

Detlev Möller

## **Atmosphärische Chemie – ein Instrument der Luftreinhaltung oder eine Disziplin der angewandten Chemie?**

### 1. Einleitung: Zu Begriffen und Inhalten

In unserer Zeit, wo *Begriffe* von *Inhalten* losgelöst werden, um lediglich den Markt (scheinbar) zu bereichern, erscheint es mir zweckmäßig, zunächst die im Titel genannten Begriffe zu erörtern. Mit breitem Konsens wird die Chemie als das Wissenschaftsgebiet definiert, daß sich mit dem Vorkommen, der Herkunft und der Umwandlung von Stoffen beschäftigt. Es hat sich als *zweckmäßig* erwiesen, dieses Gebiet (s. Bild 1) in drei Disziplinen einzuteilen, wobei der *stoffliche* Aspekt zuerst die organische von der anorganischen Chemie unterscheidet. Die Frage nach den unterschiedlichen *Zuständen*, in denen sich die Stoffe befinden und Prozessen, denen die Stoffe unterliegen, hat schließlich die physikalische Chemie hervorgerufen. Ich denke, *alle* Aspekte der Chemie lassen sich mit diesen drei Disziplinen hinreichend darstellen. Damit ließe sich zwanglos folgern, daß alle anderen „Disziplinen“ (Chemiegebiete) *angewandte* Disziplinen<sup>1</sup> seien, d. h. Teilgebiete, in denen lediglich die Prinzipien der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie angewandt wird. Andererseits sind sowohl die anorganische als auch organische Chemie ohne Physikochemie heute undenkbar und die Grenzen zwischen anorganischer und organischer Chemie werden immer fließender. Diese zunehmenden Schwierigkeiten in der Abgrenzung von Disziplinen macht sie m.E. aber nicht überflüssig, wenn man sie mehr als (problemorientierte) Aufgabengebiete versteht.

Diesem Gedanken folgend, ist die *Luftchemie*<sup>2</sup> eine angewandte chemische Disziplin, da sie sich aus der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie zusammensetzt. Eine *Hilfsdisziplin*, was keineswegs eine Abwertung bedeutet, ist die analytische Chemie, da sie uns methodisch hilft, Stoffe qualitativ und quantitativ zu beschreiben und damit auch

Zustandsänderungen zu verfolgen. Schließlich sind die Physik und Mathematik (neben anderen Wissenschaften) in Bezug auf die Chemie auch *Hilfswissenschaften* (obgleich der Chemiker um den höheren Rang von Physik und Mathematik weiß; denn die Mathematik benötigt keinerlei Hilfswissenschaften für ihr eigenes Selbstverständnis).

Akzeptieren wir den Ausspruch von Pasteur, daß es keine angewandten Wissenschaften gibt, sondern nur eine Anwendung der Wissenschaft, so kommen wir auf den m. E. wichtigen Grundsatz der Einheit der Wissenschaft<sup>3</sup> zurück. Konsequenterweise kann es dann auch keine chemische *Grundlagenforschung* geben, sondern ausschließlich chemische Forschung, die sich mit dem Verhalten von Stoffen in einer bestimmten Umgebung beschäftigt. Als eine *angewandte Frage* könnte dann die Frage nach dem Nutzen für die Menschheit (z. B. Wertstoff) oder Schaden (z. B. Schadstoff) sein. Die nützliche Eigenschaft eines Stoffes war seit Beginn der Kulturgeschichte immer mit der schädlichen Seite verbunden (denken wir an die Gifttod von Sokrates). Erst viel später<sup>4</sup> rückte die schädliche Wirkung von Stoffen auf die Umwelt in das menschliche Interesse.

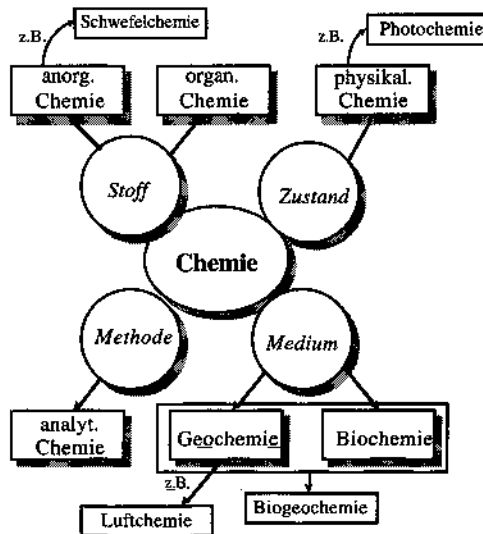


Bild 1: Einteilung der Wissenschaftsdisziplin Chemie

Als eine der ersten wissenschaftlich begründeten Ursache-Wirkungs-Beziehungen dürfte der Einfluß von Rauch auf Wälder genannt werden (Stöckhardt, 1871)<sup>5</sup>. Nachdem Liebig (wohl als Erster) die Bedeutung atmosphärischer Beimengungen für die *Agrikultur* erkannt hatte, setzten um 1840 erste *niederschlagschemische* Untersuchungen ein, die 1870 in dem Buch von R. A. Smith (einem Schüler von Liebig) „*Acid Rain – Beginning of a Chemical Climatology*“ in eine systematischen Darstellung eingingen. Bereits um die Jahrhundertwende wurden Begriffe wie „Säuregehalt der Luft“, „Saurer Niederschlagswasser“, „saurer Nebel“ und „Luftrecht“ wie selbstverständlich gebraucht (Wislicenus, 1908). Die weitere Einteilung der Luftchemie und ihre Einbindung in die Atmosphärenforschung soll jedoch erst im nächsten Abschnitt behandelt werden. Ich komme auf die „Chemie der Medien“ (s. Bild 1) zurück. Das Wort *Medium* möchte ich als einen räumlichen Teilbereich der belebten (Gegenstand der Biochemie) und unbelebten (Gegenstand der Geochemie) Umwelt verstanden wissen. Bemerkenswerterweise wurde die *Geochemie* von Schönbein, dem Entdecker des atmosphärischen Ozons (Schönbein, 1854), begründet. Den Begriff *Umweltchemie*<sup>6</sup> meide ich, obwohl seit 1980 durch Hutzinger (1995) 24 Bände des „*Handbook of Environmental Chemistry*“ herausgegeben wurden. Zum einen, da *Umwelt* nicht exakt zu definieren ist (ist es alles außerhalb unserer modellhaften Abbildung der Realität im Gehirn oder ist es alles außerhalb unserer Wohnung, außerhalb des Werksgeländes oder außerhalb der Stadt?). Zum anderen, da die reservoirbestimmenden (physikalischen, chemischen und biologischen) Eigenschaften der „Umwelt“ (Wasser, Boden, Luft, Biomasse) so verschieden sind und daher die Definition von Teildisziplinen<sup>7</sup>, wie z. B. Luftchemie, wesentlich zweckmäßiger erscheinen lassen. Hutzinger kann daher die Umweltchemie<sup>8</sup> auch lediglich bezüglich „*reactions in the environment*“ definieren und als zu behandelnden Gegenstand natürliche und anthropogene Verbindungen (von letzteren sind mehr als 5 Millionen synthetisiert und beschrieben worden) in ihrer Verteilung und Umwandlung in Luft, Wasser und Boden benennen. Die Zuordnung der Luftchemie als Unterdisziplin der Geochemie (vgl. Bild 1) erfolgt mehr aus den formalen Gründen der Einteilung des *Geosphäre* in Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre usw. Die Geochemie wird im engeren Sinne üblicherweise auf die Chemie der festen Erde eingegrenzt. Ein Teil der Geosphäre ist wiederum ein Teil der Bio-

sphäre (im Sinne des globalen Ökosystems), ist aber ohne Biosphäre existent (umgekehrt nicht), s. Bild 2.

Es hat sich der Begriff *ökologische Chemie*<sup>9</sup> (Korte, 1992) eingebürgert (wobei hier die Silbe Öko nicht primär als Synonym für Umwelt steht). Allerdings (schaut man in die Fachzeitschrift *Chemosphere* als Blatt der Ökotoxikologie und ökologischen Chemie) wird unter ökologischer Chemie weniger die Chemie der Ökosysteme (d. h. chemische Ökologie – Ökosystem im Sinne der Definition von Ernst Heckel) als vielmehr das Verhalten anthropogener Spurenstoffe in Böden und Gewässern betrachtet. Mit dieser Begrenzung ist die ökologische Chemie sinnvoll, da dieser Gegenstand nicht primär zur *aquatischen Chemie* (Sigg und Stumm, 1996) und Geochemie im engeren Sinne (d. h. Chemie der Erdkruste) gehört. Damit könnte man sagen, aquatische und atmosphärische Chemie sind *Hilfsdisziplinen* der ökologischen Chemie. Eine Bodenchemie (obwohl dieser Begriff zu finden ist) abzugrenzen macht wenig Sinn, da „Boden“ als Reservoir (Reaktionsmedium) im Unterschied zur Hydrosphäre und Atmosphäre nicht als annähernd homogen („abgrenzbar“ im Sinne einer Disziplin) aufgefaßt werden kann. Als sehr sinnvoll erweist sich m. E. die Bezeichnung *Biogeochemie*<sup>10</sup>, die sich mit der chemischen Wechselwirkung zwischen Stoffen und Organismen in der Biosphäre befaßt (Butcher u. a. 1994, Calvert 1995). Zunehmend wird die Biogeochemie als das Wissenschaftsgebiet des *globalen Wandels* aufgefaßt (Schlesinger 1997).

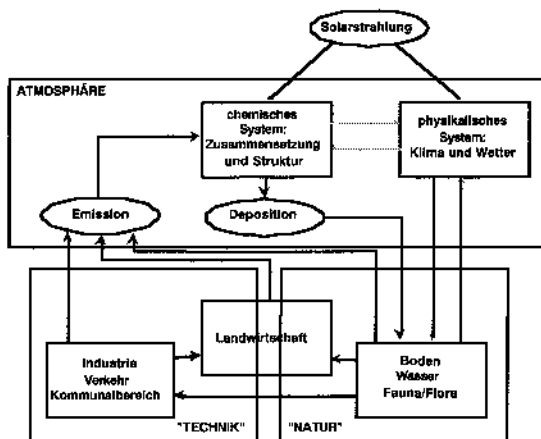


Bild 2: Der anthropogenen überprägte biogeochemische Stoffkreislauf

## 2. Zur Einteilung der Luftchemie und ihrer Beziehung zur Atmosphärenforschung

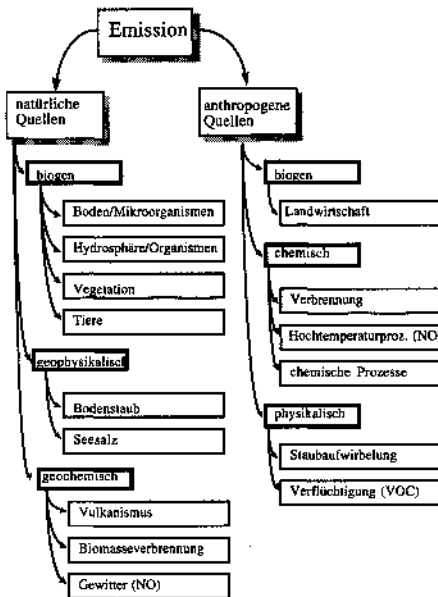
Atmosphärische Chemie und Luftchemie werden synonym verwandt. Wollen wir die Chemie in erster Linie auf das „Stoffliche“ bezogen wissen, so dürfte Luftchemie ein treffenderer Begriff sein, da „Luft der Stoff ist, aus dem die Atmosphäre gemacht“ ist. Die Atmosphäre als Reservoirbegriff ist in erster Linie ein stofflich-energetisches System, wird daher von der Chemie und Physik (der Atmosphäre) beschrieben<sup>11</sup>. Wenn neuerdings<sup>12</sup> die Meteorologie als die Lehre (das Wort „Kunde“ wäre auch sehr zutreffend) von den physikalischen und chemischen Vorgängen in der Atmosphäre und ihren Wechselwirkungen zur Erdoberfläche („Erdkunde“) und dem Weltraum („Himmelskunde“) bezeichnet wird, ist das im Sinne des Überbegriffes *Atmosphärenforschung* durchaus akzeptabel. Nur sollte dann die Meteorologie nicht mehr als ein Teilgebiet der Geophysik betrachtet werden (es wurde ja die Luftchemie eingeschlossen). Auf die Atmosphärenforschung („Luftkunde“) bezogen haben sich weitere „disziplinbildende“ Bezeichnungen herausgebildet, die meistens jedoch interdisziplinäre Ansätze verfolgen: chemische Klimatologie, chemische Meteorologie, Umweltmeteorologie, atmosphärische Umweltforschung, atmosphärische Wissenschaften. Mit der Biometeorologie und Bioklimatologie wird wiederum die Schnittstelle zur Biologie angedeutet, allerdings eher nur in einer Richtung, d. h. des Einflusses von Wetter und Klima auf Lebewesen und Pflanzen. Die andere Richtung, d. i. der biogene Einfluß auf die Chemie und Physik der Atmosphäre wird am ehesten durch die Biogeochemie dargestellt, ist aber genauso gut Gegenstand der Luftchemie (nur mit Unvernunft wird man von Bioluftchemie sprechen). Um mit Ph. I. Kant (1724–1804), ordentlicher Professor für *Logik und Meteorologie* zu Königsberg, die Verwirrung der Begriffe wieder *philosophisch*<sup>13</sup> zu vereinfachen, sollte *die Luftchemie als die Lehre von der Herkunft, der Verteilung, Umwandlung und Ablagerung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe in der Atmosphäre* bezeichnet werden.

Wir haben dabei die Luft als eine disperse Phase, als ein Multiphasen- und Multi-komponentensystem zu betrachten. Neben den beiden Hauptbestandteilen Sauerstoff und Stickstoff (99% der trockenen Atmosphäre) haben wir Wasserdampf (<0,5 bis 4% der feuchten Atmosphäre), Edelgase (~1% Ar) und

*Spurengase* (im Bereich von ppt – ppm, d. h.  $<10^{-4}$  %) sowie *atmosphärisches Aerosol* (feste Partikeln im Größenbereich nm –  $\mu\text{m}$  und Konzentrationen 100–5000 Partikeln  $\text{cm}^{-3}$  bzw. 10–100  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) sowie *Hydrometeore* (flüssige Partikeln wie Nebel-, Wolken-, Regentropfen und feste Partikeln wie Eiskerne und Schneekristalle; der Flüssigwassergehalt von Wolkentropfen liegt um  $10^{-6}$   $\text{g m}^{-3}$  Luft, die Größe um 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser und die Anzahl beträgt einige Hundert Tropfen pro  $\text{cm}^{-3}$ ) zu betrachten. Spurengase sind molekularen oder atomaren Charakters (*Gasphasenchemie*) wohingegen atmosphärisches Aerosol ein biogen-chemisches Substrat von nahezu unendlicher Vielfalt ist (*Aerosolchemie*) und Hydrometeore verdünnte wässrige Lösungen von Gasen, Kationen und Anionen (mit Konzentrationen  $\geq$  ppm) darstellen.

Mit dieser stofflich bezogenen Unterteilung des „Stoffes Luft“ benötigen wir nicht mehr die Begriffe *Luftschadstoff* (es wird immer nur spezifisch zu bestimmen sein, wann ein Stoff Schadstoff ist) und *Luftbeimengung* (Luft ist eine Menge aus Stoffen); mehr zu dieser Problematik im nächsten Abschnitt.

Im folgenden wird die Luftchemie entsprechend der o. g. Definition etwas näher charakterisiert. Die *Herkunft* der Spurenstoffe betrifft die Frage nach den natürlichen und anthropogenen Quellen und Emissionen (Bild 3), d. h. für die Luftchemie ist die Emission als Stofffluß in die Atmosphäre von großer Wichtigkeit (Eintrag von Edukten). Die Frage nach der Entstehung von Emissionen ist bereits Gegenstand der Biogeochemie, der Geochemie und Geophysik (natürliche Emissionen betreffend) sowie der Verfahrenstechnik (anthropogene Emissionen betreffend).



3), d. h. für die Luftchemie ist die Emission als Stofffluß in die Atmosphäre von großer Wichtigkeit (Eintrag von Edukten). Die Frage nach der Entstehung von Emissionen ist bereits Gegenstand der Biogeochemie, der Geochemie und Geophysik (natürliche Emissionen betreffend) sowie der Verfahrenstechnik (anthropogene Emissionen betreffend).

*Bild 3: Emissionen und Quellen atmosphärischer Spurenstoffe*

Eine luftchemische Kernfrage ist die nach dem Verhältnis anthropogener zu natürlichen Emissionen (oder Anteilen an den in der Atmosphäre verteilten Spurenstoffen), d. h. nach der sich verändernden chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre (Schlesinger 1997). Die *Verteilung* der Spurenstoffe bedeutet, chemisch-phänomenologisch deren raum-zeitlich abhängige Konzentration darzustellen. Grundlage jeder anthropogen bedingten Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre ist die Kenntnis ihrer natürlichen Zusammensetzung und deren Variationen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Das ist ein wesentlicher Gegenstand der Biogeochemie. Die Verteilung der Spurenstoffe im „Reaktor“ Atmosphäre ist neben den Quellen (primäre Emission, chemische Reaktionen als sekundäre Quellen) auch von deren Senken (chemische Reaktionen, Deposition) und vom Transport abhängig (Seinfeld 1986). Der Transport ist Untersuchungsgegenstand der Meteorologie<sup>14</sup>. Zweifellos gehört die *Wirkung* atmosphärischer Spurenstoffe (auf Vegetation, Mensch, Tier und Material) nicht primär zum Gegenstand der Luftchemie. Die Luftchemie erweist sich hierbei aber als Hilfsdisziplin beispielsweise für die Ökotoxikologie. Die Wirkung von Spurenstoffen auf die Atmosphäre selbst (z. B. Klimaänderung) kann hingegen nur durch die Chemie und Physik der Atmosphäre erforscht werden (Charlson und Heintzenberg 1994).

Die *Umwandlung* der Spurenstoffe wird von Kinetik und Mechanismus der chemischen Reaktionen beschrieben, der „eigentlichen“ Luftchemie (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986, Barker 1995). Die *Ablagerung* der Spurenstoffe (von Edukten und Reaktionsprodukten) stellt den Ausstrag aus dem „Reaktor“ Atmosphäre durch verschiedene physikalisch-chemisch-biologische Prozesse dar. Wie bei der Emission werden hier weitere Disziplinen berührt. Die Schnittstelle Atmosphäre/Erdoberfläche ist die wichtigste Kopplung im biogeochemischen Stoffkreislauf (vgl. Bild 2).

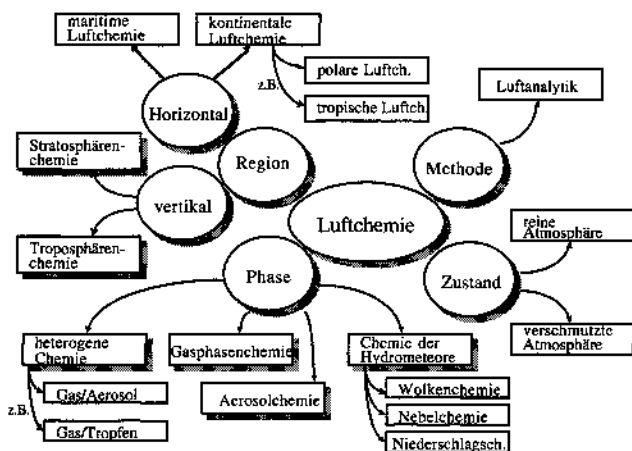


Bild 4: Einteilung der Luftchemie

Aus der Sichtweise der Atmosphäre als chemischer Reaktor läßt sich eine Unterteilung der Luftchemie nach den im Bild 4 gezeigten Kriterien durchführen. Selbstverständlich können die im Bild 1 genannten Teildisziplinen der Chemie 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 der wenig erhöhbaren Temperatur begrenzt, dafür sind einige umso bedeutender (z. B. Reaktionen des  $O_3$  mit  $NO$ ,  $NO_2$  und Alkenen). Dabei entstehen teilweise Radikale (also auf nicht-photochemischen Weg), welche umfangreiche Reaktionsketten zur Folge haben. Schaut man sich die Fachleute an, die auf dem Gebiet der Luftchemie arbeiten, so stellt man fest, daß überwiegend Lehrstühle/Fachgebiete für *physikalische Chemie* vertreten sind (nicht nur bzgl. der heterogenen luftchemischen Prozesse, s. Bild 4). Es folgen Lehrstühle/Fachgebiete für *analytische Chemie* (kein Analytiker sieht sich gerne als Dienstleister – auch wenn es im Kern der Dinge zutrifft – also war die *Umweltanalytik* eine willkommene Herausforderung für ein eigenes Fachgebiet). Dann folgen Lehrstühle/Fachgebiete für *allgemeine, angewandte* und *anorganische Chemie*. Eine große Herausforderung für die zukünftigen Aufgaben in der Luftchemie sehe ich in der *organischen* Luftchemie (Isidirov 1990). In erster Linie ist die mangelhafte Kenntnis organischer Spurenkomponenten in der Atmosphäre auf

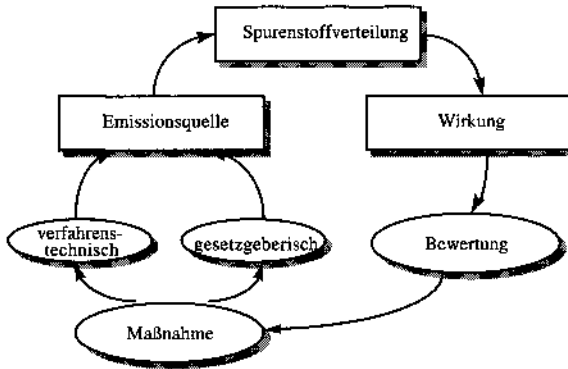


die Probleme bei der Probenahme und Analytik zurückzuführen. Die Titelfrage wieder berührend, haben wir zunächst festgestellt, daß Atmosphärenchemie besser Luftchemie zu nennen sei (allerdings halte ich diese Unterscheidung nicht für wesentlich). Wird die einleitend getroffene Feststellung akzeptiert, daß die Chemie<sup>15</sup> grundsätzlich durch die organische und anorganische sowie physikalische Chemie vollständig dargestellt werden kann, so muß man alle weiteren (mit Ausnahme der analytischen Chemie als einer *Hilfsdisziplin*) chemischen Disziplinen (also auch die Luftchemie) als *angewandt* bezeichnen, nämlich angewandt bezüglich spezieller Fragestellungen (hier nach der chemischen Dynamik der Atmosphäre). Im folgenden Abschnitt wird festgestellt, daß die Luftchemie wiederum *angewandt* wird, um Probleme der Luftreinhaltung zu lösen. Als Fazit ließe sich (vgl. einleitendes Zitat von Pasteur) die Schlußfolgerung ziehen, wir benötigen den Begriff *angewandte Disziplin* nicht, um Probleme zu erkennen und zu lösen, da wir grundsätzlich Wissenschaften und Techniken sowie deren Teildisziplinen anwenden.

### 3. Luftchemie und Luftreinhaltung

Es gibt im Deutschen Begriffe wie Luftreinhaltung und Lufthygiene, die nicht ganz identisch sind mit den englischen Begriffen *Air Pollution Control* und *Air Quality*. Wir haben gesehen, daß wir den Begriff Luftverschmutzung nicht benötigen. Baumbach (1993) versteht unter *Luftreinhaltung* die Untersuchung von Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen, die dazugehörige Meßtechnik und die Anwendung von Verfahren der Emissionsminderung und Vorschriften. Wir haben hier einen eingebürgerten Sprachgebrauch in dem Sinne, daß Luftreinhaltung weder eine wissenschaftliche noch sonstige Disziplin ist, sondern eine *problemorientierte* Aufgabenstellung. Der Begriff Ausbreitung wird dabei für Umwandlung und Transport gebraucht. Demnach wäre die Luftchemie (neben Meteorologie, Ökotoxikologie, Umweltrecht, Verfahrenstechnik) ein Instrument der Luftreinhaltung, um in erster Linie die Verteilung der (schädigenden) Spurenstoffe in der Atmosphäre zu beschreiben. Im Bild 5 ist der Versuch unternommen worden, die Luftreinhaltung als einen Regelkreislauf darzustellen. Die Umweltverfahrenstechnik (Theodore und Bunocore

1994) hat sich inzwischen als ein eigenständiges und umfangreiches Gebiet der Verfahrenstechnik herausgebildet.



*Bild 5: Luftreinigung als Regelkreislauf*

Die Luftchemie kann – allerdings nur in enger Zusammenarbeit mit der (Umwelt-)Meteorologie – die Spurenstoffverteilung, d. h. die raum-zeitlich abhängige chemische Zusammensetzung der Atmosphäre für unterschiedliche Emissionsszenarien darstellen. Darüber hinaus wird die atmosphärische Wirkung selbst beschrieben, also das luftchemische (z. B. Versäuerungs- und Oxidationspotential) und klimatologische (z. B. Klima-antrieb) beschrieben. Diese zu quantifizierenden Zielgrößen sind allerdings – in Abhängigkeit von unserem Wissen, unseren experimentellen und rechentechnischen Möglichkeiten – mit teilweise sehr großer Unsicherheit behaftet (Möller und Schaller 1998). Nach diesem ersten Schritt muß die Wirkung der sich verändernden atmosphärischen (chemischen und physikalischen) Eigenschaften auf die Biosphäre (z. B. Waldschäden) und die Technosphäre (z. B. Korrosion) als Funktion von den atmosphärischen Eigenschaften dargestellt werden. Schließlich ist ein weiterer entscheidender Schritt die Bewertung der Folgen der Wirkung. Eine ökonomische Bewertung ist zweifellos wichtig, aber nicht hinreichend. Soziologische und allgemein gesellschaftspolitische Kriterien sind schon deshalb erforderlich, weil die Atmosphäre weder staatliche noch gesellschaftliche Grenzen kennt, aber vielen Wirkungen effektiv nur auf regionaler (z. B. Azidität) und sogar globaler Skala (z. B. Treibhauseffekt) begegnet werden kann. Als ein aktuelles Beispiel kann *joint implementation* gelten, d. h. eine weitere Reduzierung des (negativen) atmosphärischen Wirkungspotentials (d. i. „Luftverschmutzung“) in Westeuropa wäre mit extremen Ko-

sten und nur kleinem positiven Effekt verbunden – demzufolge ist es besser, die Mittel (oder wenigstens einen Teil davon) in Strategien zur Verminderung anthropogener Emissionen in andere Regionen zu investieren (Osteuropa, Asien). Obgleich heute verfahrenstechnische Lösungen für eine Vielzahl von Emissionsproblemen angeboten werden, sehe ich eine weltweit durchgreifende Verminderung schädigender Emissionen nur in veränderten Technologien (z. B. Vergasung und Verflüssigung anstelle Verbrennung von Kohle) und Alternativen in der Technologie und Konsumption. Bei einer möglichen Vervielfachung des globalen Pkw-Bestandes ist die Herabsetzung des Benzinverbrauches auf die Hälfte keine globale Lösung, wengleich jedoch ein positiver Teilschritt. Eine Lösung kann nur in alternativen Kraftstoffen und/oder Antrieben (oder alternativen Transportsystemen) liegen. Für einen großen Fehler halte ich das Bestreben von Gruppen/Parteien, auf die Kernenergie zu verzichten. Die chemische Bindungsenergie (fossile Brennstoffe) ist einmal quantitativ zu begrenzt, um den steigenden Energiebedarf langfristig zu decken und zum anderen zu „wertvoll“, um einfach dissipiert zu werden. Bekannte *alternative* Energieressourcen bieten keine globale Lösung. Unbekannte Energieressourcen in die Bedarfsrechnung für die nächsten 100 Jahre mit einzubeziehen halte ich für verantwortungslos.

#### 4. Aktuelle Probleme in Luftchemie und Luftreinhaltung

Wir haben gesehen, daß Luftchemie und Meteorologie untrennbar sind, wenn die Atmosphäre als physikalisch-chemisches System verstanden werden soll. Die Untersuchung (luft)-chemischer Reaktionen im Labor ist zunehmend wichtiger geworden, da alle Versuche, durch direkte Feldmessungen Kinetik und Mechanismen chemischer Prozesse in der Atmosphäre zu bestimmen, bisher ohne Erfolg waren. Feldmessungen ergeben jedoch entscheidende phänomenologische Erkenntnisse und Zustandsbeschreibungen, die laborexperimentelle und modelltheoretische Ergebnisse sowohl bestätigen („evaluieren“) als auch Hinweise auf noch durchzuführende Laborexperimente und Modellverbesserungen geben können. In kaum einer anderen Disziplin sind daher Modellierung, Feldmessungen und Laboruntersuchungen wie in der Luftchemie so eng miteinander verbunden.

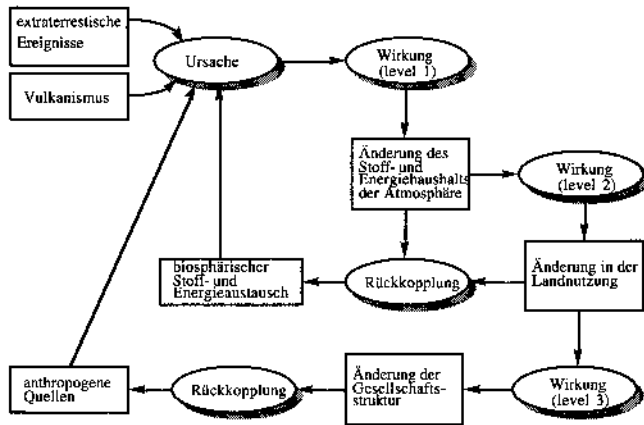


Bild 6: Ursache-Wirkung-Kette und Rückkopplung auf die Atmosphäre

Ein großes methodisches Problem liegt in der Übertragbarkeit von kinetischen und mechanistischen Laborergebnissen auf die Atmosphäre. Es sind daher noch größere Reaktoren<sup>16</sup> entstanden, um atmosphärische Verhältnisse immer besser simulieren können. Allerdings werden sich m. E. nie die für den chemischen Umsatz in einem atmosphärischen Raumelement entscheidenden Ver- und Entmischungsprozesse, die in verschiedenen raum-zeitlichen Skalen stattfinden, simulieren lassen.

Wir wissen inzwischen, daß die Atmosphäre durchaus natürlich bedingten Änderungen (vgl. Tab. 1) und Variation ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften unterliegt. Viele der in den letzten 100 Jahren sich verändernden Eigenschaften der Atmosphäre sind auch aus der Paleoklimatologie bekannt, allerdings mit dem Unterschied, daß diese natürlichen Änderungen sich über lange (geologische) Zeiträume vollzogen. Bei der Festlegung, was ist das Problem, muß zwischen Zuständen, deren Ursachen sowie deren Wirkungen und den weiteren Folgen unterschieden werden. Für die Luftchemie und Luftreinhalteung wird das Problem beispielsweise (Tab. 1) die Zunahme der Azidität (Versäuerung) sein, bedingt durch eine Änderung des Budgets an Emissionen, die Säuren und Basen bilden (Möller u. a. 1996). Für den Forstmann liegt das Problem beispielsweise in vermindertem Holzzuwachs, für den Geologen in einer erhöhten Erosionsrate und für den Ökologen in einer sich ändernden

Landnutzungstruktur. Es ist daher notwendig, die Wirkung (das eigentliche *Problem*) auf verschiedenen Ebenen zu unterscheiden (Bild 6).

Die uns gegenwärtig beschäftigenden atmosphärischen Probleme sind zweifellos (es handelt sich hierbei um keine Rangfolge – eine solche ist m. E. nicht generell aufstellbar):

- troposphärisches Ozon, d. h. die Änderung (Zunahme) des Oxidationspotentials (auch Oxidationskapazität genannt, oft mit der OH-Radikalkonzentration gleichgesetzt)<sup>17</sup>; während die anorganisch-chemischen Gasreaktionen der Ozonchemie gut verstanden sind, gibt es noch offene Felder im oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei Aromaten und sog. heterogenen Prozessen (Gas-Tropfen, Gas-Aerosol-Wechselwirkung) und Flüssigphasenreaktionen (Wolkenchemie) werden im Ozonbudget bisher nicht oder unzureichend berücksichtigt, sind aber auch z. T. noch unerforscht
- atmosphärische Azidität (saure Deposition); war das Phänomen „Saurer Regen“ vor 30 Jahren durch die stark ansteigenden Emissionen von SO<sub>2</sub> und NO (Säurebildner) in Westeuropa und Nordamerika bedingt, so verschiebt sich dieses Problem einmal regional nach Asien (insb. China) und erfordert eine Neubewertung infolge der Möglichkeit eines Überschusses an Basen (NH<sub>3</sub>) und einer eventuellen Alkalisierung
- Treibhausgase (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> u. a.) werden zunehmend primär emittiert bzw. auch sekundär gebildet (CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und führen zweifellos zu einer Erwärmung der Atmosphäre; das Problem liegt in der technologisch bedingten Nichtvermeidbarkeit der CO<sub>2</sub>-Bildung bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe und deren Veredlungsprodukte sowie in der biogen bedingten Emission von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O aus der Landwirtschaft (also Nahrungsproduktion), die bisher auch nicht erfolgreich eingedämmt werden konnte (z. B. durch Arten- und Bewirtschaftungswechsel)
- Aerosole, insbesondere Sulfataerosole führen zu einer Abkühlung der Atmosphäre und „verdecken“ den Treibhauseffekt (Charlson und Heintzenberg 1994); das Problem ist hier sehr „interessant“, da in Asien die SO<sub>2</sub>-Emission und damit der Aerosolgehalt zweifellos noch steigen werden (und zu einer „Verdeckung“ des gleichfalls steigenden Erwärmungspotentials durch Treibhausgase führt) aber andererseits durch Rauchgasentschwefelung der Sulfatgehalt über Europa und Nordamerika wahrscheinlich spürbar sinken wird und somit der Netto-Treib-

hauseffekt zum Bruttoeffekt wird (die Verweilzeit von Aerosol beträgt ca. 1 Woche, die der entscheidenden Treibhausgase > 40 Jahre)

- Abnahme des stratosphärischen Ozons durch in der Troposphäre langlebige Spurengase (in erster Linie Chlorfluorkohlenwasserstoffe und  $N_2O$ ); neben dem Hauptproblem, der Zunahme der Intensität kurzweiliger Strahlung (UV-B), die schädigend für den Menschen und die Biosphäre ist, treten für die Atmosphäre selbst (Photochemie, Temperaturverteilung) noch unzureichend beschreibbare Effekte auf.

Auf weitere Effekte und Probleme soll hier nicht eingegangen werden; eine ausgezeichnete Darstellung findet sich bei Crutzen (1998).

Tab. 1: Atmosphärische Umweltprobleme

| Änderung (Ursache)                | Eigenschaft (Zustand) | Wirkungsbeispiele       |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Budget Säuren/Basen               | Azidität              | Korrosion, Waldschäden  |
| Zunahme trop. $O_3$               | Oxidationspotential   | Waldschäden, Gesundheit |
| Zunahme von $CO_2$ , $CH_4$ u. a. | Treibhauseffekt       | Erwärmung               |
| Zunahme Aerosolgehalt             | Aerosolantrieb        | Abkühlung               |
| Abnahme strat. $O_3$              | UV(B)-Strahlung       | Gesundheit              |

## 5. Wolkenchemie – Veränderung der Azidität

In diesem letzten Abschnitt sollen beispielhaft für die neue Sicht der Multiphasenchemie aktuelle Ergebnisse von der wolkenchemischen Meßstation auf dem Brocken vorgestellt werden. Der Brocken im Harz (1142 m über NN, 51.80° N, 10.67° E, höchste nördliche Erhebung in Deutschland) ist eine ideale Plattform für ein wolkenchemisches Meßprogramm in Zentraleuropa. Im jährlichen Mittel ist der Brockengipfel mehr als 40% der Zeit in Wolken. Die mittlere Andauer von Wolken zeigt eine große Variationsbreite von weniger als 30 Minuten bis hin zu mehreren Tagen. Der jährliche mittlere Flüssigwassergehalt (LWC) der Wolken liegt zwischen 250 und 300  $mg\ m^{-3}$ . Als häufigster Wolkentyp werden konvektive Wolken (33%) mit einer Basis von ca. 1000 m über NN beobachtet. Die Probenahme von Wolkenwasser (im 1-h-Rhythmus, nur während der frostfreien Zeit; bis Ende 1997 wurden ca. 6500 Proben gewonnen) und die Messung luftchemischer, meteorologischer und wolkenphysikalischer Pa-

rometer werden seit Mitte 1992 ausgeführt. Die Brocken-Station ist die einzige außerhalb der USA betriebene wolkenchemische Langzeitmeßstation. Zahlreiche Ergebnisse wurden bisher veröffentlicht (Möller u. a. 1994, Acker u. a. 1995, Möller u. a. 1996, Acker u. a. 1996, Möller u. a. 1997).

Bei der Analyse der Wolkenwasserproben wurden große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den einzelnen Ereignissen beobachtet, viel stärker, als dies aus der Niederschlagschemie bekannt ist (Rohde und Granat, 1984; Marquardt und Ihle, 1988; Baron und Denning, 1993; Hansen u. a., 1994). Auch während eines Wolkenereignisses können sich die Spurenstoffkonzentrationen erheblich ändern. Haupteinflußfaktoren sind Unterschiede in der Belastung der Luftmassen mit Schadstoffen, in der großräumigen Transportcharakteristik sowie im wolkendynamischen und mikrophysikalischen Verhalten der Luftpakete, die den Brocken erreichen. Eine detaillierte Untersuchung dieser einzelnen Faktoren ist Voraussetzung für ein Verständnis der Rolle von Wolken in der Atmosphärenchemie (ten Brink u. a. 1987; Noone 1988; De Felice u. a. 1991, Leitch u. a. 1992, Collett u. a. 1995).

Zur luftchemischen Interpretation ist es zunächst unerlässlich, die statistischen Details der Wolken zu kennen (Wolkenklimatologie); dazu gehören in erster Linie der Flüssigwassergehalt (LWC), die Andauer und jahreszeitliche Verteilung der Wolken (Bild 7), Wolkenbasis und Wolkenoberkante sowie auch die Tropfengrößenverteilung. Die letzten beiden Parameter können infolge des meßtechnischen Aufwandes im allgemeinen nur während Meßkampagnen erfaßt werden.

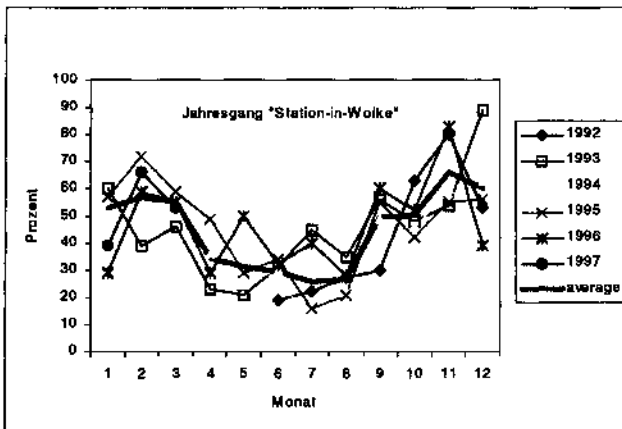


Bild 7:  
Jahresgang  
des Auftre-  
tens von  
Wolken auf  
dem Brocken  
(Signal „Sta-  
tion-in-Wol-  
ke“)

Die jährlichen Mittel des Flüssigwassergehaltes und die Häufigkeitsverteilung der LWC-Klassen zeigen am Brocken nur eine geringe Variation (in  $\text{mg m}^{-3}$ : 1991: 260, 1992: 274, 1993: 298, 1994: 287; 1995: 353 1996: 270). Während dieser Jahre dominieren mit ca. 75% der Häufigkeit Wolkenereignisse mit Flüssigwassergehalten bis  $370 \text{ mg m}^{-3}$ . Trotz Schwankungen des Signals „Station-in-Wolke“ (Bild 7) läßt sich kein Trend erkennen; kein anderer Berg in Deutschland ist auch nur annähernd häufig in Wolken wie der Brocken. Für den Zeitraum 1981–1991 (April–Oktober) wurde auf der Basis der Beobachtungsdaten von Braunlage folgende Verteilung der Wolkenarten über alle Höhen und für verschiedene Höhenstufen über der Wolkenbasis, wenn der Brocken in Wolken ist, ermittelt (in %):

|                     |      |                        |      |
|---------------------|------|------------------------|------|
| <i>Cumulus</i>      | 8,1  | <i>Stratocumulus</i>   | 37,9 |
| <i>Cumulonimbus</i> | 2,1  | <i>stratus neb</i>     | 8,6  |
| <i>Sc/Cu</i>        | 31,6 | <i>stratus fractus</i> | 11,7 |

Der Flüssigwassergehalt innerhalb eines Wolkenereignisses variiert mit der Zeit wesentlich stärker, als es die Variation des jährlichen Mittels zeigt. Der LWC nimmt stark zu oder ab bei beginnenden, endenden oder unterbrochenen Wolkenereignissen, während er im Wolkeninnern geringeren Schwankungen unterliegt. Da der Flüssigwassergehalt ganz entscheidend die Konzentration der gelösten Spurenstoffe in der Wolke bestimmt, ist der LWC die wichtigste Kenngröße für die Bewertung gemessener Gehalte an Wolkenwasserinhaltsstoffen.

Tab. 2: Flüssigwassergehalt (LWC) in  $\text{mg m}^{-3}$  und Gesamtionengehalt (TIC) in  $\text{meq l}^{-1}$  in stratiformen und konvektiven Wolken in Abhängigkeit von der Höhe über der Wolkenbasis am Brocken 1993/94 (n. b. = nicht beobachtet)

| Höhe über<br>Wolkenbasis [m] | LWC<br>konvektiv | LWC<br>stratiform | TIC<br>konvektiv | TIC<br>stratiform |
|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 25 ± 25                      | 88 ± 55          | 50 ± 25           | 3564 ± 1379      | 2726 ± 1388       |
| 100 ± 50                     | 174 ± 93         | 108 ± 44          | 1494 ± 782       | 1296 ± 742        |
| 200 ± 50                     | 304 ± 68         | 192 ± 45          | 622 ± 285        | 657 ± 251         |
| 300 ± 50                     | 365 ± 90         | 315 ± 98          | 792 ± 515        | 594 ± 271         |
| 400 ± 50                     | 425 ± 50         | 402 ± 38          | 392 ± 11         | 217 ± 21          |
| 500 ± 50                     | n. b.            | 481 ± 68          | n. b.            | 375 ± 33          |



Die Geschichte der Luftmasse (Herkunft, Beladung mit Schadstoffen, charakteristische Transportparameter) stellt eine weitere wesentliche Einflußgröße auf den Gesamtionengehalt im Wolkenwasser dar.

Eine der interessantesten Änderungen, die im Brocken-Wolkenwasser zwischen 1992 und 1996 beobachtet wurde, ist die Azidität. Zunächst wurde ein „dramatischer“ Anstieg von 35 (1992) auf 140  $\mu\text{eq l}^{-1}$  (1994) gefunden; seit 1995 nimmt die Azidität wieder langsam ab (vergl. Bild 8). Es wurde jedoch kein deutlicher Trend eines anderen ionischen Bestandteils des Wolkenwasser gefunden.

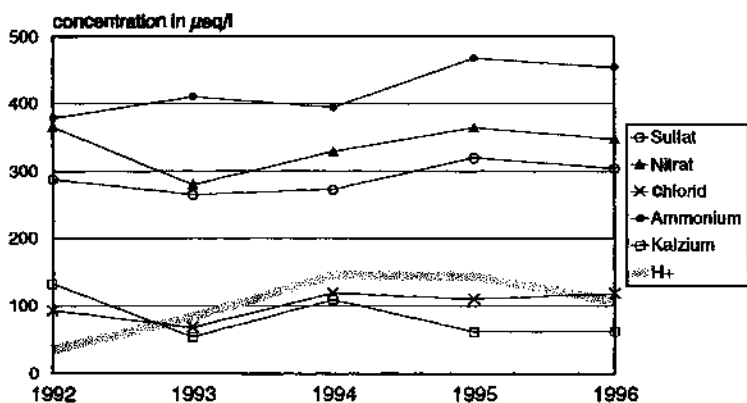


Bild 8: Trend von Ionenkonzentrationen (Jahresmittelwerte) im Wolkenwasser an der Brocken-Station

Die pH-Verteilung (Bild 9) zeigt ebenfalls einige Besonderheiten. Zunächst fällt die bimodale pH-Verteilung auf, die besonders deutlich 1992, 1993 und 1995 und weniger deutlich 1996 (Ausnahme: 1994) ist. Der häufigste pH ist 4,25 ( $24,4 \pm 0,8\%$  aller Ereignisse), einzige Ausnahme ist das Jahr 1994 mit einem deutlich höheren Anteil (31,4%). Die Darstellung zeigt weiterhin, daß die Anzahl „alkalischer“ Ereignisse ( $\text{pH} > 5$ ) seit 1992 abnimmt, wohingegen die Anzahl saurerer Ereignisse ( $\text{pH} < 4$ ) zunimmt bis 1995. Das wird jedoch nicht deutlich ausgedrückt durch die Jahresmittelwerte in Tab. 3, insbesondere, wenn der relative Anteil zu den pH-Klassen dargestellt wird: 11,1% ( $\pm 32\%$ ) zu  $\text{pH} < 3,5$ , 72,7% ( $\pm 3\%$ ) zu  $\text{pH} 3,5\text{--}5,5$  und 16,1% ( $\pm 30\%$ ) zu  $\text{pH} > 5,5$ . Mehr als Tendenz denn als

Trend läßt sich feststellen, daß Nitrat für Proben mit  $\text{pH} < 3,5$  und Ammonium bei  $\text{pH} > 5,5$  zunehmen. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Pufferkapazität (a-b) in alkalischen Proben ( $\text{pH} > 5,5$ ) abgenommen hat.

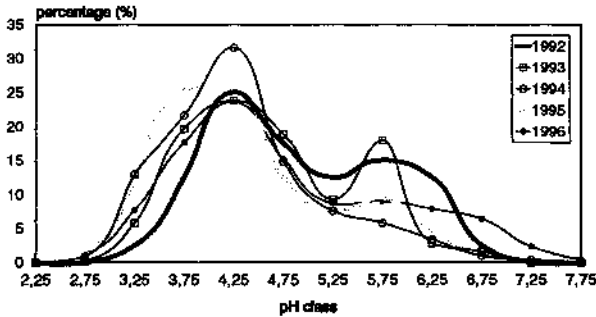


Bild 9: Häufigkeitsverteilung des pH im Wolkenwasser an der Brocken-Station

Tab. 3: Wolkenwasserzusammensetzung für verschiedenen pH-Klassen (Jahresmittel) in  $\mu\text{eq l}^{-1}$ , LWC in  $\text{mg m}^{-3}$ ,  $a-b = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+] - [\text{Ca}^{2+}]$

| pH/<br>Param.      | < 3,5 |      |      | 3,5-5,5 |      |      | > 5,5 |      |      |
|--------------------|-------|------|------|---------|------|------|-------|------|------|
|                    | 1993  | 1994 | 1995 | 1993    | 1994 | 1995 | 1993  | 1994 | 1995 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 883   | 617  | 784  | 233     | 198  | 235  | 203   | 363  | 301  |
| $\text{NO}_3^-$    | 888   | 927  | 1050 | 250     | 211  | 252  | 213   | 384  | 275  |
| $\text{NH}_4^+$    | 988   | 1096 | 1044 | 354     | 257  | 352  | 436   | 457  | 501  |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 175   | 169  | 119  | 47      | 68   | 44   | 46    | 323  | 97   |
| $\text{H}^+$       | 500   | 619  | 98   | 74      | 80   | 87   | 0,9   | 0,9  | 0,8  |
| a-b                | 608   | 279  | 671  | 82      | 84   | 91   | -66   | -33  | -22  |
| Na/Cl              | 0,82  | 0,81 | 1,20 | 0,89    | 0,98 | 1,0  | 0,99  | 1,15 | 1,0  |
| LWC                | 169   | 247  | 233  | 288     | 323  | 429  | 273   | 290  | 364  |
| n                  | 63    | 148  | 182  | 754     | 808  | 952  | 237   | 113  | 206  |

Ungeachtet großer Konzentrationsunterschiede zwischen den Klassen  $\text{pH} < 3,5$  und  $\text{pH} = 3,5-5,5$ , scheint die chemische Charakteristik ähnlich zu sein, da es keine Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen zwischen den verschiedenen Spezies gibt. Nur die Klasse  $\text{pH} > 5,5$  zeigt ein

anderes Verhalten. Diese Ereignisse können als „Kalzium-reich“ und „Nitrat-arm“ charakterisiert werden.

## 6. Einfluß von Wolken auf die Ozonkonzentration

Wolken beeinflussen die Spurengasverteilung durch viele nichtlineare Wechselwirkungen zwischen dynamischen, mikrophysikalischen und physiko-chemischen Prozessen. Sie spielen eine bedeutende Rolle bei der vertikalen Umverteilung, chemischen Transformation und dem Entfernen von Spurenkonzentrationen aus der Troposphäre. Darüber hinaus beeinflussen sie die Strahlung und Photolyseraten. Die Verweilzeit von Ozon in der Troposphäre wird durch Senkenprozesse bestimmt, zu denen die trockene Deposition, Gasphasenreaktionen sowie heterogene Prozesse gehören. Wolken vermindern die Konzentrationen der Radikale OH und HOX beträchtlich. Dabei besteht zwischen der Gas- und der Flüssigphase ein permanentes Ungleichgewicht. In der Nettobilanz ist die Gasphase Produzent und die Flüssigphase Konsument von Oxidantien in der belasteten Atmosphäre. So wird bei Anwesenheit von Wolken die Produktion von Ozon unterdrückt. Theoretische Studien zur Rolle der Wolken in der Oxidantienchemie z. B. durch Lelieveld und Crutzen (1991), Möller und Mauersberger (1992), Walcek (1992) unter Nutzung von Modellen mit gekoppelter Gas- und Flüssigphasenchemie weisen darauf hin, daß aber nicht nur die Nettoproduktion von Ozon bei Anwesenheit von Wolken reduziert sein kann, sondern daß auch ein heterogener Ozonabbau möglich ist. Das heißt, daß Ozon auch durch Flüssigphasenreaktionen aus der Atmosphäre entfernt werden kann. Neueste Modellrechnungen zeigen (Matthisen u. a. 1997, Liang und Jacob 1997, Walcek u. a. 1997), daß vor allem die wolkenphysikalischen Parameter (Häufigkeit und Volumenanteil der Wolken an der Mischschicht) die Größe der Ozonabsenkung bestimmen.

Acker u. a. (1995) haben erstmals experimentell an der Brocken-Station gezeigt, daß in bestimmten Wolken eine erhebliche Ozonabsenkung im Vergleich zur wolkenfreien Luft auftreten kann. Während der kontinuierlichen Aufzeichnung von Ozon auf dem Brocken wurde häufig beobachtet, daß die Ozonkonzentration mit Durchzug einer Wolke rasch abnahm. Bei allen zur Auswertung herangezogenen Ereignissen wurde eine

Ozonabnahme infolge  $\text{NO}_2$ -Einflusses ausgeschlossen. Die am Brocken registrierte interstitielle  $\text{O}_3$ -Konzentration kann bis zu 50% niedriger sein als vor und nach dem Wolkenereignis. Aus dem kontinuierlich laufenden Programm zur Wolkenwasserprobenahme wurde ein Datensatz (Einzelergebnisse und mittlere Konzentrationen) zur Charakterisierung der Wolkenereignisse mit (Klasse I) und ohne (Klasse II) Effekt auf die Ozonkonzentration. Dabei treten große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Wolkenwassers zwischen beiden Klassen auf (Tab. 4), die jedoch nicht durch unterschiedliche LWC verursacht werden, sondern auf eine unterschiedliche „Vergangenheit“ der Wolkenereignisse zurückgeführt wurde.

Tab. 4: LWC-gewichtete mittlere Zusammensetzung (in meq/l) und LWC (in  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) für ausgewählte Ereignisse des Jahres 1993 im Vergleich zu den mittleren Zusammensetzungen der Klasse I (Ozonabnahme) und Klasse II (keine Ozonabnahme) für die Jahre 1992 und 1993

|                    | Klasse I   |             | Klasse II   |             |
|--------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
|                    | 1992 (n=9) | 1993 (n=22) | 1992 (n=15) | 1993 (n=39) |
| $\text{Cl}^-$      | 67         | 67          | 85          | 71          |
| $\text{NO}_3^-$    | 643        | 482         | 218         | 131         |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 462        | 453         | 205         | 131         |
| $\text{Na}^+$      | 70         | 59          | 91          | 62          |
| $\text{NH}_4^+$    | 652        | 680         | 239         | 199         |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 242        | 87          | 61          | 26          |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 47         | 32          | 21          | 19          |
| $\text{H}^+$       | 37         | 142         | 39          | 47          |
| LWC                | 249        | 233         | 277         | 266         |

Daneben wurden große Unterschiede in der mittleren Andauer von Wolkenereignissen der Klasse I und Klasse II gefunden (Tab. 5). Ein deutlicher Unterschied in der Verteilung der Wolkenarten konnte dabei nicht festgestellt werden.

Tab. 5: Charakteristische Parameter der Wolkenereignisse von 1993 mit (Klasse I) und ohne (Klasse II) Ozonminderung

|           | mittlere Andauer der<br>Wolkenereignisse<br>(in h) | Ozonkonzentration<br>(in ppb) |                            | Anteil der Zeit<br>des Transportes in<br>Wolken während<br>der zwei Tage vor<br>Erreichen des Brockens |
|-----------|--|-------------------------------|----------------------------|--|
|           |  | vor/nach<br>dem Ereignis      | während des<br>Ereignisses |  |
| Klasse I  | 9,8 ± 11,0   | 45±9                          | 33±8                       | 12%  |
| Klasse II | 18,5 ± 16,0  |                               | 29±3                       | 43%  |

Mit einem weit über die Trajektorienberechnung hinausgehenden, die Transportmerkmale analysierendem Programm, wurden zu den Trajektorienkollektiven die dreidimensionalen Koordinaten der mittleren Trajektorie und deren Variabilität sowie weitere relevante Parameter wie der Anteil des Transportprozesses in einer Wolke (relative Feuchte > 80%) bzw. in der Mischungsschicht bestimmt. Mit dem Anteil des Wolkentransportes nehmen sowohl chemische Umsetzungen von atmosphärischen Spurenstoffen als auch deren nasse Deposition durch Niederschlagsprozesse zu. Die detaillierte Transportanalyse zeigt klar, daß der einzige signifikante Unterschied in der Geschichte der Luftmasse zwischen Ereignissen der Klasse I und der Klasse II durch die Zeit gegeben ist, die die Luftmasse in Wolken transportiert worden ist während der zwei Tage vor Erreichen des Brockens (Tab. 5). Für Ereignisse mit Ozonrückgang ist dieser Anteil des Transportes in der Wolke mit 12% relativ gering. Dagegen wird ein deutlich höherer Anteil des Transportes der Luftmassen in Wolken (43%) für die Ereignisse ohne Ozoneffekt beobachtet. Wir schließen, daß diese Ereignisse, die auch länger andauern, auf ihrem Weg zum Brocken mehr mit Niederschlägen und folglich mit einem Entfernen von Spurenstoffen verbunden sind, was letztlich zu geringeren Ionengehalten im gesammelten Wolkenwasser führt.

Es liegt die Vermutung nahe, daß Episoden der Klasse II durch wolkenzyklische Prozesse (mit Wolkenneubildung durch Kondensation und Wolkenauflösung durch Niederschläge und Verdampfen) charakterisiert sind (großskalige Bewölkung), während Ereignisse der Klasse I mehr mit einzelnen, meist isolierten Wolken assoziiert sind (kleinskalige Bewölkung). Wie bereits erwähnt, reduzieren Wolkenzyklen, verbunden mit

Niederschlag, die atmosphärische Beladung mit typischen anthropogenen Wolken Spurenstoffen wie Sulfat, Nitrat und Ammonium. Im Gegensatz dazu wird Seesalz (in Form von NaCl) kaum entfernt aufgrund seiner homogenen Verteilung in der Mischungsschicht. Die sogar etwas höhere NaCl-Konzentration bei Klasse II-Wolkenereignissen kann durch effektives Einmischen von Seesalz in die Wolken schicht bedingt sein.

Es kann aber keinesfalls ausgeschlossen werden, daß während Klasse II-Episoden nicht auch ein Ozonrückgang auftritt, aber die Variation der Ozonkonzentration mit der Passage von Wolken ist zu gering für eine direkte Beobachtung. Wahrscheinlich sind diese Ereignisse wegen der großen Ausdehnung der Wolkendecke bedeutend für das mesoskalige Ozonbudget. Diese Auffassung wird unterstützt durch die gemittelten Ozonkonzentrationen beider Klassen, siehe Tab. 5. Die mittlere Hintergrundkonzentration von Ozon (nicht die interstitielle Konzentration) ist bei Ereignissen mit Ozonrückgang mit  $45 \pm 9$  ppb signifikant höher als für Ereignisse der Klasse II ( $29 \pm 3$  ppb). Das kann bedeuten, daß bei Episoden ohne am Brocken „registriertem“ Ozonrückgang die mesoskalige Ozonkonzentration bereits reduziert war infolge großräumiger Wolkenprozesse. Außerdem ist die interstitielle  $O_3$ -Konzentration der Ereignisse der Klasse I („wolkenreduziertes“ Ozon) mit  $33 \pm 8$  ppb sehr ähnlich dem Wert der Hintergrundkonzentration des Ozons der Klasse II ( $29 \pm 3$  ppb). In Wolken der Klasse I tritt die Ozonabnahme als mehr isolierter und deshalb meßbarer Effekt auf. Der Einfluß von Wolken (und letztlich ihrer chemischen Zusammensetzung, wodurch die multiphasenchemischen Prozesse bestimmt werden) konnte auch überzeugend gezeigt werden durch die Änderung der jahreszeitlichen Amplitude des Ozons (Verhältnis von Sommermaximum zu Winterminimum) im Vergleich zu anderen deutschen Bergstationen, an denen  $O_3$  gemessen wird (Möller u. a. 1998).

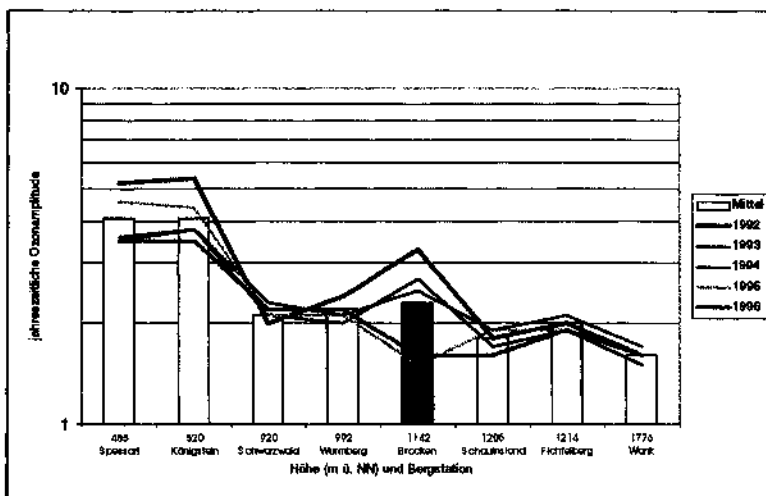


Bild 10: Abhängigkeit der jahreszeitlichen Ozonamplitude von der Höhe über NN für die Jahre 1992 bis 1996

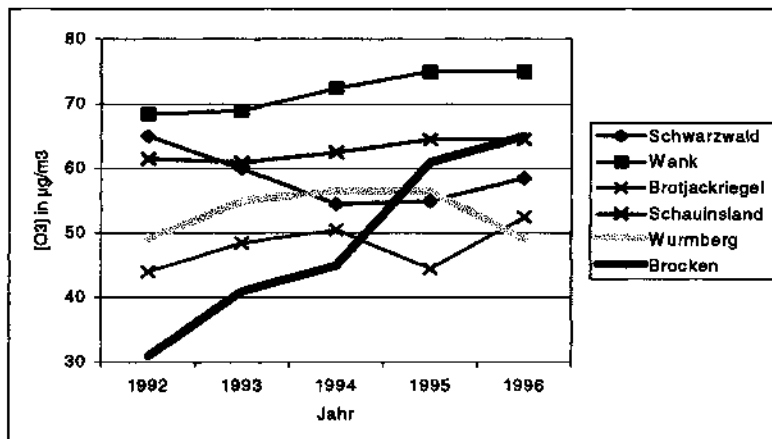


Bild 11: Trend des Winter-Ozon-Minimums an verschiedenen deutschen Bergstationen

Bild 10 zeigt den erwarteten Zusammenhang, daß mit zunehmender Höhe die jahreszeitliche Schwankung des Ozons geringer wird. Während für die

anderen deutschen Bergstationen kein Trend zu erkennen ist im betrachteten Zeitraum, so hat der Brocken 1992 eine deutlich höhere Amplitude (3,4) als aus dem generellen Höhen-Amplituden-Verlauf zu erwarten wäre (etwa 2). Die Amplitude nimmt stetig ab bis 1994 und zeigt seitdem keine Veränderungen mehr. Dieser Verlauf ist nur durch die Zunahme des Winterminimums bestimmt (Bild 11), das letztlich durch einen Zusammenhang zwischen der sich veränderten chemischen Zusammensetzung (Abschn. 5) und der damit verbundenen Kapazität der Wolken, Ozon abzubauen, erklärt werden kann. Besonders deutlich wird die Hypothese dadurch unterstützt, daß an dem nur 10 km weiter südlich gelegenen Wurmberg keine signifikante Änderung des Winter-Ozon-Minimums beobachtet wird. Der Gipfel des Wurmbergs ist infolge seiner geringeren Höhe nur zu einem Bruchteil des Jahres im Vergleich zum Brocken in Wolken, so daß er im Mittel die „wolkenfreie“ Ozonkonzentration repräsentiert. Diese Daten zeigen deutlich, daß ein Verständnis des troposphärischen Ozonbudgets unvollständig ist ohne Berücksichtigung der chemischen Prozesse in Wolken. Dabei kommt verschmutzter Luftmassen eine besondere Rolle beim heterogenen Ozonabbau zu.

## Anmerkungen

- 1 In der Diskussion nach meinem Vortrag wurde m. E. völlig richtig bemerkt, daß jede Diskussion um den „Rang“ der Disziplinen sich erübrigt, wenn man die physikalische, analytische und theoretische Chemie als „Werkzeuge“ der „stofflichen“ Chemie betrachtet.
- 2 Zur Diskussion „Atmosphärenchemie“ oder „Luftchemie“ s. nächsten Abschnitt.
- 3 Vom ehem. Präsidenten der AdW der DDR, Scheler, auf dem Leibniz-Tag 1988 als Grundsatz der AdW-Tätigkeit genannt (Jahrbuch der AdW, 1988, S. 224).
- 4 Zum Beispiel J. Evelyn (1661) „Fumifugium: or the inconvenience of the aer and smoke of London dissipated. Together with some remedies humbly proposed to his sacred Majesty and to the Parliament now assembled.“
- 5 Als ältestes ohne zeitliche Lücken bestehendes chemisches Institut in Deutschland gilt das Institut für Pflanzen- und Holzchemie in Tharandt (an der TU Dresden), gegründet 1847 von Stöckert.
- 6 Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, daß die Chemie als eine der ältesten Wissenschaften der Menschheit ihren Ursprung in den „Elementen“ (Wasser, Boden Luft und Feuer) und Stoffen der *Umwelt* gefunden hat und deshalb die Chemie von ihrem Ursprung her als Naturstoffchemie zu bezeichnen ist (Natur = Umwelt = Bio + Geo). Die Diskussion „Chemie und Umwelt“ beinhaltet, daß unsere „Umwelt“ (das natürliche Sy-



- stem) anthropogen gestört und modifiziert (z. T. bestimmt) ist, also Natur = Geo + Bio + Techno. „Techno“ bezeichnet die *Technosphäre* (daraus leitet sich zwanglos das Aufgabengebiet der *technischen Chemie* oder *chemischen Technologie* ab).
- 7 Ich möchte an dieser Stelle den Begriff Disziplin nicht überbetonen im herkömmlichen Sinne der Abgrenzung eines Wissenschaftszweiges und Fachgebietes (denken wir auch begrenzen im Sinne von *disziplinieren*), zumal wir noch sehen werden, daß die *Atmosphärische Chemie* mehr eine *Interdisziplin* ist.
  - 8 Auch wenn der Begriff Umweltchemie dem modernen (oder postmodernen?) Trend der Auflösung von Disziplinen, d. h. problemorientiertem Überschreiten disziplinärer Grenzen vielleicht folgt (wir sehen diesen Trend im sog. fachübergreifenden Studium) so plädiere ich immer noch dafür, schließlich nur noch von *Chemie* zu sprechen. Allerdings wird es wohl nicht eine Entwicklung zurück zu G. W. Leibniz geben, den man landläufig für den letzten Universalgelehrten hält (d. h., ihm soll das ganze Wissen seiner Zeit in Verständnis und Umfang zur Verfügung gestanden haben). Wir werden jedoch im nächsten Abschnitt sehen, daß der Ausspruch von G. Ch. Lichtenberg (1742–1799), „*Wer nur die Chemie versteht, versteht auch die nicht recht*“ für die Luftchemie sehr zutreffend ist. Ein Lehrbuch der „Umweltchemie“ (Blicfert, 1994) kann nur generalistisch, um nicht zu sagen „dünn“ werden (das ist kein persönlicher Vorwurf an den Autor).
  - 9 Das Springer-Umweltlexikon (1995) setzt ökologische Chemie = Umweltchemie, kennt aber weder Luft- noch Atmosphärenchemie (kein Wunder, wenn man sich die Profession der Herausgeber ansieht). Der Begriff ökologische Chemie wurde bereits 1968 von Korte geprägt. In der Deutschen Chemischen Gesellschaft gibt es eine Fachgruppe „Umweltchemie und Ökotoxikologie“. Dahinter verbirgt sich m. E. die ökologische Chemie im dargelegten Sinn, d. h. einer breiten und diffusen Definition. Streit (1994) definiert die Ökotoxikologie als die „Wissenschaft von den Wirkungen anthropogener chemischer (Anm. D. Möller: *gibt es eigentlich nicht-chemische Substanzen?*) Substanzen auf Organismen, Organismengemeinschaften und Ökosysteme (Anm. D. Möller: *so weit so gut*) und vom Eintrag, der Verteilung und Umwandlung dieser Substanzen in verschiedenen Kompartimenten der Biosphäre (Anm. D. Möller: *diesem letzteren Teil kann ich nicht folgen, da hier die Ökotoxikologie Aufgabengebiete der ökologischen Chemie, der Biogeochemie und Luftchemie usurpiert*). Wenn schon immer mehr Disziplinen definiert werden, sollten diese *diszipliniert* bleiben und ihre *Grenzen* besser aufzeichnen, um *kooperativ* sein zu können und damit *sinnvoll* für die Wissenschaft. Neben Kants Bemerkung (vgl. Anmerkung 13) zur Wissenschaftseinteilung dürfte wohl in diesem Jahrhundert zusätzlich der marktorientierte menschlich-wissenschaftliche Individualdrang bestimmend sein bei der „Erfindung“ immer mehr *interdisziplinärer Disziplinen* mit zunehmender (nicht-überschaubaren) Überlappungen. Sinnvoll(er) wäre, die Forschung auf die Schnittstellen durch *interdisziplinäre* Kooperation zwischen verschiedenen *Disziplinen* zu fokussieren. Dem steht aber weitgehend die ressortbezogene Förderung (im Klartext: Finanzierung) entgegen.
  - 10 Dieser Begriff wird (neben Geochemie und Ökologischer Chemie) im Römpp-Chemielexikon genannt, jedoch werden weder Luft- noch Atmosphärenchemie erwähnt. Das ändert sich hoffentlich in Zukunft, nachdem Paul Crutzen 1995 den Nobelpreis für Chemie (mit Rowland und Molina zusammen) für *luftchemische* Erkenntnisse erhielt.
  - 11 Bernerkenswerterweise gibt es keine *Luftphysik*, sondern nur die Atmosphärenphysik, womit sicherlich die vorzugsweise Sichtweise der Physik auf das „System als Ganzes“ unterstrichen wird.

- 12 Springer-Umweltlexikon (1995). Diese Definition (Meteorologie als die Lehre von der Physik und Chemie der Atmosphäre) wurde schon um 1986 vom Leiter des Meteorologischen Dienstes der DDR, W. Böhme, geprägt, allerdings erst nach jahrelanger „Einwirkung“ durch Chemiker (Möller und Rolle 1987, Möller 1988). D. Möller war 1982 der Erste, der sich auf dem Gebiet der „Atmosphärenchemie“ in der DDR habilitierte (W. Böhme war ein Gutachter). Im Rahmen der Zentralen Arbeitsgruppe „Reinhaltung der Luft“ der Kammer der Technik der DDR gründete D. Möller 1984 eine Facharbeitsgruppe „Atmosphärenchemie“, die 1992 ihre Arbeit einstellte. Institutionalisiert wurde die „Atmosphärenchemie“ mit der Gründung einer gleichnamigen Abteilung am Heinrich-Hertz-Institut für Atmosphärenforschung und Geomagnetismus 1989 (Leiter: D. Möller), die Ende 1992 mit der „Abwicklung“ der AdW formal aufhörte zu existieren aber glücklicherweise personell und inhaltlich in der *Forschungseinrichtung für Luftchemie* (Außenstelle des Fraunhofer-Instituts für Atmosphärische Umweltforschung; Leiter: D. Möller) bis Ende 1994 weiterbestehen konnte. Seit Anfang 1995 wurde diese Arbeitsgruppe (nachdem die FhG beschloß, diese Forschungseinrichtung aufzulösen) in den Lehrstuhl für Luftchemie und Luftreinhaltung integriert. Es ist festzuhalten, daß in Ostdeutschland die Luftchemie eine Tradition hat. Die großen (west-)deutschen Luftchemiker (beide übrigens Meteorologen) Chr. Junge (gest. 1995) und H.-W Georgii (geb. 1925) haben seit Beginn der 60er Jahre in Mainz (Max-Planck-Institut) bzw. Frankfurt/M. (Universität) die Luftchemie aus der *Air Pollution Meteorology* heraus entwickelt. Heute sind u. a. (ich nenne hier auch nur Institute, die den Begriff *Chemie* im Namen führen) führend auf dem Gebiet der (westdeutschen) Luftchemie die *MPI-Abteilung für Luftchemie* (P. Crutzen) und *MPI-Abteilung für Biogeochemie* (M. O. Andreae), das *Institut für atmosphärische Chemie* (D. Ehlich) und das *Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre* (D. Kley) zu nennen. Als Begründer der Meteorologie („Aus-einander-setzung mit den Witterungserscheinungen“) wird Aristoteles (384–322 v. Chr.) angesehen
- 13 Kant hatte in seinem „Streit der Fakultäten in drey Abschnitten“ trocken bemerkt, daß bei der Einteilung der Fakultäten in die drei „oberen“ (die theologische, juristische und medizinische – die ihre Lehren aus der Bibel, dem Landesrecht und der Medizinalordnung anstelle vernünftigerweise aus der Vernunft, dem Naturrecht und der Physiologie ziehen) die „untere“, die philosophische, nicht weisungsgebunden ist sondern lediglich unter der Gesetzgebung der Vernunft steht.
- 14 Genauer gesagt einer Teildisziplin der Meteorologie, der Umweltmeteorologie (im Englischen etwas besser als *Air Pollution Meteorology* bezeichnet – beides sind m. E. nicht sehr glückliche Formulierungen). Da die Atmosphäre ein hoch-dynamisches System ist, sind chemische Prozesse und Transportprozesse immer miteinander verbunden (wenngleich der Chemiker den Transport und der Meteorologe die Umwandlung nicht „mögen“). An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß es weder richtig ist, wenn die Luftchemie die Meteorologie (als traditionelle Physik der Atmosphäre) noch die Meteorologie die Luftchemie subsumiert. Ich mache hier Vorschläge – obwohl ich sie nicht un-ernst meine, sollten sie nicht allzu ernst genommen werden – für eine neue Bezeichnung dessen, was man unter Atmosphärenforschung (eine ebensolche Hilfskonstruktion wie Umweltforschung) verstehen sollte: *Atmographie* (vgl. *Ozeanographie* – in der DDR wurde offenbar von *Ozeanologie* gesprochen, s. Scharnow, 1978), *Atmologie* (vgl. *Hydrologie*) oder *Luftkunde* (vgl. *Bodenkunde*). Da die Hydrologie nach ihrem Verständnis sehr der Meteorologie (Wasser anstelle Luft) ähnelt und Luftkunde etwas altertümlich

- klings (übrigens wäre der Term – hätte er nicht den bekannten Mißbrauch erlitten – *Luftschutz* wesentlich besser als Luftreinhalung, vgl. Bodenschutz und Gewässerschutz) schlage ich *Atmographie* als die Wissenschaft vor, die sich mit den chemischen und physikalischen Erscheinungen und Prozessen in der Atmosphäre und im Grenzbereich Atmosphäre/Erdoberfläche befaßt.
- 15 Der Vollständigkeit halber erwähne ich den Begriff *allgemeine Chemie* für Lehrstühle/Fachbereiche, nur um festzustellen, daß entweder die Finanzierung nicht reichte, um mehrere Personen mit der Verantwortung für Teildisziplinen zu betrauen oder aber (das trifft auch auf die institutionalisierte *angewandte Chemie* zu) ein Alibi für unbegrenzte Freiheitsgrade in der Selbstbestimmung des chemischen Arbeitsgegenstandes zu haben. Es gibt auch die *theoretische Chemie*. Wir sollten diese nicht mit *Modellierung* (konkret: numerische Simulation chemischer Prozesse, z. B. in der Luft) verwechseln, denn das ist auch „nur“ ein Experiment mit anderen Methoden. Jeder gute Experimentator hat eine Hypothese, die auf einer/mehreren bereits überprüften Theorien beruht. Hat er sie nicht, ist er ein schlechter Experimentator oder ein Empiriker (letzteres halte ich u. U. nicht für schlecht).
  - 16 Photosmogreaktor EUROPHOR in Valencia und Heterogen-chemischer Reaktor AIDA in Karlsruhe.
  - 17 Es gibt meines Erachtens noch keine allgemeine und auch durchgängig physikalisch sinnvolle Definition, obwohl es dazu ausreichend Literatur gibt (z. B. Becker 1998).

## Literatur:

- Acker, K. D. Möller, W. Wieprecht, und S. Naumann (1996) *Mt. Brocken, a site for a cloud chemistry measurement programme in Central Europe*. Water, Air and Soil Pollution, 85, 1979–1984
- Acker, K., W. Wieprecht, D. Möller, G. Mauersberger, S. Naumann und A. Oestreich (1995) *Evidence for ozone destruction in clouds*. Naturwiss. 82, 86–89
- Baron, J. und A. S. Denning (1993) *The influence of mountain meteorology on precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado front range, USA*. Atmos. Environ. 27, 2337–2349
- Baumbach, G. (1993) *Luftreinhalung*, Springer
- Becker, K.-K., I. Barnes, L. Ruppert und P. Wiesen (1998) *Is the oxidising capacity of the atmosphere changing?* In: Prediction of Atmospheric Environmental Problems between Technology and Nature (Hrsg. D. Möller, und E. Schaller), Springer, im Druck
- Bliefert, C. (1994) *Umweltchemie*, Verlag Chemie, Weinheim
- Butcher, S. S., R. J. Charlson, G.H. Orians, G. V. Wolfe (Hrsg.) *Global Biogeochemical Cycles*, Academic Press, San Diego (1994)
- Calvert, J. G. (Hrsg.) *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change*, Blackwell Sci. Publ., Oxford (1995)
- Charlson, R. J., J. Heintzenberg (Hrsg.) *Aerosol Forcing of Climate*, J. Wiley & Sons (1994)
- Collett, Jr., J., Iovinelli, R. und B. Demoz (1995) *A three-stage cloud impactor for size-resolved measurement of cloud drop chemistry*. Atmos. Environ. 29, 1145–1154
- Crutzen, P. (1996) *Global problems of atmospheric chemistry – The story of man's impact on*

- atmospheric ozone*. In: Prediction of Atmospheric Environmental Problems between Technology and Nature (Hrsg. D. Möller und E. Schaller), Springer, im Druck
- DeFelice, T. P. und V. K. Saxena (1991) *The characterization of extreme episodes of wet and dry deposition of pollutants on an above cloud-base forest during its growing season*. J. Appl. Meteorology 30, 1548–1561
- Finlayson-Pitts, B. J., F. N. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, J. Wiley & Sons
- Hansen, K. G., Draaijers, W. P. Ivens, P. Gunderson, und N. van Leeuwen (1994) *Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events*. Atmos. Environ. 28, 3195–3205
- Hutzinger, O. (Herausg.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer 1995
- Isidirov, V. A. (1990) *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere*, Springer
- Junge, C. E. (1963) *Air chemistry and radioactivity*. Acad. Press, New York
- Kant, I. (Der Streit der Fakultäten in drei Abschnitten, 1798) In: Immanuel Kant Werkausgabe, Bd. XI, W. Weischedel (Hrsg.), Suhrkamp, Frankfurt/M. (1991)
- Korte, F. (1992) *Lehrbuch der Ökologischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart
- Leaich, W. R., G. A. Isaac, J. W. Strapp, C. M. Banic, and H. A. Webe, 1992. *The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: observations and climatic implications*. J. Geophys. Res. 97D, 2463–2474
- Lelieveld, L. und P. J. Crutzen (1990) *Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone*. Nature 343, 227–233
- Liang, J. und D. J. Jacob (1997) *Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone*. J. Geophys. Res. 102, 5993–6001
- Marquardt, W. und P. Ihle (1988) *Acidic and alkaline precipitation components in the mesoscale range under the aspect of meteorological factors and the emissions*. Atmos. Environ. 22, 2707–2716
- Matthisen, J., P. J. H. Builtjes, E. W. Meijer und G. Boersen (1997) *Modelling cloud effects on ozone on a regional scale: a case study*. Atmos. Environ. 31, 3227–3238
- Möller, D. und W. Rolle (1987) *Atmosphärische Chemie – Aufgaben, Methoden und Ergebnisse*. Z. Chem. 27, 247–255
- Möller, D. (1988) *Stand und Perspektiven atmosphärenchemischer Untersuchungen am HHH*. Aus Arb. Plenum Kl. AdW DDR, Berlin 13, 8:16–30
- Möller, D. und G. Mauersberger (1992) *Cloud chemistry effects on tropospheric photooxidants in polluted atmosphere*. J. Atmos. Chem. 14, 153–165
- Möller, D., K. Acker, und W. Wiegprecht (1994) *Cloud chemistry at the Brocken in the Harz mountains, Germany*. EUROTRAC Newsletter 12, 24–29
- Möller, D., K. Acker und W. Wiegprecht (1996) *A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds*. Atmos. Res. 41, 321–335
- Möller, D., K. Acker, W. Marquardt, E. Brüggemann (1996) *Precipitation and cloud chemistry in the Neue Bundesländer of Germany in the background of changing emissions*. Idöjaras, 100, 117–133
- Möller, D., K. Acker, W. Wiegprecht und R. Auel (1997) *Study of the interaction of photooxidants and acidic components between gas and liquid phase*. In: Cloud-Multiphase Processes and High Alpine Air and Snow Chemistry (Hrsg. S. Fuzzi und D. Wagenbach), Bd. 5, Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere, Springer, pp. 138–145

- Möller, D. (1998) Acid rain – gone? In: Atmospheric Environmental Research (Hrsg. D. Möller und E. Schaller), Springer, im Druck
- Möller, D. und E. Schaller (Hrsg.) *Prediction of Atmospheric Environmental Problems between Technology and Nature*, Springer, im Druck
- Noone, K. J. (1988) *Solute concentration is size dependent*. J. Geophys. Res. 93D, 9477–9482
- Rodhe, H. und L. Granat (1984) *An evaluation of sulfate in European precipitation 1955–1982*. Atmos. Environ. 18, 2627–2639
- Schlesinger, W. H. (1997) *Biogeochemistry – An Analysis of Global Change*. Academic Press, San Diego
- Seinfeld, J. H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, J. Wiley & Sons, Sigg, L. und W. Stumm (1996) *Aquatische Chemie – eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*, Hochschulverlag ETH Zürich und Teubner Stuttgart
- Schönbein, C. F. (1854) *Über verschiedene Zustände des Sauerstoffs*. Liebigs Ann. Chem. 89, 257–300
- Stöckhardt, A. (1871) *Untersuchung über die schädliche Einwirkung des Hütten- und Steinkohlenrauches auf das Wachstum der Pflanzen, insbesondere der Fichte und Tanne*. Tharandter Forstl. Jahrb. 21, 218
- Streit, B. (1994) *Lexikon Ökotoxikologie*, Verlag Chemie, Weinheim
- ten Brink, H. M., S. E. Schwartz, and D. H. Daum, 1987. *Efficient scavenging of aerosol sulfate by liquid-water clouds*. Atmos. Environ. 21, 2035–2052
- Theodore, L., A. Buonicore (Hrsg.) *Air Pollution Control Equipment*, Springer (1994)
- Walcek, C. J. (1992) *Regional-scale influence on cloud-scale scavenging and dynamic processes*. In: *Precipitation Scavenging and Surface Exchange* (Hrsg. S. E. Schwartz and W. G. N. Slinn), Vol. 3, Hemisphere Publ. Corp., Washington, Philadelphia, London, pp. 1277–1286
- Walcek, C. J., H.-H. Yuan und W. R. Stockwell (1997) *The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds*. Atmos. Environ. 31, 1221–1237
- Wislicenus, H. (Herausg.) *Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden*, Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin 1908