SITZUNGSBERICHTE
DER LEIBNIZ-SOZIETÄT
Band 24 • Jahrgang 1998

trafo Verlag Berlin

ISSN 0947-5850 ISBN 3-89626-204-1

Inhalt

Helmut Müller

Spuren- und Umweltanalytik: Probleme und Möglichkeiten >>>

Detlev Möller

Atmosphärische Chemie - ein Instrument der Luftreinhaltung
oder eine Disziplin der angewandten Chemie? >>>

Hendrik Emons

Umweltanalytik und Umweltbeobachtung - Quo vadis? >>>

Beate Röder

Zur Photobiophysik von Tetrapyrrolen
und ihrer Bedeutung für die Biosphäre der Erde >>>

Heinz Kautzleben

Die Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa 101 >>>

Thomas Foken

Die scheinbar ungeschlossene Energiebilanz am Erdboden -
eine Herausforderung an die Experimentelle Meteorologie >>>

Wolfgang Böhme

Atmosphärische Zirkulation und Chaos - Ergebnisse und Konsequenzen >>>

Helmut Müller

Spuren- und Umweltanalytik: Probleme und Möglichkeiten*

Herrn Professor Günter Marx,
Technische Universität Chemnitz,
zum 60. Geburtstag gewidmet

1. Grundlagen und Definitionen

Die Analytik von umweltrelevanten Proben nimmt an Bedeutung zu, da umweltanalytische Daten zunehmend als Entscheidungsgrundlage für regulative Maßnahmen herangezogen werden. Für umweltrelevante Untersuchungen wird eine Vielzahl von Analysenverfahren benötigt, um die breite Palette an toxischen, kanzerogenen und mutagenen Substanzen in gasförmigen, flüssigen und festen Umweltmatrizes bestimmen zu können.

In den meisten Fällen werden für die verschiedenen Umweltproben die entsprechenden Parameter per Gesetz festgelegt. Umweltanalytik dient in diesem Zusammenhang in erster Linie dazu, Richt-, Schwellen- und Grenzwerte für Schadstoffe zu überprüfen. Deshalb werden hinsichtlich der Schnelligkeit, der geforderten Nachweisgrenzen und der Genauigkeit besondere Anforderungen an die Erfassung von Schadstoffen gestellt.

Diese hohen spezifischen Ansprüche haben dazu geführt, daß sich die Umweltanalytik zu einem eigenständigen Bereich der Analytik entwickelt hat. Sie steht heute gleichberechtigt neben etablierten Gebieten wie z. B. Prozeß-, Reinststoff- und Lebensmittelanalytik sowie Vertiefungs- oder Oberflächenanalytik. Die Umweltanalytik weist allerdings Besonderheiten auf wie:

- starke Schwankung der Matrixzusammensetzung
  - es sind gasförmige, flüssige und feste Proben zu analysieren
- Korrelation mit weiteren Daten
  - meteorologische Daten (z. B. Wetterlage, Windrichtung...)
  - zeitliche Bewertung (z. B. wochentags, nachts...)

* Vortrag, gehalten vor der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 16.10.1997

- örtliche Auflösung (z. B. Wassertiefe, Deponieoberflächen oder -inneres ...)

– Erfassung eines sehr breiten Konzentrationsbereiches
  - extreme Spurenanalyse (Mikrogramm/Gramm und kleiner)
  - Hauptbestandteilanalyse

Die **Aufgaben** der Umweltanalytik lassen sich wie folgt definieren:

Qualitative und quantitative Bestimmung von Schadstoffen in der Umwelt und die Erfassung anthropogen bedingter globaler, regionaler oder lokaler Konzentrationsänderungen natürlicher Substanzen.

Sie erfaßt damit insbesondere auch Aufgaben und Themenfelder der extremen Spurenanalytik höchst komplexer Gemische organischer Verbindungen bis zum Nachweis der Identifizierung und Quantifizierung einzelner anorganischer – oder weit häufiger – organischer Komponenten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Matrices.

Gelangen in die Umweltkompartimente Wasser, Boden, Sedimente, Abfälle, Luft und andere toxische, kanzerogene oder mutagene Verbindungen, so resultiert daraus ein „Umweltproblem", das einen Handlungsbedarf auslöst [1].

Die Umweltanalytik steht dadurch im Spannungsfeld verschiedener Einflußgrößen. Die nachfolgende Abbildung 1 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

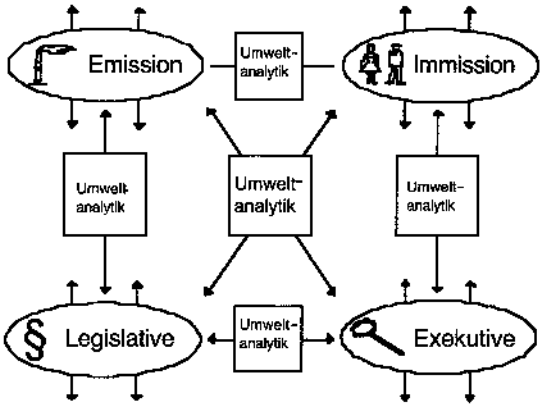


Abbildung 1: Umweltanalytik im Spannungsfeld

Mit dem modernen methodischen Potential der Analytik können heute viele Fragestellungen aufgenommen werden, die für die Chemie insgesamt neu sind, die sich im überwiegenden Maße an der Nahtstelle Chemie/Umwelt bzw., allgemeiner formuliert, Chemie/Life Science ansiedeln. Dabei sind solche Aufgaben- und Fragestellungen häufig mit der Bestimmung extremer Spurengehalte verbunden. Man teilt ein in

- Hauptbestandteile, 100 – 1%
- Nebenbestandteile, 1 – 0,01%
- Spurengehalte, $< 10^{-2}$%
- extreme Spurengehalte, $< 10^{-4}$% (10^{-4}% entsprechen 1 ppm).

Bestimmungen im Bereich kleiner 10^{-4}% gehören heute zu den alltäglichen Aufgaben der Analytiker und insbesondere der Umweltanalytiker. Hauptproblem dieser extremen Spurenanalyse ist die Absicherung der Richtigkeit von Analysenergebnissen. Die Ergebnisabsicherung soll dazu dienen, daß man zuverlässige Resultate einer bestimmten Meßgröße X erhält, die man in einer Analysenprobe bestimmt hat.

Die **Zuverlässigkeit** hat aber wenigstens zwei Komponenten: Präzision und Richtigkeit.

Die statistische Bewertung der Präzision analytischer Verfahren bereitet in der Regel keine Probleme. Der Ausweis der Richtigkeit einer Analyse von Realproben stellt sich als fundamentales Problem dar. Dies ergibt sich sichtbar aus dem definierten **Ziel einer Analyse**:

... ist die Ermittlung eines hypothetischen wahren Wertes. Der wahre Wert ist nicht bestimmbar; man möchte den Wert bestimmen, der dem wahren Wert möglichst nahe kommt.

Richtig ist ein Ergebnis bzw. ein Verfahren dann, wenn es die Gehalte von als richtig vereinbarten Referenzproben korrekt wiedergibt.

Analytische Methoden müssen unabhängig von Zeit, Ort und Bearbeiter zu richtigen analytischen Ergebnissen führen. Deshalb haben Aspekte der Qualitätssicherung analytischer Daten eine vorrangige Bedeutung. Zur Zeit wird ein international wirkendes System der Analytischen Qualitätssicherung (AQS) bzw. des Analytischen Qualitätsmanagements (AQM) entwickelt und über entsprechende Regelwerte und Normen (ISO 25, EN 45001 u.a.m.) verbindlich eingeführt. Diese Qualitätssicherungsaspekte werden inzwischen von der chemischen Großindustrie und

selbständigen analytischen Routinelaboratorien als marktregulierendes Element akzeptiert und weitgehend in Form einer Akkreditierung umgesetzt.

Parallel zur AQS wurden analytische Qualitätskriterien festgelegt, die zu einer Vergleichbarkeit (Comparability) von Analysenergebnissen führen sollen. Danach kann Vergleichbarkeit erreicht werden durch Rückführbarkeit (Traceability) von Ergebnissen auf nationale oder internationale Standards. Ein so erzieltes qualitativ hochwertiges Analysenergebnis muß im Rahmen einer AQS eindeutig der entsprechenden Probe zugeordnet werden können. Die Validierung (Validation) bleibt die zentrale Aufgabe bei der Entwicklung eines Analysenverfahrens.
Die **Validierung** ist der Nachweis und die Dokumentation der Zuverlässigkeit einer Methode. Der Prozeß der Validierung im Labor wird in verschiedene Ebenen durchgeführt, wie Abbildung 2 zeigt.

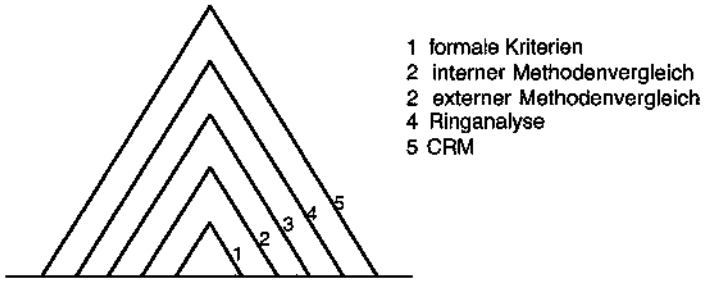


Abbildung 2: Ebenen der Validierung

Die Ebenen Ringversuch und CRM (zertifiziertes Referenzmaterial) nehmen dafür an Bedeutung zu.

Modernen Spurenanalyse ist charakterisiert durch zwei unterschiedliche Strategien, die sich stärker physikalisch oder chemisch orientieren [2]:

- Anwendung instrumenteller Direktmethoden
- Entwicklung und Einsatz chemisch-analytischer Verbundverfahren

Bei den instrumentellen Direktmethoden wird die Probe nach einer Probenahme und möglichen Probepräparation direkt analysiert. Eine mathematische Korrektur von Matrixeffekten ist in einzelnen Fällen (Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA) möglich.

Zur Kompensation von systematischen Fehlern sind CRMs mit matrixähnlicher Zusammensetzung notwendig (siehe Abbildung 3, rechte Seite).

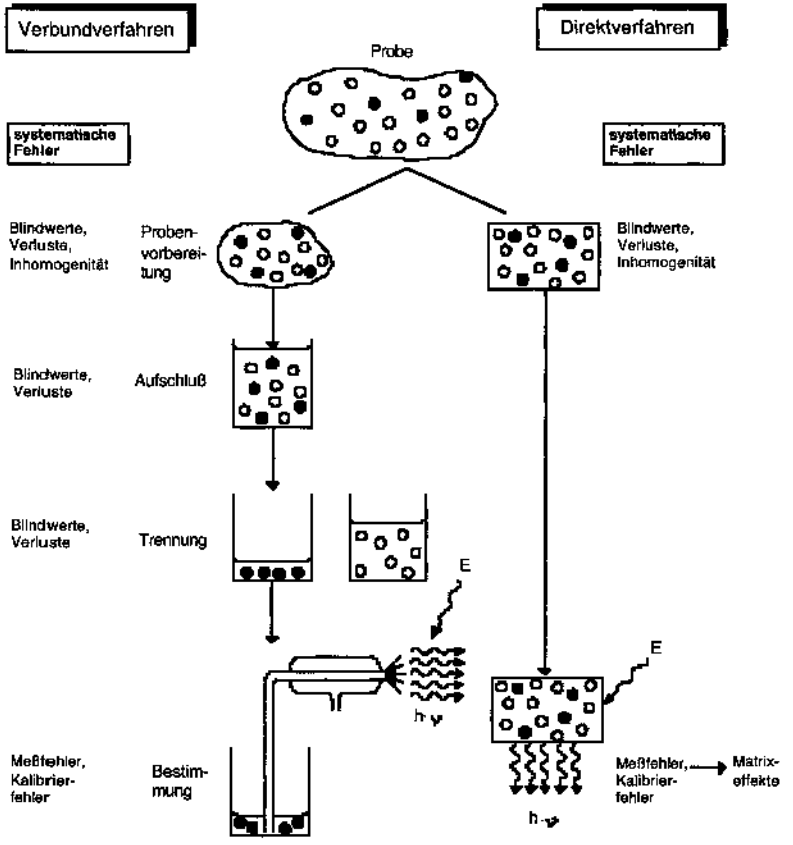


Abbildung 3: Vergleich von Verbund- und Direktverfahren

Bei den Verbundverfahren erfolgt nach dem Aufschluß der Probe eine Matrix (oder Spur)-Abtrennung. Die Kalibrierung wird dann relativ einfach, da der Analyt isoliert vorliegt. Der Vorteil der leichteren Kalibrierung wird erarbeitet zu Lasten von blindwertbeitragenden Operationsschritten (siehe Abbildung 3, linke Seite). Die moderne Spurenanalytik nutzt beide

Möglichkeiten. Für eine mobile Umweltanalytik [2,3] werden verstärkt instrumentelle Direktverfahren eingesetzt.

Die herkömmliche Analytik läßt nur Aussagen über die in einer Probe vorhandenen Gesamtgehalte von Elementen auf der einen Seite und von organischen Verbindungen auf der anderen Seite zu. Auf eine Differenzierung der Gesamtgehalte in einzelnen Spezies wird oft bewußt verzichtet. Erst die Verknüpfung der anorganischen und der organischen Analytik, einschließlich der Verwendung von Trennoperationen, ermöglicht detaillierte Aussagen über das tatsächliche Vorliegen von Elementen in ihrer Matrix. Unter **Spezies** sind sämtliche physikalischen und chemischen Zustands- und Bindungsformen eines Elements zu verstehen, die in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen auftreten können. Speziell für die **Elementspeziesanalytik** [4] werden Kopplungstechniken [5] entwickelt und eingesetzt.

2. Biologische und biochemische Testverfahren in der Wasseranalytik

Biologische Testverfahren

Anhaltende Umweltbelastung und die Verknappung nutzbarer Ressourcen machen ein kritisches Überprüfen der menschlichen Aktivitäten notwendig. Das Wasser steht dabei als unersetzliches Lebensmittel auf dem Prüfstand.

Das schnelle Erkennen von Schadstoffen in Wässern steht deshalb häufig im Mittelpunkt der Umweltanalytik. Aus kosten- und zeitökonomischen Gründen werden dafür oft **Screening-Verfahren** gewählt. Solche Screnning-Tests haben die Aufgabe zu erfüllen, Ja/Nein-Entscheidungen über das Vorhandensein bzw. die Abwesenheit eines Stoffes ab einem vorgegebenen Konzentrationsbereich sicher festzustellen. Ihr Stellenwert ist darin begründet, daß mit geringem Kosten- und Zeitaufwand der Umfang der im Labor durchzuführenden Analysen verringert werden kann [3].

Der verbreiteste und bekannteste Screening-Test ist der Prüfröhrchentest auf Atemalkohol: Aus einer Vielzahl von Autofahrern will man diejenigen Fahrer (möglichst sicher) herausfinden, bei denen eine Über-

schreitung des Grenzwertes (in der BRD ab April 1998 0,5 Promille) vorliegt. Dann erfolgt eine weitere Analyse mit gerichtsfesten Analysenmethoden.

Solche Screening-Testverfahren finden verstärkt Anwendung auch in der Umweltanalytik. Eine besondere Bedeutung haben dabei biologische Tests (Biotests). Als **Biotest** werden Analysenmethoden bezeichnet, die lebende Organismen in definierter Art und Zahl einsetzen, um dann deren Reaktion auf eine Umweltprobe anhand einer ihrer Lebensäußerungen meßbar zu machen.

Solche Tests werden im Bereich des Gewässerschutzes zur Beurteilung von Einzelstoffen, zur Überwachung von komplex zusammengesetzten Abwassergemischen und zur Überwachung von Oberflächengewässern mit großem Erfolg eingesetzt. Denn im Gewässerschutz werden Verfahren benötigt, in denen viele Proben

- in vertretbarer Zeit
- mit reproduzierbarem Ergebnis
- mit vertretbaren Kosten

mit mehr oder wenig gegebener Übertragbarkeit auf die Verhältnisse in Gewässern untersucht werden können [6].

Biotests nutzen den Tatbestand aus, daß Lebewesen Leistungen hinsichtlich z. B. Nachweisvermögen und Selektivität erbringen, von der die moderne Analysentechnik z. Z. sehr weit entfernt ist.

- Die Nase eines Spürhundes ist hunderttausenfach empfindlicher als die menschliche; der Einsatz von Spürhunden für Drogen ist allgemein bekannt
- Meereskrabben haben die Fähigkeit, weniger als 0,1 Mikrogramm Substanzmenge wahrzunehmen, um sich zielgerichtet auf die Nahrung zuzubewegen
- Bereits 10^{-13} g des Sexuallockstoffes Bombykol je Liter Luft genügen bei Schmetterlingen, um die männlichen Sexualpartner zu stimulieren; dabei wirkt der Sexuallockstoff hochspezifisch, so daß die Nachricht von Konkurrenten und Fremden nicht „mitgehört" werden kann.

Für die praktische Umsetzung von Biotests müssen die Versuchsparameter wie pH-Wert, Temperatur, Reaktionsmedium u. a. streng festgelegt und standardisierte Testorganismen verwendet werden. Aquatische Organismen stehen bei der ökotoxikologischen Bewertung stark im Vordergrund. Durchgesetzt hat sich, Vertreter von vier trophischen Ebenen zu untersuchen. Dies sind

- Bakterien als Vertreter der Primärdestruenten,
- Algen als Vertreter der Primärproduzenten,
- Daphnien als Vertreter der Primärkonsumenten und
- Fische als Vertreter der Sekundärkonsumenten.

Die Durchführung solcher biologischer Wirkungstests legen zunehmend genormte Vorschriften (z. B. DIN) fest. In Tabelle 1 sind die derzeit für die Überwachungsanalytik von Wasser/Abwasser zur Verfügung stehenden Biotests zusammengestellt.

Tabelle 1: Abwasserrelevante Biotests (nach Link)

Name DIN 38412 Teil	**Fischtest** 31	**Algentest** 33	**Daphnientest** 30	**Leucht-bakterientest** 34
Testorganismus	Goldorfe	Grünalge	Wasserfloh	Leucht-bakterien
repräsentativ für	Fische	Pflanzen	Wirbellose	Bakterien
Meßprinzip/ -kriterium	Überleben aller 3 Testfische	Zellvermehrung über Chlorophyll-Fluoreszenz	sichtbare Strudel-bewegung	Biolumi-neszenz
Testzeit	48 h	48h	24 h	30 min
besondere Anforderungen	Fütterung, Haltung, Klimatisierung	Sterilität für Stammhaltung und Vorkultur, Fluoreszenz-meßgerät	standardisierte Anzucht, Klimatisierung	temperierte Inku-bationseinheit, Luminometer

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, sind für die wichtigsten Organismengruppen aus der Nahrungskette der Fließgewässer Testverfahren vorhanden. Der weitere Einsatz wird sich in der Richtung entwickeln, die mit

dem Leuchtbakterintest eingeschlagen wurde: Schnelle Verfahren, die weitgehend reproduzierbar, zunehmend automatisierter und objektiviert gestaltet werden können.

Biotests werden definitorisch abgegrenzt von Enzym- und Zellkulturentest, auf die folgend eingegangen werden soll.

Biochemische Testverfahren

Unter biochemischen Verfahren wollen wir die analytische Verwendung von Substanzen und Gemischen verstehen, die in den Organismen vorkommen und dort Funktionen ausüben. Das trifft sowohl auf Enzyme („Biokatalysatoren") als auch auf Immunoglobuline (Antikörper) zu.

Antikörper

Grundlagen dieser Methode sind Antigen-Antikörper-Reaktionen. Die Medizin verwendet Antikörper häufig zur Analytik, zunehmend auch die (Umwelt)-Analytik. Antikörper werden von Organismen für bestimmte Fremdmoleküle gebildet, an denen diese dann ankoppeln und dadurch unschädlich werden.

Die meisten dieser Test laufen nach dem Elisa-Prinzip (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) ab: Der Probe wird zunächst eine bestimmte Menge an der gesuchten Substanz zugegeben, die aber einen „Marker" trägt. Das sind meist angekoppelte Enzyme, deren Substratreaktion dann zur meist photometrischen Indikation ausgenutzt wird. In dieses Gemisch aus realen und künstlichen Schadstoffgehalten werden die Antikörper gegeben, um welche die Schadstoffe dann konkurrieren. Nach einem Waschschritt werden die gekoppelten Markerenzyme zur Reaktion gebracht. Das meßbare Signal ist groß, wenn wenig originaler Schadstoff in der Probe war und klein, wenn die Probe stark belastet war. Mit Standards ist eine Quantifizierung möglich.

Die Nutzung biochemischer Analytik unter Verwendung immunochemischer Methoden befindet sich in stürmischer Entwicklung und kann im Rahmen dieses Vortrages nur andeutungsweise vorgestellt werden.

Enzyme

Die zweite Gruppe der analytisch genutzten Biochemikalien sind die Enzyme. Sie fördern bestimmte Reaktionen in den Zellen durch katalytische Prozesse. Dazu geht ein Stoff (Substrat) mit dem Enzym eine Übergangsverbindung ein, die für den energetischen Verlauf einer Reaktion sehr günstig ist, so daß langsame Reaktionen schneller und manche erst ermöglicht werden. Diese Funktion macht die Enzyme aber auch sehr empfindlich auf Störungen von „außen". Solche „Störungen" können analytisch ausgewertet werden:

Enzyme können durch spezielle Hemmstoffe (Inhibitoren) in ihrer Aktivität beeinträchtigt werden. Auf dieser Basis ist der Nachweis und partiell die Bestimmung einiger im Umweltbereich relevanter Schadstoffe möglich, da diese die Aktivität ausgewählter Enzyme hemmen. Diese **Enzymhemmung** verbindet oder verzögert die Umsetzung des Substrates oder die Bildung des Endproduktes. Ein konzentrationsproportionales Meßsignal wird damit in eindeutiger Weise beeinflußt. Für die praktische Durchführung eines Enzymhemmtests wird die zu untersuchende Wasserprobe mit einer bestimmten Konzentration eines Enzympräparates mit definierter Aktivität versetzt. Das entsprechende Substrat und unter Umständen einige für den Ablauf der Reaktion notwendigen Cofaktoren werden in der optimalen Konzentration zugegeben, um die katalysierte Reaktion unter günstigen Bedingungen durchzuführen. Nach einer definierten Inkubationszeit unter kontrollierten stabilen Testbedingungen wird die Enzymaktivität bestimmt. Hemmeffekte werden meßbar, indem die Enzymaktivität in dem Testansatz mit den Ergebnissen eines parallel verlaufenden Ansatzes (Kontrollansatz) unter ebenfalls optimalen, aber nichthemmenden Bedingungen, verglichen wird. Für das Kontrollsystem eignet sich natürliches nicht kontaminiertes Wasser. Beispiele für Enzymhemmtests zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Beispiele für Enzymhemmtests

Bezeichnung	**Acetylcholinesterase Hemmtest**	**Urease Hemmtest**	**Acetaldehyddehydrogenase Hemmtest**
Prinzip	Hemmung der enzymatischen Umsetzung von Acetylcholin durch Phosphorsäureester und insektizide Carbamate	Hemmung der enzymatischen Umsetzung von Harnstoff durch Schwermetalle und Pestizide	Hemmung der enzymatischen Umsetzung von Acetaldehyd durch Fungizide
Durchführung	photometrischer, potentiometrischer oder amperometrischer Test mit gelöster oder immobilisierter Acetylcholinesterase, Meßzeiten ≥ 10 Minuten	Änderung des pH-Wertes mit gelöster oder immobilisierter Urease, Meßzeiten ≥10 Minuten	photometrischer Test mit gelöster Aldehyddehydrogenase, Direktmessung nach 30 Minuten Inkubationszeit
Wirkmechanismus	1	2	3
1	$\text{Acetyl(thio)cholin} + H_2O \xrightarrow{\text{AChE}} \text{(Thio)Cholin} + \text{Hac}$ ↑ Schadstoff (Organophosphat- und Carbamatpestizide)		
2	$\text{Harnstoff} + H_2O \xrightarrow{\text{AChE}} 2\,NH_3 + CO$ ↑ Schadstoff (Schwermetalle, Pestizide)		
3	$\text{Acetaldehyd} + NAD \xrightarrow{\text{AChE}} NADH + \text{Hac}$ ↑ Schadstoff (Zineb, Maneb, Thiram)		

Zum Screening von Organphosphat- und Carbamat-Pestiziden in Wasser wurde bereits Anfang der siebziger Jahre ein Test auf der Basis der Acetylcholinesterase (AChE)-Hemmung beschrieben (siehe auch Tabelle 2). Die Hemmreaktion beruht auf einer Phosphorylierung bzw. Carbamoylierung der Aminosäure Serin im aktiven Zentrum des Enzyms AChE. Die Substratreaktion enthält die enzymatische Hydrolyse von Acetylcholin zu Essigsäure und Cholin und kann z. B. über die Messung der zeitlichen Veränderungen des pH-Wertes kontrolliert werden.

Solche Enzymhemmtests können im batch-Modus oder im flow-Modus erfolgen. Besonders im Hinblick auf eine streng kontrollierte und weitgehend automatisierte Durchführung solcher Tests setzen sich Fließverfahren immer stärker durch. In solche Verfahren sind computergesteuert die notwendigen Kontrollmessungen (unkontaminierte Probe), die Schadstoffanreicherungs- und Spülschritte sowie die Bestimmung des Desaktivierungsgrades von Enzymen durch Substratinjektion ebenso integriert wie die Möglichkeit der Signalbearbeitung und der statistischen Kontrolle.

Enzymtests unter Fließbedingungen werden unter Nutzung von Enzymreaktoren und verstärkt zukunftorientiert von Biosensoren durchgeführt.

Von **Biosensoren** spricht man, wenn zum Analytnachweis oder zur Analytbestimmung biologische Prinzipien angewendet werden. Sie beruhen auf der direkten Kopplung biologisch aktiver Systeme (Rezeptoren) wie Enzyme, Antikörper, Zellkulturen und Mikroorganismen mit Signalwandlern (Transducern). Die Rezeptoren bewirken die spezifische Erkennung und Umwandlung von Analytmolekülen, die Transducer erzeugen aus einem chemischen oder physikalischen Signal das elektrische Ausgangssignal des Sensors. Abbildung 4 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Biosensors.

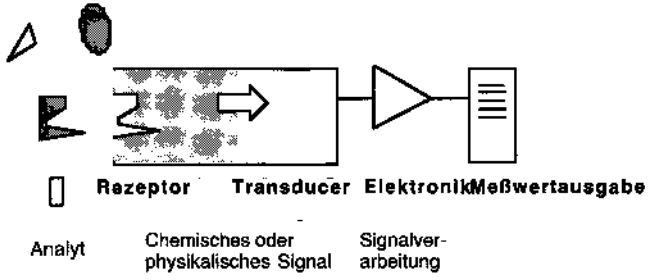


Abbildung 4: Aufbau von Biosensoren

Der Transducer liefert das konzentrationsproportionale Signal, das computerkompatibel gestaltet werden kann. Einen Überblick über die angewendeten Detektionsmethoden beim Einsatz von Biosensoren zeigt Abbildung 5.

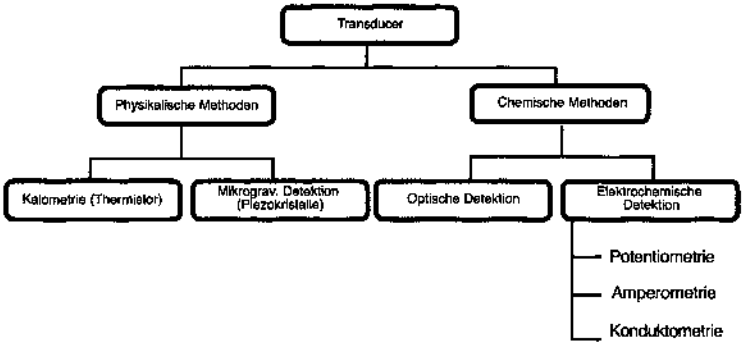


Abbildung 5: Detektionsprinzipien bei der Verwendung von Biosensoren

Biosensoren verbinden die Sensitivität eines physikalisch-chemischen Meßprinzips mit der Selektivität eines biochemischen Systems. Damit können z. B. speziell in der Trinkwasserkontrolle pestizidkontaminierte Proben durch Sreeningverfahren erkannt werden, bevor sie einer aufwendigen Analytik unterzogen werden. Die Stellung solcher Screeningverfahren bei der Analytik von Pflanzenschutzmitteln unter Anwendung von Pestizidbiosensoren, die auf Enzymhemmreaktionen beruhen, zeigt Abbildung 6.

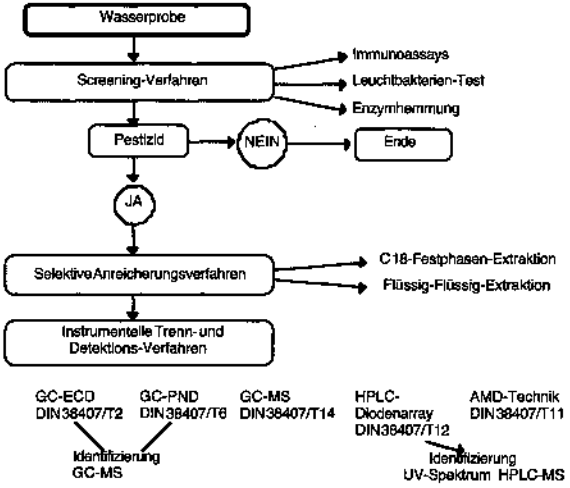


Abbildung 6: Stellung von Screening-Tests in der Pestizidanalytik

Präparation von Biosensoren, genutzt für Enzymhemmtests [7]

Der erste Entwicklungsschritt besteht in der Immobilisierung der Enzyme auf dem Transducer-Element durch:

- kovalente Bindung der Enzyme an eine derivatisierte wasserunlösliche Matrix des Transducers
- Adsorption der Enzyme an der wasserunlöslichen Matrix auf dem Transducer
- Einfluß der Enzyme in wasserunlösliche Polymermatrizes

Es besteht auch die Möglichkeit, das bioaktive System getrennt zu präparieren (separate Membran) und anschließend auf dem Transducer aufzubringen. Nach der Immobilisierung der Biokomponente erfolgt die Kombination des Sensors mit weiteren Modulen (z. B. Referenzelektroden, Meßverstärker) zum Meßsystem.

Bestimmung von Pestizidspuren in Wasserproben

Pestizide spielen in der Landwirtschaft, im Forstwesen, im Vorratsschutz, im Haushalt sowie in der Human- und Veterinärhygiene zur Bekämpfung von Schadstofforganismen auch heute noch eine so große Rolle, daß sie aus unserem Kulturleben nicht wegzudenken sind. Ohne diese Mittel wären Ernährung und Gesundheit der ständig wachsenden Bevölkerung stark bedroht.

Auf dem EU-Markt sind über 100.000 Stoffe zugelassen, von denen ca. 1.000 industrielle Bedeutung haben und zugleich umweltgefährdend sind. Dazu gehören in hohem Maße auch die Pestizide. Der Begriff „Pestizide" schließt alle Stoffe ein, die gegen Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere angewendet werden.

Ihre Abbauwege (Metabolisierung) sind z. T. bekannt, und die zielgerichtete Ausbringung kann bei fachgerechter Durchführung kaum Gefahren für die Umwelt bringen. Aber der unsachgemäße Gebrauch, Havarien oder Gesetzesüberschreitungen erfordern ebenso große Aufmerksamkeit wie der unkontrollierte Übergang der Pestizide in angrenzende Umweltmedien oder die Anreicherung von Abbauprodukten.

Der Grenzwert für Pestizide im Trinkwasser wurde in der BRD auf 0,1 µg/l für die Einzelsubstanz und 0,5 µg/l für die Summe der Einzelsubstanzen festgelegt. Die Kontrolle dieser Grenzwerte stellt auch heute noch eine analytische Herausforderung dar, insbesondere auch wegen der großen Vielfalt von Pestizid-Substanzgruppen und der daraus resultierenden Einzelpestizide.

Die Nachweisvermögen der meisten analytischen Methoden haben ihre Grenzwerte weit über diesen Bereich. Deshalb sind (zeitaufwendige) Anreicherungsprozeduren notwendig, vorzugsweise und zunehmend die Festphasenextraktion (SPE). Kombiniert mit der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC), der Gaschromatographie (GC) und in neuerer Zeit auch mit der Kapillarzonenelektrophorese (KZE; dargestellt im nachfolgenden Teil) werden Pestizide in Wasserproben bestimmt.

Ringversuche haben deutlich gemacht, daß man mit relativen Standardabweichungen der Bestimmungen von über 50% rechnen muß. Für die geforderten Konzentrationsbereiche ist dies völlig normal und verdeutlicht die Problematik der Verwendung analytischer Daten (der extremen Spurenanalyse) zur Entscheidung von Grenzwertüberschreitungen. Eine flächendeckende Analytik von Wasser, Boden, Luft und Lebensmitteln bezüglich der Pestizide ist unumgänglich. Biotests und Summenparameterbestimmungen werden dafür zunehmend eingesetzt.

Die biologischen bzw. biochemischen Verfahren zeigen einen summarischen Effekt der Verbindung auf eine biologische Spezies und widerspiegeln damit den natürlichen Umstand, daß ökologische Systeme und Lebewesen auf alle Einflüsse summarisch reagieren und auch synergetische und antagonistische Effekte erfaßt werden können.

Eigene Arbeiten zur Bestimmung von Pestizidspuren in Wasserproben beschritten folgenden Weg: Nutzung von Halbleiterbauelementen (pH-sensitive Feldeffekttransistoren, ISFET) als Transducerelemente, Abscheidung von strukturierten Enzymmembranen auf dem Transducer mittels Photopolymerisation und Kombination zu einem computergesteuerten Durchflußsystem (FAV, Fließverfahren). Ein solches Fließsystem zur automatisierten Bestimmung von Pestiziden (dargestellt am Beispiel der Carbofuranbestimmung) mittels Enzyminhibition zeigt Abbildung 7.

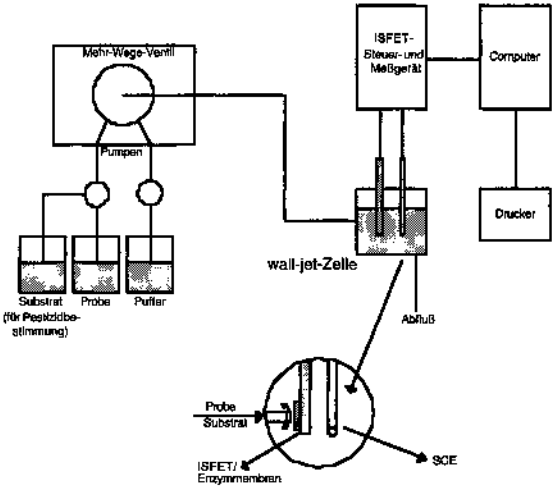


Abbildung 7: Einbindung einer Ureaseelektrode in ein Fließsystem zur Harnstoffbestimmung/Pestizidbestimmung

Wird der Sensor (Enzymmembran) in einer solchen Apparatur der Einwirkung von Carbofuran in einer Wasserprobe ausgesetzt, zeigt sich eine ausgeprägte Deaktivierung (wie Abbildung 8 zeigt), die quantifizierbar ist ($\Delta = A_0 - A$).

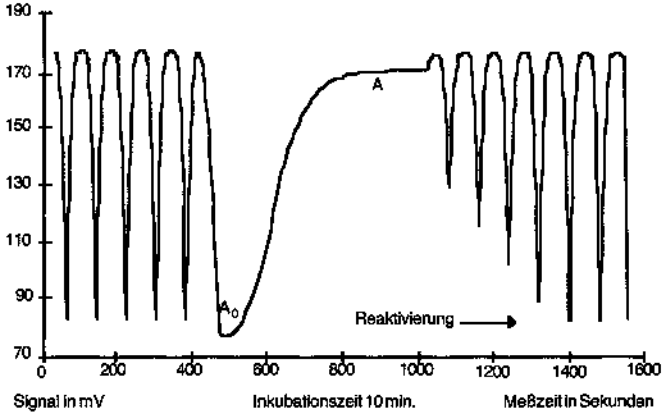


Abbildung 8: Hemmung eines Urease-Sensors mit 1µg/l Carbofuran

Interessant ist insbesondere, daß eine vollständige Reaktivierung durch ein starkes Nucleophil (TMB, substituiertes Dioxim) möglich ist. Damit sind auch unter Fließbedingungen Zykluswiederholungen durchführbar.

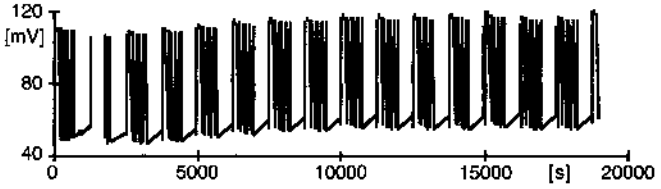


Abbildung 9: Dauereinsatz eines Sensors mit Hemmung durch 0,1 µg/l Carbofuran

Dargestellt in Abbildung 9 sind 14 Zyklen zur Carbofuranbestimmung in Wasser mit 0,1 µg/l innerhalb von sechs Stunden. Eine statistische Bewertung der Signale, dargestellt in Abbildung 10, zeigt die hohe Reproduzierbarkeit sowohl der Aktivitätsbestimmung als auch des Signals nach der Hemmung unter Langzeitbedingungen.

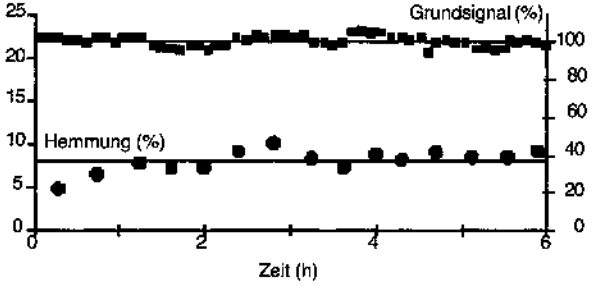


Abbildung 10: Statistische Auswirkung des Dauerexperiments mit Hemmung

Leider ließen sich die guten Resultate nicht auf die Bestimmung weiterer Pestizide übertragen. Damit war auch eine Nutzung als echte Summenparameterbestimmungsmethode nicht möglich.

Erfolgversprechende Ergebnisse wurden bei Hemmwirkungen unterschiedlicher Pestizide auf das Enzym Acetylcholinesterase (AChE) erhal-

ten, wobei AChE verschiedener Provenienz (Zitteraal, Pferd, Rind) in einem Sensor-Array-System unter Einbeziehung chemometrischer Auswertemethoden zur Anwendung kamen.

3. Bestimmung von Pestiziden in Wasserproben mittels Kapillarzonenelektrophorese

Während Enzym- und Immunoassays für Screening-Tests angewendet werden, dominieren gegenwärtig zur Trennung und Bestimmung von Pestiziden chromatographische Methoden (HPLC, GC).

Als eine leistungsfähige Alternative zu den chromatographischen Verfahren etabliert sich zunehmend die Elektrophorese. In Form der Kapillarzonenelektrophorese (KZE) steht eine Fließmethode zur Verfügung, die als echte Mikromethode (Probemenge im nl-Bereich), bei geringem Eluentenverbrauch und kurzen Trennzeiten ein noch nicht ausgeschöpftes Anwendungspotential aufweist. Applikationsbegrenzend ist vor allem die nicht ausreichende Konzentrationsempfindlichkeit bei Einsatz der vorherschenden optischen Detektionsmethode. Deshalb sind analytische Anwendungen der KZE auf z. B. Wasserproben zur Bestimmung von Pestiziden im geforderten Erfassungsbereich der Grenzwerte nur unter Einbeziehung leistungstarker Anreicherungstechniken möglich.

Die Kopplung der KZE mit der Massenspektrometrie und Elektronenspray sollte zukünftig eine nachweisstarke Detektionstechnik darstellen, um echte Spurenanalytik ohne aufwendige Anreicherungsschritte betreiben zu können.

Fließanalysenverfahren (FAV)

Den nach dem Fließprinzip arbeitenden Analysatoren ist gemeinsam, daß kontinuierlich eine Transportlösung durch das System gefördert und sequentiell Probe in eine Transportleitung eingeschleust wird. Das Probensegment wird am Durchflußdetektor vorbeigeführt und erzeugt ein konzentrationsproportionales Signal. Auf dem Weg von der Probeneinführung bis zum Detektor können chemische Reaktionen zwischen den Analyten und Reagenzien, die sich in der Transportlösung befinden oder an fixier-

ten Punkten in das System eingeführt werden, stattfinden. Zu den Systemen, die nach diesem Prinzip arbeiten, sind prinzipiell einzuordnen:

- die Flüssigkeitschromatographie, insbesondere als HPLC
- die kontinuierliche Durchflußsysteme mit Luftsegmentierung (CFA)
- die Fließinjektionssysteme (FIA)
- die Kapillarzonenelektrophorese (KZE) oder (CZE)

Gemeinsamkeiten und Besonderheiten der Methoden HPLC, CFA, FIA und KZE sind in Form von Fließschemata in Abbildung 11 ausgewiesen.

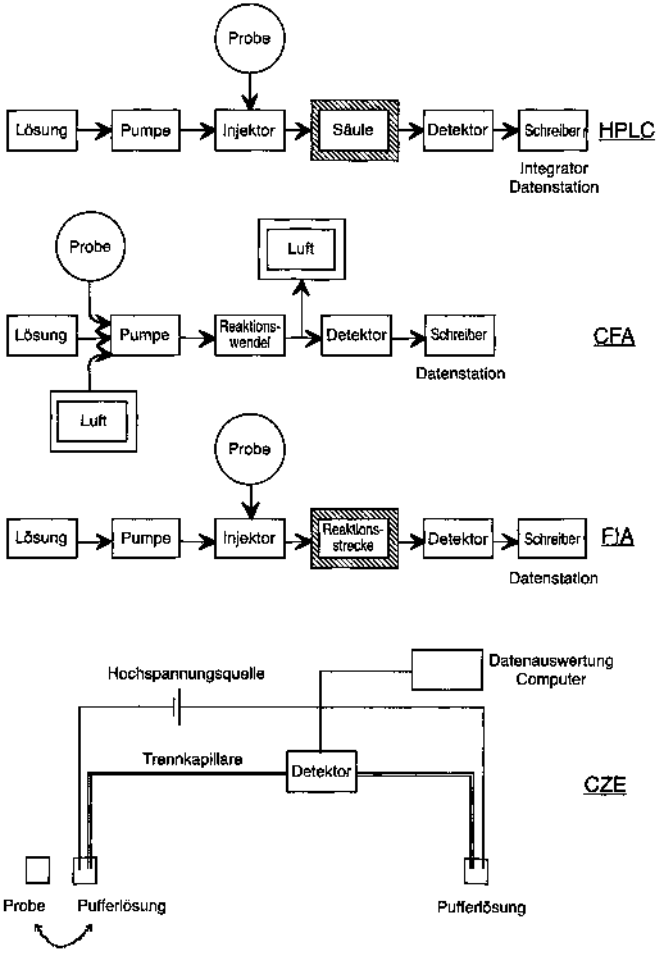


Abbildung 11: Fließschemata HPLC, CFA, FIA und CZE

FIA und CFA automatisieren naßchemische Bestimmungsmethoden und sind somit zur Bearbeitung großer Probenserien mit hoher Analysenfrequenz (bis ca. 100 Proben pro Stunde) geeignet.

Kapillarelektrophoretische Trennung und Bestimmung von Pestiziden

Der Begriff Kapillarelektrophorese umfaßt die Vielzahl elektrophoretischer Trenntechniken, die in engen Röhren durchgeführt werden. Die einfachste und gleichzeitig meistverwendete kapillarelektrophoretische Technik ist die Kapillarzonenelektrophorese. Bei der KZE erfolgt die Trennung geladener Probenmoleküle, die die mit Pufferlösung gefüllten Kapillaren ungehindert durchwandern, in verschiedene Probezonen aufgrund elektrophoretischer Mobilitätsunterschiede. Ungeladene Probemoleküle können mittels der Technik der Micellaren Elektrokinetischen Chromatographie (MEKC) getrennt werden. Diese 1984 von TERABE eingeführte Technik nutzt die Tatsache, das organische (neutrale) Moleküle durch Zugabe eines geeigneten Micellbildners (z. B. Tensid) zur Pufferlösung geladene Micellen bilden, die einer elektrophoretischen Trennung zugänglich sind. Durch die Zugabe von Tensiden zum Puffer bei einer Konzentration oberhalb der kritischen Micellkonzentration (CMC) liegt neben der wäßrigen Pufferphase eine weitere, pseudo-stationäre Micellphase vor. Am häufigsten wird SDS (Natrium-Dodecylsulfat) eingesetzt. Die SDC-Micellen tragen negative Ladung und wandern bei Anlegen eines elektrischen Feldes (siehe Abbildung 12).

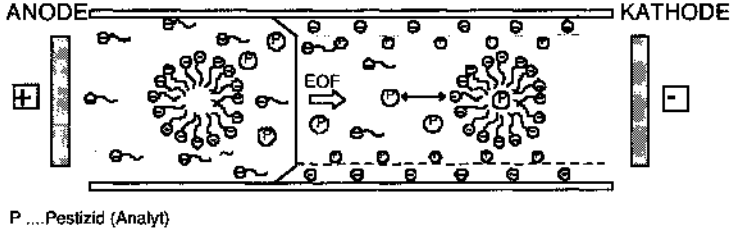
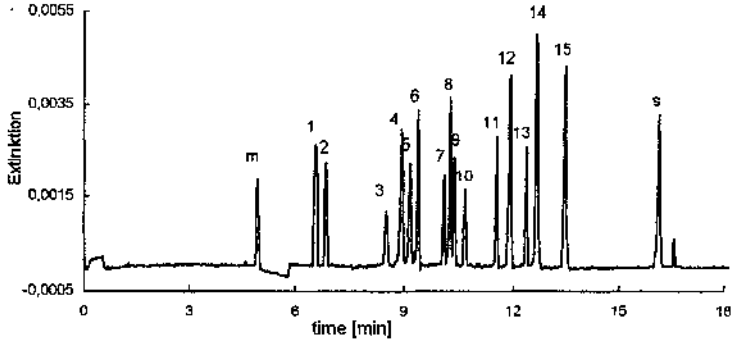


Abbildung 12: Trennmechanismus in der MEKC

Der Grad der Wechselwirkung der einzelnen Analytmoleküle mit SDS unterscheidet sich je nach der dem Molekül inhärenten Hydrophobie. Daraus resultiert für unterschiedliche Analytmoleküle (z. B. Pestizidmoleküle) eine unterschiedliche Aufenthaltsdauer in den Micellen sowie die Verteilung zwischen wäßriger Puffer- und pseudo-stationärer Phase.

Halten sich die Analytmoleküle im Puffer auf, werden sie mit dem elektrosmotischen Fluß (EOF) transportiert, halten sie sich in den Micellen auf, bewegen sie sich elektrophoretisch mit der Micelle. Die effektive Mobilität neutraler Proben (z. B. Pestizidmoleküle) ergibt sich aus der Summe beider Beiträge und ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

Eigene Arbeiten [8] schlossen Untersuchungen zur Auswahl der geeigneten Trennbedingungen (Zugspannung, Kapillardurchmesser, Pufferkonzentration und -zusammensetzung, Micellbildner ...) und nachfolgend zu anwendbaren Anreicherungsschritten ein.



Peakzuordnung:

1...2.4.D	5...Simazin	9...Atrazin	13...Parathionethyl
2...2.4.5.T	6...Propham	10...Diuron	14...Chlorphenvinphos
3...Propoxur	7...Monuron	11...Parathionmethyl	15...Propazin
4...Carbofuran	8...Desmetryn	12...Terbutylazin	

m ...Methanol (Marker für Migrationszeit des EOF)
s ...Sudan III (Marker für Migrationszeit der Micelle)

Abbildung 13: Pestizidbestimmung mittels KZE

Abbildung 13 zeigt eine Trennung von 15 Pestiziden (Carbamate, phosphororganische Verbindungen, Harnstoffe, Triazine, Phenoxycarbonsäuren).

Eine von den Normvorschriften (DIN) geforderte Identifizierung der getrennten Pestizide kann über die (gut reproduzierbaren) Migrationszeiten erfolgen. Diese Zuordnung ist im Sinne einer rechtlichen Verwertung (Grenzwertproblematik) nicht aussagekräftig genug. Zur eindeutigen Identifizierung ist eine weitere Methode erforderlich, die Strukturdaten liefert. Zusätzliche Informationen vermitteln die UV-Absorptionsspektren der Pestizide. Mit Hilfe eines fast-scanning-Detektors wurden deshalb die UV-Spektren direkt während der KZE-Analyse im Echtzeitmodus aufgenommen und mit Spektren aus der eigenen Bibliothek bzw. der Literatur verglichen.

Die quantitative Auswertung erbrachte berechnete Nachweisgrenzen für die ausgewählten Pestizide zwischen 100–500 µg/l bei Arbeitsbereichen von 250–2000 µg/l.

Für die Untersuchung von Realproben im gesetzlich geforderten unteren µg/l-Bereich ergibt sich die Forderung nach einer Probenaufkonzentrierung um den Faktor 1.000, besser 10.000. Als Anreicherungsmethode der Wahl erwies sich die Festphasenextraktion (SPE) unter Nutzung von ausgewählten speziellen RP-Phasen. Die berechneten Nachweisgrenzen nach SPE liegen dann bei 1 mg/l und sind damit für eine Real-Wasseranalytik immer noch nicht ausreichend.

Die Erhöhung der zur SPE eingesetzten Probenmenge von 250 ml auf 1000 ml oder mehr verbessert die Nachweisgrenzen aber gleichzeitig erhöht sich der Zeitaufwand drastisch (ca. 3–6 Stunden). Aus diesem Grund bietet sich die Kopplung der Festphasenextraktion mit einer zweiten Konzentrierungstechnik an. Dazu wurde die Anwendbarkeit der kapillarspezifischen Konzentrierung als „Sample Stacking" getestet. Die Konzentrierung der Analyten an der Phasengrenze Probe-Puffer infolge Feldstärkedifferenz wird über die Injektion „großer" Probevolumina (z. B. 100 ml) und Variation der Zugspannung realisiert. Es wird zusätzlich eine 30-fache Aufkonzentrierung erreicht. Dieser Konzentrierungsfaktor ermöglicht es, den Anreicherungsfaktor der SPE durch Reduzierung des Ausgangs-Probevolumens zu erniedrigen und damit den Zeitbedarf zu senken. Für das gesamte Analysenverfahren, bestehend aus einer Zwei-Stufen-Konzentrierung (z. B. 250-fache Anreicherung mittels SPE von 125 ml Probe und 30-fache Kapillarkonzentrierung) sowie MEKC-Trennung und Bestimmung, ist dann ein Zeitaufwand von nur 2 Stunden nötig. Die Nach-

weisgrenzen des Gesamtverfahrens wurden zwischen 0,01 µg/l (Propazin) und 0,08 µg/l (Diuran) bei relativen Standardabweichungen kleiner 30% bestimmt.

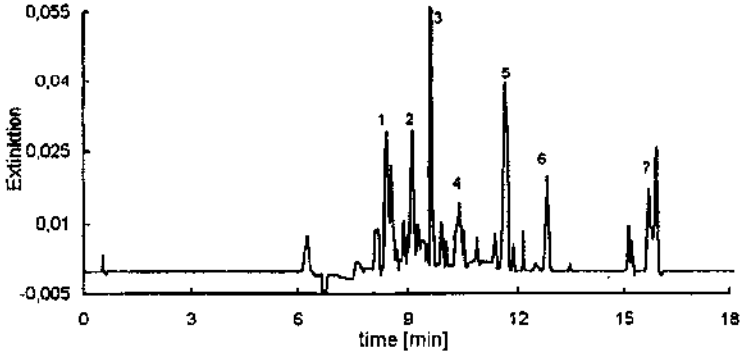


Abbildung 14: Elektropherogramm von Saale-Wasser

Die Methode wurde auf die Untersuchung von Fließgewässer-Proben angewendet. Abbildung 14 zeigt ein Elektropherogramm einer Saalewasser-Probe mit den identifizierten Peaks (fast-scanning-Detektor) 3...Atrazin, 5...Terbutylazin, 2...Triazin, 1,4,6 und 7...Phenole, 6...Nitrophenol. Die anderen Peaks konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine Quantifizierung ergab z.B. für Atrazin einen Gehalt von 1,4 ± 0,5 µg/l, für Terbutylazin von 0,8 ± 0,2 µg/l.

Damit steht mit der KZE eine weitere Möglichkeit zur Pestizidtrennung und -bestimmung zur Verfügung, die nach starker Anreicherung einen Beitrag zur schwierigen Pestizidproblematik leisten kann. Einen Durchbruchssprung der CE (KZE) in der analytischen Praxis kann man aber erst erwarten, wenn nachweisstärkere Detektionsprinzipien technisch realisiert werden.

4. Entwicklungstrend in der Umweltanalytik

Zukünftige Aufgaben und Entwicklungstrategien lassen sich wie folgt thesenhaft zusammenfassen:

- Spuren- und Elementspeziesanalytik anorganischer und organischer Verbindungen in umweltrelevanten Materialien (ausgewählt PAHS, PCBS, PCDD/ PCDF)
- Ausarbeitung optimierter Strategien zur Probenahme und Probenvorbereitung
- Früherkennung von Belastungstrends
  - screening tests
  - fingerprint-Analytik
  - Sensorik
  - Mustererkennung
  - Bioindikatoren
- Qualitätssicherung umweltanalytischer Daten (Ringversuch, Referenzmaterialien)
- Grenzwerte ⟶ justitiable analytische Bestimmbarkeit
- Umweltanalytik ⟷ Umweltchemie
  - Akkumulation
  - Metabolisierung
  - Abbau

Abstract

The study of our environment includes a very broad range of subjects (nonliving media, living compartments and other). The task of environmental analysis consists of the qualitative and quantitative determination of contaminants in the environment and the detection of anthropogenicaly induced global, regional, or even local changes in the concentration of natural substances. In practice very often environmental problems are connected with problems of trace or ultratrace analysis. Such analysis requires a high degree of accuracy and precision.

Modern trace analysis uses instrumental direct methods or chemical-

analytical compound methods (hybride techniques). Modern developments in the field of environmental analysis are demonstrated:

- use of enzyme membranes (in biosensors) incorporated urease or acetylcholinesterase for the determination of pesticides (inhibition effect)
- pesticide analysis by micellar electrokinetic capillary chromatography (MEKC)

At the end of the lecture strategies, tasks and developments in the field of environmetal analytical chemistry for the future are given.

Literatur

[1] H. Hein, W. Kunze, Umweltanalytik, VCH, Weinheim 1994

[2] H. Müller, H. Zwanziger, J. Flachowsky, Trace Analysis, pp. 95–110, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 5, Weinheim 1994

[3] G. Schwedt, Mobile Umweltanalytik, Vogel Verlag, Würzburg 1995

[4] G. Schwedt, Elementspeziesanalytik, Chemie in unserer Zeit 31 (1997) 183–189

[5] L. Dunemann, J. Begerow, Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik, VCH, Weinheim 1995

[6] Senatskommission für Wasserforschung der DFG, Gewässergütekriterien, VCH, Weinheim 1996

[7] H. Müller, A.Zürn, Pestizidanalytik in Wasserproben, Teil 1: Biologische und biochemische Tests
Teil 2: Biosensoren für Enzymhemmtests, CLB Chemie in Labor und Biotechnik 45 (1994) 298–302; 45 (1994) 350–353

[8] H. Süße, H. Müller, Pesticide analysis by micellar electrokinetic capillary chromatography J. of Chromatography A 730 (1996) 337–343

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[1] 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*[2] 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 qualitiv 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[3] 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[4] rückte die schädliche Wirkung von Stoffen auf die Umwelt in das menschliche Interesse.

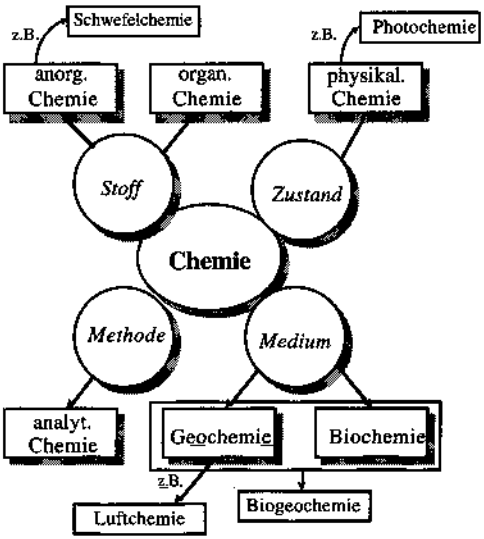


Bild 1: Einteilung der Wissenschaftsdisziplin Chemie

Als eine der ersten wissenschaftlich begründeten Ursache-Wirkungs-Beziehungen dürfte der Einfluß von Rauch auf Wälder genannt werden (Stöckhardt, 1871)[5]. 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", „Saures 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 Abschnit 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*[6] 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[7], wie z. B. Luftchemie, wesentlich zweckmäßiger erscheinen lassen. Hutzinger kann daher die Umweltchemie[8] 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*[9] (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*[10], 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).

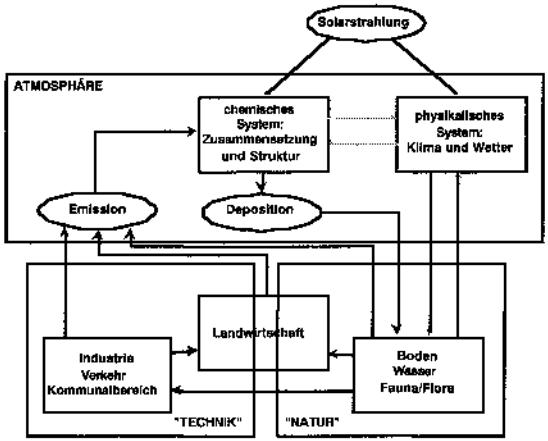


Bild 2: Der anthropogenen überprägte biogeochemische Stoffkreislauf

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[11]. Wenn neuerdings[12] 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*[13] 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 Multikomponentensystem 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 – µm und Konzentrationen 100–5000 Partikeln cm^{-3} bzw. 10–100 µg 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} g m^{-3} Luft, die Größe um 10 µm Durchmesser und die Anzahl beträgt einige Hundert Tropfen pro 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 ≥ 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 Stoffffluß 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).

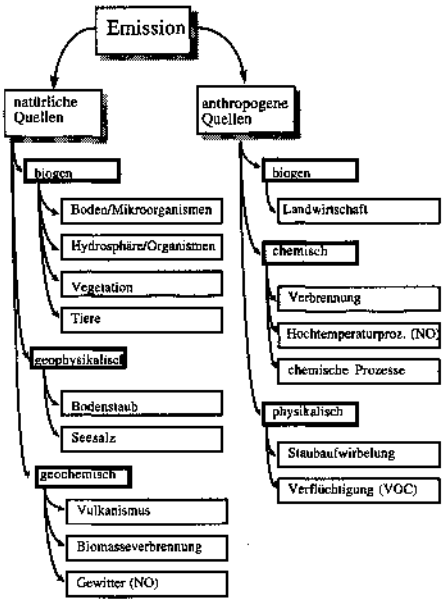


Bild 3: Emissionen und Quellen atmosphärischer Spurenstoffe

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 Zusammenstztung 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[14]. 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 Mechanimus der chemischen Reaktionen beschrieben, der „eigentlichen" Luftchemie (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986, Barker 1995). Die *Ablagerung* der Spurenstoffe (von Edukten und Reaktionsprodukten) stellt den Austrag 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).

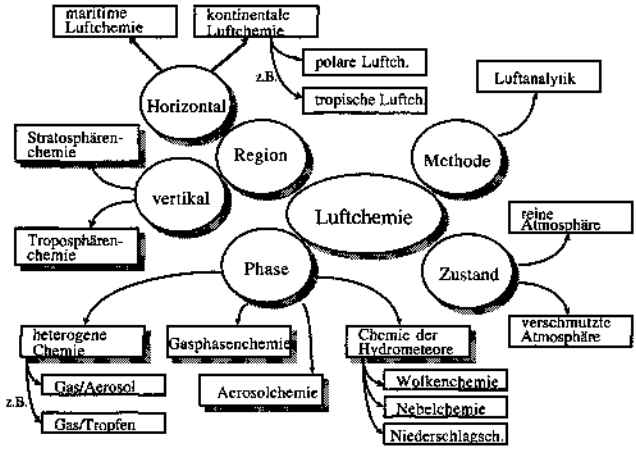


Bild 4: Einteilung der Luftchemie

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. Raktionen 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[15] 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 dazugehörende 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 Meterologie, 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.

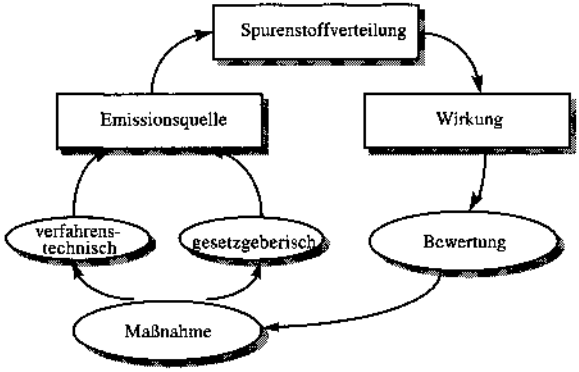


Bild 5: Luftreinhaltung als Regelkreislauf

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. Klimaantrieb) 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, wenngleich 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.

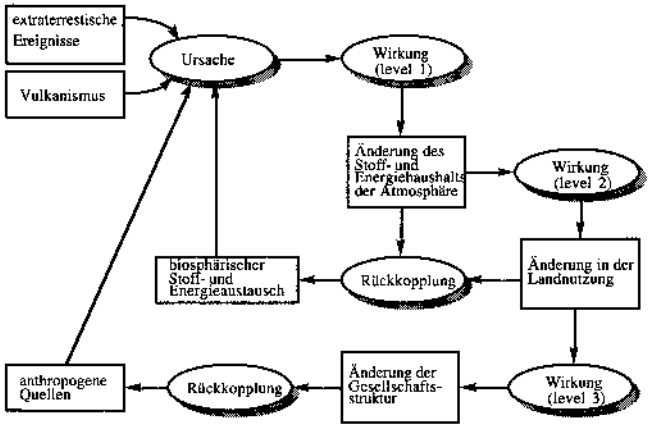


Bild 6: Ursache-Wirkung-Kette und Rückkopplung auf die Atmosphäre

Ein großes methodisches Problem liegt in der Übertragbarkeit von kinetischen und mechanistischen Laborergebnissen auf die Atmosphäre. Es sind daher noch größere Reaktoren[16] entstanden, um atmosphärische Verhältnisse immer besser simulieren können. Allerdings werden sich m. E. nie die für den chemischen Umsatz in einem atmosphärischen Raumelement entscheidenen 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 Luftreinhaltung 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)[17]; 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_2 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_3) und einer eventuellen Alkalisierung
- Treibhausgase (CO_2, CH_4, N_2O, O_3 u. a.) werden zunehmend primär emittiert bzw. auch sekundär gebildet (CO_2, O_3) und führen zweifellos zu einer Erwärmung der Atmosphäre; das Problem liegt in der technologisch bedingten Nichtvermeidbarkeit der CO_2-Bildung bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe und deren Veredlungsprodukte sowie in der biogen bedingten Emission von CH_4 und N_2O 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_2-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 kurzwelliger 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-

rameter 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, Leaitch 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.

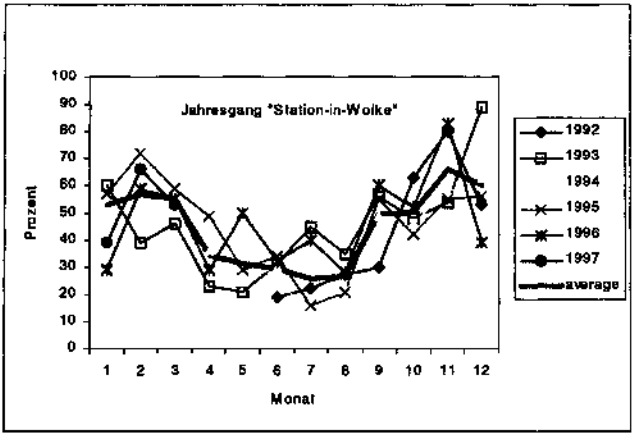


Bild 7: Jahresgang des Auftretens von Wolken auf dem Brocken (Signal „Station-in-Wolke")

Die jährlichen Mittel des Flüssigwassergehaltes und die Häufigkeitsverteilung der LWC-Klassen zeigen am Brocken nur eine geringe Variation (in 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 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 %):

Cumulus	8,1	*Stratocumulus*	37,9
Cumulonimbus	2,1	*stratus neb*	8,6
Sc/Cu	31,6	*stratus fractus*	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 mg m^{-3} und Gesamtionengehalt (TIC) in 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 Wolkenbasis [m]	LWC konvektiv	LWC stratiform	TIC konvektiv	TIC 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 μeql^{-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.

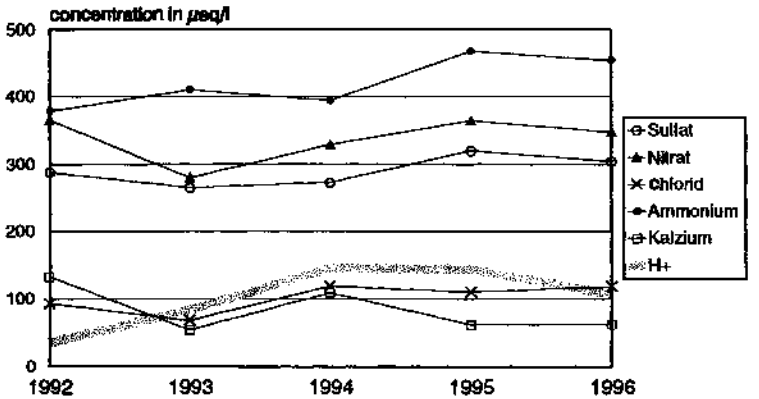


Bild 8: Trend von Ionenkonzentrationen (Jahresmittelwerte) im Wolkenwasser an der Brocken-Station

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 ± 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 (pH > 5) seit 1992 abnimmt, wohingegen die Anzahl saurerer Ereignisse (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% (± 32%) zu pH < 3,5, 72,7% (± 3%) zu pH 3,5–5,5 und 16,1% (± 30%) zu pH > 5,5. Mehr als Tendenz denn als

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

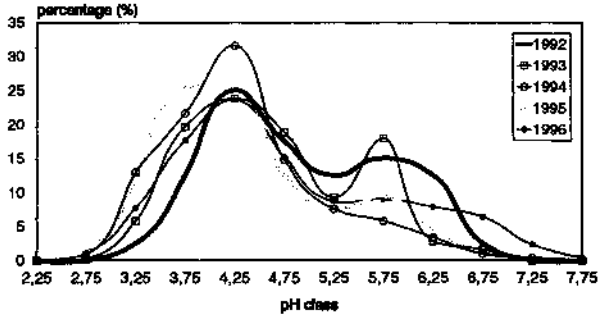


Bild 9: Häufigkeitsverteilung des pH im Wolkenwasser an der Brocken-Station

Tab. 3: Wolkenwasserzusammensetzung für verschiedenen pH-Klassen (Jahresmittel) in µeq l^{-1}, LWC in mg m^{-3}, a-b = $[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] - [NH_4^+] - [Ca^{2+}]$

pH/	< 3,5			3,5-5,5			> 5,5		
Param.	1993	1994	1995	1993	1994	1995	1993	1994	1995
SO_4^{2-}	883	617	784	233	198	235	203	363	301
NO_3^-	888	927	1050	250	211	252	213	384	275
NH_4^+	988	1096	1044	354	257	352	436	457	501
Ca^{2+}	175	169	119	47	68	44	46	323	97
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 pH < 3,5 und 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 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 Spurenkomponenten aus der Troposphäre. Darüber hinaus beeinflussen sie die Strahlung und Photolyseraten. Die Verweilzeit von Ozon in der Troposhäre 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 NO_2-Einflusses ausgeschlossen. Die am Brocken registrierte interstitielle 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 (Einzelereignisse 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 mg/m³) 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)
Cl^-	67	67	85	71
NO_3^-	643	482	218	131
SO_4^{2-}	462	453	205	131
Na^+	70	59	91	62
NH_4^+	652	680	239	199
Ca^{2+}	242	87	61	26
Mg^{2+}	47	32	21	19
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 Wolkenereignisse (in h)	Ozonkonzentration (in ppb) vor/nach dem Ereignis	während des Ereignisses	Anteil der Zeit des Transportes in Wolken während der zwei Tage vor Erreichen des Brockens
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 schlußfolgern, 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 Wolkenspurenstoffen 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 Wolkenschicht 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 Hintergrund-Konzentration von Ozon (nicht die interstitielle Konzentration) ist bei Ereignissen mit Ozonrückgang mit 45 ± 9 ppb signifikant höher als für Ereignisse der Klasse II (29 ± 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 ± 8 ppb sehr ähnlich dem Wert der Hintergrund-konzentration des Ozons der Klasse II (29 ± 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).

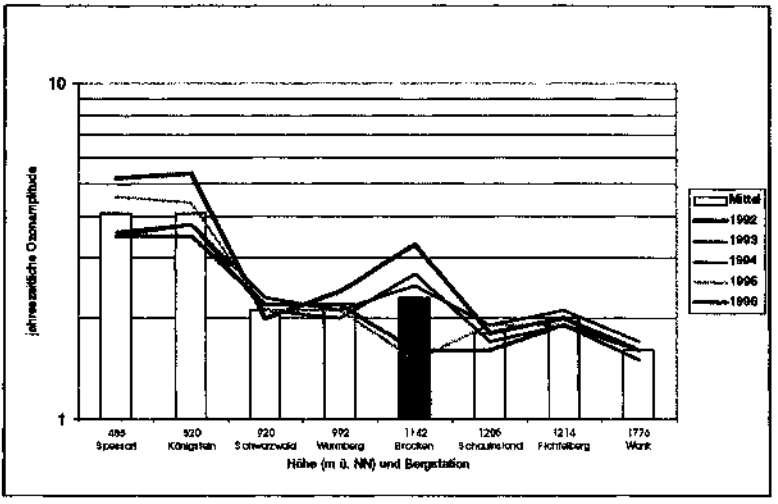


Bild 10: Abhängigkeit der jahreszeitlichen Ozonamplitude von der Höhe über NN für die Jahre 1992 bis 1996

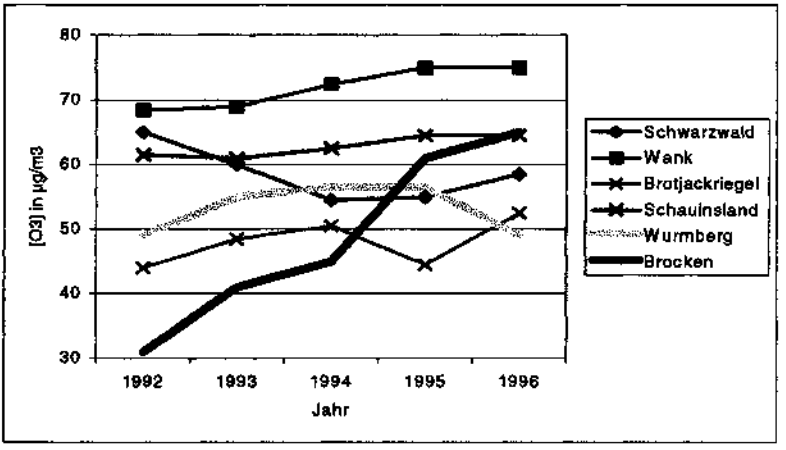


Bild 11: Trend des Winter-Ozon-Minimums an verschiedenen deutschen Bergstationen

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 troposhärischen 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 smoake of London dissipated. Together with some remedies humbly proposed to his sacred Majestie and to the Parliament now assembled."

5 Als ältestes ohne zeitliche Lücken bestehendes chemisches Institut in Deutschland gilt das Institut für Planzen- 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 Überschreitens disziplinärer Grenzen vielleicht folgt (wir sehen diesen Trend im sog. fachübergreifenden Studium) so plädiere ich immmer 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" (Bliefert, 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 *disziplinliert* 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 verschiedenenen *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 Bemerkenswerterweise 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. Ehhalt) und das *Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre* (D. Kley) zu nennen. Als Begründer der Meteorologie („Auseinandersetzung 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 Meterologie, 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 unernst 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

klingt (übrigens wäre der Term – hätte er nicht den bekannten Mißbrauch erlitten – *Luftschutz* wesentlich besser als Luftreinhaltung, 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* (konkreter: 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) *Luftreinhaltung*, 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: Ist 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 drey 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, Stuttgardt

Leaitch, 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 HHI*. Aus Arb. Plenum Kl. AdW DDR, Berlin 13, 8:16–30

Möller, D. und G. Mauersberger (1992) *Cloud chemistry effects on tropospheric photoxidants in polluted atmosphere*. J. Atmos. Chem. 14, 153–165

Möller, D., K. Acker, und W. Wieprecht (1994) *Cloud chemistry at the Brocken in the Harz mountains, Germany*. EUROTRAC Newsletter 12, 24–29

Möller, D., K. Acker und W. Wieprecht (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. Wieprecht 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: Atrmospheric 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 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

Hendrik Emons

Umweltanalytik und Umweltbeobachtung – Quo vadis?

Abstract

At present environmental observation as well as environmental analysis are facing considerable strategic and methodical changes. A main reason consists in the increasing number of anthropogenic pollutants which cannot be controlled by local or large-scale monitoring programs. Therefore, another approach of environmental research and documentation, so-called Environmental Specimen Banking (ESB), is of increasing importance. Chances and challenges of such a tool are presented based on experiences of the German ESB program. Moreover, aspects of developing total analytical processes for the chemical characterization of complex environmental samples, mainly bioindicators, are discussed. Finally, future trends of environmental observation and analysis are summarized.

Obwohl eigentlich die Untersuchung der Umwelt durch den Menschen so alt ist wie die Menschheitsgeschichte selbst und sich auch Naturwissenschaftler seit Hunderten von Jahren mit Einzelaspekten des heute als Umweltforschung bezeichneten Gebietes beschäftigen, gelangte die Notwendigkeit einer gezielten und disziplinär breit angelegten Umweltforschung erst in den 70er und insbesondere in den 80er Jahren unseres Jahrhunderts ins öffentliche Bewußtsein. Dabei stand und steht neben der Erarbeitung der wissenschaftlichen und technischen Grundlagen von Umweltzustandsdiagnosen die Umweltsanierung und zunehmend der vorbeugende Umweltschutz im Mittelpunkt. Im folgenden möchte ich insbesondere aus der Sicht des interdisziplinär orientierten Chemikers auf einige moderne Aspekte der Umweltbeobachtung und der damit eng verbundenen chemisch-analytischen Problemstellungen eingehen. Dies stellt auch besonders in letzter Zeit wieder einen Gegenstand intensiver konzeptio-

neller Diskussionen und kritischer Auseinandersetzungen, auch im internationalen Maßstab, dar.

Problemstellung

Gegenwärtig sind etwa 16 Millionen chemische Verbindungen bekannt und davon werden durch menschliche Aktivitäten ca. 100.000 verschiedene Stoffe in die Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre oder Biosphäre transferiert. Angesichts dieser stofflichen Breite, die sich ja noch durch entsprechende Folgereaktionen erheblich erweitert, ist von vornherein klar, daß sich die von Galileo Galilei Anfang des 17. Jahrhunderts aufgestellte Forderung „Messe alles, und das nicht Meßbare mache meßbar" von der Umweltbeobachtung („monitoring") weder gegenwärtig noch in absehbarer Zukunft realisieren läßt. Eine Auswahl von in der Umwelt zu erfassenden und zu überwachenden Stoffen sollte neben dem Entwicklungsstand der Umweltanalytik zunehmend auf Kenntnissen zur ökologischen Relevanz der Verbindungen beruhen. Diese erscheinen jedoch trotz aller bisherigen Anstrengungen noch recht rudimentär.

Deshalb gewinnt für die moderne Umweltbeobachtung neben der Weiterentwicklung von Monitoringkonzepten und -methoden eine zweite Strategie an Bedeutung, die sogenannten Umweltprobenbanken (UPB). Diese wurden und werden in verschiedenen Ländern aufgebaut nachdem man erkannte, daß sich der Zustand unserer Umwelt besonders durch die steigende Zahl von anthropogenen Stoffen und ihren Folgeprodukten nicht allein durch noch so aufwendige Monitoringaktivitäten beschreiben und dokumentieren läßt [1]. Trotz aller Besonderheiten in den verschiedenen nationalen Programmen (z. B. in Schweden, Finnland, USA, Canada, Deutschland) besteht die gemeinsame Umweltprobenbank-Strategie in der systematischen stofflichen Umweltzustandsdokumentation mit Hilfe definiert genommener und gelagerter Umweltproben, deren chemische Originalzusammensetzung weitgehend erhalten bleiben soll. Diese „Banking"-Aktivitäten ermöglichen eine retrospektive Analytik in Bezug auf Stoffe, die zum Zeitpunkt der Probenahme noch nicht bekannt waren bzw. ökologisch nicht für bedeutsam gehalten wurden oder die nicht mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden konnten. Bei allen UPB-Pro-

grammen wird das Banking immer von Arbeiten zur aktuellen Umweltbeobachtung, d. h. von einem Monitoring begleitet, um Aussagen über Konzentrationstendenzen einiger Kontaminanten in ausgewählten Kompartimenten zu erhalten. Deshalb soll der Begriff „Umweltprobenbank" nachfolgend synonym sowohl für den Gesamtprozeß der Probengewinnung und -behandlung als auch für das Probenarchiv selbst verwendet werden.

Umweltprobenbank

In Deutschland wurde nach mehreren Vorstudien 1985 dauerhaft eine „Umweltprobenbank des Bundes" eingerichtet, die im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit angesiedelt ist und im Auftrag des Umweltbundesamtes in Form einer Bank für Human-Organproben an der Universität Münster sowie einer Bank für Umweltproben am Forschungszentrum Jülich [2] realisiert wird. Im Rahmen dieser Umweltprobenbank des Bundes werden repräsentative Umwelt- und Humanproben systematisch gesammelt, partiell aufbereitet und charakterisiert sowie einer Langzeitlagerung unter Bedingungen zugeführt, die chemische Zustandsänderungen mindestens für mehrere Jahrzehnte weitgehend ausschließen. An der Bank für Umweltproben arbeiten von Beginn an noch eine Reihe anderer Institutionen wie das Institut für Biogeographie der Universität des Saarlandes, das Institut für Ökologische Chemie der GSF Neuherberg und das Biochemische Institut für Umweltcarcinogene Großhansdorf, mit.

Als Probenahmegebiete für die Umweltprobenbank wurden die in Abb. 1 dargestellten marinen, limnischen und terrestrischen Ökosysteme Deutschlands ausgewählt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um nicht besonders kontaminationsexponierte Gebiete bzw. Gebietsausschnitte, so daß die dort genommenen Proben für diesen mitteleuropäischen Raum typische großräumigere Umweltzustände bzw. -belastungen und nicht lokale Emissionen aus definierten Punktquellen widerspiegeln.

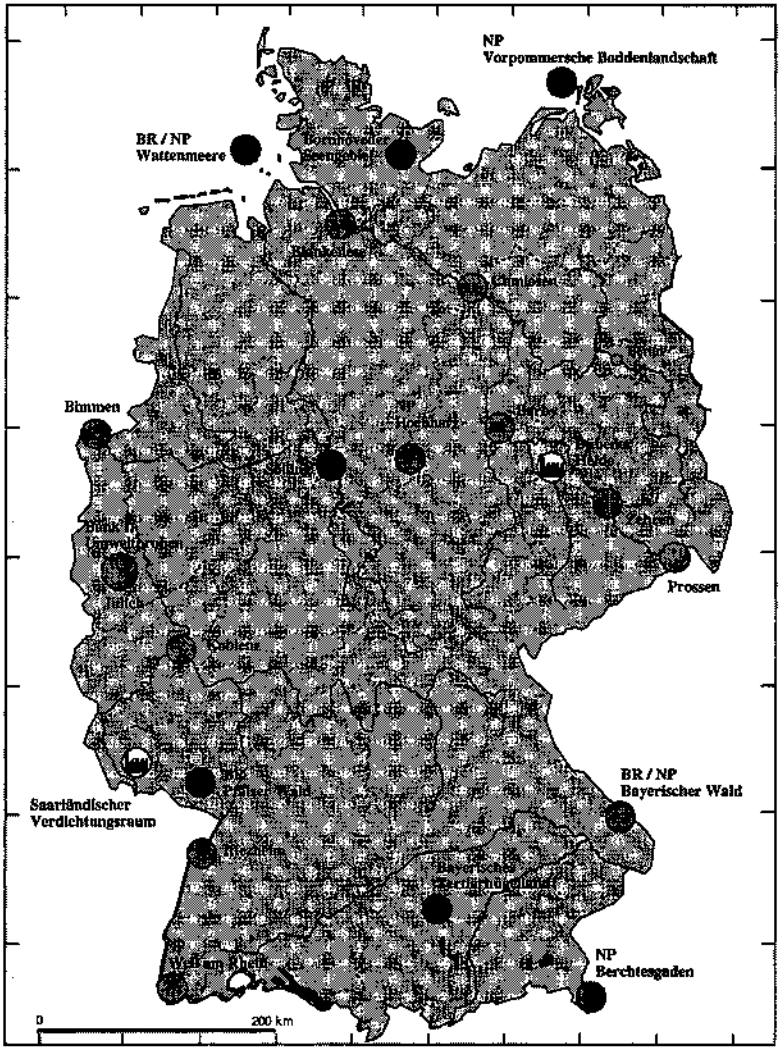


Abb. 1: Für die Umweltprobenbank ausgewählte Probenahmegebiete

Die Auswahl von Probenarten für die Umweltbeobachtung hängt selbstverständlich in starkem Maße von der Fragestellung ab. Obwohl immer noch häufig unter der Bezeichnung „Umweltproben" nur Luft-, Wasser-, Boden- oder Sedimentproben verstanden werden, erkannte man in den letzten Jahren auch in der Umweltforschung zunehmend die Bedeutung der Bioindikation bzw. des Biomonitorings. Dies resultiert aus dem zunehmenden Interesse an Informationen und Erkenntnissen über den Transfer von Umweltkontaminanten aus den Umgebungsmedien Luft, Wasser und Boden in die Biosphäre. Sowohl die Mechanismen als auch die für quantitative Abschätzungen benötigten Beziehungen für den Stoffübergang durch Zellwände oder Biomembranen von Pflanzen bzw. Tieren sowie die Transfer- und Transformationspfade innerhalb biologischer Nahrungsketten bis hin zum Menschen sind noch weitgehend unbekannt. Deshalb bietet der Bioindikatoransatz eine attraktive und pragmatische Möglichkeit, Informationen über den Grad der Aufnahme von Umweltkontaminanten durch biologische Indikatororganismen zu erhalten. Er gestattet die Verfolgung von zeitlichen und räumlichen Unterschieden „bioverfügbarer" Stoffanteile, die zeitliche bzw. bei Tieren auch räumliche Integration von Stoffaufnahmen bei entsprechendem Probenahmedesign und dessen Standardisierung sowie bei einer „trophie-orientierten" Auswahl mehrstufiger Probenartensets Untersuchungen über Aufnahme, Verteilung, Transport und Verbleib von Kontaminaten in biologischen Hierarchien.

Deshalb wurden für die Bank für Umweltproben die in Tab. 1 zusammengestellten Probenarten ausgewählt. Davon werden im allgemeinen einmal im Jahr zu weitgehend naturbedingt definierten Zeitpunkten von bestimmten Probenahmeflächen nach Individuenanzahl repräsentative und in der Gesamtmasse ausreichende (i. a. 2,5 kg) Materialmengen gesammelt.

Tab. 1: Probenarten der Umweltprobenbank

marine Ökosysteme	limnische Ökosysteme	terrestrische Ökosysteme
Blasentang *Fucus vesiculosus*	Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* (Weichkörper)	Fichte/Kiefer *Picea abies/* *Pinus sylvestris* (einjährige Triebe)
Miesmuschel *Mytilus edulis* (Weichkörper)	Brassen *Abramis brama* (Muskulatur, Leber)	Pappel/Buche *Populus nigra 'Italica'/* *Fagus sylvatica* (Blätter)
Aalmutter *Zoarces viviparus* (Muskulatur, Leber)	Sediment	Regenwurm *Lumbricus terrestris* (entkotet)
Silbermöwe *Larus argentatus* (Ei)		Stadttaube *Columba livia f. domestica* (Ei)
		Boden

Analytischer Prozeß

Die Proben sollen eine Zustandsbeschreibung des jeweiligen Ökosystems hinsichtlich Auftreten, Verteilung und Verbleib potentieller Umweltschadstoffe ermöglichen. Diese Problemstellung bestimmt unter Berücksichtigung des langjährigen Charakters eines Umweltprobenbank-Programms natürlich nicht nur die Strategien und Konzepte der Probenahmen, sondern die des gesamten analytischen Prozesses (Abb. 2).

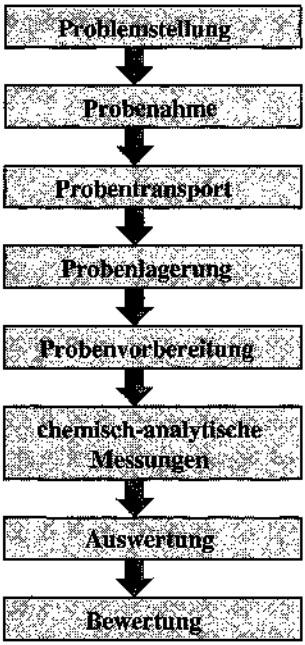


Abb. 2: Teilschritte analytischer Prozesse

Dieser Gesamtprozeß beinhaltet zwei UPB-Besonderheiten:

1. Es wird eine ununterbrochene Kryokette von der Probenahme vor Ort (durch sofortiges Tieffrieren der Proben in der Gasphase über flüssigem Stickstoff) über alle nachfolgenden Transport-, Aufarbeitungs- und Lagerungsprozeduren bis zur Langzeitlagerung realisiert. Dies dient der Konservierung des Originalzustandes von frischen Proben bei Temperaturen < -150 °C.
2. Nur ein geringer Teil des o. g. Probenmaterials wird für erste chemische Analysen genutzt, so daß im UPB-Lager eine größere Anzahl an Teilproben der jeweiligen Umweltmatrix als Frischpulver verbleibt und für spätere Untersuchungen zur Verfügung steht.

Insgesamt sind die einzelnen Arbeitsschritte in Standardarbeitsanweisungen festgehalten und inklusive der im Prozeßverlauf gewonnenen Daten systematisch in Datenbanken dokumentiert.

Bei der Probenaufarbeitung wird das tiefkalte Material zerkleinert, in einer Spezialmühle zu einem Pulver vermahlen, homogenisiert und aliquotiert [3]. Die so gewonnenen Homogenat-Teilproben der Umweltmatrices (Tab. 1) von den ausgewählten Probenahmeflächen in typischen Ökosystemen Deutschlands beinhalten in chemischer, d. h. stofflicher Form, die Umweltzustandsinformation des jeweiligen Zeitraumes. Die Überführung dieser Information in eine aus- und bewertbare Form erfordert natürlich deren Decodierung, d. h. chemische Analysen der Umweltproben. Da nicht alle in den UPB-Matrices enthaltenen Stoffe bestimmt werden können, muß unter wissenschaftlichen, umweltpolitischen und finanziellen Gesichtspunkten eine Analytauswahl getroffen werden. Eine gezielte Selektion der zu analysierenden Stoffe auf der Basis einer fun-

dierten Beurteilung ihre Umweltrelevanz ist auf dem gegenwärtigen Wissensstand kaum möglich. Selbst ihre human- bzw. ökotoxikologische Bedeutung eignet sich nur sehr bedingt als Auswahlkriterium, da einerseits erst relativ wenige abgesicherte Daten über diesbezügliche Wirkungsparameter vorliegen und andererseits bereits Theophrastus Bombastus von Hohenheim (Paracelsus) bekannt war, daß alle Stoffe negative physiologische Effekte ausüben können („*alle ding sind gifft / und nichts ohn gifft / Allein die dosis macht das ein ding kein gifft ist*"). Für eine partielle Erstcharakterisierung der UPB-Proben wurden nur einige Umweltkontaminanten aus den Gruppen „Schwermetalle", „Chlorkohlenwasserstoffe" (analysiert in Neuherberg) und „Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe" (analysiert in Großhansdorf) ausgewählt. Außerdem werden noch Organometallverbindungen, wie z. B. Methylquecksilber, und einige sogenannte „essentielle Elemente", wie Calcium, Magnesium, Phosphor und Schwefel, bestimmt.

Die chemische Analyse von Umweltprobenbank-Materialien erfolgt unter zwei Zielstellungen: Einerseits muß dadurch die Probenqualität hinsichtlich Homogenität der Stoffverteilung in den Teilproben des jeweiligen Homogenats sowie hinsichtlich der Langzeitstabilität ihrer chemischen Zusammensetzung abgesichert werden, andererseits tragen die gewonnenen Daten im Rahmen der ökologischen Umweltbeobachtung zur Informationsgewinnung über räumliche und zeitliche Veränderungen der Umweltsituation, d. h. zum Umweltmonitoring, bei. Anhand der untersuchten Stoffe aus o. g. Gruppen, die sich durch eine abgestufte Polarität, Flüchtigkeit und Persistenz auszeichnen, konnten bisher keine chemische Veränderungen der über Flüssigstickstoff langzeitgelagerten UPB-Proben festgestellt werden.

Für die Auswahl chemisch-analytischer Verfahren zur partiellen Charakterisierung von Umweltprobenbankmaterialien ist zu berücksichtigen, daß sich die zu bestimmenden Analyte in ihren Konzentrationsbereichen um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Dies demonstriert z. B. ein in Kieferntrieben gefundenes partielles Elementmuster (Abb. 3).

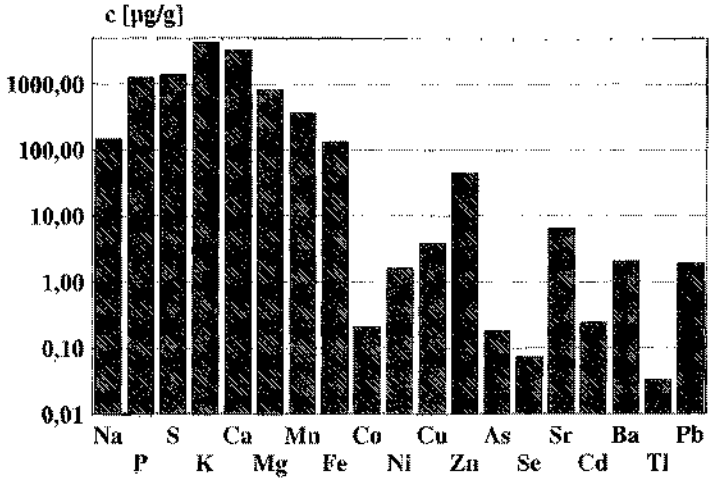


Abb. 3: Mittlere Elementgehalte in Kieferntrieben (bezogen auf Trockenmasse)

Die heute unter dem Begriff „chemische Analyse" im engeren Sinne verstandenen Teilschritte „analytische Probenvorbereitung" (Extraktion, Aufschluß o. ä.) und „instrumentelle Messung" müssen für derart komplexe Matrices wie die UPB-Proben in Abhängigkeit von den Fragestellungen sowie der vor- und nachgelagerten Teilschritte des Gesamtprozesses (Abb. 2) betrachtet werden. Für die Elementanalytik wurden die entsprechenden analytischen Verfahren problemorientiert unter dem Gesichtspunkt des Umweltprobenbank-Programms ausgewählt, modifiziert bzw. neu entwickelt [4]. Dies ist selbstverständlich ein niemals abgeschlossener Entwicklungsprozeß, der in Abhängigkeit von sich ändernden Fragestellungen, neuen ökologischen Erkenntnissen und der sich zeitlich ändernden Zusammensetzung der Umweltproben fortgeführt werden muß. Die gegenwärtig eingesetzten Bestimmungsmethoden basieren auf vier physikalisch-chemischen Grundprinzipien, abgeleitet von optischen, elektrochemischen, nuklearen und massenspektrometrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Elemente, und sind in Abb. 4 zusammengefaßt.

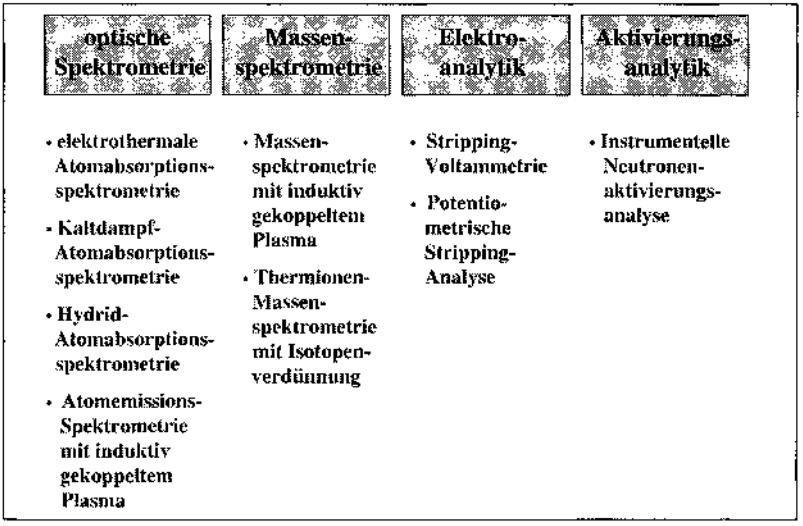


Abb. 4: In der UPB eingesetzte Bestimmungsmethoden zur Element-spurenanalyse

Die Entscheidung über jeweils einzusetzende Bestimmungsmethoden für einen bestimmten Analyten in einer vorgegebenen Matrix hängt sowohl von analytischen Güteparametern des analytischen Gesamtverfahrens, wie Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit, Selektivität, Richtigkeit und Präzision, aber auch von ökonomischen Parametern, wie den entsprechenden Analysenkosten sowie dem erreichbaren Probendurchsatz, ab.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Analysendaten hohen Qualitätsansprüchen genügen müssen. Umweltzustandsinformationen, die zur Versachlichung der Umweltdiskussion beitragen sollen, können nur unter Einbeziehung adäquater Qualitätssicherungsmaßnahmen erarbeitet werden. Bei der in den letzten Jahren stetig steigenden Flut an Daten über unsere Umwelt fand dies jedoch oft nicht genügend Beachtung, so daß es auch deshalb zu wissenschaftlich nicht fundierten Auseinandersetzungen und Schlußfolgerungen in der Umweltdiskussion kam und kommt. Die Umweltprobenbankarbeit erfolgt nach problemorientiert entwickelten Standardarbeitsanweisungen, die durch den darin festgelegten Dokumentationsumfang und die langjährig überprüften Verfahren ein hohes Maß an Langzeitkontinuität und Nachvollziehbarkeit für den Gesamtprozeß

gewährleisten sollen. In den analytischen Laboratorien wird ein breites Spektrum an laborinternen und -externen Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt. Dazu gehören regelmäßige Blindwertstudien, die Analyse von Kontroll- und Referenzmaterialien mit möglichst UPB-matrixähnlichen Zusammensetzungen sowie die Teilnahme an Ringversuchen und Zertifizierungskampagnen von Organisationen wie dem National Institute of Standards and Technology, dem Europäischen Standards, Measurement & Testing Program oder der International Atomic Energy Agency [5]. Als entscheidende Strategie zur Richtigkeitskontrolle der UPB-Analysendaten wurden systematisch intermethodische Vergleiche auf der Basis der in Abb. 4 dargestellten Bestimmungsmethoden entwickelt. So läßt sich z. B. die Spurenbestimmung von Blei in den biologischen Materialien nicht nur mit der elektrothermalen Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohr, sondern auch mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), der Thermionen-Massenspektrometrie mit Isotopenverdünnung, der Stripping-Voltammetrie und der potentiometrischen Stripping-Analyse durchführen, so daß systematische Fehler in den Analysendaten erkannt und korrigiert werden können.

Um den Einfluß der durch Naßdeposition in die Umwelt eingetragenen Schadstoffe abschätzen zu können, wurden auch jahrelang wöchentlich gesammelte Niederschlagsproben auf eine Reihe von Bestandteilen untersucht. Dabei erfolgten in den letzten Jahren [6] in Ergänzung zur elektrochemischen Bestimmung von Leitfähigkeit, pH-Wert sowie Cd^{2+}- und Pb^{2+}-Konzentrationen auch Analysen von Haupt- und Nebenbestandteilen der Niederschläge mittels Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion (für Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) sowie mittels ICP-MS (für Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Tl, Zn). Die zu analysierenden Konzentrationsbereiche lagen dabei von 10–100 µmol/l (z. B. für Cl^-, SO_4^-, Na^+) bis zu 10–100 pmol/l (z. B. für Tl).

Tendenzen

Bemerkenswert erscheint der mittlere pH-Wert des zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelten Niederschlags aus verschiedenen Ökosystemen Deutschlands, der ca. 4,3 beträgt. Eine Zeitreihe für die Änderung der

Naßdeposition von Blei zeigt Abb. 5. Die Niederschlagssammelstelle liegt in der Nähe einer Bleiverarbeitung. Die Pb-Depositionsabnahmen zwischen 1981 und 1985 lassen sich durch eine verbesserte Filtertechnologie bei dieser Emissionsquelle erklären. Zwischen Mitte der 80er und Mitte der 90er Jahre kam es zu einer weiteren Verringerung, die sich wohl insbesondere auf die flächendeckende Einführung unverbleiten Kraftstoffs für den Straßenverkehr zurückführen läßt.

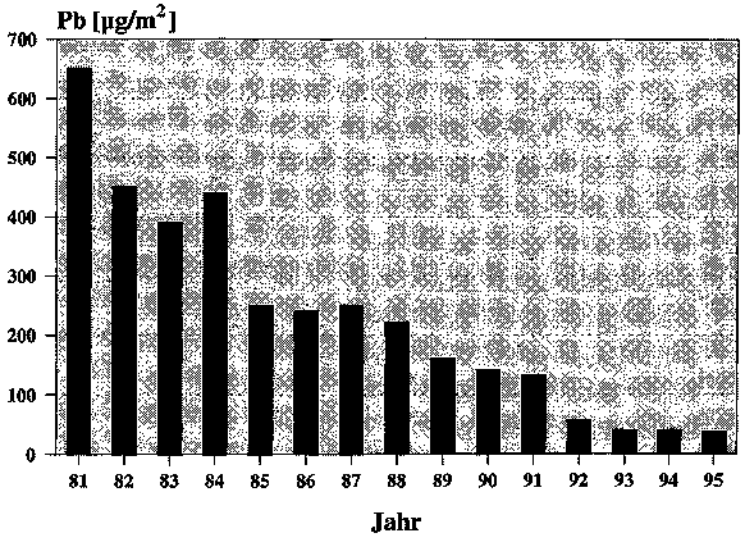


Abb. 5: Zeitreihe der gemittelten täglichen Naßdeposition von Blei an einer Meßstelle in Stolberg/Rhld.

Diese Veränderung der Depositionsmengen von Blei kann jedoch nicht nur im Niederschlag, sondern auch in einem für luftgetragene Schadstoffe geeigneten Bioindikator, wie den Fichtentrieben, nachgewiesen werden. So verringerte sich z. B. in Fichtentrieben aus einem Waldgebiet des Saarländischen Verdichtungsraumes im Zeitraum von 1985–1995 der Bleigehalt um ca. 60%. Auch für einige andere luftgetragene Schadstoffe deuten sich anhand der Langzeituntersuchungen Verbesserungen der Umweltsituation an. Dies belegen u. a. Abnahmen von Benzo[a]pyren in Konzentrationszeitreihen für Fichtentriebe aus dem Saarländischen Verdichtungsraum zwischen 1985 und 1995

sowie für Kieferntriebe aus der Dübener Heide zwischen 1991 und 1995 [7].

Die systematischen Untersuchungen zeigen selbstverständlich auch eventuelle gegenläufige Tendenzen auf. So verringerte sich zwar in Sediment- bzw. Brassenproben aus der Elbe der Gehalt an verschiedenen Schwermetallen zwischen 1991–1995, die Thallium-Konzentration in Brassenmuskulaturen von einer Probenahmestelle im Raum Dresden nahm jedoch im gleichen Zeitraum zu. Letztgenanntes konnte erst nach Entwicklung eines nachweisstarken und sehr präzisen Bestimmungsverfahrens für dieses Schwermetall in biologischen Matrices aufgedeckt werden [8]. Dies demonstriert auch beispielhaft die gegenseitige Befruchtung von Analytischer und Ökologischer Chemie.

Tiefgreifende Wandlungen vollziehen sich gegenwärtig in der Umweltanalytik von Metallen und Metalloiden. Die neue Qualität der Problemstellungen soll an zwei Beispielen aus Ergebnissen des Langzeitmonitorings im Rahmen der Umweltprobenbank illustriert werden.

Seit 1988 nimmt erfreulicherweise der Quecksilbergehalt in Silbermöweneiern von einer im Elbeästuar gelegenen Nordseeinsel signifikant ab. Demgegenüber deuten Langzeituntersuchungen von Blasentang, einer Braunalge, in einem Bereich der Deutschen Bucht (Nordsee) eine leichte Zunahme des Arsengehaltes in diesem Bioindikator an. Beide Befunde gestatten jedoch noch keine ökologisch bzw. toxikologisch relevante Trendaussage, denn sowohl Quecksilber als auch Arsen kommen in der Umwelt in verschiedenen Oxidationsstufen und Bindungsformen vor, die sich erheblich in ihren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften unterscheiden. Deshalb befindet sich seit kurzem die umweltorientierte „Elementanalytik" in einem konzeptionellen Umbruch und man orientiert sowohl bei der Methoden- und Verfahrensentwicklung als auch bei der Anwendung verstärkt auf die sogenannte „Speciation" [9]. Dabei werden neben der Bestimmung „chemischer Summenparameter" in Form der Elementgesamtgehalte quantitative Aussagen über Vorliegen und Verteilung definierter Verbindungsformen und Oxidationsstufen der Metalle und Metalloide getroffen. Dies beinhaltet beispielsweise für Quecksilber die Unterscheidung zwischen Hg^0 und Hg(II) sowie insbesondere die Bestimmung der Anteile metallorganischer Verbindungen, wie z. B. des Methylquecksilbers. Beim Arsen ist die Palette der bereits heute

bekannten ökologisch unterschiedlich relevanten Verbindungen noch wesentlich breiter, sie erstreckt sich von As(III) und As(V) über Monomethylarsonsäure und Tetramethylarsonium bis hin zu Arsenobetain, Arsenocholin und den Arsenozuckern. Da Stofftransport, -umwandlung, -verteilung und -verbleib, katalytische bzw. inhibitorische Wirkungen und Toxizität von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Metall- oder Metalloidspecies abhängen, setzen Umweltbewertungen Speciation-Informationen voraus.

Der gegenwärtig zu beobachtende Übergang von der Elementanalytik zur Speziesanalytik erfordert nicht nur Analysenverfahren mit niedrigeren Nachweisgrenzen, sondern insbesondere Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung instabilerer Komponenten in der zu charakterisierenden Originalprobe. Dazu werden z. Z. Kombinationen von sehr nachweisstarken Ultraspurentechniken, überwiegend Varianten der optischen Spektrometrie oder der Massenspektrometrie, mit Trennverfahren wie Gas- oder Flüssigkeitschromatographie entwickelt. Die Trennoperationen basieren dabei auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Spezies des interessierenden Elements, während die instrumentellen Bestimmungsmethoden i. a. eine Elementselektivität aufweisen. Alle Arbeitsschritte von der Probenahme bis zur Speziestrennung stellen erhebliche Anforderungen an die analytische Qualitätskontrolle unter dem Aspekt des Erhalts der Speziesinformation während den verschiedenen Teilschritten. So bleibt festzustellen, daß die Analyse von Metallspezies in Umweltproben völlig neue Herausforderungen an Konzept und Design des analytischen Gesamtprozesses von der Probenahme über die Probenaufarbeitung bis hin zur Trennung und Quantifizierung der interessierenden Analyte stellt. Dies reicht von der weiteren Aufklärung der physikalisch-chemischen Prozesse in Trennsäulen oder -kapillaren auf molekularer Ebene über Aspekte der Validierung von analytischen Verfahren, die Entwicklung und kommerzielle Bereitstellung geeigneter Standards, die Kombination von struktur- und konzentrationsanalytischen Methoden für den Ultraspurenbereich der interessierenden Analyte in Gegenwart realer Matrices bis hin zu Anforderungen an die Entwicklung und Optimierung von Analysengeräten, die geeignete Kopplungen von Probenvorbereitung, Trennung und Bestimmung enthalten müssen.

So konnte beispielsweise nach entsprechenden methodischen Entwick-

lungen [10] durch systematische Langzeituntersuchungen im Rahmen der Umweltprobenbank-Forschungen gezeigt werden, daß es zu einer signifikanten Erhöhung des relativen Anteils von Methylquecksilber in marinen Nahrungsketten kommt. Während im Seewasser außerordentlich wenig Quecksilber in Form von Methylquecksilber vorliegt, erhöht sich dieser Anteil in der Reihenfolge Wasser – Alge – Muschel bis hin zu Fischmuskulatur und Möwenei. In den beiden letztgenannten Probenarten kommen im allgemeinen 90–100 % des Quecksilbers als Methylquecksilber vor. Speciation-Untersuchungen zum Arsen zeigten, daß dieses Metalloid in Fischmuskulatur nicht nur als Arsenobetain, sondern auch in Form mehrerer anderer Spezies auftritt [11]. Nach der Entwicklung von leistungsfähigen Analysenverfahren zur Bestimmung von Zinnspezies in den o. g. Umweltmatrices [12] konnte auch gezeigt werden, daß die Verteilungsmuster der unterschiedlichen Methyl- und Butylzinnspezies auf den aquatischen Trophieebenen stark variieren. So fand sich z. B. das Tributylzinn mit relativ hohen Anteilen im Blasentang wieder [13].

Weitere Herausforderungen

Betrachtet man kritisch alle Teilschritte des analytischen Gesamtprozesses (Abb. 2), so hängt die Gewinnung belastbarer Informationen über aktuelle und frühere Umweltzustände auch erheblich von der problemangepaßten und wissenschaftlich fundierten Datenauswertung und -bewertung ab. Dies wurde insbesondere in den letzten Jahren während des systematischen Ausbaus eines Datenpools, der in hoher Qualität erarbeitete und umfangreich dokumentierte Werte der Umweltprobenbank-Aktivitäten enthält, deutlich. So stellt die Kenntnis der absoluten Menge bestimmter Stoffe in den zu charakterisierenden Umweltmatrices für die Auswertung nur einen Eingangsparameter dar und es ergibt sich die Frage nach einem der Problemstellung angemessenen Konzentrationsbezug. Für die Elementanalytik benutzte man jahrelang die Trockenmasse. Dies erscheint jedoch für den Vergleich von Biomatrices mit unterschiedlichen Wassergehalten bzw. bei Probenarten mit starken saisonalen Wachstumseinflüssen problematisch. Bei lipophilen Komponenten muß auch der variierende Fettgehalt der Probenmatrix berücksichtigt werden. Für die

Interpretation von Stoffgehalten in Bioindikatoren, die insbesondere zur Verfolgung luftgetragener Schadstoffe dienen, wäre auch eine Kenntnis der jeweils exponierten Oberfläche von Bedeutung. Schließlich müssen so ermittelte Konzentrationen, ob auf Trocken- oder Frischmasse, Volumen oder Oberfläche bezogen, mit Hintergrundwerten für die jeweiligen Ökosystemtypen und soweit wie möglich mit wissenschaftlich fundierten, d.h. wirkungsbezogenen Grenz- und Richtwerten verglichen werden. Versucht man das nicht nur für einige in den letzten Jahren besonders intensiv untersuchte Schadstoffe, wie z. B. die Dioxine [14], sondern für umfangreichere „chemische Stoffmuster" von Proben verschiedener Trophieebenen aus unterschiedlichen marinen, limnischen und terrestrischen Ökosystemen, so stößt man schnell an die gegenwärtigen Wissensgrenzen über typische Stoffkonzentrationen in wenig bzw. stärker belasteten Umweltproben. Da im Rahmen der Umweltprobenbank neben den Daten der chemischen Analysen auch eine Reihe „nichtchemischer" Informationen, wie z. B. geographische und biometrische Daten erfaßt werden, lassen sich in Erweiterung der deskriptiven Statistik zur analytischen Datenkontrolle und -beschreibung inklusive statistischer Prüfverfahren für Signifikanztests auch moderne mathematische Methoden der Mustererkennung anwenden. So kommen für die Auswertung von Konzentrationen einer Palette an Umweltkontaminanten in verschiedenen Probenarten, die zu definierten Zeiten von bestimmten Probenahmeflächen genommen wurden und zu denen sich u. a. biometrische Daten zuordnen lassen, zunehmend chemometrische Methoden [15], wie Cluster-, Diskriminanz- und Faktoranalysen, zum Einsatz [2]. Ein derartiger Pool an systematischen, über lange Zeiträume rückverfolgbaren und kritisch validierten Umweltdaten sollte sich zukünftig auch verstärkt für die Aufstellung, aber insbesondere auch für die Überprüfung von Modellen zur Beschreibung von Ökosystemzuständen und deren zeitlichen Änderungen eignen.

Ausblick

Obwohl sich die Umweltforschung noch in erheblichem Maße in einem Selbstfindungsprozeß und damit im Vergleich zu älteren, „etablierten" Wissenschaftsdisziplinen noch am Anfang ihrer Entwicklung befindet,

sollen hier auf der Basis der Erfahrungen o. g. UPB-Programms sowie chemisch-analytischer Entwicklungen der letzten Jahre einige Prognosen zum Thema „Umweltbeobachtung und Umweltanalytik" gewagt werden. Eine moderne und effiziente Umweltbeobachtung könnte nach dem in Abb. 6 dargestellten Prinzip konzipiert werden [16]. Dabei wäre der kontinuierlichen in-situ Überwachung von Luft und Gewässern mittels chemischer Sensoren sowie der regelmäßigen Erfassung geeigneter stofflicher und ökologischer Summenparameter von Pflanzenproben, evtl. auch von Tier- und Bodenproben, mittels Schnelltest vor Ort beim Eintritt von signifikanten Parameteränderungen

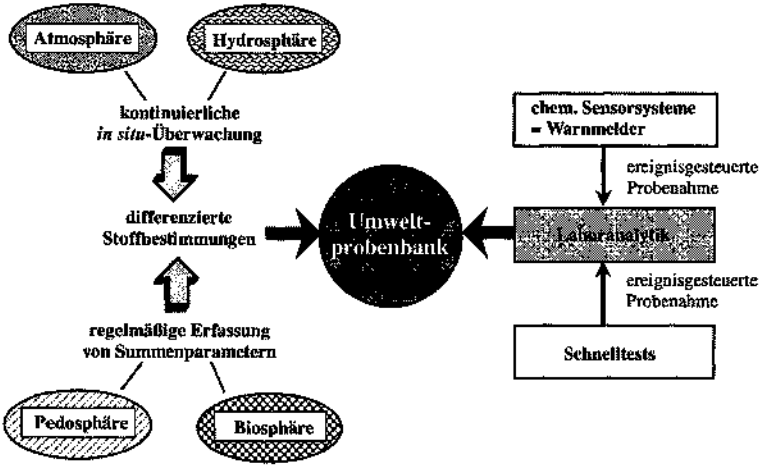


Abb. 6: Konzept einer ereignisgesteuerten Umweltbeobachtung

eine differenzierte Untersuchung ausgewählter Umweltindikatoren hinsichtlich eines entsprechend breit gefächerten Spektrums an Umweltkontaminanten mittels moderner Laboranalytik zur Seite gestellt. Umweltprobenbanken, d. h. die stoffliche Umweltzustandsdokumentation in festgelegtem zeitlichen Rhythmus, ergänzen diese partiellen Untersuchungen durch die Bereitstellung authentischen Umweltprobenmaterials für weitergehende Untersuchungen und retrospektive Analysen von Umweltszustandsindikatoren in Bezug auf bisher nicht erkannte Schadstoffe. Die Einrichtung eines entsprechenden überregionalen bzw. mög-

lichst internationalen Umweltbeobachtungssystems erfordert aber noch Grundlagenstudien zu geeigneten Leitparametern für alle Ökosystemtypen, die Identifizierung repräsentativer bzw. besonders kritischer Probenahmestellen überschaubarer Anzahl, Fortschritte hinsichtlich Bandbreite und Leistungsparametern bei chemischen Sensorsystemen, Verbesserungen bei der Qualitätssicherung zur Validierung von Umweltbeobachtungsdaten und die Neu- bzw. Weiterentwicklung von Modellen über Stofftransport und -ausbreitung unter realistischen Umweltbedingungen auf lokaler, regionaler und globaler Ebene.

Forschungsarbeiten in Umweltprobenbank-Programmen können dabei insbesondere zur Langzeitverfolgung gebietstypischer Belastungsmuster durch die Charakterisierung der repräsentativen Umweltproben, zur Validierung und Identifizierung von Bioindikatoren für verschiedene ökologische Problemstellungen, zur Verfolgung von Anreicherungspfaden der Umweltkontaminanten in Nahrungsketten, zur Aufklärung von Struktur-Verteilungs-Beziehungen durch Speciation-Untersuchungen sowie zur Methoden- und Verfahrensentwicklung auf dem Gebiet der chemisch-analytischen Charakterisierung komplexer Matrices beitragen. Deshalb kommt der verstärkten Nutzung von Umweltprobenbanken als systematische Proben- und Datenbasis für die Umweltforschung eine wachsende Bedeutung zu.

Auch mit Umweltanalytik befaßte Wissenschaftler lassen sich durch die von Albert Einstein als „heilige Neugier" bezeichnete Motivation stimulieren und folgen der Maxime des Chemikers Justus von Liebig (1803–1873) *„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört"*. Deshalb sollen abschließend einige allgemeine Tendenzen auf diesem analytischen Spezialgebiet angesprochen werden: Moderne Umweltanalytik erfordert, ausgehend von soliden einzelwissenschaftlichen Grundlagen, eine verstärkte interdisziplinäre Denk- und Arbeitsweise. Dies reicht von der Konzipierung und Formulierung der Problemstellung über die Gestaltung von Probenahme und nachfolgenden Arbeitsschritten bis hin zur Gewinnung der analytischen Information und deren Bewertung. Als stimulierend für die Analytische Chemie erweist sich dabei gerade in letzter Zeit der Übergang von einer methodenorientierten zu einer problemorientierten Sicht- und Herangehensweise. Sicher läßt sich auch der Trend zur Bestimmung immer kleinerer Konzentra-

tionen bzw. Absolutgehalte in den Proben noch fortsetzen und wird weiterhin erhebliche Aufmerksamkeit finden. Aber hier setzt nicht nur der atomare Aufbau der Materie dem „down-sizing" Grenzen, sondern auch die nichtlinearen Konzentrationsabhängigkeiten von Prozessen mit ökologischer Relevanz wirken in diesen Dimensionen limitierend. Eine große Herausforderung für die Weiterentwicklung der Grundlagen umweltanalytischer Verfahren stellt auch die Verknüpfung des zunehmend besseren Verständnisses von Eigenschaften und Reaktionen der Teilchen auf molekularer Ebene mit dem Verhalten von Stoffen in komplexen Vielstoffsystemen (bis hin zu Ökosystemen!) dar. Sowohl für die Konzipierung von Umweltbeobachtungsprogrammen als auch für die dazu notwendige Umweltanalytik inklusive Auswertung sollte außerdem der auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen zu berücksichtigenden Systemdynamik, der Einbeziehung natürlicher Variabilitäten von Stoffgehalten in Umweltproben aufgrund nichtanthropogener Einflüsse (wie Meteorologie, genetische Varianz) sowie der stärkeren Berücksichtigung von nichtlinearen Phänomenen in deskriptiven und prognostischen Umweltzustandsmodellen mehr Beachtung geschenkt werden. Trotz erheblicher Fortschritte in einzelnen Bereichen bleibt es in den nächsten Jahren auch auf diesem Gebiet spannend und es sind wohl zahlreiche wissenschaftliche Überraschungen zu erwarten.

Danksagung

Allen Mitarbeitern der Umweltprobenbank und den an den Projekten beteiligten Doktoranden und Gastwissenschaftlern sei an dieser Stelle gedankt. Die Umweltprobenbank des Bundes wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit über das Umweltbundesamt gefördert.

Literatur

[1] M. Rossbach, J. D. Schladot, P. Ostapczuk (Hrsg.): *Specimen Banking*, Springer, Berlin, 1992
[2] H. Emons, J. D. Schladot, M. J. Schwuger: Chemosphere 34 (1997) 1875
[3] D. Koglin, F. Backhaus, J. D. Schladot: Chemosphere 34 (1997) 2041
[4] H. Emons: Fresenius J. Anal. Chem. 354 (1996) 507
[5] H. Emons, P. Ostapczuk, M. Rossbach, J.D. Schladot: Fresenius J. Anal. Chem. (im Druck)
[6] A. H. J. Grömping, P. Ostapczuk, H. Emons: Chemosphere 34 (1997) 2227
[7] J. Jacob, G. Grimmer, A. Hildebrandt: Chemosphere 34 (1997) 2099
[8] E. Waidmann, H. Emons, H. W. Dürbeck: Fresenius J. Anal. Chem. 350 (1994) 293
[9] A. M. Ure, C. M. Davidson (Hrsg.): *Chemical Speciation in the Environment*, Chapman & Hall, London, 1995
[10] S. Padberg, M. Burow, M. Stoeppler: Fresenius J. Anal. Chem. 346 (1993) 686
[11] H. Emons, K. Falk: in Vorbereitung
[12] S. Shawky, H. Emons, H. W. Dürbeck: Anal. Commun. 33 (1996) 107
[13] S. Shawky, H. Emons: Chemosphere (im Druck)
[14] K.-H. Ballschmiter, R. Bacher: *Dioxine*, VCH, Weinheim, 1996
[15] J. W. Einax, H. W. Zwanziger, S. Geiß: *Chemometrics in Environmental Analysis*, VCH, Weinheim, 1997
[16] H. Emons, P. Ostapczuk: Analyst 121 (1996) 1917

Beate Röder

Zur Photobiophysik von Tetrapyrrolen und ihrer Bedeutung für die Biosphäre der Erde

Die Entstehung, Entwicklung und der Fortbestand des Lebens auf der Erde sind wesentlich mit der Existenz der Sonne als unikale Quelle freier Energie verknüpft. In frühen Phasen der präbiontischen Evolution unter anaeroben Bedingungen war vor allem die hochenergetische kurzwellige UV-Strahlung als Energiequelle zur Enstehung biologisch relevanter Moleküle, wie z. B. Zucker, Aminosäuren, Nukleotide und Peptide, von Bedeutung. Mit der Herausbildung von Biopolymeren wie RNS, DNS und Proteinen, die vorzugsweise im UVC- (100–280 nm) und UVB-Bereich (280–315 nm) Strahlung absorbieren, wandelte sich die Bedeutung der energiereichen UV-Strahlung jedoch in die eines wesentlichen Umweltfaktors. Gleichzeitig bildeten die Organismen eine Reihe von Schutzmechanismen gegenüber dieser Strahlung aus. Mit der für die biologische Evolution auf der Erde revolutionären Entstehung des Photosyntheseapparates war es für Organismen möglich geworden, die elektromagnetische Energie der Sonne im sichtbaren Spektralbereich direkt über die Spaltung von Wasser zur Aurechterhaltung der Lebensprozesse zu nutzen. Zugleich entstand eine Sauerstoffatmosphäre, die die Koexistenz von autotrophen und heterotrophen Lebewesen auf der Erde ermöglichte. Während die für die Speicherung und Weitergabe von Informationen, die Aufrechterhaltung von Stoffwechselprozessen und Strukturbildungsprozesse relevanten Biopolymere im UV Energie absorbieren, müssen die für den Energie- und Ladungstranfer wichtigen Moleküle vor allem Strahlung im sichtbaren Bereich absorbieren. Diese Anforderung ist nicht so trivial wie sie auf den ersten Blick erscheint, da eine Verschiebung der Absorption in den energieärmeren Spektralbereich eine Vergößerung des p-Elektronensystems voraussetzt. Dies wiederum ist mit einer zunehmenden Instabilität der Verbindungen verknüpft. Als eine exzellente Lösung dieses Problems durch die Natur ist die Evolution der zyklischen Tetrapyrrole anzusehen,

die aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften eine Schlüsselrolle bei Energie- und Elektronentransferreaktion in lebenden Organismen spielen. Von grundsätzlicher Bedeutung sind hierbei ihre Rolle in der Photosynthese (Chlorophyll, Bacteriochlorophyll) sowie der Arbeit der Enzyme der Atmungskette (Cytochrome). Eine wesentliche Rolle spielen sie außerdem beim Transport von Sauerstoff im Blut (z. B. das Häm im Myoglobin und Hämoglobin) einer Vielzahl heterotropher Organismen. Zu erwähnen sei auch, daß das lebenswichtige Vitamin B12 (Cyanokobalamin) aus einem zyklischen Tetrapyrrol mit einem Cobalt-Ion in zentraler Position besteht. Die Aufklärung und das Verständnis dieser vielfältigen, für die Lebensprozesse so überaus wichtigen Vorgänge nahm und nimmt in den Biowisschenschaften einen breiten Raum ein [Do 87]. In zunehmendem Maße sind jedoch, ausgehend von dem wachsendem Verständnis der molekularen Mechanismen dieser Prozesse, die Entwicklung biomimetischer Systeme zur Photosynthese sowie die Nutzung photodynamischer Prozesse in der medizinischen Therapie (z. B. Photodynamische Therapie von Tumoren, Gentherapie), auf der Basis von Tetrapyrrolen von Interesse. Damit gewinnt diese Substanzgruppe eine weit über ihre „biologische Rolle" hinaus reichende Bedeutung. Die Lösung dieser sehr komplexen Fragestellungen sind nicht mehr nur auf die Biowissenschaften begrenzt, sondern fordern vielmehr eine interdisziplinäre Forschungsarbeit von Naturwissenschaftlern nahezu aller Gebiete sowie von Medizinern.

1 Photophysikalische Eigenschaften von Tetrapyrrolen

1.1 Struktur

Zyklische Tetrapyrrole sind makrozyklische Verbindungen. Unter der Bezeichnung „Tetrapyrrole" werden verschiedene Substanzgruppen zusammengefaßt wie z. B. Porphyrine, Chlorophylle, Phorbide, Phthalocyanine und Naphthalocyanine. Allen diesen Verbindungen ist ein makrozyklisches Gerüst mit vier Pyrrolen, eigen. Die Struktur der Porphyrine basiert auf dem Porphin (Abb. 1), das aus vier Pyrrolen gebildet wird, die über Methinbrücken miteinander verknüpft sind.

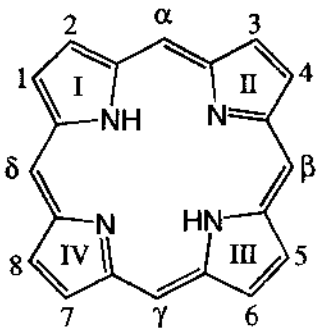


Abb. 1: Strukturformel des Porphins

Zu ihnen zählen u. a. der Hämfarbstoff des Blutes sowie das lebenswichtige Vitamin B_{12}. **Chlorophylle** sind für autotrophe Organismen von essentieller Bedeutung. Ohne diese Tetrapyrrole wäre die Photosynthese und damit die Nutzung der Sonnenenergie für das heutige Leben auf der Erde undenkbar. Die Grundstruktur der Chlorophylle und Phorbide bildet das *Phorbin*, das sich vom Porphin durch einen zusätzlichen isozyklischen Ring (V) am Ring III unterscheidet. In der Natur sind verschiedenste Chlorophylle und Bacteriochlorophylle am Prozeß der Photosynthese beteiligt [Ve 66], denen die makrozyklische Grundstruktur, das Zentralatom Magnesium sowie der Phytylrest in Position 7 gemeinsam ist. Die strukturellen Unterschiede beschränken sich auf Variationen der Substituenten am makrozyklischen Ring. Eine wesentliche Rolle in der Photosynthese kommt auch dem Phäophytin a zu, das sich vom Chlorophyll a lediglich durch Fehlen des Zentralatoms unterscheidet. Ein Abbauprodukt des Phäophytin a ist das Phäophorbid a, welches durch Abspaltung des Phytylrestes (vgl. Insert in Abb. 2) entsteht.

Phthalocyanine existieren nicht in der Natur. Sie spielen jedoch als künstliche Farbstoffe (Lebensmittel, Textilien usw.) eine wichtige Rolle in unserem Leben. Phthalocyanine unterscheiden sich von Porphyrinen dadurch, daß die Kohlenstoffatome in den *meso*-Positionen (α, β, γ, δ in Abb. 1) des Ringsystems durch Stickstoffatome ersetzt sind und an den Pyrrolringen I bis IV je ein weiterer Ring angefügt ist. **Naphthalocyanine** sind als Abkömmlinge der Phthalocyanine zu verstehen, wobei vier weitere Ringe am Phthalocyanin anniliert sind.

1.2 Elektronische Eigenschaften

Zyklische Tetrapyrrole zeichnen sich durch eine relative hohe Stabilität aus und sind in ihren elektronischen Eigenschaften durch eine Änderung des Zentralatoms oder

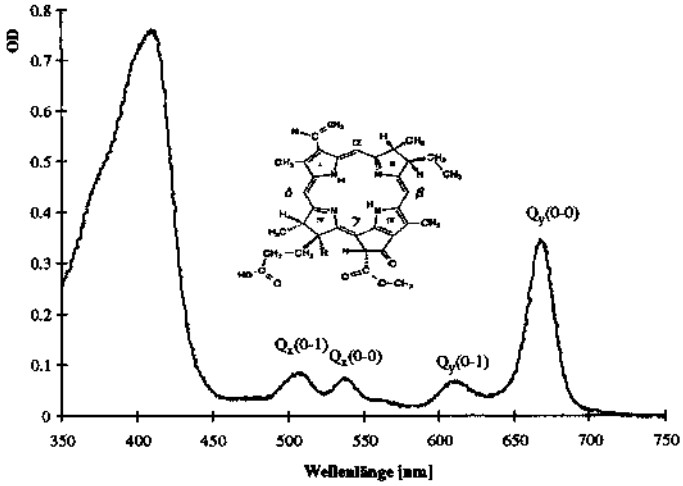


Abb. 2: Absorptionsspektrum von Phäophorbid a

Substitutionen an den Außenpositionen des Ringsystems in einem bestimmten Rahmen sehr variabel. Die charakteristischen elektronischen Eigenschaften werden jedoch wesentlich von ihrem ausgedehnten makrozyklischen π-Elektronensystem bestimmt. Deshalb ist es möglich, für die verschiedenen Substanzgruppen der Tetrapyrrole ein Modell zur Beschreibung der elektronischen Spektren zu nutzen. Allgemein wendet man das von Gouterman [Go 59] entwickelte Vier-Orbital-Modell an, bei dem die zwei höchsten besetzten (HOMO) und die beiden niedrigsten leeren (LEMO) Molekülorbitale in die Betrachtung einbezogen werden. Ausgehend von gruppentheoretischen Überlegungenen können Metalloporphyrine als zyklische Polyene bestehend aus 16 Atomen behandelt werden. Da zudem die verbotenen Übergänge entartet sind, liegen sie in einer $D_{4v,h}$-Symmetrie vor. Im Gegensatz dazu stabilisieren die beiden H-Atome im metallfreien Tetrapyrrol den 18-atomigen Ring. Entsprechend liegt eine $D_{4v+2,h}$-

Symmetrie vor und die beiden Übergänge (Q_x und Q_y) spalten auf. Die Zuordnung der Übergänge erfolgt durch Definition der x-Achse in Richtung der beiden Wasserstoffatome im Innern des Rings. Allerdings unterscheiden sich die Oszillatorstärken der einzelnen Q-Banden für unterschiedliche Tetrapyrrolstrukturen sehr wesentlich. Während z. B. die Relation der Intensität von Soret- und die niederenergetischste Q –Bande für Porphyrine bei ca. 10 : 1 liegt, erreicht sie für Phorbide und Chlorophylle wegen des zusätzlichen Ringes V (Abb. 2) einen Wert von bis zu 2 : 1. Nach dem Modell von Gouterman wird das UV-Vis-Spektrum der Tetrapyrrole mit der Soret-Bande (B-Bande: B_x und B_y) und den Q-Banden (Q_x und Q_y) beschrieben. (Abb. 2). Außerdem ist wegen des zyklischen π-Elektronensystems das Spinverbot des Interkombinationsüberganges (ISC) zwischen erstem angeregten Singulett- und Triplettzustand wegen starker spin-Bahn-Kopplung teilweise aufgehoben, so daß der langlebige Triplettzustand nach Lichtanregung mit hoher Quantenausbeute (bis zu 90%) gebildet werden kann. Damit sind diese Verbindungen prädestiniert [1], nach Photoaktivierung als Ausgangspunkt von Energie- und Elektronentransferprozessen zu dienen. Diese Prozesse laufen in der Regel in Konkurrenz ab. Ihre relative Effizienz hängt nicht nur von den Eigenschaften des Moleküls sondern auch von der Umgebung (z. B. ph-Wert, Temperatur, Akzeptormoleküle usw.) ab.

2. Photosensibilisierung

Der Prozeß der Photosensibilisierung ist in der Natur zum einen wesentlicher Bestandteil der Photosynthe (Absorption des Lichtes über Antennenpigmente und folgender Weiterleitung an Reaktionszentren) und ist zum anderen häufig als Nebeneffekt nach intensiver Lichtbestrahlung zu beobachten. Seine weiterreichende Bedeutung wurde jedoch erst in diesem Jahrhundert voll verstanden. Ende des vergangenen Jahrhunderts entdeckte O. Raab, der unter der Leitung von v. Tappeiner arbeitete, den photodynamischen Effekt an Einzellern, als er die Wirkung einer Lösung von salzsaurem Acridin auf *Paramaecium* untersuchte [Ta 00]. Er fand, daß die *Paramaecien* eingingen, sobald die Lösung dem Licht ausgesetzt wurde, während an im Dunkeln gehaltenen Proben keine Reaktion zu verzeichnen

war. Tappeiner verfolgte diese Beobachtung mit seinen Schülern weiter und zeigte, daß eine ganze Reihe anderer Farbstoffe (Eosin, Erythrosin, Methylenblau usw.) in Lösung die gleiche Wirkung hervorrufen. Damit begann die intensive wissenschaftliche Beschäftigung mit dem Phänomen der Photosensibilisierung von Organismen. Nach Blum [Bl 64] versteht man unter photodynamischen Prozessen photosensibilisierte Reaktionen, die durch sichtbares Licht in biologischen Systemen induziert werden und bei denen molekularer Sauerstoff verbraucht wird. Bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde vorgeschlagen, diesen Effekt für die Photomedizin als nichtinvasive, niederenergetische Therapieform zu nutzen. Meyer-Betz zeigte in seinem mittlerweile berühmten Selbstversuch von 1913 die photodynamische Wirksamkeit des Hämatoporphyrins und seiner Derivate. In weiteren Arbeiten in der Mitte des Jahrhunderts wurden systematische Untersuchungen zur Nutzung des photodynamischen Effektes in der Photomedizin durchgeführt. Allerdings waren diese Arbeiten, dem damaligen Stand der Technik entsprechend auf die Anwendung bei Hauterkrankungen beschränkt. Besonders hervorgehoben seien dabei die Arbeiten von Auler und Banzer [Au 42] sowie von Vogel [Vo 54]. Es zeigte sich, daß vor allem Tetrapyrrole hervorragende photosensibilisierende Wirkungen zeigten.

2.1. Molekularer Mechanismus der Photosensibilisierung

Nach Absorption von Licht durch einen Photosensibilisator erfolgt der Übergang des Moleküls in den ersten angeregten Singulettzustand. Von dort erfolgt die strahlungslose Relaxation in den langlebigen Triplettzustand, von dem die nachfolgenden Photosensibilisierungsreaktionen ausgehen. Dabei unterscheidet man prinzipiell zwei Mechanismen [Fo 68]: den radikalischen **Typ I** und den **Typ II** der photodynamischen Wirkung, vermittelt durch den Energietransfer vom optisch angeregten Photosensibilisator zu molekularen Sauerstoff. Da molekularer Sauerstoff im Grundzustand – im Gegensatz zu den meisten anderen Molekülen – einen Triplettcharakter aufweist, erfolgt der Energietransfer vom Triplettzustand des Sensibilisator-moleküls mit hoher Effizienz. In der neueren Literatur [La 86] wird auch teilweise von einem **Typ III** der Photosensibilisierung,

der ohne Beteiligung von molekularem Sauerstoff abläuft, gesprochen. Wendet man diese Definition konsequent an, zählen auch Elektronentransferprozesse zu den photosensibilisierten Reaktionen.

Typ I: $^3S^* \xRightarrow{O_2}$ Radikale $R^\cdot$ $\Rightarrow$ Produkte — PS über Radikale

Typ II: $^3S^* \xRightarrow{O_2} {}^1O_2 \xRightarrow{\text{Substrat}}$ Produkte — PS über Energietransfer

Typ III: $^3S^* \Rightarrow$ Produkte — PS ohne Sauerstoff

Abb. 3: Zusammenfassung der drei Typen der Photosensibilisierung (PS)

Der radikalische **Typ I** der Photosensibilisierung kann auf unterschiedlichem Wege ablaufen. In Wechselwirkung des Sensibilistormoleküls mit dem Substratmolekül kann je nach Redoxpotential ein Elektron aufgenommen oder abgegeben werden. Das entstandene Radikalion reagiert weiter mit molekularem Sauerstoff unter Bildung des Sauerstoff – Superanionradikals ($^\cdot O^-_2$). Ebenso ist eine Wechselwirkung unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms möglich, wobei das erzeugte Radikal mit Sauerstoff unter der Bildung von Peroxiden reagiert. Seltener anzutreffen ist die Wechselwirkung des angeregten Sensibilisators mit molekularem Sauerstoff in einem Charge-Transfer-Komplex (CTK), worin der Sauerstoff als Elektronenakzeptor fungiert. Im Resultat kann ebenfalls $^\cdot O^-_2$ entstehen.

Der **Typ II** ist deshalb von besonderem Interesse, da das Sensibilisatormolekül hier eine „katalysierende" Wirkung hat. In immer neuen Zyklen kann auf dem Weg der Energieübertragung Singulettsauerstoff generiert werden: $^3S^* + {}^3O_2 \Rightarrow {}^1S + {}^1O_2$. Der gebildete Singulettsauerstoff kann in nachfolgenden physikalischen oder chemischen Löschprozessen (CTK, Energietransfer, Reaktion mit oxidierbaren Substraten) deaktiviert werden. Aufgrund der Tatsache, daß der Sensibilisator bei diesem Typ der Photosensibilisierung nicht verbraucht wird, ist die phototoxische Wirksamkeit der Sensibilisatoren um ein vielfaches höher als in der Photochemotherapie. Dieser Mechanismus der photodynamischen Aktivität von Tetrapyrrolen wird zunehmend im Pflanzenschutz und vor allem in der

Photomedizin zur Behandlung von Hauterkrankungen, von Tumoren u. a. Erkrankungen genutzt [Rö 93]. Diese breite Anwendung des bereits Anfang unseres Jahrhunderts entdeckten Prinzips ist heute durch die Entwicklung von Lasern und der modernen Lichtleittechnik möglich geworden, da nunmehr auch innere Oberflächen des Organismus für die **Photodynamische Therapie** (vgl. Abb. 4) zugänglich geworden sind. Die Anforderungen an einen guten Photosensibilisator umfassen sowohl physiko-chemische wie biomedizinische Aspekte. Zum einen sollte die Absorption des Sensibilisators im Bereich geringer Absorption des Gewebes, also zwischen ca. 600 nm und 900 nm liegen, andererseits muß die energetische Lage des niedrigsten angeregten Singulettzustandes nach Übergang in den Triplettzustand des Moleküls die Aktivierung von molekularem Sauerstoff ermöglichen. Da die Aktivierungsenergie für Singulettsauerstoff 0,96eV beträgt, sollte die S_1-Absorption bei ca. 600 nm bis 840 nm liegen. Analysiert man die Prozesse, die zur Bildung von Singulettsauerstoff führen:

$$S_{0\,(Sen)} + h\nu \Rightarrow S_{1(Sen)} \overset{k_{rad}}{\Rightarrow} S_{0\,(Sen)} + h\nu_1$$

$$\overset{k_{IC}}{\Rightarrow} S_{0\,(Sen)}$$

$$\overset{k_{ISC}}{\Rightarrow} T_{1(Sen)} \overset{k_{rad'}}{\Rightarrow} S_{0\,(Sen)} + h\nu_2$$

$$\overset{k_{ISC'}}{\Rightarrow} S_{0\,(Sen)}$$

$$+ O_2 \overset{k_{EnT}}{\Rightarrow} S_{0\,(Sen)} + {}^1O_2$$

so folgt für die Singulettsauerstoff-Quantenausbeute (Φ_Δ):

$$\Phi_\Delta = \{ k_{ISC} \cdot (k_{rad} + k_{IC} + k_{ISC})^{-1} \} \cdot \{ (k_{Ent}\,[O_2]) \cdot (k_{ISC'} + k_{rad'} + k_{Ent}\,[O_2])^{-1} \} \cdot S_\Delta$$

$$\Phi_\Delta = \Phi_{ISC} \cdot \tau_T \cdot k_{EnT}\,[O_2] \cdot S_\Delta \qquad (1)$$

Darin bedeuten k die Ratenkonstanten für die entsprechenden Übergänge (ISC: Interkombinationsübergang von S_1 nach T_1; IC: interne Umwand-

lung; rad: Fluoreszenz des Sensibilisators; rad´: Phosphoreszenz des Sensibilisators; ISC´: Interkombinationsübergang von T_1 nach S_0; Ent: Energietransfer zum molekularen Sauerstoff). Mit dem Faktor S_Δ wird der Umstand berücksichtigt, daß nicht alle Sensibilisatormoleküle im Triplettzusatnd über einen Energietransfer zu molekularem Sauerstoff deaktiviert werden. Der direkte Nachweis von Singulettsauerstoff ist über dessen Phosphoreszenz bei 1269 nm möglich. Obwohl diese Lumineszenz eine außerordentlich geringe Quantenausbeute hat, stellt der Nachweis in organischen Lösungsmitteln heute kein besonderes Problem mehr da. Schwierig ist jedoch auch heute noch der Nachweis in wässriger Umgebung wegen der dort sehr geringen Lebensdauer (ca. 4µs) des Singulettsauerstoffs. Noch komplizierter ist der Nachweis in mikroheterogenen Systemen, in denen eine Vielzahl unterschiedlicher Löschmechanismen zur Deaktivierung des Singulettsauerstoffs beitragen können, was eine weitere Verkürzung der Lebensdauer mit sich bringt. Aus diesen Schwierigkeiten resultiert auch der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, den Nachweis in biologischen Systemen zu führen. Wie aus der angeführten Formel (1) zu sehen ist, sind neben der bereits oben diskutierten energetischen Lage des Triplettzustandes des Sensibilisators auch dessen Triplettquantenausbeute (Φ_{ISC}) und Triplettlebensdauer (τ_T) für die Größe der Singulettsauerstoffquantenausbeute (Φ_Δ) von Bedeutung. Zieht man alle diese Faktoren in Betracht, so erscheinen die Tetrapyrrole als nahezu ideale Substanzgruppe für die Vermittlung photodynamischer Effekte. Als Photosensibilisatoren werden vor allem natürliche Tetrapyrrole wie Porphyrine, Chlorophylle, Phorbide und künstliche Tetrapyrrole wie Phthalocyanine auf ihre Eignung untersucht. Daneben spielt die Sauerstoffkonzentration ($[O_2]$) eine entschiedende Rolle für eine effiziente Generierung von Singulettsauerstoff. Insbesondere bei geringen Sauerstoffkonzentrationen kommt es zu einer drastischen Verringerung von Φ_Δ, was sehr leicht zu falschen Interpretationen von Versuchsergebnissen führen kann. Wie aus Abbildung 4 zu entnehmen ist, wird neben den bisher diskutierten Bedingungen eine selektive Anlagerung des Photosensibilisators im Zielgewebe gefordert. Da Tetrapyrrole über keinen solchen Mechanismus verfügen, kann man entweder mit einem geringen Konzentrationsunterschied in gesundem und krankem Gewebe aufgrund unterschiedlicher Aktivität von Stoffwechselprozessen arbeiten oder mit Transportmolekülen

Prinzip der Photodynamischen Therapie

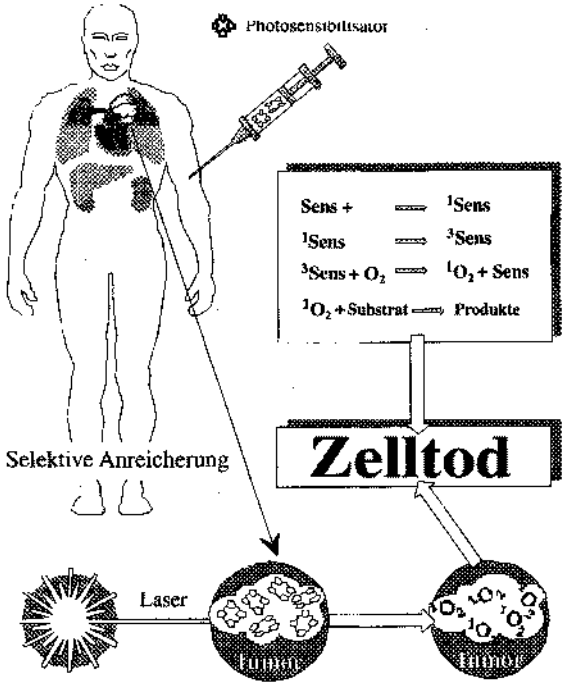


Abb. 4: Prinzip der Photodynamischen Therapie (PDT)

(carrier) arbeiten. Die Entwicklung solcher carrier-Systeme ist im Moment ein weltweit stark bearbeitetes Gebiet, welches nicht nur den Transport von Photosensibilisatoren, sondern natürlich auch von anderen z. T. hoch toxischen Arzneimitteln umfaßt.

Wie bereits ausgeführt spricht man erst seit kurzer Zeit von einem **Typ III** der Photosensibilisierung, welcher ohne die Beteiligung von molekularem Sauerstoff abläuft. Dieser Mechanismus kann nur unter sehr spezifischen Bedingungen relevante Größenordnungen annehmen, wie sie z. B. in desoxygenierten Systemen oder sehr hohen lokalen Konzentrationen der Reaktionspartner gegeben sind. Als ein Beispiel sei die Photoaddition von Furocoumarinen (Psoralenen) an die DNS genannt. Weiterhin können auch die Vorgänge in Molekülkomplexen zur Erzeugung langlebiger pho-

toinduzierter Ladungstrennung, wie das Arnon-Krasnovsky-System, als Typ III-Prozesse diskutiert werden. Ebenso ist nach dieser Definition der photoinduzierte Elektronentransfer in einem Porphyrin-Chinon-System als photosensibilisierte Reaktion zu verstehen.

3. Elektronentransferprozesse

Der vektorielle Elektronentransfer spielt eine entscheidende Rolle bei der Aufrechterhaltung wesentlicher Lebensprozesse wie z. B. der Photosynthese bei autotrophen Lebewesen oder der Wirkung von Enzymen in der Atmungskette. Wesentliches Merkmal dieser Prozesse ist ein sequentieller Ladungstransfer (zeitlich und räumlich) in einem System von Sensibilisator-, Donator- und Akzeptormolekülen, die anisotrop in einer Proteinmatrix angeordnet sind. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß diese definierte Anordnung über nicht kovalente Wechselwirkungen erzielt wird. Die Erforschung der molekularen Mechanismen der Photosynthese [De 84] brachte natürlicherweise den Wunsch mit sich, diesen Prozeß in künstlichen Systemen mit möglichst hoher Effizienz nachzugestalten. Die Entwicklung eines solchen Systems wäre von revolutionärer Bedeutung für die Erschließung der Sonnenenergie als alternative Energiequelle. Damit wäre ein steter Lieferant von elektrischer und chemischer Energie gegeben. Nachdem zunächst vor allem die Möglichkeiten von Halbleitermaterialien (anorganische und organische) als Solarzellen untersucht und getestet wurden, rücken nunmehr immer mehr molekulare Assemblagen in den Mittelpunkt des Interesses der Forschung. Dabei sind sowohl Fragen der Grundlagenforschung auf experimentellem und theoretischen Gebiet von aktuellem Interesse wie auch Probleme der technischen Umsetzung, insbesondere der Stabilität der Systeme über einen langen Zeitraum von essentieller Bedeutung. Um die wesentlichen Aspekte zur Entwicklung solcher biomimetischen Systeme heraus zuarbeiten seien zunächst die Primärprozesse der Photosynthese am einfachen Beispiel photosynthetisierender Bakterien erläutert.

3.1 Die Primärschritte der natürlichen Photosynthese

Der in Abb. 5 gezeigten schematischen Darstellung der wesentlichen Bestandteile des Reaktionszentrums liegen die durch Deisenhofer et al. [De 84] mittels Röntgenkristallstrukturanalyse an *Rhodopseudo-monas viridis* bestimmte Proteinstruktur und Pigmentanordnung zugrunde. Die Abmessungen des Reaktionszentrums lassen sich mit ca. 21x21x11nm angeben. Das Reaktionszentrum selbst besteht aus Farbstoffen, die in einer Proteinmatrix in definierten Abständen und Orientierungen zueinander fixiert sind. Ihre spezifische Anordnung wird durch die Proteinstruktur bestimmt. Die Proteine wiederum sind innerhalb der Chloroplasten in den Thylakoidmembranen eingebettet.

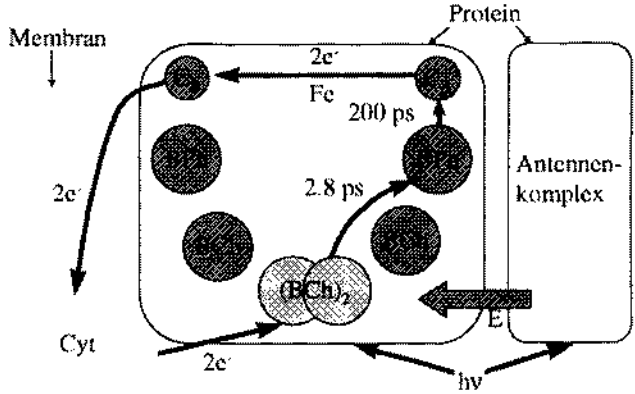


Abb.5: Schematische Darstellung des Photosynthesereaktionszentrums von Purpurbakterien (Cyt-Cytochrom, $(Bch)_2$-Bacteriochlorophyll-Dimer „special pair", Bch – Bacteriochlorophyll, BPh – Bacteriophäophytin, C^A – Menachinon, C_B – Ubochinon, Fe – Eisen

Die wesentlichen Farbstoffe des Reaktionszentrums sind vier Bacteriochlorophyll-Moleküle (BChl), zwei Bacteriophäophytine (BPh) sowie zwei Chinone (C_A und C_B). Die der im Reaktionszentrum erfolgenden Ladungsseparation vorangehenden Prozesse sollen hier nur kurz erwähnt werden, obwohl auch diese Prozesse der Energieleitung hoch interessant und Gegenstand ausgedehnter Forschungen sind. Nach Absorption eines Photons im Antennen-komplex durch Carotenoide, Phycobiline oder

Chlorophylle, wird die Energie zum „special pair" des Reaktionszentrums, einem Bacteriochlorophylldimer (BChl)2 übertragen [Pe 82].

Dies wird durch die im Vergleich zu den Bacteriochlorophyll – Monomeren geringere Energie des ersten angeregten Singulettzustandes des Dimers begünstigt. Das nach dem Energietransfer angeregte $(BChl)_2$ ist der Ausgangspunkt des Ladungstransfers. Zunächst erfolgt in ca. 2,8ps ein Ladungstransfer zum ca. 1,7 nm entfernten BPh. Die Rolle des BChl-Monomers bei diesem Prozeß ist dabei noch weitgehend unklar. Danach wird ein Elektron vom BPh in ca. 200 ps zum Menachinon (C_A) übertragen. In einem dritten Schritt erfolgt dann der Elektronentransfer zum Ubichinon (C_B). Mit diesem schrittweisen Elektronentransfer wird eine Ladungsseparation über die gesamte Membran erreicht. Das Ubichinon ist nur locker am Reaktionszentrum gebunden und löst sich nach zweimaligem Durchlaufen des Zyklus. Sein Platz im Reaktionszentrum wird von einem nichtreduzierten Ubichinon eingenommen. Die Rekombination des oxidierten $(Bchl)_2$ erfolgt durch das Cytochrom (Cyt), welches ebenfalls nicht fest gebunden ist. Wesentlich für die hohe Effizienz der Ladungsseparation ist der Umstand, daß der Elektronentransfer in der beschriebenen Richtung für jeden einzelnen Schritt um Größenordnungen wahrscheinlicher als der Rücktransfer ist. Somit sind die Aufklärung und das Verständnis der Bedingungen für einen effizienten *vektoriellen* Elektronentransfer sowie deren Nachgestaltung wesentliche Fragestellungen der biophysikalischen Forschung.

3.2 Grundlagen

Da in den meisten Systemen Energie- und Elektronentransferprozesse in Konkurrenz ablaufen, ist es wichtig, zunächst die wesentlichen Unterschiede herauszuarbeiten. Ähnlich wie bei der Austauschwechselwirkung bei Energietransfer muß eine Überlappung der Orbitale der an der Elektronenübertragung beteiligten Zustände von Donator und Akzeptor vorliegen. Mit anderen Worten, es muß eine Art „Zusammenstoß" der beiden Moleküle erfolgen können, um einen Ladungstransfer zu realisieren. Sofern Donator und Akzeptor nicht kovalent gebunden sind und damit ihr Abstand und ihre Orientierung festgelegt sind, kann die erforderliche

räumliche Nähe über die Bildung eines Exzimers, eines Charge-Transfer-Komplexes oder über ein Lösungsmittel-separiertes-Ionenpaar verwirklicht werden. Auf die Einzelheiten der Bildung dieser verschiedenen Komplexe soll an dieser Stelle nicht eingegangen, sondern auf die sehr ausführliche Behandlung dieser Problematik bei Kavarnos [Ka 93] verwiesen werden.

Gleichzeitig wird deutlich, daß es experimentell recht schwierig werden kann, bei einer unbekannten Quenchingreaktion eindeutig zwischen einer Desaktivierung durch Energie- oder Elektronentransfer zu entscheiden. Einen ersten Hinweis darauf, ob ein Ladungstransfer überhaupt möglich ist, kann eine Betrachtung der Redoxpotentiale von Donator und Akzeptor liefern. Im weiteren gehen wir davon aus, daß der Photoinduzierte Elektronentransfer (PIET) zwischen neutralen Donator-(D) und Akzeptor (A)-Molekülen stattfinden soll. Würden wir diese Voraussetzung nicht treffen, müßten zusätzlich mögliche elektrostatische Effekte berücksichtigt werden. Außerdem setzen wir voraus, daß sich entweder der Donator oder der Akzeptor in einem elektronisch angeregten Zustand (D* bzw. A*) befinden soll, der nach Absorption eines Lichtquants erreicht wird. Dabei soll es zunächst unerheblich sein, ob der PIET über das Singulett- oder das Triplett-System abläuft. Zur Vereinfachung der Betrachtung nehmen wir an, daß sich der Donator im angeregten Zustand befinden soll.

Allgemein kann eine Elektronentransfer-Reaktion nach Photoanregung als Drei-Stufen-Prozeß beschrieben werden:

$$D^* + A \underset{K_{-Diff}}{\overset{K_{Diff}}{\rightleftharpoons}} (D...A)^* \underset{K_{-ET}}{\overset{K_{ET}}{\rightleftharpoons}} (D^{+\cdot} ... A^{-\cdot})^* \Rightarrow D^+ + A^- \Rightarrow (P)$$

(1a) **(1b)** **(1c)**

Wenn Donator und Akzeptor kovalent gebunden sind, oder sich in einer Matrix (z. B. einem Protein) befinden, fällt der Teilschritt (1a) weg und K_{ET} kann direkt gemessen werden.

Um die jeweilige im Experiment beobachtete Kinetik interpretieren zu können, ist einige Kenntnis über die konkreten Zustandsenergien von Donator und Akzeptor erforderlich. Die Größe des Redoxpotentials von

$D^{+\cdot}$ und $A^{-\cdot}$ kann aus Voltammetrischen Messungen gewonnen werden. Daraus läßt sich die Differenz der freien Enthalpie (DG°) zwischen dem Ausgangszustand D + A und dem ladungsseparierten Zustand $D^{+\cdot} + A^{-\cdot}$ nach folgender Beziehung berechnen:

$$DG° = e\,(E°_{D\,/D+} - E°_{A/A-}) + w^P - w^R$$

darin bedeuten: $E°_{D\,/D+}$ und $E°_{A/A-}$ das Standard-Reduktions- bzw. Oxydations- Potential für D^+ und A^- ; w^P und w^R stehen für die Arbeit (in der Regel negativ), die aufgewandt werden muß, um D^++A^- (Produktzustand – P) bzw. D* und A (Reaktantenzustand – R) zusammenzubringen; e schließlich steht für die Elementarladung. Die relative Lage der Zustandsenergien ist immer lösungsmittelabhängig. So werden w^P und w^R bei schwacher Wechselwirkung allein durch die Coulombabstoßung definiert. Ist eines der beteiligten Moleküle ungeladen, werden sie praktisch Null. Für Untersuchungen in polaren Lösungsmitteln heißt dies, daß w^P und w^R vernachlässigbar klein werden. Somit kann bei derartigen Untersuchungen die freie Enthalpie unmittelbar aus dem Redoxpotential von Donator und Akzeptor ermittelt werden. Beim PIET müssen zusätzlich die Anregungsenergien bekannt sein (D ⇒ D*). Für einen PIET aus dem S_1 (Singulett-Transfer) ist diese Information relativ einfach über Absorptions- bzw. Fluoreszenzmessungen zu erhalten. Komplizierter wird es bei einem PIET aus dem T_1-Zustand (Triplett-Transfer). Teilweise können Phosphoreszenzmessungen oder die Transiente Absorptionsspektroskopie genutzt werden, oft sind aber nur indirekte Methoden anwendbar.

Wie bereits im letzten Abschnitt ausgeführt, stellt der Schritt (1b) im o.a. Schema den für den Elektronentransfer wesentlichen Übergang dar. Im Fall des PIET wird der Elektronentransfer durch eine Photoanregung des Donators (oder Akzeptors) initiiert. Durch die elektronische Anregung wird das Donator-Akzeptor-System in einen energetisch günstigen Ausgangszustand gebracht, aus dem der Elektronentransfer dann erfolgen kann. Schematisch sind die für den PIET wesentlichen Energieniveaus in Abbildung 6 zusammengefaßt. Der Produktzustand D...A kann dabei sowohl ein kovalent, wie auch ein nichtkovalent gebundener Donator-Akzeptor-Komplex sein. S-ET und T-ET stehen für den Singulett- und

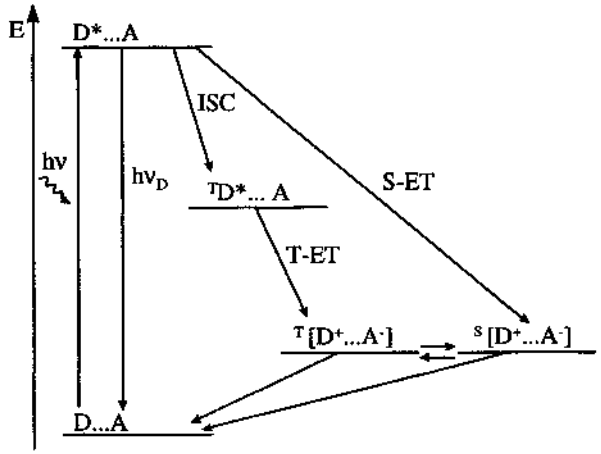


Abb. 6: Schematische Darstellung der am PIET beteiligten Energieniveaus (Erläuterung im Text)

Triplett-Elektronentransfer. Die ladungsseparierten Zustände tragen entsprechend Singulett- oder Triplett-Charakter. Da der energetische Unterschied zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand oft sehr gering ist (kleiner als die Hyperfeinwechselwirkung), ist ein Übergang zwischen beiden Zuständen leicht möglich. Der ladungsseparierte Zustand geht dann wieder über emissive oder strahlungslose Desaktivierungsprozesse in den Grundzustand (D...A) über. Photophysikalisch kann der Elektronentransfer als ein Lumineszenzlöschprozeß beschrieben werden, durch den die Fluoreszenz (S-ET) und /oder Phosphoreszenz (T-ET) des Donator-Akzeptor-Systems im Vergleich zum Verhalten separierter Donator- und Akzeptor-Moleküle gelöscht wird. Deshalb kann über die Bestimmung der Abnahme der Lebensdauern des Singulett- bzw. Triplett-Zustandes als Folge des PIET die Ratenkonstante (KET) des Elektronentransfers bestimmt werden. Obwohl die prinzipielle Möglichkeit eines Triplett-Elektronentransfers hier aufgezeigt wurde, ist doch erwiesen, daß der im Photosynthese-Reaktionszentrum erfolgende Ladungstransfer über einen Singulett-Mechanismus erfolgt. Um diesen Prozeß in entsprechenden Modellsystemen nachgestalten zu können, sind eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, deren Einfluß auf die Effizienz des Ladungs-

transfers in den vergangenen Jahren Gegenstand systematischer Untersuchen waren und auch heute sind.

3.3 Biomimetische Systeme für den Photoinduzierten Elektronentransfer

Prinzipiell wird zwischen dem intra- und intermolekularen Eektronentransfer unterschieden. Für die grundlegenden Untersuchungen zum Einfluß verschiednener Faktoren auf die Effizienz des PIET haben sich kovalent verknüpfte Systeme als besonders gut geeignet erwiesen, da bei ihnen (wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt) die Elektronentransferrate direkt bestimmt werden kann. Beim intramolekularen PIET existieren wiederum zwei Möglichkeiten des Transfers – entlang der Bindung oder durch den Raum. Zur Untersuchung der Relevanz dieser verschiedenen Mechanismen wurden Systeme mit starren und beweglichen Brücken unterschiedlichster Länge und Struktur untersucht. Im Ergebnis konnten allgemeine Aussagen bzgl. Des Ladungstransfers über Ionen-Paar-Bildung oder Exziplex-Bildung in Abhängigkeit von der Struktur der Systeme und des umgebenden Lösungsmittels abgeleitet werden. Wesentlich trug zu diesem allgemeinen Verständnis die Ausarbeitung eines theoretischen Konzeptes von Marcus [Ma 56] zur Beschreibung des Elektronentransfers bei, wofür er mit dem Nobel-Preis geehrt wurde. Die nach ihm benannte Marcustheorie ist heute allgemein akzeptiert und ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung von biomimetischen Systemen für den PIET.

Im Ergebnis dieser grundlegenden systematischen Untersuchungen folgten in den 80er Jahren intensive Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung von Photosynthesemodellsystemen auf der Basis kovalent verknüpfter Moleküle. Dabei wurden Diaden, bestehend aus einem Porphyrin und einem Chinon (P-Q), Triaden, bestehend aus einem Carotenoid, Porphyrin und Chinon (C-P-Q), Tetraden (C-P-Q_A–Q_B) sowie (C-P_A–P_B-Q) bis hin zu Pentaden (C-P_A–P_B–Q_A–Q_B) hergestellt und untersucht [Mo/Gu 84–90]. Das Ergebnis entsprach leider nicht den Erwartungen, die, man an diese aufwendigen Synthesen geknüpft hatte. Während die Lebensdauer des ladungsseparierten Zustandes einer Triade höher als für eine Diade war, nahm diese für Tetraden und Pentaden wie-

der ab. Somit ist ein Zustand erreicht, der alle Möglichkeiten der Optimierung des PIET in kovalent verknüpften Systemen ausgeschöpft hat. Um eine weitere Erhöhung der Effizienz des PIET in künstlichen Systemen erreichen zu können, müssen offensichtlich strukturbildende nicht kovalente Wechselwirkungen, wie sie in den Thylakoidmembranen zum tragen kommen, modelliert werden. Somit stehen nunmehr neben supramolekularen auch komplexere Systeme wie z. B. dendritische Strukturen oder molekulare Assemblagen im Mittelpunkt von Forschungen zur Schaffung biomimetischer Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie.

4. Methoden

Aus den bisherigen Ausführungen läßt sich leicht ableiten, daß optische Methoden für die Untersuchung der oben diskutierten Prozesse besonders geeignet sind. Neben den klassischen stationären Methoden der Absorptions- und Emissionsspektroskopie sind das vor allem die dynamische Fluoreszenzmessung und Phosphoreszenzmessung, insbesondere der Nachweis der Singulettsauerstoffluminescenz (bei 1270 nm) sowie die dynamische Absorptionsspektroskopie im ns-, ps- und fs-Zeitbereich. Bei der Untersuchung von Ladungstransferprozessen über das Triplettsystem der Moleküle wird außerdem die stationäre und die dynamische ESR-Spektroskopie genutzt. Bei Kombination dieser Methoden kann ein nahezu vollständiges Bild der Energie- und Ladungstransferprozesse an tetrapyrrolischen Systemen gewonnen werden

5. Zusammenfassung

Die Untersuchung von photoinduzierten Energie- und Ladungstransferprozessen an Tetrapyrrolen nimmt einen breiten Raum in der heutigen biophysikalischen Forschung ein. Sie reicht von der Untersuchung molekularer Primärprozesse der Photosynthese über die Entwicklung biomimetischer Systeme der Photosynthese bis hin zur Entwicklung nichtinvasiver Therapien in der modernen Photomedizin. Darüber hinaus ist die Nutzung

von Kenntnissen zur Struktur und Funktion von Tetrapyrrolen Voraussetzung für eine erfolgreiche Umsetzung von Konzepten zur Energiegewinnung und -speicherung nicht nur in Form elektrischer, sondern auch chemischer Energie (Biomasseproduktion in „der Retorte"), zur Informationsverarbeitung (organische Mikroelektronik), in der Gentherapie usw. Aus dieser Aufzählung folgt bereits, daß eine Vielzahl heute existenter globaler Probleme, wie Energieversorgung, Ernährung und Gesundheit der Menschheit, sowie die Entwicklung umweltfreundlicher Technologien direkt oder indirekt mit der Erforschung und Modellierung der physikochemischen Eigenschaften von Tetrapyrrolen verknüpft sind (Abb. 7).

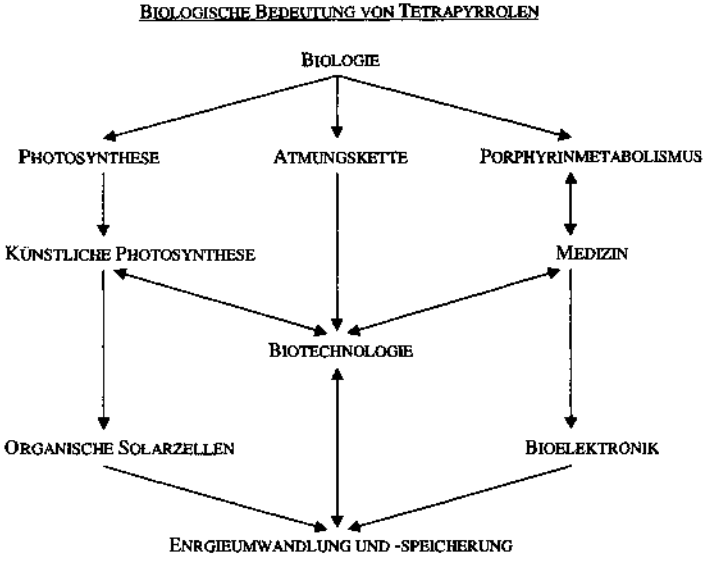


Abb. 7: Biologische Bedeutung von Tetrapyrrolen

Da diese außerordentlich komplexen Fragestellungen an sehr differenzierten, teilweise hochorganisierten Systemen untersucht werden, setzt ihre erfolgreiche Bearbeitung die interdisziplinäre Zusammenarbeit verschiedenster Bereiche der Naturwissenschaften voraus: Experimentelle und Theoretische Physik, Biophysik, Biochemie, organische und Kolloidchemie sowie verschiedene Bereiche der Biologie und Medizin. Somit läßt sich am Beispiel der Tetrapyrrolforschung in besonderem Maße die Fest-

stellung von C.-F. v. Weizsäcker „...daß die Entwicklung der Wissenschaft nicht nur zu einer zunehmenden Mannigfaltigkeit, sondern gleichzeitig auch zu einer wachsenden Vereinheitlichung der Wissenschaft führt..." demonstrieren [We].

6. Literatur

[Au 42] Auler H., Banzer G.: Krebsforsch. 53 (1942) 65

[Bl 64] Blum F. H.: Photodynamic Action and Diseases Caused by Light, Hafner Publ., New York 1964

[De 84] Deisenhofer J., Epp O., Miki K., Huber R., Michel H.: J.Mol. Biol.180 (1984) 385

[Do 87] Dolphin D. (Hrsg.): The Porphyrins, vol 1-6, Academic Press 1987

[Fo 68] Foote C. S.: Science 162 (1968) 963

[Go 59] Gouterman M: J. Chem Phys. 30 (1959) 1139

[Ka 93] Kavarnos G.J.: Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer, VCH Publ. Inc. 1993

[La 86] Laustriat G.: Biochim. 68 (1986) 771

[Ma 56] Marcus R. A.: J. Chem. Phys. 24 (1956) 966

[Me 13] Meyer-Betz F.: Dtsch Arch.Klein.Med. 112 (1913) 476

[Mo/Gu 84-90] Moore T. A., Gust D. et al.: Nature 307 (1984) 630
Gust D., Moore T. A. et al.: J. Am. Chem. Soc. 107 (1986) 3631
Gust D., Moore T. A.: Science 244 (1989) 35
Gust D., Moore T. A. et al.: J. Am. Chem. Soc. 108 (1987) 846
Gust D., Moore T. A. et al.: Science 248 (1990) 199

[Pe 82] Pearlstein R. M.: Photochem.Photobiol. 35 (1982) 835

[Rö 93] Röder B.: Photosensibilisatoren für die PDT, in: Angewandte Lasermedizin, Hrsg.: Berlien H.-P., Müller H., ecomed Verlag 1993, 6.Erg. Lfg. 2/93, III-3.15.1, S.1–12

[Ta 00] v. Tappeiner H.: Münch. Med. Wochenschr. 47 (1900) 5

[Ve 66] Vernon L. P., Seely G. R.: The Chlorophylls, Academic Press 1966

[Vo 54] Vogel G.: Das Chlorophyll in Medizin und Kosmetik, Nürnberg 1954

[We] v. Weizsäcker C.-F.: Die philosophische Interpretation der Physik, NOVA ACTA LEOPOLDINA, Neue Folge Nr. 207, Bd. 37/2, S.13

Heinz Kautzleben

Die Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa*

1. Vorbemerkungen

Im Vortrag wurde Über die Ergebnisse der gemeinsamen Arbeiten berichtet, die von einer großen Zahl von Geophysikern und Geologen in den ehemaligen sozialistischen Ländern in Mittel- und Osteuropa im Verlauf von Über drei Jahrzehnten im Rahmen der Problem-Kommission KAPG der Akademien der Wissenschaften dieser Länder durchgeführt wurden. Anlaß des Vortrages war der Abschluß der Dokumentation der Ergebnisse dieser Arbeiten in Form einer achtbändigen Monographie mit dem gemeinsamen Titel „Die Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa".

Die Zusammenstellung und die Publikation in russischer Sprache erfolgten unter Verantwortung eines internationalen Redaktionskollegiums, das von A. V. Tschekunov und V. B. Sollogub geleitet wurde (und dem der Vortragende in der letzten Zeit angehörte), durch das Institut für Geophysik der Akademie der Wissenschaften der Ukraine. Dieses Institut war Initiator und Über die ganze Zeit Organisator und ständige Triebkraft dieses außerordentlich umfangreichen und aufwendigen Projektes, koordinierte die Zusammenarbeit der unmittelbar am Projekt Beteiligten und sorgte für die Verbindung der gemeinsamen Arbeiten im Rahmen der KAPG mit entsprechenden Arbeiten, die im Gesamtgebiet der ehemaligen UdSSR unter Verantwortung des Ministeriums für Geologie der UdSSR durchgeführt wurden. Die Mitarbeiter des Institutes leisteten vielfältige eigene experimentelle und theoretische Beiträge.

Aus der ehemaligen DDR waren an diesem Projekt der KAPG Institute der Akademie der Wissenschaften und der Hochschulen beteiligt. Sie stützten sich auf Arbeiten in der starken geologischen Industrie der DDR,

* (Vortrag in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät e. V. in Berlin am 19. Dezember 1996)

speziell im Kombinat Erdöl-Erdgas Gommern und im Zentralen Geologischen Institut. Die Abkürzung KAPG steht für den etwas umständlichen Namen „Kommission für die multilaterale Zusammenarbeit der Akademien der Wissenschaften der sozialistischen Länder in Mittel- und Osteuropa zum komplexen Problem 'Planetare geophysikalische Forschungen'". Diese KAPG wurde 1966 in Leipzig gebildet durch Umwandlung einer international zusammengesetzten Kommission, die bereits 1955 für die Zusammenarbeit im Rahmen der europäisch-asiatischen Region im Internationalen Geophysikalischen Jahr 1957/58 gegründet worden war und danach auch die Zusammenarbeit der sozialistischen Länder in Mittel- und Osteuropa in den folgenden internationalen geophysikalischen Programmen koordiniert hatte. Träger der KAPG waren die Akademien der Wissenschaften. An den von ihr koordinierten Arbeiten beteiligten sich die entsprechenden Institute der Akademien, die interessierten Institute der Universitäten und Hochschulen sowie Forschungseinrichtungen der relevanten Dienste der sozialischen Länder: in jedem Jahr insgesamt rund 200 wissenschaftliche Einrichtungen; als Mitwirkende waren jeweils rund 2.000 Wissenschaftler namentlich benannt. Die KAPG koordinierte die Auswahl und Formulierung, Finanzierung und Durchführung von gemeinsamen Forschungsarbeiten durch Einrichtungen aus mehreren Teilnehmerländern sowie den allgemeinen wissenschaftlichen Erfahrungsaustausch. Sie konnte auch genutzt werden, um die Mitwirkung der Einrichtungen aus den sozialischen Ländern in den weltweiten internationalen Organisationen und Programmen abzustimmen. Die KAPG hat 1992 offiziell ihre Tätigkeit eingestellt. Die DDR hatte bereits 1990 ihre Mitwirkung beendet. Eine multilaterale regionale Zusammenarbeit der geophysikalischen Forschungseinrichtungen in den Nachfolgestaaten der sozialistischen Länder gibt es seitdem praktisch nicht mehr.

Weltweite internationale Programme zu Untersuchungen der Lithosphäre gibt es seit etwa 1960. Sie werden von der Internationalen Union für Geodäsie und Geophysik (IUGG) und der Internationalen Union für Geologische Wissenschaften (IUGS) sowie der Inter-Unions-Kommission für Lithosphäre betreut. Ähnliche Projekte wie in den ehemaligen sozialistischen Ländern wurden und werden in Nordamerika und (West)-Europa bearbeitet.

Die Arbeiten am KAPG-Projekt „Lithosphäre in Mittel- und Osteuro-

pa" betreffen die Untersuchung einer konkreten regionalen geophysikalisch-geologischen Situation mit Hilfe allgemein gültiger Begriffe, Gesetzmäßigkeiten und Methoden. Lithosphäre bedeutet Gesteinshülle der Erde. Das ist ein alter Arbeitsbegriff der Geologie. Quantitative Angaben zu ihrer Struktur liefert erst in jüngerer Zeit die Geophysik. Im Laufe der Arbeiten entwickelte sich die Synthese von Geologie und Geophysik. Das Arbeitsgebiet der KAPG umfaßte die Osteuropäische Tafel, den alten Kern des europäischen Kontinents, und ihre Umrandung im Westen und Süden.Die Dokumentation der Arbeitsergebnisse folgte dem Ablauf der Arbeiten und dem Fortschritt der Erkenntnisse. Sie umfaßt: a) Zusammenstellung der Daten und faktischen Ergebnisse für neun Geotraversen, die vor allem den Randbereich und die Teile der Tafel im Westen und Süden überdecken, b) Verallgemeinerung der Daten mit Ausarbeitung der Methodik und Zusammenstellung von Modellen für die Lithosphäre und die Tektonosphäre, speziell im Arbeitsgebiet, c) auf Grund der neuen Erkenntnisse aktualisierte Darstellung der geologisch-geophysikalischen Situation, insbesondere in der Umrandung der Osteuropäischen Tafel im Westen und Süden.

Im Vortrag wurde wegen der Fülle des Materials nur eine sehr begrenzte Auswahl aus den Ergebnissen, in gedrängter Form vorgestellt und die wissenschaftliche Bedeutung der Arbeiten angedeutet. Hohe Anerkennung verdient die große wissenschaftsorganisatorische Leistung, die bleibende Voraussetzungen für die weitere wissenschaftliche Analyse und die theoretische Verallgemeinerung und für künftige Untersuchungen geschaffen hat. Sie dürfen nicht verloren gehen und auch nicht vergessen werden.

Die nunmehr vorliegende geschlossene Übersicht über die Arbeiten zu einem derart umfangreichen Projekt im Verlaufe von über drei Jahrzehnten gab Anlaß und Gelegenheit, über einige grundsätzliche, methodologische Fragen der Geophysik und ihrer Entwicklung nachzudenken. Sie sollen hier nur angedeutet werden. Es ist nicht Übertrieben, von einem Umbruch in der Geophysik in diesem Zeitraum zu sprechen. Zum anderen haben die Arbeiten zum Projekt „Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa" es erfordert, sich mit den zur jeweiligen Zeit als gesichert betrachteten allgemeinen Vorstellungen über die Struktur und Dynamik des Erdinnern auseinanderzusetzen und sie teilweise neu zu fassen. Das war bei der Abfassung des Vortrages ebenfalls zu beachten.

2. Zum Ablauf der Arbeiten

Die Arbeiten zur Erforschung der Lithosphäre im Rahmen der KAPG verliefen in mehreren Etappen, in denen die wissenschaftliche Zielstellung mit den wachsenden methodischen Möglichkeiten und der fortschreitenden Erkenntnis allmählich erweitert wurde, wobei dafür zu sorgen war, daß die früheren, mit großen Aufwendungen gewonnenen Daten nicht wertlos wurden.

1. Etappe: Beginn mit seismischen Untersuchungen zum Tiefenbau der Erdkruste. Im September 1963 beschloß die 6. Konferenz der Karpaten-Balkan-Geologischen Assoziation (KBGA) die planmäßige Untersuchung der Erdkruste in den beteiligten Ländern mit seismischen Tiefensondierungen. Sie wurden im Sommer 1964 begonnen. Im August 1966 wurden die Erstreckung dieser Untersuchungen auf das Gebiet der an der KAPG beteiligten Länder beschlossen. Damit war die leistungsfähige Basis für die laufende Koordinierung und wissenschaftliche Leitung geschaffen. Noch 1966 beschloß die Europäische Seismologische Kommission, die Beteiligung aus weiteren europäischen Ländern zu erreichen. Hauptziel dieser Arbeiten war die Schaffung eines Netzes von miteinander verknüpften Profilen der seismischen Tiefensondierung und die Ableitung eines seismischen Modells der Erdkruste aus den Ergebnissen der Tiefensondierung. Die Dokumentation der ersten Ergebnisse erfolgte auf einer Konferenz im November 1969 in Freiberg (Sa.) und 1971 in der Monographie „Bau der Erdkruste in Mittel- und Osteuropa (nach den Ergebnissen der Explosionsseismologie)".

2. Etappe: Erweiterung der wissenschaftlichen Zielstellung in zweifacher Hinsicht – bei den seismischen Tiefensondierungen Erreichen größerer Tiefen bis in den oberen Erdmantel hinein und bei der Interpretation der seismischen Daten Einbeziehung der Daten von weiteren geophysikalischen Methoden. Die Dokumentation der damit erreichten Ergebnisse erfolgte in den beiden Monographien „Bau der Kruste und des oberen Mantels der Erde in Mittel- und Osteuropa" (Kiew, 1978) und „Struktur der Erdkruste in Mittel- und Osteuropa nach den Daten der geophysikalischen Untersuchungen" (Kiew, 1980).

3. Etappe: Weitere, wesentliche Erweiterung der Zielstellung ab Ende der siebziger Jahre – Übergang von komplexen geophysikalischen Model-

len (Kruste-Mantel) auf komplexe geologisch-geophysikalische Modelle (Lithosphäre-Asthenosphäre), Umwandlung bzw. Eingliederung der tiefenseismischen Profile in Geotraversen und Neuanlage solcher Profile. Das langfristige Untersuchungsprogramm dafür wurde von der KAPG im April 1985 und von der KBGA im September 1985 beschlossen. Die ersten umfangreichen Ergebnisse lagen Ende der achtziger und zu Beginn der neunziger Jahre vor. Sie wurden auf mehreren Konferenzen vorgetragen, auch noch nach Einstellung der Tätigkeit der KAPG weiter bearbeitet und dann durch das Institut für Geophysik der AdW der Ukraine veröffentlicht.

Die Dokumentation der Gesamtergebnisse erfolgte (in russischer Sprache in Kiew) in der Monographie mit dem gemeinsamen Titel „Die Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa" und den 8 Teilbänden „Geotraversen I, II und V" (186 Seiten, 1987), „Geotraversen IV, VI und VIII" (172 Seiten, 1988), „Geodynamik" (168 Seiten, 1988), „Osteuropäische Tafel" (188 Seiten, 1989), „Geotraversen III, VII und IX" (160 Seiten, 1993), „Methodik und Ergebnisse der Komplexinterpretation" (250 Seiten, 1992), „Verallgemeinerung der Forschungsergebnisse" (259 Seiten, 1993), „Junge Tafeln und alpidischer Faltungsgürtel" (332 Seiten, 1994). Die Originaldaten blieben im Besitz der jeweiligen Autoren bzw. der Institutionen, die die Messungen durchgeführt hatten. Wie schon eingangs erwähnt wurde, vermittelte das Institut in Kiew die Verbindung der Arbeiten zum Projekt der KAPG mit dem entsprechenden Progamm des Ministeriums für Geologie der UdSSR zur Untersuchung des Tiefenbaus der Kruste und des oberen Mantels der Erde im gesamten Territorium der UdSSR. Diese Untersuchungen wurden in den fünfziger Jahren mit seismischen Tiefensondierungen und parametrischen Bohrungen begonnen. Ab den siebziger Jahren erfolgte im Gesamtgebiet der UdSSR die zielgerichtete Entwicklung der regionalen Tiefenuntersuchungen der Kruste und zunehmend des oberen Mantels der Erde mit seismischen Tiefensondierungen auf relativ kuzen Profilen (wenige 100 km, Gesamtlänge über 25 Tausend km) und auf sehr langen Profilen (mit nuklearen Sprengungen) sowie mit tiefen und übertiefen Bohrungen (6 km und mehr). 1970 wurde die übertiefe Bohrung auf der Halbinsel Kola begonnen, die 1979 zur tiefsten Bohrung der Welt wurde und es mit 12.261 m bis heute noch ist. Ab 1980 begann die Realisierung des „Systems der regionalen Untersuchung der Kruste

und des oberen Mantels der Erde im Territorium der UdSSR". Das System umfaßt 13 tiefe und übertiefe Bohrungen (davon 10 im Territorium der Russischen Föderation) und ein Netz von tiefenseismischen Profilen 1. Ordnung mit den Bohrpunkten als Netzknoten flächendeckend Über das gesamte Gebiet der UdSSR. Das Programm war auf die Lösung fundamentaler Fragen der Geologie und Geophysik ausgelegt und mit wichtigen angewandten Problemen (Erdöl/Erdgas, Minerogenie, Erdbebengefährdung) verbunden. Die Weiterführung der Arbeiten nach dem Zerfall der UdSSR ist nicht gesichert.

3. Zielstellung und Methodik

Die generelle Zielstellung der Arbeiten – Erkundung des gegenwärtigen (dreidimensionalen) Baus der äußeren Schichten des Erdkörpers zur Aufklärung der Beziehungen des Baus im (tieferen) Untergrund mit der Entstehung und Entwicklung der an der Erdoberfläche anstehenden geologischen Bildungen (in Zeitmaßstäben zwischen 1 Million und 1 Milliarde Jahren) – ist letzlich ein Anliegen der Geologie. Dazu werden quantitative Daten bis zur Untergrenze der Tektonosphäre, vermutlich bis zu Tiefen von rund 500–700 km benötigt. über geeignete Methoden und Hilfsmittel verfügt heute allein die Geophysik. Dabei darf nicht der riesige Aufwand Übersehen werden, der für die Beschaffung ausreichend flächendeckender Meßdaten aufgebracht werden muß. Aus inhaltlichen Gründen, aber auch wegen der Minimierung des Aufwandes wird die Synthese von Geophysik und Geologie gefordert. Wege dahin sind: Anlage der geophysikalischen Messungen nach geologischen Aspekten (Profile, Geotraversen); übergang von der stochastischen Korrelation der Beobachtungen zum Verständnis der Phänomene auf Grund erkannter allgemein gültiger Gesetze; Entwicklung und Nutzung geologisch-geophysikalischer Modelle. Ein wesentliches Element der Synthese ist heute die Geodynamik.

3.1 Die Geophysik (Physik des Erdkörpers) mißt die geophysikalischen Felder an der Erdoberfläche mit der darin enthaltenen Fernwirkung der unterirdischen Objekte/Prozesse und gewinnt daraus durch Lösung von inversen Aufgaben quantitative Werte zur (räumlichen) Verteilung der phy-

sikalischen Eigenschaften im Erdinnern. Im weiteren erhält sie (durch theoretische Betrachtungen) Aussagen zu den physikalischen Prozessen im Erdkörper. Der Vorteil der Geophysik ist, daß sie quantitative Aussagen über das Erdinnere von der Erdoberfläche bis zum Erdmittelpunkt erhält, die allerdings mit der Tiefe zunehmend pauschaler sind. Der Nachteil ist, daß ihre Aussagen rein physikalischer Natur und auf die Gegenwart beschränkt sind und geologisch interpretiert werden müssen.

Die Möglichkeiten der Geophysik sind in Etappen ausgebaut worden, woran die Geophysiker in den sozialistischen Ländern teilweise entscheidend mitgewirkt haben. Die (allgemeine, planetare) Geophysik lieferte lange Zeit keine wesentlichen Beiträge zur Geologie, während die angewandte Geophysik nur als „Hilfsdisziplin" der Geologie bei lokalen Problemen fungierte. Etwa ab den sechziger Jahren wurden in der Geophysik wesentliche Fortschritte in technologischer und inhaltlicher Hinsicht erreicht: neue, stärkere Energiequellen; neue Sensoren; Anwendung der Informationstechnologie; Entwicklung des Paläomagnetismus; Erweiterung der „statischen" Strukturen des Erdinnern um „dynamische". Damit wurden regionale geophysikalische Tiefenuntersuchungen der Lithosphäre und dann auch der Asthenosphäre zur aktuellen Aufgabe.

3.2 Die Methodik der regionalen geophysikalischen Tiefenuntersuchungen ist im Prinzip nicht neu. Gesucht werden die regionalen Besonderheiten im Vergleich zum „normalen" globalen Zustand. (Beides zu trennen, ist schon ein Problem für sich.) Voraussetzung ist, daß zwischen den Fortsetzungen der verschiedenen geologischen Bildungen im Untergrund meßbare Unterschiede der physikalischen Eigenschaften existieren. Von den geophysikalischen Verfahren werden gefordert: ausreichende Eindringtiefe, ausreichendes Auflösungsvermögen, Vergleichbarkeit der Meßergebnisse über das gesamte Arbeitsgebiet. Aus vielen Gründen werden die einzelnen Methoden der Geophysik in sehr unterschiedlichem Maße eingesetzt. Das war selbstverständlich auch beim hier vorgestellten KAPG-Projekt der Fall.

Man unterscheidet im Prinzip Methoden, die die Werte der physikalischen Eigenschaften des Untergrundes in vertikaler Hinsicht differenzieren können, (Seismik, Magnetotellurik) und Methoden, die über die Unterschiede in den Eigenschaften integrieren und deren Ergebnisse prinzi-

piell vieldeutig sind, (Gravimetrie, Magnetik, Geothermie). Die differenzierenden Methoden sind aussagekräftiger, dafür aber meßtechnisch sehr viel aufwendiger als die integrierenden; der Aufwand wächst mit der Tiefenreichweite. Diese Methoden arbeiten mit verschiebbaren Meßanordnungen; die Bearbeitung der Messungen erfolgt für jede Aufstellung mit dem gleichen Modell des vertikal geschichteten Aufbaus; problematisch ist die Korrelation der Grenzflächenelemente von Aufstellung zu Aufstellung.

Die verschiedenen Methoden können nicht unabhängig voneinander benutzt werden. Bearbeitung, Auswertung und Interpretation der Messungen erfolgt in mehreren Schritten, iterativ und mit zunehmender Komplexität. Die gemeinsame Verwendung der Daten aus dem Einsatz mehrerer Methoden ist ein eigenes wissenschaftliches Problem.

3.3 Die Seismik liefert Aussagen über die (zeitlich konstante) räumliche Verteilung der Geschwindigkeiten für die Ausbreitung der seismischen Wellen im Erdkörper. Die wichtigsten Ergebnisse sind die Aussagen über den Schichtenbau des Erdinnern. Sie umfassen Aussagen über die Existenz von im wesentlichen horizontalen (subhorizontalen) „Grenzflächen" im Untergrund, wo sich die Geschwindigkeiten der seismischen Wellen beim Durchgang mehr oder weniger schnell ändern, über den regionalen Verlauf der Tiefenlage der „Grenzflächen" und über die Größe der seismischen Geschwindigkeiten innerhalb der Schichten. Die Probleme dieser „Grenzflächen" sind: Schärfe der Änderung der Geschwindigkeiten, Auffächerung in mehrere dünne Schichten, Kontinuität der Grenzfläche über große Entfernungen, Ursachen und Beziehungen mit tektonischen Struktureinheiten.

Aus den Ergebnissen der Seismologie und der bisherigen seismischen Tiefensondierungen ergibt sich das folgende allgemeine Bild (Makrostruktur): Wegen der ausgleichenden Wirkung des zunehmenden Drucks im Erdinnern dominiert die Zunahme der seismischen Geschwindigkeiten mit der Tiefe. Laterale Änderungen sind in den äußeren Teilen des Erdkörpers deutlich, können aber in größeren Tiefen immer weniger nachgewiesen werden. Die oberste Grenzfläche, die weltweit nachweisbar ist, ist die sog. „Moho". Sie definiert vereinbarungsgemäß die Untergrenze der Erdkruste. Ihre Tiefenlage ist regional verschieden, schematisiert: unter

den Ozeanen 10 km, unter den Kontinenten 40–50 km. Innerhalb der Erdkruste ist deutlich erkennbar ein seismisches Fundament, das die Sedimentdecke vom konsolidierten Teil der Erdkruste trennt. Der konsolidierte Teil der Kruste kann durch seismische Grenzflächen in zwei bis drei Schichten unterteilt werden. Unterhalb der Moho beginnt der Erdmantel. Er zeigt eine stetige Zunahme der seismischen Geschwindigkeiten mit der Tiefe bis zur Grenze Erdmantel-Erdkern in etwa 2.900 km Tiefe, wo eine äußerst scharfe Unstetigkeit vorliegt. Innerhalb des Erdmantels zeigen die seismischen Geschwindigkeiten zunächst eine relativ langsame Zunahme bis zu rund 400 km Tiefe (oberer Erdmantel). Danach folgen eine anormale schnelle Zunahme bis zu etwa 1.000 km Tiefe (übergangszone) und dann ein normaler Zuwachs bis zur Grenze zum Erdkern (unterer Erdmantel). Innerhalb des oberen Mantels zeigt sich zwischen etwa 100 und 200 km Tiefe eine Schicht mit anormal niedrigen seismischen Geschwindigkeiten; ihre Oberfläche wird als Trennfläche zwischen der Lithosphäre und der Asthenosphäre betrachtet. Die untere Grenze der Asthenosphäre, die zugleich als Untergrenze der Tektonosphäre angesehen wird, ist unklar. Nimmt man die Verteilung der seismischen Geschwindigkeiten, korreliert sie mit der Untergrenze des oberen Mantels. Aus der Verteilung der Erdbebenherde folgt, daß im Erdinnern, dem hydrostatischen Druck Überlagert, elastomechanische Spannungen bis in etwa 700 km Tiefe bestehen können. Die primären Ursachen für die tektonischen Erscheinungen an der Erdoberfläche können demnach bis in diese Tiefen gesucht werden.

3.4 Gravimetrische Messungen liefern kostengünstig und mit relativ geringem Aufwand die Verteilung des Schwerefeldes entlang der Erdoberfläche. Darin sind enthalten die Gravitationswirkungen der im Erdinnern regelmäßig verteilten Massen und der anormalen Massen, jeweils charakterisiert durch ihre Dichte. Die Dichteverteilung im Untergrund kann aus den gemessenen Schwereanomalien ohne zusätzliche strukturelle Angaben nicht eindeutig berechnet werden. Es gibt aber viele Erfahrungen zur qualitativen Interpretation im Hinblick auf die oberflächennahen geologischen Körper, auch hinsichtlich der tieferen Strukturen (Tiefe der großen Sedimentbecken, regionale Änderungen der Tiefenlage der Moho). Besondere Bedeutung für die „dynamische" Interpretation hat die Vorstellung der Isostasie, wonach die Massenun-

regelmäßigkeiten in den oberen Schichten in einer Tiefe von ca. 100 km ausgeglichen sein sollten.

3.5 Seismik und Gravimetrie sind physikalisch direkt miteinander verbunden. Als wichtiges Hilfmittel ergibt sich daraus die Korrelationsbeziehung von seismischer Geschwindigkeit und Dichte. Die Kombination gravimetrischer und seismischer Daten ermöglicht zum einen die strenge Ableitung der „normalen" Änderung der Dichte mit der Tiefe, damit auch der elastischen Parameter, zum andern die quantitative Interpretation der Schwereanomalien. Durch Kombination der Schweredaten mit den seismischen Aussagen zu den geometrisch-physikalischen Strukturen in Kruste und Mantel können nacheinander die oberen Schichten abgedeckt und die Schwereanteile der Massenunregelmäßigkeiten in den tieferen Schichten bis in den oberen Mantel abgeschätzt werden.

3.6 Geothermie bedeutet Messung des Wärmestromes aus dem Erdinnern an der Erdoberfläche und Interpretation dieser Daten hinsichtlich der Ursachen (in der Kruste bzw. im unteren Mantel und Kern) und des Wärmetransportes im Erdinnern sowie Berechnung der Verteilung der Temperatur im Untergrund. Die Verteilung der geothermischen Anomalien entlang der Erdoberfläche zeigt enge Korrelationen mit der regionalen Tektonik.

Die Interpretation der Wärmestrom-Messungen im Hinblick auf die Verteilung von Wärmeerzeugung, Wärmetransport und Temperatur im Erdinnern erfordert Modelle für den Aufbau und die stoffliche Zusammensetzung der Kruste und des oberen Mantels, a-priori aus der gemeinsamen Auswertung von Seismik und Gravimetrie sowie aus der Petrologie. Die resultierende Tiefenverteilung der Temperatur zeigt im Tiefenbereich von 100 bis 250 km Temperaturen um den Schmelzpunkt der dort zu erwartenden Materie, was auf partielle Aufschmelzungen hinweist, mit wesentlichen Folgerungen für Dichte und Viskosität (rheologische Parameter). Das sonst hochfeste (spröde) Material in Kruste und Mantel ist in diesem Bereich „schwächer", in geologischen Zeitmaßstäben fließfähig. Daher rührt die Bezeichnung Asthenosphäre, Schwächezone.Die Ergebnisse der Geothermie führen zur Korrektur der geophysikalischen Modelle und zu ihrer Erweiterung zu geodynamischen Modellen. Sie fördern wesentlich

die Wechselwirkung der geophysikalischen mit den geologischen Untersuchungen der Lithosphäre und der Asthenosphäre, die man gemeinsam als Tektonosphäre bezeichnet.

3.7 Als magnetotellurische Tiefensondierung wird die Messung der räumlich-zeitlichen Variationen des elektromagnetischen Feldes der Erde und deren Interpretation im Hinblick auf Induktionseffekte im Erdinnern bezeichnet. Die Analyse der Frequenzabhängigkeit der Variationen liefert Aussagen über die Tiefenverteilung der elektrischen Leitfähigkeit. Es gibt deutliche Hinweise auf die Existenz eines Bereiches mit höherer elektrischer Leitfähigkeit um etwa 100 km Tiefe, allerdings mit großen regionalen Unterschieden. Er sollte mit der vermuteten Asthenosphäre korrelieren. Es gibt auch Hinweise auf Zonen erhöhter Leitfähigkeit in der Erdkruste. Zu beachten ist, daß die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit auf große theoretische und praktische Schwierigkeiten stößt. Die Leitfähigkeit schwankt generell sehr stark je nach Stoffbestand der Gesteine, Porenfüllung mit Fluida, Temperatur. Die gemeinsame Interpretation der magnetotellurischen Messungen mit anderen geophysikalischen Messungen nutzt die physikalischen Beziehungen zwischen elektromagnetischen Materialparametern, thermodynamischen Größen und Stoffbestand. Besonders wichtig sind Wassergehalt und partielle Aufschmelzung der Gesteine.

3.8 Die Magnetik mißt den zeitlich permanenten Anteil am Erdmagnetfeld an der Erdoberfläche, mit Hilfe von Flugzeugen und künstlichen Erdsatelliten. Die Interpretation der Messungen im Hinblick auf das Erdinnere ist eine sehr komplexe Aufgabe. Die Ursache der globalen Strukturen im Erdmagnetfeld und seiner Säkularvariation ist der Dynamomechanismus im Erdkern. Die Ursachen der lokalen und regionalen Anomalien des permanenten Feldes sind die stark magnetisierten Gesteine der Lithosphäre oberhalb der Curie-Isotherme. Deren Tiefenlage ist regional sehr verschieden; in einigen Regionen ist sie in der Nähe der Moho zu suchen. Bei der Interpretation der magnetischen Anomalien interessieren im Projekt weniger die (beschränkten) Aussagen zur Tiefenstruktur der Erdkruste, viel mehr die Hinweise auf die Entstehung und zeitliche Entwicklung der tektono-magmatischen Einheiten der Erdkruste.

3.9 Die komplex-geophysikalische Bearbeitung zielt einerseits auf die Ableitung von „Normalschnitten" für die Tiefenverteilung der Materialeigenschaften in Kruste und Mantel der Erde. Die Werte für die verschiedenen Parameter müssen dabei physikalisch konsistent sein. Zum andern wird sie zur Erkundung und Charakterisierung der regionalen Besonderheiten angewandt. Dabei sollen die rein qualitativen Vergleiche durch mathematische Verfahren ergänzt und ersetzt werden. Die resultierenden komplexen geophysikalischen Modelle für das Arbeitsgebiet müssen der regionalen geologischen Situation angepaßt sein.

3.10 Paläomagnetische Untersuchungen kann man im strengeren Sinne nicht zur Geophysik rechnen. Dabei wird die Magnetisierung der Gesteine gemessen. Die Ergebnisse werden zur Bestimmung des Alters der Gesteine und ihrer geographischen Position zum Zeitpunkt ihrer Magnetisierung genutzt. Im Rahmen des hier betrachteten KAPG-Projektes war die Bedeutung derartiger Arbeiten gering.

4. Regionaltektonik des Arbeitsgebietes

Das Arbeitsgebiet betrifft die östliche Hälfte von Europa, die regionaltektonisch durch die Osteuropäische Tafel, den geologisch ältesten Teil und Kern des Kontinents beherrscht wird. Europa ist heute der westliche Anhang des viel größeren Kontinents Asien. Es wurde mit Nordasien vor rund 300 Mio. Jahren durch die Herzyniden des Urals, der Westsibirischen Tafel und der Platte des Turans verschweißt. Anbauten an den Kern des Kontinents Europa erfolgten im Nordwesten vor rund 500 Mio. Jahren durch die Kaledoniden (davon ging ein großer Teil durch die Öffnung des Atlantik wieder verloren), im Westen vor rund 300 Mio. Jahren durch die westeuropäischen Varisziden (die heutige Westeuropäische Tafel) und an den gesamten Großkontinent Europa-Asien im Süden vor rund 50 Mio. Jahren durch den alpidischen Faltungsgürtel infolge Kollision mit der afrikanisch-arabischen Lithosphärenplatte. Europa lag immer im geodynamischen Spannungsfeld der Entwicklungen im Atlantik (W und NW) und in der Thetys (S).

Die Osteuropäische Tafel (nachfolgend abgekürzt: OET) umfaßt als

bedeutende tektonische Elemente Russische Platte, Ukrainischen Schild, Baltischen Schild und in der Sedimentdecke mehrere tiefe Becken und Tröge (Prikaspi, Kuban, Dnjepr-Donez, Timan-Petschora) und die Vorgebirgströge längs Ural, Kaukasus, Karpaten. Das Fundament der OET wurde nach langer Vorgeschichte vor etwa 1.750 Mio. Jahren im Rahmen des Kratons Eoeuropa konsilidiert, danach nur noch bruchtektonisch beansprucht. Der Rand der OET im Westen und Südwesten wird bestimmt durch die Teisseyre-Tornquist-Zone im Bestand des globalen Lineaments von der Nordsee zur Dobrudscha. Diese Zone wurde im Intervall vor 1.200–850 Mio. Jahren beim Zerfall des Urkontinents Protopangea seitwärts zur Achse des Protoatlantiks gebildet. Sie spielte eine große Rolle in der weiteren Entwicklung von Mitteleuropa.

Das Arbeitsgebiet im Rahmen des KAPG-Projekts umfaßt speziell die randlichen Teile der OET im Westen und Süden mit dem Ukrainischen Schild und dem Paläorift Dnjepr-Donez als vorherrschenden Elementen sowie die angrenzenden Bereiche im Westen und Südwesten: Teisseyre-Tornquist-Zone, östliche Teile der Westeuropäischen Tafel mit dem Norddeutsch-Polnischen Sedimentbecken, alpidischer Faltenzug der Karpaten, Skythische Platte, Mittelmassive und innere Meere.Im Arbeitsgebiet wird ein sehr langer Abschnitt der Erdgeschichte überdeckt. Im Fundament der OET gibt es Bildungen mit einem Alter bis etwa 3,2 Mrd. Jahren. In der Umrandung hat man es wie in anderen Teilen Europas gewöhnlich mit wesentlich jüngeren Bildungen (0,8 Mrd. Jahre und jünger) zu tun. Hinzu kommen junge tektono-magmatische Aktivierungen (aktuell bis etwa 2 Mio. Jahre).

5. Die Geotraversen

Als Geotraversen werden Gebietsstreifen mit Profilen der seismischen Tiefensondierungen und weiteren geophysikalischen Messungen bezeichnet, die nach geologisch-tektonischen Gesichtspunkten ausgewählt und angelegt wurden. Sie ermöglichen, zumindest erleichtern die Ableitung von komplexen geophysikalischen Modellen zum Bau der Lithosphäre/Tektonosphäre im Gebiet. Im Rahmen des KAPG-Projektes wurden neun Geotraversen bearbeitet. Sie überdecken netzartig die randlichen

Teile der OET und die angrenzenden Regionen im Westen, Südwesten und Süden. Diese Wahl zeigt die besonders aktive Rolle der Kollegen aus der Ukraine.

Zwei Geotraversen verlaufen zum großen Teil innerhalb der Tafel (Nr. III – vom Schwarzen Meer südlich der Krim nach Nordostrußland, Nordteil von Nr. I – vom Wiener Becken zur Halbinsel Kola). Fünf Geotraversen schneiden etwa senkrecht den Rand der Tafel (Teil von Nr. V – vom Südwesten der DDR nach Daghestan am Kaspischen Meer, Südteil von Nr. I, Nr. II – von der mittleren Adria zur nördlichen Ukraine, Nr. VII – von Westbulgarien zur mittleren Ukraine und weiter Richtung St. Petersburg, Südteil von Nr. III). Drei Geotraversen verlaufen etwa parallel zum Tafelrand (Nr. IV – vom Nordwesten der DDR zum Asowschen Meer, Nr. V, Nr. IX – von Westbulgarien zur Halbinsel Apscheron in Aserbaidshan). Eine Geotraverse betrifft vor allem seismotektonische Aspekte (Nr. VIII – vom Erdbebengebiet Vrancei in Rumänien zum Zentrum des Ukrainischen Schildes).
Die in diesen Geotraversen im Detail erreichten Ergebnisse werden ausführlich in den betreffenden drei Teilbänden der Monographie „Die Lithosphäre in Mittel- und Osteuropa" (erschienen in Kiew 1987, 1988 bzw. 1993) dargestellt. Diese Bände behalten als Materialsammlung langfristig ihren Wert.

6. Modelle der Lithosphäre

Der hier vorgelegte Bericht Über die Ergebnisse des KAPG-Projektes wird auf die Verallgemeinerungen beschränkt, die vor allem im Teilband „Verallgemeinerung der Untersuchungsergebnisse" (erschienen in Kiew, 1993) enthalten sind. Sie stellen ohne jeden Zweifel eine großartige wissenschaftliche Leistung dar. Verarbeitet wurde ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial. Nicht zu übersehen ist aber, daß das Material noch inhomogen ist, Lücken bestehen und verschiedene Bearbeiter am Werke waren. Es gab auch methodische Schwierigkeiten bei der komplexen Interpretation. Sehr zu würdigen sind die Bemühungen der Bearbeiter, die systematischen Mängel des verfügbaren Beobachtungsmaterials, das für die Tiefe zunehmend sporadischer wird, zu überwinden.

6.1 Seismisches Modell

Die seismischen Daten gelten als grundlegend für die Modellierung des Schichtenbaus der Tektonosphäre und speziell der Lithosphäre. Dabei wird man als erstes mit drei Fragen konfrontiert: a) Abgrenzung der Tektonosphäre vom tieferen Erdinnern; b) Unterteilung in Lithosphäre und Asthenosphäre; c) innerer Schichtenbau der Lithosphäre.Die Frage a) wird in der Monographie nicht behandelt. Implizit wird die untere Grenze der Tektonosphäre/Asthenosphäre mit der Untergrenze des seismisch definierten oberen Erdmantels gleichgesetzt.

Bei der Frage b) folgen die Autoren der verbreiteten Auffassung, daß die Grenze zwischen Lithosphäre und Asthenosphäre nicht als seismischer Horizont, sondern durch die Unterschiede in den seismischen Geschwindigkeiten definierbar ist, schärfer durch die Querwellen als die Längswellen. Die Asthenosphäre ist die Schicht verringerter Geschwindigkeit. Eine derart definierte Schicht tritt regional verschieden auf, in Abhängigkeit vom endogenen Regime. Innerhalb der Asthenosphäre ist die Heterogenität deutlich geringer als in der Lithosphäre.

Zur Frage c): Die Lithosphäre zeigt eine ausgeprägte seismische Makrostruktur; sie wird charakterisiert durch das Auftreten der beiden klar reflektierenden und beugenden Horizonte seismisches Fundament (Untergrenze der Sedimentdecke) und „Moho" (Untergrenze der konsolidierten Erdkruste) und die Ausbildung von drei Schichten mit Unterschieden in den seismischen Geschwindigkeiten (Sedimentdecke, konsolidierte Erdkruste, lithosphärischer Erdmantel). Innerhalb der konsolidierten Erdkruste sind durch die Daten der seismischen Tiefensondierungen nachweisbar drei Schichten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, die durch schwache Grenzen getrennt sind: „Granitschicht", „Übergangsschicht", „Basaltschicht". Sie sind regional verschieden ausgebildet und abhängig vom endogenen Regime. Die seismischen Schichtgrenzen innerhalb der Lithosphäre sind keine scharfen Unstetigkeiten, sondern mehr oder weniger mächtige Dünnschichtpakete.

Zur stofflich-physikalischen Interpretation der seismischen Schichten läßt sich folgendes sagen: In der Sedimentdecke werden die Schichten durch lithofazielle Differenzierung, Kollektoreigenschaften der Sedimente, Grad der Sättigung mit Flüssigkeiten und Gasen bestimmt. In der konsolidierten Kruste werden sie bestimmt durch petrologische Stratifikation,

tektonische Schichtung, Metamorphose, intrusive und effusive Aktivität. In der unteren Lithosphäre sind maßgebend rheologische Stratifikation, geothermisches Regime, Bedingungen für die Kristallisation der magmatischen Schmelzen.

Das seismische Schichtenmodell der Lithosphäre, speziell der Erdkruste, eignet sich gut zur Untersuchung der regionalen Besonderheiten des Baus der Lithosphäre und zur Aufklärung der Beziehungen zum endogenen Regime. Die Monographie enthält ausführliche Darstellungen der entsprechenden Untersuchungen für die Erdkruste: seismisches Fundament, Moho, mittlere Geschwindigkeiten in der konsolidierten Kruste. Die Fakten zur unteren Lithosphäre und zur Asthenosphäre, d. h. zum oberen Mantel, waren demgegenüber mager und mußten vielfach durch Extrapolation und Überregionale Vergleiche ersetzt werden.Für die Tiefenlage des seismischen Fundaments ergaben sich folgende allgemeine Merkmale: Auf der OET ist generell die Tiefe mit 1–2 km sehr gering, auf den Schilden gibt es keine Sedimentdecke. Auf der Westeuropäischen Tafel ist das Bild weniger einheitlich. Die Umrandung der OET zeigt einen Kranz von tiefen Sedimentbecken mit 10–15 km Tiefe. Die Vorgebirgströge besitzen Füllungen mit Sedimenten mit Tiefen von 5–15 km. Längs der Teisseyre-Tornquist-Linie verläuft ein langer schmaler Trog. Innerhalb des Kontinents treten Rift-Gräben auf. Die Sedimentbecken unterscheiden sich durch die strukturelle Lage und nach dem Charakter der Sedimentfüllung. Dichte Füllungen gibt es in den Senken von Prikaspi und Dnjepr-Donez, weniger dichte in den Senken in Westeuropa und den inneren Meeren, anormal lockere in der Senke im Südlichen Kaspi.

Für die mittleren Geschwindigkeiten in der konsolidierten Kruste ergaben sich folgende allgemeine Merkmale: Sie betragen im östlichen Teil Europas 6,5–6,8 km/s, im westlichen Teil 6,2–6,3 km/s. Unter den Sedimentbecken werden höhere Werte festgestellt, geringere unter den alpidischen Orogenen. Die ältere Kruste zeigt eine hohe, die jüngere Kruste eine niedrigere Geschwindigkeit.

Die Moho ist regional ganz verschieden ausgebildet: scharfe Grenze, Übergangsschicht, Paket aus dünnen Schichten, Dach einer dicken Schicht relativ hoher Geschwindigkeit. Als stabiles Kennzeichen kann der Wert der Grenzgeschwindigkeit (7,8–8,2 km/s) verwendet werden. Ihre Lage ist nicht eindeutig in einigen Gebieten, wo schon in der unteren Kruste höhe-

re Geschwindigkeiten auftreten (Ural, Teisseyre-Tornquist-Zone u. a.). Das Netz der tiefenseismischen Profile in Europa reichte noch nicht aus, um eine befriedigende Tiefenkarte der Moho zu entwerfen. Zur Vervollständigung wurde die Korrelation der Moho-Tiefe mit den Schwereanomalien herangezogen. Insgesamt ergaben sich folgende allgemeine Merkmale: Die Mächtigkeit der Erdkruste schwankt zwischen 10 km unter dem Atlantik bis zu 55–60 km unter den Gebirgsbildungen. Im Ostteil Europas gibt es eine dicke Kruste mit hoher Geschwindigkeit, im Westteil eine dünne Kruste, die Grenze ist die Teisseyre-Tornquist-Zone. Gebirgswurzeln haben Alpen, Pyrenäen, Ural, Kaukasus, Balkan, keine das Skandinavische Gebirge, Karpaten, Apenninen. Im Baltischen und Ukrainischen Schild gibt es lokale Tröge mit der Moho in 55–60 km Tiefe. Die Moho liegt höher praktisch unter allen tiefen Sedimentbecken, besonders unter denjenigen in den Randmeeren Europas. Die Kruste ist mächtig unter den Strukturen des Übergangs von Kontinent zu Ozean, von alter zu junger Tafel, von Gebirgsbildung zur Tafel.

Die seismisch definierte Erdkruste ist der oberste und am besten bekannte Teil der Lithosphäre. Wenn man nach Beziehungen zwischen den geologischen Bildungen an der Erdoberfläche und den regionalen Besonderheiten der Lithosphäre sucht, wird man deshalb mit Aussicht auf Erfolg zuerst nach der Korrelation zwischen den Strukturen der Kruste und dem endogenen Regime der regionaltektonischen Einheiten suchen. In der Monographie wird über einen solchen Versuch berichtet, der von Beloussov und Koautoren unternommen wurde. Das Ergebnis ist eine (qualitative) Typisierung der Erdkruste.

6.2 Dichtemodell

Die Grundlage für alle Untersuchungen ist die Karte der Bouger-Anomalien des Schwerefeldes. Sie bietet auf den ersten Blick ein verwirrendes Bild mit vielen anscheinend regellos verteilten Anomalien. Eine nähere Betrachtung zeigt aber markante Züge. Im Gebiet der OET ist die Verteilung weitgehend ruhig mit Werten der Anomalien um Null. Die Heterogenität des Fundaments wird durch den Einfluß der Sedimentdecke verschleiert. Die deutlich abweichenden Anomalien sind Strukturen mit stark unterschiedlicher Mächtigkeit der Sedimentdecke zuzuordnen. Im Gebiet der Westeuropäischen Tafel ist die Verteilung inhomogen. Der nördliche

Teil zeigt positive Werte. Über der Norddeutsch-Polnischen Senke gibt es ein deutliches Minimum. In Skandinavien findet man die niedrigsten Bouger-Werte; dort ist die Isostasie stark gestört. Im Gebiet der mediterranen Geosynklinale ist das Schwerefeld stark anormal. Über den Gebirgsbildungen des alpidischen Typs gibt es negative Anomalien mit starken Gradienten. Im Gebiet der inneren und der Randmeere des Mittelmeergürtels weist die Struktur der Anomalienverteilung auf die Inhomogenitäten des Meeresgrundes und des Untergrundes bis in den oberen Mantel. Ganz allgemein kann man sagen, daß die OET und die Tafel in Westeuropa isostatisch kompensiert sind und daß im mediterranen Geosynklinalgürtel die Isostasie gestört ist.

Wie schon oben gesagt wurde, ermöglicht die Kombination der Karte der Schwereanomalien mit den seismischen Modellen die Ableitung von Modellen für die räumliche Verteilung der Dichtestörungen im Untergrund. In der Monographie wird ausführlich über ein derartiges Dichtemodell für die Erdkruste im Gebiet der Ukraine und Südrußlands berichtet. Nur dort gibt es eine ausreichende Überdeckung mit tiefenseismischen Profilen. In ähnlicher Weise, wenn auch wegen des Mangels an seismischen Daten wesentlich großzügiger, erfolgte für ganz Europa die „Abdeckung" der Erdkruste, um den Einfluß von Massenanomalien im oberen Erdmantel auf das Schwerefeld abzuschätzen. Die resultierende Karte der „Mantelanomalien" zeigt wieder die grundlegende Teilung in Europa: auf der OET geringe Schwankungen um den Wert Null; in Westeuropa stark negative Werte; negative Anomalien auch in der skandinavischen Umrandung und im Ural; relative Maxima in Alpen, Pyrenäen, Apeninnen, Kaukasus; sie deuten auf Massen höherer Dichte in den subkrustalen Schichten.

Bemerkenswert ist die gute Korrelation der Karte der Mantelanomalien mit der Karte des Wärmestroms: Die OET ist kalt, Westeuropa warm.

6.3 Geoelektrisches Modell

Das Ideal wäre, analog zum seismischen und zum Dichtemodell, ein räumliches Modell für die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in der Lithosphäre und der Asthenosphäre im gesamten Arbeitsgebiet. Das ist noch nicht zu erreichen. Die regionale Verteilung der magnetotellurischen Tiefensondierungen ist dafür bisher noch zu sporadisch. Jedoch ist gegen-

wärtig schon in allen Gebieten gearbeitet worden, die für die Regionaltektonik Europas typisch sind, so daß ein qualitatives Bild angegeben werden kann. Das Interesse richtet sich dabei vor allem auf das Auftreten einer Schicht erhöhter Leitfähigkeit in der Erdkruste um etwa 20 km Tiefe (krustale Schicht), Ursache sind Fluida; das Auftreten einer Schicht erhöhter Leitfähigkeit im oberen Erdmantel zwischen etwa 100 und 250 km Tiefe (Asthenosphäre), Ursache sind Aufschmelzungen; den engen Zusammenhang mit den tektonischen Strukturen.

In der Monographie wird über eine große Zahl von magnetotellurischen Arbeiten in Europa berichtet. Die Zusammenschau zeigt beträchtliche regionale Unterschiede; sie läßt aber als generelle Aussagen zu: Die Asthenosphäre fehlt im Innern der OET und im Gebiet der Kaledoniden. Sie existiert in der Umrandung der Tafel, in den herzynischen und jüngeren Faltungsgebieten. Unter den alpidischen Bildungen liegt sie höher als unter den herzynischen. In der Erdkruste sind zahlreiche anormal leitende Strukturen nachweisbar, in der OET und den Kaledoniden mehr als in den herzynischen und jüngeren Bildungen. Die gut leitfähigen Strukturen im Innern der OET sind mit jüngerer bruchtektonischer Aktivierung verbunden.

6.4 Geothermisches Modell

Grundlage sind die Meßdaten zur Verteilung des Wärmestroms an der Erdoberfläche. Aus den bisher gewonnenen Daten kann man die generellen Züge bereits erkennen. Die Werte des Wärmestromes in Mittel- und Osteuropa schwanken zwischen 10 und 150 mW/m^2, meist nur zwischen 20 und 100 mW/m^2. Stark anormale Werte haben nur örtliche Bedeutung. Die regionale Verteilung ist eng mit Besonderheiten der Tektonik und der Entwicklungsgeschichte der Erde korreliert. Im Bereich der OET sind niedrige Werte des Wärmestroms weit verbreitet. Es gibt einige größere geothermische Provinzen und lineare Zonen. Minimale Werte sind verbunden mit Schilden , Massiven, Anteklisen, höhere Werte mit synklinoren Strukturen, relativ sehr hohe Werte mit Dislokationen und randlichen Strukturen bei tektonischen Prozessen. Längs des Ostrandes der OET im Ural werden sehr niedrige Werte gemessen; der Ural ist eine unikale kalte Struktur. Niedrige Werte werden auch in anderen angrenzenden Gebieten (Böhmisches Massiv, Vorkarpatentrog, Schwarzmeer-Senke) beobachtet.

Für den Bereich außerhalb der OET läßt sich folgendes sagen: Der Mittelwert für alle epipaläozoischen Platten (Westeuropäische Tafel, Norddeutsch-Polnische Senke, Mösische und Skythische Platte) beträgt etwa 70 mW/m². Erhöhte Werte gibt es längs des westlichen Randes der Teisseyre-Tornquist-Zone, mittlere Werte in den Westlichen, Östlichen und Südlichen Karpaten, hohe Werte im Pannonischen Becken, Transkarpatentrog und Kaukasus. Generell gilt: Der Wärmestrom ist in den Gebieten mit präriphäischer Konsolidierung relativ stabil, in den Gebieten mit späterer Konsolidierung differenziert je nach dem Alter der letzten tektonothermalen Ereignisse.

Intensität und Verteilung des Wärmestromes an der Erdoberfläche werden bestimmt durch die Wärmeerzeugung im Erdinnern und den Wärmetransport von den Quellen an die Oberfläche. Allen Modellen für die Wärmeerzeugung sind folgende Aussagen gemeinsam: In der alten OET liefert die Erdkruste etwa ebensoviel Wärme, wie aus dem Erdmantel kommt. In der phanerozoischen Kruste wird etwas mehr Wärme erzeugt, und aus dem Mantel kommt deutlich mehr Wärme. In den jungen aktiven Gebieten ist der Anteil aus dem Mantel wesentlich höher; das zeugt von verstärkter tektono-magmatischer Aktivität.

Die Temperaturverteilung mit der Tiefe erhält man durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung. Das ist aber nur für die feste Lithosphäre, bis zu 100–150 km Tiefe, berechtigt. Benötig werden dabei Annahmen für die Verteilung der Wärmequellen und der wärmephysikalischen Eigenschaften. Die Modellrechnungen zeigen: Die Temperaturen nehmen generell mit der Tiefe zu. In der präkambrischen Tafel sind die Temperaturen minimal, in den thermisch aktiven Gebieten maximal. Die Unterschiede zwischen den stabilen und den aktiven Gebieten ändern sich mit der Tiefe; in der unteren Kruste und im obersten Mantel sind sie maximal (500–700°). Der Schmelzpunkt wird in aktiven Gebieten schon in 50–60 km Tiefe erreicht. Daraus ergeben sich Hinweise zur Mächtigkeit der Lithosphäre bzw. Tiefenlage des Dachs der Asthenosphäre. Das Dach liegt unter der alten Tafel in 200–250 km Tiefe; es steigt in der Umrandung auf 100 km Tiefe auf; in Gebieten mit hohem Wärmestrom liegt es in 40–70 km Tiefe. In Gebieten mit niedrigem Wärmestrom ist es in Tiefen zwischen 60 und 200 km zu suchen, aber diffusiv und meist nicht mehr erkennbar.

Die geodynamischen Prozesse haben großen Einfluß auf das geo-

thermische Regime. Die Untersuchungen dazu sind jedoch sehr komplex.

6.5 Magnetisches Modell

Die Anomalien des permanenten Anteils am Erdmagnetfeld werden durch die unterschiedliche Magnetisierung der Gesteine in der Erdkruste oberhalb der Moho (petrologische Grenze) bzw. der Curie-Isotherme (physikalische Grenze) verursacht. In der Erkundungsgeophysik werden sie in ähnlicher Weise wie die Schwereanomalien genutzt. In der Monographie über die Lithosphäre interessiert hauptsächlich die Interpretation hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der Krustenteile.

6.6 Komplexe geophysikalische Modelle

Die vorgestellten Modelle enthalten bereits viele Elemente der komplexen Interpretation. Bisher ist es nicht gelungen, alle gewonnenen Beobachtungen zur Übereinstimmung zu bringen. Die Ausarbeitung des Systems und der Technologie der strengen Komplexinterpretation der geophysikalischen Daten ist eine schwierige, noch nicht bis zum Ende gelöste Aufgabe. Zu einzelnen Aspekten liegen praktische Ausarbeitungen vor: automatisierte Zusammenstellung der seismischen Modelle mit gleichzeitiger Reduktion hinsichtlich des Schwerefeldes; Aufbau von geothermischen Modellen und Temperaturschnitten der Lithosphäre als Elemente der komplexen Modelle; Algorithmen und Programme zum Aufbau eines magnetischen Modells der Erdkruste auf Korrelationsbasis, das mit dem Schwerefeld und den Daten der seismischen Tiefensondierungen übereinstimmt; theoretische Grundlagen und Methodik der Berechnung der geoelektrischen Modelle, die mit den Temperaturschnitten übereinstimmen.

Auch das ideale komplexe geophysikalische Modell ist aber nur ein notwendiges, noch kein hinreichendes Glied in der Kette der geologisch-geophysikalischen Erkenntnis der Lithosphäre.

7. Modelle der Tektonosphäre

Als Tektonosphäre wird der äußere Bereich des Erdkörpers bezeichnet, in dem die Prozesse ablaufen, die unmittelbar auf die an der Erdoberfläche

beobachtbaren geologischen Ereignisse einwirken. Sie umfaßt die Erdkruste und einen Teil des Erdmantels, anders gesagt: die Lithosphäre und die Asthenosphäre. Die Tiefenprozesse sind mit der Umverteilung der Materie des Mantels verbunden, was wesentlich von der Zähigkeit/ Fließfähigkeit abhängt. Die natürliche untere Begrenzung der Tektonosphäre sucht man gewöhnlich im Tiefenintervall 450–650 km, wo die Zähigkeit in Verbindung mit polymorphen Umwandlungen der Materie schnell zunimmt. In jeder Region muß man die Zulässigkeit dieser Annahme überprüfen. Die wichtigste Unterteilung der Tektonosphäre ist die Untergrenze der Lithosphäre, die als identisch mit dem Dach der Asthenosphäre angenommen wird. Innerhalb der Asthenosphäre werden Anomalien der physikalischen Eigenschaften angenommen, die mit den Objekten in der Lithosphäre verbunden sind. Die Ableitung von Modellen für die Tektonosphäre in Mittel- und Osteuropa ist wesentlich mehr mit Hypothesen verbunden als die Modellbildung für die Lithosphäre. Vielfach werden Extrapolationen verwendet. Wegen der schwachen Datenbasis ist es bisher nicht möglich, ausreichend flächendeckende geophysikalische Modelle zu berechnen. Die Autoren der Monographie ziehen es deshalb vor, qualitative Vorstellungen zu entwickeln, bei denen von Beginn an geologische und geophysikalische Anzeichen miteinander verbunden und zur gegenseitigen Unterstützung verwendet werden.

7.1 Seismisches Modell

Im Abschnitt über die Lithosphäre ist das seismische Modell für die Erdkruste in Europa behandelt worden. Dort wurde auch schon über den Versuch zur Typisierung der Erdkruste auf Grund des seismischen Schichtenbaus und zur Korrelation mit dem endogenen Regime berichtet. Mit dem Blick auf die gesamte Tektonosphäre wurde dieser Versuch für die Erdkruste weitergeführt und um ein seismisches Modell für den oberen Mantel ergänzt. Die Autoren verwenden jetzt fünf Typen der Erdkruste (Typen I bis V) und fügen neu drei Typen des oberen Erdmantels (Typen N, A1 und A2) hinzu. Der Typ N (Normal) charakterisiert die Tiefenverteilung der seismischen Geschwindigkeiten im oberen Mantel in der alten Tafel. Die beiden Typen A1 und A2 kennzeichnen die (anormale) Verteilung, in der es im oberen Mantel eine Zone mit verringerter Geschwindigkeit und sofort darunter eine schwach ausgeprägte Zone mit

relativ erhöhter Geschwindigkeit gibt. Im Typ A1 fehlt die für den Typ A2 charakteristische höhere Geschwindigkeit unmittelbar unter der Kruste. Typ A1 wird in den Gebieten der jungen Tafeln und der Epitafel-Orogene ohne Magmatismus beobachtet. Typ A2 findet man in den Zonen der bruch-magmatischen Aktivierung und bei den tiefen Senken.

7.2 Geoelektrisches Modell

Die Monographie enthält hierfür keine wesentlichen Ergänzungen zu den Ausführungen im Abschnitt zur Lithosphäre.

7.3 Geothermisches Modell

Hierfür bringt die Monographie wichtige Erweiterungen. Vorgestellt werden Schemata, die für die regionale Verteilung der Temperaturen in den Tiefen 50, 100, 200 und 300 km berechnet wurden; sie zeigen auch Zonen des partiellen Aufschmelzen in der Erdkruste und in größerer Tiefe. Allgemeine Merkmale sind: In den Gebieten der nichtaktivierten Tafel sind die Temperaturen in der ganzen Tektonosphäre nahezu normal. In den aktivierten Gebieten gibt es scharfe Änderungen der Temperatur. Die Temperaturen sind maximal in den oberen Teilen der Tektonosphäre (bis 200–250 km) in den breiten alpidischen Geosynklinalen. Sie sind in relativ geringen Tiefen (bis 70 km) besonders hoch in den Strukturteilen, wo der Ablauf des Geosynklinalprozesses durch eine junge Aktivierung ergänzt wird. Mit der Tiefe werden diese Besonderheiten etwas abgeschwächt, verschwinden aber nicht vollständig. Die Struktur des geothermischen Feldes in den oberen Teilen der Tektonosphäre ist kompliziert im Gebiet Südliche Karpaten-Transsylvanische Senke-Südrand der Ostkarpaten-Mösische Platte. Die Zonen der bruch-magmatischen Aktivierung und amagmatischen Orogenese zeigen weniger intensive Schwankungen der Temperatur, besonders in den Tiefen 150–200 km. Die Strukturen auf herzynischer Grundlage können nicht in die Tiefe verfolgt werden. In den Herzyniden wird nur die relativ flache Asthenosphäre (in 150–200 km Tiefe) mobilisiert. Bei älterer Grundlage kommt Material aus unteren Teilen des oberen Mantels; das ergibt einen hohen Temperaturkontrast in der oberen Tektonosphäre. In den tiefen Senken mit subozeanischer Kruste sind die Temperaturanomalien schwach.

Im oberen Erdmantel Europas wird ein ganzes System von Aufschmel-

zungszonen festgestellt: in einigen Regionen unmittelbar unter der Moho, maximal entwickelt in Tiefen von 150–200 km, bis 200 km Tiefe vollständig verschwunden. In den alpidischen Regionen sind sie zuverlässig nachgewiesen, schwach in den Herzyniden und in den aktivierten Teilen der Tafel.

7.4 Dichtemodell

Die wesentliche Ergänzung gegenüber dem Dichtemodell für die Lithosphäre betrifft die Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur. Das damit neuberechnete Schema der Mantelanomalien zeigt folgende allgemeine Merkmale: Auf der OET gibt es außerhalb der Zonen mit junger Aktivierung keine Mantelanomalien. Maximale Werte findet man in den breiten alpidischen Geosynklinalen, besonders bei junger bruchmagmatischer Aktivierung. Die Werte sind in den schmalen alpidischen Zonen wesentlich kleiner; die Alpen heben sich im Schwerefeld nicht heraus. In den aktivierten Herzyniden sind die Werte recht hoch, in den nichtaktivierten Herzyniden nur schwach. In den aktivierten Kaledoniden findet man mäßige Werte; in den aktivierten Zonen der alten Tafel maximale Werte. Die Ursachen für diese Verteilung der Mantelanomalien sind die Temperaturunterschiede; deren Wirkung wird verstärkt durch die dadurch ausgelöste Advektion, weiter durch die höhere Dichte des Materials beim polymorphen Übergang und durch die énderung des Stoffbestands der Mantelgesteine bei basischem Magmatismus.

8. Randbereich der Osteuropäischen Tafel

In der Monographie wird diese Problematik im Teilband „Junge Tafeln und alpidischer Faltengürtel" (Kiew, erschienen 1994) behandelt. Vorgelegt werden die Ergebnisse der komplexen regionalen geophysikalischen und geologischen Untersuchungen zum Bau der Lithosphäre in den hauptsächlichen phanerozoischen Strukturen in Mittel- und Osteuropa. Die Darstellungen beruhen zum großen Teil auf eigenen, selbständigen Arbeiten in den am KAPG-Projekt beteiligten Institutionen der Länder: ehemalige DDR, Polen, ehemalige Tschechoslowakei, Belorußland, Ukraine, Ungarn, Rumänien Moldawien, Bulgarien, Rußland. Vor allem in

diesem Teil der Monographie wird deutlich, in welch hohem Maße durch das KAPG-Projekt der gewaltige nationale Erkenntnisfundus über die geologisch-geophysikalische Situation in den einzelnen Ländern für die Gesamtheit aller Beteiligten erschlossen werden konnte.
Der Teilband enthält die folgenden Kapitel:

1. Die westliche Gelenkzone der OET und der angrenzenden Regionen
2. Westliche und Östliche Karpaten
3. Rumänische Karpaten
4. Südliche Karpaten
5. Tiefenbau und Geodynamik der Karpaten
6. Balkan
7. Mösische Platte
8. Nördliche Dobrudscha
9. Skythische Platte und angrenzende Regionen
10. Schwarzmeer-Senke.

Die umfangreichen Ergebnisse können selbstverständlich hier nicht ausführlich vorgestellt werden. Im Vortrag wurde nur auf einige wesentliche Fragen verwiesen; zu den Ergebnissen wurden einige Schemata gezeigt.

Folgende Fragen zum Randbereich der OET im Arbeitsgebiet sind ganz offensichtlich: a) im nördlichen Abschnitt (bis an die Karpaten heran) – Lage der westlichen Begrenzung der alten OET, Übergang zur jüngeren Westeuropäischen Tafel; b) im mittleren Abschnitt (im Bereich der Karpaten) – Bau und Dynamik des alpidischen Faltenzuges der Karpaten bis zum Balkan, einschließlich des Pannonischen Beckens, Übergang von den Karpaten zur OET, Stellung der Mösischen Platte und der Nördlichen Dobrudscha; c) im südlichen Abschnitt (nördlicher Küstenbereich des Schwarzen Meeres und Vorland des Kaukasus) – Bau und Dynamik der Skythischen Platte, Stellung, Bau und Entwicklung des Untergrundes des Schwarzen Meeres.

8.1 Westlicher (südwestlicher) Rand der Osteuropäischen Tafel

Hierbei handelt es sich um ein altes Problem der Geologen, das wegen der mächtigen Überdeckung durch Sedimente sehr schwierig zu lösen ist. Im

Internationalen Geologischen Korrelationsprogramm von UNESCO und IUGS gab es dafür von 1974 bis 1986 ein spezielles Projekt (Nr. 86: Südwestrand der Osteuropäischen Tafel), in dem die Wissenschaftler aus der ehemaligen DDR eine führende Rolle gespielt haben. Früher wurde die extreme Vorstellung vertreten, daß der ganze nördliche Teil der Polnisch-Deutschen Tiefebene sich auf dem tief abgetauchten Fundament der OET befindet und die südliche Grenze der Struktur etwa ost-westwärts in der Breite Berlins verläuft.

Heute besteht folgende Auffassung: Die Grenze der alten Tafel verläuft vom tafelnahen Rand des Dobrudscha-Troges in nordwestlicher Richtung längs der Aufschiebung des Vorkarpaten-Randtroges auf die alte Tafel, längs des Westrandes des Troges von Lvov-Lublin, weiter längs der Teisseyre-Tornquist-Linie zur Ostseeküste. Entlang fast des gesamten Randes verläuft ein Gürtel kaledonischer Deformationen, der heute von nahezu ungestörten Tafeldecken überlagert ist. In der Ostsee stehen zur Beurteilung des Fundaments nur geophysikalische Daten zur Verfügung. Danach verläuft die Grenze des Kratons nördlich der Insel Rügen in westnordwestlicher Richtung, dann entlang des Südrandes der Hebung Ringköpping-Fünen und weiter nach Norden in die Nordsee. Die Lage des Südwestrandes der OET bildete sich heraus im Verlaufe des Zerfalls von Protopangea im späten Proterozoikum, im Intervall vor 1.200–850 Mio. Jahren, als Bruchzone und langlebige Naht. Die Naht spielte eine bedeutende Rolle in der gesamten proterozoisch-phanerozoischen Entwicklung der Lithosphäre von Zentraleuropa.

Die Teisseyre-Tornquist-Zone ist eine ausgedehnte stabile Struktur der Trogbildung mit dem Charakter eines Paläorifts. Sie trennt die junge Tafel von Westeuropa von der alten OET. In diesen Tafeln liegen die Formationen der Tafeldecken auf verschieden altem gefalteten Fundament. Für die Westeuropäische Tafel sind charakteristisch eine dünne Kruste (20–35 km), hohe Werte des Wärmestromes und ein gegensätzliches Wärmefeld. Für die OET sind charakteristisch eine mächtige Kruste (40–65 km), niedrigere Werte des Wärmestroms und ein ruhiges Wärmefeld. Unterschiedlich sind: Bildungsgeschichte; Alter des Fundaments; Umfang der Tafeldecke; Zeit des Erscheinens, Intensität, Zusammensetzung des Magmatismus; gegenwärtiger Strukturplan. In der jungen Tafel sind die linearen tektonischen Elemente entwickelt, die Bruchtektonik spielt eine wesentli-

che Rolle. In der alten Tafel sind isometrische Neigungen der Strukturen ausgeprägt, Bruchstörungen sind selten (in den oberen Horizonten der Tafeldecke). Von der Zone werden nach Westen hin geringer Absenkungen der Mitteleuropäischen Platte der jungen Tafel und Intensität der Deformationen parallel zum südwestlichen Rand der alten Tafel, längs denen in nordwestlicher Richtung oft epipaläozoische Deformationen auftreten. Die hauptsächliche Ursache dieser Unterschiede zwischen den beiden Seiten der Zone sind die relative Stabilität der alten OET und die Mobilität der jungen Westeuropäischen Tafel.

Die Teisseyre-Tornquist-Zone selbst zeigt Absenkungen der Moho bis 50–55 km Tiefe, mehr als 60 km Tiefe im Zentrum ihres südlichen Teils, und hat einen komplizierten Tiefenbau. Sie gehört im tektonischen Plan zur jungen Tafel. In der Sicht der Globaltektonik bildet die Teisseyre-Tornquist-Zone im Süden der OET die Begrenzung der europäisch-asiatischen Lithosphärenplatte. Sie geht ein in den Bestand des Dobrudscha-Nordsee-Lineaments, das selbst Bestandteil des globalen tektonischen Lineaments von Grönland und Island über Faröer-Inseln, Nordteil der Nordsee zum südwestlichen Rand der alten Tafel, weiter über Schwarzes Meer zum Zagrosgebirge ist.

8.2 Karpaten und Balkan

Die Gebirgskette der Karpaten und die Balkaniden im südwestlichen Vorfeld der OET bilden auf der Balkanhalbinsel den nördlichen Zweig des alpidischen orogenen Gürtels. Dieser schließt im Westen an die Alpen an und setzt sich im Osten fort in Pontiden, Kleiner Kaukasus, Elbursgebirge usw. Der südliche Zweig umfaßt die Faltungsstrukturen der Dinariden und Helleniden. Er schließt im Westen an die Südlichen Alpen, Apeninnen an und setzt sich im Osten fort in Tauriden, Zagrosgebirge usw. Beide Zweige verlaufen zugartig, stellenweise nähern sie sich einander an bzw. entfernen sich voneinander. Zwischen den Zweigen liegen Gebiete mit weiter Entwicklung metamorpher Gesteine, vorzugsweise präkambrischen Alters: Mittelmassive. Zum alpidischen Gürtel gehören spätalpine Senken, die auf den Fragmenten der metamorphen Blöcke und gefalteten Systeme liegen (u. a. Pannonische, Transsylvanische Senke), sowie innere Meere (Schwarzes Meer). Vom Standpunkt der sog. Plattentektonik ist der geologische Bau der Balkanhalbinsel das Ergebnis der horizontalen Ver-

schiebungen und der Prozesse der Konvergenz und Divergenz zwischen der osteuropäischen und der afrikanischen Lithosphärenplatte. Durch die Bewegungen und tektonischen Wechselwirkungen dieser beiden Platten werden erklärt: Öffnung des Ozeans Mesothetys, Bildung der ozeanischen Kruste, deren Destruktion und Assimilation, Schließung dieses Ozeans, Kollision von Fragmenten der Platten, Obduktion, Faltung und Bildung der orogenen Gürtel, Prozesse des effusiven und intrusiven Magmatismus, Sedimentanhäufung, Metamorphose, Bildung einer Reihe endogener Lagerstätten. Bei diesen Untersuchungen wurden immer mehr Abweichungen von den idealisierten Schemata der Geosynklinaltheorie wie auch der Plattentektonik offensichtlich.

8.3 Skythische Platte und angrenzende Regionen

Diese Platte ist eine heterogene mehrschichtige Bildung, die längs des südlichen Randes der OET im Ergebnis einer komplizierten geologischen Entwicklung mit mehrfachen Umbauten des tektonischen Plans und der strukturellen Gestalt, Wechsel von destruktiven und konstruktiven Prozessen, vertikalen und horizontalen Bewegungen der Blöcke der Erdkruste, Falten- und Bruchbildungen, Magmatismus, Metamorphose usw. formiert wurde.Die Skythische Platte liegt im nördlichen peripheren Teil des mediterranen Faltengürtels. Sie erstreckt sich in Form eines relativ schmalen (150–180 km) Bandes längs des südlichen Randes der OET, wobei sie von dieser durch eine große tiefe Nahtzone getrennt ist. Längs dieser Zone erstreckt sich die lineare Kette der Schwarzmeernahen Nahtgräben, die stellenweise Riftcharakter haben. Die Gräben sind gefüllt mit Gesteinen des Mesozoikums-unteren Neogens. Jüngere Ablagerungen sind in den Monoklinalen und tiefen Strukturen vom Typ der Syneklisen vorhanden, die am Ort der Gräben Ende Paläogen-Anthropogen gebildet wurden. Weiter südlich liegt die Zone der Erhebungen der Skythischen Platte. Sie beginnt in der Nördlichen Dobrudscha und zieht sich nach Osten über zahlreiche Wälle zu den Strukturen der Platte im zentralen und östlichen Vorkaukasus. Noch weiter östlich ist die Skythische Platte im Gebiet des Kaspi mit der ihr ähnlichen Platte von Turan verbunden. Der südliche Teil der Skythischen Platte wurde tiefgehend überarbeitet im orogenen Stadium der alpidischen Etappe. Die Gebiete im Westen der Krim innerhalb des Schelfs des Schwarzen Meeres wurden der Destruk-

tion unterworfen und in die Trogbildung der Schwarzmeersenke einbezogen.

9. Schlußbemerkungen

Die gemeinsamen Arbeiten der Geophysiker und Geologen in den ehemaligen sozialistischen Ländern in Mittel- und Osteuropa stellen eine großartige wissenschaftliche und organisatorische Leistung dar. Es wurde umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt, das auf längere Zeit die Grundlage für tiefgründige wissenschaftliche Analysen und Verallgemeinerungen bilden kann. Bei der bisherigen Bearbeitung und der Zusammenstellung der erreichten Erkenntnisse ergaben sich grundlegende Aussagen zum Bau der Lithosphäre im Arbeitsgebiet und vielfältige Anregungen für die künftigen Arbeiten. Es liegt im Interesse des wissenschaftlichen Fortschritts, daß sie aufgegriffen werden.

Im Laufe der letzten Jahre wurde der erschließbare Tiefenbereich wesentlich erweitert. Dank der Vergrößerung von Länge und Auflösungsvermögen der seismischen Registrierungen, Anwendung der magnetotellurischen Methoden und Entwicklung der Methoden zur Nutzung der geothermischen Daten erreichten die Untersuchungen auf den mittel- und osteuropäischen Geotraversen Tiefen bis 200–250 km. Damit wurden Ansätze dafür geschaffen, nicht nur die Lithosphäre, sondern auch die Asthenosphäre, d. h. die Tektonosphäre als Ganzes, zu untersuchen.

In der Dokumentation der Ergebnisse dominieren bei den Darlegungen über die allgemeinen Probleme der Tektonik die theoretischen Vorstellungen der ukrainischen Schule um A. V. Tschekunov. Sie wurden als Konzeption der Asthenolite bekannt. Hauptfaktor der Tektogenese ist danach der Massenaustausch zwischen Erdkruste und Erdmantel. Als Hauptträger der tektonischen Aktivität werden die Asthenolite verschiedener Maßstäbe und Tiefenerstreckung angesehen. Insgesamt soll sich die Tektonosphäre als diskret-hierarchisches physikalisch offenes System entwickelt haben, das zur Selbstorganisation, zum isostatischen Ausgleich und zum energetischen Minimum strebt.

In der Monographie wird die heute moderne Hypothese der Platten-

tektonik nicht verwendet. Die Autoren sind zwar nicht gegen die Plattentektonik. Sie verwenden sie aber nicht, da sie das Datenmaterial im Arbeitsgebiet auch mit ihren Vorstellungen erklären können. Diese haben sie aus der tiefen Kenntnis der Verhältnisse im Arbeitsgebiet abgeleitet, in dem eine Lithosphäre kontinentalen Typs vorliegt, die von Tiefenbrüchen beherrscht wird. Diese Haltung ist verständlich; sie kann nur überwunden werden durch den wissenschaftlichen Vergleich mit den Kenntnissen, die in anderen Regionen gewonnen werden.

Thomas Foken

Die scheinbar ungeschlossene Energiebilanz am Erdboden – eine Herausforderung an die Experimentelle Meteorologie*

1. Einleitung

Die Meteorologie als mehr als 2000 Jahre alte Wissenschaft von der Atmosphäre der Erde hat, obwohl Gesetze und Methoden identisch bzw. vergleichbar mit denen der Physik und Chemie sind, bis heute weitgehend ihre eigene Identität bewahrt. Dies gilt gerade auch für die Experimentelle Meteorologie, die sich sogar wesentlich vom Experiment in der Physik und Chemie unterscheidet. Im Gegensatz zum Laborexperiment sind in der Natur Anfangs- und Randbedingungen eines Experimentes nur in bestimmten Grenzen bestimmbar. Besonders markant ist der Tatbestand, daß die Zahl der zu erfassenden Meßgrößen möglicherweise außerordentlich groß ist, da beispielsweise molekulare und turbulente Transportprozesse vom Strahlungstransport und möglicherweise auch von chemischen Reaktionen abhängig sind. Jedes Experiment bedarf vorher sorgfältige Untersuchungen, welche Prozesse und Parameter dominieren und somit erfaßt werden müssen und welche nur unter bestimmten Bedingungen berücksichtigt werden brauchen. Als ein solches, für viele Fragestellungen sehr gravierendes Problem, hat sich die Schließung der Energiebilanz an der Erdoberfläche erwiesen.

Der Energieerhaltungssatz gehört zu den fundamentalen und zweifelsfreien Gesetzmäßigkeiten der Physik. Somit lag es nahe, die Energiebilanzgleichung für die Erdoberfläche als eine gesicherte Beziehung in Klima- und Wettervorhersagemodellen, aber auch in vielen angewandten Modellen diskussionslos anzuwenden. Vielfach werden auch durch Messungen schwer erfaßbare Terme der Energiebilanz, z. B. der latente Wärmestrom (Verdunstung), als Restglied bestimmt oder Größen wie die

* Vortrag vor der Klasse für Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät e. V. am 17.04.1997 in Berlin, überarbeitet und ergänzt.

Oberflächentemperatur ermittelt. In diese Rubrik gehört auch die weit verbreitete Bowen-Ratio-Methode, bei der durch Messung der Temperatur- und Feuchtedifferenz in zwei Höhen unter Nutzung der Energiebilanzgleichung der fühlbare und latente Wärmestrom bestimmt werden.

In dem Maße, wie seit Anfang der 80er Jahre wesentlich verbesserte Meßgeräte zur direkten Bestimmung der turbulenten Energieströme (eddy-correlation-Methode) zur Verfügung standen, wurde immer offensichtlicher, daß die Energiebilanz an der Erdoberfläche 'nicht geschlossen' ist, und dieser Defekt auch durch sorgfältige Fehlerabschätzungen nicht behoben werden kann. In den Jahren 1994 und 1995 wurde auf zwei internationalen Workshops (Foken und Oncley 1995) das Problem sehr eingehend diskutiert, eine Vielzahl von Fehlermöglichkeiten aufgelistet und drei wesentliche Ursachen für die nicht geschlossene Energiebilanz herausgearbeitet: Die Messung der langwelligen Strahlungsströme und somit die Angabe der Strahlungsbilanz weist heute noch einen Fehler von ca. 10–20% auf. Dieser Fehler erzeugt wegen der großen Werte der Strahlungsbilanz einen beachtlichen Anteil an einem möglichem Residuum. Erhebliche Unsicherheiten bestehen bei der Messung des latenten Wärmestromes. Dies betrifft besonders die Stabilität der Meßgeräte und mögliche Korrekturen. Ein sehr schwerwiegendes Problem ist die Tatsache, daß die Größen der Energiebilanz in verschiedenen Höhen und über einem unterschiedlichem Unterlagenbereich erfaßt werden. Somit hat auch die Heterogenität der Unterlage einen erheblichen Einfluß auf das Residuum bei der Schließung der Energiebilanz.

Mit dem Trend zu kleinmaßstäblicheren (meso-Maßstab) Vorhersagemodellen und einer Regionalisierung der Klimamodellierung wird die Energiebilanz am Boden nicht nur in ihrer Gesamtheit, sondern jeder einzelne Fluß zunehmend qualitativ, aber auch quantitativ von Interesse. Es stellt sich auch unmittelbar die Frage der experimentellen Validierung. Die größten Probleme bei derartigen Validierungsexperimenten treten bei der Bodenfeuchte und dem mit dieser stark gekoppelten latenten Wärmestrom auf, also bei einer Größe, deren Bestimmungsmöglichkeit durch das Residuum bei der Schließung Energiebilanz stark eingeschränkt ist.

Kenntnisse zu diesem Phänomen sind heute weitgehend auf eine relativ kleine Gruppe von Experimentatoren beschränkt. Seine Bedeutung wird von Modellierern bislang kaum erkannt, obwohl wissenschaftliche

Notwendigkeiten, wie für die Modellvalidierungen mit Meßdaten, die quantitative Bestimmung des Wasserkreislaufes und umweltpolitische Fragestellungen, eigentlich eine rasche Lösung der Problematik fördern müßten.

Der Artikel soll einen Beitrag dazu darstellen, wie sich heute, fast 10 Jahre nach dem ersten offenen Bekennen von Forschergruppen zur 'ungeschlossenen' Energiebilanz, das Problem darstellt. Dabei sollen vor allem mögliche Ursachen beleuchtet sowie Schritte zur weiteren Lösung des Problems aufgezeigt werden. Es darf kein Zweifel daran gelassen werden, daß von einer geschlossen Energiebilanz ausgegangen werden muß. Bei der Vielzahl möglicher Ursachen der Nichtschließung ist eine außerordentlich systematische Arbeit nötig, um diese Ursachen auch quantitativ gesichert abschätzen zu können.

2. Die Energiebilanz an der Erdoberfläche

2.1 Die Energiebilanzgleichung

Für die Grenzfläche zwischen der Unterlage und der Atmosphäre gilt die Energiebilanzgleichung in der Form

$$R_n = H + E + G \tag{1}$$

mit der Strahlungsbilanz ($R_n = I\,(1-r) + I^*$), dem fühlbaren ($H = \varrho \cdot cp \cdot \langle w'T' \rangle$) und latenten ($E = L \cdot \varrho \cdot \langle w'q' \rangle$) Wärmestrom, dem Bodenwärmestrom ($G = c^* \cdot \varrho^* \cdot k_s \cdot \partial T/\partial \zeta$), der Globalstrahlung I (direkte Sonnenstrahlung und diffuse Himmelsstrahlung), der Bilanz der langwel-ligen Strahlung I^*, der Albedo r, der Fluktuation der vertikalen Komponente der Windgeschwindigkeit w', der Fluktuation der Lufttemperatur T', der Fluktuation der spezifischen Feuchte e', der spezifischen Wärme der Luft c_p, der Luftdichte ϱ, der spezifischen Wärme c^* und der Dichte ϱ^* des Bodens, des Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit im Boden k_s und der Verdampfungswärme L. Ungeachtet des physikalischen Inhalts dieser Gleichung besteht bei ihrer praktischen Anwendung eine Inkorrektheit darin, daß die turbulenten Wärmeströme in 2–4 m Höhe gemessen werden.

In dieser Höhe befinden sich auch die Strahlungsmeßgeräte, während die Messungen des Bodenwärmestroms in 3–10 cm Tiefe erfolgen. Diese Meßmethode erfordert statt einer Energiebilanzgleichung für die Oberfläche eine Gleichung für eine Schicht, die den bodennahen Bereich der Atmosphäre und die oberste Bodenschicht mit einschließt. Unter diesen Bedingungen erhält die Energiebilanzgleichung die folgende Form

$$R_n = H + E + G + D \tag{2}$$

Dabei bedeutet der Term D die Wärmespeicherung in der Luftschicht über der Oberfläche und in der Schicht des Erdbodens oberhalb des Meßwertgebers und schließt alle relevanten physikalisch-chemischen Prozesse ein. Noch unberücksichtigt sind horizontale Flußdivergenzen und Advektion. Die Problematik der Größe D wird im Abschnitt 3.3 näher diskutiert. An dieser Stelle sei nur festgestellt, daß die Wärmespeicherung bei den meisten Betrachtungen bislang unberücksichtigt blieb.

2.2 Experimentelle Befunde zur Nichtschließung der Energiebilanz

Das Phänomen der scheinbaren Nichtschließung der Energiebilanz am Erdboden, obwohl lange bekannt (Elagina *et al.*, 1973, Koitzsch *et al.*, 1988), wurde als solches in der Literatur bis vor ca. 10 Jahren nicht diskutiert, da der Zweifel an den eigenen Meßdaten gegenüber entsprechenden Versuchen der Erklärung des Phänomens überwogen. Klarer angesprochen wurde es in den Arbeiten von Foken (1990b) und Dugas et al. (1991) sowie in den Vorberatungen für einen ersten Workshop im Rahmen der Europäischen Geophysikalischen Gesellschaft 1994 in Grenoble (Foken und Oncley, 1995). Dabei konnte festgestellt werden, daß auch bekannte und umfangreich genutzte Datensätze, wie die des FIFE-Experimentes 1987 und 1989 in den USA (Kanamatsu *et al.*, 1992) ebenfalls ein Residuum bei der Schließung Energiebilanz zeigten.

Während man vor 1990 im wesentlichen von Ursachen ausging, die nicht unmittelbar der Energiebilanzgleichung zuzuordnen sind, wie die Photosynthese, advektive Prozesse, liegen seit Beginn der 90er Jahre eine Vielzahl von Meßergebnissen mit einer ungeschlossenen Energiebilanz

vor, die teilweise von Laubach (1996) zusammengestellt wurden. Einen kleinen Überblick zu vorrangig älteren Arbeiten gibt Tab. 1. Mangel aller Arbeiten ist es, daß die Ursache der Nichtschließung der Energiebilanz auf Einzelphänomene zurückgeführt wird und eine geschlossenen Darstellung fehlt.

Als ein Beispiel mit Residuum bei der Schließung der Energiebilanz wird in Abb. 1 der Tagesgang aller Energiebilanzgrößen für den 26. Juni 1990 während des Experimentes TARTEX-90 (Tartu, Estland) gezeigt, welches sowohl Ausgangspunkt eigener Untersuchungen als auch der von Fachkollgen wurde. Es handelte sich um einen wolkenlosen Tag, an dem eine optimale Befeuchtung der oberen Bodenschichten vorhanden war. Am Tage erreichte die Strahlungsbilanz Werte von ca. 500 W/m². Da am Nachmittag die Oberflächentemperatur infolge des Verdunstungsprozeses 1–2 K niedriger als die Lufttemperatur war, wurde ein bereits abwärts gerichteter (negativer) fühlbarer Wärmestrom von ca. -50 W/m² gemessen (Oasen-Effekt). Der Bodenwärmestrom (abwärts positiv gerechnet) war von der gleichen Größenordnung. Unter diesen Bedingungen dominierte die Nutzung der absorbierten Strahlung für die Verdunstung (aufwärts positiv) mit ca. 200 W/m². Das Residuum der Schließung der Energiebilanz erreichte in den Mittagstunden bis zu 250 W/m².

Tab. 1: Gründe für das Residuum bei der Schließung der Energiebilanz (% von Rn) nach verschiedenen Autoren (nach Kukharets et al., 1998)

Autor	mögliche Ursachen	Nichtschließung (% von Rn)
Elagina et al., 1973, Orlenko und Legotina, 1973, Elagina et al., 1978	Fehler der direkten Flußmessungen mit jahreszeitlichen Unterschieden	Sommer: 25 % Winter: 6 %
McCaughey, 1985 Tsvang et al., 1987	Photosynthese, Biomasse Advektion bei starken horizontalen Gradienten der Oberflächentemperatur	5–7 % 20 %
André et al., 1990	Nutzung von Flugzeugmessungen	20 %
Braud et al, 1993, Bolle et al. 1993	Wärmespeicherung in der oberen Bodenschicht	3 %
Panin et al. 1996 (aufbauend auf den Arbeiten von Kanamatsu et al., 1992, und Foken et al., 1993)	Heterogenität der Oberflächenbedingungen	30–50 %

3. Ursachen für das Residuum bei der Schließung der Energiebilanz

3.1 Methodik der Messung der Energiebilanzkomponenten

Wie bereits angesprochen, ist es nicht möglich, alle Größen der Energiebilanzgleichung an der Erdoberfläche unmittelbar an der Grenzfläche und damit in einer Höhe zu bestimmen. Als weiteres Problem kommt hinzu, daß die gemessenen Bodenwärmeströme unmittelbar dem Meßort zugerechnet werden können, die Strahlungsbilanz einem Unterlagenbereich unterhalb des Meßgerätes, aber die turbulenten Flüsse fühlbarer und latenter Wärme einem erheblich größeren Gebiet. Dieses Gebiet wird durch die sogenannte Footprint-Funktion $f_\eta(x,y,z)$ (Schuepp *et al.*, 1990, bzw. Quellengewichtsfunktion nach Schmid und Oke, 1988) gekennzeichnet, die den Quellbereich einer Meßgröße (Skalare, Fluß) hinsichtlich seiner räumlichen Verteilung und der Intensitätsverteilung angibt. In der durch die Koordinaten x_m, y_m und z_m vorgegebenen Meßhöhe wird dann ein von der Quelldichte Qh und der Footprintfunktion fh bestimmter Fluß gemessen.

$$\eta\,(x_m, y_m, z_m) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} Q_\eta(x', y', z' \sim 0) \cdot f_\eta\,(x_m\text{-}x', y_m\text{-}y', z_m\text{-}z')\,dx'\,dy' \quad (3)$$

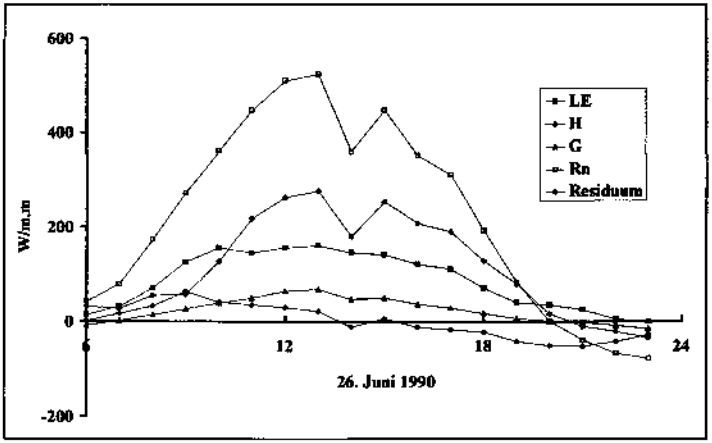


Abb. 1: Tagesgang der Variation des latenten Wärmestromes (E), des fühlbaren Wärmestromes (H), des Bodenwärmestromes (G), der Strahlungsbilanz (R_n) und des Residuums bei der Schließung der Energiebilanz am 26 Juni 1990 über Gerste nach Foken et al. (1993), Töravere bei Tartu/ Estland

Tab. 2: Fehler bei der Schließung der Energiebilanz am Erdboden und mögliche Ursachen (nach Foken et al., 1993, ergänzt)

Term der Energiebilanzgleichung	Fehler in %	Energie in W/m²	horizontaler Maßstab in m	Meßhöhe in m
latenter Wärmestrom (sorgfältig korrigiert)	5–20	20–50	10^2	$2...10 \cdot 10^0$
fühlbarer Wärmestrom	10–20	15–30	10^2	$2...10 \cdot 10^0$
Strahlungsbilanz	10–20	50–100	10^1	$1...2 \cdot 10^0$
Bodenwärmestrom	50	25	10^{-1}	$-2...-10 \cdot 10^{-2}$
Speicherterm	?	?	10^{-1} - 10^1	

In der Praxis kann man davon ausgehen, daß Messungen in einer Höhe z_m ihren maximalen Wert der Quelldichte (Footprint) aus einer Entfernung von 20...100 z_m erhalten, wobei die niedrigeren Werte für turbulente Flüsse und die höheren Werte für mittlere Größen gelten. Der Einflußbereich (Footprint) ist somit von erheblicher Bedeutung für die Messungen. Will man den Strahlungsmessungen am Meßpunkt die Flußmessungen zuordnen, so müssen die Unterlageneigenschaften am Meßpunkt und im gesamten Footprintbereich identisch sind. Da dies in unserer häufig stark zergliederten Landschaft kaum realisierbar ist, leiteten einige Autoren die Annahme ab, daß die Heterogenität der Unterlage einen merklichen Einfluß auf die Größe des Residuum bei der Schließung der Energiebilanz hat (Panin *et al.*, 1996).

Einen Überblick über die Messung der einzelnen Größen der Energiebilanz gibt Tab. 2. Darin sind neben der Meßhöhe und dem Einflußbereich auch die im Abschnitt 3.2 näher erläuterten Fehler der einzelnen Meßverfahren enthalten.

3.2 Messung der Energiebilanzkomponenten

3.2.1 Messung der Strahlungsbilanz

Da die Strahlungsbilanz der betragsmäßig größte Beitrag an der Energiebilanz ist, haben kleine Fehler ihrer Messung bereits einen großen Einfluß auf die Schließung der Energiebilanz. Während die kurzwelligen Komponenten (Globalstrahlung und Reflexstrahlung) in der Regel mit einem Fehler < 5 % bestimmbar sind, liegt der Fehler bei den langwelligen Komponenten (Gegenstrahlung und Ausstrahlung) bei etwa 10–30 %. Lediglich die Tatsache, daß Gegen- und Ausstrahlung etwa von der gleichen Größenordnung sind und der Fehlereinfluß weitgehend gleichartig ist, hält den Fehler der Strahlungsbilanz durch die Differenzbildung aus den beiden langwelligen Komponenten in einem erträglichen Rahmen. Insbesondere Halldin und Lindroth (1993) haben durch umfangreiche Gerätevergleiche auf diese Problematik hingewiesen. Inzwischen sind durch Philipona *et al.* (1995) erhebliche Anstrengungen unternommen worden, um Verbesserungen bei der Messung der langwelligen Strahlung zu erreichen. Den gegenwärtigen Entwicklungsstand soll Tab. 3 verdeutlichen. Es wurden Netto-Preise des Jahres 1997 eingefügt, um zu zeigen, daß Verbesserungen in der Qualität der Strahlungsbilanzmessungen durch erhebliche Mehrkosten erkauft werden müssen. Wegen des Betrages der Strahlungsbilanz sind andererseits aber nur solche Geräte bei Untersuchungen zur Bestimmung des Residuums bei der Schließung der Energiebilanz und bei Verfahren, die die Energiebilanzgleichung zur Bestimmung der turbulenten Flüsse heranziehen, einsatzfähig, die in ihren Fehlerwerten < 5 % liegen.

3.2.2 Messung der turbulenten Flüsse

Auf eine umfassende Diskussion der Probleme bei der Bestimmung der turbulenten Flüsse soll an dieser Stelle verzichtet werden, da dies in einschlägigen Publikationen (Businger, 1986, Kaimal und Finnigan, 1994) sowie in eigenen Beiträgen (Foken, 1990a, Foken *et al.*, 1995) dargestellt ist. Grundsätzlich muß jedoch davon ausgegangen werden, daß für Unter-

suchungen der Schließung der Energiebilanz die turbulenten Flüsse mit dem direkten Meßverfahren der eddy-correlation-Methode bestimmt werden müssen. Alle indirekten Verfahren (Profilmethode, Bowen-Ratio-Methode) enthalten eine Vielzahl Annahmen und empirische Konstanten, deren möglicher Fehler in der Größenordnung des Residuums der Schließung der Energiebilanz liegt (Högström, 1996).

Ähnlich wie bei den Strahlungsbilanzmessern gibt es auch bei den akustischen Anemometern zur Bestimmung der dreidimensionalen Windfluktuationen für die Ermittlung des fühlbaren und latenten Wärmestromes qualitative Unterschiede. Diese betreffen insbesondere das hochfrequenten Auflösungsvermögen (Signalabtastung von 20 Hz., kurze Meßstreckenlänge <20 cm) und Störungen des Windfeldes durch die Konstruktion des Anemometers (möglichst großer störungsfreier Anströmsektor, ggf. regelmäßige Neuausrichtung des Gerätes). Foken und Oncley (1995) haben vorgeschlagen, zumindest zwischen Ultraschallanemometern für Grundlagenforschungen und Geräte für einen breiten Anwenderkreis zu unterscheiden. Untersuchungen zur Schließung der Energiebilanz müssen den Grundlagenuntersuchungen zugeordnet werden, wofür heute auf alle Fälle die Geräte Kaijo-Denki DAT 310/Probe A (Hanafusa *et al.*, 1982), CSAT3 von Campbell und das 'Horizontally symmetrical research ultrasonic anemometer' von Gill Instr. Ltd. anwendbar sind.

Tab. 3: Klassifikation der Meßwertgeber für die Strahlungsbilanz (bezüglich der Gerätetypen siehe Prospekte der Firmen Kipp & Zonen (Niederlande) und Eppley (USA) bzw. in den Arbeiten von Halldin und Lindroth, 1993, und Philipona et al., 1995), BSRN: Basic Surface Radiation Network

Klasse	Meßprinzip	Gerät	Fehler	Kosten
Grundlagenforschung (Empfehlung ab 1996, BSRN-Kommission)	kurzwellige und langwellige Strahlung (aus oberen und unteren Halbraum) getrennt messen	kw: Kipp & Zonen CM21(2x), (CM14) belüftet, 1x Temp. lw: Eppley PIR, belüftet 4 x Temp.	< 3 %	26.000 DM
Grundlagenforschung (Empfehlung bis 1996, Prof. Halldin)	kurzwellige und Gesamtstrahlung (aus oberen und unteren Halbraum) getrennt messen	kw: Kipp & Zonen CM21(2x), (CM14) belüftet kw+lw: Schulze, 1x Temp., belüftet	< 5 %	22.000 DM
agarmeteorologische Messungen	kurzwellige und langwellige Strahlung (aus oberen und unteren Halbraum) getrennt messen	kw/lw: Kipp & Zonen CNR1, 1 x Temp., unbelüftet	5–10 %	7.000 DM
einfachstes Verfahren	Gesamtstrahlung (aus oberen und unteren Halbraum) gemeinsam messen	Funk, Fritschen (Q7)	~ 10 %	2–5.000 DM

Ultraschallanemometer messen zwar die Temperatur, jedoch handelt es sich dabei um die sogenannte 'Schalltemperatur', die etwa der virtuellen Temperatur gleichzusetzen ist (Kaimal und Gaynor, 1991). Der damit ermittelte Wärmefluß ist der sogenannte Auftriebsfluß (buoyancy flux), der je nach Wasserdampfgehalt in der Luft etwa 10–20% größer als der fühlbare Wärmestrom ist. Letzterer muß mit hochempfindlichen Widerstandsthermometern oder Thermoelementen gemessen werden, deren Durchmesser < 15 μm sein sollte.

Die Messung des latenten Wärmestrom ist eines der kompliziertesten meßtechnischen Probleme. Aus diesem Grund wurde dieser in der Vergangenheit in der Regel als Restglied bestimmt und somit zu hoch abgeschätzt. Somit wurde das Phänomen eines Residuums bei der Schließung der Energiebilanz auch erst derart spät festgestellt. Während man heute

verbreitet Analysatoren einsetzt, die die Luft aus dem Meßvolumen absaugen, wobei Empfindlichkeitsverluste auftreten und zusätzliche Korrekturen notwendig werden, sind für Grundlagenmessungen optische Geräte (UV oder IR) mit einer offenen Meßstrecke notwendig. Diese Geräte sind allerdings relativ groß, so daß sie in Abständen von ca. 50 cm vom Ultraschallanemometer aufgebaut werden müssen. Diese Separation macht spektrale Korrekturen notwendig (Moore, 1986). Leider sind die optischen Meßverfahren nicht sehr stabil in ihrer Kalibrierung, da Lampen, Empfänger und Fenster einer Alterung unterliegen. Deswegen wurde von Foken *et al.* (1998) ein Kalibrierverfahren vorgeschlagen, welches diesen Nachteil beheben soll.

Auch wenn die eddy-correlation-Methode ein direktes Meßverfahren ist, wurden bei ihrer Herleitung eine Reihe von Vereinfachungen getroffen, die in der Natur nicht immer gegeben sind. Dazu gehören die Annahmen der Stationarität und der horizontalen Homogenität (ebene homogene Unterlage, Advektionsfreiheit). Um die Erfüllung dieser Kriterien zu überprüfen, wurde von Foken und Wichura (1995) ein Qualitätskontrollprogramm vorgeschlagen, welches mit einfachen statistischen Tests auf die Stationarität (und damit teilweise auch auf die Homogenität) prüft und mittels der sogenannten Fluß-Varianz-Ähnlichkeit auch den Entwicklungsgrad der Turbulenz abschätzt (unterbrochene Turbulenz, mechanische Turbulenz). Diese Tests, die inzwischen bereits von vielen Gruppen angewandt werden, bringen eine gewisse Sicherheit bei der Bewertung von Messungen und schließen in jedem Fall kurzzeitige Gerätedefekte und Instationaritäten auf Grund der meteorologischen Situation aus.

Die Fehler der turbulenten Flüsse sind in Tab. 2 dargestellt. Bei sorgfältigen qualitätsgeprüften Messungen mit hochwertiger Technik kann bei Flüssen über 50 W/m^2 mit Genauigkeiten von 5–10% gerechnet werden. Trotz aller Sorgfalt ist es den Experimentatoren in den letzten Jahren jedoch nicht gelungen, das Residuum bei der Schließung der Energiebilanz ausschließlich mit Mängeln bei der Bestimmung der turbulenten Flüsse zu erklären, ja selbst die erzielten Fortschritte waren nicht gravierend.

3.2.3 Messung des Bodenwärmestromes

Der Messung des Bodenwärmestromes wird meist eine untergeordnete Bedeutung beigemessen. Der Boden ist in der Regel außerordentlich heterogen in einem Maßstabsbereich, der weit unterhalb der hier betrachteten atmosphärischen Maßstäbe liegt. Somit streuen Messungen des Bodenwärmestromes, meist mit sogenannten Bodenwärmestromplatten durchgeführt, beachtlich. Da der Bodenwärmestrom jedoch nur ca. 10% der Strahlungsbilanz ausmacht, ist sein Fehler zwar prozentual groß, jedoch absolut klein (Tab. 2). In Anbetracht der im Punkt 3.3 dargestellten Ergebnisse muß das Problem 'Bodenwärmestrom' wahrscheinlich als interdisziplinäre Aufgabe wieder aufgegriffen werden einschließlich scheinbar vergessener Verfahren der Nutzung des Temperatur- und Feuchtegradienten im Boden zu seiner Bestimmung.

3.3. Speicherglieder

Eine Energiespeicherung, die in der Regel am Tag erfolgt und in der Nacht wieder abgebaut wird, kann sowohl in der Luftschicht zwischen der Meßhöhe (beispielsweise 2 m) und dem Erdboden sowie in den oberen Bodenschichten erfolgen. Nach Kukharets und Tsvang (1998) beträgt die Energiespeicherung in der 2 m Luftschicht dabei etwa 1,5 W (1% der Strahlungsbilanz) und in den obersten 2 cm Boden (ΔQ_s) ca. 40 W/m^2, d. h. 20% der Strahlungsbilanz. Um diesen Effekt nachzuweisen, wurde von Kukharets *et al.* (1998) ein spezielles Experiment (LINEX-97/1, 5 km südlich dem Meteorologischen Observatorium Lindenberg) durchgeführt, dessen Ergebnisse hier kurz vorgestellt werden sollen.

Die Größe ΔQ_s errechnet sich aus den Fluktuationen der Strahlungstemperatur an der Oberfläche $T_f(t)$ und der Bodentemperatur in 2 cm Tiefe $T_s(2,t)$ unter folgenden Annahmen: Zeitliche und räumliche Konstanz der Wärmekapazität des Bodens $q_v = c^* \cdot \varrho^*$ und eine relativ geringe Dicke der Schicht zwischen der oberen $\zeta = 0$ und der unteren $\zeta = \delta = 2$ cm Grenze mit einem linearen Temperaturgradienten. Die Veränderung der gespeicherten Wärme des Bodens ist dann

$$\Delta Q_s = \frac{\delta\, q_v\, (\Delta T_r/\Delta t + \Delta T_\delta/\Delta t)}{2} \tag{4}$$

wobei $\Delta T_r/\Delta t$ und $\Delta T_\delta/\Delta t$ die Temperaturänderung an der Oberfläche T_r und im Boden T_δ in einer Tiefe $\zeta = \delta$ für $\Delta t = 5$ Minuten (Mittelungsintervall der Messungen) sind. Als Wert für die Wärmekapazität des Bodens wurde $q_v = 2 \cdot 10^6$ J/m²·K angenommen für den am Meßort vorhandenen Sandboden (Priestly, 1959).

Für den erhaltenen Datensatz wurde für die Stunden mit hoher Einstrahlung $R_n >> 0$, d. h. von 08:30 bis 14:30 UTC in die bislang übliche Bilanzgleichung $\langle\varepsilon\rangle = \langle R_n - (H + \lambda E + G)\rangle$, die mittlere Wärmeänderung in der obersten Bodenschicht $\langle\Delta Q_s\rangle = \langle\delta\, q_v\, (\Delta T_r/\Delta t + \Delta T_\delta/\Delta t)/2\rangle$ eingefügt und das Residuum $\langle\varepsilon - \Delta Q_s\rangle$ bestimmt. Dabei erfolgte die Auswertung, im Gegensatz zu dem generell üblichen Mittelungszeitraum von 30 Minuten, für einen kürzeren Zeitraum von 5 Minuten, auch wenn dies zum Verlust der langwelligen Anteile an den turbulenten Flüssen führen kann.

Die Abb. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Residuum $\varepsilon(t)$ und den der Wärmespeicherung in der obersten Bodenschicht ΔQ_s (t) für den 12.06.97, an dem es in der ersten Tageshälfte (außer 10–11 Uhr und gegen 12 Uhr) klar war und Werte der Strahlungsbilanz von 400–500 W/m² erreicht wurden. Dann bewölkte sich der Himmel, und die Strahlungsbilanz sank auf 100 W/m². Wie ersichtlich ist, verlaufen für unterschiedliche Wetterbedingungen das Residuum der Schließung der Energiebilanz und die Wärmespeicherung in den Boden im zeitlichen Gang nahezu parallel. Die Wärmespeicherung in der oberen Bodenschicht erreicht dabei beachtliche Werte von 100–140 W/m², wobei ihre Größe sowohl als täglicher Mittelwert als auch für 5-Minuten-Werte in hohem Maße das Residuum der Schließung der Energiebilanz kompensiert, welches bei der traditionell stationären Betrachtungsweise erreicht wird. Die Berechnung der Speicherung in der oberen Bodenschicht führt von einem Residuum von 6–9% auf einen Wert von 2–3% (Faktor 3). Im Verlauf eines Tages ist das Austauschregime zwischen der Atmosphäre und der Unterlage instationär, was bei Anwendung der Gleichung (1) zu einer scheinbaren Verletzung des Energieerhaltungssatzes führt. Deshalb muß man bei Energiebilanzuntersuchungen unter instationären Bedingungen zusammen mit der Ener-

giebilanz auch die Wärmespeicherung im Boden berücksichtigen, da die Wärmeaufnahme der untersten Atmosphärenschicht und der oberen dünnen (2–3 cm) Bodenschicht im Tagesverlauf 20% der Strahlungsbilanz ausmacht.

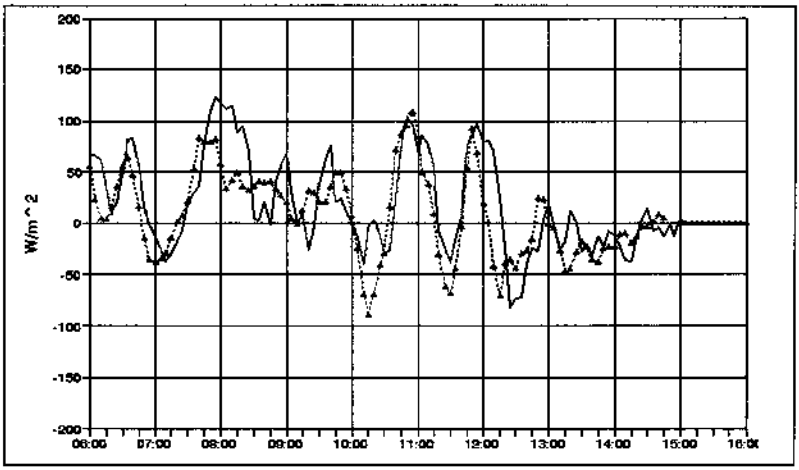


Abb. 2: Verlauf des Residuums der Schließung der Energiebilanz und der Wärmespeicherung in der obersten Bodenschicht am 12.06.1997 nach Kukharets et al (1998),
_____: R_n - (H + E + G), _▲_ :ΔQ_s

3.4 Einflüsse der Heterogenität der Unterlage

Vergleicht man die Ergebnisse der Schließung der Energiebilanz bei verschiedenen Experimente so wird offensichtlich, daß Experimente über sehr heterogener Unterlage mit der Möglichkeit der Ausbildung interner Grenzschichten (usw.) eine schlechter geschlossene Energiebilanz aufweisen als Experimente über ebener und einheitlicher Unterlage. Dies bewog Panin *et al.* (1996), das Residuum bei der Schließung der Energiebilanz durch einen Faktor k in Gleichung (1) zu korrigieren:

$$R_n = k \cdot (H + E) + G \qquad (5)$$

Einen Überblick zu k-Werten verschiedener Experimente gibt Tab. 4.

Tab. 4: k-Werte zur Schließung der Energiebilanz nach Panin et al. (1996) für verschiedene Experimente aus Foken et al. (1997)

Experiment	Quelle	k-Wert
KUREX-88	Tsvang et al. (1991)	~ 1,3
FIFE-89	Kanamasu et al. (1992)	1,1
TARTEX-90	Foken et al. (1993)	1,5
KUREX-91	Panin et al. (1996)	1,5
LINEX-96/2	Foken et al. (1997)	1,25

Es ist mit Sicherheit nicht richtig, das gesamte Residuum bei der Schließung der Energiebilanz einer Geländeheterogenität zuzuordnen. Trotzdem scheint sie einen Einfluß zu haben. Es kommt jedoch darauf an, mögliche physikalische Ursachen zu klären. Wenn der Einfluß bedeutend ist, muß er auch derart sein, daß die am Tage immer zu niedrigen turbulenten Flüsse gegenüber der verfügbaren Energie (R_n - G) erklärt werden können.

Eine Erklärung ist ein Vorhandensein sogenannter meso-Flüsse. Dies sind großräumige Austauschströme in räumlichen und zeitlichen Maßstäben, wie sie von der eddy-correlation Methode nicht mehr erfaßt werden können, so daß der totale turbulente Fluß zu niedrig bestimmt wird. Bei dieser Erklärung steht jedoch die Frage, ob die Kontinuitätsbedingung noch erfüllt ist, wenn zur Schließung der Energiebilanz der meso-Fluß immer und über den meisten Flächen die gleiche Richtung wie der turbulente Fluß hat, da dann von einer von Null verschiedenen vertikalen Windgeschwindigkeit ausgegangen werden kann.

Eine andere Erklärung könnte in Auswertung der Ergebnisse von Collineau und Brunet (1993a,b) und Handorf und Foken (1997) über Waldgebieten bzw. bei stabiler Schichtung gegeben werden. Beide Autorengruppen fanden, daß für die untersuchten Bedingungen ein erheblicher Teil des Energieaustausches innerhalb kurzer Turbulenzereignisse (burst, gust) erfolgt. Diese können mit den gegenwärtig bei der eddy-correlation-Methode angewandten Auswerteverfahren nicht erfaßt werden, vielmehr, sie stören sogar die Messung erheblich. Dies könnte auch eine Erklärung für die zu geringen turbulenten Flüsse sein.

4. Zusammenfassende Wertung

Das Problem der nicht geschlossenen Energiebilanz wird sich so lange als weitgehend ungelöst darstellen, solange nicht alle hier dargestellten Aspekte sowohl theoretisch (Modellrechnungen) als auch durch gezielte Experimente, die nicht nur Einzelaspekte der Problematik herausgreifen, untersucht worden sind. Dennoch können seit dem ersten Workshop 1994 in Grenoble (Foken und Oncley, 1995) Fortschritte in zwei wichtigen Punkten konstatiert werden: Erstens erfolgten umfassende Anstrengungen auf dem Gebiet der Geräteentwicklungen speziell bei der Messung der langwelligen Strahlung als auch bei der Entwicklung neuer Ultraschallanemometer, die für Grundlagenuntersuchungen verwendet werden können. Zumindest für letztere Entwicklung war der Workshop ein nachweisbarer Ausgangspunkt. Zweitens sind in den letzten Jahren eine Vielzahl an Arbeiten erschienen, die sich der Frage der 'ungeschlossenen Energiebilanz' widmeten oder in denen zumindest eigene Messungen hinsichtlich der Schließung der Energiebilanz diskutiert wurden. Wegen der Vielzahl der Arbeiten kann darauf hier nicht eingegangen werden. Unter Experimentatoren ist somit das Problem gegenwärtig unumstritten. Eine wesentliche Frage bleibt jedoch offen: Warum erhält die Erdoberfläche am Tag scheinbar mehr Energie durch Strahlung, als sie in Form von turbulenten Flüssen an die Atmosphäre (und als weitgehend molekularen Fluß in den Boden) abgeben kann? In der Nacht dominieren die turbulenten Flüsse, jedoch ist das Residuum wesentlich kleiner und kompensiert den Differenzbetrag am Tage in keiner Weise. Durch Meßmethodik und Meßgeräteeigenschaften kann zwar eine Streuung der Einzelergebnisse erklärt werden, jedoch nicht diese ausgesprochene Richtung der 'Nichtschließung'. Auch die umfangreichen Korrekturen speziell beim latenten Wärmestrom, die eine Unterbestimmung verhindern sollen, können dafür nicht verantwortlich gemacht werden.

Betrachtet man die Aussagen im Abschnitt 3.4 und 3.5, so deutet manches auf ein für die Meteorologie nicht untypisches Mittelungsproblem hin. Es zeigte sich, daß instationäre Bedingungen in einem zeitlichen Maßstab von ca. 5 Minuten bei der Wärmespeicherung im Boden einen Teil der Nichtschließung der Energiebilanz erklären können. Analoges gilt für Turbulenzausbrüche, jedoch ist hier der zeitliche Maßstab z. T. < 1 Mi-

nute. Treten beide Ereignisse nicht regelmäßig während der 30 minütigen Meßdauer der eddy-correlation-Messungen auf, werden sie bei einem Qualitätstest nur als Störung identifiziert. Treten sie regelmäßig auf, wird zwar die Frequenz des Auftretens scheinbar einem Fluß zugeordnet, die Energie der Einzelereignisse kann aber erst durch spezielle Bearbeitungen, z. B. mittels Wavelet-Analyse, quantitativ ermittelt werden. Sollte die hier getroffene Vermutung richtig sein, so muß das Auswerteverfahren für Turbulenzmessungen sorgfältig neu bewertet werden.

Trotz mancher Erfolge muß jedoch weiterhin konstatiert werden, daß die Tragweite der Problematik insbesondere den Modellierern unter den Fachkollegen noch nicht bewußt ist. Sie arbeiten in der Regel mit Energiebilanzgleichungen, deren Koeffizienten durch Messungen verifiziert worden sind, bei denen der latente Wärmestrom meist als Restglied bestimmt wurde und somit den Zuschlag durch das Residuum erhielt. Dies hat Auswirkungen auf die für die meisten Modelle wichtige Oberflächentemperatur und insbesondere den Wasserdampffluß.

Danksagung

Die seit mehr als 10 Jahren durchgeführten Untersuchungen zur 'nicht geschlossenen' Energiebilanz wären ohne die aktive Mitwirkung meiner Kollegen an meinen ehemaligen Arbeitsstellen, den Meteorologischen Observatorien in Potsdam und Lindenberg, nicht möglich gewesen. Wesentliche Beiträge erfolgten auch durch meine russischen Kollegen und nicht zuletzt durch Dr. S. Oncley vom NCAR in Boulder CO., mit dem die Sensibilisierung der Fachkollegen in aller Welt auf diese Thematik gelang. Ihnen allen, sowie den Einrichtungen, die Einzelprojekte förderten, sei hiermit herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

André J.-C., Bougeault, P., Goutorbe, J.-P., 1990: Regional estimates of heat and evaporation fluxes over non-homogeneous terrain, Examples from the HAPEX-MOBILHY programme. Boundary-Layer Meteorol., **50**, 77–108.

Bolle, H.-J., André, J.-C., Arrie, J. L., Barth, H. K., Bessemoulin, P., Brasa, A., DeBruin, H. A. R., Cruces, J., Dugdale, G., Engman, E. T., Evans, D. L., Fantechi, R., Fiedler, F., Van de Griend, A., Imeson, A. C., Jochum, A., Kabat, P., Kratsch, T., Lagouarde, J.-P., Langer, I., Llamas, R., Lopes-Baeza, E., Melia Muralles, J., Muniosguren, L. S., Nerry, F., Noilhan, J., Oliver, H. R., Roth, R., Saatchi, S. S., Sanchez Diaz, J., De Santa Olalla, M., Shutleworth, W. J., Sogaard. H., Stricker, H., Thornes, J., Vauclin, M., Wickland, D., 1993: EFEDA: European field experiment in a desertification-threatened area. Annales Geophysicae, **11**, 173–189.

Braud, J., Noilhan, P., Bessemoulin, P., Mascart, P.,Haverkamp, R., Vauclin, M., 1993: Bare ground surface heat and water exchanges under dry conditions: Observation and parametrization. Boundary-Layer Meteorol., **66**, 173–200.

Businger, J. A., 1966: Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. J. Appl. Meteorol., **25**, 1100–1024.

Collineau, S., Brunet Y., 1993a: Detection of turbulent coherent motions in a forest canopy, Part I: Wavelet analysis. Boundary-Layer Meteorol., **65**, 357–379.

Collineau, S., Brunet Y., 1993b: Detection of turbulent coherent motions in a forest canopy. Part II, Time-scales and conditional sampling. Boundary-Layer Meteorol., **66**, 49–73.

Dugas, W. A., Fritschen, L. J., Gay, L.W., Held, A. A., Matthias, A. D., Reicosky, D. C., Steduto, P., Steiner, J. L.: 1991, Bowen ratio, eddy correla-tion, and portable chamber measure-ments of sensible and latent heat flux over irrigated spring wheat, Agric. & Forest Meteorol., **56**, 1–20.

Elagina, L. G., Zubkovskii, S. L., Koprov, B. M., Sokolov, D. Y., 1973: Experimental in-vestigations of the energy balance near the surface (in Russian). Trudy GGO, vyp. **296**, 46–56.

Elagina, L. G., Koprov, B. M., Timanovskii, D. F., 1978: A characteristic of surface air layer above snow (in Russian). Izv. AN USSR, Atmos. and Ocean Phys., **14**, 926–931.

Foken, Th., 1990a: Turbulenter Energieaustausch zwischen Atmosphäre und Unterlage, Beitr. d. Dt. Wetterdienstes, No. 180, 287 pp.

Foken, Th.: 1990b: Probleme bei der Bestimmung vertikaler turbulenter Feuchte-transporte im Rahmen von ISLSCP-Experimenten (Ergebnisse von KUREX-88 und TARTEX-90). Procee-dings der Ersten Deutsch-Deutschen Klimatagung, Berlin, 8 S.

Foken, Th., Oncley, S., 1995: Results of the workshop 'Instrumental and Methodical Problems of Land Surface Flux Measurements'. Bull. Am. Meteorol. Soc., **76**, 1191–1193.

Foken, Th., Wichura, B., 1995: Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. Agric. & Forest Meteorol., **78**, 83–105.

Foken, Th., Gerstmann, W., Richter, S. H., Wichura, B., Baum, W., Ross, J., Sulev, M., Mölder, M., Tsvang, L. R., Zubkovskii, S. L., Kukharets, V. P., Aliguseinov, A. K., Perepelkin, V. G., Zeleny, J., 1993: Study of the energy exchange processes over different types of surfaces during TARTEX-90. Deutscher Wetterdienst, Abteilung Forschung, Arbeitsergebnisse, Nr. 4, 34 S.

Foken, Th.; Dlugi, R.; Kramm, G., 1995: On the determination of dry deposition and emis-

sion of gaseous compounds of the biosphe-re-atmosphere-interface. Meteorol. Z., NF, **4**, 91–118.

Foken, Th., Jegede, O. O., Weisensee, U., Richter, S. H., Handorf, D., Görsdorf, U., Vogel, G., Schubert, U., Kirzel, H.-J., Thiermann, V., 1997: Results of the LINEX-96/2 Experiment. DWD, Geschäftsbereich Forschung und Entwicklung, Arbeitsergebnisse, Nr. 48, 75 pp.

Foken, Th.; Buck, A. L.; Nye, R. A.; Horn, R. D., 1998: A Lyman-alpha hygrometer with variable path length. J. Atm. & Ocean. Techn., **15**, 211–214.

Halldin, S., Lindroth, A.: 1992, Errors in Net Radiometry, Comparison and Evaluation of six radiometer designs, J. Atm. & Ocean. Techn., **9**, 762–783.

Hanafusa, T., Fujitani, T., Kobori, Y.; Mitsuta, Y.: 1982, A new type sonic anemometer-thermometer for field operations, Papers in Meteorol. & Geophys., **33**, 1–19.

Handorf, D., Foken, Th., 1997: Analysis of turbulent structure over an Antarctic ice shelf by means of the wavelet transformation. Proceedings 12th Symposium on Boundary Layer and Turbulence. 28 July – 1 August 1997, Vancouver, BC, Canada, Am. Meteorol. Soc., Boston, Mass., 245–246.

Högström, U., 1996: Review of some basic characteristics of the atmospheric surface layer. Boundary-Layer Meteorol., **78**, 215–246.

Kaimal, J. C., Gaynor, J. E., 1991: Another look at sonic thermometry. Boundary-Layer Meteo-rol. **56**, 401–410.

Kaimal, J. C., Finnigan, J. J., 1994: Atmospheric boundary layer flows. New York, Oxford: Oxford Univ. Press, 289 pp.

Kanemasu, E. T., Verma, S. B., Smith, E. A., Fritschen, L. Y., Wesely, M., Fild, R. T., Kustas W. P., Weaver, H., Steawart, Y. B., Geney, R., Panin, G. N., Moncrieff, Y. B., 1992: Surface flux measurements in FIFE: An overview. J. Geophys. Res., **97**, 18.547–18.555.

Koitzsch, R., Dzingel, M., Foken, Th., Mücket, G.: 1988, Probleme der experimentellen Erfassung des Energieaustausches über Winterweizen, Z. Meteorol. **38**, 150–155.

Kukharets V. P. and Tsvang L. R. , 1998: Variations of surface temperature and the problem of heat balance on surface (in Russian). Izv. RAN, Fiz. Atmos. i Okeana, in print.

Kukharets, V. P., Perepelkin, V. P., Tsvang, L. R., Richter S. H., Weisensee, U., Foken, Th., 1998: Energiebilanz an der Erdoberfläche und Wärmespeicherung im Boden. In: Foken, Th. (Hrsg.): Results of the LINEX-97/1 Experiment. DWD, Geschäftsbereich Forschung und Entwicklung, Arbeitsergebnisse, in print.

Laubach, J., 1996: Charakterisierung des turbulenten Austausches von Wärme, Wasserdampf und Kohlendioxid über niedriger Vegetation anhand von Eddy-Korrelations-Messungen. Wiss. Mitt. Inst. f. Meteorol. Univ. Leipzig & Inst. f. Troposphärenforsch. Leipzig. **3**, 139 S.

McCaughey, J. H., 1985: A radiation and energy balance study of nature forest and clear-cut sites. Boundary-Layer Meteorol., **32**, 1–24.

Moore, C. J.: 1986, Frequency response corrections for eddy correlation systems, Boundary-Layer Meteorol., **37**, 17–35.

Orlenko L. R.and Legotina S. I., 1973: The energy balance over the underlying surface during KENEX-71 (in Russian).Trudy GGO, **296**, 46–56.

Panin, G. N., Tetzlaff, G., Raabe, A., Schönfeldt, H.-J., Nasonov, A. E., 1996: Inhomogeneity of the land surface and the parametrization of surface fluxes – a discussion. Wiss. Mitt. Inst. f. Meteorol. Univ. Leipzig & Inst. f. Troposphärenforsch. Leipzig, **4**, 204–215.

Philipona, R., Fröhlich, C., Betz, Ch., 1995: Characterization of pyrgeometers and the accuracy of atmospheric long-wave radiation measurements. Applied Optics, **34**, 1598–1605.

Priestley, C. H. B., 1959: Turbulent transfer in the lower atmosphere. Chicago: Univ. Press 1959, 130 pp.

Schmid, H. P., Oke, T. R., 1988: Estimating the source area of a turbulent flux measurement over a patchy surface. Proceedings 8th Symposium on Turbulence & Diffusion, San Diego, CA, April 26–29, 1988, Am. Meteorol. Soc., Boston Mass., 123–126.

Schuepp, P. H., Leclerc, M. Y., McPherson, J. I., Desjardin, R. L., 1990: Footprint prediction of scalar fluxes from analytical solutions of the diffusion equation. Boundary-Layer Meteorol., **50**, 355–374.

Tsvang, L. R., Aligusejnov, A. K. Perepelkin, V. G., Sulev, M. A., Mee'lder, M. E., Zeleny, Y. 1987:, Opyt zamykanije teplogo balansa v prizemnom sloe i na poverchnosti zemli, Izv. AN SSSR, Fiz. atm. i okeana, **23**, 3–13.

Tsvang, L. R., Fedorov, M. M., Kader, B. A., Zubkovskii, S. L., Foken, Th., Richter, S. H., Zeleny, Y. 1991:, Turbulent exchange over a surface with chessboard-type inhomogeneities, Boundary-Layer Meteorol., **55**, 141–160.

Wolfgang Böhme

Atmosphärische Zirkulation und Chaos – Ergebnisse und Konsequenzen*

1. Einleitung

Der Vortrag konzentriert sich auf die Frage, wie sich in der Atmosphäre Eigenschaften komplexer dynamischer Systeme, also insbesondere solche des deterministischen Chaos widerspiegeln und wie sie auch praktisch genutzt werden können. Ich stütze mich dabei zum Teil auf einen schon früher von mir erarbeiteten Beitrag, den ich auf einer Klimatagung vor etwas mehr als 2 Jahren in Hamburg (Böhme, 1995) zunächst nur als Poster vorgestellt habe. Der gegenwärtige Vortrag geht aus von den wachsenden Anforderungen an die Meteorologie, und von Erkenntnissen über die Atmosphäre und ihre Zirkulation als ein nichtlineares dynamisches System.

Die eigentlichen Aussagen zur Thematik werden betreffen
- Leistungen und Grenzen meteorologischer Vorhersagen
- das Verhalten dynamischer Systeme generell, Anzeichen hierfür in der Atmosphäre und mögliche Konsequenzen
- ein trotz prinzipiell begrenzter Vorhersagbarkeit noch vorhandenes Vorhersagepotential
- ein Beispiel für mögliche Ausnutzung dieses Potentials.

Die Anforderungen, individueller und gesellschaftlicher Art, an die Meteorologie sind schon immer bedeutend gewesen (z. B. Schmauß, 1945), sie haben aber in den letzten Dezennien erheblich zugenommen. Anzeichen und Belege sind u. a.: Zunahme der Bedeutung der Wettervorher-

* Vortrag, gehalten in der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 19.03.1998, geringfügig überarbeitete Fassung.

sagen im Fernsehen, deren zeitliche Umgebung ein begehrter Platz für die Werbung ist; Fragen eines anthropogenen Klimaeinflusses global von hoher politischer und präventiver Relevanz. – Die Anforderungen können grundsätzlich als solche für Vorhersagen verstanden werden. Auch in die Zukunft gerichtete Gutachten können bekanntlich als spezielle Art von Vorhersagen aufgefaßt werden, bei denen meist stillschweigend vorausgesetzt wird, daß das Verhalten der Atmosphäre stationär ist, also in der Zukunft so ist wie es in der Vergangenheit war. Die Anforderungen betreffen alle zeitlichen und räumlichen Scales (mikrometeorologische Aussagen, Wetter, Witterung, Klima), wobei eine gewisse Kopplung zwischen zeitlichen und räumlichen Scales existiert.

Die Atmosphäre selbst mit ihrer Zirkulation ist ein komplexes nichtlineares System, daran besteht kein Zweifel; in noch stärkerem Maße ist es das weiter gefaßte Klimasystem. Im einzelnen eröffnet dies aber noch einen weiten Spielraum für das Verhalten und zu Fragen der Vorhersagbarkeit.

Grundsätzlich haben komplexe nichtlineare Systeme eine ganze Reihe interessanter und bedeutender Eigenschaften. Wenn sie von Energie durchströmt werden und sich nicht nahe beim thermodynamischen Gleichgewicht befinden, können sie deterministisches Chaos, Selbstorganisation und Intransitivität aufweisen (letzteres heißt, daß bei gleichen Werten von Systemparametern – z. B. Energiedurchsatz – multiple Gleichgewichtsantworten möglich sind). Klassisch deterministische Systemantworten sind von vornherein unwahrscheinlich, worauf wir (Bernhardt und Böhme, 1994) schon in unserem Vortrag im Jahre 1993 hingewiesen haben. Eine der für praktisch bedeutsame Fragen wichtigen Eigenschaften ist die begrenzte (scalenabhängige) Dauer der Vorhersagbarkeit des Verhaltens solcher Systeme.

Oftmals werden diese und andere auf Nichtlinearitäten beruhenden Eigenschaften an der sehr einfachen sogenannten logistischen Gleichung illustriert oder erläutert (z. B. E. Gassmann, 1991), die in der Biologie u. a. in der Lage ist, Fälle von Populationsdynamik zu simulieren. In der Meteorologie, oder allgemeiner gesagt, in der Hydrodynamik wird zumeist das Lorenzmodell bemüht, das im Jahre 1963 von Lorenz für Konvektionssysteme aufgestellt wurde. Lorenz brachte damit (allerdings geschah dies nur allmählich) die Erforschung nichtlinearer komplexer

Systeme überhaupt ins Rollen (z. B. Fraedrich, 1996). Das System wird durch das Gleichungssystem

$$\dot{X} = -\sigma (X - Y)$$
$$\dot{Y} = rX - XZ$$
$$\dot{Z} = -bZ + XY$$

beschrieben, wobei durch den aufgesetzten Punkt die Zeitableitungen charakterisiert sind. Die Systemvariable X ist ein Maß für die Intensität der konvektiven Bewegung, Y für die Temperaturdifferenz zwischen auf- und absteigender Strömung und Z für die Abweichung (Störung) des vertikalen Temperaturprofils von der Linearität. Die Parameter σ, r und b entsprechen der Prandtl-Zahl, der Rayleigh-Zahl und einer geometrischen Eigenschaft der „Versuchsanordnung". Die Systemvariablen X, Y, Z können als sogenannte Phasen- oder Zustandsvariable des Systems verstanden werden, d. h. aufeinanderfolgende Zustände des Systems, also Trajektorien des Systems, werden in einem 3-dimensionalen Phasenraum dargestellt. Bereits die Projektion dieser Trajektorien z. B. auf die Y-Z Ebene (für $r = 28$, $\sigma = 10$, $b = 8/3$) in Abb. 1 zeigt einen charakteristischen Verlauf dieser Zustandstrajektorien.

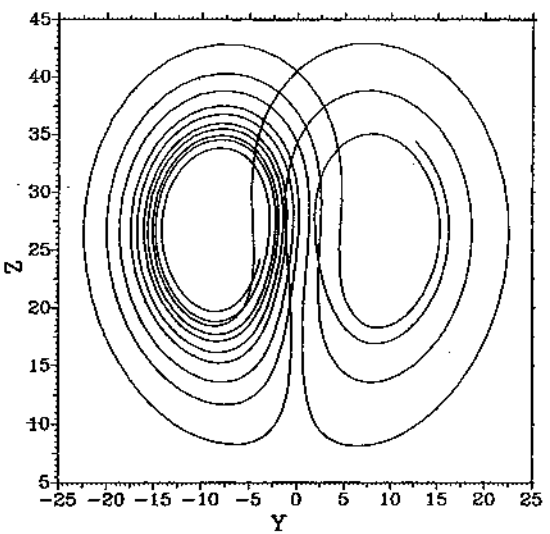


Abb. 1: Teil einer Trajektorie des Lorenzattraktors in der Y-Z-Ebene für die Parameter r = 28, σ = 10 und b = 8/3 (aus Ziehmann-Schlumbohm, 1994).

Wenn r kleiner ist – unter einer kritischen Rayleighzahl, die bei 24 liegt – sind die Zustandsfolgen (d. h. die entsprechenden Lösungen des Gleichungssysstems in diesem Phasenraum) stabile Fixpunkte und zwar die Mittelpunkte der sogenannten „Augen" oder einfachere geschlossene Bahnen um die Augen.

Bei r > 24 erfolgt die Bewegung des Zustands längs dieser Zustandstrajektorien, wobei die beiden Augen zu instabilen Fixpunkten geworden sind. Die so verstandene Lösung des Gleichungssystems (der sogenannte Lorenzattraktor) nimmt in diesem 3-dimensionalen Phasenraum einen sehr kleine Teilbereich mit einer fraktalen Dimension ein, die nur wenig größer als 2 ist. Wir kommen auf diesen Attraktor und seine Eigenschaften noch zurück; kleinste Unterschiede am Anfang oder Störungen auf der Bahn (durch Forcing) entscheiden darüber, ob und wann der Umlauf um den einen Fixpunkt in einen Umlauf um den anderen übergeht, obwohl jede dieser Lösungen bei exakt gegebenem Anfangswert (oder exakt gegebenen Störungen) sich deterministisch verhält.

Die Frage ist natürlich, ob die Aussagen vom Lorenzmodell in verallgemeinerter Form auf die atmosphärische Zirkulation übertragen werden können.

2. Leistungsfähigkeit und Grenzen von meteorologischen Vorhersagen

Fest steht: die Gleichungen der atmosphärischen Thermohydrodynamik, die wesentlich kom-plexere Vorgänge numerisch beschreiben können als sie das Lorenzmodell liefern kann (die aber prinzipiell eher in dem üblichen Zeit-Raum-Rahmen und nicht in einem Phasenraum betrachtet und gelöst werden), sind für die Wetter- und Witterungsvorhersagen in den letzten 40 bis 50 Jahren mit deutlich zunehmendem Erfolg gelöst worden. Heute sind Vorhersagen über 6 bis 7 Tage so gut wie vor 40 Jahren diejenigen über etwa 1,5 Tage. Für den Fortschritt im Zeitraum ab 1980 ist die Abb. 2 ein Beleg, die ich einer Arbeit von Ehrendorfer aus dem Jahre 1997 entnommen habe. Die Korrelation der vorhergesagten Anomalienverteilung der Höhe der 500 hPa-Fläche mit der eingetretenen Anomalienverteilung wird hierzu benutzt, und zwar in etwas indirekter Weise: Ver-

wendet wird der Vorhersagezeitpunkt (in Tagen), zu dem dieser Korrelationskoeffizient für die Vorhersagen des ECMWF (Europäisches Mittelfristvorhersagezentrums in Reading (UK)) das erste Mal den Wert von 0.6 unterschreitet. Mit diesem Wert wird eine Grenze erreicht, wo die Vorhersage nahezu wertlos wird. Man sieht, daß der Zeitraum, in dem eine Vorhersage durchschnittlich noch nutzbar war, sich von 1980 bis 1996 von etwa 5 auf 7 Tage erhöht hat.

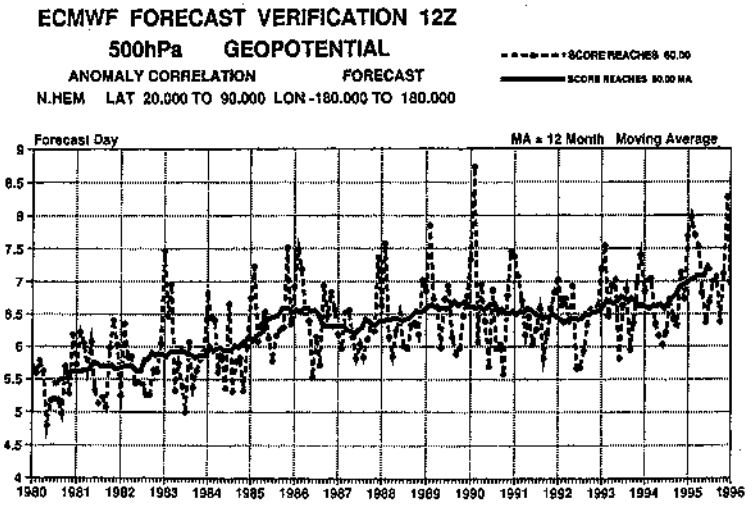


Abb. 2: Entwicklung des Vorhersagezeitpunktes (in Tagen), zu dem der Anomaliekorrelationskoeffizient für die ECMWF-Vorhersage des 500 hPa-Geopotentials im Gebiet der extratropischen Nordhemisphäre den Wert 0,6 unterschreitet, im Zeitraum 1980 bis 1996. Die unterbrochene Kurve zeigt die Monatswerte, die durchlaufende Kurve den 12-monatigen gleitenden Mittelwert. Aus Ehrendorfer, 1997.

Das bisherige Erfolgskonzept (im wesentlichen verbesserte Auflösung, exaktere Formulierung des Models und verbesserte Benutzung der Anfangsdaten) ist wohl weitgehend ausgeschöpft und reicht insbesondere für die Behandlung des Problems der Langfristvorhersage, für einen Monat oder ein oder mehrere Jahreszeiten, nicht mehr aus.

Es gibt zumindest 3 verschiedene Arten von den weiteren Fortschritt prinzipiell begrenzenden Faktoren:

(1) Die Genauigkeit der **Anfangswerte**, die für die Integration der die Vorgänge beschreibenden mathematischen Gleichungen notwendig sind, ist grundsätzlich begrenzt.

(2) Die **Modelle** enthalten (trotz aller Feinheiten und Komplexität, die jetzt erreicht worden sind) notwendigerweise Annahmen, Näherungen und Vernachlässigungen, die auch und gerade die Systemparameter (Stellparameter) betreffen können. – Im übrigen ist die Modellmannigfaltigkeit sehr groß. Man muß stets beachten: „Modellatmosphären (bzw. Modellklimasysteme) und Natur sind nichtidentische nichtlineare Systeme.

(3) In komplexen nichtlinearen Systemen führen (mikroskopisch) kleine Zustandsschwankungen infolge **„interner Instabilitäten des Systems"** nach dem Prinzip „kleine Ursachen – große Wirkungen" zu späteren Zuständen, die nicht mehr wesentlich von früheren (Anfangs-)Zuständen abhängen (nach etwa 7–8 Tagen Vorhersagezeitraum unterscheidet sich im Durchschnitt der Zustand nicht mehr vom Klima (d. h. von der Gesamtheit der Zustände zur gleichen Jahreszeit). – Die „mikroskopische" Problematik hängt mit **Bifurkations**punkten zusammen, in deren Nähe sozusagen 'mangels deterministischer Vorschriften im dynamischen System die Entscheidungskompetenz ... nach unten bis in den mikroskopischen Maßstab hinunter „delegiert" wird, wo die Entscheidung dann aufgrund der immer vorhandenen thermischen Fluktuationen ohne Sicht für das Ganze rein zufällig getroffen werden' (Gassmann, 1991).

Man muß beachten: Der Faktor (3) wirkt grundsätzlich unabhängig von den Ursachen (1) und (2). (3) ist kein Fehler der Modelle, sondern bedingt durch Eigenschaften des Systems; der Faktor (3) ist also auch nicht durch verbesserte Modelle und verbesserte Genauigkeit der Anfangswerte zu beseitigen.

3. Das Verhalten dynamischer Systeme generell und Anzeichen hierfür in der Atmosphäre

Das Lorenzsystem ist schon viel komplizierter als die oftmals für die Einführung in die nichtlinearen Systeme benutzte logistische Gleichung; andererseits ist aber das Lorenzsystem viel einfacher als das Gesamtsys-

tem der atmosphärischen Dynamik oder gar das Klimasystem, also die atmosphärische Wirklichkeit; hinzu kommt noch, daß die Eigenschaften stark von der Entfernung vom voll entwickelten Chaos (das mit dem Zufallsrauschen gleichgesetzt werden kann) abhängen. Es ist also nicht von vornherein klar, ob sich die Atmosphäre z. B. ähnlich wie das Lorenzsystem verhält, also u. a. deterministisches Chaos zeigt.

Es gibt aber viele Anhaltspunkte dafür. Natürlich existieren sehr viele verschiedene Eigenschaften komplexer dynamischer Systeme, die als Belege dienen können, z. B. kommen infrage:

- Abhängigkeit des Fehlerwachstums vom eingenommenen Systemzustand
- Nichtstabile Perioden im Zustandsablauf
- Vereinfachtes Auffinden von Eigenschaften des Systems beim Übergang zu Darstellungen im Phasenraum
- Kopplung Gesamtsystem – Teilsysteme, einschließlich solcher die durch Selbstorganisation entstehen
- Charakteristische Phasenbeziehungen zwischen verschiedenen Teilsystemen
- Hohe Stabilität angeregter Zustände
- Quasipermanente quasiperiodische Oszillationen, in der Atmosphäre z. B. südliche Oszillation bzw. El Niño
- Weitere Folgen solcher Oszillationen (z. B. Auftreten von Symmetrieerscheinungen)
- Bedeutung der Stabilität (z. B. der statischen Stabilität) als charakteristischer Systemparameter)

Auf eine Auswahl dieser Eigenschaften wird im folgenden eingegangen.

(1) Fehlerwachstum in Abhängigkeit vom Ort im Phasenraum

Das Fehlerwachstum (also auch die Vorhersagbarkeit) variiert im Phasenraum, d. h. es hängt vom Zustand des Systems ab. Dies wurde z. B. am Lorenzsystem gezeigt (aber auch an anderen nichtlinearen Systemen). In der Abb. 3 sind die Fehlerverdoppelungszeiten, gekennzeichnet durch unterschiedliche Grautöne (im Original von Ziehmann-Schlumbohm, 1994,

farbig) für verschiedene Startpunkte auf dem Lorenzattraktor dargestellt. Die dunkelsten Grautöne haben die größten Verdoppelungszeiten. Man sieht, daß an den Rändern des Attraktors das Fehlerwachstum am langsamsten vorsichgeht.

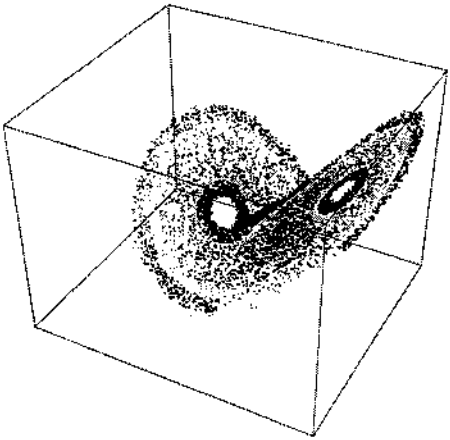


Abb. 3: Fehlerverdoppelungszeiten, gekennzeichnet durch unterschiedliche Grautöne (s. Text) für verschiedene Startpunkte auf dem Lorenzattraktor. X ist nach rechts, Y nach hinten und Z nach oben gerichtet (nach Ziehmann-Schlumbohm, 1994, Abb. 2.17).

Aus der Meteorologie ist ebenfalls gut bekannt, daß die Vorhersagbarkeit z. B. stark von der Großwetterlage abhängt. Die Entstehung von Blockierungslagen (Blockierung der Westdrift) ist bekanntlich schwer vorhersagbar. Bei Existenz einer solchen Lage ist die weitere Entwicklung jedoch viel besser und länger vorhersagbar.

(2) Nichtstabile Perioden im Zustandsablauf

Nichtlinearität der Gleichungen eines komplexen Systems manifestiert sich im Auftreten periodischer und quasistabiler (zeitweilig vorhandener) periodischer Lösungen bis hin zum Chaos (s. auch Lanius, 1995). In stärker chaotischen komplexen Systemen treten periodische Abläufe allerdings nur selten über längere Zeitabschnitte auf. Die Trajektorien im

Zustandsraum folgen periodischen Verläufen (unterschiedlicher Periode) oft nur über kurze Abschnitte. Auch vielfältige „äußere" Störungen verhindern einen vollen Durchlauf offensichtlich.

Für die Atmosphäre ist bekannt, daß Perioden (abgesehen vom Tages- und Jahresrhythmus, die dominieren, und den Gezeiten, die eine geringe Amplitude besitzen) meist nur kurze Zeit (oftmals nicht einen vollen Zyklus lang) bestehen, also stark labil erscheinen. Ich selbst habe gefunden, daß Analogien im Jahresablauf meist nur über wenige Wochen (wenn es gut geht über wenige Monate) durchhalten.

Mit der häufig empfindlichen Abhängigkeit der Attraktorenstruktur von Systemparametern wird auch klar, warum hoch entwickelte statistische Vorhersageverfahren relativ rasch ungültig werden können oder sogar (nach einer kurzen Übergangszeit) das Gegenteil liefern.

(3) Vorteil beim Übergang zum Phasenraum

Reale komplexe Systeme (vor allem solche aus der Kontinuumsphysik) scheinen im Orts- und Zeitkontinuum, wenn man an die sie beschreibenden Differentialgleichungen denkt, eine hohe Anzahl von Freiheitsgraden zu haben. Sie haben aber auch viele innere und externe Bedingungen zu erfüllen, was eigentlich die Zahl der Freiheitsgrade erheblich zu reduzieren vermag. Natürlich ist man bei der Untersuchung von komplexen Systemen daran interessiert, die Freiheitsgrade sinnvoll zu reduzieren. Das Wesen ist schon an der Konvektion zu sehen:

In der Tat kommt man bei zweckmäßig gewählten Phasenkoordinaten, wie das Lorenzmodell zeigt, mit 3 Freiheitsgraden oder Phasenkoordinaten aus und kann damit eine große Mannigfaltigkeit von Lösungsverhältnissen repräsentieren. Wichtig ist hierbei sicher eine günstige, zweckentsprechende Auswahl der Phasenkoordinaten. Ich konnte, wie wir schon einmal Ende 1993 beiläufig (Bernhardt und Böhme, 1994) berichteten, für die Atmosphäre zeigen, daß man für den Nachweis von langanhaltenden Auswirkungen von eruptiven, bis in die Stratosphäre reichenden Vulkanausbrüchen schon mit 2 Phasenkoordinaten auskommt (Böhme, 1993 und 1994a), näm-lich mit den 1. zeitlichen Ableitungen der troposphärischen N- und S-Hemisphärentemperatur (genauer gesagt, den interannuellen Änderungen dieser Temperaturen). Sicher ist dies nur eine Projektion aus

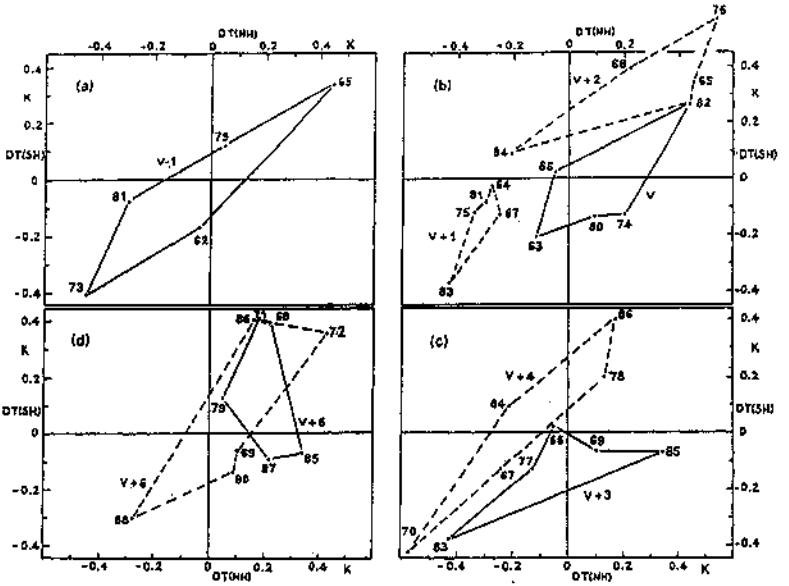


Abb. 4: Flächen V + i, die von dem Ensemble der 5 stärksten Vulkanausbrüchen des Zeitraums 1958 bis 1988 für i von -1 bis +6 in der Phasenebene der interanuellen Änderungen der Temperatur der Troposphäre der Nordhemisphäre DT(NH) und der Südhemisphäre DT(SH) eingenommen wird. - V = Jahr des Vulkanausbruches, DT(V + i) = T(V + i + 1) - T(V + i).

dem allgemeineren höherdimensionalen Phasenraum atmosphärischer Vorgänge auf eine günstig ausgewählte Phasenebene. Sie werden sich vielleicht an die Abbildung 4 erinnern. Ich wiederhole sie hier. Sie hat im gewissen Sinne eine Schlüsselfunktion. In der Abb. 4 ist also die x-Ordinate die interannuelle Änderung der troposphärischen Nordhemisphärentemperatur, die y-Abszisse die entsprechende Südhemisphärentemperatur. In jeder der 4 Teilabbildungen, sind die Verhältnisse für ein Ensemble von 5 extremen Vulkanausbrüchen aus der Periode 1958–1988 für bestimmte Zeiträume in der zeitlichen Umgebung der Ausbrüche dargestellt, in der Teilabbildung links oben für die Änderungen der Hemispärentemperaturen vom Jahr vor dem Ausbruch zum Ausbruchsjahr (bezeichnet mit V1). Die Verteilung entspricht etwa der durchschnittlichen Verteilung,

wenn man 5 Jahre zufällig auswählt. Rechts daneben sind die Verhältnisse jeweils ein Jahr später. Man sieht, daß die von den 5 Punkten (Ausbrüchen) aufgespannte Teilfläche in der Phasenebene eine Rotation im Uhrzeigersinn durchführt, die zumindest bis zu V + 5 (also den Änderungen vom 5. zum 6. Jahr nach den Vulkanausbrüchen) reicht. Noch augenfälliger ist aber die Kontraktion der aufgespannten Flächen fast auf einen Punkt bei V + 1 (also bei den Änderungen vom Jahr V + 1 zum Jahr V + 2). In der gewählten Projektion des Phasenraums wird dies für alle 5 Ausbrüche fast ein einheitlicher Zustand, der sozusagen Attraktoreigenschaften (bedingter Attraktor) hat. Mit einer Monte-Carlo-Methode konnte gezeigt werden, daß ein solches Verhalten hochsignifikant ist. Im übrigen wird erst bei V + 7 etwa die Form der ungestörten Verteilung wieder erreicht. Es wird also ein spezielles atmosphärisches Zustandsverhalten angeregt, das in der benutzten Projektion des Phasenraumes wenigstens bis zum 6. Folgejahr besteht! Beim El-Niño-Phänomen sieht es ganz anders aus; ich komme darauf später zurück.

(4) Kopplung von Gesamtsystem und Teilsystemen, einschließlich solcher, die durch Selbstorganisation entstehen

Teilsysteme und Gesamtsystem können sehr unterschiedlich gekoppelt sein. Enge Kopplungen sind aber häufig und auffällig und schon aus dem Systembegriff heraus und auch wegen der Selbstorganisation zu erwarten. Von großen Vulkanausbrüchen angeregte typische Schwankungen finden sich jedenfalls auch in den interannuellen Änderungen der mitteleuropäischen Wintertemperatur. Dies zeigt die Abb. 5. Die unterbrochene Linie gibt das Ensemblemittel der interannuellen Änderungen der mitteleuropäischen Wintertemperatur für die größten 5 Ausbrüche zwischen 1958 und 1988 wieder, die ausgezogene Linie das Mittel für das aus 11 Mitgliedern bestehende Ensemble zwischen 1879 und 1957. Das Verhalten ist erstaunlich stabil geblieben. Auch der Effekt des Pinnatuboausbruchs paßt weitgehend hinein. Für etwa 5 Winter nach einem heftigen Vulkanausbruch sind demnach deutliche Anzeichen für ein stabiles prognostisches Potential vorhanden.

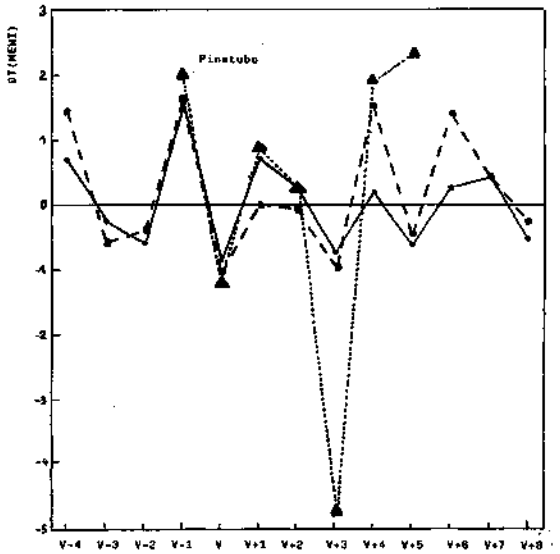


Abb. 5: Ensemblemittel der interanuellen Änderungen der mitteleuropäischen Wintertemperatur DT(MEWI) für die stärksten Vulkanausbrüche zwischen 1958 und 1988 (unterbrochene Linienzug) und die 11 stärksten Vulkanausbrüche zwischen 1879 und 1957 (durchlaufender Linienzug). Die Dreiecksmarkierung und der punktierte Linienzug beziehen sich auf den Pinatuboausbruch 1991.

Ich fand – wie ein Vergleich der Abb. 4 mit 5 zeigt –, daß die ausbruchsbedingte Störung der troposphärischen Nordhemisphärenmitteltemperatur 0,3° K beträgt, während die Störung der Wintermitteltemperaturen über der kleinen Region Mitteleuropa etwa die Größe von 2° K hat (jeweils etwa 50% des von der Variabilität überspannten Gesamtbereiches). Ich stellte schon 1993 fest: „Die relativ gleiche Größenordnung der Auswirkungen stützt die Schlußfolgerung, daß die Antwort der Atmosphäre ... ganzheitlich ist in dem Sinne, daß die globalen Änderungen mit weitgehend bestimmten regionalen Änderungen mehr oder minder zwangsläufig einhergehen". Die beobachtete größere Streubreite der regionalen Ergebnisse von Klimamodellen widerspricht dem nicht, sie hängt wahrscheinlich mit den unterschiedlichen Modelleigenschaften und den damit verbundenen unterschiedlichen Modellfehlern zusammen.

(5) Bemerkungen zur hohen Stabilität angeregter Zustände

Durch eine drastische Störung und einer damit zusammenhängenden Änderung eines Systemparameters über einen kritischen Wert hinweg kann ein anderes Verhalten entstehen. Wenn aber erst einmal ein neuer Mode existiert, kann er sich trotz vieler zufällige Störungen relativ lang erhalten. Das ist erstaunlich, aber erklärbar: Etwas drastisch formuliert, ist es etwa so, als solle man ein nahezu reibungsfreies Pendel durch zufällige Impulse am Angriffspunkt des Pendels zur Ruhe bringen. Eine lange Nachweisbarkeit eines angeregten Zustandes ist übrigens auch schon beim nur einfach angeregten Reagieren des Lorenzsystems der Fall. Die Abb. 6 zeigt die Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\psi(x)$ im Lorenzsystem eines Ensembles anfänglich sehr nahe beieinander liegender Lösungen.

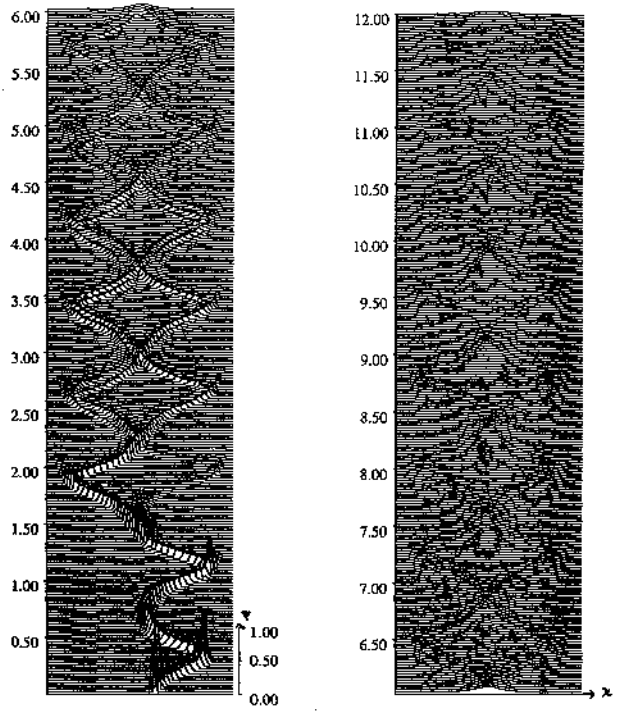


Abb. 6: Entwicklung der Wahrscheinklichkeitsdichtefunktion ψ (x) eines Ensembles anfänglich sehr nahe beieinander liegender Lösungen des Lorenzsystems (aus Smith, 1995).

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Atmosphäre nach massiven Vulkanausbrüchen haben wir ähnlich feststellen können oder müssen, daß der angeregte Mode trotz der ständig in der Atmosphäre angreifenden Störungen sich nur sehr langsam abschwächt, langsamer als es bei dem Ausfall des stratosphärischen Aerosols zu erwarten ist. Eine weitere Untersuchung, auf die ich hier im einzelnen nicht eingehen will, hat sogar gezeigt, daß es offenbar bestimmte Projektionen des Phasenraumes (z. B. die zweiten interanuellen Änderungen der mitteleuropäischen Sommertemperatur) gibt, die ein Signal noch nach mehr als 10 Jahren widerspiegeln, dann sogar noch verstärkt! Die große Amplitude um 11 Jahre nach dem Vulkanausbruch ist ein Hinweis auf eine möglicherweise bestehende inhärente, etwa 11jährige Schwankung der atmosphärischen Zirkulation. Für ein Wirken der Sonnenaktivität gibt es kaum Anzeichen; nur 2 der Ausbrüche des 5er-Ensembles und 2 Paar der Ausbrüche des 11er-Ensembles hatten voneinander einen elfjährigen Abstand.

(6) Quasipermanente quasiperiodische Oszillationen

Komplexe nichtlineare Systeme zeigen – wie schon bei (2) angedeutet – oft ein quasiperiodisches Verhalten, wobei die quasiperiodischen Oszillationen auch (fast) permanent sein können. Unter quasiperiodischem Verhalten verstehen wir das Auftreten von Abläufen, die an streng periodische Abläufe erinnern, wobei aber die Perioden (und zumeist auch die Amplituden) selbst nicht konstant sind, sondern ziemlich stark variieren; die Periodenschwankungen nehmen dabei im allgemeinen nur einen begrenzten Frequenzbereich ein.

Im Klimasystem ist die bekannteste quasiperiodische Fluktuation die südliche Oszillation (SO = southern oscillation) mit dem Schwerpunkt im pazifischen Ozean. Sie ist schon mehr als 100 Jahre bekannt (s. z. B. Walker, 1924). Eine bestimmte Phase in dieser Oszillation sind die El-Niño-Ereignisse; dies ist der Zeitpunkt, zu dem sich die warme Oberflächenwasserschicht vom äquatorialen Westpazifik über die sonst durch ablandigen Passatwind vor der südamerikanischen Küste geschaffenen Gebiete kalten Aufstiegswassers schiebt, oder zu dem, etwas mehr auf die Physik des Systems bezogen, (Sonnen)-Energie, die sich im Ozean angesammelt hat, verstärkt in die atmosphärische Zirkulation eingespeist wird. Ich

konnte durch Anwendung der hier für die Monsuneffekte genutzten Technik der Darstellung in einem geeigneten Phasenraum bestätigen (Böhme, 1994a), daß die El-Niño-Ereignisse tatsächlich eine bestimmte Phase eines bisher praktisch permanenten quasiperiodischen Prozesses sind: Für die Durchführung entsprechender Ensembleuntersuchungen wurden die 6 El-Niño-Ereignisse 1963, 1965, 1969, 1972, 1976 und 1982 aus dem Zeitraum von 1960 bis 1984 genutzt. Als El-Niño-Jahr w wurde jeweils jenes Jahr des sich meist über zwei Jahre erstreckenden Ereignisses bezeichnet, in das der Dezember (der erste, wenn es zwei gewesen sind) fiel. In der Abb. 7 sind die Schwerpunkte der im schon eingeführten Phasenraum (der interanuellen Änderung der troposphärischen Nord- und Südhemisphärentemperatur) von dem Ensemble aufgespannten Flächen eingetragen.

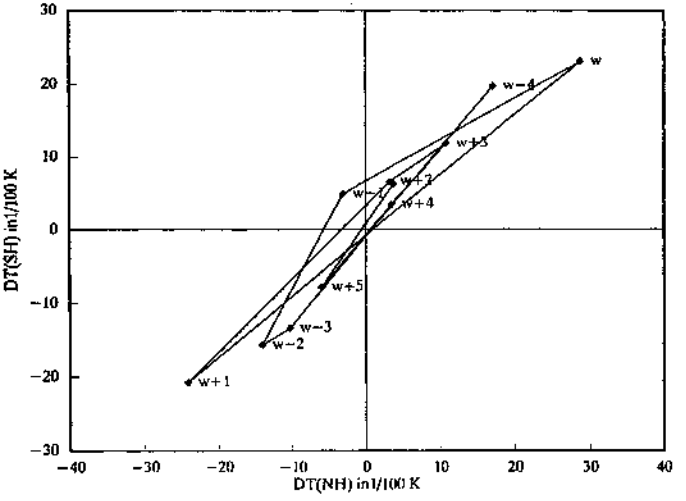


Abb. 7: Trajektorie des El-Niño-Ensemblemittels in der DT(NH), DT(SH)-Ebene für die Troposphärentemperatur (Böhme, 1994a).

Der Punkt w (rechts oben) gibt also die mittlere Änderung der Nordhemisphären- und der Südhemisphä-ren-Temperatur der Troposphäre vom El-Niño-Jahr zum Folgejahr an. Man sieht, daß die beiden Hemisphären sich nach dem Maximum des Events erwärmen (und zwar um rund 1/4 K). Die durchlaufenen Zustandspunkte liegen aber stets nahe der Diagonalen und kreisen nicht wie bei den Vulkanausbrüchen um den Nullpunkt. Eine

impulsartige Anfachung einer Antwort wie bei den Vulkanausbrüchen findet man ebenfalls nicht. Die Punkte w–3 und w–2 bedeuten Abkühlung in beiden Hemisphären. Der Verlauf der Größe der von dem Ensemble aufgespannte Phasenfläche (Abb. 8) zeigt nach dem Event nur ein schwaches sekundäres Minimum. Die stärkste Kontraktion der Ensemblezustände im Phasenraum findet man bei w–3 und w–2, d. h. bei den interannuellen Änderungen vom 3. zum 2. und vom 2. Vorjahr des Events zum unmittelbaren Vorjahr, bei denen also beide Hemisphären der Troposphäre sich abkühlten. Das kann man am einfachsten so deuten, daß eine Stimulierung der permanenten Fluktuation mit einer globalen Abkühlung der Troposphäre über einen Zeitraum von zwei Jahren vor dem El Niño Event einhergeht. Das sind offenbar die Zeiten, in denen Energie im Ozean gespeichert wird und damit der Troposphäre fehlt. Man kann auch sagen, daß das El Niño Event im Rahmen der SO verhindert, daß die Abkühlung der Troposphäre sich weiter fortsetzt.

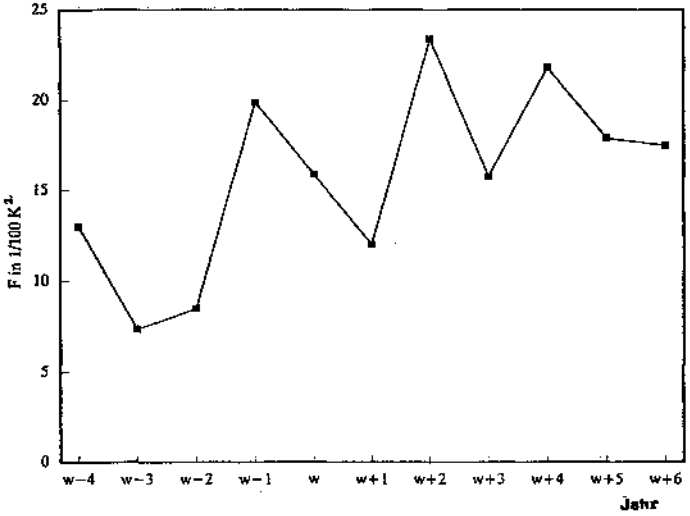


Abb. 8: Verlauf der Größe der vom El-Niño-Ensemble eingenommenen Fläche F in der Ebene der interanuellen Änderungen der NH- und SH-Temperaturen der Troposphäre (DT(NH), DT(SH)) vom 3. Jahr vor dem El Niño Event bis zum 6. Jahr danach (Böhme, 1994a). Mit w ist das Jahr des El Niño Events bezeichnet (weitere Details im Text).

Bekanntlich (z. B. Jones, 1988) gibt es auch einen Einfluß der El-Niño-Ereignisse auf den CO_2-Haushalt der Atmosphäre. Bei detaillierteren Untersuchungen habe ich gefunden (Böhme, 1994b), daß die Maxima der Beseitigung von CO_2 aus der Atmosphäre etwa 1 Jahr nach der maximalen Erwärmung der beiden troposphärischen Hemisphären auftreten. Das spricht dafür, daß die Variationen der CO_2-Konzentration nicht im Sinne einer Verstärkung der inhärenten Oszillation des Klimasystems zu wirken scheinen, sondern daß sie eher als Reaktion auf die Temperaturänderungen zu verstehen sind.

(7) Auftreten von Symmetrieerscheinungen

In einem System, in dem verschiedene quasiperiodische Oszillationen vorhanden sind, können in Bezug auf bestimmte Zeitpunkte symmetrische Abläufe auftreten. Solche Systeme können also auch Moden haben, die normalerweise durch elliptische partielle Differentialgleichungen beschrieben werden. Das trifft auch auf die Atmosphäre zu (obwohl sie einem komplizierterem Dgl.-System gehorcht). Symmetrieerscheinungen im Ablauf der Luftdruckverteilung von Tag zu Tag über Zeiträume von mehreren Wochen und Monaten wurden schon in den 20er Jahren zweifelsfrei nachgewiesen (u. a. Weickmann, 1927). Ich habe vor etwa 15 Jahren darauf hingewiesen (Böhme, 1984), daß solche Symmetrien auch beim Verlauf der Monatsmitteltemperatur eines bestimmten Monates über die Jahre auftreten. Hier ein Beispiel aus der Gegenwart. Es betrifft den Februar. In der Abb. 9 ist mit dem ausgezogenen Linienzug der Ablauf der Abweichung der mitteleuropäischen Februarmitteltemperatur vom langjährigen Mittel zwischen 1986 und 1998 aufgetragen. Eine Spiegelung erfolgte zwischen 1993 und 1994. Die gespiegelten Werte sind noch einmal zurücklaufend aufgetragen, und zwar mit einem punktierten Linienzug. Die Spiegelung ist bisher fast perfekt. Spiegelungen treten relativ häufig, wenn auch meist nicht in so guter Qualität auf. Ein solches Verhalten deutet auf beträchtliches prognostisches Potential hin. Die unmittelbare Nutzung wird aber dadurch beschränkt und zu unsicher, daß unbekannt ist, wie lange die Symmetrie bestehen bleibt. Auswege sind bezüglich der Luftdrucksymmetrien in den 20er Jahren bisher nicht gefunden worden und auch ich habe bisher keine Anhaltspunkte für die

Gewinnung von prognostischen Aussagen über die Fortdauer der Symmetrien in den Monatsmitteltemperaturen finden können. Möglicherweise stoßen wir hier auf einem anderen Weg als normalerweise auf die durch deterministisches Chaos begrenzte Vorhersagbarkeit des Systems.

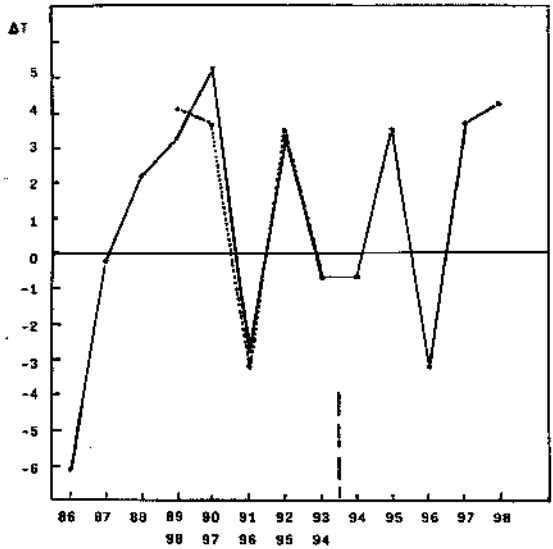


Abb. 9: Verlauf der Abweichungen der mitteleuropäischen Februartemperaturen ΔT vom langjährigen Mittel in den Jahren 1986 bis 1998 (durchgezogener Linienzug). Der punktierte Linienzug gibt den an 93,5 gespiegelten Verlauf der Jahre 1994 bis 1998 wieder.

(8) Bedeutung der statischen Stabilität als charakteristischer Parameter

Bekanntlich hängt das Verhalten eines nichtlinearen Systems (wie z.B. beim Lorenzsystem) wesentlich von kritischen Systemparametern ab. Bei der Atmosphäre spielt sicher die statische Stabilität eine Rolle. In den letzten Dezennien hat sich die Stabilität der Schichtung Troposphäre-Stratosphäre stark verändert und zwar vermindert (die Stratosphäre ist kälter geworden wahrscheinlich als ein Resultat der anwachsenden Konzentration des CO_2): In der Abb. 10 ist die Entwicklung der Anomalien der

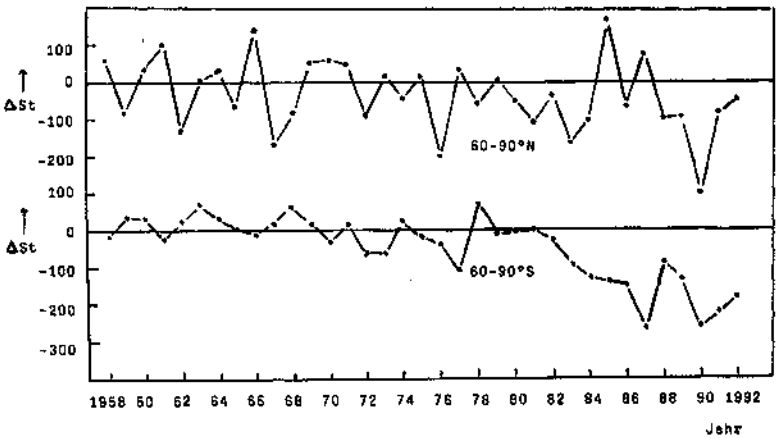


Abb. 10: Verlauf der Anomalien Δ der Stabilität St, also von ΔSt = ΔT(Stratosphäre) – ΔT (Troposphäre) in 60 bis 90°N bzw. °S, berechnet aus den Gebietsmittel von ΔT (300 bis 100 hPa) – ΔT (850 bis 300 hPa), die den in Angell (1994) veröffentlichten Daten entnommen sind.

Temperaturdifferenz zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre, also der Stabilität zwischen Strato- und Troposphäre, in den beiden Polargebieten dargestellt (die Anomalien sind bezogen auf den Mittelwert von 1958–75). Im Nordpolargebiet hat sich die Temperatur der Stratosphäre um etwa 2 K verringert. Etwa 50% der Änderung beziehen sich dabei auf die Zeit nach 1980. – Man erkennt: Während im langen Zeitscale, also über Jahrzehnte, der Verlauf der Stabilität in beiden Hemisphären ähnlich ist, ist das Verhalten von Jahr zu Jahr eher gegenläufig. Die genauere Auswertung zeigt, daß in 24 Fällen bei den 34 interannuellen Änderungen Gegenläufigkeit auftrat. Eine zeitliche Abnahme der Stabilität (DST < 0) in einem Polargebiet (Abb. 11a) tritt bei Abnahme der Temperatur (DT < 0) in der Stratosphäre auf, die (bei adiabatischen Verhältnissen) mit einem Aufsteigen der Luft in der Stratosphäre verbunden ist. Umgekehrt ist es bei Zunahme der Stabilität (hier am anderen Pol). Dies bedeutet, daß dem Vorzeichen nach unterschiedliche Änderung der Stabilität an den beiden Polen letztlich zu einer den Äquator überschreitenden Komponente der atmosphärischen Zirkulation führt.

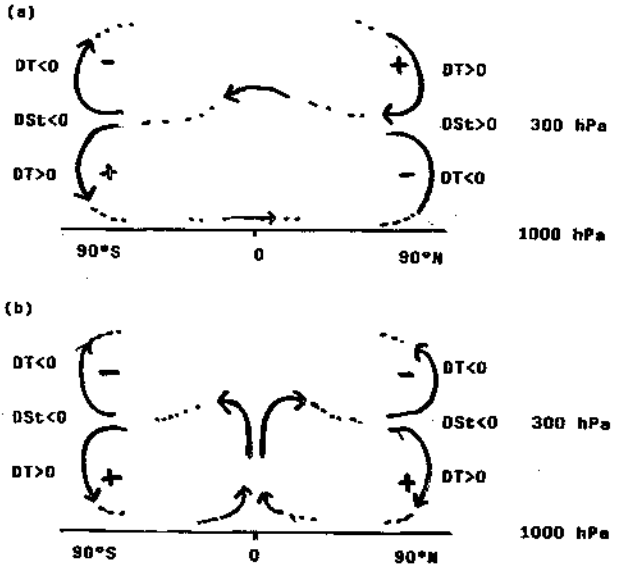


Abb. 11: Skizze eines wahrscheinlichen (zusätzlichen) großräumlichen Modes der Allgemeinen Zirkulation im Falle von
(a) gleichzeitiger Zunahme der Stabilität DSt > 0 im Nordpolargebiet und Abnahme DSt < 0 im Südpolargebiet,
(b) gleichzeitiger Abnahme DSt < 0 in beiden Polargebieten.

Nur in 10 Fällen von den 34 Paaren ist Gleichlauf vorhanden, in 6 Fällen in beiden Polargebieten Labilisierung, in 4 Fällen Stabilisierung. Die 6 generellen Labilisierungsfälle betreffen die interannuellen Änderungen 1964/65, 71/72, 75/76, 82/83 und 85/1986; das sind in allen Fällen Jahre mit einem El Niño Event. Genauer: Die gleichlaufende Labilisierung in den Polargebieten vom Jahr i zum Jahr i + 1 ist verbunden mit dem Beginn (oder der wesentlichen Verstärkung) eines El Niño Events in der 2. Hälfte des Jahres i. Die zusätzliche Strömung kann man sich (aus Gründen der Kontinuität folgt dies) so vorstellen wie in Abb. 11b, insbesondere zusätzliches Aufsteigen von Luft in der tropischen Troposphäre. Das folgt anderseits auch aus den Vorstellungen der Auswirkungen der El Niño Events, was das Vertrauen zur Aussagekraft dieser Skizzen verstärkt.

Allgemeiner kann man das Ergebnis als Hinweis darauf werten, daß das

Verhalten der statischen Stabilität ein gutes Maß (ein guter Parameter oder Indikator) für unterschiedliche Moden der allgemeinen Zirkulation sein dürfte.

4. Noch vorhandenes Vorhersagepotential?

Sicher ist für die übliche detaillierte Wettervorhersage die Vorhersagbarkeit beschränkt; es scheint so, daß die Grenze im Durchschnitt bei 10 bis 14 Tagen liegt. Vielleicht sind für diesen Scale (also einige Wochen) noch Fortschritte durch einen ausgefeilten Einsatz der sogenannten Ensembletechnik in der numerischen Wettervorhersage (s. z. B. Ehrendorfer, 1997) möglich, bei der die Vorhersage mit einer großen Zahl leicht variierter Anfangsbedingungen sozusagen parallel durchgeführt wird. Im Endeffekt läuft die Ermittlung einer definitiven Vorhersage aus den, sagen wir, 50 Vorhersagen des Ensembles darauf hinaus, eine Kombination von numerischem mit statistischem Herangehen vorzunehmen. Trotz großer, von verschiedenen Vorhersagezentren unternommener Anstrengungen sind die Fortschritte eher noch bescheiden zu nennen (Balzer 1997, Ehrendorfer 1997), z. B. liegt die Phasenraumtrajektorie der wirklichen Wetterentwicklung zu oft noch außerhalb des Bereiches der Entwicklung des gesamten Ensembles, d. h. das numerische Modell ist nicht in der Lage, im Rahmen des Ensembles eine einzige Lösung anzubieten, die der wirklichen entspricht. Dann ist natürlich auch mit den raffiniertesten statistischen Verfahren nichts mehr zu machen. K. Balzer, seit langem mit Fragen der Prognoseprüfung befaßt, und jetzt mit dieser Aufgabe im Deutschen Wetterdienst beschäftigt, hat auf eine schon im Meteorologischen Dienst der DDR genutztes Herangehen zurückgegriffen, in dem er die Ensemble aus von verschiedenen Modellen gelieferten Vorhersagen bildet (Balzer und Emmrich, 1995). Damit werden deutlich bessere Ergebnisse erzielt. Das war eigentlich auch zu erwarten. So etwas ist natürlich im nachhinein leicht zu sagen. Aber es hängt damit zusammen, daß, kurz gesagt, die Modelle alle verschiedene Attraktoren haben, die prinzipiell durchweg nicht völlig mit dem Attraktor des natürlichen Systems übereinstimmen. Sie sind nur verschiedene Näherungen an das natürliche System, von denen jeweils eine andere die am meisten geeignete Näherung bei sich ändern-

dem Zustand der Atmosphäre sein kann. Wenn man dies beachtet, besteht hier mehr Hoffnung mit geeignetem statistischen Herangehen die günstigsten Lösungen zu erwischen.

Für die längeren Zeitscales, für Monate, Jahreszeiten, Jahre bis hin zu klimarelevanten Scales gibt es wahrscheinlich trotz der Limitierung der Vorhersagbarkeit im Scale bis zu wenigen Wochen noch weiteres Vorhersagepotential. In meinen Ausführungen habe ich dazu schon manches erwähnt.

Ein Fundus für weiterreichendes Vorhersagepotential besteht in der im atmosphärischen System sehr ausgeprägten Eigenschaft zur Selbstorganisation; mit Hoch- und Tiefdruckgebieten, mit den großen Zirkulationszentren wie dem Azorenhoch oder dem Monsunsystem werden in gewisser Näherung Individuen geschaffen, die in bestimmten Sinne ein Eigenleben führen, zu dem man Aussagen machen kann, wenn sie erst einmal geboren sind.

Vorhersagepotential für längere Zeitscales ist also möglicherweise erschließbar aus

- der Selbstorganisation von langlebiger Struktur
- der (unerwartet) langen Existenz von Verhaltensformen der Atmosphäre, die durch externe Störungen (Vulkaneruptionen, auch Erscheinungen der Sonnenaktivität) und innere markante Ereignisse angeregt werden
- dem vertieftem Studium quasiperiodischer Zustandabläufe, einschließlich Symmetrieerscheinungen
- der Ausnutzung vorhandener Regelmäßigkeiten von stückweiser Quasiperiodizität
- einer für das diagnostische Studium modifizierten Ensembletechnik, bei der u. a. ähnlich wie im Falle des Vulkaneinflusses unter Ausnutzung von Computern nach Kontraktionsstellen (oder bedingten Attraktoren) im Phasenraum (auch in höherdimensionalen) gesucht wird.

Ebeling (1994) hat hier, vor der Sozietät, einmal betont: Im Gebiet des Übergangs zum (vollen) Chaos <das ist auch das Gebiet, wo Selbstorganisation wirkt> „liegt eine Klasse von Prozessen mit beschränkter Vorhersagbarkeit, die ein langes Gedächtnis und historisches Verhalten zeigen... Die Erforschung der Geschichte dieser Prozesse verbessert die

Prognosechancen. Dieser Fall ist typisch für reale komplexe Prozesse". – In der Meteorologie (und Klimatologie) ist es schon längere Zeit bekannt (z. B. Schmauß, 1945, Kluge, 1991), daß die Berücksichtigung der Vorgeschichte (anstelle von oder zusätzlich zu Anfangswerten) sich günstig auf die Vorhersageleistung auswirken kann, und zwar sowohl bei dynamisch-numerischen wie bei statistischen Vorhersageverfahren. Das Potential ist aber bei weitem noch nicht voll ausgelotet und genutzt.

5. Beispiel der Nutzung des Potentials für die Vorhersage im Monats- und Jahresbereich

Es ist wesentlich, gerade auch im Falle chaotisch deterministischer Systeme (deren Zustandstrajektorien sehr weit auseinanderlaufen können) und wenn man mit statistischen Methoden vorgeht, sehr viele Mitglieder im Ensemble zu haben, damit möglichst die wahre Lösung mit erfaßt wird, d. h. analoge Situationen unter möglichst vielen Bedingungen zu benutzen. Damit vermeidet man weitgehend, daß man durch einen Zufall auf ein (kleines) Ensemble gerät, das dann eine Entwicklung, die der Wirklichkeit entspricht, gar nicht mehr enthält, also analog dem Fall, auf den man bei der Anwendung nur eines einzigen numerischen Vorhersagemodells gar nicht so selten trifft. Bei statistischem Herangehen kann man bekanntlich in der Regel auch gar nicht auf einmal alle etwa infrage kommenden Bedingungen bei der Analogiesuche benutzen, also sehr hohe Forderungen an die Analoga stellen, da man bei den begrenzten Datenzeitreihen dann keine Analoga mehr findet. Man muß also für viele unterschiedliche Bedingungskombinationen die Analoga suchen. Sehr wichtig ist es, bei der Auswahl der verschiedenen Bedingungen das Prinzip der Historizität (d. h. die Vorgeschichte) zu beachten. Ich habe, zunächst nur als ein Beispiel, Analoga ausgewählt, die auf den mitteleuropäischen Monatstemperaturabweichungen in verschiedenen Vormonaten aufbauen, z. B. von jeweils 5 Vormonaten, 4 kompakt beieinander, um relativ kurze Perioden zu erfassen, einer aus der weiter vorangehenden Zeit, z. B. aus weiteren 9 Monaten. Man hat dann für jeden Vorhersagemonat 9 unterschiedliche Bedingungskomplexe. Dies kann z. B. für weitere 14 voran-

gehende Ausgangsmonate durchgeführt werden. Dann hat man 135 unterschiedliche Bedingungskomplexe. Es werden aber nur solche Jahre als Analoga verwendet, bei denen das Kollektiv der Jahre aus einem Bedingungskomplex eine deutlich bevorzugte Aussage hinsichtlich der Frage zu warm bzw. zu kalt gibt (2 Klassen) und es werden dann alle diese Jahre als Analoga verwendet. Die Anzahl der Analoga, die auf bestimmte a priori gleichwahrscheinliche Klassen der Abweichungen fallen (in Praxis wurden Sextile benutzt) geben, wie sich zeigt und wie noch nachgewiesen wird, gute Anhaltspunkte für die Vorhersagen.

Tabelle 1: Verteilung der Analogien über die 6 Abweichungsklassen für verschiedene Vormonatskomplexe für Januar 1998. n gibt den n-ten Vormonat als 1. Monat einer Vierergruppe von Vormonaten an. Im konkreten Fall besteht bei n = 2 die „Vierergruppe" aus den Monaten November 97 bis August 97.

n	SK	K	(K)	(W)	W	SW	Summe
15		6	3	2			11
14		2	1	1			4
13	2	2	2				6
12	1		2			1	4
9			2	4	2	4	12
8		7	7			4	18
7		3	7			11	21
6		3	6			12	21
2		2	2			4	8
1		4	4			9	17
Sum:	3	29	36	7	2	45	122
8-1		19	26			40	85

Die Verteilung für den Januar 1998 ist in der Tabelle 1 dargestellt (mit SK = sehr kalt, K = kalt, (K) = etwas zu kalt, (W) = etwas zu warm, W und SW sind die 6 Klassen für die Quantile gekennzeichnet). Von den 15 prinzipiell infragekommenden Ausgangsmonaten hatten nur Dezember 97 (n = 1), November 97 (n = 2), Juli 97 (n = 6), weiter n von 7 bis 9 und 12 bis 14 und Oktober 96 (n = 15) Analoga geliefert. Die größten Häufigkeiten ließen einen sehr warmen Januar erwarten. Wenn man die

Verteilungen im Detail betrachtet, sieht man, daß zum Endergebnis der Gesamtsumme (Zeile Sum) nur n = 1 bis n = 7 beigetragen haben (genauer 7, 6, 2, und 1). n = 15 bis 12 verwiesen sogar auf einen zu kalten Januar. Grundsätzlich, auch an vielen anderen Beispielen, ergab sich, daß es im allgemeinen nur sinnvoll ist, bis n = 8 zurückzugehen, das heißt, der Ausgangsmonat sollte nur bis zum 8. Vormonat genommen werden und der zu ihm gehörende Viererkomplex erstreckt sich dann bis zum 11. Vormonat, was aus geophysikalischen und astronomischen Gründen vernünftig erscheint und dafür spricht, daß sich Modulationen im Jahresgang meist nicht länger als ein Jahr erhalten. Implizit steckt in diesem Vorgehen die Voraussetzung, daß die Jahre (Monate der Jahre), die wirklich analog sind, bei verschiedenen Bedingungskomplexen vorkommen, so daß die am häufigsten vorkommenden auch die wahrscheinlichsten für die Vorhersage sind. Das muß sich an der Praxis zeigen.

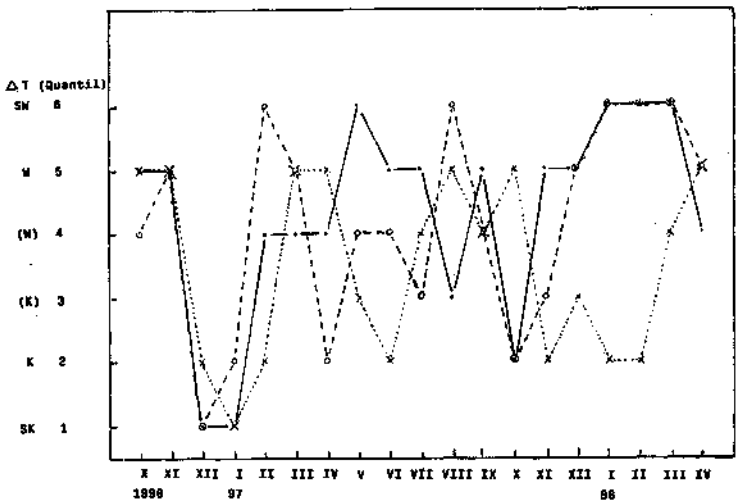


Abb. 12: Monatsvorhersage der mitteleuropäischen Temperaturabweichung (durchlaufender Linienzug) mit Hilfe einer Art statistischer Ensemblevorhersage bei Angabe der Temperaturabweichungen in 6 Quantilen (1 = SK = sehr kalt, 2 = K = kalt, 3 = (K) = etwas zu kalt, 4 = (W) = etwas zu warm, 5 W = warm, 6 = SW = sehr warm) im Vergleich mit den eingetretenen Abweichungen (unterbrochener Linienzug) und mit einer Vorhersage (punktierter Linienzug) von Malberg und Dettmann (Malberg und Kuglin, 1992; Dettmann und Malberg 1996/1998).

Ich habe in diesem Sinne mit den Monatstemperaturabweichungen in Mitteleuropa (u. a. Baur, 1962) gearbeitet. Das Ergebnis zeigt die Abb. 12. Mit der ausgezogenen Linie sind hier zunächst die Vorhersagen der mitteleuropäischen Temperaturabweichung in der Sextilklasseneinteilung für den Zeitraum vom Oktober 96 bis April 98 zu sehen. Dazu wurde einfach das jeweilige Maximum der Häufigkeitsverteilung über n = 8 ... 1 genutzt. Die unterbrochene Linie gibt die aufgetretenen Verhältnisse wieder (u. a. also den extrem warmen Zeitraum von Januar bis März 98). Der Vergleich beider Linien zeigt, daß das Maximum in diesen Verteilungen (vor allem in der Zeit von September bis März) sehr gut für die Vorhersage im Rahmen von 6 Temperaturabweichungsklassen geeignet ist. Detailliertere Betrachtungen ergeben, daß ein Optimum bei der Vorhersage erreicht wird, wenn man die kompakten 4 Vormonate für die Auswahl der Analoga bis zum 11 Monat vor dem Vorhersagemonat benutzt (das entspricht n = 8); wenn man weiter zurückgeht, wird die Aussagegüte allmählich schlechter. Im Sommerhalbjahr funktioniert es nicht so gut, hier muß man wahrscheinlich bei der Auswahl der Bedingungskomplexe anders vorgehen. Die punktierte Linie in der Abb. 12 entspricht (auf die Sextileinteilung transformierten) Vorhersagen des Meteorologischen Instituts der Freien Universität Berlin (Malberg und Kuglin, 1996, Dettmann und Malberg, 1996/1998). Sie hatten die Monate des Winters 1997/98 zu kalt vorhergesagt. Den sehr warmen August 97, der sich nach der hier vorgestellten Methode überhaupt nicht ergab, hatten sie gut erfaßt.

Für eine exaktere Abschätzung der Güte der Vorhersage wurden die Vorhersagen als richtig gewertet, wenn die Abweichung 0 oder 1 Klasse betrug. Da die Klassen wegen der Quantileigenschaft im langjährigen Mittel gleich besetzt sind (so sind gerade die Quantile, hier Sextile definiert) müßten beim Wirken des Zufalls bei den 18 Vorhersagen von Oktober 96 bis März 98 allein 8 richtig sein, 12 Treffer wurden aber erzielt. Gemäß dem t-Test, der hier auf die Mittelwerte der Differenzen der Häufigkeiten angewandt wurde, hat die Aussage, daß es sich bei den 12 Treffern nicht um Zufall handelt, eine Sicherheit knapp über 90%. Das ist noch nicht allzu aussagekräftig. Bei den Vorhersagen zwischen September und März, das sind insgesamt 13, sind durch den Zufall 5 bis 6 Treffer zu erwarten, 11 Treffer konnten aber festgestellt werden. Das ergibt eine statistische Sicherheit von weit über 99%, daß es sich nicht um einen Zufall handelt,

sondern daß es eine Leistung der Prognosemethode ist. Im übrigen war die Erhaltungsneigung von Monat zu Monat sehr gering. Die effektive Zahl der Fälle wird dadurch um ca. 18% verringert. Das wurde bei der Berechnung der statistischen Signifikanz bzw. der Sicherheit der Aussage berücksichtigt – Mögliche Gründe für das abweichende Verhalten vom April 97–Aug. 97 könnte der Beginn eines sehr kräftigen El-Niño-Ereignisses im 1. Halbjahr 1997 gewesen sein oder auch die anderen Ausbreitungsbedingungen für lange Wellen in der Stratosphäre im Sommer gegenüber den Verhältnissen im Winter. Um dies zu klären, muß noch eine längere Zeitreihe bearbeitet werden. Das ist bei der Vielzahl der zu verarbeitenden Bedingungskomplexe ziemlich aufwendig, dürfte aber an Hand des aktuellen Materials bis zum Ende des Jahres 98 schon klarer sein.

Tabelle 2: Verteilung der Analogien über die 6 Abweichungsklassen für die verschiedenen Vormonatskomplexe

für März 1998

n	SK	K	(K)	(W)	W	SW	Summe
14		1	1	1	2	1	6
11			2	2		4	8
10			8	2	2	7	19
9			1	1	1		3
8				2	1		3
7					2	4	6
3			1			3	4
2		8	10	8	6	24	56
1		16	5	11	5	48	85
Sum:		25	28	27	19	91	190
8-1		24	16	21	14	79	154

und für August 1997

15	1	2	2	7	1		13
14	2		1			1	4
13	3	2	1	1			7
12	2		1	2	1	4	10
11	1				1	2	4
10			4	12	3	5	24
7	8		4	3	1		16
4			1	1	1	1	4
3		2	1	4	4	2	13
1	5	14	15				34
Sum:	22	20	30	30	12	15	129
8-1	13	16	21	8	6	3	67

Betrachten wir noch die Verteilung der Analoga für einige interessante Vorhersagemonate: In der Tabelle 2 sind die Verhältnisse für den (gegenwärtigen) Monat März 98 und den August 97 dargestellt. Auch beim März 98 ergaben sich die gebündelten Hinweise für einen zu warmen März von n = 7 an (also mit dem August als Ausgangsmonat). Für den August 97, der sehr warm ausfiel, ergaben sich keine tragfähigen Hinweise, eher für einen etwas zu kalten August, aber diese Aussage hätte letztlich nur auf dem Bedingungskomplex n = 1 (also vom Juli 97 mit dem Viererkomplex bis April 97) beruht.

Tabelle 3: Verteilung der Analogien über die 6 Abweichungsklassen für die verschiedenen Vormonatskomplexe

für April 1998

n	SK	K	(K)	(W)	W	SW	Summe
15			1	2	2	2	7
12			1	3			4
11			2	4	7		13
10				2	1		3
9	3	4	10	3			20
5				9	14		23
4				8	10	2	20
3	2	6		21	7	2	38
2		10	6	53	9	7	85
1	3	4	2	14	7	7	37
Sum:	8	24	22	119	57	20	250
8-1	5	20	8	105	47	18	203

Die Daten für April 98 (Tabelle 3) deuten darauf hin, daß er vorrangig etwas zu warm bis zu warm ausfallen sollte. Das ist nun schon ein Signal, das ununterbrochen seit dem 5. Vormonat (also seit November 97) besteht und seit Februar 98 sehr deutlich geworden ist. Man sollte aber vorsichtig sein, da wir möglichweise wieder in den Bereich der ungünstigen Monate der warmen Jahreszeit kommen (Anmerkung vom 21.5.98: Die mitteleuropäische Monatsmitteltemperatur hatte eine Abweichung von ca. 1.0 K und gehört demnach in die Klasse W. Die Vorhersage ist also wiederum als zutreffend zu werten).

Insgesamt kann man auch feststellen, daß die oben erwähnte implizite Voraussetzung, daß die in der Vorhersgeprozedur am häufigsten auftretenden Analoga auch die wahrscheinlichsten sind, mit hoher Sicherheit zu-

treffend ist. Dafür spricht auch, daß allein dasjenige Jahr, das bei der Vorhersageprozedur insgesamt am häufigsten als Analogie bei den verschiedenen Bedingungs-komplexen für den betreffenden Vorhersagemonat auftritt, bereits eine gute Vorhersage liefert!

6. Schlußfolgerungen

(1) Viele Anzeichen weisen darauf hin, daß die Atmosphäre mit ihrer Zirkulation und das Klimasystem sich deterministisch chaotisch verhalten.

(2) Der Übergang zum Zustands- bzw. Phasenraum beim Studium der Eigenschaften komplexer nichtlinearer Systeme bewährt sich. Der zweckmäßigen Auswahl der Phasenkoordinaten kommt dabei wesentlich Bedeutung zu. Einem Vorschlag von H. Fortak folgend dürfte es dabei günstig sein, als Phasenkoordinaten adiabatische Invarianten zu nehmen, wie zum Beispiel die potentielle Temperatur oder die potentielle Vorticity (die Ertelsche Wirbelgröße).

(3) Eine zusammenfassende Wertung, die das Vorhersagepotential betrifft, habe ich schon unter 3. gegeben und im gewissen Sinne auch unter 4. durch die praktische Anwendung einer verallgemeinerten Ensembletechnik auf statistische Vorhersagen, hier auf Monatsvorhersagen, vorgenommen. Sicher ist, daß noch erhebliches Vorhersagepotential erschließbar ist.

(4) Hinsichtlich des Klimasystem möchte ich nur noch bekräftigen, was K. Bernhardt und ich bei unserem Vortrag 1993 hervorgehoben hatten (dort S.74):

„1. Die Aufdeckung und Nutzung... spezieller <bedingter> Attraktoren des Klimasystems (wie die im Zusammenhang mit Vulkanausbrüchen aktivierten) könnte bei der Vorhersage des zukünftigen Verhaltens unseres Klimasystems voranhelfen. Bei der diagnostischen Untersuchung von Zeitreihen ... kommt es dabei auf eine optimale Auswahl der... Zustandskoordinaten an, so daß sich die ausgewählten niedrigerdimensionalen Phasenräume ... dem vermuteten höherdimensionalen Attraktor im Phasenraum möglichst gut anpassen,

2. Im realen Klimasystem sind die globalen Fluktuationen sehr wahrscheinlich enger mit den regionalen... verknüpft, als es die <ziemlich stark divergierenden> bisherigen Ergebnisse der unterschiedlichen Modelle vermuten lassen; das bedeutet auch, daß die unterschiedlichen Annahmen und Vernachlässigungen in den Modellen einen wesentlichen Teil der Streuung der Resultate <bei den regionalen Fluktuationen> verursacht haben dürften."

(5) Zur Relation „Modelle" und „Wirklichkeit" hebe ich hervor:
Alle Modelle enthalten Vereinfachungen und Vernachlässigungen (auch viele recht wirksame physikalische und chemische Vorgänge können bisher nur sehr vereinfacht beschrieben und/oder in den Modellen berücksichtigt werden). – Jedes Modell hat seinen eigenen Attraktor. Man kann durch numerische Experimente zwar (auch im vergleichenden Sinne) die Eigenschaften der Modelle erkunden; dies sind aber Aussagen, die wegen der blättrigen, fraktalen Struktur der Attraktoren nur mit großer Vorsicht auf die Wirklichkeit und ihren Attraktor übertragen werden können. Das Problem ist es, die richtige Lösungsfläche zu treffen (hierzu auch Schönwiese, 1996 S. 59/60).

Grundsätzlich hilft nur, den Attraktor der Natur (d. h., denjenigen, der in Wirklichkeit wirkt) kennenzulernen. Bisher gibt es im Weltklimaprogramm keine Aktivitäten, die in diesem Sinne spezifisch auf Untersuchungen zur Dynamik nichtlinearer Systeme orientiert sind. In den bestehenden Gruppen zu numerischen Experimenten müßten hierzu (insbesondere auch zur diagnostischen Seite) gesonderte Aktivitäten geschaffen werden. Ansatzpunkte dazu sind vielleicht jetzt gegeben. Im Heft No. 1 des Jahrganges 1997 des Newsletter des CLIVAR (CLIVAR heißt „Klimavariabilität- und Vorhersagbarkeitsprogramm" und ist ein sehr wichtiger Teil des Weltklimaforschungsprogramms) heißt es „Hence it will be essential for CLIVAR to maintain also healthy integrating programmes of global modelling and global scale empirical, analytical and diagnostic studies".

(6) Sicherung der Beobachtungen: Modelle müssen grundsätzlich an der Wirklichkeit überprüft werden, d. h. es muß alles getan werde, die vorhandenen Daten zu sichern, die Beobachtungen fortzuführen und zu

erweitern auch unter Berücksichtigung der Erfordernisse der Modelle, dabei aber insbesondere die schon vorhandenen langen Reihen möglichst homogen fortzusetzen. Die überall in der Welt zunehmende Tendenz, im Sinne einer falsch verstandenen Sparsamkeit die langen Reihen abzubrechen oder die Stationen zu ändern, ist für ein besseres Verständnis des Systems der allgemeinen Zirkulation und des Klimasystems in hohen Grade abträglich. Man darf im übrigen nicht annehmen, daß der (durchaus aufwendige und sonst auch nützliche) Einsatz numerischer Experimente einen (vollwertigen) Ausweg darstellt und man an die Behandlung von Beobachtungen und Beobachtungsreihen nicht mehr so strenge Maßstäbe legen muß.

Literatur

Angell, J. K., 1994: Global, hemispheric and zonal temperature anomalies derived from radioson-de records. S. 636–672. In Boden, T. A., D. P. Kaiser, R. J. Sepanski, F. W. Stoss (Eds.): Trends '93: A Compendium of Data on Global Change. ORNL/CDIAC-65 Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, USA.

Balzer, K., Emmrich, P., 1995: Gratis two-model-ensemble versus EPS. Proceedings Fifth Workshop on Meteorological Operational Systems, ECMWF Reading Nov. 1995.

Balzer, K., 1997: Good forecast, bad forecast; can we know it before? Third European Conference on Application of Meteorology Lindau Sept. 1997. Annalen der Meteorologie Bd. 35, 29–31.

Baur, F., 1962 u. ff.: Abweichungen der Monatsmittel der Temperatur Mitteleuropas. U. a. in Linke, F., 1962: Meteorologisches Taschenbuch Neue Ausgabe I, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 740–745.

Bernhardt, K., Böhme, W., 1994: Klima und Menschheit. Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, H. 1/2 (1994), 51–90.

Böhme, W., 1984: Über einige Eigenschaften der Atmosphäre und die Bedeutung für ihre Dynamik. Abhandlungen des Meteorologischen Dienstes der Deutschen Demokratischen Republik Nr. 133 (Bd. XVIII), 33–34.

Böhme, W., 1993: Untersuchungen zur Reaktion des Klimasystems auf große vulkanische Eruptionen mittels Phasenebenen-Darstellung. Meteorol. Zeitschrift N. F. 2, 76–80.

Böhme, W., 1994a: Comparison study of the response of the climate system to major volcanic eruptions and El Niño events. In: Grasman, J., G. van Straten (Eds.): Predictability and nonlinear modelling in natural sciences and economics. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 65–85.

Böhme, W., 1994b: Diagnostische Untersuchungen über den Zusammenhang von globalen und regionalen Klimavariationen unter Anwendung von Darstellungen im Phasenraum. PIK Reports No. 1: 3. Deutsche Klimatagung Potsdam 11.–14. April 1994 Tagungsband, 15–19.

Böhme, W., 1995: Use of properties of non-linear system dynamics for derivation of regional climate behaviour. In: Third International Conference on Modelling of Global Climate Change and Variability 4–8 September 1995 Hamburg, Max-Planck-Institut für Meteorologie; Abstracts 170.

Dettmann, R., Malberg, H., 1996/1998: Temperaturprognosen für Berlin (für jeweils drei Monate). Beilage zur Berliner Wetterkarte TP 10/97 (2.10.96) bis TP 4/98 (3.4.98).

Ebeling, W., 1994: Entropie, Vorhersagbarkeit und nichtlineare Dynamik. Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, H. 1/2 (1994), 33–50.

Ehrendorfer, M., 1997: Predicting the uncertainty of numerical weather forecasts: a review. Meteorol. Zeitschrift N. F. 6, 147–183.

Fraedrich, K., 1996: Das Lorenz-Modell: Ein Paradigma für Wetter und Vorhersagbarkeit. promet 25, 62–79.

Gassmann, F., 1991: Chaos und Ordnung in natürlichen Systemen. In K. Hutter (Ed.): Dynamik umweltrelevanter Systeme. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 369–420.

Jones, P. D., 1988: The influence of ENSO on global temperatures. Climate Monitor 17, 80–89.

Kluge, J., 1991: Die Bjerknes'sche und Schmauß'sche Auffassung des Problems der Wettervorhersage aus heutiger Sicht. Z. Meteorol. 41, 65–75.

Lanius, K., 1995: Die Erde im Wandel – Grenzen des Vorhersagbaren. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford.

Lorenz, E., 1963: Deterministic nonperiodic flow. J. Atm. Sci. 20, 130–141.

Malberg, H., Kuglin, R., 1992: Prognose der Monatsmitteltemperaturen für Berlin. Beilage zur Berliner Wetterkarte 96/22 vom 8.10.1992.

Schönwiese, Chr.-D., 1996: Der anthropogene Treibhauseffekt in Konkurrenz zu natürlichen Klimaänderungen. promet 25, 53–61.

Schmauß, A., 1945: Das Problem der Wettervorhersage. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 5. Aufl., 138 S.

Smith, L. A., 1995: Ensemble predictions and chaotic systems. 6th International Meeting on Statistical Climatology, 19–23 June, Galway, Ireland, 599–602.

Walker, G. T., 1924: Correlation in seasonal variations of weather IX: A further study of world weather. Memoirs of the Royal Meteorological Society, 24(9), 275–332.

Weickmann, L., 1927: Das Wellenproblem der Atmosphäre. Z. Meteorol., 241–253.

Ziehmann-Schlumbohm, Chr., 1994: Vorhersagestudien in chaotischen Systemen und in der Praxis – Anwendung von Methoden der nichtlinearen Systemanalyse –. Freie Universität Berlin, Meteorologische Abhandlungen N. F., Serie A Band 8 Heft 3.