

# **Umweltchemie der Luft**

**Ernst-Peter Röth**

**Die Atmosphäre  
Der Treibhauseffekt  
Das stratosphärische Ozon  
Das Oxidantienproblem  
Luftchemische Messungen**

**Version 1.0**



# Inhalt

A. Einleitung.....	1
A.1. Die Atmosphäre.....	3
A.2. Einteilung des Vorlesungsstoffs .....	4
A.3. Der Strahlungsfluß durch die Atmosphäre .....	6
A.4. Vorgehensweise in den einzelnen Themenkreisen .....	8
A.5. Zur Geschichte der Atmosphärischen Chemie .....	9
A.6. Glossarium .....	12
A.6.1 Die potentielle Temperatur.....	12
A.6.2 Die gebräuchlichen Einheiten .....	12
B. Die chemische Zusammensetzung der Luft.....	15
B.1. Die Entwicklung der Erdatmosphäre .....	15
B.2. Die Hauptbestandteile der Atmosphäre.....	17
B.3. Die Spurenstoffe.....	18
B.4. Aerosole .....	21
C. Der Treibhauseffekt.....	25
C.1. Energieumwandlung.....	25
C.2. Die Temperaturverteilung in der Erdatmosphäre .....	28
C.3. Die Energiebilanz der Erde.....	29
C.4. Die Strahlungen der Sonne und der Erde .....	31
C.5. Der Treibhauseffekt.....	32
C.6. Die Kreisläufe von Wasser und Kohlenstoff .....	33
C.7. Der anthropogene Treibhauseffekt.....	36
C.7a Zum natürlichen und anthropogenen Treibhauseffekt.....	40
A) Die effektive Temperatur der Erde.....	40
B) Der natürliche Treibhauseffekt.....	41
C) Der anthropogene (zusätzliche) Treibhauseffekt.....	42

D. Das stratosphärische Ozon .....	45
D.1. Luftbewegungen.....	45
D.1.1. Die meridionalen Strömungen .....	45
D.1.2. Der Einfluß der Erddrehung.....	47
D.1.3. Der Monsun .....	48
D.1.4. Der winterliche Polarwirbel .....	49
D.1.5 Die turbulente Diffusion .....	49
D.1.6. Regenfronten.....	51
D.2. Die Chemie des stratosphärischen Ozons .....	52
D.3. Beobachtungen des Ozontrends.....	57
D.4. Auswirkung des Ozonschwunds.....	58
D.5. Das Ozonloch über der Antarktis.....	59
D.6. Das arktische stratosphärische Ozon.....	63
E. Die Chemie der Troposphäre.....	67
E.1. Zur Geschichte der Luftverschmutzung.....	67
E.1.1 Atmosphärische Chemie in vorindustrieller Zeit.....	67
E.1.2. Die Geschichte des Ozons .....	72
E.2. Troposphärische Reaktionszyklen.....	74
E.2.1. Stickoxide.....	74
E.2.2. Die HOx-Familie.....	75
E.2.3. Der Abbau von Kohlenwasserstoffen.....	76
E.3. Emissionen.....	77
E.4. Das Oxidantienproblem .....	79
E.4.1 Das Ozon-Bildungspotential .....	79
E.4.2 Strategien zur Ozon-Reduktion.....	83
E.5. Der saure Regen .....	85
E.6. Wirkungen der Schadstoffe .....	88
E.6.1 Ozon .....	88
E.6.2. Grenzwerte für das bodennahe Ozon .....	90
E.6.3 Die neuartigen Waldschäden.....	91
F. Luftchemische Meßtechniken .....	95
F.1. Grundlagen der Luftanalytik.....	95
F.2. Fernerkundungsmessungen .....	97
F.2.1. Radiometer .....	98
F.2.2. Absorptionmessungen.....	99
F.2.3. Das Dobson-Spektrometer.....	100
F.2.4. MIPAS.....	101
F.2.5. Das LIDAR-Gerät.....	102

F.3. Sammeltechniken .....	104
F.3.1. Einfache Sammler.....	104
F.3.2. Der Kryosammler .....	105
F.3.3. Die Matrix-Isolations-Technik.....	106
F.3.4. Adsorptionsmethode .....	107
F.4. Direkte (in-situ)-Messungen.....	108
F.4.1. Das Schönbein-Papier und die Methode von Albert-Lévy.....	108
F.4.2. Die Brewer-Mast-Sonde .....	108
F.4.3. Das Frostpunkt-Hygrometer .....	109
F.4.4. Wasserdampfmessungen in der Stratosphäre.....	110
F.4.5. Fluoreszenzanregung zur Messung von Halogenoxiden .....	111
F.4.6. Die OH-LIF-Messungen .....	112
F.4.7. Das NO/O <sub>3</sub> -Chemolumineszenz-Gerät.....	113



## A. Einleitung

Die Lehrveranstaltung "Umweltchemie der Luft" ist ursprünglich Teil eines dreise-mestrigen Zyklus, der außer dem Themenkreis "Luft" noch die Schwerpunkte "Wasser" und "Boden" enthält. Jeder dieser Themenkreise wird unabhängig von den anderen behandelt, so daß die Reihenfolge, in der die Lehrveranstaltungen besucht werden, dem Studierenden anheim gestellt wird. Jede der Lehrveranstaltungen be-steht aus einer zweistündigen Vorlesung und einem Praktikum.

Das Praktikum zum Thema "Luft" enthält fünf Versuche zur Bestimmung der schwe-felhaltigen Komponenten der Luft. Ziel des derzeitigen Praktikums ist es, den Studie-renden mit unterschiedlichen Methoden der atmosphärischen Chemie vertraut zu machen. Außerdem soll dem Praktikanten verdeutlicht werden, welches die spe-zifischen Probleme bei der Messung atmosphärischer Komponenten sind und in welchem Zusammenhang die Messungen mit Modellrechnungen stehen. Zu einem späteren Zeitraum wird das Praktikum so ausgebaut sein, daß dann Projektstudien zum Thema „Schwefelkomponenten der Luft“ durchgeführt werden können. Mit den Messungen von  $\text{SO}_2$ , vom Sulfatgehalt der Aerosole und den Bestimmungen von Sulfat und Sulfit im Niederschlag können dann alle wesentlichen Schwefelkompo-nenten der Luft erfaßt werden. Das bereits bestehende Modell dient dann zur Inter-pretation der Meßergebnisse.

In einer Vorlesung zur "Umweltchemie" sollten eigentlich alle chemischen Vorgänge der menschlichen Umwelt behandelt werden. Da dies ein viel zu großes Gebiet ist, beschränkt man sich daher auf die Veränderungen, die durch menschliche Aktivität in der Umwelt hervorgerufen werden. Solche anthropogenen Veränderungen werden einmal bewirkt durch Stoffe, die in der Natur nicht vorkommen, Beispiele hierfür sind der Kunststoff PVC oder die halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe (FCKW). Aber auch solche Stoffe, die in so großem Ausmaß produziert werden, daß sie das natür-liche Gleichgewicht stören, müssen im Rahmen der Umweltchemie behandelt werden. Eine solche Substanz ist z. B. das Kohlendioxid.

Ziel der Lehrveranstaltung ist es, den Einfluß des Menschen auf seine Umwelt - hier die Atmosphäre - zu erkennen, um daraus die Gefahren abzuschätzen und gegebe-nenfalls Gegenmaßnahmen vorzuschlagen. Dabei sollte sich der Naturwissen-

schaftler davor hüten, eine Bewertung der Veränderung und der Gefahren vorzunehmen. Dies muß anderen Gruppen vorbehalten werden, wobei der Naturwissenschaftler als Person durchaus auch selbst solchen Gruppen angehört. Es ist streng zu unterscheiden zwischen den objektiven Kriterien und der persönlichen Meinung, die sich aus diesen Kriterien ergibt.

Um die anthropogen bedingten Veränderungen in der Umwelt zu erkennen, muß zuerst der natürliche Zustand der Umwelt beschrieben werden, wobei bereits der Begriff "natürlich" einer Definition bedarf, da es kaum noch Gebiete auf der Erde gibt, die nicht vom Menschen beeinflusst sind. Ein Beispiel hierfür ist der Begriff "Reinluft". In Deutschland gilt als Reinluftgebiet z. B. die Eifel, die jedoch häufig in der Abgasfahne des Ruhrgebiets liegt. Man hat daher noch den Begriff "Reinstluft" eingeführt, der nur für wenige Regionen des Südpazifiks weit ab der Kontinente gilt.

Der vorliegende Kurs zur Luftchemie besitzt folgende Einteilung: Nach einer ausführlichen Einleitung in der die Atmosphäre und die Atmosphärische Chemie vorgestellt werden, sollen die drei Themenkreise

Treibhauseffekt  
stratosphärisches Ozon  
Oxidantienproblem

besprochen werden. Der Kurs endet mit einer Übersicht über Methoden zur Messung von Spurenstoff-Konzentrationen in der Atmosphäre.

Die Grundlagen der Atmosphärischen Chemie werden teilweise vorausgesetzt, wie z.B. die Reaktionskinetik, sonst jedoch im Zusammenhang mit den Themenkreisen behandelt. So wird die Energieverteilung in der Atmosphäre im Themenkreis „Treibhauseffekt“ und die Luftbewegungen bei der Behandlung des stratosphärischen Ozons besprochen.

Aufgrund der Stofffülle können nicht alle Aspekte der Luftchemie in einem einzigen Semester behandelt werden, es muß daher ausgewählt werden. Dafür werden die einzelnen Themenkreise jedoch so ausführlich behandelt, daß der Kurs einen Überblick über die wesentlichen Probleme des Umweltbereichs „Luft“ bietet.

## A.1. Die Atmosphäre

Die Atmosphäre ist die Lufthülle der Erde. Sie ist einmal Nahrungslieferant für die Biosphäre, wobei hier vor allem die Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Stickstoffverbindungen von den Lebewesen aufgenommen werden. Außerdem spielt sich in der unteren Atmosphäre das Wettergeschehen ab, das ebenfalls die Biosphäre beeinflusst. Da nahezu alle natürlichen chemischen Reaktionen auf der Erde direkt oder indirekt durch das Sonnenlicht beeinflusst werden, muß die Atmosphäre auch in ihrer Eigenschaft als Durchgangsmedium für die Sonnenenergie untersucht werden. Und schließlich stellt die Atmosphäre das Transportmedium für alle Emissionen aus natürlichen und anthropogenen Prozessen dar.

Der Bereich der Atmosphäre, der vom Menschen beeinflusst wird, reicht etwa bis 50 km Höhe. Damit kann dieser Abschnitt der Atmosphäre als der Umweltbereich "Luft" definiert werden. Dieser Bereich ist aber nicht homogen, sondern wird durch Druck und Temperatur strukturiert. Wie später gezeigt wird, spiegelt sich diese Strukturierung auch in der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen „Stockwerke“ der Atmosphäre wieder. Während die Luftdichte und damit der Luftdruck aufgrund der geringer werdenden Gravitationskraft mit der Höhe kontinuierlich abnimmt, weist das Temperaturprofil Minima und Maxima auf, deren Ursachen im Abschnitt 2 besprochen werden.

Durch den Temperaturverlauf wird die Atmosphäre gegliedert (Abb.1.1): Im untersten Bereich bis etwa 14 km Höhe sinkt die Temperatur mit zunehmender Höhe. Dieser Bereich, die Troposphäre, stellt die unmittelbare Umwelt des Menschen dar. In dem darüberliegenden Bereich, der Stratosphäre, steigt die Temperatur wieder an, bis sie bei 50 km Höhe etwa  $0^\circ \text{C}$  beträgt. In diesem Bereich liegt die Ozonschicht, die für das Leben auf der Erde unabdingbar ist. Oberhalb der Stratosphäre nimmt die Temperatur wieder ab, um ab 80-90 km Höhe wieder anzusteigen. Der oberste Bereich der Atmosphäre wird Thermosphäre oder Ionosphäre genannt, je nachdem, ob die Temperatur oder die Zusammensetzung (Ionen) im Vordergrund stehen. Zwischen der Stratosphäre und der Thermosphäre liegt die Mesosphäre.

Die Abbildung 1.1 enthält neben dem Temperatur- und dem Druckprofil der Atmosphäre auch Beispiele von Meßplattformen, von denen aus die Zusammensetzung der Luft gemessen wird. In der Troposphäre werden unterschiedlich große Flug-

zeuge eingesetzt. Das Flugzeug, das zur Zeit am höchsten fliegen kann, ist das amerikanische Forschungsflugzeug ER2. Mit Ballonen, deren Durchmesser zwischen 1 m für Ozon- und Radiosonden und über 100 m für Träger verschieden bestückter Gondeln liegt, können Höhen bis etwa 40 km erreicht werden. Darüber müssen Forschungsraketen verwendet werden, die die Meßinstrumente bis auf 100 km Höhe bringen. Die Messungen selbst werden meist während des Abstiegs, der durch Fallschirme etwas gebremst wird, durchgeführt. Für großräumige Beobachtung der Erdatmosphäre eignen sich die Forschungssatelliten, die auf Bahnen in 700-1.000 km Höhe die Erde umkreisen.

## **A.2. Einteilung des Vorlesungsstoffs**

Die Atmosphäre wird durch die Abgase aus natürlichen und anthropogenen Prozessen beeinflusst. Es muß also untersucht werden, wie diese Emissionen in der Atmosphäre wirken. In Abbildung 1.2 sind die drei Problemkreise, mit denen sich diese Vorlesung beschäftigen wird, schematisch dargestellt.

Nachdem in der Einleitung noch die Entstehung und die Zusammensetzung der Atmosphäre besprochen wurde, wird im darauf folgenden Kapitel der Energiefluß von der Sonne zur Erde behandelt. Die anthropogene Beeinflussung dieses Strahlungstransports wird in dem Schlagwort vom "zusätzlichen Treibhauseffekt" zusammengefaßt. Dieser Treibhauseffekt ist ein globales Problem, ebenso wie der stratosphärische Ozonabbau, der mit dem Begriff vom "Ozonloch" verbunden wird. Im Zusammenhang mit der stratosphärischen Chemie werden die großräumigen Luftbewegungen behandelt werden, da ohne sie die regionalen Unterschiede des Ozonabbaus nicht verständlich sind.

Das dann folgende Kapitel ist den Veränderungen der troposphärischen Luftchemie gewidmet. Diese Veränderungen sind überwiegend regional begrenzt, wie am Beispiel des "Ozonsmogs" gezeigt werden wird. In diesen Problemkreis gehört aber auch das Schlagwort vom "sauren Regen", der durch SO<sub>2</sub>- und Stickoxid-Emissionen hervorgerufen wird.

Abbildung 1.2 zeigt auch, daß die einzelnen Problemkreise nicht isoliert behandelt werden können. Die äußeren Pfeile in der Abbildung weisen Beispiele für die gegenseitige Kopplung auf. Die "neuartigen Waldschäden" werden sowohl durch die

Veränderung der Zusammensetzung der troposphärischen Luft als auch durch den Treibhauseffekt und die damit verbundene Temperaturerhöhung hervorgerufen. Das Absterben der Wälder beeinflusst aber auch selbst wieder den globalen CO<sub>2</sub>-Kreislauf, der wiederum den Treibhauseffekt verändert.

Ähnliches gilt für die Zerstörung des Phytoplanktons im Meer. Erhöht sich die UV-B-Strahlung durch den stratosphärischen Ozonabbau, wird Phytoplankton in den obersten Meeresschichten zerstört und kann damit kein Kohlendioxid mehr binden. Somit wird der Treibhauseffekt verstärkt, der seinerseits über die Temperaturveränderung in der Atmosphäre die Stärke der Ozonschicht beeinflusst.

Und da die Stratosphäre und die Troposphäre keine streng voneinander getrennten Systeme darstellen, beeinflussen auch sie sich gegenseitig. Eine Veränderung des stratosphärischen Ozons bewirkt einmal eine Änderung des Ozonflusses aus der Stratosphäre in die Troposphäre. Und da mit der Änderung der Ozonschicht auch eine Änderung der UV-B-Strahlung einhergeht, wird die troposphärische Photochemie verändert. Andererseits wird bei einer Änderung der troposphärischen Chemie auch der Fluß von Lachgas (N<sub>2</sub>O) und Methan (CH<sub>4</sub>) in die Stratosphäre geändert. Da diese beiden Gase Quellen für die stratosphärischen Radikale NO<sub>x</sub> und HO<sub>x</sub> darstellen, wird wiederum der katalytische Ozonabbau und damit die Stärke der Ozonschicht beeinflusst.

Es ist selbstverständlich, daß in einem Semester nicht die gesamte Luftchemie und -physik in allen Einzelheiten behandelt werden können. Insbesondere die Energetik und Dynamik der Atmosphäre werden in einem Kurs über Umweltchemie zu kurz kommen. Daher soll hier nur anhand von den drei aufgezeigten Problemkreisen versucht werden, einen Einblick in die Atmosphärische Chemie zu geben, ohne eine vollständige Behandlung des Themas in Anspruch nehmen zu wollen.

Die Vorlesung wird abgeschlossen durch einen Überblick über Meßmethoden der atmosphärischen Chemie und über die speziellen Probleme der Luftanalytik. Die Auswahl der dort vorgestellten Meßmethoden muß dabei ebenfalls zwangsläufig unvollständig bleiben. Die Beschreibung der Meßmethoden wird sich ausschließlich auf die Prinzipien der Messungen beschränken. Einzelheiten und Varianten können wegen der knappen Zeit nicht behandelt werden.

Als weiterführende Lektüre werden die in Tabelle 1 aufgeführten Bücher empfohlen. Diese Auswahl ist subjektiv. Aufgrund des großen gesellschaftlichen Interesses wurden in letzter Zeit eine Vielzahl von Sachbüchern zu diesem Thema publiziert.

### **A.3. Der Strahlungsfluß durch die Atmosphäre**

Da die chemischen Prozesse der Atmosphäre direkt oder indirekt durch den Strahlungsfluß von der Sonne zur Erde geprägt werden, soll in der Einleitung auch ein kurzer Überblick über den Strahlungstransport gegeben werden.

Abbildung 1.3 zeigt die Wellenlängenabhängigkeit des Strahlungsflusses für drei verschiedene Höhen. Der obere Balken in der Abbildung definiert die Wellenlängenbereiche, die für die Umweltchemie relevant sind: Der Infrarotbereich oberhalb von 750 nm, der sichtbare Bereich von 400 bis 750 nm und der Ultraviolettbereich unterhalb von 400 nm. Der UV-Bereich wird weiter unterteilt in das UV-A (320-400 nm), das UV-B (280-320 nm) und das UV-C von 200 bis 280 nm.

Der Infrarotbereich ist dabei insbesondere für die Energiebilanz der Erde von Bedeutung, da unser Planet die empfangene Sonnenenergie als Wärmestrahlung wieder abgibt. Die Biosphäre hat sich besonders auf den Spektralbereich des Maximums der Sonnenstrahlung eingestellt, um eine möglichst effiziente Photosynthese durchzuführen. Und der UV-Bereich ist von besonderer Wichtigkeit für die Chemie der Atmosphäre, da unterhalb von etwa 600 nm die Photonenenergie ausreichen kann, um Molekülbindungen zu zerstören und dadurch chemische Reaktionsketten zu starten. Unterhalb des UV-C-Bereichs schließt sich das Vakuum-Ultraviolett an, das jedoch in der Umweltchemie keine Rolle spielt, da die Sonnenstrahlung dieser Wellenlängen nur geringfügig in die Stratosphäre eindringt.

Die extraterrestische Strahlung folgt ungefähr dem Planck'schen Strahlungsgesetz für einen schwarzen Körper von 6.000 K, der Temperatur der Photosphäre der Sonne. Bei 30 km Höhe ist bereits der größte Teil des Sonnenlichts unterhalb von 280 nm durch die Hauptbestandteile der Atmosphäre, nämlich Stickstoff und Sauerstoff, sowie durch das Ozon herausgefiltert. Am Erdboden kommt praktisch nur Licht von Wellenlängen größer als 300 nm an.

Die Abbildung 1.4 zeigt die Höhenabhängigkeit des aktinischen Strahlungsfluß für verschiedene Wellenlängen. Der aktinische Strahlungsfluß gibt dabei im wesentlichen die Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit wieder. Er geht als bestimmende Größe in die Umsätze der chemischen und biologischen Prozesse ein.

Das sichtbare Licht (500 nm) wird kaum von der Atmosphäre beeinflusst. Auch das Licht des UV-A-Wellenlängenbereichs (350 nm) wird in der Atmosphäre nur schwach absorbiert. Die Abnahme zum Erdboden hin wird durch die Streuung an den Luftpartikeln bewirkt. Da Ozon im Wellenlängenbereich zwischen 240 und 320 nm absorbiert, wird der Photonenfluß im UV-B-Bereich bei 300 nm innerhalb der stratosphärischen Ozonschicht stark abgeschwächt. Im unteren Bereich wird dann die Abschwächung geringer, da nur 10% des Gesamt Ozons sich in der Troposphäre befindet. Um 200 nm Wellenlänge absorbiert zwar das Ozon auch, der Hauptabsorber ist hier jedoch das Sauerstoffmolekül. Obwohl der Wirkungsquerschnitt für die Sauerstoffabsorption sehr klein ist, gelangt doch kein Licht von 200 nm bis in die untere Stratosphäre, da die Konzentration von O<sub>2</sub> mit abnehmender Höhe exponentiell anwächst.

Die Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfluß und den Bestandteilen der Atmosphäre wird später noch ausführlicher dargestellt, ebenso wie die Wechselwirkung zwischen Energieabsorption, Temperaturverlauf und Dynamik der Atmosphäre. Vorläufig genügt es, die Wellenlängenabhängigkeit und die Höhenprofile des Strahlungsfluß zu kennen.

Um die Auswirkungen der Wechselbeziehungen zwischen der Sonnenstrahlung und den atmosphärischen Komponenten darzustellen, sind in der Abbildung 1.5 die Spektren im UV/VIS-Bereich bei unterschiedlichen Bedingungen dargestellt. Im oberen Diagramm ist das Himmelsspektrum aufgezeichnet, das bei 50° Breite mittags vom Erdboden aus beobachtet wird. Das Spektrum der Sonne und das des unbewölkten Himmels sind getrennt dargestellt. Das extraterrestische Spektrum dient dem Vergleich. Es ist zu erkennen, daß der Himmel aufgrund der wellenlängenabhängigen Streuung blau ist.

Im mittleren Diagramm ist das Spektrum des „blauen Planeten“ dargestellt. Hier ist der Anteil des grünen Bereichs gegenüber dem Himmelsspektrum aus dem oberen Diagramm bereits deutlich erhöht, trotzdem erscheint die Erde vom Weltraum aus betrachtet noch blau. Der UV-A-Teil des Lichts ist aber bereits recht gering.

Und im unteren Diagramm ist ein Sonnenuntergang dargestellt. Eigentlich würde man erwarten, daß die Sonne grün erscheint, aufgrund der Absorption durch die Chappuis-Bande überwiegt aber der Rotanteil. Der blaue Teil des Sonnenspektrums ist aus dem direkten Strahlungsgang heraus gestreut worden.

#### **A.4. Vorgehensweise in den einzelnen Themenkreisen**

Die Abbildung 1.6 zeigt schematisch mögliche Kreisläufe von Spurenstoffen in der Atmosphäre. Der Wasserdampf wird dabei chemisch nicht verändert. Er steigt auf, bis die Kondensation aufgrund von Nukleationskeimen und Temperaturabnahme möglich wird, und fällt dann als Regen zur Erdoberfläche zurück.

Auch  $\text{CO}_2$  wird in der unteren Atmosphäre nicht abgebaut. Es kann bis in große Höhen aufsteigen, bevor die Energie des Sonnenlichts ausreicht, es zu dissoziieren. Der größte Teil des  $\text{CO}_2$  wird jedoch im Wolkenwasser gelöst und sinkt mit dem Regen zu Boden.

Die meisten anderen Quellgase, d.h. Luftkomponenten, die am Boden emittiert wurden, unterliegen jedoch chemischen Umwandlungen in der Atmosphäre. So wird  $\text{SO}_2$  bereits in der Troposphäre zu gasförmigem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgewandelt, das dann im Wolkenwasser gelöst als Schwefelsäure ausgegnet wird.

Für praktisch alle Substanzen führt die chemische Umwandlung zu wasserlöslichen Substanzen, die im Regen aus der Atmosphäre entfernt werden. Unterschiedlich ist nur die Höhe und die Zeitkonstante, in der diese Umwandlung geschieht. Ist die Photolyse der wesentliche Abbaupfad, wie z.B. bei den FCKW, so können diese Substanzen bis in die Stratosphäre aufsteigen, wo dann genügend UV-C-Licht vorhanden ist, um die Photodissoziation dieser Moleküle zu bewirken. Die Endprodukte der FCKW sind dann wieder wasserlöslich, nämlich Wasserstoff-Halogenverbindungen ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$ ) und  $\text{CO}_2$ .

Stickoxide und Ozon unterliegen in der Troposphäre und der Stratosphäre unterschiedlichen chemischen Prozessen. Obwohl für beide Substanzen gilt, daß sie aus der Stratosphäre in die Troposphäre eingemischt werden, muß doch zwischen dem stratosphärischen und dem troposphärischen Kreislauf unterschieden werden.

Aufgabe der Atmosphärischen Chemie ist es nun, die komplexen Vorgänge innerhalb der Atmosphäre und die Auswirkungen menschlicher Tätigkeiten auf diese zu beschreiben. Sind die chemischen Umwandlungen der betrachteten Spurenstoffe bekannt, so müssen die Quellen und Senken auf anthropogene Einflußmöglichkeiten hin untersucht werden. Anschließend werden dann die Auswirkungen einer Veränderung der jeweiligen Luftkomponente auf die Biosphäre, und damit auch auf den Menschen, behandelt. Hierbei ist auch zu untersuchen, wie groß die Veränderungen bereits sind und inwieweit sie gemessen werden können.

Im Rahmen jedes der im folgenden besprochenen Themenkreise wird auch jeweils ein grundlegender Aspekt der atmosphärischen Chemie behandelt werden. Dies ist notwendig, wenn die Beobachtungen richtig interpretiert werden sollen. So ist z.B. nicht jedes Ozonminimum ein "Ozonloch" und ohne die Wechselwirkung zwischen Photonen und Luftmolekülen kann weder die Ozonchemie noch der Treibhauseffekt verstanden werden. Erst eine genaue Kenntnis der Grundlagen der Atmosphärischen Chemie versetzt uns dann in die Lage, die Auswirkungen der menschlichen Tätigkeit zu erkennen und gegebenenfalls fatalen Folgen entgegen zu steuern.

## **A.5. Zur Geschichte der Atmosphärischen Chemie**

Die Geschichte der atmosphärischen Chemie kann durch die Abbildungen 1.7 bis 1.10 illustriert werden. Bereits vor 100 Jahren interessierte man sich für das Ozon und stellte lange Meßreihen auf. Der stratosphärische Ozonkreislauf wurde jedoch erst 1930 von Chapman annähernd richtig beschrieben. Die von Chapman berechnete stratosphärische Ozonkonzentration war jedoch größer als die damals bereits gemessene. Daher führten 1956 Bates und Nicolet die Wasserstoffchemie der Stratosphäre ein. Durch einen katalytischen Zyklus der Radikale OH/HO<sub>2</sub> konnten sie einen zusätzlichen, natürlichen Ozonabbau beschreiben.

Aber immer noch war die berechnete Ozonkonzentration zu hoch. Crutzen und Cicerone konnten dann 1968 zeigen, daß es auch einen katalytischen Ozonabbau durch die Stickoxide geben muß. Damit konnte dann die Stärke der Ozonschicht im Rahmen der Meßgenauigkeit richtig beschrieben werden. Etwa zur gleichen Zeit wurde projektiert, den zivilen Luftverkehr mit Überschallflugzeugen in die Stratosphäre zu verlagern. Da diese SST-(super sonic transport) Flugzeuge jedoch Stickoxide emittieren, wurde ein weltweites Forschungsprojekt gestartet, um deren

Auswirkungen auf die Stratosphäre zu untersuchen. Dies steht am Beginn des Wissenschaftsgebiets "Atmosphärische Chemie". Das SST-Projekt wurde 1973 abgeschlossen mit der Feststellung, daß eine kommerzielle SST-Flotte die Ozonschicht zerstören würde und daher abzulehnen sei. Heute wissen wir, daß dies ein Fehlschluß war, da die Kenntnisse auf dem Gebiet der Atmosphärischen Chemie noch lückenhaft waren.

1969 hatte Lovelock, ein englischer Privatgelehrter, den ECD (electron capture detector) für die Gaschromatographie entwickelt. Da dieser ECD besonders gut geeignet war, um halogenierte Kohlenwasserstoffe zu messen, hat Lovelock dann an mehreren Orten die FCKW-Konzentrationen über einen längeren Zeitraum gemessen. 1973 berichtete er auf einer Konferenz, daß die Konzentrationen der halogenierten Kohlenwasserstoffe (FCKW)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  weltweit kontinuierlich anstiegen. Rowland und Molina überlegten dazu, welche Senken die FCKW hätten und berichteten 1974, daß praktisch nur die Photolyse in der Stratosphäre dafür in Frage käme. Gleichzeitig warnten sie, daß durch das zusätzliche Chlor, das damit in den Bereich der Ozonschicht gelangt, das Ozon abgebaut würde. Für diese Entdeckung erhielten sie 1995 zusammen mit Crutzen den Nobelpreis.

Die Abbildung 1.8 zeigt, wie dann im Laufe des nächsten Jahrzehnts die Größe des vorhergesagten Ozonabbaus bei Einfrieren der FCKW-Produktion auf dem Stand von 1978 sich veränderte. Die Abbildung zeigt nicht etwa den Unsicherheitsbereich der Voraussagen an, sondern weist auf, wie im Laufe der Zeit die Kenntnis über die chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre wuchs. Jede der Änderungen im Diagramm wurde durch neue Reaktionskonstanten und die Einführung neuer atmosphärischer Komponenten bewirkt. Rowland und Molina hatten den stratosphärischen Ozonabbau auf etwa 5% geschätzt. In dem gleichen Zeitschriftenheft, in dem sie ihre Ergebnisse publizierten, veröffentlichten zwei andere Forschergruppen ihre Berechnungen zum Ozonabbau, die zu einem etwas höherem Schwund der Ozonschicht führten.

In der Folge wurde dann die Atmosphärische Chemie besonders durch Laborexperimente vorangetrieben. Zuerst wurden die Reaktionen der aktiven Chlorspezies  $\text{Cl}$  und  $\text{ClO}$  untersucht. Mit jeder neuen Reaktion wuchs der vorhergesagte Ozonabbau an. 1979 wurden dann auch Kopplungen zwischen den Kreisläufen der einzelnen Luftkomponenten eingeführt, wobei ganz besonders die Verbindung  $\text{ClONO}_2$  wichtig

wurde. Durch diese Reservoorgase, die aus zwei aktiven Radikalen zusammengesetzt sind, verringert sich die Reaktivität innerhalb der Stratosphäre und es wurden daher dann geringere Ozonabbauraten berechnet. Der eigentliche Rückgang der Vorhersagen wurde jedoch durch ein eingehendes Studium der Reaktionen der Radikale OH und HO<sub>2</sub> bewirkt. Auch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Reaktionen, die ab 1980 in die Modellrechnungen eingingen, verringerte den vorhergesagten Ozonabbau. Heute wird ein Ozonabbau durch die FCKW allein etwa in der gleichen Größe berechnet wie der Wert, der von Rowland und Molina abgeschätzt wurde.

Berücksichtigte man gleichzeitig, daß auch andere Spurenstoffe ansteigen und die Temperatur sich ändert, so kam J. Penner 1984 zu dem Schluß, daß die Gesamt-ozonsäule, und damit die Filterwirkung gegenüber der UV-B-Strahlung, erhalten bleibt (Abb. 1.9a). Zwar wurde eine erhebliche Reduktion des Ozons in 40 km Höhe berechnet, die jedoch durch den Anstieg des Ozons in den unteren Luftschichten kompensiert wird. Durch diese Veröffentlichung von Penner trat eine Beruhigung der Besorgnis der Öffentlichkeit über den Ozonabbau ein, obwohl niemand vorhersagen konnte, was die Ozonreduktion in 40 km Höhe für Folgen für die Dynamik der Atmosphäre haben würde (Abb. 1.9b).

Diese Beruhigung wurde schlagartig aufgehoben, als 1985 Farman entdeckte, daß sich von Jahr zu Jahr im Oktober immer weniger Ozon über dem Südpol befand (Abb.1.10) und daß dieser Ozonverlust ungefähr dem Anstieg der FCKW in der Stratosphäre folgt. Zwar konnte damals niemand den Ozonverlust erklären (das taten 1989 Crutzen und Arnold), aber sehr bald zeigten ausgedehnte Meßkampagnen in der Antarktis, daß der Ozonabbau mit einem Anstieg der ClO-Konzentration korrelierte. Und als auch in der Arktis Meßkampagnen durchgeführt wurden, zeigte es sich, daß auch dort die Stratosphäre für einen Ozonabbau im Spätwinter konditioniert ist.

Heute glauben wir, daß wir die Gasphasen-Chemie der Atmosphäre ausreichend gut verstehen. Defizite gibt es jedoch auf dem Gebiet der heterogenen Chemie und folgerichtig ist dies der Schwerpunkt für die Arbeiten sowohl der Feldmessungen als auch der Arbeiten in den Labors. Die Modellrechner zerbrechen sich derweil den Kopf, wie sie so komplexe Vorgänge wie die heterogenen Prozesse und die Mikrophysik in ihre Modelle der Photochemie der Atmosphäre einfügen können.

## A.6. Glossarium

Die für die Atmosphärische Chemie wichtigen Begriffe werden jeweils im Zusammenhang mit den einzelnen Themenkreisen besprochen werden. Es gibt jedoch auch eine Anzahl von Begriffen, deren Erklärung den Fluß der Vorlesung unterbrechen würde. Diese sollen daher im folgenden getrennt aufgeführt werden.

### A.6.1 Die potentielle Temperatur

Neben dem Druck wird in der Stratosphäre häufig die potentielle Temperatur anstelle der geometrischen Höhe angegeben. Die eigentliche Bedeutung der potentiellen Temperatur liegt jedoch darin, daß sie eine Erhaltungsgröße für adiabatische Vorgänge darstellt. Luftpakete, die keiner Wärmezufuhr oder -abfuhr unterliegen, bewegen sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Dynamik auf Isentropen, d.h. auf Flächen gleicher potentieller Temperatur. Die potentielle Temperatur  $\theta$  ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket hätte, das adiabatisch vom Druck  $p_z$  in der Höhe  $z$  auf den Druck  $p_0$  (1000 mbar) am Erdboden gebracht wird. Dabei soll das Luftpaket ursprünglich die Temperatur  $T_z$  besessen haben.

$$\theta = T_z \left( \frac{p}{p_0} \right)^{c_p/c_v - 1}$$

Die Abbildung 1.11 zeigt für die US-Standard-Atmosphäre die Zusammenhänge zwischen geometrischer Höhe, Luftdruck und potentieller Temperatur. (Die US-Standard-Atmosphäre 1976 ist ein Tabellenwerk, was die wichtigsten meteorologischen Parameter der Atmosphäre global gemittelt auflistet. Sie wird allgemein als Bezugsgröße verwendet.) In der Abbildung sind die Linien gleicher potentieller Temperatur in ein Druck-Temperatur-Diagramm eingetragen. Die Skala der geometrischen Höhe ist nicht äquidistant ! Die Punkte geben den Zusammenhang für die Standardatmosphäre wieder.

### A.6.2 Die gebräuchlichen Einheiten

In der Tabelle 2 sind die gebräuchlichsten Einheiten der Atmosphärenchemie zusammengestellt. Während die Konzentration in der flüssigen Phase durch die Einheit [mol/Liter] beschrieben wird, ist in der Gasphasen-Chemie die Einheit

[Teilchen/cm] gebräuchlich. Und bei der Beschreibung der Reaktionskonstanten sind in der Vergangenheit so viele Fehler gemacht worden, daß in der Atmosphärenchemie nicht die Aktivierungsenergie  $E_A$  angegeben wird (die früher in unterschiedlichen Einheiten eingesetzt wurde), sondern die Größe

$$T_A = \frac{E_A}{R} \quad (R = \text{Gaskonstante})$$

Diese Größe wird manchmal auch als „Aktivierungstemperatur“ bezeichnet, was jedoch falsch ist, da  $T_A$  eine chemische Energie beschreibt und nicht die Translationsenergie.

Ein spezielles Problem der Atmosphärenchemie ist es, daß der Druck in dem betrachteten „Reaktor“ nach oben hin abnimmt. Entsprechend nimmt dann auch die Konzentration aller inerten Luftkomponenten ab, obwohl keine chemischen Reaktionen stattfinden. In diesem Fall ist die konservative Größe der Molenbruch oder das Mischverhältnis, das angibt, wie groß das Verhältnis der Konzentrationen eines Spurenstoffes  $X$  zur Gesamtkonzentration der Luft ist:

$$\text{Mischungsverhältnis} = \frac{[X]}{[\text{Luft}]}$$

Die Einheiten für das Mischungsverhältnis sind neben [%] und [‰] die amerikanischen Bezeichnungen für Teile pro einer Million, einer Milliarde und einer Billion: ppm, ppb, ppt. Speziell für Ozon ist eine weitere Kenngröße gebräuchlich, die Gesamtsäulendichte, die angibt, wie viele Moleküle sich in einer unendlich hohen Luftsäule befinden. Die entsprechende Einheit wäre dann [Partikel/cm<sup>2</sup>]. Dies würde zu Größen mit Zehnerpotenzen von 24 führen. Um eine anschaulichere Einheit zu erhalten, wird daher auf die Höhe der Ozonschicht unter Normaldruck zurückgegriffen. Zu Ehren von Dobson, dem Pionier der Ozonforschung, werden

$$100 \text{ Dobson} = 1 \text{ mm Ozon unter Normaldruck}$$

gesetzt.

Meteorologen, Ingenieure und Umweltbeauftragte benutzen häufig anstelle der Teilchenkonzentration [cm<sup>-3</sup>] die Massenkonzentration [µg/m<sup>3</sup>]. Für Ozon gilt bei Normaldruck, d.h. am Erdboden, die Beziehung

$$2 \text{ µg/m}^3 \approx 1 \text{ ppb}$$



## **B. Die chemische Zusammensetzung der Luft**

Im folgenden sollen die wichtigsten Bestandteile der Erdatmosphäre und ihre Verteilung beschrieben werden. Grob kann man die etwa 60 Komponenten der unbelasteten Luft einteilen in Hauptbestandteile, Spurengase und Radikale. Außer auf diese gasförmigen Bestandteile der Atmosphäre soll auch auf die Verteilung der Aerosolpartikel eingegangen werden.

Die Hauptbestandteile der Luft zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Mischungsverhältnis konstant ist, während die Spurenstoff-Profile bestimmt werden durch die Verteilung ihrer Quellen und Senken. Die Radikale, reaktive Teilchen mit einem oder zwei ungepaarten Elektronen, befinden sich mit den Spurenstoffen und den Hauptbestandteilen in einem quasistationären Zustand, der durch das Sonnenlicht geprägt ist.

Selbstverständlich können hier die Strukturen der Konzentrationsprofile nur ganz grob erklärt werden. Für die meisten der angesprochenen Gase wird ihr atmosphärisches Reaktionssystem und die daraus resultierende Höhenverteilung im Verlauf der Vorlesung explizit angesprochen werden.

### **B.1. Die Entwicklung der Erdatmosphäre**

Im Vergleich zu den benachbarten Planeten des Sonnensystems weist die Erde eine "unnormale" chemische Zusammensetzung ihrer Atmosphäre auf. So ist zum Beispiel das zweithäufigste Gas der Erdatmosphäre, der Sauerstoff, in den Atmosphären der anderen Planeten nur in ganz geringen Spuren zu finden. Und das in der Uratmosphäre der Planeten häufigste Molekül, das  $\text{CO}_2$ , ist dagegen in der Erdatmosphäre nur in relativ geringer Menge vorhanden.

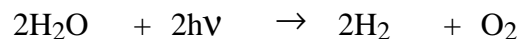
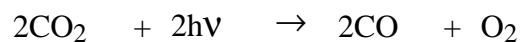
Geht man davon aus, daß die inneren Planeten der Sonne, Venus, Erde und Mars, gleichzeitig und gleichartig entstanden sind, so kann die heutige Zusammensetzung der Erdatmosphäre erst im Laufe der Zeit entstanden sein und wird sich zwangsläufig auch weiter verändern (siehe Tabelle 3).

Die Uratmosphäre der Planeten entstand durch das Ausgasen des heißen Inneren der Planeten und bestand vorwiegend aus  $\text{CO}_2$  (98% auf der Erde) und Stickstoff (1,6%). Neben diesen beiden Gasen enthielt die Uratmosphäre noch Wasserdampf und Spuren anderer Gase, wie Schwefelverbindungen,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und Edelgase.

Die Besonderheit der Erde liegt nun darin, daß ihr Abstand zur Sonne es gerade zuläßt, daß das Wasser in allen drei Aggregatzuständen vorliegen kann: als gasförmiger Wasserdampf in der Atmosphäre, in flüssiger Form in den Ozeanen und fest als Eis auf den Polkappen.

Nachdem sich die Erde soweit abgekühlt hatte, daß der Wasserdampf kondensieren konnte und daß sich die Ozeane bildeten, setzte die Lösung des Kohlendioxids im Wasser ein. Das im Meerwasser gelöste CO<sub>2</sub> reagierte mit Metallionen, hauptsächlich Ca<sup>2+</sup>, zu schwerlöslichen Karbonaten, die sich als Sedimente am Meeresboden ablagerten. Auf diese Weise wurde der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft von dem 60fachen der heutigen Luftdicht bis auf 300 ppm abgereichert (Abb. 2.1). Aufgrund menschlicher Aktivitäten stieg der CO<sub>2</sub>-Gehalt in den letzten Jahrhunderten wieder bis auf heute 350 ppm an. Die Steigerungsrate liegt jetzt bei etwa 1% pro Jahr, wobei der Anstieg exponentiell verläuft.

Der in der Uratmosphäre vorhandene Sauerstoff wurde verbraucht, um das Eisen, das in der Frühzeit der Erde vorwiegend als Fe(II) vorlag, zum dreiwertigen Eisen zu oxidieren. Auch der Sauerstoff, der durch die Photolyse von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstand,

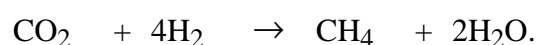


wurde für die Oxidation des Fe(II) verbraucht. Darüber hinaus kann man leicht nachrechnen, daß durch photolytische Prozesse nur ein geringer Teil des heutigen Sauerstoffgehalts der Atmosphäre gebildet werden konnte. Das O<sub>2</sub> muß also aus einer anderen Quelle stammen.

Gehen wir von der heutigen Situation aus, in der der Sauerstoff fast ausschließlich als Produkt der Photosynthese entsteht, so ist zu überprüfen, ob dies auch schon zur Zeit der Entstehung des Lebens der Fall gewesen sein kann.

Nach allem, was wir heute wissen, bedingt die Entstehung lebender Zellen eine reduzierende, sauerstoff-freie Atmosphäre. Die entstehenden Einzeller können also die für ihre Entwicklung notwendige Energie nicht aus der Veratmung von Sauerstoff gewonnen haben.

Die ersten Einzeller deckten ihre Energie vermutlich aus Gärungsprozessen. Erst in der zweiten Entwicklungsstufe entstanden Autotrophen, die ihre Energie aus „hausgemachten“ chemischen Reaktionen gewannen. Solche Archäobakterien gibt es auch heute noch. So produzieren z. B. Methanbakterien CH<sub>4</sub> aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>:



Dies ist bis heute die wichtigste Quelle des Methans in der Atmosphäre.

Solche chemotrophen Bakterien sind auch heute noch an der Entstehung einer Reihe von anderen Spurenstoffen der Atmosphäre beteiligt. Aber obwohl in der Frühzeit der Erde die

Menge an  $H_2$  durch vulkanische Tätigkeit sehr viel höher war als heute, blieb die Population der Chemotrophen klein, da das Nährstoffangebot nicht ausreichte.

Der entscheidende Schritt in der Evolution des Lebens wurde getan, als es gelang, die ergiebige Energiequelle des Sonnenlichts auszunutzen. Durch die Entwicklung von Pigmenten und Enzymen wurde die Photosynthese ermöglicht. Als Ausgangsprodukt wird dabei heute  $CO_2$  und Wasser verwendet, beides Stoffe, die in großen Mengen vorhanden sind. Die Pigmente dienen dabei als Absorber für das Sonnenlicht und die Enzyme sind Biokatalysatoren, die die Ausgangsstoffe in organische Verbindungen und Sauerstoff umwandeln.

Damit war die Möglichkeit gegeben,  $O_2$  in großen Mengen zu erzeugen. Allerdings stieg der Sauerstoffgehalt der Luft zuerst nur langsam an, da zuerst alle oxidierbare Materie aufoxidiert werden mußte (Abbildung 2.1). Außerdem folgte natürlich auch die Entwicklung der ersten Populationen einer Exponentialfunktion.

Zudem war die Sonnenstrahlung nicht nur nützlich. Da die Atmosphäre kaum Sauerstoff enthielt, konnte die für organische Materie schädliche UV-Strahlung bis auf die Erdoberfläche vordringen. Daher konnten sich die ersten Photosynthese-Bakterien nur in größeren Wassertiefen entwickeln. Erst als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, und parallel dazu auch der Ozongehalt, anstieg, konnte das Leben auch die Kontinente erobern, wo das Angebot an Energie und Nährstoffen sehr viel größer ist als in den Ozeanen.

## **B.2. Die Hauptbestandteile der Atmosphäre**

Die Erdatmosphäre besteht fast ausschließlich aus Stickstoff (78,08%) und Sauerstoff (20,45%) (Abbildung 2.2). Der Sauerstoff rührt, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, aus der Photosynthese her und der Stickstoff ist ein Überbleibsel der Uratmosphäre, die früher etwa 50mal dichter war als heute. Die Entwicklung des Kohlendioxids bis heute wurde bereits beschrieben. Die Edelgase Helium, Neon und Argon entstammen der Uratmosphäre. Im Laufe der Erdgeschichte verringerte sich die Konzentration an He durch Entweichen ins Weltall und die Ar-Konzentration stieg langsam an, da Argon ein Zerfallsprodukt des Kaliums des Erdmantels ist.

Da die Edelgase und Stickstoff chemisch inert sind, folgen ihre Konzentrationsprofile der barometrischen Höhenformel und ihre Mischungsverhältnisse sind konstant. Auch das Mischungsverhältnis des reaktiven Sauerstoffs ist bis etwa 80 km Höhe konstant, obwohl es zahlreiche Quellen und Senken für das  $O_2$  in der Atmosphäre gibt. Die Quell- und

Senkenstärken sind aber verhältnismäßig gering, so daß sie auf das Profil des Mischungsverhältnisses von Sauerstoff keinen Einfluß besitzen.

Anders liegen die Verhältnisse beim Wasserdampf. Am Erdboden beträgt sein Mischungsverhältnis etwa 1-3%, nimmt jedoch mit steigender Höhe rasch ab. Die Senke für den Wasserdampf liegt in der Kondensation, da die Temperatur mit wachsender Höhe in der Troposphäre abnimmt und daher der Wasserdampf zu Wolkentropfen kondensiert. Das Wolkenwasser fällt allmählich als Regen zur Erdoberfläche zurück. Die Stratosphäre ist sehr trocken, ihr H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis liegt bei etwa 4 ppm, weist jedoch Strukturen auf, da H<sub>2</sub>O aus Methan gebildet und in größeren Höhen photolytisch zersetzt wird.

### **B.3. Die Spurenstoffe**

Das Prinzip der Verteilung der Spurenstoffe wird am besten durch die FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) verdeutlicht (Abbildung 2.3). Ihre Quellen liegen ausschließlich am Erdboden. Von den halogenierten Methanen ist CH<sub>3</sub>Cl das einzige Gas, das natürlichen Ursprungs ist. Es entsteht vorwiegend aus Algen in den Schelfzonen der Ozeane. Eine weitere Quelle von Methylchlorid stellt die Verbrennung von Biomasse dar. Die genauen Produktionsraten sind unbekannt, der troposphärische Anteil von CH<sub>3</sub>Cl beträgt etwa 600 bis 650 ppt. In der Troposphäre bleibt das Mischungsverhältnis bis zur Tropopause konstant, dann setzt der Abbau durch die Reaktion mit OH-Radikalen und durch photolytische Zersetzung ein. Methylchlorid wird auch bereits in der Troposphäre durch OH-Radikale abgebaut, dieser Abbau ist jedoch relativ langsam, so daß die Durchmischung aufgrund der atmosphärischen Dynamik dort ein fast konstantes Mischungsverhältnis bewirkt.

Alle anderen hier aufgeführten halogenierten Kohlenwasserstoffe sind anthropogenen Ursprungs. Sie werden in der Troposphäre praktisch nicht angegriffen, daher ist ihr Mischungsverhältnis bis zur Tropopause konstant. In der Stratosphäre ist dann genügend UV-C-Licht vorhanden, um diese ansonsten inerten Spurenstoffe zu photodissoziieren. Je nach der Stärke der Molekülbindungen wird dabei mehr oder weniger energiereiche Strahlung benötigt und die Kurven sind entsprechend schwächer oder stärker gekrümmt. Besonders wichtig für die Photolyse der FCKW ist das stratosphärische Fenster bei 200 nm. In diesem Wellenlängenbereich kann UV-C Licht bis tief in die Stratosphäre eindringen, da Ozon dort noch absorbiert und die optische Dichte des Sauerstoffs klein ist (s. Abbildung 2.4).

Die Abbauprodukte der FCKW sind die Halogenwasserstoffe HF und HCl. Da HF aufgrund seiner starken Bindung praktisch inert ist, hat der Umweltchemiker weniger Interesse an dieser Verbindung. Das HCl dagegen kann verschiedene Reaktionen eingehen, am Ende wird es jedoch ebenso wie das HF im Regen aus der Atmosphäre entfernt. Damit liegt die Senke des HCl in der Troposphäre und seine Quellen befinden sich in der Stratosphäre. Neben der stratosphärischen Quelle existieren auch Quellen von HCl am Erdboden. HCl wird zum einen aus der Gischt (sea spray) freigesetzt, wenn stärkere Anionen das Chlorid des Seesalzes verdrängen. Eine weitere Quelle für den Chlorwasserstoff ist die vulkanische Tätigkeit. Da HCl jedoch sehr gut wasserlöslich ist, gelangt das in die Troposphäre emittierte HCl nicht bis in die Stratosphäre. Nur bei sehr starken, explosionsartigen Ausbrüchen emittiert ein Vulkan auch in die Stratosphäre. Da aber der Anteil der Wasserdampfemission ungleich größer ist als die des HCl, wird dieses bei der Kondensation des Dampfes gelöst und mit der Vulkanasche ausgeregnet. Dementsprechend hat HCl ein stratosphärisches Maximum und ein Minimum unterhalb der Tropopause. In der Troposphäre folgt sein Mischungsverhältnis als lösliches Gas dem des Wasserdampfes.

Da für die Gase der Atmosphäre das Gesetz der Massenerhaltung gilt, muß das Mischungsverhältnis des Gesamtchlors, d.h. der Summe aller Chloratome, gleichgültig, in welcher Verbindung sie vorliegen, konstant sein. Dies gilt bereits annähernd für die in der Abbildung 2.3 aufgeführten chlorhaltigen Verbindungen. Die Abweichungen von dem konstanten Mischungsverhältnis von 3.5 ppb erklären sich daraus, daß einige Zwischenprodukte, wie HOCl, Cl<sub>2</sub> oder ClONO<sub>2</sub>, nicht mit in die Summe einbezogen wurden.

Für die gasförmigen Schwefelverbindungen (Abbildung 2.5) ist das Massenerhaltungsgesetz nicht erfüllt, da ein Teil der Schwefelsäure als Sulfat im stratosphärischen Aerosol gebunden ist. Die Hauptquellgase dieser Substanzgruppe sind SO<sub>2</sub> und COS. SO<sub>2</sub> wird natürlich bei der vulkanischen Tätigkeit freigesetzt und anthropogen entstammt es Verbrennungsprozessen. Auch COS wird in Verbrennungsprozessen erzeugt, es entsteht aber auch beim Abrösten von sulfidhaltigen Erzen. Weitere Verbindungen, die sowohl biogen als auch anthropogen erzeugt werden, sind Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>). Beide Verbindungen werden in der Troposphäre sehr schnell in SO<sub>2</sub> und COS umgewandelt. Insgesamt werden etwa 50 bis 100 Mto (S) Schwefel jährlich natürlich freigesetzt. Die Biosphäre trägt ca. 20 Mto (S) bei und die Ozeane geben pro Jahr ungefähr 40 Mto (S) in Form von Dimethylsulfid an die Atmosphäre ab. Daneben wird aus Vulkanen SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S

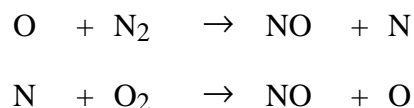
ausgestoßen. Durch menschliche Tätigkeiten gelangt etwa gleichviel (90 Mto (S) /a) in die Atmosphäre.

Carbonylsulfid (COS) wird erst in der Stratosphäre durch Photolyse und Reaktionen mit  $O(^1D)$  in  $SO_2$  und CO umgewandelt. Das Schwefeldioxid reagiert sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre mit OH-Radikalen, wobei gasförmiges  $H_2SO_4$  entsteht. In der unteren Stratosphäre bilden sich  $H_2SO_4 (H_2O)_n$  - Cluster, die schließlich zum Sulfataerosol anwachsen bis sie sedimentieren.

Die in der nächsten Abbildung 2.6 aufgeführten Kohlenwasserstoffe reagieren bis auf das Methan ( $CH_4$ ) bereits in der Troposphäre mit OH-Radikalen und gelangen daher kaum in die Stratosphäre. Ihr Abbaumechanismus wird später erklärt werden, die Endprodukte sind  $H_2O$  und CO, bzw.  $CO_2$ . Die Reaktion von  $CH_4 + OH$  ist relativ langsam, so daß die Durchmischung in der Troposphäre für ein konstantes Mischungsverhältnis bis zur Tropopause sorgen kann. In der Stratosphäre wird Methan durch OH,  $O(^1D)$  und Cl-Atome abgebaut. Ein Zwischenprodukt dieses Abbaus ist das Formaldehyd ( $CH_2O$ ), dessen Mischungsverhältnis ebenfalls in Abbildung 2.6 aufgetragen ist.

Die für die Chemie der Atmosphäre wichtigste, aber am schwierigsten zu beschreibende Gruppe atmosphärischer Spurenstoffe sind die Stickoxide, deren Konzentrationsprofile in Abbildung 2.7 aufgetragen sind. Sie sind deshalb so wichtig, weil sie in fast alle Kreisläufe anderer Substanzen eingreifen und so zu einer Vernetzung des atmosphärischen Reaktionssystem führen. Dies wird bei der Behandlung der Reaktionssysteme in den folgenden Kapiteln deutlich werden.

Die Stickoxide entstehen beim Abbau von Biomasse, wobei insbesondere die Eiweiße wichtige Stickstofflieferanten sind. In Verbrennungsprozessen entsteht NO aus den Hauptkomponenten der Luft,  $N_2$  und  $O_2$ , wobei die direkten Reaktionen



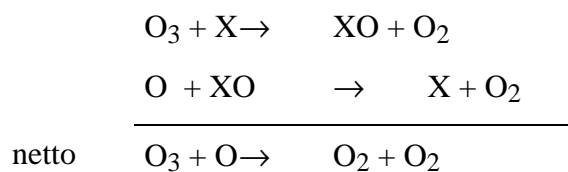
nicht ausreichen, um die bei Verbrennungsprozessen entstehenden Stickstoffmonoxid-Mengen zu erklären. Sicher ist jedoch, daß bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur die Emission der Stickoxide exponentiell ansteigt.

In der Stratosphäre wird NO aus Lachgas ( $N_2O$ ) gebildet. Lachgas ist ebenfalls ein Abbauprodukt von Biomasse. Seine Quellstärken sind, obwohl auch recht unsicher, weitaus besser bekannt als die der Stickoxide NO und  $NO_2$ . Dies liegt insbesondere daran, daß NO,  $NO_2$  und  $N_2O$  durch bakterielle Tätigkeiten auch fixiert werden. Tatsächlich ist die biogene

Quelle der Stickoxide eher als Leckage eines an sich geschlossenen Biozyklus zu betrachten (Abbildung 2.8).

Stickoxide sind nur schwer wasserlöslich, um sie aus der Atmosphäre zu entfernen, müssen sie also in  $\text{HNO}_3$  umgewandelt werden. Am Tage geschieht dies über die Reaktion mit OH-Radikalen. Diese Senke reicht jedoch nicht aus, um die Quellstärke zu bilanzieren. In der Nacht kommt daher eine etwa gleich große Senke durch die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , das als dimeres Stickoxid wasserlöslich ist, hinzu.

Zum Abschluß sollen noch die am Zyklus des Ozons beteiligten Spurengase (Abbildung 2.9) besprochen werden. Dieser Kreislauf wurde 1930 von S. Chapman vorgeschlagen. Er reichte jedoch nicht aus, um die Ozonchemie der Stratosphäre vollständig zu beschreiben. Im Jahr 1956 haben daher Nicolet und Bates diesen Zyklus durch den katalytischen Abbau des Ozons durch die Wasserstoffoxide erweitert. 1965 folgte dann der katalytische Abbau durch Stickoxide (Doktorarbeit von Crutzen) und im Jahr 1994 fügten Rowland und Molina die Einwirkung des Chlors auf das Ozon hinzu. Der katalytische Abbau des  $\text{O}_3$  erfolgt dabei in allen Fällen nach folgendem Reaktionsschema:



mit  $\text{X} = \text{OH}, \text{NO}$  und  $\text{Cl}$

Auch dieser Reaktionszyklus wird später noch ausführlicher behandelt werden.

## B.4. Aerosole

Neben den gasförmigen Bestandteilen enthält die Atmosphäre auch flüssige und feste Schwebstoffe, die Aerosole. Da im Verlauf der Vorlesung nur wenig auf die Aerosolpartikel eingegangen wird, soll hier etwas ausführlicher auf diese Klasse von Luftbestandteilen eingegangen werden.

Der Kreislauf der Aerosole ist in Abbildung 2.10 wiedergegeben. Für die Aerosole gibt es zwei Gruppen von Quellen: Vom Erdboden können kleine Partikel anorganischer oder organischer Materie durch Erosion, Vulkanismus und/oder Verbrennungsvorgänge in die Atmosphäre gelangen. Je kleiner diese Teilchen sind, um so länger verbleiben sie in der Atmosphäre und legen dabei auch sehr große Strecken zurück. Es ist durchaus möglich, über

dem Atlantik Saharastaub zu finden. Naturgemäß ist die chemische Zusammensetzung dieses vom Erdboden herrührenden Aerosols sehr unterschiedlich. Zu den Gruppen der durch Aufwirblung in die Atmosphäre gelangten Aerosolen gehört auch der "sea spray", die Gischt. Die kleinen Tröpfchen, die vom Wind mitgenommen wurden, verdampfen teilweise und können Höhen bis zu 3 km erreichen. Sea spray macht sich im Wolkenwasser durch hohe Anteile von NaCl bemerkbar.

Das in der Atmosphäre entstandene Aerosol weist eine sehr viel homogenere Zusammensetzung auf. Durch die Höhenstrahlung wurden Gase ionisiert und an diese Ionen lagern sich polare atmosphärische Komponenten an. Dank der Koagulation wachsen die Cluster weiter an und bilden die Aerosolklasse der Kondensationskeime mit Radii bis zu 100 nm. An diesen Keimen kann dann Wasserdampf kondensieren und Wolkentropfen, das nasse Aerosol, bilden. Aus natürlichen Quellen am Erdboden und über die Koagulation werden pro Jahr etwa 2 Gto Aerosolmasse (trocken) erzeugt. Anthropogenen Ursprungs sind etwa 0,3 Gto.

Die Senken für die Aerosole sind die gleichen wie für die gasförmigen Bestandteile der Luft: trockene Deposition an Böden, Bewuchs und Bebauung und nasse Deposition im Regen. Für Aerosole mit einem Radius größer als 10  $\mu\text{m}$  kommt noch die Sedimentation hinzu, d.h. das Ausfallen aufgrund der Schwerkraft.

In Abbildung 2.11 ist das Höhenprofil der Konzentration eines global gemittelten Aerosols aufgetragen. Setzt man dieses Konzentrationsprofil um in ein Profil des Mischungsverhältnisses, so erkennt man die zwei Quellen der Aerosole: den Boden und die Bildung aus der Gasphase, die zu der Junge-Schicht etwa in der Höhe der Tropopause führt. In Abbildung 2.11 sind auch die troposphärischen Konzentrationen des maritimen, arktischen und kontinentalen Aerosols aufgetragen. Die arktische Luft ist besonders sauber, während über den Kontinenten insbesondere die Planetarische Grenzschicht (0-2 km Höhe) mit Staubteilchen belastet ist.

Wie bereits gesagt wurde, dienen Aerosolpartikel als Kondensationskeime für die Wolkentropfen. Wolken kommen in der gesamten Troposphäre vor. Die hohen Wolken (Cirrus oder Federwolken) haben dabei eine nur geringe Tröpfchen- oder besser Eispartikel-Konzentration unter  $1 \text{ cm}^{-3}$ . Die WMO hat für die Charakterisierung der Wolkentypen die folgenden Bezeichnungen eingeführt:

Cirrus	(Federwolken)
Stratus	(Schichtwolken)
Cumulus	(Haufenwolken)

Alto (mittlere Wolken)

Nimbus (Regenwolken)

Diese Bezeichnungen werden meistens kombiniert, so daß die Palette der Wolkentypen sehr groß ist. In Abbildung 2.12 sind einige der häufigsten Wolkentypen mit ihrer mittleren Tropfenkonzentration aufgetragen und Tabelle 4 listet diese Daten und den mittleren Tropfenradius auf.

Je nach ihrer Herkunft verändert sich die Zusammensetzung der Wolkentropfen, wie anhand einiger Beispiele in Abbildung 2.13 gezeigt wird. Wolkenwasser, das durch das maritime Aerosol geprägt ist, weist einen hohen Anteil an  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf. Bei kontinentalen Wolken überwiegt das Sulfat und in letzter Zeit das Nitration.

Im Regen findet man neben den Bestandteilen des Wolkenwassers im starken Maß die Ionen, die durch das Auswaschen der Planetarischen Grenzschicht aufgenommen werden. Als Anion überwiegen Sulfat und Nitrat, während bei den Kationen die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen steigt. Durch die Aufnahme von säurebildenden Gasen wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  steigt der pH-Wert und daher findet man kein Hydrogencarbonat mehr im Regenwasser.



## C. Der Treibhauseffekt

### C.1. Energieumwandlung

Um den natürlichen und später den anthropogen bedingten Treibhauseffekt zu verstehen, muß zuerst geklärt werden, welche Prozesse bei der Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen ablaufen.

Die Absorption eines Photons durch ein Medium der Konzentration  $C$  erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$dI = -\sigma \cdot C \cdot I \cdot ds$$

$I$  ist der wellenlängenabhängige Photonenstrom,  $s$  der Weg des Lichts im Medium und  $\sigma$  ist der Absorptionsquerschnitt, der ebenfalls wellenlängenabhängig ist.

In der Atmosphäre können im Anschluß an die Absorption eines Photons folgende Prozesse ablaufen (Tabelle 5) :

- 1.) Das absorbierte Photon wird ohne Änderung der Energie wieder abgegeben. Hierbei ändert sich nur die Richtung des Photonenstroms und man spricht dann von einer Streuung des Lichtes. Diese Streuung tritt sowohl an Molekülen (Rayleigh-Streuung) als auch an Aerosolen (Mie-Streuung) auf. Streuprozesse sind wichtig für die Photochemie der Atmosphäre, da sie den Photonenfluß in der Stratosphäre erhöhen, in der Troposphäre verringern.

Aber nicht nur die Photochemie wird durch Streuprozesse beeinflusst, auch die Abstrahlung der thermischen Energie der Erde wird durch die Streuprozesse im Infrarot-Bereich gesteuert : Die IR-Strahlung des Erdbodens wird z.B. von  $\text{CO}_2$ -Molekülen der Luft aufgenommen und dann in einer Richtung, die durch die Streufunktion bestimmt ist, wieder abgegeben. Durch die Streuprozesse wird etwa die Hälfte der Photonen wieder zur Erde zurückgelenkt. Für die nach vorn, d.h. zum Weltraum hin, gestreuten Photonen gilt, daß sie in einer höheren Schicht wieder absorbiert und zur Hälfte nach rückwärts gestreut werden können. Auf diese Weise wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon die Erdatmosphäre verlassen kann, immer geringer.

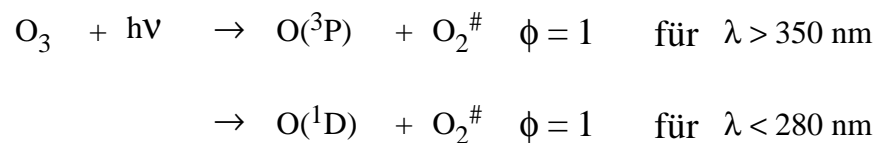
Eine besondere Art der Streuung, Albedo genannt, ist die Reflexion der Strahlung an Wolkenoberflächen und an der Erdoberfläche. Auch durch die Albedo wird der Photonenfluß verändert.

2.) Wird die Photonenenergie vom Molekül absorbiert, führt dies zur Anregung der verschiedenen Molekülbewegungen. Dabei kann es dann zur Photodissoziation kommen. Durch diesen Prozeß wird der Photonenstrom verringert. So wird z.B. das UV-Licht unterhalb von 300 nm durch die Ozonschicht der Stratosphäre nahezu vollständig aufgenommen.

Die Photonenenergie reicht in diesem Fall aus, um eine der Molekülbindungen zu brechen. Die Reaktionskonstante für diesen Prozeß 1. Ordnung ist die Photolysefrequenz  $j$ . Sie ergibt sich aus folgender Beziehung :

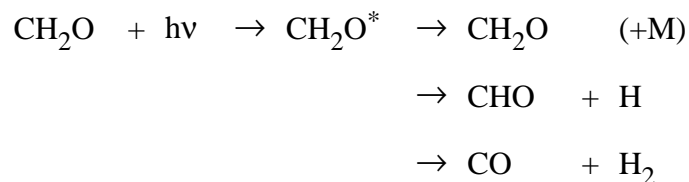
$$j = \int \phi_{\lambda} \sigma_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda$$

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Photon der Wellenlänge  $\lambda$  absorbiert werden kann.  $I_{\lambda}$  ist der Photonenstrom und die Quantenausbeute  $\phi_{\lambda}$  beschreibt das Verzweungsverhältnis, falls mehr als ein Reaktionskanal für das angeregte Molekül möglich ist. Für die Ozon-Photolyse ist z.B.  $\phi$  für  $\lambda > 350$  nm gleich 1 für den Kanal, der zum O-Atom im Grundzustand führt. Im UV-C Bereich wird  $\phi$  gleich 1 für die Bildung des metastabilen Atoms :



Die Wellenlängenabhängigkeit dieser Quantenausbeuten ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Ein weiteres Beispiel für die Quantenausbeute ist in Abbildung 3.2 die Wellenlängenabhängigkeit für die Reaktionswahrscheinlichkeiten der drei möglichen Kanäle für die Formaldehyd-Photolyse aufgetragen :



Dabei folgt der Zerfall von angeregten Molekülen immer einer Fermi-Funktion :

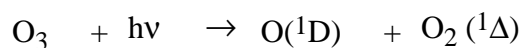
$$f(\lambda) = \frac{a}{\exp(b(\lambda - \lambda_0)) + 1}$$

Die charakteristische Wellenlänge  $\lambda_0$  entspricht dabei der Dissoziationsenergie des Moleküls, die durch die temperaturabhängige intramolekulare Energie modifiziert wird.

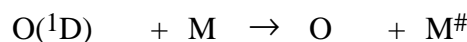
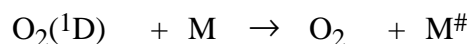
Gegebenenfalls existieren mehrere solcher Grenzwellenlängen und Fermi-Funktionen, wenn unterschiedliche Kanäle wirksam werden, auch solche, die nicht makroskopisch sichtbar werden. (Für die Energieabfuhr durch das Badgas (Quenchen) gibt es eine entsprechende einfache Funktion nicht.)

- 3.) Im Anschluß an die Absorption eines Photons kann es durch intramolekulare Energieumwandlung dazu kommen, daß das Energiequant aufgeteilt wird. Dabei kann ein Teil der Energie als längerwellige Strahlung abgegeben werden oder aber in Wärme, d.h. in Translationsenergie, umgewandelt werden. Diese Prozesse sind insbesondere im Infrarotbereich wichtig, da sie über den sogenannten Treibhauseffekt die Temperatur in der erdnahen Atmosphäre beeinflussen. Im UV/VIS- Bereich des Sonnenspektrums hat die Frequenzverschiebung des abgestrahlten Lichts, der Raman-Effekt, keine Bedeutung.

Der folgende Prozeß möge als Beispiel für die Umwandlung von Photonenenergie gelten: In der Stratosphäre bildet die Absorption von Strahlung unterhalb einer Wellenlänge von 300 nm durch Ozon eine lokale Wärmequelle und gleichzeitig wird auch Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt: Im ersten Schritt absorbiert das Ozonmolekül ein Photon. Die Energie reicht aus, um eine Bindung zu brechen und die beiden Produkte elektronisch anzuregen:



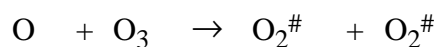
Sowohl das angeregte Sauerstoffmolekül als auch das metastabile Sauerstoffatom geben im Stoß mit dem Medium Luft die Anregungsenergie ab:



Ein geringer Teil der  $\text{O}({}^1\text{D})$ -Atome gibt seine Anregungsenergie auch an andere Luftkomponenten ab, z.B. in der Bildung der Radikale OH und NO

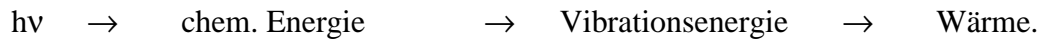


Am Ende jeder Reaktionskette steht immer die Übertragung der chemischen Energie auf das Medium Luft. Als Beispiel möge die Abbruchreaktion des Chapman-Zyklus dienen:

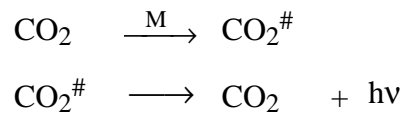


Die hierbei gebildeten  $\text{O}_2$ -Moleküle sind vibratorisch und translatorisch angeregt, wobei die Vibrationsenergie in weiteren Stößen an das Medium in Form von Translationsenergie

abgegeben wird, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Translationsenergie ist aber nichts weiter als Wärme, d.h. die Sonnenenergie wird letztendlich in Wärme überführt:



Dieser Prozeß ist auch umkehrbar. Die durch Stöße im thermischen Gleichgewicht stehenden Moleküle der Luft können ihre Energie auch als Photonen abgeben. Als Beispiel hierfür möge die Umwandlung von Wärme in Strahlungsenergie durch das CO<sub>2</sub>-Molekül dienen. Dieser Prozeß ist für die Energiebilanz unseres Planeten wichtig, da dadurch ein Teil der Wärme in den Weltraum abgegeben wird:



## C.2. Die Temperaturverteilung in der Erdatmosphäre

Mit dem eben Gesagten kann jetzt das Temperaturprofil der Atmosphäre verstanden werden (Abbildung 3.3). Da die Dichte der Atmosphäre entsprechend der Barometrischen Höhenformel

$$p = p_0 e^{-z/\xi}$$

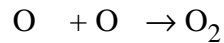
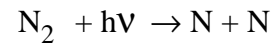
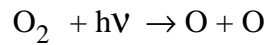
abnimmt, wird sich die Temperatur eines Luftpakets, das vom Erdboden aufsteigt, aufgrund des Allgemeinen Gasgesetzes

$$p V = n R T$$

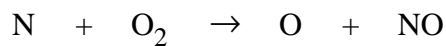
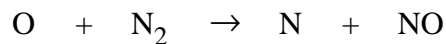
erniedrigen. Erwartet wird also, daß die Temperatur stetig mit zunehmender Höhe abnimmt, wie dies beim Besteigen eines hohen Berges beobachtet werden kann. Bis etwa 1910 war man auch sicher, daß damit das Verhalten der gesamten Atmosphäre beschrieben werden kann. Erst als man mit Ballonen bis in die Stratosphäre vordringen konnte, stellte man fest, daß dort die Temperatur mit der Höhe zunimmt. Der Grund für dieses Verhalten ist die oben beschriebene Umwandlung von Lichtenergie über chemische Energie in Wärme über die Ozonchemie.

In der Mesosphäre gibt es kaum noch Ozon, daher nimmt dort die Temperatur wieder mit wachsender Höhe ab. Das Licht, das in die Ionosphäre eindringt, besitzt ausreichend Energie, um die beiden Hauptbestandteile der Luft, Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle, zu

dissoziieren. Daher kann auch hier wieder Lichtenergie in Wärme umgewandelt werden. Die in Abbildung 3.3 gezeigten Reaktionen sollen nur ein Beispiel für die Möglichkeiten der Energieumwandlung abgeben:



Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sind die O- und N-Atome jedoch auch an weiteren Reaktionen beteiligt, bei denen die chemische Energie schrittweise in Wärme umgewandelt wird, wie z.B. an den folgenden :



Aber nicht nur Neutralgas-Reaktionen finden in der Atmosphäre oberhalb von 90 km Höhe statt. Die Energie des kurzwelligen Lichts reicht aus, um die Moleküle einiger Komponenten der Luft zu ionisieren. In der Rekombination der Ionen wird anschliessend wieder chemische Energie in Wärme umgewandelt. Aufgrund dieser Prozesse steigt die Temperatur in der Ionosphäre bis auf über 500 K. Erst wenn die Dichte der Atmosphäre so gering ist, daß diese Prozesse nicht mehr wirksam sind, nimmt die Temperatur wieder ab, um schließlich die Temperatur der Hintergrundstrahlung von 3 K zu erreichen.

### C.3. Die Energiebilanz der Erde

Im folgenden soll der Energiestrom von der Sonne zur Erde verfolgt werden und mit der Abstrahlung der Energie von der Erde aus verglichen werden. Da sich die Erde im Energiegleichgewicht befindet, muß genauso viel Energie abgegeben werden, wie aufgenommen wird. Das entsprechende Energieflußdiagramm ist in Abbildung 3.4 aufgetragen.

Die Energiestromdichte der Sonne beträgt etwa  $1368 \text{ W/m}^2$ . Dieser Wert ist global und über alle Jahreszeiten gemittelt. Er wird als Solarkonstante bezeichnet. Die Literaturangaben für die Solarkonstante schwanken zwischen  $1360$  und  $1379 \text{ W/m}^2$ . Ihre natürliche Variation beträgt etwa 5%. Setzen wir den Betrag der Solarkonstanten gleich 100%, so wird in der Stratosphäre 3% davon vom Ozon absorbiert. In der Troposphäre werden weitere 19% von Wolken und Aerosolen absorbiert, so daß 78% an der Erdoberfläche ankommen würden. Tatsächlich kommen jedoch nur 56% an, da Wolken und Staub 22% in den interstellaren

Raum zurückreflektieren. Von den ankommenden 56% werden weitere 11% an der Erdoberfläche reflektiert, 45% werden also vom Erdboden absorbiert.

Die von der Erde absorbierten 45% der Sonnenstrahlung oder  $616 \text{ W/m}^2$  würden einer Temperatur der Erdoberfläche von 254 K entsprechen. Tatsächlich besitzt die Erdoberfläche aber eine Temperatur von 288 K, was einer Energiedichte von  $1546 \text{ W/m}^2$  entspricht, also mehr als die Sonne liefert. Die Temperaturdifferenz resultiert daraus, daß über den Treibhauseffekt Energie vorübergehend in der erdnahen Atmosphäre zurückgehalten und auf die Erdoberfläche zurückgestrahlt wird. Für den Treibhauseffekt sind das Kohlendioxid der Luft und auch der Wasserdampf verantwortlich. Beide Gase absorbieren nicht im Sichtbaren und UV-Bereich, lassen also die Sonnenstrahlung ungehindert zur Erde durch. Das von der Erde abgestrahlte Licht im Infrarot-Bereich wird dagegen absorbiert und zur Erde zurückgestreut. Da beide Gase aber im Bereich der maximalen Erdstrahlung um  $10 \mu\text{m}$  ein Fenster besitzen, d.h. sie absorbieren diese Strahlung nicht, steigt die Temperatur auf der Erde im Mittel nicht über 290 K. Sollte jedoch durch zusätzliches  $\text{CO}_2$  oder durch andere klimarelevante Gase wie Methan, Lachgas, Ozon, halogenierte Kohlenwasserstoffe, usw., das Fenster verkleinert werden, könnte weniger Energie abgestrahlt werden. Damit würde sich die Temperatur auf der Erde erhöhen.

Die Energiestromdichte von  $1546 \text{ W/m}^2$  entspricht 113% der Sonnenstrahlung, davon werden aber 98% durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zur Erde zurückgestreut und nur 15% verläßt durch das Fenster bei  $10 \mu\text{m}$  die Troposphäre.

Stellen wir jetzt die Energiebilanz auf: 3% der Sonnenstrahlung wird vom Ozon und 19% durch Wasserdampf und Aerosole in IR-Strahlung umgewandelt und in den interstellaren Raum zurückgestrahlt. An der Erdoberfläche und an den Staubpartikeln der Planetaren Grenzschicht werden 11% reflektiert. Hinzu kommen noch 22% an Wolkenoberflächen reflektierte Strahlung. Addiert man die 15% der Strahlung der Erde, die nicht durch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgehalten wird, so findet man, daß 70% der einfallenden Sonnenenergie abgestrahlt wird.

Es ergibt sich also ein Defizit von 30%, dies entspricht dem Defizit der Strahlung der Erde. Wir hatten gesehen, daß 45% an der Erdoberfläche ankommen, aber nur 15% als Strahlung wieder abgegeben werden. Die 30%, die für die Energiebilanz noch fehlen, müssen also durch andere Energietransport-Mechanismen als durch Strahlung vom Erdboden in höhere Luftschichten transportiert werden, von wo aus sie dann endgültig in Strahlung umgewandelt

in den Weltraum abgegeben werden. Solche anderen Transportwege sind einmal die Wärme-Konvektion : Die an der Erdoberfläche erwärmte Luft steigt auf und gibt dabei Wärmeenergie ab. Auf diesem Weg werden 8% der Sonnenenergie in die Stratosphäre transportiert.

Die restlichen 22% werden an der Erdoberfläche benötigt, um Wasser zu verdunsten. Der Wasserdampf steigt dann auf und kondensiert in größeren Höhen wieder. Bei der Kondensation wird die Verdunstungsenergie frei und kann, nach Umwandlung in Infrarot-Strahlung, abgegeben werden. Damit ist die Energiebilanz der Erde ausgeglichen.

#### C.4. Die Strahlungen der Sonne und der Erde

Bei der oben besprochenen Energiebilanz wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Energieflüsse nicht berücksichtigt. Die angegebenen Flüsse waren jeweils über alle Wellenlängen gemittelt. Tatsächlich erfolgt die Energieabgabe eines schwarzen Körpers nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz :

$$K_{\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^x - 1} \quad \text{mit} \quad x = \frac{hc}{\lambda kT}$$

Hierbei ist  $K_{\lambda}$  die spektrale Strahlungsdichte und die Konstanten  $h$ ,  $k$  und  $c$  sind das Planck'sche Wirkungsquantum, die Boltzmann-Konstante und die Lichtgeschwindigkeit. Für die Sonne ist die Temperatur der Photosphäre von etwa 5900 K und für die Erde deren mittlere Temperatur von etwa 290 K einzusetzen.

Die extraterrestische Sonnenstrahlung folgt annähernd dem Planck'schen Strahlungsgesetz, wie in Abbildung 3.5 zu erkennen ist. In dem auf der Erde ankommenden Licht ist diese Wellenlängenabhängigkeit jedoch nicht mehr zu erkennen, da die verschiedenen Einflüsse auf den Photonenfluß in der Atmosphäre ganz unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeiten ihrer Absorptions- oder Streuquerschnitte aufweisen.

Die Differenzen zwischen der Planck'schen Strahlung und der Strahlung, die am Rande der Erdatmosphäre ankommt, sind durch Absorptionen und Streuungen in der äußeren Schicht der Sonne und im interstellaren Raum hervorgerufen. Innerhalb der Erdatmosphäre absorbiert einmal Ozon im UV/VIS-Bereich und zum anderen Wasserdampf im IR-Bereich. Auch die Aerosole absorbieren Licht, wobei der Absorptionsquerschnitt keine ausgeprägte Struktur besitzt.

Die Streuprozesse, die ebenfalls das direkte Sonnenlicht abschwächen, beruhen einmal auf der Streuung an Luftmolekülen, der Rayleigh-Streuung. Stärker als die Rayleigh-Streuung ist aber die Mie-Streuung, d.h. die Streuung an Aerosolen.

Auch die Strahlung der Erde folgt dem Planck'schen Strahlungsgesetz, wobei das Maximum der Strahlung aufgrund der geringeren Temperatur ins Infrarot verschoben ist. Durch Satellitenbeobachtungen kennt man das Spektrum der Strahlung der Erde sehr gut, wie in Abbildung 3.6 gezeigt wird. In dieser Abbildung wird die IR-Strahlung der Erde mit einer Schwarzkörperstrahlung von 320 K verglichen. (Die Temperatur von 320 K wurde gewählt, da die Strahlung aus der südwestlichen Sahara stammt, wo zur Mittagszeit Temperaturen von 50° C durchaus auftreten können.)

Aus dieser Abbildung wird jedoch auch deutlich, daß die Energieabgabe der Erde nur in einem recht schmalen Fenster um 10 µm herum erfolgt. Außerhalb dieses Bereichs verhindern insbesondere die Luftkomponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, daß die Wärmestrahlung der Erdoberfläche in den Weltraum abgegeben werden kann.

In Abbildung 3.7 sind die Absorptionen der Luftkomponenten CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> im Bereich zwischen 5 und 23 µm dargestellt. Außer diesen drei Spurenstoffen sind auch CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O klimarelevant, da auch sie in dem angegebenen Bereich absorbieren. Allerdings fallen ihre Absorptionslinien mit denen von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zusammen, so daß ihre Klimawirksamkeit geringer ist. Spurenstoffe, deren Absorptionslinien in dem noch freien Fenster um 10 µm liegen, besitzen die größte Klimarelevanz. Dies gilt für das Ozon, aber auch für die anthropogen erzeugten halogenierten Kohlenwasserstoffe, wie am Beispiel von CFCl<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gezeigt wird.

## C.5. Der Treibhauseffekt

Für die Strahlung im Maximum (300 bis 800 nm) ist die Erdatmosphäre für das Sonnenlicht praktisch vollständig durchlässig. Und auch oberhalb von 800 nm gelangt noch ein großer Teil der Strahlung bis auf den Erdboden. Für den größten Bereich der IR-Strahlung der Erde ist die Atmosphäre jedoch nicht durchlässig, die abgestrahlte Energie wird vielmehr auf die Erde zurückgestreut. Damit wirkt die Atmosphäre wie ein Treibhaus, in dem das Glasdach die Sonnenstrahlen hinein, die Wärmestrahlung jedoch nicht hinausläßt.

Hätte die Erde keine Atmosphäre und damit keinen Treibhauseffekt, so würde die Temperatur der Oberfläche 254 K betragen. Durch die Streuung am CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Ozon ergibt sich eine Erhöhung der Temperatur um 34 K auf 288 K, der Temperatur, die auch tatsächlich im Mittel auf der Erde gemessen wird.

In der oberen Hälfte der Abbildung 3.8 sind die prozentualen Anteile der wichtigsten klimarelevanten Spurenstoffe am natürlichen Treibhauseffekt aufgetragen. Der größte Beitrag kommt vom H<sub>2</sub>O, gefolgt vom Kohlendioxid und Ozon. CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O tragen, wie bereits gesagt wurde, nur wenig zum natürlichen Treibhauseffekt bei.

Erhöht man die Konzentration der klimarelevanten Luftkomponenten, so erniedrigt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit für die Wärmestrahlung im 10µm-Fenster. Da die von den atmosphärischen Gasen absorbierte Energie ungerichtet wieder abgestrahlt wird, wird damit auch mehr Energie wieder zur Erde zurückgestrahlt und infolgedessen der Erdboden weiter erwärmt. Da die Erhöhung der Konzentration von CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O auf die Tätigkeiten des Menschen zurückzuführen ist, spricht man vom anthropogenen oder zusätzlichen Treibhauseffekt.

In der unteren Hälfte der Abbildung 3.8 sind die Anteile am zusätzlichen Treibhauseffekt aufgetragen, die sich aus der Erhöhung der Spurenstoffkonzentration in der Dekade von 1980 bis 1990 aus dem Strahlungsgesetz errechnen lassen. Aufgrund der Meßungenauigkeiten ist nicht mit Sicherheit zu sagen, wie stark die Temperaturerhöhung in diesem Jahrzehnt war. Es wurden jedoch eine Reihe von Änderungen von Klimaparametern beobachtet, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Der Anstieg der mittleren globalen Temperatur für die letzten 100 Jahre ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt zum einen, daß aufgrund der Variationen eine längere Beobachtungszeit unbedingt nötig ist, um vernünftige Aussagen über Klimaänderungen zu machen. Als Standard sind 30 Jahre gesetzt, d.h. mindestens zwei volle Sonnenzyklen von 11 Jahren. Aber selbst bei einem Beobachtungszeitraum von 30 Jahren hängt der beobachtete Temperaturtrend immer noch von der Auswahl des Zeitintervalls ab. Dies gilt natürlich auch für die in Tabelle 6 aufgeführten Klimabeobachtungen, die als Einzelfakt nicht ausreichen, um eine reale Klimaänderung abzuleiten. Insgesamt darf aber geschlossen werden, daß in den letzten 100 Jahren ein kontinuierliches Ansteigen der Temperatur zu beobachten ist. Der aus dieser Abbildung ermittelte Anstieg beträgt etwa 7 K in 100 Jahren.

## **C.6. Die Kreisläufe von Wasser und Kohlenstoff**

In Abbildung 3.10 sind die verschiedenen Einflüsse und Rückkopplungsmechanismen auf das Klima dargestellt. Der Antrieb des gesamten Klimageschehens geschieht dabei durch die Sonne, deren Intensität sich periodisch ändert, wobei unterschiedlich lange Zyklen beobachtet werden. Durch die Überlagerung dieser Zyklen kommt es dabei durchaus auch zu Perioden

größerer Schwankungen oder länger anhaltenden Abnahmen der Intensität. Innerhalb der Atmosphäre wird die Sonnenstrahlung durch die chemische Zusammensetzung der Luft und durch Wolken modifiziert, wobei hohe Wolken eine andere Auswirkung auf das Klima haben als niedrige. Und natürlich spielt auch der variable Bedeckungsgrad der Erde mit Wolken eine wesentliche Rolle.

Die Albedo, das ist die Reflektivität der Erdoberfläche, wird ebenso wie die Wärmestrahlung der Erde durch Änderungen in der Orographie, der Bebauung und der Biosphäre beeinflusst. Entsprechend ändert sich damit auch die Erwärmung des Erdbodens.

Eine ganz wesentliche Rolle für das Klimageschehen in der Erdatmosphäre spielen die Ozeane, da hier die stärksten Wechselwirkungen mit der Lufthülle auftreten : Gehen die polaren Eisflächen zurück, verringert sich die Albedo, d.h. mehr Wärme wird aufgenommen. Mehr Wärmeaufnahme der Meere bedeutet aber auch eine höhere Verdunstungsrate, die der Temperaturerhöhung entgegenwirkt. Durch die höhere Verdunstung bilden sich mehr Wolken, wobei hohe Wolken dem Treibhauseffekt verringern, niedrige Wolken ihn begünstigen.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Durchmischung der Ozeane, da diese nicht nur für einen Austausch zwischen dem warmen Oberflächenwasser und der kalten Tiefsee sorgen, sondern auch das CO<sub>2</sub>-reiche Wasser der Oberfläche mit dem CO<sub>2</sub>-ärmeren Wasser der größeren Tiefen mischt.

Da die Luftkomponenten Wasser und Kohlenstoff zur Hauptsache für den Treibhauseffekt verantwortlich sind, soll im folgenden auf die Kreisläufe dieser beiden Substanzen eingegangen werden. In Abbildung 3.11 ist der Kreislauf des Wassers dargestellt. Die Hauptmenge des Wassers befindet sich in den Ozeanen, dann folgen die Oberflächenwässer und das Grundwasser der Kontinente und das Polareis. In der Atmosphäre befindet sich nur ein Anteil von etwa  $10^{-5}$  (einhunderstel Promille) des Wasservorrats der Erde. Da jedoch hier die Verweilzeit nur etwa 8 Tage beträgt, ist der Austausch mit den Ozeanen und den Kontinenten gewaltig. Alle übrigen Austauschprozesse sind dagegen zu vernachlässigen. (Der Zulauf vom Kontinent zu den Ozeanen über die Flüsse ist nur halb so groß wie der Kreislauf über Verdunstung und Regen.)

Nun ist es aber nicht so, daß der Niederschlag und die Verdunstung gleichmäßig über die Erde verteilt sind, wie Abbildung 3.12 zeigt. Der weitaus stärkste Regen geht in den Tropen nieder. In den gemäßigten Breiten existieren Nebenmaxima. Hinzu kommt, daß der Tropenregen nicht kontinuierlich wie in den gemäßigten Breiten fällt, sondern wolkenbruchartig niedergeht und daher überall dort, wo er auf offenen Boden trifft, diesen wegschwemmt. Durch diese Erosionen wird täglich ein erschreckend großer Anteil des fruchtbaren Bodens der Tropen

vernichtet. Nur dort, wo der tropische Boden durch Wälder geschützt ist, kann er den Regengüssen standhalten. In den gemäßigten Breiten dagegen sorgt der Regen dafür, daß hier Ackerbau betrieben werden kann.

Vergleicht man die Breitenabhängigkeit des Niederschlags mit der Kurve der Verdunstung, so fällt auf, daß in den Subtropen die Verdunstung überwiegt. In der Tat liegen in diesen Gebieten die großen Wüsten der Erde.

Aus der Verteilung von Verdunstung und Niederschlag ist bereits zu erkennen, daß nur ein geringer Teil der Erde erfolgreich bewohnbar ist. Diese Tatsache wird noch klarer, wenn auch die Längenverteilung, die in Abbildung 3.13 gezeigt ist, mit berücksichtigt wird.

Der Kohlenstoff (Abbildung 3.14) ist in der Atmosphäre, der (lebenden) Biosphäre und den oberen Schichten der Ozeane etwa gleich verteilt. Die Hauptmasse des Kohlenstoffs ist in der Lithosphäre in Form von Kalksedimenten gebunden. Hier lagern auch 5 Billionen Tonnen in Form von fossilen Brennstoffen, die allerdings zum größten Teil nicht abbaubar sind. Diese Lagerstätten fossiler Brennstoffe haben sich im Laufe der Erdgeschichte aus Ablagerungen und Einschluß von toter Biomasse gebildet. Die kalkhaltigen Sedimente sind aus dem in den tiefen Schichten der Ozeane gebundenen Kohlenstoff entstanden. Während die Austauschprozesse zwischen den Kompartimenten des Wassers sehr stark variieren, sind die Umsätze des Kohlenstoffs fast alle gleich. Diese Umsätze sind so groß, daß der Einfluß des Menschen (5,5 Mrd t/a aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen und 1,1 Mrd t/a aus der Freisetzung von Kohlendioxid bei der Waldrodung) kaum ins Gewicht zu fallen scheinen. Das Problem liegt hier darin, daß der Kohlenstoffkreislauf zwischen Atmosphäre, Biosphäre und den oberen Schichten der Ozeane ausgeglichen ist. Die Veränderungen, die der Mensch erzeugt, bringen den Kreislauf aus dem Gleichgewicht und zwar derart, daß im wesentlichen die Atmosphäre die Zusatzproduktionen aufnehmen muß. Die zusätzliche Aufnahmekapazität der Biosphäre ist nur gering und auch die Ozeane können kurzfristig nur wenig des anthropogenen Kohlenstoffs aufnehmen. Langfristig ist die Aufnahmekapazität der Ozeane fast unbegrenzt, da aber die Austauschprozesse zwischen den oberen Schichten und dem Tiefenwasser nur langsam vor sich gehen, ist die CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch das Tiefenwasser für die Menschheit ohne Bedeutung.

Es muß jetzt noch überprüft werden, ob die Voraussetzung, daß die Temperatur der unteren Schichten der Atmosphäre vom CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft abhängt, richtig ist. In Abbildung 3.15 sind die Ergebnisse von Analysen von Eisbohrkernen aus Sibirien aufgetragen. Es fällt zuerst auf, daß der Methangehalt der Luft offensichtlich mit der Temperatur korreliert. Dies ist

allerdings nicht verwunderlich, da  $\text{CH}_4$  biogen produziert wird und die biologischen Prozesse bei höheren Temperaturen intensiver werden.

Die Korrelation zwischen der Temperatur und dem Kohlendioxid ist weniger stark ausgeprägt, ist jedoch, wenn langfristige Trends analysiert werden, erkennbar. Es wird besonders deutlich, daß die Temperatur immer dann dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt folgt, wenn dieser sich schnell verändert. Bei langsamer Änderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration kommen auch andere Einflüsse auf die Temperatur zum Tragen.

## C.7. Der anthropogene Treibhauseffekt

Wenn die in Tabelle 6 und in Abbildung 3.16 in aufgeführten Beobachtungen der Klimaänderungen auf die menschliche Tätigkeit zurückgeführt werden sollen, muß man sich zuerst das Zeitverhalten der klimarelevanten Spurengase ansehen. In Abbildung 3.17 sind die Konzentrationen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CFCl}_3$  gegen die Zeit aufgetragen. Für alle diese Gase wird ein Anstieg der Konzentration festgestellt, besonders stark ist der Anstieg der FCKW, für das hier das  $\text{CFCl}_3$  als Beispiel steht.

Es ist aber auch noch folgende Beobachtung zu machen : Bis etwa 1960 stiegen die Gase mit einer deutlich geringeren Steigerungsrate an als in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Dieses gesteigerte Anwachsen der Konzentrationen der klimarelevanten Spurenstoffe ist es, das tatsächlich zu einer Katastrophe führen kann. Aus der Physik weiß man, das jedes System, das ungedämpft exponentiell anwächst, sich zur sogenannten „Resonanzkatastrophe“ entwickelt, einer Unstetigkeit, über die hinaus eine Vorhersage über das Verhalten des Systems nicht mehr möglich ist. Wenn im folgenden Aussagen gemacht werden über das Ausmaß der Klimaveränderungen, so wird immer vorausgesetzt, daß die Resonanzkatastrophe nicht eintritt.

Da mit der Erdatmosphäre keine Experimente angestellt werden können, ist man bei der Beurteilung der Auswirkung des Anstiegs der Konzentrationen klimarelevanter Stoffe auf Modellrechnungen angewiesen. Die folgenden Ergebnisse entstammen alle den Veröffentlichungen des IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). Sie stellen den Stand des Wissens etwa für das Jahr 1993 dar. Aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen ist nicht auszuschließen, daß sich die angegebenen Zahlenwerte mit fortschreitendem Kenntnisstand verändern. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sich das qualitative Bild grundlegend wandeln wird.

In Abbildung 3.18 ist der bisherige Verlauf der Konzentration der klimarelevanten Spurenstoffe der erwarteten zeitlichen Weiterentwicklung gegenübergestellt. Dabei sind die Prognosen in einem um den Faktor 4 kleineren Maßstab dargestellt. Anstelle der Konzentration der Spurenstoffe ist hier ihr absoluter Strahlungsantrieb dargestellt, um die einzelnen Stoffe besser in ihrer Klimarelevanz vergleichen zu können. Der Strahlungsantrieb ist dabei definiert als die mittlere globale Erhöhung der Energiedichte in der Höhe der Tropopause, wobei in den Rechnungen keine Rückkopplungsmechanismen eingehen. Im Vergleich mit der Solarkonstanten, das ist die global gemittelte Energieflußdichte der Sonnenstrahlen, die etwa  $1.368 \text{ kW/m}^2$  beträgt, ist die bisherige Erhöhung nur geringfügig.

Abbildung 3.18a zeigt den Verlauf der Klimawirksamkeit der Spurenstoffe für den Fall des "business as usual", d.h. wenn alles so weitergeht wie bisher. Hierbei ist bereits berücksichtigt, daß die Erkenntnis der Auswirkung einer ungehemmten Produktion dieser Stoffe zu einer Beschränkung ihrer Emission führt. Dieses Szenario sagt voraus, daß in 100 Jahren sich die Summe der Klimawirksamkeit aller betrachteten Komponenten vervierfacht.

In Abbildung 3.18b ist vorausgesetzt, daß die Menschheit zur Vernunft kommt und alles tut, um die Emission zu mindern. In diesem Fall wird es zu einem linearen Anstieg des Strahlungsantriebs kommen, wobei als Steigung etwa der heutige Anstieg der Spurenstoffkonzentrationen angenommen wurde. Selbst bei diesen drastischen Einschränkungen wird sich die Gesamtklimawirksamkeit noch verdreifachen.

Nun ist es jedoch nicht so, daß die in der Zukunft zu erwartende Temperaturerhöhung direkt proportional zum Strahlungsantrieb ist. Um die Temperaturerhöhungen zu berechnen, sind aufwendige Klimamodelle notwendig, die die verschiedenen Rückkopplungsmechanismen berücksichtigen müssen. In Abbildung 3.10 sind einige dieser Rückkopplungsmechanismen dargestellt. Die Abbildung enthält auch die wichtigsten Parameter, deren Änderung auf das Klima zurückwirkte.

Alle Szenarien (z.B. die der UNO), die einen geringeren Anstieg des Strahlungsantriebs annehmen, sind unrealistische Wunschvorstellungen, die vor allem den Bevölkerungsanstieg außer Acht lassen.

Um die Rechnungen der verschiedenen Wissenschaftlergruppen miteinander vergleichen zu können, wird angenommen, daß sich der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre innerhalb von 50 Jahren verdoppelt. Die anderen klimarelevanten Stoffe werden dabei nicht berücksichtigt. Ein Ergebnis solcher Rechnungen ist für die Temperatur in der Abbildung 3.19 dargestellt. Im größten Teil der Erde wird sich die Temperatur um bis zu 4 K erhöhen. Nur in der Antarktis wird eine Temperaturerhöhung von mehr als 8 K vorausgesagt. Allerdings wird sich die

Temperaturerhöhung auch besonders in den Wüstengebieten der Erde auswirken, d.h. in einer Gegend, in der schon heute kaum menschliche Ansiedlungen möglich sind. Dies macht deutlich, daß die wesentliche "Katastrophe" in der Auslösung von Völkerwanderungen bestehen wird. Diese Migrationen werden sich dadurch ergeben, daß einzelne Regionen von der Temperaturerhöhung profitieren, während in anderen ein menschliches Siedeln unmöglich gemacht werden wird.

Abbildung 3.20 zeigt die Änderungen der Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe. Grob gesagt, wird sich die Troposphäre erwärmen und die Stratosphäre abkühlen. Diese Rechnung sagt die stärksten Temperaturerhöhungen im Bereich der Polarkreise voraus. In Übereinstimmung mit der detaillierten Rechnung von Abbildung 3.19 wird auch hier berechnet, daß im größten Teil der Erde die Erwärmung bis zu 4 K betragen wird. Die Bedeutung dieser Berechnungen wird unterstrichen, wenn die Jahresmittelwerte der Temperatur aufgetragen werden. In Abbildung 3.21 ist eine langfristige Datenreihe für die Jahresmittelwerte der Temperatur der Nordhemisphäre dargestellt. Die langfristigen Varianzen liegen im Bereich von  $\pm 0.2$  K. In dieser Darstellung wird nicht nur die „kleine Eiszeit“ in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts deutlich, auch der erschreckend große Anstieg der Temperatur in den letzten 50 Jahren tritt zutage.

Durch die Erwärmung der Oberfläche der Kontinente und der Meere wird die Verdunstungsrate des Wasser erhöht. Dies führt nun aber nicht zu einer allgemeinen Versteppung, denn das verdunstete Wasser muß ja irgendwo wieder als Regen oder Schnee zur Erde zurückfallen. Unter der Voraussetzung, daß die Zirkulation der Atmosphäre sich durch den zusätzlichen Treibhauseffekt nicht wesentlich ändert, wurde die Abbildung 3.22 berechnet. Danach wird in den gemäßigten Breiten und im Polargebiet der Niederschlag leicht zunehmen. In den Tropen und Subtropen wird eine leichte Abnahme der jährlichen Regenmenge vorausgesagt. Größere Änderungen sollen nur im tropischen Pazifik erfolgen, wobei dort Abnahmen und Zunahmen des Regens von mehr als 5 mm pro Jahr erfolgen werden. Da dies jedoch auch das Gebiet mit den höchsten Niederschlagsmengen ist, wird die relative Änderung auch dort nicht sehr groß ausfallen. Problematisch ist jedoch die Tatsache, daß insbesondere in Wüstengebieten der heute schon geringe Niederschlag weiter abnehmen wird. Dies könnte ein weiterer Auslöser von Migrationen sein.

Zum Abschluß dieses Abschnitts soll einmal kurz auf die quantitative Erfassung des zusätzlichen anthropogenen Treibhauseffekts eingegangen werden. In Tabelle 7 ist die Klimarelevanz einiger Spurenstoffe zusammengestellt. Aus den Infrarot-Bandenstärken der Substanzen, bezogen jeweils auf den Druck von 1 atm auf 1 cm<sup>2</sup> Bodenfläche, wird der

Strahlungsantrieb RF (radiative forcing) berechnet. Der Strahlungsantrieb ist gemäß seiner Definition die Überhöhung der Wärmestrahlung in der Tropopausenregion durch die Erhöhung der Menge an Spurenstoff. Bei seiner Berechnung wird vorausgesetzt, daß keine Rückkopplungsmechanismen auftreten. Je nachdem wie die Menge bestimmt ist, wird das RF pro Molekül oder pro Masse Substanz angegeben. In Tabelle 7 ist der relative Strahlungsantrieb angegeben, wobei man sich entweder auf das CO<sub>2</sub> oder den FCKW CFCl<sub>3</sub> (F11) bezieht.

Da sich die Störung des Strahlungshaushalts an der Tropopause nicht auf die unmittelbare Umgebung der Menschen direkt auswirkt, wird neben dem Strahlungsantrieb auch das sogenannte "Treibhauspotential" angegeben. Das GWP (global warming potential) gibt die Änderung der globalen Temperatur bei Änderung der Menge an Spurengas an und kann aus dem RF berechnet werden:

$$\text{GWP}_x \approx \text{RF} \cdot \frac{\tau_x}{\tau_{\text{CO}_2}}$$

Die troposphärische Lebensdauer  $\tau$  des betrachteten Stoffs geht ein, da berücksichtigt werden muß, wie lange die Substanz in der Troposphäre verbleibt.  $\tau$  setzt sich dabei aus der chemischen Lebensdauer, der Photolysefrequenz und der charakteristischen Transportzeit zusammen :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{chem}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Photo}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Trans}}}$$

Während der Strahlungsantrieb RF noch absolut und eindeutig bestimmt werden kann, gehen in die Berechnung des GWP modellspezifische Parameter ein, die die Auswirkung des gestörten Strahlungshaushalts auf die Temperatur beschreiben. Daher ist es nicht sinnvoll, ein absolutes GWP anzugeben. Die auf CO<sub>2</sub> oder F11 bezogenen GWP der einzelnen Luftkomponenten sind deshalb aussagekräftiger, weil hier die Modellvoraussetzungen in einem gewissen Ausmaß herausfallen.

Der Vergleich der beiden FCKW CFCl<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> mit ihren Ersatzstoffen zeigt, daß die Klimarelevanz auch der wasserstoffhaltigen Fluorchlorverbindungen erheblich ist. Nur wenn die FCKW durch nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe ersetzt wird, deren Infrarotabsorptionen mit denen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zusammenfallen, kann der zusätzliche Treibhauseffekt verringert werden.

## C.7a Zum natürlichen und anthropogenen Treibhauseffekt

### A) Die effektive Temperatur der Erde

Von der Sonne erreicht die Erde ein Strahlungsfluß von

$$\phi_{\text{gesamt}} = S \cdot \pi R^2$$

wo  $S$  die Solarkonstante ( $1368 \text{ W/m}^2$ ) und  $R$  der Radius der Erde ist. Der Querschnitt der Erde wird hier eingesetzt, da der Abstand zur Sonne sehr viel größer ist als  $R$ . Die Erde nimmt soviel Strahlung aus der Sonneneinstrahlung heraus, wie ihrem Schatten entspricht, dessen Fläche  $\pi R^2$  entspricht.

Der Strahlungsfluß  $\phi_{\text{gesamt}}$  wird aber nicht vollständig zur Erwärmung der Erde ausgenutzt, da ein Teil der Strahlung durch Streuprozesse an der Erdoberfläche und den Wolken, Aerosolen und Luftmolekülen in den Weltraum gestreut wird. Die totale Albedo der Erde beträgt etwa 30%, so daß der Nettostrahlungsfluß

$$\phi_{\text{Sonne}} = (1 - \text{Alb}) \cdot S \cdot \pi R^2$$

beträgt. Diese Energie wird in der Atmosphäre und an der Erdoberfläche in Wärme umgewandelt.

Im Infrarotbereich darf für Temperaturen zwischen 200 und 300 K das Strahlungsgesetz von Stefan-Boltzmann eingesetzt werden:

$$\phi = \sigma \cdot T^4 \cdot 4\pi R^2$$

Hier wird die Oberfläche  $4\pi R^2$  der Erde eingesetzt, da angenommen wird, daß die Strahlung isotrop ist.  $\sigma$  ist die Stefan-Boltzmann-Konstante, deren Wert gleich  $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  ist.

Im Gleichgewicht muß die Einstrahlung gleich der Abstrahlung sein, wobei eine effektive Temperatur des Planeten eingesetzt wird:

$$(1 - \text{Alb}) \cdot S \cdot \pi R^2 = \sigma \cdot T_{\text{eff}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

$$\begin{aligned} \text{oder} \quad T_{\text{eff}}^4 &= \frac{(1 - \text{Alb}) \cdot S}{4\sigma} = \frac{(1 - 0.3) \cdot 1368}{4 \cdot 5.67 \times 10^{-8}} \text{ K}^4 \\ &= 42.22 \times 10^8 \text{ K}^4 \end{aligned}$$

Für die effektive Temperatur ergibt sich also:

$$T_{\text{eff}} = 255 \text{ K}$$

Dies ist auch die Temperatur, die auf der Erde ohne  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre und damit ohne Treibhauseffekt herrschen würde.

## B) Der natürliche Treibhauseffekt

Es soll jetzt vereinfacht angenommen werden, daß die Erdatmosphäre aus einer homogenen Schicht besteht, die nur im  $10\ \mu\text{m}$ -Fenster Strahlung in den Weltraum entläßt. Die Absorptivität der Atmosphäre, die nach Einstein ihrer Emissivität entspricht, sei gleich  $e$  ( $\approx 80\%$ ). Dann gelten folgende Strahlungsflüsse (siehe auch Abbildung 3.23):

1) Die Erdoberfläche absorbiert

$$\phi_{\text{Sonne}} = (1 - \text{Alb}) \cdot S \cdot \pi \cdot R^2 = \sigma \cdot T_{\text{eff}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

2) Sie strahlt

$$\phi_{\text{Oberfläche}} = \sigma \cdot T_{\text{O}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

ab, davon  $e \cdot \phi_{\text{O}}$  in dem Spektralbereich, in dem die Atmosphäre absorbiert und  $(1-e)\phi_{\text{O}}$  in dem  $10\ \mu\text{m}$ -Fenster.

3) Die Atmosphäre absorbiert

$$\phi_{\text{Atmosphäre}} = e \sigma \cdot T_{\text{O}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

Da in der Atmosphäre im wesentlichen nur das  $\text{CO}_2$  und der Wasserdampf absorbieren und emittieren, strahlt die Atmosphäre entsprechend ihrer Emission

$$\phi_{\text{A}} = e \sigma \cdot T_{\text{A}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

sowohl nach außen als auch zur Erdoberfläche hin ab.

Für die Gesamtbilanz gilt also:

$$\sigma \cdot T_{\text{e}}^4 \cdot 4\pi R^2 = (1-e) \cdot \sigma \cdot T_{\text{O}}^4 \cdot 4\pi R^2 + e \cdot \sigma \cdot T_{\text{A}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

Für die Energiebilanz der Erde gilt:

$$\sigma \cdot T_{\text{e}}^4 \cdot 4\pi R^2 + e \cdot \sigma \cdot T_{\text{A}}^4 \cdot 4\pi R^2 = \sigma \cdot T_{\text{O}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

und entsprechend für die Atmosphäre:

$$e \cdot \sigma \cdot T_{\text{O}}^4 \cdot 4\pi R^2 = 2 \cdot \sigma \cdot T_{\text{A}}^4 \cdot 4\pi R^2$$

Also  $T_{\text{e}}^4 = (1-e) \cdot T_{\text{O}}^4 + e \cdot T_{\text{A}}^4$  und  $T_{\text{O}}^4 = 2 \cdot T_{\text{A}}^4$

$$T_e^4 = (1-e) \cdot T_O^4 + \frac{e}{2} \cdot T_O^4 = \left(1 - \frac{e}{2}\right) \cdot T_O^4$$

$$T_O^4 = \frac{2}{2-e} \cdot T_e^4 = \frac{2}{1.2} \cdot T_e^4 = 1.67 \cdot T_e^4$$

oder  $T_O = 1.36 \times T_e = 290\text{K}$  als Temperatur der Erdoberfläche

Für die Atmosphäre ergibt sich eine mittlere Temperatur von

$$T_A^4 = \frac{1}{2} T_O^4$$

$$T_A = 0.84 \times T_O = 244\text{K}$$

### C) Der anthropogene (zusätzliche) Treibhauseffekt

Durch die zusätzliche anthropogene Emission von  $\text{CO}_2$  wird der Anteil  $e$  der Abstrahlung und Absorption vergrößert und das atmosphärische Fenster bei  $10\mu\text{m}$  verkleinert. Erhöht sich der Anteil  $e$  von 0.8 auf 0.88, so erhöht sich entsprechend die Temperatur der Erdoberfläche

$$T_O^4 = \frac{2}{2-e} \cdot T_e^4 = \frac{2}{1.12} \cdot T_e^4 = 1.79 \cdot T_e^4$$

oder  $T_O = 1.16 \times T_e = 295\text{K}$

Die mittlere Atmosphärentemperatur erhöht sich ebenfalls auf

$$T_A = 0.84 \times T_O = 248\text{K}$$

Nun ist es aber nicht so, daß sich die Temperatur der Atmosphäre gleichmäßig um 4 K bei Änderung von  $e$  um 10% erhöht. Führt man ein Mehrschichtenmodell für die Atmosphäre ein, so ergibt sich folgende Bilanz:

Für das Gesamtsystem:

$$T_e^4 = (1-e) \cdot T_O^4 + (e-f) \cdot T_1^4 + f \cdot T_2^4$$

wenn  $e$  die Absorptivität der Schicht 1 und  $f$  die von Schicht 2 ist (der Faktor  $\sigma \cdot 4\pi R^2$  wurde jeweils weggelassen).

Für die Erde ergibt sich:

$$T_e^4 + e T_1^4 = T_O^4$$

Und für die Schicht 1:

$$e T_O^4 + f T_2^4 = 2e T_1^4$$

In der Schicht 2 erhält man die folgende Energiebilanz:

$$f \cdot T_1^4 = 2f \cdot T_O^4$$

Für die zweite Schicht folgt damit

$$T_2^4 = \frac{1}{2} \cdot T_1^4$$

das heißt aber, daß auch die Temperaturzunahme durch den anthropogenen Treibhauseffekt mit steigender Höhe abnimmt. Da in der Troposphäre nicht nur das  $CO_2$  absorbiert, sondern auch der Wasserdampf, ist in einer bestimmten Höhe die Temperaturerhöhung durch den zusätzlichen Treibhauseffekt gleich Null. Diese Höhe fällt bei Verdoppelung des  $CO_2$ -Gehalts der Atmosphäre etwa mit der Tropopause zusammen.

Stellt man jetzt die Energiebilanz für ein System auf, bei dem die Atmosphäre in Troposphäre und Stratosphäre geteilt ist und berücksichtigt, daß die Tropopausentemperatur  $T_{TP}$  sich nicht ändert, so folgt für die Stratosphäre:

$$\sigma \cdot f \cdot T_{TP}^4 \cdot 4\pi R^2 = \sigma \cdot f \cdot T_S^4 \cdot 4\pi R^2 + \sigma \cdot g \cdot T_S^4 \cdot 4\pi R^2$$

Da sowohl  $f$  als auch  $g$  mit Erhöhung des  $CO_2$ -Gehalts zunimmt, strahlt die Stratosphäre mehr in den Weltraum ab als ohne  $CO_2$ -Erhöhung, d.h. die obere Atmosphäre kühlt sich ab.



## D. Das stratosphärische Ozon

### D.1. Luftbewegungen

Neben den Gewässern kommt der Atmosphäre die Aufgabe zu, die an die Umwelt abgegebenen Stoffe zu verteilen. Die Luftbewegungen der Atmosphäre sorgen dabei sowohl für die globale Verteilung der Spurenstoffe, als auch für die lokalen und regionalen Schwankungen der Konzentrationen. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Quellen und Senken der unterschiedlichen Luftkomponenten ist auch ihre Verteilung in der Atmosphäre nicht homogen. Da jedoch die Verteilung der Substanzen bzw. ihre Konzentrationen unmittelbare Auswirkungen auf ihr chemisches Verhalten haben, sollen im folgenden die wichtigsten Luftbewegungen beschrieben werden.

Der Transport der Substanzen in der Atmosphäre wird einmal durch großräumige Strömungen (Advektion) und zum anderen durch die Brown'sche Bewegung (molekulare Diffusion) bewirkt. Da klein- und kleinräumige Bewegungen nur schwer in Modellen wiedergegeben werden können, werden auch sie mit einem Diffusionsansatz (turbulente Diffusion) beschrieben. Damit ergibt sich der Transportterm nach dem 2. Fick'schen Gesetz zu

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d}{dx} \left[ j_x - K_x \cdot \frac{d[X]}{dx} \right]$$

wobei  $[X]$  die Konzentration einer Luftkomponente und  $j_x$  der Teilchenstrom in x-Richtung ist. Anstelle der Konstanten der molekularen Diffusion ist hier in Analogie die Konstante der turbulenten Diffusion  $K_x$  getreten. Für den dreidimensionalen Fall wird aus dieser Gleichung :

$$\frac{d[X]}{dt} = -\nabla \cdot [ \vec{j} - \hat{K} \cdot \nabla [X] ]$$

In Abbildung 4.1 sind die Anteile am atmosphärischen Transport skizziert.

#### D.1.1. Die meridionalen Strömungen

Die Nord-Süd-Strömungen in der Atmosphäre sind vorwiegend durch die unterschiedliche Erwärmung der Erdoberfläche durch die Sonne hervorgerufen. Die Abbildung 4.2 gibt diese Zirkulationen für den Fall der Tag-Nacht-Gleiche und für die Sonnenwende wieder. Da die Äquatorzone die wärmste Region der Erde ist, steigen dort die am Boden erwärmten Luftmassen auf, bis sie von der Tropopause zum Abfließen gezwungen werden. Die

aufsteigende Luft bewirkt in den Tropen eine Verringerung der Dichte und damit des Luftdrucks. In das tropische Tiefdruckgebiet strömt aus den beiden subtropischen Gürteln der Erde Luft nach. Diese zum Äquator gerichteten Winde werden Passatwinde genannt. Gegenläufig zu den bodennahen Passatwinden strömt unterhalb der Tropopause die erwärmte Luft polwärts. Dabei kühlt sie sich ab. Die abgekühlte Luft sinkt dann im Bereich von etwa  $30^\circ$  Nord bzw. Süd zu Boden und schließt so die Zirkulation, die Hadley-Zelle genannt wird. Da im Bereich der absinkenden Luft nur geringe horizontale Luftbewegungen vorhanden sind, wird dieser Bereich "Calmen" genannt.

Analog zur Hadley-Zelle existiert auf jeder Hemisphäre eine Polzelle, die sich daraus ergibt, daß die Luft über den kalten Polen absinkt und am Erdboden zum Äquator hin abgelenkt wird. Die Wärme der Erdoberfläche reicht aus, daß diese Luftmassen bei etwa  $60^\circ$  wieder erwärmt werden und aufsteigen, womit wiederum die Zirkulation geschlossen ist.

Zwischen der Hadley-Zelle der Tropen und der Polzelle liegt ein, im Bezug auf die Nord-Süd-Strömungen, instabiles Gebiet mit einer schwachen, durch die beiden begrenzenden Strömungen induzierten Zirkulation, die Ferrel-Zelle. In der Ferrel-Zelle gibt es keine vorherrschende Richtung der Luftströmung. Die in Abbildung 4.2 gezeigte Süd-Nord-Strömung ist der langfristige Mittelwert der meridionalen Komponente.

Da durch die Schiefstellung der Erdachse in Bezug auf die Umlaufbahn des Planeten die Sonneneinstrahlung jahreszeitlich variiert, wandert das Zirkulationssystem entsprechend mit. Auf der Sommerhemisphäre werden dabei die Zirkulationszellen zusammengepreßt, während sie auf der Winterhemisphäre gedehnt werden. Dies ist in Abbildung 4.2 unten dargestellt.

In der Stratosphäre wird die Luft durch die Absorption des Sonnenlichts durch Ozon erwärmt. Dies geschieht zur Hauptsache über den Tropen in der unteren Stratosphäre ( $<25$  km). Zusammen mit der aufsteigenden Luft der Hadley-Zelle, die die Tropopause überwinden kann, ergibt sich aus dieser Erwärmung eine Aufwärtsbewegung der Luft. Analog induziert die absinkende troposphärische Strömung bei  $30^\circ$  N oder S eine Abwärtsbewegung. Dieses stratosphärische Zirkulationssystem ist ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt.

Da der Ort der maximalen Absorption durch Ozon im Jahresverlauf wandert, verschiebt sich auch die stratosphärische Zirkulation. Zur Zeit des Solstiziums (Sonnenwende) wird dabei auf der Seite des Sommerpols nur noch eine einzige Zirkulationszelle beobachtet.

### D.1.2. Der Einfluß der Erddrehung

Nach dem im vorangegangenen Abschnitt Gesagten sollte man annehmen, daß die Passatwinde reine Nord- bzw. Südwinde sind. Tatsächlich weisen sie sowohl auf der Nord- als auch auf der Südhemisphäre eine Ostkomponente auf. Diese Ostkomponente nimmt zum Äquator hin zu. Sie wird durch die Coriolis-Kraft beschrieben, eine scheinbare Kraft, die ein auf der Erde mitbewegter Beobachter annehmen muß, um die beobachtete Ablenkung erklären zu können. Vom Weltall aus betrachtet, ergibt sich die Ostkomponente einfach dadurch, daß sich die Erde unter der nach Süden strömenden Luft nach Osten hin dreht (siehe Abbildung 4.3).

Berechnet man die Größe der Ablenkung durch die Coriolis-Kraft, so erhält man viel größere Ablenkungen als tatsächlich vorkommen, da die Reibung der Luft an der Erdoberfläche einer Beschleunigung durch die Coriolis-Kraft entgegenwirkt. Die Luft erhält also einen Drehimpuls, der einer Drehung nach Osten entspricht.

Der Drehimpuls bleibt beim Aufstieg der erwärmten Luft über dem Äquator erhalten. In der polwärts gerichteten Strömung unter der Tropopause verringert sich der Drehimpuls wieder. Da aber diese Strömung in einem größeren Abstand zur Erdoberfläche erfolgt, ist der abbremsende Effekt kleiner als die Beschleunigung an der Erdoberfläche. So kommt es in den Subtropen und in den gemäßigten Breiten zu starken Westwinden, da der Drehimpuls auch auf die Ferrel-Zone übertragen wird. Verglichen mit der Umfangsgeschwindigkeit der Erde am Äquator von 1.700 km/h ist die mittlere Geschwindigkeit der Westwinde von etwa 30 km/h jedoch sehr gering.

In Abbildung 4.4 ist ein Meridionalschnitt gezeigt, der die mittlere Windgeschwindigkeit zur Zeit der Sonnenwende darstellt. Man erkennt, daß die Windgeschwindigkeit mit der Höhe stark zunimmt. In der Stratosphäre weisen die Winde auf der Winterhemisphäre nach Westen, während auf der Sommerhemisphäre eine etwa gleich große ostwärts gerichtete Strömung vorherrscht. Diese saisonal unterschiedlichen Strömungsrichtungen lassen sich durch unterschiedliche Erwärmungen erklären : Die äquatoriale Tropopause und die unterere Stratosphäre sind sehr kalt. Im Sommer wird polwärts die Stratosphäre erwärmt. Die aus dem Temperatur- und Dichteunterschied resultierende polwärts gerichtete Strömung erhält durch die Coriolis-Kraft eine starke Ostkomponente. Im Winter fehlt die Sonneneinstrahlung und die polare Stratosphäre wird kälter als die äquatoriale. Entsprechend ändert auch die meridionale Strömung und mit ihr die zonale das Vorzeichen.

In Abbildung 4.4 sind auch die ostwärtsgerichteten Passatwinde in der Troposphäre zu erkennen.

### **D.1.3. Der Monsun**

Land und Gewässer besitzen ein unterschiedliches Absorptionsvermögen für die eingestrahlte Sonnenenergie. Und da das Absorptionsvermögen der Emission entspricht, geben sie auch die aufgenommene Energie unterschiedlich schnell wieder ab. Wasser reflektiert die Sonnenenergie ziemlich stark, es hat also einen geringen Absorptionsgrad. Das Land dagegen erwärmt sich bei Sonneneinstrahlung schnell, gibt aber die aufgenommene Energie ebenso schnell wieder in Form von Wärmestrahlung ab.

Dieses Verhalten kann besonders bei schönem Wetter an der Küste, aber auch an größeren Binnenseen beobachtet werden (Abb. 4.5). Am Tage erwärmt sich das Land, während das Gewässer eine Albedo von 0,6 bis 0,9 bei ruhiger See besitzt und damit kaum Energie aufnimmt. Dadurch entsteht ein Temperaturgefälle von dem kälteren Wasser zum wärmeren Land. Über dem Land steigt die erwärmte Luft empor, es entsteht ein lokales Tiefdruckgebiet, das von dem Gewässer her Luft anzieht. Es herrscht also tagsüber ein Seewind. Nachts gibt das Land seine Energie sehr viel schneller ab als das Wasser. Damit dreht sich das Temperaturgradient um und es entsteht ein Landwind. Dem lokalen Tiefdruckbereich an der Landoberfläche entspricht in größeren Höhen ein Hochdruckgebiet und umgekehrt.

Diesem lokalen Phänomen entspricht im globalen Maßstab das Monsunsystem. Selbstverständlich folgt dabei das System Ozean/Kontinent nicht dem Tagesgang der Sonne, dazu ist es viel zu träge. Der Wechsel der Jahreszeiten bewirkt jedoch ein ganz ähnliches Verhalten. Im asiatischen Raum liegt der Ozean im tropischen Gürtel, während der Kontinent nördlicher liegt. Im Nordsummer steht die Sonne über den Landmassen und erwärmt diese. Aufgrund des geringeren Absorptionsvermögens erwärmt sich der Ozean weniger stark. Das Temperaturgefälle ruft daher einen nordwärts gerichteten Wind hervor. Durch die Erddrehung erhält dieser Wind eine Ostkomponente. Im Winter steht dann die Sonne über dem Ozean und das Land erhält weniger Sonnenenergie, kühlt also ab, wodurch ein südwärts gerichteter Wind bewirkt wird, der ebenfalls durch die Erddrehung eine Ostkomponente aufweist.

Da der Nordost-Monsun feuchte Meeresluft nach Asien transportiert, bringt er den notwendigen Regen für das Land mit. Der winterliche Südost-Monsun ist jedoch extrem trocken, so daß während dieser Zeit kaum Regen fällt. Die Trägheit des Systems bringt dabei eine Zeitverschiebung mit sich, die bewirkt, daß die Regenzeit z.B. in Indien erst im August einsetzt, während der Mai noch extrem trocken ist.

#### **D.1.4. Der winterliche Polarwirbel**

Ein Phänomen, das für das Verständnis des Ozonabbaus über den Polgebieten der Erde notwendig ist, ist die Wirbelbildung über der Arktis bzw. Antarktis im jeweiligen Winter in der Stratosphäre.

Obwohl über den Tropen das meiste Ozon durch Photolyse von Luftsauerstoff erzeugt wird, ist die Ozonschicht über den Polgebieten doch größer als über den Tropen. Dies liegt daran, daß das Sonnenlicht nicht nur für den Ozonaufbau, sondern auch für seinen photolytischen Abbau verantwortlich ist. Durch Transport kommt das Ozon in die Polarregionen, wo seine Lebensdauer durch das fehlende Licht stark erhöht wird, und damit auch die Konzentration von  $O_3$  ansteigt. Durch diese Vorgänge baut sich um die Polargebiete ein Ozongürtel auf.

Da aber das Ozon der Stratosphäre für die Erwärmung der Luftschichten verantwortlich ist, weil es Sonnenenergie in Wärme verwandelt, kommt es zu saisonal unterschiedlicher Erwärmung der polaren Stratosphäre. Dies ist schematisch in der Abbildung 4.6 dargestellt.

Im Sommer strahlt die Sonne bis in die Polargebiete, wodurch die Umwandlung von Photonenenergie über die Ozonphotolyse in Wärme stattfinden kann. Die sommerliche Stratosphäre ist also über den Polarregionen warm und über den Tropen, wo weniger Ozon vorhanden ist, kalt. Die Zirkulation bewirkt damit eine Aufwärtsbewegung der Luft über dem Sommerpol. Es ergibt sich die großräumige Zirkulation, die in der Abbildung 4.2 dargestellt ist.

Im Winter erreicht die Sonnenstrahlung die Polgebiete nicht und die Temperatur sinkt ab. Entsprechend ergibt sich eine Abwärtsbewegung der Luft über dem Pol. Über der Ferrel-Zone gibt es aber wieder viel Ozon und auch Licht, so daß in dieser Zone die Temperatur wieder steigt. Die so hervorgerufene Polzelle der Stratosphäre ist sehr ausgeprägt, da etwa über den Wendekreisen ein starker Temperaturgradient auftritt. Aufgrund der Erddrehung erhält die Luftbewegung eine Westkomponente, so daß sich in der Horizontalebene ein Wirbel ausbildet, der zum Äquator hin aufgrund des starken Temperaturgradienten streng begrenzt ist. Ein solcher Wirbel ist in der Abbildung 4.7 in Höhenschritten dargestellt.

#### **D.1.5 Die turbulente Diffusion**

Neben den bisher besprochenen globalen Strömungen gibt es noch weitere, die mehr regionalen oder sogar nur lokalen Charakter haben.

Nicht nur die unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Land und See führen zu kleinräumigen Zirkulationen, auch die unterschiedliche Albedo, z.B. zwischen bebauten

Städten und unbebauten Wiesen und Feldern, führt zu weiteren Luftbewegungen, wie der Thermik.

Aufgrund der Absorption des Sonnenlichts am Erdboden haben wir direkt über der Oberfläche eine weitere Schichtung, die als Planetare Grenzschicht bezeichnet wird. Diese Planetare Grenzschicht ist jedoch nicht homogen, sondern zeigt einen ausgeprägten Tagesgang (Abbildung 4.8).

Bei Sonnenaufgang erwärmt sich der Boden und die unmittelbar über ihm liegende Luftschicht. Die Schichtung einer wärmeren unter einer kälteren Luft ist jedoch instabil, es kommt zu Turbulenzen. Im Laufe des Tages wird dann diese turbulente Schicht oder „Mischungsschicht“ immer mächtiger und die Turbulenz nimmt ebenfalls zu. Das Maximum der Turbulenz ist etwa um 16 Uhr erreicht. Danach kühlt der Boden langsam ab, und es entsteht eine stabile Schichtung von kälterer Luft unter wärmerer. Diese stabile Schicht wächst jedoch während der Nacht nicht besonders stark. In der darüberliegenden Schicht verbleibt ein Rest der Turbulenz, der bewirkt, daß diese Restschicht ebenfalls gut durchmischt wird.

Das Verhalten der bodennahen Schicht ist noch einmal in Abbildung 4.9 dargestellt. Der "Eddydiffusionskoeffizient" ist ein Maß für die Turbulenz in der Atmosphäre. Er wurde am Anfang dieses Kapitels definiert. Dieser hier aufgetragene Koeffizient der Vertikalkomponente spiegelt die Möglichkeit zur Durchmischung der unteren Schichten wider. Er folgt dem oben beschriebenen Verhalten der Mischungsschicht.

Eine andere Aufteilung der Planetaren Grenzschicht ist in der Abbildung 4.10 dargestellt. Bei dieser Einteilung wird besonders die Horizontalkomponente der Advektion berücksichtigt. Da die Rauigkeit der Erdoberfläche für eine Ablenkung der Winde sorgt, muß sich die Richtung vom Erdboden zur freien Troposphäre hin ändern. Diese Änderung geschieht in der Ekman-Schicht. In der Prandl-Schicht macht sich die Änderung der Windrichtung noch nicht bemerkbar, hier tritt jedoch der größte Gradient in der Windgeschwindigkeit auf.

Von der Planetaren Grenzschicht hebt sich deutlich die darüberliegende "freie Troposphäre" ab. Während die obere Grenze der Mischungsschicht nur bedingt einen Austausch mit der über ihr liegenden Luft zuläßt, ist der Austausch zwischen der freien Troposphäre und der Restschicht sehr viel größer. Nur wenn die Mischungsschicht bis in die freie Troposphäre reicht, können die dort herrschenden stärkeren Winde die Belastung der bodennahen Schicht großräumig verteilen. Erreicht die Mischungsschicht die freie Troposphäre nicht, können die Substanzen, die am Boden emittiert wurden, nicht großräumig verteilt werden und es kommt zu einer Smogsituation. Besonders bei geringen Luftbewegungen kann dann in einer

"Dunstglocke" über einem Ballungsgebiet die Konzentration von Schadstoffen soweit anwachsen, daß es zu einer gesundheitlichen Gefährdung der Menschen kommt.

Ein weiterer Spezialfall soll hier noch angesprochen werden, da er für die Berechnung der Schadstoff-Ausbreitung in Genehmigungsverfahren herangezogen wird. Es ist dies der Ansatz einer Ausbreitung von Abgasfahnen entsprechend einer Gauß-Verteilung.

Legt man, wie in Abbildung 4.11 gezeigt, das räumliche Koordinatensystem so, daß die x-Achse in Windrichtung zeigt, so ist nur eine Windkomponente zu berücksichtigen. Und da die Diffusion in Windrichtung gegenüber der Advektion zu vernachlässigen ist, brauchen nur die Diffusionen in y- und z-Richtung berücksichtigt werden, für die angenommen wird, daß sie in Form einer Gaußverteilung verlaufen. Die Parameter der Gaußverteilung sind dabei von den Diffusionskoeffizienten und der Zeit abhängig.

Für die angesprochenen Genehmigungsverfahren gibt es eine Matrix der Parameter der Gauß-Funktion

$$y = A \exp[ -b(x-x_0)^2 ] + y_0$$

die die unterschiedlichen Wetterlagen wiedergeben. Durch ein Aufsummieren der gewichteten Rechenergebnisse für die verschiedenen Wetterlagen erhält man dann statistische Kenngrößen, die für die Beurteilung des Genehmigungsantrags herangezogen werden. Leider ist dieses einfache Verfahren nur auf inerte Stoffe und primär-emittierte Substanzen, die nach Reaktionen 1. Ordnung abgebaut werden, anwendbar. Für Sekundärstoffe und andere Luftkomponenten, deren Abbaugeschwindigkeit komplexer von der Zeit abhängt, müssen aufwendigere Rechenverfahren verwendet werden.

### **D.1.6. Regenfronten**

Da im Praktikum Regenwasser zur Analyse gesammelt wird, soll hier ein kurzer Exkurs in das Auftreten von Niederschlag in Mitteleuropa folgen.

Niederschlag entsteht immer dann, wenn feuchte, warme Luft aufsteigt und sich dabei abkühlt. Wird der Taupunkt unterschritten, so kondensiert der Wasserdampf an den CN-Partikeln (condensation nuclei). Ist der Auftrieb des Luftpakets stark genug, um größere Höhen, d.h. tiefere Temperaturen zu erreichen, so gefriert das Wolkenwasser. Dies muß jedoch nicht unbedingt zu Schnee auf der Erde führen, da die fallenden Eistropfen oder Schneeflocken in den wärmeren, unteren Schichten der Troposphäre schmelzen können.

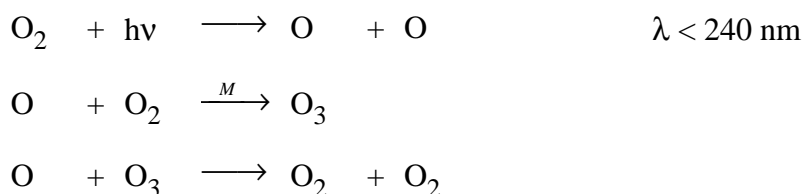
Der Auftrieb der warmen Luft kann einmal durch die Topographie bedingt sein. Beim Anströmen von Berg- oder Gebirgshängen, wird die Luft zum Aufstieg gezwungen und regnet gegebenenfalls ab. Dieser meist stationäre Niederschlag wird als Steigungsregen bezeichnet.

Ähnliche Verhältnisse treten auf, wenn feuchte, warme Luft gegen kalte Luftmassen strömt (Warmfront). Auch dann wird die warme Luft gezwungen, über der kalten aufzusteigen. Da dieser Aufstieg über große Entfernungen erfolgt, bildet sich meist nur ein leichter, aber länger anhaltender Regen und zwar vor der Bodenwarmfront. Dabei bilden sich zuerst leichte Wolken weit vor der Warmfront, nämlich dort, wo die Kondensation beginnt. Diese Bewölkung wird immer stärker, bis endlich der Regen fällt (Abbildung 4.12).

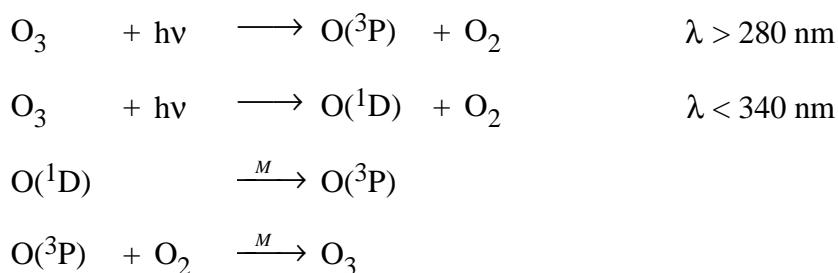
Bei einer Kaltfront, wenn anströmende kalte Luft wärmere verdrängt, steigen die warmen (und feuchten) Luftmassen sehr schnell auf. Es bildet sich ein heftiger, aber meist nicht langandauernder Niederschlag, teilweise auch Gewitter. Der Regen setzt dabei mit dem Durchzug der Bodenkaltfront ein, wie das in Abbildung 4.12 dargestellt ist.

## D.2. Die Chemie des stratosphärischen Ozons

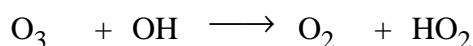
1930 hatte Sidney Chapman eine Hypothese aufgestellt, die erklären konnte, wie es zu einer stratosphärischen Ozonschicht kommt. Er hatte folgende Reaktionen angenommen:

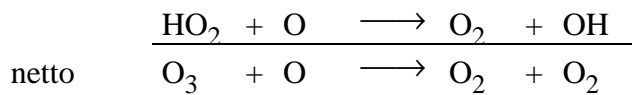


Da Ozon im UV-C-Bereich des Sonnenspektrums absorbiert, kommt es außerdem zu folgendem Null-Zyklus, bei dem Sonnenenergie in Wärme umgewandelt wird:

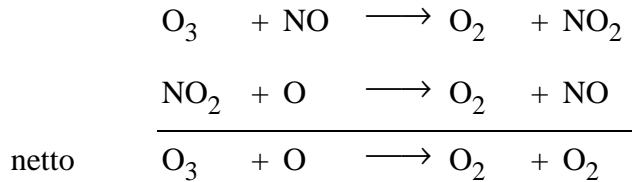


Mit diesem Reaktionssystem errechnet man ein maximales Ozon-Mischungsverhältnis von 17 ppm in 36 km Höhe (Abb. 1.6). Tatsächlich liegt das Ozonmaximum jedoch bei 6-8 ppm in 30 km Höhe, wie man mit Ballonmessungen nachgewiesen hat. Es mußte also nach Reaktionen gesucht werden, die die Ozonkonzentration in der Stratosphäre verringern. Im Jahre 1950 nahmen Bates und Nicolet die Wasserchemie mit in das Reaktionssystem des stratosphärischen Ozons auf. Damit wurde ein katalytischer Ozonabbau möglich, der jedoch auch noch nicht ausreichte, um die Ozonschicht quantitativ zu erklären.



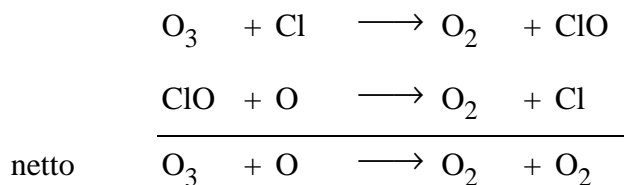


Es dauerte weitere 20 Jahre, bis 1969 von Crutzen und Johnston ein weiterer katalytischer Abbau des Oozons entdeckt wurde. Sie führten die Chemie der Stickoxide ein:

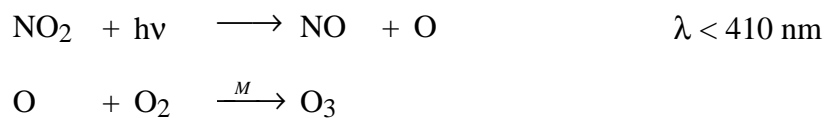


Damit war es etzt möglich, das gemessene Ozonprofil richtig vorherzusagen (siehe Abbildung 1.6).

Die Chemie des stratosphärischen Chlors, die ebenfalls zu einem katalytischen Ozonabbau führt, wurde 1974 von Cicerone und Stolarski in die Modelle eingeführt, nachdem Rowland und Molina den entscheidenden Anstoß gegeben hatten.

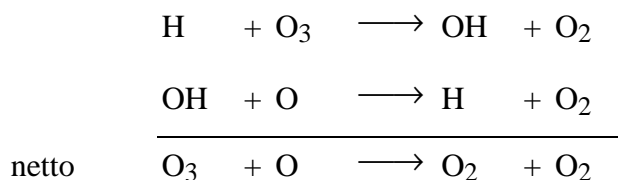


In Abbildung 4.13 ist der Reaktionszyklus des stratosphärischen Ozons noch einmal zusammengefaßt. Neben der photolytischen Zersetzung des Luftsauerstoffs existiert in der unteren Stratosphäre eine weitere Quelle für das Ozon, die Photodissoziation von  $\text{NO}_2$ :

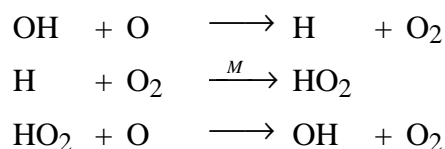


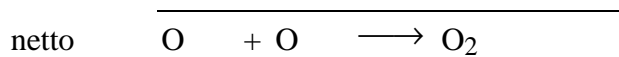
Die Senke für die Sauerstoffspezies O und  $\text{O}_3$  ist immer das Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$ .

In der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre treten noch weitere katalytische Zyklen auf, die zum Ozonabbau führen, eine davon ist



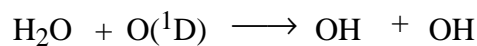
Da für diesen Zyklus H-Atome in genügend großer Konzentration vorliegen müssen, tritt dieser Zyklus erst oberhalb von 55 km Höhe auf. In noch größeren Höhen wird der folgende Zyklus aktiviert:



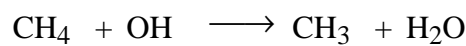


Auch in der Troposphäre treten weitere Reaktionszyklen auf, die jedoch später behandelt werden sollen.

In den bisher besprochenen Reaktionen treten die Radikalpaare OH/HO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub> und Cl/CIO auf. Diese Radikale müssen aus Vorläufersubstanzen in der Stratosphäre gebildet werden, da ihre Lebensdauer so kurz ist, daß ein Eintrag aus Troposphäre nicht in Frage kommt. Die Wasserstoffoxide werden aus der Reaktion von Wasserdampf mit dem metastabilen O-Atom O(<sup>1</sup>D) gebildet:



Das O(<sup>1</sup>D) kommt dabei aus der Ozonphotolyse, wie weiter oben bereits angeführt wurde. Der benötigte Wasserdampf muß in der Stratosphäre gebildet werden, da die kalte Tropopause (~ 200 K) wie eine Kühlfalle wirkt und der troposphärische Wasserkreislauf, der in Kapitel C.6 besprochen wurde, vom stratosphärischem Kreislauf getrennt ist. Die wichtigste Wasserdampfquelle der Stratosphäre ist die Oxidation von Methan, die durch die Reaktion mit OH-Radikalen eingeleitet wird:

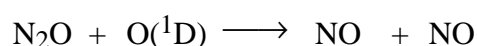


Im Verlauf der weiteren Reaktionskette bis zum CO und CO<sub>2</sub> wird das OH-Radikal wieder zurückgebildet, es wirkt also auch hier als Katalysator.

Methan ist in der Troposphäre praktisch inert, da die Lebensdauer der Reaktion mit OH so groß ist, daß der größte Teil des am Erdboden emittierten CH<sub>4</sub> bis in die Stratosphäre gelangen kann.

Die Quellen des Methans sind in Abbildung 4.14 zusammengestellt. Als wesentliche Quelle ist hier die Bildung von Methan durch Bakterien unter anaeroben Bedingungen zu nennen. Die entsprechenden natürlichen Quellen sind somit die Feuchtgebiete der Erde, die Ozeane und die Verdauungstrakte von Tieren, z.B. von Insekten. Die anthropogenen Quellen sind Reisfelder, die Tierhaltung, Deponien und Kläranlagen. Neben der bakteriellen Methanbildung entsteht Methan auch bei der Verbrennung von Biomasse und bei der Gewinnung fossiler Energieträger.

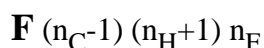
Die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> der Stratosphäre können ebenfalls nicht direkt aus anthropogenen Quellen stammen, sie werden vielmehr in der Stratosphäre analog zu den Wasserstoffoxiden aus Lachgas gebildet:



Die Quellen des  $N_2O$  sind in der Abbildung 4.15 zusammengestellt.  $N_2O$  entsteht wie bereits erwähnt, hauptsächlich im biologischen Stickstoffkreislauf (s. Abb. 2.8). Außer aus biologischen Quellen wird  $N_2O$  auch bei Verbrennungsprozessen neben  $NO$  und  $NO_2$  in deutlich geringerem Ausmaß freigesetzt. In der industriellen Produktion von Salpetersäure (Düngemittel) und Fettsäuren (Seife etc.) entsteht als Nebenprodukt ebenfalls Lachgas.

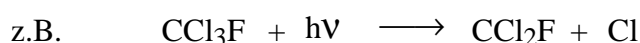
Das stratosphärische Chlor entstammt, wie in Abbildung 4.16 gezeigt, heute im wesentlichen aus anthropogenen Quellen. Als natürliche Quellen von FCKW sind nur die Schelfgebiete bekannt, aus denen  $CH_3Cl$  in die Atmosphäre entweicht. Daneben wird bei Vulkaneruptionen  $HCl$  und in geringem Maße auch  $Cl_2$  emittiert. Beide Gase sind jedoch sehr gut wasserlöslich und kondensieren mit dem in viel größeren Mengen emittierten Wasserdampf aus. 85% des stratosphärischen Chlors stammte 1995 aus anthropogenen Quellen, wobei die Quellstärken von  $CCl_4$ ,  $CCl_3F$ ,  $CCl_2F_2$  und  $CF_3CCl_3$  abnehmen und die der beiden Ersatzstoffe  $CHF_2Cl$  und  $CH_3CCl_3$  zunehmen.

[ Die FCKW werden häufig auch in folgender abgekürzter Form geschrieben:



also für  $CCl_3F$  wird F11, oder für  $CCl_2F_2$  wird F12 geschrieben. F134 ist damit  $C_2H_2F_4$ , wobei die Isomere durch kleine Buchstaben a,b,c unterschieden werden.]

Die FCKW werden in der Stratosphäre photolytisch angegriffen



In Abbildung 4.17 sind die Absorptionsspektren einiger FCKW aufgetragen. Sie absorbieren alle unterhalb von 300 nm, also in einem Bereich, in dem das Sonnenlicht nur in geringem Maß in die Atmosphäre eindringt. Nur im Bereich zwischen 200 und 220 nm, dem stratosphärischen Fenster dringt das Licht tiefer in die Atmosphäre ein und damit können die FCKW bereits in der unteren Stratosphäre abgebaut werden. Oberhalb von 30 km steigt jedoch der Photonenfluß schnell an, so daß praktisch alle FCKW unterhalb von 40 km zerstört werden.

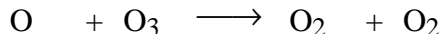
Die bei der Photolyse entstehenden Radikale reagieren sehr schnell weiter und letztendlich wird  $Cl$ ,  $ClO$  und  $HCl$  gebildet. Das F-Atom wird aus dem Reaktionssystem entfernt, indem es irgendwo ein H-Atom abstrahiert und das inerte  $HF$  bildet.

Neben den chlorierten Verbindungen wurden im zunehmenden Maße auch bromierte Kohlenwasserstoffe (Halone) in die Atmosphäre entlassen. Halone haben dabei ein etwa

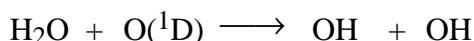
zehnmal höheres Ozonzerstörungspotential (ODP) als die FCKW, da die Bindungsenergie des Bromwasserstoffs geringer ist als die von HCl. Ein noch größeres ODP haben die Jodverbindungen. Da das Hauptquellgas CH<sub>3</sub>I jedoch nur eine Lebenszeit von 4 Tagen gegenüber dem Angriff durch OH-Radikale besitzt, wird es in der Troposphäre abgebaut und gelangt nicht in die Stratosphäre. Darüberhinaus sind die natürlichen Halogenverbindungen CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br und CH<sub>3</sub>I gut wasserlöslich und werden schnell ausgegnet. Sowohl die Brom- als auch die Jodchemie sind analog der Chlorchemie der Stratosphäre.

Im folgenden soll die Höhenabhängigkeit der Ozonchemie der freien Troposphäre und der Stratosphäre besprochen werden. In Abbildung 4.18 sind die Beiträge der einzelnen Ozon-Produktionen aufgetragen. Bis zu 35 km Höhe überwiegt die O<sub>3</sub>-Produktion durch die Photolyse der Stickoxide, hauptsächlich NO<sub>2</sub>. Oberhalb von 40 km Höhe erst wird die Sauerstoffphotolyse dominant, während die Photolyse von ClO weniger als 10% zur Gesamtproduktion beiträgt.

Die Destruktionen von Ozon sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Am meisten trägt der katalytische Abbau durch Stickoxide zur Ozonzerstörung bei, gefolgt vom katalytischen Zyklus durch Chlor und Chloroxid. Wie bereits oben erwähnt, tritt die HO<sub>x</sub>-Chemie oberhalb von 50 km in den Vordergrund, während die unkatalysierte Reaktion



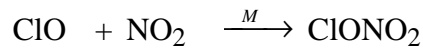
nur wenig zum Ozonabbau beiträgt. In der Troposphäre trägt die OH-Bildung aus Wasserdampf



in nicht zu vernachlässigendem Maße zur Ozondestruktion bei. Das kommt noch deutlicher heraus, wenn man die Nettodestruktion (Abb. 4.20) aufträgt. Dann ist der Verlust durch die OH-Bildung in der Troposphäre dominant, da die Stickoxide bis fast 40 km Höhe Ozon aufbauen. In der Troposphäre überwiegt die Ozonproduktion durch NO<sub>x</sub> alle Abbaumechanismen, so daß erst oberhalb von 17 km Ozon zerstört wird.

Nun kann man jedoch aus den Kurven der Abbildungen 4.18 bis 4.20 nicht unmittelbar auf die Beeinflussung der Ozonkonzentration bei Erhöhung der Konzentration der einzelnen Radikalklassen schließen, da in diese Darstellung der Einfluß der Reservoirgase nur mittelbar eingeht. Hierfür sind vielmehr Sensitivitätsstudien notwendig, wie sie beispielhaft in Abbildung 4.21 dargestellt sind. Hier sind die Änderungen der Ozonkonzentration bei Erhöhung der Radikalkonzentrationen um 10% aufgetragen. Bei Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Konzentration wird fast überall die Ozonkonzentration erhöht. Die Erhöhung der HO<sub>x</sub>-

Konzentration führt dagegen in der gesamten Atmosphäre bis 50 km zu einer Ozonzerstörung. Aufgrund der Bildung des Reservoirgases ClONO<sub>2</sub>



bewirkt eine Erhöhung der Chlorkonzentration in der Troposphäre eine Erhöhung der Ozonkonzentration. Da diese Reaktion jedoch druckabhängig ist, ist sie in der Stratosphäre weniger effizient und dort überwiegt die katalytische Ozonzerstörung.

### D.3. Beobachtungen des Ozontrends

Obwohl die Ozonchemie in fast allen Einzelheiten gut bekannt ist, ist es dennoch äußerst schwierig, einen Trend in der Ozonkonzentration oder der Säulendichte des Ozons zu beobachten. Dies wird in Abbildung 4.22 dargestellt. Aufgrund der Transporteffekte und des Jahresgangs ist die Ozonsäulendichte extrem variabel, so daß Trends in der Größe von wenigen Prozent erst aus langen Beobachtungsreihen erkennbar werden. Die jahreszeitliche Schwankung des Gesamtozons beträgt etwa 120 Dobson oder 30% des Mittelwerts. Auch die Schwankungen von Tag zu Tag können besonders im Winter und Frühjahr fast ebenso groß sein. Im Sommer ist die Stratosphäre stabiler und entsprechend nimmt die Variabilität der Ozonsäulendichte ab.

Dennoch kann aus langfristigen Beobachtungsreihen ein Ozontrend abgeleitet werden. In Abbildung 4.23 sind die Abweichungen der Monatsmittelwerte der Jahre 1980 bis 1994 aufgetragen. Dargestellt sind die Beobachtungen durch das Netz von Dobson-Stationen im Bereich zwischen 50° N und 60° S. Aus dieser Darstellung ist ein Trend von etwa 4% pro Dekade abzuleiten.

Diese Abnahme des Ozons ist auch in Einzelmessungen zu erkennen. Abbildung 4.24 zeigt ein mittleres Sommerprofil über dem Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (48° N) für die Jahre 1968 und 1994. Die Abnahme des stratosphärischen Ozons und die Zunahme in der Troposphäre sind signifikant. Auffällig ist hier, daß der Ozonschwund offensichtlich nur in der unteren Stratosphäre unterhalb von 25 km stattfindet. Dies steht im Widerspruch zu Modellrechnungen, die eine maximale Ozonabnahme oberhalb von 35 km Höhe voraussagen. In diesem Höhenbereich liegen jedoch praktisch keine verwertbaren Meßdaten vor. Vermutlich ist die Ozonabnahme in der mittleren Stratosphäre durch heterogene Prozesse hervorgerufen, die in die Modellrechnungen nicht eingegangen sind.

Aus den Satellitenbeobachtungen seit 1978 kann man auch die Breitenabhängigkeit der Abnahme des Gesamtozons ableiten. Dies ist in der Abbildung 4.25 aufgetragen. Da die Abnahme des Ozons auch von der Jahreszeit abhängt, sind die Werte in % pro Dekade auch nach Jahreszeiten sortiert. Im Winter und Frühjahr ist der Ozonschwund am größten. Dies gilt sowohl für die Nord- als auch für die Südhemisphäre. In den Tropen wird nur ein nicht signifikanter Ozonschwund von weniger als 2% pro Dekade gefunden. Zu den Polen hin nimmt der Ozonschwund zu, wobei dieser Trend in der Südhemisphäre stärker ist als auf der Nordhälfte der Erde.

#### **D.4. Auswirkung des Ozonschwunds**

Zum Abschluß der Betrachtungen zum globalen Ozonschwund soll noch auf die Auswirkung der Ozonabnahme eingegangen werden. Als Faustregel gilt: Eine Abnahme der Ozonsäulendichte um 1% bewirkt eine Zunahme des UV-B-Photonenflusses um 2%. Bei 60° N ergibt dies eine Erhöhung des schädlichen UV-B-Strahlungsflusses um 12% pro Dekade. Diese Zunahme ist jedoch mit der Zunahme des Strahlungsflusses zu vergleichen, dem man unter normalen Bedingungen ausgesetzt ist. In Abbildung 4.26 sind die Jahresgänge des UV-B-Flusses für 68° N (Kiruna), 50° N (Mainz) und 28° N (Las Palmas) dargestellt. Wenn man aus Deutschland in die Subtropen fährt, setzt man sich im Sommer einer 30% höheren UV-B-Belastung aus.

In Abbildung 4.27 ist der Jahresgang des UV-B-Flusses für Berlin und für die Zugspitze aufgetragen. Für jeden Ort wurden zwei Rechnungen durchgeführt: Einmal mit der heutigen Ozonkonzentration und einmal mit einem reduzierten Ozongehalt der Atmosphäre. Dabei wurde im Winter die Ozonkonzentration um 10% und im Sommer um 5% gesenkt. Aus dieser Abbildung wird deutlich, daß beim Bergsteigen die zusätzliche UV-B-Belastung größer ist als die durch die Reduktion des Ozons zu erwartende Belastung. Außerdem zeigt sich, daß auch ein Auftreten eines "Ozonlochs" über Mitteleuropa im Frühjahr noch nicht zu UV-B-Belastungen führt, die an die Einstrahlung im Sommer herankommt. Bei dieser Betrachtung wurde allerdings außer Acht gelassen, daß u. U. die Pflanzenschößlinge empfindlich auf den Anstieg der UV-B-Strahlung reagieren können.

## D.5. Das Ozonloch über der Antarktis

Im Jahr 1985 veröffentlichten die beiden Polarforscher S. Chubachi aus Japan und Joe Farman aus England Ozonmessungen, die zeigten, daß im Oktober über der Antarktis ungewöhnlich niedrige Ozonkonzentrationen vorherrschen. Während Chubachi es jedoch mit einem Poster auf einer Ozonkonferenz in Griechenland bewenden ließ, zeigten Farman und Koautoren, daß den von Jahr zu Jahr niedrigeren Werten für die Ozonsäulendichte (Abb. 4.28) eine Zunahme der FCKW-Konzentration in der Atmosphäre entspricht. Auch das TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) an Bord des 1978 gestarteten Satelliten NIMBUS 7 zeigte diesen Trend auf, der sich bis heute fortgesetzt hat. Aus den Satellitenbeobachtungen kann die räumliche Verteilung des Gesamtozons abgeleitet werden, die in Abbildung 4.29 dargestellt ist. In dieser Abbildung ist einmal zu erkennen, daß im Laufe der Beobachtungszeit immer weniger Ozon im Oktober über der Antarktis gemessen wird, und daß die Fläche, die dieses temporäre Ozonminimum einnimmt, sich im Laufe der Zeit ausdehnt. Diese Ausdehnung der Fläche, für die die Ozonkonzentration geringer als 200 Dobson ist, ist noch einmal in der Abbildung 4.30 dargestellt. Hier ist insbesondere zu erkennen, daß das Ozonminimum immer früher nach dem antarktischen Winter auftritt.

In einem ausführlichen Übersichtsartikel hatte Dobson 1960 auch den Jahresgang des Gesamtozons über der britischen Antarktis-Station Halley Bay veröffentlicht (Abb. 4.31). In diesem Jahresgang, der die Messungen der Jahre 1957 bis 1959 enthält, ist kein Anzeichen dafür zu erkennen, daß im Südfrühling ein Ozonminimum auftritt. Die Ozonsäulendichte steigt vielmehr vom August bis Dezember kontinuierlich an, so wie man es aufgrund der zunehmenden Sonneneinstrahlung erwartet.

Das Aufregende an dem temporär auftretenden Ozonminimum über dem Südpol war für die Atmosphärenforscher, daß keine Theorie so niedrige Ozonwerte erklären konnte. Es wurde sehr bald erkannt, daß dieses Phänomen mit dem Polarwirbel, der sich im Winter ausbildet und bis zum November erhalten bleibt, zusammenhängen muß. Außerdem wurde auch festgestellt, daß während der Dauer des Polarwirbels die optische Dichte der Stratosphäre über der Antarktis stark anwächst, was auf PSC (Polar Stratospheric Clouds) zurückzuführen ist (Abb. 4.32). Diese Perlmutterwolken bilden sich immer dann, wenn die Temperaturen so niedrig werden, daß sich Eispartikel bilden. Da die Stratosphäre sehr trocken ist, geschieht dies erst, wenn die Temperaturen unter 193 K absinken.

Zur Erklärung der starken Abnahme des Ozons im antarktischen Frühjahr wurde zuerst angenommen, daß sich die Luft innerhalb des Polarwirbels während der Polarnacht stark

abkühlt. Wenn die Sonne dann wieder aufgeht, erwärmen sich die Luftmassen rasch wieder. Diese Erwärmung wird durch die PSC begünstigt, da diese das Sonnenlicht stark absorbieren. Die erwärmte Luft steigt auf und durch das Nachströmen troposphärischer ozonarmer Luft kommt es zu einer Abnahme des Ozongehalts der Atmosphäre. Diese Theorie, die eine natürliche Ursache für die Ozonabnahme bedeutet hätte, wurde insbesondere durch K.-K. Tung und Kollegen im Jahr 1985 entwickelt. Auch den mit den Jahren größer werdenden Ozonschwund konnten sie über die Dynamik der Atmosphäre erklären, da die Temperatur der Ozeane sich etwa mit einer Frequenz von 30 Jahren ändert. Da die Meerestemperatur ein wesentlicher Faktor für die Dynamik der Atmosphäre ist, vermutete man einen Zusammenhang mit der Stärke des Polarwirbels und den winterlichen Temperaturen der in ihm eingeschlossenen Luft.

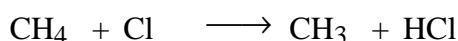
Parallel zu dieser Theorie der Erklärung des Ozonminimums durch dynamische Vorgänge wurden auch Theorien entwickelt, die die Ozonabnahme auf chemische Prozesse zurückführen sollten. Aber keine dieser Theorien war schlüssig, alle enthielten Annahmen, für die keine Messungen vorlagen. Daher führten die Amerikaner in den Jahren 1986 und insbesondere 1987 zwei Meßkampagnen durch, die die Ursache für dieses, "Ozonloch" genannte, Phänomen erklären sollten. Während der AAOE-Kampagne 1987 (Airborne Antarctic Ozone Experiment) wurden auch Ballonaufstiege mit Ozonsonden über Halley Bay durchgeführt, die zeigten, daß die Verarmung an Ozon nur im Bereich zwischen 14 und 23 km Höhe auftritt, wie in Abbildung 4.33 dargestellt ist. Ende August, während der Polarnacht, wurde noch ein normales Ozonprofil mit dem für die polare Stratosphäre typischen Maximum bei 19 km gemessen. Zwei Monate später war praktisch die gesamte stratosphärische Ozonschicht verschwunden. Nach dem Zusammenbruch des Vortex Ende November zeigte sich danach wieder das normale Ozonprofil.

Wie bereits im Namen der AAOE-Kampagne angedeutet, wurden 1987 insbesondere Flugzeugmessungen durchgeführt. Dabei wurde eine DC8 in 12 km Höhe und eine ER2 in 20 km Höhe eingesetzt. Da bereits bekannt war, daß der Polarwirbel eine ausschlaggebende Rolle spielt, wurden die Messungen so geplant, daß der Vortexrand angeschnitten wurde. Dabei stellte man fest, daß die Luft im Wirbel arm an Ozon und Stickoxiden, aber reich an Chlormonoxid ist. Besondere Bedeutung für eine schlüssige Erklärung des Ozonlochs kommt dabei den Messungen von J. Anderson et al. zu, die zeigen konnten, daß im Frühjahr eine Antikorrelation von Ozon und ClO auftritt. Im linken Teil der Abbildung 4.34 ist gezeigt, daß während der Polarnacht das ClO im Wirbel gegenüber der globalen Konzentration um mehr als das Hundertfache überhöht ist, während sich für das Ozon kein Unterschied zwischen der

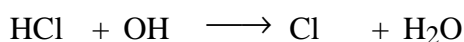
Konzentration innerhalb und außerhalb des Vortex ergibt. Erst wenn die Sonne aufgegangen ist, sinkt die Ozonkonzentration im Wirbel ab (rechter Teil der Abbildung 4.34).

Im Rahmen der AAOE-Kampagne zeigte sich auch, daß im Polarvortex keine für die troposphärische Luft typischen Konzentrationsverhältnisse gefunden wurden. Von U. Schmidt konnte später experimentell gezeigt werden, daß die Luft in einem Polarwirbel nicht ansteigt, sondern absinkt. In der Abbildung 4.35 sind Ballonmessungen des für diesen kurzen Zeitraum inerten Tracer  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  gezeigt. Zu Beginn des Winters (hier der Nordwinter, da die Messungen über Kiruna in Nordschweden innerhalb des Vortex durchgeführt wurden) ist das  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Profil noch identisch mit dem, das über Südfrankreich im November gemessen wird. Im Laufe des Winters sinkt die Luft dann immer mehr ab. Im Januar findet man Mischungsverhältnisse, die eigentlich für Höhen von 30 km typisch sind, bereits in 22 km Höhe. Die Absinkgeschwindigkeit beträgt etwa 3 km pro Monat oder 100 m pro Tag.

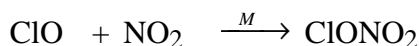
Aus den während den antarktischen Meßkampagnen gewonnenen Befunden haben 1990 dann Crutzen und Arnold eine Theorie entwickelt, die den Ozonverlust auf chemische Prozesse zurückführt. Das entsprechende Reaktionsschema ist in der Abbildung 4.36 skizziert. Die globale Ozonchemie wurde bereits in Abschnitt D.2 besprochen, wobei die Abbaureaktionen der Katalysatoren unerwähnt blieben. Für das Katalysatorenpaar Cl/CIO ist eine der Senkenreaktionen die Bildung von HCl aus Methan und Chlor:



Sind bei Sonnenschein genügend OH-Radikale vorhanden, wird das Reservoirgas HCl teilweise wieder in Cl überführt:

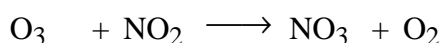


Für das CIO ist das entsprechende Reservoirgas das  $\text{ClONO}_2$ :

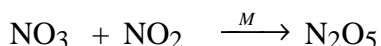


das photolytisch oder durch thermischen Zerfall in die Ausgangssubstanzen zurückgebildet wird.

In der Dunkelheit der winterlichen Polarnacht bleibt das  $\text{NO}_3$ -Radikal, das aus Ozon und  $\text{NO}_2$  gebildet wird:



stabil und reagiert mit  $\text{NO}_2$  zu dem Reservoirgas  $\text{N}_2\text{O}_5$  weiter :



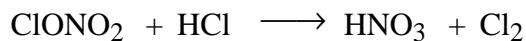
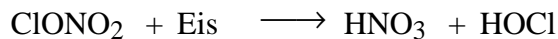
Ein Teil der Stickoxide liegt als  $\text{HNO}_3$  vor, das tagsüber aus der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH gebildet wird:



Sowohl  $\text{HNO}_3$  als auch  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind wasserlöslich und werden vom Sulfat-Aerosol der Stratosphäre aufgenommen.

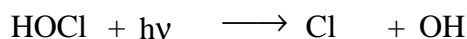
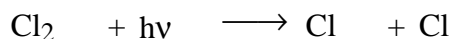
Die tiefen Temperaturen von unter  $-70^\circ\text{C}$  führen dazu, daß der Dampfdruck des Wassers soweit erniedrigt wird, daß selbst in der trockenen Stratosphäre das Sulfat-Aerosol Wasser aufnimmt. Bei  $-80^\circ\text{C}$  gefriert dann das Aerosol. Durch die Wasseraufnahme kann es vorher so stark angewachsen, daß Sedimentation eintreten kann und somit sowohl Wasser als auch Stickoxide aus der Stratosphäre entfernt werden. Hierzu sind allerdings auch für die polare Stratosphäre sehr niedrige Temperaturen erforderlich.

An der kalten Oberfläche des stratosphärischen Aerosols kommt es zu folgenden Reaktionen:

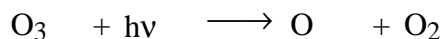


Von den Produkten verbleibt  $\text{HNO}_3$  im Aerosol, während  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HOCl}$  in die Gasphase übergehen. Dadurch werden während der Polarnacht die Reservoorgase  $\text{HCl}$  und  $\text{ClONO}_2$  in die beiden anderen Reservoorgase  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HOCl}$  überführt.

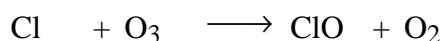
Nach Aufgang der Sonne werden  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HOCl}$  photolysiert und bilden Chloratome



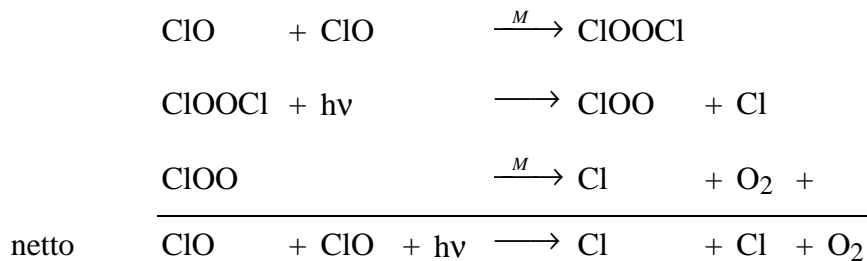
Diese Reaktionen benötigen Licht im UV-A-Bereich, d.h. Licht, das sofort nachdem die Sonne den Horizont überschritten hat, in fast vollständiger Intensität zur Verfügung steht. Das Licht im UV-B und UV-C-Bereich wird auf dem langen Weg durch die Atmosphäre vom Ozon außerhalb des Vortex bereits absorbiert, so daß die Reaktion



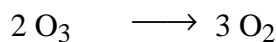
nur mit einem sehr geringen Umsatz abläuft. Damit stehen aber zu Beginn des Frühjahrs noch keine O-Atome zur Verfügung, um beim katalytischen Abbau von Ozon die Cl-Atome aus dem ClO zurückzubilden. Es findet also nur die Reaktion



statt. Damit allein kann aber das Ozon nicht in größerem Umfang abgebaut werden. Da jedoch während des Winters die ClO-Konzentration stark angestiegen ist, wird die Reaktion des ClO mit sich selbst wahrscheinlich genug, um neue Chloratome zurückzubilden.



Somit ergibt sich als Nettoeffekt die Gesamtreaktion



Die katalytische Wirkung der Cl/ClO-Radikale ist im polaren Frühling besonders groß, da zu diesem Zeitpunkt im Vortex praktisch kein NO<sub>2</sub> und HO<sub>2</sub> vorliegt, um die Reservoiregase ClONO<sub>2</sub> und HOCl zu bilden. Erst wenn nach dem Zusammenbruch des Polarwirbels ozon- und stickoxidreiche Luft in das Polargebiet vordringen kann, werden die Reservoiregase wieder produziert.

Das zeitliche Verhalten von HCl und ClONO<sub>2</sub>, sowie des aktiven Chlors ClO<sub>x</sub> (= Cl + ClO + HOCl + Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ClO<sub>2</sub>) ist in Abbildung 4.37 aufgetragen. Im Verlauf des Winters nehmen die Konzentrationen von HCl und ClONO<sub>2</sub> immer dann ab, wenn PSC auftreten. Dadurch erhöhen sich die ClO-, Cl<sub>2</sub>- und HOCl-Konzentrationen (hier zusammengefaßt als ClO<sub>x</sub>). Geht dann die Sonne auf, werden diese Gase innerhalb von 14 Tagen bis drei Wochen in ClONO<sub>2</sub> überführt. Die Reaktion von Cl mit Methan zum HCl verläuft deutlich langsamer, so daß erst nach ein bis zwei Monaten sich die Konzentrationsverhältnisse wie zu Beginn des Winters eingestellt haben.

## D.6. Das arktische stratosphärische Ozon

Ein Vergleich des Jahresgangs der Ozonsäulendichte der Arktis und der Antarktis (Abb. 4.38) zeigt, daß in der winterlichen Nordhemisphäre etwa 30% mehr Ozon vorhanden ist als über der Antarktis im Winter. (Dies ist nicht das „Ozonloch“, denn hier handelt es sich um jedes Jahr wiederkehrende Verhältnisse, während das Ozonloch ein Absinken der Säulendichte unter den erwarteten langfristigen Mittelwert darstellt). Nimmt man hinzu, daß in der Nordhemisphäre sich aufgrund der Quellenverteilung noch etwas mehr Chlor in der Stratosphäre befindet als über dem Südpol, so sollten die chemischen Vorgänge, die zum

Ozonverlust führen, in der winterlichen Hemisphäre ebenfalls ablaufen. Vergleicht man jedoch die Landkarten der Arktis und der Antarktis (Abb. 4.39), so muß man erwarten, daß die Dynamik der Nordhemisphäre sich aufgrund der Verteilung von Ozeanen und Kontinenten anders verhält als im Süden. Während die kreissymmetrische Verteilung auf der Südhemisphäre die Ausbildung eines stabilen Wirbels fördert, wird in der Nordhemisphäre der Polarwirbel eher gestört. Tatsächlich liegt der nördliche Polarwirbel nicht über dem Nordpol, sondern ist nach Süden verschoben, so daß sein Zentrum häufig zwischen Kanada und Rußland liegt. Auch treten in der nördlichen Stratosphäre Temperaturen unter 200 K sehr viel seltener auf als über dem Südpol. Dadurch bedingt gibt es über dem Nordpol auch weniger PSC's.

Trotzdem sollte zumindest die Konditionierung der Stratosphäre für einen verstärkten Ozonabbau auch im Nordvortex auftreten. Daher beschlossen 1988 die Europäer, zuerst Franzosen und Deutsche, die arktische winterliche Stratosphäre zu untersuchen. Auch aus logistischen Gründen war dies einfacher, als mit den Amerikaner bei der Untersuchung der Antarktis zu konkurrieren. Als die ersten Meßkampagnen zeigten, daß auch über der Nordhalbkugel die gleichen chemischen Vorgänge ablaufen, wurde eine große europäische Meßkampagne EASOE (**E**uropean **A**rctic **S**tratospheric **O**zone **E**xperiment) für den Winter 1991/92 geplant. Gleichzeitig führten auch die Amerikaner von Fairbanks in Alaska aus eine zeitlich ausgedehnte Kampagne AASE II (**A**irborne **A**rctic **S**tratospheric **E**xperiment) durch. Während diesen Kampagnen wurden sovieler Erkenntnisse gesammelt, daß sich heute ein klares Bild über die Vorgänge, die zum spätwinterlichen Ozonverlust führen, ergibt. Später sind noch weitere Kampagnen durchgeführt worden, von denen hier nur SESAME (**S**econd **E**uropean **S**tratospheric **A**rctic and **M**idlatitude **E**xperiment) im Winter 1994/95 angeführt werden soll.

Es muß jedoch zuerst noch einmal auf die dynamischen Verhältnisse in der nördlichen Hemisphäre eingegangen werden. Abbildung 4.7 zeigt, wie ausgefranst der Nordvortex ist. Es spalten sich immer wieder Teile des Wirbels ab und an anderen Stellen wird Luft, die sich vorher außerhalb des Wirbels befand, vom Vortex eingeschlossen. Durch diese Einmischung werden die chemischen Vorgänge weniger sichtbar als im Süden, wo der Polarwirbel die kalte Luft räumlich streng begrenzt. In Abbildung 4.40 ist die Lage und die Größe des Nordvortex beispielhaft für die 475 K Potentialfläche (etwa 22 km Höhe) am 20. Januar 1992 dargestellt. Vergleicht man diese Darstellung mit der Temperaturverteilung in Abbildung 4.41, so erkennt man, daß das Kältezentrum sich in diesem Fall nicht im Wirbel befindet. Solche Fälle, wo

Wirbelzentren und Kältezentren nicht identisch sind, treten in der Nordhemisphäre immer wieder auf, sie sind jedoch nicht die Regel.

Da die Luft, die im Wirbel eingeschlossen ist, parallel zu den Wirbelgrenzen umläuft und weil der Wirbel teilweise weit nach Süden, teilweise bis nach Mitteleuropa, verschoben ist, wird ein Luftpaket auch während der Polarnacht immer wieder beleuchtet. Damit treten die Vorgänge, die in der Antarktis erst nach dem Ende der Polarnacht auftreten, über dem Nordpol bereits während des Winters auf.

Diese instabilen dynamischen Verhältnisse machen es sehr schwer, dynamisch bedingte niedrige Ozonwerte von chemisch hervorgerufenen Ozonverlusten zu trennen. Trotzdem wurde während der EASOE-Kampagne zweifelsfrei festgestellt, daß auch über der Nordhemisphäre chemisch bedingte Ozonverluste auftreten. Eine Arbeitsgruppe des Alfred-Wegener-Instituts in Bremerhaven hatte die Idee, die vielen Ozonsondenaufstiege, die im Winter 1991/92 durchgeführt worden waren, daraufhin zu untersuchen, ob zufällig ein Luftpaket zweimal vermessen worden war. Tatsächlich gab es solche Fälle und das Ergebnis ihrer Untersuchungen ist in der Abbildung 4.42 gezeigt. Hier ist die Abnahme des Ozon in Abhängigkeit vom Datum gezeigt. Da die Ozonzerstörung nur unter Mitwirkung von Sonnenlicht stattfinden kann, ist die Ozonabnahme pro Stunde, in der das Luftpaket dem Sonnenlicht ausgesetzt war, aufgetragen. Es ergibt sich genau das Bild, das aufgrund des oben besprochenen Reaktionsmechanismus vorhergesagt wird. Im Januar, wenn die Zeit der Lichteinwirkung zunimmt, setzt der Ozonabbau ein und erreicht Ende Januar sein Maximum. Im Laufe des Februars, wenn sich der Polarwirbel langsam auflöst und die Temperaturen steigen, nimmt der Ozonabbau wieder ab und im März konnte kein Ozonverlust mehr nachgewiesen werden.

Damit wurde klar, daß auch über der Arktis ein Ozonverlust auftritt, der nur dann nicht zu einem "Ozonloch" führt, wenn der Wirbel zusammenbricht, bevor genügend Licht vorhanden ist, um den Ozonabbau in Gang zu setzen. In den Wintern 93/94 und 94/95 war der Wirbel sehr stabil und auch die tiefen Temperaturen hielten bis in den März an. Infolgedessen wurden in diesen Wintern auch über der Arktis Ozonwerte gemessen, die ähnlich niedrig waren wie über der Antarktis im Oktober. Tatsächlich ist seit 1993 auch über der Nordhemisphäre das Phänomen „Ozonloch“ jedes Frühjahr aufgetreten, wie die Abbildungen 4.43 und 4.44 zeigen. Besonders interessant war der Winter 1996/97, da damals der Polarwirbel bis weit in den März hinein erhalten blieb und entsprechend tiefe Temperaturen im Frühjahr auftraten.



## **E. Die Chemie der Troposphäre**

### **E.1. Zur Geschichte der Luftverschmutzung**

#### **E.1.1 Atmosphärische Chemie in vorindustrieller Zeit**

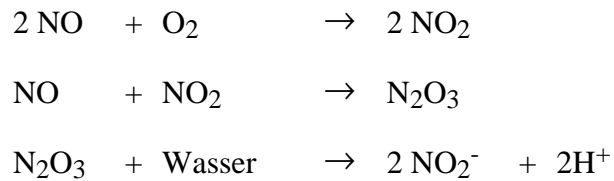
Warum sind Regenschirme schwarz? Wir kennen Schirme aus allen Epochen und Ländern, immer sind sie farbenfroh und häufig mit Motiven verziert. Nur der Regenschirm, der aus dem England des 18. Jahrhunderts zu uns kam, ist schwarz oder dunkelgrau. Im gleichen Zeitraum, in dem der Regenschirm in Mode kam, trugen die Engländerinnen mit Vorliebe gedeckte Kleidung, während auf dem Kontinent helle, farbige Moden vorherrschten und auch bei den Hoffesten, die im Saal stattfanden, trug der englische Adel bunte Kostüme. Nur eben nicht bei den Kleidern, die der Außenluft ausgesetzt wurden. Kann man aus diesem Verhalten etwas über die Luftqualität des damaligen Englands ableiten?

Der Begriff "vorindustrielle Zeit" soll hier nicht sehr einschränkend gebraucht werden. Ich werde auch auf neuere Messungen zu sprechen kommen, aber das Hauptgewicht soll auf die Zeit vor der Industriellen Revolution des 19. Jahrhunderts gelegt werden. Nun ist aber die Zeit der Industriellen Revolution auch der Zeitraum des Umbruchs in den Naturwissenschaften. Erst seit dieser Zeit hat der Mensch gelernt, seine Umwelt auch messend zu erfassen. Kann man dann überhaupt Aussagen machen über die Luftqualität in der Zeit vorher? Kann insbesondere die Art und Menge von Luftverschmutzungen beschrieben werden?

Zur Illustration, wie schwierig damals Messungen der Luftverschmutzungen waren, soll hier auf das Beispiel des ersten gemessenen Höhenprofils der atmosphärischen Chemie eingegangen werden. Vor zweihundert Jahren floh man die Städte, insbesondere London und Paris, und zog im Sommer aufs Land oder in England in die küstennahen Badeorte, die damals in Mode kamen. Aber auch in den ländlichen Gebieten stellte man manchmal fest, daß man "Londoner Luft" atmete, von der man wußte, das sie „krank“ macht. Damals war bereits bekannt, daß die Luft aus einem die Verbrennung ( und damit die Reinigung) fördernden Bestandteil und einem die Verbrennung hindernden Stoff bestand, von dem man annahm, daß er, in Übermaß eingeatmet, giftig sei. Es lag also nahe zu vermuten, daß in der Abluft der Städte das Verhältnis von "guten" und "schlechten" Bestandteilen verändert ist. Henry

Cavendish, ein englischer Physiker, zog deshalb mit einem "Eudiometer" ins Feld und untersuchte die Luftzusammensetzung in Luv und Lee von London, um herauszufinden, ob der Sauerstoffgehalt variierte.

Ein Eudiometer (Abbildung 5.1) ist ein Gerät, mit dem über die Reaktionen:



der Sauerstoffgehalt von Luft, die in NO-Gas eingeleitet wird, bestimmt werden kann. Gemessen wurde die Volumensänderung nach Einleiten einer bestimmten Luftmenge. Dieses Gerät ist in den Händen von Amateuren sicher nicht sehr genau und die damit durchgeführten Messungen führten dann auch zu heftigen Diskussionen. Um so großartiger ist die analytische Leistung von Cavendish, der den Sauerstoffgehalt zu 20.83 % bestimmte (der exakte Wert beträgt 20.95 %), d.h. der Fehler war kleiner als 0.6 %.

Im Jahr 1783 hatten die Gebrüder Montgolfier den ersten bemannten Heißluftballon gestartet und bereits bei dem zweiten Aufstieg in Paris wurde ein luftchemisches Experiment durchgeführt. Auch in London wollte der amerikanische Arzt und Meteorologe John Jeffries einen Ballonaufstieg im Jahr 1784 zur Messung von Luftbewegungen in größeren Höhen durchführen. Cavendish gab ihm mehrere mit Wasser gefüllte Phiolen mit, die in unterschiedlichen Höhen ausgeleert und versiegelt wurden. Die Luftproben wurden dann in London im Labor vermessen, wobei festgestellt wurde, daß auch bis zu Höhen von 3 km die Luftzusammensetzung konstant blieb.

Dies soweit zu den frühesten luftchemischen Messungen. Woher kann man dann aber, wenn erst seit der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts Messungen vorliegen, etwas über Luftverschmutzungen, z.B. im Mittelalter, erfahren?

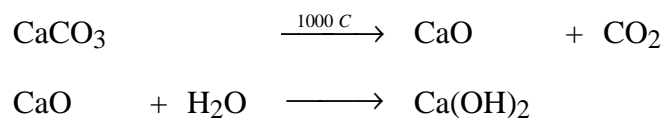
Erstaunlicherweise gibt es sogar recht viele Quellen, die zwar nicht Meßwerte, aber Beobachtungen wiedergeben. Diese Beobachtungen sind meist subjektiv, aber durch die große Anzahl der Quellen und mit unseren heutigen Kenntnissen zur Interpretation der Beobachtungen, kann man ein recht gutes Bild über den Grad der Luftverschmutzung auch vor 1800 erhalten.

Ich beziehe mich hier auf die Arbeiten von Peter Brimblecombe, der eine Reihe von Publikationen zur historischen Luftbelastung in England veröffentlicht hat. Daher beschränke ich mich auch auf die Verhältnisse in England. Es ist jedoch zu vermuten, daß die Verhältnisse auf dem Kontinent ähnlich waren. Außerdem ist gerade England ein geeignetes

Studienobjekt, da hier ein Großteil des Gewerbes und der Kleinindustrie in London zusammentraf und daher hier die Probleme besonders kraß in den Vordergrund traten und damit zu einer Vielzahl von historischen Quellen führte.

Die erste in England bekannt gewordene Klage über Luftverschmutzung stammt von der Gattin Henry III, Eleanore von der Provence, die 1257 ihr Schloß in Nottingham besuchen wollte. Dort hielt sie es jedoch wegen der schlechten, gesundheitsschädlichen Luft nicht aus und kehrte nach London zurück. Was für eine Luftverschmutzung kann hier vorgelegen haben?

Das Schloß von Nottingham wurde gerade umgebaut und dabei benötigte man Kalk als Mörtel. Der Kalk wurde an Ort und Stelle gebrannt:



Um die hohen Temperaturen von 1000° C zu erhalten, verwendete man als Brennmaterial Kohle. Die damals geförderte Kohle war sogenannte Oberflächkohle (sea coal), die mit 2 bis 3% mehr als doppelt soviel Schwefel enthielt wie die heute verwendete Steinkohle. Entsprechend hoch war dann auch die Emission von SO<sub>2</sub> bei der Kalkbrennerei, was zu einer merklichen Belastung der Umwelt führte, die im wesentlichen am Geruch festgestellt wurde.

Die Kalkbrennereien von London führten dann auch zur Einsetzung von königlichen Kommissionen zur Luftreinhaltung in den Jahren 1285, 1288 und 1307. In dieser Zeit wurde in London sehr viel gebaut und entsprechend hoch war der Kalkbedarf und als Folge davon die SO<sub>2</sub>-Emission. Bezeichnenderweise war die SO<sub>2</sub>-Belastung zu jener Zeit im wesentlichen ein Sommerproblem und blieb es bis weit in das 19. Jahrhundert hinein. (Heute klagen wir meistens im Winter über die SO<sub>2</sub>-Belastung). Damals wurden die kaminlosen Häuser vorwiegend mit Holz oder Holzkohle beheizt, deren Rauch sogar als „gesundheitsfördernd“ angesehen wurde. SO<sub>2</sub>-Belastungen traten immer dann auf, wenn das Sommerwetter eine rege Bautätigkeit erlaubte.

Im Verlauf des Mittelalters wurde dann auch regelmäßig über solche Gewerbebetriebe Klage geführt, die aus Kostengründen (z.B. Brauereien, Abb. 5.2) oder aber weil sie hohe Temperaturen benötigten (Kalkbrennereien und Schmieden), Kohle als Brennmaterial einsetzten. Für den Hausbrand wurden, wie gesagt, Holz oder Holzkohle verwendet. Geklagt wurde im allgemeinen über die Geruchsbelästigung, daher sind auch die Schlachtereien mitbetroffen. Aber es wurde auch schon über Schäden an Gebäuden berichtet, so z.B. an der St. Paul's Kathedrale, die im Luv der an der Themse gelegenen Kalkbrennereien lag.

Durch freiwillige oder verordnete Beschränkungen wurde versucht, die Luftverschmutzung zu vermindern. So wurden z.B. die geruchsintensiven Gewerbebetriebe, soweit es ging, im Osten einer Stadt angesiedelt, da dann bei den vorherrschenden Westwinden die Belästigung weniger häufig auftrat. Um 1300 beschlossen die Londoner Schmiede (Abbildung 5.3) nach Einbruch der Dunkelheit, d.h. in der Zeit der stabilen Luftschichtung, keine Kohle als Brennstoff zu benutzen. Und es gibt Belege dafür, daß schon damals die Schornsteinhöhe vorgeschrieben war.

Auch aktive Abluftreinigung ist bekannt. So wurden z.B. bei der Erzverhüttung Flugstaubkammern (Abbildung 5.4) eingesetzt. Ursprünglich dienten diese Kammern vor allem der Rückgewinnung von Metallstäuben aus der Abluft, aber die Obrigkeit sah auch darauf, daß die Umwelt keinen Schaden nahm.

Im 14. und 15. Jahrhundert scheint es in England relativ wenig Luftverschmutzung gegeben zu haben. Dies mag damit zusammenhängen, daß die Bevölkerung durch Seuchen zurückging und damit wieder genug "saubere Energie", d.h. Holz, zur Verfügung stand. Im 16. Jahrhundert stieg der Brennstoffbedarf in Europa an, da die kleine Zwischeneiszeit die Temperaturen sinken ließ. Aber erst um 1650 wurde wieder gegen die Luftverschmutzung angegangen. Erzbischof Laud von London belegte damals die Brennereien mit einer Geldstrafe, da sie die Luft verschmutzten.

Zu dieser Zeit der beginnenden Naturwissenschaft wurde dann auch in der neugegründeten "Royal Society" oft und heftig über die Luftverschmutzung und ihre Folgen debattiert. Robert Boyle war z.B. an den Stickoxiden und Schwefelkomponenten interessiert. Sir Kelnelm Digby diskutierte in seinem "Discourse of Sympathetic Powder" die korrodierende Wirkung der Luftverschmutzung als Folge der "spitzen Ecken der Atome". Und vor allem schrieb 1661 der erste „Umwelt-Radikale“ John Evelyn sein berühmtes Werk "Fumifugium", eine klassische Darstellung der Luftverschmutzung und ihrer Folgen, die noch heute zitiert wird.

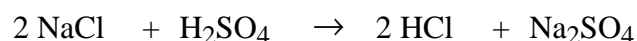
In den Zeiten der Industriellen Revolution gewöhnte man sich an die weiter zunehmende Luftverschmutzung oder mußte sie klaglos ertragen. Die "Londoner Luft" wurde zu einem feststehenden Begriff wie heute der "Los Angeles-Smog". Die Umstände hatten gezeigt, daß Klagen zwecklos waren, da die wirtschaftlichen Interessen stärker waren als die ökologischen und sozialen.

In Dichtung und Malerei sind die damaligen Zustände festgehalten. Selbst die Mode paßte sich dem hohen Rußgehalt der Luft an: Daher sind die Regenschirme schwarz.

Der hohe Rußgehalt der Luft brachte auch eine weitere Erscheinung hervor, den berühmten Londoner "Smog". Das Wort Smog ist zusammengesetzt aus smoke und fog. Der Ruß der Luft diente als Kondensationskeim für die Nebeltröpfchen, daher ist der Londoner Smog auch reduzierend, während der Los Angeles-Smog oxidierende Eigenschaften aufweist. Zwar wurde immer wieder etwas gegen die Rußemission unternommen und durchaus mit Erfolg, wie die Abbildung 5.5 zeigt, aber erst nachdem in Folge des "großen Nebels" von 1952 der "Clean Air Act" von 1956 erlassen wurde, der u.a. alle offenen Kamine verbot, gehört der berühmte Londoner Nebel der Vergangenheit an. Der Londoner Nebel wurde auch regelmäßig vermessen. In einem Caroscope (Abbildung 5.6) wurde der Rauch durch ein Teleskop betrachtet und sein Schwärzungsgrad mit einem Standard verglichen.

Aus den vielen historischen Quellen läßt sich auch auf den Jahresgang der Häufigkeit von Nebeltagen in London schließen (Abbildung 5.7). 1680 liegt noch eine Verteilung vor, die als „natürlich“ bezeichnet werden kann. Der Nebel trat vorwiegend im Herbst auf, wenn der Boden noch warm, die darüberliegende Luft jedoch schon abgekühlt ist. Diese Art des Nebels bleibt selbstverständlich erhalten. Im Laufe der Zeit nehmen jedoch die winterlichen Nebeltage im Januar, Februar und März zu. Dieser Zuwachs ist allein der menschlichen Tätigkeit zuzuschreiben.

Aber nicht nur der Rauch der Kohleverbrennung schuf Probleme, auch andere Emissionen aus den Industrieanlagen hatten teilweise verheerende Folgen. So entsandte z.B. die Alkali-Industrie solche Mengen an Salzsäure in die Luft, daß die unmittelbare Umgebung bald einer Mondlandschaft glich. Die Alkali-Industrie stellte als Primärprodukt Natriumsulfat her, das in Glashütten verwendet oder weiterverarbeitet wurde zu Natriumkarbonat und Natriumhydroxid. Ausgangsmaterial war Kochsalz, das mit Schwefelsäure versetzt wurde:



Die freiwerdende Salzsäure wurde einfach mit der Abluft in die Umgebung abgeblasen. Erst als ein Gesetz sie dazu zwang, setzte die Industrie Abgaswaschanlagen ein, obwohl dies Mittel billig und bereits von einigen wenigen Fabriken erprobt war. Der erste Alkali-Inspektor war Angus Smith, der Mann, der auch den Begriff "saurer Regen" erfand.

## E.1.2. Die Geschichte des Ozons

Es ist hier nicht möglich, auf alle Emissionen aus der aufblühenden Industrie einzugehen. Die wenigen Beispiele mögen für die Vielzahl von Untersuchungen über die Luftzusammensetzung stehen, die im 19. Jahrhundert durchgeführt wurden. Jedesmal, wenn eine neue chemische Substanz entdeckt wurde, wurde überprüft, ob sie auch in der Luft vorhanden ist. Und häufig wurde sie dann auch dort gefunden. Hier soll nur auf die Geschichte des Ozons eingegangen werden, da Ozon eine Schlüsselrolle in der Luftchemie spielt.

Ozon wurde von dem deutschen Forscher Christian Friedrich Schönbein bei der Elektrolyse von Wasser entdeckt, worüber er in Briefen aus dem Jahr 1840 berichtete. Da der von ihm gefundene Stoff stark "schweflig" roch, nannte er ihn "Ozon" nach dem griechischen Wort "ὄζειν" für "riechen". Schönbein stellte auch bereits fest, daß dieser Stoff in der Atmosphäre vorhanden sein muß. Bei Blitzeinschlägen hatte er zweimal die Gelegenheit, den neuen Stoff an seinem Geruch zu identifizieren. Außerdem konnte er Ozon zwar in der Außenluft nachweisen, nicht aber in der Luft, die er in Flaschen in seinem Laboratorium für Untersuchungen bereithielt.

Der Industrielle und Forscher Werner von Siemens konstruierte 1857 einen Ozonisator, der in einer stillen elektrischen Entladung Ozon erzeugt. Auf diesem Prinzip beruhen auch heute noch die Ozonisatoren, die z.B. für Aquarien benutzt werden. Nun war es einfach, Ozon in größeren Mengen zu erzeugen und 1865 wurde von J.L. Soret in Basel Ozon als O-O-O identifiziert. 1871 konnte Walter Hartley in Irland dann das Ozon-Spektrum (Abbildung 5.8) im UV-Bereich zwischen 200 und 300 nm messen. Dieser Teil des Ozonspektrum wird heute nach ihm benannt. 1881 folgerte Hartley aus der Beobachtung des Sonnenspektrums, daß Ozon in größeren Mengen ständig in der oberen Atmosphäre vorhanden sein muß.

Von J. Chappuis wurde dann 1880 die Ozonabsorption im sichtbaren Bereich vermessen. Diese Absorption ist zwar mehr als das Tausendfache schwächer als die Hartley-Absorption, aber ohne diese Chappuis-Banden würde der Abendhimmel nicht rot, sondern grün erscheinen. Das letzte Stück der Ozonabsorption zwischen 310 und 360 nm wurde von dem Astrophysiker William Hartley bei der Beobachtung des Lichts des Sterns Sirius entdeckt. Hartley konnte damals diese Banden keiner bekannten Absorption zuordnen. Erst 1917 wurde sie von A. Fowler und R.J. Strutt in England dem Ozon zugeschrieben und nach dem Astronomen William Huggins benannt.

Obwohl Walter Hartley bereits 1881 aus seinen Beobachtungen auf das Vorhandensein von Ozon in der Stratosphäre geschlossen hatte, dauerte es noch 40 Jahre, bis Charles Fabry und Henri August Buisson in Frankreich die ersten quantitativen spektroskopischen Messungen des stratosphärischen Ozons durchführten. Ihre Methode wurde insbesondere von Gordon M.B. Dobson in Cambridge wesentlich verbessert. Dobson hat ab 1924 eine Vielzahl von Ozonmessungen durchgeführt und mit über 100, zumeist von ihm selbst aufgestellten Spektrometern, ein weltweites Ozonmeßnetz aufgebaut.

Ab 1934 konnten dann auch in-situ-Messungen in der Stratosphäre von Erich und Viktor Regener aus Stuttgart durchgeführt werden. Vater und Sohn Regener ließen kleine Spektrometer an Ballonen bis zu einer Höhe von 30km aufsteigen, die alle 10 Minuten ein Spektrum im Bereich der Hartley-Absorption aufnehmen konnten.

C.F. Schönbein hatte 1840 Ozon mit Hilfe eines mit Kaliumjodid versetzten Stärkekleisters, der auf Papierstreifen aufgetragen und getrocknet wurde, gemessen. Bei Anwesenheit von Ozon verfärbten sich diese "Schönbein-Papiere" blau. Leider sind Schönbeins Messungen für uns heute nahezu wertlos, da durch die Luftfeuchtigkeit die Färbung intensiviert wird und damals keine gleichzeitigen Messungen der Luftfeuchte durchgeführt wurden.

Die Messungen jedoch, die von Albert-Lévy am Observatorium Montsouris bei Paris vorgenommen wurden, weisen keine solchen Querempfindlichkeiten auf. A. Volz und D. Kley haben 1988 die Messungen von Montsouris neu ausgewertet und so können diese einmaligen historischen Messungen zum Vergleich mit heutigen Ozonkonzentrationen herangezogen werden (Abb. 5.9). Leider gibt es aus den Jahren von 1910 bis 1965 nur wenige Messungen des bodennahen Ozons, die von Paul Crutzen zusammengestellt wurden. Ab 1967 gibt es dann wieder eine ganze Anzahl von Meßserien, von denen die wohl beste die des Meteorologischen Observatoriums Hohenpeißenberg ist. Diese historischen Meßwerte sind in den Abbildungen 5.10 zusammengestellt.

Allerdings kann man aus diesem Daten keinen Rückschluß auf den Anstieg der Konzentration des bodennahen Ozons ziehen, da die Meßbedingungen zu unterschiedlich waren. Erst die Messungen am Hohenpeißenberg erlauben eine Bestimmung des jährlichen Anstiegs der Ozonkonzentration. In Abbildung 5.10 ist ebenfalls der Anstieg des Ozons in der freien Troposphäre (2 bis 9 km Höhe) dargestellt. Aus diesen Daten ergibt sich ein Anstieg von etwa 2% pro Jahr. Eine neuere Arbeit zeigt, daß das bodennahe Ozon am Hohenpeißenberg seit 1970 etwa um 1% pro Jahr angestiegen ist (Abb. 5.11). Hierbei ist auffällig, daß zwar die Mittelwerte anstiegen, die Maximalwerte jedoch keine signifikante Steigung aufweisen.

## E.2. Troposphärische Reaktionszyklen

### E.2.1. Stickoxide

Die Substanzfamilie, die in alle anderen Reaktionszyklen eingreift, ist die Gruppe der Stickoxide, die unter dem Sammelbegriff  $\text{NO}_x$  zusammengefaßt werden:



Daneben gibt es noch die Substanzfamilie  $\text{NO}_y$ , die außer den Stickoxiden die Komponenten HONO,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_4$  enthält:

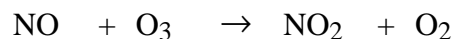


Das Reaktionsschema der Stratosphäre ist in Abbildung 5.13 dargestellt. In der oberen Troposphäre gibt es zwei Quellen für die Stickoxide: Einmal die Einmischung aus der Stratosphäre, wo NO aus dem Lachgas  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet wird:

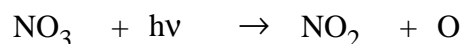
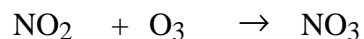


und der Transport von anthropogen oder biogen gebildetem  $\text{NO}_x$  aus der Planetaren Grenzschicht. Normalerweise nimmt das am Erdboden emittierte  $\text{NO}_x$  mit zunehmender Höhe schnell ab, da  $\text{NO}_2$  tagsüber mit OH das wasserlösliche  $\text{HNO}_3$  bildet und nachts das Dimere  $\text{N}_2\text{O}_5$ , das ebenfalls gut wasserlöslich ist und im Wolkentropfen Salpetersäure bildet. Im Innern von Cumuluswolken, die bis auf 10 km Höhe reichen können, herrscht ein so starker Auftrieb, daß dadurch bodennahe Luft, die reich an Stickoxiden ist, bis zur Tropopausenregion befördert wird.

Die anthropogen erzeugten Stickoxide werden zu 90% als Stickstoffmonoxid NO emittiert, das dann rasch durch Ozon zum  $\text{NO}_2$  oxidiert wird:



Auch  $\text{NO}_2$  reagiert mit Ozon

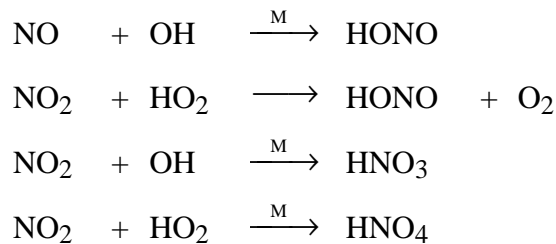


Da jedoch die Photolyse von  $\text{NO}_3$  sehr stark ist, liegt tagsüber das Gleichgewicht auf Seiten von  $\text{NO}_2$ . Nur nachts, wenn keine Photolyse möglich ist, liegen größere Anteile der  $\text{NO}_x$ -Familie als  $\text{NO}_3$  vor.

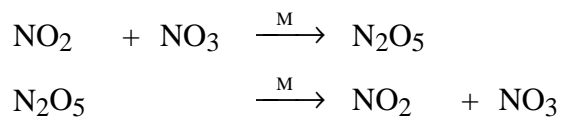
Da sowohl bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$  als auch von  $\text{NO}_3$  O-Atome gebildet werden, die mit Sauerstoff-Molekülen sofort Ozon bilden, wird in diesen Gleichgewichten kein Ozon gebildet oder zerstört. Erst wenn die Oxidation von NO über organische Peroxide und  $\text{HO}_2$  abläuft,

wird bei jedem Durchgang des Reaktionszyklus ein Ozonmolekül gebildet und ein RO<sub>2</sub> zerstört. Hierauf wird später noch eingegangen werden.

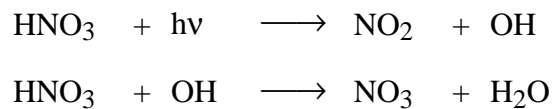
Senken für die Stickoxide sind die Moleküle HONO, HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>4</sub>:



Die Substanzen HONO und HNO<sub>4</sub> sind sehr kurzlebig, sie zerfallen unter dem Einfluß von Licht und thermisch. Sie bilden somit nur ein kurzlebige Zwischenprodukt und sind daher Reservoirgase. Das gleiche gilt für das Distickstoffpentoxid N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das nachts aus NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> gebildet wird:



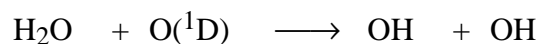
Nur das HNO<sub>3</sub> ist stabil und kann über weite Strecken transportiert werden. Solange es in der Gasphase bleibt und nicht in Tropfen in Salpetersäure dissoziiert, kann das HNO<sub>3</sub> wieder Stickoxid bilden:



### E.2.2. Die HO<sub>x</sub>-Familie

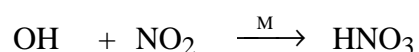
In der Beschreibung des Reaktionszyklus der Stickoxide wurde deutlich, daß es hauptsächlich die Reaktionen mit OH oder HO<sub>2</sub> sind, über die die Luftschadstoffe aus der Atmosphäre entfernt werden. Daher wird OH auch als das "Waschmittel" der Atmosphäre bezeichnet.

Gebildet wird das Radikal OH zum überwiegenden Teil aus Wasserdampf (Abbildung 5.14):

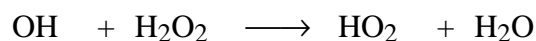
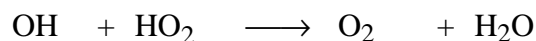
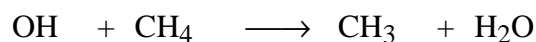


Der Anteil, der aus der Photolyse von Formaldehyd gebildet wird, ist dagegen zu vernachlässigen.

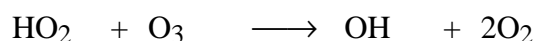
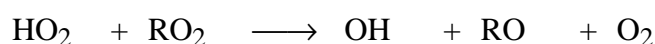
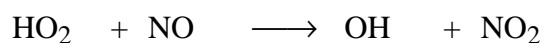
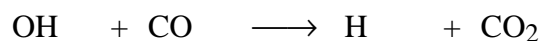
Senken für die HO<sub>x</sub>-Radikale sind das HNO<sub>3</sub>



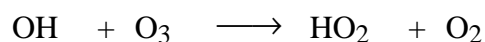
und der Wasserdampf, der auf mehreren Reaktionswegen gebildet wird



Die Reaktionen innerhalb der Substanzfamilie sind sehr schnell, so daß sich die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse praktisch instantan einstellen und aus Gleichgewichtsansätzen berechnet werden können.

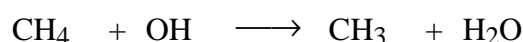


Die Rückreaktion von OH zum HO<sub>2</sub> führt in der Troposphäre fast ausschließlich über das Ozon:



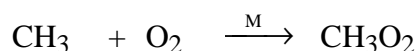
### E.2.3. Der Abbau von Kohlenwasserstoffen

Der Abbau von Kohlenwasserstoffen wird in der Atmosphäre fast immer durch die Reaktion mit dem OH-Radikal eingeleitet (Abbildung 5.15):

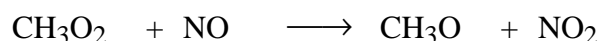
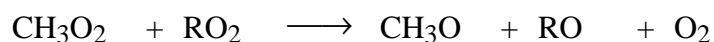


(Methan steht hier als der häufigste Kohlenwasserstoff als Beispiel für alle anderen Kohlenwasserstoffe).

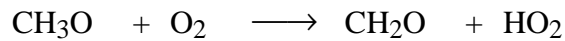
Das entstehende Radikal CH<sub>3</sub> reagiert sofort mit dem Sauerstoff der Luft zum Peroxyradikal



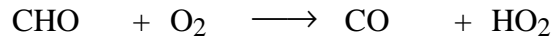
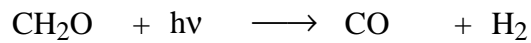
CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> reagiert mit sich selbst, anderen RO<sub>2</sub> oder NO weiter:



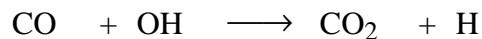
Das CH<sub>3</sub>O ist nur Durchgangsstation auf dem Weg zum Formaldehyd



wobei das HO<sub>x</sub>-Radikal zurückgewonnen wird. Weitere HO<sub>x</sub>-Radikale entstehen in der Photolyse von Formaldehyd:



Die Oxidation von CO zum Kohlendioxid ist ein sehr langsamer Prozeß, bei dem keine OH-Radikale verbraucht werden:



da sich aus dem H-Atom sofort ein HO<sub>2</sub>-Radikal bildet.

Wie zu erkennen war, ist die Methanoxidation ein Prozeß der Radikal-Verstärkung. Dabei ist der Verstärkungsgrad abhängig von den äußeren Bedingungen. Dies gilt auch für alle anderen Kohlenwasserstoffe, wobei deren Struktur den Verstärkungsgrad für HO<sub>x</sub>-Radikale mitbestimmt.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen des OH-Radikals mit den Kohlenwasserstoffen unterscheiden sich sehr stark voneinander. Je länger die Ketten sind, um so schneller ist die OH-Reaktion. Und bei gleichen Kettenlängen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen ab, wie dies in Abbildung 5.16 dargestellt ist.

Mit größerer Kettenlänge wird der Abbauweg der Kohlenwasserstoffe sehr schnell äußerst kompliziert, wie dies anhand des Abbaus von Propan in Abbildung 5.17 dargestellt ist. Je nach dem, wo das OH-Radikal ein H-Atom abstrahiert, werden unterschiedliche Abbauege eingeschlagen, die sich teilweise auch wieder vereinigen können. In der Abbildung sind alle Zwischenprodukte, die durch die Oxidation von NO zur Ozonproduktion beitragen können, durch Schraffur hervorgehoben. Dies wird uns im Zusammenhang mit dem Ozonbildungspotential noch später beschäftigen.

### E.3. Emissionen

Im folgenden sollen die Emissionen der häufigsten Schadstoffe in Menge, Zusammensetzung und Zeitverhalten diskutiert werden. Dabei werde ich mich vorwiegend auf die Zahlen für die Bundesrepublik Deutschland beziehen, da hier das Umweltbundesamt regelmäßige Daten zur Verfügung stellt.

In Abbildung 5.18 sind Quellstärken der wesentlichen Schadstoffe mit der Zusammensetzung der Quelltypen dargestellt. Das Gas mit der größten Quellstärke ist das Kohlendioxid, das eine 100 bis 1000 mal größere Emissionsrate aufweist wie die anderen Spurenstoffe Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid, Stickoxide (hier als NO<sub>2</sub>-Äquivalent angegeben), Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW) und Stäube.

Im Gegensatz zu der öffentlichen Meinung ist die Industrie an den Luftbelastungen heute nur noch zu weniger als 20% beteiligt, etwa genauso viel wie die Kleinverbraucher (Haushalte und Gewerbebetriebe). Ein großer Teil der Schadstoffe (etwa 50%) stammt aus dem Verkehr, wobei insbesondere der Individualverkehr überproportional viel beiträgt. Heiz- und Kraftwerke sind die Hauptemittenten von CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Staub. Die Aufteilung der Quellen der NMKW wird später noch ausführlicher beschrieben. Festzuhalten ist, daß heute der Schadstoffausstoß der großen, feststehenden Quellen durch Abluftreinigung stark reduziert werden kann, daß aber für die kleinen Quellen noch keine wirklich wirksamen Reduzierungsmaßnahmen durchgeführt werden.

Die Abbildung 5.19 zeigt das zeitliche Verhalten der Hauptvorläufer des troposphärischen Ozons, hier angegeben als weltweite Produktion. Die Emission von Kohlenstoff erfolgt im wesentlichen als CO<sub>2</sub>. Bedenklich ist der exponentielle Anstieg der Emissionen, der, wenn nicht sehr bald Gegenmaßnahmen ergriffen werden, zu Verhältnissen führt, die nicht mehr vorhersehbar sein werden.

Für die Bundesrepublik ist die zeitliche Entwicklung der wesentlichen Emittenten in Abbildung 5.20 dargestellt. Im Gegensatz zu der weltweiten Entwicklung sind hier für SO<sub>2</sub> und Staub eine deutliche Abnahme der Emissionen zu erkennen, die auf die Verordnungen zur Reinhaltung der Luft zurückzuführen sind. Für die Stickoxide und die NMKW deutet sich eine Verringerung der Emission nur schwach an. Beim NO<sub>x</sub> frißt die Zunahme des Verkehrs die Reduzierung der individuellen Quellenstärken auf. Und bei den flüchtigen organischen Substanzen (NMKW) gibt es noch keine wirksamen Gegenmaßnahmen, da hier die Lösemittel einen großen Anteil haben, deren Emission nur durch Ersatzstoffe verringert werden kann.

Der Anteil der unterschiedlichen Quellen an der Gesamtemission an Stickoxiden ist in Abbildung 5.21 für die BRD im Jahre 1991 aufgetragen. Hier ist wie in Abbildung 5.21 der Verkehr der Hauptemittent, gefolgt von den Großfeuerungsanlagen. Alle übrigen Quellen fallen praktisch nicht ins Gewicht.

Abbildung 5.22 zeigt die entsprechende Verteilung für Methan. Hier sind die Hauptemittenten zu etwa gleichen Teilen die Deponien, die Viehhaltung und die Emission aus der Brennstoffgewinnung und -verteilung.

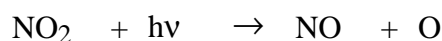
Die zeitliche Entwicklung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen ist in Abbildung 5.23 für die Bundesrepublik (alte Länder) aufgetragen. Auch hier wird wieder deutlich, daß die Verordnungen zur Reinerhaltung der Luft für die industriellen Anlagen zu einer deutlichen Emissionsminderung geführt haben. Die Emissionen aus Lacken und den übrigen Lösemitteln zeigt fast gleichbleibend hohe Werte. Die Emissionen aus dem Verkehr weisen eine leichte Abnahme auf, nachdem die CO-Verordnung erlassen und der Katalysator eingeführt wurden.

## E.4. Das Oxidantienproblem

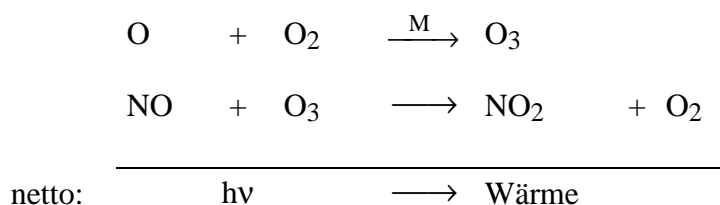
### E.4.1 Das Ozon-Bildungspotential

Im folgenden soll auf die Ozonchemie der Troposphäre ausführlich eingegangen werden. Das troposphärische Ozon ist von besonderer Wichtigkeit, da es einmal den zusätzlichen Treibhauseffekt verstärkt und aufgrund seiner Toxizität ein besonders schädlicher Bestandteil des Sommersmogs ist. Aber nicht nur das Ozon allein ist für die oxidierende Wirkung des Sommersmogs verantwortlich. Andere Oxidantien, wie z.B. das Peroxiacetylnitrat PAN, tragen gleichfalls zu den Auswirkungen der sommerlichen Luftbelastung bei. Da Ozon jedoch die wichtigste dieser Oxidantien ist, soll hier vor allem auf seine Chemie eingegangen werden. In Abbildung 5.24 ist der Reaktionszyklus, der zur Ozonbildung in der Troposphäre führt, stark vereinfacht dargestellt.

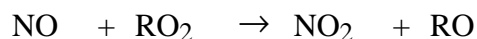
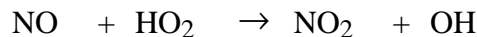
Da das am Erdboden ankommende Sonnenlicht in seiner Energie nicht ausreicht, die Sauerstoffmoleküle zu spalten, wird ein anderer photolytischer Prozeß benötigt, um die für die Ozonbildung notwendigen O-Atome bereitzustellen. Die ist die Photodissoziation des  $\text{NO}_2$ :



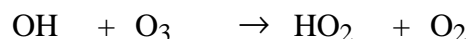
Für diesen Prozeß hat bereits das Licht im UV-A-Bereich ausreichend Energie, um die N-O-Bindung zu spalten. An die Photolyse schließen sich sofort die beiden folgenden Reaktionen an:



Damit ist aber die Nettoreaktion ein Nullzyklus, bei dem Sonnenenergie in Wärme überführt wird. Erst wenn die Oxidation des Stickstoffmonoxids auch über eine andere Luftkomponente bewirkt werden kann, wird durch die NO<sub>2</sub>-Photolyse Ozon gebildet. Wir hatten bereits gesehen, daß auch HO<sub>2</sub> und die organischen Peroxide diese Aufgabe übernehmen können:

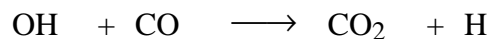


Das dabei gebildete OH-Radikal muß in das HO<sub>2</sub> zurückgeführt werden, wobei kein Ozon zerstört werden darf, da die Reaktion



wieder zu einem Nullzyklus führt.

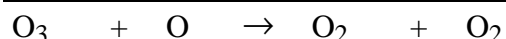
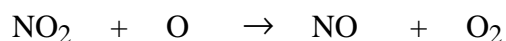
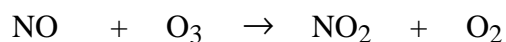
In dem Abschnitt, der sich mit der HO<sub>x</sub>-Familie beschäftigte, war die Reaktionsfolge



bereits angesprochen, über die das OH-Radikal ohne Beteiligung von Ozon oxidiert wird.

Da sowohl die Oxidation von NO als auch die von OH jeweils über zwei Parallelreaktionen geschehen kann, kommt es stark auf die Belastung der Luft an, ob und wieviel Ozon gebildet wird.

Berücksichtigt man auch den katalytischen Abbau von Ozon durch Stickoxide



so findet man, daß in besonders sauberer Luft, in der kaum organische Verbindungen sind, Ozon in der Troposphäre durch die Stickoxide auch zerstört werden kann.

In Abbildung 5.25 ist die Anzahl der pro zusätzlichem NO<sub>2</sub>-Molekül gebildeten Ozon-Molekül gegen die NO<sub>x</sub>-Belastung der Luft aufgetragen. In Reinfluft mit 0.3 ppb NO<sub>x</sub> werden etwa 50 O<sub>3</sub>-Moleküle pro NO<sub>2</sub>-Molekül gebildet, bevor dieses durch die Reaktion mit OH in HNO<sub>3</sub> überführt wird. In den Ballungsgebieten ist die Reaktionskette dann nur noch einige Zyklen lang, sie steigt jedoch bei weiterer Erhöhung des NO<sub>x</sub>-Gehalts wieder an, wie für Smogwetterlagen gezeigt ist.

Es kommt jedoch nicht nur auf die Stickoxid-Belastung der Luft an, auch das Verhältnis der NMKW zu den Stickoxiden ist für die Ozonbildung ausschlaggebend, wie die folgende

Abbildung 5.26 zeigt. Erhöht man das NMKW : NO<sub>x</sub>-Verhältnis, indem man die NO<sub>x</sub>-Menge erniedrigt, so sinkt die Ozonproduktion, da dann der Katalysator fehlt.

Hält man dagegen die NO<sub>x</sub>-Menge fest und erhöht die flüchtigen organischen Verbindungen, so steigt die Ozonproduktivität mit wachsendem NMKW : NO<sub>x</sub>-Verhältnis fast linear an, da der "Brennstoff", d.h. der Stoff, der bei der O<sub>3</sub>-Produktion verbraucht wird, zunimmt. Der Ausgangspunkt dieser beiden Betrachtungen war dabei der gleiche: Es wurde von einer „ländlichen Luft“ ausgegangen und dabei einmal in den Bereich der Reinstluft und einmal in Waldgebiete übergegangen.

Dieses Verhalten kommt im Isoplethen-Diagramm 5.27 zum Ausdruck. In diesem Diagramm sind die maximalen Ozonkonzentrationen aufgetragen, die während eines Tages in einem isolierten Luftpaket erreicht werden. Diese Ozon-Maxima hängen sowohl von der Menge der Belastungen als auch vom Verhältnis der NMKW und der NO<sub>x</sub> ab.

Aus diesen Isoplethen-Diagrammen, deren Form überdies auch noch von der Zusammensetzung der flüchtigen organischen Verbindungen abhängt, läßt sich erkennen, daß ganz unterschiedliche Strategien zur Ozonminderung durchgeführt werden müssen, abhängig von welchem NMKW:NO<sub>x</sub>-Verhältnis ausgegangen wird.

Die Punkte A und C liegen beide auf der 600 µg/m<sup>3</sup>-Isoplethen. Soll die maximale Ozonkonzentration auf 240 µg/m<sup>3</sup> gesenkt werden, so muß bei A die Menge der flüchtigen organischen Verbindungen gesenkt werden, da wir uns hier im NMKW-bestimmten Bereich befinden. Wird von C ausgegangen, so führt die Reduzierung von NO<sub>x</sub> am schnellsten zum Erfolg. Hier befinden wir uns im NO<sub>x</sub>-limitierten Bereich. Übertragen auf die markierten Bereiche heißt das, daß in Waldgebieten der Verkehr eingeschränkt werden muß, während diese Maßnahme im Stadtgebiet kaum Erfolg zeigt. In Straßenschluchten wird die Ozonbildung dann reduziert, wenn Katalysatoren dafür sorgen, daß die PKW und LKW weniger NMKW emittieren. Eine Limitierung der anderen Kohlenwasserstoffe ist nicht durchführbar.

Neben diesen äußeren Bedingungen, die die Ozon-Produktivität bestimmen, sind auch die Struktur und die Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs, der als Brennstoff für die Ozonbildung dient, für die Menge des gebildeten Ozons bestimmend. Wir hatten gesehen, daß bei länger-kettigen Molekülen eine Vielzahl von Peroxiden als Zwischenprodukt auftreten, die alle zur NO-Oxidation und damit zur Ozonbildung beitragen.

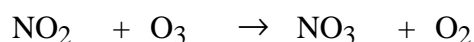
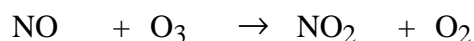
Um die Ozonproduktivität der einzelnen organischen Substanzen vergleichen zu können, wurde das Ozonbildungspotential (OBP) eingeführt. Es gibt an, um wieviel Moleküle sich das

tägliche Ozonmaximum erhöht, wenn ein Molekül des entsprechenden Stoffes zusätzlich eingebracht wird.

$$\text{OBP} = \frac{\Delta N_{\text{Ozon}}}{\Delta N_{\text{NMKW}}} \Big|_{\text{Ozonmaximum}}$$

Dabei muß noch beachtet werden, daß das OBP auch von der Zusammensetzung der Luft abhängt.

In Abbildung 5.28 ist der Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration eines isolierten Luftpakets aufgetragen. Bei einer Zusammensetzung, die für ein ländliches Gebiet typisch ist, ergibt sich nur eine geringe tägliche Variation der O<sub>3</sub>-Konzentration, wobei das Ozonmaximum, das gegen Abend erreicht ist, deutlich kleiner ist als das Maximum, das in einem typischen Luftpaket der Stadt auftritt. Während der Ozongehalt der Stadtluft in der Nacht absinkt, da über die Reaktionen



Ozon verbraucht wird, bleibt in der ländlichen Luft die Ozonkonzentration nachts konstant, da die NO<sub>x</sub>-Belastung fehlt.

Für die in der Tabelle 8 aufgeführte Ausgangszusammensetzung von Luft, die für die Stadt und die für ländliche Gebiete typisch ist, wurde das Ozonbildungspotential für verschiedene NMKW bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.29 dargestellt.

Aus diesen Daten läßt sich folgendes ablesen: das OBP für die Stadtluft ist durchweg geringer als das für die Landluft. Außerdem steigt das OBP mit wachsenden Kettenlängen an und ist für Alkene größer als für die Alkane. Die Abhängigkeit von der Kettenlänge spiegelt die Erhöhung der Peroxy-Zwischenprodukte mit wachsender Kettenlänge wieder, während das größere OBP der Alkene auf deren erhöhte Reaktivität gegenüber OH zurückzuführen ist. Verzweigungsmöglichkeiten und Reaktivität bestimmen entsprechend auch das OBP der Aromate und der Aldehyde und von PAN.

Neben dem absoluten Ozonbildungspotential wird auch das relative OBP angegeben, das beschreibt, um wieviel Prozent das Ozonmaximum erhöht wird, wenn der Kohlenwasserstoff um 1% erhöht wird (Abbildung 5.30).

$$\text{OBP}_{\text{rel.}} = \frac{\Delta \text{O}_3[\%]}{\Delta \text{NMKW}[\%]} \Big|_{\text{Ozonmaximum}}$$

Für das relative OBP ergeben sich für CO und CH<sub>4</sub> deshalb hohe Werte, weil diese Substanzen in großen Konzentrationen auftreten:

$$\text{OBP}_{\text{rel.}} = \text{OBP}_{\text{abs.}} \cdot \frac{[\text{NMKW}]}{[\text{Ozon}]}$$

Entsprechend stark steigt auch das OBP der Schadstoffe gegenüber der Landluft an, da in der Stadt die Luft mehr NMKW enthält.

Mit Hilfe des Ozonbildungspotential läßt sich jetzt berechnen, welche Stoffe welchen Anteil an der Ozonproduktivität eines Luftpakets haben. Für die beiden Fälle einer typischen Stadtluft und einer für ländliche Gebiete typischen Luft sind die Ergebnisse in Abbildung 5.31 aufgetragen.

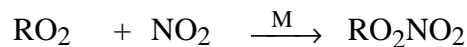
Auf dem Land sind die Haupt-Ozonproduzenten die Alkene, vor allem Isopren, und die Alkane. Aromaten tragen nur zu 9% zur Ozonbildung bei. In der Stadt sind dagegen besonders die Aromaten, die vorwiegend aus dem Benzin und dem Dieselkraftstoff stammen, für die Ozonbildung verantwortlich. Dies ist ein Hinweis darauf, daß hier die Einführung des Katalysators zur Ozonminderung beitragen wird.

#### **E.4.2 Strategien zur Ozon-Reduktion**

Wie weit ist die Chemie der Troposphäre bekannt? Kann man mit dem heutigen Kenntnisstand die Messungen korrekt simulieren und damit auch interpretieren?

Im Jahr 1979 wurde vom Umweltbundesamt eine groß angelegte Meßkampagne im Köln-Bonner-Raum durchgeführt. Die aus 25 Schönwettertagen gemittelten Messungen sind in der Abbildung 5.32 aufgetragen. Die Ozonkonzentration folgt dem Sonnenstand mit etwa zweistündiger Zeitversetzung. Die Stickoxide NO und NO<sub>2</sub>, die vorwiegend aus dem Straßenverkehr herrühren, zeigen die beiden charakteristischen Maxima zu Zeiten der Rush-Hour. Am Morgen ist die NO<sub>2</sub>-Bildung um etwa eine Stunde versetzt, da primär NO emittiert wird, das erst mit Ozon in NO<sub>2</sub> umgewandelt wird. Ozon muß am Morgen aber erst gebildet werden. Am Abend ist die NO-Konzentration etwas zeitversetzt, da sie sich erst aufbauen kann, wenn das Ozon verschwunden ist. Das gleiche Zeitverhalten wie die Stickoxide zeigen auch die flüchtigen organischen Verbindungen, die ebenfalls durch LKW und PKW emittiert werden. Allerdings liegt unter diesen verkehrsbedingten Emissionen noch eine kontinuierliche Emission aus den Petrochemischen Werken zwischen Bonn und Köln. In diesem industriegeprägten Gebiet ist die biogene Emission, deren Maximum zur Mittagszeit liegt, kaum zu erkennen.

Neben dem Ozon wurde noch eine weitere Leitsubstanz der Oxidantien gemessen, das Peroxiacetylnitrat PAN. PAN wird in der Reaktion von organischen Peroxiden mit NO<sub>2</sub> gebildet:



PAN ist ein temporäres Reservoir für NO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub>. Da es relativ lange lebt, können so diese beiden Radikale über größere Entfernungen transportiert werden.

Ich habe nun mit dem gemessenen Zeitverhalten der Vorläufersubstanzen NO<sub>x</sub> und NMKW das Zeitverhalten des Ozons simuliert, die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.33 aufgetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation recht gut. Als Test wurde mit den gleichen Emissionen auch die Ozonkonzentration berechnet, die sich im Winter ergeben würde. Sie ist deutlich niedriger.

Nachdem wir jetzt wissen, daß das Reaktionssystem der troposphärischen Ozonchemie im wesentlichen korrekt ist, soll untersucht werden, welche Strategien zur Ozonreduktion durchgeführt werden können. Als Beispiel nehmen wir ein Luftpaket, das über ländlichem Gebiet startet, dann über eine Vorstadt, einen Stadtkern und wieder über eine Vorstadt hinwegstreicht. In jedem dieser Gebiete soll sich das Luftpaket einen Tag lang aufhalten. Anschließend zieht das Luftpaket dann über ländliches Gebiet weiter. Die zugehörigen Emissionen sind, aufgeteilt nach biogenen und anthropogenen Emissionen, in der Abbildung 5.34 aufgetragen. Die anthropogenen Emissionen folgen dem eben besprochenen Verhalten von NO<sub>x</sub> und NMKW, die biogenen Emissionen haben ihr Maximum zur Mittagszeit, da dann die Photosynthese, bzw. ganz allgemein die Metabolismen der Pflanzen am effektivsten sind.

In Abbildung 5.35 ist die simulierte Ozonkonzentration aufgetragen. Sie weist zuerst ein Tagesmaximum um 16 Uhr auf, so wie es in den Abbildungen 5.32 und 5.33 dargestellt wurde. Nachts verschwindet das Ozon nur in der Stadt, wo genügend NO und NO<sub>2</sub> vorhanden ist, um es wegzutitrieren. Die höchsten Ozonkonzentrationen findet man in der leewärts gelegenen Vorstadt, da hier das NO<sub>x</sub> aus dem Stadtkern auf NMKW aus der Begrünung trifft. Anschließend nimmt die Ozonkonzentration ab, da die Stickoxide über die Reaktion mit OH abgebaut werden.



Über dem leewärts gelegenen Land findet man nun zwei Ozonmaxima pro Tag, entsprechend der NO<sub>x</sub>-Emission. Allerdings sind diese nicht sehr ausgeprägt, es stellt sich vielmehr eine fast konstante Ozonkonzentration ein.

Daß dieses Verhalten tatsächlich typisch ist, soll an zwei Meßreihen gezeigt werden. Abbildung 5.36 zeigt das Verhalten der Ozonkonzentration am 8. August 1992 in Heilbronn

und im angrenzenden Welzheimer Wald. Obwohl die maximale Ozonkonzentration in der Stadt höher ist als auf dem Land, ist der Tagesmittelwert doch deutlich geringer, da nachts in der Stadt kein Ozon vorhanden ist.

Das zweite Beispiel zeigt einen Vergleich zwischen der Ozonkonzentration in Köln und in der Eifel im August 1990 (Abbildung 5.37). Wieder findet man das gleiche Verhalten wie in der Simulation. An manchen Tagen ist das Ozonmaximum in der Eifel sogar höher als in Köln.

Um herauszufinden, wie sich eine Reduktion der Vorläufersubstanzen auf die Ozonkonzentration auswirkt, wurde die Simulation wiederholt, wobei in der Stadt die anthropogenen Emissionen halbiert wurden, was eine starke Einschränkung von Verkehr, Gewerbe und Industrie bedeutet (Abbildung 5.35). Trotzdem ist die Ozonabnahme nur gering. Am sechsten Tag liegt sie über dem ländlichen Gebiet bei etwa 25%, ist also nur halb so groß wie die Reduzierung der Emissionen. Dies ist damit zu erklären, daß der Katalysator  $\text{NO}_x$  immer noch vorhanden ist und der Brennstoff NMKW nur geringfügig erniedrigt wurde, da die biogenen Emissionen nicht unterdrückt werden können.

Das gleiche Verhalten findet man auch, wenn der großräumige Transport mit berücksichtigt wird. In den beiden folgenden Abbildungen 5.38 und 5.39 sind Ergebnisse eines Experiments mit dem EURAD-Modell der Universität Köln dargestellt. Wenn der Kfz-Verkehr in der BRD vollständig eingestellt wird, so ergibt sich nur eine Ozonreduktion zwischen 5 und 20%. Und wenn die flüchtigen organischen Gase um 50% reduziert werden, erhält man ebenfalls nur eine Reduktion um 20%.

Solche austauscharmen Smogwetterlagen, bei denen kaum eine Luftbewegung stattfindet, sind bisher nur recht selten aufgetreten. In der Abbildung 5.40 ist die Ozonsmog-Episode vom August 1992 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Ozonkonzentrationen langsam bis zu 150 ppb (oder  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aufbauen. Wenn dann, wie am 10.08.92 der Wind wieder einsetzt, verschwinden die hohen Konzentrationen sofort wieder.

## **E.5. Der saure Regen**

Zum Abschluß der Troposphären-Chemie soll noch auf das Phänomen des „sauren Regens“, d.h. die Umweltbelastung durch gelöstes  $\text{SO}_2$  und seit zwei Dekaden auch  $\text{NO}_x$ , eingegangen werden. Der Begriff wurde bereits vor mehr als 100 Jahren von dem englischen Alkali-Inspektor Angus Smith geprägt, die damit gemeinte Umweltbelastung ist jedoch schon seit mindestens 800 Jahren bekannt. Im Gegensatz zu der langen Geschichte des Problems steht aber, daß der Mechanismus bisher immer noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Während im Mittelalter die SO<sub>2</sub>-Emission vorwiegend ein lokales Problem war, ist heute der saure Regen ein Phänomen, das in Regionen von der Größe Europas oder der USA behandelt werden muß. Auch hat der Umfang des Problems in den vergangenen 50 Jahren stark zugenommen, wie Abbildung 5.41 zeigt. Innerhalb von 35 Jahren ist der mittlere pH-Wert der schwedischen Seen von 6.7 auf 6.2 gesunken. Gleichzeitig, und das hat noch größere Bedeutung, hat sich die Verteilung verbreitert, so daß heute pH-Werte von 4 gefunden werden. Im Staate New York ist die Entwicklung noch augenfälliger. Hier ist zu vermuten, daß neben dem Eintrag von Schwefelsäure auch Salpetersäure zum Versauern der Seen beiträgt, eine Folge des hohen Verkehrsaufkommens.

Da die nasse Deposition die wesentliche Senke der meisten Luftschadstoffe ist, soll hier auf die Reaktionen im flüssigen Aerosol anhand von zwei Beispielen, den Stickoxiden und den Schwefelverbindungen, eingegangen werden.

Es muß jedoch betont werden, daß die Chemie des Wolkentropfens sehr viel umfangreicher ist, als dies hier dargestellt werden kann. Ein typisches Reaktionssystem enthält etwa 250 Reaktionen von circa 80 Substanzen. Dabei sind vor allem die Kationen der Übergangsmetalle Eisen, Mangan und Kupfer als Katalysatoren an der Überführung von löslichen Gasen in Anionen verantwortlich.

Wir hatten gesehen, daß die Stickoxide in der Gasphase zwei wasserlösliche Verbindungen, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und HNO<sub>3</sub>, bilden. Das Henry-Gleichgewicht

$$p_X = K_H [X_l]$$

regelt die Menge der Substanz, die von einem Wolkentropfen aufgenommen wird (Abbildung 5.42). Der fallende Regen hat nicht genug Zeit, um in ein Gleichgewicht mit der Gasphase zu kommen, daher muß für diesen Fall die Gasaufnahme anders berechnet werden. Über die anschließende Disproportionierung



ergibt sich eine pH-Wert-Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichts, die für die Stickstoffverbindungen dem Massengleichgewicht entspricht.

Von den Schwefelverbindungen (Abbildung 5.43) sind sowohl SO<sub>2</sub> als auch das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserlöslich. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disproportioniert direkt zur Schwefelsäure



Für das gelöste SO<sub>2</sub> ergibt sich ein komplexeres Bild :



Durch weitere Inhaltsstoffe des Tropfens, wie Ozon und/oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxidiert, wobei häufig Katalysatoren, z.B. Mangan, die ansonsten recht langsame Oxidation beschleunigen.



Neben den Prozessen in der flüssigen Phase des Wolkentropfens sind auch die Vorgänge von Wichtigkeit, die sich beim Durchtritt von einer Phase in die andere ergeben. In Abbildung 5.44 ist das Schema der Stoffflüsse für diesen Fall angegeben. Prinzipiell laufen die folgenden Prozesse ab

- 1) Adsorption und Desorption
- 2) Lösung mit Gegenreaktion
- 3) Durchtritt durch die Phasengrenze

Insbesondere am stratosphärischen Aerosol (Schwefelsäuretröpfchen oder Eiskristalle) sind auch die Oberflächenreaktionen zu berücksichtigen. Je nach Dichte des Mediums sind die obigen Prozesse diffusionskontrolliert.

Ebenso wie die Löslichkeit ist auch die Oxidationsgeschwindigkeit pH-Wert-abhängig, wie in den Abbildungen 5.45 und 5.46 gezeigt ist. In Deutschland hat das Wolkenwasser einen pH-Wert von etwa 4.5. Damit liegt das gelöste  $\text{SO}_2$  vorwiegend als Hydrogensulfit vor. Nur im basischen Milieu, wie z.B. im Regen von Hawaii, überwiegt die Konzentration von  $\text{SO}_3^-$ .

In dieser basischen Umgebung wird die Oxidation von  $\text{SO}_3^-$  durch Ozon bewirkt, im Normalfall bei pH 4.5 überwiegt die Oxidation durch Wasserstoffsuperoxyd.

Die monomeren Stickoxide sind praktisch wasserunlöslich und auch das  $\text{SO}_2$  wird nur schlecht von den Wolkentropfen aufgenommen. Außerdem liegen nicht ständig Wolken über den Gebieten, wo diese Schadstoffe emittiert werden. So kommt es, daß beide Substanzen mit der Luftzirkulation über weite Strecken verfrachtet werden, und in Regionen, in denen selbst keine Emissionen sind, Schaden anrichten. In den Abbildungen 5.47 und 5.48 sind die jeweiligen Importe und Exporte von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  aufgetragen.

Großbritannien, die Beneluxländer und Deutschland exportieren mehr Schwefeldioxid, als sie importieren. Norwegen erhält das  $\text{SO}_2$  vorwiegend aus dem Vereinigten Königreich, während die in Schweden und Finnland ausgeregnete Schwefelsäure aus Mitteleuropa stammt. Aufgrund des im Mittel vorherrschenden Westwinds werden die Schadstoffe vorwiegend nach

Osteuropa transportiert. Selbst die Türkei wird noch durch die  $\text{SO}_2$  Emissionen aus Deutschland beeinflusst.

Für die Stickoxide gelten fast die gleichen Verhältnisse. Wieder sind Mitteleuropa und Großbritannien die Hauptemittenten, während für Frankreich die Schadstoffbilanz nahezu ausgeglichen ist. Skandinavien und die Balkanländer produzieren selbst nur wenig  $\text{SO}_2$  und Stickoxide (mit lokalen Ausnahmen, wie zum Beispiel im Athener Becken), die dort deponierten Schadstoffe werden fast ausschließlich importiert.

## **E.6. Wirkungen der Schadstoffe**

Zum Abschluß der Troposphären-Chemie soll auf die Wirkungen einiger Schadstoffe eingegangen werden. Wieder ist es nicht möglich, alle Stoffe zu besprechen, dazu fehlt es sowohl an der Zeit als auch an den notwendigen Forschungsergebnissen. Insbesondere die Wirkungen von Schadstoffkombinationen sind noch kaum bekannt. Hier sollen die Wirkungen von Ozon und vom sauren Regen besprochen werden.

### **E.6.1 Ozon**

In der Troposphäre und ganz besonders in der Planetaren Grenzschicht ist Ozon wegen seiner hohen Toxizität unerwünscht. Ozon ist ein starkes Zellgift, das über die Atmungsorgane von Pflanzen und Tieren aufgenommen wird. Abbildung 5.49 zeigt den Querschnitt durch ein Blatt: Die Luft dringt durch die Spaltöffnungen (Stomata) in den dahinter liegenden Atemraum ein. [Stomata liegen gewöhnlich an der Unterseite eines Blattes, um vor Staub und direktem Sonnenlicht geschützt zu sein. Es gibt jedoch auch Pflanzen, bei denen die Spaltöffnungen auf der Blattoberseite oder auf beiden Seiten liegen.] Enthält die Luft Ozon, so wird dieses an den Zellwänden des Mesophylls zerfallen und dabei Schäden anrichten.

Wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit wird  $\text{O}_3$  bei Menschen und Tieren nicht bereits in den Bronchien abgebaut, sondern gelangt mit der Atemluft bis tief in die Lungenspitzen. Dort kann es dann wie im Blatt durch seine oxidierende Wirkung Schäden an den Zellwänden hervorrufen.

Dies geschieht einmal durch den Zerfall, bei dem Sauerstoffatome in status nascendi frei werden, die aufgrund ihres Radikalcharakters und hoher Reaktivität mit fast allen Moleküle reagieren können. Ozon wirkt aber auch dadurch, daß es die ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen in den Zellmembranen angreift und schädigt.

In Tierversuchen wurde festgestellt, daß sichtbare Veränderungen des Gewebes bei 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon auftreten. Toxisch wirkt Ozon jedoch schon bedeutend früher; beim Menschen etwa ab 250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Bei dieser Konzentration kann sich bei anfälligen Menschen eine reversible Veränderung der Atmungsparameter zeigen. Unter körperlichen Anstrengungen treten solche Veränderungen auch schon früher ein. Bei Kleinkindern ist bereits eine geringere Konzentration schädlich, da weniger Ozon in den Bronchien abgebaut wird. Auch unterhalb von 250  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  reizt Ozon die Schleimhäute von Nase und Augen und führt zu einem allgemeinen Unwohlsein. Diese Wirkungen werden schon bei Ozonkonzentrationen hervorgerufen, die im Sommer in den gemäßigten Breiten recht häufig auftreten.

Auch bei Pflanzen dringt Ozon durch die Atmungsorgane weit in die Blätter ein, bevor es an den Zellwänden zersetzt wird. Besonders stark wirkt Ozon in Kombination mit Schwefeldioxid.  $\text{SO}_2$  lähmt den Schließmechanismus der Spaltöffnungen, so daß  $\text{O}_3$  ungehindert in die Blätter eindringen kann. Für manche Nutzpflanzen, wie zum Beispiel dem Tabak oder der Tomate, liegt die schädigende Grenzkonzentration bereits bei etwa 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , einem Wert, der heute im Sommer häufig überschritten wird. In Testversuchen wurden auch bei den meisten Kulturpflanzen in nicht unerheblichen Maße Einbußen des Ernteertrag festgestellt. Pflanzen reagieren empfindlicher auf Ozon, da praktisch die gesamte Ozonkonzentration der Außenluft zu den empfindlichen Zellwänden gelangt. Bei den Tieren findet man eine deutliche Abhängigkeit der Toxizität von der Größe der Bronchien, in denen  $\text{O}_3$  mit nur geringer Wirkung abgebaut wird. Dies ist auch der Grund, weshalb Kleinkinder sehr viel früher durch Ozon beeinträchtigt werden als Erwachsene.

Auch die neuartigen Waldschäden werden zum Teil durch eine hohe Ozonbelastung hervorgerufen. Smogkammerexperimente zeigen eine deutliche Schädigung junger Pflanzen beim Begasen mit ozonhaltiger Luft. Einen weiteren Hinweis auf die schädigende Wirkung liefert ein Vergleich des Kartasters der Waldschäden mit dem Auftreten hoher Ozonbelastungen. In Gebieten hoher  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen (die VOC werden vom Wald selbst geliefert) treten sowohl hohe Ozonkonzentrationen als auch vermehrt neuartige Waldschäden auf.

## E.6.2. Grenzwerte für das bodennahe Ozon

In der Literatur über Schäden durch Ozon findet man eine breite Skala von Werten bei denen Schäden auftreten, von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bis zu  $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Je nach dem was untersucht wird, wird die Toleranz des organischen Gewebes gegenüber dem Ozon mal höher oder mal niedriger angesetzt. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde, hängt die Toleranzgrenze stark von der Länge des Weges ab, den ein Ozonmolekül im Körper zurücklegen muß, bevor es an Gewebe kommt, das dem Angriff der beim Zerfall des  $\text{O}_3$  entstehenden Sauerstoffatome nicht widerstehen kann. Dies ist einer der Gründe, warum die Technische Anleitung Luft in ihrer revidierten Fassung von 1986 noch keinen Grenzwert für Ozon angibt.

Ein weiterer Grund, weshalb die Festlegung eines Ozon-Grenzwertes auf Schwierigkeiten stößt, ergibt sich aus der Tatsache, daß Minderungsstrategien umstritten sind. Da Ozon ein sekundärer Schadstoff ist, müßten diese Strategien für die Vorläufersubstanzen greifen. Aus dem Isoplethendiagramm wird jedoch deutlich, daß die Maßnahmen die ergriffen werden müssen, sich an der jeweiligen Zusammensetzung der Luft orientieren müßten. Es hat sicher wenig Sinn, im Kohlenwasserstoff-limitierten Bereich die Stickoxide zu reduzieren, und umgekehrt.

Im folgenden sollen einige der Grenzwerte, die von verschiedenen Organisationen aufgestellt wurden, besprochen werden.

- 1) Wie bereits gesagt wurde, gibt die TECHNISCHE ANLEITUNG LUFT keinen Grenzwert für die Belastung der Bevölkerung durch Ozon an. Die Kommission Reinhaltung der Luft im VDI empfiehlt einen Schwellwert von  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als  $\frac{1}{2}$  Stunden Wert. Dieser Wert fand Eingang in die MIK-Festlegung. Die Umweltministerkonferenz der Länder hat sich auf einen Schwellwert der Ozonkonzentration von  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als 2 Stunden Mittelwert als Empfehlung geeinigt.
- 2) Die Europäische Gemeinschaft legte 1992 zwei Grenzwerte fest: Entweder gilt  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als 8 Stunden Mittelwert oder  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als 1 Stunden Wert. In Nordrhein-Westfalen gibt das Landesumweltamt eine erste Warnung heraus, wenn an einer ihrer Meßstationen dieser Wert erreicht wird. Nach dieser Warnung sollten empfindliche Menschen möglichst keine anstrengenden Arbeiten im Freien durchführen. Ab  $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$  wird dann entsprechend der EG-Richtlinie eine allgemeine Warnung für die gesamte Bevölkerung verbreitet.
- 3) In den USA hat die Environmental Protection Agency (EPA) festgelegt, daß ein Grenzwert von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als 1 Stunden Mittelwert nicht öfter als einmal pro Jahr überschritten werden darf. Allerdings wird diese Festlegung häufig nicht beachtet, und bei Überschreitung des Grenzwertes werden auch keine Gegenmaßnahmen eingeleitet.

- 4) Für die Verhinderung von Vegetationsschäden hat die World Health Organisation (WHO) einen Luftgüteleitwert von  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt. Da dieser Wert permanent überschritten wird, wurde von der WHO folgende Einteilung vorgenommen:

$[\text{O}_3]$	$< 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$	keine Gefahr
$60 < [\text{O}_3]$	$< 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	mittlere Gefährdung
$[\text{O}_3]$	$> 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$	hohe Gefährdung.

Bei der Festsetzung dieser Werte ist man davon ausgegangen, daß bei hochempfindlichen Pflanzen eine Ernteinbuße von 10% noch tolerabel ist. D.h. dieser Luftgüteleitwert ist als Ziel anzusehen, das erreicht werden sollte. Bei den meisten Feldfrüchten tritt eine Schädigung erst ein, wenn der Wert von  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dauernd überschritten wird.

- 5) Die Änderung des § 40 des Bundesimmissionsschutzgesetzes von 1994 bezieht sich auf den von der EPA festgelegten Wert von  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als 1 Stunden Mittelwert. Dieser Grenzwert muß gleichzeitig an mehreren Meßstellen, die nicht zu nahe beieinander liegen dürfen, überschritten werden, bevor eine Reduktion der Emission der Ozon-Vorläufersubstanzen  $\text{NO}_x$  und VOC angeordnet werden kann.

Aus der Auflistung der unterschiedlichen Grenzwerte und Leitwerte ist zu ersehen, daß alle diese Werte einer gewissen Willkür unterliegen, und daß es einen allgemein akzeptierten Grenzwert nicht gibt. Entsprechend gilt, daß auch die Maßnahmen gegen einen Ozonsmog nur dann greifen, wenn sie rechtzeitig (d. h. mindestens einen Tag bevor die Smogperiode eintritt) und weiträumig eingeleitet werden.

### **E.6.3 Die neuartigen Waldschäden**

Seit etwa 1975 werden "neuartige Waldschäden" registriert, die zuerst dem sauren Regen und dem troposphärischen Ozon zugeschrieben wurden. Sehr bald hat man jedoch feststellen müssen, daß diese Schäden, die sich in einer Verkahlung der Baumkronen bemerkbar machen, eine Vielzahl von Ursachen haben. Es spricht einiges dafür, daß gerade die Kombination verschiedener Einwirkungen, unter anderem auch die erhöhte Belastung der Luft, die neuartigen Waldschäden hervorrufen.

In Abbildung 5.50 ist der Nährstoffkreislauf einer Pflanze schematisch dargestellt. Das Schema zeigt die Stellen im Nährstoffkreislauf auf, an denen  $\text{H}^+$ -Ionen entweder aufgenommen oder abgegeben werden, d.h. es wurden die Stellen hervorgehoben, an denen eine Versauerung des Niederschlags und/oder der Böden den Kreislauf beeinflussen kann:

Aus der Atmosphäre wird der Regen im Kronenbereich des Baumes zuerst aufgenommen. Dabei wird auch die Säure mitabsorbiert. Insbesondere Laubbäume absorbieren die  $H^+$ -Ionen, während Koniferen über die Nadeln diese Ionen abgeben.

Ein Teil des Regens fällt bis zur Erde durch und gibt seine Säure an den Boden ab. Auch durch den Laubfall und über die Wurzeln wird Säure in den Boden eingetragen. Bei der Immobilisation, der Fixierung und der Mineralisierung von organischer Materie werden Huminsäuren gebildet, die ebenfalls den pH-Wert des Bodens beeinflussen.

Beim Abbau organischer Substanzen entsteht  $CO_2$ , das als Gas in die Atmosphäre entweicht (Volatilisation) und dort von Wolkentropfen aufgenommen wird. Die dabei entstehende Kohlensäure  $H_2CO_3$  würde den pH-Wert eines neutralen Tropfens auf etwa 5.6 absenken.

Durch das abfließende Oberflächenwasser wird dem Boden Säure entzogen und letztendlich in die Ozeane gespült. Ein Teil der verbleibenden  $H^+$ -Ionen wird in der Verwitterung von Gestein verbraucht, wobei metallische Kationen wie  $Al^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  oder  $K^+$  freigesetzt werden. Diese werden wiederum von den Pflanzen aufgenommen, wobei entweder  $H^+$ -Ionen oder Hydrogencarbonationen  $HCO_3^-$  frei werden, je nach dem Verhältnis von Kationen zu Anionen im Boden. Ein natürlicher Waldboden gibt  $H^+$ -Ionen ab.

Auch für die Volatilisation der Stickstoff- und Schwefelkomponenten der organischen Materie werden  $H^+$ -Ionen benötigt, das Gleiche gilt für die Mineralisierung dieser Komponenten.

Ändert sich jetzt der pH-Wert des Regens durch die Aufnahme von Schwefeldioxid und Stickoxiden, so werden sich an allen angeführten Stellen Änderungen ergeben. Wie groß die Änderungen jedoch sind und wie sie sich auswirken, ist stark von den übrigen beteiligten Substanzen und der Pflanzenart abhängig.

In Abbildung 5.51 sind die unterschiedlichen Einflußgrößen auf das Wachstum eines Baumes dargestellt: Die Witterung beeinflusst über die Temperatur die Wasseraufnahme der Blätter und Nadeln. Eine Veränderung der Niederschlagsmenge führt zur Veränderung des Boden-pH-Werts und zu Schäden im Feinwurzelbereich. Diese Schäden beeinflussen dann das Wachstum der Pflanze. Es kommt zu Nährstoff- und Wassermangel und in Folge dann zum frühzeitigen Abwerfen des Laubes oder der Nadeln und schließlich zum Absterben des gesamten Baumes.

Auf der anderen Seite verändern die Luftbelastungen den pH-Wert des Regens. Im Boden kommt es zur Versauerung und zum Freisetzen von Metallionen. Diese wirken sich im Übermaße schädlich auf den Nährstoffkreislauf der Pflanze aus.

Die Luftbelastungen wirken aber auch direkt auf die Blätter und Nadeln. Aggressive Luftbestandteile zerstören zuerst die schützende Wachsschicht auf dem Laub. Anschließend können dann andere Luftkomponenten die empfindlichen Teile der Blätter erreichen und schädigen.  $\text{SO}_2$  wirkt lähmend auf den Schließmechanismus der Stomata, so daß z.B. Ozon ungehindert in die Blätter und Nadeln eindringen kann. Durch die Lähmung der Stomata erhöht sich die Transpiration der Pflanze und vermindert sich die Assimilationsfähigkeit.

Durch die Aufnahme von Schadstoffen aus der Luft werden die Metabolismen in den Blättern und Nadeln gestört. Damit wird auch die Assimilationsfähigkeit der Pflanze vermindert und sie in Folge anfällig gemacht gegen weitere Streßfaktoren, wie z.B. Frost, Trockenheit oder Schädlingsbefall. Andere Streßfaktoren ergeben sich aus den Monokulturen der deutschen Wälder und daraus, daß der Wald zwar forstwirtschaftlich genutzt wird, daß aber keine Bodenverbesserungen, wie Düngung u.a. durchgeführt werden.

Faßt man die angeführten Aspekte zusammen, so muß festgestellt werden, daß sowohl die auf die Pflanze einwirkenden Stoffe, als auch die Einwirkungsmöglichkeiten so vielfältig sind, daß wir von einer Aufklärung der Einwirkungsmechanismen weit entfernt sind. Hinzu kommt noch, daß auch die Frage, wann ein Baum als krank bezeichnet werden muß, uneinheitlich beantwortet wird. Entsprechend unsicher sind dann auch die Waldzustandsberichte (oder Waldschadensberichte, je nach Standort). Sicher ist aber, daß der Wald in den letzten zwei Dekaden geschädigt wurde und daß diese Schäden mit der Belastung der Luft durch Schadstoffe wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und/oder Ozon zusammenhängen.



## **F. Luftchemische Meßtechniken**

Im letzten Abschnitt der Vorlesung sollen verschiedene Meßtechniken der Atmosphärischen Chemie vorgestellt werden. Auch hier muß auf Vollständigkeit verzichtet werden, da es unmöglich ist, innerhalb von zwei oder drei Doppelstunden auch nur einen Teil der verschiedenen Meßmethoden mit allen Abarten aufzuzählen. Ich werde daher nur solche Apparaturen vorstellen, zu denen ich eine persönliche Beziehung habe: Sei es, daß ich selbst an den Messungen beteiligt bin, sei es, daß ich die Kollegen, die das Instrument betreiben, gut kenne. Die Auswahl ist also stark subjektiv, dafür kann aber detaillierter über die Meßtechniken berichtet werden.

### **F.1. Grundlagen der Luftanalytik**

Bevor auf die speziellen Probleme der luftchemischen Messungen eingegangen wird, soll zuerst der Ablauf einer Messung besprochen werden. Die in dem Diagramm 6.1 aufgeführten Teilschritte finden sich in jeder Messung wieder, gleichgültig, ob es sich um ein Feldexperiment oder um eine Laboruntersuchung handelt.

Der erste Schritt zu einer Analyse ist immer die Probenahme. Sie sollte repräsentativ für das zu untersuchende Gut sein. Statistisch ausgedrückt bedeutet dies: Die Proben müssen - im Falle von sich ändernden Verhältnissen - zufällig sein. In der Luftanalytik wird man daher möglichst häufig und an unterschiedlichen Orten messen, um einen vollständigen Überblick über die zeitliche und räumliche Verteilung der Spurenstoffe zu erhalten.

Mit der Probenahme ist oft eine Anreicherung verbunden, um entweder soviel Substanz zu sammeln, daß die Nachweisgrenze deutlich überschritten werden kann, oder um nicht benötigte Lösungsmittel (im Falle der Luftchemie Stickstoff und Sauerstoff) abzutrennen. Ideal wäre es, könnte die Anreicherung vollständig sein. In jedem Fall muß der Anreicherungsfaktor bestimmt werden. Da dieser häufig von den Randbedingungen, z.B. der Temperatur der Probe, abhängt, wird durch einen zweiten Sammler, der hinter den ersten gesetzt wird, der Anreicherungsfaktor jeder Probe neu bestimmt. Bei optischen Messungen erreicht man eine "Anreicherung" der Probe dadurch, daß der Lichtweg möglichst groß

gemacht wird, so daß das Signal/Rauschverhältnis möglichst groß wird, denn ein langer Lichtweg bedeutet eine hohe Absorption. Dazu wird z.B. in einer White-Anordnung die Meßstrecke mehrfach durchlaufen.

Nach der Probenahme muß die Probe zur eigentlichen Meßapparatur gebracht werden. Selbst im Labor kann dabei einiges falsch gemacht werden. So kann sich z.B. durch Verdunstung des Lösungsmittels die Konzentration verändern. In der Luftanalytik ist darauf zu achten, daß beim Transport keine Veränderung der Probe durch chemische oder biologische Prozesse eintritt. Ein probates Mittel, um chemische Reaktionen zu verhindern, ist die Erniedrigung der Probentemperatur. Beim Sammeln von Regenwasser wird die biologische Aktivität durch Zugabe von Formaldehyd verhindert. Die Forderung, daß der Transport möglichst schnell erfolgen sollte, ist in der Luftchemie nicht immer zu erfüllen, da häufig komplexe Meßmethoden notwendig sind, die nur im Labor durchgeführt werden können, d.h. daß die Probe vom Meßort in ein Labor gebracht werden muß.

Ist die Probe in der Meßanlage, so erfolgt die eigentliche Messung. Diese besteht meistens in einem Vergleich mit einem Standard oder einer Kalibrierprobe. Es ist dabei selbstverständlich, daß bei der Herstellung dieser Vergleichsprobe auf höchste Genauigkeit geachtet werden muß. Die Messung selbst sollte genau und präzise sein. Unter "genau" ist hier die absolute Genauigkeit zu verstehen. Präzise ist eine Messung, wenn die Streuung beim mehrmaligen Messen klein ist gegenüber dem Meßwert.

Die Messung ergibt meist ein physikalisches Signal, das mit Zusatzinformationen zusammen zu dem eigentlichen Ergebnis verarbeitet wird. Solche Zusatzinformationen sind z.B. der Anreicherungsfaktor oder die Luftmenge, die durch die Apparatur gesaugt wurde. Aber auch der Luftdruck und die Temperatur am Meßort gehören dazu.

Um die Richtigkeit des Ergebnisses zu testen, wird der Meßvorgang kalibriert und durch Blindproben überprüft. Leider ist es immer noch nicht Standard, den gesamten Meßvorgang, inklusive der Probenahme, in die Kalibrierung einzubeziehen. Bei der Beurteilung von Meßergebnissen ist daher zu überprüfen, welche Teile des Meßvorgangs wirklich in die Kalibrierung eingegangen sind.

## F.2. Fernerkundungsmessungen

Die verschiedenen Meßmethoden der Luftanalytik können eingeteilt werden in Fernerkundungsmessungen und Messungen am Ort (in-situ-Messungen). Letztere sind nochmals zu unterteilen in das Sammeln von Proben, die erst im Labor analysiert werden und in direkte Messungen, bei denen das Meßgerät an den Ort der Probenahme gebracht wird. Die in der Abbildung 6.2 aufgeführten Meßverfahren werden in folgendem ausführlich besprochen und anhand von Beispielen erklärt.

Neben den bodengebundenen Anlagen zur Fernerkundung werden heute in zunehmendem Maße Satellitendaten eingesetzt. In Abbildung 6.3 ist die Entwicklung der Forschungssatelliten von Explorer des Jahres 1963 bis zum 1991 gestarteten UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) dargestellt. Der 1978 gestartete Forschungssatellit NIMBUS-7 der amerikanischen Forschungsbehörde NOAA ist von besonderer Bedeutung, da auf ihm das TOMS-Gerät weit über die geplante Operationszeit bis 1994 die globale Ozonschicht vermessen hat, wodurch u.a. auch die Entwicklung des Ozonlochs dokumentiert wurde.

Anhand der Positionen der Satelliten (Abbildung 6.4) können die grundsätzlichen Möglichkeiten der Fernerkundung verdeutlicht werden. Bei der Sonnenokkultation wird die Sonne als Lichtquelle für Absorptionsmessungen im sichtbaren und Infrarotbereich benutzt. Die Absorptionsmessungen beruhen auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Abbildung 6.7).

$$dI = -\sigma C I ds$$

Aus einem Lichtstrahl werden durch Wechselwirkung mit den Molekülen des absorbierenden Mediums Photonen entfernt. Aus der spektralen Abhängigkeit der Lichtschwächung kann auf den absorbierenden Stoff geschlossen werden. Und aus der Stärke der Absorption kann die Konzentration bestimmt werden. Streng genommen wird jedoch nicht die Konzentration bestimmt, sondern die Säulendichte, d.h. die Anzahl der Moleküle, die sich im Lichtstrahl befinden. Um eine Höhenauflösung der Spurenstoffverteilung in der Atmosphäre zu erhalten, wird bei unterschiedlichen Sonnenständen gemessen, d.h. je nach Sonnenhöhe werden verschiedene Schichten der Atmosphäre durch den registrierenden Lichtstrahl angeschnitten. Durch ein Konvertierungsverfahren erhält man dann das gewünschte Höhenprofil.

Das Prinzip einer solchen Konvertierung von Meßsignalen in für die Atmosphäre relevante Daten ist in Abbildung 6.5 dargestellt: Das Meßsignal wird anhand eines Standardprofils, das z.B. auf Modellrechnungen beruhen kann, simuliert. Durch gezieltes Variieren des Standardprofils wird das Meßsignal schrittweise in Simulationen angenähert. Stimmt das berechnete Profil mit dem gemessenen überein, so kann man davon ausgehen, daß die

zugrundeliegende Profilvariation dem gesuchten atmosphärischen Konzentrationsprofil entspricht.

Sowohl die Nadirbeobachtung als auch die Horizontsondierung benötigen keine Lichtquelle, sie sind also auch nachts durchzuführen. Die Teleskope der Meßanlagen sammeln dabei das Licht, das in charakteristischer Wellenlängenabhängigkeit von den Molekülen der Luft emittiert wird. Ausgehend von einer angenommenen Höhenverteilung der Spurenstoffe wird bei der Horizontsondierung schrittweise das wahre Höhenprofil berechnet. Bei der Nadirbeobachtung ist dies nicht möglich, hier kann nur die Gesamtsäulendichte bestimmt werden. Das TOMS-Gerät möge als Beispiel für eine Nadirbeobachtung gelten.

### **F.2.1. Radiometer**

Bei den Strahlungsflußmessungen handelt es sich um eine typische Fernerkundung, da hier aus den am Meßort auftreffenden Photonen bestimmt wird, welchen Einflüssen das Licht auf seinem Weg durch die Atmosphäre ausgesetzt war. Der Detektor wird in ähnlicher Weise in vielen Fernerkundungsgeräten eingesetzt, daher soll das Radiometer an erster Stelle besprochen werden.

Das in Abbildung 6.6 vorgestellte Filterradiometer wird für die Messung des Aktinischen Strahlungsfluß eingesetzt. Der Aktinische Fluß ist die ungerichtete Strahlung auf eine Fläche, während man unter dem Strahlungsfluß eine gerichtete Strahlung versteht.

Kernstück des Radiometers ist die Streukuppel, die so konstruiert ist, daß sie das Licht aus allen Raumwinkeln gleich gut auf den als Lichtleiter dienenden Quarzstab abbildet. Die Blendenröhrchen sorgen dafür, daß das am unteren Ende des Quarzstabs austretende Licht ohne Streulichtanteile auf den Detektor gelenkt wird. Vor dem Detektor liegen zwei Filter, die das zu untersuchende Wellenlängenintervall nach oben und unten begrenzen. Im Falle von Messungen des UV-B-Anteils des Lichts kann auf einen Filter verzichtet werden, da die Detektorcharakteristik Wellenlängen unterhalb von 280 nm ausschließt.

In Abbildung 6.7 ist ein Beispiel für die Meßergebnisse von Filterradiometern dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Radiometer, das das abwärts gerichtete Licht im Bereich zwischen 300 und 370 nm sammelt. Es wurde am 20.3.92 während der EASOE-Kampagne an einem Ballon geflogen. Das Profil dieses Fluges ist ebenfalls eingezeichnet. Die maximale Höhe betrug 32.7 km, der Zenitwinkel der Sonne stieg von  $67.9^\circ$  um 10.30 Uhr UT (=12Uhr LT) bis auf  $82.2^\circ$  um 15.15 Uhr an. Da der Ballon durch Schattenwurf ab und zu die direkte Sonnenstrahlung ausblendete, kann auch der Streulichtanteil bestimmt werden.

Ausgewertet wird dieses Meßergebnis über eine Simulation des Radiometersignals, wobei in diesem Fall ausschließlich die Bodenalbedo variiert werden konnte, da alle anderen Einflußgrößen (Ozon-Profil und Aerosol-Belastung der Troposphäre) gemessen wurden. Da am 20.März noch Schnee über Nordskandinavien lag, betrug die großflächige Bodenalbedo 30%.

### F.2.2. Absorptionsmessungen

In der Abbildung 6.8 ist das Meßprinzip der Konzentrationsbestimmung durch Messung der Absorption eines Stoffes dargestellt. Der Zusammenhang von Abschwächung des Lichts und der Konzentration des absorbierenden Mediums ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$dI = -\sigma C I ds$$

Das Licht  $I$  einer Lichtquelle wird durch einen Spurenstoff der Konzentration  $C$  geschickt. Dabei wird ein Teil des Lichts absorbiert und zwar proportional zur Konzentration und Lichtstärke. Die Proportionalitätskonstante ist der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ . Diese Proportionalität gilt jedoch nur für eine infinitesimal kurze Lichtweglänge  $ds$ , bei endlichen Weglängen ist die Abschwächung proportional der Säulendichte des Spurenstoffes.

Die in Abbildung 6.9 dargestellte Anlage einer Absorptionsmessung dient der Bestimmung von  $SO_2$ -Konzentrationen, wie sie im Praktikum „Umweltchemie“ durchgeführt wird. Sie besteht aus der Lichtquelle, einer Xenon-Hochdrucklampe, einem Umlenkspiegel, der etwa 110 m von der Lichtquelle auf einem gegenüber liegenden Gebäude angebracht ist, und der Nachweisapparatur.

Zum Nachweis wird das einfallende Licht in einem Spektrometer spektral aufgefächert. Vor dem relativ breiten Austrittsschlitz ist ein schmaler Schlitz angebracht, der hin und her bewegt (gewobbelt) wird. Dadurch erhält der Detektor periodisch wechselnd Licht aus dem Wellenlängenintervall des Austrittsspalts mit einer kleinen Intervallbreite. Die Wobelfrequenz und das Detektorsignal werden in einem Lock-in-Verstärker so kombiniert, daß am Ausgang des Verstärkers die zweite Ableitung des Detektorsignals entsteht. Dieses Signal wird dann von einem Rechner aufgezeichnet.

Diese, Derivativspektrometrie genannte, Meßmethode ist genauer als die normale optische Spektroskopie, die auf der Messung der einfachen Lichtstromstärke beruht. Da mit der ersten Ableitung ein konstanter Untergrund und mit der zweiten auch eine lineare Veränderung aus dem Meßsignal eliminiert wird, kann die Struktur des Spektrums deutlicher verstärkt werden.

Die im Praktikum eingesetzte Meßanordnung besitzt eine Genauigkeit von etwa 2 ppb SO<sub>2</sub> bei einem Lichtweg von 220 m. Dies entspricht einer optischen Dichte ( $\sigma$ Cs) von  $1 \times 10^{-3}$ .

Ein Beispiel für die Derivativspektroskopie ist in Abbildung 6.10 gegeben. Das Signal, das hier als Gaußfunktionen auf einem Untergrund simuliert wurde, enthält einen stetig abfallenden Anteil, der in der zweiten Ableitung verschwindet. Ausgewertet werden die Werte in den Maxima des Absorptionsspektrums, da hier der Term  $d\sigma/d\lambda$  gleich Null wird.

Kalibriert wird die Anlage durch Einbringen von bekannten Mengen an SO<sub>2</sub> in den Strahlengang. Anschließend wird die Kalibrationskurve auf den ursprünglichen Signalwert extrapoliert. Diese Methode zur Kalibration muß hier nicht unbedingt angewendet werden, man könnte auch das Licht der Xenon-Lampe direkt in das Spektrometer einspiegeln. Häufig wird bei luftchemischen Messungen aber die Sonne als Lichtquelle benutzt. In diesem Fall besteht dann keine Möglichkeit, das Sonnenlicht vor Durchgang durch die Atmosphäre zu analysieren und man ist auf andere Kalibrationsmethoden angewiesen.

### F.2.3. Das Dobson-Spektrometer

Auch das Dobson-Spektrometer (Abbildung 6.11) ist eine Meßanlage, die auf der Strahlungsabsorption in der Atmosphäre beruht. Lichtquelle ist hier die Sonne. Das Problem dieser Messung ist die Bestimmung der Stärke der extraterrestrischen Sonnenstrahlung. Da diese sich sowohl räumlich als auch zeitlich ändert, mußte Dobson einen Weg finden, um sie indirekt zu bestimmen, beziehungsweise, sie aus der Auswertung zu eliminieren. Er erreichte dies durch Ausmessen von Linienpaaren: einer Linie, die stark durch das Ozon beeinflusst wird und einer zweiten, die an einer Stelle gemessen wird, an der der O<sub>3</sub>-Absorptionskoeffizient klein ist. Heute verwendet man vier solcher Linienpaare, um die Meßgenauigkeit durch unterschiedliche Kombinationen zu erhöhen (Abbildung 6.12).

Aus : 
$$\ln(I/I_0) = -\{ \sigma_{O_3}[O_3]z + \beta_{\text{Rayleigh}}[\text{Air}]z + \delta_{\text{Mie}}[\text{Aer}]z \} s/z$$

für eine Linie folgt als Differenz eines Linienpaares  $I/I'$ :

$$\tau_{O_3} = [O_3]z = \{ (\ln I_0/I_0' - \ln I/I') - (\beta - \beta')\mu_{\text{RP/PSL}} - (\delta - \delta')\mu_{\text{M}} \} / (\sigma - \sigma')\mu_{O_3}$$

mit  $\mu = s/z$  für den Weg durch das jeweilige Maximum der Absorberschicht.

Um zu erreichen, daß für alle Wellenlängen der gleiche Detektor benutzt werden kann, besteht der Aufbau des Dobson-Geräts aus zwei symmetrisch angeordneten Spektrometern. Die einzelnen Spektrallinien werden nacheinander vermessen. Ein Zerhacker (Chopper) sorgt

dafür, daß immer nur das Licht einer Wellenlänge auf den Detektor fällt. Die anderen Linien werden ausgeblendet.

Zusätzlich zum dispergierenden Medium (Prisma oder Gitter) sorgt ein Selektor für eine Vorauswahl des zu analysierenden Lichts. Die Wirkung des Selektors wird durch den Kompensator aufgehoben.

Vor der Chopper-Scheibe begrenzen Schlitze das Licht, so daß nur schmale Spektrallinien auf den Detektor gelangen. Ein UV-Filter vor dem Eingang des Detektors sorgt dafür, daß unerwünschtes Streulicht aus dem intensiveren sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums ausgefiltert wird.

Ein Netz von etwa 150 Spektrometern, die zum größten Teil von Dobson selbst installiert wurden, verfolgt weltweit die Gesamtozonsäulendichte. Die Geräte werden regelmäßig gegen ein ausgewähltes Gerät (Nr. 148) kalibriert, um sicherzustellen, daß die Meßergebnisse des Dobson-Netzes miteinander vergleichbar sind.

#### **F.2.4. MIPAS**

Während das Dobson-Spektrometer die Sonne als Lichtquelle nutzt, benötigt das MIPAS-Gerät keine Strahlungsquelle, da es die charakteristischen Emissionen der Gasmoleküle der Atmosphäre sammelt und analysiert. In Abbildung 6.13 ist das Meßprinzip eines solchen Geräts dargestellt.

MIPAS steht für Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding. Wie der Name bereits sagt, besteht es aus einem Michelson-Interferometer, und zwar einem Pendel-Interferometer. Das in einem Okular gebündelte Licht wird über einen Strahlteiler auf zwei Spiegel gelenkt und von dort auf einen Detektor. Ist der Weglängenunterschied der beiden Strahlen gerade  $n \lambda/2$ , so wird diese Wellenlänge durch Interferenz ausgelöscht, ist der Unterschied jedoch  $n \lambda$ , tritt Verstärkung ein. Durch die Pendelbewegung des Spiegelhalters wird der Wegunterschied der beiden Teilstrahlen periodisch verändert, wobei bei jedem Pendelhub mehrmals das gesamte Infrarotspektrums überstrichen wird. Der Weglängenunterschied, der hier maximal 1.2 mm optische Weglänge beträgt, wird mit Hilfe des separat eingestrahnten Laserlichts bestimmt, wobei dieses Signal mit einem Referenzdetektor aufgenommen wird, der im VIS-Bereich empfindlich ist.

Das Gerät wird sowohl am Boden, vom Ballon oder Flugzeug als auch auf Satelliten betrieben. Bei dem Ballongerät richtet ein sog. "sun-pointer" das Gerät gegenüber der Position der Sonne oder des Mondes aus. Durch Schwenken des Okulars wird das Sichtfeld und damit

die Tangenshöhe verändert. Auf diese Weise können Höhenprofile einer Vielzahl von Komponenten der Atmosphäre erhalten werden. Die Höhenauflösung beträgt, abhängig von den jeweiligen Meßbedingungen, etwa 1 km.

Als Beispiel für eine MIPAS-Messung sind in Abbildung 6.14 eine Reihe von Teilspektren im Bereich um 12.8  $\mu\text{m}$  dargestellt. Aufgetragen sind die Meßergebnisse für den Höhenbereich von 11 bis 32 km. Aus diesen Spektren können jetzt Höhenprofile der Substanzen  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$  gewonnen werden. Das  $\text{CO}_2$ -Profil wird dabei zur Temperaturbestimmung anhand des Allgemeinen Gasgesetzes herangezogen, da das Mischungsverhältnis von  $\text{CO}_2$  bekannt ist.

Ein großer Vorteil der MIPAS-Geräte ist es, daß mit ihnen eine Vielzahl von Substanzen vermessen werden können, da mit jedem Pendelhub ein sehr großer Wellenlängenbereich überstrichen wird. Das hier gezeigte Beispiel zeigt nur einen sehr schmalen Auszug aus dem Gesamtspektrum.

#### **F.2.5. Das LIDAR-Gerät**

Das Akronym LIDAR steht für "Light Detection and Ranging". Mit Hilfe des LIDAR werden Profile der Luftdichte, der Aerosolbeladung oder auch von Spurenstoffen, wie z.B. Ozon, gemessen. Das Meßprinzip besteht in der Analyse des von den verschiedenen Luftkomponenten zurückgestreuten Ausgangslichts. Als Lichtquelle wird ein gepulster Laser verwendet. Gemessen wird die Laufzeit der Photonen in der Atmosphäre. Die Streuprozesse in der Atmosphäre sind die Rayleigh-Streuung an Luftmolekülen, die Mie-Streuung an Aerosolpartikeln und der Raman-Effekt. Da bei diesem Verfahren nur mit einer Lichtfrequenz gearbeitet wird, fällt alle Information, die aus dem Spektrum gezogen werden, zuerst einmal fort. Der Raman-Effekt ist jedoch schon stoffspezifisch und auch die monochromatische Absorption kann Hinweise auf mögliche Spurenstoffe in der Atmosphäre geben.

Ein weiterer Effekt, der Aussagen über die Form der streuenden Partikel zuläßt, ist die Depolarisation. Da feste Partikel normalerweise nicht rund sind, wird von ihnen das vom Laser ausgesendete, polarisierte Licht mit unterschiedlichen Polarisierungen wieder ausgesendet, also depolarisiert. Der Depolarisationsfaktor gibt also Auskunft über die Form des streuenden Aerosolpartikels.

Der Nachteil der LIDAR-Messung, die fehlende Information über die spektrale Varianz der untersuchten Effekte, kann dadurch überwunden werden, daß an mehreren Erregerlinien gemessen wird, z.B. mit einem Mehrfarben-Laser. Damit erhält man dann auch Informationen

z.B. über die Größenverteilung des Aerosols. Bei solchen Mehrfarben-LIDAR-Messungen werden die Erregerlinien so ausgewählt, daß die Informationen aus den einzelnen Linien sich gegenseitig ergänzen.

In Abbildung 6.15 ist das Meßprinzip einer LIDAR-Anlage dargestellt: Das von dem Laser ausgesandte monochromatische und polarisierte Licht wird an den Luftkomponenten gestreut und dabei teilweise depolarisiert. Durch den Raman-Effekt ergibt sich eine Frequenzverschiebung, da ein Teil der Photonenenergie Schwingungen anregt. Ein weiterer Effekt, der in der LIDAR-Gleichung berücksichtigt werden muß, ist die Absorption des Erregerlichts und des gestreuten Lichts durch die Bestandteile der Atmosphäre.

$$n_{\text{Streu}} \sim \frac{\Delta z}{z^2} \cdot \beta \cdot n_0 \cdot \exp(-\tau \cdot 2z)$$

Diese LIDAR-Gleichung ähnelt dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Die Anzahl der zurückgestreuten Photonen  $n_{\text{Streu}}$  ist proportional der Zahl  $n_0$  der ausgesandten Photonen, der Höhenauflösung  $\Delta z$  und dem Streukoeffizienten  $\beta$ . Außerdem beinhaltet die Gleichung noch die Absorption  $\tau$ , die die Abschwächung des Lichts auf dem Laufweg, der der doppelten Höhe  $z$  entspricht, bestimmt. Die Höhe  $z$  wird bei senkrechter Ausstrahlung aus der Laufzeit der Photonen erhalten. Bei schräger Anordnung kommt noch ein Faktor  $1/\cos(\alpha)$  hinzu.

Die gestreuten Photonen werden mit einem Teleskop gesammelt und auf den Detektorteil abgebildet. Das einklappbare Polarisationsfilter dient zur Bestimmung der Depolarisation und die Filteranordnung vor dem Raman-Detektor der Ausblendung der Erregerlinie.

In Abbildung 6.16 ist ein typisches Meßsignal aufgetragen. Am 8.März 1997 wurde es auf der schwedischen Forschungsstation ESRANGE aufgenommen. Obwohl es sich bei dem Bonner Lidar-Gerät um ein Einfarbenlidar handelt, werden doch insgesamt fünf Signale aufgezeichnet: Um einen möglichst großen Höhenbereich ausmessen zu können, wird das zurückgestreute Licht in drei Kanälen gesammelt, die für unterschiedliche Höhenbereiche empfindlich sind (Signale 1-3). In der endgültigen Auswertung werden die ermittelten Rückstreusignale entsprechend den individuellen Verstärkungsfaktoren der drei Kanäle überlagert und es ergibt sich ein einziges Profil des Signals von 1 bis 100 km Höhe.

Alle Signale weisen eine exponentielle Höhenabhängigkeit auf, die sich aus der Abnahme der Luftdichte erklärt. Das Maximum im unteren Teil ist artifiziell, da die Meßkanäle erst ab 5 km Höhe zu 100% empfindlich sind. Trotzdem läßt sich auch in diesem Bereich zu Beispiel eine Wolke erkennen.

In einem weiteren Kanal werden die Photonen, die durch den Polarisationsfilter analysiert werden, gezählt. Der Kanal 4 zählt alle Photonen, deren Polarisation quer zur Polarisation des

Laserlichts ausgerichtet ist. Diese Photonen wurden an asphärischen Aerosolen, das sind solche, die nicht Tropfenform besitzen, gestreut wurden. Die Peaks in 8 km und 23 km Höhe weisen auf Eiskristalle hin. In 8 km Höhe sind dies Cirruswolken, in 23 km vermutlich PSC-Teilchen.

Das Vibrationsramansignal wird in dem vorliegenden Experiment zur Trennung des Aerosolanteils des Rückstreusignals vom Anteil, der durch Rayleigh-Streuung hervorgerufen wird, benutzt.

## **F.3. Sammeltechniken**

### **F.3.1. Einfache Sammler**

Da die chemischen Analyseverfahren meist apparatemäßig recht aufwendig sind, insbesondere dann, wenn, wie in der Umweltanalytik, kleine Probemengen in starker Verdünnung sehr genau gemessen werden müssen, können sie oft nur im Labor durchgeführt werden. Es ist dann notwendig, daß eine Luftprobe gesammelt und in das Labor gebracht wird. Beim Sammeln der Luftproben macht man sich unterschiedliche physikalisch-chemische Prozesse zunutze: Man kann die Proben einfach in ein vorher evakuiertes Gefäß einströmen lassen, kann sie durch Kondensieren verdichten oder an geeigneten Oberflächen adsorbieren. Für alle diese Verfahren sollen im folgenden Beispiele besprochen werden.

Vor 200 Jahren, als man sich noch für die Hauptbestandteile der Atmosphäre interessierte, genügte es, eine Phiole mit Wasser zu füllen, diese am Ort der Probenahme auszuleeren und die Phiole zu verschließen. Dies ist das Verfahren, was bei den ersten Fahrten der Mongolfiere im Auftrag von Henry Cavendish ausgeführt wurde. Die anstelle des Wassers in das Gefäß geströmte Luft konnte dann im Labor untersucht werden.

Auch heute noch wird dieses, im Englischen "grab-sampling" genannte Verfahren angewendet, wenn auch nicht mehr durch Ausleeren des Sammelgefäßes. Heute wird als Sammler meistens ein Edelstahlgefäß verwendet, das vor der Probennahme evakuiert ist. Beim Öffnen eines Ventils strömt dann die Umgebungsluft in den Behälter ein und nach Verschließen ist die Probenahme beendet. Die Kunst des Experimentators liegt dann darin, dafür zu sorgen, daß während des Transports ins Labor keine Kontamination der Probe auftritt. Dies kann z.B. durch Elektropolieren der Innenflächen geschehen. Häufig ist es auch

sinnvoll, die Oberfläche zu "vergiften" oder durch vorheriges Spülen mit dem zu untersuchenden Gas die aktiven Zentren zu belegen und so zu passivieren.

### **F.3.2. Der Kryosammler**

In einem normalen Sammler kann man nur soviel Probemenge sammeln wie seinem Volumen entspricht. Da in der Stratosphäre der Druck zwischen 100 und 1 hPa beträgt, steht damit nur wenig Gas für die Analyse im Labor zur Verfügung. Diese Menge kann beträchtlich erhöht werden, wenn die Luft nicht als Gas, sondern verflüssigt gesammelt wird. Wenn die Stahlzylinder mit flüssigem Neon ( $T_s = 65\text{K}$ ) gekühlt werden, kann in einem 1-l-Behälter etwa 8 l Gas (unter Normaldruck) gesammelt werden. Dabei wird jeweils soviel gesammelt, daß der höchste zulässige Überdruck von 7 atü nicht überschritten wird.

Bei dem in Abbildung 6.17 gezeigten Kryosammler wird die Luft in 8 Zylindern gesammelt. Ein neunter, größerer Zylinder in der Mitte dient als Kryopumpe, um das Einlaßsystem zu spülen, bevor der eigentliche Probenzylinder geöffnet wird. Die in der Abbildung gezeigten Ventile dienen dem Öffnen und Schließen der Zylinder im Labor. In der Stratosphäre werden die Zylinder dadurch geöffnet, daß im Einlaßteil ein Glasröhrchen zerbrochen wird. Geschlossen werden sie, indem ein Bolzen nach Auslösen einer kleinen Sprengung ein Goldrohr zusammendrückt und verschweißt. Die zugehörige Einlaßleitung ist bei diesem Ballongerät recht lang, damit die Probenahme außerhalb des Gondelbereichs erfolgt, um Kontaminierungen durch das Ausgasen des Ballons und der Komponenten der Gondel zu vermeiden.

In Abbildung 6.18 wird ein Kryosammler vorgestellt, mit dem von Erdmann bereits 1910 an einen Ballon Proben aus der Stratosphäre gewonnen wurden. In diesem Fall wird die Luft in einem gewendelten Kupferrohr kondensiert. Das Rohr befindet sich in einem großen Standard-Dewar, der damals in einem Holzgefäß stand. Dies war möglich, da das Gerät bei einer bemannten Ballonfahrt eingesetzt wurde und daher auf jeden Fall „weich“ gelandet werden mußte.

Die Analyse der so gesammelten Proben wird im Labor meist mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt. Für die besonders interessierenden halogenierten Kohlenwasserstoffe wird der von Jim Lovelock erfundene ECD (Electron Capture Detector) eingesetzt. Es sind aber natürlich auch andere Verfahren der Analyse einsetzbar. Eine sehr genaue Meßmethode ist z.B. die Kombination eines Gaschromatographen mit einem

Massenspektrometer als Detektor. Für stratosphärische Proben ist dies jedoch nicht notwendig, da keine unbekannt Substanzen zu erwarten sind.

Die in der Abbildung 6.25 dargestellten Messungen des Methangehalts der Stratosphäre wurden z.B. mit dem oben beschriebenen Kryosammler am 11. Februar 1997 über Kiruna (Nordschweden) durchgeführt. Die Auswertung geschah gaschromatographisch.

### **F.3.3. Die Matrix-Isolations-Technik**

Mit den bisher beschriebenen Sammlern können nur stabile Luftkomponenten untersucht werden. Radikale würden während des Transports weiterreagieren und somit das Meßergebnis verfälschen. Um auch Radikal-Konzentrationen bestimmen zu können, bedient man sich der Matrix-Isolations-Technik. Dabei werden die Radikale auf einer Wassermatrix eingefroren. Aufgrund des Dipolcharakters des Wassers wird die Bewegung der Radikale verhindert. Durch die Temperaturniedrigung verringert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die Radikale weder miteinander noch mit anderen Komponenten der Luft reagieren können.

Ein Schaubild eines entsprechenden Kryosammlers ist in der Abbildung 6.19 dargestellt. In einem äußeren Dewar befindet sich ein zweiter, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Flüssiger Stickstoff wird benutzt, da bei 78 K, der Verdampfungstemperatur des Stickstoffs, die Hauptbestandteile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Helium, nicht ausfrieren, sondern in dem gekühlten Molekularsieb durch Adsorption festgehalten werden.

Um das Wasser der Matrix von dem Wasserdampf der Atmosphäre unterscheiden zu können, wird dem Luftstrom schweres Wasser zugegeben. In der unteren Troposphäre würde der natürliche Wassergehalt der Atmosphäre ausreichen, um die feste Matrix zu bilden, aber in der trockenen Stratosphäre muß auf alle Fälle Wasser zugegeben werden.

Die Düse, die das Dewar verschließt, wird über Telemetriesignale geöffnet und geschlossen. Da die Nachweisgenauigkeit von der Menge an gesammelten Radikalen abhängt, muß der Sammler in der Stratosphäre etwa 40 Minuten lang geöffnet werden. Um dennoch eine ausreichende Höhengauigkeit zu erhalten, ist man bemüht, den Ballons sehr langsam absinken zu lassen.

Der Nachweis der Radikale, die ja ein ungepaartes Elektron besitzen, erfolgt über die ESR (Electron Spin Resonanz)-Meßtechnik. Da die unterschiedlichen Substanzen an verschiedenen Stellen im Spektrum absorbieren, können neben den  $\text{NO}_2$ -auch  $\text{HO}_2$ -Radikale nachgewiesen werden. In Abbildung 6.20 ist ein typisches Meßsignal zusammen mit der Analyse des gemessenen Spektrums aufgezeichnet: Von dem Meßsignal A wird zuerst des Spektrum der

Matrix B abgezogen. Das Differenzspektrum C wird mit einem Laborspektrum D von  $\text{NO}_2$  verglichen und nach einer Anpassung des Laborspektrums wird wiederum die Differenz gebildet. Das Restspektrum E enthält noch einen Beitrag, der vom  $\text{HO}_2$ -Radikal herrührt. Im Residuum G ist immer noch eine Signatur zu erkennen, die aber nicht zugeordnet werden konnte. (Es ist zu beachten, daß die Spektren mit unterschiedlichem Verstärkungsfaktor aufgetragen wurden!)

#### **F.3.4. Adsorptionsmethode**

Das Problem der Luftanalytik, der Nachweis von wenig Spurenstoffen in einer großen Menge von uninteressantem Badgas, kann auch dadurch gelöst werden, daß das interessierende Gas möglichst selektiv an geeignetem Material adsorbiert wird. Ein entsprechendes Gerät wird im Praktikum zu dieser Vorlesung zum Sammeln von  $\text{SO}_2$  verwendet. Das Schema dieses Sammlers ist in der Abbildung 6.21 aufgezeigt.

Dabei wird das Schwefeldioxid an Merkurat adsorbiert. Um eine möglichst effiziente Sammlung zu gewährleisten, sind die Sammler mit Raschigringen gefüllt, die durch Drehen des Sammlers immer gut mit dem Merkurat benetzt gehalten werden. Die Sammeleffizienz wird dadurch bestimmt, daß das Gas auch durch einen zweiten Sammler geleitet wird. Die Gasuhr mißt die durch die Probe gezogene Luftmenge, so daß das Mischungsverhältnis bestimmt werden kann. Um zu verhindern, daß feine Nebelpartikel in den Sammler gelangen, wo sie das in ihnen gelöste  $\text{SO}_2$  nicht abgeben würden, wird der Einlaß vorgewärmt.

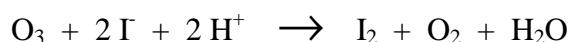
Wie bei allen anderen Sammelmethode wird die eigentliche Messung im Labor durchgeführt. Das Merkurat wird angefärbt und die Konzentration mit Hilfe eines Spektrometers bestimmt. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt etwa 10 ppb. Sie ist zur Zeit gerade noch ausreichend, um bei einer Stunde Sammelzeit die seit 1980 geringer gewordene Belastung der Ruhrgebietsluft zu bestimmen.

## F.4. Direkte (in-situ)-Messungen

### F.4.1. Das Schönbein-Papier und die Methode von Albert-Lévy

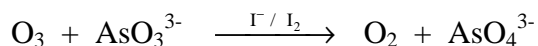
C. F. Schönbein hatte im Jahr 1844 eine Methode gefunden, mit der er den Ozongehalt der Luft messen konnte. Ein mit Kaliumjodid versetzter Stärkekleister, der auf Papierstreifen aufgebracht und getrocknet wurde, verfärbt sich bei Anwesenheit von Ozon violett.

Durch Ozon wird das Jodid zu Jod oxidiert. Durch die Einlagerung des Jods in die Helixstruktur der Stärke ergibt sich dann die Violettfärbung.

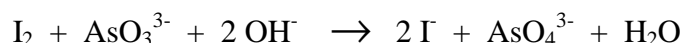


Die Stärke der Blaufärbung ist ein Maß für die Ozonmenge. Leider sind Schönbeins Messungen für uns heute nahezu wertlos, da sein Meßverfahren starke Querempfindlichkeiten gegenüber der Luftfeuchte besitzen. Bei hoher Luftfeuchte wird die Färbung intensiviert.

Das Verfahren, das von Albert-Lévy am Observatorium Montsouris bei Paris angewendet wurde, weist keine solche Querempfindlichkeiten auf. Daher konnten Volz und Kley nach einer Neukalibrierung diese Messungen so aufbereiten, daß sie mit den modernen Messungen vergleichbar wurden. In der Abbildung 6.22 ist die von Albert-Lévy benutzte Anordnung dargestellt. Grundlage der Meßmethode ist die jodkatalysierte Oxidation von Arsenit in neutraler wäßriger Lösung :



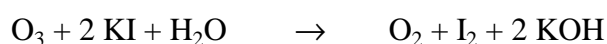
Das übriggebliebene Arsenit wird dann nach Zugabe von Ammoniumcarbonat und Stärke mit einer Jodlösung titriert :



Als Bezugslösung dient eine Arsenitlösung, die nicht der Luft ausgesetzt wird. Die Jodlösung wird solange zutitriert bis keine Entfärbung mehr auftritt, das heißt, daß sich an diesem Punkt die Lösung violett färbt. Auch diese Methode ist nicht ganz ohne Querempfindlichkeit, da starke Oxidantien wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PAN und  $\text{HO}_2$  ebenfalls Arsenit oxidieren. Diese Querempfindlichkeit wurde von Volz und Kley berücksichtigt.

### F.4.2. Die Brewer-Mast-Sonde

Auch für Standard-Ozon-Sonde wird die Ozon-Kaliumjodid-Reaktion herangezogen: In einer wässrigen Elektrolytlösung reagiert Ozon mit KI gemäß



An der Kathode werden die Protonen, die bei der Dissoziation des Wassers entstehen, zu Wasserstoff neutralisiert:



Das System wird durch das Anlegen einer Gegenspannung im Gleichgewicht gehalten, so daß die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt. Erhöht sich die Ozonkonzentration, so wird zusätzliches Jod  $I_2$  gebildet, das mit  $H_2$  zu HI weiterreagiert:



Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, müssen zwei weitere Protonen entladen werden. Der entsprechende Strom wird registriert und über Telemetrie zur Bodenstation weitergegeben.

In Abbildung 6.23 ist das Schema der Brewer-Mast-Sonde dargestellt. Die von dem Motor angetriebene Pumpe sorgt für einen steten Luftstrom durch die elektrochemische Zelle. Eine solche Sonde funktioniert bis etwa 30 km Höhe, oberhalb wird der Dampfdruck vergleichbar mit dem Außendruck, d.h. die Lösung fängt an zu kochen. Beim Absinken wird die Sonde jedoch wieder funktionsfähig. Inzwischen gehören diese Sonden auch zur Standardausstattung eines Stratosphärenballons. Bei einer Aufstiegs geschwindigkeit von 3 m/s (180 m/min) haben die Brewer-Mast-Sonden eine Höhengauflösung von weniger als 100 m.

An einigen Stationen, wie dem Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg, werden regelmäßig (etwa zwei- bis dreimal die Woche) Ozonsondenaufstiege durchgeführt. An den normalen Wetterballonen mit ca. 1m Durchmesser wird neben der Ozonsonde auch eine Standard-Radiosonde mitgeführt, die den Luftdruck und die Temperatur mißt. Außerdem kann aus der Flugbahn des Ballons auch die Windgeschwindigkeit und -richtung bestimmt werden. Ein typisches Ozonogramm, das am 9. Januar 1987 aufgenommen wurde ist in der Abbildung 6.23 gezeigt. In ihm sind neben dem Ozonpartialdruck auch die Temperatur aufgetragen. Die gebogenen Linien des Ozonogramms sind Linien gleichen Massenmischungsverhältnisses, so daß auch dieses sofort aus dem Diagramm abgelesen werden kann.

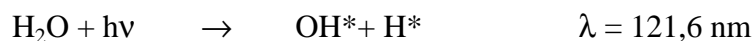
#### **F.4.3. Das Frostpunkt-Hygrometer**

Das Frostpunkt-Hygrometer nutzt die Tatsache aus, daß die Sublimation von Wasserdampf sowohl von der Temperatur als auch vom Partialdruck des Wassers abhängt. Das Schema eines solchen Hygrometes ist in Abbildung 6.25. dargestellt. Zwei Lichtquellen werden auf je einen Detektor abgebildet, eine direkt, die andere über einen Spiegel. Ein Komparator vergleicht die beiden Detektorsignale miteinander. Ein Heiz- und ein Kühlelement verändert

die Temperatur des Spiegels so, daß der Frostpunkt des Wassers genau eingestellt wird. Ist die Spiegeltemperatur geringer als der Frostpunkt, beschlägt der Spiegel und das Reflexionsvermögen verringert sich stark. Dies kann am Komperator registriert werden. Über einen Mikroprozessor wird die Temperatur zum Zeitpunkt der Veränderung festgehalten und zur Bodenstation weitergeleitet. Aus dieser Temperatur wird dann der Partialdruck des Wasserdampfes bestimmt. Die Höhe ergibt sich aus dem gleichzeitig gemessenen Gesamtluftdruck.

#### F.4.4. Wasserdampfmessungen in der Stratosphäre

Neben dem Frostpunkt-Hygrometer kann auch ein optisches Verfahren zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Besonders zur Messung von sehr kleinen Konzentrationen bedient man sich dabei der Photofragmentationsfluoreszenz, wie dies in Abbildung 6.26 dargestellt ist. Das Licht der Lyman- $\alpha$ -Lampe wird dazu benutzt, H<sub>2</sub>O-Moleküle zu photodissoziieren:

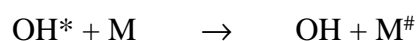


Das elektronisch angeregte OH-Radikal gibt seine Energie entweder im Stoß an das Badgas N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (löschen) oder als Strahlung bei 310 nm ab.



Das Fluoreszenzlicht wird mit einem UV-Detektor registriert.

Zur quantitativen Bestimmung der Wasserdampfkonzentration wird noch die Anzahl der Quanten benötigt, die die Dissoziation des H<sub>2</sub>O bewirken. Dazu kann in den Strahlengang der Wasserstofflampe eine Quarzscheibe eingebracht werden, die das Licht auf den Detektor B zur Bestimmung des Gesamtphotonenstroms lenkt. Im hochgeklappten Zustand der Quarzscheibe wird der verminderte Photonstrom mit dem Detektor A gemessen und wenn die Scheibe den Lichtstrahl ausblendet, wird der Dunkelstrom an beiden Detektoren bestimmt. Die Genauigkeit der Photonenfragmentationsfluoreszenz hängt entscheidend von der Genauigkeit an, mit der die Löschfrequenz der OH-Radikale bestimmt werden kann.



Die Höhengauflösung des FISH entspricht der der Brewer-Mast-Sonde, wie in Abbildung 6.27 zu erkennen ist. Hier ist die mit dem FISH gemessene Wasserdampfkonzentration den gleichzeitig mit einem Kryosammler am 11. Februar 1997 über Kiruna gemessenen Konzentrationen von H<sub>2</sub> und Methan gegenübergestellt. Die Summe aus den

Mischungsverhältnissen von  $\text{H}_2 + 2 \cdot \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist konstant mit einem Wert von etwa 7.5 ppm.

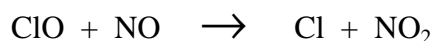
In der Abbildung 6.28 sind gleichzeitige Messungen des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses mit dem Frostpunkt-Hygrometer und dem Photofragmentationsfluoreszenz-Verfahren gegenübergestellt: In der Troposphäre, die an dem hohen Wasserdampfgehalt zu erkennen ist, stimmen beide Meßmethoden gut überein. In der Stratosphäre hat die Einstellautomatik des Frostpunkt-Hygrometers jedoch Schwierigkeiten, den Frostpunkt bei den vorherrschenden geringen Wasserdampfkonzentrationen zu bestimmen. Dies ist an dem Überschwingen des Meßsignals zu erkennen.

#### **F.4.5. Fluoreszenzanregung zur Messung von Halogenoxiden**

Bestrahlt man Atome mit Licht aus einer Lampe, die das gleiche Medium enthält, so werden die Atome sehr selektiv zur Fluoreszenz angeregt. Dieses Meßprinzip kann für den Nachweis von Halogenatomen in der Stratosphäre ausgenutzt werden. Da aber die Konzentration der Halogenatome nur sehr gering ist, wird die Nachweisgrenze nicht überschritten.

Im Gegensatz zu den Atomkonzentrationen ist die Konzentration der Oxide der Halogene jedoch groß genug, um detektierbare Signale zu erhalten. Man muß dann aber dafür sorgen, daß die Oxide möglichst quantitativ reduziert werden. In der Abbildung 6.29 ist eine entsprechende Meßanordnung zur Bestimmung von ClO dargestellt.

Das ClO wird durch Zugabe von NO reduziert:



Senkrecht zur Richtung des Luftstroms wird das Licht einer Chloratom-Lampe eingestrahlt. Die Chloratome der Lampe werden durch eine elektrische Induktion angeregt. Um eine gleichmäßige Cl-Konzentration während der Meßzeit zu gewährleisten, wird Platinchlorid thermisch dissoziiert und die überschüssigen Chloratome durch eine Bariumgetterpumpe wieder aus der Lampe entfernt. Eine solche Lampe hat dann naturgemäß nur eine begrenzte Lebensdauer und muß nach jedem Einsatz ausgetauscht werden.

Die Fluoreszenz der Cl-Atome liegt bei 118,9 nm und die von Brom bei 131,7 nm, so daß zum Nachweis ein VUV-Detektor senkrecht zum eingestrahlteten Licht verwendet wird. Ein Beispiel für solche ClO-Messungen ist in Abbildung 6.30 aufgetragen. Da am gleichen Ballon auch eine Ozonsonde mitgeflogen wurde, kann überprüft werden, ob ein Ozonabbau stattgefunden hat. In der Höhe des ClO-Maximums ist deutlich zu wenig Ozon zu erkennen. Rechnungen haben ergeben, daß etwa 1 ppm  $\text{O}_3$  in 21 km Höhe zu wenig vorhanden ist.

#### F.4.6. Die OH-LIF-Messungen

Eine besondere Herausforderung für die Experimentatoren ist die Bestimmung der OH-Konzentration, die am Erdboden bei etwa  $10^6$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  liegt. Obwohl der Absorptionsquerschnitt mit etwa  $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  sehr hoch ist, ist die optische Dichte wegen der geringen Anzahl von Radikalen sehr gering. Für Absorptionsmessungen sind daher Weglängen von einigen Kilometern notwendig. Solche Messungen wurden auch in Jülich und Frankfurt durchgeführt, wobei der Lichtstrahl in einer White-Anordnung mehrfach gefaltet und dadurch die reale Meßstrecke verkürzt wurde.

Eine anderen Weg beschreitet die Laser-induzierte-Fluoreszenz (LIF), bei der durch einen Laserstrahl das OH-Radikal elektronisch angeregt und dann die Fluoreszenz gemessen wird. Eine entsprechende Anordnung ist in Abbildung 6.31 dargestellt.

Ein besonderes Problem der OH-Messungen durch LIF ist die Unterdrückung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Photodissoziation. In der abgebildeten Anordnung wird dies dadurch erreicht, daß bei sehr geringen Drücken gearbeitet wird. Die Außenluft strömt durch eine Düse in die Reaktionskammer, die über eine Pumpe auf niedrigem Druck gehalten wird. Quer zur Strömungsrichtung wird das Licht eines Lasers mit einer Wellenlänge von 308 nm eingestrahlt. Blenden sorgen dafür, daß kein Streulicht die Reaktionskammer erreicht. Senkrecht zur Strahl- und Strömungsrichtung wird über optische Elemente das Fluoreszenzsignal beobachtet. Der Photodetektor muß so empfindlich sein, daß einzelne Photonen gezählt werden können.

Da das Streulicht durch die Düse nicht ganz zu unterdrücken ist, hat das Instrument eine Nachweisempfindlichkeit von etwa  $3 \times 10^5$  OH-Radikale/ $\text{cm}^3$ . Damit können an Schönwettertagen Tagesgänge der OH-Konzentration gemessen werden. Bei vollständig bewölktem Himmel können immer noch die Mittagswerte der OH-Konzentration zuverlässig bestimmt werden.

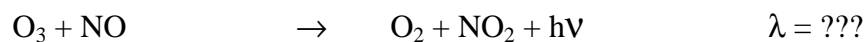
In der Abbildung 6.32 ist das Anregungsspektrum der drei Vibrations-Rotations-Linien des OH-Radikals  $Q_{11}(3)$ ,  $Q_{21}(3)$  und  $P_{11}(1)$  dargestellt. Der Meßbereich von 100 GHz, (das entspricht bei der Wellenlänge von 308 nm etwa einem Intervall von 30 pm) wird mit einem schmalbandigen Laser abgetastet und die durch LIF gebildeten Photonen werden registriert. Bei Routinemessungen wird nur die  $P_{11}(1)$ -Linie ausgemessen.

Parallel zur Messung der OH-Konzentration der Außenluft wird ein Referenzspektrum aufgenommen. Dazu werden in einer zweiten Reaktionskammer OH-Radikale durch

Photolyse von Wasserdampf bei 185 nm erzeugt. Da beide Reaktoren bei sehr geringem Druck betrieben werden, sind die Linien sehr schmal. Damit kann die Laserwellenlänge sehr genau bestimmt werden. Dies ist besonders dann wichtig, wenn das Signal/Rausch-Verhältnis klein ist.

#### F.4.7. Das NO/O<sub>3</sub>-Chemolumineszenz-Gerät

Bei manchen chemischen Reaktionen wird die Überschußenergie in Form von Lichtquanten abgegeben. Dieser Vorgang, der Chemolumineszenz genannt wird, gilt auch für die Reaktion von Ozon mit Stickstoffmonoxid:



Man kann diese Reaktion ausnutzen, um entweder die Konzentration von O<sub>3</sub> oder von NO zu bestimmen. Die in Abbildung 6.33 dargestellte Anlage zeigt den Aufbau für die Messung der NO-Konzentration. Soll Ozon bestimmt werden, wird anstelle des Ozonisators eine Stickstoffmonoxid-Quelle gesetzt.

In der Reaktionskammer wird der durch eine Düse einströmenden Luft ein zweiter Strahl mit dem Titriergas entgegengerichtet. Die Chemolumineszenz wird senkrecht zu den Strahlrichtungen beobachtet. Über eine Pumpe wird der Druck in der Reaktionskammer so weit erniedrigt, daß das Löschen der Anregung möglichst vermieden wird. Soll die NO-Konzentration bestimmt werden, so muß das Titriergas Ozon enthalten. In einem Ozonisator wird in einer stillen elektrischen Entladung Sauerstoff teilweise in Ozon umgewandelt. Die Ausbeute beträgt etwa 3%, d.h. genug, um alles NO zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. Mit dem NO-Detektor können auch andere Stickoxide nachgewiesen werden, wenn ein entsprechender Katalysator vorgeschaltet wird, der die Stickoxide zu NO reduziert. Allerdings sind die meisten Katalysatoren nicht sehr selektiv, so daß z.B. mit NO<sub>2</sub> auch N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder HNO<sub>4</sub> zu NO umgewandelt wird.