisation in der Innenluft beobachtet und auf die Bildung von O_2--Radikalen zurückgeführt (Challenger u. a. 1996;

14 Chem. News. 37 (1878) 35, 201

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

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

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

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

Richardson u. a., 2003). Letztere Beobachtung erklärt auch die Bildung von H_2O_2 bei Gewittern[19]. Alle diese Befunde unterstreichen die zentrale Rolle des H_2O_2 in radikalischen biochemischen und Verbrennungsprozessen (Abb. 1).

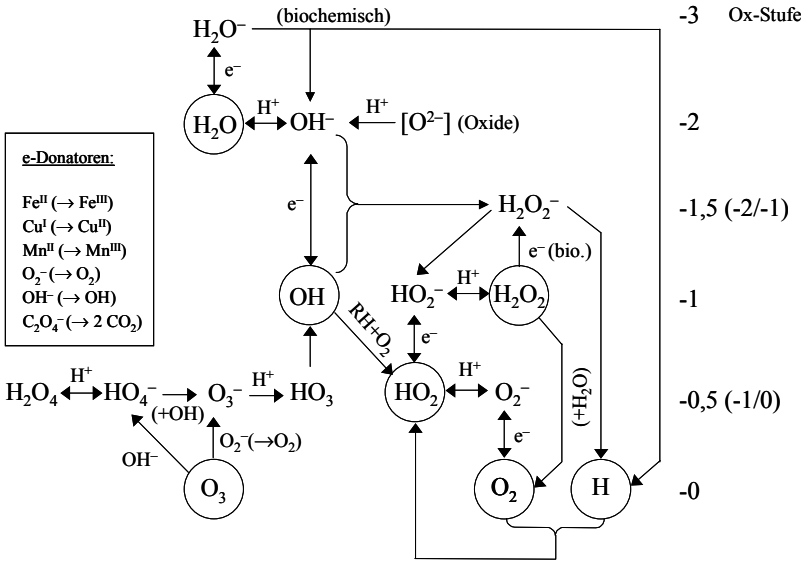


Abb. 1: Schema der Oxidantienchemie (bezogen auf H_2O_2) in der wässrigen Phase

Die atmosphärenchemische Rolle von H_2O_2 wurde erstmals von Hoffmann und Edwards (1975) als Oxidationsmittel bei der Sulfit-Oxidation erkannt. Heute ist man der Ansicht, dass etwa 40(±20)% der anthropogen emittierten Menge an SO_2 in der Atmosphäre oxidiert werden, davon im Sommer und Winter etwa 80% bzw. 20% durch H_2O_2 (Möller, 1995). In diesem Zusammenhang – also SO_2-Oxidation aus der Sicht der Luftbelastung bzw. Sulfatbildung als Klimafaktor – werden seit vielen Jahren H_2O_2-Messungen in der Gas- und Flüssigphase durchgeführt. Erhebliche analytische Probleme (Probenahme, Stabilität, Messverfahren, personeller und Kostenaufwand) haben bis jetzt verhindert, dass H_2O_2 im Routinebetrieb (obwohl das sehr wünschenswert wäre) erfasst wird. Wahrscheinlich hat auch die nahezu aus-

19 Die chemische Rolle von Gewittern als Initiator von Elektronenübergangsprozessen (neben thermischen Dissoziationen) muss neu durchdacht werden.

schliessliche Konzentration auf Ozon als „Leitkomponente“ der Photooxidantien verhindert, H_2O_2 in ein längerfristiges Messprogramm mit einzubeziehen[20]. Dabei wurde bereits 1978 erkannt (Kok u. a. 1978), dass H_2O_2 ein Index der *Hydroperoxyl*-Konzentration (HO_2) ist und damit wesentlich besser die Oxidationskapazität der Atmosphäre repräsentiert als O_3. Heikes u. a. (1982) haben erstmals eine Bildung von H_2O_2 in der atmosphärischen Flüssigphase angenommen (neben dem Auswaschen gasförmigen H_2O_2).

Möller (1999, 2002) hat als Erklärung für die seit Mitte der 1970er Jahre angestiegene H_2O_2-Konzentration in Grönländischen Eisbohrkernen die in der Atmosphäre sich verringernde SO_2-Konzentration (als Folge der Rauchgasentschwefelung in Europa und Nordamerika) vorgeschlagen. Aus Experimenten und Modellierungen ist bekannt (z.B. Möller und Mauersberger, 1992), dass bei > 1 ppb SO_2 in der Gasphase das gelöste Sulfit praktisch zu einem quantitativen H_2O_2-Abbau führt, so dass umgekehrt eine Verringerung atmosphärischen SO_2 zu einer Erhöhung der H_2O_2-Verweilzeit führt. Dieser Zusammenhang war die Motivation für eine längerfristige Messreihe simultan in der Gas- und Regenwasserphase, um „klimatologisch-experimentell“ diesen Effekt nachzuweisen.

2. Zur Chemie des atmosphärischen H_2O_2

H_2O_2 ist in der Gasphase eine relativ stabile Verbindung (Verweilzeit bzgl. chem. Umwandlung etwa 1 Woche); allerdings weist es eine hohe Geschwindigkeit der trockenen Deposition auf, die seine atmosphärische Verweilzeit auf etwa einen Tag begrenzt. Durch Niederschläge wird es vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen. Bei Anwesenheit von Wolken oder feuchten Aerosolpartikeln geht es ebenfalls vollständig aus der Gasphase in die kondensierte Phase über. In der Flüssigphase stellt es das wichtigste Oxidationsmittel für gelöstes SO_2 dar; Abb. 2 zeigt die chemischen Umwandlungspfade im atmosphärischen Multiphasenssystem.

---

20 Die bisher längste H_2O_2-Messreihe wurde im Mai 1998 am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg begonnen (und wird fortgesetzt).

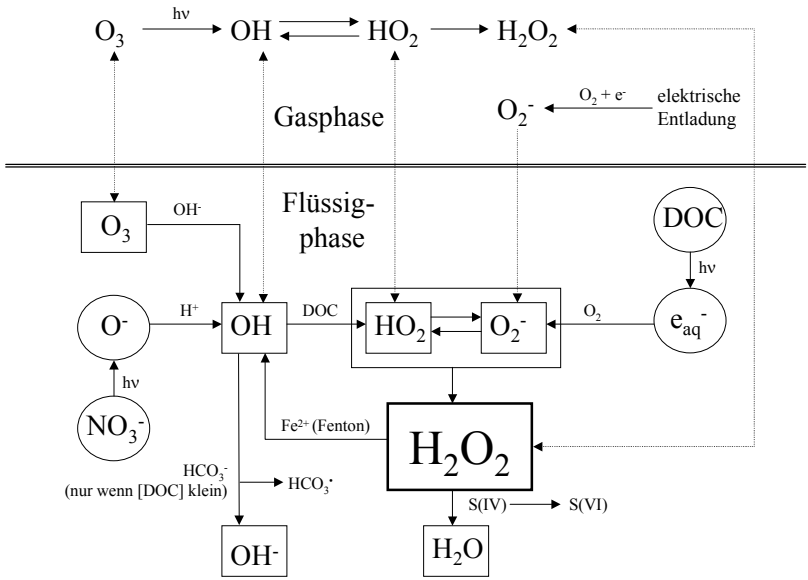


Abb. 2: Schema der atmosphärischen Chemie des H_2O_2 in der Gas-Flüssigphasenwechselwirkung

In der Gasphase ist nur eine Reaktion bekannt, in der H_2O_2 gebildet wird, die Rekombination des HO_2-Radikals unter Beteiligung eines H_2O-Moleküls als dritten Partner (deshalb ist die Ausbeute stark von der Wasserdampfkonzentration abhängig); Calvert und Stockwell (1983), Stockwell (1995). Das Peroxy-Radikal wird über die Ozon-Photolyse und OH-Nachfolgereaktionen geliefert (Wasserstoffperoxid ist damit ein Abbauprodukt des Ozons):

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O(^1D) \xrightarrow{H_2O} OH \xrightarrow{VOC,\ CO,\ O_3} HO_2 \xrightarrow{HO_2\ (+\ H_2O)} H_2O_2$$

HO_2 wird aber auch im Ergebnis der Photolyse von Aldehyden, insb. HCHO gebildet. Die Alken-Ozonolyse führt unter Umständen direkt zur H_2O_2-Bildung als einziger von der Strahlung unabhängiger Weg. Er kann vor allem in städtischen Gebieten mit hohen Alken-Emissionen bedeutend sein. Weinstein-Lloyd u. a. (1998) nehmen an, dass ein während photochemischer Episoden in den USA beobachteter Anstieg der H_2O_2-Konzentration auf der Ozonolyse anthropogen emittierter Alkene beruht.

Unter „NO-reichen“ Bedingungen wird HO_2 in OH zurückgewandelt ($NO+HO_2 \rightarrow NO_2+OH$), verbunden mit einer Abnahme der H_2O_2-Ausbeute. Unter „NO-armen“ Bedingungen jedoch ([NO] « 1 ppb) läuft die Reaktion

$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2O_2$ ab, wobei ein antikorrelierter Tagesgang zwischen O_3 und H_2O_2 gefunden wird (Ayers u. a., 1996). Somit tritt das Optimum der H_2O_2-Bildung in der Gasphase nur unter „mittleren" NO-Bedingungen auf. Gilge u. a. (2000) haben gezeigt, dass bei NO-limitierter Ozon-Produktion, d.h. in jedem Zeitschritt wird mehr HO_2 gebildet als durch NO in NO_2+OH umgewandelt werden kann, die H_2O_2-Konzentration ansteigt.

Unmittelbarer Vorläufer der H_2O_2-Bildung ist das HO_2-Radikal. Sowohl das HO_2 als auch das Produkt H_2O_2 sind sehr gut wasserlöslich und gehen bei Anwesenheit atmosphärischen Flüssigwassers (Wolken, Nebel, Dunst, Niederschlag) aus der Gas- in die Flüssigphase über (Schwartz, 1984; McElroy, 1986).

Seit etwa 15 Jahren wird intensiv die atmosphärische Flüssigphasenchemie von Oxidantien untersucht; dabei konnte auf die seit den 1920er Jahren gewonnenen kinetisch-chemischen Erkenntnisse der Ozonolysierung von Wasser (Trink- und Abwasser) zurückgegriffen werden. Ohne hier in Details eingehen zu können (und alle erforderlichen Zitate zu benennen)[21] kann festgestellt werden, dass sich alle vorgeschlagenen Mechanismen auf einen Elektronentransfer in zwei Schritten vom Sauerstoff zurückführen lassen[22]:

$$
\begin{array}{l}
O_2 \\
\downarrow^{e^-} \\
O_2^- \; (\overset{H^+}{\rightleftharpoons} HO_2) \\
\qquad\qquad \downarrow^{e^-} \\
\qquad\qquad HO_2^- \; (\overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2O_2
\end{array}
$$

Das Superoxid-Anion O_2^- ist eine Protolysestufe des HO_2 (pK = 4,2) und das HO_2^- das Anion der sehr schwachen Säure H_2O_2 (pK ≈ 11,4). O_2^- tritt im Regen- und Wolkenwasser dominierend auf wegen eines zumeist vorherrschenden pH > 4,2. Wird hingegen HO_2^- gebildet, so ist ausschliesslich von der Existenz als H_2O_2 auszugehen. Viele Wege der H_2O_2-Bildung in der Flüssigphase nach o.g. Mechanismus sind beschrieben worden (ohne dass jeder Autor – insb. vor 1990 – auf diesen (säurekatalysierten) Elektronentransfer hinwies).

---

21 Es sei auf die Übersichtsarbeiten von Gunz und Hoffmann (1990) sowie Lee u. a. (2000) verwiesen.

22 dabei wirkt das gebildete O_2^- selbst wieder als Elektronendonator ($O_2^- + HO_2 + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$)

In Analogie zur Gasphase kombiniert das HO_2-Radikal (HO_2+HO_2 und HO_2+O_2^-) zum H_2O_2 (McElroy, 1986). Wesentlich schneller jedoch läuft die säurekatalysierte Reaktion zwischen HO_2 und O_2^- mit Übergangsmetallionen ab (Gunz and Hoffmann, 1990).

Die besondere Rolle von Übergangsmetallionen (TMI) besteht im Elektronenübergang zwischen reduzierter und oxidierter Form:

$$M^{n+} + e^-_{aq} \rightleftarrows M^{(n-1)+}.$$

Als wichtigste TMI werden Fe, Cu und Mn betrachtet. Die katalytische Rolle der TMI kommt darin zum Ausdruck, dass sie in Redoxzyklen mitwirken und dabei Radikalketten initiieren, die nach folgendem allgemeinen Schema ablaufen:

$$M^{n+} + X^{m-} \rightleftarrows M^{(n-1)+} + X^{(m-1)-\bullet}.$$

Eine direkte Bildung[23] von O_2^- ist durch einen Elektronentransfer auf gelöstes O_2 als Folge einer Photoanregung von sog. Chromophoren gefunden worden (Faust und Allen, 1992; Anastasio u. a., 1997; Wohlgemuth u. a., 2001). Bereits Kormann u. a. (1988) berichten über eine photokatalytische H_2O_2-Bildung in wässrigen Suspensionen von Oxiden (TiO_2, ZnO, Wüstensand), wobei ebenfalls freie Elektronen durch eine Halbleiterwirkung entstehen[24]. Auch führt die Photolyse von Fe(III)-Oxalaten (Zuo und Hoigné, 1992) zur Bildung von H_2O_2 (über das primär gebildete Superoxid-Anion):

$$Fe(C_2O_4)^+ + h\nu\ (\lambda < 350\ nm) \rightarrow Fe^{2+} + [C_2O_4^-]^\bullet.$$

Das Oxalat-Radikal $[C_2O_4^-]^\bullet$ überträgt ein Elektron auf gelöstes O_2 unter Bildung des Peroxo-Anions O_2^- und gleichzeitigem Zerfall des Radikalrestes zu CO_2:

$$[C_2O_{4-}]^\bullet + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + O_2^-.$$

Seit langem bekannt ist die Zersetzung von O_3 in alkalischer Lösung (Weiss, 1935[25] Staehelin u. a., 1984) wobei verschiedene Reaktionsgleichungen angegeben werden:

$$2\ O_3 + OH^- \rightarrow OH + O_2^- + 2\ O_2$$

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$$

23 Diese Reaktion ist seit langem als enzymatische Reduktion bekannt.

24 Die in der Luft- und Abwasserreinigung angewandte photokalytische Eigenschaft von TiO_2 beruht direkt auf der Bildung freier Elektronen an der Oberfläche, die mit O_2 reagieren und nachfolgende Radikalketten auslösen, wobei auch H_2O_2 gebildet werden kann.

25 Weiss (1935) *Trans. Farady Soc*. 31, 668-681

$$O_3 + O_2^- (+ H^+) \rightarrow 2\ O_2 + OH$$
$$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$$
$$O_3^- + H^+ \rightarrow O_2 + OH,$$

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

$$O_2 + OH^- \rightleftarrows OH + O_2^-.$$

Bereits Schönbein[26] hat 1844 darauf hingewiesen, dass O_3 aus einem Gemisch mit Luft durch alkalische Lösungen langsam entfernt wird. Den quantitativen Nachweis hat Soret[27] 1864 gebracht, wobei Cossa[28] 1867 feststellte, dass O_3 beim Durchleiten durch eine reine KOH-Lösung, die frei von organischen Substanzen ist, nicht zerstört wird. Das waren bemerkenswerte Beobachtungen, die mit dem folgenden Reaktionsschema konsistent sind, d.h. eine Radikalpropagation über organische Stoffe ermöglichen:

$$\begin{array}{ccccc} & & O_2^- & \xrightarrow[\text{(schnell)}]{O_3(-O_2)} & OH \\ & & \uparrow{\scriptstyle RH\ (schnell)} & & \\ O_3 & \xrightarrow[\text{(langsam)}]{OH^-} & O_3^- + OH & & \\ & & \downarrow{\scriptstyle H^+\ (-O_2)} & & \\ & & OH & & \end{array}$$

Als Ausgangsreaktion ist hier der Elektronentransfer zwischen O_3 und OH^- postuliert worden, der mir am wahrscheinlichsten erscheint, wobei jedoch auch die weiteren Mechanismen noch hypothetisch verbleiben. Das Ozonid-Ion O_3^- (nicht mit dem aus Olefinen gebildeten organischen Ozonid zu verwechseln) ist in Form von kristallinen Metallverbindungen (z.B. KO_3) bekannt, wird jedoch in wässriger Lösung sofort zersetzt. Folgender hypothetischer Mechanismus wird hier für die Zersetzung von Ozon und Wasserstoffperoxid im alkalischen Bereich vorgeschlagen, wobei als Zwischenprodukt das Ozonsäure-Anion[29] und das Ozonid-Ion entstehen:

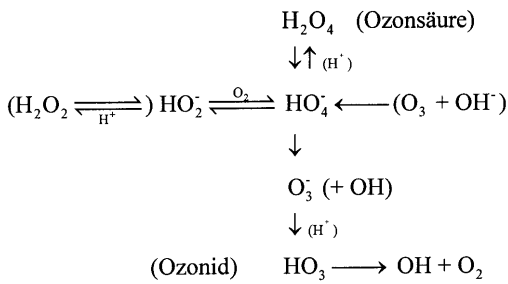
---

26 C. F. Schönbein (1844) Über die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege. Basel, p. 62, 94, 110

27 J.-L. Soret (1864) *Lieb. Ann.* 130, 95-101, *Pogg. Ann.* (1864) 121, 268-283

28 A. Cossa (1867) *Z. anal. Chem.* 6, 24-28

29 Gräfenberg (*Z. anorg. Chem.* 36 (1903) 355-379 und *Z. Elektrochem.* 8 (1902) 297-301) hat die Existenz einer Ozonsäure H_2O_4 angenommen. Sie konnte niemals nachgewiesen werden, wurde aber des öfteren als Zwischenprodukt beim Ozon-Zerfall in wässriger Lösung angenommen.



Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass für die Bildung von H_2O_2 das Superoxid-Anion (O_2^-) eine entscheidende Zwischenstufe darstellt. Dieses selbst überträgt ein Elektron entweder auf HO_2 (womit die H_2O_2-Bildung erfolgt) oder auf andere Substanzen (z.B. O_3) wodurch die H_2O_2-Bildung unterdrückt wird. Abb. 2 zeigt ein Schema der „neuartigen" H_2O_2-Bildung.

3. Einjahresmessung von H_2O_2 in Berlin-Adlershof

Im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes wurde H_2O_2 simultan in der Gas- und (wenn vorhanden) Regenwasserphase im Zeitraum 5.5.2000 bis 15.6.2001 in Berlin-Adlershof (am Institutsstandort) gemessen[30]. Zur Bestimmung der H_2O_2-Konzentrationen in den Niederschlagsproben wurde ein kommerzieller Zweikanalanalysator Al 2001 (Fa. Aerolaser) eingesetzt, der nach dem Fluoreszenzprinzip arbeitet (er wurde on line mit einem wet-only-Regenwassersammler verbunden). Für die Gasphase wurde der Zweikanalanalysator Al 2011CA derselben Firma verwendet. Darüber hinaus wurden O_3 und SO_2 sowie die chemische Zusammenstezung der Einzelniederschläge bestimmt. Meteorologische Daten wurden von der Messstation des nahen Flugplatzes Schönefeld benutzt.

Aus Platzgründen kann hier nicht auf die in der Literatur bereits beschriebenen Messungen eingegangen werden[31] (die nicht allzu häufig sind, insb. exi-

30 Ursprünglich sah das Projekt Messungen in der Wolkenwasserphase am Brocken vor (da Wolken besser die mesoskalige Transportchemie respräsentieren); aus messtechnischen Gründen (fast permanente personelle Betreung vor Ort) konnte dieses Vorhaben nicht realisiert werden.

31 Der vollständige DFG-Abschlussbericht „Anstieg der atmosphärischen Konzentration von Wasserstoffperoxid als Konsequenz der Rauchgasentschwefelung" kann von folgender Adresse heruntergeladen werden:
http://www.luft.tu-cottbus.de/html/research/avpaper/avpaper.html

stieren nur wenige Messungen über einen Zeitraum von einem Jahr und länger). Zusammenfassend kann zum Konzentrationsverhalten festgestellt werden:

- die H_2O_2-Konzentration ist in der Grenzschicht generell niedriger (< 2 ppb) als in der freien Troposphäre (2-8 ppb), bodennahe „typische" Konzentrationen im Sommer: 0,2 bis 0,8 ppb,
- sie nimmt vom Nordpol zum Äquator zu und steigt dabei am Äquator und über Afrika stark an,
- sie nimmt in der Gasphase bei Niederschlag und innerhalb von Wolken (*interstitial air*) stark ab,
- in der Nähe von Wolken wurde öfter eine erhöhte H_2O_2-Konzentration gefunden,
- in Reinluftgebieten gibt es einen unterschiedlich stark ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum zwischen den frühen Abendstunden und Mitternacht,
- im Winter ist die H_2O_2-Konzentration wesentlich geringer (Faktor ≤ 15) als im Sommer,
- die H_2O_2-Konzentration korreliert mit der UV-Strahlung,
- in NO-armen Gebieten besteht eine Antikorrelation zwischen H_2O_2 und O_3 (im Tagesgang, nicht im Jahresgang),
- die H_2O_2-Konzentration ist in Städten geringer als in ländlichen Gebieten,
- in der Flüssigphase wird eine Antikorrelation zum S(IV)-Gehalt beobachtet.

Die H_2O_2-Konzentration in der Gasphase unterliegt erheblichen Schwankungen. Nur bei Hochdruckwetterlagen werden „charakteristische" Tagesgänge (in Analogie zum O_3) beobachtet[32] (Abb. 3). Die Tagesamplitude beträgt dann für H_2O_2 etwa 5 und ist damit wesentlich höher als die für Ozon (2-3). Bei starker Bewölkung und Niederschlag ist der Tagesgang wenig ausgeprägt – bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Nachtkonzentrationen kaum. Noch weniger ausgeprägt ist der Tagesgang im Winter und die Konzentrationen sinken auf 0,02-0,05 ppb.

---

32 Der Tagesgang im kontinentalen Flachland ist fast ausschließlich durch Vertikaltransport zum Boden nach Aufbrechen der Inversionsschicht nach Sonnenaufgang (die radikalische Gasphasenbildung ist zu langsam um die Konzentrationszunahme auch nur annähernd zu erklären) und durch Verarmen der bodennahen Schicht am Spätnachmittag infolge trockener Deposition bedingt.

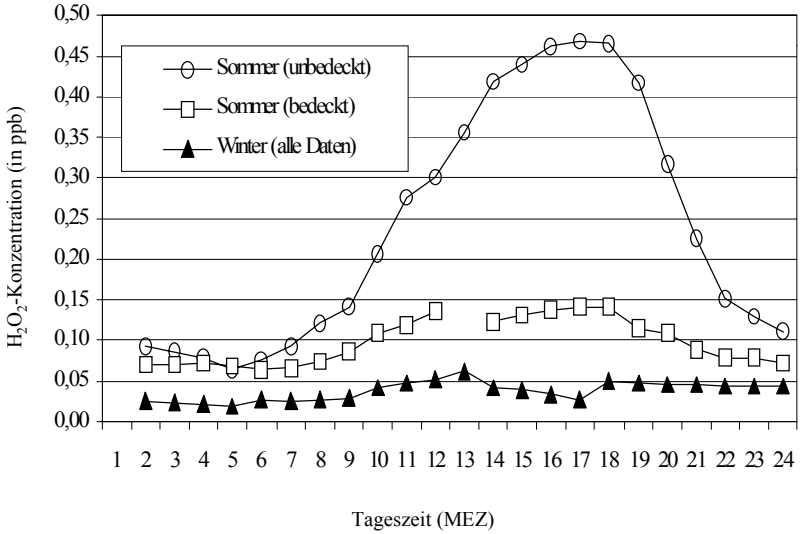


Abb. 3: Mittlere Tagesgänge der Konzentration des gasförmigen H_2O_2 in Berlin-Adlershof (Mai 2000 bis Juni 2001)

Im Weiteren wird auf den Jahresgang des H_2O_2 eingegangen. Trotz mehrfachen Geräteausfalls[33] kann aus den vorliegenden Messdaten ein Jahresgang erstellt werden. Tab. 1 zeigt die Monatsmittel der Messperiode; die Tagesmaxima stellen einen repräsentativen Wert für die durchmischte Grenzschicht dar. Man erkennt, dass die Solarstrahlung den Jahresgang des H_2O_2 bestimmt. Darüber hinaus ist erkenntlich, dass es durchaus Abweichungen gibt in einzelnen Monaten, im wesentlichen nach unten (signifikant: 03-04, 06-07, 10). Teilweise kann das durch Abweichungen des UV-A vom Langzeitmittel nach unten erklärt werden (Monate 04, 06-07). Weitere Abweichungen, insb. in den Monaten 03 und 10 müssen durch Nassperioden und dadurch verstärkte nasse Deposition erklärt werden. Großräumige Transporteffekte können als weitere Ursache nicht ausgeschlossen, können aber im Einzelnen nicht nachgewiesen werden.

33 Die Gesamtdatenverfügbarkeit über den Messzeitraum beträgt 70% (was vergleichsweise ein „guter“ Wert ist).

Monat	$[H_2O_2]_g$ in ppb aus allen 1-h-Werten	$[H_2O_2]_g$ in ppb aus Tagesmaxima	$[O_3]_g$ in ppb	UV-A[a] in J m^{-2}	$[O_3]_g$ in ppb[b]
05/00	0,19±0,13	0,46±0,43	40±9	115	101
06/00	0,22±0,21	0,46±0,34	31±15	120	91
07/00	0,27±0,21	–	29±5	100	70
08/00	0,11±0,15	0,26±0,22	25±7	100	85
09/00	0,06±0,04	0,16±0,08	19±8	70	62
10/00	0,02±0,02	0,07±0,06	12±7	43	50
11/00	0,02±0,02	0,08±0,04	7±6	25	39
12/00	0,02±0,03	–	9±9	13	37
01/01	0,03±0,03	0,05±0,05	_[c]	15	36
02/01	0,04±0,03	0,12±0,05	–	30	52
03/01	0,10±0,09	–	–	50	59
04/01	0,04±0,05	0,09±0,07	–	70	75
05/01	0,23±0,15	0,47±0,29	–	115	88
06/01	0,10±0,08	0,27±0,14	–	105	83
07/01	0,10±0,07	0,23±0,08	–	115	85

[a] am DWD-Standort des Meteorologischen Observatoriums in Potsdam (nach Feister, 2002)
[b] auf dem Frohnauer Turm in 324 m Höhe (nach Senatsumweltverwaltung Berlin)
[c] Totalausfall des Messgerätes ab 01/01

Tab. 1: Monatsmittelwerte aus der Gasphase

Einen Vergleich mit anderen Messungen in Deutschland zeigt Abb. 4. Die Jahresgänge zwischen Berlin und den Bergstationen sind verschieden; während in Berlin das Jahresmaximum im Frühsommer (Mai) erreicht wird, verschiebt es sich an den Bergstationen in den Spätsommer (August). Auffallend sind die niedrigen Werte in Berlin, die im Vergleich zu den Bergstationen sich aus dem Einfluss der Trockendeposition und der hohen NO_x-Konzentration ergeben. An den Bergstationen wurden auch Episoden mit extrem hohen Konzentrationen (> 3 ppb) registriert, die teilweise auf Langstreckentransport, aber auch auf lokale photochemische Bildungsperioden[34] zurückzuführen sind.

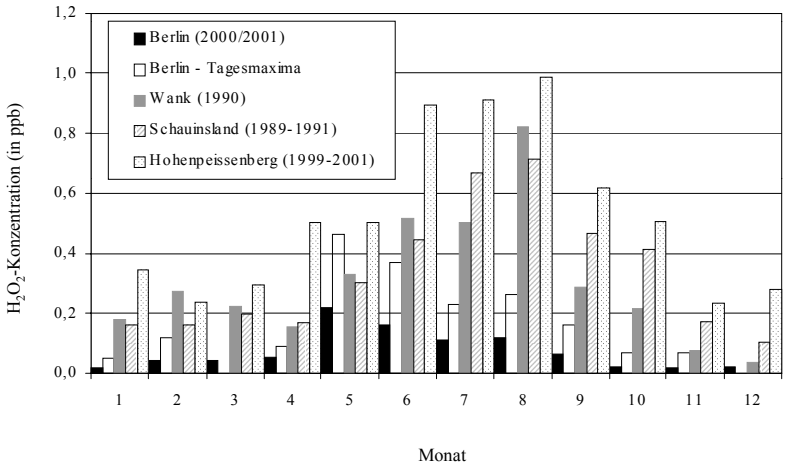


Abb. 4: Monatsmittelwerte der Konzentration des gasförmigen H_2O_2 an verschiedenen Orten in Deutschland

Wir wenden uns nun der Flüssigphase zu. Die begrenzte Zahl der Niederschlagsereignisse (84)[35] und die hohe Variation der Konzentration der Inhaltsstoffe zwischen den Ereignissen macht es sinnvoll, nur mittlere Werte zur Interpretation zu verwenden. Grundsätzlich unterscheiden wir hier zwischen „Sommer“ (warme Monate 05-08) und „Winter“ (kalte Monate 09-04). Tab. 2 und 3 fassen die wesentlichen luftchemischen und niederschlagschemischen Parameter zusammen; dabei wurden die mittleren Gasphasenkonzentrationen nur auf die Andauer der Niederschlagsperioden bezogen.

Die Winter-Sommer-Unterschiede sind folgendermaßen zu bewerten. Die Niederschlagscharakteristik (Andauer, Intensität) entspricht der klimatischen Erwartung. Die O_3-Konzentration innerhalb Berlins ist generell um etwa 10 ppb niedriger im Vergleich zu ländlichen Regionen der Umgebung – hier spielt der „NO-Titrationseffekt“ eine Rolle. Die SO_2-Konzentration ist sehr niedrig – sie entspricht dem weiträumigen Hintergrund, d.h. lokale Quellen der Stadt Berlin spielen keine Rolle mehr. Im Tagesgang wird ein Maximum

34 Am Hohenpeissenberg fanden wir Tagesmaxima von HNO_2 (Acker u. a., im Druck 2006) und erklären sie mit einer lokalen photokatalytischen Bildung an feuchten Oberflächen; möglicherweise kann auch eine photokatalytische Bildung von O_2^- an feuchten Oberflächen zur Entstehung von H_2O_2 führen.

35 Davon Sommer (05-07) n=38 und Winter (10-04) n=46; Anzahl Tage mit Gasphasenmittelwerten n=209 (48% des Gesamtzeitraumes)

	n	R ($l\ m^{-2}$)	τ_b (min)	r_N ($mm\ h^{-1}$)	$[H_2O_2]_{aq}$ ($\mu mol\ l^{-1}$)	$[H_2O_2]_w$ $\mu mol\ m^{-2}$	$[H_2O_2]_g$ (ppb)	$[O_3]_g$ (ppb)	$[SO_2]_g$ (ppb)	$[NO_x]_g$ ($\mu g\ m^{-3}$)
So	37	5,2±4,5	119±111	2,4±2,1	7,2±6,6	32,0	0,16±0,06	26±11	0,7±0,4	22±14
Wi	45	4,1±4,5	271±335	1,0±0,7	0,54±0,68	1,5	0,03±0,02	10±8	1,9±2,0	39±25

Tab. 2: Sommer und Wintermittelwerte für Niederschlagsperioden. n Anzahl Regenereignisse, τ_b Andauer Regenereignis, R Niederschlagsmenge, r_N Intensität; NO_x-Konzentration aus dem Berliner Landesmessnetz Station Müggelsee (9 km SE); die Indizes bedeuten: aq – Flüssigphase, w – nasse Deposition, g - Gasphase

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

Tab. 3: Arithmetische Sommer- und Wintermittelwerte der Inhaltstoffe (in $\mu eq\ l^{-1}$) für Niederschlagsperioden in Berlin-Adlershof; DOC gelöste organische Substanz in $mg\ C\ l^{-1}$. Standardabweichungen werden nicht angegeben - sie liegen bei 100%. Vergleich mit dem Mittel 1995-2000 der Hintergrund-Station Seehausen: O – Niederschlag aus östlichen Sektoren, W – Niederschlag aus westlichen Sektoren

in den frühen Morgenstunden (Anstieg von 0,9 auf 1,5 ppb) bemerkt mit nachfolgender allmählicher Abnahme auf 0,9 ppb am späten Nachmittag. Keinerlei Korrelation besteht zwischen den Tagesmittelwerten des SO_2 und H_2O_2. Die NO_x-Konzentration ist erwartungsgemäß hoch und stellt einen „typischen" Wert für den urbanen Hintergrund dar. Deshalb sind die hier gemessenen H_2O_2-Werte offenbar auch wesentlich niedriger als an Hintergrundmessstationen. Die Sommer-Winter-Unterschiede im Niederschlag gelöster Komponenten sind ausser für H_2O_2 und Ca gering (nicht signifikant).

H_2O_2 im Niederschlag und in der Gasphase sind nicht korreliert mit der Niederschlagsintensität r_N sowie zwischen Gas- und Flüssigphasenkonzentration besteht kein signifikanter Zusammenhang. Ein gefundener Zusammenhang zwischen H_2O_2-Konzentration im Niederschlag und der Niederschlagsandauer zeigt, dass hohe Konzentrationen stets mit kurzen Niederschlägen verbunden sind.

Zwischen Flüssigphasen-H_2O_2 und Sulfat sowie Nitrat im Regenwasser bestehen keine eindeutigen Zusammenhänge; man kann nur feststellen, dass sich hohe Sulfat- und Nitratkonzentrationen stets mit hohen H_2O_2-Konzentrationen ausschliessen. Der Sulfat-H_2O_2-Zusammenhang im Sinne einer Antikorrelation wird selbstverständlich erwartet wegen der S(IV)-H_2O_2-Reaktion (Tian, 1999). Infolge weiterer Einflussfaktoren kann er nicht linear sein; ein ähnlicher Zusammenhang wurde von Deng und Zuo (1999) in Miami gefunden. Auch in der Flüssigphase existieren große Konzentrationsunterschiede zwischen Sommer und Winter, die sogar wesentlich ausgeprägter sind als in der Gasphase. Ein Zusammenhang zwischen DOC und H_2O_2 scheint zu bestehen und bestätigt die weiter oben getroffene Aussage einer „neuartigen" Flüssigphasenbildung von Wasserstoffperoxid.

Von besonderem Interesse waren die Einflüsse unterschiedlicher Luftmassen. Mittels Rücktrajektorien wurde für jedes Niederschlagsereignis die Luftmassenherkunft bestimmt. Wegen der begrenzten Anzahl an Proben wurde schliesslich eine Einteilung in nur drei Einzugssektoren vorgenommen:

Nord: 315° (NW) – 45° (NE)

Süd: 135° (SE) – 225° (SW)

West: 225° (SW) – 270° (W)

Die in Tab. 4 gezeigten Unterschiede in der Sommer- bzw. Winter-H_2O_2-Flüssigphasenkonzentration lassen sich klar durch die unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen erklären. Diese Abhängigkeit tritt im Sommer besonders

deutlich hervor. Im Sommer ist H_2O_2 ein wesentliches Oxidants für S(IV) im Unterschied zum Winter, wo O_3 dominiert (Möller, 1995). Weitere signifikante Unterschiede (für die Gasphasenkonzentration hingegen lassen sich keine klaren Unterschiede erkennen) wurden gefunden für:

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

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

Tab. 4: Mittlere H_2O_2- und Sulfatkonzentrationen (µmol l^{-1}) für verschiedene Herkunftssektoren im Niederschlag und der Gasphase (ppb) und Sommer (2000 + 2001) sowie Winter (2000/2001)

Unsere Messwerte lassen eine Budgetierung der Gas-Flüssigphasen-Reservoirverteilung des H_2O_2 zu und erlauben erstmals den aus Feldmessungen resultierenden Nachweis einer dominierenden H_2O_2-Bildung in der Flüssigphase. Im Niederschlag kann H_2O_2 aus drei verschiedenen „Quellen“ entstammen:

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

Im Vergleich zum Gasphasenbudget muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass H_2O_2 in der Flüssigphase chemisch „verbraucht“ werden kann, einmal durch S(IV)-Oxidation und zum anderen durch Übergangsmetallio-

nen (TMI) in radikalischen Reaktionszyklen. Tab. 5 fasst die niederschlagsstatistischen Daten und die aus Einzelereignissen gemittelten Monatswerte der H_2O_2-Flüssigphasenkonzentration zusammen; zum Vergleich sind die Monatsmittel der H_2O_2-Gasphasenkonzentration angegeben.

Das Produkt $\overline{c_{aq}} \cdot R$ stellt die im Monatsmittel abgelagerte molare Menge an H_2O_2 dar oder mit anderen Worten, die auf eine atmosphärische Säule mit 1 m^{-2} Grundfläche unterhalb der Wolkenschicht bezogene Menge (Säulenkonzentration). Diese Größe kann in eine „Gasphasenkonzentration" umgerechnet werden nach

$$\left(\overline{c_g}\right)_{\text{Säule}} + \Delta = \overline{c_{aq}}\ R\ \frac{\mathbf{R}T}{h \cdot p}\ ,$$

wobei h die Höhe der Schicht bis zur Wolkenunterkante (Auswaschschicht), R die Niederschlagsmenge, **R** die Gaskonstante, T Temperatur und p Druck sowie Δ eine Budgetdifferenz (Produktion – Verbrauch in der Flüssigphase) bedeuten. Wir nehmen folgende Werte an für den Sommer (Monate 05-08): 293 K und 100-1500 m für h sowie den Winter (Monate 09-04): 278 K und 300-500 m für h. Daraus folgen die in der vorletzten Spalte von Tab. 5 aufgelisteten Werte. Dabei ist ein Vergleich zu den aus Tagesmaxima erhaltenen Monatsmitteln sinnvoll, da diese eher die vertikal gemittelte H_2O_2-Gasphasenkonzentration in der atmosphärischen Säule darstellen (wenn diese dann gut vermischt angenommen werden kann).

Das Ergebnis ist äusserst interessant: in den kalten und strahlungsarmen Monaten Oktober bis April stimmen die aus der Flüssigphase transformierten Werte nahezu überein mit den Gasphasenwerten aus den Tagesmaxima. Das bedeutet, dass H_2O_2 in die Flüssigphase offenbar vollständig durch Auswaschprozesse aus der Gasphase gelangt. In den Sommermonaten (Mai bis Juli) hingegen (Ausnahme: Juni 2000) ist der aus der Flüssigphase transformierte Wert deutlich höher (um den Faktor 2-4) als der für die Säule angenommene Wert aus den Tagesmaxima. Das bedeutet zunächst, dass die in der Flüssigphase akkumulierte Menge an H_2O_2 signifikant höher ist als die in der Gasphase befindliche.

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

Monat/ Jahr	n	$\overline{c_{aq}}$	$\overline{c_g}$	R (l m^{-2})	τ_b (min)	r_N (mm h^{-1})	$\left(\overline{c_g}\right)_{Säule} + \Delta$	$\overline{c_g}$ aus Tages-maxima
05/00	6	9,4±7,4	0,19±0,13	4,9±5,9	105±103	3,7±3,1	0,9	0,46
06/00	5	5,9±2,8	0,22±0,21	1,3±1,4	36±28	1,7±0,9	0,15	0,46
07/00	7	8,1±5,3	0,27±0,21	3,8±2,4	104±83	2,7±2.1	0,6	-
10/00	10	1,2±0,9	0,02±0,02	1,5±1,7	116±97	0,9±0,7	0,1	0,07
11/00	8	0,17±0,21	0,02±0,02	5,3±5,6	186±149	1,4±0,6	-	-
01/00	8	0,15±0,11	0,03±0,03	4,5±5,1	503±720	0,8±0,5	0,04	0,05
02/01	9	0,77±0,74	0,04±0,03	4,0±3,4	272±226	0,9±0,6	0,2	0,12
03/01	4	0,26±0,25	0,10±0,09	6,6±4,3	465±319	0,9±0,6	0,1	-
04/01	7	0,25±0,14	0,04±0,04	5,0±4,2	247±118	1,4±1,2	0,08	0,09
06/01	10	7,2±10,6	0,23±0,15	6,2±12,1	119±119	2,1±2,3	0,8	0,27
07/01	8	6,4±3,2	0,10±0,08	7,6±4,5	209±119	2,4±1,3	1,0	0,23

Tab. 5: Monatsmittelwerte der H_2O_2-Gasphasen- (in ppb) und -Regenwasserkonzentration (in µmol l^{-1}); n Anzahl Regenereignisse, τ_b Andauer Regenereignis, R Niederschlagsmenge, r_N Intensität; $\overline{c_g}$ (Gasphase, in ppb) basiert auf allen Einzelmesswerten des jeweiligen Monats bzw. ausschliesslich den Tagesmaxima

4. Schlussfolgerungen

a. H_2O_2 hat an Flachlandstationen einen ausgeprägten Tagesgang als Folge vertikaler Transportprozesse; in urbanen Gebieten wird es stark von NO_x beeinflusst – für ein Hintergrund-Monitoring eignen sich daher ausschliesslich Bergstationen,
b. H_2O_2 zeigt einen starken Jahresgang, der (zumindest im Flachland) mit der UV-A-Intensität einhergeht und somit auf seine aussschliesslich photochemische Herkunft verweist,
c. die mittlere H_2O_2-Gasphasenkonzentrationen korreliert mit der O_3-Konzentration, ein Zeichen für seine Herkunft aus der O_3-Photolyse,
d. im Winter sind die H_2O_2-Konzentrationen sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase so klein, dass es als Oxidant kaum eine Rolle spielen dürfte,
e. im Sommer ist eine Flüssigphasenbildung deutlich ausgeprägt; sie führt während Regenereignissen mindestens zu einer Verdopplung der atmosphärischen H_2O_2-Säulenkonzentrationen,
f. eine photokatalytische H_2O_2-Bildung an feuchten Oberflächen ist wahrscheinlich.

Literatur

Acker, K., D. Möller, W. Wieprecht, F. Meixner, B. Bohn, S. Gilge, Chr. Plass-Dülmer und H. Berresheim (2006) Strong daytime production of OH from HNO_2 at a rutral mountain site. *Geophys. Res. Lett.*, im Druck

Anastasio, C., B. C. Faust und C. J. Rao (1997) Aromatic carbonyl compounds as aqueous-phase photochemical sources of hydrogen peroxide in acidic sulfate aerosols, fogs, and clouds. 1. Non-phenolic methoxybenzaldehydes and methoxyacetophenones with reductants (phenols). *Env. Sci. Technol*. 31, 218–232

Ayers, G. P., Penkett, S. A., Gillett, R. W., Bandy, B., Galbally, I. E., Meyer, C. P., Eisworth, C. M., Bentley, S. T. und B. W. Forgan, (1996) The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim. *J. Atmos. Chem*. 23, 221–252

Calvert, J. G. und W. R. Stockwell (1983) Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol*. 17, 428–443

Challenger, O., J. Braven, D. Harwood, K. Rosén, G. Richardson (1996) Indoor air quality, part l: negative air ionisation and the generation of H_2O_2. *The Science of the Total Environment* 17, 215–219.

Faust, B. C. und J. M. Allen (1992) Aqueous-phase photochemical sources of peroxyl radicals and singlet molecular oxygen in clouds and fog. *J. Geophys. Res*. 97, 12913–12926

Gilge, St., D. Kley und A. Volz-Thomas (2000) Messungen von Wasserstoffperoxid - ein Beitrag zur Charakterisierung der limitierenden Faktoren bei der Ozonproduk-

tion. In: *Troposphärisches Ozon. Proceedings VDI Symposium*, Band 32 Schriftenreihe Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf, pp. 379–382

Gunz, D. W. und M. R. Hoffmannn (1990) Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmos. Environ*. 24, 1601–1633

Heikes, B. G., Lazrus, A. L., Kok, G. L., Kunen, S. M., Gandrud, B. W., Gitlin, S. N. und P. D. Sperry (1982) Evidence for aqueous phase H_2O_2 synthesis in the troposphere. *J. Geophys. Res*. 87, 3045–3051

Hoffmann M. R. und J. O. Edwards (1975) Kinetics of the oxidation of sulphite by hydrogen peroxide in acidic solution. *J. Phys. Chem*. 79, 2096–2098

Jander, G. und H. Spandau (1952) Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. 5. Aufl., Springer, Berlin u.a., 563 pp.

Kok, G. L., K. R. Darnall, A. M. Winer, J. Pitts und B. Gay (1978) Ambient air measurements of hydrogenperoxide in the California south coast air basin. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1077–1080

Kormann, C., D. W. Bahnemann und M. R. Hoffmann (1988) Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO_2, ZnO and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* 22, 798–806

Lee, M., B. G. Heikes, D. J. Jacob, G. Sachse und B. Anderson (1997) Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *J. Geophys. Res.* 102, 1301–1309

Lee, M., B. G. Heikes und D. W. O`Sullivan (2000) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. Atmos. Environ. 34, 3475–3494

Machu, W. (1951) Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. Springer-Verlag, Wien, 396 pp.

McElroy, W. J. (1986) Sources of hydrogen peroxide in cloudwater. *Atmos. Environ*. 20, 427–438

Möller, D. (1989) The role of H_2O_2 in new-type forest decline. *Atmos. Environ*. 23, 1625–1627

Möller, D. (1995) Cloud processes in the troposphere. In: *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles* (Hrsg. R.J. Delmas), Springer-Verlag, pp. 47–71

Möller, D. (1999) Explanation for the recent dramatic increase of H_2O_2 concentrations found in Greenland ice cores. *Atmos. Environ*. 33, 2435–2437

Möller, D. (2002) Hydrogen peroxide trends in Greenland glaciers. In. *Encyclopedia of global environmental change* (Hrsg. T. Munn) Vol. 1*: The Earth´s system: physical and chemical dimensions of global environmental change* (Ed. M. C. MacCracken and J. S.Perry) J. Wiley & Sons, Chichester, pp. 447–450

Möller, D. und G. Mauersberger (1992) Cloud chemistry effects on tropospheric photooxidants in polluted atmosphere – model results *J. Atmos. Chem*. 14, 153–165

Richardson, G., S.A. Eick, D.J. Harwood, K.G. Rosén, F. Dobbs (2003) Negative air ionisation and the production of hydrogen peroxide. *Atmos. Environ*. 37, 3701–3706

Schwartz, S. E. (1984) Gas- and aqueous-phase chemistry of HO_2 in liquid water clouds. *J. Geophys. Res.* 89, 11589–11598 Smith-D'Ans (1943) Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie, XII. Aufl. (Hrsg. J. D´Ans), Verlag G. Braun Karslruhe, 837 pp.

Staehelin, J., R. E. Bühler und J. Hoigné (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis -2. OH and SO_4 as chain intermediates. *J. phys. Chem*. 88, 5999–6004

Stockwell, W. R. (1995) On the HO_2 + HO_2 reaction: its misapplication in atmospheric models. *J. Geophys. Res*. 102, 11695–11698

Tian, X., Möller, D., Acker, K., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, D., Schmidt, V. and J. Hofmeister (1999) Experimental observation of S(IV) in cloud water. *Geophys. Res. Abstracts.* Vol. 1, No. 2, p. 504

Weinstein-Llyod J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L .J. Nunnenmacker und S. R. Springston (1998) Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the southern oxidants study in Nashville, Tennessee. *J. Geophys. Res*. 103, 23361–23373

Wohlgemuth, J., D. Pfäfflin, W. Jaeschke, F. Deutsch, P. Hoffmann und H. M. Ortner (2001) Photochemical formation of hydrogen peroxide in atmosphjeric droplets: the role of iron, oxalate and trace metals on the H_2O_2 production. In: Dynamics and Chemistry of Hydrometeors. Final Report of the Collaborative Research Centre 233 "Dynamik und Chemie der Meteore". Collaborative Research Centres Sonderforschungsbereiche (DFG). R. Jaenicke (Hrsg.), Wiley VCH, Weinheim, Bonn, pp. 346–362

Zuo, Y. und Y. Deng (1999) Evidence for lightning induced production of hydrogen peroxide during thunderstorms. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 63, 3451–3455