



Zur Geschichte der Luftchemie in Deutschland

P. Warneck, Mainz, MPI für Chemie, Mainz

Die Chemie der Atmosphäre ist heute ein etabliertes wissenschaftlich Lehrfach an unseren Hochschulen. Es behandelt das physikochemische Verhalten von Stoffen in der Atmosphäre und ihre vielfältigen chemischen Wechselwirkungen; und es vermittelt Kenntnisse über das Vorkommen der Stoffe, ihre Herkunft, ihre großräumige Verteilung, den Transport in der Atmosphäre, chemische Umwandlungen und Mechanismen ihrer Abscheidung am Erdboden. Das heutige umfassende Verständnis dieser grundlegenden Prozesse ist das Ergebnis einer über 50-jährigen interdisziplinären Forschungsarbeit, die mit scheinbar unzusammenhängenden Einzeluntersuchungen begann, dann in den 1970er Jahren die einzelnen Stränge zu einem Gesamtbild zusammenfügte. Ihre Bedeutung wurde 1995 durch die Verleihung des Nobelpreises an Paul Crutzen, Mario Molina und Sherwood Rowland gewürdigt. Der hier verfügbare Platz reicht leider nur dazu, einige wichtige Entwicklungen der Chemie der Troposphäre zu beschreiben.

Anfänge

Der Begriff Chemie der Atmosphäre wurde erstmals von Hans Cauer (1899-1962) als Titel eines Forschungsberichts verwendet [1], der die von ihm entwickelten Sammelmethode und nasschemischen Verfahren zur Mikroanalyse von Spurenstoffen in der Luft behandelt. Die damals übliche Bezeichnung war chemische Klimatologie. Das Interesse galt der Beschaffenheit der Luft und ihrer Wirkung auf den Menschen in Luftkurorten, in Bad Reinerz, auf Norderney, oder an den Salinen von Bad Dürrenberg. Deshalb erschienen die Ergebnisse solcher Untersuchungen häufig in der Zeitschrift 'Der Balneologe,' später im 'Archiv für Meteorologie, Geophysik, und Bioklimatologie.' Cauer hatte frühzeitig erkannt, dass Jod und Chlor nicht nur als Salze am Aerosol sondern auch in gasförmigen Verbindungen in der Luft vorkommen. Ozon bestimmte er klassisch durch Oxidation von Jodid, allerdings nicht durch Nachweis des gebildeten Jods, sondern aus der Abnahme an Jodid, was die Methode unempfindlich machte. Erst 1951 baute Ehmert [2] die Reaktion zu einem empfindlichen elektrochemischen Messverfahren aus. Cauer verwendete auch eine gekühlte Metallkugel zur Anreicherung von Spurenstoffen aus der Luft in der Annahme, dass damit überwiegend Aerosolpartikeln in das Kondenswasser gelangen. Die Annahme erwies sich als irrig, doch wurde ein ähnliches Verfahren Jahrzehnte später von Dawson [3] zur Bestimmung von Ameisen- und Essigsäure und anderen hydrophilen Stoffen in der Luft verwendet.

Die Bedeutung des Aerosols für die atmosphärische Strahlung sowie die Wolken- und Niederschlagsbildung war den

Meteorologen wohl vertraut. Am Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main, wo Franz Linke (1878-1944) die atmosphärische Optik als Forschungsschwerpunkt begründet hatte, wurden die Arbeiten von Christian Junge (1912-1996) über das atmosphärische Aerosol bahnbrechend. Er legte zum ersten Mal eine einigermaßen vollständige Größenverteilung der Partikeln vor. In der Veröffentlichung [4] heißt es: "Man muss sich darüber im klaren sein, dass hinsichtlich des kontinentalen Aerosols die bisherige Einteilung in Staub (gemessen mit Staubzählern, z.B. Konimetern) und Kondensationskerne (gemessen mit dem Kernzähler) an der Natur der Teilchen völlig vorbeigeht. Es hat sich als ziemlich sicher ergeben, dass über den ganzen Größenbereich hinweg alle Teilchen Mischkerne darstellen, also wesensgleich sind." Seine im großen und ganzen noch heute gültige Vorstellung war die, dass die kleinsten bei Verbrennungsprozessen oder Gasreaktionen durch Übersättigung der Reaktionsprodukte gebildeten Partikeln wegen der Koagulation mit sich selbst und mit anderen Partikeln eine Mischung der chemischen Komponenten über den gesamten Größenbereich hinweg hervorrufen. Mit Hilfe von Elektronenbeugungsdiagrammen wies Junge (in Zusammenarbeit mit Jacobi und Lippert) nach, dass das kontinentale Aerosol große Mengen an Ammoniumsulfat enthält [5]. Obwohl er dieses Ergebnis noch mit den von Cauer entwickelten mikrochemischen Analysemethoden belegen konnte, löste es unter den Fachkollegen ungläubiges Staunen aus. Viele spätere Untersuchungen haben seine Ergebnisse bestätigt.

Die nach dem zweiten Weltkrieg in den USA begonnene Erforschung der äußeren Atmosphäre regte zu Untersuchungen relevanter Prozesse im Laboratorium an: dazu zählten photochemische Prozesse im extremen ultravioletten Spektralbereich, Reaktionen von Atomen und Radikalen sowie Reaktionen an denen Ionen beteiligt sind. Paul Harteck (1902-1985), Leiter des Instituts für Physikalische Chemie in Hamburg, ein vielseitiger und ideenreicher Wissenschaftler, hatte bereits in den 20er Jahren mit Atomreaktionen experimentiert. Er führte 1948 die ersten Messungen des natürlichen Vorkommens von Deuterium und Tritium in der Atmosphäre durch [6,7], noch bevor thermonukleare Explosionen die Atmosphäre mit Tritium verunreinigten. Er emigrierte 1951 in die USA unter anderem deshalb, weil er am Forschungsreaktor in Brookhaven strahlenchemische Experimente durchführen konnte, die in Deutschland wegen der alliierten Kontrollgesetze unmöglich waren. (Der erste Reaktor entstand 1957 in Garching.) Die von Harteck begonnenen Arbeiten wurden von Wilhelm Groth (1904-1977) am Institut für Physikalische Chemie in Bonn fortgeführt. Groth ließ seinen Mitar-

beitern reichlich Spielraum und so wurde dieses Institut zu einer Keimzelle für die physikalische Chemie der Atmosphäre. Im Mittelpunkt der Forschung standen Prozesse wie die Rekombination von Atomen oder die Chemolumineszenz von Reaktionen in der Gasphase. Weithin bekannt wurde die 'Große Bonner Kugel,' ein evakuierbares Gefäß mit einem Durchmesser von 7.5 m, die errichtet wurde, um Reaktionen an der Wand gegenüber denen im Volumen gering zu halten [8]. Viele Physikochemiker, die aus dem Bonner Institut hervorgingen, haben ihre wissenschaftliche Tätigkeit später der Chemie der Atmosphäre gewidmet.

Luftverschmutzung war lange Zeit kein Thema der atmosphärischen Wissenschaften. In Deutschland überließ man es der 1957 ins Leben gerufenen Kommission Reinhaltung der Luft im VDI, in freier Selbstverantwortung ein technisch wissenschaftliches Regelwerk für die Industrie und die urbane Luftüberwachung zu schaffen. Die Einschätzung gesundheitlicher Auswirkungen lag in der Verantwortung der Hygiene-Institute. Glaubte man ursprünglich, die Verschmutzung sei auf Industriegebiete und Städte beschränkt, so mehrten sich in den 1960er Jahren Hinweise auf eine großräumige Ausbreitung von Schadstoffen. So beobachtete man in Skandinavien einen zunehmenden Säuregehalt des Niederschlags, der auf den Anstieg der Emission von Schwefeldioxid in Westeuropa und der Umwandlung zu Schwefelsäure während des Ferntransportes in der Luft zurückgeführt wurde [9]. Schädliche Auswirkungen auf das aquatische Ökosystem waren abzusehen. Vor diesem Hintergrund berief die DFG 1964 eine interdisziplinäre Senatskommission 'Zur Erforschung der Wirkungen luftverunreinigender Stoffe.' Sie empfahl die Einrichtung einer Reihe von Messstationen zur 'Feststellung des Pegels der Luftbestandteile sowie der meteorologischen Daten in Gebieten mit Normalluft', wobei der Begriff Normalluft die Verhältnisse außerhalb von Ballungsräumen charakterisieren sollte. Zwei Tatsachen sind bemerkenswert: 1. Die Anregung zu diesem Vorhaben kam wiederum aus dem Bereich der Hygiene (der Vorsitzende der Kommission, J. Wüstenberg, war Direktor des Hygiene-Instituts in Gelsenkirchen); 2. Zum ersten Mal befasste sich eine deutsche Organisation zur Förderung der Grundlagenforschung mit Problemen der Luftverschmutzung.

Als dann fünf Reinluftmessstellen eingerichtet worden waren und Untersuchungen der wichtigsten Schadstoffe (O_3 , SO_2 , NO_x , CO, Schwebstaub) durchgeführt werden sollten, zeigte sich, dass die damals verfügbaren Meßmethoden den Anforderungen zur Erfassung geringer Konzentrationen von Spurengasen nicht genügten. Immerhin konnten mit den Methoden nach West-Gaeke [10] und Saltzman [11] Tagesmittelwerte für SO_2 und NO_x in der Luft bestimmt werden. Die von amerikanischen Firmen entwickelten Geräte, die Verfahren der Fluoreszenz bzw. Chemolumineszenz nutzten, waren für die Stadtluft ausgelegt und mussten für die weniger belastete Luft an den Stationen des Messnetzes erst umgebaut werden. Es fehlten zuverlässige Eichverfahren, Querempfindlichkeiten

der Nachweismethoden zu anderen Beimengungen der Luft wurden erst im Laufe der Zeit erkannt, und es mussten Kriterien für die Repräsentanz der Messungen entwickelt werden. 1974 wurde das Messnetz in die Verantwortung des neu gegründeten Umweltbundesamtes überführt. Die Zielrichtung blieb weitgehend erhalten.

Sonderforschungsbereich Atmosphärische Spurenstoffe

Der Sonderforschungsbereich wurde 1968 auf Initiative der Meteorologen Kurt Bullrich (Mainz), Hans-Walter Georgii (Frankfurt), und Christian Junge (Mainz) gegründet, zunächst noch ohne besondere finanzielle Ausstattung, ab 1970 mit Unterstützung durch die DFG. Die Zielsetzung dieser Kooperative ging über die des Messnetzes weit hinaus. Hier waren die globale Verteilung und der Haushalt von Spurenstoffen sowie die physikalische und chemische Konstitution des atmosphärischen Aerosols Hauptthemen der Forschung. In den folgenden Jahren beschäftigten sich viele Untersuchungen mit der Entwicklung neuer Methoden zur Messung von Spurenstoffen in der Luft. Die Vorgehensweise war stets die gleiche. War eine Methode im Laboratorium ausgearbeitet, wurde sie an einer ländlichen Messstelle erprobt. Aufgrund der Felderfahrungen wurde die Methode verbessert und schließlich in Flugzeugen, auf Schiffen oder bei anderen Expeditionen in Reinluftgebieten eingesetzt. Gleich in den ersten Jahren gelang die Erkundung der globalen Verteilung von CO und H_2 und der wichtigsten Quellen und Senken für diese Spurengase [12,13]. Zur Messung wurde ein Verfahren entwickelt, das die Reduktion von Quecksilberoxid und den Nachweis des gebildeten atomaren Quecksilbers durch Resonanzabsorption ausnutzt. Diese Initiative ging von Meteorologen aus, doch hatten in der Folgezeit Chemiker einen bedeutenden Anteil an der Entwicklung der Messverfahren. Die von Gutachtern des SFBs anfangs erhobene Forderung, die Erfahrungen der analytischen Chemie einzubeziehen, bereitete Schwierigkeiten, weil auch die berufsmäßigen Analytiker die extremen Anforderungen bei der Bestimmung von Spurenstoffen in der Luft mit dem damals zur Verfügung stehenden Handwerkszeug nicht bewältigen konnten. Probleme bereitete die Herstellung von Eichgasen durch stufenweise Verdünnung von Gasmischungen (3 Stufen, um in den Bereich zu kommen, in dem CO, N_2O und NO_x in der Atmosphäre vorliegen, doch potenzieren sich die Fehler bei jeder neuen Stufe der Verdünnung), und der Einsatz von Sammelgefäßen in Flugzeugen, weil die Konstanz der gesammelten Luftmischung bei Lagerung gewährleistet sein muss. Allmählich wuchs der Erfahrungsschatz soweit, dass man den Ergebnissen von Spurengasmessungen vertrauen durfte. Die Veröffentlichungen geben leider wenig von den Vorsichtsmaßnahmen wieder, die in der Praxis angewendet werden müssen. Jede Generation von Luftchemikern muss daher die Erfahrungen neu machen.

Noch größere Probleme ergaben sich bei der Erfassung schwefelhaltiger Spurengase, deren Vorkommen teilweise im Bereich $pmol \cdot mol^{-1}$ liegt. Bis 1970 war lediglich die Verteilung

von SO₂ über Europa annähernd bekannt [14], H₂S wurde natürlichen Quellen zugeschrieben. Erst in den 1970er Jahren wurden OCS, CH₃SCH₃ und CS₂ in der Atmosphäre entdeckt. Mitarbeiter des Instituts für Meteorologie und Geophysik in Frankfurt am Main hatten maßgeblichen Anteil an der Erkundung der Schwefelverbindungen in der Troposphäre. Wolfgang Jaeschke entwickelte Methoden zur Bestimmung von SO₂ und H₂S in der Reinluft [15,16]. Die Substanzen wurden auf imprägnierten Filtern gesammelt, dann ausgewaschen und mittels Chemolumineszenz bzw. Fluoreszenz nachgewiesen. Auf diese Weise untersuchte Franz Meixner das Vertikalprofil von SO₂ über dem Ozean, fand einen Anstieg oberhalb der Tropopause und schloss daraus, dass OCS eine Quelle für SO₂ in der Stratosphäre ist [17]. In dieser Zeit kam der flammenphotometrische Detektor auf den Markt, mit dessen Hilfe die gaschromatographische Erfassung der organischen Schwefelkomponenten möglich wurde. Hierzu wurde ein kryogenes Sammelverfahren entwickelt [18]. Die Emission von Dimethylsulfid aus dem Meer erwies sich, global gesehen, als die stärkste biogene Quelle atmosphärischen Schwefels [19], während OCS wegen der langen troposphärischen Verweilzeit das höchste Mischungsverhältnis aufweist.

Die von Junge eingeführte Betrachtungsweise, das Verhalten von Spurenstoffe in der Atmosphäre durch Kreisläufe und Charakterisierung von Quellen und Senken zu beschreiben, führte sehr bald zu der Erkenntnis, dass die Biosphäre einen bedeutenden Anteil im Haushalt fast aller Spurenstoffe einnimmt. Übersättigung oder Untersättigung eines Spurengases im Oberflächenwasser der Ozeane wiesen auf das Meer als Quelle oder Senke hin. Weitaus schwieriger gestalteten sich Untersuchungen am Erdboden. Anfänglich war versucht worden, den Gradienten des Spurengases im Erdboden zur Bestimmung von Gasflüssen heranzuziehen, was zu groben Fehleinschätzungen führte, weil Produktion und Verbrauch von Spurengasen durch Mikroorganismen zu einem Gleichgewicht führt, das sich schneller einstellt als der Transport durch Diffusion. Dies ergab sich speziell im Fall des N₂O, für das der Erdboden eine Hauptquelle ist [20]. Auch für CO ist der Erdboden eine Quelle, für H₂ dagegen eine wichtige Senke. Um zu einem besseren Verständnis der Prozesse im Erdboden zu gelangen, war die Mitarbeit von Mikrobiologen unerlässlich. Ralf Conrad hat diese Prozesse intensiv untersucht und den erreichten Wissenstand vor kurzem übersichtlich dargelegt [21].

Für die Aerosolforschung im Sonderforschungsbereich Atmosphärische Spurenstoffe war die Entwicklung neuer Geräte zur Bestimmung der Größenverteilung und der optischen Eigenschaften des Aerosols unumgänglich. Die Anforderungen bezüglich der Größenverteilung waren enorm, nicht nur weil ein Größenbereich 0.001 - 20 µm abgedeckt werden musste, sondern auch weil die Anzahlkonzentration der Partikeln mindestens acht Größenordnungen umfasst (10⁻⁴ - 10⁴ cm⁻³). Während der Bereich oberhalb 0.1 µm mit Hilfe von

Impaktoren untersucht werden konnte, erwies sich die Größenauflösung kleinerer Partikeln im sogenannten Aitken-Bereich als schwierig, doch gelang es, die Größenabhängigkeit der Beweglichkeit der Partikeln zu einem brauchbaren Verfahren auszubauen. Damit konnten erstmals die früheren Untersuchungen Junges [4] bestätigt und auf eine solide Grundlage gestellt werden. Schließlich wurden trotz der geringen Anzahlkonzentration von 300-600 cm⁻³ auch Größenverteilungen über dem Atlantik ermittelt [22]. Wilfried Haaf konnte auf dem Schauinsland eindrucksvoll zeigen, dass während des Tages photochemische Prozesse zur Neubildung von Partikeln im Größenbereich unterhalb 0.01 µm führen, während die Konzentration dieser Partikeln während der Nacht durch Koagulation wieder abnimmt [23]. Um die chemische Konstitution solcher Partikeln zu klären, baute Peter Winkler [24] einen breitflächigen Impaktor zur Abscheidung der großen Partikeln, fing die Aitkenkerne auf einem Filter auf, und unterzog sie einer Analyse durch Röntgenfluoreszenz. Es zeigte sich, dass im Aitken-Bereich die dominanten Elemente Kohlenstoff und Schwefel sind. Über die beteiligten chemischen Verbindungen dieser Klasse von Partikeln kann man nur Vermutungen anstellen.

Röntgenfluoreszenz und verwandte Analysemethoden sind mit der Zeit sehr verfeinert worden, doch geben sie nur Kenntnis über die Verteilung der Elemente, nicht der beteiligten chemischen Verbindungen. Am Institut für Atmosphärische Umweltforschung der Fraunhofer Gesellschaft in Garmisch, das 1962 aus der Physikalisch-Bioklimatischen Forschungsstelle hervorging, hatte Reinhold Reiter (1920-1998) mit seinen Mitarbeitern sich diesem Problem gewidmet. Mit Hilfe klassischer Methoden gelang ihm eine praktisch vollständige Analyse der anorganischen Komponenten der großen Aerosolpartikel [25]. Sie umfasste wasserlösliche Salze und unlösliche mineralische Bestandteile. Die Entwicklung der Ionenchromatographie hat diese Analysen wesentlich erleichtert. Am MPI für Chemie in Mainz wurde versucht, auch die organischen Bestandteile des Aerosols mit Hilfe neuer Verfahren der Gaschromatographie zu charakterisieren. Die Zahl der in den Chromatogrammen auftauchenden Verbindungen erwies sich aber zu groß, als dass sie im Einzelnen untersucht werden konnten. Deshalb spezialisierte man sich notgedrungen auf die *n*-Alkane, deren Vorkommen über den Kontinenten und über dem Atlantik im Detail dokumentiert werden konnte [26]. Noch heute sind viele organische Verbindungen am Aerosol nicht entschlüsselt.

Troposphärische OH-Radikale

Anfang der 1970er Jahre hatten Experimente zur Smogbildung aus Kohlenwasserstoffen und NO_x erkennen lassen, dass an den Reaktionen OH-Radikale beteiligt sein müssen, und es war erstmals ein plausibler Mechanismus zur Erzeugung von OH-Radikalen in der Troposphäre vorgeschlagen worden (durch Photolyse von Ozon gebildete O(¹D) Atome und deren Reaktion mit Wasserdampf) [27]. Dies gab der Entwicklung der Chemie der Atmosphäre einen enormen

Auftrieb. Bis dahin hatten Meteorologen die Wirksamkeit von Radikalen in der Troposphäre bestritten, weil sie überzeugt waren, dass sie durch Anlagerung an Aerosolpartikel vernichtet werden. Es wurde aber sehr bald klar, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von OH-Radikalen mit CH_4 , CO , und NO_2 so groß ist, dass Stöße mit Aerosolpartikeln unwesentlich sind [28]. Es wurde auch klar, dass die Reaktion mit Methan die wichtigste Senke für dieses Spurengas und gleichzeitig eine Quelle für Formaldehyd und Kohlenmonoxid ist. Damit trat ein Mechanismus zutage, der eine Verflechtung dieser Spurengase mit Ozon und Stickoxiden herstellte. Das führte einerseits zur Entwicklung von Computer-Modellen, andererseits mussten die beteiligten photochemischen Prozesse und Reaktionen experimentell quantifiziert werden. Unter Verwendung der Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit N_2O , die NO bildet, und der Chemolumineszenz der Reaktion von NO mit Ozon gelang es Geert Moortgat die Wellenlängenabhängigkeit der für die Entstehung der OH-Radikale in der Atmosphäre so wichtigen $\text{O}(^1\text{D})$ Quantenausbeute aus Ozon kontinuierlich zu messen und die Temperaturabhängigkeit zu bestimmen [29, 30].

Vor 1970 war das Strömungsrohr die gängige Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen von Radikalen (Nachweis durch Chemolumineszenz oder Massenspektrometrie). Bei Experimenten mit OH-Radikalen störte deren Selbstreaktion, die man durch Verwendung niedriger Konzentrationen zu unterdrücken suchte. Resonanzabsorption und -fluoreszenz wurden als empfindliche Nachweisverfahren eingeführt. Dann kombinierte Friedrich Stuhl [31] diese Methoden mit der Blitzlichtphotolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen (aus H_2O). Wandreaktionen sind hierbei unerheblich und die Anwendung wird bis zu hohen Drücken erweitert. Später dienten Excimer-Laser zur Erzeugung der Radikale und Farbstofflaser mit Frequenzverdopplung für den Nachweis [32]. Smogkammern wurden für Relativmessungen genutzt. Inzwischen war offensichtlich, dass Reaktionen mit OH-Radikalen die Hauptsinken für die meisten organischen Stoffe in der Atmosphäre sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante charakterisiert auch die Verweilzeit eines Stoffes in der Atmosphäre, und man suchte nach Testverfahren, um der chemischen Industrie eine Hilfe zur Abschätzung der Gefährdung der Umwelt bei der Freisetzung von Substanzen an die Hand zu geben (Chemikaliengesetz).

Nachdem das Konzept OH-Radikale in der Troposphäre akzeptiert war, suchte man nach Methoden, mit denen sie nachgewiesen werden konnten. Die von Wang [33] in den USA erstmals angewandte Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz stieß auf Kritik, weil die notwendigen hohen Strahlintensitäten wegen der Absorption durch Ozon zur Eigenproduktion von OH-Radikalen führt. Außerdem treten Sättigungseffekte auf, die der Anwendung unter atmosphärischen Bedingungen wenig Spielraum lassen [34]. Der in Deutschland beschrittene Weg war die Entwicklung eines Langweg-Absorptionsverfahrens. Die Vorteile sind, dass das beobachtete Spektrum eine eindeutige Identifikation des OH-

Radikals zulässt, dass der durch die Ozon-Photolyse hervorgerufene Artefakt durch Strahlaufweitung des Laserlichts mit einem Teleskop unterdrückt werden kann und dass eine Eichung nicht erforderlich ist, weil der Absorptionsquerschnitt bekannt ist. Die ersten Versuche am Institut für Atmosphärische Chemie der Kernforschungsanlage in Jülich, unter der Leitung von Dieter Ehhalt, verwendeten noch fotografische Platten, später wurde ein Photomultiplier eingesetzt und das Spektrum mit einer Schlitzscheibe abgetastet, und letztlich wurde als Empfänger eine Diodenzeile benutzt. Ein überzeugender Nachweis und die Identifikation von zwei benachbarten Rotationslinien, $Q_1(2)$ und $Q_{21}(2)$, gelang erst nachdem erkannt worden war, dass überlappende Spektren, besonders SO_2 und HCHO , berücksichtigt werden müssen [35]. Die langen Integrationszeiten (~ 2 h) blieben problematisch. Trotzdem konnte man nun die gemessenen Konzentrationen mit denen vergleichen, die aus Modellen hervorgehen. Dazu mussten andere am System beteiligten Spurengase gleichzeitig gemessen werden. Der erste Vergleich an den Orten Deuselbach und Jülich in den Jahren 1980-1983 fiel ernüchternd aus. Die Daten zeigten eine starke Streuung und die berechneten Konzentrationen waren deutlich zu hoch [36]. Weitere Messungen auf dem Schauinsland im Jahre 1984 zeigten dann erstmals einen eindeutigen Tagesgang und die erwartete lineare Korrelation mit der Häufigkeit der Ozon Photolyse. Die Kombination mit den Daten aus Deuselbach ergab auch eine annähernde Übereinstimmung mit den berechneten OH-Konzentrationen [37]. Inzwischen hatten auch andere Arbeitsgruppen sich mit dem Problem beschäftigt, OH-Radikale in der Atmosphäre nachzuweisen. Ein Workshop im Jahre 1987 diskutierte 4 Versuchsanlagen auf der Basis von Langweg-Absorption [38]. Ein von Franz Josef Comes in Frankfurt konzipierter Aufbau, der nach längerer Entwicklungszeit erfolgreich war [39], verwendete schmalbandiges Laserlicht und einen wiederholten schnellen Durchlauf des Spektrums, während in Jülich das Spektrum auf der Empfängerseite abgetastet, dafür aber eine große Bandbreite des Laserlichts gewählt wurde. Die Faltung des Lichtstrahls durch Mehrfachspiegelung wurde in beiden Aufbauten verwirklicht. Daneben wurden die Laser-induzierte Fluoreszenz erneut diskutiert, unter anderem eine Druckverminderung, um die Fluoreszenz-Löschung zu verringern und so die Empfindlichkeit zu verbessern. Diese Entwicklung wurde in Jülich vorangetrieben. 1994 konnten bei einer Messserie im Nordosten Deutschlands zum ersten Mal vier Linien des OH-Radikals eindeutig nachgewiesen werden, und die beiden Verfahren der Fluoreszenz (mit Eichung) und Langweg-Absorption lieferten übereinstimmende Ergebnisse [40]. 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsarbeit waren, unter Aufwendung erheblicher Mittel, zu einem erfolgreichen Abschluss gebracht worden.

Nach 50 Jahren luftchemischer Forschung ist das Wissen zwar gesichert, aber keineswegs vollständig. Überraschende Entdeckungen neuer Mechanismen sind auch heute noch möglich.

Literatur

- [1] Cauer H (1948) *Chemie der Atmosphäre*. FIAT - Review 19, 277-290
- [2] Ehmert A (1951) *Meteorol Rundschau* 4, 64-68
- [3] Dawson GA, Farmer JC, Moyers JL (1980) *Geophys Res Lett* 7, 725-728
- [4] Junge C (1952) *Ber Deutscher Wetterdienst US-Zone* 35, 261—277
- [5] Junge C (1953) *Tellus* 5, 1-26
- [6] Harteck P, Suess H (1949) *Naturwiss* 36, 218
- [7] Faltings V, Harteck P (1950) *Z Naturforsch* 5a, 438-439
- [8] Groth W, et al. (1972) *Naturwiss* 59, 379-387
- [9] Odén S (1968) *Swed Nat Sci Res Counc Ecol Comm Bull* 1, 1-86
- [10] West PW, Gaeke GC (1956) *Anal Chem* 28, 1816-1819
- [11] Saltzman BE (1954) *Anal Chem* 26, 1949-1955
- [12] Seiler W (1974) *Tellus* 26, 116-135
- [13] Schmidt U (1974) *Tellus* 26, 78-90
- [14] DeBary E, Junge C (1963) *Tellus* 15, 370-381
- [15] Stauff J, Jaeschke W (1975) *Atm Environ* 9, 1038-1039
- [16] Jaeschke W, et al (1978) *Pure Appl Geophys* 116, 465-475
- [17] Georgii HW, Meixner FX (1980) *J Geophys Res* 85, 7433-7438
- [18] Bingemer H (1984) *Dissertation, Universität Frankfurt/M.*
- [19] Barnard WR, et al (1982) *J Geophys Res* 87, 8787-8793
- [20] Seiler W, Conrad R (1981) *J Air Pollut Control Assoc* 31, 767-772
- [21] Conrad R (1996) *Microbiol Rev* 60, 609-640
- [22] Jaenicke R (1978) *Meteor Forschungsergeb B* 13, 1-9
- [23] Haaf W, Jaenicke R (1980) *J Aerosol Sci* 11, 321-330
- [24] Winkler P (1975) *Geophys Res Lett* 2, 45-48
- [25] Reiter R, Sladkovic R, Pötzl K (1975) *Meteorol. Rundschau* 28, 37-55
- [26] Hahn J (1987) *Organische Spurenstoffe in der Atmosphäre*. In: R. Jaenicke, Hrsg, *Atmosphärische Spurenstoffe*, VCH Verlag, Weinheim, 121-144
- [27] Levy H (1971) *Science* 173, 141-143
- [28] Warneck P (1974) *Tellus* 26, 39-46
- [29] Moortgat GK, Warneck P (1975) *Z Naturforsch* 30a, 835-844
- [30] Moortgat GK, et al (1977) *J Chem Soc Faraday Trans II* 73, 1216-1221
- [31] Stuhl F, Niki H (1972) *J Chem Phys* 57, 3671-3677
- [32] Becker KH, et al (1984) *Methods of the ecotoxicological evaluation of chemicals. Photochemical degradation in the gas phase, Vol 6: OH reaction rate constants and tropospheric lifetimes of selected environmental chemicals*. Jül-Spez-279, FZ Jülich
- [33] Wang CC, Davis LI, (1974) *Phys Rev Lett* 32, 349-351
- [34] Ortgies G, Gericke KH, Comes FJ (1980) *Geophys Res Lett* 7, 905-908
- [35] Hübler G, et al (1982) In: Versino B, Ott H (Eds) *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Reidel Publ, Dordrecht, Holland, 2-9
- [36] Perner D, et al (1987) *J Atmos Chem* 5, 185-216
- [37] Poppe D, et al (1992) *Ber Bunsenges Phys Chem* 96, 286-290
- [38] Comes FJ, Höfken KD, Hrsg. (1987) *Atmosphärisches OH. BPT-Bericht 7/87*, GSF München
- [39] Amerding W, Spiekermann M, Walter J, Comes FJ (1995) *J Atmos Sci* 52, 3381-3392
- [40] Brauers T, et al. (1996) *Geophys Res Lett* 23, 2545-2548

(Forts. von Seite 8) Warneck, Geschichte der Luftchemie

Vor 1970 war das Strömungsrohr die gängige Methode zur Untersuchung schneller Reaktionen von Radikalen (Nachweis durch Chemolumineszenz oder Massenspektrometrie). Bei Experimenten mit OH-Radikalen störte deren Selbstreaktion, die man durch Verwendung niedriger Konzentrationen zu unterdrücken suchte. Resonanzabsorption und -fluoreszenz wurden als empfindliche Nachweisverfahren eingeführt. Dann kombinierte Friedrich Stuhl [31] diese Methoden mit der Blitzlichtphotolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen (aus H₂O). Wandreaktionen sind hierbei unerheblich und die Anwendung wird bis zu hohen Drücken erweitert. Später dienten Excimer-Laser zur Erzeugung der Radikale und Farbstofflaser mit Frequenzverdopplung für den Nachweis [32]. Smogkammern wurden für Relativmessungen genutzt. Inzwischen war offensichtlich, dass Reaktionen mit OH-Radikalen die Hauptsinken für die meisten organischen Stoffe in der Atmosphäre sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante charakterisiert auch die Verweilzeit eines Stoffes in der Atmosphäre, und man suchte nach Testverfahren, um der chemischen Industrie eine Hilfe zur Abschätzung der Gefährdung der Umwelt bei der Freisetzung von Substanzen an die Hand zu geben (Chemikaliengesetz).

Nachdem das Konzept OH-Radikale in der Troposphäre akzeptiert war, suchte man nach Methoden, mit denen sie nachgewiesen werden konnten. Die von Wang [33] in den USA erstmals angewandte Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz stieß auf Kritik, weil die notwendigen hohen Strahlintensitäten wegen der Absorption durch Ozon zur Eigenproduktion von OH-Radikalen führt. Außerdem treten Sättigungseffekte auf, die der Anwendung unter atmosphärischen Bedingungen wenig Spielraum lassen [34]. Der in Deutschland beschrittene Weg war die Entwicklung eines Langweg-Absorptionsverfahrens. Die Vorteile sind, dass das beobachtete Spektrum eine eindeutige Identifikation des OH-Radikals zulässt, dass der durch die Ozon-Photolyse hervorgerufene Artefakt durch Strahlaufweitung des Laserlichts mit einem Teleskop unterdrückt werden kann und dass eine Eichung nicht erforderlich ist, weil der Absorptionsquerschnitt bekannt ist. Die ersten Versuche am Institut für Atmosphärische Chemie der Kernforschungsanlage in Jülich, unter der Leitung von Dieter Ehhalt, verwendeten noch fotografische Platten, später wurde ein Photomultiplier eingesetzt und das Spektrum mit einer Schlitzscheibe abgetastet, und letztlich wurde als Empfänger eine Diodenzeile benutzt. Ein überzeugender Nachweis und die Identifikation von zwei benachbarten Rotationslinien, Q₁(2) und Q₂(2), gelang erst nachdem erkannt worden war, dass überlappende Spektren, besonders SO₂ und HCHO, berücksichtigt werden müssen [35]. Die langen Integrationszeiten (~2 h) blieben problematisch. Trotzdem konnte man nun die gemessenen Konzentrationen mit denen vergleichen, die aus Modellen hervorgehen. Dazu mussten andere am System beteiligten Spurengase gleichzeitig gemessen werden. Der erste Vergleich an den Orten

Deuselbach und Jülich in den Jahren 1980-1983 fiel ernüchternd aus. Die Daten zeigten eine starke Streuung und die berechneten Konzentrationen waren deutlich zu hoch [36]. Weitere Messungen auf dem Schauinsland im Jahre 1984 zeigten dann erstmals einen eindeutigen Tagesgang und die erwartete lineare Korrelation mit der Häufigkeit der Ozon Photolyse. Die Kombination mit den Daten aus Deuselbach ergab auch eine annähernde Übereinstimmung mit den berechneten OH-Konzentrationen [37]. Inzwischen hatten auch andere Arbeitsgruppen sich mit dem Problem beschäftigt, OH-Radikale in der Atmosphäre nachzuweisen. Ein Workshop im Jahre 1987 diskutierte 4 Versuchsanlagen auf der Basis von Langweg-Absorption [38]. Ein von Franz Josef Comes in Frankfurt konzipierter Aufbau, der nach längerer Entwicklungszeit erfolgreich war [39], verwendete schmalbandiges Laserlicht und einen wiederholten schnellen Durchlauf des Spektrums, während in Jülich das Spektrum auf der Empfängerseite abgetastet, dafür aber eine große Bandbreite des Laserlichts gewählt wurde. Die Faltung des Lichtstrahls durch Mehrfachspiegelung wurde in beiden Aufbauten verwirklicht. Daneben wurden die Laser-induzierte Fluoreszenz erneut diskutiert, unter anderem eine Druckverminderung, um die Fluoreszenz-Löschung zu verringern und so die Empfindlichkeit zu verbessern. Diese Entwicklung wurde in Jülich vorangetrieben. 1994 konnten bei einer Messserie im Nordosten Deutschlands zum ersten Mal vier Linien des OH-Radikals eindeutig nachgewiesen werden, und die beiden Verfahren der Fluoreszenz (mit Eichung) und Langweg-Absorption lieferten übereinstimmende Ergebnisse [40]. 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsarbeit waren, unter Aufwendung erheblicher Mittel, zu einem erfolgreichen Abschluss gebracht worden.

Nach 50 Jahren luftchemischer Forschung ist das Wissen zwar gesichert, aber keineswegs vollständig. Überraschende Entdeckungen neuer Mechanismen sind auch heute noch möglich.

Literatur

- [40] Cauer H (1948) Chemie der Atmosphäre. FIAT - Review 19, 277-290
- [41] Ehmert A (1951) Meteorol Rundschau 4, 64-68
- [42] Dawson GA, Farmer JC, Moyers JL (1980) Geophys Res Lett 7, 725-728
- [43] Junge C (1952) Ber Deutscher Wetterdienst US-Zone 35, 261—277
- [44] Junge C (1953) Tellus 5, 1-26
- [45] Harteck P, Suess H (1949) Naturwiss 36, 218
- [46] Faltings V, Harteck P (1950) Z Naturforsch 5a, 438-439
- [47] Groth W, et al. (1972) Naturwiss 59, 379-387
- [48] Odén S (1968) Swed Nat Sci Res Counc Ecol Comm Bull 1, 1-86
- [49] West PW, Gaeke GC (1956) Anal Chem 28, 1816-1819
- [50] Saltzman BE (1954) Anal Chem 26, 1949-1955
- [51] Seiler W (1974) Tellus 26, 116-135
- [52] Schmidt U (1974) Tellus 26, 78-90

- [53] DeBary E, Junge C (1963) *Tellus* 15, 370-381
- [54] Stauff J, Jaeschke W (1975) *Atm Environ* 9, 1038-1039
- [55] Jaeschke W, et al (1978) *Pure Appl Geophys* 116, 465-475
- [56] Georgii HW, Meixner FX (1980) *J Geophys Res* 85, 7433-7438
- [57] Bingemer H (1984) Dissertation, Universität Frankfurt/M.
- [58] Barnard WR, et al (1982) *J Geophys Res* 87, 8787-8793
- [59] Seiler W, Conrad R (1981) *J Air Pollut Control Assoc* 31, 767-772
- [60] Conrad R (1996) *Microbiol Rev* 60, 609-640
- [61] Jaenicke R (1978) *Meteor Forschungsergeb B* 13, 1-9
- [62] Haaf W, Jaenicke R (1980) *J Aerosol Sci* 11, 321-330
- [63] Winkler P (1975) *Geophys Res Lett* 2, 45-48
- [64] Reiter R, Sladkovic R, Pötzl K (1975) *Meteorol. Rundschau* 28, 37-55
- [65] Hahn J (1987) Organische Spurenstoffe in der Atmosphäre. In: R. Jaenicke, Hrsg, *Atmosphärische Spurenstoffe*, VCH Verlag, Weinheim, 121-144
- [66] Levy H (1971) *Science* 173, 141-143
- [67] Warneck P (1974) *Tellus* 26, 39-46
- [68] Moortgat GK, Warneck P (1975) *Z Naturforsch* 30a, 835-844
- [69] Moortgat GK, et al (1977) *J Chem Soc Faraday Trans II* 73, 1216-1221
- [70] Stuhl F, Niki H (1972) *J Chem Phys* 57, 3671-3677
- [71] Becker KH, et al (1984) *Methods of the ecotoxicological evaluation of chemicals. Photochemical degradation in the gas phase, Vol 6: OH reaction rate constants and tropospheric lifetimes of selected environmental chemicals.* Jül-Spez-279, FZ Jülich
- [72] Wang CC, Davis LI, (1974) *Phys Rev Lett* 32, 349-351
- [73] Ortgies G, Gericke KH, Comes FJ (1980) *Geophys Res Lett* 7, 905-908
- [74] Hübner G, et al (1982) In: Versino B, Ott H (Eds) *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Reidel Publ, Dordrecht, Holland, 2-9
- [75] Perner D, et al (1987) *J Atmos Chem* 5, 185-216
- [76] Poppe D, et al (1992) *Ber Bunsenges Phys Chem* 96, 286-290
- [77] Comes FJ, Höfken KD, Hrsg. (1987) *Atmosphärisches OH. BPT-Bericht 7/87*, GSF München
- [78] Amerding W, Spiekermann M, Walter J, Comes FJ (1995) *J Atmos Sci* 52, 3381-3392
- [Brauers T, et al. (1996) *Geophys Res Lett* 23, 2545-2548