

Detlev Möller

Luft

Chemie • Physik • Biologie • Reinhaltung • Recht

1. Auflage

Walter de Gruyter · Berlin · New York

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlev Möller
 Brandenburgische Technische Universität Cottbus
 Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
 Lehrstuhl Luftchemie und Luftreinhaltung
 Postfach 10 13 44
 03104 Cottbus

Unter Beteiligung von

Dr. rer. nat. Karin Acker – BTU Cottbus, Lehrstuhl Luftchemie und Luftreinhaltung
 (Kap. 5.2)

Dr.-Ing. Annette Rauterberg-Wulff – Umweltbundesamt, Berlin (Kap. 5)

ANMERKUNGEN:

In dieser digitalen Kopie entfällt das Kapitel 8 (Rechtliche Aspekte) der Druckausgabe

Erstellung der digitalen Kopie: März 2011

Das Manuskript wurde auf Rechtschreibung überarbeitet und alle bekannten Fehler – s. erratum auf der website des Lehrstuhls – wurde korrigiert; leichte Aktualisierungen wurde vorgenommen, jedoch wurde keine neuere Literatur berücksichtigt (s.a. Möller, D. (2010) Chemistry of the Climate System. De Gruyter, 722 pp.).

Dieses Manuskript in Form von 9 pdf ist ausschließlich für den individuellen studentischen Gebrauch bestimmt. Es darf weder vervielfältigt noch kopiert werden, weder in Papier noch elektronischer Form. Zitate sind auf die Originalausgabe meines Buches „Luft“ zu beziehen; diese elektronischen Manuskripte dürfen nicht zitiert werden.

Teil 0	Titelei (vorliegend)	I-XIV
Teil 1	Herkunft von Luftspurenstoffe	1-88
Teil 2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Luft	89-219
Teil 3	Deposition von Luftspurenstoffen	220-242
Teil 5	Chemie der Atmosphäre	254-380
Teil 6	Messung von Luftspurenstoffen	381-425
Teil 7	Luftspurenstoffe und Luftreinhaltung	426-532
Teil 8	Anhang (Größen, Referenzen)	533-575
Teil 9	Anhang (wichtige Größen)	

Nichts kommt ohne Interesse zustande.

Georg Friedrich Wilhelm Hegel (1770-1831), deutscher Philosoph.



Photographie der Erde, aufgenommen während des bemannten Fluges von Apollo 17 im Dezember 1972 auf dem Flug zum Mond. Sichtbar sind das antarktische Eisschild und zwei der klimakontrollierenden Faktoren: Wolken und Ozeane.

Vorbemerkung

Die Entstehung dieses Buch beruht auf der Idee des Verlages, dem 1986 in 7. Auflage (1. Auflage 1943) erschienenem Buch „Wasser“ von *Karl Höll* ein vergleichbares Werk mit dem Titel „Luft“ folgen zu lassen. In einer gewissen Analogie zum *Wasser* können wir die *Luft* in Innenluft, Abluft, Außenluft, Bodenluft u.s.w. unterteilen. Im Unterschied zum *Wasser* stellt die Außenluft, die schlechthin als *Luft* bezeichnet wird, ein gänzlich dominierendes Reservoir dar. Diese *Luft* ist ausschließlicher Gegenstand des vorliegenden Werkes. Behandelt werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Luft in ihrer Wechselwirkung mit biogenen und abiotischen Prozessen der Biosphäre und Geosphäre, aber auch technologischen Prozessen sowie rechtliche Aspekte der Luftqualität.

Bereits in mittelalterlichen Städten hatte man erkannt, daß sich durch technische Prozesse (Färben, Gerben, Verbrennen) die Luftqualität verschlechterte und Maßnahmen ergriffen, diese technologischen Prozesse örtlich von der Wohnumwelt zu entfernen. Aus historischen Berichten geht hervor, daß die städtische Luftqualität im Mittelalter wesentlich schlechter gewesen sein muß als noch vor 30 oder 50 Jahren. Schwermetalle wurden möglicherweise bereits in der Antike weiträumig über die Luft verteilt. Eine regionale und zunehmend globale Verschlechterung der Luftqualität wird aber erst seit den 1940er Jahren registriert und führte seit Beginn der 1950er Jahre zu einem extensiven Studium der Wirkungen von Luftbeimengungen, ihrer Ursachen und Quellen sowie zur Entwicklung der *Luftreinhaltung*.

Luftreinhaltung wird in diesem Buch als *Management* der Luftverschmutzung aufgefaßt. Luftverschmutzung ist ein Ausdruck für die anthropogene Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luft. Das ist eine Tatsache bzw. ein Sachbestand, den es zu erfassen und zu bewerten gilt. Eine andere Frage ist die nach dem aus der Luftverschmutzung sich ergebenden Problem. Das Problem kann nur aus einer resultierenden Wirkung, die einen individuellen und/oder gesellschaftlichen Interessenkonflikt zur Folge hat, charakterisiert werden. Erst dann leiten sich Maßnahmen im Sinne einer Zielgröße ab, beispielsweise Abluftreinigung. Ein Grundanliegen dieses Buches ist es, den Leser an diese Problematik komplex und kritisch heranzuführen. Es kann deshalb auch nicht auf eine Darstellung naturwissenschaftlicher Grundlagen, im Wesentlichen chemische und physikalische Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung der Eigenschaften der Luft verzichtet werden.

Der Charakter des vorliegenden Werkes ist als „Handbuch“ zu bezeichnen. Zu einigen Teilgebieten, wie Abluftreinigung, Immissionsschutzrecht, Physik und Chemie der Atmosphäre existiert eine große Anzahl an Büchern, angefangen vom Lehrbuch bis hin zur Monographie. Es fehlt jedoch – nicht nur im deutschsprachigen Raum – ein zusammenfassendes Werk, das sowohl für den „Einsteiger“ als auch den „Spezialisten“ einen weitgehenden Überblick über die mit der *Luft* zusammenhängenden Probleme bietet. Das vorliegende Buch möge daher nicht nur als Handbuch sondern auch im Sinne eines Nachschlagewerkes *und* Lehrbuches diese Lücke schließen und dem Leser helfen, Probleme zu artikulieren und Fakten zu liefern.

Das Buch ist aus der Sicht eines Chemikers geschrieben, der inzwischen mehr als 25 Jahre auf dem Gebiet der Luftchemie arbeitet und seit 15 Jahren Vorlesungen zur *Luft* gibt. Dennoch ist dem Autor bewusst, daß manche aktuelle Erkenntnisse fehlen, ihm womöglich nicht einmal bekannt sind sowie nicht alle Gebiete der *Luft* mit der vielleicht erwarteten Tiefe behandelt wurden. Mein Anliegen ist es vielmehr, die Komplexität systematisch darzustellen und dem Leser damit ein problemorientiertes Eindringen in das Thema gemäß dem Zyklus *Untersuchung - Beurteilung - Chemie - Physik - Biologie - Luftreinhaltung* auf der Grundlage von Erkenntnissen und Zusammenhängen zu ermöglichen.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern meines Lehrstuhles, insbesondere Dr. Karin Acker und Dr. Wolfgang Wieprecht, welche mir nicht nur kritische Hinweise und bei jeder Anfrage sofort Meßdaten aus unserem Archiv gaben sondern trotz zahlreicher laufender wis-

senschaftlicher Projekte mein häufiges Zurückziehen vom Tagesgeschehen respektierten, um das Manuskript zu erstellen. Frau Dr. Acker (Spurenstoffanalytik mit Denudern) hat das Kapitel zur Qualitätssicherung geschrieben (Kap. 6.2) und Herr Dr. Wieprecht (Cranox-System für NO, NO_x, NO_y; H₂O₂ u. a.), Frau Dr. Renate Auel (Ionenchromatographie), Herr Dr. Rolf Fabian (Ozon-Lidar Elight 510M), Herr Dipl.-Ing. Dieter Kalaß (Sodar, Ceilometer, Meteorologiemesstechnik), Herr Dr. Hans-Jörg Prümke (organische Analytik mit GC-MS, airmo-VOC 2020) sowie Herr Jürgen Hofmeister haben mir ihre Erfahrungen „überlassen“ aus mehr als 20 Meßkampagnen, an denen meine Gruppe teilnahm. Meinem langjährigem Mitarbeiter Dr. Günther Mauersberger (mathematische Modellierung wolkenchemischer Prozesse) danke ich ganz besonders für die kritische Durchsicht von Teilen des Manuskriptes sowie die Überlassung des Verweilzeitkonzepts. Meinem Sohn Stefan danke ich für das kritische Lesen und die vielen Hinweise aus der Sicht eines Physikstudenten und meinem Sohn Andreas danke ich für das Erstellen vieler Abbildungen.

Mein besonderer Dank gilt aber auch dem Verlagshause *Walter de Gruyter*, welches die Idee zu diesem Buch entwickelte und mich als Autor fragte, ob ich ein Buch *Luft* schreiben wolle. Nun hoffe ich, daß es *meinen* (und anderen) Studenten sowie den bereits in der Praxis Tätigen ein nützliches Buch sein möge bei der Bewertung, Bearbeitung und Lösung mannigfaltiger Umweltprobleme, die alle in einem näheren oder weiteren Zusammenhang mit der Luft stehen.

Berlin, Januar 2003

Detlev Möller

 Lateinische Symbole

a	Aktivität / Säure / Beschleunigung
a_c	Coriolis-Beschleunigung
A	molare Arbeit
A, B, C, D	Parameter / Substanzen
b	Base
c	Konzentration (Masse/Volumen) / Lichtgeschwindigkeit
C_p	Molvolumen bei konstantem Druck
C_v	Molvolumen bei konstantem Volumen
D	Durchmesser / Diffusionskoeffizient
D_g	Diffusionskoeffizient von Molekülen in Luft
D_a	Diffusionskoeffizient von Aerosolpartikeln in Luft
E	Bestrahlungsstärke
E_a	Aktivierungsenergie
F	freie molare Energie / Stofffluss / Fluss / Verteilungsfunktion
F_c	Oberfläche-Volumen-Verhältnis
F	<i>Faraday</i> -Konstante
g	freie Enthalpie / Erdbeschleunigung (Gravitationskonstante)
G	freie molare Enthalpie
h	Referenzhöhe / Mischschichthöhe / <i>Planck</i> -Konstante
H	molare Enthalpie / <i>Henry</i> -Konstante
H_{eff}	effektive <i>Henry</i> -Konstante
H_0	<i>Hammett</i> -Funktion
I	Ionenstärke / Lichtintensität
I_K	Solarkonstante
j	spezifische Photolyserate, Photolysekonstante
J	Ausstrahlung
k	spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_g	Stoffübergangskoeffizient
k_Q	Wärmeleitungskoeffizient
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante
K	Gleichgewichtskonstante / Kraft / Austauschkoefizient
K_R	Reibungskraft
K_z	vertikaler Austauschkoefizient
Kn	<i>Knudsen</i> -Zahl
l	freie Weglänge / Beschleunigungsstrecke
L	Länge, Weg, Strecke (Schichtdicke)
LWC	Flüssigwassergehalt von Wolken und Nebel
K_a, K_b	erste bzw. zweite Protolysekonstante (oder Säurekonstante)
K_w	Ionenprodukt des Wassers
K_z	(vertikaler) turbulenter Austauschkoefizient
m	Masse / Abkürzung für Milli (10^{-3})
\tilde{m}	Masse des Teilchens (Molekül, Aerosolpartikel)
m	Molalität
M	Molmasse / Reservoirmasse / Stoßpartner (Molekül)
n	Molzahl / Teilchendichte / Abkürzung für Nano (10^{-9})
N	Teilchenzahl
N_a	<i>Avogadro</i> -Konstante
p	Druck

p^∞	Sättigungsdampfdruck
pH	pH-Wert (= $-\log [H^+]$)
pK	pK-Wert (= $-\log K$)
q	Reservoirverteilung / Fläche
Q	molare Wärme
r	Radius / Teilchenradius / Widerstand
r_a	Radius von Aerosolpartikeln / atmosphärischer Widerstand
r_b	quasilaminarer Widerstand
r_c	Oberflächenwiderstand
r_N	Niederschlagsmenge
R	Rate (Stofffluss, Umsatz) / Ionenverhältnis / Strahlungsdichte
R	Gaskonstante
RR	Regenrate
Re	<i>Reynolds</i> -Zahl
RH	relative Feuchtigkeit
s	Oberfläche (eines Teilchens) / Kugel(teil-)oberfläche
S	molare Entropie / Gesamtoberfläche ($\sum s_i$)
Sc	<i>Schmidt</i> -Zahl
Sh	<i>Sherwood</i> -Zahl
St	<i>Stokes</i> -Zahl
t	Zeit
T	Temperatur
u	Windgeschwindigkeit / Kreisumfang
u_*	Reibungsgeschwindigkeit
U	molare innere Energie
v	Geschwindigkeit (eines Teilchens)
V	Volumen
v_d	trockene Depositionsgeschwindigkeit
\bar{v}	mittlere Teilchengeschwindigkeit
\vec{v}	Teilchengeschwindigkeit (Vektor)
V_m	Molvolumen
W	kinetische Energie / Wahrscheinlichkeit
x	Molenbruch / Mischungsverhältnis / (horizontale) Streckenvariable
x, y, z	Raumvariable
X, Y, Z	Stoffe, Komponenten
z	(vertikale) Streckenvariable / Höhe über Boden
z_0	Rauhigkeitslänge
Z_N	Stoßzahl (Anzahl der Teilchenzusammenstöße)

griechische und sonstige Zeichen

α	<i>accommodation</i> -Koeffizient / Faktor / Dissoziationsgrad
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	stöchiometrische Koeffizienten / Parameter
ε	Effektivität / beliebige atmos. Eigenschaft / Absorptionsvermögen / Extinktionskoeffizient
ϕ	Quantenausbeute
γ	Oberflächenspannung / <i>uptake</i> -Koeffizient
$\gamma_+, \gamma_-, \gamma_\pm$	Aktivitätskoeffizienten, der Ionen und mittlerer
η	dynamische Viskosität
φ	Azimut-Winkel / Fluidität / elektrisches Potenzial
κ	<i>Karman</i> -Konstante

λ	Auswaschkoeffizient / Wellenlänge
μ	chemisches Potenzial / Abkürzung für Mikro (10^{-6})
ν	Frequenz (im Symbol $h\nu$)
ν_i	(allgemeiner) stöchiometrischer Koeffizient
θ	Bedeckungsgrad (einer Oberfläche bei Adsorption)
ρ	Dichte
σ	Absorptionsquerschnitt / <i>Boltzmann</i> -Konstante
τ	Verweilzeit / charakteristische Zeit
ω	Winkelgeschwindigkeit
Δ	Differenz
Φ	Quantenausbeute
Γ	Oberflächenüberschuß / Bedeckungsgrad / Transportkoeffizient
Θ	Solarzenithwinkel
Ω	Raumwinkel
∂	infinitesimale partielle Differenz (partiell Differential)
\mathcal{S}	Sättigungsverhältnis

Indizes (können mehrfach in Kombination auftreten)

\square^\ominus	Standardzustand
$-$	Mittelwert
\square^0	reiner Zustand
\square_0	Standardbedingung (Referenzwert) / Anfangszustand ($t = 0$) / Anfangsbedingung / an der Oberfläche ($x = r_a$)
$\square^\infty, \square_\infty$	in weiter (unendlicher) Entfernung von der Oberfläche
\square_+	Hinreaktion
\square_-	Rückreaktion
\square_a	Aerosolpartikel / Wolkentropfen
\square_{ads}	adsorbiert (Adsorption)
\square_{aq}	(wässrige) Flüssigphase
\square_d	trockene Deposition
\square_{des}	desorbiert (Desorption)
\square_g	Gasphase
\square^{gs}	Gasdiffusion (an Partikel)
\square_{ges}	Gesamt-
\square_{het}	heterogen (Oberflächenprozeß)
\square_i, \square_j	Laufzahl für Substanz
$\square^{in}, \square_{in}$	<i>interfacial</i> (Grenzflächendurchgang)
\square_p	Partikel, Teilchen (Molekül, Wolkentropfen, Aerosolpartikel usw.)
\square_r	Regentropfen
\square_R	chemische Reaktion
\square_V	Verdampfung / Volumen
\square_w	nasse Deposition

Inhalt

E	Einführung	1
1	Herkunft von Luftspurenstoffen	6
1.0	Historische Untersuchungen zur Luft	6
1.1.	Evolution und Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre	9
1.1.1	Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre, Konzentrationsmaße	9
1.1.2	Entstehung und Veränderung der Atmosphäre	12
1.1.3	Entstehung des Lebens, Biosphäre-Atmosphäre-Kopplung	15
1.1.4	Vergangenes Klima (Paleoklima)	18
1.2	Natürliche Quellen von Luftbestandteilen	22
1.2.1	Biogene Quellen	24
1.2.1.1	Kreisläufe: Pflanzen, Tiere, Boden, Ozean	24
	<i>Der Kohlenstoff-Kreislauf</i>	25
	<i>Der Stickstoff-Kreislauf</i>	27
	<i>Der Schwefelkreislauf</i>	28
1.2.1.2	Stickstoffverbindungen	29
	<i>Ammoniak (NH₃)</i>	29
	<i>Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N₂O)</i>	31
1.2.1.3	Schwefelverbindungen	32
1.2.1.4	Kohlenmonoxid (CO)	35
1.2.1.5	Methan (CH ₄)	36
1.2.1.6	Andere organische Verbindungen (NMVOC)	37
	<i>Monoterpene und Isopren</i>	38
	<i>Alkane und Alkene</i>	39
	<i>Organische Säuren</i>	39
	<i>Alkohole, Esther, Ether, Aldehyde und Ketone</i>	40
1.2.2	Geogene Quellen	41
1.2.2.1	Bodenstaub	41
1.2.2.2	Seesalz	43
1.2.2.3	Vulkanismus	45
1.2.2.4	Biomasseverbrennung	48
1.2.2.5	Gewitter	51
1.2.3	Sekundäre Quellen	52
1.2.4	Zusammenfassung globaler natürlicher Emissionen	52
1.3	Belastete Luft	55
1.3.1	Historische Aspekte	57
1.3.2	Übersicht der anthropogenen Quellen von Luftbestandteilen	64
1.3.2.1	Chemische Prozesse (Industrie, Verkehr, Kommunalbereich)	64
1.3.2.2	Biologische Prozesse (Landwirtschaft, Deponie, Kommunalbereich)	71
1.3.3	Trends	72
1.3.4	Zusammenfassung globaler anthropogener Emissionen	83
1.3.5	Zukünftiges Klima	86
2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Luft	89

2.0	Einführung	89
2.1	Phänomenologie der Luft	91
2.1.1	Der Aufbau der Atmosphäre	91
2.1.1.1	Skalierung	91
2.1.1.2	Der vertikale Aufbau der Atmosphäre	94
2.1.2	Die meteorologischen Elemente	97
2.1.2.1	Der Atmosphärendruck	98
2.1.2.2	Die Lufttemperatur	99
2.1.2.3	Die Luftfeuchtigkeit	101
2.1.2.4	Die Windgeschwindigkeit	101
2.1.2.5	Die Strahlung	103
2.1.3	Wolken, Nebel und Niederschlag	107
2.1.3.1	Wolken	108
2.1.3.2	Nebel	110
2.1.3.3	Niederschlag	111
2.1.3.4	Tropfencharakteristik (Anzahl, Volumen, Oberfläche)	112
2.1.4	Luftmassen	115
2.2	Optik der Atmosphäre (Strahlung)	116
2.2.1	Strahlungsgesetze	116
2.2.1.1	Wärmestrahlung und thermisches Gleichgewicht	116
2.2.1.2	Das <i>Plancksche</i> Strahlungsgesetz	117
2.2.1.3	Das <i>Stefan-Boltzmann-Gesetz</i>	118
2.2.2	Grundlagen der Strahlungsabsorption	120
2.2.3	Solare und terrestrische Strahlung; Strahlungsbilanz	122
2.2.4	Zur Energiebilanz der Erde	125
2.3	Mechanik der Atmosphäre	126
2.3.0	Einführung	126
2.3.1	Die wirksamen atmosphärischen Kräfte	127
2.3.2	Strömungen	130
2.3.2.1	Beschreibung von Strömung	130
2.3.2.2	Die laminare und turbulente Strömung	131
2.3.3	Die allgemeine atmosphärische Zirkulation	134
2.3.4	Gaskinetische Theorie	134
2.3.4.1	Einführung und Grundgleichung	134
2.3.4.2	Die mittlere freie Weglänge	136
2.3.4.3	Die <i>Brownsche</i> Molekularbewegung	137
2.3.5	Diffusion	138
2.3.6	Aerosolmechanik (Partikeldynamik)	140
2.4	Thermodynamik der Atmosphäre	144
2.4.1	Eigenschaften der Gase (Ideale Gase)	144
2.4.2	Zustandsänderungen und erster Hauptsatz der Thermodynamik	146
2.4.3	Thermochemie	148
2.4.4	Entropie und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	149
2.4.5	Das chemische Potential	152
2.4.6	Eigenschaften von Flüssigkeiten (Tropfen)	153
2.4.6.1	Dampfdruck (<i>Kelvin-Gleichung</i>)	155
2.4.6.2	Oberflächenspannung	159
2.4.6.3	Lösungen	160
	<i>Dampfdruckerniedrigung (Raoult'sches Gesetz)</i>	160
	<i>Gefrierpunktserniedrigung</i>	162

	<i>Aktivitäten</i>	163
2.4.7	Gleichgewichte	167
2.4.7. 1	Gleichgewichtskonstante	167
2.4.7.2	Phasengleichgewichte (<i>Henry-Gesetz</i>)	168
2.4.7.3	Protolysegleichgewichte	170
2.5	Reaktionskinetik	173
2.5.1	Kinetische Grundgleichungen	174
2.5.2	Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	177
2.5.3	Radikale	179
2.5.4	Photochemie	181
2.5.4.1	Elektronische Struktur von Atomen und Molekülen	182
2.5.4.2	Angeregte Zustände von Atomen und Molekülen sowie Übergänge	185
2.5.4.3	Kinetik der Photolyse	187
2.5.5	Katalytische Reaktionen	190
2.5. 6	Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 1)	191
2.6	Aggregatzustände und Phasenübergänge	194
2.6.1	Eigenschaften fester Partikel (atmosphärisches Aerosol)	194
2.6.1.1	Größenverteilungen	195
2.6.1.2	Partikelbildung (homogene Nukleation; <i>gas-to-particle</i> Umwandlung)	199
2.6.1.3	Hygroskopizität (Bildung von Wolkenkondensationskernen)	201
2.6.1.4	Tropfenbildung (heterogene Nukleation)	202
2.6.2	Eigenschaften von Oberflächen	203
2.6.2.1	Adsorption	203
2.6.2.2	Oberflächenaktive Substanzen	205
2.6.3	Multiphasenprozesse	206
2.6.3.1	Stoffübergang zwischen Gasphase und Teilchenoberfläche	207
2.6.3.2	Kinetik eines Oberflächenprozesses	211
2.6.3.3	Stoffübergang Gas-Tropfen mit Flüssigphasenreaktion	213
3	Deposition von Luftspurenstoffen	220
3.0	Einführung	220
3.1	Trockene Deposition	222
3.1.1	Mechanismus der trockenen Deposition	222
3.1.2	Widerstandsmodell der trockenen Deposition	224
3.2	Nasse Deposition	229
3.3	Deposition durch Impaktion	232
3.4	Daten zur trockenen und nassen Deposition	235
3.5	Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 2)	237
4	Chemie der Atmosphäre	243
4.0	Einführung	243
4.1	Gasphasenchemie	247
4.1.1	Oxidantienchemie bei Abwesenheit von Spurenstoffen	249
4.1.2	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO _x , aber Abwesenheit von VOC	252
4.1.3	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von CO und VOC, aber Abwes	255

	von NO _x	
4.1.4	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO _x , CO und VOC	257
4.1.5	Weitere photochemisch wichtigen Reaktionen	259
4.1.6	NO _x -NO _y -Chemie	260
4.1.7	Chemie organischer Verbindungen	265
4.1.7.1	Alkane, Aldehyde, Alkohole und Carbonsäuren	267
4.1.7.2	Alkene, Isopren und Terpene	269
4.1.7.3	Aromatische Verbindungen	273
4.1.7.4	Oxidationspotential	274
4.1.8	S-Chemie	275
4.1.8.1	SO ₂	275
4.1.8.2	Reduzierte S-Verbindungen	277
	<i>Dimethylsulfid</i> CH ₃ SCH ₃ (DMS)	277
	<i>Dimethyldisulfid</i> CH ₃ SSCH ₃ (DMDS), <i>Methylmercaptan</i> CH ₃ SH, <i>Kohlensulfid</i> CS ₂ , <i>Schwefelwasserstoff</i> H ₂ S, <i>Carbonylsulfid</i> COS	281
4.2	Azidität	282
4.2.1	Säuren und Basen in der Luft	283
4.2.2	Das Konzept der Azidität in der Flüssigphase	287
4.2.3	Zur Rolle von Kohlendioxid und Karbonat	290
4.2.4	Aziditätspotential	292
4.3	Atmosphärische Flüssigphasenchemie	294
4.3.1	Rolle von Übergangsmetallionen	294
4.3.2	Oxidantienchemie	296
4.3.3	Flüssigphasenchemie von S(IV)	302
4.3.3.1	S(IV)-Oxidation durch H ₂ O ₂ und organische Peroxide (ROOH)	304
4.3.3.2	S(IV)-Oxidation durch O ₃	306
4.3.3.3	S(IV)-Oxidation durch Radikale (OH, NO ₃) und TMI	308
4.3.4	Flüssigphasenchemie von N-Verbindungen	311
4.3.5	Flüssigphasenchemie organischer Verbindungen	312
4.4	Chemie in Wolken, Nebel und Niederschlag (Multiphasenchemie)	313
4.4.1	Multiphasenchemie von Ozon	315
4.4.2	Multiphasenchemie von Wasserstoffperoxid	320
4.4.3	Multiphasenchemie von Schwefeldioxid	325
4.4.4	Multiphasenchemie von Halogenverbindungen	329
4.4.4.1	Chlorid (Seesalz)	330
4.4.4.2	Sonstige Halogenverbindungen	334
4.4.5	Chemische Zusammensetzung von Niederschlag	339
4.4.5.1	Trends der Azidität	340
4.4.5.2	Niederschlagschemie am Beispiel der Station Seehausen	342
4.4.5.3	Chemische Zusammensetzung von Niederschlag in verschiedenen Regionen der Erde	348
4.4.6	Chemische Zusammensetzung von Wolken	352
4.4.6.1	Brocken-Wolkenchemie	353
4.4.6.2	Chemische Zusammensetzung von Wolken in verschiedenen Regionen der Erde	359
4.4.6.3	Wolkenchemische Untersuchungen in Europa	360
4.4.7	Chemische Zusammensetzung von Nebel	362
4.5	Chemie der Stratosphäre	363
4.5.1	Einführung	363
4.5.2	O _x -Chemie	365

4.5.3	C-H-O-Chemie	367
4.5.4	N-O-Chemie	370
4.5.5	Chemie der Halogenverbindungen	371
4.5.6	S-Chemie	373
4.5.7	Multiphasenchemie	374
4.5.8	Trends der stratosphärischen Ozonkonzentration	377
6	Messung von Luftspurenstoffen	381
6.1	Allgemeine Prinzipien	382
6.2	Planung von Immissionsmessungen	383
6.2.1	Analyse des Vorwissens	384
6.2.2	Was soll gemessen werden?	384
6.2.3	Auswahl von Messstandorten	386
6.2.3.1	Auswahl von Hintergrundmessstandorten	386
6.2.3.2	Auswahl von Messstandorten in urbanen Ballungsgebieten aus der der Lufthygiene	389
6.2.3.3	Auswahl von Messstellen im Rahmen der ökosystembezogenen Wirk forschung	390
6.2.4	Messzeitraum und zeitliche Auflösung	390
6.2.5	Auswahl der Messtechnik	392
6.3	Verfahrenskenngrößen	393
	<i>Empfindlichkeit</i>	394
	<i>Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit</i>	394
	<i>Querempfindlichkeit</i>	395
6.4	Qualitätssicherung	395
6.4.1	Definition und Grundlagen	396
6.4.2	Durchführung der Qualitätssicherung	396
6.4.2.1	Laborinterne Maßnahmen zur Qualitätssicherung	396
6.4.2.2	Externe Maßnahmen zur Qualitätssicherung	399
6.4.2.3	Bekanntgabe nach § 26 Bundesimmissionsschutzgesetz	399
6.4.2.4	Akkreditierung nach DIN EN 45001	399
6.4.2.5	Ringversuche	400
6.4.3	Qualitätssicherung in der Atmosphärenforschung	401
6.5	Auswertung von Messwerten	402
6.6	Prinzipien der Luftanalytik	406
6.6.1	Probenahme von Luftspurenstoffen	407
6.6.1.1	Passive Probenahmeverfahren	408
6.6.1.2	Verfahren mit aktiver Probenahme	408
6.6.1.3	Probenahme gasförmiger Spurenstoffe	409
6.6.1.4	Probenahme von Partikeln	412
	<i>Größenfraktionierte Probenahme von Partikeln</i>	414
6.6.1.4	Probenahme mit Gasdiffusionsabscheidern (Denudern)	415
6.6.1.5	Probenahme von Niederschlägen	419
6.6.2	Messmethoden	420
6.6.2.1	Methoden zur kontinuierlichen Messung von Gasen	420
6.6.2.2	Chromatographische Verfahren	421
6.6.2.3	Bestimmung von Metallen und Halbmetallen in Partikeln	422
6.6.3	Fernmessverfahren	424

7	Luftspurenstoffe und Luftreinhalteung	426
7.0	Einleitung: Problemstellung	426
7.1	Wirkungsprinzipien von Luftspurenstoffen	430
7.1.1	Atmosphärische Wirkungspotentiale	430
7.1.2	Prinzipien toxikologischer Wirkungen	434
7.1.2.1	Oxidativer Stress	434
7.1.2.2	Vegetationsschäden	435
7.1.2.3	Gesundheitsschäden (Mensch)	438
7.1.2.4	Neuartige Wirkung durch das Nitratradikal (NO ₃)	442
7.1.3	Klimaänderung	443
7.1.3.1	Einfluss der ultravioletten Strahlung (UV-B)	445
7.1.3.2	Abkühlung durch streuendes Aerosol	448
7.1.3.3	Erwärmung durch absorbierende Gase (Treibhauseffekt)	450
7.2	Luftreinhalteung	456
7.2.1	Prinzipien der Luftreinhalteung	456
7.2.2	Landwirtschaft	458
7.2.3.	Energiewirtschaft (stationäre Verbrennung fossiler Rohstoffe)	458
7.2.4.	Transportsektor (mobile Verbrennungsquellen)	461
7.3	Luftspurenstoffe	463
7.3.1	Schwefeldioxid	465
7.3.1.1	Historisches und Bedeutung	466
7.3.1.2	Quellen	470
7.3.1.3	Immission	474
7.3.2	Stickstoffoxide	478
7.3.2.1	Historisches und Bedeutung	479
7.3.2.2	NO-Bildung und -emission	480
7.3.2.3	Immission	484
7.3.3	Ammoniak	486
7.3.3.1	Historisches und Bedeutung	487
7.3.3.2	Quellen	488
7.3.3.3	Immission	491
7.3.4	Ozon	492
7.3.4.1	Das Problem	492
7.3.4.2	Historisches	493
7.3.4.3	Der historische Anstieg des Ozons in der Troposphäre	496
7.3.4.4	Höhenabhängigkeit der Ozonkonzentration	501
7.3.4.5	Jahresgang der Ozonkonzentration und gegenwärtiger Trend	502
7.3.4.6	Tagesgang der Ozonkonzentration	505
7.3.4.7	Der Effekt von Wolken auf die Ozonkonzentration	508
7.3.4.8	Photochemische Bildung von Ozon und limitierende Parameter	510
7.3.4.9	Ozon-Senken	514
7.3.4.10	Ozon-Budget	517
7.3.4.11	Schlussfolgerungen	521
7.3.5	Wasserstoffperoxid	522
7.3.5.1	Historisches	523
7.3.5.2	Konzentration und deren zeitliche Variabilität	525
7.3.5.3	Budget: Bildung und Abbau von H ₂ O ₂	526
7.3.5.4	Langzeitverhalten (Trend)	529