

4. Troposphärenchemie

4.0 Einführung

Die Atmosphäre wird generell als ein gasförmiges Medium betrachtet, weshalb die Luftchemie sich für lange Zeit auf Gasphasenreaktionen, speziell auf photochemische Prozesse konzentrierte. Diese Schwerpunktlegung – etwa die Periode 1950 bis 1985 – resultierte nicht zuletzt aus den die Atmosphärenchemie stimulierenden Wirkungsereignissen, wie den zuerst im Los-Angeles-Becken in den 1940er Jahren beobachteten und auf die Luftverschmutzung zurückgeführten „neuartigen“ Pflanzenschäden (daher als Los-Angeles-Smog oder Sommersmog bezeichnet) und der im Winter 1952 in London aufgetretenen drastisch erhöhten Sterberate (seitdem London- oder Wintersmog genannt).

Es ist jedoch eine allgemeine Erfahrung und bedarf keines speziellen Wissens zu erkennen, dass in der Atmosphäre häufig große Mengen nicht-gasförmigen (festen und flüssigen) Materials gebildet und schließlich als flüssiger und fester Niederschlag (Regen, Schnee, Staub) abgelagert werden. Bevor es zu dieser Deposition (s. Kap. 3) kommt, sind im atmosphärischen Wasser und Aerosol¹ vielfältige chemische Reaktionen und physikalische Umwandlungen und Prozesse abgelaufen. Ein komplettes Verständnis erfordert daher eine Herangehensweise, die als *Multiphasenchemie* (Jaeschke, 1986) bezeichnet wird. Dieser Term wurde wahrscheinlich zum ersten Mal auf der NATO-Konferenz *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems* im September 1983 auf Corfu (Griechenland) vorgeschlagen und hat sich seitdem fest etabliert. In diesem Buch soll grundsätzlich mit dem Begriff *Multiphase* das Prozessgeschehen in der Luft *zwischen und in* den verschiedenen Phasen charakterisiert werden, wohingegen die Begriffe *heterogen* sich ausschließlich auf das Prozessgeschehen an der Grenze *zwischen* zwei Phasen und *homogen* auf die Prozesse ausschließlich *in* einer Phase (Flüssig- oder Gasphase) beziehen.

Abb. 4.1 zeigt das Wechselspiel der verschiedenen atmosphärischen Phasen. Von im Allgemeinen dominierender Bedeutung ist die Gasphasenchemie, d.h. die Umsetzung primärer gasförmiger Spurenstoffe in sekundäre. Das Adverb *primär* bezieht sich dabei auf die Herkunft des Spurenstoffes unmittelbar aus Emissionen (natürlich und/oder anthropogen). Einige Spurenstoffe können sowohl als primäre Stoffe direkt emittiert werden als auch sekundär in der Atmosphäre gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist Sulfat, welches überwiegend aus Schwefeldioxid gebildet wird, aber auch aus primären Quellen (z.B. Seesalz und Bodestaub) stammen kann. Bei Aerosolpartikeln lässt sich teilweise mit Hilfe der Partikelgröße bestimmen, welcher Anteil primär (Kondensations- und Akkumulationsaerosol mit $d < 1 \mu\text{m}$) oder sekundär (Dispersionsaerosol mit $d > 1 \mu\text{m}$) ist. Einige sekundäre Spurenstoffe besitzen allerdings keinerlei *primäre* Quellen, so beispielsweise Ozon. Gasphasenprozesse laufen stets ab. Ihre Intensität ist lediglich von den Reaktionsbedingungen (z.B. Reaktionspartner, Strahlung, Temperatur) abhängig.

¹ Atmosphärisches Wasser existiert nur flüssig in Form von Tropfen oder fest in Form von Eispartikeln und Schneekristallen. Diese Wasserpartikel werden Hydrometeore genannt; die Dispersion von Hydrometeoren in Luft wird als Wolke bezeichnet. Als atmosphärisches Aerosol wird die Dispersion aller festen, fest/flüssigen und flüssigen Partikel in der Luft, in deren Zusammensetzung Wasser eine untergeordnete Rolle spielt, bezeichnet. Diese Partikel haben einen Radius von $\leq 5 \mu\text{m}$ und unterliegen daher nicht der Sedimentation. Größere Partikel werden als Grobstaub oder Sedimentationsstaub bezeichnet. Manchmal, insbesondere in der angewandten Luftreinhaltung, wird atmosphärisches Aerosol auch als Schwebstaub bezeichnet.

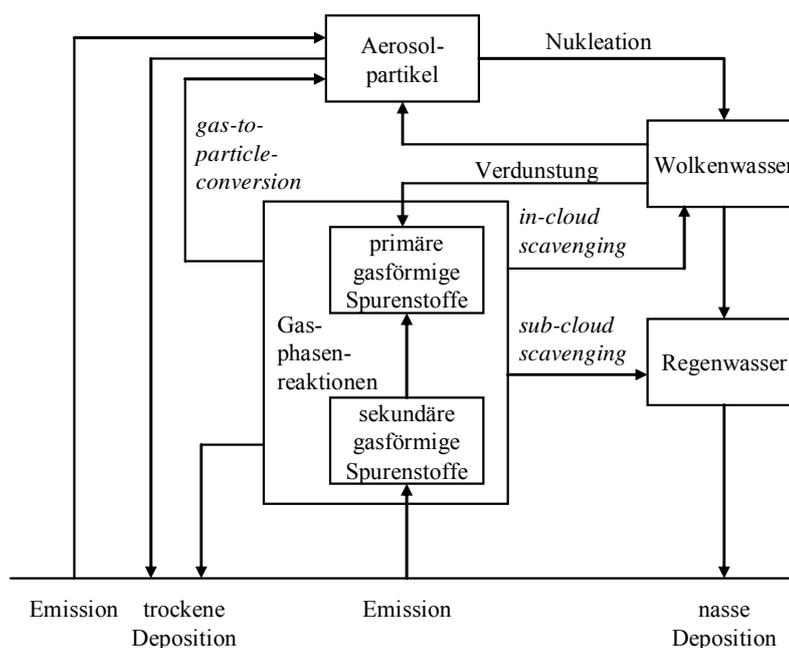


Abb. 4.1 Schema der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen im atmosphärischen Multiphasensystem

Atmosphärische Partikel sind immer in der Luft vorhanden, sei es aus primären Quellen partikelförmiger Stoffe oder durch sekundäre Bildung aus gasförmigen Spurenstoffen (*gas-to-particle* Umwandlung, s. Kap. 2.6.1.2), allerdings mit hoher Variabilität von Konzentration (d.h. Anzahl- und Massenverteilung) und chemischer Zusammensetzung. Der Stoffaustausch zwischen der Gas- und Partikelphase kann auf verschiedene Weise stattfinden:

- *homogene Nukleation* von Gasmolekülen und Wachstum feiner Partikel (Kap. 2.6.1.2),
- Adsorption von Gasen an der Oberfläche fester Partikel (Kap. 2.6.2.1),
- Aufnahme von Wasserdampf bis zur Bildung einer wässrigen Lösung als Oberflächenfilm (Kap. 2.6.1.3) und schließlich
- Bildung von Wolkentropfen durch *heterogene Nukleation* (Kap. 2.6.1.4) sowie Aufnahme von Gasen in die Tropfen und Ablauf chemischer Reaktionen im Tropfen (Kap. 2.6.3.3).

Chemische Prozesse *im* Aerosolpartikel sind bisher kaum untersucht worden, dürften aber von geringer Bedeutung für die Luftchemie sein. Chemische Prozesse *an* der Partikeloberfläche (s. Kap. 2.6.2.1) hingegen sind von großer Wichtigkeit, allerdings mehr für die physikalisch-chemische Modifikation des Partikels (beispielsweise bezüglich der *Hygroskopizität*) als für den atmosphärischen Umsatz. Denn infolge des kleinen Partikeloberflächen-Luftvolumen-Verhältnisses erfolgt eine schnelle Sättigung und chemische Inhibition der Oberfläche. Der Übergang eines festen Partikels in den flüssigen Bereich durch Anlagerung von Wasserdampf stellt den Schritt zur Aktivierung von Kondensationskernen und damit die Voraussetzung zur Bildung von Tropfen dar. Thermodynamik und Chemie dieses Übergangszustands sind – infolge seiner starken Abweichung von idealen Bedingungen – theoretisch nur mit zahlreichen Annahmen beschreibbar.

Hydrometeore hingegen existieren nur bei entsprechenden physikalisch-chemischen Bedingungen, die zur Wasserdampfkondensation in der Atmosphäre führen. Die Bildung von Wassertropfen in der Atmosphäre ist eng an die Existenz von festen Partikeln, sogenannten

Wolkenkondensationskernen (CCN) gekoppelt. Von großer Wichtigkeit sind wolkenzyklische Prozesse (Wolkenbildung durch Nukleation und Wolkenauflösung infolge Verdampfens), bei denen sowohl die physikalische Struktur als auch die chemischen Eigenschaften des Aerosols verändert werden. Als allgemeine Tendenz dieser Änderungen kann insbesondere eine Zunahme der Größe und Wasserlöslichkeit der Partikel angesehen werden. Diese Veränderungen sind von Bedeutung bei der Regenerierung von CCN und für die Klimawirksamkeit des Aerosols. Der wolkenzyklische Prozess beinhaltet auch die Aufnahme von Gasmolekülen, die in der Flüssigphase chemischen Umwandlungen (z.B. SO₂-Oxidation) und – nach protolytischer Umwandlung – Säure-Base-Gleichgewichten unterliegen (z.B. SO₂, NH₃, CO₂, HNO₂). Damit ändern sich neben der Reservoirverteilung der chemischen Spurenstoffe gleichzeitig derart wichtige chemisch-toxikologische Eigenschaften wie Oxidationspotential, Aziditätspotential und Klimaantrieb (Erwärmung durch Treibhausgase und Abkühlung durch Aerosole).

Niederschläge, im Allgemeinen Regen, führen schließlich zur Entfernung chemischer Stoffe aus der Atmosphäre (Selbstreinigungseffekt). Dieser Prozess ist neben der kontinuierlich ablaufenden trockenen Deposition eine wichtige und ereignisbezogene intensive Quelle von Spurenstoffen für die Biosphäre (s. Kap. 3).

Aus Sichtweise der Atmosphäre als chemischer Reaktor lässt sich eine Unterteilung der Luftchemie nach den in Abb. 4.2 gezeigten Kriterien durchführen. Selbstverständlich können alle bekannten Teildisziplinen der Chemie auch in der Luftchemie Anwendung finden. Insbesondere sind die Photochemie und Radikalchemie von allergrößter Bedeutung für die luftchemischen Prozesse. Thermische Reaktionen sind in der (unteren) Atmosphäre aufgrund des schmalen Temperaturbereiches begrenzt. Trotzdem sind einige von großer Bedeutung (z.B. Reaktionen des O₃ mit NO, NO₂ und Alkenen), da sie auf nicht-photochemischen Weg zur Bildung von Radikalen führen können, welche umfangreiche Reaktionsketten zur Folge haben. Eine große Herausforderung für die zukünftigen Aufgaben in der Luftchemie liegt in der *organischen* Luftchemie (s. z.B. Isidirov, 1990). In erster Linie ist die bisher noch mangelhafte Kenntnis organischer Spurenkomponenten in der Atmosphäre auf die Probleme bei der Probenahme und Analytik zurückzuführen (vgl. Kap. 6.3).

Die Gasphasenchemie kommt zunächst ohne Betrachtung der Aerosol- und Wolkenchemie aus. Allerdings darf nicht vergessen werden, dass Stoffübergänge zur Partikel- und Tropfenphase zu einer Rückkopplung auf die Gasphasenchemie führen. Die unterschiedliche Löslichkeit und heterogene Reaktivität der gasförmigen Stoffe führt zu einer veränderten Verteilung der Edukte in der Gasphase und damit zu anderen Stoffumsätzen, insbesondere bei nichtlinearen Reaktionsbeziehungen zwischen Edukten und Produkten, als ohne Berücksichtigung der Phasenübergänge (s. Kap. 4.4).

Meilensteine in der Multiphasenchemie wurden durch Junge und Ryan (1958) gesetzt, die als erste die Flüssigphasenoxidation von SO₂ untersuchten und deren Bedeutung für die atmosphärische Chemie erkannten sowie von Penkett u. a. (1979), welche die Bedeutung von O₃ und H₂O₂ als Oxidationsmittel für SO₂ bzw. S(IV) in der Flüssigphase erkannten. Allerdings haben sich viele Wissenschaftler schon vor mehr als hundert Jahren mit der chemischen Analyse von Regenwasser beschäftigt (Smith, 1872). Heute wissen wir, dass diese *nasse Deposition* jedoch das Endergebnis von vielfältigen luftchemischen Prozessen ist, an denen eine große Anzahl gas- und partikelförmiger Stoffe im Wechselspiel mit Hydrometeoren beteiligt ist. Von dieser komplizierten stofflichen Ausbreitungs- und Umwandlungskette war bis 1940 praktisch nichts bekannt (Driscoll, 1940).

Auch heute sind wir noch weit entfernt von einer differenzierten Beschreibung dieser komplexen Vorgänge, obwohl im Rahmen des europäischen Forschungsprogramms EUROTRAC zwischen 1989 und 1995 umfangreiche Feldexperimente zur Wolken- und Nebelchemie (Fuzzi und Wagenbach, 1997), Laborexperimente (Warneck, 1996) und Modellentwicklungen (Ebel, 1997) erfolgten. Es lässt sich feststellen, dass wir die troposphä-

rische Chemie nur verstehen, wenn die Gasphasen- mit der Flüssigphasenchemie gekoppelt betrachtet wird. Bis jetzt existiert kein Chemie-Transport-Modell, welches die Prozesse der Flüssig- und Festphase mit derselben Differenziertheit wie Transport- und Gasphasenprozesse berücksichtigt. Ungeachtet dessen existieren umfangreiche Modelle und Kenntnisse über chemische Mechanismen (z.B. Möller und Mauersberger, 1995), mit denen explizit Mehrphasenprozesse simuliert werden können (s. Anhang II). Die Bedeutung wolkenchemischer Prozesse für das globale Ozonbudget wurde erstmals von Lieljeveld und Crutzen (1991) sowie für die belastete Atmosphäre von Möller und Mauersberger (1992) modellmäßig gezeigt und experimentell von Acker u. a. (1995) durch Messungen im Rahmen des kontinuierlichen wolkenchemischen Messprogramms am Brocken nachgewiesen.

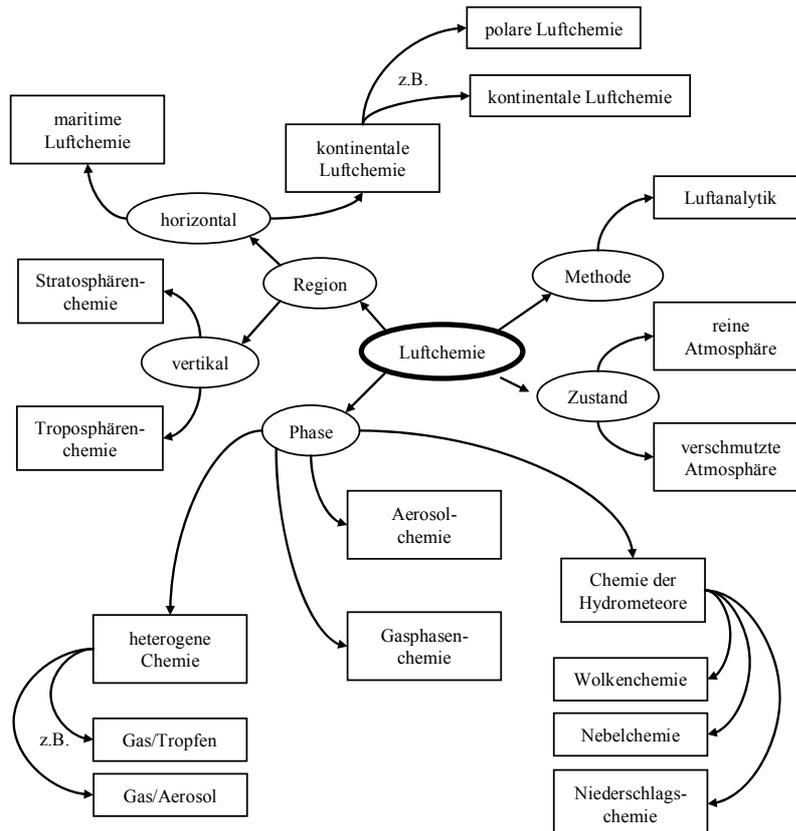


Abb. 4.2 Schema zur Einteilung der Luftchemie

Die chemischen Prozesse, die am (Oberflächenreaktionen) oder gar im (Porendiffusion und Kristallchemie) Aerosolpartikel ablaufen, sind bisher nur wenig untersucht worden. Indessen erweitern die wenigen gewonnenen Erkenntnisse bei heterogenen Prozessen, d.h. bei denen an der Grenze zweier Phasen (Gas/Aerosolpartikel, Gas/Tropfen) unsere Vorstellungen von der Troposphärenchemie bereits wesentlich.

Wie schon mehrfach erwähnt, kann die atmosphärische Chemie in ihrer Komplexität nur als Mehrphasenchemie verstanden werden. Aus Gründen der Darstellbarkeit ist es zweckmäßig, die prinzipiellen chemischen Mechanismen der Gas- und Flüssigphase getrennt zu behandeln. Eine besondere Stellung nimmt die atmosphärische Azidität ein. Aus klassischer chemischer Sicht ist es üblich, Azidität nur in Lösungen zu definieren, jedoch existieren in der Atmosphäre auch gas- und partikelförmige Säuren, Basen und deren Vorläuferkomponenten. Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen, eine *atmosphärische* Azidität bzw. ein *Aziditätspotential* einzuführen. Deshalb wird dieser Thematik parallel zur Gas- und Flüssigphasenchemie ein Kapitel (4.2) gewidmet. Die Aerosolchemie wird hier nicht behandelt; physikalisch-chemische Grundlagen wurden bereits in Kap. 2.6.1 dargestellt. Dem Multiphasenaspekt der

troposphärischen Chemie wird schließlich Rechnung getragen bei der Behandlung chemischer Prozesse in Wolken, Nebel und Niederschlag in Kap. 4.4.

Die natürliche Atmosphäre enthält bis auf wenige Ausnahmen dieselben Spurenstoffe wie die belastete Atmosphäre. Der Ablauf von Elementarreaktionen ist völlig unabhängig vom Belastungszustand der Atmosphäre. Allerdings hängen der komplexe Mechanismus und damit die relative und absolute Bedeutung einer Reaktion bzw. eines Reaktionsweges von der Konzentration der beteiligten Spurenstoffe ab. In den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.4 werden die wichtigsten Elementarreaktionen und Mechanismen dargestellt, welche für die Beschreibung der oxidativen und säurebildenden Eigenschaften der Troposphäre verantwortlich sind. Auf einige wesentliche chemische Prozesse in der Stratosphäre wird unter Kap. 5 eingegangen; chemische Prozesse höherer atmosphärischer Schichten und anderer Planetenatmosphären werden in diesem Buch nicht behandelt (s. z.B. ERCA, 1995; Brasseur und Solomon, 1995; Wayne, 1996).

4.1 Gasphasenchemie

Die historische Entwicklung der troposphärischen Gasphasenchemie wurde – wie einleitend bereits bemerkt – durch die extremen lokalen Verschmutzungen in Los Angeles und London eingeleitet. Man hatte bereits in der ersten Hälfte der 1950er Jahre die photochemische O₃-Bildung und als verantwortliche Vorläufersubstanzen VOC und NO_x aus Autoabgasen erkannt (Haagen-Smit und Fox, 1954), aber noch keinen detaillierten Reaktionsmechanismus aufstellen können. In den 1950er Jahren wurden jedoch umfangreiche Smogkammer-Untersuchungen durchgeführt, um die O₃-Bildung erklären zu können (Leighton, 1961). Aber erst in den 1960er Jahren hatte man das OH-Radikal dabei näher betrachtet und den noch heute akzeptierten Mechanismus der gekoppelten Umwandlung von OH→HO₂ und NO→NO₂ zur O₃-Nettobildung aufgestellt (Westberg und Cohen, 1969; Heicklen u. a., 1971). Engleman (1965) hatte die Bildung des OH-Radikals durch die Reaktion



identifiziert. Die Oxidation von CO und CH₄ hatte man vor 1970 nur in der Stratosphäre für möglich gehalten (Cadle und Allen, 1970). Weinstock (1969) hatte auf der Grundlage von Isotopenstudien die troposphärische Verweilzeit von CO mit etwa 0,2 Jahre bestimmt und geschlussfolgert, dass nur eine Oxidation in der Troposphäre diese kurze Verweilzeit erklären kann. Einer der vorgeschlagenen Abbauege war die Reaktion CO + OH (s. Gl. 4.26), jedoch war zu dieser Zeit keine OH-Quelle in der Troposphäre bekannt. Durch diese Veröffentlichungen wurde Levy (1971, 1972) motiviert, einen ersten komplexen Mechanismus im System O₃-H₂O-CO-CH₄-NO_x für den troposphärischen Hintergrund aufzustellen. Der von Levy entwickelte Mechanismus basierte auf bereits vorher für die Stratosphäre entwickelten Reaktionen im System O₃-H₂O (Bates und Nicolet, 1950; Bates und Witherspoon, 1952). Dieser Mechanismus konnte nun für die Troposphäre die maximale OH-Konzentration an einem Sommertag in den mittleren Breiten bereits mit ~ 3·10⁶ Moleküle cm⁻³, τ_{CO} ~ 0,2 a und [HCHO] ~ 2 ppb vorhersagen. McConnell u. a. (1971) haben dann diesen Mechanismus um die HCHO-Oxidation (s. Gl. 4.36) erweitert und geschlussfolgert, dass dieser Reaktionsweg, beginnend bei der CH₄-Oxidation eine grosse natürliche CO-Quelle für die Atmosphäre ist. Schließlich haben Chameides und Walker (1973) sowie Crutzen² (1974) die Oxidation von

² Paul J. Crutzen (geb. 1933 in Holland), seit 1960 Stockholm-Universität (MISU), 1977-1980 Direktor NCAR (Boulder/USA), 1980-1999 Direktor am Max-Planck-Institut Mainz, Abt. Luftchemie, Nobelpreis für Chemie 1995

NO durch das RO₂-Radikal (s. Gl. 4.33) – zuerst aus Smogkammer-Experimenten abgeleitet – zur vollständigen Erklärung für den katalytischen Bildungszyklus troposphärischen Ozons in den Mechanismus mit eingeführt. In der Folgezeit wurden im wesentlichen „nur noch“ die kinetischen Konstanten besser bestimmt und vor allem Hintergrundkonzentrationen der beteiligten Spezies gemessen, um immer realistischere Modellsimulationen durchführen zu können (z.B. Fishman u. a., 1979).

Eine didaktisch gute Darstellung der komplexen Chemie in der Troposphäre ist nicht einfach, laufen doch alle Reaktionen gleichzeitig ab und beeinflussen sich damit auch wechselseitig. Man könnte nahezu alle Spurenstoffe in einem – allerdings nicht mehr überschaubaren – Reaktionsschema darstellen. Man kann in Analogie zur *klassischen* Chemie das Gebiet nach Stoffen (z.B. N-Chemie, S-Chemie usw.) einteilen. Das macht Sinn aus der Sicht der stoffbezogenen Luftreinhaltung. Man kann eine Gliederung auch wirkungsbezogen, beispielsweise bzgl. der Vorläufer von atmosphärischen Säuren, Ozon oder dem OH-Radikal vornehmen. Hier wird der Versuch unternommen³ die Atmosphäre zunächst in ihrer einfachsten natürlichen Struktur (System Sauerstoff-Wasser), also ohne Spurenstoffe zu betrachten und dann schrittweise mit Spurenstoffen zu „füllen“. Wir werden so am einfachsten sehen, welche verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten die einzelnen Spurenstoffe bzw. –gruppen in der Atmosphäre eröffnen und wie sich diese aber wieder bei Anwesenheit anderer Substanzen verändern können.

Wir beginnen mit dem H_xO_y-Chemie im System, das nur O₃, O₂, N₂ und H₂O enthält (Kap. 4.1.1). Dabei werden die Photolyse von Ozon und die Bildung der wichtigen OH- und HO₂-Radikale (*Photooxidantien*) deutlich werden, aber noch nicht die Bildung von O₃. Die Bildung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wird beschrieben, auf dessen luftchemische Bedeutung jedoch erst im Kap. 4.3 (Flüssigphasenchemie) eingegangen werden. Zugleich soll dem Leser deutlich werden, dass in diesem einfachen System Ozon abgebaut wird. Natürlich existiert ein derartiges luftchemisches System selbst unter *reinsten* Bedingungen nicht in der Atmosphäre.

Im nächsten Schritt wird daher NO_x hinzugefügt. Wir wissen, dass NO beispielsweise in der Atmosphäre durch Gewitter gebildet werden kann, so dass es denkbar ist, weitere (beispielsweise biogene) Spurenstoffe zunächst auszuschließen. Das System H_xO_y-NO_x kann daher noch als „reines“ atmosphärisches System aufgefasst werden. Im Kap. 4.1.2 wird erstmals die Ozonbildung als Folge der NO₂-Photolyse auftreten. Da wir aber als Quelle ausschließlich NO (eine NO₂-Bildung wird ohne Verbrauch von Oxidantien ausgeschlossen in der Atmosphäre) betrachten⁴, so wird der Leser feststellen, dass keine Nettobildung von Ozon erfolgen kann und auch dieses chemische System insgesamt noch Ozon abbaut, allerdings die photostationären Konzentrationen der Photooxidantien verschiebt. Es werden auch die beiden Säuren HNO₂ und HNO₃ als Teil der NO_y-Familie eingeführt, die eine grosse Bedeutung für das Radikalbudget haben. Nach dem Studium des Kap. 4.1.2 wird der Leser die atmosphärische Chemie unter dem besonderen Einfluss von NO_x, z.B. in urbanen Gebieten verstehen.

Im weiteren Verlauf (Kap. 4.1.3) gehen wir wieder zum einfachen H_xO_y-System zurück und fügen anstelle von NO_x nun reaktive Kohlenstoffverbindungen, CO und flüchtige organische Verbindungen (VOC) hinzu. Wir werden sehen, dass diese Spurenstoffe viel schneller mit dem bei der O₃-Photolyse gebildetem OH-Radikal reagieren als O₃ selbst und als Ergebnis zahlreiche Oxidationsprodukte aus den VOC entstehen, die eine breite Palette sekundärer Produkte darstellen und vielfältige neue Reaktionen auslösen (Kap. 4.1.7). Auch in diesem System wird O₃ abgebaut, insbesondere durch die gegenüber O₃ schnellere Umwandlung OH→HO₂ durch CO. Schließlich wird im Kap. 4.1.4 das erstmals realistische System H_xO_y-NO_x-CO-VOC beschrieben und die Nettobildung von O₃ deutlich, die eine Anwesenheit von

³ Diese Herangehensweise hat sich im Verlaufe vieler Jahre Vorlesungstätigkeit bewährt zur Erzielung eines komplexen Verständnisses der atmosphärischen Chemie.

⁴ Eine direkte NO₂-Emission aus anthropogenen Quellen wird diskutiert, s. Kap. 6.3.2.2.

OH-reaktiven C-Verbindungen⁵ und NO_x voraussetzt. Dabei werden die sog. katalytische Rolle des NO_x und die Abhängigkeit der O₃-Bildung von der NO_x-Konzentration deutlich gemacht.

4.1.1 Oxidantienchemie bei Abwesenheit von Spurenstoffen

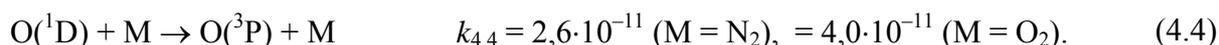
Sauerstoff (O₂) kann in der Troposphäre nicht photochemisch in reaktive Sauerstoffatome gespalten werden, weil dazu Strahlung mit Wellenlängen ≤ 242,4 nm notwendig ist (s. Kap. 4.5). In die Troposphäre gelangt jedoch nur Strahlung ≥ 300 nm. Dennoch existieren die beiden wichtigen Atome O(³P) (Tripletzustand) und O(¹D) (Singulettzustand) als Folge der Photolyse von Ozon (O₃):



Das Triplet-Sauerstoffatom reagiert wieder mit molekularem Stickstoff oder Sauerstoff zurück zu Ozon:



Dabei nimmt der Stosspartner M die überschüssige Energie des aktivierten Komplexes auf. Aufgrund der hohen Konzentration⁷ von O₂ im Vergleich zu anderen möglichen Reaktionspartnern des O(³P) im Spurenstoffbereich spielen andere Reaktionen keinerlei Rolle. Diese Aussage gilt für alle schnellen Reaktionen vom Typ X + O₂. Die Verweilzeit von O(³P) nach Rkt. (4.3) beträgt etwa 10 μs. Photolyse und Bildung von Ozon führen zu einer *stationären* O₃-Konzentration – eine Nettobildung ist nicht möglich, wenn keine sogenannten Ozonvorläuferkomponenten vorhanden sind (s.w.u.). Das Singulett-Sauerstoffatom (vgl. Kap. 2.5.4.1) reagiert überwiegend zum energetisch stabileren Triplet-Sauerstoffatom (*quenching*):



Ein geringer Anteil von etwa 10% kann jedoch mit H₂O zum OH-Radikal reagieren:



Rkt. (4.5) ist die wichtigste der der O₃-Photolyse nachfolgenden Reaktionen, da mit Bildung des Hydroxylradikals die bedeutendste Spezies der atmosphärischen Chemie entsteht, die mit fast allen Spurenstoffen reagiert. Die Tageskonzentration des OH liegt bei (1...8)·10⁶ cm⁻³ (entspricht ~ 0,1 ppt). Lelieveld (2001) gibt als globales Mittel [OH] = 5,7·10⁶ cm⁻³ an (Nord-

⁵ Später wird gezeigt, dass auch SO₂ diese Rolle übernehmen kann, d.h. jede primär emittierte Substanz, die OH in HO₂ überführt.

⁶ Die Dimension aller angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ist cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹ für Reaktionen 2. Ordnung und s⁻¹ für Reaktionen 1. Ordnung (z.B. Photolysen). Bei trimolekularen Reaktionen mit einem Stoßpartner ist die Konzentration von M bereits in den Wert von k mit einbezogen (wenn nicht anders vermerkt wie bei Rkt. 4.3), so dass es sich um eine pseudo-2.-Ordnung-Konstante handelt. Alle k-Werte sind Finlayson-Pitts und Pitts (2000) entnommen, wenn nicht anders vermerkt. Werte nach Atkinson u. a. (1992) sind mit * markiert. Alle k-Werte beziehen sich auf 298 K, s. a. Anlagen I und II bzgl. Gasphasen- und Flüssigphasenmechanismen.

⁷ [N₂] + [O₂] ≈ 2,7·10¹⁹ Moleküle cm⁻³

hemisphäre: $11,9 \cdot 10^6$ und Südhemisphäre $1,4 \cdot 10^6$), wobei $[\text{HO}_2]/[\text{OH}] = 110$. Auf weitere Bildungsreaktionen des OH wird weiter unten eingegangen (Abb. 4.3).

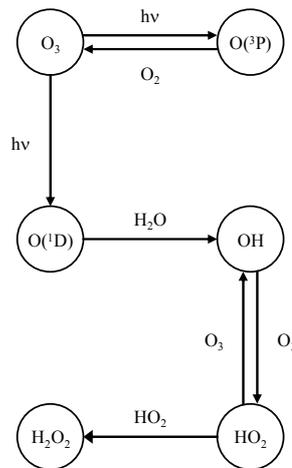


Abb. 4.3 Schema der OH-HO₂-Chemie in der „reinen“ Atmosphäre bei Abwesenheit von Spurenstoffen

Als stationäre Ozonkonzentration folgt aus der Bedingung „Bildungsrate = Abbaurrate“ (ein Abbau entsprechend den nachfolgend beschriebenen Reaktionen wird hierbei außer Acht gelassen):

$$[\text{O}_3] = \frac{k_{4.4} [\text{O}(^3P)] \cdot [\text{O}_2]}{j_{4.1} + j_{4.2}} \quad (4.6)$$

Das OH-Radikal reagiert in der reinen Atmosphäre (Abwesenheit von Spurenstoffen) mit O₃ in einer langsamen Reaktion unter Bildung des Hydroperoxid-Radikals HO₂:



Ozon kann ebenfalls (wesentlich langsamer als mit OH) mit HO₂ unter Rückbildung von OH reagieren:



Beide Reaktionen (4.7) und (4.8) stellen einen Ozon-Abbau dar, der in der reinen Atmosphäre neben der trockenen Deposition eine bedeutende Senke von aus der Stratosphäre in die Troposphäre verfrachtetem Ozon darstellt. Als Bruttoreaktion folgt



Der Mechanismus kann als „katalytisch“ bezeichnet werden, da OH ständig aus der O₃-Photolyse nachgeliefert wird (Rkt. 4.2 und 4.5). Aus der Anwendung des Stationaritätsprinzips ergibt sich für die HO₂-Konzentration (im Mittel ist die HO₂-Konzentration um den Faktor 10² höher als die von OH):

$$[\text{HO}_2] = \sqrt{\frac{k_{4.5} [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}(^1\text{D})]}{k_{4.11}}} = \sqrt{\frac{j_{4.2} [\text{O}_3]}{k_{4.9} \left(1 + \frac{k_{4.4}}{k_{4.5} [\text{H}_2\text{O}]} \right)}}, \quad (4.9)$$

d.h. sie ist proportional der Wurzel aus der Singulett-Ozon-Photolyserate, wie von Hofzumahaus (2001) gefunden wurde (vgl. a. Abb. 4.4). Für die stationäre OH-Konzentration ergibt sich

$$[\text{OH}] = \frac{j_{4.2}}{k_{4.7} \left(1 + \frac{k_{4.4}}{k_{4.5} [\text{H}_2\text{O}]} \right)} + \frac{k_{4.8}}{k_{4.7}} [\text{HO}_2], \quad (4.10)$$

so das in guter Näherung die OH-Konzentration proportional der Singulett-Ozon-Photolyserate ist (Abb. 4.4).

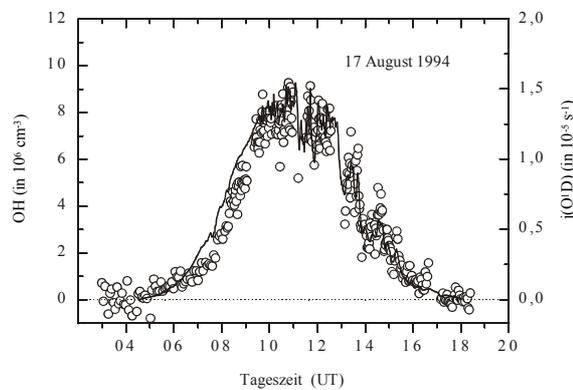


Abb. 4.4 Tagesgang der gemessenen $j(\text{O}^1\text{D})$ -Photolyserate und der OH-Konzentration während der POPCORN-Kampagne in Mecklenburg am 17. August 1994. Die OH-Messungen sind mit laser-induzierter Fluoreszenz (nach Holland u. a., 1998), die $j(\text{O}^1\text{D})$ -Photolysefrequenzmessungen mit der aktinischen Spektralradiometrie (nach Kraus und Hofzumahaus, 1998) durchgeführt worden; offene Kreise: OH-Messpunkte, durchgezogene Linie: $j(\text{O}^1\text{D})$, gestrichelte Linie: Nullpunkt. Die kurzfristigen Variationen auf der $j(\text{O}^1\text{D})$ -Kurve sind durch vorüberziehende Wolken verursacht, welche die Sonnenein- und Himmelsstrahlung modulieren. OH folgt den Variationen von $j(\text{O}^1\text{D})$.

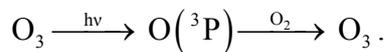
Die einzige in der Gasphase bekannte Bildungsreaktion des Wasserstoffperoxids H_2O_2 ist die Rekombination des HO_2 ; die Reaktion ist abhängig von der Wasserdampfkonzentration:



H_2O_2 ist in der Gasphase eine relativ stabile Verbindung (s.a. Kap. 6.3.5). Einzige Abbaureaktion ist die Photolyse zum OH-Radikal, die aber langsam verläuft (Verweilzeit etwa 7 Tage) und daher eine relativ geringe Bedeutung hat:



Aufgrund seiner hohen Löslichkeit wird H_2O_2 bei Vorhandensein einer wässrigen kondensierten Phase fast vollständig in die Flüssigphase überführt und ist dort ein wichtiges Oxidants (s. Kap. 4.3.3.1). Die dargestellten Reaktionen lassen sich in einer Reaktionskette zusammenfassen (vgl. Abb. 4.3):



Zahlreiche weitere Radikalreaktionen (z.B. $\text{OH}+\text{OH}$, $\text{OH}+\text{H}_2$, $\text{OH}+\text{HO}_2$, $\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$ u. a.) werden beschrieben (Atkinson u. a., 1992), sind aber unter troposphärischen Bedingungen ohne Bedeutung. Als Kriterium für „bedeutungslos“ oder „vernachlässigbar“ soll dabei ein Umsatzanteil im Vergleich zu einer „bedeutenden“ Reaktion von $\leq 1\%$ angesehen werden.

Als Bruttoreaktionen können nun folgende Gleichungen aufgestellt werden, die eindeutig den O_3 -Abbau in der reinen (d.h. spurenstofffreien) Atmosphäre zeigen. Gl. (4.13) stellt die O_3 -Photolyse unter Bildung von OH dar, Gl. (4.14) stellt die Bruttoreaktion unter Bildung von Wasserstoffperoxid dar und Gl. (4.15) den „katalytischen“ Zyklus (das gebildete OH und nachfolgend HO_2 reagieren wieder mit O_3) widerspiegelt:



Gl. (4.15) ist eine Kombination aus Gl. (4.13) und dem „katalytischen“ Abbau $x \cdot (2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2)$.

4.1.2 Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO_x , aber Abwesenheit von CO und VOC

Bei Anwesenheit von NO tritt folgende Reaktion in Konkurrenz zu Rkt. (4.8):



Das aus dem primär emittierten Stickstoffmonoxid gebildete Stickstoffdioxid wird photolytisiert und ist neben der O_3 -Photolyse die einzige Quelle von $\text{O}({}^3\text{P})$ in der Troposphäre:



Der letzteren Reaktion ist unmittelbar die Ozonbildung nach Rkt. (4.3) nachgelagert, so dass der Photolyse eines NO_2 -Moleküls stets die Bildung eines O_3 -Moleküls folgt. Die Bedeutung der beiden Reaktionen (4.16) und (4.17) besteht darin, dass sich das troposphärische Oxidationspotential erhöht, da nunmehr kein O_3 abgebaut wird (aber, wie noch zu sehen sein wird, auch noch keine *Netto*-Bildung erfolgt).

Unter Verwendung weiterer stationärer Konzentrationen für $\text{O}({}^3\text{P})$ und $\text{O}({}^1\text{D})$ aus dem Reaktionsschema (4.1-4.7) lässt sich jetzt zunächst die folgende Beziehung zwischen der NO_2 - und O_3 -Konzentration ableiten:

$$[\text{O}_3] = \frac{j_{4.17}}{j_{4.2}} [\text{NO}_2] \left(1 - \frac{k_{4.4} [M]}{k_{4.5} [\text{H}_2\text{O}]} \right). \quad (4.18)$$

Nach dieser Gleichung hängt die Ozonkonzentration linear von der NO_2 -Konzentration ab. Da die Photolyserate j (s. Kap. 2.5.4.3) mit der Solarstrahlung verknüpft ist, wird bei Abwesenheit von Sonnenstrahlung (nachts) die O_3 -Konzentration Null. Allerdings sind in Gl. (4.18) keine weiteren Quell- (beispielsweise Transport) und Senkenterme (beispielsweise trockene Deposition) berücksichtigt – auf die Ozodynamik wird in Kap. 6.3.4.6 eingegangen. Hier soll ausschließlich die chemische Umwandlung interessieren.

Stickstoffdioxid wird neben Rkt. (4.16) ebenfalls schnell aus NO durch Oxidation mit O_3 gebildet:



Somit wird das zunächst aus der NO_2 -Photolyse gebildete O_3 wieder in einem Kreislauf verbraucht. Der Ausdruck für die stationäre O_3 -Konzentration wird damit erheblich komplizierter und ist nicht mehr linear von der NO_2 -Konzentration abhängig:

$$[\text{O}_3] = \frac{j_{4.17}}{k_{4.19} + \frac{j_{4.2}}{[\text{NO}_2]}} \left(\frac{A + B[\text{NO}_2]}{A + B[\text{NO}_2] - 1} \right) \quad (4.20)$$

$$\text{mit } A = [M] + \frac{k_{4.5}}{k_{4.4}} [\text{H}_2\text{O}] \text{ und } B = \frac{k_{4.19} [M]}{j_{4.2}} + \frac{k_{4.4} [M]}{j_{4.2} k_{4.19}}.$$

Reaktion (4.19) wird im luftchemischen Jargon „ O_3 -Titration“ genannt. Sie führt insbesondere nachts zu einer starken Ozonabnahme in NO -Quellnähe. Wir sehen, dass NO und NO_2 eng mit O_3 verbunden sind und können daher folgende Summeneigenschaften definieren:

$$\begin{aligned} \text{NO}_x &= \text{NO} + \text{NO}_2 \\ \text{O}_x &= \text{O}_3 + \text{NO}_2. \end{aligned}$$

Die Definition von NO_x entstammt vor allem der messtechnischen Bestimmung mittels Chemilumineszenz⁸. Die Definition von O_x und dessen Konzentrationsangabe (in ppb) macht hingegen einen chemischen Sinn, da NO_2 leicht photolytisch zu O_3 umgewandelt werden kann und mit O_x somit das maximale Ozonpotential angegeben wird. Dabei sollten jedoch explizit die Konzentrationen von O_3 , NO_2 und NO genannt werden. Die von Kley (1992) im Vergleich zwischen Köln und dem nahe gelegenen Rothaargebirge gefundenen unterschiedlichen Konzentrationen sind ein typisches Beispiel (in ppb):

⁸ Danach wird die Summe von NO und NO_2 in einem Kanal nach katalytischer oder photolytischer Reduktion von NO_2 zu NO , in einem zweiten Kanal nur NO (NO_2 wird nicht direkt analysiert sondern aus der Differenz $\text{NO}_x - \text{NO}$ berechnet) bestimmt. Leider hat sich dabei die Unsitte herausgebildet, für NO_x eine Konzentration beispielsweise in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ anzugeben. Es ist leicht einzusehen, dass – bei Unkenntnis des Wertes von „x“ – diese Angabe keinerlei physikalischen Sinn hat, da die molare Menge an Stickstoff nicht ermittelt werden kann. Meistens wird bei derartigen Angaben in der Literatur (alle Landesumweltämter verwenden derartige Angaben) ein stöchiometrischer Wert als NO_2 berechnet.

	[O _x]	[O ₃]	[NO ₂]	[NO ₂]/[O ₃]
Köln	30	9	21	2,3
Rothaargebirge	31	22	9	0,4

Im urbanen Gebiet Köln (NO-Quellen) befindet sich ein großer Teil des O₃ als NO₂ „zwischen gespeichert“ und wird im Waldgebiet (keine NO-Quellen) nach NO₂-Photolyse wieder freigesetzt, d.h. [O_x] bleibt annähernd konstant.

Im hier charakterisierten System sind die Reaktionen (4.2), (4.5), (4.7), (4.8), (4.16), (4.17) und (4.19) wirksam (die O₃-Photolyse zum O(³P) wird bei allen weiteren Betrachtungen außer Acht gelassen, da sie wieder O₃ generiert) und es hat sich im Vergleich zum NO-freien Regime zunächst das O₃-Abbaupotential verringert, im wesentlichen durch Rkt. (4.16), welche HO₂ in OH umwandelt (im NO-freien Regime reagiert HO₂ mit O₃). NO_x wird nicht „verbraucht“ – entsprechend der Strahlung und O₃-Konzentration stellt sich ein bestimmtes NO/NO₂-Verhältnis ein. In der Gesamtbilanz wird – wie im NO-freien Regime – Ozon verbraucht, allerdings unter Nettobildung von OH:



Nun wird das Reaktionsschema noch etwas komplexer durch die schnelle Reaktion von OH mit NO_x. Dabei werden die Oxosäuren des NO_x, salpetrige Säure HNO₂ und Salpetersäure HNO₃ gebildet, die beide als Gase in der Atmosphäre existieren können:



HNO₃ kann wieder photolysiert werden (zu OH + NO₂). Allerdings ist diese Photolyse so langsam, dass sie in der Troposphäre völlig vernachlässigt werden kann. Das weitere Schicksal von HNO₃ liegt in einer effektiven trockenen und nassen Deposition. Insbesondere bei Anwesenheit von feuchten Partikeln und Wolkentropfen wird HNO₃ nahezu quantitativ in die kondensierte Phase überführt. HNO₂ hingegen wird schnell wieder photolytisch zerlegt nach



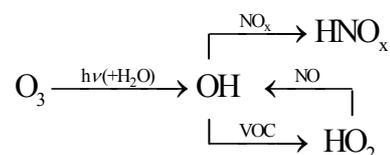
so dass sich am Tage nur eine kaum nachweisbare stationäre HNO₂-Konzentration ($\ll 1$ ppb) einstellt. Allerdings kann sich HNO₂ in der Nacht akkumulieren, da erstens keine Photolyse mehr stattfindet und zweitens eine heterogene Bildung erfolgt (s. Kap. 4.1.6). Dadurch könnte es am nächsten Tag nach Sonnenaufgang zu einem „OH-Schub“ entsprechend Gl. (4.24) kommen. Experimentell konnte dieser OH-Schub bisher nicht nachgewiesen werden, da morgens die OH-Konzentrationen unterhalb oder nahe der Nachweisgrenze liegen. Er wird aber in numerischen Modellen diskutiert. Wesentlich wichtiger für das troposphärische Oxidationspotential könnte aber die stete OH-Quelle nach Rkt. (4.24) am Tage sein, wenn eine kontinuierliche nicht-photochemische HNO₂-Bildung vorgelagert ist:



Die Reaktionskette (4.25) könnte zu einer Erhöhung der stationären OH-Konzentration führen (um etwa 30% nach bisherigen Modellrechnungen).

Die wesentliche Bedeutung der Rkt. (4.22) und (4.23) besteht im OH-Abbau und damit einer generellen Oxidationsenke. Da OH im Wesentlichen aus der O₃-Photolyse gebildet wird,

stellen diese Reaktionen somit auch eine O_3 -Senke dar. In fast allen anderen (noch zu besprechenden) Reaktionen des OH wird in nachgelagerten Reaktionen HO_2 gebildet und somit prinzipiell nach Rkt. (4.16) OH zurückgebildet. Dadurch wird die Bedeutung von NO_x als OH-Senke noch erhöht:

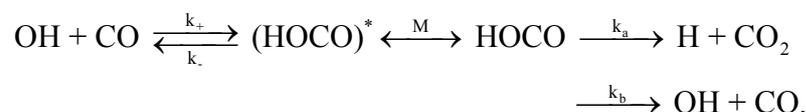


4.1.3 Oxidantienchemie bei Anwesenheit von CO und VOC, aber Abwesenheit von NO_x

Kohlenmonoxid ist überall in der Troposphäre aus primären (und – wie wir beim VOC-Abbau sehen werden – sekundären) Quellen vorhanden (man sagt, es ist *ubiquitär*). Es reagiert mit OH nach



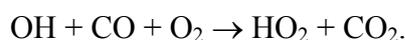
der einzigen Reaktion, nach der CO zu CO_2 oxidiert wird. Es ist auch die einzige OH-Reaktion, in der H-Atome freigesetzt werden; im Allgemeinen reagiert OH mit HX-Verbindungen unter H-Abstraktion, um in das stabile H_2O zurückgeführt zu werden (aus dem es in der Reaktion $O(^1D) + H_2O$ entstanden ist)⁹. Rkt. (4.26) muss man sich unter Bildung eines Adduktes nach folgendem Mechanismus vorstellen:



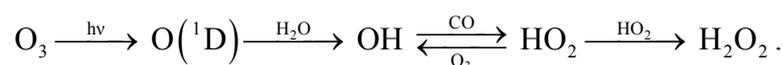
Das H-Atom reagiert sofort mit O_2 zu HO_2 :



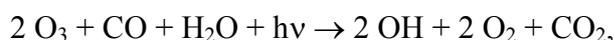
Man kann daher beide Reaktionen auch zusammenfassen:



Da $OH + CO$ (Rkt. 4.26) wesentlich schneller als $OH + O_3$ (Rkt. 4.7) abläuft, wird der Ozon-Abbau insgesamt beschleunigt. Aus dem Schema



folgt die Bruttogleichung (vgl. mit Gl. 4.15)

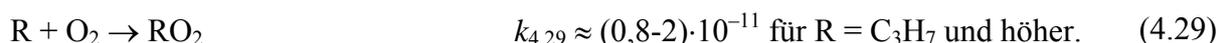


⁹ In einigen wenigen Reaktionen (beispielsweise mit NO , NO_2 und SO_2 sowie Alkenen) reagiert das OH unter Addition.

der ebenfalls ein katalytischer O₃-Abbau zugrunde liegt, wobei infolge der schnellen OH→HO₂-Umwandlung durch CO (und weiter unten durch VOC) der O₃-Abbau überwiegend durch HO₂ + O₃ erfolgt (Rkt. 4.8) und damit schneller ist als im „reinen“ O₃-O₂-H₂O-System. Eine analoge Rolle des O₃-Abbaus unter Bildung organischer Hydroperoxide übernehmen flüchtige organische Verbindungen (VOC)¹⁰, die grundsätzlich mit OH in einer H-Abstraktion reagieren (Alkene addieren auch OH, s. w. u.):



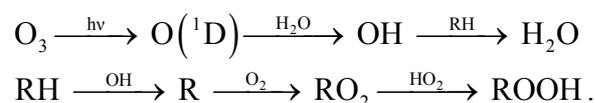
Der organische radikalische Rest R (*Alkyl*-) addiert schnell O₂ und bildet ein organisches Peroxyradikal¹¹ (*Alkylperoxy*-):



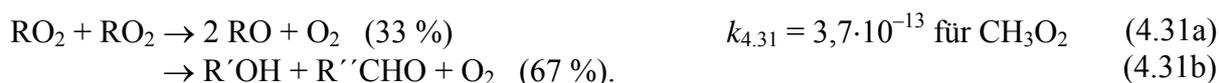
CH₃ und C₂H₅ reagieren etwas langsamer. Für die höheren Alkylradikale ergibt sich jedoch eine Verweilzeit in der Größenordnung von lediglich 10 ns. Bei Abwesenheit von NO reagieren RO₂-Radikale primär mit HO₂ und anderen RO₂. In der Reaktion mit HO₂ bilden sich organische Hydroperoxide (ROOH):



($k_{4.30} = 7,7 \cdot 10^{-12}$ für R = C₂H₅, $k_{4.30} = 1,1 \cdot 10^{-11}$ für höhere R). Zusammenfassend stellt sich das Reaktionsschema wie folgt dar:



Neben der Bildung von ROOH sind auch andere Produkte beschrieben worden, die aber wenig Bedeutung haben. Eine gewisse Bedeutung hat die Rekombination in Analogie zu HO₂ + HO₂ unter Bildung des RO-Radikals (*Alkoxy*-) und organischer Carbonylverbindungen:



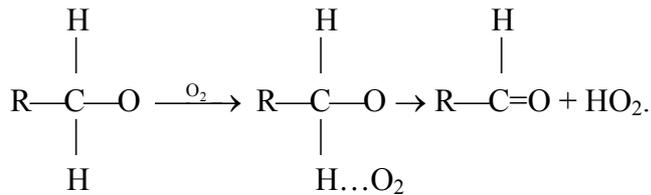
Die mögliche Bildung von ROOR in Rkt. (4.31) hat hingegen kaum Bedeutung. Das Alkoxy-Radikal RO – wir werden es im nächsten Kapitel als wichtigstes Zwischenprodukt bei der Netto-Ozonbildung erkennen – reagiert bei Abwesenheit von NO_x mit O₂ in einer Umlagerungsreaktion unter Bildung von HO₂ zu einem Aldehyd:



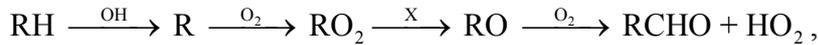
Man kann sich die Reaktion folgendermaßen vorstellen:

¹⁰ In Reaktionsgleichungen wird hier anstelle von VOC grundsätzlich das Symbol RH verwendet. Als *Kohlenwasserstoffe* werden nur C_xH_y-Verbindungen bezeichnet, d.h. Verbindungen, in denen H nicht durch funktionelle Gruppen oder Heteroatome ausgetauscht ist.

¹¹ Die Vorsilbe *Peroxy* kennzeichnet organische Verbindungen mit der –O-O-Gruppe. Bei anorganischen Verbindungen wird die Vorsilbe *Peroxo* verwendet.



Damit ergibt sich folgende Kette, die letztlich in eine Umwandlung von OH \rightarrow HO₂ mündet:



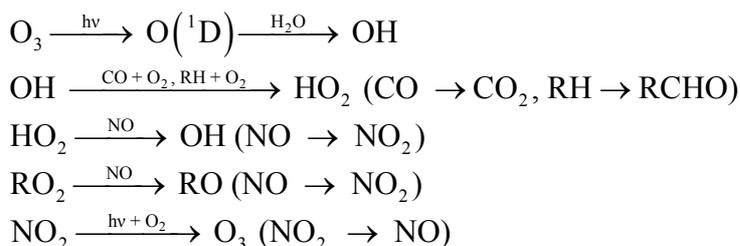
wobei X = RO₂; im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass X = NO eine Schlüsselrolle spielt.

4.1.4 Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO_x, CO und VOC

Mit der Anwesenheit von CO haben wir erstmals in unserem Reaktionsschema einen Übergang OH \rightarrow HO₂ ohne Verbrauch von O₃ kennengelernt. Die zusätzliche Anwesenheit von NO ermöglicht die schnelle Rückbildung nach HO₂ \rightarrow OH bei gleichzeitiger Oxidation von NO \rightarrow NO₂. Ist Strahlung vorhanden, bildet sich durch die NO₂-Photolyse O₃ und es erfolgt der Übergang NO₂ \rightarrow NO. Damit haben sich zwei Kreisläufe OH \rightleftharpoons HO₂ und NO \rightleftharpoons NO₂ herausgebildet, d.h. diese Spezies werden nicht verbraucht, sondern übertragen „aktives“ O (Abb. 4.5; s.a. Abb. 6.45). Bei weiterer Anwesenheit von VOC übernimmt RO₂ wie HO₂ die Rolle beim Übergang NO \rightarrow NO₂:



Insgesamt ist ein Reaktionssystem entstanden, welches eine Nettobildung von O₃ ermöglicht (Abb. 4.6):



mit den Bruttoreaktionen



Im Vergleich zum CO werden bei der Oxidation eines C-Atoms in einem RH-Molekül letztlich zwei O₃-Moleküle gebildet, da in der Reaktionskette ein HO₂ und ein RO₂ entstehen, die somit zwei NO zu zwei NO₂ oxidieren können. Es wurde schon dargestellt, dass NO_x nicht nur als Radikalüberträger (und schließlich Ozonbildner) fungiert, sondern auch eine Oxidantienke infolge der Reaktionen NO_x + OH bildet (Abb. 4.6). Darüber hinaus kann das in der Reaktion NO + O₃ entstandene NO₂ nicht nur durch Photolyse wieder in den Kreislauf zu-

rückgeführt, sondern auch weiter oxidiert (s. Kap. 4.1.6) und trocken abgelagert werden (der Kreislauf wird damit gestört). NO_x tritt somit in Abhängigkeit von seiner Konzentration sowohl als Quelle als auch als Senke von Oxidantien auf. Folgende aus Sauerstoff bzw. Wasser entstehende anorganische und aus Kohlenwasserstoffen (RH) gebildete organische Oxidantien sowie Radikale wurden bisher vorgestellt und bestimmen die Oxidationskapazität der Atmosphäre:

stabile Substanz Bezeichnung	Oxidantien/Radikale				
	Ozon	Radikalrest	Oxy-Radikal	Peroxy-Radikal	Peroxid
O_2	O_3	O	-	-	-
H_2O	-	H	OH	HO_2	H_2O_2
RH	-	R	RO	RO_2	ROOH

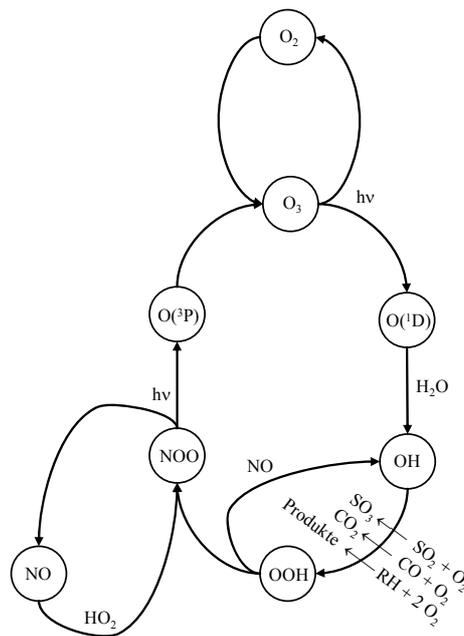


Abb. 4.5 Chemischer „Kreislauf“ des Sauerstoffatoms in der Oxidantienumwandlung

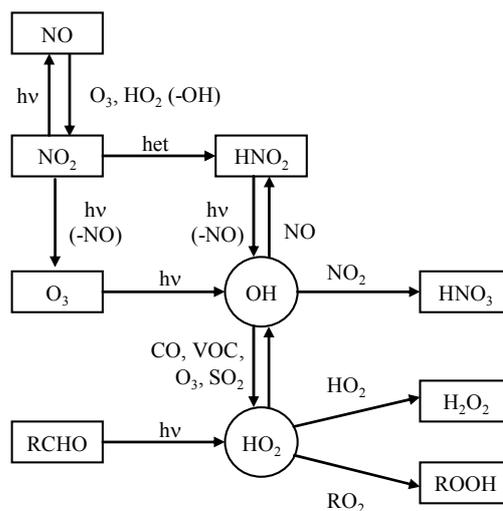
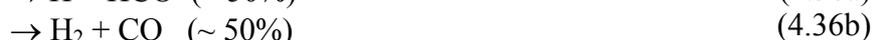
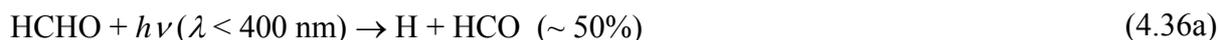


Abb. 4.6 Schema der OH- HO_2 -Chemie in der „verschmutzten“ Atmosphäre bei Anwesenheit von CO, VOC und NO_x

4.1.5 Weitere photochemisch wichtige Reaktionen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Photolyse von O₃, NO₂ und HNO₂ beschrieben. Wie in Kap. 2.5.4.3 dargestellt, ist die Photolyserate j eine Funktion der Sonneneinstrahlung und zeigt damit einen typischen Tagesgang. Der Umsatz wird weiterhin von der Quantenausbeute bestimmt, die einen Wert von 1 erst beim Erreichen einer bestimmten Wellenlänge einnimmt. Neben den bereits vorgestellten Photolysen haben folgende Reaktionen von Aldehyden und Ketonen eine Bedeutung für die Radikalbildung (weitere Reaktionspfade und photolytische Reaktionen, die in der Troposphäre vernachlässigbar sind, werden hier nicht aufgeführt, s. z.B. Finlayson-Pitts und Pitts, 2000); s.a. Abb. 4.6:



Aldehyde sind das Abbauprodukt der Reaktion $\text{RH} + \text{OH}$. Formaldehyd entsteht in großen Mengen bei der Methan-Oxidation. Im Unterschied zur sehr langsamen CH₄-Oxidation (Verweilzeit ~ 8 Jahre) wird HCHO schnell photolysiert und führt unmittelbar zur HO₂-Bildung (über $\text{H} + \text{O}_2$). Im Reaktionsweg (4.36b) werden lediglich molekulare Endprodukte geliefert, wobei CO in den weiter oben beschriebenen Reaktionszyklus eingeht (Ozonbildung bei Anwesenheit und Ozonabbau bei Abwesenheit von NO). Das *Formyl*-Radikal HCO reagiert schnell mit O₂ unter Bildung von HO₂:



Die Reaktionen (4.36a), (4.27) und (4.38) können wegen der schnellen Folgereaktionen zu einer Bruttoreaktion zusammengefasst werden:



Tab. 4.1 Wichtige photochemische Reaktionen in der Atmosphäre

Nr.	Edukt	Produkte	Photolyserate (in s ⁻¹), nach Hough (1987)	Verweilzeit (in h) ^b
(4.2)	O ₃	O(¹ D)	$2 \cdot 10^{-4} \exp(1,4 \text{sec}\Theta)$	0,3
(4.17)	NO ₂	O(³ P) + NO	$1,45 \cdot 10^{-2} \exp(0,4 \text{sec}\Theta)$	0,01
(4.24)	HNO ₂	OH + NO	$0,205 \cdot j_{4,17} (3 \cdot 10^{-3} \exp(0,4 \text{sec}\Theta))$	0,06
	HNO ₃	OH + NO ₂	$3 \cdot 10^{-6} \exp(1,25 \text{sec}\Theta)$	38
(4.46)	NO ₃	verschiedene	$3,29 \cdot j_{4,17}$	0,003
(4.36a)	HCHO	H + HCO	$6,65 \cdot 10^{-5} \exp(0,6 \text{sec}\Theta)$	2,1
(4.36b)	HCHO	CO + H ₂	$1,35 \cdot 10^{-5} \exp(0,94 \text{sec}\Theta)$	6,9
	CH ₃ CHO	HO ₂	$= j_{4,36a}$	2,1
	ClONO ₂	ClO + NO ₂	$2,9 \cdot 10^{-5}$	9,4
	Cl ₂	2 Cl	$= j_{4,2}$	0,3

^a kombiniert mit nachgelagerter Reaktion O(¹D) + H₂O

^b berechnet für $\Theta = 30^\circ$ (etwa maximaler Wert in unseren Breiten)

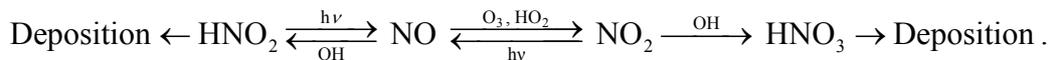
Die Photolyse von Ketonen ist eine weitere wichtige Quelle von Radikalen:



Das RCO-Radikal ist Vorläufer der PAN-Bildung (s. Rkt. 4.63). Eine Zusammenstellung relevanter photochemischer Reaktionen enthält Tab. 4.1 einschließlich weiterer Photolysen, die später behandelt werden.

4.1.6 NO_x-NO_y-Chemie

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass NO_x im Oxidantienhaushalt eine doppelte Rolle spielt: einmal ist NO₂ eine Voraussetzung zur photochemischen Ozonbildung in der Troposphäre (Vorläufersubstanz) und zum anderen begrenzt es die Oxidationskapazität (nicht die Ozonbildung!) durch die irreversible Entfernung von OH-Radikalen (Rkt. 4.23). Aus den bisher dargestellten Reaktionen kann folgendes Schema zusammengestellt werden:



Neben ihrer Rolle im Oxidantienhaushalt spielen Stickstoffoxide und deren höhere Oxidationsprodukte eine wichtige Rolle im atmosphärischen Stickstoffhaushalt sowie bei der Bildung der atmosphärischen Azidität. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, neben NO_x zwei weitere Summenparameter zu definieren:

$$\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{org-N} + \text{part-N}$$

$$\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x.$$

Als NO_y kann man die Summe aller atmosphärischen Stickstoffverbindungen mit Ausnahme von N₂, NH₃ und N₂O sowie organischen NH₂-Verbindungen (die auch in der Partikelphase vorkommen können) sowie Ammonium in fester und aquatischer Phase auffassen, einschließlich aller organischen (z.B. PAN, Alkylnitrate u. a.) und partikulären sowie in Tropfen gelösten NO_y-Verbindungen (zumeist Nitrat NO₃⁻). NO_z stellt die Summe der oxidierten N-Verbindungen dar. Genaugenommen ist NO₂ auch oxidiertes NO (welches die primäre Emission bildet), aber wegen der schnellen Photolyse zurück zum NO ist es vorteilhaft, die Verhältnisse NO_z/NO_y oder NO_z/NO_x als ein Kriterium für den „Oxidationsgrad“ (Alter) einer Luftmasse zu verwenden. Außer HNO₂ und NO₃ (Nitrat-Radikal) sind die anderen NO_z-Verbindungen unter atmosphärischen Verhältnissen relativ stabil und stellen wesentliche Komponenten des Langstreckentransports sowie der Deposition dar.

Die Bildung des ersten Oxidationsproduktes NO₂ aus NO erfolgt durch Reaktionen mit O₃ und HO₂. In den 1950er Jahren hatte man angenommen, dass der Reaktion



eine Schlüsselrolle zukommt. Sie ist jedoch äußerst langsam (aus dem *k*-Wert ergibt sich eine Verweilzeit von 6,3 a bei 1 ppb NO). Neuerdings wird sie aber wieder als NO₂-Quelle im Abgasstrom (beispielsweise von Kraftfahrzeugen) diskutiert; bei 100 ppm NO beträgt die Verweilzeit (charakteristische NO₂-Bildungszeit) nur noch 0,5 h. Auch wurde die Bildung von Dimeren nach den Reaktionen



diskutiert. N_2O_3 ist das Anhydrid der salpetrigen Säure HNO_2 ($\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_2$). Distickstofftetroxid N_2O_4 bildet sich in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht bei sehr hohen NO_2 -Konzentrationen, die früher in Anlagen der chemischen Industrie als braunrot gefärbte Rauchfahnen manchmal zu sehen waren¹². Beide Verbindungen spielen in der atmosphärischen Gasphase keine Rolle. Eine wichtige Verbindung ist hingegen das Nitrat-Radikal NO_3 . Es wird in der Reaktion



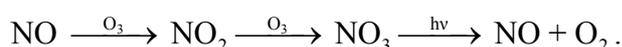
gebildet. Da die Geschwindigkeitskonstante relativ klein ist, begünstigen hohe O_3 -Konzentrationen dessen Bildung. Das Nitrat-Radikal verhält sich chemisch analog zum OH-Radikal – es reagiert mit RH unter H-Abstraktion:



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist zwar um etwa 3 Größenordnungen kleiner als die der relevanten OH-Reaktion, aber infolge der (nur nachts) vielfach höheren NO_3 -Konzentration im Vergleich zur Tag-OH-Konzentration ergeben sich durchaus annähernd vergleichbare Reaktionsraten. Am Tag wird das NO_3 -Radikal fast augenblicklich nach seiner Bildung wieder photolysiert:



Beide Reaktionswege treten zu etwa 50% auf; die Verweilzeit (Tab. 4.1) beträgt nur wenige Sekunden. Entsprechend der folgenden Reaktionskette handelt es sich beim zweiten Reaktionsweg um eine Ozon-Senke:



Das NO_3 -Radikal wird aber auch schnell durch Stossreaktionen mit NO_x abgebaut:

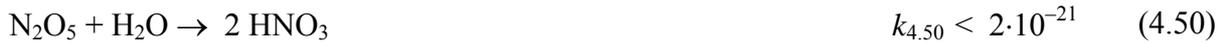


Reaktion (4.48) kann im Vergleich zu der wichtigen Bildung von Distickstoffpentoxid N_2O_5 jedoch vernachlässigt werden:



Für die Gleichgewichtskonstante wird ein Wert von $K_{4.49} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1}$ angegeben (bei 298 K). Distickstoffpentoxid ist das Anhydrid der Salpetersäure. Die Gasphasenreaktion

¹² Die braunrote Farbe ist durch NO_2 bei höherer Temperatur verursacht. Erst in der Kälte dimerisiert NO_2 zum farblosen N_2O_4 .



ist jedoch sehr langsam und völlig vernachlässigbar. Die Bedeutung der Bildung von NO_3 und N_2O_5 besteht darin, dass beide Substanzen bei Anwesenheit einer kondensierten Phase, insbesondere Tropfen, aus der Gasphase unter Bildung von Nitrat entfernt werden (s. Kap. 4.3.4):

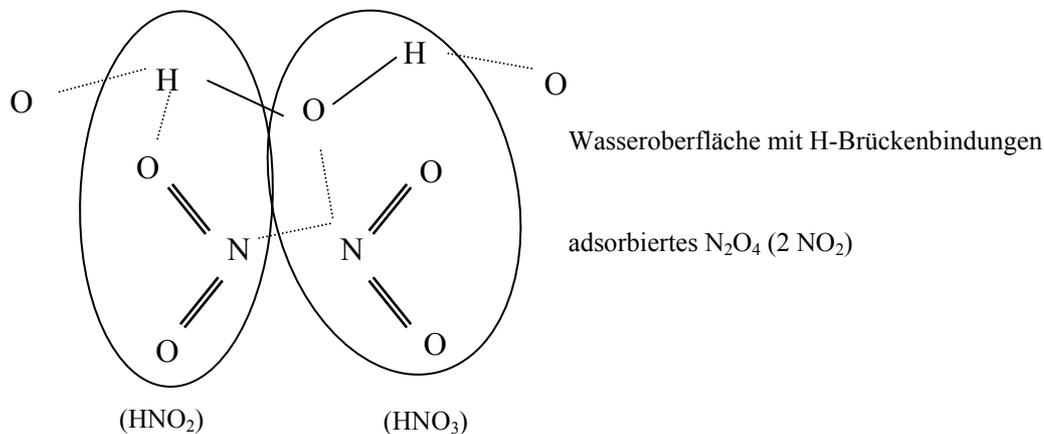


Das gelöste Nitrat-Radikal reagiert dabei in Gl. (4.51) überwiegend mit immer vorhandenen Chlorid-Ionen (aus dem Seesalz) unter Bildung von Chlorid-Radikalen (s. Kap. 4.4.4)

Die heterogene Bildung von HNO_2 an feuchten Oberflächen (Aerosolpartikel und Tropfen) verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit nach dem Schema



Obwohl diese Bildung seit Jahrzehnten diskutiert wird, ist ihr Mechanismus noch völlig offen. Ihre Bedeutung liegt darin, dass nachts HNO_2 akkumulieren kann und damit als OH-Quelle zur Verfügung steht. Diese sog. *Synproportionierung* (4.53) wurde auch für die Gasphase vorgeschlagen. Es ist auch denkbar, dass Rkt. (4.53) über N_2O_4 als Zwischenprodukt verläuft. Die Kinetik der heterogenen HNO_2 -Bildung wird in erster Ordnung zum NO_2 beschrieben, so dass eine NO_2 -Adsorption oder eine N_2O_4 -Adsorption als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden könnte. Da der Mechanismus eine komplizierte sterische Anordnung an einer Wasseroberfläche vermuten lässt, ist eine intermediäre N_2O_4 -Strukturbildung nach folgendem Schema denkbar:

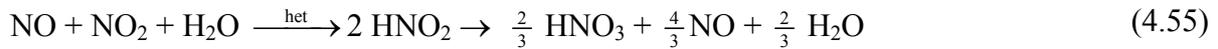


Eine Säurekatalyse könnte den sterischen Faktor vermindern und damit die Reaktionsgeschwindigkeit nach folgendem Schema erhöhen, da nur noch Protonen- und Elektronenübergänge erforderlich wären:



Rkt. (4.54) stellt die Bruttoreaktion der technologischen Salpetersäureherstellung dar, ist aber unter atmosphärischen Bedingungen wenig wahrscheinlich. Gleichfalls wird eine Reaktion zwischen NO und NO_2 (möglicherweise über N_2O_3 – stöchiometrische Gemische von NO und

NO₂ verhalten sich wie N₂O₃) diskutiert, die vor allem im alkalischen Medium einer kondensierten Phase (bei Ammoniumüberschuss und/oder karbonathaltigen Partikeln) zu Nitrit führt.



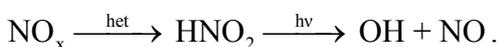
Möglicherweise verläuft dieser Mechanismus zunächst über N₂O₃. Die gebildete salpetrige Säure kann weiter zu HNO₃ und NO *disproportionieren* und durch Oxidantien zu NO₃⁻ (s. Kap. 4.3.4) umgewandelt werden, so dass es schwierig ist, aus der Produktanalyse auf den Mechanismus zu schließen (es werden stets Gemische von N^{III} und N^V gebildet). Eine NO-Bildung ist dabei beobachtet worden (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000), vgl. Rkt. (4.54) und (4.55). Eine Bildung von HNO₃ in der Gasphase konnte jedoch bei Experimenten nie beobachtet werden und es wird angenommen, dass Salpetersäure aufgrund ihrer hohen Löslichkeit bzw. Adsorptionsfähigkeit in bzw. an der kondensierten Phase verbleibt. Es wurde auch über die Bildung von N₂O berichtet (z.B. Wiesen u. a., 1995), insbesondere im sauren Medium; dabei ist N₂O₃ als Zwischenprodukt wahrscheinlich. Folgendes Schema fasst die möglichen Reaktionsprodukte zusammen (g - Gasphase, ads - adsorbierte Phase, aq - Flüssigphase):

Ausgangsstoff	Gasphasen-Adsorptionsgleichgewicht	Oberflächenprodukte	Endprodukte
NO _x	N ₂ O ₃ $\xrightleftharpoons{\text{het}}$ (N ₂ O ₃ ·H ₂ O) _{ads}	(N ₂ O + O ₂) _{ads}	N ₂ O(g)
		(HNO ₂ + HNO ₂) _{ads}	HNO ₂ (g)
		(HNO ₃ + NO) _{ads}	NO(g)
	N ₂ O ₄ $\xrightleftharpoons{\text{het}}$ (N ₂ O ₄ ·H ₂ O) _{ads}	(HNO ₂ + HNO ₃) _{ads}	(NO ₂ ⁻ + H ⁺) _{aq}
		(HNO ₃ + NO) _{ads}	(NO ₃ ⁻ + H ⁺) _{aq}

Eine weitere heterogene Bildung von HNO₂ aus NO₂ wird im Abgas von Kraftfahrzeugen bei Anwesenheit hoher VOC-Konzentrationen durch einen Elektronentransfer (NO₂+e⁻→NO₂⁻) diskutiert (Gutzwiller u. a., 2001):



Die Photolyse von HNO₂ nach Rkt. (4.24) ist derart schnell (Tab. 4.1), dass andere Reaktionen (beispielsweise HNO₂ + OH) keine Rolle spielen. Deshalb ist die HNO₂-Konzentration am Tag auch sehr klein. Das bedeutet aber nicht, dass die Bildungsrate kleiner sein muss als in der Nacht, da sie nur von der NO₂-Konzentration und Oberfläche der vorhandenen kondensierten Phase abhängt. Auf diese Weise kann eine kontinuierliche OH-Quelle existieren:



Ein Teil des gebildeten HNO₂ verbleibt jedoch in der Flüssigphase und wird recht schnell zum Nitrat oxidiert (s. Kap. 4.3.4).

Eine weitere Oxosäure des Stickstoffs wurde in der Atmosphäre gefunden, die Peroxosalpetersäure HNO₄, welche sich aus NO₂ und HO₂ bildet:



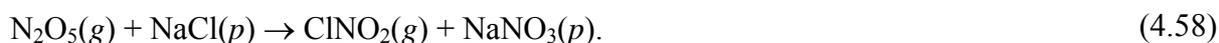
Sie ist jedoch sehr instabil und zerfällt schnell wieder in einer reversiblen, temperaturabhängigen Reaktion oder durch Photolyse. In der oberen Atmosphäre kann sie bei tiefen Temperaturen ein NO₂-Reservoir bilden. Die Photolyse erfolgt zu verschiedenen Produkten:



Gasförmige Salpetersäure, die überwiegend nach Rkt. (4.23) gebildet wird, ist ein wichtiger Bestandteil des NO_z (neben PAN, s. w. u.). Da sie in der Gasphase relativ stabil ist, wird sie im Wesentlichen durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Ein weiterer wichtiger Weg besteht in der Partikelbildung (vgl. Kap. 2.6.1.2) nach



Das „Schicksal“ von NO_3 und N_2O_5 liegt neben der Rückbildung der Edukte NO_x vor allem im Phasenübergang. Neben der Nitratbildung ist eine Reaktion am Seesalz unter Bildung gasförmiger Nitrylhalogenide möglich, wovon das Nitrylchlorid ClNO_2 die größte Bedeutung hat (vgl. a. Kap. 4.4.4):



Nitrylhalogenide sind vor allem bei tiefen Temperaturen beständig, werden aber leicht photolytisch in reaktive Chlorradikale gespalten (s. Kap. 4.5 zur Bedeutung im stratosphärischen Ozon-Kreislauf).



Es wird auch die Bildung von Nitrosylchlorid NOCl ¹³ nach



beschrieben (Zetzsch, 1999), wobei auch hier vor allem die nachfolgende Bildung des Cl-Radikals von Interesse ist (zur Chemie von Halogenverbindungen s. a. Kap. 4.4.4.2 und 4.5). N_2O_5 kann organische Verbindungen nitrieren. Diese Reaktion läuft wahrscheinlich nur an/in der kondensierten Phase ab. So wurden beispielsweise im Wolkenwasser am Brocken nitrierte Phenole gefunden (Lüttke u. a., 1999). Eine interessante Reaktion ist die Bildung von Nitrosaminen (welche krebserregende Eigenschaften besitzen) aus sekundären Aminen:

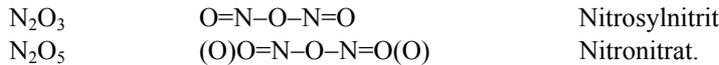


Prinzipiell verlaufen alle Reaktionen unter H-Abstraktion (allerdings zumeist über radikalische Zwischenstufen), wobei aliphatische und aromatische Verbindungen beteiligt sein können. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Gruppen und Bindungsformen sind die Gruppen/Reste und ihre Bezeichnungen im Folgenden zusammengestellt:

–N=O und ⁺ N=O	Nitrosogruppe (Nitrosyl-)
=N–N=O	Nitrosamin ($\text{R}_2\text{N-NO}$)
–O–N=O	Nitrit (z.B. Alkylnitrit RONO), Salpetrigsäureester
–N=O(O), –NO ₂	Nitro-Gruppe (Nitryl-)
–O–NO ₂	Nitrat (z.B. Alkylnitrat RONO_2), Salpetersäureester

¹³ Im kondensierten NOCl wird – wie im N_2O_4 – das positive Radikal NO^+ angenommen. Es wird auch die Reaktion $\text{NO} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NOCl}$ beschrieben. Bei Anwesenheit von Wasser wird NOCl zu HNO_2 umgesetzt:
 $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HCl}$.

Die nitrierenden Eigenschaften von NO_x und NO_y gehen aus den Strukturformeln hervor:



Die organische N-Chemie wird im nächsten Kapitel behandelt. Wie bei keiner anderen Spurenkonzentration unterscheiden sich die Tag- und Nachtchemie beim NO_x/NO_y erheblich (Abb. 4.7 und 4.8). Es bedarf keiner besonderen Erläuterung, dass infolge des völligen Fehlens photochemischer Reaktionen in der Nacht (Wolken schwächen zwar die Sonneneinstrahlung stark, führen jedoch nur zu einer Verringerung der OH-Konzentration um einen Faktor 3-5) die Konzentration der Radikale um mehrere Größenordnungen kleiner ist und damit Radikalreaktionen keine Rolle mehr spielen (zu lokalen Ausnahmen s. nächstes Kap.). Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Bildungswege der Salpetersäure völlig zwischen Tag und Nacht.

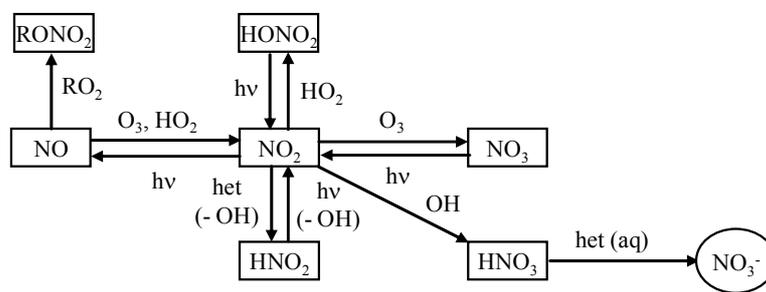


Abb. 4.7 Schema der NO_x - NO_y -Chemie am Tage

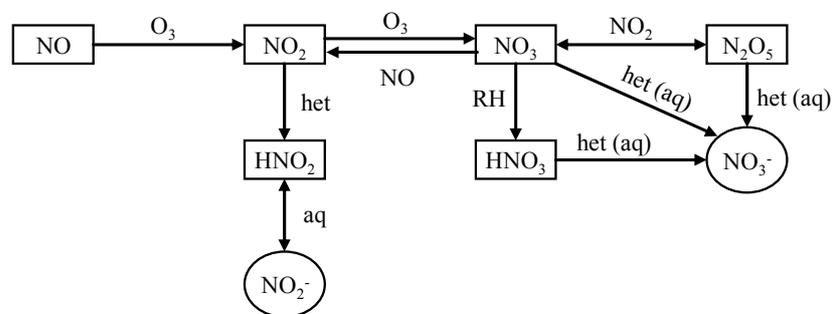


Abb. 4.8 Schema der NO_x - NO_y -Chemie bei Nacht

4.1.7 Chemie organischer Verbindungen

Die Anzahl verschiedener organischer Verbindungen in der Atmosphäre geht in die Tausende. Jedoch nur wenige Verbindungen werden systematisch analytisch erfasst. Unter VOC (flüchtige organische Verbindung) gilt nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz jede organische Verbindung, die bei 20 °C einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr hat, oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweist. Aus der Sicht der Atmosphärenchemie befinden sich natürlich auch weniger flüchtige organische Verbindungen in der Atmosphäre, die entweder aus primären Emissionen entstammen oder durch Umwandlungsprozesse erst gebildet werden. Bei organischen Verbindungen stellt der Dampfdruck ein entscheidendes Kriterium dar für die Reservoirverteilung zwischen Gas- und

kondensierter Phase. Es würde den Rahmen des Buches sprengen, hier umfassend die organische atmosphärische Chemie darzulegen. Nachfolgend wird überwiegend auf die bedeutendsten aliphatischen und aromatischen Verbindungen eingegangen und es werden lediglich prinzipielle Reaktionswege beschrieben. Weitergehende Informationen findet der Leser bei Finlayson-Pitts und Pitts (2000) sowie eine umfangreiche Sammlung von Reaktionen mit kinetischen Daten bei Atkinson (1990), obwohl eine wirklich umfassende Beschreibung in der Literatur noch fehlt.

Unter den aliphatischen Verbindungen (nichtzyklische, insb. kettenförmige Verbindungen) betrachten wir zuerst gesättigte Verbindungen (d.h. nur mit Einfachbindungen). Darunter nehmen die Alkane („einfachster“ Kohlenwasserstoff: Methan CH_4) eine herausragende Rolle vor allem wegen ihrer Emissionen ein. Wir kennzeichnen diese Verbindungen nachfolgend mit RCH_3 , wobei R ein organischer (beliebiger) Rest ist, der bei Alkanen die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}$ hat; mit dem Symbol RH wird im Weiteren ein beliebiger Kohlenwasserstoff einschließlich durch Heteroatome und charakteristische Gruppen substituierte Kohlenwasserstoffe gekennzeichnet (die allgemeinste Bezeichnung ist *organische Verbindung*). Wegen ihrer höheren Reaktivität in der Atmosphäre bilden substituierte Aliphate eine weitere wichtige Gruppen; dazu zählen

- Ketone ($\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{R}_2$)
- Alkohole (RCH_2OH)
- Aldehyde (RCHO)
- Carbonsäuren (RCOOH)
- Ester (R_1COOR_2)

In der aufsteigenden Reihenfolge Alkohol-Aldehyd-Carbonsäure spricht man von Oxydation oder Dehydrierung. Ester (Carbonsäurederivate) sind häufige Bestandteile von Pflanzenemissionen (Geruchsstoffe). Reaktionsfreundlichste Verbindungen in der Atmosphäre sind die ungesättigten Verbindungen, die Alkene und Polyene (wenn sie mehrere Doppelbindungen enthalten). Zu den aliphatischen Polyenen gehört Isopren ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$), der Grundbaustein vieler Naturstoffe, insb. der Terpene aber auch das aus der chemischen Industrie kommende Butadien ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$). Alkene sind die einzigen Verbindungen, die effektiv mit O_3 reagieren und dabei eine Vielzahl weiterer reaktiver Verbindungen liefern, insb. Radikale (s. Kap. 4.1.7.2). Ethin (C_2H_2 , Acetylen) ist das einfachste Alkin mit einer Dreifachbindung. Es wird ubiquitär in der Atmosphäre in sehr geringen Konzentrationen gemessen, entstammt offenbar Verbrennungsprozessen und ist relativ stabil im Unterschied zu Alkenen (Verweilzeit etwa 14 d). Alle Alkine (neben Ethin werden Propin und Butin beschrieben) werden durch OH abgebaut (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000).

Ketone und Aldehyde sind unmittelbare Oxydationsprodukte bei der Reaktion von Alkanen mit OH. Beide Verbindungen werden leicht photolysiert (s. Kap. 4.1.5) und liefern Radikale. Wegen ihrer Wasserlöslichkeit werden Carbonsäuren in allen Hydrometeoren gefunden.

Nach der Gruppe der aliphatischen Verbindungen findet man in der Atmosphäre alicyclische Verbindungen (wozu als häufigste Klasse die Cycloalkane gehören, z.B. Cyclohexan). Von sehr großer Bedeutung für die Luftchemie sind die aromatischen Verbindungen, die alle auf Benzol (C_6H_6) aufbauen; Toluol und Xylol sind nach Benzol die häufigsten Aromaten in der Atmosphäre und zugleich um Größenordnungen reaktiver gegenüber dem OH-Radikal als Benzol (Kap. 4.1.7.3). Weitere wichtige Aromaten sind Phenole (OH-substituierte Benzolverbindungen). Von geringer Bedeutung in der atmosphärischen Chemie sind polycyclische aromatische Verbindungen, die zumeist zu den persistenten organischen Verbindungen (POP) mit hohem Toxizitätspotential gehören.

Alle genannten Stoffgruppen (aliphatische, alicyclische, aromatische Verbindungen) können mit allen charakteristischen Gruppen (-OH, -CHO, -CO, -COOH usw.) derivatisiert sein,

einfach oder mehrfach. Für diese Verbindungen hat sich die Bezeichnung organische Carbonylverbindungen eingebürgert¹⁴. Auf viele wichtige schwefelorganische (s. a. Kap. 4.1.8.2) und stickstofforganische (s. a. Kap. 4.1.6) sowie chlororganische (s. Kap. 4.4.4.2 und auch Kap. 4.5.4) wird in diesem Buch nur am Rande eingegangen. Viele geruchsintensive Stoffe findet man unter den S- und N-organischen Stoffen.

4.1.7.1 Alkane, Aldehyde, Alkohole und Carbonsäuren

Die Rolle organischer Verbindungen in der Troposphäre wurde bereits aus Sicht der Oxidationchemie in ihrer Funktion als Radikalkettenübertäger $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$ dargestellt. Sie sind deswegen von herausragender Bedeutung für die Netto-Ozonbildung (s. a. Kap. 6.3.4.8). Folgendes Reaktionsschema zeigt (nun aus „Sicht“ eines RH-Moleküls) die Umwandlungskette:



Für den einfachsten Kohlenwasserstoff, Methan CH_4 , ist $\text{R} = \text{H}$. Aldehyde können zum einen photolysieren (Rkt. 4.36 und 4.37), wobei in Nachfolgereaktionen HO_2 entsteht und ein C-Atom abgespalten wird (als CO , welches schließlich auch zum CO_2 oxidiert wird). Andererseits können Aldehyde mit OH (sowie NO_3 und Cl) unter H-Abstraktion nach



reagieren. Das RCO -Radikal addiert sofort Sauerstoff und bildet ein Peroxiradikal, welches entweder in ein R-Radikal und CO_2 zerfällt oder mit NO_2 Peroxyacylnitrate bildet:



Ist $\text{R} = \text{CH}_3$, entsteht Peroxyacethylnitrat (PAN). PAN befindet sich in einem thermischen Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen und stellt daher ein wichtiges NO_2 - und Radikalreservoir dar. Der Anteil des PAN am NO_z kann dominierend sein. Es geht in den Langstreckentransport ein und kann damit NO_2 in Gegenden verfrachten, die keine NO -Quellen aufweisen. Wie in den Kap. 4.1.1 und 4.1.3 erläutert, kann dabei ein Gebiet mit einem chemischen Ozon-Abbauregime in eines mit Ozon-Produktion umgewandelt werden (s. a. Kap. 6.3.4.10).

Aldehyde (als Endprodukte der RH-OH-Reaktion) können nach obigem Schema aber auch mit OH am endständigen CH_3 -Rest reagieren und schließlich zu Bi-Aldehyden umgewandelt werden. Es ist leicht einzusehen, dass (was zwar seltener ist) die OH-Attacke auch an einem mittelständigen C-Atom erfolgen kann, wobei als Endprodukte Ketone entstehen. Dieser Weg ist ebenfalls eine Quelle von organischen Bicarbonylen.

Ketone werden unter Bildung des RCO -Radikals (und weiterer Produkte) ebenfalls photolysiert (Rkt. 4.40). Alle diese Reaktionen führen in mehrfachen Schritten zum VOC-Abbau und zur Kettenverkürzung. Eine vollständige Oxidation zu CO_2 und H_2O wird außer beim CH_4 kaum stattfinden, da viele organische Carbonylverbindungen wasserlöslich sind und

¹⁴ Nach den IUPAC-Regeln existiert dieser Begriff nicht. Es gibt eine *funktionelle* Carbonylgruppe $-\text{C}(=\text{O})-$ wie sie in Ketonen und Aldehyden vorliegt (aber nicht in Carbonsäuren). Weiterhin wird mit Carbonylen die Verbindung von CO mit Metallen bezeichnet.

somit während ihrer atmosphärischen Existenz in die kondensierte Phase übergehen können. In ähnlicher Weise werden auch Alkohole (ROH) und Carbonsäuren (RCOOH) oxidiert. Da die O–H-Bindung stärker ist als die C–H-Bindung, wird die Reaktion



seltener sein (Anteil $\leq 15\%$).

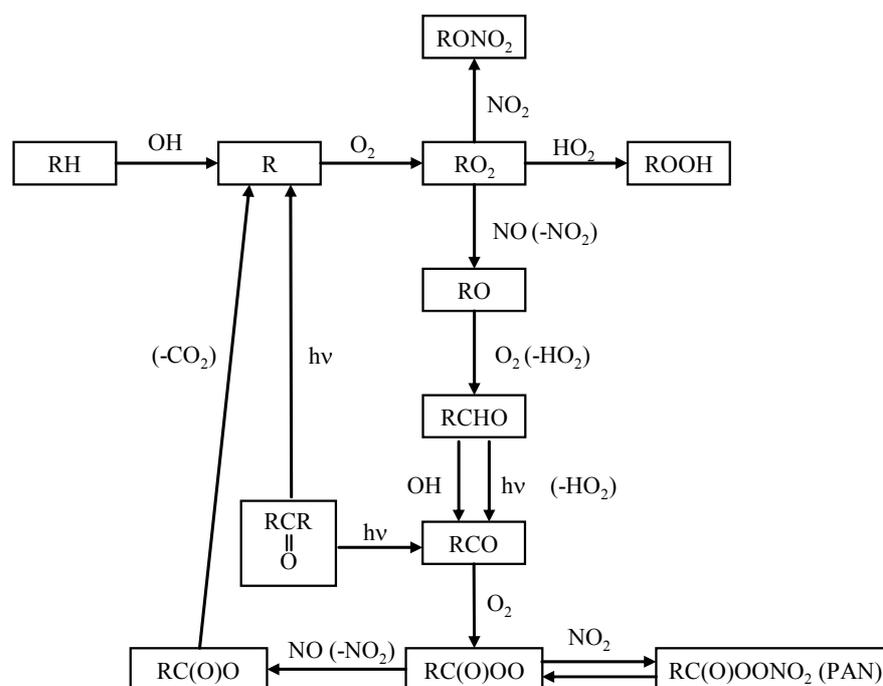


Abb. 4.9 Schema der organischen Radikal-Chemie

Neben dem Hauptweg des RO₂-Radikals (Rkt. 4.33), der NO-Oxidation, besteht auch die Möglichkeit einer NO-Addition unter Bildung von organischen Nitraten:



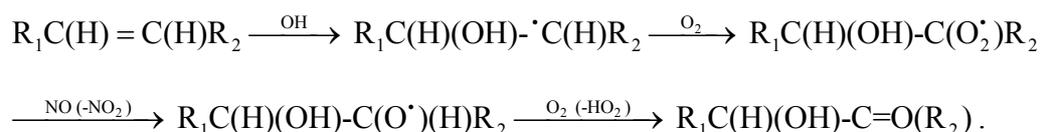
Peroxyradikale reagieren auch mit NO₂ unter Bildung von Peroxynitrat:



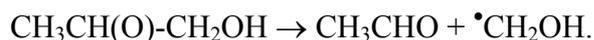
In analoger Art reagieren Alkylradikale (RO) mit NO und NO₂ unter Bildung von Nitriten und Nitraten, allerdings nur bei hohen NO_x-Konzentrationen (d.h. NO-quellnah), so dass sie in der Troposphäre relativ unwahrscheinlich sind. Alkylnitrite (RONO) werden schnell photolytisch, sie wurden in der Troposphäre analytisch bisher nicht nachgewiesen. Alkylnitraten (RONO₂) hingegen werden sehr langsam photolytisch (Verweilzeit 10-15 Tage), so dass sie leicht in die kondensierte Phase übergehen können. Die Reaktion mit OH ist in Analogie zur OH-Alkan-Reaktion unter Bildung von Alkylradikalen relativ schnell mit $k \sim (1-30) \cdot 10^{-13}$ (C₁ ... C₅). Abb. 4.9 zeigt die wichtigsten organischen Radikale und ihre wechselseitigen Reaktionsbeziehungen.

4.1.7.2 Alkene, Isopren und Terpene

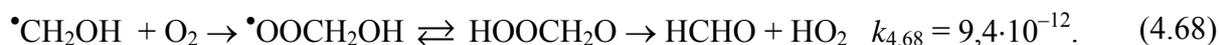
Alken ist die Bezeichnung für eine organische Verbindung mit einer Doppelbindung $R(H)C=C(H)R$. Wie mit vielen anderen organischen Verbindungen reagiert auch das OH-Radikal mit Alkenen. Die Reaktion ist wesentlich schneller als mit Alkanen, der k -Wert liegt bei $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dabei findet im Unterschied zu Alkanen grundsätzlich eine OH-Addition an der Doppelbindung statt. Eine H-Abstraktion findet nur bei höheren Alkenen zu einem geringen Anteil statt. Bei unsymmetrischen $R_1 \neq R_2$ ist die OH-Addition am C-Atom mit der kleineren, insbesondere endständigen Gruppe, wahrscheinlicher. Es entstehen Hydroxyalkylperoxy-Radikale, deren weiteres Schicksal eine O_2 -Addition mit einem weiteren Reaktionsweg analog zum RO_2 -Radikal ist. Schließlich werden organische Bicarbonyle gebildet:



Das als Zwischenprodukt entstehende Hydroxyalkoxy-Radikal (RO) kann mit O_2 unter Rückbildung von HO_2 und Bildung eines Ketoalkohols reagieren, aber auch zerfallen, beispielsweise:



Dabei entsteht ein Aldehyd und ein α -Hydroxy-Radikal (CH_2OH). Letzteres entsteht häufig bei der Oxidation von Alkenen und wird mit O_2 schnell zum Formaldehyd stabilisiert, wobei das HO_2 -Radikal entsteht:



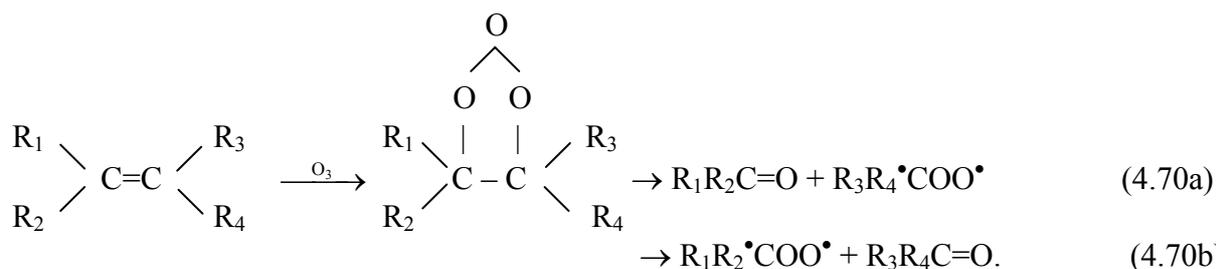
Höhere α -Hydroxy-Radikale hingegen bilden Ketone:



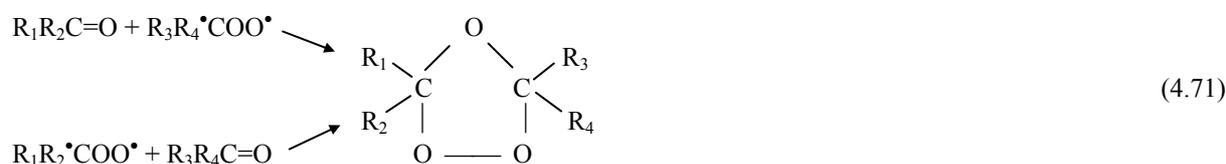
Der unter (4.68) dargestellte Reaktionsweg stellt nach O_2 -Addition an das C-Radikal eine Isomerisation zum Peroxid ($HOOCH_2O$) und anschließend einen Zerfall dar.

Aufgrund ihrer hohen OH-Reaktivität ist die Verweilzeit von Alkenen grundsätzlich sehr gering (Stunden). Sie tragen durch Aufrechterhaltung des $OH \rightarrow HO_2$ -Transfers erheblich zur Netto-Ozonbildung bei.

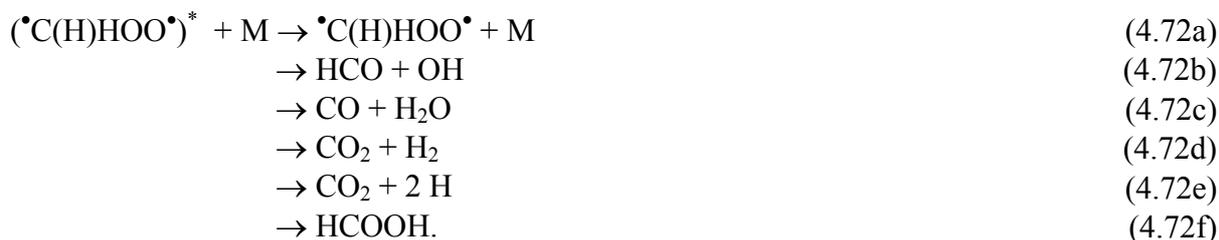
Alkene sind die einzige Stoffgruppe von VOC, die mit Ozon reagieren. Diese *Ozonolyse* genannte Reaktion ist seit langem bekannt und stellt eine wichtige Reaktion in der organischen Synthesechemie dar. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $R=C + O_3$ steigt mit der C-Atomzahl stark an, sie liegt im Bereich 10^{-18} bis 10^{-14} . Wird die um den Faktor $\geq 10^5$ höhere Ozonkonzentration im Vergleich zur OH-Konzentration berücksichtigt, so ist selbst bei einfachen Alkenen (C_2 - C_4) die Reaktionsrate etwa 1/10 der des OH-Weges. In der Nacht hingegen ist die Ozonolyse ein wichtiger Alken-Abbauweg. Höhere Alkene, insbesondere Terpene reagieren derart schnell mit Ozon, dass deren Verweilzeit nur Minuten beträgt. Erster Schritt ist die O_3 -Addition unter Bildung eines *Ozonids*:



Das Ozonid zerfällt unter Bildung eines Ketons und eines Biradikals $\cdot COO\cdot$ des *Criegee*-Radikals¹⁵. Aufgrund der sterischen Besonderheit des Ozonids ergeben sich zu je 50% Wahrscheinlichkeit zwei verschiedene Zerfallswege (s. Schema). Unter besonderen Umständen (nur bei sehr hohen Konzentrationen und in der Flüssigphase) wurde über die Bildung eines sekundären Ozonids aus den Zerfallsprodukten (Keton und *Criegee*-Radikal) berichtet, das aber unter atmosphärischen Bedingungen in der Gasphase keine Rolle spielt:



Das *Criegee*-Radikal hat vielfältige Reaktionswege des weiteren Zerfalls oder der Stabilisierung, um seine überschüssige Energie abzugeben. Für den Fall der O_3 -Propen-Reaktion wird folgender Mechanismus angegeben (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000):



Über die Anteile (*branching ratio*) der verschiedenen Reaktionswege bestehen unterschiedliche Angaben in der Literatur, z.B.:

Reaktionsweg	Anteil (in %)	
	Atkinson u. a. (1997)	Neb u. a. (1998)
a	37	50
b	12	} 23
c	38	
d	13	} 23
e	0	
f	0	4

Die große Bedeutung der Ozonolyse liegt – neben dem Alken-Abbau – darin, dass Radikale in einer Dunkelreaktion gebildet werden (Tab. 4.2). Natürlich kann die Alken- O_3 -Reaktion auch am Tage erfolgen, steht dann aber in Konkurrenz zur Alken-OH-Reaktion. Von besonderer Bedeutung können biogene olefinische Emissionen sein, die auf diesem nicht-photochemischen Weg eine OH-Quelle bilden. Das entstehende OH kann weitere radikalische

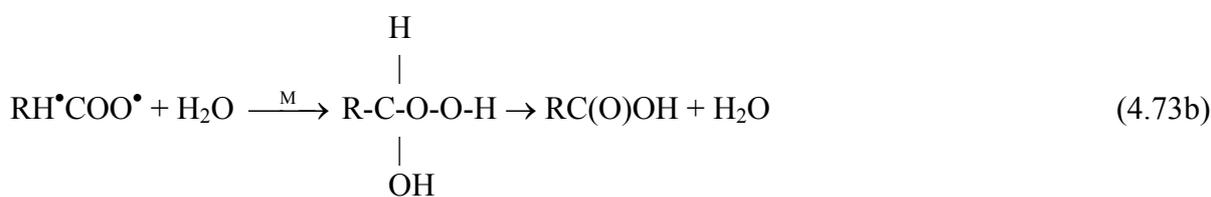
¹⁵ Rudolf Criegee (1902–1975), Prof. für organische Chemie, Universität Karlsruhe

Reaktionen eingehen. Da die OH-Bildung örtlich nahe der Quelle von Alkenen (und Terpenen) erfolgt, muss eine schnelle weitere Reaktion zwischen dem OH und den ursprünglichen Alkenen sowie deren Oxidationsprodukten angenommen werden. Dadurch wird auch bei Experimenten (beispielsweise im Laborreaktor) die Produktanalyse der Ozonolyse erschwert und man muss schnelle OH-Fänger begeben. Neben OH bildet sich auch das HO₂-Radikal in einem nachfolgenden Schritt aus H + O₂ (Rkt. 4.27) und HCO + O₂ (Rkt. 4.38). Über die Bedeutung dieser Radikalquelle für mögliche Vegetationsschäden hat Möller (1988a) berichtet.

Tab. 4.2 Ausbeute an OH (in %) bei Gasphasenozonolyse von Alkenen, nach Finlayson-Pitts und Pitts (2000)

Alken	OH-Ausbeute
Ethen	12
Propen	33
1-Buten	41
1-Pentene	37
1-Hexene	32
1-Heptene	27
<i>cis</i> -2-Buten	41
<i>trans</i> -2-Buten	64
Cyclopenten	61
2-Methyl-2-Buten	89
Limonen	86
α-Pinen	70-85
β-Pinen	35
Camphen	≤ 18
1,3-Butadiene	8
Isopren	19-27

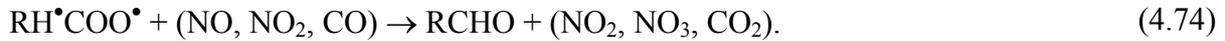
Das in Rkt. (4.72a) gebildete stabilisierte *Crigee*-Radikal $\cdot\text{C}(\text{H})\text{HOO}\cdot$ kann mit einer Vielzahl an Spurenstoffen reagieren: H₂O, SO₂, NO, NO₂, CO, RCHO und RC(O)R. Von besonderem Interesse ist die Reaktion mit Wasserdampf, weil dabei unmittelbar H₂O₂ gebildet werden kann (Moortgat, 2000)¹⁶:



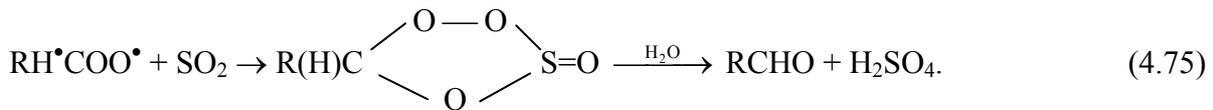
Die direkte H₂O₂-Bildung nach Rkt. (4.73c) ist stark vom Wasserdampfgehalt abhängig (Grossmann u. a., 1995; Sauer u. a., 1999). Rkt. (4.73a) und (4.73b) sind eine wichtige Quelle

¹⁶ In der organischen Synthesechemie ist dieser Reaktionsweg in wässriger Lösung seit langem bekannt.

von Carbonsäuren in der Atmosphäre. In Rkt. (4.73b) wird als Zwischenprodukt ein Hydroxyhydroperoxid gebildet, welches erst vor kurzem in der Gasphase identifiziert wurde. Die Verweilzeit des stabilisierten *Crige*-Radikals bzgl. der Reaktion mit H₂O liegt zwischen 0,003 und 400 s. Ähnlich kurze, jedoch etwas höhere Verweilzeiten werden für die Reaktionen mit CO, NO, NO₂ und SO₂ angegeben (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). Folgende Umsetzung findet statt:



Jedoch ist deren relative Bedeutung in der Troposphäre unklar; wahrscheinlich spielen sie nur in einer hoch belasteten Atmosphäre eine Rolle. Die Reaktion mit SO₂ hingegen verläuft über ein Additionsprodukt, welches dann mit Wasserdampf zu H₂SO₄ zerfällt:



Mit großer Wahrscheinlichkeit wird jedoch Rkt. (4.73) dominierend sein.

Das NO₃-Radikal reagiert sehr schnell mit Alkenen ($k \sim 10^{-16}$ für Ethen bis 10^{-10} für Terpene). Dabei wird NO₃ an die Doppelbindung addiert und es entsteht eine Vielzahl von Verbindungen wie Hydroxynitrate, Nitroxyhydroperoxide und Hydrocarbonyle (Wayne u. a., 1991). Diese NO_x-haltigen Produkte werden als „missing NO_y“ bezeichnet, da die Summe der einzeln messbaren NO_y-Verbindungen (NO, NO₂, NO₃, HNO₂, HNO₃, PAN, usw.) zumeist kleiner ist als die analytische Messgröße „NO_y“.

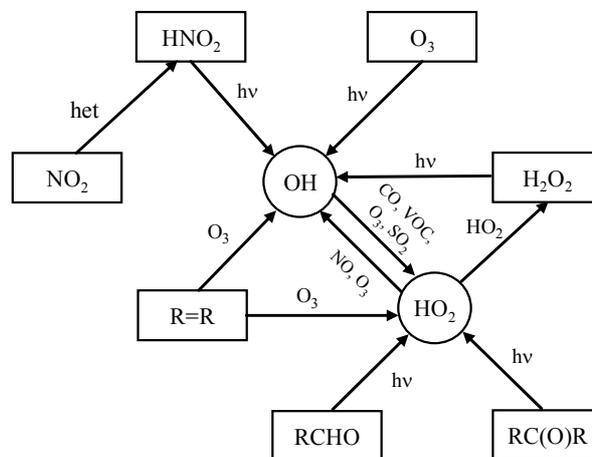


Abb. 4.10 Schema der chemischen Reaktionswege zur OH-Bildung

Abb. 4.10 zeigt zusammenfassend die Bedeutung organischer Verbindungen bei der Bildung des OH-Radikals neben den beiden anderen Quellen, der O₃-Photolyse als Hauptweg und des noch nicht abschätzbaren Beitrages der HNO₂-Photolyse, wobei eine heterogene Bildung aus NO₂ für eine Netto-OH-Bilanz vorausgesetzt werden muss.

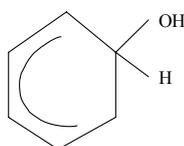
4.1.7.3 Aromatische Verbindungen

Die einfachste aromatische Verbindung, Benzol C_6H_6 , ist – in einer gewissen Analogie zum Methan – eine im Vergleich zu anderen Aromaten reaktionsträge Verbindung. Schneller reagieren substituierte Aromaten (Alkylbenzole). Neben der H-Abstraktion erfolgt vorzugsweise die OH-Addition an einer der konjugierten Doppelbindungen. Wird beispielsweise an einer Methylgruppe ein H-Atom durch OH entfernt, so läuft die bereits bei den Alkanen vorgestellte Reaktionskette bis zum Aldehyd ab, wobei ebenfalls zwischendurch ein $OH \rightarrow HO_2$ -Transfer (über NO) erfolgt. Aus Toluol entsteht Benzaldehyd. Wie die Daten aus Tab. 4.3 zeigen, ist jedoch die Addition der bevorzugte Reaktionsweg (*ca.* 90% nach Becker u. a., 1999).

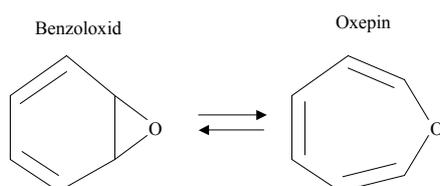
Tab. 4.3 Geschwindigkeitskonstante der OH-Reaktion (in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit Aromaten und *branching ratio* für die H-Abstraktion (in %), nach Atkinson (1994)

Aromat	k	H-Abstraktion
Benzol	1,2	5
Toluol	6,0	7-12
Ethylbenzol	7,1	
<i>o</i> -Xylol	13,7	5-10
<i>m</i> -Xylol	23,6	4
<i>p</i> -Xylol	14,3	8
<i>n</i> -Propylbenzol	6,0	

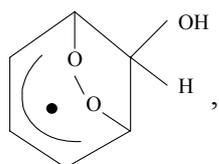
Das OH-Addukt, in der Form



auch als Hydroxycyclohexadienyl-Radikal bezeichnet, kann in verschiedenen Wegen reagieren. Einmal kann es sich zum Benzoloxid C_6H_5O – welches mit dem Oxepin im Gleichgewicht steht –

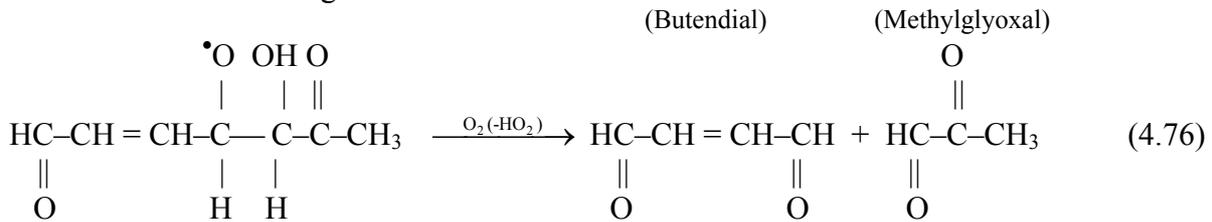


stabilisieren, aus dem durch Photolyse leicht Phenole entstehen, beispielsweise α -Kresol aus Toluol. Da es ein radikalisches C-Atom besitzt, welches konjugiert ist, d.h. nicht lokalisiert, ist eine O_2 -Addition unter Bildung eines Peroxyradikals wohl ein bevorzugter Weg. So bildet sich aus Toluol über zweifache O_2 -Addition zunächst ein über den Ring verknüpftes Peroxid



das ein weiteres Sauerstoffmolekül am Ring addiert und ein RO_2 -Radikal bildet, welches unter Ringöffnung schließlich in Butendial und Methylglyoxal zerfällt (Rkt. 4.76). Me-

thylglyoxal und Glyoxal HC(O)-C(O)H sind auch die Hauptprodukte der Aromatenoxidation durch OH mit einer Ausbeute von 10-40 bzw. 10-20%. Butendial hingegen wird nur zu 3% bei der Toluoloxidation gefunden.



Die Mechanismen sind noch nicht vollständig geklärt. Die Anzahl der Reaktionsprodukte ist außerordentlich groß und verschieden in Abhängigkeit von den Ausgangsstoffen und möglichen Zwischenschritten. Eine typische Produktgruppe sind Bi- und Polycarbonyle. Viele Produkte werden in die kondensierte Phase (Aerosolpartikel, Wolken- und Regentropfen) übergehen.

Becker u. a. (1999) haben einen neuen Mechanismus der Aromaten-Oxidation mit OH vorgeschlagen, der vor allem die „schnelle“ (*prompt*) HO₂-Bildung besser erklärt. Aus dem OH-Addukt entsteht durch H-Abstraktion mittels O₂ (unter HO₂-Bildung) an der Hydroxylgruppe (s.o.) Benzoloxid, welches intermediär mit dem nur als Zwischenprodukt existierenden Oxepin (Ringabschluss des O-Atoms) im Gleichgewicht steht und weiter über OH-Attacken und O₂-Addition unter Ringöffnung zu Bicarbonylen abgebaut wird.

4.1.7.4 Oxidationspotential

An dieser Stelle– nachdem nahezu alle wichtigen Reaktionen zwischen Oxidantien und Spurenstoffen beschrieben wurden, soll auf den häufig benutzten Ausdruck *Oxidationskapazität* oder *Oxidationspotential*¹⁷ näher eingegangen werden. Es gibt keine einheitliche Definition, Becker u. a. (1999) beispielsweise bevorzugen die kinetische Definition, andere Autoren setzen sie mit der OH-Radikalkonzentration gleich oder beschreiben sie als ein Redoxpotential der Atmosphäre. Ein Redoxpotential (vgl. Gl. 4.101) ist bisher nur für die Lösungsphase, insbesondere die wässrige Phase beschrieben worden. Wir werden bei der Einführung des Begriffes *Aziditätspotential* (s. Kap. 4.2.4) auf ähnliche Schwierigkeiten stoßen wie bei der Übertragung von in der wässrigen Phase gut definierbaren Größen auf die Luft, d.h. das atmosphärische Multiphasensystem. Für die allgemeine Oxidationsreaktion des Spurenstoffes X_i mit dem Oxidationsmittel (Oxidant) OX_j gilt



Das Oxidationspotential der Atmosphäre bzgl. X_i kann nun im thermodynamischen Sinne als Redoxpotential aufgefasst und somit als Summe der freien Reaktionsenthalpien dargestellt werden:

$$P_{therm}^{ox} = \sum_j \Delta_R G_j. \quad (4.78)$$

Eine kinetische Herangehensweise leitet sich aus Rkt. (4.77) ab, wenn die Rate, d.h. der Umsatz an X_i bzgl. der Oxidation durch

¹⁷ in engl. oxidising oder oxidation capacity bzw. potential

$$R^{ox} = - \frac{d[X_i^{red}]}{dt} = \frac{d[X_i^{ox}]}{dt} = [X_i^{red}] \sum_j k_j [OX_j] \quad (4.79)$$

beschrieben wird und als (spezifisches) Oxidationspotential

$$P_{kin}^{ox} = \sum_j k_j [OX_j] \quad (4.80)$$

definiert wird. In analoger Weise wird das *Ozonbildungspotential* definiert (s. Kap. 6.3.4.8). Das nach Gl. (4.80) definierte Oxidationspotential kann nun auch nach dem Verweilzeitkonzept (Gl. 3.48) als reziproke Verweilzeit ausgedrückt werden, d.h. wenn das Oxidationspotential hoch ist, ist die Verweilzeit von X_i niedrig. Mit anderen Worten, die atmosphärische Abbaurate des Spurenstoffes steigt an und der Ausbreitungsraum (um im Sinne des Bundesimmissionschutzgesetzes zu sprechen: das durch den luftverunreinigenden Stoff belastete Gebiet wird kleiner). Das muss nicht unbedingt positiv im Sinne der Luftreinhaltung interpretiert werden. Auf der einen Seite verringert sich schneller (im raum-zeitlichen Sinne) die Konzentration des betrachteten Spurenstoffes, auf der anderen Seite aber steigt die „Belastung“ der Atmosphäre durch Oxidantien mit der Konsequenz eines erhöhten oxidativen Stresses (vgl. Kap. 6.1.2.1).

4.1.8 S-Chemie

In Kap. 1.2.1.3 wurden die Emissionen natürlicher Schwefelverbindungen als eine nach C- und N-Verbindungen weitere wichtige natürliche Substanzklasse dargestellt. Schwefel tritt im Bereich der Oxydationsstufen -2 (sulfidischer S) bis $+6$ (sulfatischer Schwefel) in an- und organischen Verbindungen auf. S^{6+} kann in der Atmosphäre nicht reduziert werden. Es stellt daher das stabile Endprodukt dar, welches wieder in die Biosphäre überführt und dort unter anaeroben Bedingungen dissimilatorisch reduziert wird (Kap. 1.2.1.1). Primär emittiertes Sulfat (Seesalz, Bodestaub, Vulkanasche) ist grundsätzlich „neutrales“ mineralisches Sulfat, wohingegen in der Atmosphäre sekundär gebildetes Sulfat „sauer“ ist, da es zunächst stöchiometrisch H_2SO_4 darstellt. Mit der Oxydation reduzierter S-Verbindungen wird daher in der Atmosphäre immer (potentielle) *Azidität* gebildet (s. Kap. 4.2.4 und 4.3.3). Unter *reduzierten* S-Verbindungen fasst man im Allgemeinen nur die sulfidischen an- und organischen S^{2-} -Verbindungen sowie dessen höhere organische Oxidationsstufen, die auch als S^{4+} auftreten, zusammen. Neben Sulfat bestehen weitere S(VI)-Endprodukte der Oxidation reduzierter organischer S-Verbindungen, beispielsweise Methansulfonsäure (MSA). Bedeutendste S^{4+} -Verbindung in der Atmosphäre ist jedoch das SO_2 . Als einzige natürliche Quelle hatten wir Vulkane beschrieben (Kap. 1.2.2.3). Schwefeldioxid war als eine die Kohleverbrennung begleitende Emission die Leitkomponente der „klassischen“ Luftbelastung. Erst mit der seit etwa 10 Jahren schrittweise begonnenen und in vielen Ländern Europas nunmehr fast vollständigen Rauchgasentschwefelung verliert SO_2 an Bedeutung.

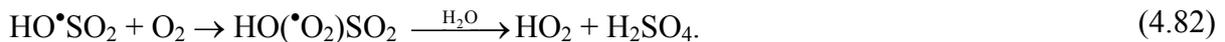
4.1.8.1 Schwefeldioxid

In den 1950er und 1960er Jahren haben sich Hunderte von Studien mit der Gasphasenoxidation von SO_2 befasst (siehe in Möller, 1977a, 1977b, 1980). Obwohl Radojevic (1995) noch vor wenigen Jahren die photochemischen Wege und die Reaktionen mit reaktiven Molekülen

beschreibt, ist seit nunmehr 20 Jahren akzeptiert, dass als einzige dominierende Gasphasenreaktion die OH-Addition



zu betrachten ist, welche in Wirklichkeit eine trimolekulare Reaktion ist. Daraus ergibt sich eine Verweilzeit des SO_2 von ~ 13 d (bei $[\text{OH}] = 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$). Aus diesem Grund ist die Flüssigphasenoxidation von gelöstem SO_2 (s. Kap. 4.3.3) mit 80-90% der auf die gesamte Atmosphäre bezogene Hauptweg der Sulfatbildung. Das OH-Addukt reagiert schnell mit O_2 unter Bildung von HO_2 und Schwefelsäuremolekülen, wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt, das mit H_2O reagiert:



Die Bildung von HO_2 -Radikalen ist bedeutend für das Oxidantienbudget der Atmosphäre, handelt es sich doch aus der Sicht der Oxidationskapazität um den Transfer



wobei OH regeneriert wird und NO in NO_2 umgewandelt werden kann und in nachfolgender NO_2 -Photolyse O_3 bildet. In Gebieten (beispielsweise China oder früher in Osteuropa) mit sehr hoher SO_2 -Konzentration kann so ein merklicher Beitrag zur Ozonbildung erfolgen.

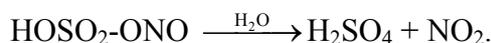
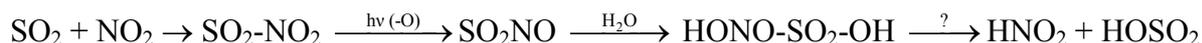
Wie bereits beschrieben, bilden sich aus Schwefelsäuremolekülen – die im Unterschied zu HNO_3 nicht gasförmig existent sind (bzw. nur in sehr kleiner stationärer Konzentration) – schnell Schwefelsäurecluster (s. Kap. 2.6.1.2). Eine direkte Oxidation des SO_2 zum H_2SO_4 wurde bereits mit dem *Criegee*-Radikal beschrieben (Rkt. 4.73), dürfte aber völlig unbedeutend für die SO_2 -Oxidation sein. Der absolute k -Wert ist unbekannt und wird im Bereich von $1,7 \cdot 10^{-11}$ bis $3 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). Dieser Weg dürfte, wenn überhaupt, lediglich nachts eine Rolle spielen, wenn die OH-Konzentration vernachlässigbar klein ist, die des *Criegee*-Radikals infolge der Alken-Ozonolyse jedoch hoch. Man soll jedoch bedenken, dass selbst die SO_2 -Oxidation durch OH im raum-zeitlichen Mittel im Vergleich zur Flüssigphasenoxidation einen geringen Anteil hat (s. Kap. 4.3.3).

In den 1970er Jahren wurden Reaktionen der SO_2 -Oxidation mit NO_x beschrieben, die jedoch aufgrund ihrer sehr kleinen k -Werte von Möller (1982a) als bedeutungslos für die Atmosphäre eingeschätzt werden.



Dabei wurde die Bildung von Zwischenprodukten vorgeschlagen (die auch in Smogkammern nachgewiesen werden konnten), die möglicherweise durchaus eine Bedeutung bei heterogenen Prozessen haben können. So wurde neuerdings die Bildung von HNO_2 als Artefakt bei der Probenahme mittels Denudern (s. Kap. 6.3.1) in einer SO_2 -haltigen Atmosphäre diskutiert. Allerdings sind diese Erkenntnisse nicht gesichert¹⁸. Als Zwischenprodukte treten Sulfonylnitronsäure ($\text{HONO-SO}_2\text{-OH}$) und Nitrosylhydrogensulfat ($\text{HOSO}_2\text{-ONO}$) auf:

¹⁸ In einem weltweit erstmals durchgeführten Vergleich in Rom im Mai 2001 zwischen einem *wet-effluent*-Denuder und einer spektroskopischen Methode (DOAS) wurde bei der HNO_2 -Messung eine ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden, so dass eine Artefakt- HNO_2 -Bildung ausgeschlossen werden kann.



Das dabei gebildete Radikal HOSO₂ reagiert schnell nach Rkt. (4.82) weiter zum Sulfat. Möglicherweise wird das radikalische Addukt SO₂NO aber auch unmittelbar aus SO₂ + NO gebildet und an (feuchten) Oberflächen entsprechend obigem Schema stabilisiert.

4.1.8.2 Reduzierte Schwefelverbindungen

Weitere Schwefelverbindungen in der Gasphase werden unter dem Begriff *reduzierter Schwefel* zusammengefasst und stellen ausnahmslos anorganische und organische Sulfide dar: H₂S, DMS, CS₂, COS, RSH. All diese Verbindungen werden tendenziell zu SO₂ und schließlich zum Sulfat oxidiert; verschiedene schwefelorganische Oxidationsprodukte entstehen ebenfalls (u.a. DMSO, DMSO₂, MSA) und stellen teilweise Endprodukte dar. Für den Ablauf der Oxidationen wurden – insbesondere beim Dimethylsulfid – komplexe Reaktionsmechanismen aufgestellt, wobei das OH-Radikal am Tage und das NO₃-Radikal in der Nacht als Oxidantien auftreten (Tab. 4.4) Von besonderem Interesse ist die Oxidation des DMS (H₃CSCH₃) aufgrund seiner hohen biogenen Emission und seiner diskutierten Rolle als Vorläufer von sulfatischen Wolkenkondensationskernen. Carbonylsulfid ist die einzige S-Komponente mit einer extrem hohen Verweilzeit in der Troposphäre und trägt damit zu mehr als 90% der Schwefelmasse der Atmosphäre bei (Möller, 1983a). Von Interesse ist auch die radikalische Oxidation mit Cl[•] (das in der maritimen Atmosphäre aus Seesalz über photochemische Prozesse generiert werden kann) sowie Halogenmonooxid-Radikalen (IO, BrO und ClO). Abb. 4.11 stellt schematisch die Reaktionspfade dar.

Tab. 4.4 Geschwindigkeitskonstanten (in cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹) und Verweilzeit (Annahme von Hintergrundkonzentrationen, d.h. für reine Gebiete) für von S-Verbindungen, nach Finlayson-Pitts und Pitts (2000)

Komponente	mit OH (Tag)		mit NO ₃ (Nacht)	
	k	τ	k	τ
SO ₂	9·10 ⁻¹³	13 d	-	-
CH ₃ SCH ₃	6,5·10 ⁻¹²	2 d	1,1·10 ⁻¹²	10 h
CH ₃ SSCH ₃	2,3·10 ⁻¹⁰	1,2 h	0,7·10 ⁻¹²	16 h
CH ₃ SH	3,3·10 ⁻¹¹	8 h	0,92·10 ⁻¹²	12 h
H ₂ S	4,8·10 ⁻¹²	2,4 d	< 10 ⁻¹⁵	> 1 a
CS ₂	4,7·10 ⁻¹²	2,5 d	< 10 ⁻¹⁵	> 1 a
COS	2,0·10 ⁻¹⁵	16 a	< 10 ⁻¹⁶	> 13 a

Dimethylsulfid CH₃SCH₃ (DMS)

Die wichtigste reaktive Schwefelverbindung in der unbelasteten marinen Atmosphäre ist Dimethylsulfid. Nach der GAIA-Hypothese (Lovelock und Margulis, 1974; Charlson u. a., 1987) nimmt DMS über den Weg der Oxidation bis zum Sulfataerosol, welches als CCN wirken kann und damit Wolken bildet, eine aktive Rolle im Klimageschehen und selbst im

Wasserkreislauf ein. Der Oxidation von DMS wird daher seit langem Aufmerksamkeit gewidmet und nach heutigem Kenntnisstand sind viele Zwischenprodukte sowohl aus Laborstudien als auch Feldmessungen bekannt. Ziel aller Untersuchungen ist es, zu erfahren, welcher Anteil an DMS-S²⁻ bis zum S(VI) oxidiert wird. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, ist die homogene Gasphasenoxidation von SO₂ sehr langsam, daher ist es von besonderem Interesse, ob bei der Oxidation reduzierter S-Verbindungen eine direkte Bildung von SO₃ bzw. H₂SO₄ vorkommen kann. Folgende Zusammenstellung soll zunächst helfen, Klarheit bei der Bezeichnung organischer S-Reste und -Verbindungen zu schaffen.

Gruppe/Verbindung	Suffix oder Infix	Präfix	engl. Bezeichnung
-S(O) ₂ OH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-S-OH} \end{array}$	-sulfonsäure	Sulfo-	<i>sulfonic acid</i>
-S(O)OH $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-S-OH} \end{array}$	-sulfinsäure	Sulfino-	<i>sulfinic acid</i>
-S(O)- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-S-} \end{array}$	-sulfoxid, -sulfinyl-	-	<i>-sulfoxide, -sulfinyl</i>
-S-OH	-sulfensäure	Sulfen-	<i>sulfenic acid</i>
-S(O) ₂ - $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-S-} \\ \\ \text{O} \end{array}$	-sulfon, -sulfonyl-	-	<i>-sulfon, -sulfonyl</i>
-C(S)- $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \\ \text{S} \end{array}$	-thion	Thio-	<i>-thion, thio-</i>
-S-	-sulfid	-	<i>sulfide</i>

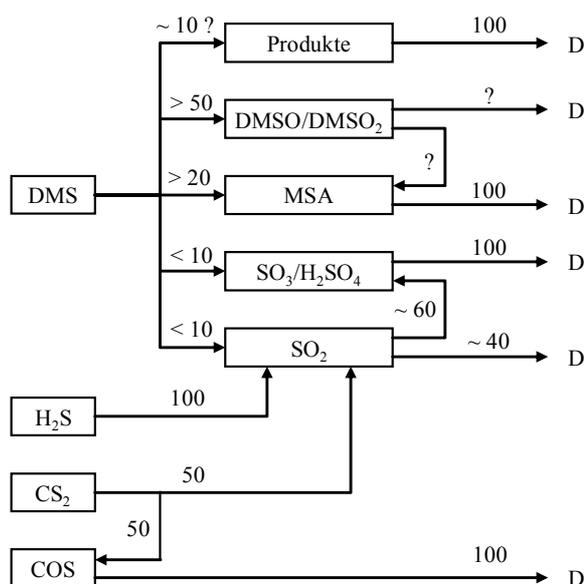


Abb. 4.11 Schema der Oxidation reduzierter S-Verbindungen in der Gasphase. Zahlen geben die Umwandlung in % an (D Deposition oder weitere Umwandlung)

Wie aus Tab. 4.4 hervorgeht, spielt bei der DMS-Oxidation neben dem OH- auch das NO₃-Radikal eine wesentliche Rolle¹⁹. Dadurch beschränkt sich der oxidative Abbau nicht nur auf die Sonnenscheinperiode, sondern ist den ganzen Tag über (also auch nachts) wirksam, wodurch sich eine mittlere Verweilzeit von nur ~ 1 d ergibt. Man unterscheidet zwei prinzipielle Wege der DMS-Oxidation,

- a) die H-Abstraktion durch OH (\rightarrow H₂O), NO₃ (\rightarrow HNO₃) und evtl. Cl (\rightarrow HCl) sowie
- b) die OH-Addition.

Im zweiten Weg (Addition) erfolgt keine Oxidation zum SO₂ und H₂SO₄, sondern es werden schwefelorganische Produkte gebildet, die über trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Dazu gehören u. a. als bekannteste Verbindungen Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylsulfon (DMSO₂) und Methansulfonsäure (MSA). Im ersten Oxidationsweg (Abstraktion) hingegen werden analog zum „klassischen“ radikalischen RH-Abbau über eine Vielzahl von Zwischenprodukten schließlich SO₂ und SO₃ (welches unmittelbar zu H₂SO₄ umgewandelt wird) gebildet (Abb. 4.12). Abb. 4.12 zeigt ausschließlich die Hauptwege zu den (relativ) stabilen Endprodukten. Viele Parallelreaktionen sind möglich, wobei (wieder in Analogie zu den bereits beschriebenen Reaktionen beim RH-Abbau) das intermediäre Sulfperoxid- ($-S-OO^{\bullet}$) mit NO₂ zu Nitraten ($-S-O_2NO_2$) und mit HO₂ zu Peroxiden ($-S-OOH$) reagieren kann, die entweder abgelagert oder weiter oxidativ umgewandelt werden können. Viele Verbindungen (beispielsweise MSA, welches Salze bildet, Methansulfonate) gehen in die partikuläre Phase (Aerosol) und Wolkenwasserphase über. Berresheim (1998) vermutet, dass beispielsweise DMSO in der wässrigen Phase schnell zur MSA oxidiert wird.

Das OH-Radikal kann sowohl addiert werden als auch zur H-Abstraktion führen, wobei zu 66% eine Addition als bevorzugter Weg angenommen wird. Nur über den Additionsweg werden DMSO und DMSO₂ gebildet. MSA kann auch über den Weg der Abstraktion, allerdings in einer Nebenreaktion aus dem CH₃(O)₂O-Radikal entstehen. Folgende Hauptprodukte werden neben SO₂ und H₂SO₄ gebildet:

CH ₃ S(O)CH ₃	Dimethylsulfoxid (DMSO)
CH ₃ S(O) ₂ CH ₃	Dimethylsulfon (DMSO ₂)
CH ₃ S(O) ₂ OH	Methansulfonsäure (MSA)

Auf Nebenprodukte soll hier nicht eingegangen werden – dazu gehören u.a. Nitrate und Peroxide, die nach neueren Erkenntnissen durchaus auftreten könnten, aber bisher in der Atmosphäre analytisch noch nicht nachgewiesen wurden. DMSO₂ und MSA haben niedrige Dampfdrücke und treten daher überwiegend in der kondensierten Phase auf. Heute wird daher angenommen, dass nicht nur H₂SO₄ als Hauptendprodukt und damit potentieller CCN, sondern auch o.g. Verbindungen direkt Wolkenkondensationskerne bilden können. Berresheim (1998) fand DMSO und DMSO₂ in der nördlichen Atlantikatmosfera mit Gasphasenkonzentrationen zwischen < 0,1 (Nacht) und 40 ppt (Tag) wohingegen H₂SO₄-Gasphasenkonzentrationen nur mit < 0,02 ppt gemessen wurden.

¹⁹ Kürzlich wurde berichtet (Hynes u. a. 2001), dass neue Labormessungen der Reaktion DMS + OH einen höheren k-Wert ($1,13 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ergeben. Da alle Modelle bisher mit dem kleineren Wert (Tab. 4.5) rechnen, ergeben sich die Konsequenzen, dass die Verweilzeit zu hoch angenommen wurde und folgerichtig auch die Emission (vgl. Diskussion in Kap. 1.2.1.3). Aus Messungen der DMS-Konzentration auf der Amsterdam-Insel seit 1989 ergibt sich eine enge Korrelation zwischen Oberflächentemperatur des Wassers und DMS-Konzentration (der Emissionsfluss zeigt keinen Tagesgang) mit großen Tag-zu-Tag-Fluktuationen, einem ausgeprägten Jahresgang und einer signifikanten Jahr-zu-Jahr-Variabilität. Der DMS-Tagesgang mit einem Nachtminimum wird durch den Abbau mit NO₃ erklärt (Mihalopoulos, 2001).

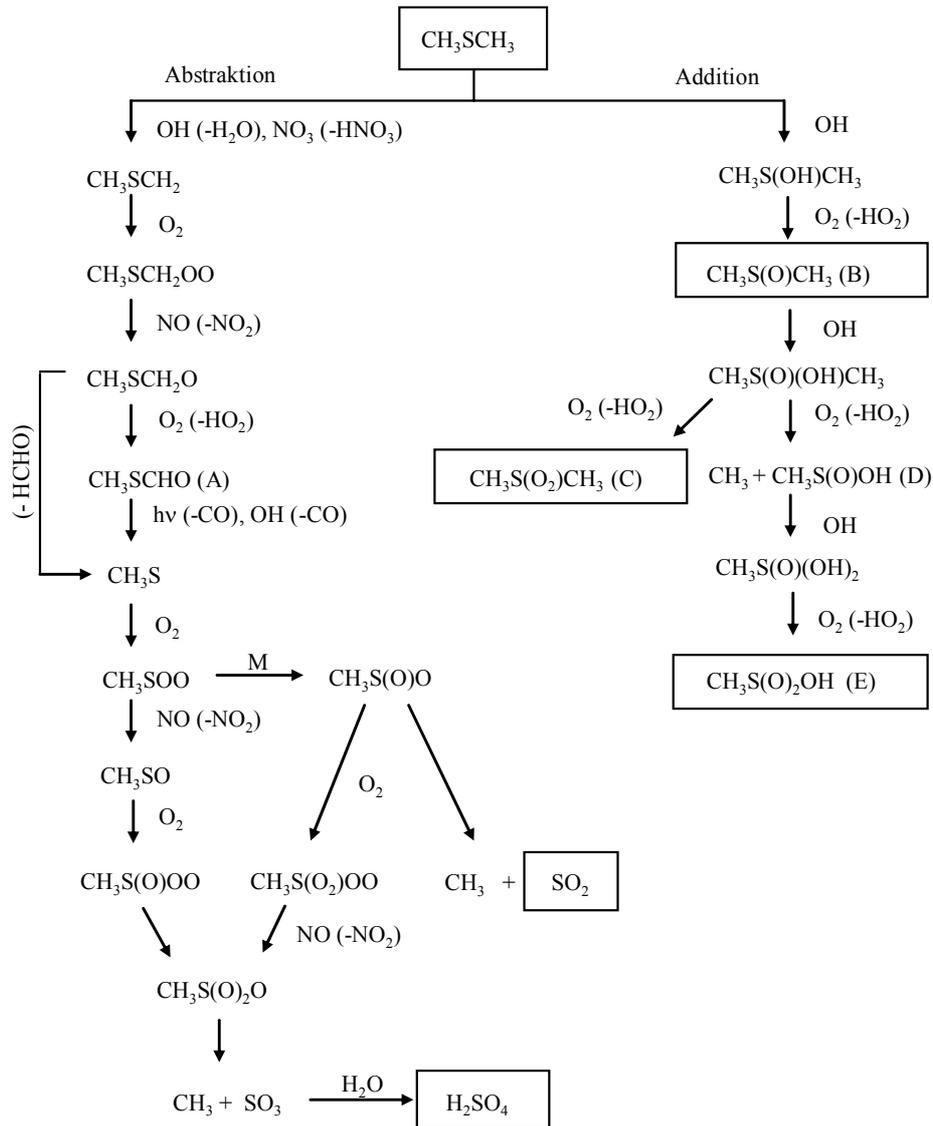
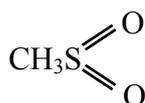
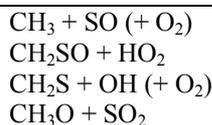


Abb. 4.12 Schema der DMS-Oxidation (vereinfacht auf die Hauptwege), nach Berresheim u. a. (1995), Berresheim (1998), Finlayson-Pitts und Pitts (2000), A Methylformylsulfid, B Dimethylsulfoxid (DMSO), C Dimethylsulfon (DMSO₂), D Methansulfinsäure, E Methansulfonsäure (MSA); Hauptprodukte eingerahmt

Die Initialreaktionen des DMS sind schnell (Tab. 4.5). Wie bereits bemerkt, erfolgt die Addition mit einem Anteil von $\frac{2}{3}$, wobei weder SO₂ noch SO₃ auf diesem Weg gebildet werden. Die Abstraktion führt zunächst zum Alkylradikal und nach O₂-Addition (keine Konkurrenzreaktionen möglich!) zum Peroxyalkylradikal. Da die Reaktion des RO₂ mit HO₂ unter Bildung von ROOH im Vergleich zur Reaktion mit NO langsam ist (Faktor $5,7 \cdot 10^3$), müsste die NO-Konzentration < 0,01 ppt (!) sein, wenn der Reaktionsweg zum RO-Radikal (CH₃SCH₂O) nur noch 90% Anteil haben soll. Das CH₃SCH₂O-Radikal wird – trotz der kleinen Geschwindigkeitskonstanten – überwiegend mit O₂ zum Aldehyd reagieren; ein thermischer Zerfall zum CH₃S und HCHO wurde auch beschrieben. Das CH₃S-Radikal wird mit aller Wahrscheinlichkeit (k-Werte sind noch unbekannt) auch O₂ addieren. Der weitere Weg des gebildeten CH₃SO₂-Radikals ist unsicher und wird unterschiedlich beschrieben. Nur wenn eine innermolekulare Stabilisierung zum



erfolgt, entstehen CH_3 und SO_2 (Abb. 4.12). Ein anderer Weg besteht in Stoßreaktionen mit O_3 , O_2 und/oder NO schließlich zum CH_3 und SO_3 (H_2SO_4), vgl. Abb. 4.12. Das CH_3S -Radikal kann auch mit O_3 reagieren und dabei in die Bruchstücke



zerfallen. Das weitere Schicksal des CH_3 -Radikals ist bekannt (s. Kap. 4.1.7.1).

Tab. 4.5 Geschwindigkeitskonstanten (in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ bei 298 K, wenn nicht anders angegeben) von DMS-Abbaureaktionen, nach Finlayson-Pitts und Pitts (2000) und Berresheim (1998)

Edukte	Produkte	k
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH}$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH}$	$\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{NO}_3$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HNO}_3$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HCl}$	$(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{IO}$	$\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{S(OH)CH}_3 + \text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3 + \text{HO}_2$	$(8-10) \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{O}_2 (+ \text{M})$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} (+ \text{M})$	$(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{NO}$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$\sim 1 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{HO}_2$	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	$5,7 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{S} + \text{HCHO}$	“schnell”
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{SCHO} + \text{HO}_2$	$< 1 \cdot 10^{-15}$
$\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2$	CH_3SOO	$< 6 \cdot 10^{-18}$
$\text{CH}_3\text{SOO} + \text{NO}$	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{NO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{SOO} + \text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{SOONO}_2$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{SOO} (+ \text{M})$	$\text{CH}_3 + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	510 s^{-1}

Dimethyldisulfid CH_3SSCH_3 (DMDS), *Methylmercaptan* CH_3SH , *Schwefelwasserstoff* H_2S , *Kohlendisulfid* CS_2 und *Carbonylsulfid* COS

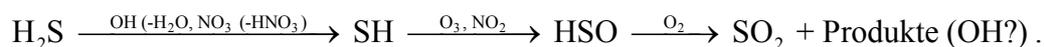
Wie aus Tab. 4.4 hervorgeht, ist die OH-Reaktion mit DMDS um zwei Größenordnungen schneller als mit DMS; die Verweilzeit von DMDS in der Atmosphäre beträgt daher nur Minuten. DMDS wird nicht in der DMS-Oxidationskette gebildet sondern biogen emittiert. Über die Quellstärken ist jedoch wenig bekannt. Die OH-Attacke erfolgt durch Addition, wobei das primäre Addukt augenblicklich zerfällt und Methansulfensäure CH_3SOH sowie das CH_3S -Radikal – dessen weiteres Reaktionsschicksal bereits im DMS-Kapitel beschrieben wurde – entstehen:



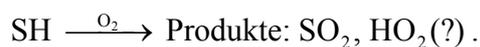
Die OH-Addition führt auch beim Methylmercaptan zum CH_3S -Radikal:



Schwefelwasserstoff reagiert sowohl mit OH als auch NO₃ unter H-Abstraktion. Die H₂S-Oxidation führt stets zum SO₂.



Das SH-Radikal reagiert neben O₃ und NO₂ auch mit O₂, insgesamt wahrscheinlich mit einem vergleichbaren Anteil ($k_{\text{SH}+\text{O}_3}/k_{\text{SH}+\text{O}_2} \sim 10^7$, wobei bedacht werden muss, dass $[\text{O}_2]/[\text{O}_3] \sim 10^7$):



Neben anthropogenen Emissionen entstammt CS₂ aus biogenen Quellen und wird schnell oxidiert, ähnlich dem Mechanismus der SO₂-Oxidation:



Da HO₂ mit hoher Ausbeute beobachtet wurde (95%), sind die Produkte COS, S und SO₂ in einem etwa äquimolaren Verhältnis am wahrscheinlichsten. S-Atome reagieren schnell weiter zum SO₂.

Die Reaktion von COS mit OH ist sehr langsam (Tab. 4.4); über die Reaktionsprodukte ist nichts bekannt. Man nimmt daher an, dass selbst in der Stratosphäre die COS-Verweilzeit sehr hoch ist und es wieder in die Troposphäre zurücktransportiert und schließlich von der Vegetation aufgenommen wird. Über eine photochemische Umwandlung ist nichts bekannt.

4.2 Azidität

Die Azidität– drücken wir sie zunächst als ein Maß für den Säuregrad aus – natürlicher Systeme ist eine lebenswichtige Größe. In Böden und Gewässern wird durch die vorherrschende Azidität die Lage vieler Gleichgewichte unter Einschluss von Metallkomplexen bestimmt und dadurch die Nährstoffverfügbarkeit aber auch die Toxizität beeinflusst. Für mitteleuropäische Böden beobachtet man einen seit Jahrtausenden anhaltenden natürlichen Trend der Versauerung, ein wesentlicher Prozess der Bodenbildung. Neben bodenchemischen Prozessen (insbesondere Humuszersetzung) ist die atmosphärische saure Deposition eine Hauptquelle der Azidität. In biologischen Systemen bestimmt der pH-Wert osmotische Prozesse (insb. die Wirksamkeit von Membranen), enzymkatalytische Reaktionen und die Löslichkeit vieler lebenswichtiger Substanzen. Es ist bemerkenswert, dass sich die Existenz biologischer Systeme (Artenotypen, Artenvielfalt) nur in engen Aziditätsgrenzen bewegt; deshalb kommt der *Pufferkapazität* dieser Systeme eine grosse Bedeutung zu.

Die sich evolutionär herausgebildete Fähigkeit der Atmosphäre, Säuren durch Oxidation reduzierter Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie aus Kohlenwasserstoffen zu bilden hat eine herausragende Rolle. Mit der atmosphärischen Oxidation von Verbindungen, die aus natürlichen Quellen entstammen und wenig oder nicht wasserlöslich sind, werden wasserlösliche Verbindungen (hier Sulfat und Nitrat sowie Carbonsäuren) gebildet, die damit universell in den biogeochemischen Stoffkreislauf zurückgeführt werden können. Da sich gleichzeitig die atmosphärische Azidität durch

- gebildete freie Protonen in Hydrometeoren,
- Entstehung gasförmiger Säuren (z.B. HNO₂, HNO₃, HCl, H₂SO₄, RCOOH) und
- Bildung von Säureanhydriden (z.B. CO₂, SO₂, N₂O₅)

erhöht, wird damit in Böden und Gewässern eine Mobilisierung von Nährstoffen und Spurenelementen und zugleich eine verstärkte Erosionsrate ermöglicht, wodurch an weiterer Antrieb des biogeochemischen Kreislaufes erfolgt. Durch viele anthropogene Emissionen allerdings werden Säuren im Überschuss gebildet und es kommt zu einer *Versäuerung* der Umwelt und Störung des biogeochemischen Gleichgewichts. Einige anthropogen emittierte Verbindungen besitzen Basencharakter (z.B. NH_3 , oxidische und karbonathaltige Stäube), so dass sich in der Atmosphäre die Azidität als Bilanz von Säuren und Basen einstellt. Azidität – wie wir in diesem Kapitel sehen werden – kann nur in der wässrigen Phase definiert werden. *Potentiell* jedoch sind in der Gas- und Partikelphase Substanzen vorhanden, die nach ihrer Lösung entweder im atmosphärischen Flüssigwasser oder nach ihrer Deposition in wässrigen Systemen Azidität bilden können. Atmosphärische Azidität – wir werden den Begriff *Aziditätspotential* einführen – muss daher als ein Multiphasenproblem betrachtet werden. Nach einer kurzen Darlegung der Definition von Säuren und Basen werden das Konzept der Azidität und des Aziditätspotentials vorgestellt.

4.2.1 Theorie der Säuren und Basen

Die älteste wissenschaftliche Definition für Säuren (A) und Basen (B) wurde von *Arrhenius* (1887) und *Ostwald* (1894) gegeben. Danach sind Säuren Stoffe, die bei ihrer Lösung in Wasser Hydrogen-Ionen (H^+) und Basen Stoffe, welche Hydroxyl-Ionen (OH^-) bilden:

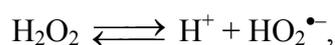


Diese Definition schließt Ionen als Säure aus. *Brönsted*²⁰ (1934) hat daher die *Arrhenius*-Definition dahingehend erweitert, dass Säuren Stoffe sind, welche H^+ abgeben, wohingegen Basen H^+ aufnehmen:



Entsprechend dieser Definition ist H^+ keine Säure, aber OH^- eine Base. Die Rolle des H_2O im Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ wird später erläutert.

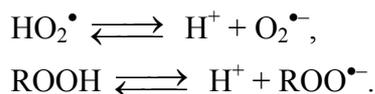
Die *Brönsted*-Theorie schließt die von *Arrhenius* ein und ist die am meisten angewendete für verdünnte wässrige Systeme²¹ mit gas-flüssig-Phasenübergang. Nach dieser Definition sind in Tab. 4.6 die häufigsten atmosphärischen Säuren und Basen aufgelistet. Man beachte, dass die für Aerosolpartikel genannten Spezies nicht in ihrer ionischen Form sondern als Salze existieren (z.B. NH_4NO_3) oder als freie Säuren (z.B. H_2SO_4); O^{2-} bezeichnet Oxide (dieses „Ion“ existiert nicht in wässriger Lösung²²), RCOOH sind organische Säuren. Hydroperoxide sind schwache Säuren und bilden radikalische Ionen nach folgendem Schema:



²⁰ Johannes Nicolaus Brønsted (Brönsted), (1879–1947), Prof. für physikalische Chemie in Kopenhagen

²¹ In nichtwässrigen Systemen hat G. N. Lewis Säuren entsprechend dem Elektronenaustausch definiert. Gilbert Newton Lewis (1875-1946) Chemiker an der Univ. Nebraska, am MIT und in Berkely (ab 1912)

²² Formal kann folgendes, völlig auf die rechte Seite verschobenens Gleichgewicht der Säure (!) OH^- angenommen werden: $\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}$.

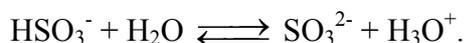
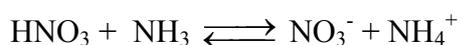

Tab. 4.6 Atmosphärische Säuren und Basen

	starke Säuren	schwache Säuren	starke Basen	schwache Basen
Gase	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	NH ₃	
	HCl	HO ₂ ⁻		
	HNO ₃	RCOOH		
	HNO ₂	ROOH		
Aerosol und gelöste Stoffe	HSO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
		NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	HSO ₄ ⁻
		HSO ₃ ⁻	OH ⁻	SO ₃ ²⁻
			O ²⁻	HSO ₃ ⁻
			RCOO ⁻	NO ₃ ⁻
				NO ₂ ⁻

Die Vorzüge der *Brönstedt*-Theorie liegen darin, dass die Bildung von Säuren und Basen in protolytischen²³ Reaktionen unter Einschluss korrespondierender Basen und Säuren erklärt werden kann:



beispielsweise



Der *Dissoziationsgrad* α beschreibt die „Lage“ des Säure-Base-Gleichgewichts; die Gleichgewichtskonstante K_a wird auch als *Säurekonstante* (in engl. *acidity*²⁴ *constant*) bezeichnet und ist definiert als $[\text{B}][\text{H}^+]/[\text{A}]$ nach Gl. (4.87); es gilt

$$\alpha = [\text{B}]/([\text{A}] + [\text{B}]) = 1 - [\text{A}]/([\text{A}] + [\text{B}]); \quad (4.89)$$

für $\alpha = 0,5$ folgt $[\text{A}] = [\text{B}]$. Für binäre Lösungen (Säure + Wasser) wurde α ursprünglich folgendermaßen definiert:

²³ Die IUPAC empfiehlt anstelle des Begriffes *Protolyse* (der mißverständlich sei) den Begriff *Dissoziation* zu verwenden. Dissoziation ist die Spaltung eines Moleküls in elektroneutrale (*Homolyse*) oder Ionen (*Heterolyse*), wobei die Spaltung thermisch, photochemisch oder elektrolytisch erfolgen kann. Die Photolyse ist also eine photochemische Dissoziation. Es ist nicht einzusehen, warum der Begriff Protolyse im Sinne der elektrolytischen Dissoziation mißdeutig sein soll. Unter *Hydrolyse* wird die chemische Reaktion eines Moleküls mit H₂O verstanden, wobei das Molekül gespalten wird. Rkt. (4.85) und (4.86) sind also Hydrolysen. Unter Hydrolyse fällt aber auch die Spaltung von Fetten und die Verseifung von Estern mittels Wasser! Wird nun die Protolyse als eine elektrolytische Dissoziation unter Freisetzung von Protonen (H⁺) verstanden, so ist Rkt. (4.85) eine solche, aber nicht Rkt. (4.86). Unter *Solvatation* wird die Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle an gelöste Moleküle, Ionen oder Elektronen verstanden. Handelt es sich um Wasser als Lösungsmittel, spricht man von *Hydratation*.

²⁴ Es wird empfohlen, nur den Begriff Säurekonstante anstelle Aziditätskonstante zu verwenden um Missverständnisse mit dem Begriff *Azidität* zu vermeiden.

$$\alpha' = [\text{H}^+]/[\text{A}] = [\text{B}]/[\text{A}]. \quad (4.90)$$

Somit folgt aus den Gln. (4.89) und (4.90)

$$\alpha = \alpha'/(1 + \alpha'). \quad (4.91)$$

Das Lösungsmittel H_2O selbst ist amphoter, d.h. es reagiert sowohl als Säure als auch als Base:



Unter Einschluss der korrespondierenden Basenreaktion



kann eine Basenkonstante $K_b = [\text{A}][\text{OH}^-]/[\text{B}]$ definiert werden und schließlich

$$K_a K_b = K_w \quad \text{oder} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad (4.93)$$

erhalten werden, wobei das Ionenprodukt $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$ oder, in logarithmischer Form geschrieben, $\text{p}K_w = -\lg K_w \approx 14$. Im Unterschied zum Hydrogen-Ion (H^+) ist das hydratisierte H^+ (exakterweise als *Oxonium*-Ion und zumeist als *Hydronium*-Ion bezeichnet) H_3O^+ eine Säure. Mit $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74$ ist H_3O^+ die stärkste bekannte Säure, die im wässrigen Medium existiert. Das bedeutet, dass Spezies mit $K_a > K_a(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 55$ völlig protolysiert („dissoziiert“) sind ($\alpha = 1$) und nicht länger als Säure im Wasser existieren. Weiterhin bedeutet das, dass K_a nur ungenau bestimmbar ist (mathematisch eigentlich keinen Sinn hat), da $K_a \rightarrow \infty$ (vgl. Tab. 4.7). Mit $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = ([\text{H}^+][\text{OH}^-])/[\text{H}_2\text{O}] \approx 15,74$ ist OH^- die stärkste bekannte Base in wässriger Lösung; man beachte, dass $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55 \text{ mol L}^{-1}$ in diesen Gleichungen gesetzt wurde. Für Wasser gilt somit



Es sei darauf hingewiesen, dass Gl. (4.94) keine chemische Reaktion darstellt; das Hydrogen-Ion (Proton) existiert nicht frei in wässriger Lösung, sondern nur in hydratisierter Form, wobei die Bildung von H_3O^+ nur ein erster Schritt ist und die Hydratation weiter abläuft, z.B. zum (nunmehr exakt als *Hydronium*-Ion bezeichnet) H_9O_4^+ und H_5O_2^+ (Wicke u. a., 1954; Cotton und Wilkinson, 1967); allerdings soll auf Empfehlung der IUPAC nur das Symbol H^+ benutzt werden und darunter H_{aq}^+ verstanden werden. Die hohe Mobilität des „Protons“ in wässriger Lösung (Beitrag zur Leitfähigkeit) wird durch einen Tunneltransfer entlang von Wasserstoff-Brücken im H_2O -Cluster erklärt. Die Dissoziation neutralen Wassers ist sehr klein ($\alpha' = 1,8 \cdot 10^{-9}$). Daher wird die Wasser-Aktivität $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,745$ als konstant betrachtet und $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ mol L}^{-1}$ in alle Gleichgewichtskonstanten mit eingeschlossen. Entsprechend der Größe von $\text{p}K_a$ kann man Säuren in „stark“ und „schwach“ unterteilen (diese Einteilung ist kein objektives Kriterium):

sehr stark	$\text{p}K_a \leq \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74$	schwach	$4,5 \leq \text{p}K_a \leq 9,0$
stark	$-1,74 < \text{p}K_a \leq 4,5$	sehr schwach	$\text{p}K_a \geq 9,0$

Tab. 4.7 pK_a -Werte (in mol-L-Einheiten) für verschiedene atmosphärische Säuren (298 K); siehe Referenzen in Möller and Mauersberger (1995)

Säure	H^+ + Base	pK_a	Autor
HCl	$H^+ + Cl^-$	-6,23	Marsh und McElroy (1985)
HO_2NO_2	$H^+ + ^-O_2NO_2$	-5	Warneck und Wurzinger (1988)
HNO_3	$H^+ + NO_3^-$	-1,34	Chameides (1984)
HSO_4^-	$H^+ + SO_4^{2-}$	1,92	Cotton und Wilkinson (1967)
$SO_2 (+H_2O)$	$H^+ + HSO_3^-$	1,76	Chameides (1984)
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$H^+ + Fe(H_2O)_5OH^{2+}$	2,2	Graedel u. a. (1986)
HNO_2	$H^+ + NO_2^-$	3,3	Chameides (1984)
$Fe(H_2O)_5OH^{2+}$	$H^+ + Fe(H_2O)_4(OH)^+$	3,5	Graedel u. a. (1986)
$CO_2 (+H_2O)$	$H^+ + HCO_3^-$	3,55	Möller und Mauersberger (1995)
HCOOH	$H^+ + HCOO^-$	3,74	Jacob (1986)
CH_3COOH	$H^+ + CH_3COO^-$	4,75	Römpp Chemie Lexikon
HO_2	$H^+ + O_2^-$	4,7	Chameides (1984)
HSO_3^-	$H^+ + SO_3^{2-}$	7,2	Cotton und Wilkinson (1967)
H_2S	$H^+ + HS^-$	7,2	Cotton und Wilkinson (1967)
NH_4^+	$H^+ + NH_3$	9,23	Chameides (1984)
HCO_3^-	$H^+ + CO_3^{2-}$	10,3	Cotton und Wilkinson (1967)
H_2O_2	$H^+ + HO_2^-$	11,7	Jacob (1986)
HS^-	$H^+ + S^{2-}$	12,9	Graedel und Weschler (1981)

Die Definition von Säuren kann nach der *Solvent*-Theorie (diese ist im Unterschied zur *Brönstedt*-Theorie symmetrisch bezüglich der Säure-Base-Relation) wie folgt erweitert werden: Säuren/Basen erhöhen/erniedrigen H^+ oder erniedrigen/erhöhen OH^- .



Wir haben gesehen, dass $[H^+]$ eine sehr wichtige chemische Größe in verdünnten wässrigen Systemen ist. Sørensen (1909)²⁵ hat daher den pH-Wert definiert:

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (4.97)$$

Heute wird der pH-Wert als *Aziditätsmaß* definiert nach $pH = -\lg a_{H^+}$. Einzelaktivitäten sind jedoch nicht messbar. Deshalb werden mittlere Aktivitäten a_{\pm} verwendet und eine *konventionelle* pH-Skala auf der Basis fester Puffer-Lösungen mit bekanntem pH eingeführt. Ein anderes Aziditätsmaß ist die *Hammet*-Funktion

$$H_0 = pK_a + \lg ([B]/[A]), \quad (4.98)$$

wobei $H_0 = -\lg [H^+]$. Im folgenden wird kein Unterschied mehr gemacht zwischen den verschiedenen pH-Definitionen aufgrund der Annahme, dass in den meisten Fällen $a_{H^+} = a_{\pm} = [H^+]$ und $\gamma = 1$ (γ Aktivitätskoeffizient) ist. Ausnahmen treten in der Atmosphäre kurzzeitig im Augenblick der heterogenen Nukleation und Evaporation, d.h. bei fest-flüssig-Übergangszuständen auf. Aus der verallgemeinerten Säure-Base-Beziehung (vgl. Gl. 4.87)

²⁵ Peter Lauritz Sørensen (Sørensen), (1868–1939), Prof. für Chemie in Kopenhagen.



folgt

$$pK_a = pH - \lg ([B]/[A]). \quad (4.100)$$

Die (mittlere) Aktivität der Hydrogen-Ionen kann als pH-Wert direkt mittels einer Wasserstoff-Elektrode (gegen eine Referenz-Elektrode) durch Messung des elektrochemischen Potentials (EMK) bestimmt werden. Aus der *Nernst-Gleichung*²⁶, $E_H = (RT \ln a_{\pm})/F$ folgt (F *Faraday-Konstante*²⁷)

$$pH = F (E - E_B)/2,303 RT, \quad (4.101)$$

wobei E_B das Referenz-Elektrodenpotential ($E = E_H - E_B$) ist; zu weiteren Einzelheiten siehe z.B. Schwabe (1976) und Galster (1990). Gl. (4.101) berücksichtigt nicht das Diffusionspotential, wodurch pH-Messungen in der Praxis wesentlich komplizierter werden, s. Schwabe (1959). Eigene Erfahrungen haben gezeigt, dass die Genauigkeit der pH-Bestimmung in Proben atmosphärischen Wassers²⁸ für den pH-Bereich 4 bis 5 nicht besser als $\pm 0,1$ pH-Einheiten ist, ungeachtet einer *Qualitätssicherung* der pH-Messung gegen Standards von $\pm 0,02$ im genannten pH-Bereich.

4.2.2 Das Konzept der Azidität in der Flüssigphase

In der atmosphärischen Flüssigwasserphase (Wolken-, Nebel- und Regentropfen) werden folgende Hauptkomponenten berücksichtigt: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ (Granat, 1972). Von geringerer Bedeutung sind HSO_4^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , NO_2^- , CO_3^{2-} , F^- sowie OH^- . Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt:²⁹

$$\Sigma[\text{Anionen}] = \Sigma[\text{Kationen}]. \quad (4.102a)$$

Daraus folgt

$$[H^+] = [\text{Anionen}] - [\text{Kationen außer } H^+]. \quad (4.102b)$$

Andererseits gilt auf Grundlage von Rkt. (4.87)

$$[H^+] = \Sigma[A] - \Sigma[B], \quad (4.103)$$

wobei $\Sigma[A]$ und $\Sigma[B]$ die Summenkonzentration der protolysierten Säuren bzw. Basen darstellt. Hierbei müssen Äquivalentkonzentrationen verwendet werden, anderenfalls sind die stöchiometrischen³⁰ Koeffizienten bzgl. H^+ zu berücksichtigen.

²⁶ Walther Hermann Nernst (1864–1941), Prof. für physik. Chemie an den Univ. Göttingen und Berlin, Nobelpreis 1920

²⁷ $F = 96,48 \text{ As mol}^{-1}$ oder $J V^{-1}$, Elementarladung $e = F/N_a = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ (1 As = 1 C)

²⁸ Im Unterschied zu anderen natürlichen Wasserproben handelt es sich um ungepufferte Lösungen sehr kleiner Konzentration.

²⁹ Diese Gleichung wird auch zur Qualitätskontrolle der chemischen Analyse angewendet. Wenn die Abweichung des Quotienten $\Sigma[\text{Anionen}]/\Sigma[\text{Kationen}] \geq 1,2$ oder $\leq 0,8$ („Ionenlücke“ $\geq 20\%$) sollte die Analyse wiederholt oder der Datensatz verworfen werden.

³⁰ Der Begriff *Stöchiometrie* wurde vom deutschen Chemiker *J. B. Richter* (1762-1807) geprägt bei Untersu-

Stumm u. a. (1981), Sigg und Stumm (1996) sowie Zobrist (1987) haben die *Azidität* (Acy) als eine *Basenneutralisationskapazität* BNC eingeführt, die dem Äquivalent aller Säuren a, also auch der unprotolysierten, in der Lösung, titriert gegen einen Referenzpunkt, entspricht:

$$\text{BNC} \equiv [\text{Acy}] = [\text{a}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (4.104)$$

Eine korrespondierende *Alkalinität* (Alk) wird als *Säureneutralisationskapazität* ANC bezeichnet:

$$\text{ANC} \equiv [\text{Alk}] = [\text{b}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+], \quad (4.105)$$

wobei b die Summe aller Basen darstellt. Die Gln. (4.104) und (4.105) basieren nicht auf der Elektroneutralitätsbedingung, da auch schwache Säuren und Basen berücksichtigt werden, die nicht protolysiert sind und daher nicht zum pH, aber zur Säure- bzw. Basentitration beitragen.

Ein erster Versuch zur Bestimmung dieser Azidität erfolgte durch sorgfältige Titration von Proben nach der *Gran's*-Methode (Brosset, 1976). Jedoch ist der Referenzpunkt kein objektives Kriterium³¹. Zobrist (1987) erweiterte die Definition zu der allgemeinen Gleichung

$$\text{tot-Acy} = [\text{H}^+] + [\text{a}] - [\text{b}] \approx \text{H-Acy} = [\text{H}^+] + [\text{a}]_{\text{stark}} - [\text{b}], \quad (4.106)$$

wobei tot-Acy die Gesamtazidität (einschließlich der schwachen Säuren) und H-Acy die freie Azidität bedeuten. Diese Definitionen haben sich als nützlich erwiesen für Gewässer, also ein *bulk*-Medium. Atmosphärisches Wasser besteht jedoch aus einzelnen Tropfen, die während der Probenahme zu einer kompakten (*bulk*) Flüssigkeit vereinigt und vermischt werden. Darüberhinaus werden individuelle Proben oftmals weiter vereinigt, um mittlere Proben (z.B. Monatsproben) zu gewinnen. Damit werden individuelle Tropfen oder Proben mit verschiedener Azidität/Alkalinität vermischt, wobei sich neue Säure-Base-Gleichgewichte und gasflüssig-Gleichgewichte mit dem Ergebnis eines neuen Referenzpunktes und einer gemittelten Azidität (die nichts mit einem mathematischen Mittel zu tun hat) einstellen. Deshalb ist es wichtig, Azidität und Alkalinität als *konservative* Parameter zu definieren, d.h. unabhängig von Druck, Temperatur, Ionenstärke und insbesondere CO₂-Partialdruck. Liljestrand (1985) sowie Sigg and Stumm (1996) haben daher die Azidität folgendermaßen definiert:

$$[\text{Acy}] = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] = - [\text{Alk}]. \quad (4.107)$$

Unter Verwendung der Gleichgewichtsausdrücke für die Ionen folgt

$$[\text{Acy}] = [\text{H}^+] - (K_{ap}H_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2(\text{g})] + K_w)[\text{H}^+]^{-1} - K_{ap}K_{4.116}H_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2(\text{g})][\text{H}^+]^{-2}; \quad (4.108)$$

wobei $K_{ap} = K_{4.115}K_{4.119}$. Unter Standardbedingungen (360 ppm CO₂, 298 K) ergibt sich

$$[\text{Acy}] \approx [\text{H}^+] - 4,42 \cdot 10^{-12}[\text{H}^+]^{-1} - 2,2 \cdot 10^{-22}[\text{H}^+]^{-2}. \quad (4.109)$$

Abb. 4.13 zeigt eine Berechnung von [H⁺], [OH⁻], [Acy] und [Alk], ausgedrückt als logarithmische Abhängigkeit vom pH, basierend auf Gl. (4.109). Folgende charakteristische Punkte ergeben sich aus der Abbildung:

chungen zum äquivalenten Neutralisationsvermögen von Basen und Säuren.

³¹ DIN 38406 (1979) definiert die Säurekapazität als Äquivalent des Verbrauchs an Chlorwasserstoffsäure bis zum pH = 4,3 als Summe aller carbonatgebundenen Kationen: $[\text{H-Ac}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

pH	[Acy]	[Alk]
< 5,68	$\approx [H^+]$	< 0
= 5,68	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0$
> 5,68 (aber < 10,3)	< 0	$\approx [HCO_3^-]$

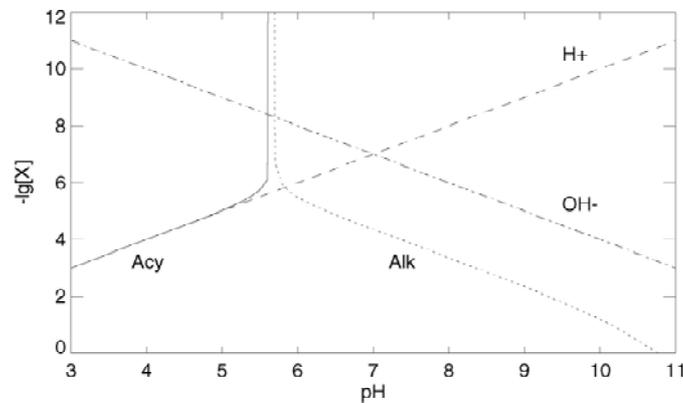


Abb. 4.13 Abhängigkeit der Azidität und Alkalinität vom pH

Es lässt sich nun jedoch nicht ableiten, dass $pH = 5,68$, d.h. $[Acy \rightarrow 0]$, einen *Referenzpunkt* für die „neutrale“ Atmosphäre darstellt, also Wasser mit $pH < 5,68$ „sauer“ ist. Dieser Referenzpunkt ist nur für das binäre System CO_2-H_2O gültig. Um Änderungen der Säure-Base-Bilanz zu quantifizieren, muss man einen Zustand mit einem *adäquaten* Referenzzustand vergleichen. In natürlichen Systemen wird dieser Referenzzustand durch das System selbst gegeben (damit gibt es keinen raum-zeitlich überall gleichen Referenzzustand). Andere (definierte) Bezugspunkte haben keinen physikalischen oder chemischen Sinn, können jedoch von einem praktischen (modelltheoretischen) Standpunkt aus nützlich sein (Odén, 1976).

Andere atmosphärische Ionen, die sich aus den natürlichen Emissionen gasförmiger und partikulärer Spurenstoffe bilden, führen zu einer natürlichen $[Acy]_{nat}$ oder Alkalinität, die in Raum und Zeit variiert (s. z.B. Möller und Zierath, 1986; Möller und Horváth, 1988). Deshalb kann eine Definition für *sauren* Regen (oder Wolken) durch

$$[Acy]_{meas} = [Acy]_{anthr} + [Acy]_{nat} > [Acy]_{nat}, \tag{4.110}$$

gegeben werden, wobei $[Acy]_{meas}$ die experimentell bestimmte Azidität in der Probe bezeichnet.

Für $pH > 10,3$ muss CO_3^{2-} in der Ionenbilanz berücksichtigt werden. Ein derart alkalisches Regime ist jedoch in Wolken und Regen völlig unwahrscheinlich; für $pH = 10,7$ folgt $[Alk] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, d.h., in Lösung befinden sich 1 mol L^{-1} Kationen (z.B. Ca^{2+}). Derart hochkonzentrierte Lösungen existieren nur in Phasenübergangszuständen (Kondensation/Evaporation). Wird CO_3^{2-} vernachlässigt, folgt aus Gl. (4.107)

$$[H^+] = 0,5[Acy] + (0,25[Acy]^2 + \beta)^{1/2}, \tag{4.111}$$

wobei $\beta = K_{ap}H_{CO_2} [CO_2(g)] + K_w \approx 4.42 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

Wie bereits erwähnt, befinden sich in der Atmosphäre gesammelte Wasserproben nicht im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO_2 . In diesem Fall bleibt Gl. (4.107) weiterhin gültig, jedoch kann $[HCO_3^-]$ nicht durch die *Henry-Beziehung* ausgedrückt werden. Als einziger Weg verbleibt die analytische Bestimmung von $[HCO_3^-]$, beispielsweise durch Ionenchromatographie. Man beachte, dass die traditionelle Titration die Summe $[H_2CO_3/CO_2-aq] +$

$[\text{HCO}_3^-]$ ergibt, wobei $[\text{HCO}_3^-]$ aus dem (immer gültigen) Gleichgewicht nach Gl. (4.115) berechnet werden kann. Unter Annahme einer Konzentration gesamtgelösten Karbonats von $100 \mu\text{eq L}^{-1}$ bei $\text{pH} = 4,5$ folgen $[\text{HCO}_3^-] = 90$ und $[\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2\text{-aq}] = 10 \mu\text{eq L}^{-1}$. Die Konzentration des physikalisch gelösten CO_2 ist um den Faktor $1,5 \cdot 10^{-3}$ (s. $K_{4.119}$) kleiner als $[\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2\text{-aq}]$.

4.2.3 Zur Rolle von Kohlendioxid und Karbonat

CO_2 spielt in der Atmosphäre eine besondere Rolle bei der Bildung der atmosphärischen Azidität infolge seiner hohen (etwa 360 ppb) und annähernd konstanten³² Konzentration. Im binären $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ System finden die folgenden Reaktionen statt (vgl. Abb. 4.14):



In alkalischer Lösung ($\text{pH} \geq 9$) läuft folgende Reaktion direkt ab:



mit $k_{4.117}^+ = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{4.117}^- = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Sigg und Stumm, 1996), d.h., $K_{4.117} = 42,5$. Die Einstellung der Gleichgewichte (4.115) und (4.116) erfolgt sehr schnell. Die Dissoziation der „Kohlensäure“ (H_2CO_3 oder auch als $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CO}_2\text{-aq}$ geschrieben) wird in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Hier soll zwischen den folgenden Gleichgewichten unterschieden werden:



mit $K_{4.119} = k_{4.113}/k_{4.114}$. $K_{4.118} \equiv K_{ap}$ wird als *scheinbare* Dissoziationskonstante (oder Protolysekonstante) bezeichnet, in der Literatur manchmal verwechselt mit $K_{4.115}$ (z.B. bei Adewyui u. a., 1984). Für K_{ap} wird angegeben: $4,16 \cdot 10^{-7}$ (Cotton und Wilkinson, 1967), $7,7 \cdot 10^{-7}$ (Graedel und Weschler, 1981), $4,3 \cdot 10^{-7}$ (Chameides, 1984), $4,4 \cdot 10^{-7}$ (Jacob, 1986). Die *wahre* Konstante $K_{4.115}$ wird berechnet nach $K_{4.115} = K_{ap}/K_{4.119}$, wobei $K_{4.119} = k_{4.113}/k_{4.114} = 3 \cdot 10^{-2}/20 \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ (Cotton und Wilkinson, 1967) und damit $K_{4.115} \approx 2,8 \cdot 10^{-4}$.

Abb. 4.14 zeigt, dass ein wichtiger Pfad zur Bildung von *Alkalinität* (Karbonat) über CCN selbst (heterogene Nukleation) sowie das Auswaschen von Aerosolpartikeln erfolgt. Der letztere Prozess ist von geringer Bedeutung für die Wolke, aber sehr wichtig als *sub-cloud*

³² Konstant vor allem in seiner räumlichen Verteilung und Kurzzeitvariabilität. Infolge anthropogener Emissionen steigt der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre seit mehr als 100 Jahren stetig an.

scavenging beim Stoffeintrag in fallende Regentropfen. Viele Aerosolpartikel, die aus Flugasche, Bodestaub und Industriestäuben stammen können, tragen zur Alkalinität (Säureneutralisationspotential) bei. Karbonatpartikel können zu einem hohen pH des Wolkentropfens am Anfang seiner Entstehung führen und somit die Aufnahme von gasförmigen Säuren und Säurebildnern (z.B. SO₂) erheblich begünstigen. Die wässrige Lösung wird an Karbonat übersättigt (fallender pH), folglich desorbiert CO₂. Die Neutralisationsstöchiometrie folgt der Beziehung

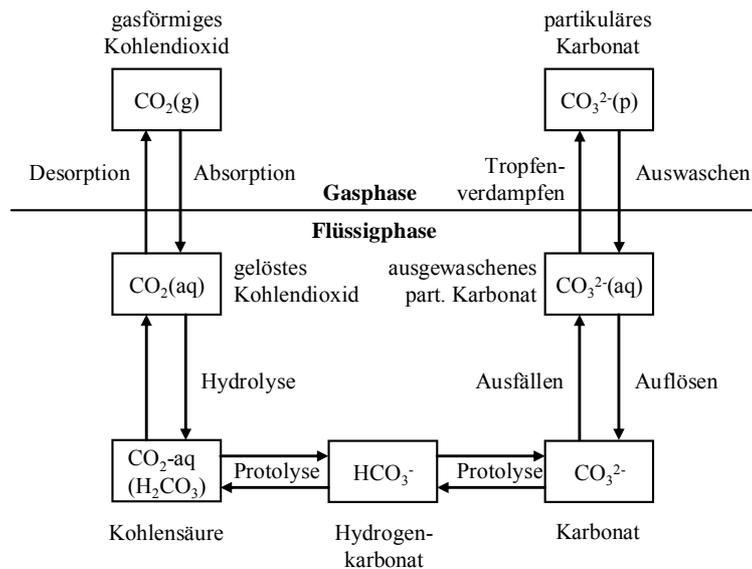


Abb. 4.14 Schematische Darstellung des CO₂-gas-flüssig-Gleichgewichtes und des Auswaschens karbonathaltiger Partikel

Analytische Bestimmungen des im Regenwasser enthaltenen Karbonates lassen die Schlussfolgerung zu, dass es keineswegs zu einem Gleichgewicht zwischen atmosphärischem CO₂ und gesamtgelöstem Karbonat kommt. So sollte im Regenwasser, das sich im Gleichgewicht mit atmosphärischen CO₂ befindet, die Konzentration des gelösten HCO₃⁻ nur 0,2 bis 0,5 μmol L⁻¹ im pH-Bereich 4,0 bis 4,5 betragen. Tatsächlich wurden als Mittel von verschiedenen Stationen in der ehemaligen DDR eine Hintergrund-Konzentration von 98 μmol L⁻¹ und in belasteter Atmosphäre (Halle/Leipzig) sogar 130-260 μmol L⁻¹ gefunden (Zierath, 1981). Diese um mehrere Größenordnungen höhere Konzentration an Hydrogenkarbonat unterstützt die Idee eines effektiven *sub-cloud scavenging* von karbonathaltigen Partikeln durch fallende Regentropfen. Infolge der begrenzten Fallzeit der Regentropfen und einer offensichtlichen Verzögerung beim Auflösen der Teilchen kommt es zu einer „Übersättigung“ der Regentropfen mit Karbonat. Nach Sammeln des Regenwassers als *bulk*-Lösung bleibt diese bei der Lagerung in Chemikalienflaschen ebenso übersättigt gegenüber der Umgebungsluft. Eigene Untersuchungen zeigen, dass viele Wochen nach dem Sammeln von Regenwasser im Labor noch Hydrogenkarbonat nachgewiesen werden kann. Die Karbonatanalyse gehört nicht zum Routinemessprogramm (sie ist auch nicht einfach) – deshalb fehlt diese Information in nahezu allen publizierten niederschlagschemischen Daten.

Der Nicht-Gleichgewichtszustand bei gesammelten Hydrometeoren (Wolken- und Niederschlagswasser) bezüglich des CO₂ ist oftmals eine Erklärung für die offene Ionenbilanz (Möller und Zierath, 1986). Die auf der Bilanz analysierter Ionen (fehlendes HCO₃⁻) und gemessener Leitfähigkeit (HCO₃⁻ berücksichtigt) beruhende Qualitätskontrolle ergibt dann

eine falsche Bewertung. Desweiteren können alle auf Gleichgewichten beruhenden Berechnungsformeln für die Azidität nicht angewendet werden.

Weitere wichtige neutralisierende Spezies sind Oxide, die häufig in Flugaschen gefunden werden und OH^- -Ionen nach folgender Reaktion liefern:



4.2.3 Aziditätspotential

In Kap. 4.2.1 wurde ausgeführt, dass die Azidität nur in wässrigen Lösungen definiert ist. Es macht jedoch Sinn, eine Gesamt-Azidität oder *atmosphärische Azidität* für ein Volumenelement Luft, also das Multiphasensystem Gas-Aerosolpartikel-Hydrometeor, einzuführen, um die *potentielle* Azidität in der festen und gasförmigen Phase mit zu berücksichtigen. Fachini und Fuzzi (1993) haben die atmosphärische Azidität in diesem Sinne als eine Basenneutralisationskapazität (BNC) in einer Einheit Luftvolumen definiert. In Analogie zur wässrigen Chemie kann das Hinzufügen von sauren oder basischen Komponenten zum atmosphärischen System als Titration des Gesamtsystems aufgefasst werden. Im Sinne einer Wirkung auf andere Reservoirs (z.B. Böden, Gewässer) ist allerdings die saure Deposition (nicht zu verwechseln mit H^+ -Deposition) die entsprechende physikalisch-chemische Größe des Wirkungspotentials. Diese saure Deposition setzt sich aus allen atmosphärischen Phasen und den verschiedenen Depositionsprozessen (s. Kap. 3) zusammen. Möller (1999b) hat daher ein *Aziditätspotential* definiert, das sich aus der potentiellen Azidität der Aerosolphase, der gasförmigen Vorläufer und der Flüssigphasenazidität in Hydrometeoren zusammensetzt. Die Analogie zum *Oxidationspotential* (s. Gl. 4.78 und 4.80) der Atmosphäre im Sinne einer integralen chemischen Eigenschaft ist beabsichtigt.

Allerdings kann keine Summe über alle Säuren und deren Vorläufer gebildet werden. Das Problem soll am Beispiel des SO_2 erläutert werden. Das „Titrieren“ der sich im Einheitsvolumen Luft befindlichen äquivalenten Menge SO_2 macht keinen Sinn, um eine Größe für das Aziditätspotential zu bestimmen. Zweifellos ist SO_2 eine wichtige säurebildende Komponente (*acidifying species*). Der tatsächliche Anteil an gebildeten Säuren (H_2SO_3 , H_2SO_4) hängt jedoch von den konkreten atmosphärischen Bedingungen (Trocken- und Nassdeposition, Oxidation, Auswaschen) ab.

Das Aziditätspotential kann daher als die Summe der *potentiellen* Azidität in der Gas- $[\text{Acy}]_g$ und partikulären Aerosol- $[\text{Acy}]_p$ sowie Flüssigphase $[\text{Acy}]_{aq}$ aufgefasst werden:

$$[\text{Acy}]_{\text{atm}} = [\text{Acy}]_g + [\text{Acy}]_p + [\text{Acy}]_{aq} = \Sigma[\text{Säuren}]_{\text{atm}} - \Sigma[\text{Basen}]_{\text{atm}} \quad (4.122)$$

Dabei wird $[\text{Acy}]_{aq}$, entsprechend der Definition nach Gl. (4.107) unter Berücksichtigung von Gl. (4.103a), die auch in der Form

$$[\text{Acy}]_{aq} \approx [\text{Anionen des Karbonats}] - [\text{Kationen ohne } \text{H}^+] = [\text{An}] - [\text{Ka}], \quad (4.123)$$

geschrieben werden kann, definiert. Als *potentielle Aerosol-Azidität* kann in Analogie definiert werden:

$$\begin{aligned} [\text{Acy}]_{aq} &= [\text{An}]_{\text{sol}} - [\text{Ka}]_{\text{sol}} \\ &\approx [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] - [\text{Mg}^{2+}] - [\text{Na}^+] - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{K}^+] - [\text{NH}_4^+]; \end{aligned} \quad (4.124)$$

sol bezeichnet die gelösten Ionen. Die in Gl. (4.124) aufgeführten Ionen stellen die Hauptbestandteile von CCN und damit auch der Wolkentropfen dar. Desweiteren können noch Spezies wie Hydrogenkarbonat, Sulfit, Nitrit, Eisen u. a. berücksichtigt werden.

Die „freie“ Azidität der Aerosolpartikel (sie lässt sich nicht eindeutig definieren) wurde von Winkler (1983) zu 1-2 % für Partikel mit einem Radius von 0,1-1 μm und zu 5 % für Partikel $< 0,1 \mu\text{m}$ angegeben (die Prozentzahl bedeutet den Gehalt an H^+ bezüglich des molaren Gesamtionengehaltes). Unter Verwendung einer Mikro-pH-Sonde hat Winkler (1983) pH-Werte zwischen 1 und 3 gemessen. Partikel größer 1 μm waren oft alkalisch.

Die Löslichkeit der Partikelbestandteile wird auf reines Wasser bezogen, welches im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO_2 steht. Damit wird gewissermaßen der Nukleationsprozess simuliert. Aufgrund der Erfüllung der Elektroneutralität muss die gelöste partikuläre Masse (aufgelistete Ionen in Gl. 4.124) mit H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} und OH^- ausbalanciert sein (s. Gl. 4.107).

Die Definition der *potentiellen gasförmigen Azidität* ist komplizierter. Gasmoleküle können Azidität erst nach ihrer Lösung und nachfolgenden protolytischen Reaktionen in Hydrometeoren bilden. Die Löslichkeit hängt u. a. vom pH der Tropfen selbst ab. Desweiteren kann zusätzliche Azidität durch Flüssigphasenoxidation gebildet werden ($\text{S}^{\text{IV}} \rightarrow \text{S}^{\text{VI}}$). Damit wird die potentielle Azidität eines Gases abhängig vom Gesamtsystem und ist nicht mehr nur substanzspezifisch. Es macht deshalb keinen Sinn, gasförmige Säuren und Vorläufer in Gl. (4.122) einfach zu addieren. Mit hinreichender Näherung kann man annehmen, dass starke gasförmige Säuren (z.B. HCl , HNO_3) und Basen (NH_3) vollständig in die Flüssigphase übergehen und dort dissoziieren ($\alpha \rightarrow 1$, $q \rightarrow 1$). Schwache Säuren (z.B. Carbonsäuren RCOOH) tragen somit nur zu einem Bruchteil ihrer molaren Masse zur Azidität bei. In Abwesenheit von starken Säuren, z.B. in Reingebieten, können sie jedoch die Azidität wesentlich bestimmen, s. Galloway u. a. (1982). Ein weiteres Problem bei der Bewertung ihres Beitrages zur Azidität stellen Anhydride dar, also Gase (SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , N_2O_5)³³, welche erst nach chemischer Reaktion mit Wasser Säuren bilden. Andere Gase (z.B. NO_2), welche kein Anhydrid sind, können in Reaktion mit Wasser ebenfalls Säuren (HNO_3 , HNO_2) bilden. Werden nur SO_2 und NH_3 berücksichtigt, könnte die folgende Gleichung die potentielle gasförmige Azidität darstellen:

$$[\text{Acy}]_{\text{g}} \approx [\text{HNO}_3] + [\text{HNO}_2] + [\text{HCl}] + \varepsilon[\text{SO}_2] - [\text{NH}_3], \quad (4.124)$$

wobei $\varepsilon = 1/(1+q)$. Letztlich gelingt es nicht, eine analytisch einfache Beziehung für die atmosphärische Azidität aufzustellen, da sie ein Ergebnis der multiphasenchemischen Prozesse ist und von vielen Parametern, insbesondere der Oxidationskapazität abhängt. Der hier eingeführte Begriff des Aziditätspotentials soll daher auch vielmehr eine Orientierung für Chemie-Transport-Modelle darstellen, und darüber hinaus für eine noch nicht gelungene Kopplung atmosphärischer mit biosphärischen Wirkungsmodellen.

³³ CO_2 ist ebenfalls ein Anhydrid. Infolge seiner konstanten Konzentration in der Atmosphäre hängt sein Beitrag zur Azidität nur vom pH des Hydrometeors ab.

4.3 Flüssigphasenchemie

Die atmosphärische Flüssigphase stellt immer eine Summe aus Tropfen dar, d.h. die „individuelle“ Chemie in der Flüssigphase läuft in jedem einzelnen Tropfen ab. Wie in Kap. 2.6.3 beschrieben, stellt das System Tropfen – Gasumgebung das Reaktionssystem dar; atmosphärische Flüssigphasenchemie findet immer im Wechselspiel mit der Gasphase statt! Trotz des geringen Volumenanteils der Flüssigphase am Luftvolumen (Größenordnung 10^{-6}) ist der Stoffumsatz in der Flüssigphase nicht vernachlässigbar. In der Flüssigphase sind Verbindungen reaktiv, die in der Gasphase wenig reaktionsfreudig sind (z.B. H_2O_2) und es treten Reaktionen auf, die nicht in der Gasphase ablaufen können (Elektronentransfer- und Ionenreaktionen). Für einige wichtige Spurenstoffe (z.B. Sulfat) ist die Flüssigphase auch der dominierende Bildungsweg. Die Stoffwandlungen in der Flüssigphase haben auch einen nachhaltigen Einfluss auf die Gasphase: nach dem Verdampfen von Wolkentropfen hat sich die spektrale Verteilung von CCN geändert, teilweise neue Gase sind entstanden und generell haben sich die Konzentrationen vieler Spurenstoffe geändert.

Im nachfolgenden Kapitel wollen wir den Tropfen als „unendlich“ groß betrachten; erst in Kap. 4.4 wird die Tropfen-Gasphasen-Wechselwirkung im Sinne einer Multiphasenchemie behandelt. Die Flüssigphasenchemie in Hydrometeoren ist also eine homogene Chemie. Die reagierenden Substanzen gelangen zuerst mit den wasserlöslichen Bestandteilen des CCN in den Tropfen und dann durch Sorption der sich in der Umgebung aufhaltenden Moleküle und Radikale. Neben neutralen Molekülen und Radikalen treten in der Tropfenphase auch Ionen auf. Photolysen spielen neben einigen thermischen und vielen radikalischen Reaktionen auch in der Flüssigphase eine herausragende Rolle, liefern sie doch weitere reaktionsfähige Radikale. In der Flüssigphase laufen – wie in der Gasphase – überwiegend oxidative Reaktionen ab unter Einwirkung des OH-Radikals und anderer Oxidantien (O_3 , H_2O_2 , HO_2). Oxidation und Reduktion sind jedoch viel enger miteinander gekoppelt als in der Gasphase. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Übergangsmetallionen (TMI), die Elektronentransferreaktionen initiieren. Diese Prozesse haben eine generelle Bedeutung in der Umweltchemie und Biochemie, wir werden sie zuerst behandeln. Nach der weiteren Darlegung der Oxidantienchemie in der Flüssigphase werden die wichtigsten Umwandlungen von Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen vorgestellt.

4.3.1 Rolle von Übergangsmetallionen

Aufgrund ihres ubiquitären Auftretens sind Übergangsmetallionen (TMI - *transition metal ions*) in Aerosolpartikeln und Hydrometeoren immer vorhanden. Sie katalysieren die Oxidation von S(IV), sind photochemisch aktiv und bilden verschiedene Redoxzyklen mit O_xH_y -Spezies. Ihre Bedeutung für die Niederschlags- und Wolkenchemie wurde zuerst von Graedel und Weschler (1981) erkannt. Seitdem sind viele Arbeiten zur Chemie von TMI in Hydrometeoren erschienen (z.B. Graedel u. a., 1986; Weschler u. a., 1986; Weinstein-Lloyd und Schwartz, 1992; Dedik u. a., 1992; Erel u. a., 1993; Sedlak und Hoigné, 1993; Brandt und van Eldik, 1995). Die besondere Rolle von TMI besteht im Elektronenübergang zwischen reduzierter und oxidierte Form:



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



Das Radikal $X^{(m-1)\bullet}$ (z.B. HSO_3 in Rkt. 4.173) löst eine Kettenreaktion aus. Die oxidierte Stufe des TMI wird dabei über eine weitere Reaktion mit einer anderen Verbindung (z.B. HO_2 in Rkt. 4.144) wieder zurückgebildet:



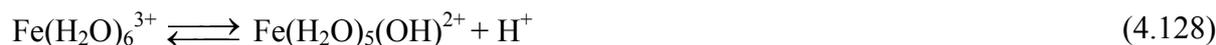
Die einzelnen Reaktionen im Zusammenhang mit Oxidantien und S(IV) werden in den nachfolgenden Kapiteln behandelt. Im Folgenden wird auf die Lösungs- und Komplexgleichgewichte sowie die Photochemie dieser Übergangsmetallionen eingegangen.

Die Problematik der analytischen und modelltheoretischen Behandlung von TMI in wässrigen Lösungen besteht in den zahlreichen Gleichgewichten und Komplexbildungen, die stark vom pH abhängig sind und teilweise eine feste Phase im Tropfen bilden. Als Liganden sind neben H_2O (Hexahydrate) insbesondere OH^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Oxalat) von Bedeutung. Numerische Modellstudien zeigen (Möller und Mauersberger, 1990), dass das momentane Verhältnis $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ vom Oxidationspotential abhängt und großen Schwankungen unterliegen kann. Herkömmliche analytische Methoden (AAS, ICP) ergeben in der Regel nur die Gesamtkonzentration des Elementes ohne Spezifizierung des Bindungszustandes bzw. der Oxidationsstufe. Bisherige Versuche, mittels Komplexation (insbesondere Chelat-Bildung) und Spektrophotometrie sowie Ionenchromatographie den Gehalt an Fe(II) und Fe(III) separat in der wässrigen Phase zu erfassen (z.B. Erel u. a., 1992) waren sehr aufwendig und erscheinen fragwürdig. Noch wichtiger ist die Differenzierung zwischen gelösten und ungelösten TMI und deren Spezifikation in atmosphärischen Aerosolpartikeln um den Beitrag zur Flüssigphasenchemie (der natürlich nur von der löslichen Fraktion ausgeht) zu quantifizieren.

Dedik u. a. (1992) fanden in verschiedenen (Filter)-Aerosolproben, genommen in Mainz und Darmstadt, einen löslichen Anteil am Gesamteisen von nur 5-17% und ein stark schwankendes Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis, wobei als Langzeitmittel $\text{Fe(II)/Fe(III)} \approx 1$ im löslichen Anteil (12% des Gesamteisens) und $\text{Fe(II)/Fe(III)} \approx 0,1$ in der gesamten Aerosolprobe angegeben wurde. Es ist ein wichtiges experimentelles Ergebnis, dass Fe(II) auch im festen Aerosol vorhanden ist und nicht nur in der Flüssigphase durch Redoxprozesse generiert wird. Cocks und McElroy (1987) nehmen an, dass 60-90% des Fe und 20-40% des Mn als unlösliche Komponenten im atmosphärischen Aerosol vorkommen.

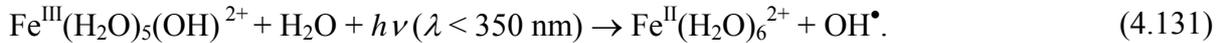
Modellstudien komplexer chemischer Systeme haben ergeben, dass sich mit einem beliebigen Anfangswert für das Verhältnis $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ innerhalb kurzer Zeit (Sekunden) ein systembedingtes Redoxverhältnis einstellt, z.B.: $\text{F(II)/Fe(III)} \approx 2$, $\text{Mn(II)/Mn(III)} \approx 10^3$, $\text{Cu(I)/Cu(II)} \approx 10^3$ (Möller und Mauersberger, 1990).

Für Fe(III) als Beispiel seien die Hydroxylkomplexe angegeben, wobei jedes Gleichgewicht durch eine *Stabilitätskonstante* K beschrieben wird:

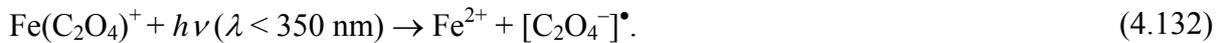


Das Eisen-(III)-Hydroxid wird dabei in einem kolloidalen Zustand gebildet. Es ist auch die Bildung von Mischliganden möglich (viele K-Werte sind noch unbekannt). Für die Kinetik der verschiedenen Reaktionen des Fe(III) muss angenommen werden, dass – möglicherweise nur geringe – Unterschiede zwischen den Fe-Komplexen bestehen.

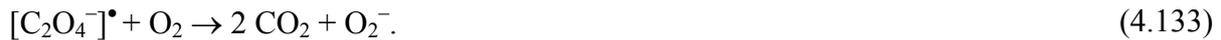
Die Photolyse von TMI-Komplexen führt zur Bildung von Oxidantien. Eine wichtige Photolyse in der Flüssigphase ist die Reduktion $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ infolge eines Ladungstransfers vom Liganden zum Kern:



Auch andere Fe(III)-Komplexe sind photosensitiv. Als Photolysekonstante wurde im natürlichen Wasser in Dübendorf (Schweiz) bei einem Solarzenitwinkel $\Theta = 24,3^\circ$ (mittags) $j \sim 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gemessen (Faust und Hoigné, 1990). Mit einer Verweilzeit $\tau \sim 0,44 \text{ h}$ kann diese Reaktion damit als eine wichtige OH-Quelle in Hydrometeoren angesehen werden. Eine weitere bedeutende photolytische Radikalquelle geht von F(III)-Oxalato-Komplexen aus:



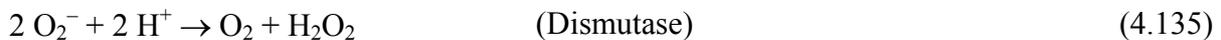
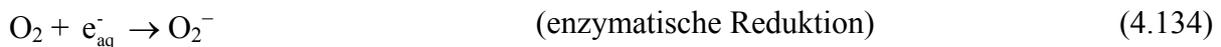
Das Oxalat-Radikal $[\text{C}_2\text{O}_4^-]^\bullet$ überträgt ein Elektron auf gelöstes O_2 (vgl. Reaktion 4.134) unter Bildung des Peroxo-Anions O_2^- und gleichzeitigem Zerfall des Radikalrestes zu CO_2 :



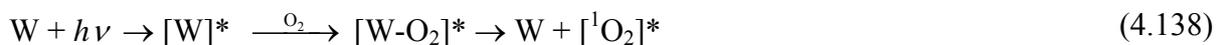
Das weitere „Schicksal“ von Fe^{2+} und O_2^- wird im folgenden Abschnitt behandelt. Die Lichtempfindlichkeit von Fe(III)-Oxalaten ist bereits seit langem bekannt (Remy, 1961) und wurde früher bei der Messung von Lichtmengen genutzt.

4.3.2 Oxidantienchemie in der wässrigen Phase

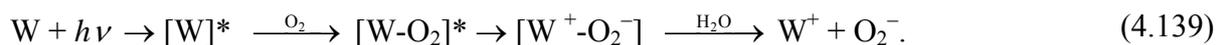
Es ist seit langem in der Wasserchemie und Biochemie bekannt, dass in wässriger Phase eine Bildung von Oxidantien erfolgt (z.B. durch Strahlung und direkte Aufnahme von Oxidantien) und zu Zellschädigungen führen kann (oxidativer Stress), s. z.B. Möller (1989). Diese Reaktionen laufen als biochemisch-enzymatische Katalyse ab:



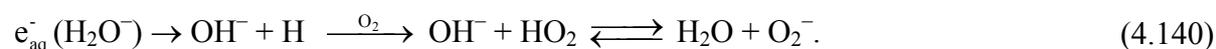
In Hydrometeoren wird eine Radikalbildung beispielsweise über ein Chromophor³⁴ W (Faust und Allen, 1992) diskutiert:



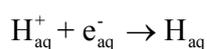
³⁴ Als Chromophor wird eine Atom-Gruppierung bezeichnet, die einer Verb. durch selektive Lichtabsorption „Farbigkeit“ verleihen; im allg. handelt es sich bei den chromophoren Gruppen um p-Elektronensysteme. Verb., die nur eine derartige ungesätt. Atom-Gruppierung (z.B. C=C, C=O, C=S, N=O, C=N) enthalten, erscheinen dem menschlichen Auge noch farblos: ihre Absorption liegt im kurzwelligen Bereich,



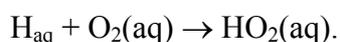
Die chemische Form der Chromophore ist unbekannt; es wird angenommen, dass es sich um organische Verbindungen, TMI-Komplexe und unidentifizierte anorganische Verbindungen handelt. Kürzlich durchgeführte Experimente (Anastasio u. a., 1997) zeigten, dass vielfältige natürlich vorkommende Verbindungen (aromatische Carbonylverbindungen, z.B. Methoxybenzaldehyd und Methoxyazetophenon) in wässriger Phase ein Chromophor darstellen und bei Bestrahlung zur H_2O_2 -Bildung führen. Diese Stoffe werden bei der Verbrennung von Biomasse (insbesondere Holz) gebildet, könnten aber auch aus huminartigen Substraten von Bodestaub stammen. Bemerkenswerterweise wurden die Phenole in Folge der Bestrahlung zerstört, die Carbonylverbindungen jedoch nicht. Experimentell ist die Peroxid-Bildung bei Bestrahlung von Regenwasser nachgewiesen. Die angeregte Singulett-Sauerstoff-Spezies wurde spektroskopisch nachgewiesen – sie hat infolge von *quenching* (Energieverlust durch Stoß) eine sehr kurze Verweilzeit. Obgleich die vorgeschlagenen Mechanismen hypothetisch sind, dürfte als Elementarschritt bei der Bestrahlung des Chromophors zunächst die Bildung eines freien Elektrons angenommen werden, welches dann zum hydratisierten Elektron e_{aq}^- in wässriger Lösung wird. Hydratisierte Elektronen reagieren stark reduzierend und besitzen eine kurze Lebensdauer (ca. 1 ms); sie absorbieren zwischen 600 und 800 nm und erscheinen daher blau. Entsprechend Gl. (4.134) kann das hydratisierte Elektron nun direkt auf gelöste O_2 -Moleküle übertragen werden (d.h es reduziert O_2 zum Hyperoxid-Ion³⁵ O_2^-) oder über den analog zur Gasphase bekannten Zwischenschritt der H-Bildung zur Peroxo-Radikalbildung führen:



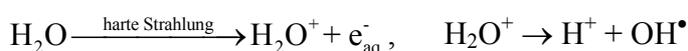
Die Bildung von H_2O_2 wird dabei im sauren Medium beschleunigt (Anastasio u. a., 1997). Die direkte Übertragung von e_{aq}^- auf O_2 und H^+ sowie die Rekombination von H mit O_2 sind sehr schnelle Reaktionen ($\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), s. Bielski u. a. (1985). Für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers auf Hydroniumionen



wird $k = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Tojima u. a., 1999). Dieser Reaktion folgt unmittelbar

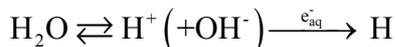


Das hydratisierte Elektron stellt die „basische“ Form des hydratisierten H-Atoms dar. Die vorgenannte Gleichung ist daher Teil eines Gleichgewichtes $H_{aq}^+ + e_{aq}^- \rightleftharpoons H_{aq}$, das freilich sehr auf die rechte Seite verschoben ist. Das hydratisierte Elektron wird auch bei der Radiolyse des Wassers gebildet

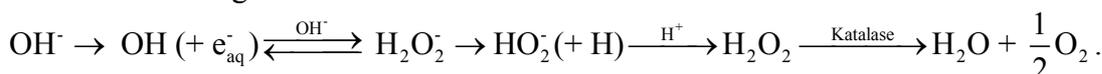


³⁵ Das Hyperoxid-Ion ist seit langem bekannt und existiert mit Metallen als feste kristalline Substanzen, den Hyperoxiden, die sich in Wasser unter heftiger Entwicklung von O_2 auflösen. Peroxid-Ionen (O_2^{2-}) leiten sich vom Hyperoxid durch Reduktion (Einelektronenschritt) ab und sind ebenfalls beständig in Metallperoxiden; mit Wasser bilden sie Wasserstoffperoxid.

die nicht natürlich in der Troposphäre abläuft. Dieser Prozess (Wasserphotolyse) ist jedoch die Primärreaktion der Photosynthese durch Algen (und höhere Pflanzen) sowie Bakterien, wobei Farbstoffe wie Chlorophylle die photochemischen Reaktionen auslösen bei Bestrahlung im sichtbaren Lichtbereich. Die Bildung von H_2O^+ dürfte vom thermodynamischen Standpunkt in Lösung unwahrscheinlich sein wegen des hohen Ionsiationspotential des Wassers (8,8 eV), Pozdnyakov u.a. (2000). Als Reaktionskette der katalytischen (enzymatischen) Wasserzerlegung kann folgendes Reaktionsschema formuliert werden, wobei der Elektronentransfer durch Hilfsstoffe realisiert werden kann und dabei freier Wasserstoff entsteht



der unter oxidischen Bedingungen weiter oxidiert wird nach $\text{H} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^+ (+\text{H}^+)$, wobei Sauerstoff gebildet wird:



Neben dem direkten Gastransfer von HO_2 dürfte die beschriebene Flüssigphasenbildung des HO_2/O_2^- zukünftig von großem Interesse sein, da bisher (aufgrund fehlender „zuverlässiger“ kinetischer Daten) diese Prozesse in keinem numerischen Modell der atmosphärischen Flüssigphasenchemie berücksichtigt werden. Anastasio u. a. (1997) berechneten H_2O_2 -Bildungsraten von $3\text{--}8 \mu\text{mol h}^{-1}$ in der Flüssigphase bei Anwesenheit von $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ Chromophoren (methoxysubstituierte Aldehyde und Ketone). Als wichtigste Quelle von Oxidantien in der Tropfenphase wurde bisher der Übergang von O_3 , OH , HO_2 und H_2O_2 aus der Gas- in die Flüssigphase angenommen (Abb. 4.15).

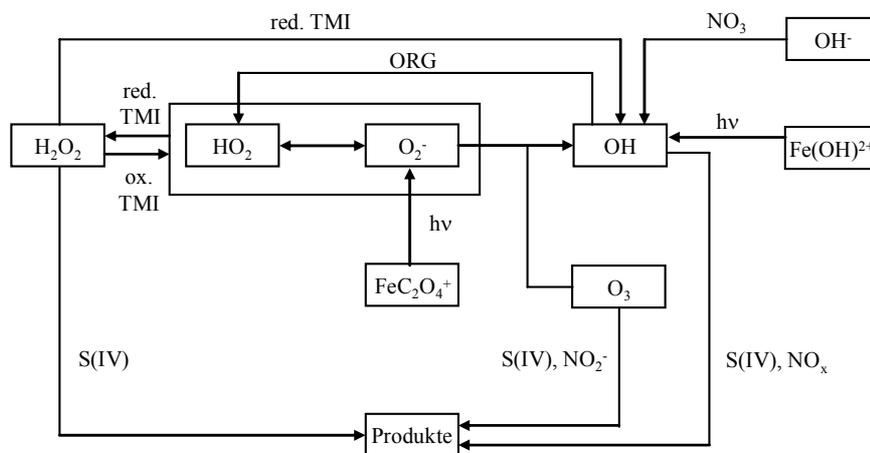


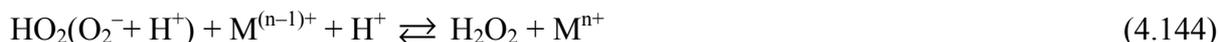
Abb. 4.15 Schema der Oxidantienchemie in der atmosphärischen Flüssigphase

Die gelösten Peroxide verhalten sich als schwache Säuren (vgl. Tab. 4.6 und 4.7), wobei die H_2O_2 -Protolyse für atmosphärisches Wasser nicht relevant ist ($\text{pH} > 10$ wäre erforderlich). Die Protolyse von HO_2 ist dagegen von großer Bedeutung ($\text{p}K = 4,7$), da beide Spezies unterschiedliche chemische Reaktionen eingehen und damit die Oxidantienchemie in wesentlichen Teilen pH-abhängig macht:



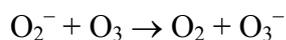
Aus Abb. 4.15 geht hervor, dass die Oxidantien in der Flüssigphase durch gekoppelte Bildungs- und Abbauprozesse miteinander verknüpft sind. Von besonderer Bedeutung ist die

Anwesenheit von S(IV), da O_3 , OH und H_2O_2 durch die Umwandlung $S^{IV} \rightarrow S^{VI}$ verbraucht werden (s. nächstes Kapitel). Die SO_2 -Konzentration in der Gasphase und der pH-Wert der Tropfenphase bestimmen somit das atmosphärische Oxidationspotential im Multiphasensystem (z.B. in einer Wolke), s. Kap. 4.4.3. In einer S(IV)-limitierten Flüssigphase (etwa < 1 ppb SO_2) dominieren folgende Reaktionen:



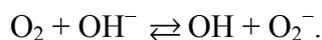
Im Ergebnis dieser Reaktionen existiert eine vom Redoxpotential abhängige Relation zwischen HO_2/O_2^- und H_2O_2 , wobei mit Zunahme des Oxidationspotentials eine H_2O_2 -Bildung dominiert. Reaktion (4.142) verläuft analog zum Mechanismus der Gasphasenchemie über eine H-Abstraktion, nachfolgende O_2 -Adduktbildung und schließlich HO_2 -Bildung. Nicht in jedem Fall sind die organischen Produkte bekannt. Vom Gesichtspunkt der Modellierung aus spielte dieser Prozess bisher nur als OH-Senke und HO_2 -Quelle eine Rolle, allerdings gewinnt die organische Flüssigphasenchemie zunehmend auch aus toxikologischen Gesichtspunkten an Bedeutung. Es wird davon ausgegangen, dass Aldehyde zu Alkansäuren und diese zu unbekanntem Produkten umgewandelt werden.

Gl. (4.143) stellt eine Folge von Elementarreaktionen dar



und wird als eine wichtige O_3 -Senke betrachtet (Lelieveld und Crutzen, 1990). Diese Reaktion verläuft signifikant nur bei $pH \geq 7$ und niedrigen S(IV)-Konzentrationen (Möller und Mauersberger, 1992).

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

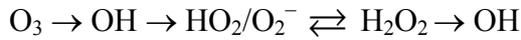


Die Bildung von H_2O_2 über die zur Gasphase analoge Rkt. (4.146) kann bei Anwesenheit von TMI (welche immer vorausgesetzt werden darf) im Vergleich zu Rkt. (4.144) vernachlässigt werden. Der H_2O_2 -Abbau nach der Fenton-Reaktion (4.145) – neben Fe verläuft diese Reaktion auch mit Mn und Cu – ist vergleichsweise langsam, so dass die atmosphärische Flüssigphase eher eine Tendenz zur Akkumulation von H_2O_2 aufweist. Jedoch kann Fe(II) die „scheinbare“ Ausbeute an H_2O_2 infolge der Fenton-Reaktion stark senken (Weinstein-Lloyd und Schwartz, 1992).

Es ist anzunehmen, dass organische Radikale (RO, RO_2) und Peroxide (ROOH) ebenfalls von Bedeutung sind, obgleich – außer für die S(IV)-Oxidation – bisher wenig über deren Flüssigphasenchemie bekannt ist. Der große Unterschied zur Gasphase besteht darin, dass die Flüssigphase – trotz einer vom Prinzip vergleichbaren Chemie (s. Abb. 4.15) – keine Quelle von Ozon ist. Die nachgewiesene Photolyse von Nitrat



ist zu langsam ($j \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), um in der Flüssigphase im Vergleich zum O_3 -Gastransfer Berücksichtigung zu finden. So läuft die Kette



ab, wobei zusätzlich zum gas-flüssig-Transfer die OH- und HO_2 -Flüssigphasenbildung aus photolytischen Reaktionen berücksichtigt werden muss.

Unter S(IV)-limitierten Verhältnissen, d.h. abnehmender SO_2 -Gasphasenkonzentration (maritime Atmosphäre und infolge der Rauchgasentschwefelung auch zunehmend in kontinentalen Regionen) dürfte die H_2O_2 -Bildung über die Flüssigphase nach dem in Abb. 4.15 dargestellten Schema von größerer Bedeutung sein als die (relativ langsame) Gasphasenbildung nach $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Zwischen der Gas- und Flüssigphasenoxidantienchemie besteht eine gewisse Analogie, insbesondere in der Rolle der VOC als $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$ -Überträger, wobei jedoch als wesentliche Reaktionspartner in der Gasphase NO_x und in der Flüssigphase S(IV) und TMI auftreten (Abb. 4.16).

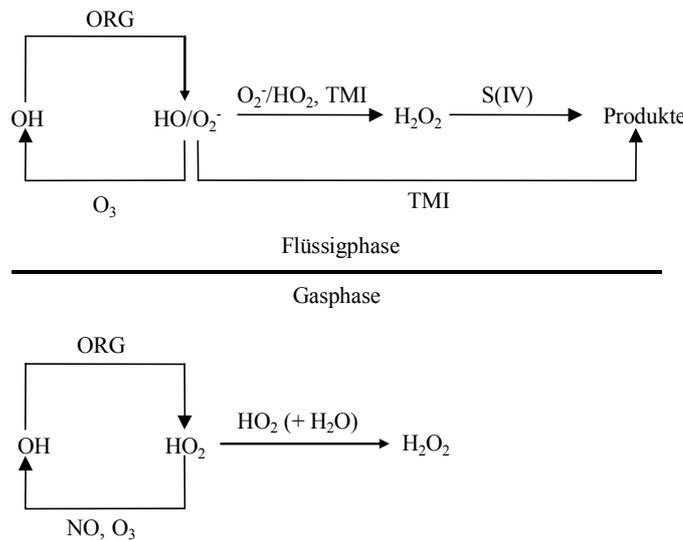


Abb. 4.16 Vergleich der Oxidantienchemie zwischen Gas- und Flüssigphase

Die Bildung von H_2O_2 nach obigem Reaktionsschema (Rkt. 4.132, 4.133 und 4.144) als Ergebnis der Photolyse von Fe-Oxalat wurde von Zuo und Hoigné (1992) nachgewiesen. Offen bleibt die Frage nach der Herkunft von Oxalsäure $(\text{COOH})_2$ in der Atmosphäre. Sie gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren und findet sich in der Natur auch als Salz (Beyer, 1966), so dass eine primäre natürliche Emission möglich ist. Nicht unwahrscheinlich ist auch die Bildung durch Gasphasenoxidation der entsprechenden C_2 -Vorläufer (Glyoxal, das wiederum aus Ethan und Ethanal gebildet wird).

Der Fluss von H_2O_2 in den Tropfen erhöht sich stark infolge der Reaktion $\text{S(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2$ mit steigender SO_2 -Gasphasenkonzentration (s. nächstes Kapitel). Umgekehrt sinkt die Rate des SO_2 -Transfers mit zunehmender SO_2 -Konzentration infolge Selbstinhibition durch abnehmenden pH-Wert und kleiner werdendes H_{eff} , vgl. Tab. 3.5. Diese Beispiele zeigen, wie stark die atmosphärische SO_2 -Konzentration das atmosphärische Oxidationspotential (hier als Konzentration von O_3 und H_2O_2 aufgefasst) beeinflusst – dieser Zusammenhang wurde bisher ungenügend untersucht.

Neben den bereits genannten Reaktionen von S(IV) mit O₃, OH und H₂O₂ (s. nächstes Kapitel) tritt noch ein Verbrauch an Oxidantien durch die Oxidation von NO₂ und N^{III} auf (s. Kap. 4.3.4). Schließlich kann das O₂⁻-Radikal durch TMI zum O₂ umgewandelt werden



allerdings hat dieser Reaktionspfad nur einen Anteil von 1-10% (Möller und Mauersberger, 1992) im Vergleich H₂O₂-Bildung nach Reaktion (4.144). Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass als einzige bedeutende Oxidantien Senke die S(IV)-Oxidation auftritt. Bei Abwesenheit von SO₂ dürfte die Flüssigphase daher eine Quelle von Oxidantien (HO₂/O₂⁻ und H₂O₂) sein. Die atmosphärische Flüssigphase ist dagegen eine indirekte (sehr effektive) Senke gasförmiger Oxidantien durch Auswaschen von NO_y-Verbindungen, in denen O₃ und OH „gespeichert“ sind.

Abb. 4.17 fasst alle sich vom Wasser und Sauerstoff ableitenden dargestellten Komponenten und Reaktionen in einen Reduktion-Oxidationsschema zusammen; Die verschiedenen Sauerstoffionen sind teilweise nicht existent in wässriger Lösungen, d.h. sie werden sofort umgesetzt, wenn sie mittels stabiler Substanzen in die Flüssigphase gebracht oder dort als Zwischenprodukt gebildet werden: Oxid-Ion O²⁻, Peroxid-Ion O₂²⁻ und Ozonid O₃⁻. Hingegen ist das Hyperoxid-Ion O₂⁻ stabil. Die Einelektronentransferreaktionen werden durch vorhandene Oxidations- oder Reduktionsmittel realisiert: dazu gehören ein Teil der H_xO_y-Spezies selbst wie O₂⁻, OH und OH⁻ sowie Übergangsmetallionen als auch andere Radikale.

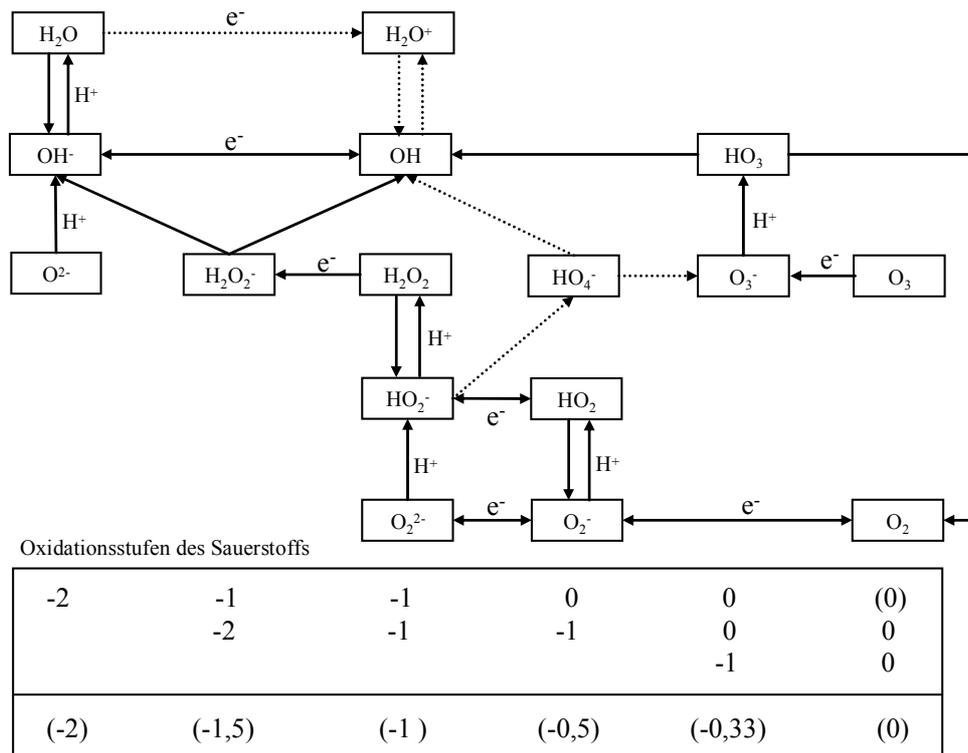


Abb. 4.17 Chemisches Umwandlungsschema (Redoxschema) zwischen O_xH_y-Verbindungen in wässriger Phase;> hypothetische Umwandlungen

4.3.3 Flüssigphasenchemie von S(IV)³⁶

Die Löslichkeit von SO₂ hängt stark vom pH ab (vgl. Abb. 2.12). Da der Gesamtumsatz S^{IV} → S^{VI} in der Atmosphäre vom SO₂-Fluss in den Tropfen abhängt, spielt eine Abpufferung der Hydrometeore durch Ammoniak (NH₃) eine große Rolle (Möller und Schieferdecker, 1985). Lange Zeit hat man auf der Basis einer von Junge und Ryan (1958) in diesem Zusammenhang gemachten Feststellung dem NH₃ eine „katalytische“ Rolle bei der SO₂-Oxidation beigemessen. Heute weiß man, dass der pH sowohl die Sorption des gasförmigen SO₂ als auch die Kinetik der S(IV)-Oxidation in der Flüssigphase bestimmt. Wichtigste S(IV)-Komponente in wässriger Lösung ist das Hydrogensulfit:



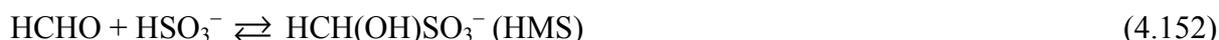
Die zweite Protolysestufe unter Bildung von Sulfit SO₃²⁻ (pK = 7,2) kann zumeist vernachlässigt werden, da atmosphärisches Wasser überwiegend einen pH ≤ 6 besitzt. Die freie schweflige Säure (H₂SO₃) existiert nicht (Cotton und Wilkinson, 1967), so dass (in Analogie zur „Kohlensäure“) von hydratisiertem SO₂ gesprochen werden sollte. Das bereits öfter verwendete Symbol S(IV) stellt die Summe aller (mit Ausnahme von α-Hydroxymethylsulfonat (HMS)) in der Oxidationsstufe S⁴⁺ in Lösung existierenden Spezies dar:

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]. \quad (4.150)$$

Sulfite bilden in wässriger Phase mit Aldehyden Addukte, die Hydroxyalkylsulfonate. Wichtigstes Produkt ist das α-Hydroxymethylsulfonat (HMS). Die Addukte sind von besonderer Bedeutung, da sie weder durch O₃ noch H₂O₂ oxidiert werden und damit ein stabiles S⁴⁺-Reservoir in der Atmosphäre darstellen. Formaldehyd (eine in der Atmosphäre ubiquitäre Substanz als Abbauprodukt von VOC als auch durch anthropogene Quellen emittiert) bildet in wässriger Lösung ein Hydrat:



Nur das freie Formaldehyd (Warneck, 1989) reagiert mit HSO₃⁻ und SO₃²⁻:



Ähnliche Bildungswege sind für Benzaldehyd, Methylglyoxal und Hydroxy-Azetaldehyd beschrieben worden (Olson und Hoffmann, 1989). HMS ist das Anion der sehr starken Hydroxymethylsulfonsäure (HMSA), die als vollständig protolysiert angenommen wird (Munger u. a., 1984); die zweite Protolysestufe (HCH(O)⁻SO₃⁻) ist die einer sehr schwachen Säure (pK ~ 10; Sørensen und Anderson, 1970). HMS zerfällt wieder langsam in die Ausgangsprodukte

³⁶ Auf mögliche Flüssigphasenreaktionen von reduzierten S-Verbindungen wird in diesem Buch nicht explizit eingegangen. Die Löslichkeit von H₂S ist gering und es wird schnell in der Gasphase oxidiert (vgl. Kap. 4.1.8). Eine H₂S-Flüssigphasenoxidation zum Sulfat wurde beschrieben (Chen und Morris 1972). Andere reduzierte S-Verbindungen sind praktisch unlöslich. Die Oxidation von DMSO und DMSO₂ zu MSA wurde von Brimblecombe und Shooter (1987) beschrieben. MSA wurde auch im Regenwasser gefunden (Ayers u.a 1986).



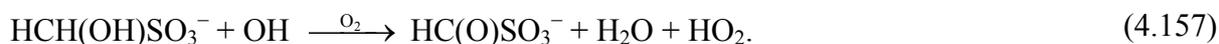
($k_{4.154} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; s. Möller und Mauersberger, 1995), so dass die Gln. (4.152), (4.153) und (4.154) manchmal als Gleichgewicht geschrieben werden ($K_{4.152/4.154} = 6,6 \cdot 10^9$). Oftmals wird das Gleichgewicht der Hydrat-Bildung (4.151) mit einbezogen (Deister u. a., 1986):



Im alkalischen Medium wird HMS zersetzt nach

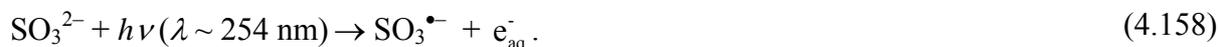


($k_{4.156} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Als einziger Oxidationsmechanismus wird die Reaktion mit OH beschrieben (Buxton u. a., 1991), wobei dieser Reaktionsweg nicht als Quelle von Sulfat, sondern lediglich als Senke von OH betrachtet wird:



Von allen drei Senkenreaktionen des HMS (Zerfall, alkalische Zersetzung und OH-Oxidation) wird nur Reaktion (4.154) als signifikant eingeschätzt (Möller und Mauersberger, 1995); für die Raten pseudo-erster-Ordnung ergeben sich um mehrere Größenordnungen kleinere Werte im Vergleich zu $k_{4.154}$ ($7,7 \cdot 10^{-3}$): $k_{4.156} \sim 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und $k_{4.157}^* \sim 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Eine Möglichkeit der photochemischen Initiierung des weiter unten beschriebenen Radikalkettenmechanismus haben Deister und Warneck (1990) vorgeschlagen (man beachte jedoch die in der Troposphäre³⁷ nicht auftretende kurzwellige Strahlung!):



Das hydratisierte Elektron reagiert bei Anwesenheit von Sauerstoff sofort zum O_2^- (Rkt. 4.134) weiter und das Sulfit-Radikal entsprechend dem in Abb. 4.19 dargestellten Schema.

Die Oxidation von S(IV) kann in folgende Mechanismen unterteilt werden: Oxidation durch:

- H_2O_2 und ROOH ,
- O_3 ,
- O_2 unter Teilnahme von Übergangsmetallionen als Katalysatoren,
- Radikale (OH, NO_3 u. a.) sowie durch
- andere Oxidantien (HNO_4 , HOCl).

Die autokatalytische Oxidation in wässriger Phase spielt in der Atmosphäre keine Rolle, da immer Oxidantien oder TMI als Katalysatoren vorhanden sind. Im Folgenden werden die einzelnen Mechanismen zusammenfassend dargestellt (für weitergehende Einzelheiten wird auf Spezialliteratur verwiesen, z.B. Warneck, 1996). Die große Bedeutung der SO_2 - bzw. S(IV)-Oxidation in der Atmosphäre hängt mit zwei Phänomenen zusammen:

- a) Durch die Oxidation wird freie Azidität (H^+) gebildet. Die in den 1970er Jahren begonnene Periode des „sauren Regens“ wurde in erster Linie im Zusammenhang mit der Emission und atmosphärischen Oxidation von SO_2 gesehen (Oden, 1976).

³⁷ Diese Reaktion könnte an polaren stratosphärischen Wolken (PSC) von Bedeutung sein.

- b) Das durch die SO₂-Oxidation gebildete Sulfat bildet die wichtigste Komponente des sub-µm-Aerosols in der Atmosphäre und wird seit Beginn der 1990er Jahre als Hauptanteil des „negativen Klimaantriebs“, d.h. Abkühlung der Atmosphäre und „Maskierung“ des Treibhauseffektes betrachtet (Heintzenberg und Charlson, 1995).

Trotz eines weitgehenden Verständnisses aller wichtigen Gas- und Flüssigphasenprozesse wird die atmosphärische Sulfatbildung in globalen Chemie-Transport-Modellen (CTM) immer noch zu ungenau beschrieben, da nach allgemeiner Akzeptanz (Langner und Rodhe, 1991; Möller, 1995a) etwa 80-90% der troposphärischen Sulfatbildung über die Wolkenwasserphase abläuft und diese Multiphasenprozesse noch nicht hinreichend explizit in CTM beschrieben werden können. Deshalb werden oftmals viel zu ungenaue Konversionsraten für S^{IV} → S^{VI} genutzt (z.B. global 0,5 in Klimamodellen, d.h. es wird pauschal angenommen, dass 50% des emittierten SO₂ partikuläres Sulfat bilden). Eine Betrachtung der Sulfatbildung und Bewertung der einzelnen Reaktionswege aus Sicht der Multiphasenchemie wird in Kap. 4.4.5 vorgestellt. Nachfolgend werden die wichtigsten Flüssigphasenmechanismen beschrieben.

4.3.3.1 S(IV)-Oxidation durch H₂O₂ und organische Peroxide (ROOH)

Die Oxidation von S(IV) durch H₂O₂ und organische Peroxide (ROOH) wurde zuerst von Hoffmann und Edward (1975) untersucht und in ihrer Bedeutung für die Atmosphäre von Penkett u. a. (1979) erkannt. Viele weitere Studien (Tab. 4.8) haben im Wesentlichen die Kinetik bestätigt, die nach folgendem Gesetz abläuft:

$$-(d[S(IV)]/dt)_{\text{aq}} = (d[S(VI)]/dt)_{\text{aq}} = R = k_{4.159} [H^+][HSO_3^-][H_2O_2]. \quad (4.159)$$

Es wird folgender Mechanismus mit einem schnellen Vor-Gleichgewicht und einer geschwindigkeitsbestimmenden sauren Hydrolyse von HSO₄⁻ (Peroxomonosulfit³⁸, dabei handelt es sich um die Struktur HO-S(O)-O-O, – nicht mit Hydrogensulfat verwechseln!) angenommen (Drexler u.a., 1991; Lagrange u.a., 1993):



Möller und Mauersberger (1995) empfehlen $k_{4.159} = (5,3 \pm 2,7) \cdot 10^7 \text{ L}^{-2} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Chandler u. a. (1988) fanden bei Feldexperimenten am Great Dun Fell (Schottland) einen wesentlich höheren Wert $k_{4.159} = (3,4 \pm 1,4) \cdot 10^8 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem frühesten aus Laborexperimenten³⁹ bekannten Wert von Hoffman und Edwards (1975), vgl. Tab. 4.8. Möller (2010) hat einen neuen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



³⁸ Die Existenz von Peroxomonosulfit oder peroxomonoschwefeliger Säure (*peroxomonosulphurous acid*) wird in keinem chemischen Standardwerk beschrieben.

³⁹ Die Unterschiede zwischen den k-Werten beruhen nicht auf statistischen Streuungen (man kann also keinen physikalisch sinnvollen Mittelwert aus den publizierten Werten bilden) sondern auf unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, die nicht immer im Einzelnen dokumentiert sind. Gemessen wird stets ein „Brutto“-k-Wert!

Das OH-Radikal reagiert nachfolgend entspr. Rkt. (4.167) weiter mit dem Sulfit im Sinne einer „Kettenreaktion“.

Die Geschwindigkeit der Oxidation von S(IV) durch organische Peroxide (ROOH) liegt in der gleichen Größenordnung wie die mit H₂O₂. Infolge der im Allgemeinen wesentlich geringeren atmosphärischen Konzentration von ROOH (etwa 1/10 der von H₂O₂) ist deren Beitrag zur Sulfatbildung dennoch gering (etwa 5%).

Tab. 4.8 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion HSO₃⁻ + H₂O₂

Autor	k in 10 ⁷ L ² mol ⁻² s ⁻¹
Hoffman und Edwards (1975)	35,0
Penkett u. a. (1979)	2,6
Martin und Damschen (1981)	4,7
McArdle und Hoffmann (1983)	2,4
Kunen u. a. (1983)	8,0
Lee u. a. (1986)	9,5

Die die Flüssigphasenoxidation von S(IV) nach (4.159) ist vom pH (vgl. Abb. 4.18) infolge des säurekatalysierten zweiten Schrittes (4.161) abhängig. Die Oxidation in der Wolke (also bezogen auf die Luft als ganzes System) ist jedoch pH-unabhängig, da die pH-abhängige SO₂-Sorptions berücksichtigt werden muss (effektive Henry-Konstante)

$$[\text{HSO}_3^-] = K_a H_{\text{SO}_2} p(\text{SO}_2) [\text{H}^+]^{-1} \text{ mit } K_a = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2\text{-aq}]}$$

und sich beide pH-Abhängigkeiten gegenseitig aufheben. Für den auf das Luftvolumen bezogenen chemischen Umsatz ergibt sich durch Kombination der Gln. (4.159) und (2.301)

$$-\left(\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt}\right)_{\text{Luft}} = k_{aq} \cdot RT \cdot \text{LWC} \cdot H_{\text{H}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2\text{O}_2} H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} K_a = k_{\text{Luft}} [\text{SO}_2] \quad (4.162)$$

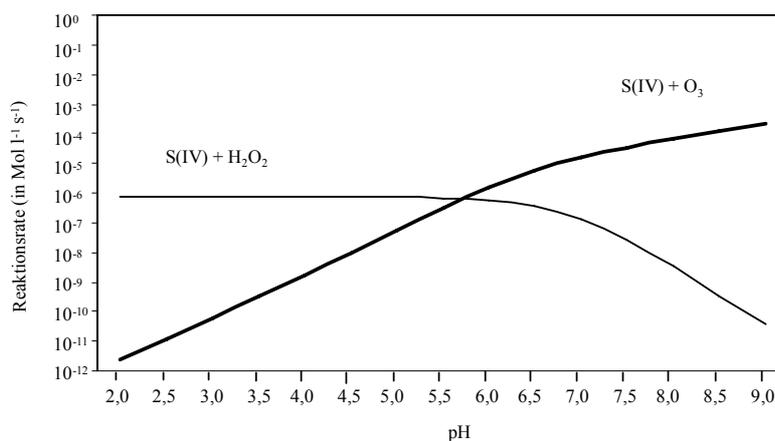


Abb. 4.18 Abhängigkeit der Reaktionsraten der S(IV)-Oxidation durch H₂O₂ und O₃ vom pH-Wert

Werden die bekannten⁴⁰ Werte in Gl. (4.162) eingesetzt und $LWC = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ sowie 1 ppb für $p(\text{H}_2\text{O}_2)$ angesetzt, folgt $(d[\text{S(VI)}]/dt)_{\text{Luft}} \sim 3,4 \cdot 10^{-4} p(\text{SO}_2)$, d.h. $k_{\text{Luft}} \sim 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und somit $\tau \sim 0,8 \text{ h}$. Bei 5 ppb SO_2 kann die Sulfatbildung 8 ppb h^{-1} in einer Wolke betragen. Das ist eine 100-fach höhere Rate im Vergleich zur maximal möglichen homogenen Gasphasenoxidation nach $\text{SO}_2 + \text{OH}$ an einem Sommertag. Unter Berücksichtigung des vertikalen Volumenanteils von Wolken (etwa 25%) an der planetaren Grenzschicht und eines „mittleren“ LWC-Gehalts (Zeitanteil Wolken pro Jahr von etwa 30%) reduziert sich die mittlere Sulfatbildung durch H_2O_2 im Jahr auf $0,6 \text{ ppb h}^{-1}$. Damit wird aber auch deutlich, dass der „Fehler“ von k_{aq} für die Abschätzung des volumenbezogenen Umsatzes in der Atmosphäre unbedeutend ist, da die wolkenstatistischen Parameter bestimmend sind (vgl. auch Kap. 4.4.5).

4.3.3.2 S(IV)-Oxidation durch O_3

Auch die S(IV)-Oxidation durch O_3 wurde in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht, zum großen Teil von den gleichen Forschergruppen, welche sich auch mit der Oxidation durch H_2O_2 beschäftigten. Die Bedeutung dieser Reaktion liegt vor allem darin, dass

- sie eine der wenigen (neben der – allerdings bedeutenderen – NO_y -Deposition) effektiven Senken für O_3 ist (Lelieveld und Crutzen, 1990) und
- die Konzentration von O_3 stets um wenigstens eine Größenordnung höher ist als die von H_2O_2 und daher praktisch keine Oxidantienlimitierung auftritt.

Bis jetzt ist nicht klar, nach welchem Mechanismus diese Oxidation abläuft (Möller und Mauersberger, 1995; Warneck, 1996). Alle Autoren (Tab. 4.9 und 4.10) finden eine Beschleunigung der Sulfatbildung mit steigendem pH (s. Abb. 4.18). Die eine Gruppe von Autoren („nukleophile Reaktionstheorie“) erklärt dieses Verhalten mit SO_3^{2-} als reaktivste Spezies während die andere Gruppe („Radikalthetheorie“) die pH-Abhängigkeit durch die im alkalischen Medium erfolgende Umsetzung des O_3 zu Radikalen, welche dann mit S(IV) reagieren, erklärt.

Für die nukleophile Reaktion des O_3 werden alle S(IV)-Spezies als reaktiv angesehen (direkte O-Übertragung); als allgemeines Geschwindigkeitsgesetz kann formuliert werden:

$$-(d[\text{S(IV)}]/dt)_{\text{aq}} = R_1 = (k_0[\text{SO}_2]_{\text{aq}} + k_1[\text{HSO}_3^-]_{\text{aq}} + k_2[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{aq}}) [\text{O}_3]_{\text{aq}} \quad (4.163)$$

Tab. 4.9 Kinetische Konstanten (in $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) basierend auf der nukleophilen Reaktionstheorie

Autor	$10^4 k_0$	$10^5 k_1$	$10^9 k_2$
Erickson u. a. (1977)	0	3,1	2,2
Hoigné u. a. (1985)	2,2	3,2	1,0
Hoffmann (1986)	2,4	3,7	1,5

Das Geschwindigkeitsgesetz (4.163) kann unter Verwendung der Protolysegleichgewichte umgeformt werden zu (4.164) und kann für $\text{pH} > 3$ weiter vereinfacht werden zu (4.165):

⁴⁰ Beispielsweise beträgt der Mittelwert des LWC für die Periode Mai bis Oktober 1998 am Brocken $327 \pm 205 \text{ mg m}^{-3}$, basierend auf 10-Minuten-Mittelwerten. Die 10-Minuten-Mittelwerte haben einen Variationsbereich (min-max) von 10 bis 1370 mg m^{-3} .

$$R_1 = \frac{k_0 [\text{H}^+]^{-1/2} + k_1 K_a [\text{H}^+] + K_a K_b}{[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] + K_a K_b} [\text{S(IV)}][\text{O}_3] \quad (4.164)$$

$$R_1 \sim (k_1 + k_2 K_b [\text{H}^+]^{-1}) [\text{S(IV)}][\text{O}_3]; \quad (4.165)$$

K_a und K_b sind die Konstanten der ersten ($\text{SO}_2\text{-aq}$) bzw. zweiten Protolysestufe (HSO_3^-). Dieser Ausdruck (4.165) ist identisch beispielsweise mit dem Geschwindigkeitsgesetz von Maahs (1983), welcher jedoch einen radikalischen Mechanismus annimmt (s. weiter unten).

Der Radikalmechanismus geht zunächst von der alkalischen Ozonzersetzung (Staelin u. a., 1984) sowie von einem Elektronenübergang vom S(IV) zum OH-Radikal aus, vgl. auch Reaktionsschema (4.173):



Das Sulfit-Radikal addiert Sauerstoff (vgl. die Bildung von RO_2 aus R und O_2) und bildet dabei das Peroxomonosulfat-Radikal:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird der Radikalkettenfortpflanzungsprozess



angesehen, wobei das Sulfit-Radikal regeneriert und das Peroxomonosulfat gebildet werden; letzteres zerfällt zum Sulfat als Endprodukt. Als Geschwindigkeitsgesetz wird die folgende allgemeine Form angenommen (im Detail gibt es Unterschiede bei verschiedenen Autoren, die sich jedoch quantitativ kaum bemerkbar machen); s.a. Tab. 4.10:

$$R_2 = k [\text{H}^+]^{-1/2} [\text{S(IV)}][\text{O}_3], \quad (4.170)$$

Tab. 4.10 Kinetische Konstanten (in $\text{L}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$) basierend auf der Radikaltheorie

Autor	$10^{-4} k$
Penkett u. a. (1979)	1,45
Maahs (1983)	1,4...3,5
Martin (1984)	1,9
Nahir und Dawson (1987)	1,23
Lagrange u. a. (1992)	2,99
Botha u. a. (1994)	1,27

Aus den verschiedenen Ansätzen für die Rate (4.165) und (4.170) folgen für die Geschwindigkeitskonstanten die Ausdrücke

$${}^1k = k_1 + k_2 K_b [\text{H}^+]^{-1}$$

$${}^2k = k [\text{H}^+]^{-1/2},$$

welche sich quantitativ bezüglich des Umsatzes kaum unterscheiden (Tab. 4.11).

Tab. 4.11 Vergleich der pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten für den nukleophilen Mechanismus (1k) und Radikalmechanismus (2k) in Abhängigkeit vom pH

k in $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH = 3	pH = 4	pH = 5
1k	$4,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$
2k	$6,0 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	$0,6 \cdot 10^7$

Botha u. a. (1994) leiteten folgendes Geschwindigkeitsgesetz der S(IV)-Oxidation durch O_3 experimentell ab:

$$R_{\text{O}_3} = (k_a \alpha_0 + k_b \alpha_1 + k_c \alpha_2) [\text{H}^+]^{-1/2} [\text{S(IV)}]_{\text{total}} [\text{O}_3].$$

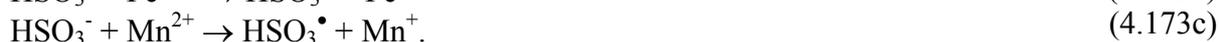
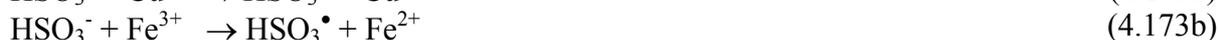
α_0 , α_1 und α_2 bezeichnen die Fraktionen des S(IV), welche als $\text{SO}_2\text{-aq}$, HSO_3^- und SO_3^{2-} vorliegen; für die k -Werte wird angegeben (in $\text{L}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{s}^{-1}$): $k_a = 9,42 \cdot 10^3$, $k_b = 1,27 \cdot 10^4$ und $k_c = 1,74 \cdot 10^5$. Botha u. a. (1994) zeigten, dass das von Penkett u. a. (1979) abgeleitete Gesetz den Gesamttrend gut beschreibt, wohingegen das Geschwindigkeitsgesetz von Hoigné u. a. (1985) das detaillierte kinetische Verhalten besser beschreibt. Die von Botha u. a. (1994) abgeleitete Gleichung (4.169) ist deshalb eine Kombination beider genannten Geschwindigkeitsgesetze.

4.3.3.3 S(IV)-Oxidation durch Radikale (OH , NO_3) und TMI

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass wahrscheinlich Radikale, insbesondere die Bildung des HSO_3^- oder SO_3^- -Radikals, als Startphase der S(IV)-Oxidation eine wichtige Funktion bei der Sulfatbildung durch Ozon haben. Die entscheidende Initialphase ist ein Elektronentransfer vom Sulfit zum OH-Radikal nach Rkt. (4.167); analog ist es für das Nitrat- und Chlor-Radikal (sowie weitere hier nicht aufgeführte Radikale)



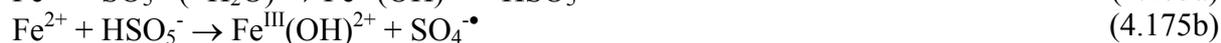
Verschiedene Übergangsmetallionen (TMI) übernehmen dieselbe Funktion des Elektronenübergangs:



Die reduzierte Form der TMI kann wieder in die oxidierte Form durch Oxidantien (HO_2 , H_2O_2 , s. Rkt. 4.144 und 4.136) aber auch TMI-TMI-Redoxreaktionen, beispielsweise



zurückgeführt werden. Aber auch die bei der S(IV)-Oxidation gebildeten Zwischenprodukte (vgl. Abb. 4.18) können reduzierte TMI oxidieren und dabei zu einer Radikalkettenreaktion führen, als dessen Ergebnis schließlich Sulfat entsteht:



Die TMI bilden vor allem auch im Zusammenhang mit Oxidantien Redoxzyklen (Behra und Sigg, 1990). Die Geschwindigkeitskonstanten der Initialreaktionen (4.173) sind in einem weiten Bereich bestimmt worden und es existieren verschiedene kinetische Ausdrücke (z.B. Grgic u. a., 1998; Brandt und van Eldik, 1995; Warneck und Ziajka, 1995; Clarke und Radojevic, 1987), so dass eine grosse Unsicherheit bei der Quantifizierung dieses Teilschrittes der Sulfatbildung besteht. Zumeist wird von *TMI-katalysierter Autoxidation* gesprochen (in Kap. 4.3.2 wurde die spontane Radikalbildung in wässrigen Systemen als Auslöser einer Autoxidation bezeichnet). Im Vergleich mit den über O_3 und H_2O_2 verlaufenden S(IV)-Oxidation (Tab. 4.12) können TMI als Auslöser der S(IV)-Oxidation mit Sicherheit vernachlässigt werden.

Tab. 4.12 Vergleich verschiedener S(IV)-Oxidationspfade in einer stratiformen Wolke als mittlere Rate R (in pp h^{-1}) über 1 h bei 298 K und $\text{LWC} = 3 \cdot 10^{-7}$ sowie in % des Gesamtumsatzes (Werte in Klammern), nach Möller (1995)

Mechanismus	Sommertag		Sommernacht		Wintertag		Winternacht	
	R	%	R	%	R	%	R	%
H_2O_2	1,41	99,6	0,074	87,3	0,031	26,7	0,015	34,7
O_3	0,004	0,3	0,002	2,2	0,077	65,5	0,011	24,1
$\text{OH}^{\text{a}}/\text{NO}_3^{\text{b}}$	0,001	0,1	0,009	10,5	0,009	7,8	0,018	41,2
gesamt	1,42	100	0,085	100	0,12	100	0,045	100

^a Tag

^b Nacht

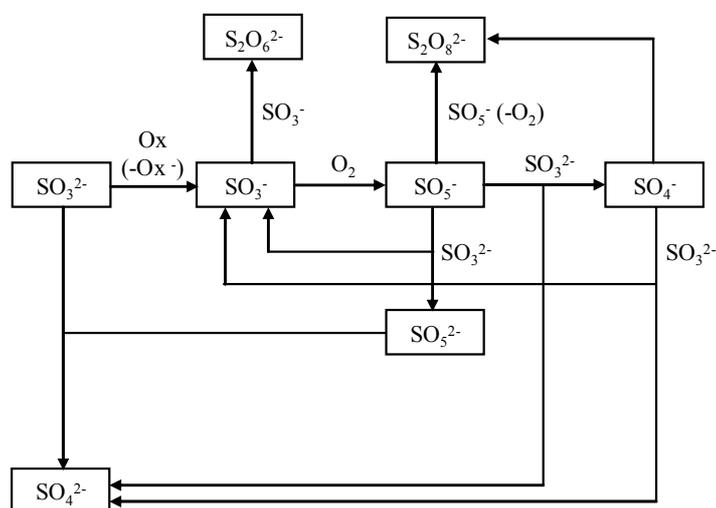


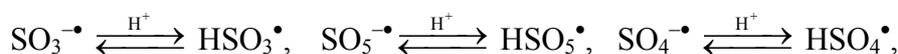
Abb. 4.19 Schema der radikalischen S(IV)-Oxidation, vereinfacht auf die Hauptwege. Ox = OH, NO₃, Cl, Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺; Ox⁻ = OH⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Fe²⁺, Cu⁺, Mn⁺

Für den Umsatz (Sulfatbildung) ist neben der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit (die sich bei den verschiedenen Radikalmechanismen kaum unterscheidet) vor allem die Radikalkonzentration entscheidend. In Kap. 4.1.6 wurde ausgeführt, dass OH als „Tag-“ und NO₃ als

„Nacht-Spezies“ angesehen werden kann. Der Beitrag zum Gesamtumsatz kann dabei unter Umständen (Tab. 4.12) signifikant sein. Nachfolgende Tabelle fasst die Bezeichnungen einiger Schwefelspezies zusammen, die im radikalischen Oxidationsmechanismus von S(IV) auftreten:

Ion	Radikal	Bezeichnung	Säure	Bezeichnung
HSO_3^-	HSO_3^\bullet	Hydrogensulfit		
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{\bullet-}$	Sulfit	H_2SO_3	schweflige Säure
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	-	Dithionat	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Dithionsäure
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	-	Disulfat	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Dischwefelsäure
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-	Peroxosulfat	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Peroxoschwefelsäure
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HSO}_4^\bullet/\text{SO}_4^{\bullet-}$	Sulfat	H_2SO_4	Schwefelsäure
$\text{HSO}_5^-/\text{SO}_5^{2-}$	$\text{HSO}_5^\bullet/\text{SO}_5^{\bullet-}$	Peroxomonosulfat	H_2SO_5	Peroxomonoschwefelsäure

Entscheidende Zwischenprodukte sind das Sulfit-Radikal ($\text{SO}_3^{\bullet-}$), Sulfat-Radikal ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) und das Peroxomonosulfat-Radikal ($\text{SO}_5^{\bullet-}$). Diese radikalischen Ionen bilden protolytische Gleichgewichte:



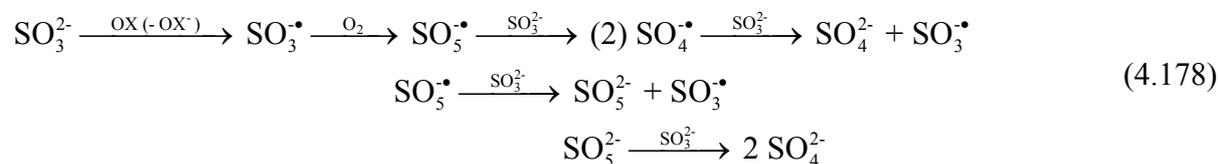
wobei angenommen werden kann, dass sich die protonierte Form als sehr starke Säure in wässriger Phase verhält und daher vollständig dissoziiert ist. Nach dem Kettenstart (4.167) und (4.168) erfolgt die Propagationsphase durch Bildung des Peroxomonosulfat-Radikals aus dem Sulfit-Radikal, welches dann verschiedene Reaktionswege einschlagen kann (Abb. 4.19). Eine zentrale Rolle stellt dabei das Sulfat-Radikal dar. Ein Kettenabbruch kann nach Warneck (1996) durch Radikal-Radikal-Reaktionen unter Bildung von Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) und Dithionat ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) erfolgen. Möller und Mauersberger (1995) halten diese Reaktionen für vernachlässigbar im Vergleich zu Radikal-Nichtradikal-Reaktionen. Wahrscheinlicher ist ein Kettenabbruch durch Radikalfänger, z.B. organische Substanzen und insbesondere reduzierte TMI (vgl. Rkt. 4.175) nach



Diese Reaktionen vom Typ (4.176) sind auch als „Konkurrenz“ zu den Reaktionen TMI+OX (OX = OH, O_2^-) zu betrachten (vgl. Kap. 4.3.1). Dithionat, Disulfat ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, wird langsam zu Sulfat hydrolysiert) und Peroxomonosulfat wurden bisher nicht in Hydrometeoriten analytisch nachgewiesen. Man kann davon ausgehen, dass sie zwischen Sulfit und Sulfat lediglich (wenn überhaupt) ein Zwischenprodukt darstellen. Die S-Radikale gehen weitere Reaktionen ein (s. z.B. Übersichtsarbeit von Brandt und Eldik, 1995), deren atmosphärische Signifikanz noch nicht in numerischen Modellen getestet wurde. Es muss davon ausgegangen werden (und für diese Annahme spricht das Nichtauffinden von Dithionat und Peroxosulfat), dass eine Radikalrekombination (Kettenabbruch) selten ist (eher werden die S-Radikale mit anderen Flüssigphasenkomponenten wie beispielsweise organischen Substanzen reagieren) und deshalb die Reaktionen mit Sulfit bevorzugt sind (Abb. 4.19). Somit spielen das Sulfat-Radikal und Peroxomonosulfat als Zwischenprodukt der Sulfatbildung eine herausragende Rolle. Eine interessante Reaktion beschreiben Zellner und Herrmann (1994):



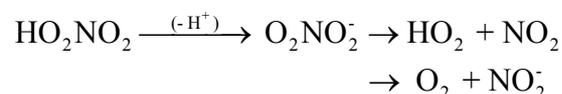
unter Bildung des Sulfat-Ions und Nitrat-Radikals. Folgendes generelles Reaktionsschema kennzeichnet die Kette, wobei das gebildete Sulfid-Radikal wieder in die Kette zurückgeführt wird (alle Reaktionen sind auch in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Hydrogen-Form möglich):



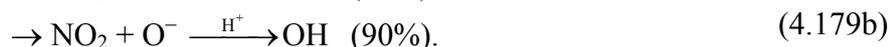
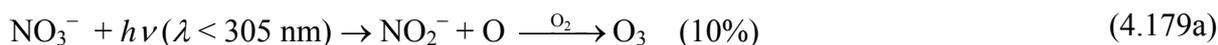
4.3.4 Flüssigphasenchemie von N-Verbindungen

In Analogie zum Schwefel besteht das Bestreben der Atmosphäre darin, reduzierte N-Verbindungen bis hin zum Nitrat (N^{V}) zu oxidieren (vgl. Kap. 4.1.6). Für die Überführung aus der Gas- in die Flüssigphase ist wiederum die Löslichkeit der Verbindungen entscheidend. NO und NO_2 sind nahezu unlöslich; die daraus entstehenden „Dimeren“ N_2O_3 und N_2O_4 haben zwar eine höhere Löslichkeit, jedoch spielt die Flüssigphasenchemie eine untergeordnete Rolle (Möller und Mauersberger, 1990). Auf die heterogene Bildung von HNO_2 (und HNO_3) an der Tropfenoberfläche wurde schon eingegangen (Kap. 4.1.6). Das gut wasserlösliche Ammoniak (NH_3) bildet Ammonium (NH_4^+) als einen wichtigen Bestandteil von Wolken- und Nebelwasser (Kap. 4.4.7 und 4.4.8) und übernimmt somit eine wichtige Funktion im Budget der Azidität (Kap. 4.2.1).

Der Zerfall der leicht löslichen Peroxosalpetersäure als Quelle des HO_2 -Radikals (in einer gewissen Analogie zu Rkt. 4.58 in der Gasphase) wurde beschrieben (Lammel u. a., 1990):



Peroxyacethylnitrat (PAN) soll im sauren Medium zu Nitrat zerfallen mit $k = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; als Henry-Konstante werden $H = 5 \pm 1 \text{ mol atm}^{-1}$ angegeben (Holdren und Spicer, 1984). In alkalischer Lösung zerfällt PAN zu Nitrit (NO_2^-) nach Finlayson-Pitts and Pitts (1986) und Lammel u. a. (1990). Jedoch werden diese Wege zur Nitrit- und Nitratbildung für vernachlässigbar gehalten. Neben der direkten Gasaufnahme von HNO_2 und HNO_3 sowie der heterogenen Bildung aus NO_2 muss die Flüssigphasenoxidation von NO_2^- als sicherlich einzige bedeutende Reaktion beachtet werden (s.w.u.). Die mehrfach beschriebene Nitrat-Photolyse (Warneck und Wurzinger, 1988) fand ihr Interesse in einer möglichen Oxidantienbildung in der Flüssigphase:



Jedoch ist die Reaktionsrate derart klein (Verweilzeit in der Flüssigphase bzgl. der NO_3^- -Photolyse ca. 7 d), dass sie in der Atmosphäre keine Rolle spielt. Somit verbleibt als einzige relevante Reaktion die Nitrit-Oxidation:





Das gebildete Stickstoffdioxid (NO_2) kann weiter oxidiert werden (s. a. Anhang II):



Eine wichtige Radikalregeneration besteht in der wechselseitigen Umwandlung des Nitrat-Ions in das Nitrat-Radikal mit anderen Radikalen:



Das Nitrat-Radikal ist von besonderem Interesse bei der Oxidation gelöster organischer Verbindungen.

4.3.5 Organische Verbindungen

Die Anzahl der untersuchten organischen Verbindungen und deren chemischer Umsetzungen in der Flüssigphase (wobei meistens nicht die Anwendung auf atmosphärisches Wasser im Vordergrund stand) übersteigt die der anorganischen Verbindungen naturgemäss größenordnungsmäßig. Im *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, USA) lagen 1994 kinetische Daten von 7800 Komponenten in der Flüssigphase vor (Möller und Mauersberger, 1995). Mehr als 1600 Flüssigphasenreaktionen mit dem OH-Radikal und über 3000 Reaktionen mit RO_2 - und R-Radikalen sind bekannt. Die wenigsten davon dürften allerdings von atmosphärischer Bedeutung sein.

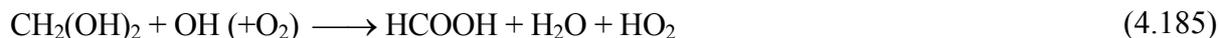
In erster Näherung gibt der *Henry*-Koeffizient auch die Bedeutung der Verbindungen für die Flüssigphase an. So wurden organische Säuren in der Atmosphäre erstmals über deren Auffindung im Regenwasser (Likens und Galloway, 1983) erkannt. Organische Säuren sind in Hydrometeoren bei der Bestimmung der natürlichen Azidität von Bedeutung; in Abwesenheit bzw. bei sehr kleinen Konzentrationen anorganischer Säuren bestimmen sie sogar deren pH-Wert. Sie sind häufig – neben anderen leicht löslichen Verbindungen wie Alkoholen, Estern und Ethern – Bestandteil biogener Emissionen (Puxbaum, 1997). Auf der anderen Seite sind sie Oxidationsprodukt einer Vielzahl von Reaktionen des OH-Radikals mit organischen Verbindungen, so dass sich eine komplizierte Verteilung zwischen Gas- und Flüssigphase ergibt (Helas u. a., 1992). Aromaten, zyklische und polyzyklische Verbindungen werden ebenfalls im Niederschlag gefunden (Kiss u. a., 1997; Levsen u. a., 1990).

Neben toxikologischem Interesse wird die Bedeutung von Aldehyden seit langem im Zusammenhang mit der Inhibition der S(IV)-Oxidation infolge Bildung von α -Hydroxymethansulfonat (HMS) (Adewuyi u. a., 1994) sowie der OH-Chemie gesehen (Graedel und Goldberg, 1983; Jacob, 1986). Die aus Sicht der Flüssigphasenchemie wichtigste Rolle organischer Verbindungen besteht (wie in der Gasphase) in der Umwandlung $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$, wobei die Oxidationskette

Alkan/Alkohol \rightarrow Aldehyd \rightarrow Carbonsäure

abläuft. Noch unzureichend ist die Kenntnis von Reaktionen mit dem Nitratradikal. Aus anorganischer Sicht ist wiederum die Umwandlung zum Nitrat ($\text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$) durch H-Abstraktion von Bedeutung. Die organischen Oxidationsprodukte sind noch weitgehend

unbekannt. Die Oxidation von Aldehyden sei am nachfolgenden Reaktionsschema dargestellt, wobei $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ die Hydratform von HCHO darstellt (vgl. Rkt. 4.151):



Damit wird im Prinzip analog zur Gasphase schließlich ein Abbau der organischen Verbindung erzielt. Als Bedeutung für die Flüssigphase kann einmal die Versäuerung infolge Bildung organischer Säuren angesehen werden. Dieser Reaktionsweg gewinnt zunehmend mit der Emissionsminderung „klassischer“ anorganischer Säurevorläufer (SO_2 , NO) an Bedeutung. Zum anderen liegt die Bedeutung organischer Verbindungen in der Flüssigphase in der Oxidantienchemie (OH- HO_2 -Transfer und Ozonabbau über die Flüssigphase vgl. Kap. 4.4.3). Dabei kann (bei geringer SO_2 -Konzentration) eine Netto-Bildung von ökotoxikologisch bedeutsamen Peroxiden erfolgen; s. a. Anhang II für weitere Flüssigphasenreaktionen organischer Verbindungen.

4.4 Chemie in Wolken, Nebel und Niederschlag (Multiphasenchemie)

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die chemischen Prozesse in der Gas- und Flüssigphase im Wesentlichen als homogene Prozesse, d.h. ohne Berücksichtigung der Phasenwechselwirkung behandelt. Während die Gasphasenchemie (wenn wir von den chemischen Prozessen an Aerosolpartikeln einmal absehen) auch ohne Flüssigphase (die ja ereignisbezogen in der Atmosphäre auftritt) abläuft, können chemische Prozesse in Hydrometeoren nicht von den Gasphasenprozessen getrennt werden. In Kap. 4.3 hatten wir die Flüssigphasenchemie abstrakt behandelt im Sinne einer „Becherglaschemie“ (*unendlich* grosser Tropfen). Wolken, Nebel und Niederschlag bestehen aus vielen einzelnen Tropfen (Größenordnung 300 cm^{-3} bzw. $3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3}$ bei Wolken und Nebel, 500 m^{-3} bei Regen, wobei der LWC etwa vergleichbar ist). Die laborchemischen Untersuchungen zur atmosphärischen Flüssigphasenchemie erfolgten überwiegend in *bulk*-Lösungen. Nur wenige Untersuchungen wurden bisher am einzelnen Tropfen und in „wolkenähnlichen“ Systemen (Tropfendispersion in Luft) durchgeführt. Felduntersuchungen in Wolken/Nebel können nur unter ganz besonderen Bedingungen (orographische Wolke im Sinne eines durchströmten Reaktionskessels) eingeschränkte kinetische Aussagen ergeben, zumeist aber nur die chemische Zusammensetzung, die dann in Beziehung zu den meteorologischen und anderen luftchemischen Parametern gebracht werden kann (*wolkenchemische Klimatologie*), s. Kap. 4.4.6). Im Wesentlichen wurden unsere Erkenntnisse zum chemischen Verhalten in Wolken, d.h. den gleichzeitig in der Gas- und Flüssigphase ablaufenden Prozessen durch Modellsimulationen gewonnen. Eine Validierung der inzwischen existierenden und teilweise sehr komplexen multiphasenchemischen Modelle steht erst am Anfang. Existieren grosse Reaktionskammern zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen (*smog chambers*) und Aerosolpartikeln (*aerosol chamber*)⁴¹, so werden zwar viele *cloud chambers* beschrieben, die aber zumeist nur physikalischen (z.B. Tropfenbildung, Vereisung) und eingeschränkten chemischen Untersuchungen dienen. Der Betrieb einer wolkenchemischen Kammer, in der tatsächlich über einen längeren Zeitraum Tropfen wie in einer Wolke gehalten werden können, ist technisch nicht einfach und offenbar noch nicht gelöst.

Über 50% der Erdoberfläche sind von Wolken bedeckt; diese befinden sich zum größten Teil in den unteren 6 km der Troposphäre (Pruppacher und Klett, 1980). Ihr Anteil in der

⁴¹ Beispielsweise EUROPHORE in Valencia (Spanien) als grosse Smogkammer und die grosse Aerosolkammer AIDA am Forschungszentrum Karlsruhe.

Mischungsschicht liegt zwischen 10% und 30%. Die Bewölkungsmuster sind größtenteils abhängig von der geographischen Lage und der Jahreszeit. Im Rahmen eines Wolkenchemie-Messprogrammes mit Beginn im Jahr 1991 auf dem Brocken (Harz, 1142 m ü. NN) hat sich gezeigt, dass Wolken im jährlichen Mittel bis zu 40% in der Schicht zwischen 900 und 1200 m („Station-in-Wolke“) auftreten; dieses Muster variiert von 20% im Sommer bis zu 80% im Winter. Der prozentuale Anteil von Wolken am Gesamtvolumen der planetaren Grenzschicht ist geringer als 10% im Jahresdurchschnitt. Dennoch tragen chemische Prozesse in Wolken aufgrund signifikant höherer Reaktionsgeschwindigkeiten in der flüssigen Phase zu vielen chemischen Umsetzungen in relevantem Ausmaß bei.

In der Kette Emission-Transport-Transformation-Deposition von Spurenstoffen in der Luft spielen Wolken und Niederschläge eine bedeutende Rolle. Neben der kontinuierlichen trockenen ist die ereignisbezogene nasse Deposition eine effektive Senke atmosphärischer Spurenstoffe (s. Kap. 3.2). Viele stoffliche Umwandlungen laufen nur oder im Vergleich zur Gasphase erheblich beschleunigt in der atmosphärischen Flüssigphase ab. Wolken sind ebenso wichtig für den Langstreckentransport von Spurenstoffen. Die Anwesenheit von Wolkenkondensationskeimen, über Kontinenten mit hoher Wahrscheinlichkeit aus anthropogenen Emissionen gebildet, ist von entscheidender Bedeutung für die Bildung von Tropfen (heterogene Nukleation). Einmal gebildet, absorbieren diese Tröpfchen sehr schnell die verfügbaren wasserlöslichen Spurengase. Wenn Wolken über industriell verschmutzten Regionen gebildet werden, wird ihr Gehalt an Spurenstoffen um ein Vielfaches höher sein als in Reinluftgebieten. Trotz der sehr kurzen Lebensdauer einzelner Wolkentropfen (ca. 1 Stunde), können Wolkensysteme über viele Stunden, sogar einige Tage existieren und Distanzen von bis zu vielen hundert Kilometern zurücklegen. In der Zwischenzeit können sowohl Verdampfungs- und Rekondensationsprozesse (Wolkenzyklen) als auch Niederschlag auftreten.

Neben dem Beitrag zur chemischen Umwandlung in der Flüssigphase und der Entfernung von Spurenstoffen in der Atmosphäre tragen Wolken auch zum vertikalen Transport der Spurenstoffe bei (vgl. Abb. 2.8). Insbesondere konvektive Wolken transportieren Substanzen in die freie Troposphäre bis in große Höhen als auch umgekehrt. Wolken verändern markant die Strahlungsflüsse und somit die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen. Schließlich beeinflussen Wolken infolge der Reservoirumverteilung von Spurenstoffen auch die chemischen Reaktionen in der Gasphase.

Die Deposition von Wolkenwasser kann die Spurenstoffablagerung aus Regenereignissen um den Faktor 2 bis 5 übersteigen (z.B. Mohnen and Vong, 1993; Puxbaum u. a., 1998; Schemenauer u. a. 1995). Dieser Stoffeintrag stellt für Gebirgsökosysteme sowohl bei der sich entwickelnden Biodiversität als auch bei ökologischen Schädigungen eine wichtige Komponente dar, wie Langzeitstudien zeigen (DeFelice und Saxena, 1991).

Wolken beeinflussen das atmosphärische Wärmebudget (Cess u. a., 1996) durch ihre Albedo (negativer Antrieb) und Absorption (positiver Antrieb). Die Albedo nimmt mit zunehmender Anzahl kleiner Tropfen zu (*Twomey*-Effekt). Die Absorption hingegen nimmt hauptsächlich mit Verschmutzung der Wolke durch Ruß oder andere absorbierende Materialien zu (Lichtstreuung und Reflexion durch Wolken ist der hauptsächlichliche Einfluss von Wassertropfen auf die Sonnenstrahlung). Es ist ersichtlich, dass beide Effekte letztendlich durch eine variierende chemische Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflusst werden. Wolken sind ein wichtiger Teil des Wasserkreislaufes. In dieser Hinsicht können das Auftreten von Wolken, ihre Verteilung und die Niederschlagsmuster durch die Chemie der Atmosphäre beeinflusst werden.

Umgekehrt beeinflussen Wolken die Chemie der Atmosphäre infolge der Umverteilung von Spurenstoffen, überwiegend durch vertikales Mischen und Anheben und Absenken von Luftschichten. Hierdurch können signifikante Änderungen der Gesamtrate der Gasphasenumwandlungen resultieren, da die meisten Reaktionen zweiter Ordnung sind und daher von

der Konzentration beider Reaktanden abhängen. Bisher haben nur wenige Prozessmodelle diesen Effekt z.B. auf die Ozonbildung gezeigt.

An dieser Stelle fassen wir den Effekt von Wolken auf die atmosphärische Chemie zusammen:

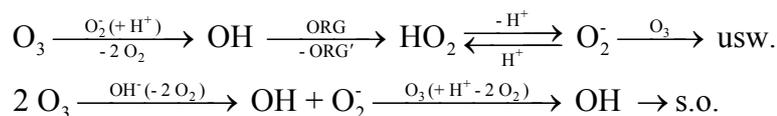
- Beschleunigung chemischer Reaktionen im Vergleich zu wolkenfreien Bedingungen
- Langstreckentransport von Spurenstoffen und Auswaschung durch Regen
- Beeinflussung des Strahlungsbudgets und folglich photochemischer Konversionsprozesse
- Vertikaler Transport von Spurenstoffen und folglich Auswirkung auf Konversionsraten

Dieser großen Bedeutung stehen aber immer noch erhebliche Wissenslücken auf dem Gebiet der Wolkenchemie entgegen. Die Ursachen dieses Defizites liegen in der hohen Komplexität des Systems.

4.4.1 Multiphasenchemie von Ozon

In Kap. 4.1.1 wurden die Bildung von O_3 und auch dessen chemischer Abbau in der Gasphase behandelt. Auf die wenigen, aber bedeutenden O_3 -Abbaureaktionen in der Flüssigphase wurde bereits in Kap. 4.3.2 eingegangen. In Kap. 6.3.3.1 wird schließlich das atmosphärische Budget (Bilanz aus Quellen und Senken einschließlich der chemischen und Transportprozesse) vorgestellt. Dazu ist nach heutigem Kenntnisstand eine Betrachtung aus Sicht der Multiphasenchemie erforderlich, da seit Anfang der 1990er Jahre aus Modellbetrachtungen bekannt ist, dass Ozon in Wolken abgebaut wird⁴². Zunächst beeinflussen Wolken die Photolyseraten infolge Lichtstreuung und -absorption. Die chemischen Abbauewege basieren einmal auf direkten Flüssigphasenreaktionen, in denen das O_3 beteiligt ist und zum anderen auf einer „Störung“ des Gasphasenzyklus der O_3 -Bildung durch die Flüssigphase (s. Abb. 4.20). Eine weitere Möglichkeit von Wolken, als O_3 -Senke zu wirken, besteht im Phasenübergang von Substanzen, in denen O_3 reversibel in der Gasphase „gespeichert“ ist:

- Reduzierung der Netto-Ozonbildung infolge Verringerung von $j(NO_2)$ durch Strahlungsabsorption in der Wolkenschicht (physikalischer Effekt),
- Flüssigphasenreaktionen nach Rkt. (4.143) und (4.163) als direkte Ozon-Senke nach folgendem Schema:



- Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der am O_3 -Bildungszyklus beteiligten Stoffe ergibt sich eine Verringerung der Ozonbildung in der Gasphase (Störung des „katalytischen“ Kreislaufes, vgl. Kap. 6.3.4.8). NO_x ist nahezu unlöslich, HO_x (OH und HO_2) werden jedoch in die Flüssigphase überführt und reagieren dort irreversibel (beispielsweise nach Reaktionsschema b) unter Ozonabbau). Auch können einige wasserlösliche VOC, die eine hohe Bedeutung für die Ozonbildung haben (beispielsweise HCHO), in die Flüssigphase überführt werden und stehen dann nicht mehr (bzw. in geringerer Konzentration) im Gasphasenzyklus zur Verfügung.

⁴² Alte Quellen deuten das Gegenteil an; allerdings sind die Befunde weder nachvollziehbar noch überprüfbar. H. Schiff (Ber. Dt. Chem. Ges. 8 (1876) 581) berichtete über die Entstehung von O_3 beim Verstäuben von Wasser, insb. salzhaltigem (Meer-)Wasser. Schiff (Ber. Dt. Chem. Ges. 8 (1875) 905) zitiert G. Bellucci (Enциpl. Chim. VIII, p. 616), welcher erhöhte Ozonkonzentrationen in der Nähe von Wasserfällen, z.B. Trollhättan (Schweden) beobachtet habe.

- d) Ein weiterer Senkenweg – wie unter b) eine direkte Ozon-Senke – besteht im Transfer von NO_y aus der Gas- in die Flüssigphase. Insbesondere HNO_2 und NO_3 sind leicht wasserlösliche Komponenten, die aber in der Gasphase auch wieder leicht in den Oxidantienkreislauf zurückgeführt werden können.

Abb. 4.20 stellt die genannten Wege in einem komplexen Reaktionsschema dar. Bemerkenswert ist für den Abbau durch Flüssigphasenreaktionen die Voraussetzung eines mehr alkalischen Regimes ($\text{pH} > 5$) infolge der pH-abhängigen Reaktionspartner O_2^- und OH^- . Der Einfluss der SO_2 -Konzentration (Abb. 4.21) hat dabei zwei Funktionen – einmal erhöht sich die Azidität der Flüssigphase mit zunehmender Konzentration und einer damit verbundenen Abnahme des radikalischen Abbauweges, auf der anderen Seite erhöht sich der Ozonfluss infolge Zunahme des Umsatzes nach $\text{O}_3 + \text{S(IV)}$. Andererseits inhibiert SO_2 selbst seinen Phasentransfer infolge abnehmender Löslichkeit mit steigender Azidität (vgl. Gl. 2.173) und führt damit zur Abnahme der Oxidationsrate nach Gl. (4.170).

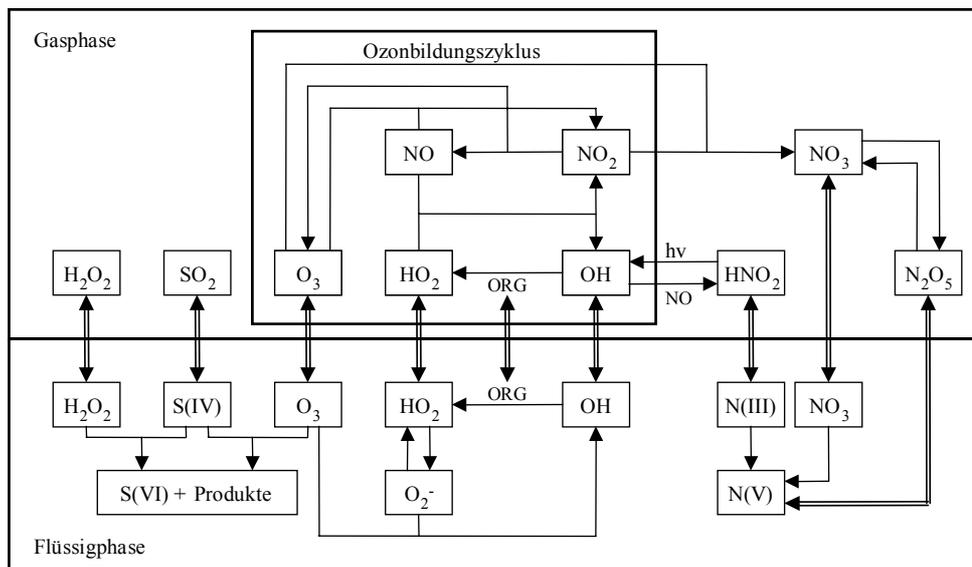


Abb. 4.20 Schema der Ozon-Multiphasenchemie; ORG (wasserlösliche) organische Verbindungen

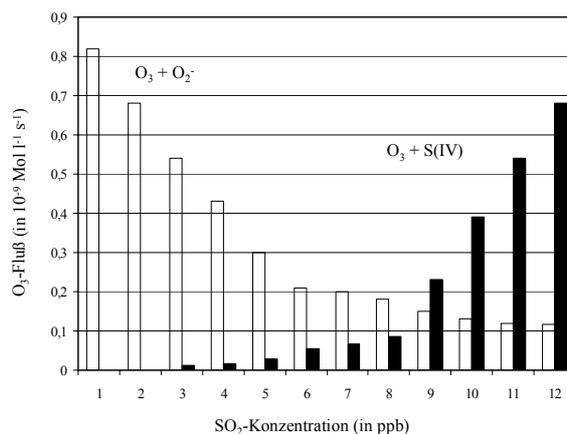
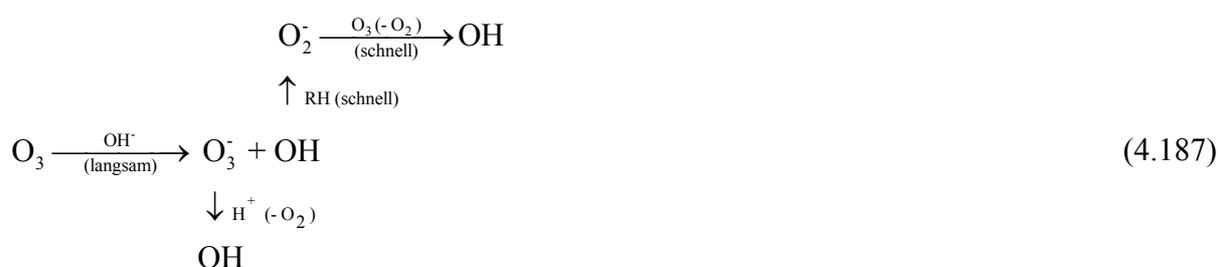
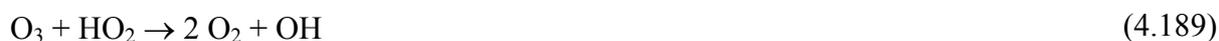


Abb. 4.21 Berechneter Ozonfluss (in $10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in die Flüssigphase einer monodispersen stratiformen Wolke ($r = 5 \mu\text{m}$, 30 ppb O_3) in Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration, nach Mauersberger (1995); der pH-Wert stellt sich automatisch über die SO_2 -Absorption ein (andere Komponenten wurden nicht berücksichtigt).

Wegen der Bedeutung eines alkalischen Mediums wurde deshalb auch vorgeschlagen, dass ein Ozonabbau an feuchten Seesalzpartikeln eine besondere Rolle spielen kann (Sievering u. a., 1991). Bereits *Schönbein* hat 1844 darauf hingewiesen, dass O_3 aus einem Gemisch mit Luft durch alkalische Lösungen langsam entfernt wird. Den quantitativen Nachweis hat *Soret* 1863⁴³ gebracht, wobei *Cossa* 1868⁴⁴ feststellte, dass O_3 beim Durchleiten durch eine reine KOH-Lösung, die frei von organischen Substanzen ist, nicht zerstört wird. Das waren bemerkenswerte Beobachtungen, die mit dem folgenden Reaktionsschema konsistent sind, d.h. eine Radikalpropagation über organische Stoffe ermöglichen:



Ozon-Luft-Gemische, welche HO_2 enthalten, würden in alkalischer Lösung nach Rkt. (4.143) anfangs schnell Ozon abbauen, aber bald zum Reaktionsstillstand führen, wenn alle HO_2 -Radikale verbraucht sind und ein Nachtransport aus der Gasphase nicht möglich oder begrenzt ist. Bei Anwesenheit von organischen Substanzen würde sich der Ozonabbau über die Ausbildung einer Radikalkettenreaktion jedoch verstärken. Einen durch Hydroxylionen (OH^-) katalysierten O_3 -Zerfall hat bereits *Weiss* 1935⁴⁵ mit folgendem Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen:



Martin u. a. (1997) haben einen weiteren Mechanismus vorgeschlagen⁴⁶:



HO_2^- ist die anionische Form der (schwachen) Säure H_2O_2 . Dem Autor scheint eher (alle Mechanismen verbleiben noch hypothetisch) ein Elektronentransfer vom OH^- auf das O_3 nach

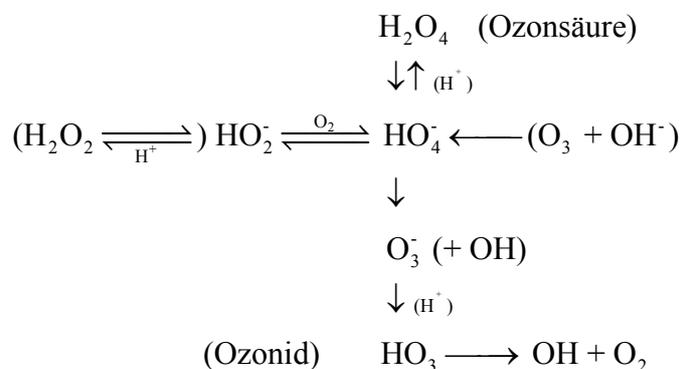
⁴³ J.-L. Soret (1864) *Lieb. Ann.* 130, 95-101, *Pogg. Ann.* (1864) 121, 268-283

⁴⁴ A. Cossa (1867) *Z. anal. Chem.* 6, 24-28

⁴⁵ J. Weiss (1935) *Trans. Faraday Soc.* 31, 668-681

⁴⁶ Obgleich diese Reaktion in der *bulk*-Wasserphase zu langsam ist, wurde dieser Prozess als Erklärung vorgeschlagen für die beobachtete Bildung von H_2O_2 als Artefakt in feuchten Ansaugleitungen von Luftanalysatoren. Könnte diese Reaktion in Analogie zur vorgeschlagenen HNO_2 -Bildung aus NO_2 an feuchten Oberflächen erheblich beschleunigt sein?

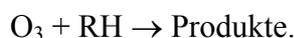
Rkt. (4.187) am wahrscheinlichsten zu sein. Das *Ozonid-Ion* O_3^- (nicht mit dem aus Olefinen gebildeten Ozonid, s. Gl. (4.70a) zu verwechseln) ist in Form von kristallinen Metallverbindungen (z.B. KO_3) bekannt, wird jedoch in wässriger Lösung sofort zersetzt. Folgender hypothetischer Mechanismus wird hier für die Zersetzung von Ozon und Wasserstoffperoxid den alkalischen Bereich vorgeschlagen, wobei als Zwischenprodukt das Ozonsäure-Anion⁴⁷ und das Ozonid-Ion entstehen:



Das hypothetische Ozonsäure-Anion HO_4^- könnte sowohl aus dem H_2O_2 -Dissoziationsprodukt HO_2^- welches mit O_2 addiert als auch aus der Reaktion zwischen O_3 und OH^- entstehen. Beide Reaktionen (letztere könnte auch ein Gleichgewicht sein) sind geschwindigkeitsbestimmend und langsam. Der Zerfall von HO_4^- und O_3^- erfolgt augenblicklich. Der Mechanismus erklärt auch die mögliche H_2O_2 -Bildung aus O_3 im alkalischen Medium. Kleine Mengen anwesenden H_2O_2 beschleunigen den Ozon-Zerfall katalytisch (d.h. ohne dass H_2O_2 verbraucht wird), wahrscheinlich über die Bildung von HO_2/O_2^- nach (vgl. R1 und R11 im Anhang II)



Der radikalische O_3 -Abbau in der Flüssigphase wird durch Anwesenheit organischer Stoffe (ORG) offensichtlich beschleunigt (Monod und Carlier, 1999). Wie das obige Schema zeigt, wird das im Primärschritt aus $O_3 + O_2^-$ gebildete OH mittels RH wieder zu O_2^- zurückgebildet. Schließlich handelt es sich um einen zum radikalischen O_3 -Abbau in der Gasphase bei Abwesenheit von NO_x (vgl. Abb. 4.16 und Kap. 4.1.3) analogen Mechanismus mit der Bruttoreaktion



Verschiedene Modellgruppen (Lelieveld und Crutzen, 1990, 1991; Möller und Mauersberger; 1992; Johnson und Isaksen, 1993; Matthijsen u. a., 1997; Liang und Jacobs, 1997; Liu u. a., 1997; Liang u. a., 1998) haben eine mögliche Ozonabnahme in der Wolke von wenigen bis zu 100% berechnet. Der Effekt hängt vor allem vom pH-Wert, dem LWC und dem Volumenanteil der Wolke im betrachteten atmosphärischen Raum ab. Auch kann die Abnahme der verfügbaren Sonnenstrahlung durch die Beeinflussung von $j(NO_2)$ einen ähnlich hohen Einfluss wie direkte wolkenchemische Einflüsse aufweisen (Matthijsen u.a., 1997).

⁴⁷ Gräfenberg (Z. anorg. Chem. 36 (1903) 355-379 und Z. Elektrochem. 8 (1902) 297-301) hat die Existenz einer Ozonsäure H_2O_4 angenommen. Sie konnte niemals nachgewiesen werden, wurde aber des öfteren als Zwischenprodukt beim Ozon-Zerfall in wässriger Lösung angenommen.

Erstmals experimentell nachgewiesen wurde der ozonabbauende Einfluss von Wolken am Brocken von Acker u. a. (1995) sowie Möller u. a. (1996a, 1997). An der seit 1991 bestehenden wolkenchemischen Messstation Brocken (Harz) wurden oftmals einzelne kurzandauernde Wolken mit einer *interstitiellen* (d.h. innerhalb der Wolke bzw. zwischen den Wolkentropfen) O₃-Konzentration um bis zu 50% niedriger als die Gasphasenkonzentration vor oder nach dem Wolkenereignis beobachtet. Diese Beobachtung wurde auf die während des Transportprozesses der Wolke sich neu einstellende Gasphasenkonzentration im Ergebnis der Multiphasenprozesse zurückgeführt – notwendig waren dazu besondere meteorologische und Transportbedingungen, die einen derartigen Effekt „messbar“ machten. Jedoch wurden bei allen Wolkenereignissen (auch wenn keine Unterschiede in der Ozonkonzentration zwischen der *interstitiellen* Konzentration und der Konzentration außerhalb der Wolke bemerkt wurden – was einfach auf Vermischungsprozesse und dynamische Effekte, d.h. wolkenzyklische Prozesse zurückgeführt werden kann) signifikant geringere Ozonkonzentrationen als bei unbewölktem Himmel gefunden, unabhängig von der Luftmassenart und deren Herkunft. Die bei einer statistischen Auwertung aller Wolkenereignisse (Tab. 4.13) gewonnenen Daten können folgendermaßen interpretiert werden (vgl. a. Kap. 6.3.4.7). Eine Konzentration von 31±5 ppb stellt einen Hintergrund-Wert (sog. Sockelbetrag) dar, der sich aus stratosphärischem Ozon (wahrscheinlich 10±2 ppb) und photochemisch „langsam“ in der Troposphäre gebildetem Ozon aus „langsam reagierenden“ Vorläufern (CH₄ und CO) gebildet hat. Dieser Wert ist wenig variabel in Raum und Zeit. Unter allen Bedingungen ist jedoch in Wolken im Mittel die Ozonkonzentration 10-13 ppb geringer als Folge der oben beschriebenen Senkenprozesse. Die Abnahme beträgt im Winter 10 ppb und ist im Sommer mit 13 ppb etwas höher (die Unterschiede sind statistisch nicht signifikant). Damit reduzieren Wolken etwa ein Drittel der Gasphasenozonkonzentration. Ausgehend vom „Sockelbetrag“ von 31 ppb tragen „schnell reagierende“ Ozonvorläufer (NMVOC) im Mittel zu 16 ppb Ozon bei (im Sommer⁴⁸). Damit wird zum ersten Mal bewusst gemacht, dass (durchschnittlich) das Ozon-Abbaupotential von Wolken (10-13 ppb) etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie das Ozon-Bildungspotential durch NMVOC (16 ppb). Eine Berücksichtigung von Wolkenprozessen für die klimatologisch orientierte Haushaltsbetrachtung von Ozon (und anderen Oxidantien) ist somit unerlässlich.

Tab. 4.13 Statistische Parameter für Sommer- (15. April bis 15. Oktober), Winter- (16. Oktober bis 14. April) und Jahresmittelwerte des Ozons, basierend auf Monatsmittelwerten (1992-1997) am Brocken für die Situationen „wolkenfrei“ und „Station-in-Wolke“ (in ppb), die Häufigkeit der Situation „Station-in-Wolke“ (in %) und den LWC (in mg m⁻³)

	Winter	Sommer	Jahr	Sommer/Winter
[O ₃] alle Ereignisse (ppb)	26,3±4	44,0±3	34,2±3	1,7
[O ₃] wolkenfrei (ppb)	31,1±5	47,1±2	37,4±4	1,5
[O ₃] „Station-in-Wolke“ (ppb)	21,1±4	33,5±3	26,8±4	1,6
„Station-in-Wolke“ (%)	59±16	28±10	45±2	0,5
LWC (mg m ⁻³)	272±22	272±27	263±63	1,0
Δ[O ₃] „Station-in-Wolke“ - wolkenfrei (ppb)	10,0	13,6	10,6	1,4
[O ₃] „Station-in-Wolke“ / [O ₃] wolkenfrei	0,68	0,71	0,72	1,0

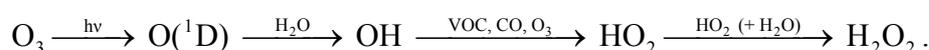
Mauldin u. a. (1997) haben erstmalig OH-Messungen in Wolken durchgeführt und bemerken, dass die O₃-Konzentration innerhalb der Wolke um ~25% geringer ist als oberhalb der Wolke

⁴⁸ Wir gehen davon aus, dass aufgrund der Reduzierung der Strahlung im Winter (und damit der OH-Konzentration) die photochemische Ozonbildung (wie auch der photochemische Abbau) vernachlässigt werden können. Die genannten 16 ppb sind in jedem Fall als Differenz der Ozonbildung zwischen Winter und Sommer aufzufassen, also $x + 16$ mit $x \rightarrow 0$ als Annahme.

gemessen (30 ppb). Gleichzeitig fanden sie oberhalb von Wolken um den Faktor 3-5 höhere OH-Konzentrationen von $(8...15) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ als unter wolkenfreien Bedingungen und innerhalb der Wolke zwar relativ hohe $(7,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3})$, aber um den Faktor 2 niedrigere Konzentration von OH als oberhalb der Wolke. Radiometermessungen innerhalb und gerade oberhalb der Wolken ergaben jedoch keine Unterschiede. Den OH-Verlust führen Mauldin u. a. (1997) auf das Auswaschen durch die Wolkentropfen zurück (der O_3 -Verlust wurde hingegen von diesen Autoren nicht kommentiert). Diese Messungen unterstützen das oben gezeichnete Bild des O_3 -Abbaus durch Wolken und bestätigen die im folgenden Kapitel erhobene Vermutung, dass oberhalb von Wolken eine erhöhte photochemische Aktivität besteht.

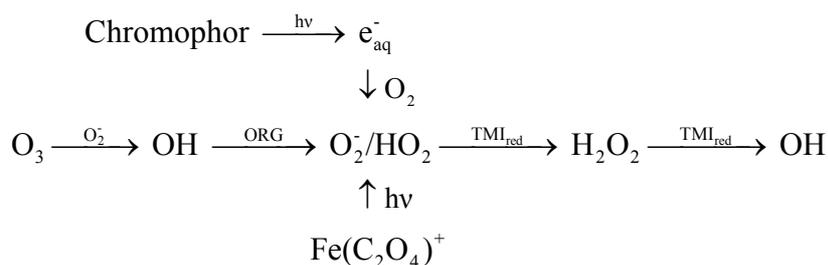
4.4.2 Multiphasenchemie von Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid⁴⁹ ist das Endprodukt der durch die Ozon-Photolyse entstehenden Oxidantienkette:



Es ist in der Gasphase eine relativ stabile Verbindung (Verweilzeit bzgl. chem. Umwandlung ~ 1 Woche); allerdings weist es eine hohe Trockendepositionsgeschwindigkeit auf, die seine atmosphärische Verweilzeit auf etwa einen Tag begrenzt. Durch Niederschläge wird es vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen. Bei Anwesenheit von Wolken oder feuchten Aerosolpartikeln geht es ebenfalls vollständig aus der Gasphase in die kondensierte Phase über. In der Flüssigphase stellt es das wichtigste Oxidationsmittel für gelöstes SO_2 dar (Kap. 4.3.3). In den vergangenen 10 Jahren hat sich aber auch die Erkenntnis durchgesetzt, dass H_2O_2 in der Flüssigphase durch verschiedene Mechanismen gebildet werden kann (Kap. 4.3.2). Jedoch erst bei einer SO_2 -Gasphasenkonzentration von < 1 ppb überwiegt die Flüssigphasenbildung gegenüber dem sonst dominierenden H_2O_2 -Abbau durch S(IV), also gelöstem SO_2 .

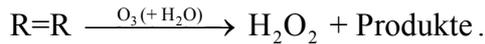
Neben dem gas-flüssig-Transfer von H_2O_2 und HO_2 sind in der Flüssigphase Oxalate, Ozon und Chromophore Ausgangssubstanzen der H_2O_2 -Bildung – notwendig ist das Vorhandensein von Sonnenstrahlung:



Die hohe phytotoxische bzw. allgemein zellschädigende Wirkung des H_2O_2 besteht zweifellos in der Bildung von OH-Radikalen in der Flüssigphase nach der *Fenton*-Reaktion.

Nur eine Reaktion ist bekannt, bei der H_2O_2 ohne Strahlung (d.h. auch nachts) gebildet werden kann (vgl. Rkt. 4.73a), die Ozonolyse von Alkenen bei hohen Wasserdampfkonzentrationen (vgl. Kap. 4.1.7.2):

⁴⁹ H_2O_2 wurde 1818 von L.-J. Thenard (*Ann. Chim. Phys.* 8, 306-313) entdeckt und als „oxydiertes Wasser“ bezeichnet, s.a. Kap. 6.3.5.



Die atmosphärische Rolle von H_2O_2 wurde zuerst von Hoffmann und Edwards (1975) in seiner Eigenschaft als S(IV)-Oxidants charakterisiert. Erste (qualitative und halbquantitative) Messungen des H_2O_2 in Niederschlägen wurden jedoch bereits mehr als 100 Jahre früher durchgeführt; darauf wird weiter unten eingegangen. In diesem Zusammenhang – also der SO_2 -Oxidation aus Sicht der Luftreinhaltung und Klimaforschung – wurden viele Messungen des H_2O_2 in der Gas- und Flüssigphase durchgeführt. Aus dieser Sicht galt Wasserstoffperoxid als eine „Beispielkomponente“ der Multiphasenchemie: Bildung in der Gasphase und Reaktion in der Flüssigphase. Aufgrund des notwendigen hohen Aufwandes bei der chemischen Analyse von H_2O_2 gibt es jedoch kaum Messungen über längere Zeiträume (vgl. Kap. 6.3.5), die eine systematische Bewertung des raum-zeitlichen Verhaltens erlauben. Möglicherweise hat die „dominante“ Rolle von O_3 als „Schlüsselspezies“ des photochemischen Smogs auch Wasserstoffperoxid in den Hintergrund gedrängt, obwohl bereits Kok u. a. (1978) gezeigt haben, das H_2O_2 als „Schlüsselspezies“ für die vorhandene Konzentration an Peroxoradikalen (HO_2) genutzt werden kann und einen besseren Indikator für die Oxidationskapazität als Ozon darstellt.

Der deutsche Chemiker *Emil Schöne* (Lebensdaten unbekannt) hat in einer bemerkenswerten Publikation im Jahr 1874 mit Sicherheit als Erster⁵⁰ in der Welt das atmosphärische Verhalten von Wasserstoffperoxid so beschrieben, wie es aus der „modernen“ Fachliteratur erst seit etwa 20 Jahren bekannt ist. Schöne (1874) hatte von Sommer bis zum Herbst 1874 in der Nähe von Moskau Niederschlagsproben gesammelt und sofort mit einer halbquantitativen Methode auf H_2O_2 analysiert⁵¹. Aus seinen Beobachtungen stellte er fest:

- a) In Schauern ist die H_2O_2 -Konzentration höher als in Nieselregen,
- b) die H_2O_2 -Konzentration ist in Niederschlägen aus südlichen Luftmassen wesentlich höher als in Regen aus polaren Luftmassen,
- c) die H_2O_2 -Konzentration nimmt in Niederschlägen von Juli bis November stark ab,
- d) sie ist in Schnee geringer als in flüssigem Niederschlag in derselben Jahreszeit.

Um der Frage nachzugehen, ob H_2O_2 auch in der Gasphase auftritt, hat *Schöne* Experimente mit künstlichem⁵² Tau und Reif durchgeführt. Aus heutiger Sicht kann man sagen, er hat eine passive Sammelmethode für gasförmiges H_2O_2 angewandt. Mit dieser Sammelmethode konnte *Schöne* nicht nur den (teilweisen) Jahresgang feststellen, sondern auch einen Tagesgang⁵³ (Maximum nach dem höchsten Stand der Sonne zwischen 12 und 16 Uhr, Minimum in den frühen Morgenstunden) ermitteln. Unter sonst gleichen Umständen fand er, dass die Menge H_2O_2 im Tau bzw. Reif desto größer ist, a) je höher die Temperatur, b) je weniger der Himmel bewölkt und c) je geringer die relative Feuchtigkeit ist. Bei Regen fand er hingegen keine nachweisbaren Mengen H_2O_2 im „Sammelgefäß“ und schlossfolgerte richtig: „Der Regen

⁵⁰ Schöne zitiert die Autoren G. Meissner (1863), Schönbein (1968), H. Struve (1869 und 1971), W. Schmidt (1869) und F. Goppelsroeder (1871), welche die Anwesenheit von H_2O_2 im Regen und Schnee (Struve) sicher festgestellt hatten (vgl. Kap. 6.3.5.1., dort zitiert nach Machu (1951) mit anderer Schreibweise: *Meißner* und *Struwe*)

⁵¹ Er verwandte verschiedene Reagenzien mit Farbreaktion. Als quantitative Methode nutzte er die kolorimetrische Bestimmung durch Ausscheiden von Jod aus KJ im Vergleich zu Standardreihen unterschiedlicher H_2O_2 -Konzentration, die alle 14 Tage neu bereitet wurde. Die Publikation hinterlässt den Eindruck einer ausgesprochen sorgfältigen analytischen Tätigkeit.

⁵² An natürlichem Tau und Reif hingegen hat *Schöne* (aus heutiger Sicht erwartungsgemäß) kein H_2O_2 nachweisen können.

⁵³ Dieser Tagesgang ist (analog zum Ozon) im wesentlichen auf die vertikalen Austauschprozesse zurückzuführen (vgl. Kap. 6.3.4.6).

wäscht eben aus der Luft das in ihr dampfförmig enthaltene Wasserstoffhyperoxid aus.“. Abschließend stellt er fest:

„Aus der Thatsache, dass das aus der atmosphärischen Luft an hinreichend erkälteten Oberflächen sich niederschlagende Wasser Wasserstoffhyperoxyd enthält ... Ich schließe also: Das Wasserstoffhyperoxyd ist in der Atmosphäre nicht nur gelöst in dem in derselben schwebenden oder aus ihr sich niederschlagenden flüssigen oder festen Wasser enthalten, sondern auch – und ursprünglich vielleicht ausschließlich – als Dampf. ...deuten mit großer Entschiedenheit darauf hin, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle spielt.“

Aus den gemessenen Mengen des sich mit dem kondensierenden Wasser zeitgleich absorbierenden Wasserstoffperoxid hat *Schöne* nach einer allgemeinen Formel als Beispiel für den Zeitraum 10:30 bis 14:30 Uhr am 8. Juli 1874 eine H_2O_2 -Gasphasenkonzentration von $0,407 \mu\text{g m}^{-3}$ (entspricht 0,58 ppb) bestimmt. Dieser Wert ist aus heutiger Sicht sehr plausibel und entspricht „typischen“ mittleren Sommerwerten.

Nachfolgend wird eine kurze, zusammenfassende Diskussion der Gas- und Flüssigphasenchemie des H_2O_2 präsentiert. Hauptweg der Bildung in der Gasphase stellt die Reaktion $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ dar (Calvert und Stockwell, 1983), wobei die Reaktionsrate stark vom Wasserdampfgehalt abhängt (Stockwell, 1995). Daher ist die H_2O_2 -Bildung direkt mit der HO_2 -Konzentration verbunden. Das HO_2 -Radikal selbst wird über die O_3 -Photolyse über OH als Zwischenschritt gebildet, wobei OH durch VOC und CO in HO_2 umgewandelt wird. Weniger bedeutende Reaktionswege verlaufen über die Ozonolyse von Alkenen. HO_2 wird aber auch im Ergebnis der Photolyse von Aldehyden, insb. HCHO gebildet. Die bereits in Kap. 4.1.7.2 beschriebene Alken-Ozonolyse führt unter Umständen direkt zur H_2O_2 -Bildung als einziger von der Strahlung unabhängiger Weg. Er kann vor allem in städtischen Gebieten mit hohen Alken-Emissionen bedeutend sein. Weinstein-Lloyd u. a. (1998) nehmen an, dass ein während photochemischer Episoden in den USA beobachteter Anstieg der H_2O_2 -Konzentration auf der Ozonolyse anthropogen emittierter Alkene beruht.

Unter „NO-reichen“ Bedingungen (Kap. 4.1.4) wird HO_2 in OH zurückgewandelt, verbunden mit einer Abnahme der H_2O_2 -Ausbeute. Unter „NO-armen“ Bedingungen jedoch ($[\text{NO}] \ll 1$ ppb, s. Kap. 4.1.3) läuft die Reaktion $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$ ab, wobei ein antikorrelierter Tagesgang zwischen O_3 und H_2O_2 gefunden wird (Ayers u. a., 1996). Somit tritt das Optimum der H_2O_2 -Bildung in der Gasphase nur unter „mittleren“ NO-Bedingungen auf. Gilge u. a. (2000) haben gezeigt, dass bei NO-limitierter Ozon-Produktion, d.h. in jedem Zeitschritt wird mehr HO_2 gebildet als durch NO in $\text{NO}_2 + \text{OH}$ umgewandelt werden kann, die H_2O_2 -Konzentration ansteigt. Deshalb kann trotz der generellen Aussagen, dass O_3 ein Vorläufer von H_2O_2 ist (s. o.), nicht geschlossen werden, dass mit Zunahme der O_3 -Konzentration generell auch die H_2O_2 -Konzentration ansteigen muss. Unter „NO-armen“ Bedingungen führt die VOC-Oxidation zum O_3 -Abbau, aber zur Bildung von organischen Peroxiden und H_2O_2 . Schließlich bestimmen viele Faktoren das Gasphasenbudget von H_2O_2 , aber VOC (und auch andere Komponenten wie CO und SO_2 ⁵⁴), die OH in HO_2 umwandeln, können als H_2O_2 -Vorläufer bezeichnet werden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Photolyse von H_2O_2 sehr langsam abläuft und als einzige wichtige Senke (bei Abwesenheit von Niederschlägen) die trockene Deposition auftritt. Andererseits muss in der freien Troposphäre ssdie Photolyse jedoch als wichtige Radikalquelle von OH betrachtet werden (Crutzen u. a., 1999).

⁵⁴ Die Rolle von SO_2 bei der photochemischen Ozonbildung wurde nie explizit untersucht, aber vom Autor (unveröff.) und Rolle (1986, pers. Mitt.) als – bei hohen SO_2 -Konzentrationen – wichtig eingeschätzt. Bzgl. H_2O_2 führen hohe SO_2 -Konzentrationen nur bei Anwesenheit einer Flüssigphase zum schnellen H_2O_2 -Abbau. Man beachte: ein Budget ergibt sich aus der Differenz von Quellen und Senken, wobei noch nichts über die absolute Rate der Quellen und Senken ausgesagt worden ist.

Die wichtigste Senke stellt die Flüssigphase dar, einmal als nasse Deposition und zum anderen durch S(IV)-Oxidation. Im Sommer trägt H_2O_2 zu 90% zur S(IV)-Oxidation bei, hingegen im Winter nur zu 30% (s. a. nächstes Kap.). Deshalb kann festgestellt werden, dass die atmosphärische SO_2 -Konzentration (oberhalb eines Schwellenwertes von etwa 1 ppb) im wesentlichen die atmosphärische H_2O_2 -Konzentration bestimmt, jedoch ist diese Beziehung nichtlinear (Meagher u. a., 1990).

Unmittelbarer Vorläufer der H_2O_2 -Bildung ist das HO_2 -Radikal. Sowohl das HO_2 als auch das Produkt H_2O_2 sind sehr gut wasserlöslich und gehen bei Anwesenheit atmosphärischen Flüssigwassers (Wolken, Nebel, Dunst, Niederschlag) aus der Gas- in die Flüssigphase über (Schwartz, 1984; McElroy, 1986). Feldmessungen zeigen, dass Versuche, über das Henry-Gleichgewicht ein Phasengleichgewicht nachzuweisen, widersprüchlich sind (z.B. Macdonald u. a., 1995). Aus theoretischen Überlegungen (Möller, 1999b) folgt, dass es kein *bulk*-Phasengleichgewicht im atmosphärischen Multiphasensystem geben kann. Da das OH-Radikal wesentlich weniger löslich ist, wird in Wolken in der Gasphase das OH/ HO_2 -Verhältnis stark gestört und damit die photochemische Netto- O_3 -Bildung verringert (Lelieveld und Crutzen, 1991).

In der Flüssigphase sind zahlreiche Reaktionen des HO_2/O_2^- bekannt (Gunz und Hoffmann, 1990). Es besteht ein Redoxgleichgewicht $\text{HO}_2/\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, das von zahlreichen TMI (ins. Fe, Cu und Mn) in den verschiedenen Oxidationsstufen bestimmt wird. In Analogie zur Gasphase reagiert das HO_2 -Radikal ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ und $\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$) zum H_2O_2 (McElroy, 1986). Wesentlich schneller jedoch läuft die säurekatalysierte Reaktion zwischen HO_2 und O_2^- mit Übergangsmetallionen ab (Gunz and Hoffmann, 1990).

Modellergebnisse zeigen, dass eine Nettobildung von H_2O_2 in der Flüssigphase erfolgt (Möller und Mauersberger, 1992). Die Bildung von H_2O_2 in der wässrigen Phase in der Atmosphäre wurde erstmals von Heikes u. a. (1982) vorgeschlagen. Obwohl die Bildungsrate um Größenordnungen höher ist als in der Gasphase, dürfte dieser Weg infolge des geringen Wolkenflüssigwassergehalts (LWC) und des kleinen (statistischen) Anteils von Wolken in der Grenzschicht im Vergleich zur Gasphasenbildung global vernachlässigbar sein (vgl. Gl. 2.258). Auf das Volumen Luft bezogen, trägt dieser Bildungsmechanismus mit etwa 10^{-7} ppb s^{-1} (Möller und Mauersberger, 1992) um zwei Größenordnungen weniger zur H_2O_2 -Bildung bei als die Gasphasenreaktion mit etwa 10^{-5} ppb s^{-1} (Martin u. a., 1997). In Regionen mit häufiger Wolkenbildung könnte dieser Vergleich jedoch anders ausfallen. Auch ist zu bedenken, dass in der Nähe von Wolken erhöhte photochemische Aktivitäten auftreten und somit zu einem indirekten Einfluss von Wolken auf Gasphasen-Bildungsraten führen können.

Jedoch ist in den letzten Jahren ein sehr effektiver Flüssigphasen- H_2O_2 -Bildungsweg gefunden worden (Faust und Allen, 1992; Anastasio u. a., 1997; Wohlgemuth u. a., 1998), wobei ein Elektronentransfer auf gelöstes O_2 durch Photoanregung von sog. Chromophoren erfolgt. Bereits 1988 (Kormann u. a., 1988) wird über eine photokatalytische H_2O_2 -Bildung in wässrigen Suspensionen von Oxiden (TiO_2 , ZnO , Wüstensand) berichtet, wobei ebenfalls freie Elektronen durch eine Halbleiterwirkung entstehen. Auch führt die Photolyse von Fe(III)-Oxalaten (Zuo und Hoigné, 1992) direkt zur Bildung von H_2O_2 . In wolkenchemischen Modellen sind diese Prozesse noch nicht mathematisch erfasst (Möller und Mauersberger, 1995). Vorsichtige Abschätzungen (s. weiter unten) ergeben, dass die raum-zeitlich integrierte Rate der Flüssigphasenbildung wenigstens in der gleichen Größenordnung wie die Gasphasenbildung nach $2 \text{HO}_2(+\text{H}_2\text{O})=\text{H}_2\text{O}_2$ liegen kann. Das heißt, in Wolken wird zunächst wesentlich mehr H_2O_2 produziert und – wenn keine Flüssigphasensenke wirkt – nach Evaporation in die Gasphase überführt. Das führt zu erhöhten Gasphasenkonzentrationen. Ein lokales Maximum (Tremmel u. a., 1993) der H_2O_2 -Konzentration zwischen 1-2 km (Inversionsschicht \approx Wolken-schicht!) könnte darauf hindeuten. Allerdings wird sowohl in die Wolkenwasserphase transportiertes als auch hierin gebildetes H_2O_2 bei Anwesenheit ausreichend hoher SO_2 -

Konzentrationen (> 1 ppb) quantitativ bei der Sulfatbildung verbraucht (Möller und Mauersberger, 1992).

Chromophore (z.B. aromatische Carbonyle) können durch Biomasseverbrennung in die Luft abgegeben werden. Auch werden huminartigen Substanzen chromophore Eigenschaften zugeschrieben. Sie wurden inzwischen in Aerosolpartikeln (Havers u. a., 1998) und im Wolkenwasser (Feng u. a., 1999) gefunden. Nach diesem Bildungsweg wird zwar Sonnenlicht, aber keine Oxidantien als Vorläufer benötigt. Die vorgeschlagene Flüssigphasenbildungsrate ($4-8 \mu\text{M L}^{-1}\text{h}^{-1}$ für $\text{pH} = 3,7$; die Rate ist stark vom pH abhängig nach Faust u. a., 1993) scheint diesen Prozess zu einer bedeutenden Quelle an atmosphärischem H_2O_2 zu machen ($\sim 10^{-4}$ ppb s^{-1} in einer Wolke). Unter Berücksichtigung wolkenstatistischer Parameter kann ein Minderungsfaktor $\leq 0,1$ für die Grenzschicht angenommen werden, so dass die luftbezogene Flüssigphasenbildung in der gleichen Größenordnung ($\sim 10^{-5}$ ppb s^{-1}) wie die Gasphasenproduktion aus HO_2 angesehen werden könnte.

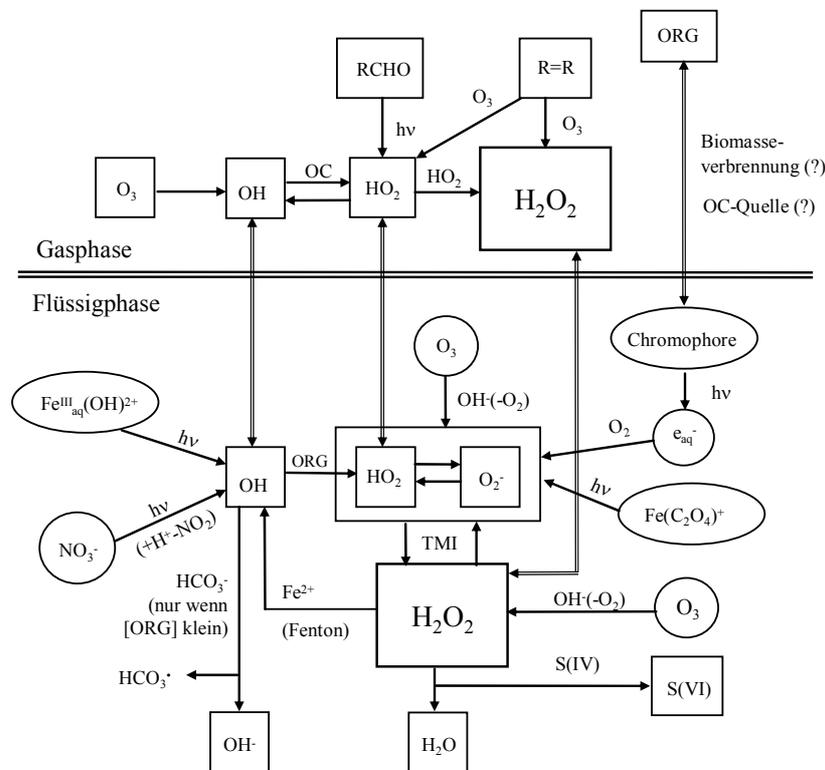


Abb. 4.22 Schema der Wasserstoffperoxid-Multiphasenchemie; OC (*organic carbon*) organische Verbindungen, TMI Übergangsmetalle (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Doppelpfeile des gas-flüssig-Transfers für O_3 nicht gezeichnet)

Die vorgestellten Bildungsdaten beziehen sich auf Sommer- und Mittagsbedingungen. Die mittlere Jahresbildung wird wesentlich geringer sein und in Beziehung zur Sonnenstrahlung muss ein starker Jahresgang angenommen werden (s. Kap. 6.3.3.2). Unter Annahme einer mittleren Mischschichthöhe von 1500 m und einer mittleren jährlichen Bildungsrate von $\sim 0,3 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ergibt sich ein Gesamtfluss für die Nordhemisphäre von $\sim 0,9 \text{ Teq H}_2\text{O}_2 \text{ a}^{-1}$ als maximaler Wert. Da SO_2 die chemische Hauptsenke von H_2O_2 in der Atmosphäre ist, kann nun die SO_2 -Emission (nur Nordamerika und Westeuropa) zu Vergleich gezogen werden (in Teq a^{-1}): 1,9 (für 1970), 1,6 (für 1980), 1,2 (für 1990) und geschätzt 0,3 (für 2000). Somit wird

deutlich, dass sich das chemische Regime von einer oxidantien- zu einer schwefellimitierten Situation wandelt. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass nur $\leq 40\%$ (s. n. Kap.) der anthropogenen SO_2 -Emissionen in der Atmosphäre in Sulfat umgewandelt werden. Folglich muss mit einem Anstieg der atmosphärischen Verweilzeit des H_2O_2 gerechnet werden, die grob abgeschätzt 0,58 d in einer schwefelreichen und 0,83 d in einer schwefelfreien Atmosphäre beträgt. Für diese Abschätzung wurden folgende Parameter verwendet: τ_d der trockenen Deposition 1 d (basierend auf $v_d = 2 \text{ cm s}^{-1}$ und $h = 1500 \text{ m}$), τ_{chem} (Photolyse) = 30 d, τ_{chem} (Wolken) = 2 d und τ_w der nassen Deposition 6 d. Unter Verwendung der Beziehung $M = \tau \cdot F$, wobei M die Gesamtmasse in der Atmosphäre (proportional zur Konzentration) und F den Fluss im Sinne des Quellterms hier bezeichnen sollen, ergibt sich, dass der Anstieg der Verweilzeit τ nur zu $\leq 50\%$ aus dem Anstieg von M resultiert. In Kap. 6.3.5.4 wird gezeigt, dass möglicherweise die atmosphärische H_2O_2 -Konzentration um 100% zwischen 1975 und 1995 anstieg. Dieser Widerspruch zur oben angeführten Berechnung lässt sich damit erklären, dass in die Beziehung $M = \tau \cdot F$ lediglich die homogene atmosphärische Box mit einer externen Quelle betrachtet wurde. Selbst wenn wir nun einen Beitrag der photokatalytischen Bildung des H_2O_2 in der Flüssigphase von Wolken in einer Größenordnung von 50% annehmen, können wir exakterweise die obige Verweilzeitberechnung nicht anwenden, da die trockene Deposition auf das in der Wolke gebildete H_2O_2 nur einen kleinen, eher vernachlässigbaren Einfluss haben wird im Vergleich zum Langstreckentransport, zur Gasphasenphotolyse und nassen Deposition. Außerdem verändert sich die Wolkenwasserphase mit Abnahme der SO_2 -Konzentration von einer H_2O_2 -Senke zu einer H_2O_2 -Quelle.

Numerische Modelle haben gezeigt (Möller und Mauersberger, 1992), dass bei Abwesenheit von SO_2 die Tropfenphase H_2O_2 akkumuliert. Dabei wurden nur die Bildung in der Gasphase, der HO_2 -Transfers und die Flüssigphasenbildung aus HO_2/O_2^- berücksichtigt. Bisher wurden die photochemischen Bildungswege in der Flüssigphase (Abb. 4.22) noch nicht in die Modellierung mit einbezogen. Es kann aber mit Sicherheit angenommen werden, dass bei Abwesenheit von SO_2 – oder sehr kleinen Konzentrationen ($< 1 \text{ ppb}$) – die atmosphärische Flüssigphase eine Quelle von H_2O_2 darstellt (s. a. Kap. 6.3.5.3).

4.4.3 Multiphasenchemie von Schwefeldioxid

Es wurde bereits an mehreren Stellen erwähnt, dass SO_2 aufgrund seiner relativ langsamen Oxidation durch das OH-Radikal in der Gasphase im zeitlichen Mittel zu 80-90% in der Wolkenwasserphase durch die in Kap. 4.2.3 beschriebenen Flüssigphasenmechanismen oxidiert wird⁵⁵.

Aufgrund der Ereignisbezogenheit von Wolken und Niederschlägen hängt die Verweilzeit von SO_2 von den statistischen Parametern der Nassereignisse ab. Wie jedoch in Abb. 2.12 gezeigt wurde, ist die Reservoirverteilung des SO_2 wie bei keinem anderen Spurenstoff erheblich vom pH-Wert abhängig und schwankt zwischen 5% (bei pH = 6) und 80% (bei pH = 8), bezogen auf die Anteile SO_2 in der Flüssigphase im Volumenelement Luft. Die entscheidenden Fragen bzgl. der atmosphärischen Schwefel-Bilanz sind:

- Welcher Anteil an emittiertem SO_2 wird zu S(VI) oxidiert?
- Wie ist das Verhältnis zwischen Trocken- und Nassablagerung?
- Wieviel Sulfataerosol entsteht?
- Wieviel SO_2 wird nicht oxidiert, sondern als S^{IV} trocken und/oder nass abgelagert?

⁵⁵ Diese Aussage gilt nur für die nördliche Hemisphäre bzw. bei Gültigkeit der in Tab. 3.3 genannten Parameter für die in Betracht genommene geographische Region (vgl. auch Tab. 4.12).

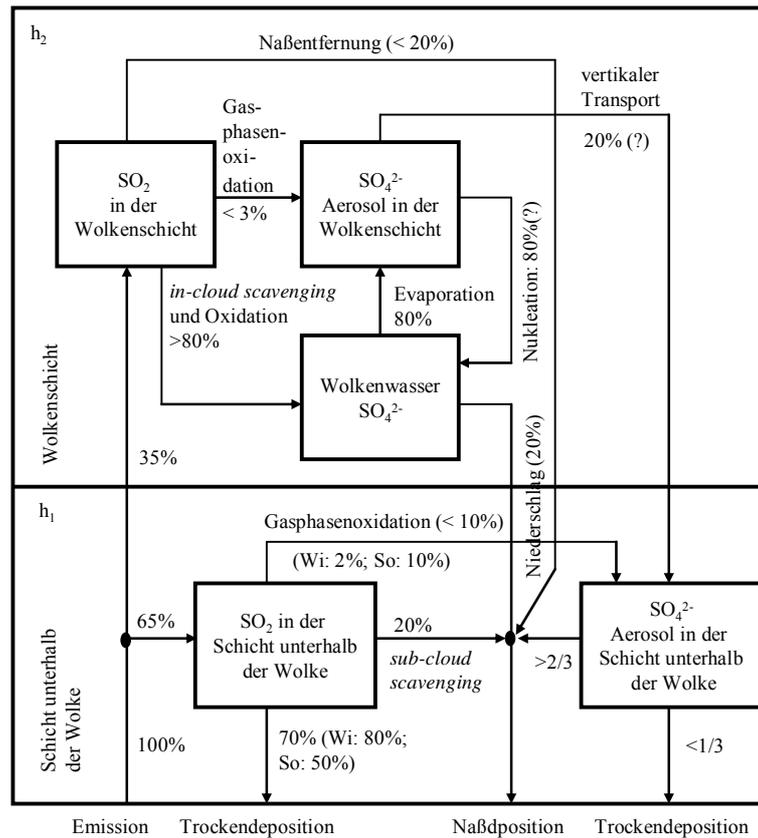


Abb. 4.23 Schema zur Multiphasenchemie von SO₂ (die Prozentangaben beziehen sich stets auf die einzelne Box im Sinne einer Bilanz), geändert nach Möller (1995a)

Das Verhältnis zwischen Trocken- und Nassablagerung wurde in Kap. 3.4 (vgl. auch Abb. 3.3) bereits diskutiert, es hängt im Wesentlichen von der territorialen Emissionsdichte (genaugenommen von der atmosphärischen SO₂-Konzentration) ab. Die Beantwortung der Frage nach dem Anteil an oxidiertem SO₂ ist wichtig für die atmosphärische Aziditätsbilanz (s. Kap. 4.2.4), schließlich entstehen mit jedem Molekül oxidierten SO₂ zwei Protonen. Dabei ist es zunächst bedeutungslos, ob die Oxidation in der Gas- oder Flüssigphase erfolgt, wenn wir das Konzept der *atmosphärischen Azidität* anwenden. Die Frage nach dem Anteil gebildeten Sulfataerosols hingegen ist nicht identisch mit dem Anteil an oxidiertem S(IV). Klimawirksames Sulfat muss sich partikulär in der Atmosphäre aufhalten. Das im zeitlichen Mittel im Wolkenwasser gelöste Sulfat Aerosol ist nicht klimawirksam. Weiterhin ist es notwendig zu wissen, wieviel des gebildeten S(VI) nicht wieder in die Gasphase als Aerosol zurückgeführt, sondern unmittelbar nass abgelagert wird. Zusätzlich muss die Frage beantwortet werden, wieviel SO₂ und S(IV) trocken und nass abgelagert werden und deshalb nicht zum potentiellen Anteil an der Sulfatbildung beitragen. Abb. 4.23 stellt ein Schema dar, dass die einzelnen Wege in der Schicht unterhalb und innerhalb der Wolke quantifiziert. Die Daten wurden aus zahlreichen Studien zur Umwandlung von SO₂ sowie aus Messungen der Reservoirverteilung als auch territorialen Schwefelbilanzen gewonnen; sie haben den Charakter einer Datensynthese mit hypothetischen Annahmen. Sie ergeben eine interessante Aussage, dass nämlich der Anteil an nass abgelagertem SO₂ und/oder S(IV) in Bezug auf die Menge der gesamten nassen S-Deposition bei 40% liegt. Da im Mittel 50% des emittierten SO₂ auch in dieser Form wieder trocken abgelagert werden, erhöht sich der Anteil an nicht oxidiertem und wieder abgelagertem S(IV) auf 70%. Umgekehrt, der Anteil an in der Atmosphäre gebildetem Sulfat beträgt nur 30%. Der Anteil an klimawirksamem Sulfataerosol ist noch geringer, da ein Teil

des S(VI) bei seiner Bildung in der Flüssigphase aus dieser direkt nass abgelagert wird bzw. zu einem Teil im zeitlichen Mittel in Wolken gelöst verbleibt. Diese Aussagen vermindern die in verschiedenen Klimamodellen angenommenen Anteile von gebildetem Sulfat in Bezug auf die SO₂-Emission wesentlich (oftmals pauschal mit 50% angenommen).

Um diese Zahlen experimentell zu bestätigen⁵⁶, müssen Messungen von S(IV) und S(VI) zeitgleich in Wolken und Niederschlägen vorgenommen werden. Die Anzahl in der Literatur publizierter S(IV)-Messungen ist sehr gering (s. Tab. 4.14). Im Jahr 1997 wurde deshalb am Frohnauer Turm am nördlichen Stadtrand Berlins ein Experiment durchgeführt, um am Boden und in einer Höhe von 324 m ü.G. Niederschlag zu sammeln und auf S(IV) und andere Bestandteile zu analysieren. Dieses Experiment wurde 1998 durch ein Wolkenexperiment auf dem Brocken (Harz) ergänzt, um die Reservoirverteilung von S(IV)/S(VI) zu untersuchen (Tian-Kunze, 2001).

Tab. 4.14 Gemessenes S(IV) in Wolken, Nebel und Regen

Wo und wann gemessen	S(IV) in mol L ⁻¹	S(IV) in % Gesamt-S	Autor
Wolken			
Los Angeles, USA (1981-1982)	5-365 ^a	3-47	Richards u.a (1983)
Kalifornien, USA (1982-1983)	1-365 ^a	-	Munger u. a. (1984)
Nordsee	4-23 ^b	3-14	Jaeschke (1989)
Le Donon/Vosges, Frankreich (1990)	1,2-90 ^{b, d}	1-17	Lammel und Metzsig (1991)
Kleiner Feldberg, Taunus (1990)	5-39 ^b	-	Wobrock u. a. (1994)
Süddeutschland (1992)	0,1-4 ^b	< 3	Preiss u. a. (1994)
Great Dun Fell, England (1993)	0,04-1,5 ^b	< 25	Laj u. a. (1997)
Brocken (Harz) (1994)	0,34-1,02 ^b	-	Möller u. a. (1996c)
versch. Gegenden, USA (1993-1994)	0-31 ^b	< 3,3	Rao u. a. (1995)
	< 37,8 ^c	< 4,1	
Brocken (Harz) (1998)	< 17,3 ^b	< 20	Tian-Kunze (2001)
	< 40 ^a	< 30	
Nebel			
Seenebel, Kalifornien, USA (1982)	3,5-18 ^a	-	Munger u. a. (1984)
Stadtnebel, Kalif., USA (1981-1983)	8-2980 ^a	-	Munger u. a. (1984)
Stadtnebel, Schweiz (1985)	60-270 ^a	24-100	Johnson u. a. (1987)
Stuttgart (1991)	6-290 ^b	0,6-77	Lammel u. a. (1998)
	140-1020 ^c		
Po-Ebene, Norditalien (1989)	8-820 ^c	-	Fuzzi u. a. (1992)
Frankfurt/M. (1990)	1,5-30 ^a	< 30	Otto u. a. (1992)
Regen			
ländlich, England (1975-1976)	~ 12,5 ^a	~ 14	Martin und Barber (1978)
städtisch, England (1977-1978)	~ 13,7 ^b	~ 22	Davies (1979)
ländlich, England (1977-1978)	~ 6,2 ^a	~ 14	
Frankfurt/M.	6,9 ^b	7	Gravenhorst u. a. (1980)
ländlich, Minnesota, USA (1982)	0-9,5 ^c	3,24	Guiang u. a. (1984)
städtisch, England (1980-1981)	3,4-61,5 ^a	16,8-93,6	Clarke und Radojevic (1987)
Frankfurt/M. (1990)	1,56-7,81 ^b	<60,0	Otto u. a. (1992)
Berlin-Frohnau (1997)	1,4-27,4 ^a	13-49	Tian-Kunze (2001)

^a S(IV)_g Gesamt-S(IV) = freies S(IV) + HMS

^b S(IV)_f freies S(IV)

^c S(IV) als HMS

^d 1/3 davon als freies S(IV)

⁵⁶ Warneck (1989) hat in ähnlicher Herangehensweise einen Wert von 30% für den Anteil von S(IV) an der nassen S-Deposition abgeleitet.

Bei der Bestimmung von S(IV) in der Flüssigphase muss beachtet werden, dass neben „freiem“ S(IV)_f (= SO₂·aq + HSO₃⁻ + SO₃²⁻) auch Hydroxymethylsulfonat (HMS) auftritt. Oftmals wird das „freie“ S(IV)_f – um eine Aufoxidation während der Probenahme zu verhindern – mit Formaldehyd stabilisiert, d.h. zu HMS umgewandelt. Als analytischer Wert wird dann Gesamt-S(IV) erhalten (= S(IV)_f + HMS).

Im Regenwasser wurden am Frohnauer Turm am 6.11.1997 zwischen 13 und 14 Uhr folgende Werte gelöster S-Verbindungen gefunden:

[S] _{aq} in μmol L ⁻¹	Turm	Grund
„freies“ S(IV) _f	1,8	9,0
HMS	1,5	1,5
SO ₄ ²⁻	29,4	21,8
Gesamt-S	31,2	32,3

Man sieht, dass der HMS-Anteil in Turmhöhe 45% und am Boden 14% am S(IV)_g beträgt, sich aber nicht in seiner Konzentration in der Niederschlagsschicht ändert, wohingegen die Konzentration an „freiem“ S(IV)_f stark zunimmt. Im Gegensatz dazu wurde im Wolkenwasser S(IV) überwiegend als HMS gefunden (Munger, 1984, 1986; Rao u. a., 1995; Lammel, 1996). Im Aerosol hingegen fanden Dixon u. a. (1999) sehr geringe Mengen an HMS mit einem mittleren Anteil von 0,2% am Gesamt-Schwefel. Im Brocken-Wolkenwasser wurden 0-35 μmol L⁻¹ S(IV) mit mittleren Werten während verschiedener Ereignisse im Bereich von 0,3-3 μmol L⁻¹ gefunden; grundsätzlich war [HMS] > [S(IV)]_f mit einem Verhältnis [HMS]/[S(IV)]_f von 1,5 bis 10. Der Anteil von S(IV) am gesamten Schwefel ist in Wolken mit S(IV)/S(VI) = 0,04 (0-0,18) wesentlich geringer als im Niederschlag mit S(IV)/S(VI) = 0,53 (0,3-1,1). Im November 1997 wurden als Mittelwerte am Frohnauer Turm gefunden (in μmol L⁻¹):

	S(IV) _g	S(VI)	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺
Turm	5,2	18,7	36,1	28,5	9,1
Boden	9,0	16,9	18,7	17,5	4,9

Der Anteil des S(IV) an Gesamtschwefel beträgt am Turm 22% und am Boden 35%. Für Nitrat, Ammonium und Natrium nehmen die Konzentrationen im Regen vom Turm zum Boden ab, was dadurch erklärt werden kann, dass kleine hochkonzentrierte Regentropfen verdampfen oder aus dynamischen Gründen nicht zum Boden gelangen. Mit der gerechtfertigten Annahme, dass diese Komponenten sich in der 324-m-Schicht nicht signifikant ändern sollten, wird die tatsächlich beobachtete Zunahme von S(IV) um einen Faktor 1,9 unter Berücksichtigung eines dynamischen „Verdünnungseffektes“ noch weiter „erhöht“. Sulfat als konservative Größe sollte analog zum Nitrat am Boden um den Faktor 1,9 niedriger sein als am Turm, also anstelle von gemessenen 16,9 nur 9,8 μmol L⁻¹ betragen. Die Differenz von 7,1 μmol L⁻¹ kann auf dem Fallweg oxidiertem S(IV) zugeordnet werden⁵⁷. Damit erhöht sich der Anteil am *sub-cloud scavenging* von SO₂ auf etwa 60%, d.h. diese Zahl stellt den Anteil von Schwefel im Regenwasser dar, der nicht in der Gasphase vorher Sulfat war. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die in Abb. 4.23 dargestellten Zahlen, dass bei nasser Deposition der Anteil an S(IV) 40% (und höher) am Gesamtschwefel betragen kann. Auf

⁵⁷ 30 ppb O₃ (die Ozonkonzentration betrug im Mittel um 28 ppb) führt nach dem kinetischen Gesetz von Maahs (1983) zu einer S(IV)-Oxidationsrate von R/[S(IV)] von 2,2·10⁻³ s⁻¹ für pH 4,7 (mittlerer pH während der Ereignisse). Mit der Annahme von 1 Minute Fallzeit zwischen Turm und Grund, können nur 13% des S(IV) über O₃ oxidiert werden (entspricht 0,7 μmol L⁻¹ der S(IV)-Konzentration am Turm). Selbst bei Berücksichtigung einer SO₂-Aufnahme (es müssten im Experiment ja ca. 7 μmol L⁻¹ S(IV) oxidiert werden) sollten weitere S(IV)-Oxidationsmechanismen eine wichtige Rolle spielen (TMI-Katalyse).

Grundlage der experimentellen Ergebnisse (s.o. Tab.) betrug der Anteil des S(IV) im Regenwasser am Gesamtschwefel 13-49% (im Mittel 36%) ohne Berücksichtigung des „Verdünnungseffektes“. Damit ist eindeutig die hohe Bedeutung des *sub-cloud scavenging* von SO₂ gezeigt und nachgewiesen worden, dass ein erheblicher Anteil des analytisch als Sulfat gemessenen Schwefels aus nassen Depositionen kein Sulfat, sondern S(IV) in der Atmosphäre war.

In Tab. 4.15 sind für die Wolke typische Abhängigkeiten zwischen S(IV), dem pH-Wert, der H₂O₂-Konzentration und dem Flüssigwassergehalt LWC zusammengestellt. Eine Zunahme an H₂O₂ (S^{IV}-Oxidation), eine Abnahme des pH (Abnahme der SO₂-Löslichkeit) sowie eine Abnahme des LWC (Wolkenränder mit Entrainment an Oxidantien) führen zur S(IV)-Abnahme.

Tab. 4.15 „Freies“ S(IV) (in $\mu\text{mol L}^{-1}$) im Wolkenwasser am Brocken (Harz) in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Oktober-November 1998); mittleres $[\text{S(IV)}]_f = 3,17$ und mittleres $[\text{S(IV)}]/[\text{S(VI)}] = 0,045$

[H ₂ O ₂] in ppb	< 1	1-5	> 5
[S(IV)] _f	4,37	2,34	1,16
[S(IV)]/[S(VI)]	0,066	0,030	0,017
pH	< 4	4-5	> 5
[S(IV)] _f	1,40	3,51	3,58
[S(IV)]/[S(VI)]	0,018	0,053	0,043
LWC in mg m ⁻³	> 400	400-1000	> 1000
[S(IV)] _f	1,40	2,17	7,10
[S(IV)]/[S(VI)]	0,048	0,033	0,092

4.4.4 Multiphasenchemie von Halogenverbindungen

Mengenmässig dominiert in der Atmosphäre Chlor als NaCl im Seesalz (s. Kap. 1.2.2.2), aus dem sich aber reaktive Verbindungen wie HCl (aus HCl wieder Cl und Cl₂) und Chlorierungsprodukte (beispielsweise Chlornitrat ClONO₂) bilden können. Neben Cl sind Jod (I), Brom (Br) sowie Fluor (F) in analogen Verbindungen im Seesalz (und Meereswasser enthalten, in mg/L)⁵⁸:

Cl	19.000
Br	67
F	1,3
I	0,06.

Biogene Emissionen des Meeres stellen die Quelle einer Vielzahl von Halogenverbindungen dar. Viele Halogenverbindungen anthropogenen Ursprungs (insb. Chlorfluorkohlenwasserstoffe) zerstören die stratosphärische Ozonschicht (s. Kap. 5). In diesem Kapitel wird die Chemie der Troposphäre behandelt; viele der nachfolgend beschriebenen Reaktionen laufen aber auch in der Stratosphäre ab. Die nachfolgende Tabelle listet die wichtigsten Halogenverbindungen auf. In der Chemie sind zahlreiche weitere Halogenverbindungen bekannt, wie Halogen-Halogen-Verbindungen (ICl wird z.B. in der Atmosphäre angenommen), andere Radikale (ClOOCl, auf einige wird im weiteren Text eingegangen) sowie weitere NO_x-Verbindungen, einschließlich Peroxide und eine Vielzahl organischer Halogenverbindungen. Anorganische Fluorver-

⁵⁸ Jod wurde 1811 von dem Pariser Salpetersieder *Courtois* in der Asche von Strandpflanzen und Brom 1826 von *Balard* in Mutterlaugen der Seesalzbereitung entdeckt. Chlor erhielt *Scheele* 1774 erstmalig durch Oxidation von Salzsäure mittels Braunstein. Chlorwasserstoff wurde bereits im 17. Jahrhundert von *Glauber* durch Erwärmen von Kochsalz (NaCl) mit Schwefelsäure hergestellt. Kochsalz (lat.: *sal*) ist seit 10.000 Jahren bekannt. Dessen Lagerstätten waren Zentren von Handelstrassen und Siedlungen.

bindungen scheinen nur in der kondensierten Phase eine Bedeutung zu haben, von HF in der Nähe anthropogener Quellen (Zement- und Glasindustrie) einmal abgesehen. Organische F-Verbindungen und -Radikale (CF_3 , CF_3O , CF_3O_2) werden als troposphärische Abbauprodukte *alternativer* Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CH_2FCF_3 , CHF_2CF_3) beschrieben (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). SF_6 entstammt ausschließlich anthropogenen Quellen; es ist ein Treibhausgas (s. a. Kap. 6.1.1.3) und sehr stabil in der Atmosphäre mit der bisher höchsten bekannten Verweildauer von 3200 Jahren (wird daher bei Tracerexperimenten zur Strömungsuntersuchung eingesetzt).

Halogenide	Cl^- , Br^- , I^-
Halogenwasserstoffsäuren	HCl , HBr , HI
Halogen-Radikale	Cl , Br , I
Halogene	Cl_2 , Br_2 , I_2
Halogen(mono)oxide (Radikale)	ClO , BrO , IO
hypohalogenide Säuren	HOCl , HOBr , HOI
Halogendioxide	ClO_2 , BrO_2 , IO_2
Halogennitrate	ClONO_2 , BrONO_2
Nitrosylhalogenide	NOCl , NOBr
Nitrylhalogenide	ClNO_2 , BrNO_2
Tetrahalogenmethan (-kohlenstoff)	CCl_4 , CF_4
Trihalogenmethan	CHCl_3 (Chloroform), CHBr_3 (Bromoform)
Methylenhalogenide	CH_2Cl_2 , CH_2Br_2
Methylhalogenide	CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I
Schwefelhexafluorid	SF_6

4.4.4.1 Chlorid (Seesalz)

Es wurde bisher in der Literatur weitverbreitet angenommen, dass Eriksson (1959) als Erster eine Quantifizierung des globalen Cl-Kreislaufes (und S-Kreislaufes) durchführte. Der russische Gelehrte Kossowitsch (1913) hatte jedoch lange vorher eine bemerkenswerte Publikation zum globalen Cl- und S-Kreislauf veröffentlicht und betont, „dass der Kreislauf des Chlors in der Jetztzeit hauptsächlich in einer mechanischen Fortbewegung zwischen dem festen Land, den Meeren und der Atmosphäre zum Ausdruck kommt, und zwar in Form jener einfachen Chlorverbindungen⁵⁹, in welchen wir das Chlor gegenwärtig auf der Erde vorwiegend beobachten“. *Aristoteles* hatte bereits Süßwasser von Salzwasser unterschieden und erklärt, dass der salzige Geschmack von „erdhaften Teilchen“, die im Meerwasser enthalten sind, stammt. Das Salz selbst gelangt nach *Aristoteles* ins Meer durch den Regen:

In dem herabströmenden Regenwasser sammelt sich eine Menge erdiger, in der Luft enthaltener Partikeln an, und namentlich im Herbst sind die Regengüsse salzhaltiger als sonst.

86% des Seesalzes bestehen aus NaCl (vgl. Tab. 1.6). Wie in Kap. 1.2.2.2 dargestellt, werden große Mengen an Seesalz in die maritime Atmosphäre abgegeben, wovon ein kleiner Teil bis in die Wolkenschicht getragen und schließlich auch zu den Kontinenten transportiert wird (Abb. 4.24). Aus der Tatsache, dass im Regenwasser auf allen Kontinenten, auch viele tausend Kilometer vom Ozean entfernt, Na und Cl im gleichen oder ähnlichen Verhältnis wie im Meerwasser gefunden wird (s. Kap. 4.5.4.3), kann auf eine globale Verteilung geschlossen werden.

⁵⁹ Cl^- (der Autor). Die vom Autor angegebenen Werte für die mittlere Cl-Konzentration in Niederschlägen im inneren Gebiete Rußland von $70 \pm 10 \mu\text{el L}^{-1}$ erscheinen zu hoch, wenn man sie mit heutigen kontinentalen Werten vergleicht (Tab. 4.24).

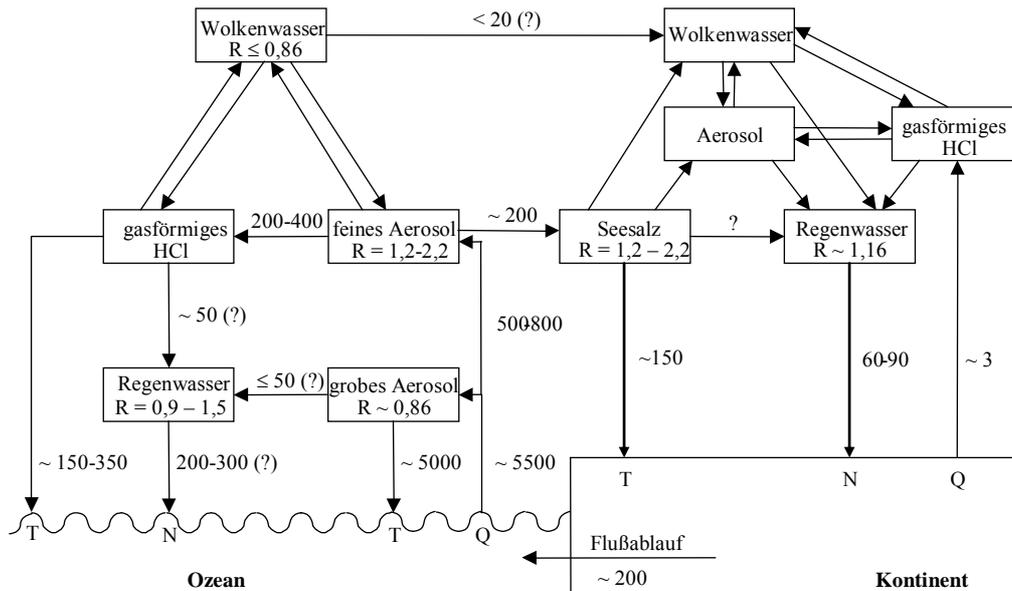


Abb. 4.24 Schema des globalen Seesalz-Chlorid-Kreislaufes. Zahlen in Mt Cl a^{-1} , T trockene Deposition, N nasse Deposition, Q Emission, geändert nach Möller (1990)

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache (Junge, 1956), dass kleine Seesalzpartikel Chlorid infolge Versäuerung der Oberfläche durch Absorption gasförmiger Säuren oder deren Vorläufer (z.B. SO_2), die durch Oberflächenreaktionen Säuren bilden, als HCl „verlieren“:



Die Größe der HCl-Entgasung hängt von der Korngröße, der Feuchtigkeit und der Säurekonstante der H^+ -bildenden Säure ab. Eine HCl-Entgasung kann aus thermodynamischen Gründen erst für Säuren mit $H_{\text{eff}} > 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ erfolgen (Brimblecombe und Clegg, 1988). Die meisten Forscher fanden keinen Cl-Verlust für Teilchen $> 10 \mu\text{m}$ Radius. Im Mittel liegt der Verlust zwischen 30% und 60%, d.h. die Seesalzpartikel sind relativ mit Na angereichert. Die „fehlende“ Chlorid-Menge befindet sich als gasförmiges HCl in der maritimen Atmosphäre. Bei Niederschlägen werden sowohl die Seesalzpartikel als auch das gasförmige HCl ausgewaschen, so dass im Regenwasser (annähernd) wieder das ursprüngliche Na/Cl-Verhältnis ($R_{\text{sea}} = 0,86$)⁶⁰ wie im Meerwasser ($R_{\text{bulk}} = 0,86$) gefunden wird. Dabei muss berücksichtigt werden, dass mehr als 90% des emittierten Seesalzes große Partikel ohne Cl-Verlust darstellen. Da die Seesalzemission stark von der Windgeschwindigkeit abhängt (vgl. Abb. 1.10), sollte bei geringer Windgeschwindigkeit der relative Anteil kleiner Partikel höher und damit auch der auf die gesamte Seesalz-Menge bezogene Cl-Verlust größer sein. Das spiegeln Schiffsmessungen zur nassen Deposition (Tab. 4.16) ausgezeichnet wieder. Bei hohen Windgeschwindigkeiten (hohen Na-Konzentrationen) entspricht das Na/Cl-Verhältnis R_{sea} , wohingegen es bei geringen Windgeschwindigkeiten $> 0,86$ ist (im Datensatz der Tab. 4.16 wurde $R = 0,96$ gefunden, d.h. ein Nachweis für den Cl-Verlust). Berücksichtigt werden muss dabei allerdings die stets stattfindende trockene Deposition von Seesalz in das Sammelgefäß. Es ist daher nicht möglich, über dem Ozean „reines“ Regenwasser zu sammeln.

⁶⁰ Auf molarer Basis. Das Massenverhältnis beträgt 0,56.

Tab. 4.16 Vom Schiff gemessene Niederschlagszusammensetzung über dem Atlantik, nach Galloway u. a. (1983); Klasse A mit $[\text{Na}] < 100$ und Klasse B mit $[\text{Na}] > 100 \mu\text{mol l}^{-1}$

	$[\text{Cl}^-]$ in $\mu\text{mol l}^{-1}$	Na/Cl
alle Proben ($n = 19$)	148±114	0,91±0,08
Klasse A ($n = 9$) ^a	49±9	0,96±0,06
Klasse B ($n = 10$) ^a	236±89	0,86±0,06

^a Da von den Autoren keine Angaben zur Windgeschwindigkeit gemacht wurden, erfolgte hier eine Aufteilung in verschiedene Klassen mit unterschiedlicher Na-Konzentration: geringe $[\text{Na}]$ entspricht geringer Windgeschwindigkeit und umgekehrt.

Der im Mittel experimentell gefundene Cl-Verlust im maritimen Aerosol entspricht einem Verhältnis $[\text{Na}]/[\text{Cl}] = R = 1,2-2,2$. Gleichzeitige Messungen von Aerosol und gasförmigem HCl über dem nördlichen Atlantik durch Bächmann (1988) zeigen die unterschiedliche Cl-Reservoirverteilung und bestätigen die obigen Überlegungen:

Nordatlantik	mittleres R	R	
		Höhe ü.S. < 1000 m	Höhe ü.S. > 1000 m
feines Aerosol	1,30	1,60	1,78
Summe Cl (Aerosol + gasf. HCl)	0,82	0,89	1,26

In größeren Höhen steigt der Cl-Verlust infolge Fehlens der größeren Seesalzfraktion, die zum Cl-Ausgleich summarisch beiträgt. Infolge der unterschiedlichen Verweilzeiten von partikulärem Cl und gasförmigem HCl erfolgt während des Transportes vom Ozean zum Kontinent eine weitere Änderung von R zu höheren Werten hin, d.h. HCl geht durch vollständige Auswaschung und effektivere trockene Deposition schneller „verloren“ als partikuläres Chlorid. Dadurch sollten über den Kontinenten höhere Na/Cl-Verhältnisse erwartet werden. Möller (1990) hat durch Auswertung skandinavischer Messungen nachgewiesen, dass tatsächlich bei wenig maritim beeinflussten Stationen $R > R_{sea}$ ist:

	$[\text{Cl}^-]$ in $\mu\text{mol L}^{-1}$	R (Na/Cl)
42 Inlandstationen	24	1,16±0,33
30 maritim beeinflusste Stationen	244	0,90±0,05

Das hat eine wichtige Konsequenz zur Berechnung des sog. *excess*-Chlorides. Cl wird durch anthropogene Quellen (Kaliindustrie, Braunkohleverbrennung, Müllverbrennung u. a.) in nicht unerheblichen Mengen abgegeben. Der große Beitrag von maritimem Cl zum Messwert der Aerosol- und Wasserphase macht eine Korrektur notwendig, die von anderen Autoren stets auf der Basis des Meerwasser-Verhältnisses R_{sea} (= 0,86) erfolgt. Es ist sofort einzusehen, dass dadurch erhebliche Fehler bei der Ermittlung des *excess*-Chlorides auftreten. *Excess*-Chlorid führt zu einer erheblichen Verringerung des Na/Cl-Verhältnisses, wie Bächmann (1988) fand:

Deutschland	mittleres R	R	
		Höhe ü.S. < 1000 m	Höhe ü.S. > 1000 m
feines Aerosol	1,04	1,81	1,55
Summe Cl (Aerosol + gasf. HCl)	0,37	0,55	0,35

Excess-Cl kann auf der Basis des Verhältnisses Na/Cl berechnet werden, wenn angenommen wird, dass Na ausschließlich aus Seesalz-Aerosol entstammt. $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] = R_{sea}$ stellt das Verhältnis der Seesalzkomponenten im Aerosol und Wolken- sowie Niederschlagswasser dar, wobei allgemein angenommen wird, dass $R_{sea} \approx R_{bulk} = 0,86$. Das Verhältnis R_{bulk} ist das (für

alle Meere relativ) konstante Na/Cl-Verhältnis im Oberflächenwasser. *Excess-Cl* lässt sich dann nach

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ex}} = [\text{Cl}^-]_{\text{sea}} \left(\frac{R_{\text{sea}}}{R} - 1 \right) = [\text{Cl}^-]_{\text{Pr}} - \frac{[\text{Na}^+]_{\text{Pr}}}{R_{\text{sea}}} \quad (4.197)$$

berechnen, wobei der Index *Pr* die (analytisch) bestimmte Probe, *sea* den Seesalz-Beitrag (nicht bezogen auf das Meereswasser, sondern den atmosphärischen Anteil!) bezeichnen. Möller (1990) hat als Referenzwert $R_{\text{sea}} = 1,16$ vorgeschlagen.

Experimentell konnte dieser Wert von Möller u. a. (1996d) aufgrund der starken zeitlichen Änderung der Emissions- und damit Immissionsverhältnisse nach der Deutschen Vereinigung bestätigt werden (Tab. 4.17 und Abb. 4.25). Nach 1991 wurde eine starke Abnahme des Gesamt-Cl im Niederschlag beobachtet. Die Änderungen des Na vor und nach 1990 sind jedoch nicht signifikant, so dass weiter angenommen werden kann, Natrium entstammt nahezu ausschließlich aus Seesalz. Daraus folgt, dass ausschließlich *excess-Cl* abnahm. Als Hauptquelle von *excess-Cl* wurden HCl-Emissionen von braunkohlegefeuerten Kraftwerken identifiziert (Möller, 1990), die etwa 95 kt a^{-1} im Jahr 1985 betrug. Abfallverbrennung als eine weitere mögliche Quelle war in der DDR vernachlässigbar. Die Kaliindustrie als eine weitere Cl-Quelle lässt sich nicht mehr quantifizieren, jedoch dürfte sie erheblich zur atmosphärischen Cl-Belastung beigetragen haben.

Tab. 4.17 Berechnung von *excess-Chlorid* im Niederschlag (in $\mu\text{mol L}^{-1}$) in Seehausen auf der Basis verschiedener Werte für R_{sea}

Periode	[Na ⁺]	[Cl ⁻]	R = [Na]/[Cl]	Cl _{excess} berechnet nach	
				R _{sea} = 0,86	R _{sea} = 1,16
1983-89	33±9	63±18	0,52±0,11	25	35
1990-94	31±7	39±6	0,79±0,15	3	12

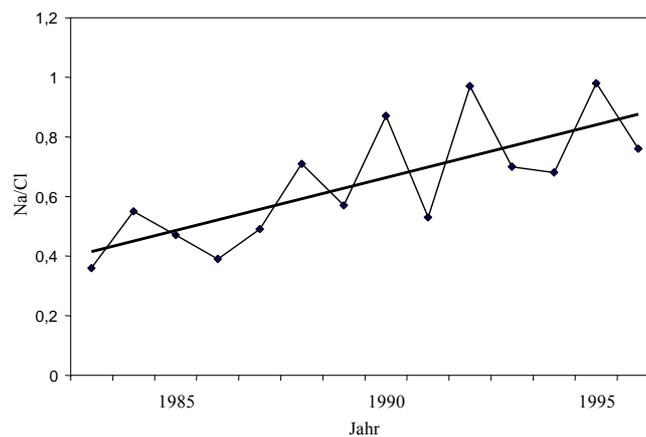


Abb. 4.25 Zeitliche Änderung (Jahresmittelwerte) des molaren Na/Cl-Verhältnisses an der niederschlagschemischen Messstation Seehausen (Deutschland), nur Regenereignisse aus Sektor „Ost“ (s. Text unter Kap. 4.4.5.2)

Der nach 1990 aufgetretene zeitliche Gradient des *excess-Cl* lässt sich nun zur Überprüfung dieser Annahme verwenden. Wird $R_{\text{sea}} = 0,86$ verwendet, nimmt *excess-Cl* von 25 auf $3 \mu\text{eq L}^{-1}$ ab (Tab. 4.17), d.h. die Abnahme entspricht 86% – ein unwahrscheinlicher Wert, da die prozentuale Abnahme etwa der (52%) der Sulfat- und Kalzium-Ionenkonzentration (als ge-

meinsam angenommene Quelle der Kraftwerke) entsprechen sollte (vgl. Tab. 4.17). Wird jedoch $R_{sea} = 1,16$ verwendet, nimmt Excess-Cl um 65% ab (von 35 auf $12 \mu\text{eq L}^{-1}$). Dieser Wert ist wahrscheinlicher, liegt jedoch etwas höher als die Abnahme von Sulfat und Kalzium (s. Tab. 4.21) und kann durch den völligen Stop der Verbrennung salzhaltiger Kohle und das Schließen der Kaliindustrie nach 1990 erklärt werden. Dieses wissenschaftliche Monitoring über Zeiten sich schnell ändernder Emissionsbedingungen⁶¹ ist ein hervorragendes Beispiel für die Aufklärung eines komplizierten multiphasenchemischen Zusammenhangs.

Im vorangegangenen Kapitel wurde das Frohnauer-Turm-Experiment erwähnt. Dabei konnte auch ein sehr interessantes Ergebnis für Seesalz gefunden werden, was obige Überlegungen bzgl. eines Referenzwertes $R_{sea} > R_{bulk}$ weiter bestärkt. Das molare Verhältnis Na/Cl im Regenwasser variierte zwischen 0,7 und 1,4 (Mittel $1,0 \pm 0,1$) so wie es in kontinentalen Regenwasserproben gefunden wird (Möller, 1990), s. Tab. 4.18. Im Aerosol betrug es hingegen 3,5 bis 16,8 (Mittel 12 ± 5). Unter der Annahme, dass kein *excess*-Natrium vorhanden war, bedeutet dieses Ergebnis einen nahezu völligen Verlust an Cl (in Form von HCl). Da die „neutralisierenden“ Kationen (NH_4^+ und Ca^{2+}) in sehr kleiner Konzentration vorlagen, muss eine hohe Azidität (H^+ zum Schließen der Elektroneutralität) des Aerosols angenommen werden. Wenn wir den Cl-Verlust berücksichtigen, ausgedrückt als

$$\Delta = [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ex}} - [\text{NH}_4^+] - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{K}^+],$$

erhalten wir nahezu identische Na^+/Cl^- im Regenwasser und Aerosol (Tab. 4.18). Diese R-Werte entsprechen weitgehend dem Referenzwert $R_{sea} \approx 1,16$, d.h. *excess*-Chlorid spielt keine Rolle mehr. Geringere Werte wurden im Ereignis Nr. 3 gefunden, bei dem neben Niederschlag gleichzeitig Nebel herrschte.

Tab. 4.18 Na/Cl-Verhältnis (R_{Pr}) im Regenwasser und Aerosol während des Frohnauer-Turm-Experimentes November 1997

Verhältnis R_{Pr}	Regenereignis (Nr.)			
	1	2	3	4
$[\text{Na}]/(\Delta + [\text{Cl}])$ im Aerosol	1.15	1.23	0.86	0.98
$[\text{Na}]/[\text{Cl}]$ im Regenwasser	1.27	1.14	0.65	1.02

4.4.4.1 Sonstige Halogenverbindungen

Im Seewasser befinden sich neben 55,7% Chlorid (Cl^-) auch 0,19% Bromid (Br^-) und 0,00002% Jodid (I^-). Im Seesalz wird Jod (I)⁶² um den Faktor 10^3 bis 10^4 angereichert, wahrscheinlich wegen der Anreicherung jodhaltiger Bakterien und Algen im Oberflächenwasser. Auch Fluor (F) ist in geringen Mengen im Seewasser und Seesalz enthalten⁶³ und wird in

⁶¹ Zwischen 1990 und 1995 wurde ein vom damaligen BMFT gefördertes umfangreiches Messprogramm SANA zwischen Instituten aus West- und Ostdeutschland zum Studium der atmosphärenchemischen Veränderungen über den neuen Bundesländern durchgeführt. Leider wurde das Messprogramm nicht noch 3 weitere Jahre gefördert, obwohl mehrere Wissenschaftler darauf hinwiesen, dass zwischen 1996 und 1998 infolge der Einführung der Rauchgasentschwefelung eine weitere drastische Emissionsreduzierung voraussehbar war. Hingegen war die Periode der ersten Reduzierung (1990/1991) infolge der damals erst im Aufbau befindlichen Messstationen messtechnisch noch nicht erfasst worden. Das ist ein Beispiel für kurzfristige Förderpolitik.

⁶² Im deutschsprachigen Schrifttum wurde früher anstelle I das Symbol J für Jod (in engl. *iodine*) verwendet.

⁶³ F tritt (neben den im Kap. 5 vorgestellten Freonen) als SiF_4 und HF auf und wird neben vulkanischen Exhalationen vor allem aus zahlreichen industriellen Quellen (vor allem der Silikat- und Aluminiumindustrie) in die Luft abgegeben. Im Niederschlag wird es mit einer strengen Korrelation zum Na in einer mittleren Konzentration

Küstennähe ebenfalls im Seesalz um den Faktor 5 bzw. 12 (relativ zu Na) angereichert. Neben den anorganischen Halogeniden treten zahlreiche weitere Verbindungen des Chlors, Broms und Jods auf. 1973 wurde erstmals CH_3I gemessen. 1994 konnten BrO und IO in polaren Gebieten in der Stratosphäre nachgewiesen werden und 1998 wurde IO auch in mittleren Breiten gefunden; auf die Bedeutung für die stratosphärische Ozonchemie wird in Kap. 5 eingegangen. Im Jahr 2000 hat man BrO in der freien Troposphäre nachgewiesen und 2001 OIO (Hoffmann u. a. 2001). Alle organischen Halogenverbindungen⁶⁴ werden vom Ozean emittiert. Allerdings existieren auch wichtige anthropogene Quellen (Tab. 4.19). Hauptemission ist Methylchlorid (CH_3Cl) mit etwa $3,5 \text{ Tg a}^{-1}$ (Khalil und Rasmussen, 1999)⁶⁵, wohingegen CH_3Br eine globale Quellstärke von nur $0,15 \text{ Tg a}^{-1}$ aufweist.

Tab. 4.19 Quellen und Senken von Methylbromid (in kt a^{-1}), nach Yvon-Lewis (2000)

	Quelle	Senke
Ozean	56(5-130)	77(37-133)
Böden	1,7 (0,5-5,2) ^a	47 (32-154)
Pflanzen	8,1 (5,3-11,1) ^b	?
Biomasse-Verbrennung	20 (10-40)	-
anthropogen (Ausräucherung)	40,8 (28,2-64,4) ^c	
anthropogen (Treibstoffe)	5 (0-10)	
chemischer Abbau (OH und hv)	-	86 (65-107)
Summe	151 (56-290)	210 (134-394)

^a Pilze

^b Rübsamen (6,6) und Reisanbau (1,5)

^c überwiegend landwirtschaftlicher Böden (26,5)

Beide Komponenten gehören zu den im Montreal-Protokoll (vgl. Kap. 5) festgehaltenen Komponenten, welche die stratosphärische Ozonschicht schädigen; sie besitzen eine Verweilzeit von etwa 1,5 Jahren. Von den nachgewiesenen Jodverbindungen (CH_3I , CH_2ICl , CH_2IBr , CH_2I_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, CHIBrI_2) stellt Methyljodid mit 90% den Hauptanteil dar. Für alle Verbindungen wird der Ozean als natürliche Hauptquelle (möglicherweise die Küstenzonen mit besonders hohen Quellstärken) und die Biomasseverbrennung als zweitwichtigste Quelle angesehen.

In der Atmosphäre werden diese Verbindungen photolytisiert und bilden I, Br bzw. Cl in ihren atomaren Formen sowie als Molekül (Cl_2 , Br_2 , I_2). Die Wasserstoffsäuren (HCl , HBr und HI) entstehen einmal als sekundäre Emission aus den Halogeniden des Seesalzes unter Säureeinfluss (vgl. letztes Kap.) und in der Reaktion mit HO_2 in der Gasphase:



Nur Cl reagiert mit einer Vielzahl Kohlenwasserstoffen unter H-Abstraktion mit vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten wie das OH:



ration von 5 (1-12) ppb gefunden, nur in Industriegebieten kann die Konzentration auf bis zu 20 ppb im Regenwasser ansteigen (Mahadevan u. a., 1986).

⁶⁴ Flüchtige halogenierte organische Verbindungen werden zunehmend mit der Abkürzung VHOC (*volatile halogenated organic compound*) bezeichnet. Eine interessante Hypothese besteht in der Alkylierung von Halogeniden während des oxidativen Abbauprozesses organischen Materials (im Boden und Sediment) durch einen Elektronenakzeptor (beispielsweise Fe-III); Keppler u. a. (2000).

⁶⁵ Die Autoren geben weitere Emissionen an (in Tg Cl a^{-1}): CHCl_2 (0,32), CH_2Cl_2 (0,16), C_2HCl_3 (0,02) und C_2Cl_4 (0,02).

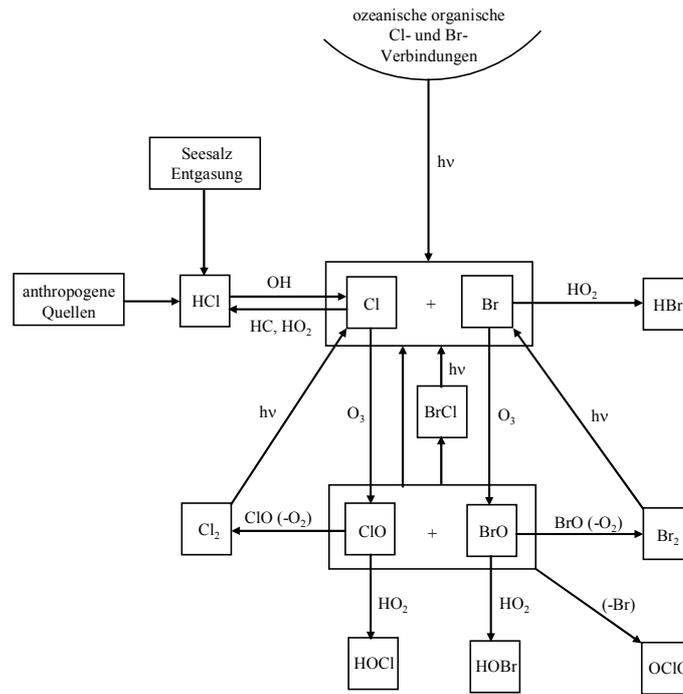


Abb. 4.26 Vereinfachtes Schema der Gasphasenchemie von Br- und Cl-Verbindungen

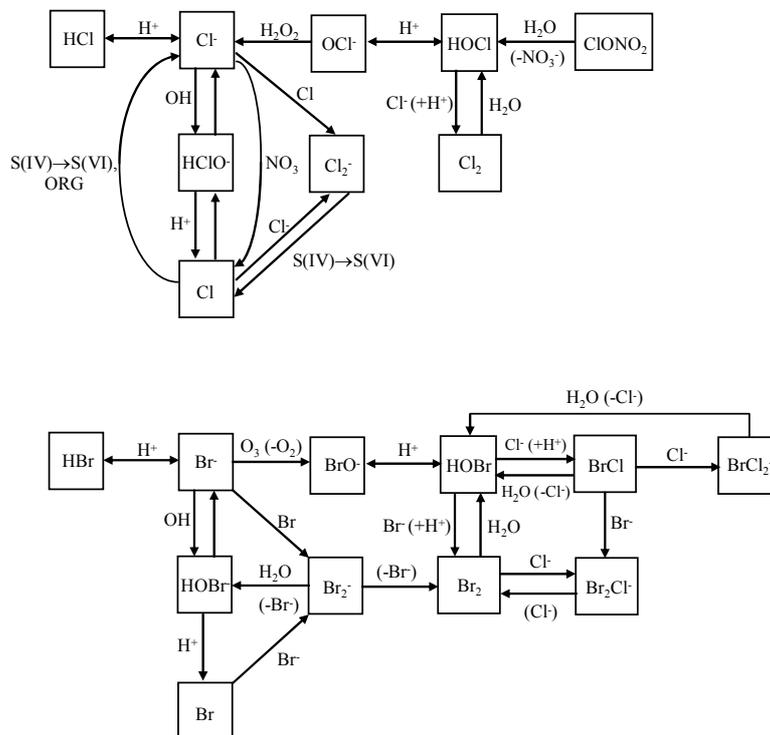
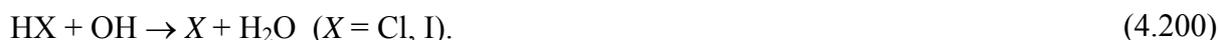


Abb. 4.27 Vereinfachtes Schema der Flüssighasenchemie von und Cl- (oben) und Br-Verbindungen (unten)

HCl wurde in Konzentrationen zwischen 50 ppt und 100 ppt über dem Nordatlantik gefunden (Vierkorn-Rudolph u. a. 1984). HCl und HI reagieren schnell mit dem OH unter Bildung der Halogenatome (HBr und HF gehen in die kondensierte Phase über):



Eine wichtige Komponentengruppe sind die hypohalogeniden Säuren: hypochlorige Säure HOCl, hypobromige Säure HOBr und hypojodige Säure HOI, die in der Gasphase aus den Halogenmonoxiden (ClO, BrO, IO) nach⁶⁶



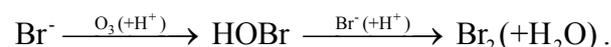
und in der Flüssigphase aus der Hydrolyse der Halogenmoleküle entstehen (Abb. 4.27):



Die Rolle der hypohalogenigen Säuren (insb. HOCl und HOBr) besteht in der Kopplung zwischen Gas- und Flüssigphase. Die Säuren sind sehr schwach ($K_{\text{HOCl}} = 3,6 \cdot 10^{-8}$) und bilden Hypochlorit- (OCl^-) bzw. Hypobromit (OBr^-). Sie sind nicht zu verwechseln mit den anionischen Radikalen HOCl^- und HOBr^- , die aus Chlorid bzw. Bromid entstehen:



HOCl und Radikale des Chlors (Cl , Cl_2^-) werden als effektives Oxidationsmittel von S(IV), beispielsweise in feuchten Seesalzpartikeln, angesehen (Vogt u. a., 1996)⁶⁷. Brom unterliegt in wässriger Phase ähnlichen Reaktionen wie Chlor. Jedoch bestehen einige wichtige Unterschiede. Bromid (Br^-) reagiert um 5 Größenordnungen schneller mit O_3 als Chlorid (Cl^-). Das dabei gebildete Hypobromit kann als starkes Oxydationsmittel Br_2 aus Br^- regenerieren. Ein zweiter Unterschied besteht darin, dass die Rückbildung von HOBr^- aus $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zum Cl sehr langsam verläuft. Somit wird gerade im alkalischen Medium (z.B. am Seesalz) reaktives Brom gebildet (vgl. Abb. 4.27):



Eine weitere Besonderheit der Bromchemie besteht darin, dass trotz des mengenmäßig kleineren Anteils von Brom im Vergleich zum Chlor (molares Verhältnis 1:625) im Seesalz überwiegend reaktive Bromverbindungen regeneriert werden. So reagiert HOBr mit festem NaCl unter Bildung von BrCl. BrCl ist in der Gasphase durch schnelle Photolyse wieder Quelle reaktiver Br- und Cl-Atome (Abb. 4.26). Seit langem ist bekannt, dass N_2O_5 mit NaCl reagiert und Chlornitrat (ClONO_2) bildet⁶⁸; neben Bromnitrat (BrONO_2) ist es eine Schlüsselkompo-

⁶⁶ Halogenoxide entstehen in der Reaktion zwischen Halogen-Radikalen und Ozon ($\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$), s. a. Kap. 5.

⁶⁷ Bei der Lösung der Dioxide (ClO_2 , BrO_2 und JO_2) in Wasser bilden sich Chlorit (ClO_2^-), Bromit (BrO_2^-) und Jodit (JO_2^-) neben Chlorat (ClO_3^-), Bromat (BrO_3^-) und Jodat (JO_3^-). Erstere Verbindungen sind sehr instabil. Beide Salze gehören zu den entspr. Säuren (z.B. chlorige Säure bzw. Chlorsäure). Chlorige Säure ist sehr schwach. Die am stärksten bekannte Säure, Perchlorsäure HClO_4 ist zugleich sie stabilste unter den genannten Säuren der Halogene, wurde jedoch unter atmosphärischen Bedingungen noch nicht nachgewiesen (das Anhydrid ist Cl_2O_7) aber für relevant gehalten (Francisco, 1995).

⁶⁸ Es werden weitere Verbindungen vermutet: Chlordioxid (ClO_2), Dichlormonoxid (Cl_2O), Dibrommonoxid

nente für die stratosphärische Ozonchemie. Beide Komponenten werden leicht in zahlreiche radikalische Bruchstücke (z.B. Cl, ClO, O, NO₃, ClONO) photolysiert. Chlornitrat wird aber auch in der Gasphase gebildet:



In Konkurrenz dazu verläuft



Die Halogennitrate werden in der wässrigen Phase zu HNO₃ und HOX hydrolysiert.

Als Ergebnis der Halogenchemie verschieben sich die Verhältnisse zwischen OH und HO₂ (mehr zum OH) sowie zwischen NO und NO₂ (mehr zum NO₂), wodurch jedoch nicht mehr O₃ gebildet wird (eher im Gegenteil wie zu sehen sein wird); Platt und Mortgat (1999). In der Gasphase tritt folgender katalytischer Zyklus auf:

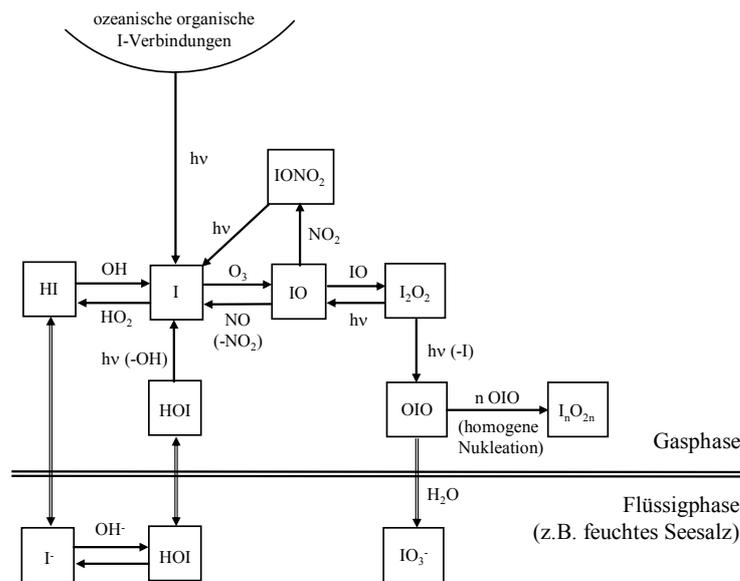
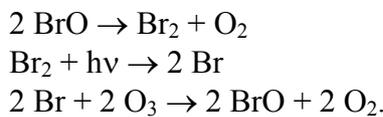


Abb. 4.28 Vereinfachtes Schema der Multiphasenchemie von I-Verbindungen

In der polaren Grenzschicht wurden strenge Antikorrelationen zwischen O₃ und BrO-Episoden (20-30 ppt) gefunden. Alle Halogene reagieren mit O₃ unter Bildung der Halogenoxide (Abb. 4.26 und 4.27). Diese Reaktion stellte eine homogene chemische Ozonsenke dar; die Reaktionen sind schnell genug um Ozon in 1-2 Tagen abzubauen (Barrie und Platt, 1995). Die Konzentration von BrO und ClO in der arktischen Troposphäre ist um etwa 2 Größenord-

(BrBrO oder BrOBr), Nitrylchlorid (ClNO₂), Nitrosylbromid (BrNO), s. z.B. Behnke u. a. (1994). Wegen der geringen Konzentration von NO_x und NO_z in der arktischen Atmosphäre werden diese Reaktionen bei der Bildung reaktiver Halogenverbindungen (RHS – *reactive halogen substances*) jedoch für vernachlässigbar gehalten, s. Barrie und Platt (1995).

nungen über deren Konzentration in der Stratosphäre. An der Station Mace Head an der Westküste Irlands wurde eine IO-Konzentration von bis zu 5 ppt mittags gemessen. Die weitere luftchemische Bedeutung der IO-Bildung besteht analog zur Br- und Cl-Chemie in einer Verschiebung der NO/NO₂- und OH/HO₂-Verhältnisse. Die kondensierte Phase stellt ein Reservoir reaktiver Halogenverbindungen dar.

Schließlich wird eine Partikelbildung aus IO durch homogene Nukleation zum (I₂O₄)_n vermutet, einer in Wasser unlöslichen Substanz. In maritimen sub-µm-Aerosolpartikeln wurde eine I-Anreicherung festgestellt. Als Verweilzeiten werden folgende Größenordnungen für verschiedene Spezies angegeben:

Spezies	CH ₂ I ₂ , CH ₂ IBr	CH ₃ I	CHBr ₃	CH ₃ Cl, CH ₃ Br
Verweilzeit τ	Minuten-Stunde	Tag(e)	Woche(n)	Jahr(e)

4.4.5 Chemische Zusammensetzung von Niederschlägen

An mehreren Stellen wurde bereits erwähnt, dass die chemische Untersuchung von Niederschlägen zu den historisch ersten *luftchemischen* Untersuchungen gehört. Wahrscheinlich auf Anregung *Liebigs* begannen in den 1840er Jahren erste Untersuchungen von Regenwasser, um für die Landwirtschaft bedeutende chemische Verbindungen zu bestimmen (Smith, 1872). Eine der bedeutendsten luftchemischen Untersuchungen in dieser Periode wurde in Kap. 4.4.2 im Zusammenhang mit H₂O₂ im Regenwasser vorgestellt. Es kann nicht Aufgabe dieses Kapitels sein – dazu würde sich ein neues Buch anbieten – die chemische Zusammensetzung von Niederschlägen in ihrer raum-zeitlichen Variabilität und historischen Entwicklung vorzustellen. Aus den in Kap. 2.1.3, 2.6 und 3.2 dargestellten Grundlagen wird klar, dass die chemische Zusammensetzung von Niederschlägen sowohl ein Ergebnis der örtlichen (und mesoskaligen) Emissionssituation als auch der dynamischen und mikrophysikalischen Eigenschaften von Wolken und Niederschlägen ist⁶⁹. Letztere Parameter versucht man durch Mittelung über längere Zeiträume in ihrer Bedeutung abzuschwächen, um die Niederschlagszusammensetzung in erster Linie in Beziehung zur Immissions- und Emissionssituation zu bringen. Ein gutes Beispiel wurde in Abb. 4.26 vorgestellt – die Jahr-zu-Jahr-Schwankungen des Na/Cl-Verhältnisses sind auf meteorologische Schwankungen (Niederschlagsmengen, Luftmassenanteile u. a.) zurückzuführen. Über einen längeren Zeitraum gleichen sich die Abweichungen um die eingezeichnete Trendgerade aus. Drastische Änderungen der Emissionssituation haben sogar sprunghafte Änderungen der chemischen Zusammensetzung zur Folge (s. Tab. 4.21). Routinemäßige Untersuchungen von Niederschlägen mit Messnetzen begannen Ende der 1950er Jahre in Skandinavien (Rodhe und Rood, 1986) und wenige Jahre später in allen Europäischen Ländern auf nationaler und internationaler Basis (EMEP-Programm)⁷⁰ sowie global im Rahmen der Weltmeteorologieorganisation WMO im Programm GAW (*global atmospheric watch*) seit etwa 1985. Die Langzeitmessungen dienen im Wesentlichen folgenden Zwecken:

- a) Trendermittlung von pH und Inhaltsstoffen,
- b) Ermittlung von räumlichen Unterschieden.

⁶⁹ Die Variation der chemischen Zusammensetzung des Regenwassers von Einzelproben ist sehr hoch. Insbesondere Kurzzeitproben zeigen eine Dominanz spezifischer meteorologischer Bedingungen. Um Aussagen zur Luftbelastung zu gewinnen, ist deshalb ein großes Probenkollektiv erforderlich. Bei Langzeitmessungen kommen jahreszeitliche (meteorologische und emissionsbedingte) Unterschiede hinzu.

⁷⁰ Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe. Gegründet 1979.

Dadurch ist es möglich, Aussagen zur Luftqualität und Deposition zu gewinnen und auch Modelle zu bewerten. Eine Korrelation zu Emissionen stand dabei in vielen Untersuchungen im Vordergrund. Die Problematik des „sauren Regens“ und dessen ökotoxikologischer Folgen (insbesondere das „neuartige Waldsterben“) hat seit Mitte der 1970er Jahre einen wahren Boom an Untersuchungen ausgelöst, wobei häufig der Qualität bei der Messstrategie und Analytik eine zu geringe Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Die älteste bekannte Messreihe bestand in Rothamsted (England) von 1860-1980 (Brimblecombe und Stedman, 1982). In den folgenden Unterkapiteln wird auf den Trend der Azidität, vor allem in Europa, und die Messreihe Seehausen (Altmark) eingegangen.

Es sei an dieser Stelle noch einmal daran erinnert, dass die chemische Zusammensetzung des Niederschlagswassers ein Ergebnis der verschiedenen Depositionsprozesse ist. Die nasse Deposition folgt aus der Einbindung von Spurenstoffen in das Wolkenwasser (*in-cloud scavenging*) und die fallenden Regentropfen (*sub-cloud scavenging*). Während des Sammelns des Niederschlages erfolgt auch eine trockene Deposition von Spurenstoffen in das Sammelgefäß (s. Kap. 6.6.1.5). Die im Wolkenwasser enthaltenen Spurenstoffe repräsentieren den gesamten Prozess der Bildung und des Transports der Wolken, d.h. oftmals ein Gebiet im mesoskaligen Bereich. Hingegen werden durch den Niederschlagsprozess gas- und aerosolförmige Spurenstoffe auch lokal eingetragen. Ist die Konzentration dieser Substanzen in der Niederschlagschicht sehr hoch, können sie dominierend zur Niederschlagszusammensetzung beitragen. In Reinluftgebieten wird dagegen die Niederschlagszusammensetzung im Wesentlichen durch die Wolkenprozesse bestimmt. Der Auswahl der Messstation(en) und der Sammelstrategie (insbesondere Zeitauflösung der Probenahme) kommt daher eine hohe Bedeutung für den Aussagewert der analytischen Ergebnisse zu.

4.4.5.1 Trends der Azidität

Nach Möller und Horváth (1988) führen natürliche alkalische Komponenten annähernd zu einer Neutralisation der aus biogenen und vulkanischen Quellen stammenden Säuren in der Atmosphäre über Europa, so dass die Azidität des Niederschlagswassers in vorindustrieller Zeit neutral oder schwach sauer war (pH ~ 5,4). Der pH des Niederschlagswassers über Sibirien war mit 5,5 etwa konstant über den Zeitraum 1956 bis 1984, dabei mehr alkalisch in den ariden Gebieten des Nordkavkasus mit 6,5 zwischen 1962 und 1984 (Ryaboshapko, 1997). Es wird angenommen, dass sich zwischen 1930 und 1980 der mittlere Regenwasser-pH von 4,4 über Deutschland und Mitteleuropa nicht geändert hat (Winkler, 1981, 1983; Möller, 1983b). Damit muss jedoch weiter angenommen werden, dass sich im Zeitraum vom Beginn der industriellen Revolution (etwa um 1860) bis 1930 (oder eher) der pH-Wert des Regenwassers um eine Einheit verringert hat. Eine weitere Versäuerung hat nicht stattgefunden, wahrscheinlich wegen einer gleichzeitigen Kompensation der (weiter angestiegenen) primär emittierten säure- und basenbildenden Komponenten. Die in den 1960er Jahren entstandenen Probleme der Versäuerung von Ökosystemen wurden an den „Randgebieten“ des industrialisierten Mitteleuropas bemerkt (insbesondere in Skandinavien). Das Einflussgebiet saurer Depositionen (d.h. der Ausbreitungsraum) hat sich infolge der stetig angestiegenen Emissionen und der größeren Quellhöhen („Politik der hohen Schornsteine“) erweitert. Das Aziditätspotential eines Luftelementes in Mitteleuropa hat sich nicht verändert, aber die Gesamtazidität der Atmosphäre ist angestiegen, weil „saure Luftelemente“ in größere Entfernungen transportiert wurden.

Seit Beginn der Diskussion um den „sauren Regen“ sind viele Veröffentlichungen erschienen, die sowohl einen positiven als auch negativen Trend im pH und der chemischen Zusammensetzung des Niederschlagswassers zeigten (z.B. Klockow u. a., 1978; Georgii, 1981; Oden, 1976). Allerdings besteht die verwendete Datenbasis generell aus einem Zeitraum von

weniger als oder etwa 10 Jahren, wobei Änderungen des pH-Wertes um 0,5 Einheiten diskutiert werden. Längere Zeitreihen (s. nächstes Kap.) zeigen, dass lediglich Schwankungen zwischen wenigen Jahren auftraten; dabei traten an der Station Seehausen – wenn die H^+ -Ionenkonzentration aller Einzelereignisse betrachtet wird – bemerkenswerte Periodizitäten von etwa 5 Jahren im Zeitraum 1983 bis 1997 auf (Abb. 4.31). Die Azidität zeigt darüber hinaus Kurzzeitvariationen um mehr als zwei Größenordnungen. Die erwähnte Langzeitperiodizität zeigt sich im gesamten Datensatz und bei Regenerereignissen aus westlichen Richtungen (Sektor J), hingegen lassen sich bei Niederschlägen aus östlichen Richtungen (Sektor H) drei Perioden klar trennen (vgl. auch Tab. 4.21):

Periode	gewichtete $[H^+]$ in $\mu\text{eq L}^{-1}$	pH (aus gew. $[H^+]$)	arithmet. $[H^+]$ in $\mu\text{eq L}^{-1}$
1982 bis 1990	44,6	4,35	42,0±36,5
1991 bis 1997	79,0	4,10	86,0±52,8
1998 bis 2000	22,6	4,65	22,8±22,5

Insbesondere ist bemerkenswert, dass es in der Periode 1991 bis 1997 nur ein Regenereignis aus dem Sektor H (Ost) gab mit einer H^+ -Konzentration ≈ 0 , wohingegen in den Perioden davor und danach regelmäßig derartige „alkalische“ Ereignisse auftreten. Die Azidität im Niederschlag aus östlichen Richtungen liegt jedoch (noch) um den Faktor 2 über der aus westlichen Richtungen. Im Zeitraum vor 1990 gab es keine Unterschiede in der Höhe der Azidität, wohl jedoch in ihren Ursachen (d.h. Vorläuferkomponenten) zwischen „West“ und „Ost“.

Messreihen aus zwei verschiedenen Zeitperioden am Hohenpeissenberg (Abb. 4.29) zeigen einen generellen Anstieg des pH, allerdings muss man genauer hinsehen, um festzustellen, dass in der Periode 1980 bis 1987 lediglich Schwankungen um einen Mittelwert stattfanden ($4,47 \pm 0,24$) und der Anstieg im Zeitraum 1994 bis 2001 nicht signifikant ist (Mittel $4,92 \pm 0,29$), d.h. eine Änderung um fast 0,5 pH-Einheiten zwischen 1988 und 1993 erfolgt sein musste. Es ist wahrscheinlich, dass dieses mit den politisch-ökonomischen Veränderungen in Mittel- und Osteuropa um 1990 einherging. Zweifellos kann als Ursache die Abnahme der SO_2 -Emission, in Abb. 4.29 als Sulfat im Niederschlag dargestellt, angesehen werden. Die Sulfatkonzentration nahm von $1,25 \pm 0,40 \text{ mg S L}^{-1}$ in der ersten Periode auf $0,41 \pm 0,24 \text{ mg S L}^{-1}$ in der zweiten Periode ab (um 67%). Gegenwärtig weist Niederschlag aus westeuropäischen Luftmassen einen pH von 5 auf (vgl. Tab. 4.21 und Abb. 4.31). Die Azidität wird zunehmend durch Nitrat bestimmt (vgl. Abb. 4.32). Eine weitere Reduktion der Säurevorläufer (SO_2 und oder NO) um ca. 20% (was ein Europäisches Ziel bis 2010 darstellt) würde den pH auf einen Wert über 5,5 erhöhen. Damit würde wahrscheinlich der natürliche Referenzwert überschritten sein und wir würden in Zukunft „alkalischen Regen“ bekommen. Die Alkalinität wird zunehmend durch Ammonium (also NH_3 -Emissionen) bestimmt, vgl. Abb. 4.32.

Auf der Basis historischer Daten zu Emissionen kann man zu der Schlussfolgerung kommen (Möller, 1999b), dass der gleichzeitige Anstieg „basischer“ und „saurer“ Emissionen seit etwa 1860 bis 1980 zu einem etwa konstanten pH zwischen 4 und 4,5 im Regen führte, (vgl. Tab. 4.20). In Japan wurde jedoch im Zeitraum 1936 bis 1950 ein Anstieg des pH von 5 auf 6 registriert und dann innerhalb weniger Jahre ein Abfall auf 4,5, während der pH dann bis Ende der 1980er Jahre konstant blieb (Ishakawa und Hara, 1997). Nach 1980 wurden kontinuierliche Änderungen in der Niederschlagschemie in Westeuropa und Deutschland beobachtet. Zwischen 1982 und 1995 nahm der Gesamtionengehalt nach Beilke (1997) und Fricke u. a. (1997) im Regen um 20-50% ab (als Mittelwert von 5 Stationen des Umweltbundesamtes). Der pH lag 1982 im Bereich von 4,1 bis 4,6 und 1995 bei 4,6 bis 4,8. Dieser Anstieg war

hauptsächlich bedingt durch die Abnahme des Sulfates um 20-30% als Ergebnis der Rauchgasentschwefelung.

Tab. 4.20 Veränderungen der Niederschlagszusammensetzung in Europa (als Faktor angegeben)

Spezies	1900 → 1960	1960 → 1980	Autor
NO_3^-	4-6	1,5-2,0	Jost und Beilke (1983), Rodhe und Rood (1986), Fay u. a. (1986), Horváth (1983), Georgii u. a. (1986)
SO_4^{2-}	≈ 2	1,2-1,5	Rodhe und Granat (1984), Fay u. a. (1986)
NH_4^+	≈ konst.	≈ konst.	Brimblecombe und Pitman (1980), Horváth (1983)

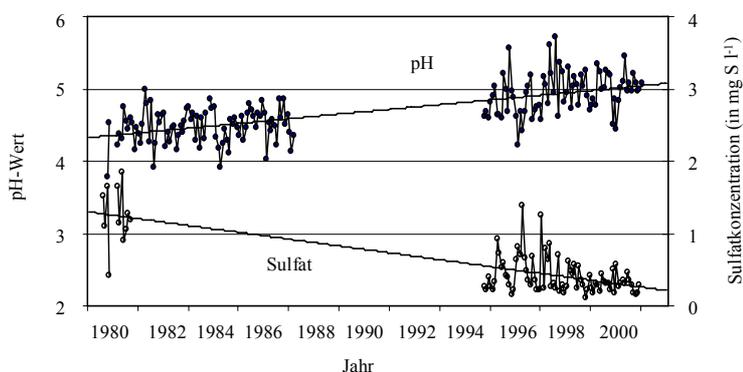


Abb. 4.29 Zeitliche Änderung von pH und Sulfat im Niederschlag am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg. Sulfatmessungen 1979 bis 1980 durch Universität Frankfurt (Inst. für Meteorologie) und pH-Messungen 1979 bis 1987) durch KFA Jülich, ab 1994 im Rahmen von GAW (*Global Atmospheric Watch*), nach Kaminski und Fricke (2001)

Leider existieren nur wenige Daten über den globalen Trend alkalischer Komponenten wie Ca. An verschiedenen Stationen Nordamerikas und Nordeuropas fanden Hedin u. a. (1994) eine signifikante Abnahme (32-79%) basischer Kationen zwischen 1980 und 1990 wohingegen Sulfat nur um 22-43% abnahm. Im Mittel nahmen die basischen Kationen um den Faktor $1,8 \pm 0,6$ mehr ab als Sulfat (s. dazu nächstes Kapitel für die Verhältnisse in Deutschland). Diese Periode war durch die Einführung der Rauchgasentschwefelung in der betrachteten Region gekennzeichnet. Über die Rückhaltung von Flugstäuben ist keine Information verfügbar. Ein genereller Trend in der Abnahme von Flugstaubemissionen kann angenommen werden infolge

- Kohlesubstitution durch andere Energieträger (Öl, Gas, Kernkraft) und
- verbesserte Filterung durch schärfere Grenzwerte und als eine technologische Voraussetzung der Entschwefelung.

4.4.5.2 Niederschlagschemie am Beispiel der Station Seehausen

Die meteorologische Station Seehausen ($52^\circ 06' \text{ N}$, $12^\circ 24' \text{ E}$, etwa 100 km NW von Magdeburg in der Altmark) ist repräsentativ für das Nordeutsche Flachland. Seit Oktober 1982 wird Regenwasser auf der Basis von 4-Stunden-Proben gesammelt (Marquardt und Ihle, 1988; Marquardt u. a., 1996). Sie ist die längste deutsche niederschlagschemische Messreihe mit

höchster Datenqualität und und kürzesten Sammelzeiten; bis zur Gegenwart wurden mehr als 3800 Niederschlagsproben analysiert (wegen mangelnder weiterer Finanzierung wurde die Messreihe im Dezember 2002 eingestellt). Von der ersten Probe bis zur Gegenwart wurden die Einzelproben durch denselben Wissenschaftler (Dr. Wolfgang Marquardt⁷¹, Leipzig) Herkunftsektoren von Luftmassen zugeordnet (Abb. 4.30), seit 1991 auf der Basis von dreidimensionalen Rücktrajektorien, die vom Institut für Meteorologie der Freien Universität Berlin berechnet werden (Reimer und Scherer, 1991). Seit Sommer 1996 wurde die Station vom Lehrstuhl für Luftchemie und Luftreinhaltung der Universität Cottbus betrieben.

Die Datenreihe zeigt in beeindruckender Weise die Änderungen in der Niederschlagszusammensetzung nach der deutschen Vereinigung im Jahr 1990, welche zunächst zu einer drastischen Verringerung nahezu aller Emissionen (SO₂, Stäube, NO, NH₃, u. a., vgl. Abb. 1.20) und im Nachhinein zu Änderungen bei den Immissionen führte (Marquardt u. a., 1996; Möller u. a., 1996d); Tab. 4.21 und Tab. 4.23. In Tab. 4.22 sind die Jahresmittelwerte aller Komponenten der bisherigen Messreihe zusammengestellt.



Abb. 4.30 Einzugssektoren für die niederschlagschemische Station Seehausen; gestrichelte Line: ehemalige Grenze zwischen der DDR und BRD

Abb. 4.31 zeigt die Trends in der H⁺-Konzentration zwischen Einzugssektoren (Luftmassen) aus westlichen und südöstlichen Richtungen, die charakteristisch für das Emissionsgebiet der Bundesrepublik und DDR bzw. Neuen Bundesländer sind (im Folgenden als „West“ und „Ost“ bezeichnet). Die Azidität (ausgedrückt als [H⁺]) war zwischen 1983 und 1987 für „West“ und „Ost“ gleich; seit 1986 erfolgte eine signifikante Abnahme von [H⁺] um den Faktor 2,5 für „West“, wohingegen für „Ost“ die Azidität bis 1990 konstant blieb und danach stark anstieg bis zu einem Maximum im Jahr 1996 (um den Faktor 2,5). Dieser prinzipielle Verlauf spiegelt sich stark abgeschwächt (eher als Stagnieren der H⁺-Abnahme) aber auch in allen Proben und im Sektor J („West“) wider (Abb. 4.31 und 4.32). Seit 1997 wird für „Ost“ wieder eine starke Abnahme von [H⁺] beobachtet (Tab. 4.22 und Abb. 4.31, 4.31). Aufgrund der Entwicklung der Emissionssituation ist mit Sicherheit anzunehmen, dass „Ost“-[H⁺] sich dem „West“-[H⁺] in den nächsten Jahren weiter angleichen wird (vgl. auch Diskussion im vorangegangenen Kap.).

⁷¹ Verstorben im November 2002.

Tab. 4.21 Niederschlagsgewichtete Zusammensetzung des Niederschlags in Seehausen vor und nach 1990 (in $\mu\text{eq L}^{-1}$); Abnahme in % zwischen den Perioden vor und nach 1990 (ein + bedeutet eine Zunahme)

Einzugssektor H (Ost), n = 169 (a), 46 (b), 97 (c)

Periode	H ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	K ⁺
1983-89 (a)	45,5	273,5	158,5	21,8	82,1	151,0	33,9	69,2	11,0
1991-94 (b)	87,2	118,6	39,3	6,4	31,0	76,5	14,2	78,7	5,3
1995-00 (c)	29,5	72,3	30,7	5,2	21,9	80,9	11,2	64,0	1,5
Abnahme b-a	+91	57	75	71	62	49	58	+14	52
Abnahme c-a	35	74	81	76	73	46	68	8	86

Einzugssektor J (West), n = 142 (a), 146 (b), 135 (c)

Periode	H ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	K ⁺
1983-89 (a)	44,9	132,9	48,8	9,0	47,9	85,9	22,1	47,6	4,2
1991-94 (b)	35,5	47,6	22,6	4,4	31,2	49,3	19,6	39,4	3,7
1995-00 (c)	10,2	34,7	13,9	4,3	21,5	46,8	14,6	35,1	0,9
Abnahme b-a	21	64	54	51	35	43	11	17	12
Abnahme c-a	77	74	72	51	45	46	34	26	79

alle Proben, n = 1185 (a), 561 (b), 768 (c)

Periode	H ⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	K ⁺
1983-89 (a)	46,3	147,9	58,0	11,7	58,5	86,8	29,9	44,2	5,8
1991-94 (b)	34,8	51,8	23,1	7,2	36,8	45,2	26,4	38,5	3,7
1995-00 (c)	14,4	41,2	16,8	4,6	23,2	41,9	16,2	41,2	1,0
Abnahme b-a	25	35	60	38	37	48	12	13	36
Abnahme c-a	69	72	67	61	60	52	46	7	83

Tab. 4.22 Jahresmittelwerte der niederschlagsmengengewichteten Zusammensetzung des Niederschlags in Seehausen (in $\mu\text{eq L}^{-1}$), *RR* Jahresniederschlagsmenge in mm, *n* Anzahl Proben

Jahr	<i>n</i>	<i>RR</i>	pH	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1982 ^a	17	32	4,45	35,7	47,4	5,2	92,4	132,7	16,3	102,2	6,3	25,3	207,2
1983	99	212	4,55	28,4	36,4	8,3	75,7	58,0	13,5	71,8	3,8	29,8	131,5
1984	151	320	4,42	38,0	29,7	6,5	83,2	54,6	12,9	55,5	4,0	34,1	146,8
1985	164	289	4,56	27,4	36,0	8,3	114,8	57,6	15,0	77,6	3,5	47,4	171,9
1986	236	408	4,21	62,1	22,9	4,7	89,5	52,2	10,1	57,1	3,1	47,2	139,8
1987	200	434	4,21	61,4	19,3	3,5	84,2	43,7	8,6	39,5	1,5	43,5	132,8
1988	188	317	4,32	48,1	44,9	6,5	73,7	71,1	12,5	64,0	1,1	48,6	160,5
1989	141	265	4,40	40,2	29,2	5,1	85,1	79,6	12,2	57,9	0,6	55,5	158,5
1990	195	412	4,43	37,0	27,5	4,3	69,3	43,4	9,5	53,9	-	48,6	86,2
1991	117	222	4,39	40,6	32,3	6,1	69,0	43,1	7,2	42,5	-	50,2	89,0
1992	229	475	4,30	49,5	41,1	5,8	59,9	28,0	7,5	45,3	-	44,5	71,8
1993	224	386	4,35	44,4	17,1	4,9	63,8	22,4	5,4	34,3	-	46,2	69,2
1994	228	600	4,40	39,4	28,4	4,0	43,7	19,6	7,4	41,3	-	38,1	54,0
1995	188	384	4,62	24,1	38,0	2,8	49,4	35,0	10,8	41,5	-	43,1	54,9
1996	169	392	4,68	20,7	21,3	1,2	60,6	16,8	6,6	27,3	-	47,6	50,9
1997	59	158	4,91	12,3	28,6	1,3	73,1	18,6	7,7	29,6	-	43,8	51,3
1998	229	542	5,03	9,4	17,0	1,5	46,0	20,9	3,8	26,9	-	36,7	40,3
1999	170	429	4,84	14,6	12,2	0,9	44,7	15,5	4,1	19,6	-	40,1	34,4
2000	136	357	4,80	15,7	8,6	1,3	62,1	11,4	2,6	14,3	-	44,6	35,5

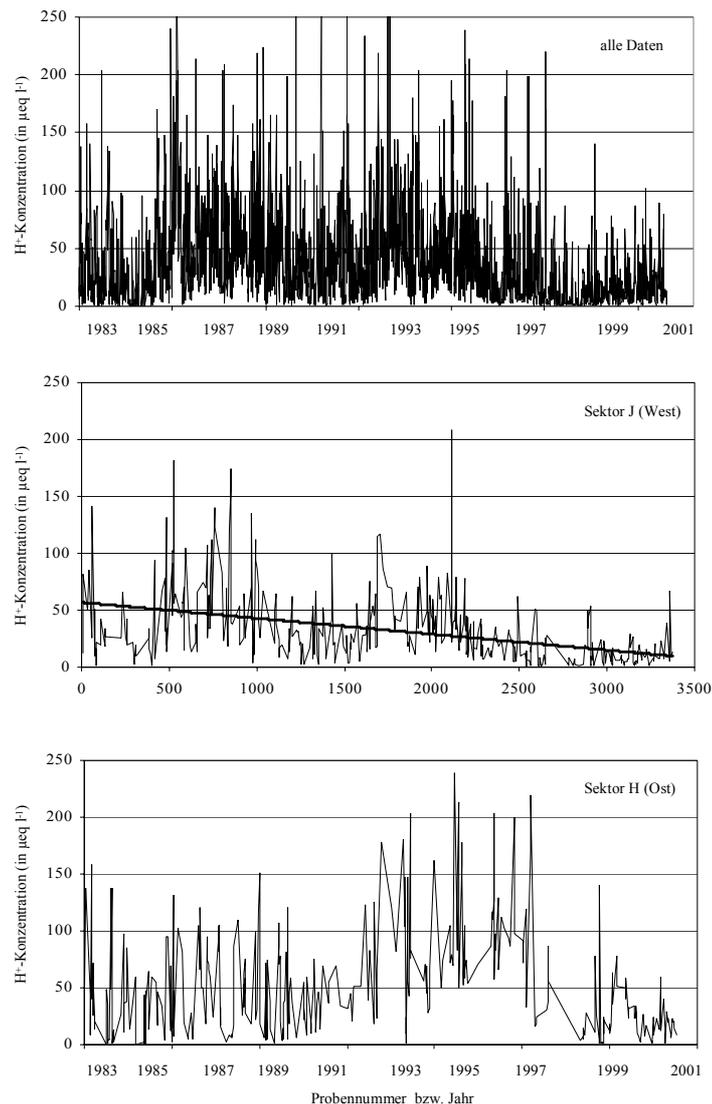


Abb. 4.31 Zeitliche Änderung der H^+ -Konzentration (in $\mu\text{eq L}^{-1}$) der 4-h-Einzelproben des Niederschlags in Seehausen für verschiedene Einzugssektoren H („Ost“), J („West“) sowie alle Proben; beachte: Abzisse basiert auf Probennummer und ist daher nicht-linear bzgl. der Zeit.

Eindeutig wird damit die Emissionssituation reflektiert. Es ist offensichtlich, dass vor 1990 der Anstieg säurebildender Vorläuferkomponenten aus dem östlichen Raum (90% der SO_2 -Emission resultierte aus braunkohlefeuechten Kraftwerken) durch die alkalischen Komponenten der Flugaschen annähernd kompensiert wurde (vgl. a. Tab. 6.14). Infolge der schlechter werdenden Kohlequalität in der DDR gegen Ende der 1980er Jahre stiegen der Aschegehalt und damit das Säureneutralisationspotential an. In Westdeutschland hingegen wurde die Rauchgasentschwefelung seit Mitte der 80er Jahre schrittweise eingeführt. Der Sulfattrend im Niederschlagswasser reflektiert diese allgemeine Entwicklung (Abb. 4.32). Die drastische Erhöhung der Azidität im „Ost“-Regen kann jedoch nur durch eine viel stärkere Abnahme (Abb. 4.31) des Säureneutralisationspotentials (Ca^{2+} , NH_4^+ u. a. Kationen) nach 1991 erklärt werden, wodurch $[\text{H}^+]$ zunahm. Dieses Verhalten kann auch auf die Situation – jedoch abgeschwächt – in Polen und Tschechien übertragen werden. Die zeitlich wesentlich

langsamere Abnahme der SO₂-Emission in diesen Ländern bewirkt aber eine Nichtlinearität zwischen der Abnahme der Sulfatkonzentration im Niederschlag in Seehausen (um 74%) und der Abnahme der SO₂-Emission in Ostdeutschland (um 90%) zwischen 1990 und 2000.

Die Aziditätserhöhung war zeitlich begrenzt und kann als ein Beispiel „unintelligenter“ Luftreinhaltung⁷² gelten, weil nicht die Emissionsmenge die Azidität bestimmt sondern die Differenz säure- und basenbildender Substanzen. In Abb. 4.33 ist die äquimolare Differenz Sulfat-Kalzium dargestellt. Man sieht, dass bis 1991 extreme Abweichungen vom Mittelwert auftraten, also auch sehr alkalische und sehr saure Episoden existierten. Als Erklärung kann die stark unterschiedliche Emissionsstruktur in Europa (West-Ost-Unterschiede) angesehen werden, die dann wegen wechselnder Luftmassen zu entsprechend unterschiedlichen Immissionsituationen führte. Seit 1992 sind die Fluktuationen (mit einer Ausnahme im Jahr 1996) erheblich geringer geworden. Deutlich ist der dem [H⁺] analoge zeitliche Verlauf zu sehen: Konstanz bis 1988, leichte Abnahme bis 1991 dann Zunahme bis 1996 und danach sprunghafte Abnahme mit einem leichten Trend weiterer Abnahme. Gegenwärtig ist die Flüssigphasenkonzentration von Sulfat und Kalzium in östlichen Niederschlägen noch doppelt so hoch wie in westlichen (Tab. 4.21), wahrscheinlich als ein Ergebnis des Langstreckentransports aus dem osteuropäischen Raum.

Die Abnahme von Chlorid wurde bereits beschrieben (Kap. 4.4.4.1). Es muss aus dem Verlauf der Na⁺-Konzentration (Abb. 4.32) angenommen werden, dass zumindest in Osteuropa auch *excess*-Na existierte (als Bestandteil der Flugaschen aus Braunkohlekraftwerken). Gleichfalls nahmen die Konzentrationen von K⁺ (typische Komponente des Bodenstaubs) und von Mg²⁺ (typische Komponente des Seesalzes) ab, beides auch als Bestandteile von Flugstäuben anzunehmen. Die nunmehr vorgefundenen Konzentrationen (~ 1 µeq L⁻¹ K⁺ und ~ 5 µeq L⁻¹ Mg²⁺) stellen wahrscheinlich einen natürlichen kontinentalen Hintergrund dar (s. a. Tab. 4.24 und 4.27).

Von zunehmender Bedeutung sind Stickstoffverbindungen (Tab. 4.23 und Abb. 4.34). Obwohl die NO-Emission in Ostdeutschland ebenfalls im Jahr 1990 sprunghaft abnahm und im gesamten Deutschland (vgl. Abb. 1.20) seit 1995 stetig abgenommen hat, spiegelt sich dieser Trend keineswegs im Nitratgehalt des Niederschlagswassers wieder (Abb. 4.32). Im Gegenteil, er stieg sogar zeitweilig in der Periode 1991 bis 1995 im Sektor H („Ost“) an und zeigt in den vergangenen 5 Jahren für alle Proben einen leichten Anstieg. Man könnte daraus das Argument ableiten, dass die NO-Emissionsdaten nicht korrekt sind. Andererseits besteht im Unterschied zum Schwefel (SO₂-Sulfat-Beziehung) eine wesentlich komplexere chemische Umwandlung zwischen NO (als primärer Emission) und Nitrat, die zwangsläufig zu einer erhöhten Nichtlinearität zwischen Emission und Immission führt. In Kap. 6.3.2.2 wird näher dargestellt, dass die NO_x-NO_y-Belastung ein Problem für die Zukunft bleibt.

Als zweite bedeutende Stickstoffkomponente – und als einzige gasförmige basische Substanz – ist Ammoniak zu betrachten. Sein Anteil am Neutralisationspotential nimmt seit 1990 und insbesondere seit 1998 zu (Abb. 4.34). Trotz einer Abnahme der NH_y-Belastung (s. a. Kap. 6.3.2.3) nach 1990 (bedingt durch den ökonomischen Zusammenbruch der Landwirtschaft in Ostdeutschland) ist eine Zunahme der NH₃-Emission seit Mitte der 1990er Jahre wahrscheinlich (Daten dazu existieren noch nicht); die sich in einem Anstieg der NH₄⁺-Konzentration im Niederschlag in allen Sektoren (Abb. 4.32) widerspiegelt. Mit der zukünftig anzunehmenden Abnahme von NO-Emissionen und einer Konstanz der NH₃-Emission (eher

⁷² Vgl. dazu die Analogie von Budget-Wirkungsgrößen bei der Diskussion um die „Maskierung“ des positiven Klimaantriebs infolge ansteigender Treibhausgase und des negativen Klimaantriebs durch atmosphärisches Aerosol (Kap. 6.1.3) sowie der Frage nach einer troposphärischen Ozonreduzierung durch verschiedene Emissionsszenarien für die Vorläufersubstanzen (Kap. 6.3.4.10) und auch der Änderung der Wasserstoffperoxidkonzentration (Kap. 6.3.5.3).

weiter leichtem Anstieg) kann somit mit einer Alkalinisierung der Niederschläge gerechnet werden.

Tab. 4.23 Änderung charakteristischer (äquimolarer) Konzentrationen im Niederschlag für die Perioden vor und nach 1990 an der Station Seehausen. $[N]/[S] = ([NO_3^-] + [NH_4^+]) / [SO_4^{2-}]$, $[NH_4^+]/[Kationen] = [NH_4^+] / ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+])$

	vor 1990 ^a		nach 1990 ^b	
	Sektor H (Ost)	alle Daten	Sektor H (Ost)	alle Daten
$[N]/[S]$	0,80±0,06	0,88±0,07	1,70±0,57	1,90±0,53
$[NH_4^+]/[Kationen]$	0,67±0,10	0,82±0,19	1,61±0,51	1,22±0,60

^a für $[N]/[S]$ 1983-1989 und $[NH_4^+]/[Kationen]$ 1983-1991

^b für $[N]/[S]$ 1991-2000 und $[NH_4^+]/[Kationen]$ 1992-2000

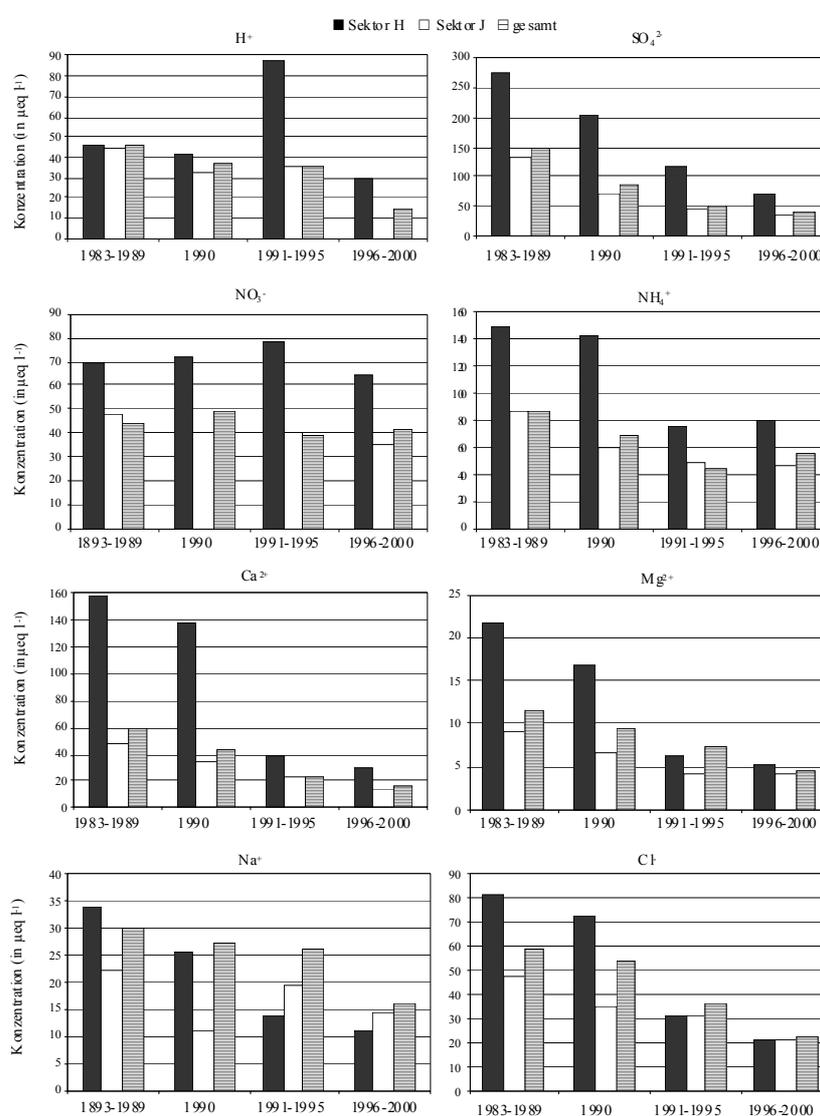


Abb. 4.32

Niederschlagsmengengewichtete chemische Zusammensetzung (in $\mu\text{eq L}^{-1}$) des Niederschlags in Seehausen für verschiedene Zeitperioden und Einzugssektoren H („Ost“), J („West“) sowie alle Proben

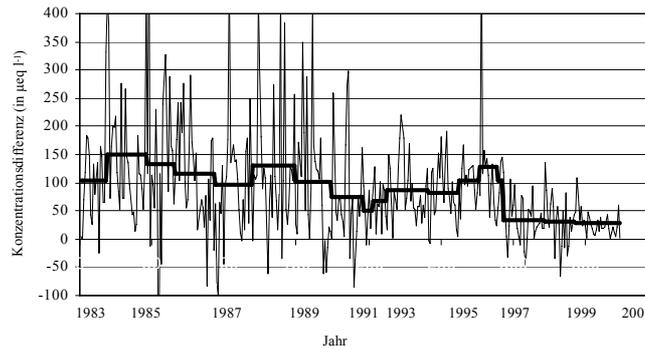


Abb. 4.33 Zeitliche Änderung der Konzentrationsdifferenz zwischen Sulfat und Kalzium (in $\mu\text{eq L}^{-1}$) der 4-h-Einzelproben sowie der arithmetischen Jahresmittelwerte des Niederschlags in Seehausen für den Einzugssektor H („Ost“), es ist zu beachten, dass die x-Achse nicht linear zur Zeit ist sondern zur Probennummer

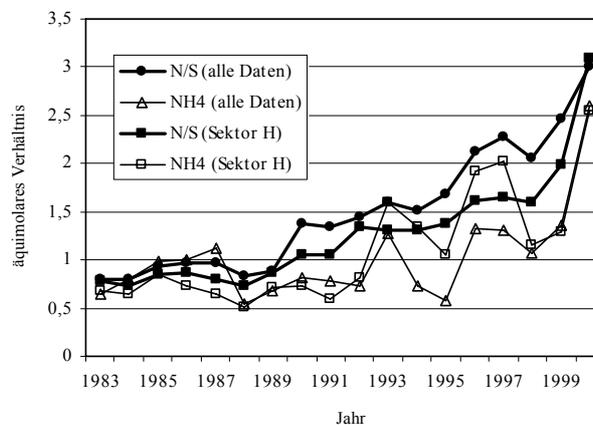


Abb. 4.34 Zeitliche Änderung charakteristischer äquimolarer Verhältnisse, des Stickstoff/Schwefel-Verhältnisses $[N]/[S] = ([\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+]) / [\text{SO}_4^{2-}]$ und des $[\text{NH}_4^+]$ -Verhältnisses zu basischen Kationen $[\text{NH}_4^+] / ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+])$ an der Station Seehausen für den Einzugssektor H („Ost“) und alle Proben

4.4.5.3 Chemische Zusammensetzung von Niederschlag in verschiedenen Regionen der Erde

Einleitend wurde darauf eingegangen, wodurch die Niederschlagszusammensetzung bestimmt wird. Werden ausreichend umfangreiche, niederschlagsmengengewichtete Datensätze verwendet, so können regionale meteorologische Unterschiede weitgehend als Einflussgröße vernachlässigt werden und es spiegelt sich in der Zusammensetzung die lokale bis regionale Emissionssituation wieder. Aus den Daten der Tab. 4.24 bis 4.28 können einige allgemeine Aussagen gewonnen werden. Natrium und Chlorid können (abgesehen von lokalen Ausnahmen infolge Bodenstaub als Na-Quelle und anthropogener Cl-Emissionen) weltweit als Seesalz angesehen werden. Wie schon bemerkt, wird es weitab von Ozeanen in kontinentalen Niederschlägen gefunden. Magnesium, Kalzium und Kalium sind in großer Entfernung von besiedelten Gebieten entweder Seesalz- oder Bodenstaub-Emissionen. Im Gegensatz zum Na und Cl spielen jedoch die Seesalzbeiträge in kontinentalen Niederschlägen keine Rolle mehr. Ammonium entstammt ausschließlich gasförmigen NH_3 -Emissionen. Neben natürlichen Emissionen ist beim Ammonium im Hintergrund der Langstreckentransport von im Ammoni-

umsulfat gebundenem anthropogenen NH_3 zu berücksichtigen. Es ist bemerkenswert wie die – schließlich aus einem begrenzten Datensatz „konstruierte“ – niederschlagschemische Zusammensetzung ein fast äquivalentes Verhältnis zwischen Ammonium und Sulfat ergibt (*nss* = *non-seasalt*) in $\mu\text{eq L}^{-1}$:

Na^+	Cl^-	<i>nss</i> - Mg^{2+}	<i>nss</i> - K^+	<i>nss</i> - Ca^{2+}	NH_4^+	NO_3^-	<i>nss</i> - SO_4^{2-}
5,0±1,3	5,5±1,6	2,8±2,2	3±1	2,2±1,0	2,6±1,1	3,0±1,7	3,1±1,6

Es ist weiterhin erstaunlich, dass die Konzentration aller Hauptkomponenten⁷³ fast gleich ist. Die Summe der Kationen ($15,6 \mu\text{eq L}^{-1}$) steht einer Summe der Anionen von $11,6 \mu\text{eq L}^{-1}$ gegenüber. Wird bedacht, dass Hydrogencarbonat bei $\text{pH} = 5,6$ eine Konzentration von $2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ aufweist (wenn ein Gleichgewicht mit CO_2 angenommen wird, s. aber Kap. 4.2.3), so ist zu vermuten, dass dieses Anion die anorganische Ionenbilanz schließt. Damit wird die Annahme unterstützt, dass Azidität im natürlichen Hintergrund vor allem durch organische Verbindungen verursacht wird. In maritimen oder vom Meer stark beeinflussten Gebieten wird die Niederschlagszusammensetzung im Wesentlichen durch Seesalz bestimmt (Tab. 4.26 bis 4.28). Die hohe Abhängigkeit der Seesalzbildung von der Windgeschwindigkeit (s. Kap. 1.2.2.2) – leider werden in publizierten Depositionsmessungen keine Windgeschwindigkeiten zu den Proben angegeben – macht eine Interpretation und insbesondere eine Errechnung von *nss*-Komponenten infolge der numerischen Fehlerbildung schwierig. Es ist aber bemerkenswert, dass Ammonium und Nitrat als einzige nicht im Seesalzaerosol auftretende Substanzen dabei keinerlei Abhängigkeit über dem Ozean zeigen (Tab. 4.28). Wird diese Zusammensetzung nun als eine mittlere globale Hintergrundkonzentration angenommen, so kann man unter Verwendung der globalen Niederschlagsmengen die Deposition berechnen (in Tg a^{-1}):

Nassdeposition ^a	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	K+Mg+Ca	Na+Cl
	15	17	21	82	132
Emission ^b	25	20	35	50-80	130
	$\text{NH}_3\text{-N}$	NO-N	S	Ca^c	NaCl^d

^a $RR = 411 \cdot 10^3 \text{ km}^3$ (s. Abb. 1.4)

^b vgl. Tab. 1.49

^c Bodestaub (vgl. Tab. 1.31)

^d Seesalz (feine Fraktion), vgl. Kap. 4.4.4.1 und 1.2.2.

Die Vergleichbarkeit dieser globalen nassen Depositionen mit den globalen natürlichen Vorläuferemissionen (untere Zeile in obiger Tabelle) macht die abgeleitete chemische Zusammensetzung des „natürlichen globalen Niederschlags“ sehr plausibel.

Als einzige Komponente zeigt Nitrat jedoch unter natürlichen Bedingungen erhebliche Abweichungen sowohl zu höheren Werten (tropischer Regenwald infolge infolge NO-Bodenemissionen) als auch zu niedrigeren Konzentrationen (Antarktis ohne jede NO-Quelle), s. Tab. 4.25. Natürliche NO-Quellen sind an Kontinente gebunden und an atmosphärische Gebiete hoher Gewitteraktivität. Wesentlicher Vorläufer von Niederschlagsnitrat ist gasförmige Salpetersäure (HNO_3), welche eine kurze Verweilzeit hat und kaum in den Langstreckentransport eingeht. Im Gegensatz dazu werden unter Reinluftbedingungen Sulfat und Ammonium im Niederschlag überwiegend aus partikulärem Ammoniumsulfat gebildet, einer global im atmosphärischen Aerosol verteilten Komponente. Hinzu kommt, dass die gasförmigen Vorläufer DMS und NH_3 von allen Meeren emittiert werden (NH_3 außerdem von allen Kontinenten) und somit global homogener verteilt sind als Nitrat und dessen Vorläufer.

⁷³ Aus einigen Messungen geht hervor, dass gelöste organische Komponenten (DOC) in derselben Größenordnung vorkommen können und maßgeblich die Azidität mitbestimmen.

Tab. 4.24 Chemische Zusammensetzung von Niederschlägen in kontinentalen besiedelten Gebieten (niederschlagsmengengewichtet, in $\mu\text{eq l}^{-1}$, gerundet)

Ort	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Pasadena, CA (USA) ^a	87	25	2	33	10	7	29	75	60
New York, NY (USA) ^a	119	36	2	11	16	13	43	39	125
Florida (USA) ^a	30	19	5	7	20	10	28	14	43
Howland, MN (USA) ^a	22	6	3	37	20	11	26	21	39
Lancaster (NW England) ^b	34	57	4	55	15	15	79	28	89
Den Helder (Holland) ^c	84	47	4	135	12	12	51	98	100
Hradec (Zentralböhmen) ^d	42	7	3	62	30	-	-	51	116
Ungarn ^e	32	23	9	61	85	16	26	41	119
Wahnsdorf (1957-1966) ^f	40	-	-	105	-	-	38	37	192
Seehausen (1983-1989)	44	33	6	85	59	12	63	45	150
Nordschweden ^g	23	4	2	13	3	2	5	11	33
Südschweden ^h	46	24	2	36	10	7	30	36	67
Peking, Stadt (China) ⁱ	0,3	77	38	224	760	-	59	81	338
Peking, Umland (China) ⁱ	0,2	44	21	160	460	-	39	34	162
Guiyang, Umland (China) ^j	38	11	10	49	198	45	12	25	281

^a wet only, nach Munger u. a. (1982)

^b 1979-1981, Tagesproben, nach Harrison und Pio (1983)

^c wet only, nach Asmann und Slanina (1980)

^d Mittel von 483 Proben 1978-1982, nach Moldan u. a. (1988)

^e Mittel von 6 Stationen 1977-1980, nach Horváth und Mészáros (1983)

^f bei Dresden, 188 Einzelproben, nach Mrose (1965)

^g Mittel von 10 Stationen 1983-1987, nach Granat (1988)

^h Mittel von 20 Stationen 1983-1987, nach Granat (1988)

ⁱ 1981, nach Zhao u. a. (1988)

^j 1982-1984, , nach Zhao u. a. (1988)

In besiedelten und insbesondere urbanen Gebieten steigen die Konzentrationen im Niederschlag stark an (Tab. 4.24). Dabei wurden „typische“ Unterschiede zwischen den Regionen gefunden (die Aussagen gelten für den Zeitraum 1970 bis 1985). Die folgende Zusammenstellung gibt derartige Werte an:

Regionen/Konzentration ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	H ⁺
Skandinavien	} 22±13	k.A. ^a	} 50±15	5±5	} 40±10
Nordamerika (USA)		k.A.		} 15±5	
Westeuropa	} 90±25	} 42±24	90±10	60±10	
Osteuropa			130±20		
Nordchina	~ 200	k.A.	} 200±100	500-700	< 1
Südchina	-	k.A.		200	40±10

^a keine Angabe

Aus Daten von Kossowitsch (1913) folgt als Sulfat-Mittelwert für Rußland $60\pm 10 \mu\text{eq L}^{-1}$, wobei in Städten damals bereits im Mittel $320\pm 25 \mu\text{eq L}^{-1}$ gefunden wurden. In Städten und Industriegebieten steigen die Konzentrationen von Nitrat, Sulfat und Ammonium vielfach stark an. Mit den Sanierungsmaßnahmen insbesondere in Osteuropa und der zunehmenden weltweiten Einführung der Rauchgasentschwefelung gleichen sich zum einen die Konzentrationen innerhalb Zentraleuropas an und es sinkt generell der Sulfatgehalt. Signifikante Unterschiede verbleiben im Ammonium (Nordamerika wesentlich weniger als Europa) und Kalzium (China mit sehr hohen Werten, wahrscheinlich durch Bodenstäube). Durch das hohe Neutralisationspotential der alkalischen Bodenstäube in weiten Teilen Chinas⁷⁴ treten sehr

⁷⁴ Diese Feststellung gilt für weite Teile Südasiens, insb. auch Indien. Nebelproben vom Januar 1985 aus

geringe H^+ -Konzentrationen auf (pH 5,7 bis 6,5). Zweifellos wird ein nicht vernachlässigbarer Anteil des Kalziums auch aus Industriequellen stammen. Insgesamt kann aber angenommen werden, dass die Summe anthropogener Emissionen zu einer Azidität führt, wodurch die vorhandene natürliche Alkalinität wie in anderen Industrieregionen der Erde absolut verringert wurde. Trotz gemessenem pH > 5,6 muss deshalb von einer Versäuerung der Umwelt gesprochen, obgleich der Niederschlag nicht „sauer“ ist (s. Kap. 4.2.1).

Tab. 4.25 Chemische Zusammensetzung von Niederschlägen in kontinentalen Reinluftgebieten (niederschlagsmengengewichtet, in $\mu\text{eq L}^{-1}$, gerundet)

Ort	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Palmer Station (Antarktis) ^a	5,2	15,0	11,0	3,9	3,8	1,9	18,0	0,15	-
Zentraler Amazonas ^b	5,6	3,5	1,6	1,9	1,2	0,7	3,9	1,1	0,9
Katherine (Australien) ^c	16,9	4,3	0,9	2,9	1,7	1,3	7,7	4,0	3,9
Ayamé (Elfenbeinküste) ^d	31	16	11	-	23	5	34	20	20

^a Januar bis Februar 1994, nach DeFelice (1999)

^b 39 Proben Mai bis Juni 1987, nach Andreae u. a. (1990)

^c Zentralland, 1980-1984, jährlicher Niederschlag 75-136 mm, nach Likens u. a. (1987)

^d trop. Regenwald, Februar 1983 bis März 1983, 22 Regenereignisse und 111 Proben, nach Lacaux u. a. (1987)

Tab. 4.26 Chemische Zusammensetzung von Niederschlägen in maritimen Gebieten (niederschlagsmengengewichtet, in $\mu\text{eq L}^{-1}$, gerundet)

Ort	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Bermuda ^a	-	168	4	-	11	37	194	-	34
Cape Grim (Tasmanien) ^b	1	1167	30	2	78	247	1372	3	152
Schiff, Nordatlantik ^c	9	340	10	4	20	78	380	3	54
Schiff, Westatlantik ^d	14	131	5	3	10	27	147	6	28

^a 1982-1984, nach Galloway u. a. (1982)

^b 1977-1985, nach Ayers und Irvey (1988)

^c 1982-1985, 398 Proben, nach Buijsman u. a. (1991)

^d Mai bis Oktober 1981, 20 Proben, nach Galloway u. a. (1983)

Tab. 4.27 wie Tab. 4.26, aber Nichtseesalzkomponenten (korrigiert in Bezug auf Na und nicht gerundet)

Ort	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Bermuda ^a	-	0	0,0	-	7,8	20,0	0	-	23,5
Cape Grim (Tasmanien) ^b	-	0	4,8	1,6	32,0	32,0	0	2,7	12,0
Schiff, Nordatlantik ^c	-	0	2,8	4,0	6,7	6,7	0	3,1	13,0
Schiff, Westatlantik ^d	-	0	2,6	3,2	4,7	0 ^f	0	5,5	12,0
Amer. Samoa (Ostwind) ^e	-	0	0,8	0,7	1,4	4,7	0	0,5	4,5
Amer. Samoa (Westwind) ^e	-	0	4,9	0,7	7,9	1,4	0	0,8	11,5

^a 1982-1984, nach Galloway u. a. (1982) 7,9

^b 1977-1985, nach Ayers und Irvey (1988)

^c 1982-1985, 398 Proben, nach Buijsman u. a. (1991)

^d Mai bis Oktober 1981, 20 Proben, nach Galloway u. a. (1983)

^e 1980-1982, nach Dayan und Nelson (1988)

^f negativer Wert infolge anal. Unsicherheiten und/oder anderer Na/X-Verhältnisse als im Seewasser angenommen

Delhi ergaben $[K]+[Ca]+[Mg] = 1528 \mu\text{eq L}^{-1}$ und $[NO_3^-]+[SO_4^{2-}] = 279 \mu\text{eq L}^{-1}$ sowie einen pH $\sim 7,5$ (Khemani u. a. 1986).

Tab. 4.28 Probensatz der Schiffsmessungen (in $\mu\text{eq L}^{-1}$) über dem Westatlantik (nach Gallo-way u. a. 1983) nach hohem Seesalzanteil ($\text{Na} > 100 \mu\text{el L}^{-1}$: A) und niedrigem Seesalzanteil ($\text{Na} < 100 \mu\text{el L}^{-1}$: B), vgl. auch Tab. 4.16

Klasse	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A	12,8±9,7	203±82	7,1±3,7	3,2±3,5	13,6±1,5	50±7	236±89	5,5±5,8	39±14
B	15,7±11,1	47±13	3,9±3,8	3,1±2,7	7,4±2,3	11,6±1,9	49±9	5,5±4,2	17,5±6,0

4.4.6 Chemische Zusammensetzung von Wolken

Das Interesse an systematischen wolkenchemischen Messungen ist erst spät entstanden als man in den 1980er Jahren nach den Ursachen der *neuartigen* Waldschäden, insbesondere in den mittleren Gebirgslagen, suchte. Die Datenbasis zur Untersuchung der Wolkenwasserzusammensetzung ist noch immer gering im Vergleich zu niederschlagschemischen Daten, obwohl sich die Anzahl der Messungen und Messstellen in den letzten 10 Jahren sprunghaft erhöht hat. Die meisten von ihnen wurden aber nur für kurze Zeiträume während Messkampagnen betrieben. Von besonderer Bedeutung ist das im Nordosten der USA entstandene Projekt zur Erstellung einer wolkenchemischen Klimatologie in den *Apalachians* (vor allem am *Whiteface Mt.*), wo seit 1982 mit wenigen Unterbrechungen bis heute Wolkenwasser gesammelt wird (Mohnen und Vong, 1993). Dieses Programm wurde mit dem primären Ziel etabliert, Gründe für die *neuartigen* Waldschäden zu erforschen. Das *Mountain Cloud Chemistry Project* konnte zwar wenig beitragen zur Erkennung der Ursachen der Waldschäden, lieferte jedoch wichtige Ergebnisse, welche die Basis der ersten chemischen Wolkenklimatologie bildeten (z.B. Mohnen und Vong, 1993; DeFelice und Saxena, 1991; Schemenauer u. a., 1995, 1998). Während des ersten vierjährigen Teilprogramms wurden überwiegend Stratuswolken beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass eine größere Datenbasis und mehr Detailinformationen (z.B. die Bestimmung der genauen Höhe der Wolkenbasis für jedes Wolkenereignis) notwendig sind, um eine Klimatologie zu erreichen, die wirklich repräsentativ für eine Region ist. Schrittweise wurde das wolkenchemische Messprogramm durch weitere Messtechnik ergänzt.

Dieses Programm initiierte mit dem Hintergrund der sich verändernden Emissionsituation in Ostdeutschland den Aufbau einer wolkenchemischen Station auf dem Brocken im Harz (s. Kap. 4.4.6.1), wo im Sommer 1992 mit ersten Messungen begonnen wurde. Aus diesem Messprogramm (BROCCMON) im Harz in der Mitte Deutschlands ist nun die weltweit umfangreichste Datenbasis (ca. 12000 Einzelproben seit 1992 in einer homogenen Messserie) verfügbar. Auf dem Brocken wurde aber bereits viele Jahre zuvor (1957-1963) Wolkenwasser gesammelt und chemisch von *Mrose* analysiert (Mrose, 1965). In den 1950er Jahren wurden in der ehemaligen Sowjetunion mit einem speziellen Forschungsflugzeug über mehrere Jahre Wolkenwasser gesammelt (Petrenchuk und Drozdova, 1966); in Japan (Okita, 1968) und den USA (Houghton, 1955) existieren ebenfalls frühe Messungen.

In den letzten Jahren hat es Hinweise darauf gegeben (Georgii und Warneck, 1999), dass organische Substanzen (mit hydrophilem Verhalten, aber auch hydrophobe Spezies, deren Oberfläche durch anorganische Gase verändert wurde) eine Rolle als Wolkenkondensationskeime spielen können. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass es Studien gibt, die nahelegen, dass das Auftreten von huminartigen Substanzen (auch makromolekulare Stoffe genannt) unser Verständnis der Zusammensetzung von Wolkenkondensationskeimen erheblich verändern könnten (Mészáros, 1999).

Noch weniger als über die wässrige Phase in der Atmosphäre ist über die Eisphase bekannt (Brantner u. a., 1994; Kalina und Puxbaum, 1994; Baltensperger u. a., 1997; Pruppacher, 1999). Allerdings dienen Eiskristalle als wichtige Initiatoren für die Bildung von Regen.

Einige Experimente haben gezeigt, dass die Reaktionsraten chemischer Prozesse in der Eisphase zwar langsamer sind, dennoch aber nicht vernachlässigt werden können. Im Gegensatz zu troposphärischen Prozessen sind die in der Stratosphäre ablaufenden heterogenen Prozessen an Eisteilchen viel besser untersucht worden (s. Kap. 5).

Im Unterschied zu atmosphärischen Niederschlägen ist die Gewinnung von Wolkenwasserproben sehr aufwendig. Neben Luftplattformen (Flugzeug, Ballon usw.) werden Bergspitzen genutzt. Wegen der auch beim Wolkenwasser vorgefundenen Variation der Konzentration (hierbei haben wolkenphysikalische Parameter einen noch größeren Einfluss als meteorologische Parameter beim Niederschlag) ist eine lange Messperiode notwendig (viele Jahre).

Über ein größeres Probenkollektiv verteilt werden Variationen in der Konzentration der anorganischen Hauptionen (z.B. Sulfat) über drei Größenordnungen gefunden; die mittlere Wolkenwasserzusammensetzung ist etwa um den Faktor 4 bis 8 höher als die Zusammensetzung des Regenwassers in der gleichen Region (Tab. 4.29). Das hängt mit der Niederschlagsbildung zusammen, wobei „sauberes“ Wolkenwasser – zumeist als Eiskern – aus höheren Regionen der Wolke das „schmutzige“ Wolkenwasser an der Wolkenbasis sammelt und große Hydrometeore (Niederschlagsteilchen) bildet (*seeder-feeder-Mechanismus*)⁷⁵. Trotz des (teilweise erheblichen) Stoffeintrags durch *sub-cloud scavenging* in die fallenden Regentropfen ist die Konzentration der gelösten Komponenten kleiner. Es gibt einige Messwerte aus Gegenden, in denen die warme Niederschlagsbildung auftritt (d.h. die Niederschlagselemente entstehen aus einer homogenen Mischung der Wolkentropfen), die zeigen, dass Regenwasser gleiche oder (was dann zu erwarten ist) höhere Konzentrationen aufweist.

Tab. 4.29 Mittleres Verhältnis der Konzentrationen im Wolkenwasser (Brocken) zu denen im Regenwasser in Schierke^a (A)^a bzw. Seehausen (B), n Probenanzahl

Verhältnis	n	Cl ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
A	131/45	5,1	4,8	5,3	4,2	8,8	4,1	8,5
B	37/49	3,1	5,4	8,6	4,8	6,9	6,4	8,0

^a Ort in 600 m Höhe am Fuß des Brockens

4.4.6.1 Brocken-Wolkenchemie

Auf dem Brocken im Harz (1142 m ü. NN, 51,80°N, 10,67°E) wurde 1990/91 eine luftchemische Messstation aufgebaut (Abb. 4.35), die seit 1992 insbesondere dem Ziel eines Langzeitmonitoring wolkenchemischer und -physikalischer Parameter dient, da dieser Berg eine sehr hohe Häufigkeit von Wolken aufweist⁷⁶ (Abb. 4.36). Zwischen April und November (frostfreie Zeit) wird mit einem automatischen *wet-only*-Sammler (*string*-Kollektor) Wolkenwasser auf Einstundenbasis gesammelt und später chemisch analysiert. Dazu sind Informationen über den LWC, die Wolkenbasishöhe und alle meteorologischen Parameter⁷⁷ sowie die Konzentra-

⁷⁵ Auf der Basis einer kontinuierlichen Probenahme und Analyse von Wolken- und Regenproben (Zeitauflösung wöchentlich) an drei Orten in Großbritannien über ein Jahr konnte der Einfluß der Erhöhung nasser Deposition von Spurenstoffen durch orographische Effekte (Fowler u. a., 1995), insbesondere die Auswaschung von Wolkentropfen in orographisch gebildeten Wolken (*cap clouds*) durch Regen von oben (*seeder-feeder*-Effekt) untersucht werden.

⁷⁶ Es deuten sich ein Trend der Zunahme des Jahresmittelwertes des LWC an sowie eine Verschiebung der monatsbezogenen Häufigkeit der Bewölkung. Es sind jedoch mehr als 10 Jahre Messungen notwendig, um tatsächlich von einer wolkenklimatologischen Veränderung in Bezug auf Jahr-zu-Jahr-Variationen zu sprechen.

⁷⁷ Noch ungelöst ist bisher das Problem der automatischen Bestimmung eines größen aufgelösten Tropfenspektrums. Das wäre notwendig, da beobachtet wurde, dass die chemische Zusammensetzung des Wolkenwassers tropfengrößenabhängig ist.

tion wichtiger gasförmiger Spurenstoffe verfügbar; als ein Beispiel zeigt Abb. 4.37 die Häufigkeitsverteilung des LWC. Aus anderen Studien mit begrenzter Datenmenge war bereits bekannt (Mohnen und Vong, 1993), dass die Ionenkonzentration in der Wolke von der Höhe innerhalb der Wolke (bzw. der Höhe über Wolkenbasis) abhängt.



Abb. 4.35 Die wolkenchemische Station auf dem Brocken (Harz), 1241 m ü. S.

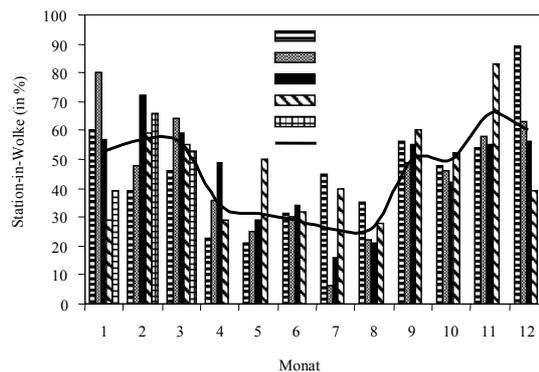


Abb. 4.36 Jahrgang der Häufigkeit von Wolken auf dem Brocken („Station-in-Wolke“)

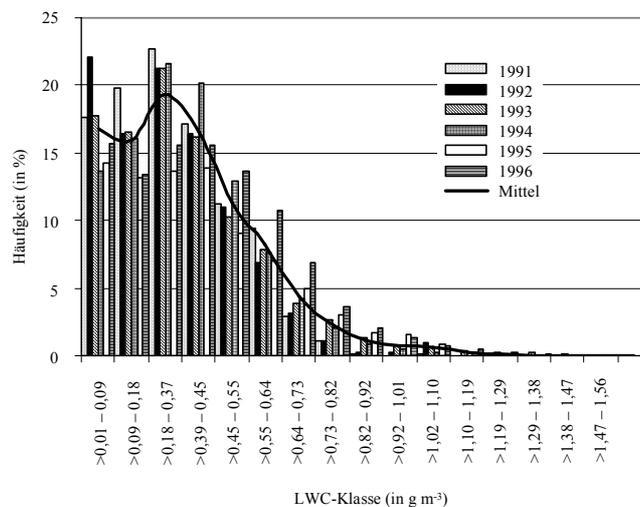


Abb. 4.37 Häufigkeitsverteilung des Flüssigwassergehalts von Wolken (LWC) am Brocken

Tab. 4.30 Flüssigwassergehalt (LWC in mg m^{-3}) und Gesamtionenengehalt (TIC in $\mu\text{eq l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Höhe der Wolkenbasis unterhalb des Brockens 1993-1994 (nach Möller u. a. 1996e), ca. 1000 Proben

Höhe über Wolkenbasis (m)	LWC (Cumulus)	TIC (Cumulus)	LWC (Stratus)	TIC (Stratus)
25±25	88±55	3564±1379	50±25	2726±1388
100±50	174±93	1494±782	108±44	1296±742
200±50	304±68	622±285	192±45	657±251
300±50	365±90	792±515	315±98	594±271
400±50	425±50	392±11	401±38	217±21
500±50	-	-	481±68	375±33

Aus Flugzeugmessungen war seit langem bekannt, das der LWC bis zu etwa 80% der Wol-
kenschichthöhe annähernd linear zunimmt und dann wieder stark abnimmt. Eigene Messun-
gen mittels eines schnell registrierenden Messgerätes und einer durch die Wolke fahrenden
Seilbahn am Grünten bestätigten diese Ergebnisse (Abb. 4.38).

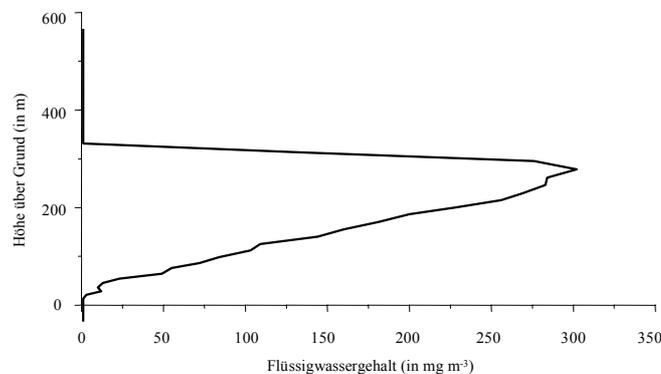


Abb. 4.38 Profil des Flüssigwassergehalts (LWC) durch eine stratiforme Wolke, gemessen mittels einer Drahtseilbahn am Grünten (Allgäu) am 5.11.1993, 1738 m ü. NN (Talstation in 750 m ü. NN)

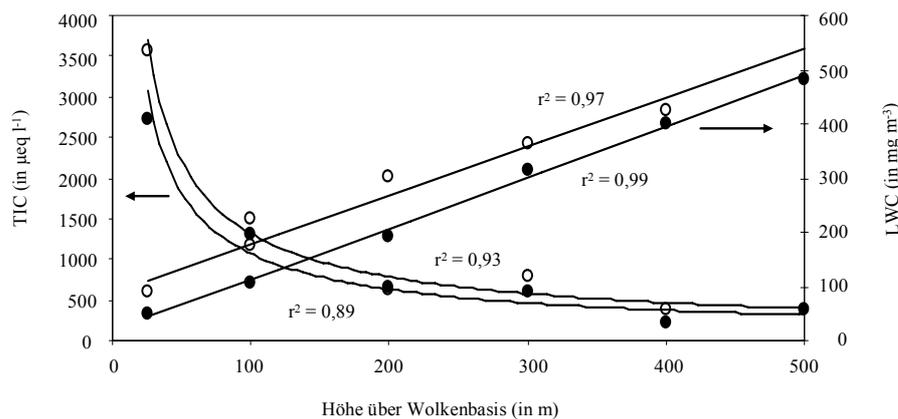


Abb. 4.39 Abhängigkeit der Gesamtionenkonzentration im Wolkenwasser (TIC) von der Höhe über Wolkenbasis und dem Flüssigwassergehalt (LWC); obere Kurve *Cumulus* und untere Kurve *Stratus*, nach Möller u. a. (1996e)

Systematische Untersuchungen am Brocken, wobei die relative Höhe der Messstation inner-
halb der Wolke (d.h. die Variation der Wolkenbasis wurde gemessen) genutzt wurde, zeigen

ebenfalls einen streng linearen Zusammenhang zwischen der Gesamtionenkonzentration TIC (das gilt auch für die Konzentration aller einzelnen chemischen Komponenten) und der Höhe über der Wolkenbasis (Tab. 4.30 und Abb. 4.39). Dabei wurde eine Abhängigkeit zwischen LWC und TIC in Form einer hoch korrelierten Potentfunktion gefunden (Abb. 4.39). Aus allen Proben des Jahres 1993 wurde folgende funktionelle Beziehung abgeleitet (TIC in $\mu\text{eq L}^{-1}$ und LWC in mg m^{-3}):

$$\text{TIC} = 48599 \cdot \text{LWC}^{-0,72} \quad (4.194)$$

Diese Abhängigkeiten müssen berücksichtigt werden, wenn nur wenige wolkenchemische Daten vorliegen und daraus Rückschlüsse auf die luftchemische Belastung oder regionale Vergleiche gezogen werden sollen. Mittelwerte sollten grundsätzlich LWC-gewichtet werden (vgl. Kap. 6.5). Das Produkt aus LWC und Ionenkonzentration ergibt eine auf das Luftvolumen bezogene Konzentration (beispielsweise in $\mu\text{eq m}^{-3}$); diese Größe sollte stets für Vergleiche zwischen verschiedenen Stationen genutzt werden. Leider sind kaum (in älteren Messserien gar nicht) LWC-Daten zu wolkenchemischen Daten verfügbar (s. n. Kap.).

Aus Abb. 4.39 geht auch hervor, dass konvektive Wolken (*Cumulus*) unter vergleichbaren Bedingungen (Höhe, LWC) stets höhere Konzentrationen an gelöster Substanz aufweisen. Das ist auf ein höheres *Entrainment* (Einmischen von Luft aus Bereichen unterhalb der Wolke) infolge konvektiven Vermischens zurückzuführen. Die mittlere Wolkenbasis für *Cumuli* wurde in einem Bereich von 900-1200 m und die für stratiforme Wolken von 700-800 m ü. NN am Brocken gefunden. Werden Wolkenwasserproben am Wolkenrand (z.B. Wolkenbasis oder zu Beginn bzw. am Ende einer durchziehenden Wolke) gewonnen, so ist der LWC sehr gering und die Ionenkonzentration äußerst hoch. Hier dominieren Verdampfungsprozesse der Wolkentropfen und damit ein Aufkonzentrieren der gelösten Substanz (Möller u. a. 1996b). Messungen ergaben dabei eine signifikante Abnahme der Tropfenradien.

Tab. 4.31 Chemische Zusammensetzung von Wolkenwasser (LWC-gewichtet, in $\mu\text{eq l}^{-1}$) am Brocken für verschiedene Luftmassen bzw. Episoden (1993), LWC in mg m^{-3}

	LWC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	pH
30.9.-1.10. (S)	166	43	884	1298	30	1386	360	73	232	3,63
26.9.-27.9. (NW)	227	36	104	105	34	120	11	10	79	4,10
A (n = 98) ^a		16	119	142		128	61		61	4,21
B (n = 401) ^b		21	78	74		113	19		27	4,57

^a aus Süd/Südost

^b aus allen anderen Richtungen

Tab. 4.32 zeigt, dass das „gesamte Periodensystem der chemischen Elemente“ im Wolkenwasser gefunden wird. Die Anwesenheit von typischen Elementen der Bodenkruste (Co, Sr, Mg, Ba, Fe, Li, Si, K, Y, La, Nd, Al, Ti, Zr, Ce) mit einem Anreicherungsfaktor (EF) bzgl. Al nahe 1 bedeutet, dass Bodenaustaub einen nicht unwichtigen Bestandteil der Wolkenskondensationskerne (CCN) darstellt. Weitere Elemente haben höhere EF-Werte (11-51): Ni, Tl, V, P, Na, Mn, Cs, Ca. Einige Elemente (Cd, Sb, Pb, Zn, Cu, As, Bi, Mo, Sn) haben EF zwischen 180 und 2400, was auf dominierende *excess*-Komponenten, d.h. anthropogene Quellen hindeutet (Verbrennungsprozesse in Kraftwerken und Kraftfahrzeugen).

Während Messkampagnen am Brocken wurden im Wolkenwasser auch hohe Konzentrationen an organischen Substanzen (als TOC gemessen) und sogar Ruß (als EC gemessen) gefunden mit Auswaschkoeffizienten ε (vgl. Kap. 2.6.1.4) im Größenbereich 0,6 bzw. 0,2. Beide Substanzgruppen sind folglich Bestandteil der CCN, natürlich im Gemisch mit hydrophilen anorganischen Substanzen. Nicht ausgeschlossen werden kann eine direkte Wirk-

samkeit bestimmter organischer Verbindungen als CCN, wie es für huminartige Stoffe angenommen wird (Mészáros, 1999). Derartige Stoffgruppen wurden im Wolkenwasser am Brocken nachgewiesen, insbesondere in der kleinen Tropfenfraktion (Feng, 2003), müssen aber noch weitergehend untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass makromolekulare Stoffe im Wolkenwasser (und atmosphärischen Aerosolpartikeln) eine weitgehend andere Charakteristik aufweisen als derartige Substanzen im Boden und Gewässern, so dass keine unmittelbare Boden(staub-)emission angenommen werden kann sondern wohl eher eine sekundäre atmosphärische Bildung aus noch unbekanntem Primärprodukten.

Tab. 4.32 Spurenelemente und Ionen im Wolkenwasser am Brocken (in $\mu\text{g l}^{-1}$ als Median, 60 Proben von 8 Wolkenereignissen zwischen Mai und Juni 1997, $\text{LWC} = 548 \text{ mg m}^{-3}$), nach Plessow u. a. (2001); F^- , Br^- und I^- wurden nicht bestimmt

Spezies	Konzentration	Spezies	Konzentration	Spezies	Konzentration
NO_3^-	7550	Mn	7,8	Zr	0,07
SO_4^{2-}	6020	Cu	5,7	Nd	0,05
NH_4^+	3580	Ba	3,2	La	0,05
C^a	2340	Ti	2,3	Be	< 0,05
Si	700	Sr	2,3	Ga	< 0,05
Cl^-	640	V	1,8	Ta	0,04
Na^+	535	Ni	1,0	Y	0,04
Ca^{2+}	385	As	0,4	Th	< 0,04
Fe	134	Sn	0,37	Bi	0,03
Mg^{2+}	115	Cr	< 0,3	Nb	< 0,03
Al	85	Cd	0,28	Sm	< 0,03
K^+	80	Mo	0,28	Gd	< 0,03
H^+	50	Li	0,08	A^a	< 0,02
Zn	37	Cs	0,08	U	< 0,01
P	30	Ce	0,08		
Pb	11	Co	0,08		

^a wahrscheinlich überwiegend organisches C

^b Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pt ist unterhalb der Nachweisgrenze; der natürliche Hintergrund ist < 0,4 ppb im (basiert auf der oberen kontinentalen Erdkruste). Pt wird nur in der Nähe von Straßen (Abgaskatalysatoren als Quelle) in hohen Konzentrationen gefunden

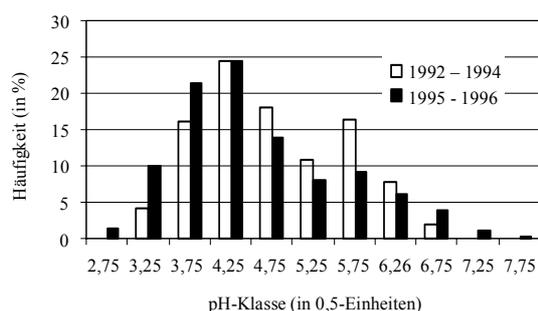


Abb. 4.40 Häufigkeitsverteilung des pH im Wolkenwasser für die Perioden 1992-1994 und 1995-1996 am Brocken

Die Verteilung des pH-Wertes ist bimodal (Abb. 4.40), was auf zwei vorherrschende Luftmassen unterschiedlicher luftchemischer Charakteristik hindeutet. Tab. 4.33 zeigt für das Jahr 1993 die chemische Zusammensetzung für die beiden pH-Maxima. Die Differenz zwischen Anionen und Kationen erklärt gut den pH-Wert. Die „sauren“ Proben entsprechen keinesfalls Episoden hoher Belastung, wie sie 1993 typisch waren für Luftmassen aus östlichen bis südli-

chen Richtungen (Ostdeutschland und Böhmen). Aus der chemischen Zusammensetzung (es gibt keinerlei bevorzugte Transportrichtung) kann man lediglich entnehmen, dass die Wolkenereignisse mit einem alkalischen Regime eher maritim beeinflussten Luftmassen mit hohem Ammonium- und Kalziumgehalt zugeordnet werden können.

Tab. 4.33 Chemische Zusammensetzung von Wolkenwasser (LWC-gewichtet, in $\mu\text{eq l}^{-1}$) am Brocken für zwei unterschiedliche pH-Bereiche (1993)

pH-Bereich	n	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	a-b ^a	pH ^b
4,0-4,5	44	42	195	190	38	270	36	18	65	4,2
5,5-6,0	20	169	287	309	157	462	110	52	-16	~6,0 ^c

^a Summe Anionen – Summe Kationen

^b berechnet aus $[a-b] = [ACY] = [H^+] - [HCO_3^-] = -[ALK]$, wobei $[ACY] \approx [H^+]$ für $pH < 5,5$ (vgl. Gln. 4.107 bis 4.109 und Abb. 4.13)

^c da $[HCO_3^-]$ unbekannt ist (es gilt $[a-b] \approx [HCO_3^-] = -16$), kann der pH nur näherungsweise angegeben werden

Tab. 4.34 Jahresmittelwerte der chemischen Zusammensetzung von Wolkenwasser (LWC-gewichtet, in $\mu\text{eq L}^{-1}$) am Brocken, LWC in mg m^{-3}

Jahr	n ^a	LWC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
1992	35	273	73	318	254	76	-	333	114	26	36
1993	1054	277	51	192	189	43	-	290	33	17	70
1994	1069	309	85	252	214	80	9	296	76	25	126
1995	1340	392	74	228	213	76	2	297	40	20	105
1996	2081	370	75	248	227	74	1	332	38	17	92

^a Anzahl der 1-Stunden-Proben; im Jahr 1992 Anzahl der Wolkenereignisse (Probenahme über gesamtes Wolkenereignis)

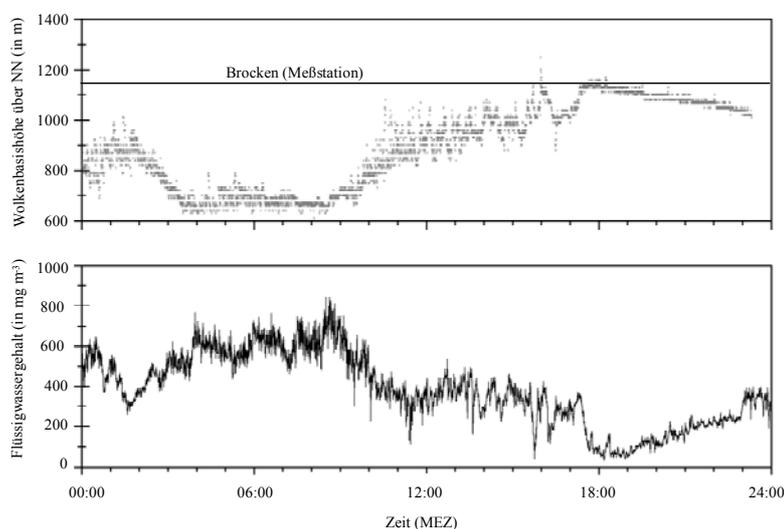


Abb. 4.41 Tagesgang des Flüssigwassergehalts (LWC in mg m^{-3}) und der Wolkenbasishöhe (über NN) am 8.10.1998, Messgerät zur Erfassung der Wolkenbasis befindet sich in Schierke (612 m ü. NN)

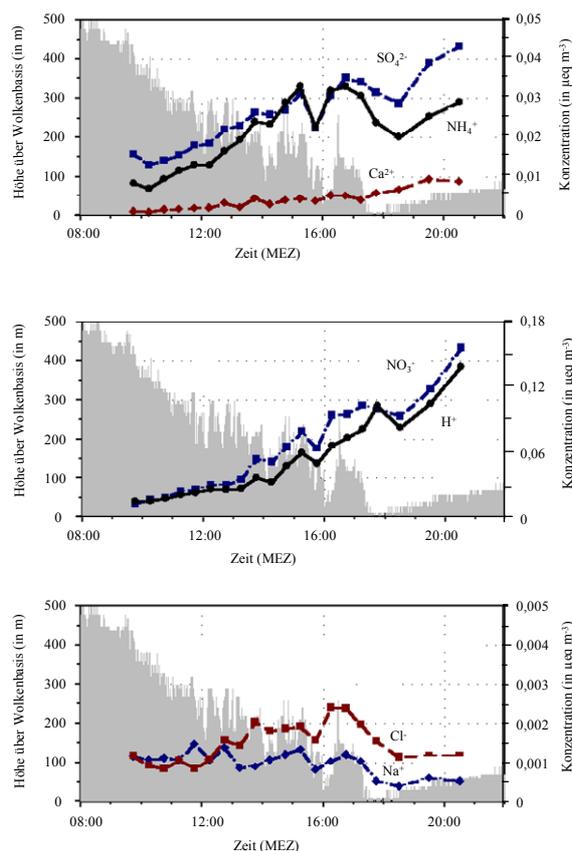


Abb. 4.42 Tagesgänge der Konzentration verschiedener Ionen im Wolkenwasser (in $\mu\text{eq m}^{-3}$, d.h. auf das Volumen Luft bezogen) und der Höhe über Wolkenbasis (d.h. der Höhenzuordnung der Wolkenwasserproben – auf Stundenbasis) am Brocken, 8.10.1998; graue Fläche = Höhe über Wolkenbasis

4.4.6.2 Chemische Zusammensetzung von Wolken in verschiedenen Regionen der Erde

Im Vergleich zu niederschlagschemischen Untersuchungen ist die Anzahl der wolkenchemischen Stationen und Untersuchungen sehr gering. An etwa 50 Orten wurde in den letzten 40 Jahren zumeist über eine kurze Zeit Wolkenwasser gesammelt. Einige Ergebnisse, die nach den Gesichtspunkten längere Messreihe und/oder „historischer Meilenstein“ ausgesucht wurden, sind in Tab. 4.35 zusammengestellt. Geringste jemals gemessene Konzentrationen wurden in Åreskutan (Schweden) bei nordwestlichen Luftmassen gefunden (Tab. 4.35) – sie entsprechen der Regenwasserkonzentration in Reinluftgebieten (Tab. 4.25) und stellen wahrscheinlich die Zusammensetzung der CCN dar (d.h. ein *sub-cloud scavenging* ist vernachlässigbar). Wie bereits in Kap. 4.4.6.1 ausgeführt, können die tabellierten Werte nur „fingerprints“ darstellen, da meistens nicht der LWC gemessen wurde und die Datenreihen viel zu kurz sind, um ihnen eine klimatologische Repräsentanz zu geben. Sie zeigen aber eindrucksvoll, wie hoch die Konzentrationen unter bestimmten luftchemischen Bedingungen sein können. Erstmals wurden 1993 von einer Gruppe (Tab. 4.36) annähernd zeitgleich Untersuchungen an drei europäischen Standorten durchgeführt, die eine erstaunlich gleiche Zusammensetzung der anthropogenen Hauptionen im Wolkenwasser zwischen Mittelengland, Deutschland und Südpolen zeigen. Nitrat, Sulfat und Ammonium werden offensichtlich durch

Transport- und Wolkenprozesse recht homogen über große Distanzen gebildet und/oder verteilt.

Tab. 4.35 Chemische Zusammensetzung von Wolkenwasser in verschiedenen Regionen der Welt, in $\mu\text{eq L}^{-1}$

Ort /Region	Höhe	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
Mt. Rigi (Schweiz) ^a	1620	53	490	300	34	660	8	46	12	23
Seeboden (Schweiz) ^a	1030	77	440	380	20	920	15	88	21	5
Mt. Wilson (LA, USA) ^b	750	190	1486	859	241	580	21	139	90	1184
Whiteface Mt. (USA) ^c	1483	-	73	410	-	157	-	-	-	32
Whiteface Mt. (USA) ^d	1483	31	110	140	11	89	20	17	6	280
Rußland ^e	-	48	7	128	35	61	18	45	45	8
Kl. Feldberg ^f	826	242	779	409	107	1543	22	56	-	316
Åreskutan (Schweden) ^g	1250	5	9	32	6	10	<0,8	0,7	0,8	35
Åreskutan (Schweden) ^h	1250	19	68	700	33	-	6	22	12	4
Åreskutan (Schweden) ⁱ	1250	0,8	2	6	<0,4	1	<0,8	0,3	<0,2	13
Mt. Norikura (Japan) ^j	3026	118	55	531	96	183	74	-	-	160

^a Winter 1990 bis Frühjahr 1991 (Collet u. a., 1993)

^b 120 Proben von 1982 bis 1983 (Waldmann u. a., 1985)

^c 1986-1988 (Mohnen und Vong, 1993)

^d 28 Proben von Stratuswolken 1976 (Castillo u. a., 1983)

^e 655 Proben vom Flugzeug zwischen 1960 und 1970 (Petrenchuk, 1979)

^f 1983-1986 (Jaeschke, W., pers. Mitt.)

^g 80 Proben Sommer 1983/1984 (Ogren und Rodhe, 1986), nur Sektoren NE + W

^h 4 Proben aus Süden (verschmutzte Luft), wie „g“

ⁱ 41 Proben aus NW (reine Luft), wie „g“

^j 10 Proben von 1963 (Okita, 1968)

Tab. 4.36 Chemische Zusammensetzung von Wolkenwasser (LWC-gewichtet, in $\mu\text{eq L}^{-1}$) an drei verschiedenen Stellen in Europa (1993), LWC in mg m^{-3} (nach Acker u. a. 1999)

Ort	Höhe	LWC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	pH
Great Dun Fell ^a	847	146	238	238	472	246	306	37	67	321	3,49
Brocken ^b	1142	258	41	260	280	33	408	39	16	90	4,05
Srenica ^c	1362	323	46	502	447	58	471	88	29	354	3,45

^a Mittelengland, 4 Wolkenereignisse, 30 Proben (Mai 1993)

^b Harz, Mitteldeutschland, 8 Wolkenereignisse (August - Oktober 1993)

^c Riesengebirge, Südwestpolen, 6 Wolkenereignisse, 63 Proben (September/Oktober 1993)

4.4.6.3 Wolkenchemische Untersuchungen in Europa

Neben dem bisher in Europa einzigen kontinuierlichen wolkenchemischen Brocken-Messprogramm wurden seit 1989 zahlreiche, teilweise sehr komplexe internationale Messkampagnen durchgeführt (z.B. Fuzzi u. a., 1992; Fuzzi 1995; Choularton u.a, 1997; Bower u.a, 1999), die zu wichtigen Erkenntnissen geführt haben, wie beispielsweise zur Charakterisierung der Aktivierung von CCN, der Säurebildung im Multiphasensystem, der Reservoiraufteilung von Spurenstoffen, dem Nachweis der Bildung reaktiver Gase (z.B. HNO₂) und der Charakterisierung der atmosphärischen Spurenstoffbelastung.

Unter Beteiligung von 13 Forschungsgruppen aus 7 Ländern bestand von 1989 bis 1993 eine intensive Phase von drei großen Wolkenexperimenten im Rahmen von EUROTRAC⁷⁸.

⁷⁸ The EUREKA project on the transport and chemical transformation of trace constituents in the troposphere over Europe (Phase 1: 1989-1995, Phase 2: 1996-2002)

Es handelte sich dabei um die Nebelmesskampagne im November 1989 in der Po-Ebene in einer landwirtschaftlich geprägten Umgebung Norditaliens (Fuzzi u. a., 1992), um die Untersuchung von Wolken in kontinentalen Frontensystemen im Herbst 1990 am Kleinen Feldberg (Taunus) unweit von Frankfurt/Main in einem urbanen und industriell geprägten Gebiet (Wobrock u. a., 1994) sowie um die Untersuchung von maritim beeinflussten orographischen Wolken im Mai 1993 am Great Dun Fell in Großbritannien (Choularton u. a. 1997).

Vertikalverteilungen von Aerosolpartikeln und CCN in sauberer Luft rund um die Britischen Inseln wurden während verschiedener Flüge durch kleine *Cumuli* über dem Meer erhalten (Raga und Jonas, 1995). Als ein Ergebnis von Flugzeugmessungen im Rahmen des *CLEOPATRA*-Projektes⁷⁹ konnte die Verteilung von Spurenstoffen in und außerhalb von Wolken bestimmt werden (Preis u. a., 1994). Die Chemie hoch verschmutzter Wolken wurde detailliert während der im Rahmen des *EASE*-Projektes⁸⁰ (ApSimon, 1997) durchgeführten Feldmessungen im sogenannten „Schwarzen Dreieck“ (Grenzregion zwischen Sachsen, Böhmen und Polen) auf dem Szrenica im Riesengebirge (Polen) untersucht (vgl. Tab. 4.35).

Erste Ergebnisse liegen vor zur Untersuchung von Eiswolken (*CIME*-Projekt⁸¹), die am Puy de Dôme in Frankreich 1997 beobachtet wurden. Die Bildung von unterkühlten Tropfen und ihr anschließendes Wachstum konnten deutlich verfolgt werden (Fuzzi und Flossmann, 1999).

Seit Jahren werden klimatologisch relevante Aerosolparameter an der hochalpinen Station Jungfraujoch im Rahmen des *ALPTRAC*-Projektes⁸² gemessen (Baltensperger u. a., 1997; Puxbaum and Wagenbach, 1998). Neben der Charakterisierung der Nukleations-, Akkumulations- und Grobfraktion unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen wurden vor allem die Prozesse des Auswaschens atmosphärischer Spurenstoffe in Wolken mit gemischter Eis-Wasser-Phase untersucht (Schwikowski u. a., 1998).

Mit der Verminderung der Emissionen der Hauptspurenstoffe (Staub, SO₂, NO) ändert sich auch der Schwerpunkt bei der Untersuchung wolkenchemischer Prozesse. Das Hauptaugenmerk liegt jetzt auf dem Einfluss organischer Spurenstoffe auf die Bildung und die Chemie von Wolken (z.B. Lüttke u. a. 1997; Wortham u. a., 1998; Fuzzi and Flossmann, 1999). Ihre Identifizierung sowie die Untersuchung einer möglichen Bildung (z.B. von Nitrophenolen) in der atmosphärischen Flüssigphase waren Gegenstand von Feldmessungen am Brocken (z.B. Schwarzenböck u. a., 1999; Lüttke u. a., 1999). Ein zentrales Problem dabei ist die Untersuchung der Wasserlöslichkeit organischer Aerosolpartikel, eine notwendige Voraussetzung zur Bildung aktiver CCN (Faccini, 1999). Der Beitrag von kohlenstoffhaltigem Material zur Bildung von CCN wurde auch auf dem Sonnblick in Österreich untersucht (Hitzenberger u. a., 1999). Als besondere Gruppe organischer Stoffe wurden makromolekulare Substanzen in Aerosolproben in Europa zuerst von Havers u. a. (1998) gefunden⁸³. Es wird festgestellt, dass diese huminartigen Substanzen einen nicht unbeträchtlichen Teil des organischen Kohlenstoffs ausmachen können. Diese Substanzen bestehen zumeist aus Polysacchariden und aliphatischen Stoffen (Hansson u. a., 1999) und wurden nur im Feinanteil des Aerosols gefunden (Molnar u. a., 1999; Kiss u. a., 2001). Biologische Partikel hingegen liegen im Grobbereich des Aerosols (> 10 µm) und sollen auch fähig sein, als CCN zu wirken (Matthias-Maser u. a., 2000). Die Frage, ob auch in diesem Zusammenhang die Biosphäre eine direkte Quelle für CCN darstellt, wurde zuerst von Mészáros (1999) gestellt.

⁷⁹ Cloud Experiment Oberpfaffenhofen and Transport (1992)

⁸⁰ Emission Abatement Strategies and the Environment (1993-1996)

⁸¹ Cloud Ice Mountain Experiment (EU-Projekt 1996-1998)

⁸² High Alpine Aerosol and Snow Chemistry Project (innerhalb EUROTRAC, Phase 1)

⁸³ Inzwischen oftmals als HULIS bezeichnet (*humic-like substances*)

4.4.7 Chemische Zusammensetzung von Nebel

Nebel unterscheidet sich von Wolken durch zwei wesentliche Charakteristika. Er liegt einmal auf dem Erdboden auf⁸⁴ und existiert zum anderen nur bei geringen Windgeschwindigkeiten; die Bildung wurde im Kap. 2.1.3.2 beschrieben. Als Folge dieser Charakteristika ist die Ionenkonzentration im Nebelwasser teilweise wesentlich höher als im Wolkenwasser, da die gas- und partikelförmigen Spurenstoffe in Erdbodennähe zumeist in höherer Konzentration vorliegen (Tab. 4.37, vgl. a. Tab. 1.2). Da sich Nebel kaum bewegt und durchaus viele Stunden existieren kann, spielen (lokale) chemische Umwandlungsprozesse in den Nebeltropfen eine große Rolle. Deswegen spiegelt sich auch die lokale luftchemische Situation besonders deutlich im Nebelwasser wieder. Aus den Daten der Tab. 4.37 kann man ersehen, dass beispielsweise Meeresnähe zu hohen Chlorid- und Natriumkonzentrationen und Landwirtschaft zu hohen Ammoniumkonzentrationen im Nebelwasser führt. Die gefundene hohe Azidität im Nebelwasser (pH < 3), verbunden mit möglicherweise phytotoxisch wirkenden Spurenkomponenten (Tab. 4.38) führte zu Beginn der 1980er Jahre zur Idee, die vor allem in mittleren Gebirgslagen gefundenen *neuartigen* Waldschäden dem chemischen Stress durch Nebel- (bzw. Wolken-) Wasser zuzuschreiben. Umgekehrt stimulierte das Auffinden dieser Waldschäden die Nebelforschung.

Tab. 4.37 Chemische Zusammensetzung (in $\mu\text{eq l}^{-1}$) von Nebelwasser in verschiedenen Regionen der Welt, arithmetischer Mittelwert wenn nicht anders angegeben

Ort/Region	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	pH
Brooklyn, N.Y. (USA) ^a	28	-	312	-	-	-	-	-	4,7
Nantucket Island (USA) ^a	2500	-	1061	-	-	-	-	-	-
Kap Arkona (Rügen) ^b	1582	460	1820	1500	2206	375	-	158	3,8
Taunus ^c	642	1540	1210	-	-	-	-	1450	2,8
Zentral Kalifornien ^d	223	1110	292	139	1580	84	27	479	3,3
Po-Ebene, Norditalien ^e	174	775	820	37	1606	52	17	292	3,7
Jan Joaquin Tal, Kalifornien ^f	572	1425	493	316	750	74	89	1105	3,0
Jan Joaquin Tal, Bakersfield ^g	47	850	1160	19	1440	47	6	60	4,2
Bern-Belpmoos (Schweiz) ^h	605	578	1300	54	1534	309	58	3	5,5

^a 11 bzw. 5 Proben (Houghton 1955)

^b 28-42 Proben, um 1960 (Mrose 1965)

^c (Schrimppf u. a. 1983)

^d 1980-1982, 10 Proben, 150 km nördl. von Los Angeles (Brewer u. a. 1983)

^e November 1984 und 1985, 169 Proben (Fuzzi 1988)

^f 1981-1983, 53 Proben von 11 Stationen (Jacob u. a. 1985)

^g Kalifornien, Dezember 1982 bis Januar 1983, 108 Proben (Jacob u. a. 1984)

^h Median, landwirtschaftliche Fläche 515 m ü. NN, Oktober 1983 bis März 1985, 27 Proben (Fuhrer 1986)

Wegen der im Vergleich zu Wolkenexperimenten einfacheren logistischen Voraussetzungen können im Nebel chemische Prozesse außerordentlich gut untersucht werden. Seit 1982 werden in der Po-Ebene in Norditalien Untersuchungen zur Nebelchemie durchgeführt (Fuzzi u. a. 1993, Fuzzi 1988, Fuzzi 1992). Dabei konnten viele Erkenntnisse zur Reservoirverteilung chemischer Substanzen zwischen den Phasen, zur Rolle organischer Verbindungen u. v. a. gewonnen werden.

⁸⁴ Man spricht deshalb auch von aufliegender Wolke, obwohl diese Bezeichnung zumeist bei im Gebirge den Erdboden berührenden Wolken verwendet wird. Diese werden (fälschlich) oftmals auch als Nebel bezeichnet. Eine lokal gebildete Wolke am Berg ist eine orographische Wolke (in engl. *cap cloud*) – ihr physikalisch-chemisches Verhalten ist kaum von den Prozessen im Nebel zu unterscheiden.

Tab. 4.38 Chemische Zusammensetzung (in $\mu\text{mol l}^{-1}$) von Nebelwasser in Kalifornien (USA), 108 Proben vom Dezember 1982 bis Januar 1983, nach Jacob u. a. (1984), vgl. a. Tab. 4.34

Spezies	Konz.	Spezies	Konz.	Spezies	Konz.	Spezies	Konz.
TOC	4000	Pb	330	V	55	Σ organische Verbindungen	4165
S(IV)	515	HCHO	165	Cu	34	Σ anorganische Ionen	3487
Fe	400	Ni	61	Mn	14	Σ Metalle	894

4.5 Stratosphärenchemie

4.5.0 Einführung

In der Stratosphäre (vgl. Kap. 2.1.1.2) laufen prinzipiell alle chemischen Reaktionen ab, wie sie bereits in den vorausgegangenen Kapiteln für die Troposphäre beschrieben wurden. Darüber hinaus sind photolytische Reaktionen möglich, die eine Anregungsenergie mit einer Wellenlänge < 300 nm erfordern. Als untere Grenze für die in der oberen Stratosphäre (nahe der Stratopause) verfügbaren Wellenlängen werden 200-240 nm angegeben. Wichtigste Reaktion in der Stratosphäre ist die O_2 -Photolyse, in deren Ergebnis sich eine hohe stationäre Ozon-Konzentration herausbildet. Im Vergleich zur troposphärischen Chemie bestehen allerdings erhebliche Einschränkungen, die durch folgende Eigenschaften – im Sinne von Reaktionsbedingungen – der Stratosphäre charakterisiert werden:

- sehr geringe Wasserdampfkonzentration,
- keine flüssigen Wolkentropfen,
- tiefe Temperaturen,
- sehr niedrige Konzentrationen reaktiver primärer Spurengase.

Grundlegende Unterschiede zwischen Strato- und Troposphäre bestehen in den dynamischen Bedingungen. Während die Troposphäre von unten, d.h. vom Erdboden erwärmt wird und folglich einen nach oben gerichteten negativen Temperaturgradienten aufweist, erfolgt die Erwärmung der Stratosphäre infolge der Strahlungsabsorption durch Ozon von oben. Der Temperaturgradient ist also positiv, so dass die Atmosphäre extrem stabil geschichtet ist (vgl. Kap. 2.4.2 zur Bedeutung der Schichtung). Als eine Folge davon sind Transport und Mischung weniger ausgeprägt als in der Troposphäre. Am unteren Rand der Stratosphäre (Tropopause) liegen die Temperaturen zwischen 200 und 220 K (niedrigste Temperaturen werden in der tropischen Tropopause und im Winter über den Polen mit ~ 180 K gefunden) und steigen in 50 km Höhe bis auf 270 K. An jedem Punkt der Stratosphäre wird die Temperatur durch diabatische Strahlungsprozesse bestimmt: O_3 wirkt durch UV-Sorption als Erwärmer und CO_2 durch IR-Absorption als Abkühler, beides überlagert durch den lokalen Wärmefluss. Solarstrahlung ist somit die einzige Triebkraft für chemische und dynamische Prozesse in der Stratosphäre (Abb. 4.39).

Wegen des langsamen Stoffaustauschs zwischen beiden Reservoirs Stratosphäre und Troposphäre (STE)⁸⁵ können nur langlebige Komponenten aus der Tropo- in die Stratosphäre transportiert werden. Deshalb wird auch der Emission hochfliegender Flugzeuge große Aufmerksamkeit gewidmet, da sie eine direkte Quelle primärer reaktiver Spezies für die Stratosphäre bilden. Große Vulkaneruptionen bilden die einzige natürliche Quelle für einen unmittelbaren Stoffeintrag in die Stratosphäre⁸⁶. Die globale Zirkulation in der Stratosphäre

⁸⁵ stratosphere-troposphere-exchange

⁸⁶ Gewitterwolken reichen bis an die Tropopausenregion in 10 km Höhe und können gewaltige Mengen an

führt zu einem Transport vom Äquator zu den jeweiligen Polen, insbesondere im Winter und Frühjahr innerhalb jeder Hemisphäre. Deshalb ist die globale Verteilung des Ozons nicht einheitlich und zeigt im Frühjahr in hohen Breiten Maxima in jeder Hemisphäre.

Die Zusammensetzung der Stratosphäre mit ihren Hauptkomponenten (N_2 und O_2) ist konstant, lediglich der Druck nimmt von etwa 200 hPa (bei 12 km) auf 1 hPa (50 km) ab. Wichtigste Spezies in der Stratosphäre ist Ozon; etwa 90% der atmosphärischen Gesamtmenge befinden sich in einer Schicht zwischen 15 und 30 km Höhe, die deshalb auch Ozonschicht genannt wird. Die maximale Konzentration wird bei etwa 25 km mit 6 ppm erreicht. Wie bereits in Kap. 1.1.3 erwähnt, ist die Existenz von Leben auf den Kontinenten durch die nahezu völlige Absorption von Solarstrahlung zwischen 200 und 300 nm durch O_3 bedingt.

Die O_2 -Photolyse und O_3 -Bildung wurde bereits vor vielen Jahren durch Chapman (1930) in den Grundzügen beschrieben. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dem stratosphärischen Ozon aber erst durch die Idee eines katalytischen O_3 -Abbaus (Bates und Nicolet, 1950) gewidmet. Jedoch erst mit dem Hinweis auf eine anthropogene Beeinflussung des stratosphärischen Ozons durch Crutzen (1971), Johnston (1971), Molina und Rowland (1974) sowie Stolarski und Cicerone (1974) wurde eine detaillierte Beschreibung der chemischen Prozesse initiiert.

Heute kann die Beschreibung der stratosphärischen Chemie als außerordentlich gut eingeschätzt werden⁸⁷. Die dominierenden freien Radikale der Stratosphäre sind H, O, OH, HO_2 , NO und NO_2 , welche aus den Vorläufersubstanzen H_2O , O_2 , O_3 , N_2 und N_2O gebildet werden. Darüber hinaus sind die aus organischen Chlorfluorbromverbindungen freigesetzten Atome von Cl und Br von hoher Bedeutung für den Ozon-Abbau (Abb. 4.43).

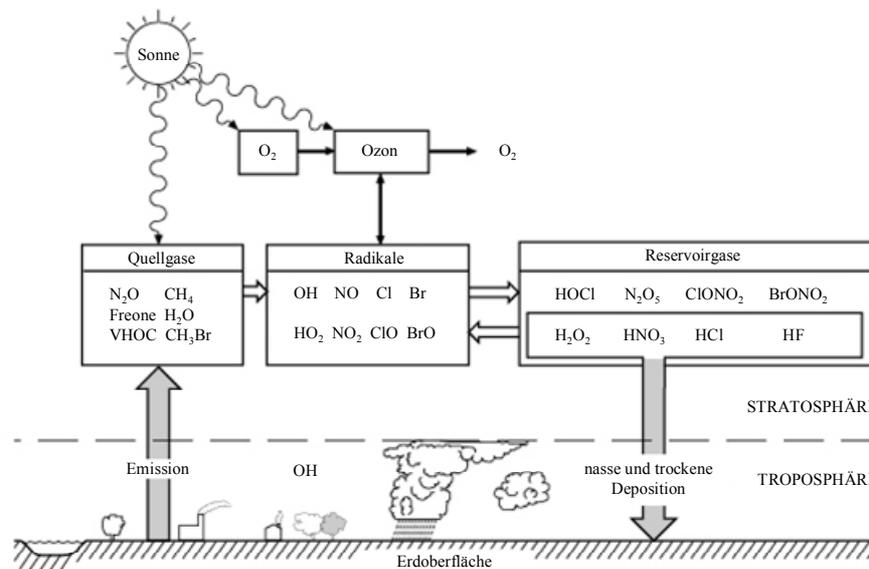


Abb. 4.43 Schema zur stratosphärischen Chemie: Quellgase, Radikale und Reservoirgase

Spurenstoffen und Wasserdampf vertikal transportieren (in beide Richtungen) mit Vertikalgeschwindigkeiten bis zu 30 m s^{-1} ; in der oberen Troposphäre bestehen Gewitterwolken aber aus Eis.

⁸⁷ Im Gegensatz dazu wurde die Untersuchung der oberen Troposphäre vernachlässigt; gegenwärtige Forschungsprogramme fokussieren dieses Gebiet.

4.5.1 O_x-Chemie

Die Ozonbildung wird durch eine kleine Anzahl von Reaktionen beschrieben, in denen ausschließlich O-Spezies auftreten (Abb. 4.44):

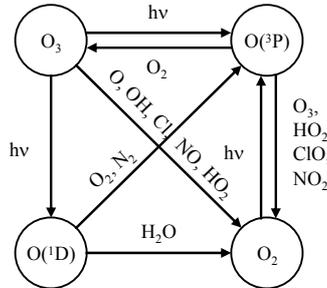
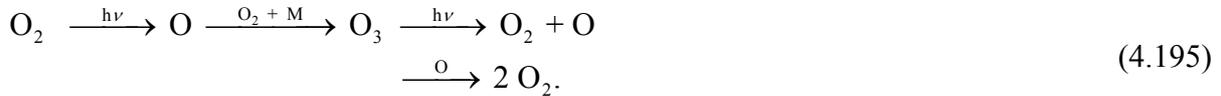


Abb. 4.44 Schema der O_x-Chemie in der Stratosphäre

Aus diesem Reaktionssystem folgt für die stationäre O₃-Konzentration (vgl. a. Gl. 4.6 für troposphärisches Ozon):

$$[\text{O}_3] = \sqrt{\frac{k_{4.3} j_{5.4}}{k_{5.3} j_{4.1}} [M] [\text{O}_2]^2}.
 \tag{4.196}$$

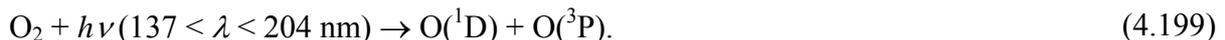
Neben den bereits aus der Troposphäre bekannten Reaktionen tritt die Reaktion



auf, die in der Troposphäre wegen der Dominanz von O + O₂ keine Bedeutung hat. Die O₂-Photolyse unter Bildung des *Triplet*-O-Atoms erfolgt in der sog. *Herzberg*-Bande (s.a. Rkt. 2.230):



Da dieser Prozess symmetrisch verboten ist und folglich der Absorptionskoeffizient im angegebenen Wellenlängenbereich sehr klein ist, ist die Absorption in der *Schumann-Runge*-Bande (137-204 nm) von größerer Bedeutung (s.a. Rkt. 2.231), allerdings nur für die obere Stratosphäre und vor allem die Mesosphäre:



Eine charakteristische Bande stellt die sog. *Lyman-α*-Wellenlänge⁸⁸ von 121,6 nm dar, bei der O₂ ein relatives Absorptionsminimum besitzt. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass Photolysen mit Wellenlängen kleiner 200 nm nur oberhalb 65-70 km (also oberhalb der Stratosphäre) möglich sind und deshalb für die Stratosphäre keine Bedeutung haben. Solarstrahlung kleiner 250 nm dringt bis etwa 40 km Höhe in die Stratosphäre ein, Strahlung mit 300

⁸⁸ maximale Absorptionsbande von Wasserdampf (Photolysewellenlänge)

nm bis zur Tropopause. Aufgrund von Schwankungen der Solarstrahlung zeigt auch die O₃-Konzentration entsprechende Variationen, die bis zu 1,5% der Säulendichte ausmachen. Auch Ozon zeigt zwei verschiedene Bereiche der Solarabsorption, eine im *Chappuis*-Band (s. a. Rkt. 2.232)



und eine zweite im *Huggins*-Band (s.a. Rkt. 2.233 und 4.2)

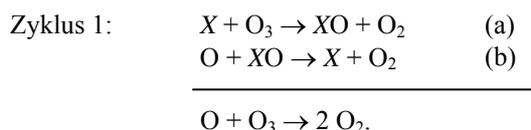


Bei beiden Photolysen wird O₂ im Grundzustand gebildet O₂(³Σ_g⁻). Die stärkste Absorption erfolgt in der *Hartley*-Bande zwischen 200 und 310 nm unter Bildung eines angeregten O₂-Zustands (s. a. Rkt. 2.234):



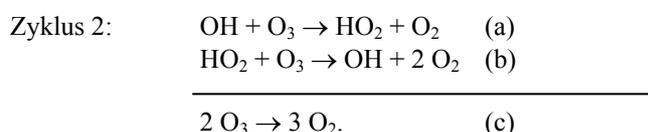
Diese Reaktion ist nur in der mittleren und oberen Stratosphäre dominant, wohingegen die schwachen Absorptionsbereiche wichtig sind für die untere Stratosphäre (und Troposphäre). Wie bereits in Kap. 4.1.1 beschrieben, konkurrieren bzgl. O(¹D) die Reaktion mit H₂O unter Bildung von OH mit der Kollision mit O₂ und N₂ (*quenching*) zum O(³P).

Im Ergebnis der beschriebenen chemischen Reaktionen bildet sich ein stationäres Gleichgewicht heraus (vgl. Gl. 4.196) – Ozon wird nur nach der Reaktion O₃ + O = 2 O₂ abgebaut, aber wegen der O₂-Photolyse ist eine Rückbildung von O₃ wieder möglich. Die Größe der stationären O₃-Konzentration hängt somit lediglich von *k*_{4.197} ab. Um kleinere Konzentrationen – wie sie auch gemessen wurden – erklären zu können, ist die Existenz eines schnelleren O₃-Abbauprozesses notwendig. Bates und Nicolet (1950) haben als Erste einen katalytischen Mechanismus vorgeschlagen, wobei Rkt. (4.197) als Bruttoreaktion zweier einfacher Folgereaktionen auftritt:



Ist *k*_a > *k*_{4.197} und wird eine ausreichende Kettenlänge erreicht (d.h. bevor X durch Parallelreaktionen für diesen Mechanismus verloren geht), so ist der Stofffluss nach Zyklus 1 größer als nach der Elementarreaktion (4.197); die Geschwindigkeit von Reaktion (b) ist im allgemeinen wegen des stärkeren radikalischen Charakters größer als die von (a), s. Tab. 4.39. Der Katalysator X reagiert schneller als O mit Ozon und wird in der Reaktion (b) zurückgebildet. Selbst wenn die Folgereaktion (b) für XO langsamer ist als Reaktion (a), ist der Gesamtprozess wesentlich schneller als die Einzelreaktion (4.197).

Die Spezies H und OH sind natürliche Bestandteile der Atmosphäre und H wird vorzugsweise in die Reaktion H + O₂ = HO₂ (4.27) eingehen. OH hingegen bildet einen zweiten, effektiveren Ozonabbaumechanismus (Hampson, 1964):



Tab. 4.39 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für $X + O$ (k_a) und $O + XO$ (k_b) in 22 km Höhe bei 222 K (in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) nach DeMoore u. a. (1997)

X	O	H	OH	NO	F	Cl	Br	I
k_a	8	140	1,6	2	22	29	17	23
k_b	-	22	30	6,5	27	30	19	120
XO	-	OH	HO ₂	NO ₂	FO	ClO	BrO	IO

Keine anderen XO-Spezies reagieren direkt mit O₃. Zyklus 2 ist bereits in der Troposphäre als wichtigster Ozonabbaumechanismus unter „reinen“ Bedingungen (Abwesenheit von CO, NO_x und VOC) beschrieben worden (Kap. 4.1.1).

Da die vertikale Konzentrationsverteilung für die katalytisch wirkenden Spezies verschieden ist, folgt auch eine vertikale Abhängigkeit der Ozonabbaurate; sie erreicht ein Maximum zwischen 30 und 40 km Höhe. Alle Katalysatoren besitzen eine oder mehrere Vorläufer (Quellgase), s. Abb. 4.43. In den nachfolgenden Kapiteln werden die vier Gruppen C-H-O-, N-O-, S- und Halogenverbindungen behandelt; Tab. 4.40 fasst die charakteristischen Merkmale einiger wichtiger Komponenten zusammen.

Tab. 4.40 Atmosphärische Verweilzeit (in a) atmosphärische Konzentration (in ppb) und Quellgastrends (in % a⁻¹) von ozonabbauenden Katalysatorsubstanzen und langlebiger Halogenverbindungen (nach Zellner, 1999)

Katalysator	Quellgas	Verweilzeit	Konzentration	Trend 1980er	Trend 1995
OH	H ₂ O		~ 3000	+ 0,7 (±0,1)	n.b. ^a
	CH ₄	12-17	1750	+ 0,8	+ 0,3
	H ₂	2,3	515	+ 0,6	- 0,5
NO	N ₂ O	120	311	+ 0,25	+ 0,25
Cl, F	CFC-11	50	0,272	+ 3,9	- 0,2
	CFC-12	102	0,532	+ 3,2	+ 1,1
	CFC-113	85	0,084	+ 7,1	- 0,8
	CFC-22	13	0,117	+ 4,8	+ 4,8
	CH ₃ CCl ₃	5,4	0,109	+ 1,5	- 13,0
	CCl ₄	42	0,103	+ 1,5	- 0,8
	CH ₃ Cl	1,5	0,600	± 0	n.b.
	Gesamt-Cl	-	3,59	+ 3,1	- 0,9
Br, F	Halon 1211	20	0,0034	+ 12	+ 3,2
	Halon 1301	65	0,0023	+ 20	+ 3,0
	CH ₃ Br	2 (±2)	0,01	+ 3 (±1)	n.b.
	Gesamt-Br	-	0,016	+ 7,4	+ 3,0
F ^b	SF ₆	3000	0,002	+ 0,2 ^c	
	CF ₄	> 50000	0,075	+ 1,5 ^c	
	C ₂ F ₆	> 10000	0,005		
	Gesamt-F	-	1,8		

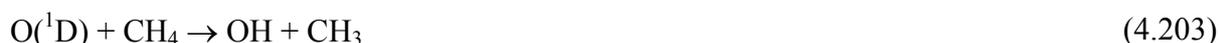
^a nicht bestimmt

^b nach Singh (1995)

^c in ppt a⁻¹

4.5.2 C-H-O-Chemie

Als wirksamer Katalysator des Ozon-Abbaus tritt das OH-Radikal entsprechend Zyklus 2 auf. In Analogie zur Troposphäre wird OH aus der Reaktion zwischen O(¹D) und H₂O gebildet. Darüber hinaus reagiert O(¹D) in ähnlich schnellen Reaktionen mit CH₄ und H₂:



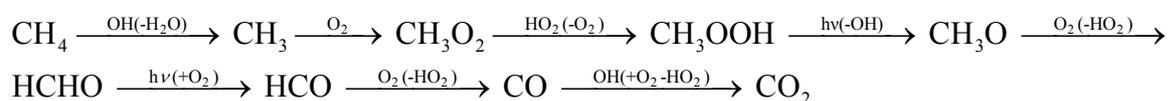


Etwa 25% der nach Gl. (4.203) reagierenden Edukte bilden statt OH andere Produkte (CH_3O , CH_2O , H , H_2). Wegen der vergleichbaren k -Werte bestimmt die Konzentration die Reaktionsrate womit ausschließlich H_2O als OH-Quelle wichtig wird.

Die Grenzwellenlänge der H_2O -Photolyse wird verschieden angegeben, mit 200 nm von Zellner (1999) und 240 nm von Wayne (1996), so dass sie – wenn überhaupt – nur in der oberen Stratosphäre von Bedeutung sein kann. Sie ist dann eine direkte Radikalquelle:



Nach Hartmann u. a. (1996) ist die Oxidation von CH_4 durch OH eine bedeutende H_2O -Quelle, wobei H_2O zunächst durch die H-Abstraktion durch OH gebildet wird. Wegen der intermediären Bildung von HCHO (Formaldehyd), welches schnell photolysiert wird, entsteht neben CO_2 im wesentlichen HO_2 bei der Oxidation von CH_3O und HCO durch O_2 (vgl. Rkt. 4.32 und 4.38):



mit der Bruttoreaktion



OH wird stets aus H_2O regeneriert, so dass der Reaktionsweg (4.206a) zunächst keine Nettoquelle von H_2O sein kann. HO_2 kann jedoch durch O_3 (und NO , s.w.u.) in OH zurückgewandelt werden (Rkt. 4.8), so dass schließlich als Bruttoreaktion



auftritt, bzw. wenn die O_2 -Photolyse als O_3 -Quelle mit einbezogen wird, die H_2O -Bildung aus Methan durch die Bruttoreaktion



dargestellt wird. Wird schließlich berücksichtigt, dass OH mit HO_2 (ebenso OH mit sich selbst)⁸⁹ unter Bildung von H_2O reagiert:



so können tatsächlich zwei Moleküle H_2O in der Oxidationskette des CH_4 entstehen:



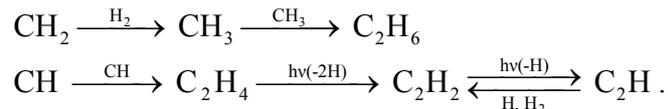
Zwischen 50 und 70 km Höhe wird ein Maximum der H_2O -Konzentration gefunden, was zweifellos auf die beschriebene CH_4 -Oxidation zurückgeführt werden kann. Methan kann aufgrund seiner hohen Verweilzeit bis in die obere Atmosphäre eindringen; der dargestellte

⁸⁹ $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

Reaktionsmechanismus unterscheidet sich nicht von den troposphärischen Reaktionen. In der oberen Stratosphäre wird CH_4 jedoch photolysiert:



wobei (4.208a) und (4.208b) 92% des Umsatzes ausmachen. Aus den organischen Radikalen bilden sich die Zwischenstufen HCO (Formyl) und HCHO (Formaldehyd). Es können sich unter Umständen aber auch höhere C-H-Verbindungen bilden:



Alle atmosphärischen HO_x -Spezies entstehen ausschließlich aus H_2O , CH_4 und H_2 . Für CH_4 ist keine chemische Reaktion bekannt, nach der es in der Atmosphäre gebildet werden könnte. OH und HO_2 wiederum regenerieren H_2O (als Senke der Radikale) entweder direkt nach Gl. (4.209) in der oberen Stratosphäre ($[\text{HO}_2] \approx [\text{OH}]$) oder über einen indirekten Weg (4.210) in der unteren Stratosphäre ($[\text{HO}_2] > [\text{OH}]$):



Wasserdampf wird aus der Troposphäre über konvektive Aktivitäten in begrenzten geographischen Gebieten (z.B. Mikronesien) direkt in die Stratosphäre transportiert. Diese Prozesse sind jedoch bei weitem noch nicht komplett beschrieben (Hartmann u. a., 1996). In den mittleren Breiten kann Wasserdampf durch Tropopausenfaltung in die Stratosphäre gelangen. Es wird jedoch angenommen, dass die CH_4 -Oxidation Hauptquelle stratosphärischen H_2O ist. In den vergangenen 50 Jahren hat die Menge Wasserdampf in der Stratosphäre um 75% zugenommen (Kley, 2001). Während die Hälfte davon auf die CH_4 -Oxidation zurückgeführt wird, sind die Quellen für die andere Hälfte unbekannt; der Beitrag von Flugzeugen ist vernachlässigbar, wahrscheinlich entstammen die anderen 50% direkt aus der Troposphäre, möglicherweise aus der Biomasseverbrennung. Ebenso offen ist die Frage ob und wieviel dieser Wasserdampf zur Erderwärmung beiträgt (vgl. Kap. 6.1.3.3).

Kohlendioxid ist eine weitere Quelle von Sauerstoffradikalen; es wird in der oberen Stratosphäre photolytisch gespalten:



Die Bedeutung der CO_2 - und H_2O -Photolyse liegt darin, dass aus primären geogenen Substanzen in der Atmosphäre OH, H und O gebildet werden (vgl. Evolution der Atmosphäre, Kap. 1.1.2), aus denen Sauerstoff (und Ozon) entsteht, z.B. nach



⁹⁰ Die Grenzphotolysewellenlänge ist nur ungenau bekannt.



Seit Jahrzehnten steigt die Methanemission zwischen 1 und 2% jährlich und wird auch auf lange Zeit weiter ansteigen (vgl. Kap. 1.3.3), so dass deren Oxidation in der Stratosphäre zu einem ansteigenden Gehalt an Wasser und damit OH und folglich zu einer Verringerung der stationären O₃-Konzentration führt.

4.5.3 N-O-Chemie

Etwa 90% des in die Stratosphäre gelangenden N₂O werden photolysiert:



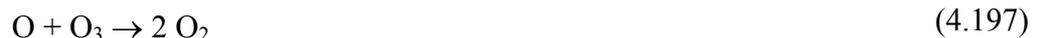
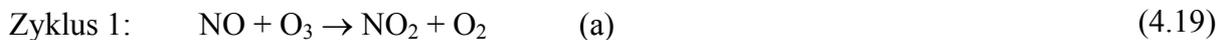
Die restliche Menge bildet NO nach



Die Reaktion ist schnell ($k_{4.214} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) und bildet NO mit einer Ausbeute von 58% (DeMoore u. a., 1997). NO kann auch in der langsamen Reaktion ($k_{4.215} = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)



entstehen, wobei N aus der Dissoziation von N₂ durch kosmische Strahlung entsteht. Mit Anwesenheit von NO in der Stratosphäre eröffnen sich neben seiner katalytischen Funktion als Ozonzerstörer gemäß



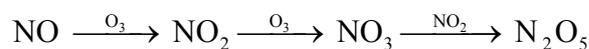
alle bereits für die Troposphäre beschriebenen Reaktionen. In Höhen unterhalb 30 km steht jedoch die NO₂-Photolyse in Konkurrenz zu Rkt. (4.216), so dass die Gesamtmenge an O₃ sich nicht ändert. Für HO₂ wird als wichtigste Reaktion die Umwandlung NO→NO₂ (Gl. 4.16) gefunden, so dass sich folgende Reaktionskette ergibt:



Deshalb ist für die stratosphärische Chemie die Bildung sog. Reservoirgase (vgl. Abb. 4.43) viel wichtiger, zu denen HNO₃ und ClONO₂ gehören, beide aus NO₂ mit OH bzw. ClO gebildet. Diese Gase werden wieder leicht photolysiert und bilden reaktive Radikale zurück:



Wegen seiner langen Verweilzeit ist HNO_3 auch die Senkenkomponente von NO_x ; es wird in die Troposphäre transportiert und dort über Wolkenprozesse ausgewaschen. Ein weiteres wichtiges Reservoirgas – allerdings nur während Dunkelheit – ist N_2O_5 . Praktisch wird das gesamte NO_x über die Kette



umgewandelt. Mit Einsetzen von Sonnenstrahlung wird N_2O_5 photolysiert (von geringerer Bedeutung ist der thermische Zerfall in der Stratosphäre):



Bei Anwesenheit polarer Wolken (s. Kap. 4.5.5) hydrolysiert N_2O_5 an deren Oberfläche:



In den letzten 10 Jahren durchgeführte Messungen zeigen eine Antikorrelation zwischen N_2O und NO_y . Das bestätigt die Annahme, dass N_2O die (dominante) Quelle von NO_y ist und die Entfernung von NO_y langsamer ist als dessen Bildung.

In Analogie zum CH_4 ist N_2O eine Emission, die zu wenigstens 50% aus landwirtschaftlichen Quellen entstammt und unmittelbar mit der Anwendung von N-Düngern verbunden ist. Auch verzeichnet die N_2O -Emission einen kontinuierlichen Anstieg (vgl. Tab. 1.9 und 1.59). Die wahrscheinliche Gesamtemission von 13-18 Tg a^{-1} teilt sich in den natürlichen Anteil von 9-10 Tg a^{-1} und den anthropogenen Anteil von 4-9 Tg a^{-1} auf (s. Kap. 1.2.1.2). Aufgrund des gefundenen Konzentrationstrends von N_2O kann eine jährliche Zunahme von 3,1-4,7 Tg angenommen werden (Weiß, 1994). Unter Zugrundelegung einer Verweilzeit von 120 Jahren und einer troposphärischen Konzentration von 312 ppb (Tab. 1.9) errechnet sich eine globale Entfernrungsrate von etwa 12 Tg a^{-1} . Somit kann die globale Emission auf 15-17 Tg a^{-1} eingegrenzt werden.

4.5.4 Chemie der Halogenverbindungen

In Kap. 4.4.4.1 wurden bereits einige Reaktionen der Halogenverbindungen behandelt, die auch für die Stratosphäre von Interesse sind. Neben den Verbindungen des Typs X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), XO (Halogenmonoxide), HX (Halogenwasserstoffsäuren), HOX (hypohalogenide-Säuren) und XONO_2 (Halogennitrate) sind vor allem wegen ihrer (in der Troposphäre) chemischen Stabilität die halogenierten Kohlenwasserstoffe (CFC)⁹¹ zu Beginn der 1970er Jahre als Vorläufer der katalytisch den Ozonabbau bewirkenden Halogene X erkannt worden (Tab. 4.41).

Für die stratosphärische Chemie sind auch die Methylhalogenide (von Cl und Br) sowie Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) mit Verweilzeiten > 1 a von Interesse. Jodverbindungen sind für die Stratosphäre ohne Bedeutung, auch sind nur natürliche Emissionen bekannt. Das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen (in ppt) Cl/Br beträgt 3800/30 (Brasseur u. a., 1999). Die Verbindungen wurden vor allem als Kühlmittel (CFC-11, -12 -114, H-22), Lösungsmittel (CCl_4 , CH_3CCl_3 , u.a) und Entflammungshemmer (H-1201) verwendet. Ihre Produktion und Anwendung wurde mit dem sog. Montreal-Protokoll im Jahr 1997 schrittweise eingedämmt, so dass heute praktisch keine Anwendung mehr erfolgt. Infolge der langen Verweilzeiten

⁹¹ auch als HFC (Hydrofluorkohlenwasserstoffe) – wenn nur F enthalten ist – sowie mit dem kommerziellen Namen *Freone* bezeichnet

wirken sie noch Jahrzehnte nach. Nur bei CFC mit geringer Verweilzeit machen sich die Produktionsverbote durch Messungen bereits bemerkbar (Abb. 4.44). Ein Austausch von CFC erfolgte durch HCFC (Hydro-Chlorfluorkohlenwasserstoffe), welche mehr H-Atome und weniger Cl-Atome enthalten und größtenteils bereits in der Troposphäre abgebaut werden.

Tab. 4.41 Bezeichnungen von wichtigen Halogenkohlenwasserstoffen (es sind etwa 74 verschiedene Substanzen im Gebrauch gewesen mit Stand 1996)

Abkürzung	Formel
CFC-4	CF ₄
CFC-11	CFCl ₃
CFC-12	CF ₂ Cl ₂
CFC-13	CF ₃ Cl
CFC-113	CFCl ₂ CF ₂ Cl
CFC-114	CF ₂ ClCF ₂ Cl
CFC-114a	CF ₃ CFCl ₂
CFC-115	CF ₂ ClCF ₃
CFC-116	C ₂ F ₆
HCFC-22	CHF ₂ Cl
HCFC-141b	CH ₃ CFCl ₂
HCFC-142b	CH ₃ CF ₂ Cl
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F
H-1301 ^a	CF ₃ Br
H-1202	CF ₂ Br ₂
H-1211	CF ₂ ClBr
H-2402	C ₂ F ₄ Br ₂

^a manchmal auch ausgeschrieben: Halon

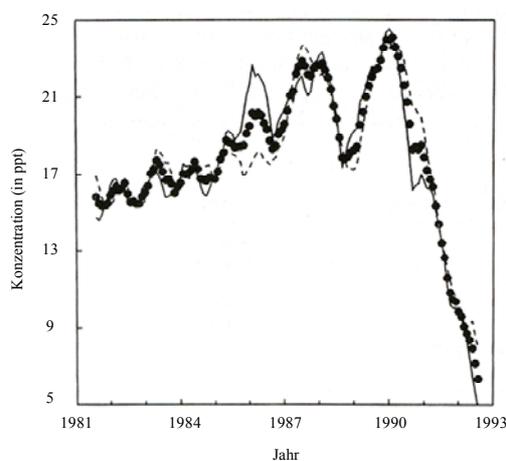


Abb. 4.44 Trends der Konzentration (Monatsmittelwerte) von CFC-12 (in ppt), — Nordhemisphäre, ... Südhemisphäre, • global (nach Khalil und Rasmussen, 1995)

In der Stratosphäre werden die Verbindungen zumeist photolysiert:



wobei X = H, F, Cl. Auch können sie in der Reaktion mit O(¹D) Chlor abspalten:

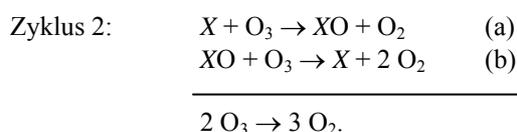


Weitere Bruchstücke können auftreten. Die Bildung von ClO im Weg (4.222b) ist mit 60% dominierend. Die Reaktion mit OH ist zu langsam, um eine atmosphärische Bedeutung zu erlangen ($k < 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Bromverbindungen werden wesentlich leichter photolysiert als Chlorverbindungen. Es ist niemals berichtet worden, dass F abgespalten wird. Eine Verbindung, Tetrafluorkohlenstoff CF_4 , ist von besonderem Interesse aufgrund der extrem langen Verweilzeit zwischen 2300 und 50000 Jahren. Atmosphärische Wirkungen sind nicht bekannt. Gebildet wird CF_4 wahrscheinlich bei Hochtemperaturprozessen (Aluminium-, Eisen- und Stahlherstellung, Verlust als chemisches Reinigungsmittel).

Die Halogen-Atome reagieren direkt mit Ozon nach



Die Bedeutung liegt aber in der Herausbildung eines katalytischen Zyklus:



Cl kann dabei bis zu 100.000 Zyklen durchlaufen bevor es aus der Kette durch andere Reaktionen entfernt wird.

Die Bildung von Halogenwasserstoffsäuren (HCl und HBr), Hypohalogeniden (HOCl und HOBr) und Nitraten (ClONO_2 und BrONO_2) – s. Rkt. (4.198), (4.200), (4.201), (4.204) und (4.205) – verläuft wie in der Troposphäre (s. Abb. 4.25). Die Bedeutung dieser Produkte liegt darin, dass sie in die kondensierte Phase übergehen (Kap. 4.5.6) und somit Reservoirspezies darstellen.

4.5.5 S-Chemie

COS und SO_2 werden als primäre Quellen der sog. stratosphärischen Sulfatschicht, auch *Junge*-Schicht genannt, angesehen. Auf die Existenz einer beständigen und global verteilten Sulfatschicht (40° S bis 70° N) in einer Höhe zwischen 17 und 23 km wurde zuerst von Junge (1960) hingewiesen. Zu 80% besteht sie aus Sulfat (neben H^+ insbesondere NH_4^+ als Kation), es wurden aber auch Fe, Si und Na nachgewiesen. Vulkanisches SO_2 wird als Hauptquelle angesehen (Friend u. a., 1973). Es gelangen auch partikuläre Bestandteile bei großen vulkanischen Eruptionen bis in die Stratosphäre. Die Sulfat-Konzentration steigt nach Eruptionen um das zehnfache an und nimmt einige Jahre später wieder Werte einiger Zehntel $\mu\text{g m}^{-3}$ an (Castleman u. a., 1974). Direkte Messungen von SO_2 nahe der Tropopause (Jaeschke u. a., 1976) zeigten relativ hohe Konzentrationen ($0,14 \mu\text{g m}^{-3}$).

COS wurde von Crutzen (1976) erstmals als Vorläufer der Sulfatschicht vorgeschlagen. Heute vermutet man aufgrund seiner auch in der Stratosphäre sehr hohen Verweilzeit, dass COS möglicherweise in der Atmosphäre kaum abgebaut wird und wieder durch Pflanzen und den Erdboden (Mikroorganismen) aufgenommen wird (vgl. Kap. 4.1.8.2). Karbonsulfid wird photolytisch abgebaut und kann ebenfalls mit O und OH reagieren, allerdings extrem langsam:





Es ergibt sich eine höhere Verweilzeit in der Stratosphäre (29 Jahre bzgl. der chemischen Umwandlung, 10 Jahre einschließlich des Stoffaustausches mit der Troposphäre) als in der Troposphäre (< 7 a, wird nur durch trockene Deposition bestimmt). Mittels einer sorgfältigen Analyse der vertikalen Konzentrationsverteilung kamen Chin und Davis (1995) zum Schluss, dass von der gesamten atmosphärischen Masse (5,2 Tg S) sich nur 0,57 Tg in der Stratosphäre befinden und nur $0,03 \text{ Tg S a}^{-1}$ durch chemischen Abbau entfernt werden (hingegen in der Troposphäre $0,06 \text{ Tg S a}^{-1}$). Um die stratosphärische Sulfatschicht aufrecht zu erhalten, muss ein Fluss von $0,043\text{-}0,17 \text{ Tg S a}^{-1}$ gewährleistet sein (Chin und Davis, 1995), d.h. der Anteil oxidierten COS in der Stratosphäre liegt im unteren Bereich. Unser Wissen ist noch zu ungewiß, um eine genaue Quellen-Senken-Bilanz der stratosphärischen Sulfatschicht zu bestimmen. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass ein kontinuierlicher Fluss von SO_2 aus der Troposphäre einen wesentlichen Anteil an der Bildung der *Junge*-Schicht hat.

Erstmalig konnte der Anstieg der stratosphärischen Sulfatkonzentration nach der Eruption des Pinatubo (Philippinen) im Juni 1991 umfangreich gemessen werden. Etwa 15-20 Tg SO_2 wurden in die Stratosphäre eingetragen. Die Hintergrund-Konzentration nahm um den Faktor 50-100 zu (Brasseur u. a., 1999). Heute wird angenommen, dass bei derartigen Ereignissen auch stratosphärisches Ozon abgebaut wird und das – im Unterschied zum „Ozonloch“ – auf globaler Basis (vgl. auch Abb. 4.50 und 4.51). Das Aerosol führt zu einem Anstieg polarer stratosphärischer Wolken (PSC) und damit reaktiver Oberfläche.

4.5.6 Multiphasenchemie („Ozonloch“)

Im Jahr 1985 wurde von Joe Farman und Mitarbeitern (Farman u. a., 1985) erstmals der Weltöffentlichkeit eine starke jährliche Abnahme des stratosphärischen Ozons über der Antarktis im polaren Frühling (September bis Oktober) präsentiert. Die bis dahin bekannte Cl-Chemie konnte diese Abnahme nicht erklären. Dieses Phänomen wurde mit dem populären Ausdruck *Ozonloch* bezeichnet. Es stellte sich aus Langzeitmessungen der Ozonsäulenkonzentration heraus, dass bereits seit 1977 eine Abnahme erfolgt (Abb. 4.46).

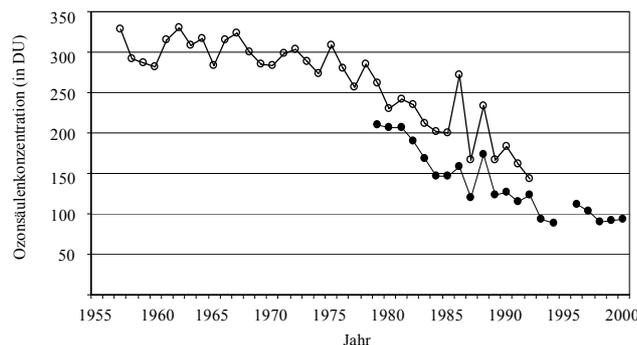


Abb. 4.46 Trend der Abnahme des Ozons über der Antarktis („Ozonloch“). obere Kurve (°): Oktobermittelwert an der Station Halley Bay, nach WMO (1995), untere Kurve (•): minimaler Wert aus TOMS-Beobachtungen, nach PennState (2001); 1995 war keine TOMS-Beobachtung verfügbar

Es ist bemerkenswert, dass TOMS (*total ozone mapping spectrometer*) an Bord des Satelliten Nimbus 7 über viele Jahre eine geringe Ozonkonzentration über der Antarktis registrierte,

man diese Werte aber vorher als „unglaublich“ verwarf. Von etwa 350 DU⁹² in den Jahren vor 1975 fiel die Konzentration stetig auf fast 100 DU zu Beginn der 1990er Jahre. Aus Ballonmessungen weiß man, dass der drastische Ozonabbau in Höhen zwischen 12 und 24 km stattfindet.

Obwohl die antarktische Stratosphäre mit die höchste O₃-Konzentration der Erdatmosphäre aufweist, wird Ozon größtenteils über den Tropen gebildet und polwärts transportiert. Wegen der geringen UV-Strahlung weist die polare Atmosphäre nur eine geringe Konzentration an O-Atomen auf. Im Winter sinkt kalte polare Luft nach unten und erzeugt einen Wirbel mit westlicher Zirkulation (*polar vortex*), in dessen Kern sich sehr kalte Luft befindet. Der Wirbel ist sehr stabil, enthält große Mengen an Ozon und tauscht kaum Luft mit seiner Umgebung aus. Kehrt die Sonne im September nach der langen Polarnacht zurück, steigt die Temperatur und der Wirbel löst sich langsam bis Ende November auf. Normalerweise war damit eine geringe Abnahme der Ozonkonzentration verbunden.

Die drastische Abnahme konnte nicht durch solare Zyklen erklärt werden (vgl. Abb. 4.46), obwohl die alljährliche Ozonabnahme durchaus sehr unterschiedlich ausfiel. Der katalytische OH-Zyklus kann wegen der geringen O₃-Photodissoziation die Abnahme nicht erklären. Auch der Cl-Zyklus zeigt Maxima 20 km höher und kann die Ozonmenge nur um 5-10% verringern. Molina und Molina (1987) haben einen weiteren Gasphasenzyklus vorgeschlagen, der wesentlich effektiver Ozon abbauen kann:



Jedoch bildet der gasphasenchemische Mechanismus allein nicht genügend ClO, um den drastischen Ozonabbau zu erklären. Heute erklärt man den Ozonabbau mit einem multiphasenchemischen Prozess. Normalerweise ist die Stratosphäre sehr trocken und generell wolkenlos. In der langen Polarnacht sinken die Temperaturen bis auf 183 K (-90°C) in Höhen zwischen 15 und 20 km. Erst bei Temperaturen < -80°C kann die geringe Menge an Wasserdampf kondensieren und polare stratosphärische Wolken bilden (PSC). Im Prinzip läuft dieser Mechanismus auch in der Arktis ab, jedoch ist der Wirbel dort nicht so stabil und erreicht nur punktuell so tiefe Temperaturen. Die PSC bestehen entweder nur aus Wasser (Grenztemperatur der Bildung: 188-190 K), als Typ II bezeichnet, oder aus Salpetersäuretrihydrat (HNO₃·3H₂O), Typ Ia, sowie einem Gemisch (HNO₃/H₂SO₄/H₂O), Typ Ib. PSC vom Typ I werden bereits bei Temperaturen zwischen 190 und 195 K gebildet. Natürlich können auch alle Mischtypen auftreten und evtl. auch weitere Bestandteile enthalten sein, die noch unbekannt sind. Die Bildung der kondensierten Hydrate wurde intensiv im Labor untersucht (Seinfeld und Pandis, 1999).

Den PSC und den an ihnen ablaufenden heterogenen Reaktionen kommt nun bei der Erklärung des „Ozonlochs“ die entscheidende Rolle zu (McElroy u. a., 1986; Solomon u. a., 1986; Molina, 1991). Zwei Voraussetzungen sind zum Entstehen des „Ozonlochs“ erforderlich: tiefe Temperaturen und Sonnenlicht. Erste Bedingung ist die Voraussetzung zur Bildung von PSC im Winter. Normalerweise geschieht die Freisetzung von Cl aus seinen Reservoirgasen HCl und ClONO₂ langsam. Die PSC bieten eine Oberfläche, an der zunächst das Reservoirgas HCl

⁹² 1 DU (*Dobson unit*) entspricht der Menge reinen Ozons, die 0,01 mm Schichthöhe über 1 m² einnimmt unter Standardbedingungen (273 K, 1 bar), d.h. 0,01 l pro atmosphärischer Säule mit einer Grundfläche 1 m². Anstelle des exakten Begriffes Säulenkonzentration wird auch die Bezeichnung Gesamt Ozon (*total ozone*) verwendet. G.M.B. Dobson (1849-1976) Meteorologe in Oxford, Ozonforschung seit 1920.

absorbiert wird. An den PSC-Oberflächen laufen Umsetzungen ab, welche die Reservoirgase HCl und ClONO₂ zu potentiell leicht photolysierbaren Gasen (Cl₂, ClNO₂, HOCl) (Rkt. 4.230, 4.231) umwandeln. Diese reichern sich in der Gasphase an, können aber wegen fehlender Sonnenstrahlung nicht zum aktiven Cl photolysiert werden; (der Index *s* kennzeichnet die feste Phase):



HOCl kann auch wieder mit kondensiertem HCl reagieren:



Wenn nun nach dem Polarwinter die Sonne aufgeht, werden die gebildeten Gase schnell photolysiert:



und initiieren nun den katalytischen O₃-Abbauzyklus 2. Zusätzlich verdampfen die PCS und setzen HCl frei, welches dann mit vorhandenem OH zu Cl umgesetzt wird (Rkt. 4.188). In allen Reaktionen wird aktives Chlor gebildet.

NO₂ kann mit ClO wieder Chlornitrat zurückbilden und den Kreislauf schließen (Abb. 4.47). Zusätzlich läuft der schnelle Zyklus 3 ab. Das „Ozonloch“ ist ein Resultat sich überlagernder saisonaler physikalischer und chemischer Mechanismen. Im Mittelpunkt steht die Verfügbarkeit „aktiven“ Chlors: Cl₂ + ClO + Cl₂O₂, welches sich in der polaren Winterphase durch die heterogenen Reaktionen mit den PSC akkumuliert (gebildet aus den Reservoirgasen HCl und ClONO₂) und im Frühjahr photolysiert wird (und dabei wieder die Reservoirgase bildet, welche für die nächste Winterperiode erneut in den Kreislauf eingehen können). Die „plötzliche“ Freisetzung großer Mengen an Cl katalysiert einen Kreislauf mit effektivem Ozonabbau, der zu drastisch niedrigeren O₃-Konzentrationen führt als es bei Abwesenheit von PSC möglich wäre.

Da der größte Anteil von NO_x als HNO₃(*s*) in PSC gespeichert ist, kann die NO₂-Photolyse wenig zur O₃-Rückbildung beitragen. Schließlich – nach Beendigung einer Periode des „Ozonlochs“ Ende November – lösen sich die PSC auf und es verbleiben nur noch stratosphärische flüssige Sulfatpartikel (SSAs) übrig. Nun findet wieder die „normale“ Gasphasenchemie statt. Dabei darf nicht übersehen werden, dass auch außerhalb der „Ozonloch“-Periode ein ständiger Ozonabbau entsprechend der beschriebenen katalytischen Gasphasenzyklen abläuft und mit steigender Vorläuferkonzentration an CH₄ und N₂O die stationäre stratosphärische O₃-Konzentration in allen Regionen der Erde sinkt. Lokale „Ozonlöcher“ wurden auch in der Arktis beobachtet, jedoch wegen der etwa 10 K höheren Temperaturen seltener und lokal begrenzter.

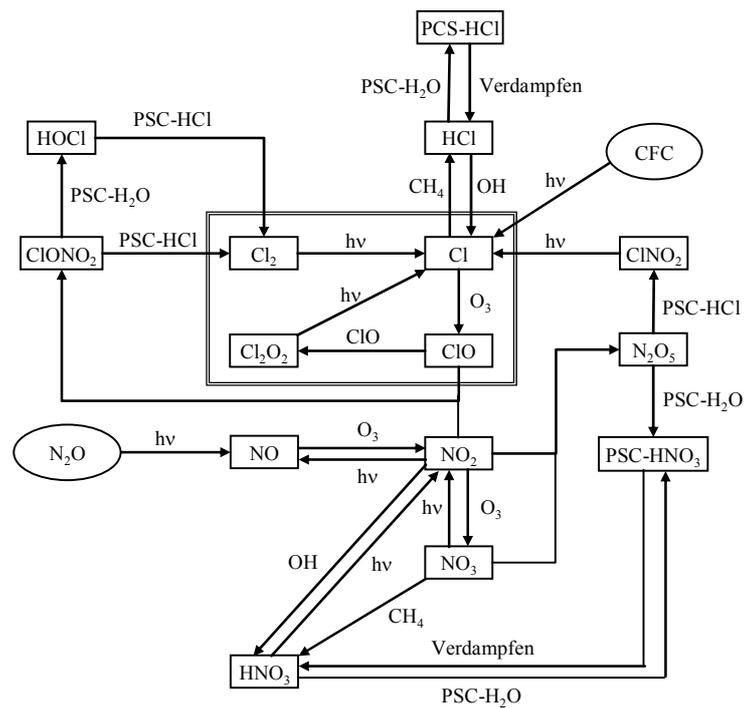


Abb. 4.47 Schema der stratosphärischen Multiphasenchemie („Ozonlochchemie“), „aktives“ Chlor = $\text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{ClO} + \text{Cl}_2\text{O}_2$ (im Kasten)

5.7 Trends der stratosphärischen Ozonkonzentration

Das „Ozonloch“ ist ein spektakuläres Ereignis aufgrund des menschlichen Eingriffes in die komplexen atmosphärischen Prozesse. Im Oktober 2000 betrug die Ozonmenge über der Antarktis nur noch 50% des mittleren Wertes der Periode 1964-1976. Es wurde aber auch eine Abnahme der stratosphärischen Ozonkonzentration in allen geographischen Breiten beobachtet. Eine Analyse aller aus Satellitenmessungen zur Verfügung stehenden Daten ergibt folgendes Bild: Zwischen 1979 und 1998 weist die Ozonkonzentration in allen Höhen in der Stratosphäre einen negativen Trend auf, wobei ein lokaler Extremwert von $-0,74(\pm 0,20)\% \text{ a}^{-1}$ bei 40 km Höhe und ein lokales Minimum von $-0,10(\pm 0,18)\% \text{ a}^{-1}$ in 30 km Höhe gefunden wurde (Newchurch, 1998). Der Ozonabbau als Folge anthropogener Aktivitäten wird solange fortgesetzt, wie Vorläufergase, insbesondere Cl und Br in ihrer stratosphärischen Konzentration nicht reduziert sind. Es ist wahrscheinlich, dass mit dem Jahr 2000 der sog. *Peak*-Wert für Cl erreicht wurde und eine Abnahme begann.

Die Zunahme der atmosphärischen CO_2 -Konzentration, die zu einer Erwärmung der Troposphäre führt, kühlt aber die Stratosphäre ab, womit die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von PSC als wichtigste Voraussetzung zum Entstehen des „Ozonlochs“ ansteigt. Eine weitere negative Rückkopplung kann in einer Minderung des Erwärmungspotentials (d.h. einer Abkühlung) der Stratosphäre durch die UV-Absorption des Ozons bestehen.

Ein global gemittelter Verlust an Ozon seit Mitte der 1960er Jahre beträgt 5%, wobei der kumulative Ozon-Verlust über industrialisierten Regionen höher ist mit 10% im Winter und Frühling sowie 5% im Sommer und Herbst über Europa, Nordamerika und Australien (WMO, 1998). Die längste Messreihe der Welt zum Gesamt Ozon existiert in Arosa (Schweiz), wo in 1820 m ü. NN seit 1926 kontinuierlich die O_3 -Säulenkonzentration gemessen wird. Abb. 4.48

zeigt die stetige Abnahme seit 1977, die bis heute etwa 10% ausmacht. Die Ozonabnahme findet nur im Winter und Frühling statt (Abb. 4.49). Der Sommerwert repräsentiert den Jahresmittelwert von etwa 330 DU. Sowohl Abb. 4.49 als auch Abb. 4.50 zeigen einen ausgeprägten Jahresgang mit einem Maximum im Frühjahr (370 DU vor 1977 und 335 DU in 1997) und einem Minimum im Herbst (280-290 DU). Vor 1977 lagen die Ozonwerte im Winter mit 340 DU nahe denen im Sommer (320).

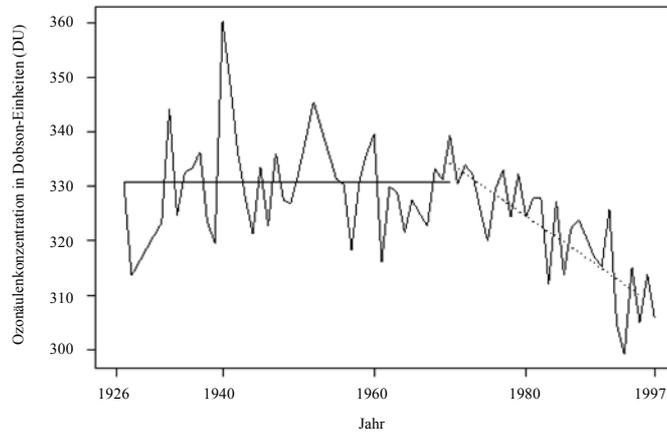


Abb. 4.48 Trend der Säulenkonzentration des Ozons in Arosa (Schweiz), nach SMI (2001)

Die Abnahme des Jahresmittelwertes des Gesamtozons in Arosa von 1977 bis 1997 entspricht etwa $-0,28\% a^{-1}$, die des Winter-Frühling-Wertes etwa $-0,5\% a^{-1}$. Dabei muss die Zunahme des troposphärischen Ozons berücksichtigt werden, die von 1950 bis 1997 etwa 100% beträgt (s. Kap. 6.3.3.2). Wird angenommen, dass unter natürlichen Bedingungen die Troposphäre nur zu 10% am Gesamtozon beiträgt und damit einer Ozonmenge von etwa 30 DU vor 1950 entspricht, so beträgt die troposphärische Menge im Jahr 1997 etwa 60 DU und macht einen Anteil von 20% am Gesamtozon aus. Umgekehrt muss angenommen werden, dass von ursprünglich 300 DU in der Stratosphäre nur noch 250 DU übriggeblieben sind, also die Ozonabnahme in der Stratosphäre mit etwa 17% größer ist.

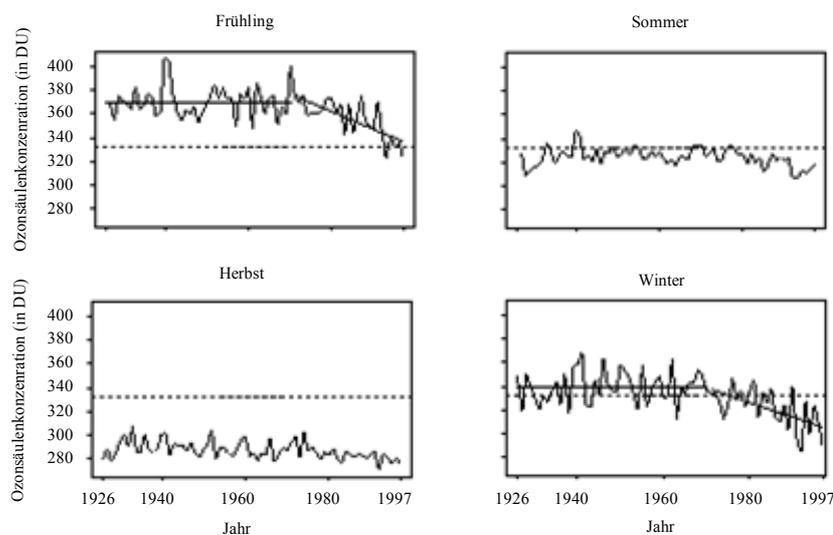


Abb. 4.49 Trend der Säulenkonzentration des Ozons in Arosa (Schweiz) für verschiedene Jahreszeiten, nach SMI (2001)

Das Frühjahrsmaximum ist durch Transportprozesse bedingt – an Reinluftstationen wird auch bodennah auf der Nordhemisphäre ein Ozonmaximum gemessen. Der Jahresgang auf der Basis von Tagesmittelwerten (Abb. 4.50) zeigt insbesondere im Frühjahr starke Fluktuationen bis zu $\pm 15\%$ um den Mittelwert, was deutlich auf unterschiedliche Luftmassencharakteristika hindeutet. Von Juli an erfolgt eine starke Abnahme der Ozonkonzentration bis zum Minimum im Oktober.

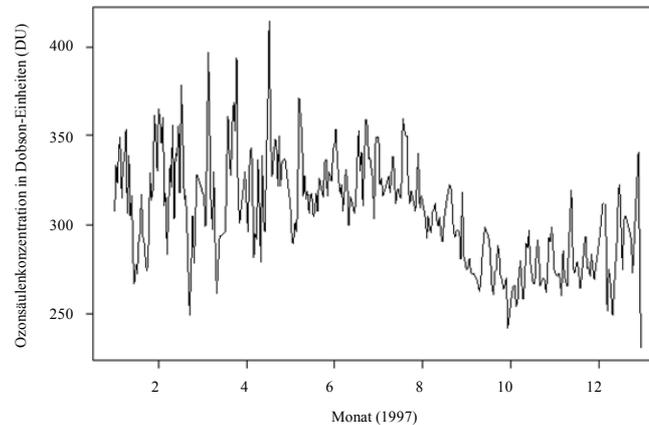


Abb. 4.50 Jahresgang (1997) der Säulenkonzentration des Ozons in Arosa (Schweiz), nach SMI (2001)

Zwischen 1992 und 1993 wurden an vielen Orten der Welt die bisher niedrigsten Ozonwerte gemessen, die Abnahme betrug teilweise mehr als 20% in besiedelten Gebieten der Nordhemisphäre und das antarktische „Ozonloch“ sank auf den bisher tiefsten Wert (s. Abb. 4.45 und Abb. 4.51). Das wird auf den zusätzlichen Einfluss durch Sulfataerosol als Folge der Pinatubo-Eruption zurückgeführt, der etwa 2 Jahre anhielt. Der Gesamt ozonegehalt (Abb. 4.51.) steigt seit 1993 langsam wieder an. In der Antarktis wurde das bisher absolute Minimum mit 88 DU am 28. September 1994 beobachtet (TOMS-Daten), seitdem scheint ebenfalls ein leichter positiver Trend zu bestehen (Abb. 4.46), der möglicherweise auf die CGC-Kontrollmaßnahmen (*Committee for Global Change*) zurückzuführen ist. Der leichte Anstieg des gesamten Ozons (Abb. 4.51) kann aber durch das Wachstum des troposphärischen Ozongehalts bedingt sein.

Im Jahr 1987 führte die Erkenntnis, dass Cl und Br die stratosphärische Ozonschicht zerstören, zum *Montreal-Protokoll*⁹³, welches eine Reduzierung der globalen Produktion von Chlorfluorkohlenwasserstoffen (CFC) vorsah. 1992 wurde in Kopenhagen beschlossen, die Produktion und Anwendung aller gefährlichen Verbindungen⁹⁴ von 1996 an zu verbieten. Ohne derartige Maßnahmen hätte sich der stratosphärische Gehalt an Cl und Br bis zum Jahr 2050 verdreifacht, was zu einer katastrophalen Ozon-Reduzierung führen würde. Nun können wir annehmen, dass sich bis zur Mitte des 21. Jahrhunderts die Ozonschicht wieder auf die Werte vor 1975 stabilisiert, wenn keine weiteren Änderungen bzw. Einflüsse in Betracht gezogen werden müssen.

Die wichtigsten Punkte der 1998 von der UNEP⁹⁵ getroffenen Einschätzung werden hier zusammengefasst:

⁹³ The United Nations Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer

⁹⁴ 40 verschiedene HCFC, 34 verschiedene Hydrobromfluorkohlenwasserstoffe einschließlich aller Isomere sowie Methylbromid

⁹⁵ UNEP's Scientific Assessment of Ozone Depletion

- a) Der Gesamtgehalt an ozonzerstörenden Substanzen in der Troposphäre hatte ein Maximum im Jahr 1994 und geht nun leicht zurück, als ein Zeichen der Wirksamkeit des Montreal-Protokolls.
- b) Das im Frühling beobachtete „Ozonloch“ wird unverändert weiter registriert, wobei das Ausmaß der Ozonreduzierung seit Beginn der 1990er Jahre unverändert ist.
- c) In der Arktis waren 6 der letzten 9 Winter kalt und lang andauernd. Wie 1994 vorhergesagt, zeigten diese Winter besonders niedrige Ozonwerte (einige Monate mit 25-30% unter den 1960er-Mittelwerten).
- d) Über den mittleren Breiten der Nord- und Südhemisphäre hat sich das 10-Jahresmittel der Ozonabnahme seit 1991 verringert.
- e) Der Ozonabbau in der Stratosphäre hat wahrscheinlich teilweise zur beobachteten Abkühlung der unteren Stratosphäre in den polaren und höheren mittleren Breiten geführt (etwa 0,6 °C pro Dekade seit 1979).
- f) In der Stratosphäre wird das Maximum ozonabbauender Gase im Jahr 2000 erwartet und die Ozonschicht wird sich in den nächsten 10-20 Jahren in ihrem minimalen Zustand befinden. Wegen der natürlichen Ozonvariabilität und allgemein sich ändernder atmosphärischer Bedingungen wird eine „Erholung“ der Ozonschicht nicht vor 2020 zuverlässig registriert werden können.
- g) Es sind kaum Optionen vorhanden, um den Rückbau der natürlichen Ozonschicht erheblich zu beschleunigen.

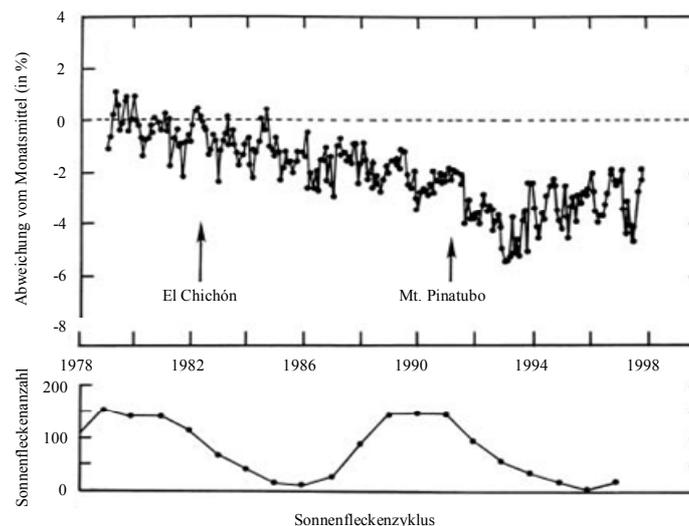


Abb. 4.51 Trend der globalen Ozonkonzentration zwischen 60° S und 60° N, nach WMO (1998); Eruptionen des El Chichón (Mexiko) im April 1982 und des Mt. Pinatubo (Philippinen) im Juni 1991