

## E Einführung

Luft und Atmosphäre werden zumeist als synonyme Begriffe verwendet. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass *Atmosphäre* ein umfassenderer Begriff ist und im Sinne der Definition einer Geosphäre (vergleiche *Hydrosphäre*) das Reservoir bezeichnet. Luft hingegen kann als engerer Begriff als die chemische Substanz der Atmosphäre aufgefasst werden. Physiko-chemisch ist Luft ein Gasgemisch mit darin suspendierten Teilchen, wobei die natürlichen chemischen Bestandteile der Atmosphäre überwiegen sollten. Dabei wird man nirgends eine quantitative Festlegung finden. Allerdings wird man ein derartiges „Problem“ nur im Übergangsbereich von Abluft zu Abgas finden. Viele technologische Prozesse (z.B. Verbrennungsprozesse) nutzen die Luft und reichern sie mit Verbrennungsprodukten und sonstigen Abgasen an. Es ist müßig, hierbei eine strikte Trennungsgrenze zwischen Abluft und Abgas finden zu wollen und daher besser, von gas- und partikelförmigen Emissionen zu sprechen. In diesem Werk werden die Begriffe Abluft, Abgas und Emission im gleichen Sinne verwandt.

Luft wurde lange als ein einheitlicher Stoff aufgefasst und erst Ende des 18. Jahrhunderts wurden die beiden Hauptkomponenten Stickstoff und Sauerstoff entdeckt. Inzwischen wissen wir, dass viele Gase zur natürlichen Luft gehören. Es wurde jedoch bereits vor längerer Zeit erkannt, dass Luft Bestandteile enthält, die „unnatürlich“ sind. Mit der Nutzung von Kohle seit dem 13. Jahrhundert müssen Ruß und Rauch in den Städten eine im Vergleich zu heute dramatische Verschlechterung der Luftqualität bewirkt haben. John Evelyn<sup>1</sup> schrieb im 17. Jahrhundert:

*It is this horrid Smoake which obscure our Church and makes our Palace look old, which fouls our Cloth and corrupts the Waters, so as the very Rain, and refreshing Dews which fall in the several Seasons, precipitate to impure vapour, which, with its black and tenacious quality, spots and contaminates whatever is exposed to it.*

Dieser nunmehr als Luftverschmutzung bezeichnete Zustand lässt die Frage stellen, ob derartige Beimengungen zur Luft gehören oder nicht. Das Wort *Luftverschmutzung* besagt eigentlich, dass Beimengungen nicht zur Luft gehören. Die von menschlichen Aktivitäten in die Luft gebrachten Stoffe führen zu *verunreinigter* Luft. Es wird aber noch zu sehen sein, dass *reine* Luft, also eine nicht vom Menschen beeinflusste Zusammensetzung, stark variabel ist und durchaus Konzentrationen bestimmter Substanzen enthalten kann mit vergleichbaren oder sogar höheren Werten als sie in der Luft industrieller Gebiete vorgefunden werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Stellung des Menschen im Naturhaushalt. Seit der Nutzung des Feuers, und das war weit vor Beginn landwirtschaftlicher Aktivitäten, haben wir die chemische Zusammensetzung der Luft beeinflusst. Zunächst von einer sehr lokalen und kurzzeitigen bis schließlich in der Gegenwart zur globalen und langzeitigen Skala. Es erscheint mir daher besser, von der Luft als chemisches Substrat der Atmosphäre zu sprechen und nach den natürlichen und anthropogenen Quellen der Luftbestandteile zu fragen.

Die Luft der Atmosphäre ist jedoch nicht nur ein Gasgemisch. Sie enthält stets feste Substanz in Form kleiner Partikel. Diese Mischung aus Partikeln und Luft wird als *atmosphärisches Aerosol* bezeichnet. Häufig enthält sie auch flüssige Substanz in Form von Tropfen, die als Wolke, Nebel und Regen auftreten. Voraussetzung für diese wäßrige kondensierte Phase ist das Vorhandensein einer festen Phase in Form von Wolkenkondensationskernen. Diese wässrige Phase ist kein „reines“ Wasser, sondern eine verdünnte Lösung. Sie entsteht über Kondensationsprozesse aus festen hygroskopischen Partikeln, die über einen fest-flüssigen Zustand und eine hochkonzentrierte Lösung schließlich in einen verdünnten Tropfen überge-

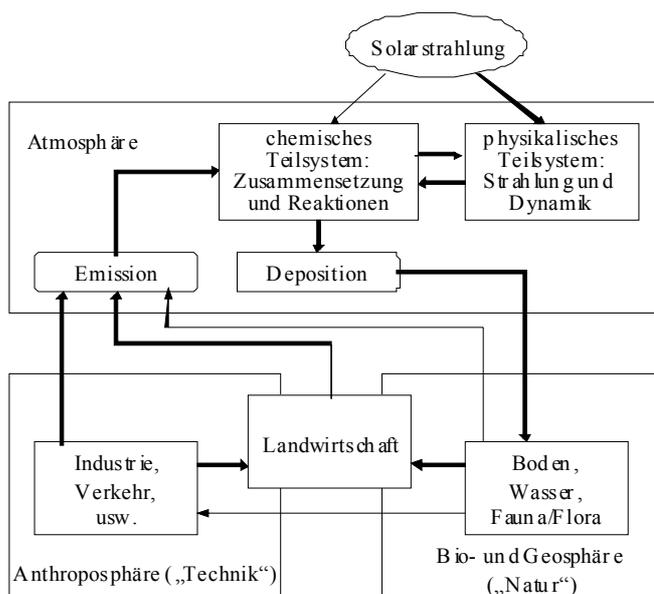
---

<sup>1</sup> John Evelyn: FUMIFUGIUM or The Inconvenience of the AER and SMOAKE of LONDON dissipated. Zitiert nach Finlayson-Pitts und Pitts (1986)

hen. Dieser Prozess kann auch invers ablaufen, d.h. die Tropfen verdampfen. Diese Übergangszustände sind heute noch weitgehend unbekannt, weder messtechnisch gut erfasst, noch modelltheoretisch hinreichend beschrieben. Dieser Prozess kann auch direkt (Eisbildung durch Gefrieren von Wasserdampf an sogenannten Eiskernen) und indirekt (Vereisung von Tropfen) zur festen Wasserphase (Eiskerne, -kristalle, Schneekristalle) führen. Die (partikuläre) feste und flüssige Wasserphase wird nicht zum atmosphärischen Aerosol (obwohl sie sich physikalisch so verhält) gerechnet, sondern allgemein als Hydrometeore bezeichnet. Die feste und flüssige Phase nehmen nur einen sehr kleinen Bruchteil (Größenordnung  $10^{-6}$ ) des Luftvolumens ein, sind aber von enormer Bedeutung für chemische und physikalische Prozesse in der Atmosphäre. Die Luft ist also ein Mehrkomponentengemisch und Mehrphasensystem.

Um die Luft von der Atmosphäre „abzugrenzen“, sollen in diesem Buch ausschließlich die chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse behandelt werden, die mit den chemischen Substanzen der Luft in direktem Zusammenhang stehen. Das ist etwas absurd, denn bekanntlich lassen sich die Chemie und Physik nicht trennen und die Biologie ist ohne Chemie und Physik undenkbar. Die Biologie der Atmosphäre ist jedoch grundsätzlich an „Substanz“ wie Pollen, Bakterien usw. gebunden, d.h. es macht keinen Sinn, in der Atmosphäre nach biologischen und ökologischen Zusammenhängen „an sich“ zu suchen. Biologisch-biogene Partikeln werden neuerdings als Bioaerosol bezeichnet. Allerdings stehen die Atmosphäre und die Biosphäre in einem engen und wechselseitigen Zusammenhang; darauf wird im Kap. 1.1 (Evolution der Atmosphäre) kurz eingegangen. Die Physik der Atmosphäre hingegen, auch als Atmosphärenphysik bezeichnet, ist eine Disziplin, die zunächst ohne eine detaillierte Betrachtung des chemischen Charakters der Luft auskommt. Sie beschreibt im Wesentlichen den energetischen Zustand und die Dynamik der Atmosphäre. Der Energiehaushalt (Wärme- und Strahlungsbilanz) der Erde und der Atmosphäre hängt jedoch entscheidend vom Vorhandensein chemischer Substanzen, beispielsweise vom Vorhandensein von „Treibhausgasen“ ab.

Die chemische Zusammensetzung der Luft hängt auf der einen Seite maßgeblich von den natürlichen und anthropogenen Quellen ab und andererseits von den „physikalischen Bedingungen“ der Atmosphäre, wie beispielsweise Strahlung, Temperatur, oder Wasserhaushalt, welche die chemische Umwandlung und Entfernung der Spurenstoffe bestimmen. Dieser Zusammenhang ist wechselseitig, d.h. Chemie und Physik bedingen einander (Abb. E.1).



**Abb. E.1** System Atmosphäre: Wechselwirkungen natürlicher und anthropogener Prozesse

Eine luftchemische Kernfrage ist die nach dem Verhältnis anthropogener zu natürlichen Spurenstoffen, d.h. nach der sich verändernden chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre.

Die *Verteilung* der Spurenstoffe bedeutet, chemisch-phänomenologisch deren raum-zeitlich abhängige Konzentration darzustellen. Grundlage jeder anthropogen bedingten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre ist die Kenntnis ihrer natürlichen Zusammensetzung und deren Variationen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Das ist ein wesentlicher Gegenstand der Biogeochemie. Die Verteilung der Spurenstoffe im „Reaktor“ Atmosphäre ist neben den Quellen (primäre Emission, chemische Reaktionen als sekundäre Quellen) auch von deren Senken (chemische Reaktionen, Deposition) und vom Transport abhängig. Der Transport ist Untersuchungsgegenstand der Meteorologie. Zweifellos gehört die *Wirkung* atmosphärischer Spurenstoffe (auf Vegetation, Mensch, Tier und Material) nicht primär zum Gegenstand der Luftchemie (vgl. Kap. 7.1). Die Luftchemie erweist sich hierbei aber als Hilfsdisziplin beispielsweise für die Ökotoxikologie. Die Wirkung von Spurenstoffen auf die Atmosphäre selbst (z.B. Klimaänderung) kann hingegen nur durch die Chemie und Physik der Atmosphäre erforscht werden.

Zwischen der Atmosphäre und den an sie angrenzenden Reservoiren (beispielsweise Biosphäre, Hydrosphäre, Kryosphäre) findet ein vielfältiger Austausch von Stoffen und Energie statt. Diese komplexen Rückkopplungen erschweren einerseits unser Verständnis für die ablaufenden Prozesse und machen andererseits die Einschätzung des anthropogenen Einflusses auf die Luft/Atmosphäre außerordentlich kompliziert. Rückkopplungen können (im mathematischen Sinne) positiv oder negativ, linear oder nichtlinear sein. Das System Atmosphäre ist äußerst komplex und zeigt oftmals ein chaotisches nicht-deterministisches Verhalten. *Vernadski*<sup>2</sup> hat Anfang der 1920er Jahre in Analogie zur Biosphäre den Begriff *Noosphäre* eingeführt, um damit die Rolle des Menschen im globalen biogeochemischen Kreislauf der Erde zu charakterisieren. *Liebig*<sup>3</sup> hat mit seiner Begründung einer agrikulturchemischen Mineraltheorie als Erster auf die Bedeutung atmosphärischer Stoffeinträge für die Pflanzen hingewiesen.

Eine Beurteilung der Luftqualität erfolgt über die Wirkungen. Wir wissen heute, dass Wirkungen auf den Menschen, die Tiere und die Vegetation niemals monokausal sind, sondern von vielen subjektiven und objektiven Faktoren abhängen. *Luftreinhaltung* sollte zum Ziel haben, nicht die chemische Zusammensetzung der Luft auf einen „Nullwert“ zu bringen, sondern die Wirkung(en) unterhalb eines zu definierenden Schwellenwertes oder auf ein tolerierbares Maß zu halten. Die in den letzten 10-20 Jahren erfolgte drastische Reduzierung der atmosphärischen Emissionen in Nordamerika und vor allem Westeuropa hat weder merklich die Konzentrationen von Photooxidantien gesenkt noch nachweislich den Gesundheitszustand der Bevölkerung verbessert (der Anstieg der Lebenserwartung hängt von vielen weiteren, mehr dominierenden Faktoren ab). Es wird zwar nicht mehr vom „Waldsterben“ gesprochen und Experten sprechen gegenwärtig sogar vom enormen Wachstum des „deutschen Waldes“, aber andere Experten wiederum sprechen vom bedenklichen Gesundheitszustand der Vegetation. Hier drücken sich offensichtlich unterschiedliche Sichtweisen der angedeuteten komplexen Zusammenhänge aus.

Es ist daher besser, anstelle von *Schadstoff* grundsätzlich von *Spurenstoff* zu sprechen. Erst die Menge eines und/oder mehrerer Spurenstoffe im Zusammenwirken mit anderen Faktoren führt zu einem Schaden. Eine Grundfrage für jeden Spurenstoff der Luft ist die Frage nach seiner Herkunft, insbesondere dem Verhältnis natürlicher und anthropogener Quellen und die Frage nach der Aufnahmekapazität der Ökosysteme für zusätzliche anthropogene Stoffeinträge. Darin drücken sich primär die „Störungen“ durch den Menschen aus. Neben den akuten toxikologischen Problemen sind insbesondere Langzeitänderungen und Anreicherungsprozesse von hohem Interesse. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luft ist verbunden mit Klimaänderungen. Das Klima kann sich aber auch durch extraterrestische Ursa-

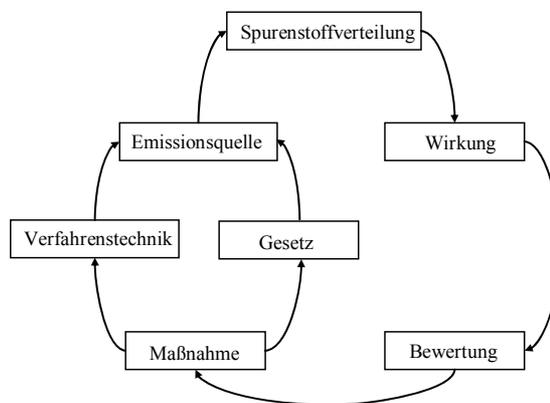
---

<sup>2</sup> Vladimir Ivanowitsch Vernadski (1863-1945) russ. Geochemiker, Begründer der ukrainischen Akademie der Wissenschaften

<sup>3</sup> Justus v. Liebig, (1803-1873) dt. Chemiker, Professor in Gießen von 1824-1852

chen ändern und somit umgekehrt die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflussen. Ein verändertes Klima ist zunächst weder Wirkung noch Schaden. Aber die primären (beispielsweise veränderte Niederschläge) und sekundären (beispielsweise veränderte Landnutzung) Folgen einer Klimaänderung können erhebliche gesellschaftliche Wirkungen und Schäden nach sich ziehen. Im Verlaufe der Erdgeschichte haben sich chemische Luftzusammensetzung und Klima mehrfach drastisch geändert und unterliegen erheblichen Schwankungen. Die Zeitskala dieser natürlichen Variationen ist allerdings sehr groß (tausende Jahre). Der Mensch bewegt sich mit der von ihm verursachten Änderung der chemischen Zusammensetzung der Luft etwa in ähnlichen Konzentrations-Dimensionen, aber auf einer Zeitskala von nur etwa 100-200 Jahren. Während der letzten Eiszeit (vor 11000 Jahren) war die Erde erst in vernachlässigbarer Anzahl von Menschen bewohnt. Die heutige Populationsdichte und die Abtrennung anthropogener Stoff- und Energieflüsse von der Zeitskala der natürlichen Zyklen führen damit zum Problem der zeitlichen Adaptation. Wir dürfen nicht vergessen, dass die Biosphäre sich an jede chemische und physikalische Zustandsänderung (was durchaus im Sinne einer Katastrophe erfolgen kann) anpasst. Erst mit der teilweisen Abkopplung des Menschen von der Biosphäre (Schaffung einer *Noo-* oder *Anthroposphäre*) ist eine *Beurteilung/Bewertung* unserer Umwelt entstanden, die – grob gesagt – zwischen den Bereichen positiv und negativ liegt.

Auf der Basis dieses kurz skizzierten Hintergrundes soll die Untersuchung und Beurteilung der Luft verstanden werden. Abb. E.2 charakterisiert diese Zusammenhänge, ergänzt durch die möglicherweise erfolgenden Maßnahmen („traditionelle“ Luftreinhaltung). *Luftreinhaltung* ist nach dieser Auffassung nicht nur die Maßnahme der Beeinflussung von Emissionsquellen in dem Sinne, weniger Spurenstoffe in die Luft abzugeben, sondern umfasst den gesamten Komplex der Untersuchung und Beurteilung der Luft und ihrer Wirkungen sowie der daraus abzuleitenden Maßnahmen, die sich schließlich als ein Regelkreislauf darstellen lassen (Abb. E.2).



**Abb. E.2** Luftreinhaltung als Regelkreislauf

Luftchemie und Meteorologie sind wesentliche Instrumente zur Erforschung des physikalisch-chemischen Zustandes der Atmosphäre und der Luftverschmutzung. Der Begriff *Verschmutzung* kennzeichnet die Abweichung der chemischen Zusammensetzung von ihrer natürlichen Zusammensetzung. Auch dieser Zustand ist relativ. Es ist infolge natürlicher Emissionen (beispielsweise Vulkaneruptionen, Biomasseverbrennung) durchaus logisch, von „natürlicher Luftverschmutzung“ zu sprechen. Luftverschmutzung kennzeichnet in diesem Sinne die Abweichung von einer mittleren Luftzusammensetzung. Aber wie soll die mittlere Luftzusammensetzung definiert oder sogar gemessen werden? Messtechnisch kann nicht unmittelbar zwischen natürlichen und anthropogenen Anteilen eines Spurenstoffes unterschieden werden. Über welchen Zeitraum – etwa ähnlich der Klimadefinition – sollte gemittelt

werden? Unsere Kenntnis der natürlichen Luftzusammensetzung und ihrer zeitlichen Variation ist sehr begrenzt. Es ist in Anbetracht der Schwierigkeiten einer exakten Definition aus wissenschaftlicher Sicht besser, auf den Begriff *Luftverschmutzung* zu verzichten. Aus praktischen Gründen kann er jedoch als Synonym für das Problem der sich verändernden Luftzusammensetzung dienen.

Luftchemie und Atmosphärenchemie werden synonym gebraucht, hingegen wird kaum von Luftphysik gesprochen. Ohne in eine sprachwissenschaftliche Analyse abgleiten zu wollen, soll in diesem Buch die Chemie der Luft (oder Atmosphäre) als die Lehre von der Herkunft, der Verteilung, Umwandlung und Ablagerung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe der Luft (oder Atmosphäre) verstanden werden. Es wird klar, dass Luftchemie keine „reine“ chemische Disziplin sein kann. Die Herkunft der Spurenstoffe wird durch biologische, geophysikalische und technologische Prozesse bestimmt. Die Ablagerung (darunter wird die Deposition, d.h. die Entfernung eines Spurenstoffes aus der Atmosphäre verstanden) wird ganz wesentlich durch physikalische Prozesse bestimmt. Die Verteilung ist im wesentlichen ein Ergebnis von physikalischen Transportprozessen. Die Spurenstoffverteilung, d.h. das zeitabhängige dreidimensionale Konzentrationsprofil, ist analog zur synoptischen Meteorologie ein geographisches Instrumentarium. Ausbreitung von Spurenstoffen umfasst stets gleichzeitig ablaufende Prozesse des Transports und der Umwandlung. Damit wird die enge Kopplung zwischen Luftchemie und Meteorologie klar. Ebenso kann die Meteorologie nicht lediglich auf die Physik der Atmosphäre reduziert werden. Es gibt Tendenzen, die Chemie der Atmosphäre in die Meteorologie mit einzubeziehen. Damit würde sich die Meteorologie im Sinne einer *Luftkunde* als die Lehre der physikalischen und chemischen Zustände der Atmosphäre gut definieren lassen. Es kann nicht Aufgabe dieser Einführung sein, eine Abhandlung zu den verschiedenen Disziplinen<sup>4</sup> zu liefern. Es soll aber deutlich gemacht werden, dass die chemischen, physikalischen und biologischen Erscheinungen der Luft nur interdisziplinär erfasst und verstanden werden können.

Zurückgreifend auf die in der Antike definierten „Elemente“ Luft, Boden, Wasser und Feuer, müssen wir mit unserer heutigen Kenntnis feststellen, dass *Luft* wiederum ein „Mikrokosmos“ ist und aus den „Elementen“ Luft, Boden, Wasser und Feuer besteht. In moderner Sprachweise ausgedrückt: Luft besteht aus Gasen, dem atmosphärischen Aerosol und Hydrometeoren und wird „zusammengehalten“ von den thermodynamischen (chemischen und physikalischen) Triebkräften. Jedoch kann die Luft (Atmosphäre) niemals unabhängig von den sie umgebenden Reservoiren (Hydrosphäre, Kryosphäre, Biosphäre, Lithosphäre u.a.) betrachtet werden, da ein intensiver Stoff- und Energieaustausch besteht. Es hat sich deshalb in den vergangenen Jahren der Begriff *Erdsystemforschung* herausgebildet, der viel zutreffender als *Umweltforschung* den Forschungsgegenstand unseres Lebensraumes kennzeichnet.

---

<sup>4</sup> Disziplin kommt bekanntlich von „disziplinieren“ und „abgrenzen“. Somit werden Wissenschaftszweige und Fachgebiete definiert und voneinander abgegrenzt aus überwiegend praktischen Gründen. In den letzten Jahrzehnten beobachtet man auf dem Gebiet der sog. Umweltforschung das Entstehen einer Vielzahl neu etablierter Disziplinen (beispielsweise Umweltchemie, Ökotoxikologie, Geoökologie, ökologische Chemie, Umweltmeteorologie, Umweltphysik usw.). Auf der anderen Seite werden neue Erkenntnisse zunehmend interdisziplinär gewonnen und man beobachtet die Tendenz des Auflösens von Disziplinen.

# 1 Herkunft von Luftspurenstoffen

Im ersten Hauptkapitel werden die phänomenologischen Grundlagen der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre behandelt. Beginnend mit einem kurzen Abriss zur Geschichte der atmosphärischen Forschungen werden anschließend die Evolution der Atmosphäre und danach die natürlichen und anthropogenen Quellen der atmosphärischen Spurenstoffe behandelt.

## 1.0 Historische Untersuchungen zur Luft

Mit den Eigenschaften der Atmosphäre haben sich die Menschen bereits in frühester Zeit beschäftigt und sind durch sie fasziniert worden. Wie in der Einleitung erwähnt, zählten die griechischen Naturphilosophen die Luft zu einem der vier Elemente (Urstoffe). *Thales von Milet* (624-546 v. Chr.) war nachweislich der erste Mensch, der die Frage, woraus das Universum besteht, nicht mit der Antwort „aus Göttern und Dämonen“ versah. Er hat als Urstoff Wasser definiert und die Erde als Scheibe im unendlichen Ozean betrachtet. *Pythagoras* (etwa 540-500 v. Chr.) war wohl der erste Mensch, der die Erde als Kugel annahm, jedoch lediglich basierend auf symmetrisch-ästhetischen Überlegungen. *Parmenides* aus Elea (etwa 540-480 v. Chr.) begründete die Kugelgestalt der Erde dann aus Beobachtungen von sich bewegenden Schiffen auf dem Meer. Er war Schüler von *Xenophanes* (aus Kolophon, etwa 570-480 v. Chr.), der Begründer der eleatischen Philosophie. *Xenophanes* wiederum war Schüler des *Anaximander* (aus Milet, etwa 611-546 v. Chr.). Mit *Anaximander*, einem Schüler von *Thales*, und *Anaximenes* (aus Milet, etwa 585-528 v. Chr.) schließt sich der Kreis der vorsokratischen Philosophen. *Anaximenes* hat im Gegensatz zu *Thales* Luft als primäres Element (Urstoff oder Wurzel) gekennzeichnet, welche sich in Abhängigkeit von ihrer Dichte verändert; sie „verdünnt“ sich zu Feuer, welches weiter zu Wind kondensiert und bei noch weiterer Kondensation (Verdichtung) Wolken bildet, aus denen Wasser entsteht und dann Erde und schließlich Steine. Das war wohl der erste menschliche Gedanke, dass die Materie sich im Kreislauf befindet, wobei „Verdünnung“ und „Verdichtung“ die Antriebsprozesse darstellen. *Demokritos* (460-371 v. Chr.) nahm an, dass die Materie aus kleinsten Teilchen aufgebaut sei, die er Atome (das Unteilbare) nannte. *Empedocles von Acragas* (495-435 v. Chr.) hat die vier „Elemente“ Boden, Wasser, Luft und Feuer eingeführt, die von *Aristoteles*<sup>5</sup> um ein fünftes Element, den Äther (als das Himmlische erklärend) erweitert wurde. Diese Anschauungen sollten fast 2000 Jahre unverändert als Lehrgebäude des Abendlandes zugrunde gelegt werden. *Aristoteles* verfasste das erste Lehrbuch der Meteorologie, die „meteorologica“<sup>6</sup> (das griechische Wort μετέωρος wurde bereits wesentlich früher benutzt - etwa 600 Jahre v. Chr. - und bedeutet<sup>7</sup> „in die Höhe heben“)<sup>8</sup>:

<sup>5</sup> Geb. 384 v. Chr. in Stagira, Thrakien, gest. 322 v. Chr. in Chalkis; war ein Schüler *Platons* und der Erzieher *Alexanders des Großen*. Dieser große griechische Philosoph begründete eine eigene Schule (das Lykeion, als Konkurrenz zur Akademie), die nach seinem Tode von seinem Schüler *Theophrast* weitergeführt wurde. Die etwa 47 erhaltenen Werke des *Aristoteles* sind vor allem Lehrschriften, u. a. zur Naturphilosophie und zur Kunsttheorie.

<sup>6</sup> *Aristoteles. Meteorologia. Eleganti Iacobi Fabri Stapulensis Paraphrasi explanata. Commentarioque Ioannis Coclaei Norici declarata ad foelices in philosophiae studiis successus calcographiae iamprimum demandata.* Nürnberg, F. Peypus, 1512. Erste Ausgabe in Deutschland durch den großen französischen Humanisten *Jacques Lefevre d'Estaples*. Es enthält drei Kapitel über Geophysik, Astronomie, Hydrologie und Klimatologie. Bis zum ausgehenden Mittelalter verblieb es über 2000 Jahre die Grundanschauung zur Natur.

<sup>7</sup> μετέωρολογία [metéōrologia] bedeutet nach *Benselers* Gr.-Dt. Schulwörterbuch (Leipzig und Berlin 1911) die „Lehre von überirdischen, himmlischen Dingen“, aber auch „erhabenes Gerede“, der „philosophische Schwindel“.

*Während die Erde ruht, strömt die Feuchtigkeit ihrer Umgebung, durch die Sonnenstrahlen und die sonstige Wärme von oben verdampft, aufwärts; und wenn nun die Wärme, die alle Feuchtigkeit nach oben geführt hat, diese wieder verlassen hat, ... dann tritt der durch Entzug der Wärme abgekühlte Dampf wieder zusammen und verwandelt sich aus Luft in Wasser zurück, das als Regen wieder auf die Erde herabfällt. Die Verdunstung des Wassers ist Dampf, die Verdichtung der Luft zu Wasser ist Wolke, und Nebel ist das, was bei der Rückverwandlung in Wasser zurückbleibt.*

Vor dem 6. Jh. v. Chr. wurde Luft mit Leere gleichgesetzt. Erst *Heron von Alexandrien* (10-75), überwiegend ein Mathematiker (die Mathematik war ursprünglich stets auf das Himmlische bezogen worden), hat durch pneumatische Experimente (Wechselwirkung zwischen Wasser, Dampf und Luft in pneumatischen Anlagen zum Öffnen und Schließen von Tempeltüren) bewiesen, dass Luft ein Körper ist.

Es vergingen jedoch 1500 Jahre, bis von *Gallileo Gallilei* (1564-1642) erstmals das Gewicht der Luft nachgewiesen wurde. Dessen Schüler *Evangelista Torricelli* (1608-1647), welcher 1641/42 im Sekretariat Gallilei's arbeitete, erzeugte als erster Mensch Vakuum und entdeckte das Prinzip eines Barometers im Jahr 1643. Er schlug ein Experiment vor, das zeigen sollte, dass der atmosphärische Druck die Höhe einer Flüssigkeitssäule (es wurde Quecksilber verwendet) in einer Röhre bestimmt; das Experiment wurde von dessen Schüler *Vincenzo Viviani* (1622-1703) erfolgreich durchgeführt. *Blaise Pascal* (1623-1662), ein Zeitgenosse von *Torricelli*, führte am Puy de Dome bei Clermont in Frankreich außerordentlich akkurate Messungen des Luftdrucks durch und erkannte die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe. Daraus schloss er auf ein Vakuum in großer Höhe.

Der englische Chemiker *Robert Boyle* (1626-1691) verknüpfte die Chemie – bis dahin im wesentlichen als Alchemie betrieben – bei seinen Untersuchungen über Gase (Beziehungen zwischen Gasmenge, Druck und Temperatur) zum ersten Mal mit der exakten Naturwissenschaft Physik. Neben seiner grundlegenden Prägung der Begriffe *Element*, *chemische Verbindung* und *chemische Reaktion*, schrieb er, dass Luft ein „*confused aggregate of effluviiums*“ sei (Brimblecombe, 1996).

Den Begriff *Gas* bildete *Helmont*<sup>9</sup> aus dem von Paracelsus gebrauchten „Chaos“ nach niederländischer Aussprache um. Er untersuchte das Kohlendioxid, *gas sylvestre*, und wies nach, dass es bei der Gärung, Verbrennung der Kohle, beim Brennen aus Kalkstein und aus Pottasche (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) bei Zusatz von Salzsäure entsteht. Er kannte, jedoch nur ganz unrein, Wasserstoff, Methan und Schwefeldioxid.

Vor der Entdeckung des Stickstoffs und Sauerstoffs als Hauptbestandteile der Luft galt sie als ein einheitlicher Stoff. Man unterschied „verschiedene“ Luft(-typen):

salpetrige Luft	nitrous air	NO
phlogistierte (salpetrige) Luft	phlogisticated (nitrous) air	N <sub>2</sub> O
saure Luft	acid air	HCl
alkalische Luft	alkaline air	NH <sub>3</sub>
vitriolische Luft	vitriolic air	SO <sub>2</sub>
reduzierte fixe Luft	reduced fixed air	CO
fixe Luft	fixed air	CO <sub>2</sub>
gute Luft (Dephlogiston)	good air (dephlogisticated air)	O <sub>2</sub>
verdorbene Luft	inflammable air	N <sub>2</sub>

<sup>8</sup> Ernst Grumach (Hrsg.): Aristoteles, Werke in dt. Übersetzung, Berlin 1959

<sup>9</sup> Johann Baptist (Jan) van Helmont (1577-1644) Physiker und Alchemist in Brüssel; glaubte, alle Stoffe lassen sich zu Luft und Wasser reduzieren.

*Priestley*<sup>10</sup> hatte 1771 von der *goodness* der Luft (Luftgüte oder im heutigen Sprachgebrauch Luftqualität) gesprochen und bemerkt, dass „verletzte“ (*injured*) oder „erschöpfte“ (*depleted*) Luft durch grüne Pflanzen wieder „repariert“ (*restored*) wird. Dass die Luft sowohl einen Bestandteil enthält, der die Atmung und Verbrennung zu unterhalten als auch nicht zu unterhalten vermag, wurde in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts entdeckt. Seine Erkenntnisse schrieb er im Buch *Experiments and Observations on Different Kinds of Airs* (1774-1777) nieder.

Am klarsten wurde dies von *Scheele*<sup>11</sup> in seiner 1777 erschienenen „Abhandlung von der Luft und dem Feuer“ ausgesprochen. Reinen Sauerstoff hat 1774 *Priestley* unabhängig neben *Scheele* hergestellt. Er erkannte aber noch nicht, dass Luft ein Gemisch ist und bezeichnete den erhaltenen Sauerstoff als „gute Luft“. *Lavoisier*<sup>12</sup> gründete auf diese Entdeckung seine Theorie der Verbrennung. Da er dieses Element (als *Dephlogiston* entsprechend der Phlogiston-Theorie<sup>13</sup> bezeichnet) für einen wesentlichen Bestandteil von Säuren hielt, gab er ihm den Namen *Oxygéne* (oxygenium, gr. οξυς sauer). *Cavendish*<sup>14</sup> hatte bald danach hervorgehoben, dass es auch sauer schmeckende Substanzen gab, die keinen Sauerstoff enthielten. Dem von *Scheele* als „verdorbene Luft“ bezeichneten Gas (von *Priestley* als „nichtbrennbare Luft“ bezeichnet) gab *Lavoisier* den Namen *Azote*, d.h. Stickgas oder Stickstoff. *Priestley* hat als Erster Quecksilber zum Absperren der Gase benutzt und ist der Entdecker einer Reihe wasserlöslicher Gase (NH<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>). *Scheele* wies nach, dass ein Volumen Sauerstoff ein Volumen Kohlendioxid ergibt.

*Cavendish* hat bereits Versuche unternommen, um festzustellen, ob Luftstickstoff ein einheitlicher Stoff sei und erwähnt, dass er einen außerordentlich kleinen Gasrest behielt (die Edelgase). Aber den Schluss, dass es sich hierbei um ein Element handelt, zog er nicht. *Lord Rayleigh* war der erste, der beobachtete, dass Sauerstoff und andere Gase, die aus verschiedenen Quellen stammten, immer dieselbe Dichte besitzen, was für Luftstickstoff nicht zutrifft (den man für „rein“ hielt). Während „Luftstickstoff“ eine Dichte von 1,2572 g l<sup>-1</sup> hatte, wurde für Stickstoff, der aus der Zersetzung stickstoffhaltiger Verbindungen erzeugt wurde, eine Dichte von 1,2505 g l<sup>-1</sup> gemessen. Die Differenz von 7 mg lag weit über den möglichen experimentellen Fehlern. Es kam die Vermutung auf, dass Luftstickstoff noch durch ein schwereres Gas verunreinigt sei und 1894 erhielt *Ramsay*<sup>15</sup> das Argon, das er nach spektroskopischen Untersuchungen für ein Element einer neuen Familie hielt. Nach Herstellung einer großen Menge Argon gelang ihm die Identifikation der weiteren Edelgase Neon, Krypton und Xenon.

*Black*<sup>16</sup> hat wertvolle Untersuchungen über das Kohlendioxid, das er „fixe Luft“ nannte, durchgeführt und stellte fest, dass in diesem Gas eine Kerze nicht brennt und Lebewesen nicht existieren sowie dass es ein Produkt der Atmung ist. Wasserstoff war schon *Paracelsus* im 16. Jahrhundert bekannt, wurde aber oftmals mit anderen brennbaren Gasen verwechselt. 1766 gelang es *Cavendish*, Wasserstoff von anderen brennbaren Gasen zu unterscheiden und 1781 nachzuweisen, dass er zu Wasserdampf verbrennt. In Verbindung mit *Lavoisiers* Entdeckun-

<sup>10</sup> Joseph Priestley (1733-1804) engl. Gelehrter, wegen Sympathie zur frz. Revolution 1794 Übersiedlung in die USA (Philadelphia)

<sup>11</sup> Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) Schwedischer Apotheker in Gothenburg, Malmö und Stockholm, Mitglied der Schwed. Königl. Akademie der Wiss. 1775

<sup>12</sup> Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) frz. Chemiker (Vater der modernen Chemie) in Paris, fand den Tod auf der Guillotine.

<sup>13</sup> Die Phlogistontheorie wurde vom Berliner Leibarzt G. E. Stahl (1660-1732) begründet und hat erstmals Verbrennungsvorgänge, Reduktions- und Oxidationsprozesse von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachtet. Diese Theorie hatte aber viel Verwirrung angestiftet, da nach ihr Metalle als Verbindungen und Metallkalke und Säuren Elemente sein müssten. Erst Lavoisier hat die noch heute gültige Theorie der Verbrennung beschrieben.

<sup>14</sup> Henry Cavendish (1731-1810) engl. Chemiker und Physiker in London

<sup>15</sup> William Ramsay (1852-1916) engl. Chemiker, Nobelpreis für Chemie 1904

<sup>16</sup> Joseph Black (1728-1799) schottischer Chemiker

gen über die Rolle des Luftsauerstoffs (1777) wurde damit klar, dass Wasser eine Verbindung ist.

Das Ozon wurde 1840 vom deutschen Chemiker *Schönbein*<sup>17</sup> bei Elektrolysierversuchen mit Wasser entdeckt, dessen chemische Form (nur aus Sauerstoff bestehend) aber erst Jahre später von *Thomas Andrews* beschrieben wurde (Andrews, 1856). Die Formel O<sub>3</sub> hingegen wurde von *William Odling* 1861 vorgeschlagen. Ozon als natürlicher Bestandteil der Atmosphäre wurde jedoch erst im Jahre 1866 entdeckt (Andrews, 1867), obwohl die Schönbein-Methode (Ozonometrie) bereits 1848 in England (Wilmnot, 1998) zum Monitoring der Luft angewendet wurde. Im nachfolgenden Zeitraum haben viele Forscher, basierend auf den der Naturphilosophie nahestehenden teleologischen<sup>18</sup> Annahmen, dem Ozon eine besondere Rolle im Naturhaushalt zugeschrieben.

## 1.1 Evolution und Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre

### 1.1.1 Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre; Konzentrationsmaße

Einleitend wurde bereits bemerkt, dass die „natürliche“ Luft, also weitgehend vom Menschen unbeeinflusste Luft, eine große Anzahl verschiedener Substanzen enthält. Als „weitgehend vom Menschen unbeeinflusste Atmosphäre“ wird die Zeit vor Beginn der industriellen Revolution, etwa bis Mitte des 19. Jahrhundert aufgefasst. Die Zusammensetzung der natürlichen Luft zeigt Tab. 1.1. Viele nicht aufgelistete Spurenstoffe, die durch verschiedene natürliche Prozesse in die Luft abgegeben werden (s. Kap. 1.2) liegen in sehr kleinen Konzentrationen vor. Tab. 1.2 zeigt die Größenbereiche zwischen den Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen sowie den kondensierten Phasen. Daraus wird deutlich, dass es sich bei der Luftanalytik um eine Ultraspurenanalytik handelt. Höchste Anforderungen an die Technik werden dabei durch die große Anzahl gleichzeitig existierender Substanzen mit unterschiedlichen analytischen Querempfindlichkeiten gestellt. Das ist der Grund, weshalb viele Spurenstoffe erst vor relativ kurzer Zeit entdeckt wurden (beispielsweise CS<sub>2</sub> und COS im Jahre 1976).

**Tab. 1.1** Zusammensetzung der trockenen unverschmutzten Atmosphäre

Bestandteil	Konzentration
Stickstoff	78,084 %
Sauerstoff	20,946 %
Argon	0,934 %
Kohlendioxid	360 ppm (variabel)
Neon	18,18 ppm
Helium	5,24 ppm
Methan	1,6 ppm
Krypton	1,14 ppm
Wasserstoff	0,5 ppm
Distickstoffmonoxid	0,3 ppm
Xenon	0,087 ppm

<sup>17</sup> Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) Prof. für Chemie und Physik in Basel. Erfinder der Schießbaumwolle

<sup>18</sup> Die Teleologie- von griechisch *telos* (Ziel, Zweck) - behauptet, dass die vom Vitalismus unterstellte Ursache zielgerichtet sei, dass es mithin so etwas wie Absicht und Planung in der Natur gebe.

**Tab. 1.2** Konzentrationsgrößenordnungen der Bestandteile der Luft (in Vol-% wenn nicht anders angegeben, bezogen auf die trockene Luft), n Anzahlkonzentration in  $\text{cm}^{-3}$ 

Bestandteil	Substanz/Phase	Konzentrationen		
Hauptbestandteile	Stickstoff	78 %		
	Sauerstoff	21 %		
	Edelgase	0,09 %		
Nebenbestandteile	Wasserdampf	0,001-0,02 % <sup>a</sup>		
	Kohlendioxid	0,038 %		
Wolkenwasser	Flüssigwasser	$10^{-4}$ %		$n \approx 300$
	gelöste Spezies	$\geq 10^{-4}$ % <sup>b</sup>		
Niederschlagswasser	gelöste Spezies	$\leq 10^{-4}$ % <sup>c</sup>		
Spurengase	Methan	$1,6 \cdot 10^{-4}$ %		
	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	$10^{-9}$ - $10^{-5}$ %		
	VOC (NMVOC)	$10^{-8}$ - $10^{-6}$ %		
Aerosolpartikel (d < 1 $\mu\text{m}$ )	kontinental	$10^{-8}$ %	$50 \mu\text{g m}^{-3}$	$n \geq 500$
	maritim	$10^{-10}$ %	$< 10 \mu\text{g m}^{-3}$	$n \geq 100$
Radikale	OH, HO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>	$\leq 10^{-13}$ %		$n \leq 10^7$

<sup>a</sup> der feuchten Atmosphäre<sup>b</sup> Massen-% bzgl. Wolkenwasser<sup>c</sup> Massen-% bzgl. Regenwasser

In den Tab. 1.1 und 1.2 wurden verschiedene Konzentrationsmaße genutzt. Ungeachtet der von wissenschaftlichen Kommissionen (IUPAC und IUPAP) vorgeschlagenen SI-Einheiten (*Système International*) haben sich aus praktischen Erwägungen heraus verschiedene Konzentrationsmaße gehalten (s. Diskussionen in Cvitas, 1995 und Rodhe, 1996). Das Problem der Festlegung von Konzentrationsmaßen in der Luft beruht auf dem Vorhandensein verschiedener Phasen mit deren Inhaltstoffen sowie den großen Konzentrationsbereichen. Bemerkenswerter Weise wird der Begriff *Konzentration* unterschiedlich gebraucht. Cvitas (1995) benutzt „Konzentration“ ausschließlich für das Verhältnis einer extensiven Größe (Masse, Volumen, Menge, Anzahl) zum Volumen und unterscheidet davon Molalität, Fraktionen und Verhältnisse. Verhältnisse zwischen zwei Spurenstoffen, die durchaus zur Charakterisierung von Mischphasen angewandt werden (DIN 1310, 1984) sind ungebräuchlich für die Luftcharakteristik, da sie lediglich relative Aussagen zulassen.

Fraktionen (*fractions*), üblicherweise als Mischungsverhältnisse (*mixing ratios*) bezeichnet, erfreuen sich einer weiten Anwendung, da sie dimensionslos und unabhängig von Druck und Temperatur sind. Sie werden als Massen- (m), Volumen- (V) und Molverhältnis (n) angegeben, sowie mit den Begriffen Prozent, % ( $10^{-2}$ ), Promille, ‰ ( $10^{-3}$ ), *part per million*, ppm ( $10^{-6}$ ), *part per billion*, ppb ( $10^{-9}$ ) und *part per trillion*, ppt ( $10^{-12}$ ) versehen. Zur Unterscheidung zwischen einem Massen- und Volumenverhältnis wird (m) oder (V) nachgesetzt, allerdings bei Volumenverhältnissen meistens weggelassen. Sie sind definiert nach

$$x(m)_i = m_i / \Sigma m_j \quad x(V)_i = V_i / \Sigma V_j \quad x(n)_i = n_i / \Sigma n_j; \quad (1.1)$$

dabei gilt Gesamtmasse  $\Sigma m_j = m$ , Gesamtvolumen  $\Sigma V_j = V$  und Gesamtmolzahl  $\Sigma n_j = n$ . Einzig gebräuchlich für das Luftvolumen (V) ist das Volumenverhältnis; das Massenverhältnis wird häufig für die Inhaltsstoffe der kondensierten Phasen der Luft angewendet. Aus der Anwendung der idealen Gasgleichung  $pV = nRT$  (s. Kap. 2.4.1) folgt

$$\frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V} = \frac{m_i}{m} = \frac{p_i}{p} \tag{1.2}$$

Hieraus folgt die „Beliebtheit“ von Mischungsverhältnissen und insbesondere deren Gleichsetzung mit dem Verhältnis Partialdruck/Gesamtdruck, wobei  $\sum p_i = p$ . Das Gesamtvolumen  $V$  der Luft (beispielsweise  $1 \text{ m}^3$  Luft/Atmosphäre) setzt sich aus den Volumenanteilen aller Gase, sowie der festen und flüssigen kondensierten Phase zusammen. Dadurch entsteht ein (kleiner) Fehler, wenn  $V = V_g + V_p + V_{aq}$  gesetzt wird. Infolge des kleinen Volumenanteils der kondensierten Phase (Größenordnung  $10^{-6}$ ) kann diese Unterscheidung vernachlässigt werden. Betrachtet man jedoch die Reservoirverteilung  $q = n_{aq}/n_g$  von wasserlöslichen Gasen (beispielsweise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) bei Anwesenheit der Tropfenphase, so ist dieses Volumenverhältnis  $V_{aq}/V_g$  zu berücksichtigen:

$$q = n_{aq}/n_g = H_{\text{eff}} (V_{aq}/V_g) \mathbf{RT}; \tag{1.3}$$

dabei gilt  $V = V_{aq} + V_g$ ;  $H_{\text{eff}}$  effektive *Henry*-Konstante (s. a. Kap. 2.4.7.2). Die Umrechnung zwischen dem Mischungsverhältnis und der Massenkonzentration  $c(m)_i (= m_i/V)$  erfolgt nach (*berücksichtige*:  $n_i = m_i/M_i$ )

$$x(V)_i = c(m)_i \mathbf{RT}/pM_i, \tag{1.4}$$

wobei  $M_i$  die Molmasse der Substanz  $i$  kennzeichnet. Viele Messergebnisse gasförmiger Spurenstoffe werden (insbesondere von Umweltämtern) in Massenkonzentrationen (beispielsweise  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) angegeben. Werden dabei nicht Druck und Temperatur gleichzeitig gemessen, ist eine Umrechnung in das Volumenverhältnis (beispielsweise in ppb) nicht möglich. Für einige Spurenstoffe ist in Tab. 1.3 die Massenkonzentration für 1 ppb bei Standardbedingungen ( $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ ) aufgelistet.

**Tab. 1.3** Umrechnung zwischen Mischungsverhältnis  $x_i$  (in ppb) und massenbezogener Konzentration  $c_i$  (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ )

Spurenstoff		$x(v)_i$ in ppb	$c(m)_i$ in $\mu\text{g m}^{-3}$
Ozon	$\text{O}_3$	1	1,96
Wasserstoffperoxid	$\text{H}_2\text{O}_2$	1	1,39
Schwefeldioxid	$\text{SO}_2$	1	2,63
Stickstoffmonoxid	$\text{NO}$	1	1,22
Stickstoffdioxid	$\text{NO}_2$	1	1,89
Salpetrige Säure	$\text{HNO}_2$	1	1,92
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	1	2,56
Ammoniak	$\text{NH}_3$	1	0,69
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	1	3,23

Für sehr kleine Konzentrationen ( $< \text{ppt}$ ), wie sie bei Radikalen in der Luft auftreten, ist das Konzentrationsmaß *Anzahlkonzentration*  $c(N)_i = N_i/V$  üblich mit einer Dimension in Anzahl/Volumen (zumeist in  $\text{cm}^{-3}$  angegeben)<sup>19</sup>. Dieses Konzentrationsmaß eignet sich auch für die kondensierte Phase, nämlich die Angabe der Partikel- bzw. Tropfenkonzentration.

<sup>19</sup> Exakterweise muss  $[\text{Teilchen}\cdot\text{Volumen}^{-1}]$  geschrieben werden, wobei Teilchen = Molekül (oder Partikel, Tropfen u. a. für andere Anwendungen dieses Konzentrationsmaßes). Der Einfachheit halber geben wir Anzahlkonzentrationen grundsätzlich mit  $[\text{Volumen}^{-1}]$  an.

Für das atmosphärische Aerosol wird als weiteres wichtiges Konzentrationsmaß die Partikel-Massenkonzentration  $c(m)$  verwendet (zumeist in  $\mu\text{g m}^{-3}$  angegeben). Als Bezeichnung für die gesamte Partikelmasse wird oft der englische Begriff TSP (*total suspended matter*) verwendet. Die Inhaltsstoffe des Aerosols können zum einen auf TSP bezogen und als Massenverhältnis (zumeist in ppm oder  $\mu\text{m g}^{-1}$ ) angegeben und zum anderen auf das Luftvolumen bezogen (beispielsweise Menge Blei im Luftvolumen) werden. Letzteres Konzentrationsmaß ergibt sich aus

$$c_i(m) = x_p(m)_i \cdot \text{TSP}. \quad (1.5)$$

Da sich die chemische Zusammensetzung des Aerosols mit dem Partikeldurchmesser ändert, werden auch Aerosolfraktionen definiert. Gegenwärtig werden  $\text{PM}_{2,5}$  und  $\text{PM}_{10}$  (*particulate matter*, gesammelt mit einem Abscheider von effektiven Durchmessern 2,5 bzw. 10  $\mu\text{m}$ ) definiert. Zur Charakterisierung des atmosphärischen Aerosols (insbesondere aus der Sicht von Oberflächenreaktionen und optischen Eigenschaften) wird häufig auch die Oberfläche als Maß verwendet:

$$c(s) = s/V; \quad s = \sum s_j.$$

Für die Tropfenphase (Nebel, Wolken und Regen) werden die Anzahlkonzentration (Tropfen pro Luftvolumen), das Volumenmischungsverhältnis  $x(V)$ , auch als LWC (*liquid water content*)<sup>20</sup> sowie die Inhaltsstoffkonzentration in verschiedenen Konzentrationseinheiten (Massenkonzentration, molare Konzentration, Äquivalentkonzentration) angegeben. Die Inhaltsstoffkonzentration, die infolge mikrophysikalischer Prozesse stark vom LWC abhängt (Möller u. a., 1996b), wird oftmals auf das Luftvolumen bezogen:

$$c_i(m) = c_{aq}(m)_i \cdot \text{LWC}, \quad c_i(n) = c_{aq}(n)_i \cdot \text{LWC}. \quad (1.6)$$

Da es sich meistens um im Wolkenwasser gelöste Ionen handelt, werden aus chemischer Sicht molare und Äquivalentkonzentrationen bevorzugt. Die Äquivalentkonzentration ergibt sich aus der molaren Konzentrationen unter Berücksichtigung der Ladungszahlen:

$$c_i(eq) = c_i(n) \cdot e \quad (e = 1 \text{ für einwertige und } e = 2 \text{ für zweiwertige Ionen usw.}).$$

### 1.1.2 Entstehung und Veränderung der Atmosphäre

Unser Wissen über die Zusammensetzung unserer früheren Atmosphäre (*Paleoatmosphäre*) basiert auf der Auswertung vieler detaillierter geologischer Datenreihen, hat aber dennoch letztlich nur spekulativen Charakter. Alles deutet jedoch darauf hin, dass die Erde keine primäre Atmosphäre besaß. Wenn man die Atmosphären der Planeten unseres Sonnensystems miteinander vergleicht, muss man zum Schluss gelangen, dass die Evolution der Erdatmosphäre offenbar durch die Planetengröße und Entfernung von der Sonne wesentlich bestimmt wurde. Die chemische Zusammensetzung der Luft verschiedener Planeten unseres Sonnensystems ist stark unterschiedlich (Tab. 1.4).

<sup>20</sup> LWC wird exakterweise dimensionslos angegeben als  $\sum V(aq)_j/V$ , wobei  $V(aq)_j$  das Volumen eines Einzeltropfens bezeichnet, jedoch zumeist in der Literatur angegeben als Massenkonzentration  $c(m)$  in  $\text{g m}^{-3}$ . Beide Konzentrationsangaben sind identisch, wenn für die Dichte des Flüssigwassers  $1 \text{ kg L}^{-1}$  angenommen werden kann. Es ist davon auszugehen, dass niemals die Dichte von Wolkenwasser bestimmt wurde, um LWC in dieser Maßeinheit anzugeben.

**Tab. 1.4** Zusammensetzung der Atmosphäre der inneren terrestrischen Planeten (Konzentrationen in ppm, wenn nicht anders vermerkt), nach Brimblecombe (1996)

Substanz	Venus	Erde	Mars
Kohlendioxid	96 %	0,03 %	95 %
Stickstoff	3,5 %	77 %	2,7 %
Sauerstoff	< 0,001 %	21 %	0,13 %
Wasserdampf	< 0,5 %	0,01 %	0,03 %
Helium	10	5,24	< 100
Argon	70	9340	16000
Argon-36	35	31	5
Neon	5-13	18	2,5
Krypton	0,5	1,1	0,3
Xenon	< 0,04	0,08	0,08
Kohlenmonoxid	50	0,1	700
Schwefeldioxid	150	0,01-0,1	
Chlorwasserstoff	1	0,001	
D/H-Verhältnis <sup>a</sup>	0,022	0,00015	0,0009

<sup>a</sup> Deuterium/Wasserstoff

Die terrestrischen Planeten haben eine Luftzusammensetzung mit oxidierten Verbindungen (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), während Jupiter, Saturn, Uran und Neptun eine H<sub>2</sub>/He-Atmosphäre besitzen. Merkur und Pluto haben praktisch keine Atmosphäre und der Titan eine N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Nur die Erde hatte im Verlaufe der Evolution freien Sauerstoff produziert und in der Luft angereichert. Die benachbarten Planeten Mars und Venus unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, dass ihre Luft aus CO<sub>2</sub> besteht, N<sub>2</sub> vernachlässigbar ist und O<sub>2</sub> völlig fehlt. Die stark unterschiedliche Zusammensetzung der Atmosphäre der inneren Planeten deutet eine unterschiedliche Entwicklungsgeschichte mit verschiedenen Prozessen an. Die äußeren Riesenplaneten hingegen zeigen eine vergleichbare chemische Zusammensetzung wie der ursprüngliche solare Nebel.

Die Atmosphäre der Erde wird als *sekundär* bezeichnet, d.h. aus dem solaren Nebel entstand zunächst der fest-flüssige Planet Erde innerhalb (geologisch) kurzer Zeit von 10 bis 100 Mio. Jahren (Ma). Als die sogenannte *primitive* Atmosphäre wird die aus dem ursprünglichen solaren Nebel zurückbleibende Gasphase (H<sub>2</sub>, He) angesehen. Es ist unklar, ob die Erde eine primitive Atmosphäre hatte oder nicht oder ob diese innerhalb kurzer Zeit nach Entstehen der Erde „verloren“ wurde. Die Entstehung des Erdmondes wird auf die Kollision eines marsgroßen Körpers mit der Erde zurückgeführt. Dieser Zusammenstoß alleine hätte eine primitive Atmosphäre erodiert. Wird hingegen ein Entweichen in den Weltraum angenommen, wobei die schweren Gase (beispielsweise Neon) zurückbleiben würden, ergäbe sich eine große Diskrepanz aus dem Verhältnis H/Ne auf der Erde zwischen dem heutigen Wert (2,6·10<sup>6</sup>) und dem, der sich aus dem Verhältnis ihres solaren Auftretens ergeben sollte (5,1·10<sup>2</sup>). Die Schwierigkeit, Angaben zur frühen Atmosphäre zu machen, liegt darin, dass es keine Sedimente gibt, die älter sind als 3800 Mio. Jahre (3,8 Ga). Es wurde lange Zeit angenommen, dass die primitive Atmosphäre reduzierend war und aus Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) bestand. Falls eine solche Atmosphäre bestanden hätte, würde sie schnell durch photolytische Prozesse (zumal damals wesentlich intensivere UV-Strahlung zur Verfügung stand) zerstört werden. Es sind keine Reaktionen bekannt, welche NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> in der Atmosphäre abiotisch bilden könnten. CH<sub>4</sub> ist immer nur als Folge biologischer Aktivitäten gefunden worden.

Weitgehend übereinstimmend wird heute angenommen, dass in der Anfangszeit der Erde die Atmosphäre aus CO<sub>2</sub> unter hohem Druck bestand. N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O waren wichtige weitere Komponenten. Diese *flüchtigen* Elemente und Verbindungen sind aus dem Erdkörper ausgegast. Die dazu führenden verschiedenen Prozesse sollen hier nicht weiter erörtert werden (siehe z.B. Walker, 1977; Holland, 1978; Brimblecombe, 1996; Wayne, 1996; Warneck, 1988).

Vulkanische Gase hat man im chemischen Gleichgewicht gefunden mit den basaltischen Schmelzen. Es ist daher anzunehmen, dass ihre Zusammensetzung (Tab. 1.5) auch in frühester Erdzeit etwa gleich gewesen sein könnte. Edelgase hingegen werden als Folge der Entgasung oberer Gesteinschichten angenommen. Die leichten Elemente ( $H_2$ , He) wurden im Wesentlichen in den Weltraum abgegeben.

**Tab. 1.5** Mittlere Zusammensetzung hawaiischer vulkanischer Gase (in %), nach Walker (1977)

Substanz	Konzentration
$H_2O$	79,31
$H_2$	0,58
$CO_2$	11,61
CO	0,37
$SO_2$	6,48
$S_2$	0,24
$N_2$	1,29
HCl/ $Cl_2$	0,05

**Tab. 1.6** Mittlere Zusammensetzung des Ozeanwassers (in %), nach Walker (1977)

Substanz	Konzentration
$H_2O$	96,5
$Cl^-$	1,935
$Na^+$	1,076
$SO_4^{2-}$	0,271
$Mg^{2+}$	0,129
$Ca^{2+}$	0,041
$K^+$	0,039
$HCO_3^-$	0,014

Diese sekundäre Atmosphäre kann als milde reduzierend aufgefasst werden. Mit Abkühlung der Erde bildete der in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampf nach Kondensation die Ozeane und mit dem Niederschlag wurden gleichzeitig die löslichen Gase ausgewaschen ( $CO_2$ ,  $SO_2$ , HCl,  $Cl_2$ ). Auf diese Weise erklärt sich die Zusammensetzung des Ozeanwassers (Tab. 1.6).

Dadurch reicherte sich die Luft relativ mit unlöslichem  $N_2$  an. Man nimmt heute an, dass die Atmosphäre kurz vor der Entstehung des Lebens (etwa vor 4 Ga) aus  $N_2$  ( $10^5$  Pa),  $CO_2$  ( $10^4$  Pa) und  $H_2$  ( $10^2$  Pa) sowie geringen Mengen  $O_2$  ( $10^{-8}$  Pa) bestand. Diese geringen Mengen Sauerstoff wurden durch anorganische photolytische Prozesse (Photolyse von  $H_2O$  und  $CO_2$ ) gebildet und führten in der oberen Atmosphäre zu einer Sauerstoffkonzentration von vielleicht bis zu 1%. Als weitere Spurengase werden NO (als Folge von Gewittern aus  $N_2$  und  $O_2$  gebildet), HCl (aus Seesalzaerosolen), CO (aus Vulkaneruptionen) sowie HCHO (als Produkt photochemischer Prozesse) angenommen. Als Folge der wesentlich intensiveren Strahlung waren auch Radikale und Photooxidantien ( $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ) vorhanden. Da aber Sauerstoff noch nicht durch Photosynthese nachgeliefert werden konnte, muss man die Erdkruste als eine starke  $O_2$ -Senke annehmen (beispielsweise infolge der Oxidation von  $Fe^{2+}$  und reduziertem Uran). Die Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre ist in Tab. 1.7 zusammengefasst.

**Tab. 1.7** Änderung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre im Verlaufe der Erdgeschichte

vor < 4 Ga	vor ~ 2 Ga	Gegenwart
Hauptbestandteile ( $p > 10^{-2}$ atm)		
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>		
Nebenbestandteile ( $10^{-2} < p < 10^{-6}$ atm)		
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Ar
CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> S	Ar	Ne
Ar	CO (?)	He
He	Ne	CO <sub>2</sub>
Ne	He	CH <sub>4</sub>
HCl, Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
Spurenbestandteile ( $p < 10^{-6}$ atm)		
NO	?	CO
HCHO, CH <sub>4</sub> (?)	?	NO <sub>x</sub> , NO <sub>y</sub>
O <sub>2</sub>	?	VOC

### 1.1.3 Entstehung des Lebens, Biosphäre-Atmosphäre-Kopplung

Der englische Wissenschaftler *James Lovelock*<sup>21</sup> hat unsere Aufmerksamkeit mit seiner GAIA-Hypothese (Lovelock und Margulis, 1974) darauf gelenkt, dass unsere heutige Atmosphäre weit entfernt ist von einem chemischen Gleichgewicht, wie es auf anderen Planeten angenommen wird. Das drückt sich insbesondere in unterschiedlichen Redoxpotenzialen zwischen der Atmosphäre und der Biosphäre aus. Man muss annehmen, dass die lebenden Organismen mit ihren Stoffumsätzen sowohl für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre verantwortlich sind als auch in umgekehrter Sicht die chemische Zusammensetzung der Erdatmosphäre die Biotope bestimmt. Es ist bemerkenswert, dass die Zusammensetzung der Biosphäre ähnlich derjenigen der Atmosphäre ist. Die vier prinzipiellen Elemente lebenden Materials (C, O, H, N) finden sich unter den ersten fünf Hauptbestandteilen der Atmosphäre wieder (N, O, H, Ar, C). Die Hydrosphäre spielt in der Evolution des biosphärisch-atmosphärischen Zusammenhanges eine wichtige Rolle mit den beiden Hauptbestandteilen H und O.

Die sogenannten lebenswichtigen Elemente, ohne die pflanzliches und tierisches Leben in der uns bekannten Form nicht möglich ist, sind (in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit, sowohl auf Masse als auch Atomzahl bezogen): O, C, H, N, Ca, K, Si, Mg, S, Al, P, Cl, Fe, Mn und Na (nach Butcher u. a., 1994). Die Reihenfolge ihrer Massen-Häufigkeit in verschiedenen Medien zeigt Tab. 1.8 (beachte die unterschiedlichen Angaben zur Reihenfolge in der Biosphäre).

Somit wird die besondere Bedeutung der Atmosphäre für die Biosphäre noch einmal deutlich: die vier wichtigsten Elemente des Lebens (C, O, H und N) treten nur in der Atmosphäre unter den fünf wichtigsten Elementen auf, die Hydrosphäre liefert nur zwei Elemente (O und H) sowie die Lithosphäre und Meteore lediglich ein Element (O) unter den fünf ersten Elementen. Analog zur Atmosphäre befinden sich auch im Weltall alle vier lebenswichtigen

<sup>21</sup> James Lovelock (geb. 1919) in England, Atmosphären- und Systemforscher, Harvard Universität und NASA (USA) entwickelte zusammen mit Lynn Margulis (US-Mikrobiologin) die Hypothese der Erde als selbstregulierendes System; *Gaia*: die Erdgöttin (griech.)

Elemente unter den fünf häufigsten.

**Tab. 1.8** Häufigkeitsreihenfolge lebenswichtiger Elemente in verschiedenen Reservoiren (bezogen auf ihre Massenverteilung), nach Butcher u. a. (1992); Die Lücken sind mit anderen nicht lebenswichtigen Elementen besetzt, z.B. Ar an dritter Stelle in der Atmosphäre

Reihenfolge	Biosphäre	Atmosphäre	Hydrosphäre	Lithosphäre	Meteoriten	Weltall
1	O	N	O	O	O	H
2	C	O	H			
3	H					O
4	N	H			Mg	N
5	Ca	C	Mg	Ca	S	C
6	K		S			
7	Si		Ca	K	Ca	
8	Mg		K	Mg		
9	S			H		Mg
10	Al	S	C			S

Für die Entstehung von Leben wird angenommen, dass die vor-biologische Atmosphäre (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) zunächst organische Moleküle auf photochemischem Wege produzierte. Eine Voraussetzung dafür war gerade das geringe Oxidationspotenzial (heute werden organische Verbindungen in der Atmosphäre oxidativ abgebaut zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, s. Kap. 4.1.7). Der weitere Schritt von organischen Molekülen bis zum „Leben“ verbleibt spekulativ. Es ist aber anzunehmen, dass erstes Leben ausschließlich im Ozean entstand. An Hand von Sedimentuntersuchungen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass Leben bereits zu einer sehr frühen Erdzeit entstand, das durch älteste Sedimentgesteine (3,5-3,8 Ga zurück) datiert werden kann. Die ersten Zellen (Bakterien) lebten unter anaeroben Bedingungen. Sie konnten durch *Fermentation* (ein wenig effektiver Prozess der Energiegewinnung) beispielsweise aus Fruktose Alkohole und CO<sub>2</sub> produziert:

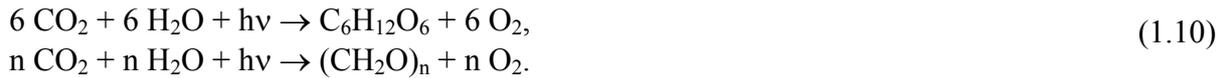


Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch erste autotrophe<sup>22</sup> Lebensformen erzielt. Sie konnten unter Nutzung des Sonnenlichtes ihr eigenes organisches Material produzieren und dabei Energie gewinnen, z.B.:



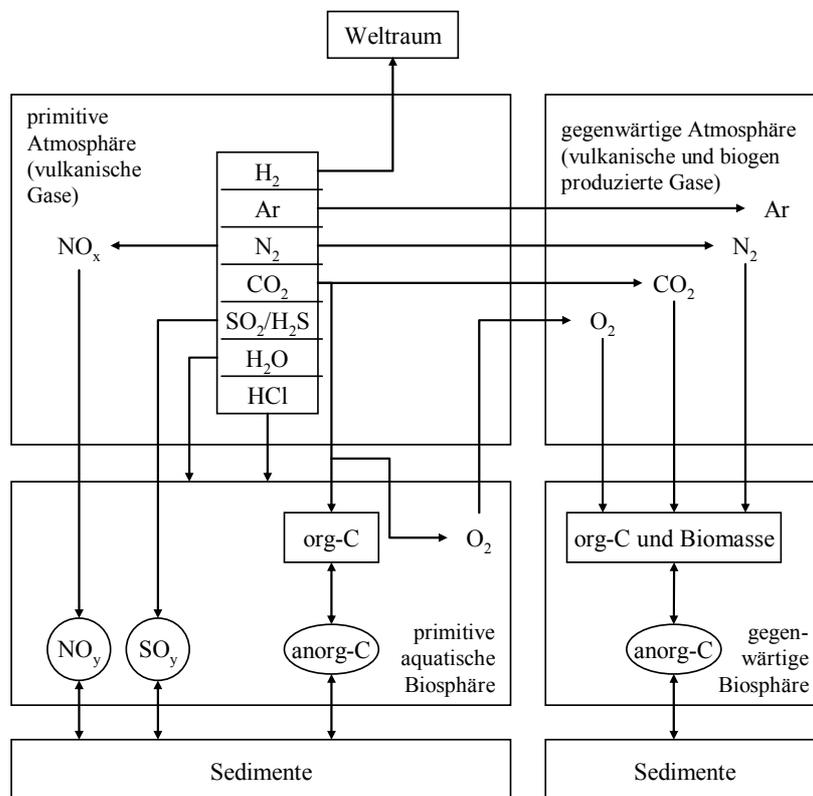
Als Wasserstoffquelle könnte H<sub>2</sub>S gedient haben, wobei Metallsulfide (FeS<sub>2</sub>) niedergeschlagen wurden. Dieser Prozess (Gln. 1.8-1.9), bei dem Lichtenergie in biochemisch verwertbare Energie umgewandelt wird, wird Photosynthese genannt und stellt den wichtigsten biologischen Prozess auf der Erde dar. Weiterentwickelte autotrophe Lebensformen haben dann anstelle von H<sub>2</sub> direkt H<sub>2</sub>O als Elektronendonator genutzt und damit die wichtigste photosynthetische Bruttoreaktion und Quelle von Sauerstoff geliefert:

<sup>22</sup> Bezeichnung für einen Organismus, der den für seine Biomasse benötigten Kohlenstoff aus dem CO<sub>2</sub> der Atmosphäre oder aus dem im Wasser gelösten CO<sub>2</sub> (Karbonat) entnimmt (Pflanzen und einige Bakterien). Im Gegensatz dazu können heterotrophe Lebewesen ihren Kohlenstoff nur aus lebender oder toter Biomasse entnehmen (Tiere, Pilze, die meisten Bakterien und einige höhere Pflanzen).



Bemerkenswert ist, dass auf diese Weise ein stöchiometrisches Verhältnis 1:1 zwischen freigesetztem Sauerstoff und fixiertem Kohlenstoff entsteht. Damit war bereits ein geschlossener Kohlenstoffkreislauf entstanden (Aufbau und Abbau von CO<sub>2</sub> hielten sich im Mittel das Gleichgewicht). In der heutigen Atmosphäre wird ein O<sub>2</sub>-Umsatz von 300 Tg a<sup>-1</sup> angenommen, woraus sich eine atmosphärische Verweilzeit von 4·10<sup>6</sup> Jahren ergibt. Die Atmosphäre stellt aufgrund der geringen O<sub>2</sub>-Löslichkeit im Ozean ein Puffermedium und Reservoir dar.

Der entstandene Sauerstoff wurde jedoch zunächst im Ozean akkumuliert, da er infolge fehlenden heterotrophen Lebens noch nicht zur Atmung benötigt wurde. Der toxische Sauerstoff und die damit verbundenen sauerstoffhaltigen Radikale werden verschiedene biologische Probleme hervorgerufen (oxidativer Stress) und im Ergebnis der Evolution zur Herausbildung von Schutzmechanismen geführt haben. Der Sauerstoff hat sich im Ozean angereichert und konnte reduzierte Elemente oxidieren (im wesentlichen Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> und S<sup>2-</sup> → S<sup>6+</sup>). Erst nach Einstellen eines Redoxgleichgewichtes und einer Sättigung des Ozeans mit O<sub>2</sub> konnte dieser in die Atmosphäre entweichen. Das wird vor etwa 2,0 Ga gewesen sein. Die Anwesenheit von O<sub>2</sub> hatte eine enorme Auswirkung auf die weitere Evolution. Geringe Mengen, entstanden durch anorganische photochemische Prozesse in der Luft, konnten über lange Zeit (2 Ga) toleriert werden. Nunmehr wurde Sauerstoff zur Hauptkomponente der Erde (vgl. Tab. 1.6). Die entstehenden und sich entwickelnden Organismen hatten zwei Möglichkeiten: sich in anoxische (d.h. weitgehend sauerstofffreie) Regionen zurückziehen oder in Toleranz mit dem Sauerstoff leben. Mit der Wahl der letzteren Variante hat die Evolution die Atmung durch heterotrophe Lebewesen geschaffen und damit ein einzigartiges, biologisch bestimmtes Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und Biosphäre, reduzierenden und oxidierenden Regionen hergestellt (Abb. 1.1).



**Abb. 1.1** Evolution der chemischen Zusammensetzung der Luft

Mit der Herausbildung einer steigenden Menge  $O_2$  in der Atmosphäre hat sich augenblicklich die photochemische Ozonbildung, verbunden mit einem photostationären Gleichgewicht, eingestellt. Beide Sauerstoffspezies,  $O_2$  und  $O_3$ , mussten sich erst weiter in der Luft akkumulieren, um zur hinreichenden Absorption harter UV-Strahlung (s. Kap. 4.1.1 und 5.1) zu führen und damit die Entwicklung landbezogenen Lebens zu ermöglichen. Vorher hatte eine relativ kleine Wasserschicht (etwa 10 m) ausgereicht, um die im Wasser lebenden Organismen zu schützen. Man muss daher festhalten, dass für die Landbesiedlung nicht das  $O_2$  in der Luft fehlte, sondern dass die harte UV-Strahlung das Leben verhinderte. Das galt sicherlich auch erheblich für die Besiedlung der Ozeane, da Wasserlebewesen durch ihre Bewegung der Oberfläche zu nahe gekommen sein konnten. Insofern war das Zurückhalten der UV-Strahlung durch den ansteigenden  $O_2$ -Gehalt der Luft zunächst ein Entwicklungsschub für Wasserlebewesen, die dann wiederum zu einer Beschleunigung der  $O_2$ -Bildung (zunehmend an der Wasseroberfläche) führten. Die eingangs genannten photolytischen Prozesse in der Luft werden in der vor-biologischen Zeit (4,6 bis 4,0 Ga zurück) kaum  $O_2$ -Konzentrationen größer  $10^{-8}$  ppb erreicht haben. Mit Beginn biologischen Lebens (4,0 Ga zurück) hat sich eine  $O_2$ -Konzentration von  $10^{-5}$  eingestellt, die ständig stieg und etwa mit Beginn des *Kambriums* (0,6 Ga zurück) 10% des heutigen Wertes erreichte. Damit wurden bereits 100% der Sonnenlichtfraktion  $< 250$  nm und 89% des Bereiches  $< 302$  nm absorbiert (heute werden 97% der Fraktion  $< 302$  nm absorbiert). Die notwendige Wasserschicht zum Schutz der noch vorhandenen Strahlung  $< 302$  nm verringerte sich auf weniger als 1 m. Bekanntlich setzte zu dieser Zeit eine sprunghafte biologische Entwicklung und die Entstehung erster Landpflanzen (0,5 Ga zurück) ein. Die Landbesiedlung durch Pflanzen führte schnell zum heutigen  $O_2$ -Wert, der mit dem Auftreten erster Landtiere (0,35 Ga zurück) übereinstimmt. Der Anstieg der  $O_3$ -Konzentration erfolgte dabei schneller als der des  $O_2$ , wie man mit photochemischen Modellen zeigen kann. Es ist daher möglich, dass die das Leben schützende Ozonschicht bereits vor dem *Silur* (0,4 Ga zurück) bestand.

Wenn akzeptiert wird (es bleibt eine Hypothese), dass die biologische Entwicklung ursächlich verbunden war mit der Änderung der Luftzusammensetzung, so führte dies zur Ausbildung der durch die GAIA-Hypothese beschriebenen Rückkopplungsmechanismen. Ob nun das Leben aus dem Ozean als Rückkopplung auf die ausreichend schützende Ozonschicht die Kontinente eroberte oder die Ozonschicht dabei simultan auf einen Wert mit genügender Schutzfunktion gebracht wurde, ist nicht die entscheidende Frage. Entscheidend bleibt die Feststellung der engen Verbindung zwischen der Existenz von Biota und der Luftzusammensetzung. Die Evolution des einen Mediums ist die Geschichte der Evolution des anderen.

#### 1.1.4 Vergangenes Klima (Paleoklima)

Mit der Landbesiedlung stieg die Rate der Photosynthese schnell an und im *Karbon* könnte als eine Folge dessen die atmosphärische  $CO_2$ -Menge abgenommen haben (Speicherung in der Biomasse), vorausgesetzt die  $CO_2$ -Regenerierung durch Oxidation organischen Materials war nicht ausreichend, um ein Gleichgewicht zu halten. Wegen der daraus folgenden geringeren Absorption der Wärmestrahlung in der Atmosphäre hat sich die Erde abgekühlt. Die geringeren Temperaturen reduzierten die Photosynthese und senkten damit wiederum den  $O_2$ -Gehalt. So erklären wir die Eiszeit im *Perm* (280 Ma zurück). Sauerstoff und Kohlendioxid werden somit antikorreliert schwingen; allerdings sehr gedämpft und mit einer wahrscheinlichen Periode von 100 Ma (Budyko u. a., 1987). Wahrscheinlich ist das wechselnde  $CO_2$ - $O_2$ -Verhältnis nicht eine Folge, sondern Ursache der Pleistozän-Eiszeiten. Als „Regler“ tritt die photosynthetische Assimilation auf. Die Eiszeiten hatten eine Andauer von einigen Zehntausend Jahren. Zu Beginn einer Eiszeit sank die  $CO_2$ -Konzentration auf 200 ppm und zum Ende (Beginn einer Warmzeit) stieg sie auf 270 ppm an. Die letzte *Würm*-Eiszeit lag 11.000

Jahre zurück mit einer gegenüber heute um 3°C abgesenkten mittleren Temperatur.

Änderungen der Temperatur sind jedoch nur ein Aspekt eines sich ändernden Klimas. Unter *Klima* wird gemeinhin ein Mittelwert (und sein Schwankungsbereich) von Klimaelementen (s. Kap. 2.1.2) wie Temperatur, Druck, Feuchtigkeit, Niederschlag, Wind usw., bezogen auf einen mittleren Zeitraum (beispielsweise 30 Jahre), verstanden<sup>23</sup>. Allerdings wird der Klimabegriff sehr unterschiedlich definiert. Es ist sinnvoll, als Klima den gesamten mittleren physikalischen und chemischen Zustand der Atmosphäre in ihrer Wechselwirkung mit der Hydrosphäre, Biosphäre und Kryosphäre zu sehen. Eine bestimmte Region und auch ein lokaler Bereich kann sein „eigenes“ Klima haben. Dennoch macht es Sinn, das Konzept des Klimas bis zur globalen Skala auszudehnen.

Bei der Beeinflussung des Erdsystems unterscheidet man zwischen inneren und äußeren Faktoren. Innere Faktoren betreffen beispielsweise Änderungen der Oberflächenalbedo oder der atmosphärischen Rückstreuung als Folge von Vulkaneruptionen, Variationen der ozeanischen Zirkulation und Änderungen der Luftzusammensetzung. Äußere Faktoren, welche das Erdklima beeinflussen wie beispielsweise Variationen der Solarstrahlung und Sonnenumlaufbahn sind möglicherweise verantwortlich für die Zehn- bis Fünfzigtausend-Jahresperioden der Eiszeiten in den letzten 2 Ma. Diese extraterrestrischen Faktoren könnten aber auch verantwortlich gewesen sein (und auch zukünftig) für eine Temperaturänderung, welche dann über die temperaturabhängige CO<sub>2</sub>-Löslichkeit im Ozean den Gehalt an atmosphärischen CO<sub>2</sub> bestimmte (dessen Reservoirverteilung, s. Kap. 2.4.7). Diese verschiedenen Ursache-Wirkungs-Beziehungen haben große Konsequenzen für den gegenwärtig diskutierten *Treibhauseffekt* (s. Kap. 2.2.3 und 7.1.3.3).

Stellare Modelle zeigen, dass zu Beginn der Erdevolution (4,5 Ga zurück) die Sonneneinstrahlung 25-30% geringer war als heute. Eine damit verbundene geringere Erdoberflächentemperatur (etwa 8°C) hätte die Ozeane für 2 Ga gefrieren lassen. Offenbar – wenn diese Hypothese richtig ist – erfolgte eine Kompensation durch einen erhöhten Treibhauseffekt (Wayne, 1996).

Man hat natürliche Klimaschwankungen von Dekaden bis zu einigen 100 Jahren festgestellt, über deren Ursachen noch keine endgültige Klarheit besteht. Variationen der Erdrotation – hervorgerufen durch die Erdkerndynamik oder Massenverlagerungen an der Erdoberfläche – bilden mögliche Mechanismen. Sonnenfleckenzyklen (11 und 22 Jahre) sowie Zyklen (208 Jahre) durch die Umlaufbahn der äußeren Planeten (Uranus, Neptun, Pluto) bilden weitere Ursachen.

Trotz abwechselnder Eis- und Warmzeiten muss unser Klima als ziemlich stabil in den letzten 3,5 Ga eingeschätzt werden. Eiszeiten berührten die Erdoberfläche nur > 45° Nord und Süd. Nur 30% der Erdoberfläche werden davon betroffen. Ein Teil davon allerdings ist permanent gefroren. Alle biogeochemischen Befunde deuten darauf hin, dass der Ozean niemals gefroren war oder etwa kochte. Die mittlere Oberflächentemperatur lag mit hoher Sicherheit stets im Bereich 5-50° C. Gäbe es keine im infraroten absorbierenden Gase in unserer Atmosphäre und hätte die Erdoberfläche eine Albedo<sup>24</sup> wie der Mars (0,17), wäre die mittlere erdbodennahe Lufttemperatur 33° niedriger (gegenwärtig etwa 15°C). Diese als *Treibhausgase* bezeichneten Komponenten sind in erster Linie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>. Modifiziert wird das Strahlungsbudget (und damit der Wärmehaushalt) durch atmosphärisches Aerosol und Wolken (vgl. Kap. 2.2.4). Die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in der sekundären Atmosphäre liegt bereits mehr als 4 Ga zurück und war somit eine Bedingung für das Nichteinfrieren des

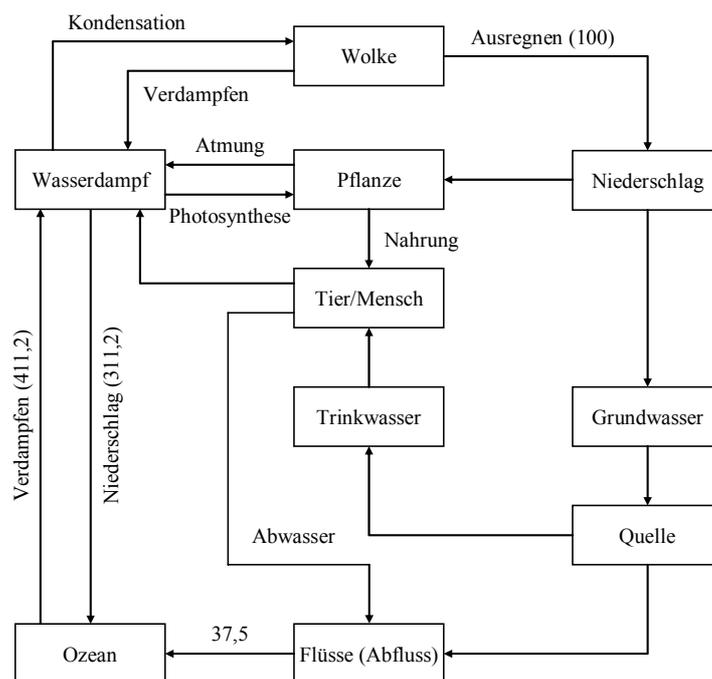
---

<sup>23</sup> Der Autor ist der Meinung, dass luftchemische Parameter, die den chemischen Zustand der Atmosphäre charakterisieren (dazu gehören „integrierende“ Werte wie Oxidationskapazität, Versauerungspotenzial aber auch Konzentrationen und Depositionen) ebenso Klimaelemente darstellen und der Klimabegriff daher umfassender definiert werden sollte.

<sup>24</sup> Die Albedo eines Körpers oder einer Oberfläche ist das Verhältnis von reflektierter zu einfallender Strahlungsenergie.

Weltmeeres.

Der globale Wasserkreislauf (Abb. 1.2) ist mit Abstand die größte Bewegung einer chemischen Substanz auf unserer Erde:  $4 \cdot 10^5$  Gt beträgt der jährliche Austausch Atmosphäre-Ozean. Er wird durch Verdampfung und Niederschlagsbildung angetrieben. Die Tropen sind die Hauptproduzenten von Wasserdampf, welcher zusammen mit der latenten Wärme in Richtung Pole transportiert wird. Niederschläge als Folge von Wolken sind damit im wesentlichen durch atmosphärisches Aerosol (Wolkenkondensationskerne) und die Temperatur kontrolliert. Wir sehen, dass sich zahlreiche Rückkopplungen ergeben, die positiv und negativ das gesamte System steuern. Als wichtigste Elemente zeigen sich die Albedo der Atmosphäre (Wolken) und der Erdoberfläche (Landnutzung) sowie der Gehalt an absorbierenden Stoffen (Gase, Wolken) und streuenden/reflektierenden Stoffen (Aerosolpartikel, Wolken). Luftzusammensetzung, Temperatur und Bioproduktivität sind mithin sich wechselseitig bestimmende Größen. Die Stabilität des Systems innerhalb der angedeuteten Grenzen ist der Ausdruck eines sich im „Gleichgewicht“ befindlichen globalen biogeochemischen Kreislaufes. Die von der Menschheit seit Beginn der industriellen Revolution (um 1860) verursachten Störungen biogeochemischer Stoffkreisläufe, die teilweise bereits den natürlichen Stoffumsatz erheblich überschritten haben, mögen noch innerhalb der natürlichen Variation der Luftzusammensetzung liegen. Die Zeitspannen natürlicher Variationen und Änderungen liegen jedoch Größenordnungen über den vergangenen 150 Jahren. Unser atmosphärisches Umweltproblem ist daher in erster Linie ein zeitliches Problem der Anpassung verschiedener Subsysteme innerhalb des globalen Systems.



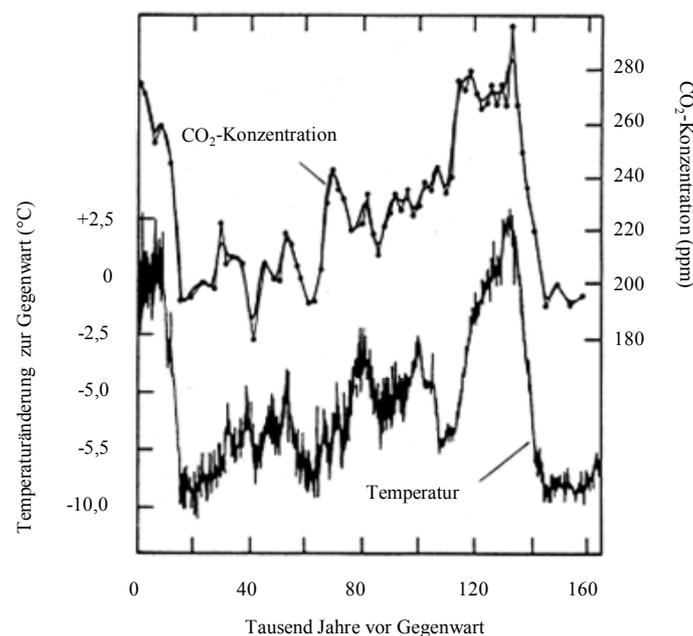
**Abb. 1.2** Globaler Wasser-Kreislauf (Flüsse in  $10^3 \text{ km}^3 \text{ a}^{-1}$ ),  $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 10,8 \text{ d}$ ; Daten nach Hendl u. a. (1983)

Untersuchungen von Eisbohrkernen sind eine der besten experimentellen Möglichkeiten, um etwas über das Paläoklima (bis zu 0,2 Ma zurück) zu erfahren. Aus der chemischen Analyse und den Isotopenverhältnissen sowohl der Eiszusammensetzung als auch derjenigen von eingeschlossenen Luftblasen kann auf die Luftzusammensetzung der damaligen Atmosphäre geschlossen werden (Abb. 1.3).

Die Gegenwart als ständige zeitliche Grenze zwischen Vergangenheit und Zukunft zeigt uns eine drastische Beschleunigung der Veränderungen der Luftzusammensetzung (Tab. 1.9).

**Tab. 1.9** Atmosphärische Konzentrationen klimarelevanter Spurengase, nach Lelieveld u. a. (1998)

Jahr	CO <sub>2</sub> (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppb)	N <sub>2</sub> O (ppb)	CFC-11 (ppt)	CFC-12 (ppt)
vor 11000 a <sup>a</sup>	195	350	244	0	0
1850	280	750	260	0	0
1900	296	970	292	0	0
1960	316	1270	296	18	30
1970	325	1420	299	70	121
1980	337	1570	303	158	273
1990	354	1720	310	258	484
1995	360	1730	312	258	532

<sup>a</sup> Letzte Eiszeit**Abb. 1.3** CO<sub>2</sub>-Konzentration (in ppm) verglichen mit der lokalen Temperaturänderung, gewonnen aus dem Vostok-Eisbohrkern (Antarktis), nach Schneider (1991)

Dem Bericht des IPCC<sup>25</sup> (2001) kann man folgende zusammengefasste Aussagen zur Klimaänderung entnehmen:

- Die globale mittlere Oberflächentemperatur ist im 20. Jahrhundert (JH) um  $0,6 \pm 0,2$  K gestiegen, wobei die stärkste Erwärmung in den Perioden 1910-1945 und 1997-2000 erfolgte.
- Die 1990er Periode war die wärmste Dekade und 1998 das wärmste Jahr seit 1861.
- Der Temperaturanstieg ist der größte eines JH innerhalb der letzten 1000 Jahre.
- Die Schneebedeckung verringerte sich um 10% seit Ende der 1960er Jahre (Satellitenbeobachtung), die Vereisungsdauer von Seen und Flüssen nahm in mittleren und höheren Breiten der Nordhemisphäre (NH) im 20. JH um 2 Wochen ab (Bodenbeobachtungen).
- Der globale mittlere Meeresspiegel stieg im 20. JH um 0,1-0,2 m.

<sup>25</sup> Intergovernmental Panel on Climate Change

- Der Niederschlag ist im 20. JH wahrscheinlich pro Dekade über den meisten Gebieten der mittleren und nördlichen Breiten der NH um 0,5-1% angestiegen, hingegen über tropischen Gebieten um 0,2-0,3% gesunken (10° N bis 10° S).
- Die Häufigkeit schwerer Schauer hat über den mittleren und nördlichen Breiten der NH um 2-4% in den letzten 20-30 Jahren zugenommen.
- Die Wolkenbedeckung über den mittleren und nördlichen Gebieten der NH stieg wahrscheinlich um 2% an.
- Seit 1978 wurde keine Veränderung des Meereseises beobachtet.
- In einigen Gebieten der Südhemisphäre, insbesondere der Antarktis und der Ozeane wurde keine Erwärmung registriert.
- Der atmosphärische Gehalt an CO<sub>2</sub> stieg seit 1750 um 31%; die gegenwärtige Konzentration wurde innerhalb der vergangenen 420.000 Jahre – wahrscheinlich auch in den letzten 20 Millionen Jahren – nicht überschritten. Seit 1980 steigt sie um 1,5 (0,9-2,8) ppm a<sup>-1</sup>. Drei Viertel der CO<sub>2</sub>-Emission entstammen fossilen Brennstoffen, ein Viertel der Landnutzungsänderung.
- Der atmosphärische Gehalt an CH<sub>4</sub> (1060 ppb) stieg seit 1750 um 151%; die gegenwärtige Konzentration wurde innerhalb der vergangenen 420.000 Jahre nicht überschritten.
- Der atmosphärische Gehalt an N<sub>2</sub>O (46 ppb) stieg seit 1750 um 17%.

## 1.2 Natürliche Quellen von Luftbestandteilen

In diesem Kapitel werden natürliche Emissionen und Quellen behandelt, während im Kap. 1.3 anthropogene Quellen aus globaler und regionaler Sicht behandelt werden. Darüber hinaus wird im Kap. 7.4 auf anthropogene Prozesse und spezifische Emissionen eingegangen. Viele der nachfolgenden prinzipiellen Bemerkungen gelten aber auch für anthropogene Quellen.

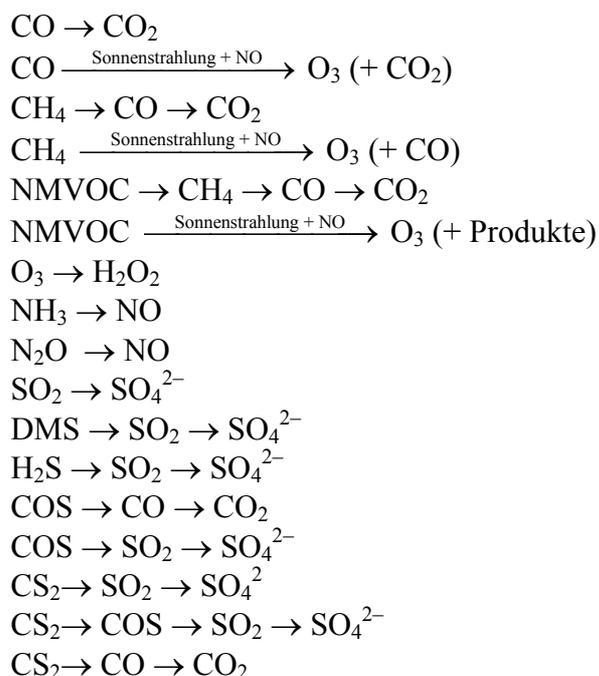
Die Einteilung von Emissionen und Quellen wird in der Literatur sehr unterschiedlich vorgenommen, da man sowohl nach Substanzen und deren Gruppen als auch nach Quellen, die durchaus verschiedene Substanzen emittieren können, unterscheiden kann. Aus atmosphärischer Sicht ist stets die auf ein geographisches Gebiet bezogene substanzspezifische Emission von Interesse, da sie im Sinne des Stoffeintrages eine untere Randbedingung darstellt. Das Gebiet wird dabei von verschiedenen Aspekten begrenzt. Aus Modellsicht stellt es das kleinste x-y-Gitterelement dar. Aus umweltpolitischer Sicht ist es ein Staat mit seinen administrativen Untergliederungen. Aus globaler und insbesondere biogeochemischer Sicht ist es eine „homogene“ Fläche, beispielsweise der Ozean, die Wälder usw. Aus der Sicht der *technischen* (abluftbezogenen) Luftreinhaltung wird eine Emission stets quellbezogen und/oder technologiebezogen betrachtet werden. Aus öko- und humantoxikologischer Sicht wird man entweder die chemische Substanz als direkte Wirkungskomponente oder bei komplexen Wirkungen (wie Azidität, oxidativer Stress, Klimaantrieb) die entsprechenden *Vorläufersubstanzen* in den Mittelpunkt stellen.

Als *Emission* wird sowohl der in die Luft abgegebene Stoff bezeichnet als auch der Vorgang der Abgabe. Wir wollen unter Emission grundsätzlich den Stofffluss aus einer Quelle in die Atmosphäre auffassen. Diese Emission hat daher im Sinne eines Stoffflusses eine Dimension Masse/Zeit. Die Zeit kann dabei eine begrenzte Periode (z.B. eine Vulkaneruption) sein. Dann kann es sinnvoll sein, die Emission episodenzugeordnet auch nur als Masse anzugeben. Oftmals wird eine *spezifische* Emission angegeben und dabei zumeist auf eine Fläche bezogen (Masse/Zeit-Fläche). Das ist beispielsweise sinnvoll für „definierte“ Flächen wie Gewässer und Böden. Auf diese Weise kann über ein größeres Gebiet bei Kenntnis aller spezifischen Emissionen die *gesamte* Emission bestimmt werden. Allerdings ist unsere Kenntnis der verschiedenen Emissionen immer noch äußerst begrenzt und die ermittelten Emissionen darüber

hinaus mit einem hohen Fehler behaftet. Eine Ermittlung der Emission eines Gebietes erfolgt stets auf der Grundlage spezifischer Emissionen (diese können dabei identisch mit Emissionsfaktoren sein, s. Kap. 7.3.1.2), indem statistische Angaben (Arten und Anzahl von Vegetation, Böden, Gewässern und Tieren) sowie Informationen über den Einfluss verschiedener weiterer Faktoren auf die spezifische Emission (Jahreszeit, Tageszeit, Temperatur u.v.a.) bekannt sein müssen. Viele dieser Zusammenhänge werden parametrisiert und sogar modellmäßig ermittelt, aber auch übertragen auf andere Quellen und/oder Gebiete. Somit ist verständlich, dass einmal die Ermittlung von Emissionen mit einem sehr hohen Aufwand verbunden und zum anderen mit großen Fehlern behaftet ist. Eine gute Charakterisierung der erforderlichen (und vorhandenen) primären Datenbasis gibt Middleton (1995).

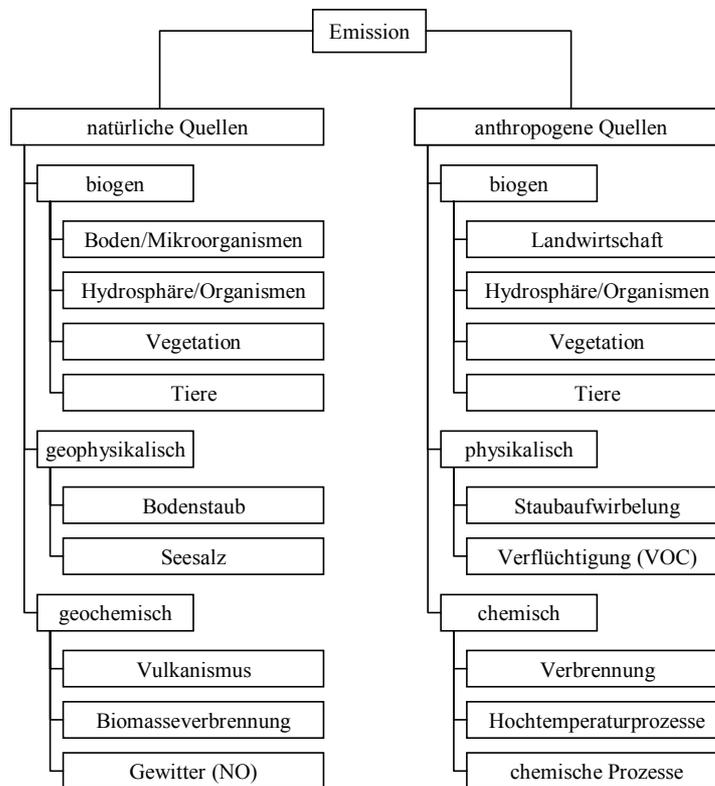
Ein Stofffluss aus natürlichen Medien in die Atmosphäre ist grundsätzlich als Folge von Gradienten in Konzentration, Druck und/oder Temperatur gegeben, weil die geologischen Reservoirs und biologischen Organismen keine geschlossenen Systeme sind. Wir wollen die Prozesse und Quellen entsprechend dem Schema von Abb. 1.4 unterteilen. Dabei fällt auf, dass es physikalische, chemische und biologische Prozesse gibt, die sowohl bei natürlichen als auch anthropogenen Quellen wirken (beispielsweise Verbrennung). Weiter gibt es natürliche Prozesse (mikrobieller Abbau), die auch anthropogene Emissionen verursachen, zum Beispiel in der Landwirtschaft. Die Landwirtschaft ist in diesem Sinne als ein „Hochleistungs-ökosystem“ aufzufassen (s. Kap. 1.3.2.2). Umgekehrt stellt die Biomasseverbrennung überwiegend eine anthropogene Quelle dar, da bewusst (Brandstiftung, Brandrodung) oder unbewusst (Fahrlässigkeit) Wald- und Steppenbrände verursacht werden. Dessen ungeachtet wird die Biomasseverbrennung hier behandelt, da sie zwar anthropogen verursacht, aber als Prozess nicht mehr anthropogen beeinflussbar ist.

Eine wichtige Quelle atmosphärischer Spurenstoffe stellen *sekundäre* Prozesse dar, d.h. in der Atmosphäre aus primären Quellen gebildete Spurenstoffe. Diese können identisch mit primär emittierten Stoffen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) aber auch gänzlich neue Stoffe sein, die nicht primär emittiert werden (z.B.  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ). Als wichtigste Umwandlungsketten können aufgelistet werden:



In den vorangegangenen Kapiteln war dargelegt worden, dass biogene und geogene Prozesse die *natürliche* Zusammensetzung der Luft bestimmen und dass diese emittierten Stoffe sich in

einem globalen Kreislauf bewegen. Die Kenntnis der natürlichen Emissionen ist eine grundlegende Voraussetzung, um den menschlichen Einfluss auf die Luftzusammensetzung quantifizieren zu können. Das Verhältnis anthropogener zu natürlicher Emission gibt daher einen ersten Hinweis auf ein *Problem*. Allerdings – wie in der Einleitung skizziert – ist nicht die Emission und auch nicht die sich dann einstellende Konzentration des Spurenstoffes das Problem, sondern die Wirkung.



**Abb. 1.4** Quellen natürlicher und anthropogener Spurenstoff

## 1.2.1 Biogene Quellen

### 1.2.1.1 Kreisläufe: Pflanzen, Tiere, Boden und Ozean

Im Kap. 1.1.3 wurde dargestellt, dass die Zusammensetzung der Atmosphäre durch die Kreisläufe der Elemente und ihrer Verbindungen – biogeochemische Stoffkreisläufe genannt – bestimmt wird. Triebkraft sind die Organismen in ihren unterschiedlichen Erscheinungsformen und biologisch vorgegebenen Möglichkeiten, chemische Substanzen zu synthetisieren, um- und/oder abzubauen mit den zwei prinzipiellen Zielen der Energiegewinnung und des Biomassewachstums bzw. der -erneuerung. Kossowitsch (1913) hatte bereits vor fast 100 Jahren darauf hingewiesen, dass der Kreislauf des Schwefels<sup>26</sup> zwischen Atmosphäre und dem Boden überhaupt eine notwendige Bedingung für das Leben auf der Erde darstellt.

Der enge Zusammenhang zwischen Kohlendioxid und Sauerstoff im gekoppelten Kreislauf Photosynthese-Atmung wurde bereits erwähnt. Die jährliche globale CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Pflanzen (120.000±20.000 Tg C a<sup>-1</sup> nach Schlesinger, 1996) bestimmt den Umsatz aller anderen Verbindungen im Vergleich zum Kohlenstoff beim Auf- und Abbau von Biomasse. CO<sub>2</sub>

<sup>26</sup> Diese Aussage gilt für alle lebenswichtigen Elemente. Kossowitsch hatte nur den S- und Cl-Kreislauf untersucht.

und O<sub>2</sub> sollen hier jedoch nicht als Emission weiter behandelt werden. Das gleiche gilt für molekularen Stickstoff (N<sub>2</sub>), der sowohl von der Biosphäre *fixiert* als auch wieder im Sinne einer Emission an die Luft zurückgegeben wird. Hingegen wollen wir uns auf die gasförmigen Spurenstoffe der Elemente Stickstoff (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO), Schwefel (H<sub>2</sub>S, DMS, COS, CS<sub>2</sub>) und Kohlenstoff (CO, CH<sub>4</sub>, NMVOC) beschränken.

Pflanzen, Tiere, Algen, Pilze und Bakterien sind auf die terrestrische Biosphäre (Böden, Gewässer) und die Ozeane entsprechend den ökologischen Gesetzmäßigkeiten verteilt. Als Quelle von biogenen Emissionen sind daher immer Organismen in Verbindung mit ihrer räumlichen Ansiedlung anzusehen. Pflanzen und Tiere können *direkt* emittieren (Atmung und sonstiger Gasaustausch) und *indirekt* über die mikrobielle Zersetzung ihrer Teile (Blattabfall, Exkrememente) und ihrer Überreste nach ihrem Tod. Boden- und Wasseroberflächen sind diffuse Flächenquellen, die von den mikrobiellen Umsetzungen und physikalisch-chemischen Besonderheiten im Reservoir bestimmt werden. Generell kann festgehalten werden, dass die Temperatur eine wichtige Kontrolle der Stoffumsätze und der Emission einnimmt. Eine Temperaturerhöhung führt meistens zu einem Emissionsanstieg, wobei ein optimaler Bereich im Allgemeinen übereinstimmend mit der Bioproduktivität beobachtet wird (25-35° C). Weitere bestimmende Faktoren sind neben der Organismenmasse die Solarstrahlung und Feuchtigkeit. Der Gasaustausch zwischen den Grenzflächen Boden-Luft und Wasser-Luft wird durch physikalisch-chemische Prozesse bestimmt, die ebenfalls für die *trockene Deposition* (s. Kap. 3.1) gelten. Eine thermodynamische Betrachtung des Stoffflusses (Emission oder Deposition) hängt vom *Kompensationspunkt* ab, der ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Stoffabgabe und -aufnahme kennzeichnet (Conrad, 1994).

### *Der Kohlenstoff-Kreislauf*

Der atmosphärische CO<sub>2</sub>-Gehalt macht nur etwa 1/5 des organisch gebundenen C aus (Abb. 1.5). Daraus wird verständlich, dass Änderungen der Primärproduktion innerhalb kurzer Zeit (Verweilzeit des C-Austausches Biosphäre-Atmosphäre etwa 10 Jahre) den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalt beeinflussen und somit natürliche Klimaschwankungen verursachen können. Der Gehalt an im Ozean gelösten CO<sub>2</sub> ist um den Faktor 70 größer als der atmosphärische CO<sub>2</sub>-Gehalt. Theoretisch befindet sich das CO<sub>2</sub> der Atmosphäre mit dem des Ozeanwassers in einem *Henry-Gleichgewicht* (infolge der marinen Photosynthese gibt es jedoch lokal CO<sub>2</sub>-Untersättigungen). Ein Fluss aus der Atmosphäre in den Ozean kann daher nur über die Senken ozeanische Photosynthese, vertikaler CO<sub>2</sub>-Transport von der Oberfläche zum Tiefenwasser sowie Sedimentbildung (Absinken von toter Biomasse und karbonatisiertem C) erfolgen. Für die Biosphäre stellt der Ozean den wesentlichen Kohlenstoff-Speicher dar. CO<sub>2</sub>-Gehalt, Temperatur und Primärproduktion stehen in einem engen Regelkreislauf.

Ein biogener Kreislauf besteht neben dem Aufbau von Biomasse aus dem Abbau derselben und ist annähernd geschlossen. Die Zersetzung<sup>27</sup> organischen Materials erfolgt im Wesentlichen durch Pilze und Bakterien, Bodentiere spielen eine untergeordnete Rolle. Die *Atmung* durch Pflanzen und Tiere kann ebenfalls als Abbauprozess organischen Materials angesehen werden. Sauerstoff wird aufgenommen, zur Oxidation organischen Substrates zum Zwecke der Energielieferung verwendet, und als CO<sub>2</sub> abgegeben. Man definiert daher eine Nettoprimärproduktion organisch gebundenen C (NPP) als Differenz von Bruttoprimärproduktion

---

<sup>27</sup> *Mineralisation* bezeichnet spezifisch den Prozess der Freisetzung anorganischer Verbindungen (z.B. CO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) bei der Zersetzung von Biomasse, insbesondere unter aeroben Bedingungen (auch als Verwesung bezeichnet). Unter anaeroben Bedingungen läuft die *Fäulnis* ab, wobei durch Bakterien insbesondere N-haltige organische Verbindungen (Eiweiße) zersetzt werden unter Freisetzung reduzierter Gase (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, organische Sulfide, Amine u. a.).

abzüglich Atmung der Pflanzen; sie beträgt 43-62 Gt C a<sup>-1</sup> nach Esser und Lieth (1995). Ein geringer Teil der NPP wird als reduzierter Kohlenstoff (flüchtige organische Verbindungen VOC) emittiert, etwa 1,15 Gt a<sup>-1</sup> (2% der NPP nach Guenther u. a., 1995). Der größte Anteil am NPP jedoch geht in Streufall über und wird zersetzt. Die Bildung von Streufall beträgt 55 Gt C a<sup>-1</sup> (als Reservoirgröße werden 150 Gt C angegeben nach Esser und Lieth, 1995). Tiere nutzen etwa 10-20% der Nettoprimärproduktion der Pflanzen. Ihre besondere Rolle aus der Sicht biogeochemischer Stoffkreisläufe besteht in der relativen Anreicherung von Nährstoffen, insbesondere Stickstoff.

Eine Besonderheit stellt das Methan (CH<sub>4</sub>) als Endprodukt (neben CO<sub>2</sub>) beim bakteriellen Abbau von Biomasse unter anaeroben Bedingungen dar. Der wahrscheinlich einfachste metabolische Weg geht von Essigsäure aus, welche ein Abbauprodukt zellulosehaltiger Biomasse auf dem Weg der Fermentation ist, die durch Methanbakterien (*Methanogenese*) nach folgender Reaktionsgleichung „gesplittet“ wird:



Methan wird ebenso bakteriell aus CO<sub>2</sub> gebildet nach Gl. (1.9). Wasserstoff wird verfügbar gemacht als ein Nebenprodukt der Fermentation in Analogie zur Nitrat-Denitrifikation und Sulfat-Reduktion (s.w. unten):



Viele Bakterien verbrauchen Methan wieder. In der Atmosphäre wird CH<sub>4</sub> zu CO<sub>2</sub> oxidiert und steht damit wieder als Eingang zur Photosynthese zur Verfügung.

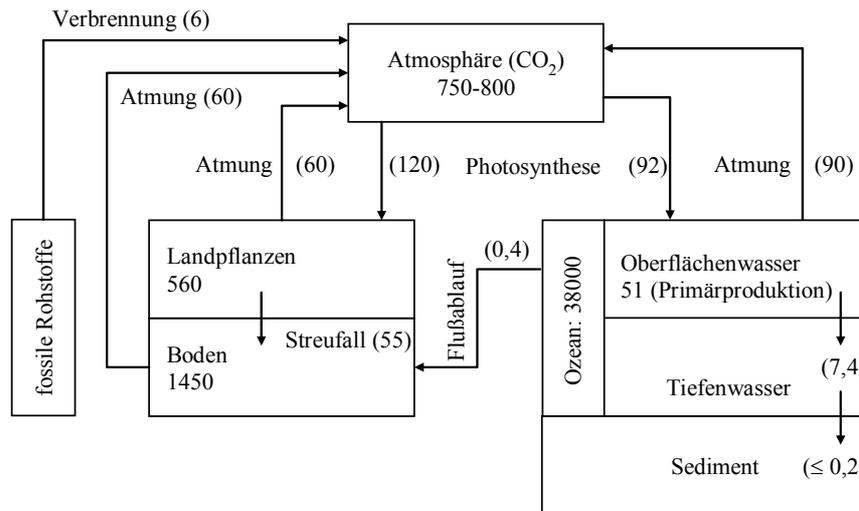
Die Kreisläufe von C, N und S sind metabolisch über Redoxprozesse miteinander verbunden. Die gespeicherte Menge an lebenswichtigen Elementen in der Biomasse (Pflanzen, Tiere, Humus) ist vernachlässigbar klein zu den anorganischen Speichern (Ozean, Atmosphäre, Sediment); nicht berücksichtigt wurde dabei die Lithosphäre, s. Tab. 1.10. Mikroorganismen (Pilze und Bakterien) machen selbst < 3% des organischen Boden-C aus. Die Speicherung von Nährstoffen (N, S, P und andere Elemente, insb. Spurenmetalle) in Bodenmikroben wird *Immobilisation* genannt. Die NPP und Reservoirgröße des Ozeans werden vergleichbar zu der von Landpflanzen mit 50 Gt C a<sup>-1</sup> bzw. 700 Gt C eingeschätzt (Schlesinger, 1997), wovon nur ein sehr kleiner Anteil (0,1 Gt a<sup>-1</sup>) als Sediment abgelagert wird. 80-90% werden im Oberflächenwasser zu CO<sub>2</sub> mineralisiert und der Rest (etwa 7,4 Gt a<sup>-1</sup>) im Tiefenwasser.

**Tab. 1.10** Reservoirverteilung flüchtiger Verbindungen (in 10<sup>19</sup> g Element), nach Schlesinger (1997)

Reservoir	C(CO <sub>2</sub> )	C(org)	O	N	S	Cl
Atmosphäre	0,08	-	119	387	-	-
Ozean	3,8 <sup>a</sup>	0,07	256	2 <sup>b</sup>	128	2610
Landpflanzen	-	0,06	-	0,0004	-	-
Boden	0,1 <sup>a</sup>	0,15	-	0,0095	-	-
Sedimente	6500 <sup>a</sup>	1560	4745	100	744	500
gesamt	6504	1560		490	872	3100

<sup>a</sup> als Karbonat

<sup>b</sup> gelöstes N<sub>2</sub>

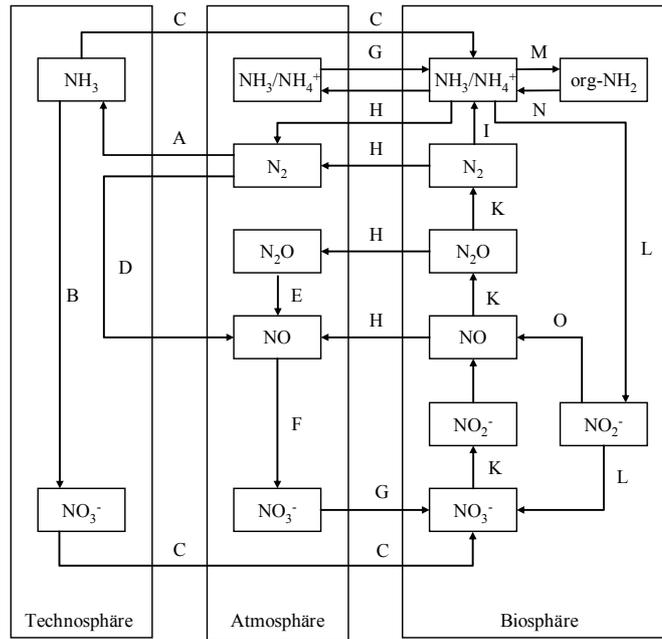


**Abb. 1.5** C-Kreislauf; Daten in  $10^{15}$  g C a<sup>-1</sup> (Flüsse) bzw.  $10^{15}$  g C (Reservoirs), Daten nach Schlesinger (1997)

### Der Stickstoff-Kreislauf

Bakterien (*Nitrosomas*) nutzen  $\text{NH}_4^+$  als Energiequelle, indem sie es zu Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) und weiter zu Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) oxidieren. Dieser als *Nitrifizierung* bezeichnete Prozess erfordert  $\text{O}_2$  und läuft daher unter aeroben Bedingungen ab. Dabei werden  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt und der Boden versauert.  $\text{NO}_3^-$  ist im Boden sehr mobil, weil es kaum an mineralischen Bodenbestandteilen adsorbiert wird und es keine schwerlöslichen Nitrate gibt. Es wird daher leicht ausgewaschen und von Pflanzen aufgenommen (*Assimilation*). Pflanzen reduzieren Nitrat (*assimilatorische Nitratreduktion*) enzymatisch bis zum Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) mit dem Ziel der Aminosäuresynthese ( $\text{R-NH}_2$ ). Auch Bakterien nutzen Nitrat unter anaeroben Bedingungen und reduzieren es (*Denitrifizierung*) über verschiedene Zwischenschritte (Abb. 1.6) bis zum  $\text{N}_2$ . Dabei werden  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet und können an die Atmosphäre abgegeben werden. In der Literatur wurde auch über die Emission von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_2$  (und sogar  $\text{HNO}_3$ ) berichtet. Es ist jedoch eher anzunehmen, dass diese Verbindungen keine *primären* biogenen Emissionen sind, sondern durch chemische Reaktionen und Gleichgewichtsverschiebungen im Substrat Boden/Gewässer und seiner Grenzflächen zur Atmosphäre gebildet werden.

Von zweifellos größter Wichtigkeit ist die  $\text{N}_2$ -Fixierung. Sie erfolgt biologisch durch Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_4^+$  durch *Prokaryonten* (insb. Cyanobakterien), die zum Teil in Symbiose mit Pflanzen (Leguminosen) leben. Abiotisch kann  $\text{N}_2$  durch Gewitter zu  $\text{NO}$  oxidiert werden. Man spricht auch von anthropogener  $\text{N}_2$ -Fixierung ( $\text{NH}_3$ -Synthese,  $\text{NO}$ -Bildung bei Hochtemperaturprozessen), wodurch der globale N-Kreislauf erheblich modifiziert wird (Galloway u. a., 1995), s. a. Kap. 7.3.2 und 7.3.3.



**Abb. 1.6** N-Kreislauf; A Ammoniaksynthese (anthropogene N-Fixierung), B Ammoniakoxidation (industrielle Produktion von Salpetersäure), C Düngieranwendung, D  $\text{NO}$ -Emission durch Verbrennung u.a. Hochtemperaturprozesse, E stratosphärische  $\text{N}_2\text{O}$ -Oxidation, F troposphärische  $\text{NO}$ -Oxidation (zu Nitrat), G atmosphärische Deposition (trocken und nass), H biogene Emission, I biogene N-Fixierung, K Denitrifikation, L Nitrifizierung, M biogene Synthese von Aminosäuren in Organismen, N Mineralisation toter Biomasse, O abiotische Nitrit-Zersetzung

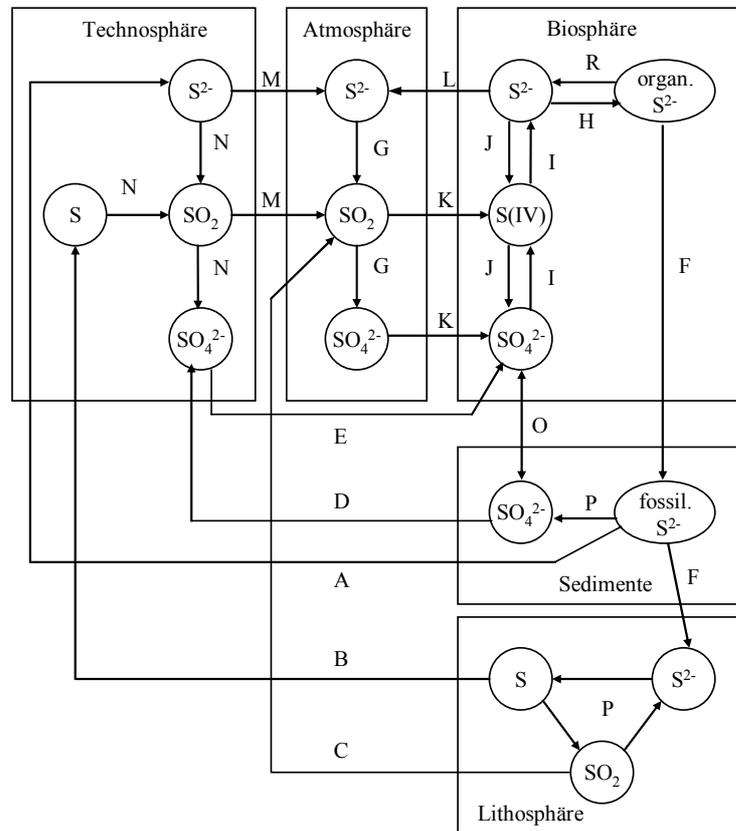
**Tab. 1.11** Biogener Schwefel-Umsatz, Zahlen leicht verändert infolge Umrechnung von Mol in Masse nach Andreae (1990)

Prozess	Tg S a <sup>-1</sup>
<u>bakterielle dissimilatorische Sulfat-Reduktion</u>	
Küstenzone	70
Schelfsedimente	190
Tiefensedimente	290
<u>assimilatorische Sulfat-Reduktion</u>	
Landpflanzen	100-200
Meeresalgen	300-600
anthropogene $\text{SO}_2$ -Emission	≈ 100
gesamte biogene gasförmige S-Emission	≈ 50

### Der Schwefelkreislauf

Unter anaeroben Bedingungen reduzieren Bakterien (*Desulfovibrio*, *Desulfomaculum*) gewaltige Mengen an Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), s. Tab.11. Sulfat wird anstelle von molekularem  $\text{O}_2$  als Elektronenakzeptor genutzt (*Sulfatatmung* oder *dissimilatorische Sulfatreduktion*). Da die anaerobe Umwelt meistens keinen direkten Kontakt zur Atmosphäre hat, wird  $\text{H}_2\text{S}$  größtenteils wieder oxidiert, sowohl anorganisch-chemisch als auch durch Mikroorganismen. Der biogene S-Umsatz zwischen Biomasse und Boden ist um viele Größenordnungen höher als die Emission in die Luft (s. Abb. 1.7). Die meisten Organismen benötigen Schwefel jedoch zur Produktion von (schwefelhaltigen) Aminosäuren und Eiweißen. Bakteri-

en, Pilze, Algen und Pflanzen sind in der Lage, unter aeroben Bedingungen Sulfat zu reduzieren (*assimilatorische Sulfatreduktion*). Tiere hingegen sind darauf angewiesen, S- und N-haltige Aminosäuren über die Nahrungskette aufzunehmen. Tote Biomasse wird durch Bakterien wieder zersetzt, wobei N und S zunächst in der reduzierten Form N(-III) und S(-II) auftreten. Dabei kann eine Vielzahl von reduzierten Schwefelverbindungen gebildet und prinzipiell emittiert werden: z.B.  $H_2S$ , DMS, COS,  $CS_2$ ,  $CH_3SH$ .



**Abb. 1.7** S-Kreislauf ( $S^{2-} = H_2S, DMS, COS, CS_2, RSH, MeS, S^{IV} = SO_2\text{-aq}, HSO_3^-, SO_3^{2-}$ ); A Förderung fossiler Rohstoffe, B Förderung elementaren Schwefels, C Vulkanismus ( $SO_2$ -Emission), D Gipsgewinnung, E Düngieranwendung, F Lagerstättenbildung über geologische Zeiten, G atmosphärische Oxidation, H Aufbau von Biomasse, I bakterielle Sulfatreduktion (Atmung und Assimilation), J aerobe Oxidation, K atmosphärische Deposition (trocken und nass), L biogene Emission, M anthropogene Emission, N industrielle Schwefelsäureproduktion, O Austauschprozesse, P geochemische Redoxprozesse, R Mineralisation

Eine weitere biologisch wichtige Spurenkomponente ist Phosphor (P). Von diesem Element sind keine gasförmigen natürlichen Emissionen bekannt. Phosphat ( $PO_4^{3-}$ ) ist ein Speicherbestandteil des Bodens und gelangt in geringen Mengen über Bodenaerosole in die Luft und wird überwiegend mit Regenwasser wieder ausgetragen.

### 1.2.1.2 Stickstoffverbindungen

#### *Ammoniak ( $NH_3$ )*

Natürliche Emissionen von  $NH_3$  entstammen ausschließlich dem biologischen N-Kreislauf, wobei angenommen werden kann, dass zunächst  $NH_4^+$  vom Organismus freigesetzt wird, wel-

ches dann in einem Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung (Boden, Wasser, Zellflüssigkeit) zum  $\text{NH}_3$  steht:



Das gelöste  $\text{NH}_3$  steht wiederum im *Henry*-Gleichgewicht mit der umgebenden Luft. Somit begünstigen hohe Temperaturen und hohe pH-Werte die Emission von Ammoniak. Ammoniak ist die einzige gasförmige Base in der Atmosphäre (andere natürliche Basen werden vom Bodestaub geliefert, im wesentlichen als Karbonate). Für das natürliche Säure-Basen-Budget spielt  $\text{NH}_3$  daher eine große Rolle. Zuverlässige  $\text{NH}_3$ -Messungen als eine Grundlage zur Emissionsermittlung gelangten erst in den späten 1980er Jahren durch die Anwendung der Denuder-Technik (s. Kap. 6.4.1.1). Gasförmiges  $\text{NH}_3$  steht in einem komplizierten Phasengleichgewicht zum partikelförmigen Ammonium und erfordert daher eine störungsfreie Trennung beider Phasen bei der Probenahme.

Als Quellen kommen in Betracht: Ozean, Böden, wildlebende Tiere. Der Wald kann hingegen als Quelle ausgeschlossen werden, da er ausschließlich als Senke atmosphärischen  $\text{NH}_3$  wirkt (Möller und Schieferdecker, 1989). Bei den Böden dürfen nur ungedüngte Böden betrachtet werden, da sonst eine *anthropogene* Emission vorliegen würde (s. Kap. 1.3.2.2). Über natürliche Emissionen finden sich nur wenige Literaturangaben.

Vor 1980 hatte man grundsätzlich angenommen, dass der Ozean kaum  $\text{NH}_3$  emittiert (Lenhard und Georgii, 1980; Böttger u. a., 1980). Unter Nutzung besserer Modelle der Stoffübergangskoeffizienten des Phasenüberganges wird heute weitgehend übereinstimmend eine Emission von 10-15 Tg N a<sup>-1</sup> angenommen (Tab. 1.12). Dentener und Crutzen (1994) gehen von einem definierten molaren Verhältnis zwischen maritimer Emission von  $\text{NH}_3$  zu DMS von 1 bis 1,5 aus. Möller (1996) hat auf dieser Grundlage eine ozeanische  $\text{NH}_3$ -Emission von 15 Tg N a<sup>-1</sup> abgeschätzt; einen ähnlichen Wert (16,8) fanden Duce u.a. (1991). Bouwman u. a. (1997) geben für den Ozean 8,2 (3-16) Tg N a<sup>-1</sup> an. Ein Problem besteht jedoch in der Abschätzung der DMS-Emission (s. Kap. 1.2.1.3), die im Bereich 15-30 Tg S a<sup>-1</sup> liegt und somit einen oberen Bereich der maritimen  $\text{NH}_3$ -Emission von 45 Tg a<sup>-1</sup> ergeben würde.

Aus den Angaben zu natürlichen und gedüngten Böden ergibt sich ein Verhältnis der flächenspezifischen Emission von etwa 10 (gedüngt/natürlich). d.h. die anthropogen bedingten  $\text{NH}_3$ -Emissionen aus Böden sind zehn mal höher als die natürlichen Emissionen. Schwierig ist die Abgrenzung zu Wildtieren, da deren Beitrag zur  $\text{NH}_3$ -Emission im wesentlichen über die Zersetzung ihrer Exkremeinte verläuft und somit ebenfalls eine Bodenemission ist. Natürliche Böden emittieren < 1 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (Schlesinger, 1997). Bouwman u. a. (1997) geben für Böden 2,4 (0-10) und für Wildtiere 0,1 (0-1) Tg a<sup>-1</sup> an.

Es wird über eine direkte  $\text{NH}_3$ -Emission von landwirtschaftlichen Pflanzen berichtet (Schjøerring, 1991) wohingegen nichts über Wildpflanzen bekannt ist. Da Pflanzen, welche unter N-limitierten Bedingungen leben,  $\text{NH}_3$  eher absorbieren, dürfte eine natürliche Emission über die Blätter unwahrscheinlich sein.

**Tab. 1.12** Globale natürliche Emission von  $\text{NH}_3$  (in Tg N a<sup>-1</sup>)

Quelle	Schlesinger und Hartley (1992)	Dentener und Crutzen (1994)	Friedrich und Obermeier (2000)
Ozean	13		10
natürliche Böden		5,1	2,9
Wildlebende Tiere	10	2,5	0,1
Biomasseverbrennung <sup>a</sup>	5		7,2
gesamt	28		20

<sup>a</sup> muss als „anthropogen“ betrachtet werden; s.a. Kap. 7.3.3

### Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O)

Böden emittieren NO und N<sub>2</sub>O als Folge mikrobieller Prozesse, der Nitrifikation von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zum NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und der Denitrifikation des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zum NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ähnlich wie beim NH<sub>3</sub>-Stoffaustausch zwischen Boden und Luft, werden auch NO/N<sub>2</sub>O sowohl emittiert als auch absorbiert. Die bestimmenden Größen des Stoffaustausches (Temperatur, Wassergehalt, Sauerstoffangebot, Bodenbeschaffenheit und Vegetationsbedeckung) wurden ausführlich von Meixner und Nefel (2000) diskutiert. Ein Temperaturoptimum wird zwischen 25-35° C gefunden. Hinsichtlich des O<sub>2</sub>-Gehaltes sind Denitrifikation (Oxidationsprozess) und Nitrifikation (Reduktionsprozess) gegenläufige Prozesse. Der Sauerstoffgehalt wird insbesondere in trockenen Böden infolge Porendiffusion erhöht, während er in feuchten Böden geringer wird. Allerdings ist Wasser eine Voraussetzung für die Lebensvorgänge, die sich nach Niederschlägen stark erhöhen. Natürliche Böden sind allgemein N-begrenzt. Die Denitrifikation ist der entscheidende Prozess, welcher N<sub>2</sub> in die Atmosphäre zurückführt (> 100 Tg a<sup>-1</sup> nach Schlesinger, 1997), wohingegen die Emission von NO und N<sub>2</sub>O als Verlust für das Ökosystem aufgefasst werden muss (etwa 10% in Bezug auf die N<sub>2</sub>-Freisetzung). Ein Teil des emittierten NO kann in Bodennähe zu NO<sub>2</sub> oxidiert und direkt wieder der Vegetation über trockene Deposition bzw. nach weiterer Oxidation zu NO<sub>y</sub> durch nasse Deposition dem Boden zugeführt werden. Insbesondere in tropischen Wäldern bilden sich lokale Stoffkreisläufe heraus (Delmas und Servant, 1987). In vielen Wäldern wird das vom Boden emittierte NO durch O<sub>3</sub> zum NO<sub>2</sub> oxidiert und von der Baumkrone aufgenommen, so dass die Nettoemission des Ökosystems Null ist. Auch hier muss gefragt werden (vgl. Diskussion zur Rolle der Terpene im Kap. 1.2.1.6) ob das Ökosystem diesen Funktionsmechanismus sowohl als Schutzfunktion vor Ozon als auch zur Minimierung des N-Verlustes evolutionär herausgebildet hat.

Wie einleitend erwähnt, nehmen Pflanzen Nitrat auf und reduzieren es im Zytoplasma<sup>28</sup> zunächst zum Nitrit und anschließend im Chloroplast<sup>26</sup> zu NH<sub>3</sub>. Folglich emittieren Pflanzen NO und NH<sub>3</sub>, nehmen aber Spurengase auch wieder über die Stomata auf. NO wird allerdings wegen seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit nicht absorbiert, sondern zunächst in der umgebenden Luft zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dann aufgenommen. Dieser Prozess ist insbesondere deswegen effektiv, weil NO<sub>2</sub> schnell in pflanzenverfügbarer Form metabolisiert werden kann nach  $\text{NO}_2 + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ . Hydratisierte Elektronen werden in der Zellflüssigkeit leicht photolytisch gebildet (s. a. Kap. 4.3.2). In der Bilanz werden Pflanzen daher keine Nettoemission von NO, sondern eine Nettodeposition von NO<sub>x</sub> ergeben.

Der Ozean wird als Quelle von N<sub>2</sub>O angesehen mit 1,4-2,6 Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup> (Khalil und Rasmussen, 1992). Neuere Werte sind leicht höher mit 3,6 (2,8-5,7) Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup> (Nevisson u. a., 1995).

Als derzeit wahrscheinlichste globale natürliche Emissionen werden 4 Tg NO-N a<sup>-1</sup> und 9-10 Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup> angegeben (Galloway u. a., 1995; Khalil und Rasmussen, 1992). Schlesinger (1997) gibt 10-12 Tg NO-N a<sup>-1</sup> und 6,1-9,5 Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup>. Bouwman u. a. (1997) geben 7,5 (3,7-11,3) Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup>. Eine neuere Abschätzung von Meixner und Nefel (2000) für die Bodenemission liegt in derselben Größenordnung: 7,5 Tg NO-N a<sup>-1</sup> und 5 Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup> (s. a. Tab. 1.29). Für Süßwasser- und Küstenökosysteme geben Seitzinger und Kroeze (1998) 1,9 (1-9) Tg N<sub>2</sub>O-N a<sup>-1</sup> an. Nachfolgend sind N<sub>2</sub>O-Quellen nach IPCC (2000) zusammengefasst:

Quelle	Emission (in Mt N <sub>2</sub> O-N)
kultivierte Böden	1,8-5,3
Kühe und Futterplätze	0,2-0,5
Biomasseverbrennung	0,2-1,0

<sup>28</sup> Chloroplast ist eine Struktur (Zellorganelle) des Zytoplasmas und ist bei autotrophen Pflanzen Ort der Photosynthese. Das Zytoplasma umgibt den Zellkern als gesamte lebende Substanz.

Industriequellen	0,7-1,8
gesamt anthropogen	3,7-7,7
gesamt natürlich	?
gesamt	?

### 1.2.1.3 Schwefelverbindungen

Biogen wird Schwefel ausschließlich in Form reduzierter Schwefelverbindungen emittiert, die in der Atmosphäre zu  $\text{SO}_2$  und Sulfaten oxidiert werden. Eine gute Übersicht über die Entstehung reduzierter flüchtiger Schwefelverbindungen gibt Kesselmeier (2000). Lebende Organismen benötigen Schwefel für den Aufbau von Aminosäuren und Proteinen, aber auch für den Einsatz bei verschiedenen Resistenz-, Verteidigungs- und Entgiftungsmechanismen. Das Interesse an der natürlichen Emission von reaktiven S-Verbindungen war schon deshalb in den 1950er Jahren groß<sup>29</sup>, weil Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) eine Leitkomponente der anthropogenen Luftbelastung war. Bevor 1976  $\text{CS}_2$  und COS in der Luft entdeckt wurden, hatte man ausschließlich Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) als emittierte Komponente angenommen und Werte zwischen 100 und 300  $\text{Tg S a}^{-1}$  angegeben (Tab. 1.13). Nach dieser Periode der ersten Quantifizierung biogeochemischer Kreisläufe setzte eine schnelle Verbesserung luftanalytischer Messtechniken (und die Einrichtung von Messnetzen) ein und damit die Gewinnung vieler Daten. Die qualitätsgesicherte Analyse reduzierter S-Verbindungen, insbesondere im ppt-Bereich, gehört aber auch heute noch zu den „Privilegien“ weniger wissenschaftlicher Gruppen. Im Rahmen der Erforschung des „sauren Regens“ (1965-1985) wurden Schätzungen im Bereich 6-100  $\text{Tg S a}^{-1}$  vorgenommen, d.h. es verblieb eine erhebliche Unsicherheit. Es wurde jedoch mit Sicherheit nachgewiesen, dass  $\text{H}_2\text{S}$  als globale Emission keine Rolle spielt (wegen seiner schnellen Oxidation in oxischen Bereichen der Umwelt) und als Hauptkomponente Dimethylsulfid ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  bzw. DMS) anzusehen ist. Von Crutzen (1976) wurde die Rolle des Carbonylsulfids (COS) für die Bildung der stratosphärischen Sulfat-Schicht beschrieben (heute hingegen nimmt man nur eine vernachlässigbare COS-Oxidation in der Atmosphäre an, s. Kap. 4.1.8.2). Die biogenen Emissionen von  $\text{CS}_2$  und COS werden mit etwa 1  $\text{Tg S a}^{-1}$ , allerdings mit einer großen Unsicherheit (0-3) eingeschätzt. Neuere Befunde deuten möglicherweise höhere Emissionen an (Dippel und Jaeschke, 1996). Mit Beginn der 1990er Jahre setzte eine dritte „Periode der Klimaforschung“ ein und eine neuerliche S-Bilanz gewann aus der Sicht des negativen Klimaantriebs (s. Kap. 7.1.3.2) durch Sulfataerosol großes Interesse.

Heute ist klar, dass Dimethylsulfid (DMS) die dominierende biogene S-Emission darstellt. Bereits seit nahezu drei Jahrzehnten ist bekannt, dass Ozean-Oberflächenwasser mit DMS gesättigt ist (Liss u. a., 1993). Lovelock u. a. (1972) hatten deshalb als Erste postuliert, dass DMS anstelle von  $\text{H}_2\text{S}$  dominant in der biogenen Schwefelbilanz auftritt. Es wird aus der biologischen Vorläuferkomponente Dimethylsulphoniopropionat (DMSP)<sup>30</sup>, gebildet, wobei DMSP eine wichtige Funktion bei der Osmose des Phytoplanktons einnimmt. DMSP wird unmittelbar von den Algen synthetisiert. Beide Komponenten sind daher eng mit der biologischen Aktivität im Meer verbunden. DMS wird sowohl direkt von den Algen in das Wasser abgegeben als auch durch bakterielle Umsetzung im Meereswasser aus DMSP gebildet. Andere Bakterien nutzen DMS wieder, oxidieren es zu Dimethylsulfoxid ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  bzw. DMSO) und wandeln letzteres auch wieder zurück in DMS. Die Oxidation von DMS zu

<sup>29</sup> Bereits 1913 hatte *Kossowitsch* bei seiner Untersuchung des globalen Cl- und S-Kreislaufes bemerkt: „Der Kreislauf des Schwefels hingegen [im Vergleich zu dem des Cl – der Autor] ist bedeutend komplizierter: Einerseits ist der Schwefel einem ständigen Übergang aus anorganischen Formen in organische und umgekehrt unterworfen, andererseits aber unterliegt er Oxidations- und Reduktionsprozessen, die vorherrschend unter Beteiligung von Mikroorganismen vor sich gehen“. Zu der damaligen Zeit kannte man aber nur Sulfat (Schwefelsäure) im Regenwasser und gasförmiges  $\text{SO}_2$  (schweflige Säure) in der Luft.

<sup>30</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$

DMSO erfolgt auch photochemisch im Oberflächenwasser. Die Bildung von DMS erfolgt also durch verschiedene Prozesse im Ozeanwasser, so dass die Korrelation mit DMSP (und damit der Phytoplanktonaktivität) nicht unbedingt linear ist. Versuche, die DMS-Emission über die Chlorophyllanalyse aus Satellitenaufnahmen zu bestimmen, waren nicht erfolgreich (Liss u. a., 1993).

**Tab. 1.13** Abschätzungen der globalen biogenen Schwefelemission (in Tg S a<sup>-1</sup>)

Emission	Autor
280	Erickson (1960, 1963)
230	Junge (1963)
98	Robbinson u. a. (1970)
90	Kellogg u. a. (1972)
106	Friend (1973)
37	Granat u. a. (1976)
28	Sze und Ko (1980)
98	Cullis und Hirschler (1980)
23	Möller (1980)
64	Adams u. a. (1981)
6-36	Varhelyi und Gravenhorst (1981)
36	Ryaboshapko (1983)
50-100	Möller (1983)
43	Warneck (1988)
20	Langner und Rodhe (1991)
23-62	Andreae und Jaeschke (1992)
13	Spiro u. a. 1992
16	Bates u. a. (1992)
21	Pham u. a. (1995)
16-28	Berresheim u. a. (1995)
40	Möller (1995)
20-40	Andreae (1997)
23	Chin und Jacob (1996)

Wie bereits im Zusammenhang mit der ozeanischen Emission von NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O erwähnt, verbleibt die maritime DMS-Emission infolge unterschiedlicher Annahmen der Transferrate durch die Wasser-Luft-Grenzschicht etwa um den Faktor 2 ungewiß. Eine weitere Unsicherheit entsteht aus der Mittelung von DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser infolge großer raum-zeitlicher Unterschiede im Weltmeer (Berresheim, 1998). Eine Gruppe von Autoren (Langner und Rodhe, 1991; Spiro u. a., 1992; Bates u. a., 1992; Pham u. a., 1993) schlagen einen Wert um 15 Tg S a<sup>-1</sup> vor, eine andere Gruppe (Brimblecombe u. a., 1989; Andreae und Jaeschke, 1992; Möller, 1995) einen Wert um 35 Tg S a<sup>-1</sup> vor (Fehlerbreite ± 20 Tg). Berresheim (1998) gibt unter Verwendung neuester Messdaten eine DMS-Emission von 15-25 Tg S a<sup>-1</sup> an. Möller (1995) hatte vorgeschlagen, eine Überprüfung der DMS-Emission mittels der Verweilzeit (s. Kap. 2.5.6.) unter Anwendung der Gleichung  $F = M/\tau$  vorzunehmen. Langner und Rodhe (1991) simulierten die globale dreidimensionale Verteilung unter den Annahmen  $\tau = 3$  d und  $Q (= F) = 16$  Tg S a<sup>-1</sup>, woraus  $M = F\tau = 48$  Tg S folgt. Eine kleinere Verweilzeit scheint jedoch wahrscheinlicher zu sein (Möller, 1995; Finlayson-Pitts und Pitts, 2000), so dass sich bei gleicher atmosphärischer Gesamtmenge  $M = 48$  Tg S eine höhere Quellstärke von 24 bzw. 48 Tg S a<sup>-1</sup> bei  $\tau = 2$  bzw. 1 d ergeben muss.

Feuchtgebiete (Schlickwatt, Moore, Sümpfe) können reduzierte Schwefelverbindungen in Variationen bis zu 6 Größenordnungen emittieren. Heute schätzt man aber, dass ihr Beitrag zum atmosphärischen S-Budget nur auf lokaler und regionaler Ebene von Bedeutung ist. Berresheim (1998) nimmt eine Gesamtemission von 2 Tg S a<sup>-1</sup> an mit folgenden relativen Anteilen (nach Andreae und Jaeschke, 1992): 57% H<sub>2</sub>S, 34 % DMS, 6 % COS und 3 % CS<sub>2</sub> (vgl.

Tab. 1.14). Neuere Werte von Watt (2000) tendieren zu leichten Erniedrigungen bei COS, CS<sub>2</sub> und DMS und einer leichten Erhöhung für H<sub>2</sub>S (Tab. 1.29). Größte Unsicherheiten verbleiben bei der DMS-Emission, wohingegen die der anderen reduzierten S-Verbindungen als annähernd gesichert gelten. Allerdings verbleiben erhebliche Unsicherheiten bei der Bewertung der einzelnen Quellen- und Senkenanteile.

**Tab. 1.14** Abschätzung der natürlichen Schwefel-Emissionen (modifiziert nach Möller, 1995), vgl. auch Tab. 1.29 bzgl. neuerer Werte

Quelle	Emission (Tg S a <sup>-1</sup> )	emittierte Verbindung
Vulkanismus	10 (±5)	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS (?)
Böden und Pflanzen	1-4	H <sub>2</sub> S, DMS, COS, CH <sub>3</sub> SH
Feuchtgebiete	2	H <sub>2</sub> S, DMS, COS, CS <sub>2</sub>
Biomasseverbrennung	2-3	SO <sub>2</sub> , COS
Ozean	36(±20)	DMS, H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub>
emittierte Verbindung	Emission (Tg S a <sup>-1</sup> )	
DMS	35 (±20)	
SO <sub>2</sub>	12(±6)	
H <sub>2</sub> S	3(±2)	
CS <sub>2</sub>	1(±1)	
COS	1(±0,5)	
gesamt	50(±25)	

Böden und Pflanzen sind eine weitere Quelle reduzierter S-Verbindungen. Der Ozean dagegen kann als Quelle von H<sub>2</sub>S ausgeschlossen werden (Shooter, 1999). Offenbar sind alle Pflanzen in der Lage, H<sub>2</sub>S zu emittieren (Kesselmeier, 2000). Rennenberg (1991) beschreibt die Einflüsse klimatischer Bedingungen und physiologischer Aktivitäten auf die S-Freisetzung. Verschiedene spezifische Emissionen werden von Kesselmeier (1991) angegeben. Nach Kesselmeier (2000) ist die Emission von DMS durch Pflanzen (über die Blätter) wesentlich bedeutender als die des H<sub>2</sub>S und linear mit der Transpiration bzw. Photosynthese verbunden. Wie schon beim NO<sub>x</sub> diskutiert, müssen auch bei S-Verbindungen lokale Kreisläufe, d.h. eine Wiederaufnahme der emittierten Verbindungen durch die Pflanzen berücksichtigt werden. Die Nettoemission ergibt sich aus der Differenz Bruttoemission zu Deposition.

Von atmosphärisch besonderer Bedeutung ist die Emission von COS infolge seiner hohen Verweilzeit. COS wird nicht in der Troposphäre oxidiert, verteilt sich global und gelangt in die Stratosphäre, wo es teilweise zu SO<sub>2</sub> und weiter zu Sulfat oxidiert wird. Crutzen (1976) hatte als Erster auf die Bedeutung von COS als potenzielle Quelle der stratosphärischen Sulfatschicht hingewiesen. Eine Abschätzung von Chin und Davis (1995) zeigt aber, dass diese Quelle um den Faktor 2 bis 5 kleiner ist (Sulfatproduktion 0,03 Tg S a<sup>-1</sup>) als es für die Aufrechterhaltung der stratosphärischen Sulfat-Hintergrundkonzentration notwendig wäre. Die Verweilzeit von COS in der Stratosphäre ist mit 10 Jahren größer als in der gesamten Atmosphäre (4,3 a), so dass COS aus der Stratosphäre wieder in die Troposphäre eingetragen wird und durch die Vegetation aufgenommen wird. COS stellt mit etwa 80% den Hauptanteil am gesamten reduzierten und oxidierten Schwefel in der Atmosphäre dar (Möller, 1983). Der COS-Gehalt beträgt nach Chin und Davies (1995) in der Atmosphäre (5,2 Tg S), wovon 4,63 Tg sich in der Troposphäre befinden.

Chin und Davis (1993) haben neben anderen Autoren gezeigt, dass die Vegetation eine bedeutende Senke von COS sein kann (0,23 Tg S a<sup>-1</sup>). Kuhn u. a. (1999) haben den Einfluss der Senkenwirkung der Vegetation auf den Tagesgang (Erniedrigung der COS-Konzentration in der Nacht um 150 ppt) und den Jahresgang gezeigt. Die mittlere Tageskonzentrationen (ohne

Nachtwerte) beträgt  $465 \pm 77$  ppt im Sommer und  $375 \pm 56$  ppt im Winter. Aufgrund der chemisch-strukturellen Ähnlichkeit zwischen dem COS und  $\text{CO}_2$  wird angenommen, dass das Enzym Carboanhydrase, welches ubiquitär vorkommt und für die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  verantwortlich ist, ebenso die COS-Hydrolyse beschleunigt ( $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ ). Damit wird die Korrelation zwischen Photosynthese und COS-Aufnahme durch Pflanzen erklärt (Kesselmeier, 2000). Bei einer angenommenen globalen COS-Emission von etwa  $1 \text{ Tg S a}^{-1}$  (Tab. 1.14) sind die Fehler (die um 100% betragen) der einzelnen Quellanteile nicht einmal entscheidend, sondern mögliche falsch oder nicht erkannte Quellen und Senken bestimmen die Unsicherheit beim COS. Eine globale Modellstudie von Kjellström (1998) bestätigt die Vegetation als wichtigste Senke ( $0,3 \text{ Tg S a}^{-1}$ ) und den geringen Beitrag der stratosphärischen COS-Oxidation ( $0,013 \text{ Tg S a}^{-1}$ ) zur Sulfat-Schicht. Jedoch wird der interhemisphärische Konzentrationsgradient umgekehrt berechnet als gemessen (Nord > Süd). Kjellström schlussfolgert, dass das Quellen-Senken-Budget noch nicht verstanden ist und möglicherweise der Ozean als COS-Senke wirkt. Im Ozean gelöstes COS (mittlere Konzentration  $23,6 \text{ pMol l}^{-1}$ ) zeigt einen charakteristischen Tagesgang (Maximum am Nachmittag und Minimum bei Sonnenaufgang), der in Übereinstimmung ist mit der Theorie, dass COS photochemisch aus gelöster S-organischer Materie am Tag gebildet und durch Hydrolyse wieder abgebaut wird (Hobe u. a., 1999). Die atmosphärische COS-Konzentration über dem Ozean variiert zwischen 450 und 800 ppt (Mittel 657 ppt); als mittlere Emission wurde  $1,3 \pm 0,8 \text{ ng COS m}^{-3}\text{d}^{-1}$  bestimmt (Hobe u. a., 1999). Eine kritische Wertung aller vorliegenden Messungen durch Watts (2000) läßt den offenen Ozean als schwache Netto-Quelle erscheinen ( $0,10 \pm 0,15 \text{ Tg a}^{-1}$ ), wobei er zwischen Sommer und Herbst eine Quelle und zwischen Winter und Frühjahr eine Senke bildet. Dadurch lassen sich die interhemisphärischen Gradienten erklären.

Eine große Anzahl weiterer schwefelorganischer Verbindungen wurden erstmalig in der Luft von Buchenwäldern nahe Wiens, deren Boden mit *Allium Ursinum* bedeckt war, nachgewiesen: Dipropenylsulfid, Methylpropenyldisulfid, *cis*-Propenylpropylsulfide, Diallylsulfid, Dimethyldisulfid und 3-Methylthiopropen (Puxbaum und König, 1997). Dabei waren *Allium*-Pflanzen (z.B. Knoblauch, Zwiebel) die Emitter mit den höchsten bisher nachgewiesenen Emissionen von über  $60 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  und mittleren atmosphärischen Konzentrationen von 2,9 ppb S.

#### 1.2.1.4 Kohlenmonoxid (CO)

Zu den natürlichen biogenen Quellen von CO gehören Pflanzen und mikrobielle Umsetzungen im Boden und Ozean (Jacob und Wofsy, 1990; Schlesinger, 1995). Die Emissionsstärke wird von Khalil und Rasmussen (1995) zu  $140 (70-280) \text{ Tg CO-C a}^{-1}$  angegeben. Dieselben Autoren haben 1990 eine Emission von  $90 (20-200) \text{ Tg CO-C a}^{-1}$  angegeben, während Khalil (1999) wieder einen wesentlich höheren Wert von  $230 (100-280)$  angibt, woraus man leicht die hohe Unsicherheit der Emissionsangaben ersieht.

Dieser Quellanteil ist vergleichsweise klein zu sekundären Emissionen aus der Oxidation natürlicher VOC, die von denselben Autoren mit  $900 (700-2400) \text{ Tg CO-C a}^{-1}$  angegeben wird.

Die Emission von Pflanzen wird gut übereinstimmend mit  $100 \text{ Tg CO-C a}^{-1}$  angegeben (Khalil und Rasmussen, 1995; Prater u. a., 1995), wohingegen große Unterschiede bei der ozeanischen Emission bestehen (in  $\text{Tg CO-C a}^{-1}$ ):  $20-200$  (Prater u. a. 1995),  $40$  (Khalil und Rasmussen, 1995),  $13$  (Bates u. a., 1995). Nachfolgend sind CO-Quellen nach IPCC (2000) zusammengefasst:

Quelle	Emission (in Mt CO)
Industrie und Technologien, einschl. Verkehr	300-500
Biomasseverbrennung	300-700
biogene Quellen (Vegetation)	60-160
Ozeane	20-200
CH <sub>4</sub> -Oxidation	400-1000
NMVOC-Oxidation	200-600

### 1.2.1.5 Methan (CH<sub>4</sub>)

Methan ist der einfachste Kohlenwasserstoff (HC) und gehört zu den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC)<sup>31</sup>. Aufgrund seiner hohen atmosphärischen Konzentration und langen Verweilzeit betrachtet man die übrigen organischen Verbindungen (NMVOC) zumeist separat (VOC = CH<sub>4</sub> + NMVOC). Der hohe CH<sub>4</sub>-Gehalt der Atmosphäre ist eine Folge seiner hohen Verweilzeit durch die niedrige chemische Reaktivität unter atmosphärischen Bedingungen. Neben CO ist CH<sub>4</sub> ein wichtiges Abbauprodukt des (unvollständigen) Abbaus von Biomasse. Beide Komponenten zusammen machen allerdings nur einen kleinen Bruchteil (< 5%) des durch CO<sub>2</sub> bedingten flüchtigen Anteils am Kohlenstoffkreislauf aus. Die globale biogene Emission wird von mehreren Autoren gut übereinstimmend angegeben mit 150 Tg CH<sub>4</sub>-C a<sup>-1</sup> (Schlesinger, 1997; Lelieveld u. a., 1998). Höhere Pflanzen produzieren weder Methan noch verbrauchen sie es. Aufgrund des anearoben Charakters der Methanogenese-Bakterien sind die Emissionsgebiete vor allem auf Feuchtgebiete und Reisfelder begrenzt (Schütz u. a., 1991). Dabei treten hohe raum-zeitliche Variationen auf. Die globale Emission von 110 Tg CH<sub>4</sub>-C a<sup>-1</sup> für Feuchtgebiete wird seit mehr als 10 Jahren von verschiedenen Autoren gut übereinstimmend angegeben (s. in Schlesinger, 1995). Die globale Fläche von Feuchtgebieten wird mit etwa 5,3·10<sup>12</sup> m<sup>2</sup> angegeben (50-70° N: 2,5·10<sup>12</sup> und 10° N bis 30° S: 1,9·10<sup>12</sup> m<sup>2</sup>) wobei eine mittlere spezifische Emission von 100-200 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (gesamt 110 Tg a<sup>-1</sup>) nach

<sup>31</sup> Die Akronyme folgen der englischsprachigen Bezeichnung, um weitere Recherchen in der internationalen Literatur zu vereinfachen. Einen Oberbegriff stellt OC (*organic carbon*) dar. VOC (*volatile organic carbon* oder *compound*) bedeutet die Summe an flüchtigen organischen Verbindungen, wobei es keine eindeutige Definition des Dampfdruckes gibt, um sie von weniger flüchtigen OC abzugrenzen. Die 31. BImSchV (Lösemittelverordnung) definiert eine flüchtige organische Verbindung als OC, die bei 293,15 K (25°C) einen Dampfdruck von mindestens 0,01 kPa aufweist. POPs (*persistent organic compounds*) sind OC, die wenig flüchtig, schwer abbaubar und toxisch sind. Gemeinhin kann man alle in der Gasphase gemessenen organischen Verbindungen als VOC bezeichnen. Um eine Abgrenzung zum Methan (wegen dessen hoher Verweilzeit und damit Konzentration in der Atmosphäre) zu ermöglichen, wurde die Bezeichnung NMHC (*non-methane hydrocarbons*) eingeführt. Kohlenwasserstoffe (HC) sind nach den IUPAC-Regeln jedoch ausschließlich C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Verbindungen. Eine Vielzahl für die Luftchemie bedeutender organischer Verbindungen enthält jedoch Sauerstoff (Aldehyde, Alkohole, Ketone, Carbonsäuren) und andere sog. Heteroatome (z.B. S und N). Wir verwenden daher in diesem Buch ausschließlich die Bezeichnung VOC und konsequenterweise NMVOC (Nichtmethan-VOC), wobei letztere exakterweise nicht als Nichtmethankohlenwasserstoffe bezeichnet werden dürfen. Manchmal findet man die Bezeichnung OVOC (*other VOC*) im gleichen Sinne wie NMVOC. Zur Unterscheidung zwischen biogenen und anthropogenen VOC wird manchmal BVOC (*biogenic VOC*) gebraucht. BOVOC kennzeichnet *biogenic oxygenated VOC*, d.h. sauerstoffhaltige Verbindungen, insb. org. Carbonyle. Weitere Bezeichnungen sind WSOC (*water soluble organic compound*) als wasserlösliche organische Verbindungen und DOC (*dissolved organic compound*). Desweiteren wird in der Literatur die Benennung von „C“ unterschiedlich gehandhabt, einmal als Kohlenstoff (*carbon*) und zum anderen als Verbindung (*compound*). Da in *allen* organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten ist, ist diese Unterscheidung nicht wesentlich. Für eine allgemeine Benennung einer Substanzklasse sollte man *compound* verwenden. Wenn hingegen die C-Bilanz im Vordergrund steht (z.B. in Relation zu EC/BC und TC), bezieht man sich auf *carbon*. TC (*total carbon*) kennzeichnet der Gesamt-Kohlenstoffgehalt. Unter analytischen Aspekten wird häufig auch die Kennzeichnung TOC (*total organic carbon*), also gesamter organisch gebundener Kohlenstoff, verwendet.

Mattews (1993) angegeben wird.

CH<sub>4</sub> wird im anoxischen Sediment gebildet und wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit entweder diffusiv und über Grenzflächenaustausch oder direkt durch Gasblasenbildung in die Luft abgegeben. Als ein dritter Weg wird die Aufnahme über die Wurzel und Diffusion durch die Gefäße und schließlich Abgabe aus oberirdischen Pflanzenteilen beschrieben. Im Zusammenhang mit dem Reisanbau sind diese Prozesse gut untersucht worden (Schütz u. a., 1991; Khalil, 1993)

Der Ozean wird ebenfalls als CH<sub>4</sub>-Quelle betrachtet mit 10 Tg CH<sub>4</sub>-C a<sup>-1</sup>.

Eine weitere natürliche biogene Quelle sind Termiten mit 20 ± 2 Tg CH<sub>4</sub>-C a<sup>-1</sup> (Sanderson, 1996). Unbekannt ist der Beitrag wildlebender Tiere zur globalen Emission. Crutzen u. a. (1986) geben spezifische Emissionen zwischen 2 und 31 µg CH<sub>4</sub> Tier<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> an. Der gesamte natürliche Speicher an Methan beträgt etwa 5000 Tg CH<sub>4</sub>-C. Nachfolgend sind CH<sub>4</sub>-Quellen nach IPCC (2000) zusammengefasst:

<i>Quelle</i>	<i>Emission (in Mt CH<sub>4</sub>)</i>
Gewinnung und Nutzung fossiler Brennstoffe	70-120
Reisfelder	20-100
Wiederkäuer-Fermentation	65-100
häusliche Abwässer	15-80
Biomasseverbrennung	20-80
Deponien	20-70
Tierexkremate und -abfall	20-30
gesamt anthropogen	300-450
gesamt natürlich	110-210
gesamt	410-660

### 1.2.1.6 Andere organische Verbindungen (NMVOC)

Erste Überlegungen zur Freisetzung von Kohlenwasserstoffen aus der Vegetation wurden von Went (1955) diskutiert. In Wäldern wurden über 70 Substanzen verschiedener Stoffklassen gefunden (Isidirov, 1985). Heute wird die Bedeutung biogener organischer Verbindungen (BVOC) für die Atmosphäre vor allem für ihren Beitrag zum Oxidationspotenzial, insbesondere der photochemischen Ozonbildung gesehen (vgl. Kap. 4.1.7.3 und 7.3.4, s.a. Kap. 1.3.5). Neuere Angaben für Europa (Ebel u. a., 1997) deuten durchaus nicht zu vernachlässigende biogene Emissionen (in kt a<sup>-1</sup>) an:

Griechenland 850  
 Spanien 800  
 Frankreich 400  
 Deutschland 100

Seiler (2000) gibt jedoch für die biogene NMVOC-Emission in Deutschland 547 kt a<sup>-1</sup> an, wovon mehr als 50% Isopren und Monoterpene sind. Wird dieser neueren Emissionsangabe mehr Glauben geschenkt<sup>32</sup>, so dürften die oben angegebenen Länderemissionen wesentlich zu niedrig sein, da Frankreich schon aus Gründen der größeren Fläche und höheren mittleren Temperatur höhere biogene NMVOC-Emissionen aufweisen muss als Deutschland. Die gesamte anthropogene europäische NMVOC-Emission wird mit 27,5 Tg a<sup>-1</sup> angegeben, so dass der biogene Anteil nur etwa 10-15% ausmachen. Unter Verwendung der neueren Angaben

<sup>32</sup> Sie wurden im Rahmen des deutschen Forschungsprogrammes TFS (Troposphärisches Forschungsprogramm des BMBF von 1996-2000) erarbeitet. Die nach Ebel angegebenen Zahlen sind ein Ergebnis des EU-ROTRAC-Forschungsprogrammes (1990-1995)

(Seiler, 2000) wird aber alleine für Deutschland ein biogener Anteil von etwa 30% angegeben. Wenn jedoch ein Korrekturfaktor von 5-10 auf der Basis der neueren Untersuchungen von Seiler (2000) auf die oben angegebener NMVOC-Länderemissionen angewandt wird, so würde sich für die europäische biogene NMVOC-Emission ein Wert ergeben, welcher gleich oder größer ist als der anthropogene Beitrag. Das hätte enorme Konsequenzen für die Ozon-Luftreinhaltestrategie (vgl. Kap. 7.3.4.11).

In Anbetracht der großen Emission an NMVOC (Tab. 1.29) muss man die Frage stellen, weshalb die Pflanzen organische Verbindungen abgeben, nachdem diese zuvor unter großem Energieaufwand produziert worden sind. Man kann einerseits annehmen, dass ein geringer Anteil an emittierten Stoffen lediglich als „Verlust“ im Stoffhaushalt anzusehen sind. Andererseits sind viele Emissionen so hoch, dass ein lediglich „einkalkulierter“ Verlust in Anbetracht der optimal ökonomisch an die Umwelt angepassten biologischen Vorgänge unwahrscheinlich ist. Viele Fragen sind noch offen, wie solche nach spezifischen biologischen Wechselwirkungen und speziellen physiologischen oder ökophysiologischen Funktionen. Zur Anlockung von Insekten werden zahlreiche Signalstoffe freigesetzt. Reifende Früchte oder verletztes Gewebe setzen Ethen frei, auch *Stress*-Ethen genannt. Man weiß, dass von Mikroorganismen und Insekten angegriffene Pflanzen Verteidigungsmechanismen über die Produktion verschiedener Substanzen ausbilden können. Monoterpene sind als Abwehrstoffe gegen Pathogene und Herbivore bekannt. Monoterpene besitzen antimikrobielle Eigenschaften (möglicherweise über die bei ihrer Ozonolyse entstehen Radikale? – s. Kap. 4.1.7.2) und sind bei Koniferen ein wichtiger Bestandteil allgemeiner Wundreaktionen, die das Eindringen und die Verbreitung von Krankheitserregern verhindern. Isopren, welches in wesentlich höheren Raten emittiert wird, wird eine Schutzrolle im abiotischen Stress zugesprochen (Kesselmeier und Staudt, 2000 sowie dort zitierte Literatur), sowohl als Wärmeschutz als auch als Radikalfänger (Shallcross und Monks, 2000).

Im C-Budget der Atmosphäre sind unter den NMVOC auch schwefelorganische Verbindungen (insb. DMS) zu berücksichtigen mit 10-15 Tg C a<sup>-1</sup> (s. Kap. 1.2.1.3) sowie halogenorganische Verbindungen (s. Kap. 4.4.4.2 und 5.4), die global aber in der C-Bilanz vernachlässigbar sind mit ≤ 1 Tg C a<sup>-1</sup>.

### *Monoterpene und Isopren*

Isopren bildet den Baustein der Terpene ( $\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{HC}=\text{CH}_2$ ). Diese chemische Struktur kann in einer Vielzahl komplexer organischer Moleküle in der Natur identifiziert werden. Monoterpene können azyklische, mono-, bi- und trizyklische Strukturen aufweisen. Wichtigste Substanzen sind: Myrcen, Limonen,  $\alpha$ -Pinen, Tricyclen. Davon leiten sich oxygenierte Monoterpene (Menthol, Campher, Linalool, Geraniol) ab. Bereits in den 1970er Jahren hatte man gefunden, dass die Emission durch Nutzpflanzen praktisch bedeutungslos ist für die Aufstellung eines gesamten NMVOC-Budgets. Die Schätzwerte der globalen Emission bewegen sich zwischen 127-480 Tg C a<sup>-1</sup> für Monoterpene (Riba und Torres, 1997) und 175-503 Tg C a<sup>-1</sup> für Isopren (Steinbrecher, 1997; Kesselmeier und Staudt, 2000). Ihre Summe ist damit vergleichbar mit der Methan-Emission (Tab. 1.29). Wichtigste Einflussgrößen sind Temperatur und Strahlung. Man hat deshalb die Theorie entwickelt, dass die Emission eine Rolle im Wärmeschutz der Pflanze spielt. Die Lichtabhängigkeit der Isoprenemission ähnelt der der CO<sub>2</sub>-Assimilation. In Dunkelheit erfolgt keine Emission. Monoterpene zeigen dagegen keine Lichtabhängigkeit. Für Monoterpene wird eine exponentielle Zunahme der Emission mit der Temperatur beobachtet, während beim Isopren ein Maximum bei 40° C erreicht wird und bei höheren Temperaturen eine Abnahme der Emission erfolgt. Unterhalb 20° C ist die Emission praktisch bedeutungslos. Mit dem Wechsel der Jahreszeiten wird bei manchen Arten (z.B. Pinie) eine Änderung des Spektrums emittierter Terpene beobachtet. Manche Pflanzen besit-

zen einen inneren Speicher an Monoterpenen und Isoprenen und andere synthetisieren diese unmittelbar vor der Emission (z.B. Steineiche). Alle Inventare zur Isopren- und Monoterpenemission verwenden bisher Modelle über die Kurzzeitwirkung von Strahlung und Temperatur zur Berechnung der Emission. Neuere Befunde deuten darauf hin, dass es eine Grundemissionsrate geben kann, die sowohl von Kurzzeitwirkungen als auch Langzeitwirkungen (Jahreszeitenwechsel) überlagert werden kann (Kesselmeier und Staudt, 2000 und dort zitierte Arbeiten).

### *Alkane und Alkene*

Direkte biogene Aktivitäten sind nicht die Hauptquelle von Alkanen in der Atmosphäre (Erdgasfreisetzung und Biomasseverbrennung sind die bedeutendsten Quellen). Spezifische Emissionen der Vegetation von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanen werden mit  $(0,03-2,6) \cdot 10^8$  Moleküle cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> angegeben (Standardabweichung  $\pm 100\%$ ). Globale Abschätzungen sind nicht bekannt. Der Ozean wurde ebenfalls als Quelle identifiziert, wobei Bonsang u. a. (1988) 30 Tg C a<sup>-1</sup> und Plass-Dülmer u. a. (1995) nur 0,3-0,6 Tg C a<sup>-1</sup> angeben. Diese Zahlen demonstrieren anschaulich die hohe Unsicherheit derartiger Werte. Es scheint, als ob die direkte biogene Emission von Alkanen auf globaler Skala unbedeutend ist.

Rudolph (1995) gibt eine globale Quellstärke von Ethen mit 15,5 Tg C a<sup>-1</sup> an (basiert auf einer atmosphärischen Budgetschließung), wobei Erdgas und Biomasseverbrennung mit 12,4 Tg C a<sup>-1</sup> beitragen. Unser Verständnis und unsere Kenntnisse nicht isoprenartiger Alkene ist ebenfalls noch sehr begrenzt. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität in der Troposphäre ist es von großer Wichtigkeit, neben der bedeutenden anthropogenen Emission (Tab. 1.58) auch Hinweise auf biogene Emissionen zu haben. Bisherige Messungen sind sehr unsicher und können bisher nur als qualitativer Hinweis auf die biogene Emission von Alkenen angesehen werden. Bisher konnte kein spezifischer Vegetationstyp oder Boden als Quelle identifiziert werden (Rudolph, 1997). Es ist bekannt, dass Pflanzen leicht Ethen unter Stress emittieren; selbst bei Küvettenmessungen an der Vegetation kann infolge der experimentellen Einrichtung Stress auf die Pflanze und somit eine Verfälschung ihrer natürlichen Emission erfolgen. Auch ist bekannt, dass Ethen sekundär in Probenahmekanistern gebildet werden kann.

Eine erste Bestimmung ozeanischer Emissionen wurde von Rudolph und Ehhalt (1981) durchgeführt. In der Literatur werden globale Emissionen von 0,2-5 Tg C a<sup>-1</sup> angegeben; Rudolph (1997) hält einen Wert von 1 Tg C a<sup>-1</sup> für wahrscheinlich. Höhere Emissionen (einige Tg C a<sup>-1</sup>) unter Nicht-Stress-Bedingungen werden von der Vegetation vermutet. Emissionen von Feuchtgebieten werden mit  $< 0,1$  Tg C a<sup>-1</sup> angegeben. Bodenemissionen wurden gemessen ( $0,1-4$  nl g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) und sind global auf 0-3,7 Tg C a<sup>-1</sup> extrapoliert worden. Warneck (1988) gibt 2,6 Tg C a<sup>-1</sup> an.

Unter Stressbedingungen (mechanische Verletzung, Wasserflutung, Frost, Strahlung, pathogene Organismen, Luftverschmutzung) kann die Ethen-Emission beträchtlich ansteigen. Es ist nachgewiesen worden, dass vor allem unter erhöhten Ozonkonzentrationen verstärkt Ethen emittiert wird.

### *Organische Säuren*

Organische Säuren spielen in biogeochemischen Kreisläufen eine herausragende Rolle (Pittman und Lewan, 1994). Fett- und Aminosäuren wurden sogar in Meteoriten gefunden und kontrovers im Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens diskutiert. Organische Säuren werden beim Abbau von Biomasse freigesetzt und sind wesentliche Bestandteile des Humus (Hayes und Wilson, 1997) sowie des Erdgases und Erdöls. Aus geochemischer Sicht wird ihre Rolle in einem beschleunigten Verwittern von Gesteinen und dem Freisetzen von Nährstoffen

gesehen. In Reinluftgebieten sind sie eine wesentliche Ursache der natürlichen Azidität des Niederschlagswassers (Galloway u. a., 1982). Auf die metabolische Bedeutung wurde im Zusammenhang mit der *Methanogenese* bereits eingegangen (Kap. 1.1.3). Folgerichtig können sie von Böden und Pflanzen abgegeben werden. Eine Vielzahl organischer Säuren wurde in der Atmosphäre sowohl in der Gasphase als auch im Aerosol gefunden. Häufig wird eine sekundäre Bildung diskutiert. Direkte Emissionen insbesondere von Ameisensäure (HCOOH) und Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) durch Bäume wurden erst in den 1990er Jahren nachgewiesen. Bodhe u. a. (1997) stellten auf der Basis verschiedener Messungen erstmals ein globales Budget auf (Tab. 1.15); die Autoren halten die oberen Werte für wahrscheinlicher.

**Tab. 1.15** Globale Emission von Ameisensäure (HCOOH) und Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) aus kontinentalen Quellen (in Tg C a<sup>-1</sup> Zahlen von Gmol in Tg umgerechnet), nach Bodhe u. a. (1997)

Quelle	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH
Biomasseverbrennung	0,7-2,4	4,4-15,6
Vegetation	0,2-0,3	0,2-2,2
Savanna-Boden	0,4	0,6
Ameisen	0,1	-
Kraftfahrzeuge	< 0,1	< 0,1
Wiederkäuer	-	0,1
gesamt	1,4-3	5,3-18,5

### *Alkohole, Ester, Ether, Aldehyde und Ketone*

Diese auch als organische Carbonylverbindungen bezeichneten Stoffgruppen<sup>33</sup> sind aus luftchemischer Sicht äußerst wichtige Substanzen, liefern sie doch über ihre Photolyse unmittelbar Radikale (Kap. 4.1.5). Über direkte Emissionen aus biogenen und anderen natürlichen Quellen (außer Biomasseverbrennung) ist wenig bekannt, obgleich es sich um ein schnell wachsendes Teilgebiet der organischen Chemie der Atmosphäre handelt. Bedeutend sind sekundäre Spurenstoffe, die aus dem oxidativen Abbau von NMVOC in größeren Mengen gebildet werden (vgl. Kap. 4.1.7.1). Kesselmeier und Staudt (2000) geben eine Übersicht zum gegenwärtigen Kenntnisstand. Insekten und tierische Exkrememente sowie Ameisen hat man als Quelle niedriger Aldehyde charakterisiert. Pflanzen geben über ihre Blätter vor allem langkettige Aldehyde (> C<sub>6</sub>) ab. Viele dieser Verbindungen sind charakteristisch für den Geruch frischer Blätter. Entstehung und Physiologie sind jedoch noch weitgehend unerforscht. Angenommen wird aufgrund der bisherigen Arbeiten eine wechselseitige Gasabgabe und -aufnahme.

Die Anzahl identifizierter emittierter Verbindungen wird auf mehrere Hundert geschätzt. Bereits in den 1970er Jahren waren – ohne spezielle Kenntnis ihrer Quellen und Emissionen – derartige Verbindungen bekannt (Graedel, 1979). Alkohole und Ester werden dem Blütenduft zugeordnet. Die spezifischen Emissionsraten liegen zwischen wenigen Prozenten bis zu 100% an der VOC-Gesamtemission der betreffenden Pflanzen. Von größter Bedeutung scheint die Methanol-Emission einiger Pflanzen zu sein, die in der gleichen Größenordnung wie typische Isopren-Emissionen liegt (Kesselmeier und Staudt, 2000). Über globale Emissionen ist nichts bekannt. Den bisher umfangreichsten Überblick zu Quellen, Komponenten, spezifischen

<sup>33</sup> Unrichtigerweise wird oftmals von *Carbonylen* gesprochen. Dieser Begriff ist in der Chemie unüblich. Man unterscheidet Metallcarbonyle (Verbindungen von Übergangsmetallen mit CO), Carbonylchlorid COCl<sub>2</sub> (auch als Phosgen bezeichnet) und die organische Carbonylgruppe =C=O, die in Säuren (R(HOO)C=O), Aldehyden (R(H)C=O) und Ketonen (R(R)C=O) auftritt; die organischen Verbindungen werden als Carbonylverbindungen bezeichnet. Sie werden oft als BOVOC (*biogenic oxygenated VOC*) bezeichnet.

Emissionen und Konzentrationen gibt Puxbaum (1997).

## 1.2.2 Geogene Quellen

Unter geogenen Quellen sollen (geo-)physikalische und (geo-)chemische Prozesse verstanden werden, die zum Stoffeintrag in die Atmosphäre führen. Man unterscheidet vom Wind verursachten partikulären Stoffeintrag (Bodenstaub und Seesalz), gas- und partikelförmigen Stoffeintrag durch vulkanische Aktivitäten sowie die Verbrennung von Biomasse. Aerosolpartikel werden prinzipiell durch zwei unterschiedliche Mechanismen in der Atmosphäre gebildet. Einmal entstehen mineralische und biogene Partikel von der Erdoberfläche (Boden- und Wasseroberfläche) durch Windeinfluss (*bulk-to-partikel-conversion*) als eine primäre Quelle und zum anderen werden mineralische (Salze) und organische Partikel sekundär aus Gasen in der Atmosphäre (*gas-to-particle-conversion*) gebildet. Unter die Kategorie sekundärer Quellen fällt auch die luftchemische Umwandlung von primären gasförmigen Emissionen in andere Komponenten, die primäre Quellen aufweisen. Dazu gehören u. a. die Umwandlungen  $\text{VOC} \rightarrow \text{CO}$ ,  $\text{DMS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2 \rightarrow \text{COS}$ ,  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}$ . Einige atmosphärische Spurenstoffe, wie beispielsweise Ozon ( $\text{O}_3$ ) und Wasserstoffperoxid<sup>34</sup> ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), die keine bekannten primären Emissionsquellen haben, werden in großen Mengen als Folge chemischer Umwandlungen in der Atmosphäre gebildet; dabei spielen sogenannte *Vorläuferkomponenten* (primäre Emissionen) eine große Rolle. Jedoch wird hierbei zwar von Quelle im Sinne einer sekundären Bildung, aber nicht von Emission gesprochen. Das ist etwas widersprüchlich, da auf der anderen Seite von einer NO-Emission gesprochen wird, obwohl ein großer Teil des NO aus  $\text{N}_2$  der Luft bei Hochtemperaturprozessen (Gewitter, Verbrennung u. a. technologische Prozesse, s. Kap. 8.1.1) gebildet wird. Ebenso gut kann man den Luftsauerstoff (der im Sinne biogeochemischer Kreisläufe wie  $\text{N}_2$ ) als emittierte Komponente sowie als Vorläufer des  $\text{O}_3$  auffassen. Dieses Beispiel zeigt, dass man sprachlich eindeutig zwischen Emission, Emissionsquelle und Quelle unterscheiden sollte.

### 1.2.2.1 Bodenstaub

Bodenstaub ist neben Seesalz die größte Quelle von partikelförmiger Substanz in der Atmosphäre. Man unterscheidet Erosion durch Wind und Resuspension von Bodenstaub durch anthropogene Aktivitäten, beispielsweise Straßenverkehr. Weiterhin wird eine direkte Partikelemission durch die Vegetation diskutiert. Hier wird ausschließlich auf Winderosion des Bodens eingegangen, analog zur Seesalzbildung (nächstes Kapitel). Dabei werden zwei Mechanismen unterschieden. Zunächst werden durch chemische und mechanische Verwitterungsprozesse (Tab. 1.16) aus dem Bodenmaterial große Mengen an kleinen Körnern gebildet, die wiederum in ein Spektrum unterschiedlicher Korngrößen zerkleinert werden. Der größte Teil dieser Menge wird durch Flussablauf zu den Weltmeeren transportiert ( $16200 \text{ Tg a}^{-1}$  nach Tamrazyan (1989)). Die Differenz von  $1230 \text{ Tg a}^{-1}$  zur Verwitterungsrate (Tab. 1.16) kann einerseits leicht durch die großen Unsicherheiten solcher Budgetberechnungen erklärt werden, steht andererseits aber in Übereinstimmung mit dem Wert der Staubablagerung über den Meeren (Tab. 1.18). Man könnte daher schlussfolgern, dass die potenzielle Bodenstaubemission in der Größenordnung von  $10^5 \text{ Tg a}^{-1}$  liegt, wovon der größte Teil sich aber in einem bodennahen Kreislauf (Verwitterung - Emission - Ablagerung - Reemission) befindet und nur ein geringer Anteil (etwa 10%) in höhere Luftschichten getragen und damit Bestandteil des Langstreckentransport wird (s. a. Diskussion zur Emission von Seesalz im folgenden Kapitel).

---

<sup>34</sup> Kürzlich wurde die Biomasseverbrennung als direkte Quelle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entdeckt (Lee u. a. 1997), jedoch noch nicht quantifiziert.

Durch Wind  $> 1 \text{ m s}^{-1}$  werden alle Partikel  $< 100 \text{ }\mu\text{m}$  in die Luft getragen (Heintzenberg, 1994), so dass eine Korngrößenunabhängige parametrisierte Beziehung zwischen Konzentration  $c$  (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) in Bodennähe und Windgeschwindigkeit  $u$  (in  $\text{m s}^{-1}$ ) in Bodennähe von Jaenicke (1988) aufgestellt wurde (gilt für  $0,5 \text{ m s}^{-1} < u < 18 \text{ m s}^{-1}$ ):

$$c = 52,77 \exp(0,3 \cdot u) \quad (1.14)$$

**Tab. 1.16** Chemische und mechanische Abtragung (Verwitterung) von den Kontinenten (in  $\text{Tg a}^{-1}$ ), nach Schlesinger (1997)

Kontinent	chemische Abtragung	mechanische Abtragung
Nordamerika	700	1460
Südamerika	550	1790
Asien	1490	9430
Afrika	710	530
Europa	460	230
Australien	20	60
global	3930	13500

**Tab. 1.17** Mittlere Zusammensetzung der Erdkruste

Komponente	Wedepohl (1995)	Mason u. Moore (1982)	
	(in %)	(in ppm-m)	(in ppm-Atome)
O	- <sup>a</sup>	466000	604000
Si	28,8	277200	205000
Al	7,96	82300	62500
Fe	4,32	50000	18600
Ca	3,85	36300	18800
Na	2,36	28300	25500
Mg	2,20	20900	17800
K	2,14	25900	13700
Ti	0,40	4400	1900
H	-	1400	28800
P	0,076	1050	700
Mn	0,072	950	360
F	-	625	680
Ba	-	425	64
Sr	-	375	89
S	0,070	260	170
C	-	200	350

<sup>a</sup> keine Angabe

Angaben zur Gesamtemission an Bodenstaub schwanken von 200 (Butcher und Charlson, 1972) bis  $8000 \text{ Tg a}^{-1}$  (Petrenchuk, 1979). Dabei werden Teilchen  $< 20 \text{ }\mu\text{m}$  berücksichtigt. Nach Butcher und Charlson (1972) sollen  $1/3$  der Gesamtemission im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich liegen. Für den Transport und damit die beeinflusste Fläche ist die mittlere Teilchengröße entscheidend. Bei der Angabe von Emissionswerten ist auch zu beachten, ob Angaben zum Größenbereich gemacht werden, da alleine durch Berücksichtigung unterschiedlicher Korngrößenbereiche die Größe der Emission um Faktoren schwanken können. Im globalen Maßstab wird eine Emission von  $1000\text{-}3000 \text{ Tg a}^{-1}$  als wahrscheinlich angesehen (Ryaboshapko, 1983) und mit  $1000\text{-}2000 \text{ Tg a}^{-1}$  auch nach neueren Schätzungen als realistisch betrachtet (Duce, 1995). Neben der großen Unsicherheit der Gesamtemission an Bodenstaub kommt als weiterer Unsicherheitsfaktor die chemische Zusammensetzung des Bodenstaubes hinzu (Tab. 1.17), die

regional sehr unterschiedlich ist. Beispielsweise wird für den Schwefelgehalt ein Bereich von 0,009 bis 11,5 % angegeben; Ryaboshapko (1983) berechnete eine globale Sulfat-Emission durch Bodenstaub von  $20 \pm 10 \text{ Tg S a}^{-1}$ .

Neben dem Beitrag des Bodenstaubes zu den einzelnen biogeochemischen Stoffkreisläufen dürfte aber sein Beitrag als Puffermedium bei der atmosphärischen Aziditätsbilanz (viele Bodestäube Südasiens sind alkalisch) und als Oberfläche für heterogene chemische Reaktionen in der Atmosphäre von größerer Bedeutung sein. Oberflächenstruktur, Oberflächenfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit sind die entscheidenden Parameter, welche die Windboden-erosion bestimmen. Von größerer Bedeutung sind ausschließlich aride Gebiete:  $37 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  global, davon  $15,2 \cdot 10^6$  in Eurasien,  $13,7 \cdot 10^6$  in Afrika,  $4,2 \cdot 10^6$  in Australien,  $3,6 \cdot 10^6$  in Nordamerika und  $0,2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  in Südamerika. Lokal kann Bodenstaub jedoch erheblich zur atmosphärischen Staubbelastung beitragen. Staubereignisse (Sandstürme) treten episodisch auf und werden registriert. Häufig dauern Sandstürme (Staubepisoden) weniger als eine Stunde und selten einen oder wenige Tage. In Miami treten 22% der Jahresstaubmenge an einem Tag und 68% innerhalb von vier Tagen auf (Duce, 1995).

Ein großer Teil des Bodenstaubes wird über den Meeren abgelagert (Tab. 1.18). Als ein guter Indikator zur Ermittlung des Anteiles von Bodenstaub am atmosphärischen Aerosol hat sich Aluminium erwiesen, wobei angenommen wird, dass der Al-Gehalt im Boden im Mittel 6-8% beträgt (der mittlere Al-Gehalt der Kruste beträgt 8,2% nach Taylor, 1964; vgl. aber auch Tab. 1.17); über dem nördlichen Stillen Ozean wurden Staubkonzentrationen zwischen 0,04-0,45 (Reinluft) und 0,07-1,6 (Staubepisoden)  $\mu\text{g m}^{-3}$  gefunden (Uematsu u. a., 1983).

**Tab. 1.18** Deposition von Bodenstaub über den Meeren, nach Duce u. a. (1991)

Meer	mittlerer Fluss ( $\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ )	Deposition ( $\text{Tg a}^{-1}$ )	Eisendeposition ( $\text{Tg a}^{-1}$ )
nördlicher Stiller Ozean	5,3	470	1,6
südlicher Stiller Ozean	0,35	39	0,14
nördlicher Atlantik	4,0	220	0,76
südlicher Atlantik	0,47	24	0,08
nördlicher Indischer Ozean	7,1	100	0,35
gesamt	2,5	900	3,2

### 1.2.2.2 Seesalz

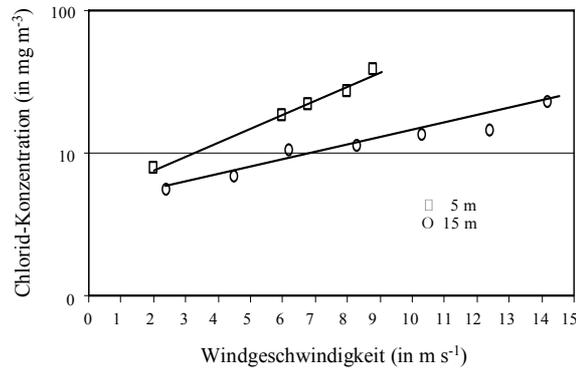
An der Oberfläche von Wasser, insbesondere des Meeres, entstehen in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit Wellen. Mit zunehmender Windgeschwindigkeit können sie die Energie nicht mehr absorbieren sondern brechen, um die Überschussenergie zu verteilen. Dabei dringt Luft in das brechende Wasser und bildet zunächst Blasen von einigen Hundert  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Blasen bilden in wenigen cm über der Oberfläche Filmtropfen (1-20  $\mu\text{m}$ ) und Strahltröpfchen (100  $\mu\text{m}$ ), Duce (1995). Im globalen Mittel bilden 35% der Tropfen Seesalzpartikel (Heintzenberg, 1994). Jaenicke (1988) gibt analog zum Bodenstaub folgende Formeln zur Ermittlung der Konzentration (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) an:

$$c = 4,26 \exp(0,16 \cdot u) \quad 5\text{-}15 \text{ m ü.M. } (1 \text{ m s}^{-1} < u < 21 \text{ m s}^{-1}) \quad (1.15)$$

$$c = 2,82 \exp(0,152 \cdot u) \quad 10\text{-}600 \text{ m ü.M. } (5 \text{ m s}^{-1} < u < 35 \text{ m s}^{-1}) \quad (1.16)$$

Eine Abhängigkeit der Seesalzkonzentration von der Höhe  $z$  und Windgeschwindigkeit  $u$  stellten Blanchard u.a. (1984) auf (Gl. 1.17); Abb. 1.8 zeigt Ergebnisse russischer Untersuchungen am Schwarzen Meer.

$$c = 5 \cdot (6,3 \cdot 10^{-6} z)^{(0,21-0,39 \lg u)} \quad 1-300 \text{ m ü.M. } (3,5 \text{ m s}^{-1} < u < 14 \text{ m s}^{-1}) \quad (1.17)$$



**Abb. 1.8** Konzentration von Chlorid im Seesalz-Aerosol in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit für zwei verschiedene Höhen über dem Meer, 5 m (a) und 15 m (b); nach Petrenchuk (1979)

Die Gesamtmenge an Seesalz-Emission in einer Schicht 15 m ü.M. wurde von Erickson und Duce (1988) unter Verwendung eines hochaufgelösten Windfeldes mit 10000-30000 Tg a<sup>-1</sup> bestimmt, also um den Faktor 10 höher als die globale Bodenstaub-Emission. Für viele Jahre war eine Abschätzung von Eriksson (1959) mit 10<sup>15</sup> Tg akzeptiert worden; Blanchard (1985) argumentierte, dass eher 10<sup>16</sup> Tg wahrscheinlich wären. Dabei ist jedoch ein starker Gradient von etwa 1 µg m<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup> in der Schicht zwischen 20 und 30 m ü.M. zu beachten, der wahrscheinlich durch die Sedimentation großer Teilchen (> 10 µm) hervorgerufen wird (Blanchard u. a., 1984). Deshalb dürfte es sinnvoller sein, die Emission mit einer Referenzhöhe von etwa 30 m ü.M. zu bestimmen. Blanchard u. a. (1984) fanden über dem nördlichen Stillen Ozean (Nähe Hawaii) folgende mittlere Seesalzkonzentrationen (in µg m<sup>-3</sup>) für verschiedene Höhen:

19 m: 22, 30 m: 11, 600 m: 5

Ein ebenso starker Gradient der Seesalzkonzentration wird mit horizontaler Entfernung von der Küstenlinie beobachtet. Bereits nach 400 m sinkt die Konzentration auf 15-40% und nach 1000 m auf weniger als 10% ab (Petrenchuk, 1979). Obwohl bereits Junge (1957) darauf hinwies, dass in 800 m Höhe über Meeresspiegel noch Seesalz gefunden wird und dieser Fakt darauf schließen lässt, dass es auch sub-µm-Seesalzpartikel geben muss (Jaenicke, 1982), wurde deren Existenz – als ein Betrag zu maritimen Wolkenkondensationskernen (CCN) – immer vernachlässigt (Charlson, 1987). Brigg u. a. (1995) haben erstmals einen Zusammenhang zwischen CCN-Anzahl und Windgeschwindigkeit über dem Indischen Ozean nachgewiesen. Erst vor kurzem (Jennings, 2000) wurde die Existenz von sub-µm-Seesalz im Bereich 0,1 bis 0,25 µm an der Station Mace Head an der irischen Westküste nachgewiesen. Im Akkumulationsmode wurden 2,86±0,2 µg m<sup>-3</sup> gemessen. Als Anzahl wurden 64±9 CCN cm<sup>-3</sup> bei Windgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 9 m s<sup>-1</sup> (keine Korrelation) und ein linearer Anstieg von 50 auf 130 CCN zwischen 8 und 16 m s<sup>-1</sup> beobachtet (mittlerer Wert oberhalb 10 m s<sup>-1</sup>: 116±13 CCN)<sup>35</sup>.

Ein starker Jahresgang der Seesalzemission wird als Folge der Variation der Windgeschwindigkeit beobachtet. In der nördlichen Hemisphäre beträgt das Verhältnis Win-

<sup>35</sup> Damit verliert der mit der GAIA-Hypothese verbundene Zusammenhang der biogenen Verursachung von CCN (Sulfat) aus maritimen DMS-Emissionen als Voraussetzung zur Wolkenbildung an Bedeutung. Im Übrigen blieb immer die Frage unbeantwortet, woher stammten CCN in der maritimen Atmosphäre vor der Herausbildung einer oxidativen Atmosphäre.

ter/Sommer 2-3, während es in der südlichen Hemisphäre kleiner als 2 ist (Erickson u. a., 1986).

**Tab. 1.19** Verhältnis der Konzentration von Elementen im Phytoplankton zur Konzentration im Meereswasser (Anreicherungsfaktor  $EF_{\text{phyto}}$ ), nach Bowen (1966) sowie zwischen maritimem Aerosol (Filterprobe) und Meereswasser ( $EF_{\text{sea}}$ ), nach Duce (1995)

Element	$EF_{\text{phyto}}$	$EF_{\text{sea}}$
Fe	87000	10000
Zn	65000	20000
Al	25000	5000
N	19000	
Cu	17000	800
P	15000	
Mn	9400	1000
Cd	910	
Mg	0,59	1
Na	0,14	1
Pb		4000

Mit dem Seesalz wird entsprechend der mittleren chemischen Zusammensetzung des Ozeanwassers (Tab. 1.6) auch die stoffspezifische Emission der Inhaltsstoffe prozentual zur Gesamtemission festgelegt. Dabei darf Seesalz nicht mit maritimem Aerosol verwechselt werden (was sprachlich häufig erfolgt). Seesalz ist die primäre Emission, wohingegen maritimes Aerosol das tatsächliche Aerosol über dem Meer als Gemisch aus Seesalz, kontinentalem Aerosol (Bodenstaub, anthropogenen Komponenten) und sekundärem Aerosol (Sulfat aus DMS-Oxidation) darstellt. Die Hauptkomponenten (Na, K, Mg) werden zu nahezu 100% durch Seesalz repräsentiert. Andere Komponenten (Sulfat, Nitrat, Ammonium, Spurenmetalle) stammen aus weiteren Quellen (*excess*-Komponenten). Halogenide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), die ausschließlich aus dem Seesalz stammen, werden sogar relativ zum Seesalz im Unterschuss gefunden infolge Entgasung als flüchtige Halogenwasserstoffe (HCl, HBr) durch heterogene Reaktionen an der Partikeloberfläche (s. Kap. 4.4.4). Die HCl-Bildung aus Seesalzentgasung wird mit  $7,6 \text{ Tg Cl a}^{-1}$  angegeben; die Bildung von  $\text{ClNO}_2$  wird mit  $0,06 \text{ Tg Cl a}^{-1}$  eingeschätzt (Erickson III u. a., 1999).

Kompliziert wird die Bestimmung der Seesalzemission dadurch, dass im Prozess der Entstehung (Blase  $\rightarrow$  Tropfen  $\rightarrow$  Partikel) auch biogene Bestandteile des Wassers (Phytoplankton) mit ausgetragen werden. Dadurch erfolgt insbesondere eine starke Anreicherung von Spurenmetallen (Tab. 1.19)

### 1.2.2.3 Vulkanismus

Im Kapitel 1.1.2 wurde erläutert, dass vulkanische Exhalationen die Zusammensetzung der frühen Atmosphäre bestimmt hatten. Aus Tab. 1.5 geht die Reihenfolge der Bedeutung vulkanischer gasförmiger Emissionen hervor:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , CO, Cl-Verbindungen,  $\text{H}_2$ . Es werden in geringeren Mengen aber auch reduzierte S-Verbindungen ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) emittiert, s. Tab. 1.29. Daneben werden große Mengen an Asche freigesetzt (Tab. 1.30). Man unterscheidet zwischen Eruptionen unterschiedlicher Stärke und mehr oder weniger kontinuierlichen Exhalationen (Fumarole, heiße Quellen u. a.). Die vulkanische Tätigkeit beginnt mit dem Magmenaufstieg, bei dem die Schmelze einer Aufspaltung in flüssige (Lava) und gasförmige Anteile unterworfen wird. Es erfolgt der Vulkanausbruch (Eruption) der *effusiv* (Ausfließen entgaster Lava), *explosiv* (Ausbruch verdichteter Gase) oder *ejektiv* (Schlacken- und Lavaauswurf) erfolgen kann. Dabei können auch (bei Schlotverstopfungen) große Mengen Ge-

steinsmaterial des Berges selbst in die Luft getragen werden. So wurden beispielsweise beim Ausbruch des Mt. St. Helen am 19.5.1980 etwa 2/3 des Vulkanberges abgesprengt. Nach dem Ausbruch erfolgt eine Inkubationsperiode, d.h. die Wiederherstellung der Ausbruchsbereitschaft, die zwischen Minuten und Jahrtausenden liegen kann. In der nachvulkanischen Tätigkeit können über lange Zeitperioden (kontinuierlich und/oder sporadisch) Gase abgegeben werden. Gegenwärtig zählt man etwa 725 rezente Vulkane auf der festen Erdoberfläche, von denen nur 486 aktiv sind. Katastrophale Vulkaneruptionen zählen nicht nur zu den grössten möglichen Störgrössen für die Atmosphäre sondern stellen auch für die Menschen eine erhebliche Katastrophe dar. Für die letzten 10.000 Jahren nimmt man 1500 grössere Eruptionen an. In den vergangenen 15 Jahren erfolgten durchschnittlich 50 Eruptionen pro Jahr, wobei 12 pro Jahr zu Schäden führten: 29.000 Tote und 3 Mrd. USD (für die letzten 15 Jahre, nach Sinkin und Siebert, 1994).

**Tab. 1.20** SO<sub>2</sub>-Emission einiger Vulkaneruptionen (in Tg S a<sup>-1</sup>), nach Bluth u. a. (1997)

Vulkan	Jahr	Emission
Pinatubo (Indonesien)	1991	10 <sup>a</sup>
El Chichon (Mexiko)	1982	3,5
Nyamuragira (Kongo)	1994	2
St. Helens (USA)	1980	0,5

<sup>a</sup> 9 Tg nach Streets u. a. (2000)

Eine Ermittlung der Emission vulkanischer Spurenstoffe ist äußerst schwierig, da erst in jüngster Zeit umfangreiche Messungen während und kurz nach Vulkaneruptionen (Ätna, Mt. St. Helen, El Chichon, Pinatubo) vorliegen. Das Problem liegt wiederum in der Mittelung spezifischer Emissionen und der statistischen Erfassung von Vulkaneruptionen. Tab. 1.20 zeigt einige der letzten Eruptionen mit den aus Satellitendaten (TOMS) abgeschätzten SO<sub>2</sub>-Emissionen.

Unter Berücksichtigung wesentlich größerer Eruptionen als die des Pinatubo (1991), wie beispielsweise Mt. Agung (1963) und Krakatau (1883), können während einzelner Vulkaneruptionen Emissionen bis zu 100 Tg SO<sub>2</sub>-S auftreten. Die gesamte asiatische, nicht-eruptive SO<sub>2</sub>-Emission wird mit 1,9 Tg SO<sub>2</sub>-S a<sup>-1</sup> angegeben (Arndt u. a., 1997), alleine der Vulkan Sakurajima emittiert kontinuierlich stündlich 30 t SO<sub>2</sub> (im Jahr 0,7 Tg SO<sub>2</sub>-S, d.h. 36 % der gesamten nicht-eruptiven asiatischen Emission), nach Andres und Kasgnoc (1998).

Einen guten Hinweis auf Vulkaneruptionen findet man in Eisbohrkernen. Dort treten deutliche Sulfat-Spitzen auf, die eindeutig Vulkaneruptionen zugeordnet werden können (Legrand, 1995), beispielsweise seit 1750 (Konzentration in ng SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> g<sup>-1</sup>):

*Antarktis (Dome C):*

Tambore (1815)	260	
Mt. Agung (1963)		200
Hintergrund-Konzentration im antarktischen Eis	40-80	

*Arktis (Dye 3):*

Laki (1783)		155
Tambora (1815)	100	
Hintergrund-Konzentration im arktischen Eis <sup>36</sup>	20	

Zwischenzeitlich treten keine oder vernachlässigbare Eruptionen auf, so dass o.g. kontinuierliche vulkanische Aktivitäten eine „Hintergrund“-Emission bilden. Berresheim und Jaeschke (1983) hatten erstmalig auf der Basis eigener und aller vorliegenden Messungen eine globale Abschätzung von 7,5 Tg S a<sup>-1</sup> für SO<sub>2</sub>, etwa 1 Tg S a<sup>-1</sup> für H<sub>2</sub>S und etwa 3 Tg S a<sup>-1</sup> für Sulfat-

<sup>36</sup> Die Sulfat-Konzentration stieg im Eiskern bis 1980 als Folge anthropogener Emissionen auf etwa 80 ng g<sup>-1</sup> an.

S angegeben. Auf der Basis einer 20-Jahresbeobachtung kleiner Eruptionen und einer 400-Jahresauswertung großer Eruptionen haben Stoiber u. a. (1987) sowie Spiro u. a. (1992) 4-5 Tg S a<sup>-1</sup> für Eruptionen < 9 km, 0,6-0,8 Tg S a<sup>-1</sup> für Eruptionen > 9 km Höhe und etwa 3 Tg S a<sup>-1</sup> für nichteruptive Exhalationen angegeben. Die Variation von Angaben zur vulkanischen SO<sub>2</sub>-Emission liegt zwischen 1 und 30 Tg S a<sup>-1</sup> (Tab. 1.22). Warneck (1988) leitet eine Emission von 4,5 Tg S a<sup>-1</sup> auf der Basis des C/S-Verhältnisses in vulkanischen Gasen und Angaben zum C-Fluss bei der Ausbildung von Sedimenten ab. Möller (1983a) hatte argumentiert, dass die über das gesamte Erdzeitalter emittierte S-Menge durch Vulkane nicht größer sein kann als die Gesamtmenge an Schwefel in Sedimenten und gelöstes Sulfat im Ozean (s. Tab. 1.21), woraus sich eine mittlere Emission von 2 Tg S a<sup>-1</sup> über das gesamte Erdzeitalter ableitet.

**Tab. 1.21** S-Gehalt der Erde, nach Migdisov u. a. (1983)

Reservoir	S-Menge (in 10 <sup>21</sup> g S)
Sedimente ( kontinentale Lithosphäre)	6,28
Granite (kontinentale Lithosphäre)	7,79
Basalte (kontinentale Lithosphäre)	8,81
Sedimente (Ozean)	0,31
Kern (maritime Lithosphäre)	2,27
Meereswasser (gelöst als Sulfat)	1,26
gesamt	26,72

**Tab. 1.22** Angaben zur vulkanischen SO<sub>2</sub>-Emission (in Tg S a<sup>-1</sup>)

niedrige Emissionen (< 5)		hohe Emissionen (≥ 5)	
0,75	Kellog u. a. (1972)	17	Bartels (1972)
2	Friend (1973)	5	Stoiber und Jepsen (1973)
3,75	Cadle (1973)	23,5	Naughton u. a. (1975)
3	Granat u. a. (1976)	20-30	Cadle (1980)
2,5	Cullis und Hirschler (1980)	15	Várhelyi und Gravenhorst (1981)
2	Möller (1983)	7,5	Berresheim und Jaeschke (1983)
4,5	Warneck (1988)	9,3	Stoiber u. a. (1987)
		25	Lambert u. a. (1988)
		9,6	Spiro u. a. (1992)
		20	Graf u. a. (1997)
		7	Chin und Jacob (1997)
		≥ 6,5	Andres und Kasgnoc (1998)

Die in Tab. 1.22 zusammengefassten verschiedenen Angaben zur vulkanischen SO<sub>2</sub>-Emission könnten dazu verleiten, einen „Mittelwert“ zu bilden<sup>37</sup>. Die bemerkenswerte Aufteilung der Angaben in drei Gruppen mit kleiner (≤ 2), mittlerer (5±2) und großer (≥ 10) Emission beruht auf der Schwierigkeit, langfristige Mittelwerte aus eruptiven und nichteruptiven Aktivitäten zu gewinnen. Es macht aus der Sicht des Autors keinen Sinn, einen Jahresmittelwert für eruptive Vulkanemissionen anzugeben. Wie bereits erwähnt, kann diese ereignisbezogene Emission zwischen 5-100 Tg S a<sup>-1</sup> liegen.

Die neueste Angabe von Andres und Kasgnoc (1998) basiert auf einer Auswertung der Vulkanaktivitäten zwischen 1970 und 1997 mit einer mittleren Emission (als Minimum) von 6,5 Tg S a<sup>-1</sup>. Andere S-Komponenten erhöhen diesen Wert auf 10,4 Tg S a<sup>-1</sup>. Andres und Kasgnoc (1998) geben für 94 kontinuierlich emittierende Vulkane spezifische Emissionen

<sup>37</sup> An diesem Beispiel soll nachdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es keine *Demokratie* in der Wissenschaft, sondern entweder *falsche* oder *richtige* Werte gibt.

von 2,6 (Mt. Martin) bis 4000 (Ätna) sowie für sporadisch emittierende Vulkane eine Spanne von 1,7 (Ugashik-Peulik) bis 97000 (Popocatepetl) an (in  $10^6 \text{ g d}^{-1}$ ). Die Angaben für andere S-Emissionen (neben  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  wurden weitere 12 verschiedene Spezies in Vulkanexhalationen gefunden:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{BiS}$ ) basieren auf folgenden S-Massenverhältnissen zwischen S-Spezies/ $\text{SO}_2$  (Andres und Kasgnos, 1998):

12 S-Spezies	0,25
$\text{H}_2\text{S}$	0,21
$\text{CS}_2$	0,022
$\text{COS}$	0,022
$\text{SO}_4^{2-}$	0,034
Partikel-S	0,006

Eine wichtige Emission von Vulkanen betrifft Partikel. Auch hier schwanken die Angaben beträchtlich (Tab. 1.30). Tab. 1.23 gibt die Zusammensetzung von atmosphärischen Staubproben und der Asche (nicht in die Atmosphäre freigesetzte vulkanische Materie) bei der Eruption des Mt. Helen an. Gegenüber der Vulkanasche treten dabei im Staub lediglich bei S und Pb signifikant erhöhte Anreicherungsfaktoren (EF) auf, die darauf hinweisen, dass beide Elemente im wesentlichen andere Quellen als Vulkaneruptionen haben

Cadle (1975) gibt globale Emissionen für HCl und HF in der Größe von 0,75 bzw. 0,038  $\text{Tg a}^{-1}$  an. Bickle (1994) gibt eine vulkanische Emission von  $\text{CO}_2$  zwischen 200-500  $\text{Tg C a}^{-1}$  an.

**Tab. 1.23** Zusammensetzung von Staubproben und Asche der Eruption des Mt. St. Helen am 19.5.1980, nach Schlesinger (1997)

Komponente	Staub (in %)	Asche (in %)	EF (Staub/Asche)
$\text{SiO}_2$	65,0	65,0	1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,7	4,81	1,4
$\text{CaO}$	3,2	4,94	0,6
$\text{K}_2\text{O}$	2,0	1,47	1,4
$\text{TiO}_2$	0,52	0,69	0,8
$\text{MnO}_2$	0,054	0,077	0,7
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	0,17	-
S	0,322	0,094	3,4
Cl	0,119	0,066	1,8
Sr	0,0285	0,046	0,6
Zr	0,0142	0,017	0,8
Cu	0,0061	0,0036	1,7
Pb	0,0036	0,00087	4,1
Zn	0,0035	0,0053	0,7

#### 1.2.2.4 Biomasseverbrennung

Die globale Bedeutung der Biomasseverbrennung für die Luftchemie und das Klima ist prinzipiell klar (Crutzen und Andreae, 1990), jedoch bedarf es noch weiterer Untersuchungen, um die Emissionen zu quantifizieren. Es ist schwierig, eine *natürliche* Biomasseverbrennung einzugrenzen, da diese ausschließlich eine Folge von Blitzeinschlägen, Meteoriteneinschlägen und Vulkaneruptionen mit Brandfolge ist. So wird der riesige Waldbrand im Jahr 1908 in Sibirien als Folge des Tunguska-Meteoriten (30.6.1908) gesehen (Legrand u. a., 1995). Häufig wird daher eine Unterscheidung zwischen gegenwärtiger und vorindustrieller Biomasseverbrennung gemacht und dabei lediglich eine Proportionalität zur Weltbevölkerung angesetzt

(Schlesinger, 1997; Galloway u. a., 1995). Wie einleitend bemerkt, werden Brände nahezu ausschließlich vom Menschen verursacht. Neben fahrlässiger und absichtlicher Brandstiftung, wobei erhebliche Mengen an Busch- und Baummaterial verbrennen können, ist die Brandrodung und das alljährliche Abbrennen der Pflanzendecke von Savannen und Steppen zu berücksichtigen. Es wird davon ausgegangen, dass der gesamte Jahreszuwachs dabei verbrannt wird. In der Literatur werden diese Kategorien unterschiedlich bezeichnet, generell wird von Biomasseverbrennung (*biomass burning*) gesprochen, aber auch von Waldbränden (*forest fires*) und Verbrennung landwirtschaftlicher Produkte (*agricultural burning*). Formal muss zur Biomasseverbrennung auch Holzkohleverbrennung (*charcoal burning*), das Abbrennen von Brennholz (*wood burning*) und die Verbrennung landwirtschaftlicher Abfälle (*waste burning*) gerechnet werden. Obgleich dieses Kapitel *Biomasseverbrennung* unter dem Kapitel *natürliche Emissionen* steht, sollte man sich bewusst sein, dass es sich um anthropogene Emissionen handelt. Cachier (1998) rechnet 90% der Biomasseverbrennung zu anthropogenen Emissionen. 80% der Biomasseverbrennung erfolgt in der intertropischen Zone mit 45% Savannen-Bränden. Damit ist 50% der Biomasseverbrennung auf Afrika konzentriert. Boreale Waldbrände tragen nur wenige Prozente zur globalen Emission bei (Cachier, 1998).

Die Verbrennung führt zur direkten Emission von reaktiven (NMVOC, NO, SO<sub>2</sub>) und nichtreaktiven (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) Gasen sowie Partikeln. Die Zusammensetzung der Emission hängt wesentlich von der Zusammensetzung des Brennstoffes und der physikalischen Charakteristik des Brennprozesses ab. Natürliche Brände sind Schwelbrände unter Sauerstoffmangel und liefern daher neben den vollständigen Oxidationsprodukten CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO große Mengen an unvollständig verbrannten Stoffen, wie organischen Kohlenstoff (OC) und elementaren/graphitischen Kohlenstoff (EC/BC), CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NMVOC und viele andere Substanzen. Zur Bestimmung von Emissionsfaktoren wurden häufig Laborexperimente (kontrollierte Verbrennung verschiedener Biomasse) genutzt, s. Tab. 1.24.

**Tab. 1.24** Emissionsfaktoren der Biomasseverbrennung (in % des C-Brennstoffgehalts), nach Levine u. a. (1993)

Stoff	Mittelwert	Bereich	X/CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	82,6	50-99	1
CO	5,7	2,8-11,2	5-11
CH <sub>4</sub>	0,4	0,1-0,9	0,3-1,2
NMVOC	1,2	0,1-3,2	0,4-1,2
Asche	5,0	0,7-22,3	

Das Verhältnis X/CO<sub>2</sub> (X steht für den gesuchten, bei der Verbrennung gebildeten Stoff) wird oftmals benutzt, um der Einfachheit halber von der Messung einer Komponente (hier CO<sub>2</sub>) auf die Emission anderer Komponenten zu schließen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert verschieden ist für unterschiedliche Biomasse, beispielsweise beträgt das Verhältnis CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 0,3 für Savanne und 1,2 für Wald (Levine u. a., 1993).

Gegenwärtig werden jährlich 6000-9000 Tg Trockensubstanz verbrannt mit einer seit den letzten 200 Jahren ansteigenden Tendenz (Dignon, 1995). Die Unsicherheit dieser Angabe ist hoch, nach Angaben verschiedener Autoren liegt der Wert zwischen 4000-12000 Tg a<sup>-1</sup> (Tab. 1.25).

**Tab. 1.25** Globale Abschätzung verbrannter Biomasse und C-Freisetzung

Quelle	verbrannte Biomasse (Tg Trockenmasse a <sup>-1</sup> ) Dignon (1995)		C-Freisetzung (Tg C a <sup>-1</sup> )	
			Dignon (1995)	Malingreau und Zhuang (1998)
Tropischer Wald	1230	(1230-2430) <sup>a</sup>	550-1090	570
Savanne	3470	(1190-3690) <sup>a</sup>	540-1660	1660
Borealer Wald	520	(280-1620) <sup>a</sup>	130-230	130
Brennholz	1880	(620-1880) <sup>a</sup>	280-850	640
Holzkohle	-	(21) <sup>a</sup>	30	30
landwirtschaftliche Abfälle	1360	(280-2020) <sup>a</sup>	300	910
Tundra	4	(-)	2	-
gesamt	7660	(3625-11665) <sup>a</sup>	1800-4740	3940

<sup>a</sup> Variation nach Angaben verschiedener Autoren s. in Malingreau und Zhuang (1998)

Ein großer Teil des freigesetzten CO<sub>2</sub> wird allerdings wieder im Verlaufe der nächsten Jahre (bei Savannen im nächsten Jahr) in Biomasse eingebaut, so dass es sich um einen Kreislauf handelt. Eine sich irreversibel ändernde Landnutzung (Brandrodung des Waldes) führt aber zu einer Netto-Emission. Andreae (1991) gibt an, dass die Biomasseverbrennung zu 25% zum anthropogenen Treibhauseffekt beiträgt.

**Tab. 1.26** Emissionsfaktoren f für BC (*black carbon*)<sup>a</sup> und OC (*organic carbon*) in g C-Aerosol/ kg C-Brennstoff, nach Cachier (1998)

Brennstoff bzw. Prozess	f-BC	f-OC
Holzkohleproduktion	3,5	45
Holzkohleverbrennung	2	7
Dung-Verbrennung	2	25
Brennholz-Verbrennung	2,5	11
Waldbrände	1,5	13
Gras-Verbrennung	0,8	6

<sup>a</sup> Der Begriff Ruß (*soot*) ist uneindeutig. Aerosol enthält eine organische Fraktion (OC *organic carbon*) und eine elementare oder graphitische Kohlenstofffraktion (EC *elemental carbon*). Anstelle von EC sollte besser die Bezeichnung BC (*black carbon*) verwendet werden, da nicht der gesamte Kohlenstoff, welcher zum EC gerechnet wird, elementar vorliegt (Cachier 1998)

Bei der Biomasseverbrennung werden zahlreiche weitere Gase und Partikel freigesetzt (Tab. 1.27). Legrand u. a. (1995) fanden im grönländischen Eisbohrkern der letzten 80 Jahre eine gute Korrelation zwischen dem Flächenausmass kanadischer Waldbrände und dem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gehalt. Gleichzeitig erfolgte eine Anreicherung an Formiat, Oxalat, Azetat und Gluconat. Singh und Zimmermann (1992) geben eine höhere NMVOC-Emission mit 46 Tg a<sup>-1</sup> an (vgl. Tab. 1.27) mit folgendem NMVOC-Split (in %):

Alkane	20-35	(43-69% Äthan, 21-44% Propan)
Alkene	45	(45-59% Äthylen, 25-28% Propylen)
Alkine (Ethin)	1-10	
Aromaten	13	(58-64% Benzol, 25-29% Toluol)
oxygenierte NMVOC	5-10	(52-72% Furan, 19-36% 2-Methylfuran)

Weitere Komponenten sind bei der Biomasseverbrennung gefunden worden: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Lee u. a., 1997), CH<sub>3</sub>Br mit 0,01-0,05 Tg a<sup>-1</sup> (Mano und Andreae, 1994), HCN und CHCN (Malingreau und Zhuang, 1998), mehr als 80 verschiedene NMVOC (Smith u. a., 1992; Simoneit u. a., 1995), PAH's (Ballentine u. a., 1996).

**Tab. 1.27** Abschätzung der globalen Emissionen durch Biomasseverbrennung (in Tg a<sup>-1</sup>), nach Dignon (1995)

Komponente	Dignon (1995)	Malingreau und Zhuang (1998)
C-CO <sub>2</sub>	1800-4740	3500
C-CO	350	350
C-CH <sub>4</sub>	38 <sup>c</sup>	-
C-NMVOG	24	38
N-N <sub>2</sub> O	0,8	0,8
N-NO	9	8,5
N-NH <sub>3</sub>	5,3	5,3
S-SO <sub>2</sub>	2,2	2,8
S-COS	0,09	0,09
Cl-CH <sub>3</sub> Cl	-	0,51
H <sub>2</sub>	-	19
OC (Partikel) <sup>a</sup>	60-80	69
BC (Partikel) <sup>a</sup>	7-10	19
Aerosol, insgesamt <sup>b</sup>	100-200	104

<sup>a</sup> basiert auf Emissionsfaktoren nach Tab.1. 25 und der Angabe über gesamte verbrannte Trockenmasse (50% Gras und 50% Wald)

<sup>b</sup> vgl. auch Tab. 1.30

<sup>c</sup> Levine u. a. (1993) geben 51,9 Tg CH<sub>4</sub> a<sup>-1</sup> an (entspricht 40 Tg C)

Die NO-Emission durch Biomasseverbrennung in Bezug auf die vorindustrielle Zeit wird auf 0,8 Tg NO-N a<sup>-1</sup> geschätzt (Galloway u. a., 1995). Dieser Wert ist im Vergleich zur gegenwärtigen Abschätzung (Tab. 1.27) konsistent mit der weiter oben gemachten Angabe, dass 90% der Biomasseverbrennung durch den Menschen verursacht werden. Es ist daher plausibel, eine vorindustrielle Emission infolge Biomasseverbrennung von 10% der in Tab. 1.27 aufgeführten Werte anzunehmen. Rudolph (1995) gibt eine globale Ethan-Emission als Folge von Biomasseverbrennung von 6 Tg C a<sup>-1</sup> an.

### 1.2.2.5 Gewitter

Eine bedeutende natürliche NO-Quelle stellen Gewitter dar, bei denen analog zur NO-Bildung bei Hochtemperaturprozessen (s. Kap. 7.3.2.2) aus den Luftbestandteilen N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Stickstoffmonoxid gebildet wird. Viele Jahre hatte man angenommen, dass Gewitter eine Hauptquelle fixierten N seien (von Liebig, 1827). Die Unsicherheiten sind erheblich wegen der Unbestimmtheit der spezifischen Emission pro Blitz (abhängig von der Energie und Länge des Blitzes) und der Anzahl der Blitze in Raum und Zeit. Neuerdings werden Blitze über das globale Satellitenüberwachungssystem registriert. Angaben zwischen 2-90 Tg N a<sup>-1</sup> finden sich in der Literatur (siehe in Logan, 1983), die zumeist überschätzt sind. Logan (1983) gibt daher einen wahrscheinlichen Bereich von 1-20 Tg N a<sup>-1</sup> an. Eine neuere hohe Abschätzung (100 Tg N a<sup>-1</sup> nach Liaw u. a., 1990) wird von Galloway u. a. (1995) als unrealistisch angesehen; sie geben 3-5 Tg N a<sup>-1</sup> an. Neuere Abschätzungen im Rahmen des GEIA-Projektes<sup>38</sup> werden von Pickering u. a. (1997) mit 5 (2-10) und von Price u. a. (1997) mit 12,2 (5-25) angegeben.

<sup>38</sup> Global Emission Inventory Analysis, eine IGAC-Aktivität (international global atmospheric chemistry programme)

### 1.2.3 Sekundäre Quellen

Sekundäre Quellen eines atmosphärischen Spurenstoffes sind chemische Umwandlungen anderer primär emittierter Substanzen in der Atmosphäre, die ihn als Produkt bilden. Unter sekundären Quellen können auch chemische Umwandlungen, die nicht in der Atmosphäre, sondern an der Erdoberfläche (Boden, Wasser) ablaufen, aufgefasst werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Emissionen bei Bodenmessungen im Sinne primärer Emissionen erfasst werden. Die Frage bezüglich der Entstehung ist dann die nach der primären biogenen Emission und den physikalisch-chemischen Umgebungsbedingungen, die vor Entweichen in die Luft eine Umwandlung ermöglichen. Dazu sind überwiegend Oxidationsprozesse zu rechnen, wobei reduzierte Schwefelverbindungen und NO oxidiert werden. Tab. 1.28 fasst einige Prozesse und globale sekundäre Quellen zusammen. Man sieht, dass sekundäre Prozesse bedeutend sind bei der Stoffbilanz von S-Verbindungen. Bezüglich der Aerosolpartikel muss beachtet werden, dass mengenmäßige Vergleiche nicht viel Information für eine Bewertung hinsichtlich Toxizität, Klimawirksamkeit und Beitrag zu Wolkenkondensationskernen bringen. Sekundär gebildetes Sulfat ist grundsätzlich sauer, d.h. äquimolar wurde  $H^+$  gebildet, wohingegen primär emittiertes Sulfat eine (neutrale) mineralische Substanz ist. Von größter Bedeutung sind aber die sekundäre HCHO- (aus der  $CH_4$ -Oxidation) und CO-Bildung (aus der VOC-Oxidation) für die globale Ozonbildung (s. Kap. 7.3.4.10) und der Beitrag von CO und VOC zur  $CO_2$ -Bilanz der Atmosphäre. Diese Prozesse müssen bei Maßnahmen zur  $CO_2$ -Begrenzung (Treibhauseffekt) berücksichtigt werden (Kap. 7.1.3.3).

**Tab. 1.28** Globale sekundäre Emissionen (in  $Tg\ a^{-1}$ )

Komponente	Prozess	sekundäre Emission	primäre Emission <sup>a</sup>
N-NO	NH <sub>3</sub> -Oxidation	< 1	70
N-NO	N <sub>2</sub> O-Oxidation	< 1	
C-CO	VOC-Oxidation	700-2400 <sup>c</sup>	1100
C-CO <sub>2</sub>	CO- und VOC-Oxidation	2000-4000 (?)	11000
C-CH <sub>4</sub>	NMVOC-Oxidation	(?)	420
S-SO <sub>2</sub>	Oxidation red. S-Verbindungen	5-20	80
S-COS	CS <sub>2</sub> -Oxidation	0,6	0,4
S-Sulfat <sup>c</sup>	SO <sub>2</sub> -Oxidation	50	100 <sup>b</sup>
Aerosol <sup>d</sup>	<i>gas-to-particle-conversion</i>	200	>3000

<sup>a</sup> natürlich und anthropogen (aus Daten der Tab. 1.54, 1.55, 1.59 und 7.23)

<sup>b</sup> Seesalz-Anteil nur für Wolkenniveau

<sup>c</sup> Aerosol und gelöst in Hydrometeoren

<sup>d</sup> Gesamtmasse, vgl. a. Tab. 1.30

<sup>e</sup> alleine 362 aus der  $CH_4$ -Oxidation nach Lelieveld u.a. (1998)

### 1.1.8 Zusammenfassung globaler Emissionen

Globale Emissionen werden nach zwei Methoden ermittelt, einmal durch Extrapolation spezifischer Emissionen und Verwendung von Angaben zur globalen Verteilung spezifischer Quellen (beispielsweise Wälder) und zum zweiten als Differenz aus dem globalen Budget, d.h. der Kenntnis der anthropogenen Emission und globalen Deposition. Letztere Größe beruht wiederum auf Messwerten, die i.a. von lokalen Werten global extrapoliert werden. Selten werden Bereiche der Unsicherheit angegeben. Oftmals werden Emissionen nur der Größenordnung nach bestimmt. Doch immer wieder täuschen „genaue“ Zahlenangaben (die ein Ergebnis numerischer Umrechnungen sind) eine hohe Zuverlässigkeit vor. In den Tab. 1.29 bis 1.31 sind

die wahrscheinlichen Werte bisher bekannter Angaben globaler natürlicher Emissionen zusammengestellt.

**Tab. 1.29** Zusammenfassende Schätzung globaler natürlicher Emissionen von Spurenstoffen (in Tg Element a<sup>-1</sup>), reduzierte Schwefelverbindungen leicht modifiziert nach Watts (2000)

Quelle	NH <sub>3</sub>	NO	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Ozean (Gase)	10-15	-	2	- <sup>e</sup>
Feuchtgebiete	-	-	-	-
nat. Böden und Pflanzen	3-5	4-8	8-10	- <sup>e</sup>
Wildtiere	1-3	-	-	-
Biomasseverbrennung <sup>a</sup>	5-7	9	1	3500
Bodenstaub	-	-	-	-
Seesalz	-	-	-	-
Vulkanismus	-	-	-	-
Gewitter	-	4	-	-
sekundäre Quellen	-	1-2	-	-
gesamt (primäre Quellen)	25(±5)	20(±2)	10(±3)	3500 <sup>e</sup>

Quelle	DMS	CS <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ozean (Gase)	15-25	0,2	-	0,25	1,8	-
Feuchtgebiete	≤ 0,5	0,02	-	0,03	0,7	-
nat. Böden und Pflanzen	2-3	0,07	-	0,02	0,8	-
Wildtiere	-	-	-	-	-	-
Biomasseverbrennung <sup>a</sup>	-	-	2-3	0,07	?	-
Bodenstaub	-	-	-	-	-	3-30
Seesalz	-	-	-	-	-	300-800 <sup>b</sup>
Vulkanismus	-	< 0,2	5-10	0,2	1-3	1-3
Gewitter	-	-	-	-	-	-
sekundäre Quellen	-	-	5-20	0,6	-	5-20
gesamt (primäre Quellen)	25(±5)	0,3(±0,1)	12(±6)	0,4(±0,1)	4,5(±1)	70(±30) <sup>d</sup>

Quelle	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> Alkane	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> Alkene	Terpene	sonst. NMVOC
Ozean (Gase)	20-100	10	< 1 (?)	1	-	?
Feuchtgebiete	-	125	-	-	-	-
nat. Böden und Pflanzen	100	-	?	3	300-1000	3-5
Wildtiere	-	4	-	-	-	2
Biomasseverbrennung <sup>a</sup>	300-350	40	6	15	-	10-20
Bodenstaub	-	-	-	-	-	-
Seesalz	-	-	-	-	-	-
Vulkanismus	-	-	10 <sup>c</sup>	-	-	-
Gewitter	-	-	-	-	-	-
sekundäre Quellen	700-2400	-	-	-	-	-
gesamt (primäre Quellen)	450 (±100)	150 (±30)	15 (±5)	20 (±10)	600 (±300)	20 (±10)

<sup>a</sup> einschließlich anthropogener Anteil (s. Kommentar im Text)

<sup>b</sup> 50 Tg bis in Höhe Wolkenniveau (Möller, 1995)

<sup>c</sup> Erdentgasung

<sup>d</sup> Höhe Wolkenniveau

<sup>e</sup> Nettoemission, d.h. biosphärische Produktion durch Atmung (ca 120.000 Tg) = biosphärische Fixierung durch Photosynthese

**Tab. 1.30** Globale natürliche Emission von Aerosolpartikeln (in Tg a<sup>-1</sup>)

Quelle	Peterson und Junge (1971)	Pueschel (1995)	Jonas u. a. (1995)
<i>primäre Emissionen</i>			
Seesalz	1000	300-2000	1300
Bodenstaub	500	100-500	1500
Vulkanismus	25	25-300	33
organische Partikel/Bioaerosol	-	-	50
Meteoriten	10	0-10	-
<i>sekundäre Emissionen</i>			
Sulfat von SO <sub>2</sub>		105-420	12
Sulfat von H <sub>2</sub> S	244	16-32	
Sulfat von DMS		9	90
Nitrat von NO	75	74-700	22
Ammonium von NH <sub>3</sub>	-	269	-
organische Kondensate	75	15-200	55
gesamt primäre Emissionen	1500	425-2800	2900
gesamt sekundäre Emissionen	400	480-1600	180
gesamt	1900	900-4400	3080

**Tab. 1.31** Verteilung natürlicher Quellanteile an der Emission von Metallen (in %), nach Nriagu und Pacyna (1988) sowie natürliche globale Gesamtemission (in kt a<sup>-1</sup>), nach Nriagu (1989)

Element <sup>c</sup>	Bodenstaub	Vulkanismus	Biomasse-verbrennung	Seesalz	Gesamtemission
Cr	50				4,5-82,8
Mn	50		30-50		51,2-582,2
V	50				1,6-54,2
Ca	20-30	20-40		< 10	
Mo	20-30		50		0,1-5,8
Ni	20-30	20-40		< 10	2,9-56,8
Pb	20-30	20-40	30-50		0,9-23,5
Sb	20-30	20-40			0,1-5,8
Zn	20-30		30-50	< 10	4,0-85,9
Cd	20-30	40-50		< 10	0,1-3,9
Hg <sup>a</sup>		40-50	50		0-4,9
As <sup>a</sup>		20-40	30-50	< 10	1,1-23,5
Cr		20-40			4,5-82,8
Se <sup>a</sup>			50		0,7-18,1
Co					0,6-3,9
Cu					2,2-53,8
gesamt					96-1012 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> auch von gasförmigen Vorläufern<sup>b</sup> davon 50% Mn<sup>c</sup> Al und Fe sind die absolut dominierenden Metalle mit 49000 bzw. 28000 kt a<sup>-1</sup> (70% Bodenstaub und 30% Vulkanismus) nach Lantzy und MacKenzie (1979)

### 1.3 Belastete Luft

Die Begriffe *rein* (unbelastet bzw. unverschmutzt) und *belastet* (unrein bzw. verschmutzt) bedürfen einer Erläuterung, da kein einheitlicher Sprachgebrauch existiert. Die Bezeichnung reine Luft (*remote air*<sup>39</sup>) wird häufig verwendet, um Luft weit entfernt von anthropogenen Ballungsgebieten (unbelastete Atmosphäre) zu charakterisieren. In diesem Buch ist unter reiner Luft grundsätzlich der Zustand bezeichnet, der unbeeinflusst vom Menschen ist. Mit guter Annäherung kann man diesen – allerdings nicht bezogen auf eine lokale Skala – als den Zustand vor 1850 bezeichnen. Allerdings wird diese Eingrenzung sofort fragwürdig, wenn die bereits seit 2000 Jahren stattfindenden erheblichen Eingriffe des Menschen in die kontinentale Landnutzung und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die sich verändernde Biosphäre-Atmosphäre-Wechselwirkung Berücksichtigung finden würden. Eine reine, also ausschließlich durch natürliche Prozesse bestimmte Luftzusammensetzung kann durchaus als *belastet* im Sinne hoher Konzentrationen einzelner Spurenstoffe bezeichnet werden (z.B. ein Tropenwald bezüglich der NO-Emission, ein Waldbrand oder ein Gebiet mit vulkanischer Aktivität). Wir wollen hier den Begriff *belastete Luft* (*polluted air*) ausschließlich für eine vom Menschen beeinflusste Luft verwenden. In der heutigen Zeit gibt es nirgends auf der Erde mehr reine Luft in dem hier definierten Sinn. Allerdings muss man sich der niedrigen Konzentrationen an anthropogenen Beimengungen in der Luft bewusst sein (in %):

0,01	CO <sub>2</sub>
0,0001	CH <sub>4</sub>
0,0001	Summe aller anderen Spurenstoffe,

d.h. die (trockene) Luft ist zu 99,99 % „rein“ und sogar zu 99,9999%, wenn als „Verschmutzungen“ lediglich alle anderen Stoffe außer CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> betrachtet werden.

Die reine Luft ist daher ein (zumeist sehr schwer zu quantifizierender) Referenzzustand, der uns, ausgehend vom tatsächlichen Belastungszustand der Luft, die Abweichung und damit den anthropogenen Einfluss zu quantifizieren ermöglicht. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die natürlichen Quellen und Prozesse, welche die Zusammensetzung der reinen Luft bestimmen, nicht konstant sind, sondern Variationen über unterschiedliche Zeitskalen aufweisen und möglicherweise auch Trends unterliegen. Man kann deshalb nur von der tatsächlichen Luftzusammensetzung ausgehen und diese bezüglich ihres Wirkungspotenzials, ihrer Variationen und Trends analysieren. Das „natürliche System“ ist seit langem vom Menschen verändert worden und kann nicht mehr zurückgeführt werden auf seinen Referenzzustand (der letztlich zeitlich vor Existenz der Menschheit zu definieren wäre). Die entscheidende Frage bleibt, welche Systemparameter erlauben eine Existenz der Menschheit unter welchen Bedingungen.

Ziel dieses Kapitels ist es, die anthropogenen Aktivitäten, welche zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Luft führen, zu charakterisieren. Auf technische Aspekte der *Emissionsprozesse* wird kurz in Kap. 7.2 (Luftreinhaltung) eingegangen. Die Herkunft und Quellen ausgewählter Spurenstoffe (SO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wird ausführlich bei deren Charakterisierung im Kap. 7.3 erläutert.

Ein Verständnis zur Einschätzung der belasteten Luft basiert auf den Problemen, die sich aus einer veränderten Luftchemie ergeben. Nun ist eigentlich nicht die Konzentration (Belastung) eines Spurenstoffes in der Luft das *Problem*, sondern die sich daraus möglicherweise ergebende Wirkung und (bzw. überhaupt erst) deren Folgen (vgl. Abb. E.2). In diesem Zu-

<sup>39</sup> In der englischen Sprache wird daneben der Begriff *clean air* (saubere Luft) verwendet, um die Zielsetzung der Luftreinhaltung (*air pollution control*) nämlich die Veränderung der belasteten Luft (*polluted air*) in saubere (gereinigte) Luft zu charakterisieren.

sammenhang muss der Begriff *Belastbarkeit* genannt werden. Die bestehenden verschiedenen Definitionen für Belastbarkeit, beispielsweise als die Befähigung des Systems, einen bestimmten Grad von Einfluss oder Veränderung zu tolerieren, ohne dass seine systemimmanenten Strukturen und Funktionen nachteilig verändert werden (Guderian, 1977; Guderian und Braun, 1995), helfen wenig weiter, da derartige Definitionen<sup>40</sup> wiederum andere Definitionen nach sich ziehen (Was ist eine nachteilige Änderung? Was ist systemimmanent?) und somit eine Quantifizierung sehr schwierig machen. Die Komplexität des Systems Atmosphäre, seine Wechselwirkung mit der Biosphäre und globale Einbindung in die gesamte Ökosphäre machen es so außerordentlich schwer, die anthropogen induzierte Störung und Modifikation des *Systems* zu erfassen und zu bewerten.

Die uns gegenwärtig beschäftigenden atmosphärischen Probleme (Tab. 1.32) sind zweifellos (es handelt sich hierbei um keine Rangfolge – denn eine solche ist nach Meinung des Autors nicht generell aufstellbar):

- *Troposphärisches Ozon*, d.h. die Änderung (Zunahme) des Oxidationspotenzials (auch Oxidationskapazität genannt, oft mit der OH-Radikalkonzentration gleichgesetzt)<sup>41</sup>. Während die anorganisch-chemischen Gasreaktionen der Ozonchemie gut verstanden sind, gibt es noch offene Fragen beim oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Insbesondere Aromaten, heterogene Prozesse (Gas-Tropfen, Gas-Aerosol-Wechselwirkung) und Flüssigphasenreaktionen (Wolkenchemie) werden im Ozonbudget bisher nicht oder unzureichend berücksichtigt, da sie z.T. noch unerforscht sind. Die Rolle biogener NMVOC-Emissionen im Ozonbudget ist auch noch weitgehend unklar. Neben Ozon muss weiteren Oxidantien verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden, beispielsweise dem Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), s. Möller (1999a).
- *Atmosphärische Azidität* (saure Deposition): War das Phänomen „saurer Regen“ vor 30 Jahren durch die stark ansteigenden Emissionen von SO<sub>2</sub> und NO (Säurebildner) in Westeuropa und Nordamerika bedingt, so verschiebt sich dieses Problem regional nach Asien (insbesondere China). In Europa ist infolge der Möglichkeit eines Überschusses an Basen (NH<sub>3</sub>) und einer eventuellen Alkalisierung eine Neubewertung der Azidität erforderlich (Möller, 1999b).
- *Treibhausgase* (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> u. a.) werden zunehmend emittiert bzw. (auch) sekundär gebildet (CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und führen zweifellos zu einer Erwärmung der Atmosphäre. Das Problem liegt in der technologisch bedingten Nichtvermeidbarkeit der CO<sub>2</sub>-Bildung bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe und deren Veredlungsprodukte sowie in der biogen bedingten Emission von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O aus der Landwirtschaft (also Nahrungsproduktion), die bisher auch nicht erfolgreich eingedämmt werden konnte (z.B. durch Arten- und Bewirtschaftungswechsel).
- *Aerosole*, insbesondere Sulfataerosole führen zu einer *Abkühlung der Atmosphäre* und „verdecken“ den Treibhauseffekt, wirken im Unterschied zum globalen CO<sub>2</sub> aber regional (Charlson und Heintzenberg, 1995). Hierbei ergibt sich das Problem der regionalen Verschiebung besonders stark, da in Asien die SO<sub>2</sub>-Emission und damit der Aerosolgehalt

<sup>40</sup> Diese Definition entspricht dem Konzept des *critical load*. Zumeist wird darunter ein maximaler lokalspezifischer Wert der Deposition (vgl. Kap. 3) verstanden. Weil oftmals die tatsächlichen Depositionen höher liegen und der „kritische Wert“ nicht wirklich genau bekannt ist, werden aus umweltpolitischen Gründen (höherliegende) Zielgrößen (*critical targets*) aufgestellt, um eine realistische Luftreinhaltung zu ermöglichen.

<sup>41</sup> Es gibt meines Erachtens noch keine allgemeine und auch durchgängig physikalisch sinnvolle Definition, obwohl es dazu ausreichend Literatur gibt (z.B. Becker 1999), vgl. a. Kap. 4.1.7.3.

zweifellos noch steigen werden (und zu einer „Verdeckung“ des gleichfalls steigenden Erwärmungspotenzials durch Treibhausgase führt) aber andererseits durch Rauchgasentschwefelung der Sulfatgehalt über Europa und Nordamerika wahrscheinlich spürbar gesunken ist und weiter sinken wird und somit der Netto-Treibhauseffekt zum Bruttoeffekt wird (die Verweilzeit von Aerosolpartikeln beträgt ca. 1 Woche, die der entscheidenden Treibhausgase > 40 Jahre).

- *Aerosole* stellen aber auch zunehmend eine Gefahr für die menschliche Gesundheit dar. Noch in Diskussion ist, ob eine mechanische Partikelwirkung und/oder eine stoffspezifische toxikologische Wirkung entscheidend ist. Wir wissen, dass etwa 1/3 des atmosphärischen Aerosols aus noch unbekanntem Substanzen besteht, überwiegend organischen und biogenen Komponenten. Über die chemische Zusammensetzung der Partikel  $\leq 0,1 \mu\text{m}$  ist fast nichts bekannt. Zweifellos wird es sich stets um ein gemischtes Substrat aus natürlichen und anthropogenen Vorläufern handeln. Nahezu völlig unbekannt ist der Einfluss von Maßnahmen der Luftreinhaltung (Abluftfilter, Rauchgaswäsche u. a.) auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Aerosols.
- Abnahme des *stratosphärischen Ozons* durch in die Troposphäre emittierte langlebige Spurengase (in erster Linie Chlorfluorkohlenwasserstoffe und  $\text{N}_2\text{O}$ ); neben dem Hauptproblem, der Zunahme der Intensität kurzwelliger Strahlung (UV-B), die schädigend für den Menschen und die Biosphäre ist, treten für die Atmosphäre selbst (Photochemie, Temperaturverteilung) noch unzureichend beschriebene Effekte auf.

**Tab. 1.32** Atmosphärische Umweltprobleme

Änderung (Ursache)	Eigenschaft (Zustand)	Wirkungsbeispiele
Budget Säuren/Basen	Azidität	Korrosion, Waldschäden
Zunahme trop. $\text{O}_3$	Oxidationspotenzial	Waldschäden, Gesundheit
Zunahme von $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ u. a.	Treibhauseffekt	Erwärmung
Zunahme Aerosolgehalt	Aerosolantrieb	Abkühlung
Aerosolzusammensetzung	Toxizität	Gesundheit
Abnahme strat. $\text{O}_3$	UV(B)-Strahlung	Gesundheit

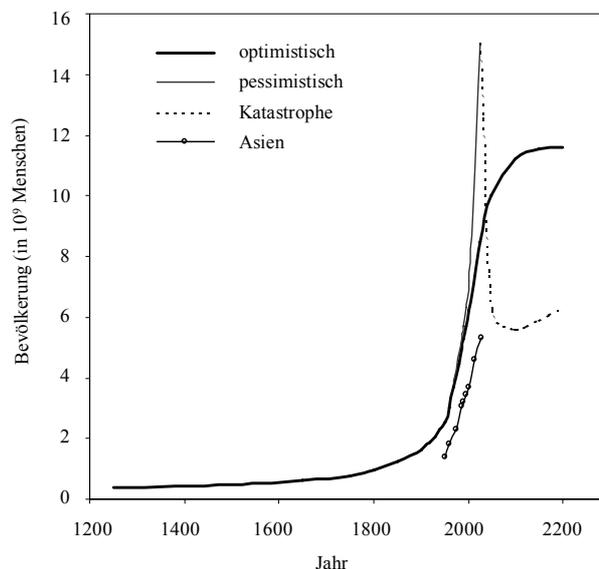
### 1.3.1 Historische Aspekte

Mit der Sesshaftwerdung des Menschen hat er sich schrittweise unabhängiger gemacht von den streng regelnden Zwängen der Evolution, die einem kontinuierlichen Vermehrungsprozess durch natürliche Selektion entgegenwirkt. In der erdgeschichtlich kurzen Zeitspanne von 10000 Jahren (also nach der letzten Eiszeit) vermehrte er sich von etwa  $5 \cdot 10^6$  auf gegenwärtig  $6000 \cdot 10^6$  Menschen. Die Siedlungsdichte hat sich dabei um den Faktor 1000 (0,25 auf 250 Menschen·km<sup>-2</sup>) und der spezifische Energieverbrauch um den Faktor 100 (0,1 auf 10 kW·Kopf<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>) erhöht (Guderian, 2000). Der „absolute Stressfaktor“ ist somit um Vielfaches mehr angestiegen. Dabei muss bedacht werden, dass diese Entwicklung annähernd exponentiell verlief, d.h. 90% des Anstieges in den letzten 100 Jahren stattfand. Das Bevölkerungswachstum verlief um die Mitte des 20. Jahrhunderts teilweise überexponentiell. Erst in den letzten Jahren zeigt sich ein Abschwächen der Zunahme der Weltbevölkerung, das möglicherweise in eine Sättigungsfunktion übergeht (Abb. 1.9), s. Diskussion unter 1.3.3.

Die Luftbelastung blieb seit der Antike bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts auf urbane Gebiete, vor allem Städte begrenzt. Erst mit dem enormen Anwachsen der Emissionen und dem Überschreiten des Beitrags natürlicher Quellen um 1960 begann die Luftverschmutzung ein zunehmend globales Problem zu werden.

Die Luftbelastung dicht besiedelter Städte war seit dem Altertum bis in das 19. Jahrhundert hinein im Wesentlichen durch die Zersetzung des Abfalls und die Emissionen aus offenen Feuerungen bestimmt. Eindruckvoll wurde dieser schwarze, bestialisch stinkende Rauch von *John Evelyn* im 17. Jahrhundert beschrieben (s. Einleitung). Dazu kamen geruchsintensive Stoffe aus dem verarbeitenden Handwerk, das schon im frühen Mittelalter aus diesen Gründen nur außerhalb der Wohnsiedlungen betrieben werden durfte. Besonders gesundheitsschädigend dürften die Emissionen aus der Erzverhüttung gewesen sein. Die Freisetzung von Schwermetallen lässt sich bis zum Beginn der Erzverhüttung vor 3000 Jahren durch Ablagerungen in grönländischen Eisbohrkernen zurückverfolgen (Hong u. a., 1994). Anschaulich beschrieb *Georg Agricola* (1494-1559) Schäden an der Vegetation und Tieren durch Arsenstaub (Agricola, 1556). In diese Zeit fällt auch die noch heute gültige Definition eines Schadstoffes, nach der die akute Giftwirkung von der Dosis des Stoffes abhängig ist (*sola dosis facit venenum*), die von *Theophrastus Bombastus von Hohenheim* (1493-1541), genannt *Paracelsus* geprägt wurde und so in die Geschichte der pharmazeutischen Chemie einging.

Es kann mit aller Deutlichkeit festgehalten werden<sup>42</sup>, dass die Ursache aller *Umweltprobleme* in erster Linie im Wachstum der Weltbevölkerung (Abb. 1.9) und in zweiter Linie im ansteigenden persönlichen Ressourcenverbrauch zu sehen sind.



**Abb. 1.9** Entwicklung der Weltbevölkerung und Annahme verschiedener Szenarien (Daten der Weltbevölkerung bis 2020 nach UNESCO-Angaben), Szenarien des Autors

Diese Entwicklung erfolgte bis auf den heutigen Tag regional sehr unterschiedlich, so dass sich erhebliche Unterschiede in den Anteilen an verfügbaren und verbrauchten Ressourcen sowie Abprodukten sowohl absolut als auch Pro-Kopf gesehen, für verschiedene Länder und Regionen ergeben (Tab. 1.33). Der spezifische Anteil am Verbrauch von Ressourcen ist in den entwickelten Regionen (Nordamerika und Europa) um den Faktor 10-20 höher als in Ostasien (Stand 1990); entsprechend höher ist auch der Anteil an der globalen Emission (von SO<sub>2</sub> und NO). Dieser Unterschied ist die Ursache für das hohe Wirtschaftswachstum Ostasiens, verbunden mit steigenden Emissionen, welche die seit den letzten 10-20 Jahren erfolg-

<sup>42</sup> Diese Feststellung muss nichts zwangsläufig für die Zukunft gelten. Im Gegenteil, diese Erkenntnis führte zur Idee einer *nachhaltigen* Entwicklung, die schließlich einen Ressourcenverbrauch innerhalb der charakteristischen Zeit von Neubildungszyklen fordert (dieses Idealziel wird kaum allgemein realisiert werden können, so dass die menschliche Gesellschaft sich langfristig dennoch in einem irreversiblen Prozess – nur langsamer – bewegt) und der Minimierung des spezifischen Abfallpotenzials bei Produktion und Konsumtion.

te Emissionsreduzierung in Europa und Nordamerika global gesehen aufheben (s. Kap. 1.3.3).

**Tab. 1.33** Regionale Verteilung von Ressourcen und Emissionen 1990, nach UN Statistical Yearbook

	Anteil am Weltverbrauch zu			Anteil an Weltbevölkerung (in %)	landwirtschaftliche Fläche (ha/Kopf)	Anteil an globaler Emission von SO <sub>2</sub> + NO (in %)	Anteil an Emission von SO <sub>2</sub> + NO zu Anteil an Weltbevölkerung
	Anteil an Weltbevölkerung						
	fossile Stoffe	Roh-Dünger	Nahrungsmittel				
Nordamerika	7,75	6,00	4,0	4	0,8	25	6,25
Europa	4,00	5,40	3,5	8	0,2	30	3,75
Ostasien	0,30	0,25	0,4	40	<0,1	25	0,62

Die zunehmende Unabhängigkeit der Menschheit von den aus natürlichen Kreisläufen angebotenen Stoff- und Energieflüssen führte zum Wachstum der Weltbevölkerung. Dennoch blieben (und bleiben) Nahrungsmittelproduktion und Energieversorgung die begrenzenden Faktoren. Ein weiterer Faktor, der mit Sicherheit um die Mitte des 20. Jahrhunderts zu einem zeitweise überexponentiellen Wachstum führte, waren hygienische und gesundheitliche Maßnahmen, die zu einer Erhöhung der Lebenserwartung führten.

Die Nahrungsmittelproduktion war bis zur ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts im wesentlichen durch die verfügbare landwirtschaftliche Fläche begrenzt und hatte keinerlei zusätzliche Einflüsse auf die Belastung der Luft, da sie innerhalb der natürlichen Stoffkreisläufe ablief. Erst mit Einführung der Düngung – mit dem Ziel der flächenbezogenen Ertragssteigerung – entstand ein zusätzlicher anthropogener Stoffkreislauf, da nur ein geringer Anteil der Nährstoffe in die Biomasse eingebaut wird und überwiegend (über die Kette Pflanze-Tier-Mensch betrachtet sogar zu 100%) als Abprodukt in die Atmosphäre und Hydrosphäre übergeht (s. Kap. 1.3.2.2). Von globaler Bedeutung wurde der Düngereinsatz aber erst nach 1950 (Abb. 1.14). Der Anteil genutzten Kulturlandes beträgt 13% ( $16,5 \cdot 10^6 \text{ km}^{-2}$ , vgl. Tab. 1.6) an der Landfläche (ohne Antarktis), wovon ca. 50% für die Getreideproduktion Verwendung finden. Etwa 80% der gesamten Pflanzenproduktion dienen als Futter für die Fleischproduktion. Der Zuwachs an landwirtschaftlich genutzten Flächen erfolgt überwiegend zu Lasten des Waldes: jährlich verschwanden zwischen 1980 und 1990 im Mittel  $0,154 \cdot 10^6 \text{ km}^{-2}$  der tropischen Waldfläche (0,8% des Bestandes), nach Nisbet (1991). Der Nettozuwachs an Agrarfläche betrug zwischen 1860 und 1919  $4,3 \cdot 10^6 \text{ km}^{-2}$  und zwischen 1920 und 1978  $4,2 \cdot 10^6 \text{ km}^{-2}$ . In den letzten 8000 Jahren hat sich die globale Waldfläche von  $80,8 \cdot 10^6 \text{ km}^{-2}$  um 40%, in Europa sogar um 62% reduziert (Sullivan, 1997). In Deutschland beträgt der Wald-Flächenanteil gegenwärtig noch 30%. Alleine diese Flächenänderungen über die Kulturzeit der Menschheit dürften erhebliche Änderungen in der biogenen Emission (vgl. Kap. 1.2.1.1) nach sich gezogen haben mit entsprechenden Einflüssen auf die Luftchemie, die noch nicht bewertet wurden. Folgerichtig müssen nicht nur anthropogene Emissionen als Ursache einer sich ändernden Luftzusammensetzung, sondern auch Landnutzungsänderungen Berücksichtigung finden.

Die Energieversorgung beruhte bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts im wesentlichen auf *erneuerbaren* Quellen: Wind, Wasser und Holz (Verbrennung) sowie Muskelkraft (Mensch und Tier). Aufgrund der spezifischen Besonderheiten dieser Quellen (Verfügbarkeit und Energiedichte) war die Energiebereitstellung deshalb ein stark begrenzender Faktor für eine Intensivierung der Produktion, d.h. für den Übergang von der Manufaktur zur Industrie. Als einzige (allerdings nur lokal bedeutende) signifikante Quelle von Luftspurenstoffen kann die Holzverbrennung (Biomasseverbrennung s. Kap. 1.2.2.4) angesehen werden. Holz ist die älteste Quelle für Wärmeenergie (Kochen und Heizen) und noch heute nutzen 2/3 der Weltbe-

völkerung Holz als Energiequelle. Holz war auch bis zur Einführung der Massenproduktion von Eisen das wichtigste Baumaterial und bereits Ende des 18. Jahrhundert wurde Holzmangel in Deutschland zu einem Problem (Bayerl, 2000). Die Holzfrage konnte demzufolge erst durch die Nutzung von Kohle entschärft werden. Eine Holzknappheit trat jedoch bereits in der Antike und im Mittelalter auf. Der Rückgang des Waldbestandes ist neben seiner Verdrängung zur Gewinnung landwirtschaftlicher Flächen auch in dem gegenüber dem natürlichen Holzwachstum überhöhten Holzverbrauch zu sehen.

Die Produktion von Brennholz stieg zwischen 1991 bis 1998 von  $0,98$  auf  $1,75 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$  und die Produktion von Holzkohle von  $9,0$  auf  $21,7 \text{ Mt}$  an (FAO, 2000). Zusätzlich werden als Brennholz industrielle Holzabfälle (etwa  $0,8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3} \text{ a}^{-1}$ ) verwendet. Produktionsprozesse (beispielsweise in der Metallurgie) waren durch maximal erreichbare Temperaturen um  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  begrenzt. Aufgrund dessen spielt auch die NO-Bildung bei der Holzverbrennung eine untergeordnete Rolle.

Steinkohle wird schon von *Theophrast* (215 v. Chr.) erwähnt; sie wurde wahrscheinlich schon vor rund 2000 Jahren gelegentlich zum Schmieden, Gießen usw. verwendet. In China war die Steinkohle und ihre Brennbarkeit etwa um 280 n. Chr. bekannt. Die Römer benutzten die Steinkohle im kohlereichen Britannien zu Heizzwecken. Die Engländer heizten im 9. Jh. bereits mit Steinkohle, um 1113 wurde im Aachener Gebiet das erste primitive Steinkohle-Bergwerk erstellt. In Belgien begann der Steinkohle-Bergbau etwa im 11. Jahrhundert, im Ruhrgebiet im 14. Jahrhundert und in Schlesien (Waldenburger Gebiet) im 16. Jahrhundert. Die Steinkohle-Förderung war damals recht bescheiden zu nennen; sie stieg erst etwa in den letzten 150 Jahren – nach Erfindung der Dampfmaschine und der Massenproduktion von Eisen und Stahl sowie der damit möglichen Mechanisierung der Abbaumethoden Untertage – gewaltig an. Die Erfindung der Dampfmaschine durch *Thomas Newcomen* (1663-1729) war somit eine Voraussetzung (sie diente nur zur Wasserförderung) für eine Steigerung der Kohleproduktion und zugleich ein Verbraucher von Steinkohle. Aber erst die Erfindung der doppelt wirkenden Dampfmaschine durch *James Watt* (1736-1819) im Jahre 1782, die kurze Zeit später auch mobil als Lokomotive (1804 von *Richard Trevithick*) und 1837 dann als verwendungsfähige Lokomotive von *George Stephenson* (1781-1848) Anwendung fand, stimulierten die Massenförderung von Steinkohle und damit den Beginn der signifikanten Emissionen in die Atmosphäre.

Mit der ansteigenden Kohlenutzung ab Mitte des 19. Jahrhunderts wurde Kohle zum wichtigsten Energieträger und gleichzeitig zur Hauptursache der Mobilisierung chemischer Elemente in die Umwelt (Tab. 1.34). Es wird deutlich, dass nahezu alle Elemente in teilweise großen Mengen (und in teilweise vergleichbarer Größenordnung wie deren industrielle Produktion) freigesetzt werden. Es ist bisher nicht gelungen – von lokalen Ansätzen abgesehen – den Rohstoff Kohle stofflich-energetisch komplex zu nutzen. Die Nutzung der Kohle war im 19. Jahrhundert viel stärker als heute stofflich ausgerichtet und eine entscheidende Triebkraft für die Entwicklung der chemischen Industrie (synthetische Farben, Sodaproduktion, Gasherstellung).

Bei der Betrachtung des Anteils fossiler Brennstoffe an der Energiebereitstellung darf nicht übersehen werden, dass Wind und Wasser über die gesamte Menschheitsgeschichte wesentliche Bestandteile des Energiemix waren. 1895 wurden im Deutschen Reich 152358 Umtriebsmaschinen gezählt, von denen 12% Wind-, 36% Wasser- und 38% Dampfkraft nutzten; 14% Rest teilt sich auf Gas-, Öl- und elektrische Antriebe auf (Bayerl, 2000). Bezogen auf die Leistung allerdings standen Wasserkraftanlagen mit nur  $0,63 \cdot 10^6 \text{ PS}$  den Dampfmaschinen mit  $2,72 \cdot 10^6 \text{ PS}$  gegenüber. Die Dampfmaschinenzeit war aber im Wesentlichen auf das 19. Jahrhundert begrenzt. Eine zweite wichtige Erfindung im Jahr 1866, die Dynamomaschine von *Werner von Siemens* (1816-1892), aus der zwanglos der Elektromotor abgeleitet wurde, setzte die Elektrizität als universell verwendbare Energieform bis heute und mit Sicherheit

auch zukünftig an dominierende Stelle. Die Erzeugung von Elektrizität setzte Kraftwerke immer größerer Dimensionen voraus, deren Dampferzeuger riesige Mengen an Kohle verbrauchten. Die Bereitstellung von Elektrizität (1997:  $121 \cdot 10^{12}$  Wh) erfolgt global heute noch zu 90% auf der Basis fossiler Brennstoffe, wobei Kohle seit Jahren einen stabilen Beitrag von 30% hat. Die breite Anwendung der Elektrizität um die Wende zwischen dem 19. und 20. Jahrhundert erst setzte die sogenannte industrielle Revolution endgültig siegreich durch und führte zum schnellen Anstieg der mit der Verbrennung fossiler Rohstoffe verbundenen Luftbelastung. Heute fördern 72 Länder Kohle, 82% der globalen Kohleproduktion entfallen auf 7 Länder und alleine 53% auf die USA (25%), Russland (16%) und China (12%). Global trägt Kohle zu 27% an der Primärenergiebereitstellung bei; zu 70-80% in Südafrika, China und Polen, zu 62% in Deutschland<sup>43,44</sup> (52% Steinkohle und 48% Braunkohle) sowie zu 53% in Indien, Tschechien und Kasachstan.

**Tab. 1.34** Gehalt an Spurenelementen in Niederlausitzer Braunkohle (1982), nach Möller u. a. (1984)

Element	[c] in ppm	min-max	Element	[c] in ppm	min-max
Ti	1300	634-2126	Li	18	11-41
Sr	180	71-446	Co	5,5	4,3-6,7
Mn	120	93-163	As	4,1	1,4-5,2
Ba	110	48-140	Cd	2,4	2,2-3,4
Zn	75	44-133	Be	0,5	0,2-1,0
Pb	58	48-65	Hg	0,33	
Cr	21	14-39	Sb	0,13	0,09-0,25
V	20	13-39			

Auch Erdöl war bereits im Altertum bekannt. Seine einzigartige Rolle als Treibstofflieferant erhielt es aber erst mit der Erfindung des ersten brauchbaren Verbrennungsmotors durch *Nikolaus August Otto* (1832-1891) im Jahr 1867 – zunächst noch auf Gasbasis – und des dann ersten Automobils, 1886 gleichzeitig von *Carl Benz* (1844-1929) und *Gottlieb Wilhelm Daimler* (1814-1900) gebaut. Diese dritte Etappe der industriellen Revolution führte nicht nur bis heute zu einer globalen Mobilität sondern (neben der „klassischen“ Emission  $\text{SO}_2$  aus der Kohleverbrennung) zu einer neuen bedeutenden anthropogenen Emission, den Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen (VOC). Im Unterschied zur Kohle aber wurde der globale Erdölverbrauch erst nach 1950 signifikant, wobei 35% zur Produktion von Flüssigtreibstoffen und 41% zur Herstellung von Heizöl Verwendung finden; der Rest von 24% verteilt sich auf Bitumen, Gase und Sonstiges (Daten bezogen auf 1997, nach Energy Statistics, 2000).

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts waren Abbildungen großer Industrieanlagen mit rauchenden Schornsteinen ein beliebtes Motiv und Ausdruck sowohl eines selbstbewussten Bürger-

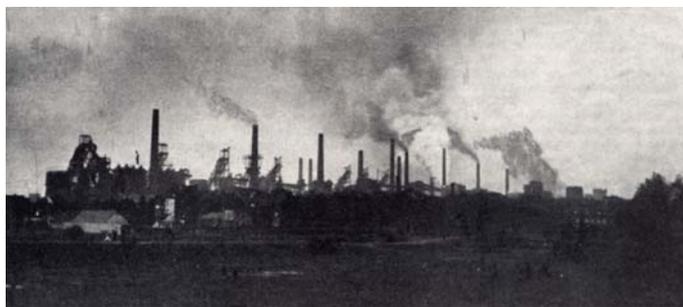
<sup>43</sup> Kernenergie trägt zu 29% (noch) bei, Wasser zu 3,7% und Wind zu 0,8%, Gas zu 9,3% und sonstige zu 4% (bezogen auf 1998). Von 2000 bis 2010 soll der Anteil an Windkraft um 100% steigen; dass damit das Energieproblem nicht gelöst werden kann, wenn auf Kernenergie verzichtet wird, liegt auf der Hand. Entweder wird (Atom-)Strom importiert oder die Verbrennung fossiler Brennstoffe muss um nahezu 50% ansteigen. Wie das  $\text{CO}_2$ -Problem damit gelöst werden soll, verschweigen die Politiker, verweisen aber auf den (Ablass-)Börsenhandel mit  $\text{CO}_2$ -Gutscheinen, der außer zu einer Geldumverteilung zu keiner Umweltverbesserung führen wird. Das wichtigste ist der baldige Ausstieg aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe. Energiesparen ist zweifellos für die Industrienationen (insb. die USA) eine wichtige „Ressource“, aber nicht für die Entwicklungsländer. Ein Zeitraum von 100 Jahre wird wahrscheinlich reichen, um auf Solarenergie („solares Zeitalter“) umzusteigen. Außerdem wäre die Option offen, ob die Fusion als Energiequelle bis dahin technologisch realisiert werden kann.

<sup>44</sup> In der DDR trug Kohle (93 % Braunkohle) zu 70% am Primärenergieaufkommen bei, Kernenergie 12% (1980).

tums als auch der sich organisierenden Arbeiterklasse: Nur wenn der Schornstein raucht, gibt es auch Arbeit. Einen gewissen „Stolz“ über die Industrieaktivität vermittelt sogar noch Anfang der 1960er Jahre eine Postkarte von der tschechischen Stadt Ostrava (Abb. 1.10). Jedoch waren derartige Industriehorizonte überall in Europa zu finden (Abb. 1.11).



**Abb. 1.10** Abbildung einer Postkarte der Tschechischen Stadt Ostrava, ca. 1964



**Abb. 1.11** Industriesilhouette aus dem Raum Duisburg ( Ende der 1950er Jahre), mit freundl. Genehmigung des Autors (Wentzel, 1962)

Etwa in der Mitte des 19. Jahrhunderts begann eine zunehmend wissenschaftliche Betrachtung der Probleme der belasteten Luft. Eine Behandlung des *sauren Regens* erfolgte in einer bemerkenswert systematischen Weise schon 1872 von *Robert Angus Smith* in seinem in London erschienenen Buch „*Air and Rain: The Beginning of a Chemical Climatology*“. Er unterschied drei verschiedene Belastungstypen in Abhängigkeit von der Entfernung von der Stadt zum ländlichen Gebiet hin:

„... *that with carbonate of ammonia in the fields at a distance, that with sulphate of ammonia in the suburbs and that with sulphuric acid or acid sulphate, in the town*“.

In den 1840er Jahren war Smith als Student bei *Liebig*. Liebig hat als Erster auf die chemische Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Biosphäre im Zusammenhang mit seinen Studien zur Düngung hingewiesen (Liebig, 1827, 1840). Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wurde an vielen Stellen Europas Regenwasser gesammelt und chemisch analysiert, vor allem auf Nitrat und Ammonium. Diese Messergebnisse – zusammen mit eigenen – wurden von Smith systematisch ausgewertet. Noch bemerkenswerter als der Zusammenhang zwischen *Air* und *Rain* ist die Idee einer *Chemical Climatology*. Die Idee, dass chemische Prozesse eng mit den physikalischen der Luft verbunden werden müssen, war ein Hauptanliegen des Mitte der 1950er Jahre gegründeten Internationalen Instituts für Meteorologie an der Universität Stockholm und fand mit dem 1979 gegründeten Lehrstuhl für Chemische Meteorologie<sup>45</sup> seinen

<sup>45</sup> Seit diese Zeit von Henning Rodhe besetzt (2008 emeritiert).

Ausdruck. Noch heute wird jedoch von vielen Klimatologen der Begriff „Klima“ ausschließlich auf die physikalisch-atmosphärische Umwelt bezogen. Luftchemische Untersuchungen waren jedoch bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts noch sehr begrenzt und – außer bemerkenswerten naturphilosophischen Betrachtungen – konnten nur wenige kausale Zusammenhänge zwischen Immission und Emission hergestellt werden. Das galt insbesondere für die messtechnisch einfach zu erfassende chemische Zusammensetzung des Regenwassers. Drischel (1940), ein bekannter deutscher Luftchemiker, konnte lediglich feststellen, dass die chemische Zusammensetzung des Regenwassers auch ein Ergebnis von Prozessen ist, die nicht im Regentropfen ablaufen.

Als einen wohl ersten Kausalzusammenhang zwischen belasteter Luft, den Ursachen und Wirkungen dürfte die Beschreibung der *klassischen Waldschäden* (damals Rauchschäden genannt) durch *Julius Adolf Stöckhardt*<sup>46</sup> (1809-1886) gelten, die auf durch Kohlehütten emittiertes SO<sub>2</sub> (damals als gasförmige schweflige Säure bezeichnet) zurückgeführt wurde (Stöckhardt, 1850, 1871; Schroeder und Reuß, 1883). Bereits um die Jahrhundertwende wurden Begriffe wie „Säuregehalt der Luft“, „Saures Niederschlagswasser“, „saurer Nebel“ und „Luftrecht“ wie selbstverständlich gebraucht (Wislicenus, 1908). Die SO<sub>2</sub>-Emissionen aus den böhmischen Braunkohlekraftwerken führten in den 1970er Jahren schließlich zum völligen Absterben der Fichten in den Höhenlagen des Osterzgebirges (Däßler, 1976).

Hohe Konzentrationen von Schwefeldioxid, verbunden mit Nebel und hohem Aerosolgehalt führten 1952 in London zu der berühmten Katastrophe, wobei innerhalb weniger Tage 4000 Menschen mehr verstarben als statistisch erwartet<sup>47</sup> – dieses Ereignis führte zu einem extensiven Studium der atmosphärischen Schwefel-Chemie (Wilkins, 1954) und prägte den Begriff *London-Smog* (auch Wintersmog genannt).

Vegetationsschäden, die dann viel später (in den 1980er Jahren) unter dem Namen *neuartige Waldschäden* bekannt wurden, sind bereits 1944 im Großraum von Los Angeles festgestellt worden (Middleton u. a., 1950). Schon wenige Jahre später wurde von Haagen-Smit und Mitarbeitern (Haagen-Smit, 1952; Haagen-Smit u. a., 1952, Haagen-Smit und Fox 1954) deren Ursache in der photochemischen Ozonbildung aus Kohlenwasserstoffen, die von Autos emittiert werden, beschrieben. Seit dieser Zeit wird vom *Los-Angeles-Smog* (auch als Sommersmog, photochemischer Smog oder Ozonsmog bezeichnet) gesprochen. Der Begriff *smog* wird aus den Wörtern *smoke* (Rauch) und *fog* (Nebel) abgeleitet. Er wurde aber schon weit früher geprägt, im Jahr 1905 auf dem Londoner Hygienekongress (Guderian, 2000).

Das Problem *saurer Regen* entstand im größeren Ausmaß in den 1960er Jahren, als ein weitverbreitetes Fischsterben in den Gewässern Skandinaviens beobachtet wurde (Odén, 1976). Es wurde ebenfalls als eine begleitende Ursache der neuartigen Waldschäden, die in Mitteleuropa in den 1980er Jahren registriert wurden, angesehen (Ullrich and Pankrath, 1983). Wie kaum ein anderes Umweltproblem wurde *saurer Regen* in das allgemeine Interesse gestellt und führte bis zur Mitte der 1990er Jahre zu einer weltweit stimulierten Forschung (Brimblecombe, 1999). Stumm u. a. (1983) haben das Phänomen *Versauerung* treffend beschrieben als ein Ergebnis des Budgets zwischen den in einem Reservoir existierenden Basen und Säuren. Das Budget ist schließlich ein Gleichgewichtszustand infolge der Wechselwirkung aller biogeochemischen Kreisläufe einschließlich des Wasserkreislaufes. Folglich führt jede anthropogene Störung der Kreisläufe zu einer sich ändernden Azidität (Möller, 1999b).

---

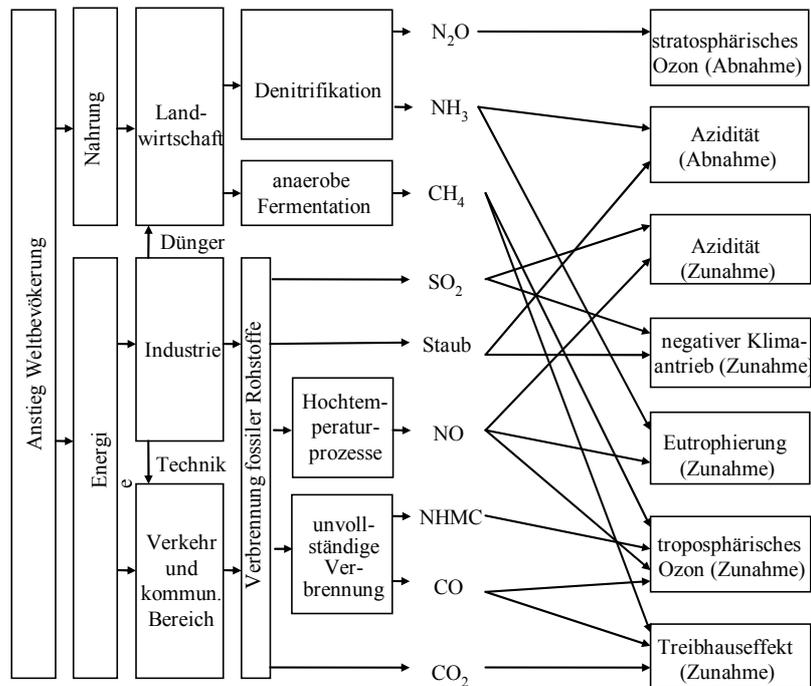
<sup>46</sup> Als ältestes ohne zeitliche Lücken bestehendes chemisches Institut in Deutschland gilt das Institut für Pflanzen- und Holzchemie in Tharandt (an der TU Dresden), gegründet 1847 von Stöckhardt, welcher den Lehrstuhl für landwirtschaftliche Chemie an der Tharandter Forstlichen Akademie erhielt (Wienhaus und Däßler 1991, Wienhaus 1999).

<sup>47</sup> Sachlicherweise muss festgehalten werden, dass die *zusätzlichen* Todesfälle auf natürliche Weise in den nächsten Tagen, Wochen und Monaten aufgetreten wären. In den Sterbestatistiken nach diesem Verschmutzungsereignis muss zwanglos eine Verringerung der Sterbefälle auftreten.

### 1.3.2 Übersicht der anthropogenen Quellen von Luftbestandteilen

In diesem Kapitel werden die Quellen übersichtsartig zusammengestellt, bewertet und die Emissionen vergleichsmäßig angegeben. Im Kap. 7.3 (Luftspurenstoffe) erfolgt dann eine stoffspezifische Angabe von Quellen und Quellstärken für einige Substanzen. Im Kap. 7.2 (Luftreinhaltung) wird hingegen auf die technische und physikalisch-chemische Charakteristik der Emissionsquellen und Entstehung der emittierten Spurenstoffe eingegangen; vgl. auch die einführenden Bemerkungen unter Kap. 1.2.0 und Abb. 1.6. Wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt, stellen die Bereitstellung von Energie (auf der Basis fossiler Brennstoffe) und Nahrungsmitteln im Wesentlichen die Quellen der Luftspurenstoffe dar (Abb. 1.12). Es ist nicht Aufgabe dieses Buches und würde auch seinen Rahmen sprengen, auf jede anthropogene Quelle einzugehen – dazu existiert eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Fachliteratur und Monographien (s. Literaturempfehlungen am Schluss des Buches).

Die Einteilung der Emissionsquellen kann nach Anwendungsbereichen (beispielsweise Industriezweige, Verkehr, Landwirtschaft usw.) oder nach Entstehungsarten (Verbrennung, Fertigungsprozesse, Umschlag und Lagerung von Gütern, Lösemittelanwendung, biologische Prozesse) erfolgen (Abb. 1.13).

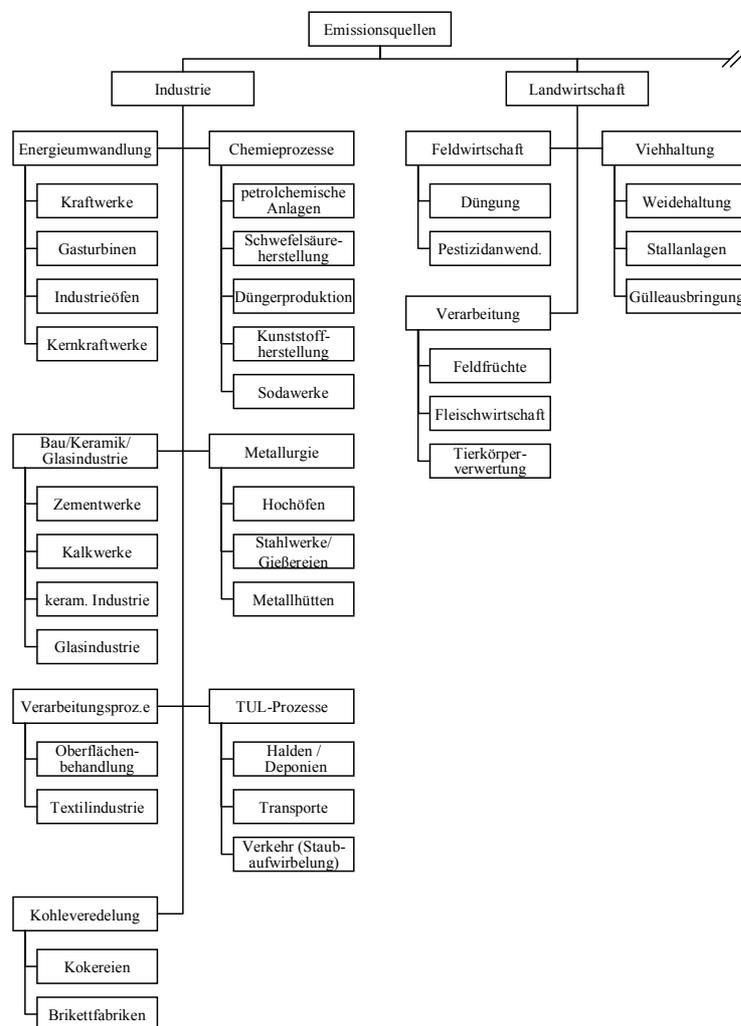


**Abb. 1.12** Schema der Ursachen-Wirkungskette atmosphärischer Spurenstoffe

#### 1.3.2.1 Chemische Prozesse (Industrie, Verkehr, Kommunalbereich)

Die Verbrennung von fossilen Rohstoffen, Biomasse und Abfällen dient der Energiefreisetzung. Der damit verbundene chemische Umwandlungsprozess ist nicht auf ein stoffliches Produkt orientiert, was zwangsweise zu 100% Abprodukten führt, von denen der größte Teil in Form von Gasen und Stäuben in die Luft übergeht. Neben den Produkten der vollständigen Verbrennung (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) bilden sich entsprechend der technologischen Bedingungen Produkte der unvollständigen Verbrennung (CO, Ruß, Kohlenwasserstoffe) sowie Produkte aus den Brennstoffbegleitstoffen (SO<sub>2</sub>, NO, HCl, HF, Schwermetalle und Stäube). Diese im Brennstoff enthaltenen Begleitstoffe können unterschieden werden in organisch mit dem Sub-

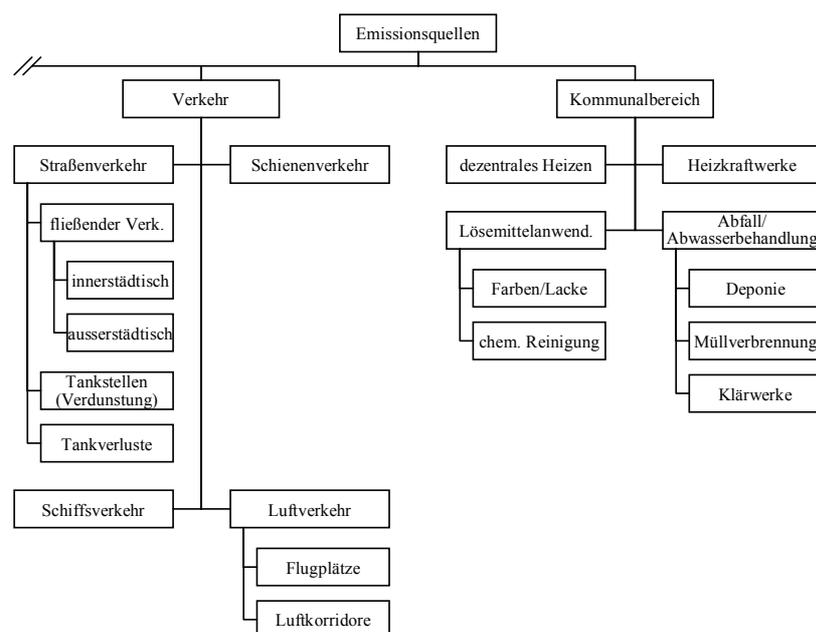
strat verbundene und mineralisch während des Fossilierungsprozesses zusätzlich hineingebrachte Substanzen. Ein besonderes Nebenprodukt der Verbrennung ist die Bildung von NO in einer thermischen Reaktion (s. Kap. 7.3.2.2) aus den Luftbestandteilen N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Eine unvollständige Verbrennung erfolgt bei der Biomasseverbrennung, im Hausbrand und auch bei Verbrennungsmotoren.



**Abb. 1.13a** Übersicht anthropogener Emissionsquellen

In der chemischen Industrie wird eine Vielzahl von Produkten aus Erdöl und seinen Destillationsfraktionen (petrochemische Industrie), aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen hergestellt. Im Interesse eines maximalen Gewinnes und der Besonderheit chemischer Umwandlungen zur mehrfachen Produktbildung hat sich die chemische Industrie schon zum Ende des 19. Jahrhunderts auf eine maximale Ausnutzung der Rohstoffe orientiert und kommt dem Ideal einer *abproduktfreien Technologie* am weitesten entgegen.

Eine Besonderheit stellt die Ammoniaksynthese aus Luftstickstoff dar. In Analogie zur Nebenproduktion von NO bei Hochtemperaturprozessen ist hier eine Parallele zur biologischen Stickstoff-Fixierung entstanden (anthropogene abiotische N-Fixierung). Ein Teil des NH<sub>3</sub> geht als Dünger in die landwirtschaftliche Anwendung, ein anderer Teil wird zu Salpetersäure (katalytische Ammoniak-Verbrennung) umgewandelt und schließlich auch überwiegend als Dünger verwendet (s. Kap. 1.3.2.2). In Tab. 1.35 sind einige Spurenstoffe mit ihren Quellen aufgelistet.



**Abb. 1.13b** Übersicht anthropogener Emissionsquellen

**Tab. 1.35** Spurenstoffemission und anthropogene Emissionsquellen

Staub	Kokereien, Metallurgie, Roheisengewinnung, Kupferhütten <sup>e</sup> , keramische Industrie, Glashütten
Staub (Karbonate)	Zementherstellung, Kalkwerke, Kreidewerke, Kupferhütten <sup>e</sup>
Metalle (Staub)	Kraftwerke <sup>a, b</sup> , Roheisengewinnung, Glashütten, Galvanik
CO	Verkehr, Kokereien, Stahlwerke, Gießereien (Kupolöfen), Hausbrand
NH <sub>3</sub>	Kokereien, Ammoniakanlagen, Kraftwerke <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> S	Kokereien,
NMVOC	Verkehr, Farbenindustrie und -anwendung, petrochemische Industrie, Kokereien, Hausbrand
SO <sub>2</sub>	Kraftwerke <sup>a</sup> , Kokereien, Roheisengewinnung, Kupferhütten <sup>e</sup> , Hausbrand
CO <sub>2</sub>	Kraftwerke <sup>a, b, c</sup> , Zementherstellung, Verkehr
NO	Verkehr, Kraftwerke <sup>a, b, c</sup> , Stahlwerke, Roheisengewinnung
HCl	Sodaproduktion, Kaliindustrie, Kraftwerke <sup>a</sup>
HF	Kraftwerke, Glasindustrie, Roheisengewinnung, Aluminiumhütten, Glashütten
CS <sub>2</sub>	Zellstoff- und Papierindustrie
Ruß	Verkehr (Diesel)
geruchsintensive Stoffe <sup>d</sup>	Kokereien, Zellstoff- und Papierindustrie

<sup>a</sup> Kohlekraftwerke

<sup>b</sup> Erdölkraftwerke

<sup>c</sup> Erdgaskraftwerke

<sup>d</sup> beispielsweise Mercaptane

<sup>e</sup> auch Hütten (primär und sekundär) für Pb, Zn, Sn

Die Verkehrsträger mit Verbrennungsmotoren, die mit Treibstoffen auf Erdölbasis betrieben werden, sind inzwischen zur Hauptquelle von CO und NMVOC geworden. Weitere bedeutende Emissionen sind NO sowie Ruß aus Dieselmotoren. Die Quellanteile sind unterschiedlich zwischen den Ländern. Ganz typische Unterschiede gab es zwischen West- und Osteuropa aufgrund der unterschiedlichen Brennstoffanteile, Emissionsfaktoren und des Verkehrs. Tab. 1.36 zeigt für 1987 die Verhältnisse stellvertretend für die ehem. BRD und DDR.

**Tab. 1.36** Emissionen im Jahr 1987 in der BRD und DDR (in kt a<sup>-1</sup>), nach Friedrich (1999)

Anteil in %	NO		NMVOC		CO		SO <sub>2</sub>	
	BRD	DDR	BRD	DDR	BRD	DDR	BRD <sup>a</sup>	DDR
Verkehr	62	23	42	56	74	30	2	8
Lösemittel	-	-	43	20	-	-	-	-
Industrie	-	4	12	10	6	4	28	27
Feuerungen	36	62	3	14	10	12	62	58
Hausbrand	2	11			10	54	8	7
gesamt (in kt)	1550	490	2470	800	8800	3300	5320	6000

<sup>a</sup> für 1990 nach Umweltbundesamt (UBA)

Entsprechend verschieden war die Belastungssituation in der ehemaligen DDR und BRD vor der Vereinigung beider Länder im Jahre 1989 (Tab. 1.37).

**Tab. 1.37** Flächenspezifische Emission (in t km<sup>-2</sup>) für die ehem. DDR und BRD im Jahr 1989, nach Friedrich (1999)

	BRD	DDR
SO <sub>2</sub>	4,0	48,8
NO	7,1	4,4
Staub	1,9	19,0
CO	33,2	33,5
CO <sub>2</sub>	3103	2871

Die für West- und Ostdeutschland in Tab. 1.36 und 1.37 angeführten Werte können stellvertretend für die „kapitalistischen“ Staaten Westeuropa und die ehemaligen „sozialistischen“ Staaten Osteuropas angesehen werden. Im Osten dominierte die Kohleverbrennung in Großkraftwerken (hohe Emission von SO<sub>2</sub> und Flugstaub) als auch beim Hausbrand (zumindest in der DDR, Polen und Tschechien). Die Verkehrsdichte war wesentlich geringer, führte jedoch durch den bestimmenden Anteil an Zweitaktmotoren zu hohen NMVOC-Emissionen. In westeuropäischen Ländern war seit den 1980er Jahren NO die dominierende Emission. SO<sub>2</sub>-Emissionen nahmen ab als Folge eines besseren Energiemix (keine einseitige Orientierung auf Kohle) und beginnender Rauchgasentschwefelung. Nach den politischen Änderungen in Osteuropa mit Beginn der 1990er Jahre, d.h. im wesentlichen durch die ökonomische Öffnung und Einführung der Marktwirtschaft, gleicht sich die Emissionssituation zwischen Ost- und Westeuropa an (Acker u. a., 1998a).

Die Angabe einer flächenspezifischen Emission ist aus luftchemischer und lufthygienischer Sicht sehr sinnvoll (sie ist für Chemie-Transport-Modelle eine direkte Eingangsgröße), da sie für die atmosphärische Box eine Budgetgröße darstellt und sich physikalisch sinnvoll mit anderen Gebieten vergleichen lässt. Eine ausschließlich politisch-ökonomische Größe ist eine auf „pro-Kopf“ bezogene spezifische Emission, ebenso wie eine auf das Produkt (kWh Stromerzeugung beispielsweise) bezogene Emission.

Zunehmend an Bedeutung gewinnen aus Biomasse gewonnene Treibstoffe (beispielsweise Methanol, Rapsöl und Biodiesel). Beachtung muss Biodiesel finden, der aus Rapsöl durch katalytische Umwandlung mit Methanol (Umesterung zu Fettsäure-Methylestern) hergestellt wird. Er ist schwefelfrei und hat niedrigere spezifische Emissionen von CO und NMVOC sowie um 50% niedrigere Rußemissionen; sein CO<sub>2</sub>-Budget ist Bestandteil des biologischen C-Kreislaufes. Antriebe mit Elektromotor auf der Basis von Batterien sind zwar emissionsfrei, aber es muss nach der Herkunft der elektrischen Energie und der damit verbundenen Emissionen gefragt werden. Antriebe mit Brennstoffzellen benötigen als Brennstoff Methanol

oder Wasserstoff und dürfen als zukunftsfruchtig angesehen werden (zur Wasserstofftechnologie s. unter Kap. 1.3.3). Wenn Methanol aus Biomasse gewonnen wird, so befinden sich die Emissionen wiederum im Wesentlichen innerhalb des biologischen C-Kreislaufes.

Der Verkehr ist eine bedeutende Quelle von Luftspurenstoffen. In Deutschland trägt er (Bezugsjahr 1995) zu 60% zur NO-, 35% zur NMVOC-, 80% zur Benzol- und 90% zur Rußemission bei (Tappe u. a., 1996). Die Ungenauigkeit verkehrsbedingter Emissionen ist allerdings sehr hoch (mindestens 30%). Tab. 1.38 gibt verschiedene Abschätzungen für Deutschland an. Die „genauen“ Zahlenangaben sind ein rechentechnisches Ergebnis und täuschen eine Genauigkeit vor, die nicht besteht. Man muss für übrige Quellen eine Unsicherheit von 20-30% annehmen.

**Tab. 1.38** Emissionen in Deutschland im Jahr 1994 (in kt a<sup>-1</sup>) nach drei verschiedenen Abschätzungen, nach Seiler (2000)

Quelle	NO			CO			NMVOC		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Feuerungen	502	595	765	247	836	818	11	15	20
Haushalte	130	140	139	1080	1345	1189	63	177	148
Verkehr	1408	1293	1339	5254	4279	4195	1048	744	751
Lösemittel/Prozesse	199	14	12	942	593	595	958	1222	1226
gesamt	2239	2042	2255	7523	7053	6797	2080	2158	2145

A: Ergebnisse des troposphärischen Forschungsprogrammes (TFS) des BMBF 1996-2000

B: Umweltbundesamt (UBA)

C: Corinair (Forschungsprogramm der EU)

Alkene sind auch Bestandteile (zu 10-15%) der NMVOC-Emission von Kraftfahrzeugen (Tab. 1.39). Der Kraftstoffverbrauch nahm in Deutschland von 1960 bis 1980 um mehr als das Dreifache zu (Tab. 1.40 und Abb. 1.14); jedoch war er in der DDR eine Größenordnung geringer als in der BRD. Ab Anfang der 1980er Jahre wurde eine Sättigung des Kraftstoffverbrauchs trotz steigenden Kfz-Bestandes erreicht (in der BRD zwischen 1985 und 1990 sogar eine geringe Abnahme); erst nach 1990 erfolgte wieder ein Sprung durch die große Zahl an Neuzulassungen in Ostdeutschland. Es ist anzunehmen, dass sowohl der Bestand an Kfz als auch der Kraftstoffverbrauch nach dem Jahr 2000 eine Sättigung erreichen werden.

**Tab. 1.39** Zusammensetzung der NMVOC-Emission aus PKW-Benzinmotoren (in %)

Substanzgruppe	USA <sup>a</sup>	Westeuropa <sup>b</sup>	London <sup>c</sup>	UdSSR <sup>d</sup>
Alkane	51-56	35-40	47	24
Alkene	18-20	10-15	19	13
Aromaten	22-29	35-45	17	63

<sup>a</sup> nach Sigsby u. a. (1987)

<sup>b</sup> nach Veldt (1987)

<sup>c</sup> nach Hough (1986)

<sup>d</sup> PKW "Wolga" (nur C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), nach Isidirov (1985)

Zum Kraftstoffverbrauch kann eine Proportionalität der NMVOC-Emission angenommen werden. Die spezifische NMVOC-Emission war jedoch mit 75 g kg<sup>-1</sup> Benzin in der DDR für Zweitaktmotoren (Jaskulla, 1975) fast dreimal höher als in der BRD mit 28 g kg<sup>-1</sup> Benzin (Luftreinhaltung, 1981), dennoch war aufgrund des viel geringeren Kfz-Bestandes in der DDR im Vergleich zur BRD der Kraftstoffverbrauch auch viel geringer (Tab. 1.40). Die Wachstumsraten der NMVOC-Emission aus dem Straßenverkehr waren in der Zeitperiode 1955-1975 mit 20% a<sup>-1</sup> eine Größenordnung höher als die der anderen NMVOC-Quellen mit

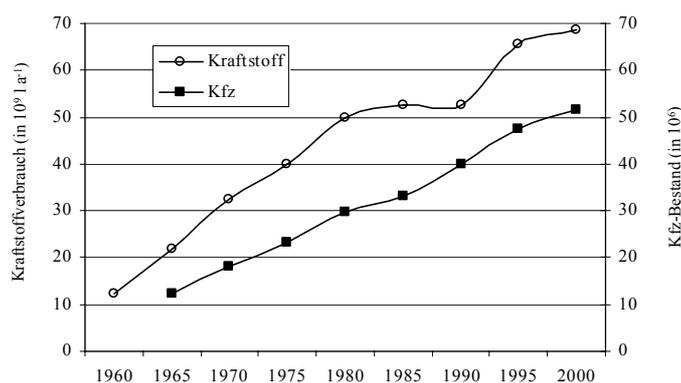
etwa 2-3% a<sup>-1</sup>; seit 1975 wurde in einigen Ländern Westeuropas und den USA hingegen eine Konstanz und sogar leichte Abnahme der Emission beobachtet (Goklany und Hofnagle, 1984).

**Tab. 1.40** Kfz-Bestand in Deutschland (vor 1990 DDR und BRD) und Kraftstoffverbrauch, nach Statistisches Bundesamt (2001)

Jahr	Kfz-Bestand (in 10 <sup>6</sup> )			Kraftstoffverbrauch (in 10 <sup>9</sup> l a <sup>-1</sup> )		
	DDR	BRD	Deutschl.	DDR <sup>a</sup>	BRD	Deutschl.
1950	0,18			ub <sup>b</sup>	ub	
1955	0,28			ub	ub	
1960	0,54			1,7	10,64	12,3
1965	0,97	11,45	12,43	2,7	19,07	21,8
1970	1,61	16,49	18,10	4,9	27,65	32,5
1975	2,41	20,77	23,18	6,3	33,63	40,0
1980	3,31	26,38	29,69	7,8	42,60	50,0
1985	3,96	29,21	33,17	9	43,51	52,5
1990	5,59	34,34	39,93	13	ub	52,69
1995	-	-	47,49	-	-	65,43
2000	-	-	51,36	-	-	68,36

<sup>a</sup> nach Stat. Jahrbuch DDR als Differenz Produktion – Export

<sup>b</sup> unbekannt



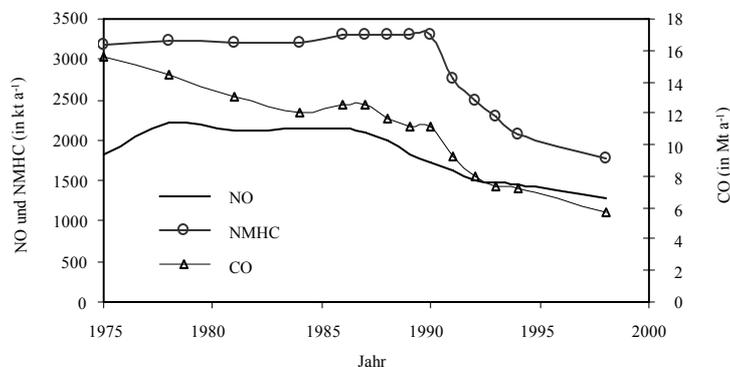
**Abb. 1.14** Trend des Kfz-Bestandes und Kraftstoffverbrauchs in Deutschland (vor 1990 DDR + BRD), nach Daten der Tab. 1.40

**Tab. 1.41** Verschiedene Quellanteile (in %) an Verkehrsemissionen, nach Friedrich (1999)

Quelle	NMVOC	CO	NO
Abgas (innerorts)	23	19	24
Abgas (ausserorts)	29	49	73
Kaltstart	31	36	3
Tankatmung	7	-	-
Hotsoak <sup>a</sup>	19	-	-
gesamt (kt in 1994)	847	4800	717

<sup>a</sup> Verdampfen von Restbenzinmengen aus dem Motor und Vergaser bei älteren Fahrzeugen. Tritt bei neueren Fahrzeugen mit Einspritzung und kleinem Kohlefilter nicht mehr auf.

Für die Bewertung verkehrsbedingter Emissionen muss berücksichtigt werden, dass Abgase nur einen Teil der Emission darstellen (Tab. 1.41). So werden 1/3 der Gesamtemission von CO und NMVOC nicht durch den Abgaskatalysator beeinflusst, da sie während des Kaltstarts entstehen. Abb. 1.15 zeigt die Entwicklung der Gesamt- und verkehrsbedingten Emission in Deutschland seit 1975.



**Abb. 1.15** Entwicklung der Emission von Spurenstoffen in Deutschland (vor 1990: BRD und DDR), nach Daten von Friedrich (1999)

Trotz eines geringen Anteils des Flugverkehrs an der Gesamtemission (0,4% für SO<sub>2</sub>, 0,9% für CO, 1,8% für CO<sub>2</sub> und 2,4% für NO in der BRD 1984; nach Armbruster, 1996) spielten die NO-Emissionen bereits vor mehr als 25 Jahren eine große Rolle bei der Diskussion des Einflusses von Überschallflugzeugen auf die stratosphärische Ozonschicht (s. Kap. 4). Heute gelangen Flugverkehrsemissionen in den Blickpunkt wegen der Bildung von Kondensstreifen und ihres möglichen Einflusses auf das Klima. Folgende Emissionsfaktoren werden angegeben (nach Armbruster, 1996), in g kg<sup>-1</sup> Kerosin:

CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO	SO <sub>2</sub>	CO	NMVOC	Ruß
3150	1240	10 (6-16)	1	1,5 (0,7-2,5)	0,4 (0,1-0,7)	0,02 <sup>a</sup> (0,01-0,03)

<sup>a</sup> 0,04 nach WMO/UNEP (1998)

Dabei wird in den verschiedenen Flughöhen unterschiedlich stark emittiert (Tab. 1.42). Von besonderer Bedeutung scheint die unmittelbare Partikelemission zu sein, da sie eine Grundlage zur Bildung von Kondensationskernen ist. Am Turbinenausgang werden 0,3 mg m<sup>-3</sup> Ruß gemessen. Als Partikelanzahlemission (Anzahl kg<sup>-1</sup> Kerosin) werden 10<sup>15</sup> Rußpartikeln und 10<sup>17</sup> flüchtige Partikel (Nanometerpartikel in Clusterform und z.T. ionisiert, Chemionen genannt) angegeben (WMO/UNEP, 1998).

**Tab. 1.42** Flugzeugemission (in % der Gesamtemission) in Abhängigkeit von der Flughöhe, nach Armbruster (1996)

Höhe (km)	CO	NMVOC	NO	SO <sub>2</sub>
0-2	59	77	39	36
2-8	23	8	20	11
> 8	17	15	41	43

### 1.3.2.2 Biologische Prozesse (Landwirtschaft, Deponien, Kommunalbereich)

Es treten alle unter Kap. 1.2.1.1 beschriebenen Abbau- und Umwandlungsprozesse auf (Tab. 1.43). Im Unterschied zu natürlichen Systemen handelt es sich bei der heutigen Landwirtschaft um Hochleistungsökosysteme und industriemäßige Tierhaltung. Die Landwirtschaft trägt in Europa zu 92% der  $\text{NH}_3$ -, 39% der  $\text{N}_2\text{O}$ - und 33% der  $\text{CH}_4$ -Emission bei (Friedrich, 1999). Die Bereitstellung von Nahrungsmitteln erforderte es, in den letzten 100 Jahren immer höhere flächenbezogene Erträge zu erzielen. Das gelang durch den überschüssigen Eintrag essentieller Spurenelemente als Dünger (Abb. 1.16). Für die Atmosphäre sind lediglich Stickstoffdünger von Interesse, da bei deren Umwandlung im Boden gasförmige Emissionen entstehen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ). Es zeigte sich, dass ein erheblicher Anteil dabei nicht in die Biomasse eingebaut wird, sondern das Grundwasser und die Luft belasten (Abb. 1.16). Das Ertragsmaximum ist in den Industrieländern längst erreicht, allerdings muss weltweit noch mit einem beträchtlichen weiteren Anstieg des Düngerverbrauchs gerechnet werden, insbesondere in Asien und Afrika. In der DDR wurden Mitte der 1980er Jahre bis zu  $120 \text{ kg N ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  gedüngt ohne zu berücksichtigen, dass etwa  $40 \text{ kg N ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  durch atmosphärische Depositionen zusätzlich eingetragen werden. Auch aus wirtschaftlichen Gründen sank die N-Düngeranwendung bis 1989 bis auf  $80 \text{ kg N ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ . Abb. 1.16 zeigt, dass über die Nahrungskette Pflanze-Tier-Mensch nur ein Bruchteil des Dünger-N (10 %) dem Menschen als Spurenelement zur Verfügung gestellt wird. Vor allem die Trennung von Feld- und Viehwirtschaft entkoppelte den N-Kreislauf zusätzlich. Nur ein Teil der Gülle konnte (und kann) der Pflanzenproduktion zugeführt werden, da hohe Verluste durch abiotische Umwandlung auftreten. Nicht vergessen werden darf der Mensch als Ausscheider zahlreicher Substanzen, die über die Kanalisation der Umwelt zugeführt werden und teilweise als gasförmige Emissionen aus Kläranlagen in die Luft gelangen.

**Tab. 1.43** Anthropogene Spurenstoffe aus biogenen Quellen

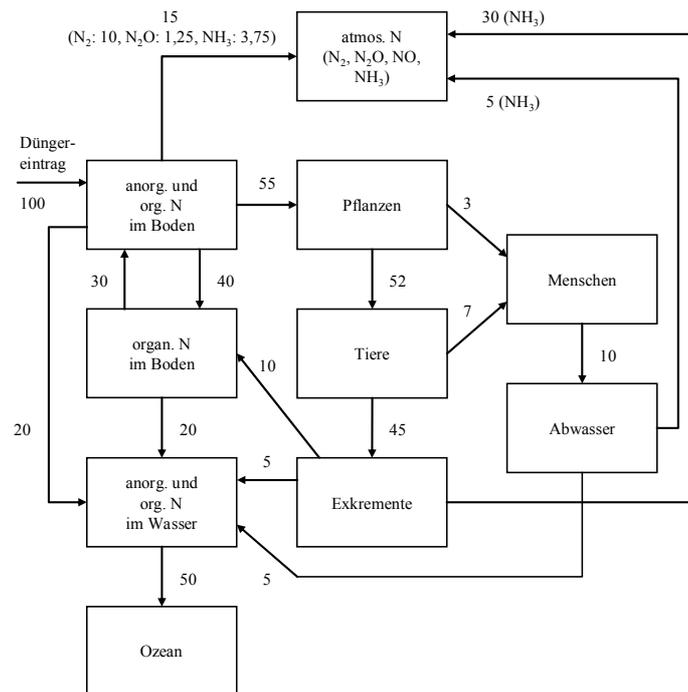
$\text{CH}_4$	Reisfelder, Mülldeponien, Tierhaltung (Wiederkäuer)
$\text{NH}_3$	Düngeranwendung, Tierhaltung (Exkrememente), Kläranlagen
$\text{N}_2\text{O}$	Düngeranwendung
NMVOC	Kulturpflanzen
POP's <sup>a</sup>	Anwendung von Pestiziden, Herbiziden, Fungiziden usw., Müllverbrennung

<sup>a</sup> persistente organische Verbindungen (*persistent organic pollutants*)

Wenig ist über die Emission von NMVOC durch Kulturpflanzen bekannt; globale und regionale Abschätzungen fehlen noch. Die Emission von  $\text{CH}_4$  hat zwei wichtige Quellen, den Reisanbau und wiederkäuende Tiere. In beiden Fällen erfolgt eine Fermentation organischen Materials unter anaeroben Bedingungen durch eine symbiotische Mikroflora. Nach Johnson u. a. (1993) werden 6% der Nahrung durch Wiederkäuer zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt ( $5,9 \text{ Tg a}^{-1}$ ; weitere  $0,6 \text{ Tg a}^{-1}$  werden in den USA aus der Gülle gebildet).

Deponien tragen erheblich zur Methanemission bei, emittieren aber auch eine Vielzahl weiterer Gase. Für die Abbauprozesse sind mikrobielle Umsetzungen maßgeblich, die durch die Art der Deponie (Deponiekategorie) und den Deponiebetrieb bestimmt werden. Man unterscheidet folgende Phase:

- aerobe Phase (Rotte),
- anaerobe Anfangsphase ohne Aktivitäten der Methanbakterien,
- Wachstumsphase der Methanbakterien,
- statische Phase der Methanbakterien.



**Abb. 1.16** Schema der Umwandlungskette von N-Düngern (nach Möller und Schieferdecker 1982)

Die aerobe Anfangsphase kann 10 Jahre, aber auch nur 3 Monate andauern, insbesondere wenn eine aerobe Abfallvorbehandlung erfolgt. In dieser Phase besteht das Deponiegas im Wesentlichen aus Luft (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) – sie ist aber wegen der gebildeten Fettsäuren im Sickerwasser ungünstig für die Grundwasserbelastung. In der zweiten Phase wird vor allem CO<sub>2</sub> gebildet (bis zu 80% im Deponiegas); Sauerstoff wird nicht mehr gefunden. Erst in der dritten Phase entsteht Methan, welches langsam bis zu einem Gehalt von 50-60% im Deponiegas ansteigt und über lange Zeit konstant bleibt (den Rest macht CO<sub>2</sub> aus). Abfalldeponien stellen mit einer Methanemission von 794 kt (im Jahr 1999) die drittgrößte Quelle dieses Treibhausgases in Deutschland dar. Durch die Ausrüstung von Deponien mit Anlagen zur Erfassung und energetischen Verwertung des Deponiegases konnten die Methanemissionen seit 1990 um knapp 60% gesenkt werden. Eine große Anzahl toxischer organischer Chlor- und Fluorverbindungen wurde nachgewiesen mit Summenkonzentrationen zwischen 30 und 80 mg m<sup>-3</sup> für F bzw. Cl (Poller, 1990).

### 1.3.3 Trends

Prognosen von Emissionen beruhen grundsätzlich auf Veränderungen des Energieverbrauchs und der Energieträgeranteile (Energimix). Weitere wichtige Angaben sind die Entwicklung der Weltbevölkerung, insbesondere bezüglich des Düngereinsatzes, der landwirtschaftlichen Landnutzung und Nutztierhaltung. Eine nahezu nicht quantifizierbare Größe ist die An- bzw. Ausgleichung von spezifischen Verbrauchsdaten (pro-Kopf-Daten). Tab. 1.33 zeigt, dass der pro-Kopf-Verbrauch an fossilen Rohstoffen in Asien noch um den Faktor 10 geringer ist als in Europa und sogar um das 20-fache kleiner im Vergleich zu den USA.

Auch in der Vergangenheit war der Anstieg von globalen Emissionen nicht linear mit dem Anwachsen der Weltbevölkerung verbunden (Tab. 1.44). Es fällt auf, dass mit der Nahrungsmittelproduktion verbundene Emissionen (CH<sub>4</sub>) vor 1970 mit der Weltbevölkerung korreliert

waren und nach 1970 geringer ansteigen, wohingegen mit technischen Entwicklungen verbundene Emissionen (CO und VOC) überproportional mit der Zunahme der Weltbevölkerung ansteigen.

**Tab. 1.44** Anstieg der Weltbevölkerung und ausgewählter Emissionen, nach Cullis und Hirschler (1989)

	Jahr		
	1965	1970	1979
Weltbevölkerung	1 (3,344·10 <sup>9</sup> ) <sup>a</sup>	1,10	1,30
CH <sub>4</sub> (Landwirtschaft)	1 (128,9) <sup>b</sup>	1,09	1,18
CO	1 (468,1) <sup>b</sup>	1,35	1,90
NMVOG	1 (132,3) <sup>b</sup>	1,30	1,78

<sup>a</sup> Anzahl

<sup>b</sup> Tg a<sup>-1</sup>

Es ist natürlich möglich, Szenarien zu entwerfen, wonach für die im asiatischen Raum lebende Bevölkerung derselbe Pro-Kopf-Verbrauch an Energie, Wasser, Nahrungsmitteln, Dünger, Kraftfahrzeugen usw. angenommen wird wie gegenwärtig für Europa oder Nordamerika. Es ist leicht einzusehen, dass dadurch (neben dem Anwachsen der Weltbevölkerung und den spezifischen Verbrauchseigenschaften) eine katastrophale Entwicklung und Belastung der Atmosphäre entstehen könnte. Dies könnte nur verhindert werden, wenn mit dieser Entwicklung ein technologisches Konzept der spezifischen Energieeinsparung und Emissionsrückhaltung sowie Energieträgeralternativen einhergehen würde. Eine weitere kaum kalkulierbare Annahme ist der Grad der Abgas-Rückhaltung, also Entschwefelung von Rauchgasen (Tab. 1.45), katalytischen Nachbehandlung von Kraftfahrzeugabgasen, Entstaubung usw. Es sind heute alle Techniken verfügbar, um eine effektive Emissionsbegrenzung mit über 90% und teilweise sogar 99% zu erzielen – einziger begrenzender Faktor für eine weltweite Anwendung sind die Kosten.

**Tab. 1.45** Mittlerer Anteil der Rauchgasentschwefelung (REA) bei Kohlekraftwerken, d.h. installierte REA-Kapazität (in %), nach Lehfohn u. a. (1999)

Land	1973	1980	1985	1990
Japan	90,0	88,6	89,6	89,9
USA	80,3	82,4	84,9	85,0
Deutschland (BRD)		85,0 <sup>a</sup>	89,8	90,6
Schweden			72,9	75,8
Österreich		55 <sup>b</sup>	85,2	90,7
Kanada			30,0	74,1
Finnland				91,2
Frankreich				83,5

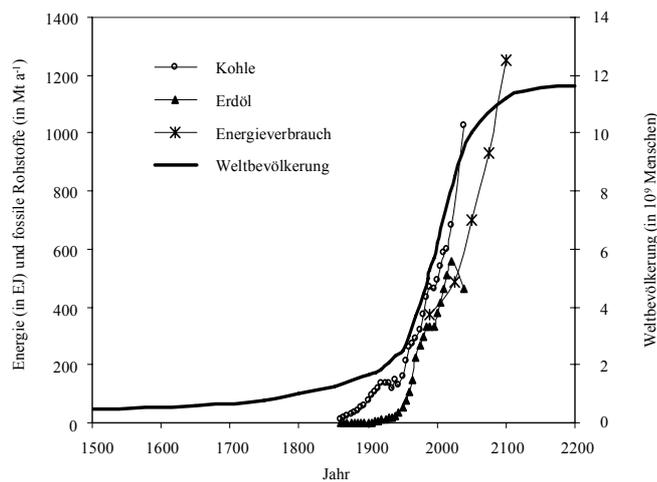
<sup>a</sup> 1981

<sup>b</sup> 1982

Alle Prognosen gehen von einem starken Anstieg des Weltenergieverbrauchs aus, insbesondere vor dem Hintergrund einer Verdopplung der Weltbevölkerung und einem Anstieg der weltweiten Wirtschaftsleistung um den Faktor 3 bis 5 bis zum Jahr 2050 (Abb. 1.17). Auch wird erwartet, dass das Pro-Kopf-Einkommen in den Entwicklungsländern bis 2100 zumindest das heutige Niveau in den Industriestaaten erreichen wird (Heindler und Lechner, 1999). Hingegen wird die Energieintensität mit etwa 1% a<sup>-1</sup> sinken. Eine globale Knappheit von Energieressourcen ist bis 2050 nicht zu erwarten, regionale Unterschiede werden aber bestehen bleiben. Die Entwicklungsländer werden lokale Umweltprobleme wesentlich bedeutender

einstufen als globale Probleme, die von den Industrienationen als dringlich betrachtet werden.

Zwischen 2010 und 2020 wird das Maximum der Erdölförderung erreicht sein (Verbrauch wird größer als Erkundung) und um 2030 werden 50% der bekannten Weltvorräte (350 Gt) an Erdöl verbraucht sein (bis jetzt wurden 121 Gt gefördert). Da ein weiterer dynamischer Verbrauch angenommen werden muss, dürften zwischen 2040 und 2060 alle Ressourcen verbraucht sein. In etwa gleiche Prognosen gelten für Erdgas, obgleich erst 15% der Weltvorräte ( $367 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ , entspricht etwa 1/3 Steinkohleneinheiten mehr als verfügbares Erdöl) gefördert und verbraucht wurden (Kosinowski, 2000). Allerdings wird in den nächsten Jahrzehnten mit einem enormen Wachstum des Verbrauchs an Erdgas gerechnet. Bei Kohle hingegen werden um 2070 etwa 50% der bekannten Weltvorräte (förderbar mit bekannter Technologie) verbraucht sein. Werden unkonventionelle Gas- und Kohlelager hinzugerechnet, wird der 50%-Wert in 418 Jahren und wenn Gashydrate genutzt werden könnten, sogar erst in 2000 Jahren erreicht werden (alle Angaben nach Armor, 2000; Wellmer, 2000). Die Bedeutung der Kohle wird somit wieder ansteigen (Abb. 1.17, Tab. 1.47). Nach Tab. 1.47 wird der Kohleverbrauch von 1990 bis 2040 um den Faktor 3-6 steigen, hingegen der Ölverbrauch eher stagnieren und möglicherweise sinken. Der Anteil von Gas wird – allerdings nur über ein kurze Periode – stark ansteigen. Jedoch reichen die fossilen Brennstoffe nicht aus, um eine langfristige Sicherung des Energiebedarfs zu ermöglichen.



**Abb. 1.17** Entwicklung und Prognose des Weltenergiebedarfs (1970-2020 nach US Dept., 2000; 1990 bis 2100 nach IPCC, 1996; vgl. Tab. 1.50), des Kohle- und Erdölverbrauchs (nach US Dept., 2000) und der Weltbevölkerung (vgl. Abb. 1.9)

Eine globale Änderung der Energieträgerstruktur erfordert aus technologischer Sicht einen Zeitraum von 100 Jahren (Heindler und Lechner, 1999), so dass eine langfristige Vorsorge (nachhaltige Entwicklung) erforderlich ist. Betrachtet man die Entwicklung der Nutzung von Kohle und Erdöl (Erdgas spielte vor 1980 global eine untergeordnete Rolle), so bemerkt man auf den ersten Blick eine erstaunliche Proportionalität zum Anwachsen der Weltbevölkerung. Bei genauerem Hinsehen kann man verschiedene Etappen unterteilen. Vor 1850 spielte die Nutzung von fossilen Rohstoffen global keine Rolle. Zwischen 1850 und 1920 stieg der Verbrauch an Kohle (im wesentlichen Steinkohle) überproportional zur Weltbevölkerung an (industrielle Revolution). Bis 2000 erfolgt dann im Wesentlichen eine proportionale Entwicklung, wobei Erdöl signifikant nach 1950 und Erdgas erst nach 1980 wurde. Dabei muss aber bedacht werden, dass diese Entwicklung nur etwa 30% der Weltbevölkerung in den Industrieländern betraf, wohingegen das Bevölkerungswachstum in den Entwicklungsländern erfolgte.

Hier drückt sich – wie bereits erwähnt – das rasante Pro-Kopf-Wachstum der Industrienationen aus, welches in den nächsten Jahren ein Sättigungsniveau erreichen wird. Hingegen werden mindestens 40% der Weltbevölkerung (Asien) ein ähnliches Pro-Kopf-Wachstum in den nächsten Jahrzehnten erleben, wodurch ab 2000 wiederum eine überproportionale Wachstumsphase zu erwarten ist (die sogenannte Asien-Krise von 1994-1997 ist inzwischen überwunden). Deshalb werden mit großer Wahrscheinlichkeit auch die oberen Abschätzungen der verschiedenen bisherigen Prognosen (z.B. IPCC, 1996; Tab. 1.48) eintreffen. Die neueste Prognose (US Dept., 2000) zeigt auch ein deutlich schnelleres Wachstum zwischen 1990 und 2020 (Abb. 1.17).

**Tab. 1.46** Energieprognose basierend auf Kohle- und Ölverbrauch in  $10^{18}$  J, nach Wolf und Hidy (1997)

Region	1990		2040 (niedrig)		2040 (hoch)	
	Kohle	Öl	Kohle	Öl	Kohle	Öl
Nordamerika	20,1	32,8	34,3	8,2	73,1	30,0
Westeuropa	13,1	23,1	25,0	5,8	55,5	21,2
Osteuropa	6,7	3,1	12,9	0,5	24,2	3,2
China	20,7	4,0	44,2	0,0	155,6	9,5
Indien	4,8	2,2	15,4	1,0	37,6	5,5
Japan	3,1	8,2	5,8	2,1	13,0	7,5
Rest der Welt	27,0	58,4	71,4	16,6	160,7	91,5
gesamt	95,5	120	209	34,2	520	168

Global kann neben einer verstärkten Kohlenutzung für die nächsten 50 Jahre ausschließlich die Kernenergie die Differenz zum wachsenden Bedarf decken. Allerdings gehen Prognosen (US Dept., 2000) davon aus, dass Kernenergie in den heutigen Industriestaaten eher stagnieren wird und bis 2100 fast völlig zurückgeht, hingegen in Asien einen starken Anstieg erleben wird. So bleibt in Frankreich und Japan die Nutzung der Kernenergie bis 2020 konstant, in Asien steigt sie um den Faktor 2,5 und im restlichen Teil der Welt sinkt sie um den Faktor 0,73 (US Dept., 2000). Keine Aussagen lassen sich über Fusionsreaktoren oder neuere Generationen von Fissionsreaktoren finden; damit verbleibt dieser Energiebereich reine Spekulation. Erneuerbare Energieformen (Wasser, Wind, Biomasse, Solarstrahlung u. a.) werden zweifellos anwachsen, aber aufgrund ihrer raum-zeitlichen Randbedingungen von regional sehr unterschiedlicher Bedeutung sein; es ist abzusehen, dass sie in den nächsten 30 Jahren weder über einen globalen Anteil von 10% anwachsen, noch die Lücke des Energiewachstums schließen werden. Dennoch kann die Zukunft der Energieversorgung im *Solarzeitalter* gesehen werden (vgl. a. Kap. 2.2.4). Abb. 1.18 zeigt, welches Potenzial an erneuerbaren Energien im solaren Energiefluss steckt.

Eine Konsequenz der weiteren verstärkten Nutzung fossiler Brennstoffe wird ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emission sein (Abb. 1.19). Ohne eine CO<sub>2</sub>-Begrenzung (die der Autor für unrealistisch hält) wird die Emission um ein Vielfaches ansteigen (Tab. 1.48). Es ist eher anzunehmen, dass die oberen Bereiche der IPCC-Abschätzung noch übertroffen werden, da die unteren Angaben lediglich einer einfachen Proportionalität mit dem Anwachsen der Weltbevölkerung entsprechen, aber ein Anstieg des Pro-Kopf-Verbrauchs von 40% der Weltbevölkerung (Asien) um den Faktor 5-10 bis 2075 realistischer ist. Das würde unter Umständen zu einem doppelt so hohen Wachstum des Energiebedarfs führen (Tab. 1.48, letzte Spalte) mit entsprechenden Konsequenzen für die Emission (bzw. Anstrengungen nach Energieträgerwechsel und/oder Emissionsbegrenzung).

**Tab. 1.47** Globale Anteile (in %) verschiedener Energieträger

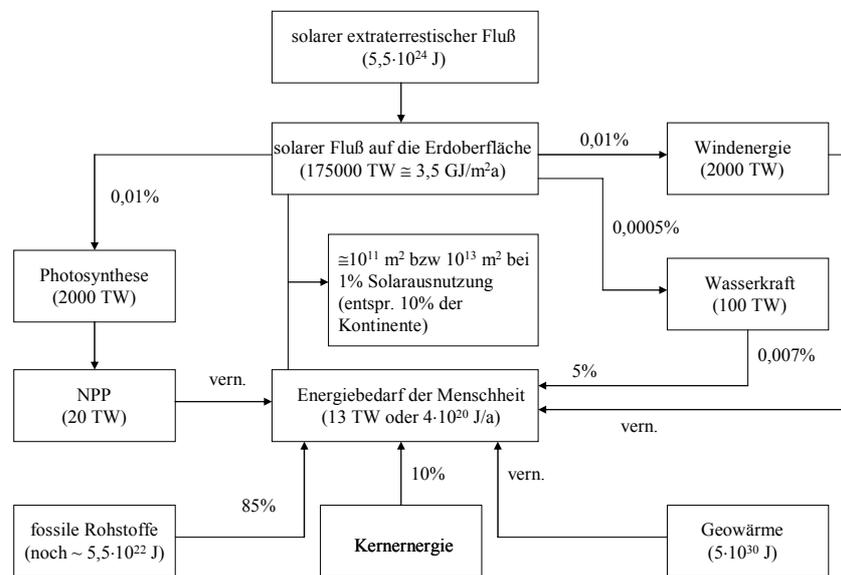
Ressource	1995 (IEA, 1999) <sup>c</sup>	1997 (US Dept. 2000)	Gegenwart (Wellmer 2000)	2020 (US Dept. 2000)	2025 (Elistratov 2000)
nuklear	6,6	7	6	6	20
erneuerbar	13,8 <sup>d</sup>	8	8 <sup>a</sup>	9	10 <sup>b</sup>
Gas	20,1	22	30	25	50
Kohle	23,7	25	20	23	5
Öl	35,8	38	36	37	15

<sup>a</sup> im Wesentlichen Wasserkraft

<sup>b</sup> optimistische (nach Meinung des Autors völlig unrealistische) Schätzungen gehen von 50% aus

<sup>c</sup> Gesamtenergieverbrauch:  $4,0 \cdot 10^{20}$  J

<sup>d</sup> einschl. Verbrennen von biog. Abfällen und Brennstoffen (11%), d.h. der Summenanteil von Solar-, Wasser-, Wind und geothermische Energie beträgt 3% (davon Wasserkraft 2/3)



**Abb. 1.18** Globale Energieflüsse

**Tab. 1.48** Entwicklung des Weltenergiebedarfs und der CO<sub>2</sub>-Emission

Jahr	Energie (in EJ a <sup>-1</sup> ), nach IPCC (1996)	Faktor Energie	CO <sub>2</sub> (in Gt C a <sup>-1</sup> ), nach IPCC (1996)	Faktor CO <sub>2</sub>	Faktor Welt- bevölkerung (s. Abb. 1.9)	Faktor Energie <sup>c</sup>
1990	372	1	5,9	1	1	1
2025	488	1,3	5,9-13,5 <sup>a, b</sup>	bis 2,3	1,5	2,1
2050	580-700	1,6-1,9	4,7-18,5	bis 3,1	1,7	3,7
2075	650-930	1,7-2,5	3,5-25,9	bis 4,4	1,8	5,4
2100	720-1250	1,9-3,4	2,0-35	bis 5,9	1,9	7,2

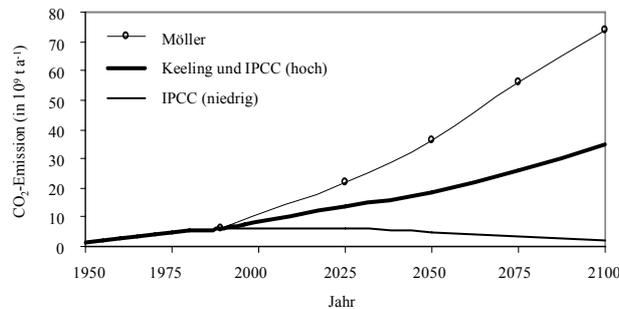
<sup>a</sup> unterer Wert unter Annahme einer CO<sub>2</sub>-Verpressung in erschöpfte Erdgaskavernen

<sup>b</sup> oberer Wert Maximum verschiedener Szenarien

<sup>c</sup> Energiefaktor unter Berücksichtigung, dass 40% der Erdbevölkerung ein überproportionales Wachstum des Energieverbrauches haben werden

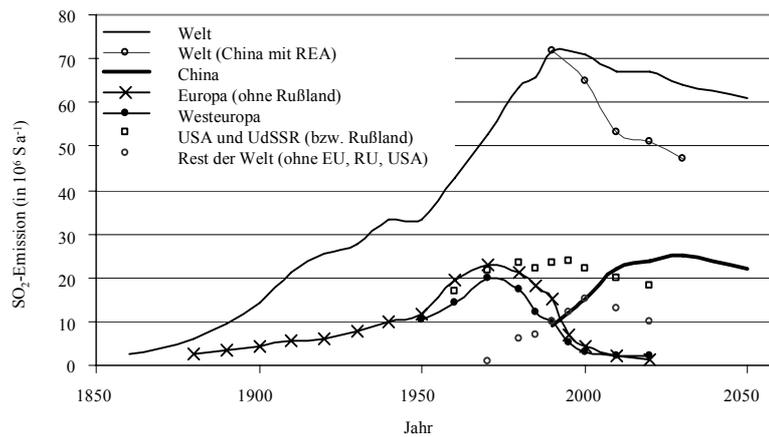
Aus den Daten der Tab. 1.44 und 1.46 ersieht man die große Unsicherheit bzw. Schwankungsbreite der Aussagen. Nach Elistratov (2000) – s. Tab. 1.46 – soll Kohle im Jahr 2025 nur noch einen Anteil von 5% am Energieaufkommen haben, welches nach IPCC-Angaben

(Tab. 1.48) jedoch nur um den Faktor 1,3 höher ist als 1990. Daraus würde sich eine Verringerung des absoluten Kohleverbrauchs um den Faktor 3 ergeben, wohingegen nach Tab. 1.44 eine Verdopplung der Kohlenutzung zu erwarten ist. Nach US Dept. (2000) wird der weltweite Kohleverbrauch von 1997 bis 2020 um den Faktor 1,8 ansteigen, in China um den Faktor 2,3. Der Erdgasverbrauch steigt um den Faktor 2 und der von Erdöl um den Faktor 1,5. Der daraus berechnete Anstieg an CO<sub>2</sub>-Emission wird mit dem Faktor 1,6 angegeben (von 6,2 auf 10 Gt a<sup>-1</sup>).



**Abb. 1.19** Entwicklung der CO<sub>2</sub>-Emission nach IPCC-Szenarien (mittlere Kurve: hoch, untere Kurve: niedrig) sowie einer eigenen Abschätzung (obere Kurve), Daten vor 1990 nach Keeling (1973)

Mit dem wenigstens bis 2050 vorauszusehenden weiteren Anstieg der Nutzung fossiler Rohstoffe (vor allem Kohle, kurzfristig aber auch Erdgas) muss ein Anstieg aller mit der Kohleverbrennung verbundenen Emissionen, insbesondere SO<sub>2</sub> und Flugasche erwartet werden. Während moderne Entstaubungsanlagen mit einer langfristigen mittleren Abscheideeffektivität von mindestens 98% arbeiten, wird aber der Anteil feiner Stäube (< 1 μm) zunehmen. Einer Anwendung der Rauchgasentschwefelung (REA) sind lediglich finanzielle, also ökonomische Grenzen gesetzt. Es ist gegenwärtig eher anzunehmen, dass die Entwicklung, vor allem in China, zunächst ohne REA vonstatten geht (Abb. 1.20). China trägt zu 65% der asiatischen SO<sub>2</sub>-Emission bei. Von 1985 bis 1997 wurden auch starke Anstiege der SO<sub>2</sub>-Emissionen in Indien (16% Anteil), Pakistan, Thailand und Indonesien (zusammen 9% Anteil) beobachtet (Streets u. a., 2000). Die asiatische Entwicklung wird zweifellos von China bestimmt. Anfang der 1990er Jahre ging man noch von einem Anstieg der SO<sub>2</sub>-Emission auf 40-55 Tg S im Jahr 2020 aus; dieser Wert wurde von Streets u. a. (2000) um den Faktor 2 nach unten auf 20-22,5 korrigiert. Der Anstieg betrug zwischen 1985 und 1997 etwa 6% a<sup>-1</sup> (konstante Emissionen werden nur für Japan und Korea angegeben) aber zwischen 1990 und 1997 nur bei 2,2% a<sup>-1</sup>. Bei einem weiteren Anstieg von nur 2% a<sup>-1</sup> würde im Jahr 2020 die SO<sub>2</sub>-Emission 28 Tg S betragen, es wird also ein gebremstes Wachstum angenommen.



**Abb. 1.20** Entwicklung der SO<sub>2</sub>-Emission. Welt- und China-Daten bis 1990 nach Möller (1984b), 1960-1990 nach Lefohn u.a. (1999), Chinadaten nach Zhang (1998); Europadaten bis 1970 nach Mylona (1996) und 1980-1996 nach WRI (2001), ab 1997 geschätzt

Die mit der schrittweisen REA-Einführung seit 1990 drastisch abnehmende SO<sub>2</sub>-Emission Westeuropas (gegenwärtig ist bereits der Stand von 1950 erreicht) wird vollkommen kompensiert durch die asiatische Entwicklung. Mit großer Sicherheit haben wir das globale Maximum der anthropogenen SO<sub>2</sub>-Emission mit etwa 70 Mt S a<sup>-1</sup> erreicht (frühere Prognosen gingen noch von 90-100 Mt aus; Möller, 1982), aber dieser Wert wird sich über die nächsten Jahrzehnte nur wenig nach unten ändern (Abb 1.20). Eine regionale Verschiebung löst aber keine globalen Probleme. Es bleibt zu hoffen, dass die Zunahme lokaler Probleme in den zukünftigen Entwicklungsregionen eine positive Rückwirkung auf Umweltschutzmaßnahmen haben wird.

In diesem Jahrhundert der sog. Globalisierung wird vor allem ein Trend weiter stabil bleiben: die Urbanisierung. Während im Jahr 2000 in ländlichen Gebieten noch 3 Mrd. Menschen lebten (50% der Weltbevölkerung) sollen es 2100 nur noch 2,8 Mrd. (30%) sein. Damit einher geht eine drastische Verschiebung der relativen Emissionen und es muss bedacht werden, dass die urbanen Flächen nur etwa 3% der Erdoberfläche ausmachen (Anteil der urban emittierten Komponenten an ihrer globalen anthropogenen Emission in %), nach Mayer u.a. (2001):

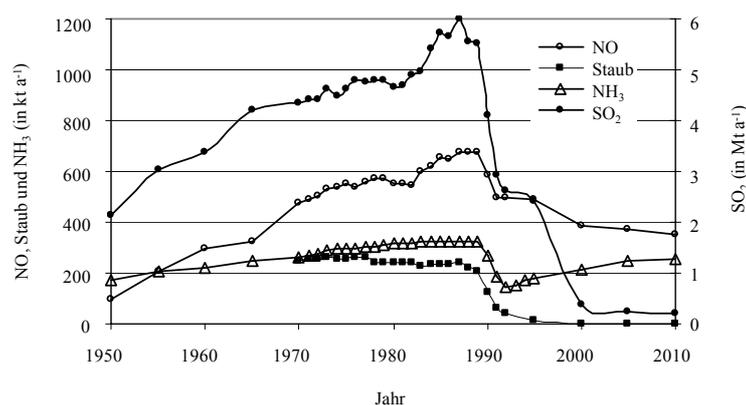
	NO	SO <sub>2</sub>	CO	VOC	BC
1995	30	29	15	20	16
2100	75	65	62	66	67

Die stärksten Emissionsänderungen, die jemals auf nationaler Ebene beobachtet wurden (und mit Sicherheit auch nicht mehr in Zukunft auftreten werden) traten in Ostdeutschland in Verbindung mit der politischen Vereinigung beider deutscher Staaten (BRD und DDR) im Jahr 1990 und danach auf (Abb. 1.21). Die erste Senkung der Emissionen zwischen 1991 und 1993 war eine Folge der ökonomischen Änderungen (konkret: des Zusammenbruchs des Wirtschaftsystems). In der ersten Hälfte der 1990er Jahre trat dann bei Staub schrittweise auch eine Verbesserung der Abscheideeinrichtungen ein, Mit der Einführung der REA (1995-1997) wurde etwas später eine geradezu sprunghafte Abnahme der SO<sub>2</sub>-Emission registriert. Infolge Konsolidierung der Landwirtschaft kann mit einem leichten aber stetigen Anstieg der NH<sub>3</sub>-Emission gerechnet werden. Von allergrößter Bedeutung ist die damit verbundene Änderung der Verhältnisse zwischen den Emissionen (Tab. 1.49), wodurch luftchemische Änderungen (Azidität, Oxidationspotenzial, Staubkorngrößenverteilung u. a.) mehr bestimmt werden als

nur durch die absolute Änderung der Emission (Acker u. a.; 1998a; Möller, 1999a, b). Ähnliche drastische Änderungen wurden auch in der Tschechischen Republik, insbesondere in Nordböhmen und in Niederschlesien (Polen), zusammen mit Sachsen als Gebiet des sogenannten „Schwarzen Dreiecks“ bezeichnet, beobachtet. In diesem einstmals durch Braunkohlekraftwerke seit über 100 Jahren stark verschmutzten Gebiet mit einem weitgehenden Waldsterben in den Höhenlagen des Osterzgebirges in den 1970er Jahren, konnten durch eine schrittweise Einführung der REA und Reduzierung der Braunkohleförderung die Emissionen von SO<sub>2</sub> und Staub um etwa eine Größenordnung reduziert werden (Tab. 1.50).

**Tab. 1.49** Änderung der Emissionsverhältnisse in Ostdeutschland (DDR vor 1990 bzw. „Neue Länder“ nach 1990), Massenverhältnis auf Elemente bezogen

Jahr	NO-N/NH <sub>3</sub> -N	SO <sub>2</sub> -S/NH <sub>3</sub> -N	SO <sub>2</sub> -S/NO-N	SO <sub>2</sub> -S/Staub
1970	2,2	10,0	9,7	8,7
1980	2,1	8,9	9,0	7,3
1988	2,5	10,2	8,8	12,6
1992	4,1	10,9	5,7	31,2
2000	2,7	1,4	1,1	384,0
2010	2,0	0,6	0,7	409,0



**Abb. 1.21** Entwicklung der Emission in der DDR und den nachfolgenden „Neuen Ländern“ der Bundesrepublik Deutschland; Daten ab 1990 nach Friedrich (1999) und vor 1990 nach Möller (1982, unveröff.; Möller und Schieferdecker, 1989; Möller u. a., 1985), Abschätzung der Prognose NH<sub>3</sub> nach Möller (unveröff.) sowie für andere Substanzen nach UBA-Angaben

**Tab. 1.50** Änderung der Emissionssituation (in kt a<sup>-1</sup>) in der Tschechischen Republik (vor 1990 tschechische Teilrepublik der CSSR) und in Nordböhmen (Angaben in Klammern), nach Brix (2000)

Substanz	1980	1989	1993	1996	1999 <sup>a</sup>
Staub (PM)	1094	673(148)	441(85)	179(37)	69(4)
SO <sub>2</sub>	2257	1998(987)	1417(659)	946(457)	273(95)
NO <sub>x</sub>	937	920(353)	574(154)	432(76)	391(62)
CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	196	169	129	128	125

<sup>a</sup> vorläufige Angaben

<sup>b</sup> in Mt a<sup>-1</sup>

**Tab. 1.51** Prognose der Emission (in kt) aus dem Verkehr in Deutschland (in kt nach EURO III Norm), nach Tappe u. a. (1996), Daten für 1986 und 1991 nach Friedrich (1999)

	1960	1970	1980	1983	1985 <sup>a</sup>	1986 <sup>b</sup>	1991	1995	2000	2005	2010
NMVOC					417	1420	1170	619	345	202	151
Benzol					61			6,9	5,1	8,5	5,9
CO					330	720	560	358	236	141	96,4
NO					515	1020	930	660	543	409	338
NO <sup>c</sup>	68	136	228	210			200 <sup>d</sup>		215		
Staub								42	30	21	17

<sup>a</sup> BRD (nach UBA-Daten)

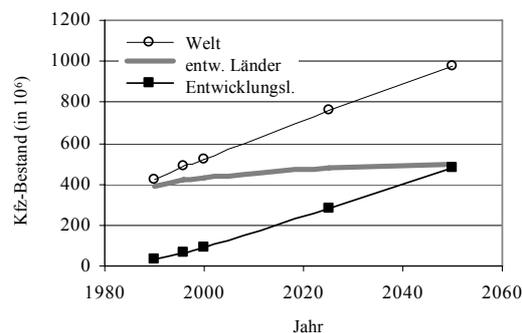
<sup>b</sup> BRD und DDR; 1986/87 war ein Maximum verkehrsbedingter Emissionen erreicht

<sup>c</sup> DDR-Emission mit Prognose nach Kind (1985)

<sup>d</sup> 1990

Durch die stufenweise Einführung immer strengerer Normen für Kfz-Abgase ist mit einer drastischen Abnahme der verkehrsbedingten Emissionen zu rechnen. Mit der verbreiteten Einführung des Abgaskatalysators ab 1988 (zunächst nur in der BRD) verringert sich die Emission stark über einen Zeitraum von 20 Jahren (1991-2010): um 87% für NMVOC, um 83% für CO und um 64% für NO (Tab. 1.51). In der DDR wurde 1980 ein Maximum der NO-Emission sowohl für die Gesamtemission als auch die verkehrsbezogene Emission erreicht (Kind, 1986).

Global wird mit einem drastischen Anstieg des Verkehrs gerechnet (Tab. 1.52 und Abb. 1.22). Selbst unter der Annahme, dass diese Zunahme auf der Basis von katalysatorbetriebenen Fahrzeugen erfolgt, muss mit einem Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emission sowie einer ansteigenden NMVOC-Emission aus dem Quellbereich „Verdampfen“ sowie der Kaltfahrphase gerechnet werden, solange die Treibstoffe auf fossiler Basis bestehen. Für China werden ab dem Jahr 2000 nur noch katalysatorbetriebene Pkw (EURO-1-Norm) zugelassen und die Bestandszahlen im Jahr 2020 auf 24·10<sup>6</sup> geschätzt (Shi, 2000). Der globale Kraftstoffverbrauch liegt bei 180 l pro-Kopf und Jahr mit sehr großen nationalen und regionalen Unterschieden (Tab. 1.53), die im wesentlichen positive und negative ökonomische Entwicklungen widerspiegeln. Deutlich wird auch hierbei wieder ein Anstieg in den Entwicklungsländern und einigen Ländern Osteuropas.



**Abb. 1.22** Prognose des Bestandes an Kfz für die Welt, Entwicklungsländer und entwickelte Länder unter der Annahme eines steigenden pro-Kopf-Bestandes in den Entwicklungsländern (Jahr und Zahlen in Kfz pro 1000 Einwohner: 1990: 9, 1996: 15, 2000: 20, 2015: 40, 2050: 60 für Entwicklungsländer) und eines konstanten pro-Kopf-Bestandes in den entwickelten Ländern)

**Tab. 1.52** Entwicklung des Kfz-Bestandes

Länder <sup>b</sup>	Bestand pro 1000 Einwohner		Kfz-Bestand 1997 (in 10 <sup>6</sup> )	absolute Zunahme (in 10 <sup>6</sup> Kfz) <sup>a</sup>
	1997	2020		
USA	763	800	202,8	11
Kanada	588	680	17,5	2
Japan	556	629	69,7	8
Südkorea	226	412	10,2	9
Brasilien	100	247	16,4	27
Rußland (FSU <sup>d</sup> )	124	185	18,2	9
Türkei	82	124	5,2	3
China	10	52	12,1	52
Indien	10	24	9,5	16
Regionen <sup>c</sup>	1990	1996	1996	1990-1996
Welt	77	84	485	77
entwickelte Länder	296	326	420	35
Entwicklungsländer	9	15	65	32

<sup>a</sup> geschätzt unter Annahme einer steigenden Bevölkerung in Brasilien, China und Indien

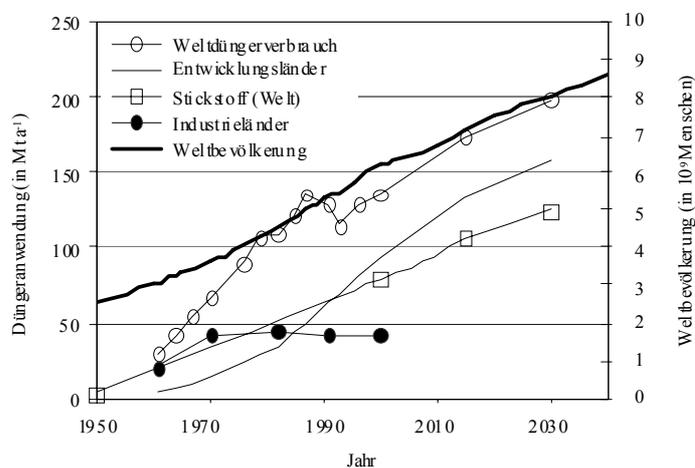
<sup>b</sup> nach US Dept. (2000)

<sup>c</sup> nach WRI (2001)

<sup>d</sup> „Frühere Sowjetunion (Former Soviet Union)“

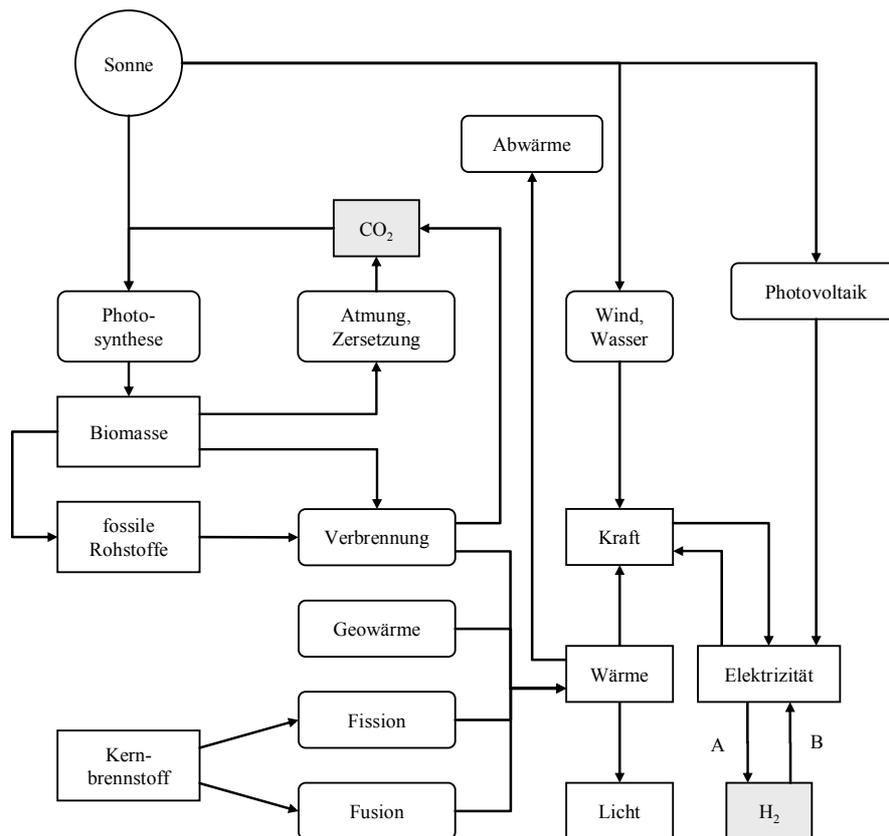
**Tab. 1.53** Jährlicher Kraftstoffverbrauch (in l Kopf<sup>-1</sup>), nach IEA (1999)

Region	1987	1997	Land	1987	1997
Nordamerika	1618	1637	Kanada	1660	1688
Australien	970	950	USA	1222	1178
Europa	232	303	Kuwait	803	1309
mittl. Osten + Nordafrika	127	149	Schweden	649	621
Südamerika	122	148	Deutschland	482	491
südl.-Sahara-Afrika	31	31	Frankreich	443	334
			Japan	308	422
			Südafrika	219	267
			Tschechien	137	238
			Polen	104	170
			China	20	35
			Ghana	21	26



**Abb. 1.23** Entwicklung der Düngerproduktion (nach *Current World Fertilizer Situation and Outlook 1997/98-2003/04*, FAO (UN), Rom, 1999)

Neben der Nutzung fossiler Rohstoffe für die Energieumwandlung und Mobilität ist als zweite große Emittentengruppe die Landwirtschaft zu sehen. Mit den CH<sub>4</sub>- und N<sub>2</sub>O-Emissionen werden bedeutsame Treibhausgase in die Atmosphäre abgegeben. Zentrale Eingangsgröße für den landwirtschaftlichen Stoffumsatz und alle damit verbundenen Emissionen (über die Kette Pflanze-Tier) ist der Düngereinsatz (Abb. 1.23), der sich seit 1950 im Mittel proportional zur Weltbevölkerung entwickelt. Insbesondere der globale N-Düngereinsatz zeigt eine erstaunliche Homogenität und Proportionalität zur Entwicklung der Weltbevölkerung. Emissionsprognosen können sich daher an die weitere Entwicklung der Weltbevölkerung anlehnen<sup>48</sup>. Es ist aus heutiger Sicht nicht zu erwarten, dass es eine prozessbezogene Emissionsminderung von signifikantem Ausmaß geben wird.



**Abb. 1.24** Globaler Energiefluss in Bezug auf die solare Energie. A H<sub>2</sub>O-Elektrolyse, B H<sub>2</sub>-Brennstoffzelle

Von zentraler Bedeutung wird die Bereitstellung elektrischer Energie sein; Wachstumsraten von 2-3 % a<sup>-1</sup> werden angenommen. Gegenwärtig werden im Mittel auf der Erde alle zwei Tage 1000-MW-Kraftwerkskapazität neu errichtet. Der heutige anthropogene Energieverbrauch beträgt etwa 12 TW und macht lediglich 0,0003% der auf die Landoberfläche eintreffenden solaren Strahlung ( $0,264 \cdot 10^{17} \text{ W}^{49}$  nach Elistratov, 2000) aus. Die globale Wind-

<sup>48</sup> Während in Abb. 1.23 für 1991 ein Wert von 41 Mt N für die Industrieländer und 14 Mt N für die Entwicklungsländer sowie 41 bzw. 23 für das Jahr 2000 nach FAO (1999) angegeben werden, werden von USGS (1999) für 1995 für Nordamerika und Europa 50,4 Mt N und für den Rest der Welt 41,2 Mt N angegeben, also insgesamt 30 Mt N global mehr. Dieses Beispiel zeigt die „Datenqualität“ sehr anschaulich – man sollte also bei allen diesen Zahlenangaben Fehler von mindestens 20% einrechnen.

<sup>49</sup> Die Solarkonstante beträgt  $1370 \text{ Wm}^{-2}$  (7% Fluktuation). Die Sonne setzt  $3,9 \cdot 10^{26} \text{ W}$  frei, wovon  $1,78 \cdot 10^{17} \text{ W}$  die Erde erreichen.  $1 \text{ m}^2$  der Erde erhalten im Mittel  $340 \text{ W d}^{-1}$ . 25% der eingestrahlenen Sonnenenergie werden zur Verdampfung von Wasser zwischen 30°S und 30°N verbraucht.

energie ist mit 1982 TW (nach Elistratov, 2000) um den Faktor 200 höher als der gegenwärtige globale anthropogene Energiebedarf. Damit liegen auf lange Sicht perspektivisch erhebliche Energiepotenziale in erneuerbaren Ressourcen (s. a. Kap. 2.2.4). Konzeptionell bereits ausgearbeitete Szenarien (beispielsweise eine auf Photovoltaik beruhende Wasserstofftechnologie, s. Abb. 1.24) werden sich global mit hoher Sicherheit nicht vor 2100 umsetzen lassen. Die Begrenzung fossiler Rohstoffe und die mit ihnen stets verbundenen Emissionen zwingen die Menschheit aber zu einem neuen Energiemix. Im Interesse einer nachhaltigen Umweltentwicklung und insbesondere einer kontrollierbaren Klimaänderung ist eine baldige Beendigung des Zeitalters der ausschließlich energetischen Nutzung fossiler Rohstoffe dringend notwendig.

Aus Sicht des Autors steht für eine Übergangsperiode (50-100 Jahre) nur die Kernenergie zur Verfügung. Perspektivisch wird mit einem Einsparpotenzial von 50% gerechnet werden können, so dass die Annahme einer Kompensation infolge der Verdopplung der Weltbevölkerung gerechtfertigt ist. Der Anstieg des spezifischen Energiebedarfs, der sich in Entwicklung befindenden Länder wird dennoch zu einem drastischen Anstieg des globalen Energiebedarfs führen. Wind- und Wasserkraft werden global nach allen vorliegenden Erkenntnissen mittelfristig von untergeordneter Bedeutung bleiben. Eine umweltschonende und nachhaltige Energieversorgung kann nur in einer direkten Entkopplung der solaren Strahlung liegen mit neuartigen Energiespeicher- und -verteilungstechnologien (z.B. Photovoltaik und Wasserstofftechnologie); vgl. Abb. 1.24.

#### 1.2.4 Zusammenfassung globaler Emissionen

In diesem Kapitel werden in den Tab. 1.54 bis 1.60 im Wesentlichen globale Emissionen aus der Sicht einzelner Spurenstoffe als auch Emittenten zusammengestellt. Dem aufmerksamen Leser wird auffallen, dass nicht alle Zahlenangaben übereinstimmend sind. Sowohl aufgrund unterschiedlicher Methoden als auch verschiedener Ursprungsdaten werden sich Emissionsangaben (vgl. Tab. 1.36) zwischen verschiedenen Autoren immer unterscheiden. Diese Unterschiede reflektieren aber nicht direkt den Fehler der Daten, der prinzipiell bei jeder Methode nicht zu vermeiden ist, aber leider selten angegeben wird. Größenordnungsmäßig liegt der Fehler bei globalen Emissionsangaben zu SO<sub>2</sub> und NO sowie CO und CO<sub>2</sub> bei 20-30%, für VOC bei 50-100% und höher. Man muss sich dessen immer wieder bewusst sein, wenn Emissionsdaten für Modellierung und Budgetabschätzungen Anwendung finden – die Genauigkeit (oder Zuverlässigkeit) der daraus abgeleiteten Aussagen kann nicht besser werden!

**Tab. 1.54** Globale und Europäische Emissionen in %-Anteil an Gesamtemission und Gesamtemission in Tg a<sup>-1</sup>, bezogen auf 1995; nach Lenz und Cozzarini (1999)

Quelle	global					Europa			
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	NMVOG	SO <sub>2</sub>	CO	NO	PM <sub>10</sub>
Industrie	22	20 <sup>b</sup>	10	14	19	24	12	10	25
Kraftwerke	30	-	-	29	-	61	-	15	16
Landwirt.	-	64	47	8	6	-	-	22	13
Kommunal	27 <sup>a</sup>	14 <sup>c</sup>	9 <sup>d</sup>	8	29 <sup>e</sup>	8 <sup>a</sup>	17 <sup>a, h</sup>	3	11 <sup>a</sup>
Verkehr	21	< 1	5	33	44	6	68	50	30
Sonstiges	-	1	29 <sup>e</sup>	6 <sup>f</sup>	2	1	3	-	5
Gesamt	25000	346	15	72	13,5	12	45	10,4	2,4

<sup>a</sup> Hausbrand<sup>b</sup> Gewinnung und Verarbeitung fossiler Rohstoffe<sup>c</sup> Deponien<sup>d</sup> Grundwasser<sup>e</sup> Entwaldung in den Tropen<sup>f</sup> NH<sub>3</sub>-Oxidation<sup>g</sup> Lösungsmittel<sup>h</sup> Abfallverbrennung (5%)**Tab. 1.55** Globale Emission von CO (in Tg C a<sup>-1</sup> abgeändert von CO- zu C-Massenangaben), nach Khalil und Rasmussen (1995)

Quelle	Emission
fossile Brennstoffe	300 (150-850) <sup>a</sup>
Biomasse-Verbrennung	100 (50-250) <sup>b</sup>
Waldrodung	150 (75-300)
CH <sub>4</sub> -Oxidation	250 (150-850) <sup>c</sup>
NMVOG-Oxidation	300 (100-600) <sup>d</sup>
Pflanzen (biogen)	40 (20-80)
Ozean (biogen)	15 (10-40)
gesamt (natürlich)	500
gesamt (anthropogen)	650 <sup>e, g</sup>
gesamt	1150 (550-3000) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> 350 nach Cullis und Hirschler (1989)<sup>b</sup> 350 nach Dignon (1995)<sup>c</sup> je 50% aus natürlich bzw. anthropogen emittiertem CH<sub>4</sub><sup>d</sup> 40 aus anthropogenen NMVOG<sup>e</sup> 295 (1970) und 416 (1979) ohne NMVOG-Oxidation nach Cullis und Hirschler (1989)<sup>f</sup> 1100 nach Dignon (1995)<sup>g</sup> 362 und 369 für 1990 bzw. 1995 nach GEIA (2001)**Tab. 1.56** Globale Emission von NMVOG in Tg a<sup>-1</sup>, nach Cullis und Hirschler (1989)

Quelle	1965	1970	1979
Erdöl <sup>a</sup>	55,4	81,6	124,6
Kohle <sup>b</sup>	2,1	2,2	2,2
Erdgas <sup>b</sup>	9,7	14,9	18,8
Lösungsmittel	50,2	55,2	65,0
gesamt <sup>c</sup>	132,3	171,7	235,0

<sup>a</sup> im Wesentlichen Benzinnutzung in Kraftfahrzeugen<sup>b</sup> im wesentlichen Gewinnung und Transport<sup>c</sup> einschließlich weiterer Quellenkategorien (d.h. Summe oberer vier Spalten ≠ Gesamtemission)

**Tab. 1.57** Hauptemittentengruppen der NMVOC-Emission, nach Piccot u. a. (1992)

Hauptgruppe	Anteil (in %)
Brennholz (Verbrennung)	20
Biomasseverbrennung (Savanna)	16
Kraftstoffe (Lagerung, Verteilung, Verbrennung)	16
Lösemittelanwendung	8
Abfallbehandlung (Deponien)	7
chemische Industrie	7

**Tab. 1.58** Globale und regionale NMVOC-Emission nach Komponenten (in Tg a<sup>-1</sup> bezogen auf 1985), nach Piccot u. a. (1992)

Land/Region	Summe VOC	Alkane	Alkene	BTX <sup>d</sup>	HCHO	andere Aldehyde	andere Aromate
USA	19,51	11,78	2,97	2,53	0,30	0,10	1,75
UdSSR	7,80	4,64	1,19	1,08	0,16	0,04	0,56
China	5,34	2,32	1,82	1,03	0,03	0,01	0,10
Indien	5,15	2,09	1,81	1,18	0,01	0,01	0,04
Westdeutschland	2,67	1,73	0,31	0,31	0,01	0,01	0,22
trop. Afrika	15,75	2,16	13,59				
trop. Amerika	5,64	1,00	4,64				
trop. Asien	0,87	0,39	0,48				
Gesamtbiomassever. <sup>a</sup>	23,28	3,92					
Welt <sup>b</sup>	109,46 <sup>c</sup>	50,26	38,26	14,04	1,02	0,31	4,67

<sup>a</sup> einschl. Australien<sup>b</sup> einschließlich aller Länder und Biomasseverbrennung<sup>c</sup> vergleiche mit den Emissionen: 235 (1979) nach Tab. 1.56 und 120,8 (1985) nach Veldt (1988)<sup>d</sup> Benzol, Toluol, Xylol**Tab. 1.59** Globale anthropogene Emission von Aerosolpartikeln bzw. Stäuben (in Tg a<sup>-1</sup>)

Quelle	Peterson und Junge (1971)	Pueschel (1995)	Jonas u. a. (1995)	Wolf und Hidy (1997)
primäre Emissionen				
Industrie	56,4	56		74,5 <sup>b</sup>
Verbrennung fossiler Brennstoffe	43,4	43	100	132,7 <sup>c</sup>
Ruß	-	24	20	-
Verkehr	2,2	2	-	-
Waldbrände <sup>a</sup>	-	3-150	80	
landwirtschaftliche Brände	-	29-72	-	105
Sonstiges	31,2	18-31	-	32,5 <sup>d</sup>
gesamte primäre Emissionen	133	150-370	200	345
sekundäre Emissionen				
Sulfat von SO <sub>2</sub>	220	70-220	140	121
Nitrat von NO	40	23-40	36	20
Organische Kondensate	15	15-90	10	4
gesamte sekundäre Emissionen	275	110-250	186	145
gesamt	408	260-620	390	490

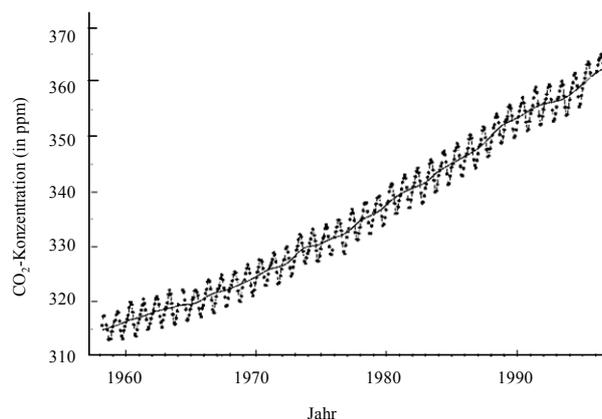
<sup>b</sup> Pueschel zählt Waldbrände zu natürlichen Quellen, Jonas u. a. hingegen zu anthropogenen Quellen<sup>c</sup> Zementproduktion (52,6), Kupfer- (12,3), Zink- (6,0), Papierherstellung (3,6)<sup>d</sup> Kohle (111) und Erdöl (21,7)<sup>e</sup> davon 17,3 landwirtschaftlicher Staub

**Tab. 1.60** Globale Emission von Metallen (in Tg a<sup>-1</sup>), nach Lantzy und MacKenzie (1979)

Element	natürlich			anthropogen		Verhältnis anthropogen/ natürlich
	Bodenstaub	Vulkanismus		Industrie	fossile Brennstoffe	
		Staub	Gas			
Al	35,65	13,3	0,008	4,0	3,2	0,15
Ti	19,0	8,8	0,004	7,5	3,2	0,38
Cu	0,01	0,09	0,00001	0,22	0,04	13,6
Zn	0,025	0,11	0,00001	0,7	0,14	23,5
Pb	0,05	0,009	0,00001	1,6	0,43	346

### 1.3.5 Zukünftiges Klima

Das zukünftige Klima ist unbekannt. Es ist Gegenstand zahlreicher Modellstudien, deren Ergebnisse jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Aus Eisbohrkernen haben wir gelernt, dass in der Atmosphäre in den vergangenen 800-2500 Jahren ein CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von etwa 260 ppm bestand (Schwankungsbreite 240-290 ppm). 1980 wurden 340 ppm überschritten und gegenwärtig messen wir 360 ppm (Abb. 1.25). Innerhalb von 150 Jahren hat sich die atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration um 40% erhöht. Dieses zusätzliche CO<sub>2</sub> ist zu 98% ein Ergebnis der Verbrennung fossiler Stoffe (6,0 Tg a<sup>-1</sup>). Zusätzliches CO<sub>2</sub> wurde und wird durch Entwaldung in die Atmosphäre gebracht (0,9 Tg a<sup>-1</sup>). Nur ein Teil dieses zusätzlichen CO<sub>2</sub> wird vom Ozean aufgenommen (2,0 Tg a<sup>-1</sup>). Der in der Atmosphäre verbleibende Rest (3,2 Tg a<sup>-1</sup>) erhöht den CO<sub>2</sub>-Gehalt um 0,4 % a<sup>-1</sup> (etwa 1,3 ppm). Als Differenz bleiben 1,7 Tg a<sup>-1</sup> einer unbekanntenen Senke übrig (Schlesinger, 1997). Die bisher durch Verbrennung freigesetzte Menge CO<sub>2</sub> (etwa 0,3·10<sup>18</sup> g C) ist vernachlässigbar klein gegenüber dem im Sediment gebundenen organischen Kohlenstoff (15600·10<sup>18</sup> g C), jedoch besteht das Problem in der „Öffnung“ des C-Kreislaufes. Der Ozean wäre prinzipiell in der Lage, das anthropogen freigesetzte CO<sub>2</sub> aufzunehmen. Die Verweildauer gelösten CO<sub>2</sub> im Oberflächenwasser beträgt 11 Jahre, hingegen diejenige im gesamten Ozean 350 bis 500 Jahre (bis zur Sedimentbildung). Zeitbegrenzend ist der Austausch zwischen den oberen und tieferen Wasserschichten im Ozean. Das *Problem* besteht darin, dass die Menschheit CO<sub>2</sub> im Vergleich zu natürlichen Zeitzyklen einfach zu schnell frei setzt.



**Abb. 1.25** Atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration (in ppm) als Monatsmittelwert am Mauna Loa Observatorium, Hawaii. Daten vor Mai 1974 vom Scripps Institution of Oceanography, ab Mai 1994 vom National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, Colorado (USA). [www.maunaloaobservatory.gov](http://www.maunaloaobservatory.gov)

Komplexe globale Modelle ergeben einen Temperaturanstieg von 3 °C bei einer Verdopplung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes. Verstärkt werden kann das durch einen positiven Rückkopplungseffekt,

das Abschmelzen polaren Eises und einer daraus folgenden Abnahme der Albedo. Da der Temperatureffekt in den nördlichen Breiten höher als in den Tropen ist, muss mit einer Temperaturerhöhung von 4-6° C in unseren Breiten gerechnet werden. Andere Treibhausgase (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, Cl-F-organische Verbindungen u. a.) tragen weiter zu einer Erhöhung bei. Rückstreuung durch atmosphärisches Aerosol „maskiert“ den Treibhauseffekt vielleicht zu 30% (Charlson und Heintzenberg, 1995). Im Unterschied zu Treibhausgasen beträgt die mittlere atmosphärische Verweilzeit von Aerosolpartikeln in der planetaren Grenzschicht 1-2 Wochen. Maßnahmen der Luftreinhaltung, die einfacher und effektiver bezüglich einer Vermeidung einer atmosphärischen Aerosolbelastung realisiert werden können, würden damit eine schnelle Erhöhung des Nettoeffektes der Temperaturänderung bringen. Die enge Kopplung zwischen der Emission von Treibhausgasen und der Nahrungsmittelproduktion (s. Kap. 1.3.2.2) ergibt damit einen weiteren Anstieg, der im Wesentlichen dem Wachstum der Weltbevölkerung entspricht (Tab. 1.61). Aus diesen Daten wird ersichtlich, dass der weitere Anstieg der Emission von CO<sub>2</sub> dramatisch sein kann. Selbst bei Berücksichtigung einer erheblichen Unsicherheit der Prognosen, die beim CO<sub>2</sub> nicht nur die Weltbevölkerung sondern auch das Wirtschaftswachstum der sich entwickelnden Länder berücksichtigen müssen (Anstieg des Weltenergiebedarfs von 1990 bis 2040 um den Faktor 1,1 bis 3,2 nach Wolf und Hidy, 1997), werden alle möglichen Reduzierungen der Industrienationen (USA und Westeuropa) „überkompensiert“ durch die Entwicklungen im asiatischen Raum.

**Tab. 1.61** Prognose der jährlichen Emissionen von Treibhausgasen, nach Wuebbles (1995), vgl. a. mit Tab. 1.48 und 7.12

Substanz	1990	2000	2005	2025	2050	2075	2100
CO <sub>2</sub> industriell (Gt C)	6,1	7,2	8,0	11,1	13,7	16,9	20,4
CO <sub>2</sub> Landnutzung (Gt C)	1,3	1,3	1,2	1,1	0,8	0,4	-
N <sub>2</sub> O (Tg N)	12,9	13,8	14,1	15,8	16,6	16,7	17,0
CH <sub>4</sub> (Tg)	506	545	568	659	785	845	917

Methan kann dabei eine positive Rückkopplung verursachen. Große Mengen (mit  $2 \cdot 10^{15}$  g die dreifache Menge des atmosphärischen C-Gehaltes) sind als Gashydrate in Form von sogenannten Clathraten (CH<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) im Permafrostboden gespeichert. Eine noch vielfach größere Menge ist am Ozeanboden als Sediment unter hohem Druck gelagert. Temperaturerhöhungen können sie teilweise freisetzen und den CH<sub>4</sub>-Treibhauseffekt verstärken. Ein Anstieg von CH<sub>4</sub> ist aber auch von großer Bedeutung für den weiteren Anstieg der globalen Sockelkonzentration an Ozon (Möller, 2000). Die mit dem Einsatz von N-Düngern verbundene Emission an N<sub>2</sub>O führt neben dem Treibhauseffekt zu einer Schädigung der stratosphärischen Ozonschicht (Erhöhung der UV-Strahlungsintensität) und über den Rücktransport in Form von NO<sub>x</sub> in die Troposphäre zu einer Beeinflussung des globalen Ozon-Haushaltes, wobei insbesondere Reinluftgebiete mit Ozonabbau (NO-Konzentration < etwa 10 ppt) in Gebiete mit Ozonproduktion umgewandelt werden können. Diese Beispiele zeigen die enge Kopplung zwischen Änderungen der Zusammensetzung und Temperatur der Atmosphäre.

Eine möglicherweise bemerkenswerte Rolle wird dem Isopren (s. Kap.1.2.1.6) zugesprochen (Shallcross und Monks, 2000). Mit ansteigendem CO<sub>2</sub>-Gehalt der Atmosphäre steigt die NPP (Nettoprimärproduktion) und folglich die Isopren-Emission (wie Laborversuche insbesondere an Eichen gezeigt haben). Mit ansteigender Temperatur steigt ebenfalls die Isopren-Emission. Unter NO-armen Bedingungen (vorindustrielle Zeit) würde die Oxidation von Isopren durch O<sub>3</sub> und OH zu Peroxiden und Säuren führen (s. Kap.4.1.7.2). Die Anwesenheit von Säuren verstärkt die Bildung atmosphärischen Aerosols und führt damit zu einer Abkühlung (negativer Klimaantrieb, s. Kap. 7.1.3.2). Außerdem würde die O<sub>3</sub>-Konzentration abnehmen und damit dessen Anteil am Treibhauseffekt (s. Kap. 7.1.3.3). In einer NO-reichen

Umwelt jedoch führt die Isopren-Oxidation zur Netto-Ozonbildung und verstärkt den positiven Klimaantrieb. Außerdem reagieren viele Zwischenprodukte der Isoprenoxidation mit  $\text{NO}_x$  zu organischen  $\text{NO}_y$ -Verbindungen. Neben einer Verschiebung des  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisses, welches Änderungen der luftchemischen Prozessketten bewirkt, ist aber vor allem die Bildung von PAN von Bedeutung, weil dadurch  $\text{NO}_x$  in die freie Troposphäre getragen werden kann und damit das Gebiet der Netto- $\text{O}_3$ -Bildung erweitert und somit insgesamt erhöht. Als eine Rückkopplung erhöht sich wieder der durch Ozon bedingte Treibhauseffekt.

Zukünftige Forschungen müssen sich intensiver mit der Kopplung zwischen luftchemischen Prozessen und dem (physikalischen) Klima befassen.