

3 Deposition von Spurenstoffen

3.0 Einführung

Deposition (in deutsch auch Ablagerung¹) bedeutet Austrag von Substanz aus der Atmosphäre. Damit ist ein logischer Gegensatz zur *Emission* als Eintrag von Substanz in die Atmosphäre hergestellt worden und wir haben mit der Spurenstoffkette Emission-Ausbreitung/Umwandlung-Deposition den gesamten atmosphärischen Pfad erfasst, der wiederum in einen größeren Zusammenhang des biogeochemischen Stoffkreislaufes gestellt werden kann. Es ist dabei nichts darüber ausgesagt worden, wohin bzw. woher die Substanzen gehen bzw. kommen. Das muss im Einzelnen bei einem räumlichen Bezug festgelegt werden (Erstellung einer territorialen Stoffbilanz). Allgemein handelt es sich um einen Stoffübergang aus der Atmosphäre an die Erdoberfläche und schließlich in das die Erdoberfläche darstellende Reservoir (Wasser, Boden, Pflanze, Tier, Mensch, sonstige Materialien).

Der Übergang in das Reservoir als Rezeptor wird manchmal auch *Immission* genannt (im Gegensatz zur Emission). Der Begriff Immission ist nicht streng wissenschaftlich definiert. Viele „Umweltlexika“ verstehen unter Immission die „*Einwirkung* der emittierten **Schadstoffe** (Emission) auf Pflanzen, Tiere und Menschen sowie Gebäude, nachdem sie sich in der **Luft**, dem Wasser oder dem Boden ausgebreitet (Ausbreitung, Deposition) oder auch chemisch oder physikalisch umgewandelt haben“ - diese „Definition“ sollte man nicht gebrauchen. Die neue TA-Luft (vgl. Kap. 8) definiert: „Immissionen im Sinne dieser Verwaltungsvorschrift² sind auf Menschen, Tiere, Pflanzen, den Boden, das Wasser, die Atmosphäre oder Kultur- und Sachgüter einwirkende Luftverunreinigungen“. Mit dieser vom Gesetzgeber erlassenen Definition wird die *Substanz* bezeichnet und nicht (wie in erster Definition) deren *Einwirkung*. Allerdings handelt es sich dabei um eine *einwirkende* Substanz, genauer gesagt *Luftverunreinigung*. Wir haben diese Problematik der sich nachfolgenden erforderlichen Definitionen (was ist einwirkend, Luftverunreinigung, Schadstoff?) bereits einleitend zu Kap. 1.3 behandelt und den Schluss gezogen, ausschließlich von Spurenstoffen, die eine Wirkung haben können, zu sprechen. Was eine (Ein-)Wirkung ist, wird in Kap. 7.1 erläutert. Die TA-Luft erläutert dann weiter, wie Immissionen angegeben werden: a) Massenkonzentration als Masse der luftverunreinigenden Stoffe, bezogen auf das Volumen der verunreinigten Luft und b) Deposition als zeitbezogene Flächenbedeckung³ durch die Masse der luftverunreinigenden Stoffe. Als *Immissionswert* wird der Konzentrations- oder Depositionswert eines Stoffes gemittelt über ein Jahr, einen Tag oder eine Stunde lt. TA-Luft definiert.

Wenn der Begriff *Immission* in diesem Buch verwendet wird, dann grundsätzlich als „Spurenstoff-vor-Ort“, d.h. an einem Punkt, wo er gemessen wird oder wirkt.

Wir definieren hier als Deposition den Stofffluss (Masse/Zeit) einer Substanz aus der Atmosphäre in ein angrenzendes Reservoir. Eine *spezifische Deposition* ist somit eine Stoffflussdichte (Masse/Zeit·Fläche).

Die Deposition erfolgt prinzipiell nach vier verschiedenen physikalischen Prinzipien,

- a) der *Sedimentation* von Substanz infolge der auf sie einwirkenden Schwerkraft,
- b) durch *Sorption* von Substanz an der Erdoberfläche und einen dadurch ausgelösten – vertikal nach unten gerichteten – Transportprozess (*trockene Deposition*),
- c) durch *Sorption* und/oder *Impaktion* von Substanz an fallende Hydrometeore sowie
- d) aus einer strömenden Luftmasse heraus durch *Impaktion* von Teilchen an Oberflächen.

¹ Um eine Verwechslung mit dem in der Geologie gebräuchlichen Begriff *Ablagerung* zu vermeiden, wird hier grundsätzlich der englische Ausdruck *Deposition* im Sinne eines „eingedeutschten“ Wortes genutzt.

² Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft; Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift vom 24. Juli 2002

³ Es fällt schwer, sich etwas genaueres unter *Flächenbedeckung* vorzustellen.

Wie im Kap. 2.3.5 dargelegt wurde, wirkt die Gravitation mit einer nachweisbaren Wirkung nur auf Teilchen mit einem Durchmesser größer etwa 5 μm . Diese atmosphärischen Aerosolteilchen werden daher auch als *Sedimentationsstaub* bezeichnet. Auf diesen Prozess wird nachfolgend nicht weiter eingegangen, da er im Zusammenhang mit der Partikeldynamik bereits hinreichend beschrieben wurde (Kap. 2.3.5 und speziell Gl. 2.87). Die der Sedimentation zugrundeliegende Gravitation ist auch das für die Ablagerung von Hydrometeoren (Niederschlag) verantwortliche physikalische Prinzip. Allerdings wird der Substanzaustrag durch Regen, Schnee u.a. feste Hydrometeore als *nasse Deposition* bezeichnet. Ein Regentropfen fällt zwar infolge der Gravitation zur Erdoberfläche, er entfernt aber während des Fallens außerdem gasförmige Spurenstoffe und Aerosolpartikel aus der Atmosphäre durch Sorption und Anlagerung. Dieser Prozess wird *sub-cloud scavenging* genannt (es existiert kein guter deutscher Ausdruck für diesen Prozess). Er charakterisiert also das Entfernen von Gasen und Partikeln unterhalb der Wolkenschicht durch fallende Hydrometeore. Der aus der Wolke fallende Hydrometeor beinhaltet aber bereits Spurenstoffe, die während der Tropfen- oder Eisbildung (heterogene Nukleation) und durch Sorption während der Lebenszeit der Wolkentropfen oder des Eispartikels aus der Gasphase innerhalb der Wolkenschicht aufgenommen wurde. Dieser Prozess wird *in-cloud scavenging* genannt. Ursprünglich wurden die Teilprozesse der nassen Deposition als *Auswaschen* (*washout*) und *Ausregnen* (*rainout*) bezeichnet. Diese Begriffe wurden in der ersten Hälfte der 1950er Jahre beim Studium der Ausbreitung radioaktiver Materialien, die bei Kernwaffendetonationen freigesetzt wurden, eingeführt. In manchen Büchern und Publikationen werden sie noch heute verwandt. Es wird hier davon abgeraten, da sie semantisch nicht eindeutig die Teilprozesse physikalisch charakterisieren: Ausregnen kennzeichnet das *in-cloud scavenging* und Auswaschen das *sub-cloud scavenging*, Auswaschen tritt aber auch beim *in-cloud scavenging* auf! Unter Ausregnen könnte man auch den gesamten Prozess des Niederschlags (also der nassen Deposition) und unter Auswaschen den allgemeinen Prozess des Stoffübergangs aus der Gasphase in den Tropfen (der sowohl beim *in-cloud* als auch beim *sub-cloud scavenging* auftritt) bezeichnen.

Neben der Sedimentation, der trockenen und nassen Deposition existieren weitere, allerdings nur unter besonderen Bedingungen auftretende Mechanismen der Entfernung von Spurenstoffen aus der Atmosphäre. Da diese Depositionsprozesse entweder nach den bereits genannten physikalischen Prinzipien oder nach verschiedenen, aber gleichzeitig wirkenden Mechanismen ablaufen, werden sie unter dem Begriff *okkulte Deposition*⁴ zusammengefasst. Dieser Depositionsart ist jedoch wiederum ein Mechanismus gemeinsam, die *Impaktion* von Aerosolpartikeln und Tropfen aus dem Luftstrom an Oberflächen. Ein früher üblicher Begriff war auch *Auskämmen*. So war es bis in die 1970er Jahre üblich, um Industrieanlagen spezielle Baumreihen zu pflanzen, um eine Reduzierung der lokalen Spurenstoffbelastung in der Luft zu erzielen.

Manchmal wird auch der Begriff *Interzeption* gebraucht (s. jedoch Kap. 3.3 zur speziellen Definition der Interzeption). In der Forstwirtschaft war bereits seit über 100 Jahren bekannt, dass insbesondere Waldränder besonders empfindlich sind, nicht nur wegen erhöhten klimatischen Stresses, sondern vor allem auch wegen erhöhter Spurenstoffzufuhr. Die Interzeption von Nebel- und Wolkenwasser wird neuerdings von manchen Autoren (leider) als *feuchte Deposition* bezeichnet. Dieser Prozess war ebenfalls seit langem bekannt und wurde unter dem Gesichtspunkt der Wasserbilanz in der Hydrometeorologie berücksichtigt (Marloth,

⁴ Bioklimatologen und Forstleute verstehen unter okkultur Deposition zumeist nur die Ablagerung von Nebel- und/oder Wolkentropfen durch die Vegetation. Wolken- und Nebeltropfen können jedoch neben der Impaktion der Tropfen an der Oberfläche – wenn sie hinreichend groß sind – auch sedimentieren. Dieser Anteil muss zur nassen Deposition gerechnet werden. Auf Bergen aufgestellte Nassdepositionsammler werden jedoch wegen der hohen Windgeschwindigkeiten und daraus folgender geringerer Sammeleffizienz immer geringere Mengen an Wasser sammeln als im Flachland; die Konzentration an gelösten Spurenstoffen ist hingegen wesentlich höher wegen der Vermischung hochkonzentrierten Wolken- (s. Kap. 4.4.6) mit weniger konzentriertem Niederschlagswasser (s. Kap. 4.4.5).

1906). Es fällt jedoch schwer, einen besonderen Unterschied zwischen *nass* und *feucht* zu sehen. Es wird hier empfohlen, den Begriff *feuchte* Deposition nicht zu verwenden, da er höchstens eine sprachliche Modifikation von *nasser* Deposition darstellen kann, wir mit diesem Begriff aber eindeutig einen anderen Depositionsmechanismus kennzeichnen. Physikalisch eindeutig ist es, diesen Ablagerungsweg als *Impaktion* zu bezeichnen, da auch *okkulte* Deposition keineswegs als ein günstiger Fachbegriff aufgefasst werden kann. Man sollte deshalb von Partikel- und Tropfenimpaktion sprechen.

Den beiden Depositionsprozessen der Sedimentation von Aerosolpartikeln und der nassen Deposition ist eigen, dass sie ausschließlich von atmosphärischen Parametern abhängen, also völlig unabhängig⁵ von der Art und Gestaltung der Erdoberfläche sind. Im Gegensatz dazu hängen die trockene Deposition und die Impaktion sowohl von atmosphärischen Größen als auch von den Eigenschaften der Erdoberfläche ab. Messtechnisch ist die nasse Deposition äußerst einfach zu erfassen (am einfachsten mit einem Sammelgefäß während eines Niederschlagsereignisses, s. Kap. 6.3.3). Die theoretische Beschreibung ist hingegen sehr kompliziert, da sie sich aus vielen komplexen Teilprozessen zusammensetzt. Umgekehrt ist es bei der trockenen Deposition. Hier lässt sich der Prozess heute hinreichend gut mathematisch beschreiben, aber die messtechnische Erfassung bedeutet einen sehr hohen apparativen Aufwand (simultane Erfassung der vertikalen Gradienten der Spurenstoffkonzentration und turbulenter Flussgrößen in zeitlicher Auflösung unterhalb einer Sekunde).

3.1 Trockene Deposition

3.1.1 Mechanismus der trockenen Deposition

Wie in der Einleitung erwähnt, ist es falsch, die trockene Deposition einfach als den Transport von Gasen und Partikeln aus der Atmosphäre an die Oberfläche bei Abwesenheit von Niederschlag zu bezeichnen. Leider wird von einigen Autoren (Gravenhorst u.a., 2000) als trockene Deposition die „trocken deponierte Stoffmenge“, also die Ablagerung in der Zeit, wenn es weder regnet noch schneit, bezeichnet. Das ist nicht nur physikalisch falsch (der Mechanismus der trockenen Deposition läuft auch bei Niederschlag ab) sondern wenig hilfreich beim Verständnis und dem Versuch, die Prozesse mathematisch zu beschreiben. Es ist auch nicht angebracht, die Sedimentation mit zur trockenen Deposition zu zählen⁶. Insofern sind die eingeführten Adjektive *trocken* und *nass* äußerst ungünstig, da sie sofort mit diesen *Zuständen* assoziiert werden. Trockene Deposition kann sogar mit höherer Rate während eines Niederschlagsereignisses als bei trockener Erdoberfläche ablaufen⁷; die Trockendepositionsgeschwindigkeit – im Sinne einer spezifischen Rate – erhöht sich in jedem Fall.

Um Änderungen von transportierten Eigenschaften (hier: die Masse) im Volumenelement zu verfolgen, d.h. zu sehen, ob ihr Gradient positiv (Zunahme) oder negativ (Abnahme) ist, wurde der Begriff Haushalt eingeführt (s. Kap. 2.3.2.1). Die Advektion beschreibt den Gewinn pro Volumenelement beim Durchströmen eines Volumenelementes. Sie ist die Bilanzgröße des Haushaltes. Wenn von chemischen Senken und Quellen abgesehen wird, so stellt sich ein mittleres vertikales Konzentrationsprofil ein, wobei weder am oberen noch am unteren Rand Masse „verschwindet“. Wird nun am unteren Rand, der Erdoberfläche, eine stoffliche Senke angenommen – auf deren Art wird später eingegangen – so erfolgt ein bevorzugter Transport ($\partial \varepsilon / \partial z$) entlang der vertikalen Achse. Gl. (2.12) vereinfacht sich zu

⁵ Hierbei wird nicht soweit gegangen, den Prozess der Wolkenbildung mit einzubeziehen, der infolge physikalisch bedingter Oberflächenprozesse (Verdunstung, Konvektion usw.) durchaus von der Erdoberfläche abhängt; wir beziehen uns hier lediglich auf die direkte Beeinflussung der Spurenstoffbudgets.

⁶ Seinfeld und Pandis (1998) zählen (leider) die Sedimentation zur trockenen Deposition.

⁷ wenn sich die Gasphasenkonzentration einer sehr leicht löslichen Substanz nicht aufgrund ihres *Auswaschens* drastisch verringert hat

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_z = w \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}.$$

Dieser Prozess, der damit ausschließlich von den Transporteigenschaften der Atmosphäre und den Senkeneigenschaften der Erdoberfläche abhängt, wird *trockene Deposition* genannt.

Um eine mikrophysikalische Beschreibung dieses Prozesses zu vermeiden – sie würde atmosphärische Modelle erheblich komplizieren – hat man die Anwendung der generellen Flussgleichung (vgl. Gl. 2.47) vorgeschlagen (Slinn, 1977), so dass die Flussdichte F_d der trockenen Deposition proportional zur Konzentration des betrachteten Spurenstoffes in einer Referenzhöhe (maximal 10 m über dem Erdboden) angenommen wird:

$$F_d = v_d \cdot c = \frac{1}{q} \frac{dn}{dt} = \frac{V}{q} \frac{dc}{dt} = \frac{q \cdot h}{q} \frac{dc}{dt} = h \frac{dc}{dt}. \quad (3.1)$$

Dabei wird der Proportionalitätsfaktor v_d als *Depositionsgeschwindigkeit* (Dimension: Weg/Zeit, gebräuchlich ist cm s^{-1}) bezeichnet, q stellt die durchflossene Fläche dar (beispielsweise als Referenzfläche 1 m^2).

Aus der Gleichsetzung im rechten Teil der Gl. (3.1) wird eine kinetische Beziehung für die Geschwindigkeit R_d der trockenen Deposition (Rate bzw. Fluss) abgeleitet:

$$R_d = \left(\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{v_d}{h} c. \quad (3.2)$$

Die Höhe h (bzw. das Volumen $V = q \cdot h$) ist nun nicht die oben erwähnte Referenzhöhe von $\leq 10 \text{ m}$ sondern eine charakteristische Größe des Ausbreitungsraumes. Es ist sinnvoll sie mit der *Mischschichthöhe* zu identifizieren. Die Höhe h kann auch formal nach

$$h = \frac{1}{\bar{c}_z} \int_{z=0}^{z=\infty} c(z) dz \quad (3.3)$$

definiert werden, wonach das Produkt $h \cdot \bar{c}$ die sogenannte *Säulenkonzentration* darstellt, d.i. die in der gesamten atmosphärischen Säule – bezogen auf eine Einheitsfläche – befindliche Masse an Spurenstoff.

In Analogie zu c ist auch v_d eine Funktion der Höhe und muss deshalb auf eine Referenzhöhe h bezogen werden. Der Vorteil der Einführung von v_d , einen komplexen Prozess mit nur einer Größe zu beschreiben, wird etwas relativiert durch ihre Abhängigkeit von sehr vielen Parametern und Zuständen der Erdoberfläche und Atmosphäre. Unter Verwendung der allgemeinen Diffusionsgleichung gilt neben Gl. (3.1) auch

$$\frac{1}{q} \frac{dn}{dt} = K_z \left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=h} = v_d \cdot c. \quad (3.4)$$

Experimentell kann v_d nach dieser prinzipiellen Gleichung über Gradientenmessungen⁸ ermittelt werden, was sofort einleuchtet, wenn Gl. (3.4) in der Form $v_d = K_z(d \ln c / dz)$ geschrieben wird. Die Bedeutung und Darstellung des vertikalen turbulenten Austauschkoefizienten K_z

⁸ Dabei lassen sich (i. A. vernachlässigbare) Anteile der Sedimentation und Impaktion prinzipiell nicht vermeiden.

wurde in Kap. 2.3.2.2 erläutert. Der Prozess der trockenen Deposition lässt sich in folgende Teilschritte aufgliedern:

- a) aerodynamischer (turbulenter) Transport durch die atmosphärische Oberflächenschicht bis an eine molekulare Grenzschicht an der Oberfläche,
- b) molekularer Transport (nur für Moleküle) oder *Brownscher* Transport (nur für Partikel) durch die Grenzschicht an die Oberfläche,
- c) Aufnahme durch die Oberfläche.

Jeder Teilschritt trägt zum Wert der Depositionsgeschwindigkeit v_d mit bei. Die Oberfläche kann die unterschiedlichen Typen (Wasser, Boden, Pflanzen, Gebäude usw.), Formen (eben, strukturiert, porös usw.) und Zustände (trocken, feucht, schneebedeckt usw.) annehmen. Der Leser wird hier eine gewisse Analogie zu bereits beschriebenen Stoffübergängen bemerken (Kap. 2.6.3).

Die Aufnahme durch die Oberfläche erfolgt bei Gasen durch Sorption (Ad- und Absorption) und bei Partikeln durch Adhäsion (mit möglicher Lösung in Wasseroberflächen) sowie für Gase als auch Partikel aktiv durch Atmung (Mensch, Tier) und Luftaustausch über Stomata (Blattöffnung) von Pflanzenblättern. Neben chemischen und physikalischen Prozessen an der Oberfläche bestimmen also auch biologische und biochemische Gegebenheiten die Stoffaufnahme und damit den sich zur Erdoberfläche herausbildenden (negativen) Konzentrationsgradienten. Erst der Konzentrationsgradient ist schließlich Triebkraft für den vertikal nach unten gerichteten Transport. Ist die Pflanze oder der Boden selbst Emittent der betrachteten Komponente⁹ (s. Kap. 1.2.1.1), so kann es sein, dass dem nach unten gerichteten Gradienten der trockenen Deposition ein nach oben gerichteter Gradient der Emission entgegenwirkt. Sind beide Stoffflüsse von gleicher Größe, so hat man den *Kompensationspunkt* erreicht. Experimentell lassen sich beide Stoffflüsse nicht trennen, man kann nur den Nettofluss (Differenz beider Flüsse) messen (Foken u.a., 1995). Daher ist es sehr wichtig für die Stoffhaushaltsbilanzierung, die Bedingungen des Kompensationspunktes zu kennen. Wichtige Einflussgrößen sind dabei Bodenfeuchtigkeit und Temperatur. Betroffen sind alle Gase, die bodengebundene biogene Quellen aufweisen (insbesondere NH_3 , NO , CH_4). Neben dem Boden können aber auch Pflanzenteile (insbesondere Blätter) aktiv emittieren. Es kann also eine Situation auftreten, in der beispielsweise der Boden eine Senke, hingegen die Blätter des Bewuchses eine Quelle der betrachteten Substanz darstellen. Gerade für derartige komplizierte Quell-Senken-Relationen bietet sich das im folgenden Kapitel beschriebene Widerstandsmodell der trockenen Deposition an.

Eine weitere Komplikation bei der messtechnischen Erfassung des vertikalen Konzentrationsgradienten tritt auf, wenn schnelle¹⁰ chemische Reaktionen zwischen einer zu betrachteten Komponente mit anderen Reaktionspartnern ablaufen (beispielsweise $\text{NO} + \text{O}_3$).

3.1.2 Widerstandsmodell der trockenen Deposition

Zur Interpretation des Depositionsprozesses hat man erfolgreich das Modell elektrischer Widerstände angewandt, bei dem man für den Stofftransport in Serie geschaltete Widerstände annimmt, einen atmosphärischen (oder aerodynamischen) Widerstand r_a , einen quasilaminaren Widerstand der Grenzschicht r_b sowie einen Oberflächenwiderstand r_c wobei der gesamte Widerstand sich als Summe der Teilwiderstände ergibt:

⁹ Es werden immer nur Teilbereiche der heterogenen Oberfläche Emissionsquelle sein.

¹⁰ Deren Geschwindigkeit muss so groß sein, daß über die für 10 m benötigte Transportzeit Konzentrationsänderungen auftreten, die vergleichbar sind mit den durch die „reine“ trockene Deposition erzeugten Konzentrationsgradienten.

$$v_d^{-1} = r = r_a + r_b + r_c. \tag{3.5}$$

Diese Gleichung ergibt sich aus folgender Betrachtung. Aus Gl. (3.1) folgt für den Stofffluss durch die Schichten unter stationären Bedingungen

$$F = \frac{c_3 - c_2}{r_a} = \frac{c_2 - c_1}{r_b} = \frac{c_1 - c_0}{r_c} = \frac{c_3 - c_0}{r}. \tag{3.6}$$

Nun erhält man Gl. (3.5) unter Einbezug der Randbedingung $c_0 = 0$, wenn wir Gl. (3.6) nach den unbekannt Konzentrationen c_1 , c_2 und c_3 auflösen. Wie erwähnt, bezieht sich das Widerstandmodell auf eine Anwendung stationärer Bedingungen des vertikalen Stoffflusses, was nur bei hinreichend homogener Oberfläche (beispielsweise Getreidefeld, Wald, See) gegeben ist. Für größere Flächen oder solche, die heterogen sind und aus verschiedenen Oberflächentypen zusammengesetzt sind, darf dieses Modell nur für Teilflächen angewandt werden. Mit anderen Worten, bei einer Anwendung in einem Ausbreitungsmodell müssen bei unterschiedlichen Oberflächen auch die entsprechenden verschiedenen Widerstandsparameter verwendet werden.

Die Flüsse (Teilwiderstände) können beliebig untergliedert werden in parallele und weitere serielle Widerstände, beispielsweise für den Fluss in die Pflanze und parallel direkt in den Boden (Abb. 3.1). Der Oberflächenwiderstand kann weiter unterteilt werden in den Stomatawiderstand (dieser kann noch mit zellularen Widerständen, z.B. dem Mesophyll-Widerstand nachgeschaltet werden), den Sorptionswiderstand von Blättern (*Kutikula*-Widerstand), Baumstämmen, Wasseroberflächen, Böden, Materialien usw. Stets gilt

$$r(z) = \sum_1^n r_i(z_i).$$

Jeder Einzelwiderstand trägt somit zum Wert der Depositionsgeschwindigkeit bei. Nimmt der Einzelwiderstand den Wert Null an, so handelt es sich um eine „perfekte“ Teilsenke. Das ist oftmals für leichtlösliche Gase über Wasseroberflächen der Fall. Wird hingegen ein Widerstand unendlich groß, so wird (bei einer seriellen „Schaltung“) die Depositionsgeschwindigkeit Null. Infolge der vielen parallelen Senken (Widerstände) kann der Stofffluss möglicherweise einen anderen Weg gehen.

Tab. 3.1 Depositionsgeschwindigkeiten in cm s^{-1} für SO_2 für verschiedenen Oberflächentypen, Oberflächenzustände für Sommer und Winter, erstellt in einer Expertenrunde auf der Basis weniger vorhandener Meßwerte, nach Möller u. a. (1986)

	Ackerland		Grünland		Laubwald		Nadelwald		Siedlung		Wasser	
	So	Wi	So	Wi	So	Wi	So	Wi	So	Wi	So	Wi
feucht	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	1,5	2,0	2,0	1,0	1,0	0,5	0,5
trocken	0,7	0,5	0,6	0,4	1,5	0,5	0,7	0,5	0,1	0,1	0,5	0,5
Schnee	-	0,1	-	0,1	-	0,2	-	0,2	-	0,1	-	0,1 ^a

^a vereist

In einem Ausbreitungsmodell ist es nicht möglich, eine räumlich kleinere Betrachtung der trockenen Deposition durchzuführen als es die Boxauflösung vorsieht (i. A. 2 bis 10 km Kantenlänge der Box bei hochaufgelösten Modellen). Man sieht, dass selbst auf einer Fläche von $2 \cdot 2 \text{ km}^2$ eine Vielzahl von Flächentypen und Vegetationsformen auftreten können. Unter der Annahme, dass deren räumliche Verteilung bekannt ist und bei Kenntnis der spezifischen

Widerstände können die Einzelwiderstände gewichtet zu einem Gesamtwiderstand zusammengesetzt werden. Infolge Fehlens ausreichender Messwerte wird dabei auch Expertenwissen zur Schätzung angewandt (Tab. 3.1).

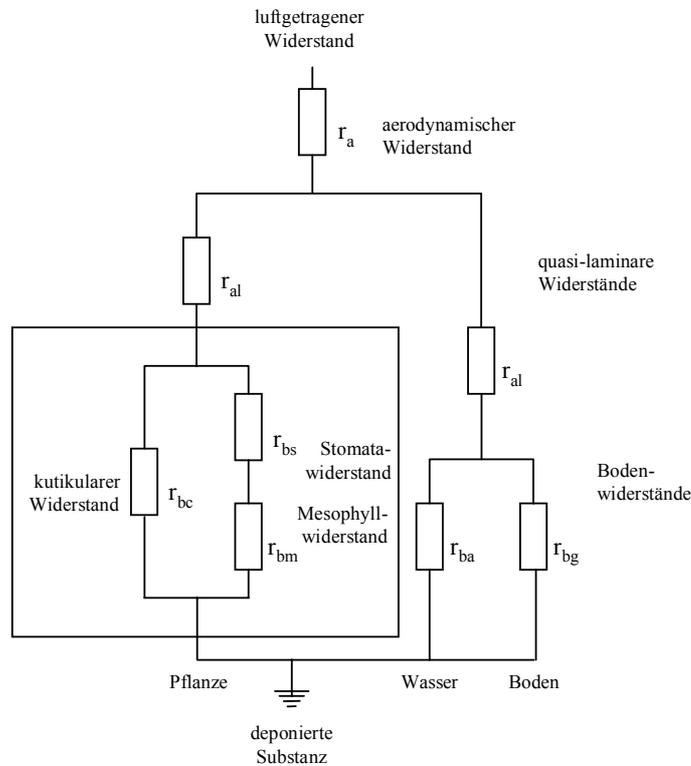


Abb. 3.1 Schema des Widerstandsmodells über einer gemischten Oberfläche (Pflanze, Boden, Wasser)

Der aerodynamische Widerstand r_a durch die Schicht (z_2, z_1) kann aus der Diffusionsgleichung (Gl. 3.4) unter Annahme eines Ausdruckes für den turbulenten Diffusionskoeffizienten (*eddy diffusivity*) $K_z = \kappa \cdot u_* \cdot z$ (gilt nur für neutrale Schichtung der Atmosphäre)¹¹ abgeleitet werden:

$$\frac{c_3 - c_2}{r_a} = K_z \frac{\partial c}{\partial z} = (c_3 - c_2) \left(\int_{z_2}^{z_3} \frac{dz}{\kappa \cdot u_* \cdot z} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

κ ist die dimensionslose *Karmansche* Konstante, deren Zahlenwert 0,4 beträgt. Für den aerodynamischen Widerstand folgt (s.a. Kap. 2.3.2.2)

$$r_a(z_3, z_2) = \frac{1}{\kappa \cdot u_*} \ln \frac{z_3}{z_2} \quad (3.8)$$

wobei die Schichthöhe z_2 nun mit dem Symbol z_0 (nicht = 0) versehen wird und als *Rauhigkeitslänge* der Oberfläche bezeichnet wird; definiert nach $z = z_0$ für $u(z) = 0$. Typische Werte

¹¹ Für allgemeine Stabilitätsbedingungen muss der Ausdruck $K = (\kappa \cdot u_* \cdot z) / \phi(\zeta)$ verwendet werden, wobei im Nenner eine dimensionslose Funktion für das Moment- und Temperaturprofil steht (s. Bücher über Atmosphärische Dynamik)

für z_0 sind (in m) 0,003 für ebene unbewachsene und unbebaute Flächen (Ammann, 1992), 1-6 für Wälder sowie 1,5-10 für urbane Gebiete (Oke, 1987); Tab. 3.2 zeigt Rauigkeitslängen, wie sie in der TA Luft empfohlen werden. Lettau (1969) gibt folgende Gleichung an zur Berechnung von z_0 :

$$z_0 = 0,5 \cdot h \frac{s}{S},$$

wobei s die Oberfläche des einzelnen Elementes senkrecht zur Windrichtung, S die spezifische Oberfläche, $S = \Sigma q/n$ mit Σq als Gesamtoberfläche und n Anzahl der Elemente. Unter Anwendung des *logarithmischen Windgesetzes* (Gl. 2.58)

$$\bar{u} = \frac{u_*}{\kappa} \ln \frac{z}{z_0} \text{ ergibt sich auch}$$

$$r_a(z_3, z_2) = \frac{u(z_0)}{u_*^2}. \tag{3.9}$$

Der aerodynamische Widerstand wächst proportional mit der Windgeschwindigkeit (Tab. 3.3) in der Referenzhöhe (z_2) und nimmt mit zunehmender Rauigkeit der Oberfläche ab.

Tab. 3.2 Mittlere Rauigkeitslänge z_0 (in m) in Abhängigkeit von den Landnutzungsklassen des CORINE-Katasters (Oberflächencharakteristika in der Bundesrepublik Deutschland nach Statistisches Bundesamt Wiesbaden), nach TA Luft (2002)

z_0	CORINE-Klasse
0,01	Strände, Dünen und Sandflächen (331); Wasserflächen (512)
0,02	Deponien und Abraumhalden (132); Wiesen und Weiden (231); Natürliches Grünland (321); Flächen mit spärlicher Vegetation (333); Salzwiesen (421); In der Gezeitenzone liegende Flächen (423); Gewässerläufe (511); Mündungsgebiete (522)
0,05	Abbauflächen (131); Sport- und Freizeitanlagen (142); Nicht bewässertes Ackerland (211); Gletscher und Dauerschneegebiete (335); Lagunen (521)
0,10	Flughäfen (124); Sümpfe (411); Torfmoore (412); Meere und Ozeane (523)
0,20	Straßen, Eisenbahn (122); Städtische Grünflächen (141); Weinbauflächen (221); Komplexe Parzellenstrukturen (242); Landwirtschaft und natürliche Bodenbedeckung (243); Heiden und Moorheiden (322); Felsflächen ohne Vegetation (332)
0,50	Hafengebiete (123); Obst- und Beerenobstbestände (222); Wald- Strauch-Übergangsstadien; (324)
1,00	Nicht durchgängig städtische Prägung (112); Industrie- und Gewerbeflächen (121); Baustellen (131); Nadelwälder (312)
1,50	Laubwälder (311); Mischwälder (313)
0,01	Strände, Dünen und Sandflächen (331); Wasserflächen (512)

Tab. 3.3 Windgeschwindigkeitsklassen, nach TA Luft (2002)

Klasse	Bereich (m s ⁻¹)	Rechengröße (m s ⁻¹)
1	<1,4	1
2	1,4-1,8	1,5
3	1,9-2,3	2
4	2,4-3,8	3
5	3,9-5,4	4,5
6	5,5-6,9	6
7	7-8,4	7,5
8	8,5-10	9
9	>10	12

Der quasi-laminare Widerstand r_b basiert auf der Vorstellung, dass nahe der Oberfläche eine Grenzschicht besteht, in welcher der Stofftransport lediglich von den molekularen Eigenschaften der Substanz und der Oberflächencharakteristik abhängt. Als nützlich hat sich folgender Ausdruck für Gase erwiesen (Weseley, 1989):

$$r_b(z_2, z_0) = \frac{5 \cdot Sc^{2/3}}{u_*}, \quad (3.10)$$

wobei Sc die *Schmidt-Zahl* bedeutet (s. Kap. 3.2). Tab. 3.4 stellt einige typische Depositionsgeschwindigkeiten zusammen; man sollte dabei berücksichtigen, dass derartige Schätzungen mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Ihre Konsistenz wurde lediglich aus Haushaltsbetrachtungen (Stoffbilanzen) über große Gebiete getestet. Als Mittelwert für $v_d(\text{SO}_2)$ wurden beispielsweise folgende sehr verschiedene Werte angegeben (in cm s^{-1}): 0,8 (Garland, 1978), 1,0 (Fisher, 1975), 1,5 (McMahon u.a., 1976), 2 ± 1 (Eliassen u.a., 1975). Unter konkreten Bedingungen können diese Werte erheblich verschieden sein. Aus Langzeitmessungen leiteten Fowler u.a. (1995) $v_d(\text{SO}_2) = 0,72 \text{ cm s}^{-1}$ für Weizen und $0,57 \text{ cm s}^{-1}$ für Zuckerrüben ab. Gleichzeitig bemerkten sie, dass r_c nicht – wie häufig gemeint wird – sehr klein ist für nasse Böden; Fowler u.a. haben für r_c 15 s m^{-1} bei unbewachsenem trockenem und 5 s m^{-1} bei feuchtem Boden gefunden. Bemerkenswerterweise sinkt r_c für feuchte (infolge von Tau und Regen) Kulturen von 80 auf 55 s m^{-1} . Für Ammoniumsulfat-Aerosol wurde mittels der Gradientenmethode über einem Koniferenwald (mittlere SO_4^{2-} -Konzentration $4,8 \pm 3,2 \mu\text{g m}^{-3}$) für v_d als Mittel $1,2$ - $1,5 \text{ cm s}^{-1}$ und für ^{214}Pb -Aerosol $0,73 \text{ cm s}^{-1}$ bestimmt, wobei der Unterschied auf die verschiedenen Partikelgrößenbereiche zurückgeführt wurde (Wyers u.a., 1995). Für den Median wird als Abhängigkeit von der Reibungsgeschwindigkeit $v_d^{50} = 5,26 u_*^{1,64}$ angegeben. Tab. 3.5 gibt für Partikel empfohlene Ablagerungsgeschwindigkeiten an.

Tab. 3.4 Zusammenstellung typischer Trockendepositionsgeschwindigkeiten für einige atmosphärische Gase über Land, nach Möller (unveröff.)

Substanz	v_d (in cm s^{-1})
SO_2	0,8
NO	< 0,02
NO_2	0,02
HNO_3	3
O_3	0,6
H_2O_2	2
CO	< 0,02
NH_3	1

Tab. 3.5 Trockendepositions- (v_d) und Sedimentationsgeschwindigkeiten (v_s) für Aerosolpartikel (in cm s^{-1}) in Abhängigkeit vom Durchmesser, nach TA Luft (2002)

Klasse	D_a (in μm)	v_d	v_s
1	< 2,5	0,001	0,00
2	2,5-10	0,01	0,00
3	10-50	0,05	0,04
4	> 50	0,2	0,15

Wie erwähnt, beeinflusst die Windgeschwindigkeit u erheblich den Wert der Trockendepositionsgeschwindigkeit. Hicks u.a. (1976) haben folgende Abhängigkeiten für die SO_2 -Deposition über Wasser bestimmt:

u (in m s^{-1})	v_d (in cm s^{-1}) bei einer Höhe z (in m)			
	1	2	5	10
10	0,95	0,85	0,7	0,6
5	2,1	1,8	1,5	1,3

3.2 Nasse Deposition

Als nasse Deposition wollen wir den Austrag von Substanz¹² aus der Atmosphäre in Verbindung mit Hydrometeoren (Regen, Schnee u.a. Formen, s. Kap. 2.1.3) bezeichnen. Damit ist sie im Unterschied zu allen anderen, stetig ablaufenden Depositionsprozessen ein ereignisbezogener Prozess. Für die Quantifizierung der nassen Deposition ist es daher zunächst erforderlich, etwas über die Statistik von Niederschlägen zu wissen. Dazu muss deren Andauer, Häufigkeit und Verteilung bekannt sein. Eine derart einfache Zahl, die summarische Niederschlagsandauer eines Jahres war vor 15 Jahren in Mitteleuropa noch mit 12% bestimmt worden – aufgrund der in Wetterdiensten üblichen, zeitlich wenig aufgelösten Beobachtungsmethoden um den Faktor 2 zu hoch. Die Tab. 3.6 und 3.7 stellen typische Werte von „Nassereignissen“ für Deutschland zusammen.

Tab. 3.6 Statistische Werte von Nassereignissen (Niederschlag und Wolken) in Deutschland, nach Möller (1995b)

Parameter	tiefe Wolken	Regen
Andauer eines Ereignisses (h)	6,6	2
Andauer der Trockenperiode (h) ^a	14	30
Ausfüllen der Mischschicht (%)	34	100
Niederschlagsmenge (mm a^{-1})	-	800
LWC (mg m^{-3})	0,3	0,05
Tropfenlebensdauer (min)	60	10
Tropfenradius (μm)	5	500
Tropfenanzahl (cm^{-3})	$2 \cdot 10^5$	0,03

^a zwischen zwei Nassereignissen

Tab. 3.7 Mittelwerte zum Niederschlagsverhalten in Cottbus 1970-1976; Andauer τ_b in h, Niederschlagsmenge r_N in mm und Intensität R_I in mm h^{-1} (nach Möller u. a. 1984)

	Monate												So (05- 10)	Wi (11- 04)	Jahr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
$\Sigma \tau_b^a$	57	52	47	9	-	-	-	-	-	-	20	56	-	241	241
$\Sigma \tau_b^b$	77	65	57	80	84	66	46	40	49	77	120	103	362	502	864
τ_b^a	3,6	2,6	2,6	1,3	-	-	-	-	-	-	2,5	3,5	-	2,9	2,9
τ_b^b	3,1	3,0	2,5	2,2	2,3	1,8	1,5	1,9	1,7	2,3	3,2	2,8	2,0	2,6	2,3
r_N	37	25	24	35	60	68	40	47	50	52	42	43	317	206	523
R_I	0,3	0,2	0,2	0,4	0,7	1,0	0,9	1,2	1,0	0,7	0,3	0,3	0,9	0,3	0,5

^a fester Niederschlag

^b Regen

Ungeachtet der einleitend bereits genannten komplizierten Teilprozesse innerhalb der Wolke (angefangen von der heterogenen Nukleation, der Gasaufnahme und Flüssigphasenchemie bis zur Bildung von Niederschlagselementen) und unterhalb der Wolke (Auswaschen von Gasen und Aerosolpartikeln), die zur nassen Deposition von Spurenstoffen beitragen, kann die nasse

¹² Vereinbarungsgemäß soll der Niederschlag selbst (Wasserdeposition) nicht zur nassen Deposition gerechnet werden (Wasser ist kein Spurenstoff in der Atmosphäre)

Deposition (in einer gewissen Analogie) zur trockenen Deposition einfach parametrisiert werden, wenn wir eine Nassablagerungsgeschwindigkeit v_w und einen *Nassablagerungskoeffizienten* λ einführen (vgl. G. 3.1):

$$F_w = h \frac{dc}{dt} = v_w c = \lambda h c. \quad (3.11)$$

Die Höhe h wird hier sinnvollerweise als die Wolkenunterkante ausregnender Wolken (Niederschlagsschicht) definiert. Andererseits gilt für die Rate der nassen Deposition

$$F_w = r_N c_{aq}, \quad (3.12)$$

wobei r_N die Niederschlagsrate bzw. -höhe (in Weg/Zeit) im Sinne der Menge abgelagerten Wassers bezeichnet (eigentlich die „Wasserdeposition“ in Volumen/Zeit-Fläche) und c_{aq} die im Niederschlagswasser gelöste Menge an Substanz. Durch Kombination beider Gleichungen gelangt man zu

$$\lambda = \frac{r_N c_{aq}}{h c}. \quad (3.13)$$

Für viele Substanzen wurden Nassablagerungskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} s^{-1} ermittelt. Noch bis zum Beginn der 1990er Jahre wurde der Fehler begangen, durch Messung der bodennahen Gasphasenkonzentration (z.B. von SO_2) und der Konzentration der im Regenwasser gelösten Substanz (z.B. von Sulfat), Werte für λ zu bestimmen. Der darin zugrunde liegende Irrtum basiert auf der zu starken Vereinfachung von Gl. (3.11). Einmal wird hierbei nicht berücksichtigt, dass im fallenden Regentropfen bereits gelöste Substanz aus dem Wolkenprozess (*in-cloud scavenging*) enthalten ist und zum anderen der Auswaschkoeffizient eine Funktion der Höhe ist sowie außerdem das vertikale Konzentrationprofil des Gases berücksichtigt werden muss. Gl. (3.11) kann somit bestenfalls den Auswaschkoeffizienten in einer Referenzhöhe darstellen. Das Gesamtergebnis, die nasse Deposition der Spurenstoffe, kann durch Sammeln und chemische Analyse von Niederschlagswasser recht einfach erfasst und damit exakt nach Gl. (3.12) bestimmt werden.

Die nasse Deposition im Sinne eines Stoffflusses beinhaltet die Summe aller Auswaschprozesse innerhalb und unterhalb der Wolkenschicht. Die Prozesse in der Wolkenschicht wurden grundsätzlich bereits in den Kapiteln 2.6.1.5 (heterogene Nukleation) und 2.6.3 (Multiphasenchemie) beschrieben. Wie in Gl. (3.11) angenommen, kann man das Auswaschen unterhalb der Wolkenschicht (*sub-cloud scavenging*) als einen Prozess erster Ordnung ($dc/dt = \lambda c$) kennzeichnen. Dann kann der Stofffluss in der Form (der Index g bezeichnet Gase, a Partikel)

$$F_w(g) = \int_0^{\infty} \lambda(z, t) c(x, y, z, t) dz, \quad (3.14)$$

$$F_w(a) = \int_0^{\infty} \lambda(r_a, z, t) n(r_a, x, y, z, t) dz \quad (3.15)$$

dargestellt und eine *Nassdepositionsgeschwindigkeit* v_w definiert werden (Seinfeld, 1986); vgl. Gl. (3.11)

$$v_w = F_w / c(x, y, 0, t). \tag{3.16}$$

Sind die auszuwaschenden Gase (sinngemäß gelten die Gleichungen auch für Partikel) gleichmäßig in der Auswaschschicht h verteilt, gilt

$$v_w = \int_0^h \lambda(z, t) dz = \bar{\lambda} h. \tag{3.17}$$

Das in der Literatur ebenfalls häufig gebrauchte dimensionslose Auswaschverhältnis w (Konzentration der Substanz im Niederschlag zu Konzentration der Substanz in der Luft in Bodennähe, vgl. Gl. 3.13), also $c(aq)/c(x, y, 0, t)$ wird mit der nassen Depositionsgeschwindigkeit in folgendem Zusammenhang gebracht:

$$v_w = F_w / c(x, y, 0, t) = c(aq) r_N / c(x, y, 0, t) = w r_N = \bar{\lambda} h. \tag{3.18}$$

In Analogie zum in Gl. (2.315) definierten Auswaschkoeffizienten innerhalb der Wolke ergibt sich unter Berücksichtigung von $F_w = k_w c(z, t)$ bei einer gegebenen Regentropfen-größenverteilung $N(r)$ für den Nassablagerungskoeffizienten

$$\lambda = RT \int_0^\infty \pi r^2 k_c N(r) dr. \tag{3.19}$$

Bei Vorhandensein mehrerer Gase, die in der Flüssigphase miteinander reagieren (beispielsweise SO_2 und H_2O_2), beinhalten die Flüsse F_w auch die Flüssigphasenchemie und die Berechnung der Auswaschkoeffizienten wird wesentlich komplizierter (Tab. 3.8).

Tab. 3.8 Mittlere Auswaschkoeffizienten λ von SO_2 und H_2O_2 in Abhängigkeit von der SO_2 -Gasphasenkonzentration bei Anwesenheit beider Gase ($[H_2O_2] = 1$ ppb), nach Möller (1995b)

Substanz	λ in $10^{-4} s^{-1}$ bei einer SO_2 -Konzentration von (in ppb)			
	0,1	1,0	2,0	5,0
H_2O_2	4,1	13,5	69,0	269,0
SO_2	27,9	8,8	3,6	0,8

Während für den Wolkentropfen (ruhender Tropfen) im Wesentlichen molekulare Diffusion als bestimmender Transportprozess angenommen wird, ist bei umströmten (fallenden) Regentropfen konvektive Diffusion maßgebend. Leclair u.a. (1972) haben die gekoppelten Strömungsfelder außerhalb und innerhalb eines Tropfens durch Lösung der *Navier-Stokes*-Gleichung numerisch gelöst. Auf dieser Grundlage haben Babool u.a. (1981) erstmals das Auswaschen von SO_2 in fallenden Tropfen berechnet. Für den radialen Fluss der Komponente i in den fallenden Tropfen kann folgende Gleichung abgeleitet werden (Mauersberger und Möller, 1990), vgl. mit Gl. (2.300) und (2.310), wobei für k_g^{gd} anstelle des bisher verwendeten Ausdruckes für den ruhenden Tropfen nun einer für fallende Tropfen abgeleitet wurde):

$$F_w(g) = \frac{\frac{c_{aq}}{H_{eff}} - p_g}{RT \left(\frac{2r_a}{Sh \cdot D_g} + \frac{4}{\bar{v} \alpha} \right)}. \quad (3.20)$$

Die dimensionslose *Sherwood-Zahl* Sh ist durch

$$Sh = \frac{k_g^{gd} \Delta}{D_g}$$

definiert, wobei Δ eine charakteristische Länge ist (vgl. a. Diskussion zu Gl. 2.286); Sh stellt das Verhältnis des (konvektiven) Stoffübergangstromes zum diffusiven Stofffluss dar. Sie steht mit der *Reynolds-Zahl* Re und der *Schmidt-Zahl* Sc in folgender Beziehung (Mauersberger und Möller, 1990):

$$Sh = 2 + 0,61 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad (3.21)$$

Die *Schmidt-Zahl* ist durch $Sc = \nu/D_g$ definiert (ν kinematische Viskosität = η/ρ).

Durch die mit der effektiven *Henry-Konstante* erfassten Protolyseprozesse und gas-flüssig-Gleichgewichte kann der Massentransfer in reversibel und irreversibel unterteilt werden. Die dem Phasenübergang möglicherweise nachgelagerten chemischen Reaktionen verlaufen in gleicher Weise wie bei Wolkentropfen ab.

Die Aufnahme von Aerosolpartikeln in den fallenden Regentropfen wird stets als irreversibel betrachtet, d.h. für die Partikelmassenkonzentration wird an der Tropfenoberfläche die Randbedingung $(c_0)_a = 0$ angenommen. Hingegen sind die Mechanismen (*Brownsche Diffusion*, *Interzeption*, *Impaktion*) des Partikeltransports in der Tropfenumgebung stark vom Tropfenradius abhängig (s. Seinfeld, 1986; Pruppacher und Klett, 1997). Als eine charakteristische Größe der Partikelinkorporation hat sich die *scavenging-Koagulationsfunktion* $K(r, x)$ durchgesetzt, die das effektive Sammelvolumen pro Zeiteinheit ausweist (Herbert und Beheng, 1986):

$$K(r, x) = \frac{4\pi v_a H}{\exp\left(\frac{2v_a H}{Sh D_a r_a}\right) - 1} + \pi r^2 v_a m g. \quad (3.22)$$

Dabei bedeuten v_a die *Teilchenbeweglichkeit* (-geschwindigkeit) und πr^2 der effektive Kollisionsquerschnitt der mechanischen Transportkräfte. Weitere äußere phoretische und elektrische Kräfte werden durch die Funktion $H = H(r, x)$ mit einbezogen. Die Teilchenbeweglichkeit v_a kann nach dem *Stokes-Gesetz* (Gl. 2.41) berechnet werden als Verhältnis von Reibungskraft zum Reibungskoeffizienten.

3.3 Deposition durch Impaktion

In einer strömenden Luftmasse bewegen sich Moleküle und kleine Partikel entsprechend der Luftströmung um Hindernisse herum. Größere Partikel werden jedoch aufgrund ihrer Trägheit die Richtung ihrer Anfangsbewegung beibehalten und daher nicht um Hindernisse strömen

sondern gegen sie prallen. Aus den Gl. (2.40) und (2.41) folgt für die Bewegung eines Partikels in horizontaler Richtung (*Stokes-Gesetz*)

$$\tilde{m} \frac{dv_a}{dt} = - \tilde{m} \frac{1}{\tau} v_a = - K_R = - 6\pi r_a \eta v_a, \quad (3.23)$$

woraus sich als einfache Lösung

$$v_a = v_a^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.24)$$

ergibt, wobei v_a^0 die Anfangsgeschwindigkeit des Partikels zur Zeit $t = 0$ und τ die Relaxationszeit bedeuten (vgl. a. mit Gl. (2.78)). Gl. (3.24) beschreibt die exponentielle Abnahme der Anfangsgeschwindigkeit eines in eine ruhende Luftmasse injizierten Partikels bis zu dem Zeitpunkt, an dem der Partikel schließlich die Bewegung des Luftpaketes annimmt. Dieser Zeit τ (Partikelstoppzeit t_a) entspricht eine Weglänge, die als *Partikelstoppdistanz* s bezeichnet wird:

$$s = v_a^0 t_a. \quad (3.25)$$

Das Verhalten eines Partikels in der strömenden Luftmasse kann durch die dimensionslose *Stokes-Zahl* beschrieben werden, die allgemein als Verhältnis von Partikelstoppzeit t_a zu turbulenter Übergangszeit t_r definiert wird (Hinds, 1982), wobei auch die *Cunningham-Korrektur* für kleine Partikel berücksichtigt werden muss

$$St = \frac{t_a}{t_e} = \frac{4 r_a^2 \rho_a U}{9 \eta L} (1 + \alpha \cdot Kn), \quad (3.26)$$

r_a und ρ_a Radius bzw. Dichte des Partikels, η Luftviskosität; U ist die Strömungsgeschwindigkeit und kann im allgemeinen mit der Windgeschwindigkeit u (oder Ansauggeschwindigkeit im Falle eines Impaktors) gleichgesetzt werden, L ist ein charakteristischer geometrischer Parameter; L ist beispielsweise die Größe der Öffnung (z.B. Spaltöffnung eines Impaktors) oder des Hindernisses (z.B. Faden eines Wolkenwassersammlers, Baumstamm, Nadel u.s.w) durch welche der Luftstrom beeinflusst wird (Abb. 3.2). Die *Stokes-Zahl* kann als ein Maß für die Beeinflussung der Partikelbewegung durch die Luftströmung angesehen werden; für $St \gg 1$ werden die Partikel von der Luft kaum beeinflusst, umgekehrt „schwimmen“ für $St \ll 1$ die Partikel passiv mit der Luft.

Zur Beschreibung der Sammeleffizienz wurde die *Impaktionszahl* Z_i als Verhältnis von Partikelstoppdistanz zu charakteristischer Länge definiert:

$$Z_i = \frac{s}{L}, \quad (3.27)$$

$Z_i \gg 1$ bedeutet, dass eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht alle Partikel einzusammeln (zu impaktieren). Weiterhin wurde die *Impaktions-Effektivität* als folgendes Verhältnis definiert:

$$E = \frac{\text{Anzahl der impaktierten Partikel}}{\text{Anzahl der Partikel in geometrischer Einfallrichtung zum Hindernis}}.$$

E ist eine Funktion von St , Re des Partikels und Re der Luftströmung. Sind Partikel und Hindernis von vergleichbarer Größe (z.B. feine Oberflächenstrukturen wie Blatthaare, Unebenheiten usw.), so kann ein Partikel auch aus der Partikel-Luft-Trajektorie eingefangen werden, wenn die Bahn nahe genug am Hindernis vorbei führt (vgl. Abb. 3.2). Dieser Prozess wird *Interzeption* bezeichnet (Mark, 1999). Sie hat eine sehr geringe Effektivität im Vergleich zur Impaktion.

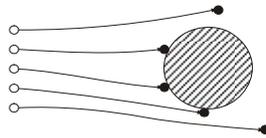


Abb. 3.2 Schema zur Impaktion von Partikeln

Der Impaktionsfluss F_I kann analog zum Widerstandsmodell der trockenen Deposition parametrisiert werden:

$$F_i = \frac{\Delta N_p}{\sum r_i} \quad (3.28)$$

ΔN_p stellt die Differenz (Gradient) der Partikelanzahl (beispielsweise Wolkentropfen) in einer Schicht der Vegetation dar und der Widerstand r_i wird nach

$$r_i = \frac{1}{E_i u_i} \quad (3.29)$$

mit der Abscheide- oder Impaktionseffektivität E und der Windgeschwindigkeit \underline{u} in der i -ten Schicht parametrisiert (Pahl, 1996). E kann aus Windkanalexperimenten für verschiedene Hindernisformen und Teilchengrößen sowie Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt werden.

3.4 Daten zur trockenen und nassen Deposition

Die Kenntnis der Depositionsraten ist seit langem Ziel von Modellstudien, Messnetzen und speziellen Untersuchungen, da sie aus der Sicht ökologischer, toxikologischer und anderer Wirkungen den entscheidenden Parameter für Ursache-Wirkungs-Beziehungen darstellen. Aus den erhobenen Wirkungsfunktionen können Grenzwerte (*critical loads*) bestimmt werden, die dann eine Zielgröße (*critical target*) für Maßnahmen zur Emissionssenkung darstellen (Heij und Erisman, 1995). Aus der bisherigen Kenntnis der engen Vernetzung der nassen Deposition mit den komplexen Prozessen der Niederschlagsbildung, wolkenchemischen Prozessen, die einmal nur als Multiphasensystem verstanden werden können und zum anderen von Transport- und Mischvorgängen überlagert werden, kann man ableiten, dass keine lineare Beziehung zwischen Emission und nasser Deposition bestehen kann. Darüber hinaus kann die Deposition einer Substanz von der Konzentration anderer Substanzen abhängen (vgl. Tab. 3.7). Die trockene Deposition ist direkt von der Gasphasenkonzentration gas- und partikelförmiger Substanzen abhängig (vgl. Gl. 3.1). Deshalb spielt die trockene Deposition mengenmäßig nahe den Emissionsquellen auch eine wesentlich größere Rolle als die nasse Deposition, die andererseits dominierend in weiterer Entfernung von den Quellen wird (Abb. 3.3). Darin drückt sich aus, dass in Wolken gelöste Spurenstoffe über weite Entfernungen in Gegenden verfrachtet werden können, die wenig durch gas- und partikelförmige Spurenstoffe belastet sind (*remote areas*). In sehr ariden Gegenden, wenn die Niederschlagswahrschein-

lichkeit äußerst gering ist, wird natürlich die trockene Deposition und Sedimentation (zumeist von Bodestäuben) dominieren. Der Fehler (Unsicherheit) von regionalen Depositionsermittlungen durch Modelle ist groß und liegt bei einer 20-km-Skala für die gesamte S-Deposition in England zwischen $\pm 40\%$ und $\pm 80\%$, kann jedoch für kleinere Einzugsgebiete bis auf $\pm 30\%$ gesenkt werden (Smith u.a., 1995).

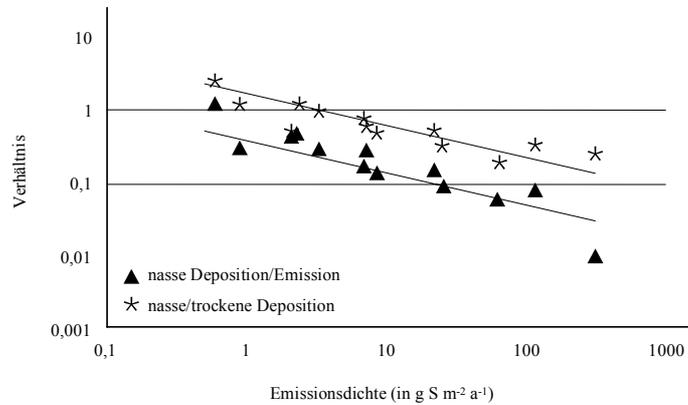


Abb. 3.3 Abhängigkeit der Verhältnisse „nasse Deposition zu Emission“ und „nasse zu trockener Deposition“ von der Emissionsdichte für Schwefel nach verschiedenen publizierten territorialen S-Bilanzen (s. in Möller, 1995b)

Für das Gebiet der ehemaligen DDR (neue Bundesländer) wurden wegen der hohen Bedeutung der SO₂-Emission mehrfach Depositionsbilanzen erstellt (Tab. 3.9). Daraus wird gleichfalls ein gebietsbezogenes Export-Import-Verhalten deutlich, wenn die Bilanzgleichung

$$IM + Q = D + EX$$

mit den Bedingungen Emission $Q > D$ sowie $Q \gg IM$ berücksichtigt werden. Der in Tab. 3.9 ermittelte Wert der trockenen Deposition (980 kt S a⁻¹) basiert auf in Tab. 3.1 aufgelisteten Werten von v_d . Von Möller (1982) sowie Möller u.a. (1985) wurde die trockene Deposition unter Verwendung weniger spezifizierter v_d -Werte auf lediglich 688 bzw. 758 kt S a⁻¹ geschätzt. Dennoch muss dem Wert der trockenen Deposition ein Fehler von wenigstens $\pm 40\%$ beigemessen werden. Die experimentell aus Messnetzdaten bestimmte nasse Deposition in der Größenordnung von 350 bis 400 kt S a⁻¹ dürfte hingegen nur einen Fehler von $\pm 20\%$ haben. Der gesamten Deposition über der ehemaligen DDR mit 1360 kt S a⁻¹ standen Abschätzungen von etwa 800 kt S a⁻¹ (EMEP) bis 1832 kt S a⁻¹ (Highton und Chadwick, 1983) gegenüber. Dieser Bereich entspricht zwar (zufällig) einer Schwankung von 40%, darf aber nicht im Sinne einer statistischen Schwankung angesehen werden. Von den EMEP-Werten ist bekannt, dass sie mit „offiziellen“ Emissionsangaben erstellt wurden, die damals von den DDR-Behörden mit 20% zu niedrig angegeben wurden (Möller u.a., 1985).

Tab. 3.9 Trockene und nasse Schwefeldeposition über verschiedenen Gebieten der ehemaligen DDR, nach Möller u. a. (1986)

Gebiet	Flächenanteil (%)	Emission Q (kt S a ⁻¹)	F_d (als SO ₂) (kt S a ⁻¹)	F_w (als SO ₄ ²⁻) (in kt S a ⁻¹)	$(F_d + F_w)/Q$
Cottbus ^a	3	500	80	36	0,23
Halle/Leipzig ^a	5	1000	220	61	0,28
restl. Fläche	92	1000	680	267	0,95
DDR	100	2500	980	378	0,54
in kg ha ⁻¹ a ⁻¹	-	231	91	35	-

^a Industriegebiete

Tab. 3.10 Nasse Spurenstoffdeposition in $\text{kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ (als Element berechnet) an verschiedenen Orten der ehemaligen DDR; r_N in mm a^{-1} , nach Daten von Möller und Lux (1992)

Ort (Zeitraum)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	NH_4^+	Na	K	Ca	r_N
Oberbärenburg(85-89)	40,1	10,3	20,6	1,3	12,9	10,9	5,5	38,1	1104
Tharandt (85-89)	32	7,5	26,3	0,9	8,4	6,4	4,0	44,6	769
Seehausen (83-90)	12,2	3,5	11,7	-	6,7	3,7	1,2	5,9	550
Greifswald (77-78)	12,2	3,7	15,1	-	7,1	4,4	1,2	5,9	580
Greifswald (84-90)	18,9	3,7	18,9	0,3	5,4	6,9	3,8	13,2	630
Bitterfeld (77-80)	131,4	6,8	33,5	3,2	10,9	5,9	2,7	163,6	540
Bitterfeld (85-89)	60,3	4,7	18,0	-	7,7	3,0	1,1	68,2	550
Leipzig (85-89)	43,7	6,4	26,2	0,7	7,1	3,4	1,5	51,9	570
Cottbus (77-79)	34,8	3,3	14,5	0,5	5,9	4,6	2,9	22,6	580

Mit zunehmender Niederschlagsrate erhöht sich auch die nasse Deposition (Tab. 3.10). Aus Tab. 3.11 geht deutlich hervor, dass Sulfat, Kalzium und Chlorid die „typischen“ Substanzen der belasteten Gebiete waren, deren Herkunft ganz überwiegend eine Folge der Verbrennung von Braunkohle ohne Rauchgasentschwefelung und mit ungenügender Filtertechnik war. In Kap. 4.4.5.2 werden weitere Angaben zu Inhaltsstoffen von Niederschlägen gemacht, die eindrucksvoll die Änderung der Emissionssituation nach 1990 auf dem Gebiet der ehemaligen DDR belegen. Folgende Depositionen können für Mitteleuropa vor 1990 als „typisch“ gelten (in $\text{kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$):

	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	Cl^-	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	Ca^{2+}	Na^+	K^+
Hintergrund	12-15	3,5-4,0	12-14	7	6	5-6	1-2
belastetes Gebiet	60-130	6-7	20-30	7	50-160	5-6	1-2

Die Bundesrepublik Deutschland ist „übersät“ mit Depositionssammlern unterschiedlicher Bauart, die weder einen korrekten Vergleich zulassen noch überhaupt notwendig sind¹³. An die Probenahme von Niederschlag werden hohe Geländeanforderungen gestellt, die oftmals nicht erfüllt sind. Die räumliche Variation innerhalb Deutschlands ist nicht sehr hoch; so dass 10 bis 20 Stationen völlig ausreichen zur Charakterisierung der Deposition der in den bisherigen Tabellen aufgelisteten Spurenkomponenten, um den unterschiedlichen regionalen Besonderheiten Rechnung zu tragen. Allerdings können Schwermetalle, Phosphat und persistente organische Verbindungen (POP's) durch lokale Besonderheiten eine sehr hohe räumliche Variabilität aufweisen, so dass nur wirkungsortnahe Depositionsmessungen für diese Komponentengruppen sinnvoll sind.

Es macht wenig Sinn, in Gebirgslagen Niederschlag zu erfassen, wenn die Proben häufig durch Nebel/Wolken beeinflusst werden. Diese Mischproben sind physikalisch-chemisch nicht interpretierbar. Eine saubere Trennung zwischen Niederschlagswasser und Wolkenwasser erfordert einen technischen Aufwand, der bisher nirgendwo betrieben wurde¹⁴. Zwischen Niederschlagshäufigkeit und Niederschlagsmenge sowie Ionenkonzentration hingegen bestehen bekannte Zusammenhänge, die verallgemeinert werden können.

Eine häufig durchgeführte Untersuchung betrifft die Stoffdeposition in Wäldern, d.h. unterhalb der Baumkrone (s. in Möller und Lux, 1990; Ihle 2001). Diese Depositionen sind aus atmosphärischer Sicht ebenfalls nicht zu interpretieren, da hierbei ein „Gemisch“ aus Niederschlag sowie vom Baum abgewaschener Substanzmenge (die sowohl aus trocken deponierten Stoffen als auch pflanzeigenen Materialien bestehen kann) entsteht, das keinen definierten

¹³ Man hätte seit mehr als zehn Jahren Hundert und mehr Sammler sowie die Analysen einsparen können und das Geld sinnvoller für ausgewähltes Komplexmonitoring ausgeben sollen.

¹⁴ An der wolkenchemischen Messstation Brocken (Harz) können wir die Wolkenwasserprobenahme vom Niederschlag nur trennen, indem diese Ereignisse besonders gekennzeichnet werden und nicht in die Datenauswertung mit einbezogen werden. Der Autor bezweifelt die technische Machbarkeit.

raum-zeitlichen Bezug mehr aufweist. Für ökologische Stoffbilanzen – der einzigen sinnvollen Zielstellung derartiger Untersuchungen – dienen Depositionsmessungen im Bestandesinneren als Anhaltspunkt, verlieren aber dennoch nicht ihre Probleme mangelnder Aussagefähigkeit. Die nasse Deposition kann exakt nur oberhalb der Baumkronen gemessen werden, ebenso der Vertikalgradient der trockenen Deposition (Slanina, 1997). Im Bestandesinneren können Flussmessungen erfolgen, allerdings mit hohem Aufwand.

Die Tab. 3.11 und 3.12 zeigen für verschiedene Substanzen gegenwärtige Depositionen und machen deutlich, dass in den letzten 10 Jahren durch vielfältige Maßnahmen der Luftreinhaltung die Belastung erheblich gesunken ist. Allerdings ist die Depositionsveränderung für Nitrat nicht sehr signifikant. Besonders deutlich wird ein Vergleich von nassen Depositionen in der ehem. DDR zur gegenwärtigen Zeit (in Klammern regionale Variationen):

in kg ha ⁻¹ a ⁻¹	Mittel DDR (1975-1989)	Mittel BRD (1992-1999)
Sulfat-S	35 (12-130)	8 (3-12)
Nitrat-N	4,5 (3,5-6,5)	3,9 (3,1-6,8)
Ammonium-N	7,5 (6-11)	4,6 (3,6-7,0)

Tab. 3.11 Nasse Spurenstoffdeposition an Hintergrund-Messstationen des Umweltbundesamtes (UBA) in kg ha⁻¹a⁻¹ (als Element berechnet), nach Daten von Ihle (2001)

Station	SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺		Ca	
	86-90	92-98	86-90	92-98	86-90	92-98	86-90	92-98
Angermünde	15	5	4,3	2,9	7,0	3,9	8,6	4
Leinefeld	20	6	5,9	4,3	8,6	2,3	15	3
Neuglobsow	12	5	3,8	3,4	5,0	4,2	5,6	2,4
alle UBA-Stationen	-	8,2	-	3,9	-	4,6	-	2,2

Tab. 3.12 Schwermetalldeposition (in g ha⁻¹a⁻¹) als Mittel aller UBA-Stationen, nach Ihle (2001)

Periode	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn
1994-1995	16	1,2	20	120	25
1997-1999	12	0,6	15	85	23

3.5 Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 2)

Wir sind jetzt an den Punkt gelangt, dass wir chemische Umwandlungen, Deposition und auch Transport im Zusammenhang mit der Verweilzeit von Spurenstoffen in einem Reservoir betrachten können. In Kap. 2.5.6 hatten wir die Verweilzeit ausschließlich bezüglich der chemischen Umwandlung in der Gasphase diskutiert. Mit Gl. (2.242) wurde die Verweilzeit als arithmetisches Mittel der Lebensdauer der Einzelteilchen einer Substanz definiert. Ein wahrscheinlichkeitstheoretischer Ansatz führt zur Definition einer Verweilzeit entsprechend (Mauersberger, 1984)

$$\tau = \int_0^{\infty} t df_A(t), \quad (3.30)$$

wobei f_A eine (normierte) Verteilungsfunktion des Alters darstellt und in folgender Beziehung zur Konzentration steht:

$$f_A = \frac{c_0 - c(t)}{c_0} = 1 - \frac{c(t)}{c_0}. \tag{3.31}$$

Mit $df_A(t) = -\frac{\dot{c}(t)}{c_0} dt$ folgt (*beachte: $\dot{c}(t) \equiv dc/dt$*)

$$\tau = -\int_0^\infty t \frac{\dot{c}(t)}{c_0} dt. \tag{3.32}$$

Diese allgemeine Definition ist unabhängig vom konkreten Zeitgesetz der Konzentrationsabnahme. Es ist $c(t)$ die Konzentration zum Zeitpunkt t und c_0 die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Mit der (plausiblen) Voraussetzung $c(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$ kann Gl. (3.32) weiter vereinfacht werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass der zweite Term Null wird:

$$\tau = -\int_0^\infty t \frac{\dot{c}(t)}{c_0} dt = \int_0^\infty \frac{c(t)}{c_0} dt - \frac{c(t)}{c_0} t \Big|_0^\infty = \int_0^\infty \frac{c(t)}{c_0} dt. \tag{3.33}$$

Wird nun als allgemeines Zeitgesetz

$$\frac{dc(t)}{dt} = -kc(t)^\alpha \tag{3.34}$$

angenommen, wobei für $\alpha < 1$ ein hyperbolischer Verlauf vorliegt, d.h. $c \rightarrow 0$ in unendlicher Zeit und für $\alpha > 1$ ein parabolischer Verlauf, d.h. $c \rightarrow 0$ in endlicher Zeit, so ergeben sich folgende Lösungen für $c(t)$ nach Mende (1984):

$$\alpha > 1: c(t) = \frac{\mathcal{G}}{(tg + t)^{1/\alpha-1}}$$

$$\alpha < 1: c(t) = \frac{\mathcal{G}}{(tg - t)^{1/\alpha-1}},$$

wobei $\mathcal{G} = (|\alpha-1|k)^{-1/\alpha-1}$ und $tg = (c_0^{\alpha-1}|\alpha-1|k)^{-1}$. Für beide Fälle ergibt sich als Lösung des Integrals mit der Bedingung $\alpha < 2$

$$\tau = \int_0^\infty \frac{c(t)}{c_0} dt = \frac{c_0^{1-\alpha}}{(2-\alpha)k}. \tag{3.35}$$

Gl. (3.35) stellt eine allgemeine Lösung für die Fälle $1 \leq \alpha < 2$ dar. Für den Spezialfall $\alpha = 1$, d.h. der Abbau- bzw. Entfernungsprozess verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wird die Verweilzeit nach diesem Alterskonzept identisch mit der Definition nach dem Reservoirkonzept (vgl. Gl. 2.245)

$$\tau = \frac{M}{F} = \frac{c}{\dot{c}_{\text{Senke}}}, \quad (3.36)$$

weil wegen $\dot{c}(t) \equiv \dot{c}_{\text{Senke}} = -kc$ aus den Gln. (3.33) und (3.36) – vgl. auch Gl. (2.245) –

$$\tau = k \int_0^{\infty} t \frac{c}{c_0} = k \int_0^{\infty} t \cdot \exp(-kt) dt = \frac{1}{k} = \frac{M}{F} \quad (3.37)$$

folgt. Die Masse M einer Substanz im Reservoir ergibt sich zu $M = \bar{c} \cdot V$, wobei die räumlich gemittelte Konzentration sich aus der gemessenen dreidimensionalen Konzentrationsverteilung ableitet:

$$\bar{c} = \frac{1}{V} \iiint c(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.38)$$

Im einleitenden Satz zu diesem Kapitel wurde gesagt, dass mehrere gleichzeitig ablaufende Senken bezüglich einer Substanz zu berücksichtigen sind, also chemische Umwandlungen, trockene und nasse Deposition sowie Advektion, wenn eine begrenzte atmosphärische Box betrachtet wird. Der zeitliche Umsatz (hier nur Konzentrationsabnahme ohne Quellen betrachtet) ergibt sich zu

$$F_{\text{Senken}} = \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{Senken}} = \sum_i^n \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{chem}} + \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{trocken}} + \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{nass}} + \left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{Advektion}}, \quad (3.39)$$

wobei bereits berücksichtigt wurde, dass mehrere (n) chemische Reaktionen ablaufen können. Die einzelnen Terme stellen Flüsse bzw. Raten dar und wurden mit konkreten Beziehungen bereits vorgestellt. Nur für den Fall, dass alle einzelnen Senkenprozesse durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschrieben werden können, d.h.

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{Senken}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dc}{dt} \right)_i = \sum_{i=1}^n k_i c, \quad (3.40)$$

gilt für die Gesamtverweilzeit die Beziehung (*Parallelschaltung*)

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \quad (3.41)$$

mit den Einzelverweilzeiten τ_i . Werden mehrere (m) Reservoirs von demselben durch in Gl. (3.49) dargestellten Stofffluss nacheinander durchlaufen (*Reihenschaltung*), so addieren sich die Einzelverweilzeiten:

$$\tau = \sum_{j=1}^m \tau_j. \quad (3.42)$$

Verzweigt sich hingegen der Stofffluss und durchläuft (o) Reservoirs parallel mit den Stoffflüssen F_k , wobei $\sum F_k = F_{\text{Senken}}$, so ergibt sich die Gesamtverweilzeit als gewichtetes Mittel

$$\tau = \frac{1}{F_{Senken}} \sum_{k=1}^o F_k \tau_k . \quad (3.43)$$

Für alle Fälle gilt Gesamtverweilzeit (τ) = Gesamtmenge (M)/Gesamtfluss (F_{Senken}).

Die Einzelverweilzeit bezüglich chemischer Reaktionen ergibt sich aus der Definition zu $\tau_{chem} = 1/k$ bzw. im Fall einer Reaktion pseudo-erster Ordnung zu $\tau_{chem} = 1/k[X]$, wenn X der stationäre Reaktionspartner (z.B. das OH-Radikal) ist. Mehrere chemische Reaktionen (Konkurrenzreaktionen) werden entsprechend Gl. (3.41) zu einer Gesamtverweilzeit betreffend des chemischen Umsatzes kombiniert. Bezüglich der trockenen Deposition folgt unmittelbar aus Gl. (3.2) – wir nutzen ab jetzt die Indizes d für die trockene und w für die nasse Deposition

$$\tau_d = \frac{h}{v_d} . \quad (3.44)$$

Analog ergibt sich die Verweilzeit bezüglich der nassen Deposition aus den Gln. (3.11) und (3.16) zu

$$\tau_w = \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{v_w} . \quad (3.45)$$

Bei Nassereignissen, d.h. der nassen Deposition und chemischen Prozessen in Wolken und dem Niederschlag muss beachtet werden, dass es sich um Episodenprozesse handelt, die im Unterschied zur trockenen Deposition und Gasphasenreaktionen nicht ständig ablaufen. Während einer sog. Trockenperiode ist daher die Verweilzeit bezüglich des Nassereignisses nicht definiert, da $F_{nass} = 0$. Bei längerfristigen Betrachtungen (beispielsweise eine Mittelung über ein Jahr) hat Rodhe (1978) eine Verweilzeit definiert, welche die mittlere Zeit (ausgehend von einem beliebigen Zeitpunkt) bis zur Umwandlung eines Stoffes durch chemische Reaktionen in der Wolkenwasserphase oder Deposition durch ein Regenereignis darstellt:

$$\bar{\tau}_{na\beta} = \tau_a \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_b} + \frac{\tau_b + \tau_a}{\tau_b} \tau_{na\beta} = A + B \cdot \tau_{nass} . \quad (3.46)$$

Dabei charakterisieren die Indizes a und b die Andauerzeiten der Trockenperiode (Nichtregen, Nichtwolke) bzw. Nassperiode (Wolke, Regen) und τ_{nass} stellt die Verweilzeit der Komponente während des Nassereignisses, entweder τ_w nach Gl. (3.45) oder τ_{aq} für eine Flüssigphasenreaktion ($= k_{aq}c_{aq}$) dar (vgl. Tab. 3.6). Die Zeit A stellt dabei einen Teil der Trockenperiode τ_a dar, der umso kleiner wird, je kleiner das Verhältnis zwischen Trocken- und Nassperiode ist. Nur wenn die Nassperiode sehr klein wird im Vergleich zur Trockenperiode, geht $A \rightarrow \tau_a$. Für den unwahrscheinlichen Fall, dass es immer regnet, folgt $\bar{\tau}_{nass} = \tau_{nass}$. Der Faktor B ist im Allgemeinen größer 1 (wenn $\tau_a > \tau_b$) und drückt damit aus, dass während eines (kurzen) Nassereignisses die Spurenstoffe nicht quantitativ entfernt werden. Gl. (3.46) stellt nach Gl. (3.42) zwei zeitlich nacheinander durchflossene Reservoirs dar, zunächst ein Reservoir ohne Nassereignis (Trockenperiode), danach ein Reservoir mit dem Nassereignis. Für den häufigsten Fall $\tau_a \gg \tau_b$ aber $\tau \ll \tau_b$ folgt $\tau \rightarrow \tau_a$.

Schließlich kann eine (mittlere) Transportverweilzeit in Abhängigkeit von der mittleren Windgeschwindigkeit u mit

$$\tau_{\text{Advektion}} = \frac{2 \cdot \bar{u}}{x} \tag{3.47}$$

definiert werden, wobei x die Breite des Reservoirs in x -Richtung (Richtung der advektierten Luftmasse) bedeutet.

Somit ergibt sich für die Gesamtverweilzeit im Reservoir die etwas umständliche Gleichung (bei einer Berechnung der Gesamtverweilzeit wird man grundsätzlich zunächst die Einzelverweilzeiten getrennt berechnen):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{chem}}} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_w} + \frac{1}{\tau_{\text{Adv}}} = \sum_{i=1}^n k_i [X_i] + \frac{1}{\alpha_{aq} + \frac{\beta_{aq}}{k_{aq}}} + \frac{v_d}{h} + \frac{1}{\alpha_w + \frac{\beta_w}{\lambda}} + \frac{x}{2 \cdot \bar{u}}. \tag{3.48}$$

Natürlich können auch mehrere parallele Flüssigphasenreaktionen berücksichtigt werden, die in Gl. (3.48) durch $1 = \sum [1/(\tau_w)_i]$ ausgedrückt werden müssen. Die einzelnen Senkenanteile können aus den Einzelverweilzeiten direkt als Bruchteile durch τ/τ_i ausgedrückt werden, da $\sum (\tau/\tau_i) = 1$. In Tab. 3.13 sind einige typische Verweilzeiten zusammengestellt.

Tab. 3.13 Mittelwerte der Verweilzeit (in d) für Schwefeldioxid, Sulfat und Gesamtschwefel für Deutschland, nach Möller (1982b)

τ	Jahr	Sommer	Winter	Sonne	Regen
$\tau_d(\text{SO}_2)$	1,6	2,5	0,9	1,6	1,6
$\tau_w(\text{SO}_2)$	3,8	25,7	2,1	-	0,4
$\tau_{\text{chem}}(\text{SO}_2)$	0,8	1,2	0,5	2,6	0,3
$\tau(\text{SO}_2)$	0,5	0,8	0,3	1,0	0,2
$\tau(\text{SO}_4^{2-})$	4,4	7,0	1,4	23,0	0,3
$\tau(\Sigma\text{S})$	3,0	5,0	1,0	9,0	0,3

Bei Kenntnis der kinetischen Parameter lässt sich somit einfach eine Abschätzung der Bedeutung verschiedener Abbauprozesse atmosphärischer Spurenstoffe durchführen. Das Verweilzeitkonzept eignet sich auch gut zur Schließung von Spurenstoffbudgets. Aufgrund zu weniger gemessener Konzentrationen und unsicherer Emissionen bestehen zumeist große Unsicherheiten im Budget. Über größere Zeiträume und Gebiete kann zumeist ein stationäres Verhalten der Masse eines Spurenstoffes im atmosphärischen Reservoir angenommen werden, woraus sich

$$Q = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{Quellen}} \equiv F_{\text{Senken}} = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{Senken}} = \frac{M}{\tau}, \tag{3.49}$$

ergibt. Wenn nun τ nach einem Ansatz entsprechend Gl. (3.48) bestimmt werden kann, lässt sich zumindest bei Kenntnis der atmosphärischen Stoffmenge M die Emission abschätzen oder unabhängig ermittelte Werte von Q auf Plausibilität überprüfen.

Nach Gl. (3.49) wird τ im Allgemeinen über einen größeren Raum und eine größere Zeit (beispielsweise ein Jahr) gemittelt. Bei der Bestimmung und dem Vergleich von Verweilzeiten sollte deshalb auf den raum-zeitlichen Bezug geachtet werden. Die Bedingung $Q = F$ gilt strenggenommen niemals. Bei einem Betrachtungszeitraum von einem Jahr kann die Bedingung als quasi-stationär erfüllt angesehen werden, wenn $\tau < 1$ a, d.h. im betrachteten Zeitraum

die gesamte emittierte Menge auch wieder entfernt wird. Ist die Verweilzeit jedoch größer (vgl. Abb. 2.21), so erhöht sich die Masse im Reservoir und die Spurenstoffkonzentration steigt von Jahr zu Jahr an, wenn mindestens eine gleichbleibende Emission stattfindet. In diesem Fall gilt Gl. (3.49) nicht. Der Entfernungsstofffluss F jedoch wird (wegen $F = dN/dt = kN = N/\tau$ und $M = Nm_i$, wobei m_i Masse des Einzelteilchens) weiterhin nach Gl. (3.49) bestimmt: $F = M/\tau$

Die Masse eines Spurenstoffes kann in der Luft durch die Messung der (dreidimensionalen) Konzentrationsverteilung (vgl. Gl. 3.38) bestimmt werden. Wird τ aus kinetischen Messungen ermittelt, so kann die (meistens) unbekannte Größe F ermittelt werden. Im Fall der Gültigkeit von Gl. (3.49) hat man damit die Möglichkeit, über eine unabhängige Methode die Emission abzuschätzen.

An dieser Stelle sei noch einmal auf den Zusammenhang zwischen Verweilzeit, Stofffluss und Konzentration verwiesen. Substanzen mit kleiner Emission aber hoher Verweilzeit werden in höherer Konzentration in der Atmosphäre (beispielsweise Carbonylsulfid COS) angefundener als umgekehrt (beispielsweise Dimethylsulfid DMS). Andererseits kann eine Substanz in der Atmosphäre akkumuliert werden, wenn ihre Emission höher als ihre Entfernungsrate aus der Atmosphäre ist, bezogen auf eine gleiche Zeitperiode. Das trifft aber nur für anthropogen emittierte Substanzen zu (beispielsweise CO₂, CH₄, N₂O).