

Recycling auch in der Erdatmosphäre: das OH-Radikal – seine Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre und die Bestimmung seiner Konzentration

Franz Josef Comes*

In der Troposphäre, dem der Erdoberfläche zugewandten unteren Teil der Erdatmosphäre, spielen sich unsere Lebensvorgänge ab. Dieser wichtige Teil unserer Umwelt besteht zur Hauptsache aus Stickstoff und Sauerstoff. Daneben enthält er eine Reihe anderer Stoffe, die aber weitgehend in geringer Konzentration auftreten und Spurenstoffe genannt werden. Daß der Gehalt an diesen Stoffen so gering ist, geht hauptsächlich auf

die Aktivität eines zweiatomigen Radikals, des Hydroxylradikals, zurück. OH steuert den Hauptteil zum oxidativen Potential der Troposphäre bei und überführt viele Spurenstoffe in wasserlösliche Formen, die dann durch Ausregnung aus der Troposphäre entfernt werden können. Es hat sich deshalb auch der Name „Waschmittel der Atmosphäre“ für das OH-Radikal eingebürgert. Die Kenntnis seiner räumlichen

Konzentration ist eine wichtige Information, vor allem auch im Hinblick auf atmosphärenchemische Modellrechnungen. Diese Konzentration, die sehr niedrig ist und deren experimentelle Bestimmung analytisch enorm anspruchsvoll ist, wird empfindlich durch chemische Auf- und Abbaureaktionen bestimmt, die zusammenwirkend einen Recyclingprozeß in der Troposphäre verursachen.

1. Einleitung

Bei Themen wie Erdatmosphäre oder Chemie der Erdatmosphäre denken wir in erster Linie an die Gashölle, die den Erdball umgibt. Daß diese Sichtweise nicht vollständig ist, manifestiert sich für uns nahezu täglich im Vorhandensein von Wolken. Es gibt also flüssige und zusätzlich auch noch feste Bestandteile (z.B. Aerosole), die beide eine nicht zu vernachlässigende Rolle in der Chemie der Erdatmosphäre spielen. Obwohl die Erdatmosphäre somit nicht einphasig ist, sollen die folgenden Betrachtungen weitgehend der Gasphase der Atmosphäre gewidmet sein, weil die hier zu diskutierenden Vorgänge in ihrem grundsätzlichen Ablauf reine Gasphasenprozesse sind. Außerdem sind unsere Kenntnisse über Prozesse in den anderen Phasen der Erdatmosphäre noch außerordentlich lückenhaft.

Die Erdatmosphäre wird durch das Schwerfeld an der Erde gehalten, was zu einer Dichteverteilung in der Atmosphäre führt, die gut durch die barometrische Höhenformel beschrieben werden kann, d. h. die Dichte nimmt etwa exponentiell mit der Höhe ab. Wenn wir uns die gesamte Masse der Erdatmosphäre verdichtet denken auf den Druck, der am Erdboden herrscht, dann erhalten wir die sogenannte Skalenhöhe, die etwa 8 km ist. Eine weitere Verdichtung dieser Gashölle bis zum flüssigen Zustand würde zu einer Skalenhöhe von nur noch einigen Metern führen. Vergleicht man diese Größe mit dem Durchmes-

ser unseres Planeten von etwa 13000 km, so erkennt man die geringe relative Gesamtmasse der Erdatmosphäre.

Die Erdatmosphäre hat ein charakteristisches Temperaturprofil. Ausgehend vom Erdboden nimmt bis zur Tropopause, d. h. bis ca. 10–15 km Höhe, die Temperatur fast linear ab. Die Tropopause ist die Region, in der sich der Temperaturverlauf umkehrt; in der anschließenden Stratosphäre steigt die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder an. Den sich vom Erdboden bis zur Tropopause erstreckenden Anteil der Atmosphäre nennen wir die Troposphäre. Wegen der physikalisch instabilen Luftschichtung (negativer Temperaturgradient) herrscht in ihr eine turbulente Durchmischung der Gase. Der Anteil der Troposphäre an der Gesamtmasse der Atmosphäre ist etwa 80%. Obwohl die Troposphäre durch die Inversion in der Tropopause als quasi geschlossen angesehen werden kann, sind wichtige Austauschprozesse wie der Transport von Ozon aus der Stratosphäre in die Troposphäre möglich^[1]. Das gilt natürlich auch für die umgekehrte Richtung, wie wir für den Transport der Fluorchlorkohlenwasserstoffe in die Stratosphäre aus einer ganzen Reihe von Berichten wissen.

Unser großes Interesse an der Atmosphäre und hier insbesondere an der Troposphäre wird dadurch hervorgerufen, daß es sich um den Bereich handelt, in dem sich das Leben der Erdbewohner abspielt. Der Einfluß, den wir auf diesen Bereich nehmen, steigt beträchtlich an. Die Weltbevölkerung nimmt rasch zu, und die Eingriffe in die Natur, verursacht durch die industriellen und agrartechnischen Entwicklungen, vermehren sich in starkem Maße, wobei sich ihre Auswirkungen bis in die höheren Atmosphärenschichten ausdehnen. Wie verletzlich dieser

[*] Prof. Dr. F. J. Comes
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt
Telefax: Int. + 69/5800-9484

Teil der Umwelt ist, haben die Berichte über das antarktische Ozonloch gezeigt. Es ist deshalb von vitalem Interesse, die Prozesse, die das Geschehen in der Erdatmosphäre primär bestimmen, genau zu verstehen. Dazu gehören vor allem die mit dem Hydroxylradikal zusammenhängenden Vorgänge. Das OH-Radikal kontrolliert durch seine Waschmittelfunktion den Gehalt unserer Atmosphäre an Spurenstoffen, zu denen das giftige Kohlenmonoxid, das Treibhausgas Methan, das Schwefeldioxid und die Stickoxide gehören^[2].

1.1. Photochemische Grundprozesse

Die Atmosphäre kann als ein chemischer Reaktor angesehen werden, der zu großen Teilen mit gasförmigen Substanzen gefüllt ist und der durch die Strahlenquelle Sonne „aufgeheizt“ wird. Von dieser Strahlung, die mit einer Energie von 1.368 Ws pro cm² und s auf den äußeren Rand der Atmosphäre auftrifft (Solarkonstante), wird auf dem Weg durch die Atmosphäre vor allem der UV-Teil verändert.

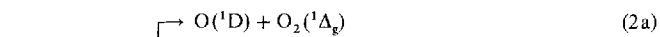
Die wichtigsten Komponenten der Atmosphäre, Stickstoff und Sauerstoff, absorbieren den kurzwelligen UV-Anteil ($\lambda < 200$ nm) schon in großer Höhe vollständig, so daß diese Strahlung den Erdboden nicht erreicht. Doch auch ein Durchdringen langwelligerer Strahlung im Bereich von 200–300 nm bis zum Erdboden wäre noch fatal für das organische Leben. Hier existiert ein weiterer Schutzwall, der aus der photochemischen Zersetzung des Sauerstoffmoleküls resultiert: In den tieferen und damit auch dichteren Schichten der Stratosphäre führt die nur noch teilweise ablaufende Zersetzung von O₂ zur Bildung einer neuen Sauerstoffverbindung, des Ozons, denn frisch gebildete Sauerstoffatome und noch vorhandene Sauerstoffmoleküle können sich im Dreierstoß zu O₃ verbinden [Gl. (1) mit M = dritter Stoßpartner, z.B. O₂, N₂]^[3]. Diese Reaktion



führt zu der in der Presse oft diskutierten stratosphärischen Ozonschicht oder kurz Ozonschicht^[4]. Sie enthält etwa 90–95% des Gesamtozons und hat ihren Schwerpunkt in 25–30 km Höhe, je nach Jahreszeit und geographischer Lage. Die

restlichen 5–10% des Gesamtozons befinden sich in der Troposphäre und erfüllen dort eine wichtige Funktion^[5].

Besonders interessiert uns die stratosphärische Ozonschicht vor allem wegen ihrer physikalischen Wirkung der Absorption von UV-Licht. Ozon absorbiert nämlich Strahlung zwischen 200 und 300 nm sehr stark, wobei es mit einer Quantenausbeute von 0.9–1.0 in metastabile Bruchstücke gespalten wird [Gl. (2a)]. Alternativ entstehen Grundzustandsteilchen [Gl. (2b)]^[6]. Die Angaben zur Quantenausbeute sind richtig,



solange wir uns bei Wellenlängen unterhalb 306 nm bewegen. Für größere Wellenlängen sinkt die Quantenausbeute von Reaktion (2a) und sie wird in der Troposphäre Null für $\lambda > 330$ nm^[7]. Dank Ozon als äußerst wirksamem Absorber von UV-Strahlung liegt die kurzweilige Grenze für die den Erdboden erreichende Sonnenstrahlung somit bei etwa 300 nm, womit ein ausreichender Schutz für das organische Leben am Erdboden gewährleistet ist. Strahlung mit größerer Wellenlänge wird zunehmend schwächer absorbiert und kann deshalb den Erdboden in zunehmendem Maße erreichen.

Die Probleme, die sich aus der abschirmenden Wirkung des Ozons und ihrer anthropogenen Beeinflussung derzeit für die Menschheit ergeben, sind zur Genüge bekannt^[8] und nicht weiter Gegenstand dieser Betrachtung. Die photochemische Grenze des Prozesses (2a), der von großer Bedeutung für das Folgende ist, liegt bei 310 nm, wobei dieser Grenzwert noch durch den inneren Energieinhalt des Ozons, d.h. durch seine thermische Energie, modifiziert wird. Messungen an dieser Grenze und die Bestimmung der Quantenausbeute für Prozeß (2a) sind außerordentlich wichtig und haben gezeigt, daß ab etwa 330 nm nicht mehr mit einer photochemischen Produktion von Singulett-sauerstoffteilchen durch die Sonne in der Troposphäre zu rechnen ist^[7].

Bis jetzt wurde nur über Prozesse, nicht aber über deren Bedeutung gesprochen; dies soll nun nachgeholt werden. Die beiden Dissoziationsprodukte O(¹D) und O₂(¹Δ_g) aus Reaktion (2a) sind aufgrund ihrer elektronischen Struktur metastabile Teilchen mit einer langen Strahlungslebensdauer von 148 s bzw.



Franz Josef Comes, geb. 1928, studierte bis zum Diplomabschluß Physik in Mainz und promovierte dann am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz, wo er mit Paneth massenspektrometrische Untersuchungen an Meteoriten ausführte. Anschließend arbeitete er an der Universität Bonn zusammen mit Groth an Problemen der Molekülspektroskopie und Reaktionskinetik. Die Themen waren eng mit Fragen zur Physik und Chemie der hohen Atmosphäre verknüpft. Nach seiner Habilitation 1964 wurde er 1969 Professor an der Universität Bonn. 1970 erhielt er den Fritz-Haber-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft und war Gastprofessor an der University of Southern California, Los Angeles. 1971 folgte ein Gastaufenthalt in der Synchrotrongruppe des Desy in Hamburg und 1972 der Ruf an die Universität Frankfurt. Dort beschäftigt er sich mit Laseranwendungen in der Chemie, insbesondere Untersuchungen zur molekularen Reaktionsdynamik, der Atmosphärenchemie sowie Untersuchungen zur Photovoltaik, vor allem mit dem Ziel, Solarzellen aus amorphem Silicium und Germanium zu entwickeln.

65 min^[9] und einem beachtlichen Energieinhalt von 189 bzw. 94 kJ mol⁻¹. Da Ozon in der Troposphäre existiert und auch Sonnenstrahlung mit $\lambda < 330$ nm in die Troposphäre eindringt, werden in der Troposphäre Singulett-Sauerstoffteilchen produziert. Dabei ist vor allem das O(¹D)-Atom photochemisch wirksam, da es außerordentlich reaktiv ist. Die Geschwindigkeitskonstanten für viele seiner häufig „gaskinetischen“ Reaktionen sind nahezu gleich groß, so daß seine Abreaktion in der Atmosphäre im wesentlichen durch die Häufigkeit der Reaktionspartner bestimmt wird^[10]. In unseren Breiten ist nach N₂ und O₂ Wasserdampf die nächsthäufigste Komponente der Atmosphäre. Mit H₂O reagiert O(¹D) außerordentlich gut, und zwar mit einer temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten von 2.02×10^{-10} cm³ s⁻¹, unter Bildung von Hydroxylradikalen [Gl. (3)]^[11]. Damit ist Wasserdampf der wichtigste Reak-



tionspartner von O(¹D) und (3) der bedeutendste Prozeß zur primären Erzeugung von OH-Radikalen in der Troposphäre.

Die Reaktion (3) ist reaktionsdynamisch sehr interessant, da sich die Energie auf die beiden OH-Produkte ungleich verteilt, so daß das eine der beiden als das alte OH aus dem Wassermolekül und das andere als das neugebildete OH aus der Reaktion mit O(¹D) eindeutig identifiziert werden kann. Es ist also ein sehr schneller chemischer Prozeß ohne längerlebigen Übergangskomplex^[12].

Die Erzeugung von O(¹D) bei der UV-Photolyse von Ozon bewirkt also in der Troposphäre die Entstehung von Hydroxylradikalen, deren chemische Aktivität sie zum Waschmittel der Atmosphäre werden läßt^[13]. Dieser Prozeß der OH-Bildung entbehrt nicht einer gewissen Dramatik. Eigentlich sollte man erwarten, daß wie im Falle von N₂ und O₂ auch die für die O₃-Photolyse in der Troposphäre erforderliche Sonnenstrahlung durch die Absorption durch das stratosphärische Ozon bereits aufgebraucht ist. Das ist aber nicht vollständig der Fall. Am langwelligen Rand der O₃-UV-Absorption, also in einem Bereich abnehmender Absorptionsfähigkeit, vermag noch ein gewisser Teil der Sonnenstrahlung bis zum Erdboden durchzudringen. Zudem steigt zu längeren Wellenlängen die Sonnenintensität immer weiter an. Abbildung 1 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den Verlauf des O₃-Absorptionsquerschnitts (gepunktete Kurve) und die Transmission des Sonnenlichts zum Erdboden (fette gestrichelte Kurve) als Funktion der Wellenlänge^[14]. Besonders interessant ist dabei der Bereich um 310 nm, der photochemischen Grenze für die O(¹D)-Bildung (diese Grenze ist immer auf O₃ bei 0 K bezogen!). Ozon absorbiert noch längerwellig, jedoch führt das hauptsächlich zur Erzeugung von O(³P)-Atomen [Gl. (2b)], die die uns interessierende Reaktion (3) nicht initiieren können. Als dritte Kurve in Abbildung 1 (dünn gestrichelt) ist der für den Prozeß (2a) wirksame Teil des Absorptionsquerschnitts zu sehen. Es ergibt sich der für die O(¹D)-Bildung kritische Überlappungsbereich. Nur in diesem Bereich ist in der Troposphäre O(¹D)-Bildung und daraus im weiteren OH-Bildung möglich. Der photochemische Primärschritt der OH-Bildung, die Ozonphotolyse durch das Sonnenlicht, stellt sich also als ein sehr selektives Gesamtgeschehen dar, das nur innerhalb eines sehr schmalen atmosphärischen Fensters wirksam ist.

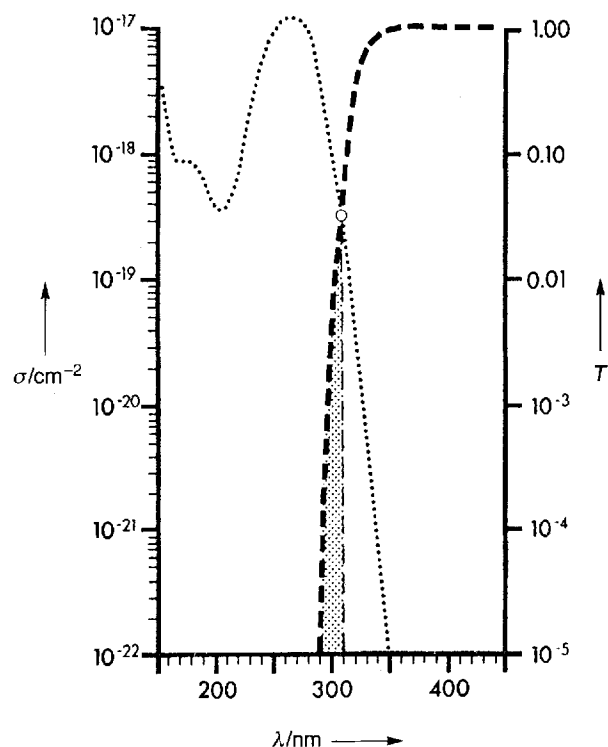


Abb. 1.: Absorptionsquerschnitt σ von Ozon im UV; ----: transmittiertes Sonnenlicht (T) nach Durchlaufen der oberen Atmosphäre; - - - - : Teilabsorptionsquerschnitt von Ozon, der zur O(¹D)-Erzeugung führt. Im gepunkteten Bereich ist O(¹D)-Erzeugung in der Troposphäre möglich.

1.2. Atmosphärische Recyclingprozesse

Radikale sind in der Chemie häufig als kurzlebige Zwischenstufen in einem komplexen Gesamtablauf bekannt. Wegen ihrer hohen Reaktivität ist ihre chemische Lebensdauer gewöhnlich kurz und damit ihre stationäre Konzentration klein. Das gilt besonders für die troposphärischen OH-Radikale, deren stationäre Konzentration nach neueren Modellrechnungen in unseren Breiten bei Sommermittagswerten von ungefähr 10^6 Teilchen pro Kubikzentimeter (3×10^6 Teilchen pro cm³ ≈ 0.1 pptv (parts per trillion)) liegt^[15]. Da ihre Existenz stark an die UV-Aktivität der Sonne gebunden ist, sollte die Konzentrationsänderung über den Tag in etwa die Sonneneinstrahlung wiedergeben. In Abschnitt 1.1 wurde kurz die Waschmittelfunktion der OH-Radikale erwähnt. Was hat es mit dieser Funktion auf sich?

OH-Radikale sind reaktiv. Viele ihrer Reaktionen mit atmosphärischen Gasen sind untersucht worden. Was zunächst an den Ergebnissen auffällt, ist, daß die Hydroxylradikale mit den am häufigsten vorkommenden Komponenten der Troposphäre, d. h. mit Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Argon und Kohlendioxid, *nicht* reagieren. Erst mit Stoffen, die wir die troposphärischen Spurenstoffe nennen und deren Konzentrationen bei nur etwa 1 ppmv und darunter liegen, reagiert OH leicht. Als oxidierend wirkende Verbindung führt es diese Spurenstoffe häufig in eine wasserlösliche Form über. Ausregnen bewirkt dann den Austrag dieser Spurenstoffe aus der Atmosphäre, was wir als Waschmittelfunktion bezeichnet haben. Hierdurch wird der Spurenstoffgehalt der Atmosphäre niedrig gehalten, obwohl auch auf nichtanthropogenen, d. h. natürlichen Wegen ständig Spurenstoffe in die Atmosphäre entlassen werden. Hydroxylra-

dikale treten also als wichtige Reaktionspartner in vielen atmosphärenchemischen Prozessen auf, und ihre Konzentration ist damit als kritischer Parameter in der Atmosphärenchemie anzusehen.

Bei dem bisher beschriebenen Teil der troposphärischen Photochemie handelt es sich somit um einen äußerst selektiven Gesamtprozeß: Die obere Erdatmosphäre läßt nur noch eine Spur des energiereichen UV-Lichts zur Troposphäre durch, das aus dem in Spuren vorhandenen Ozon angeregte und damit reaktive Sauerstoffatome freisetzt, die chemisch fast ausschließlich mit Wasserdampf zu OH-Radikalen reagieren. Diese setzen sich selektiv mit den Spurenstoffen um, womit die Voraussetzungen für das Auswaschen gegeben sind.

Bisher beschäftigten wir uns mit der primären Bildung von Hydroxylradikalen als Folge der Photolyse von Ozon und ihrer weiteren chemischen Wirkung. Hierbei spielte der Ozongehalt der Troposphäre eine wichtige Rolle. Es stellt sich nun die Frage, warum die Troposphäre Ozon enthält. Dafür werden heute zwei Vorgänge in Betracht gezogen. Eine Quelle kann stratosphärisches Ozon sein, das durch Luftbewegung, d. h. Transport, in die unteren Luftschichten gelangt. Eine zweite Quelle sind chemische Vorgänge in der Troposphäre, die eng mit den OH-Radikalen verbunden sind.

Der wichtigste Reaktionspartner der OH-Radikale ist der Menge nach das Kohlenmonoxid CO. Es ist mit nahezu 0.1 ppmv in der Troposphäre vorhanden. Methan, ein zweiter bedeutender Reaktionspartner der OH-Radikale tritt mit etwa zehnmal größerer Häufigkeit auf, reagiert aber langsamer mit OH, was es an die zweite Stelle bringt. Diese beiden Reaktionspartner tragen zu etwa 90% zum gesamten OH-Abbau bei und bestimmen dadurch auch dessen atmosphärische Lebensdauer von etwa einer Sekunde. Obwohl OH-Radikale mit vielen anderen Spurenstoffen wie SO₂ oder Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen reagieren, nehmen diese keinen großen Einfluß auf den OH-Haushalt. Umgekehrt spielt aber OH in deren Haushalt oft eine bedeutende Rolle.

Die Reaktion von OH mit CO führt zu einem sehr interessanten Resultat [Gl. (4)]. CO wird zu CO₂ oxidiert, wobei ein Was-



serstoffatom entsteht. Die Reaktion verläuft über eine Zwischenstufe, die zu einem vom Arrhenius-Verhalten abweichenden Temperaturverhalten führt^[16]. Die gebildeten H-Atome können nun einen wichtigen Prozeß in der Atmosphäre einleiten, denn sie reagieren mit dem atmosphärischen Sauerstoff. Diese Reaktion (5) zeigt ein charakteristisches Merkmal tropo-

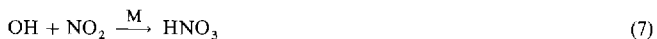


sphärischer Reaktionen. Damit aus den beiden Edukten H und O₂ ein HO₂ entstehen kann, muß die Überschußenergie, d. h. die Bindungsenergie, durch einen dritten Stoßpartner (M) abgeführt werden. Dreierstoßreaktionen sind deutlich seltener als bimolekulare Reaktionen und werden erst wahrscheinlicher in dichteren Medien, wie es die Troposphäre ist. Durch die Reaktion (5) bleibt das oxidative Potential der Atmosphäre erhalten, das durch die Abreaktion von OH nach (4) zunächst verlorengegangen war. In der kontinentalen Reinluft ist der Hauptreak-

tionspartner von HO₂ das Stickstoffoxidmolekül NO, das dabei zu NO₂ oxidiert wird [Gl. (6)]. Diese Oxidation liefert zwei

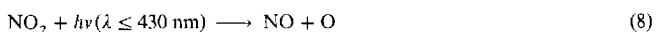


bemerkenswerte Produkte: Es entsteht NO₂, ein Mitglied der NO_x-Familie, das bei höheren NO_x-Gehalten überwiegend mit OH gemäß (7) zu HNO₃ reagiert und damit eine wesentliche



Senke für die OH-Radikale darstellt. Zugleich wird durch (6) OH zurückgebildet. OH hat in den Reaktionen (4)–(6) also einen Kreislauf durchlaufen, der der formalen Reaktion $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ entspricht. Man kann auch von einem OH-Recycling sprechen. Solche Kreisläufe sind charakteristisch für die Atmosphärenchemie und sorgen für die Gleichgewichtseinstellungen, die sich aus dem Zusammenspiel von Quellen und Senken ergeben.

Am NO₂ zeigt sich ebenso wie am Ozon ein weiteres charakteristisches Phänomen der Atmosphärenchemie, nämlich die Tatsache, daß die chemischen Prozesse in einem Strahlungsfeld ablaufen, in dem viele Verbindungen nicht stabil sind, sondern durch Photodissoziation zerfallen. Im Fall des NO₂-Moleküls läuft die Reaktion (8) ab^[17]. Da Sonnenstrahlung in diesem

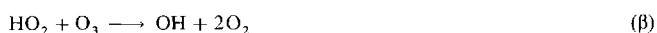


Wellenlängenbereich in genügender Intensität die Troposphäre erreicht, stellt sich ein rasches photochemisches Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ ein. Die erzeugten Sauerstoffatome reagieren wegen des hohen O₂-Gehalts der Atmosphäre direkt zu O₃ ab, womit eine wichtige photochemische Quelle für Ozon in der Troposphäre beschrieben ist.

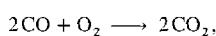
Die angeführten Reaktionen (4)–(8) sind wesentliche Schritte beim OH-Recycling. Ihre jeweilige Bedeutung in diesem Recyclingprozeß wird natürlich durch die atmosphärenchemische Situation bestimmt. Das heißt nichts anderes, als daß sich ihr jeweiliger Anteil am Gesamtprozeß mit den Konzentrationen der beteiligten Stoffe verändert. Das wollen wir am Beispiel der photochemischen Ozonerzeugung zeigen. Ist z. B. genügend NO in der Atmosphäre vorhanden, dann wird es in NO₂ überführt, das durch Photolyse schließlich zur Bildung von O₃ führt. Die Folge der Reaktionen (4)–(6), (8) und (1) addiert sich zu folgender Stöchiometrie:



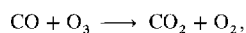
Es entsteht also jeweils ein Molekül Ozon für jedes oxidierte CO-Molekül. Ist dagegen die NO-Konzentration sehr klein, dann ist (6) entsprechend langsam, und zwei andere Prozesse beginnen wichtiger zu werden [Gl. (α) und (β)]. Da H₂O₂ durch



UV-Licht gespalten wird [Gl. (γ)]^[18], führt die Reaktionsfolge (4), (5), (α) und (γ) zu



d. h. insgesamt wird keine Veränderung des O_3 -Gehalts bei der Oxidation des CO bewirkt. Oder es reagiert HO_2 mit O_3 , dann folgt aus (4), (5) und (6)



d. h. ein Verlust an Ozon.

Die Reaktionen (4)–(8) beschreiben zunächst nur die durch CO initiierten Folgereaktionen von OH-Radikalen. Wie schon erwähnt, ist Methan ein zweiter wichtiger Reaktionspartner von OH. In dieser Reaktion [Gl. (9)] wird OH in H_2O umgewandelt,



wobei ein Methylradikal entsteht. Die weiteren Reaktionen der Oxidation von CH_4 werden wiederum stark beeinflusst durch einen unter troposphärischen Bedingungen wahrscheinlich werdenden Dreierstoßprozeß [Gl. (10)], der zu einem Peroxyradikal führt, das bei Kontakt mit NO wiederum NO_2 liefert [Gl. (11)].

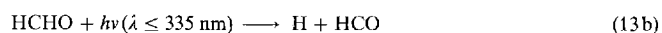
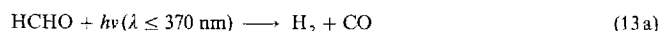


Dieses wird durch UV-Dissoziation [Gl. (8)] zum O-Atomlieferanten und damit zum Vorläufer für O_3 . Das Methoxyradikal CH_3O reagiert rasch mit O_2 [Gl. (12)] unter Bildung von Form-



aldehyd und HO_2 . Das HO_2 aus (12) führt gemäß (6) wieder zu OH zurück, womit auch in der Methanoxidation ein OH-Recycling möglich wird.

Während die Produkte der Reaktionen (9)–(11) kurzlebig sind, tritt mit dem Formaldehyd in (12) ein längerlebiger Teilchen auf, das aber unter Sonneneinstrahlung ebenfalls zerfällt. Seine atmosphärische Lebensdauer von einigen Stunden führt zu Konzentrationen von etwa 1 ppbv (billion = 10^9) auch in nicht verschmutzter Luft. Der wichtigste weitere Reaktionsschritt von HCHO ist die Photodissoziation [Gl. (13)] mit einer Verzweigung in zwei Kanäle. Die Spaltung in H und HCO beginnt aber erst unterhalb von 335 nm^[19].



Wichtig ist Reaktion (13b), weil H und HCO rasch mit O_2 reagieren [Gl. (5) und (14)] und dabei HO_2 bilden, das wiederum durch NO zu OH zurückgeführt wird.



Die Quantenausbeuten für die Reaktionen (13a) und (13b) sind stark wellenlängenabhängig. Oberhalb 330 nm ist die Quantenausbeute zusätzlich druckabhängig^[1].

Neben Methan existiert eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre, die jedoch unter normalen Bedingungen in erheblich niedrigeren Konzentrationen vorliegen. Sie werden in der Literatur oft unter der Bezeichnung NMKW (Nicht-

methan-Kohlenwasserstoffe) zusammengefaßt. Sie reagieren in ihrer Mehrzahl spontan mit OH, so daß sie generell zunächst eine Senke für die Hydroxylradikale sind. In Verbindung mit der NO_x -Chemie sind viele von ihnen aber über die nachfolgende Peroxidbildung [siehe Gl. (10)] potentielle Quellen für HO_2 , wodurch sie an das OH-Recycling angekoppelt werden. Neben anthropogenen Quellen gibt es für eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen biogene Prozesse als markante natürliche Quellen. Isopren und Monoterpene haben ihre wichtigen Quellen im Busch- und Baumbestand, wobei Isopren mehr von Laubbölkern und Monoterpene mehr von Nadelbölkern emittiert werden. Auch das Meerwasser ist eine bedeutende Quelle von Kohlenwasserstoffen, die durch biogene Prozesse erzeugt werden.

In einer erst jüngst durchgeführten Studie auf der Bergstation Izana, Teneriffa, ergaben sich Hinweise darauf, daß wir diesen biogenen Stoffen bei künftigen OH-Feldmessungen eine größere Aufmerksamkeit schenken müssen^[20]. Denn in lokalen Situationen können sie eine besondere Rolle spielen, während ihre Einflüsse auf den OH-Gehalt in der normalen Troposphäre eher gering sind.

An CO und CH_4 , den für OH in der normalen Troposphäre wichtigsten Reaktionspartnern, konnte ein OH-Recyclingprozeß aufgezeigt werden. Das Ausmaß der Rückbildung ist von den Konzentrationen der Partner abhängig. Die in der Troposphäre meßbare stationäre Konzentration ist also das Ergebnis eines empfindlichen Gleichgewichts, das durch diese Recyclingmechanismen wesentlich beeinflusst wird.

2. Ergebnisse von Modellrechnungen und Bedingungen für ihre Überprüfung

Modelle sind eine Abstraktion der Wirklichkeit. Ergebnisse von Modellrechnungen können zu wichtigen Voraussagen führen. Modelle bedürfen aber immer einer experimentellen Überprüfung. Wollen wir einen Test von Modellen zur Troposphärenchemie entwickeln, so ist eine möglichst vollständige Erfassung der hauptsächlichen Reaktionspartner der OH-Radikale einschließlich ihrer selbst notwendig. Aus dem Vergleich gemessener und berechneter Konzentrationen ist eine Verifizierung oder Falsifizierung bestehender Modelle möglich. Daß eine so zentrale Frage wie der Test atmosphärenchemischer Modelle in den Zusammenhang mit OH-Messungen gebracht wird, liegt an den chemischen Eigenschaften dieses Moleküls. Es reagiert mit allen relevanten Spurenstoffen, und es reagiert schnell. Letzteres führt dazu, daß sich Entstehung und Abbau individueller OH-Radikale in einem sehr beschränkten Volumen vollziehen. Das hat wichtige Konsequenzen für die Modellentwicklung, weil dadurch die Komplexität des Modells sinnvoll eingeschränkt werden kann.

Die Geschwindigkeit, mit der Stoffe in einem reaktiven System entstehen oder vergehen, wird durch die Reaktionseigenschaften der Stoffe und ihre Konzentrationen bestimmt. Die Konzentrationen werden zunächst beim Start der Reaktionen vorgegeben und bestimmen sich dann aus den Reaktionen selbst. Atmosphärische Reaktionen laufen aber in offenen Systemen ab. Durch Transport können ebenfalls Konzentrations-

änderungen bewirkt werden. Dieser Transport ist sowohl turbulent als auch gerichtet, was einerseits für eine gute Durchmischung sorgt, andererseits zu einer bestimmten Windgeschwindigkeit führt. Es ist deshalb außerordentlich hilfreich, wenn die Transportgrößen in den Modellrechnungen vernachlässigt werden können, da unser Interesse bei der Modellüberprüfung vornehmlich im chemischen Teil liegt. Dazu muß die Voraussage des Modells mit Meßwerten einer Einzelbestimmung verglichen werden. Wollen wir also den Transportterm in den Einzelmessungen vernachlässigen, müssen die Messungen bestimmte Bedingungen hinsichtlich des maximalen Meßvolumens und der Meßzeit erfüllen, da die Messungen in einem ortsfesten System ablaufen. Diese Bedingungen sind immer erfüllt, wenn die Volumina klein und die Meßzeiten kurz sind. Was aber bedeutet „klein“ und „kurz“?

Zur Abschätzung dieser Größen benötigen wir eine Angabe über die Luftbewegung. Bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von $10\text{--}30\text{ km h}^{-1}$ (was man als schwache bis mäßige Brise klassifiziert) bewegt sich die Luft um $3\text{--}9\text{ m}$ in der Sekunde. Eine Sekunde entspricht der charakteristischen Zeit für den chemischen Umsatz der OH-Radikale in der Atmosphäre. Ein einzelnes OH-Radikal wird in dieser Zeit durch Transport im Mittel ein Volumen von einigen Metern Durchmesser nicht verlassen. Eine vollständige Bestimmung aller für die Modellrechnung relevanten Größen in einem Meßvolumen von einigen Metern Durchmesser führt also nicht zu verfälschenden räumlichen und zeitlichen Mittelungen der gesuchten Meßwerte. Die aber immer vorhandene Turbulenz in der Luftströmung sorgt durch den damit verbundenen Mischungseffekt für eine unvermeidliche natürliche Mittelung, die sich mildernd auf die Meßbedingungen auswirkt. Das wird dazu führen, daß Luftzellen bestimmter Ausdehnung entstehen, deren Luftmasse näherungsweise homogen durchmischt ist. Verändert sich die UV-Einstrahlung durch die Sonne nicht im Zeitraum von Sekunden, was auch bei schnell wechselnder Bedeckung kaum zu erwarten ist, so wird sich bei Beibehaltung der übrigen Bedingungen die erlaubte Meßzeit erhöhen. Für eine Windgeschwindigkeit von 20 km h^{-1} , eine Größe der Luftzelle von 100 m und eine Meßzellengröße von 6 m beträgt sie 20 Sekunden.

Zur Feststellung der lokalen Konzentrationen der relevanten Spurenstoffe im Rahmen der Überprüfung atmosphärenchemischer Modelle sind dann bei Meßzellengrößen von einigen Metern Meßzeiten von Sekunden bis zu einer Minute erlaubt. Messungen, die diese Bedingungen nicht erfüllen, also nicht schnell und lokal sind, führen zu unzulässigen Mittelungen, deren Ergebnis von der Lebensdauer der jeweiligen Komponente abhängt. Wegen der Nichtlinearität der ablaufenden Prozesse wird der durch Mittelung entstehende Fehler aber noch beträchtlich größer^[21]. Die Nichtlinearität zeigt sich besonders eindrucksvoll am Einfluß der NO_x -Konzentration auf die stationäre OH-Konzentration. Bei niedrigen NO_x -Werten überwiegt die durch Reaktion (6) bewirkte OH-Rückgewinnung. Steigt die Konzentration aber an, wird Prozeß (7) bedeutender, und OH geht insgesamt verloren, so daß im Bereich von 1 bis einigen ppbv NO_x ein deutliches Maximum in der OH-Konzentration entsteht, wenn andere Einflüsse im wesentlichen konstant bleiben.

Die hier gemachte Feststellung gewinnt ihre besondere Bedeutung im Hinblick auf Verfahren, die ausgedehnte Meßstrek-

ken von mehreren Kilometern für die Messung des troposphärischen OH benötigen^[22]. Hierzu sei eine weitere Bemerkung erlaubt, die wir durch die Ergebnisse dreier Meßreihen (1991, 1992 und 1993) stützen können. In allen Fällen wurden während des Tages erhebliche Schwankungen in den gemessenen OH-Konzentrationen registriert, die sich teilweise in nur wenigen bis zu einigen zehn Minuten vollzogen^[20]. Da OH-Radikale mit allen relevanten Spurenstoffen reagieren und eine kurze Lebensdauer (1 s) haben, fungieren sie gleichzeitig als Tracer, der schnell auf Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung wie in der Homogenität physikalischer Parameter (z.B. Temperatur, Feuchtigkeit) reagiert. Diese Kurzzeitschwankungen zeigten sich auch in den Ergebnissen einer anderen Gruppe^[23], die wie wir ein lokal messendes Nachweisverfahren verwendet, was stark darauf hinweist, daß die Homogenität nur für kleinere Luftzellen angenommen werden kann. Absorptionsmessungen, die über ausgedehnte Strecken ausgeführt werden, können daher zu fehlerhaften Interpretationen führen.

Da das Hydroxylradikal eine Schlüsselsubstanz in der Troposphärenchemie ist, liefert die Bestimmung seiner räumlichen Konzentration wichtige Informationen. Seine hohe Reaktivität legt aber, wie wir sahen, die Meßzeit des Bestimmungsverfahrens fest, woraus in Verbindung mit der Luftbewegung die maximale Größe des zu erfassenden Volumens folgt. Beide Größen zusammengekommen definieren also die Qualität einer lokalen Messung. Was wir dann in einer Messung erhalten, ist die Meßgröße $c_i(x, t)$, d.h. die Konzentration c einer Atmosphärenkomponente i am Ort x zur Zeit t , von der wir annehmen können, daß sie für die Wahl von x und t repräsentativ ist. Modellrechnungen bedienen sich der Kontinuitätsgleichung, die die zeitliche Änderung der Konzentration einer Komponente an einem gegebenen Ort durch die Vorgänge beschreibt, die sie bewirken. Wenn wir uns, wie verabredet, auf die Gasphase beschränken, sind das Quellen Q , Senken S und Einflüsse durch den Transport T . Wir können dann diese zeitliche Konzentrationsänderung gemäß (15) formulieren.

$$\frac{dc_i(x, t)}{dt} = Q_i(x, t) - S_i(x, t) + T_i(x, t) \quad (15)$$

Für jede Komponente i existiert eine solche Gleichung. Da die Terme Q , S und T auch durch andere Komponenten j mitbestimmt werden, handelt es sich bei (15) um ein System von gekoppelten Differentialgleichungen. Die vorausgegangene Diskussion hat gezeigt, daß bei einer schnellen, lokalen Einzelmessung der Term T vernachlässigt werden kann. Für eine solche Situation, die sich nur über eine Zeitspanne, die der Meßzeit entspricht, erstrecken kann, reduziert sich Gleichung (15) auf die Quellen- und Senkenterme, die die chemischen Umsätze beschreiben.

Auch wenn viele atmosphärisch relevante Gasphasenreaktionen im Laboratorium quantitativ analysiert wurden und die Suche nach atmosphärischen Spurenstoffen zu einer stattlichen Liste geführt hat, ist unser bisheriges Bild unvollständig. Es ist also nicht zu erwarten, daß gemessene und berechnete OH-Konzentrationen gut übereinstimmen. Das erste Ziel unserer Bemühungen wird vielmehr sein herauszufinden, wie groß die Diskrepanz zwischen beiden ist, und als nächstes zu zeigen, wie sie sich mit der Zeit verändert. Der hierbei betrachtete Zeitabschnitt

kann eine Stunde oder auch einen ganzen Tag umfassen. Dabei ist klar, daß Untersuchungen zum Zeitverhalten der vollständigen Kontinuitätsgleichung bedürfen, da bei Zeitintervallen von größer als Minuten der Transport berücksichtigt werden muß. Schnelle, lokale Einzelmessungen der diskutierten Qualität in bestimmten Zeitabständen Δt werden dann Aussagen über das Ausmaß des Transports im Intervall Δt ermöglichen. Die beiden Ergebnisse Güte der Modellrechnung wie auch Vollständigkeit des Modells und Einfluß des Transports werden wir als erstes von unseren Bemühungen erwarten. Erst wenn dies entweder zu einer Bestätigung unserer bisherigen Annahmen oder zu einem verbesserten Ansatz geführt hat, können wir uns grundlegenden Fragen der Atmosphärenchemie zuwenden. Das könnte z.B. die Frage sein, ob der beobachtete Anstieg der Methankonzentration seine Ursachen in einer Zunahme der Quellen oder in einer Abnahme der Senken für Methan hat. Eine weltweite Abnahme der OH-Menge könnte für letzteres die Ursache sein.

In Abbildung 2a sind die Ergebnisse von Modellrechnungen wiedergegeben, die sich auf kontinentale Reinluft beziehen und eine atmosphärische Situation beschreiben, die zu dem Zeitpunkt, der durch den Parametersatz charakterisiert ist, gültig ist^[15]. Das Bild zeigt die für den OH-Haushalt wichtigen Schritt-

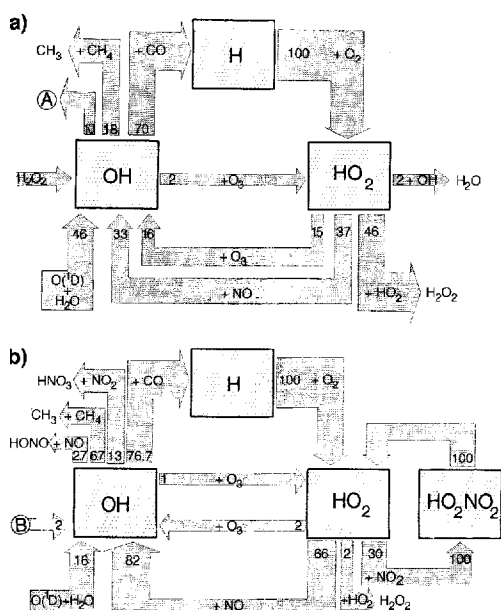


Abb. 2. OH-Recyclingmechanismen (Kreisläufe). a) Reinluftbedingungen; [CO]: 0.15 ppmv, [NO_x]: 0.01 ppbv, [O₃]: 20 ppbv, [H₂O]: 1.2%, [CH₄]: 1.64 ppmv, $T = 293$ K; [OH]: 9×10^5 cm⁻³. Ⓐ steht für Reaktionen mit NO₂, H₂O, H₂O₂ und Abbauprodukten von CH₄. b) Mäßig verschmutzte Luft; [CO]: 0.37 ppmv, [NO_x]: 2 ppbv, [O₃]: 52 ppbv, [H₂O]: 1.2%, [CH₄]: 1.64 ppmv, $T = 293$ K; [OH]: 5×10^6 cm⁻³. Ⓑ steht für sonstige Quellen.

te und wieviel Prozent der angegebenen Teilchen in diesen Schritten wirksam sind. Es reagieren also 70% der OH-Radikale mit CO zu CO₂ und H. Methan trägt in diesem Modell mit weiteren 18% zum OH-Abbau bei. Das OH-Recycling selbst (drei Wege) steuert 54% zur OH-Bildung bei, und 46% gehen auf O(1D) aus der primären Ozonphotolyse zurück. Für Abbildung 2b wurde der primäre Eintrag an NO_x auf 2 ppbv erhöht. Er tritt, wie zu erwarten war, eine deutliche Erhöhung des Beitrags von HO₂ durch Reaktion mit NO zur Rückbildung von

OH auf. Dadurch sinkt der prozentuale Anteil der primären OH-Bildung aus der Ozonphotolyse auf 16%. NO₂ als OH-Senke wird deutlich durch seinen 13proz. Anteil am Gesamtabbau.

Wir sehen an diesem Beispiel, daß der OH-Kreislauf offenbar sehr empfindlich auf NO_x reagiert. Die Abbildung gibt die Verschiebungen in der Bedeutung der einzelnen Kanäle am Gesamtprozeß wieder, enthält jedoch keine absoluten Mengenangaben. Diese würden zeigen, daß die OH-Konzentration, die sich aus einem solchen Modell ergibt, nicht nur nichtlinear vom NO_x-Gehalt abhängig ist, sondern als Funktion des NO_x-Gehalts sogar, wie schon früher erwähnt, ein ausgeprägtes Maximum aufweist^[21]. Es ergibt sich daraus die interessante Situation, daß sich ein „bißchen“ Luftverschmutzung durchaus positiv auf die OH-Konzentration auswirkt. Die Stickoxide können demnach die OH-Konzentration sowohl günstig als auch ungünstig beeinflussen. Gebiete in mittelbarer Stadtnähe, und das gilt in Westdeutschland für viele Standorte, zeigen gewöhnlich NO_x-Werte, die im Bereich jenseits des Maximums liegen und damit zu einer Antikorrelation zwischen OH und NO_x führen (siehe nächsten Abschnitt).

3. Messungen in der Troposphäre

Der Bedeutung von OH für das Testen troposphärischer Modelle können wir gerecht werden, wenn wir ein geeignetes Verfahren finden, seine Konzentration zu messen. Das Meßvolumen und die Meßzeit müssen die schon diskutierten Bedingungen erfüllen, wenn eine kritische Modellprüfung möglich sein soll (das Volumen soll nicht größer als einige Kubikmeter und die Zeit nicht länger als eine Minute sein). Zusätzlich zur Messung der OH-Konzentration sind Hilfsmessungen erforderlich, um den für die OH-Chemie relevanten Zustand der Atmosphäre zu beschreiben. Da die OH-Konzentration primär mit der Ozonphotolyse zusammenhängt, sind die Ozonkonzentration und die für die Photolyse wirksame Sonnenstrahlung an erster Stelle unter den Hilfsgrößen zu nennen. Die wirksame Sonnenstrahlung wird in der Atmosphärenchemie durch die Ozonphotolyse rate beschrieben, $J(O_3)$. Diese Größe ist gemäß (16) definiert^[5]. Dabei ist $\sigma(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt von

$$J(O_3) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

Ozon, $\phi(\lambda)$ die O(1D)-Quantenausbeute und $J(\lambda)$ der Photonenstrom. λ_{\min} und λ_{\max} sind die kurz- bzw. langwelligen Grenzwerte der Strahlung, durch die in der Troposphäre eine Produktion von O(1D) aus O₃ ausgelöst werden kann. Das zu erfassende Wellenlängenintervall λ_{\min} bis λ_{\max} entspricht dem punktierten Bereich in Abbildung 1. Das Produkt aus der Ozonphotolyse rate und der Ozonkonzentration ist die erzeugte O(1D)-Konzentration. Die Messung der Ozonphotolyse rate stellt hohe Anforderungen an das Meßgerät, da in einem Raum-punkt die wirksame Strahlung, die aus allen Raumrichtungen eintrifft, für jede in Betracht kommende Wellenlänge quantitativ erfaßt werden muß.

Weitere Hilfsgrößen sind die Konzentrationen von Wasserdampf und NO_x (NO, NO₂) sowie wiederum eine Photolyse rate, dieses Mal $J(NO_2)$ wegen der für die Atmosphärenchemie wich-

tigen Photozerlegung von NO_2 [Gl. (8)]. Mit einer Messung der CO - und CH_4 -Konzentration sind die für den OH-Kreislauf wichtigsten Komponenten erfaßt. Die Beschränkung aller Konzentrationsmessungen auf die gleichen Orts- und Zeitbedingungen wie für die OH-Bestimmung ist nicht in jedem Falle notwendig. Sie hilft jedoch, die Probleme bezüglich des Transports zu minimieren. Eine Meßanordnung, die in der Lage wäre, die Konzentrationen aller genannten Spezies gleichzeitig im gleichen Volumen zu erfassen, wäre ideal. Die Messung der Photolyseraten wirft hinsichtlich der Ortsbedingung keine neuen Probleme auf, da sie sowieso als Punktmessung ausgeführt werden muß.

Der schwierigste Part des beschriebenen Meßprogramms zur Prüfung troposphärischer Modelle liegt natürlich in der Bestimmung der OH-Konzentration. Mit dem hier vorgestellten Verfahren können außer OH auch andere Komponenten im gleichen Meßvorgang bestimmt werden, außerdem ist unsere Apparatur bis heute als einzige in der Lage, troposphärische OH-Konzentrationen mit der nötigen Empfindlichkeit und Meßgeschwindigkeit lokal in absoluten Zahlen zu liefern^[*]. Der Beschreibung soll die Bemerkung vorausgestellt werden, daß bis vor kurzem keine Messungen bekannt geworden sind, die diese Voraussetzungen zur Prüfung troposphärischer Modelle erfüllen, obwohl dies seit etwa 25 Jahren versucht wird^[24].

Die dem in Frankfurt entwickelten Gerät zugrundeliegende Idee ist die absolute Bestimmung von Gaskonzentrationen mit Hilfe der Lichtabsorption. Da die stärkste Absorption des OH-Radikals durch den Resonanzübergang $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma$ bei 308 nm hervorgerufen wird, ist die Messung im UV auszuführen. Das Molekül liegt bei den am Erdboden herrschenden Temperaturen im Schwingungsgrundzustand vor, und die niedrigsten Rotationszustände sind angeregt. Der für die Messung am besten geeignete Teil des Absorptionsspektrums ist in Abbildung 3 zusammen mit den spektroskopischen Bezeichnungen der Übergänge gezeigt^[25]. Die Übergangswahrscheinlichkeit

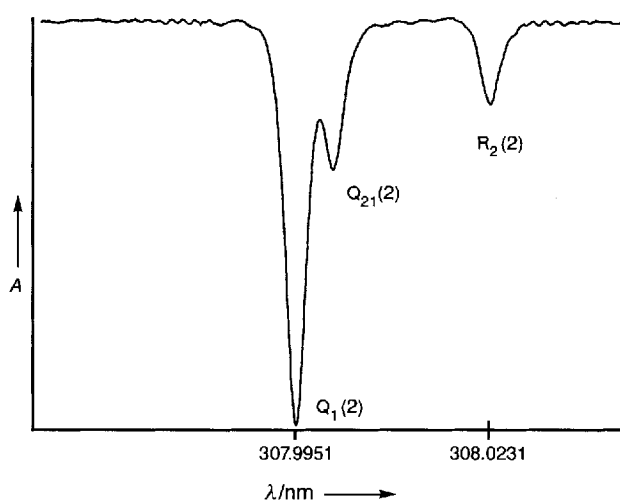


Abb. 3. OH-Spektrum um $\lambda = 308$ nm unter Atmosphärenbedingungen (1013 mbar, 293 K). A = OH-Absorption in relativen Einheiten.

[*] In jüngerer Zeit wurden zwei Verfahren beschrieben (Mount [22b] und Eisele et al. [23]), die auf der Langwegabsorption im UV bzw. dem chemischen Nachweis beruhen. Letzteres Verfahren ist lokal, aber nicht absolut und bedarf einer nachträglichen Eichung.

für diese Absorption ist gut bekannt, so daß die Absorptionsquerschnitte für die Übergänge berechnet werden können^[26]. Zur Bestimmung der Konzentration aus der Absorption müssen außerdem die durch den atmosphärischen Druck und die Temperatur verursachte Linienbreite sowie die Linienbreite der zur Absorptionsmessung verwendeten Strahlungsquelle bekannt sein^[27]. Das Intensitätsverhältnis der drei in Abbildung 3 gezeigten Absorptionslinien ist durch die Temperatur der Umgebung bestimmt. Die beiden Übergänge $Q_1(2)$ und $Q_{21}(2)$ gehören zu einem Spinsystem und haben den gleichen Ausgangszustand, so daß ihr Intensitätsverhältnis nicht temperaturabhängig ist. Der Übergang $R_2(2)$ kommt aus dem anderen Spinsystem^[28]. Sein Ausgangszustand unterscheidet sich energetisch von dem der beiden anderen Übergänge durch die Spinaufspaltung, so daß das Verhältnis der Linienintensität von $R_2(2)$ zu denen von $Q_1(2)$ und $Q_{21}(2)$ temperaturabhängig ist. Das atmosphärische Absorptionsspektrum wird also durch die äußere Temperatur verändert. Um in der stärksten Linie $Q_1(2)$ noch eine meßbare Absorption $\Delta I/I_0 = 1 \times 10^{-5}$ zu erhalten, ist bei einer OH-Konzentration von 5×10^5 pro cm^3 eine Wegstrecke von 1.2 km notwendig.

Neben dem in Frankfurt entwickelten Verfahren, das auf der Messung der genannten drei Absorptionslinien beruht, ist in jüngerer Zeit ein Langwegabsorptionsverfahren mit einer Meßstrecke von 20.6 km bekannt geworden, das die drei OH-Linien oberhalb von 308 nm ($P_1(1)$, $Q_{21}(3)$, $Q_1(3)$) nutzt. In ihm wird die zufällige Koinzidenz dieser Linienpositionen mit der Emission des XeCl-Excimerlasers genutzt. Neben den wegen der Mittelungsfehler bei langen Absorptionsstrecken zu erwartenden Ungenauigkeiten sind in den entsprechenden Veröffentlichungen zusätzliche Fehler aufgetaucht. Diese Fehler beruhen vor allem auf der Angabe falscher, nämlich zu großer Absorptionsquerschnitte^[22b].

Absorptionsmessungen zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen die Gesamtabsorption bestimmt wird. Absorbieren also mehrere Stoffe im gleichen Wellenlängenbereich, so ist für sinnvolle Aussagen zusätzlich eine Bestimmung ihrer Anteile an der Gesamtabsorption notwendig. Dazu nutzt man die spektrale Information. Da verschiedene Stoffe im allgemeinen verschiedene Spektren verursachen, kann ihr Anteil am Gesamtspektrum dadurch ermittelt werden, daß man das Gesamtspektrum aus den Einzelspektren zusammensetzt. Letzteres geschieht durch einen „Fitvorgang“. Dieses an sich einfache Rezept ist jedoch bei Messungen in der Atmosphäre nicht so einfach anwendbar, da jede Lichtabschwächung a priori als eine molekulare Absorption interpretierbar ist. In der Atmosphäre wird die Intensität eines Lichtstrahls aber nicht nur durch die gesuchte molekulare Absorption verändert, sondern Streuprozesse (Rayleigh, Mie etc.) tragen zusätzlich zur Lichtabschwächung bei. Da diese Prozesse unabhängig voneinander sind, kann das Lambert-Beer-Gesetz in der Form (17) verwendet werden, das die Lichtintensität I_L

$$I_L(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-L \sum_i N_i \sigma_i\right) \quad (17)$$

für eine bestimmte Wellenlänge λ nach Durchlaufen der Strecke L im Medium mit dem Absorptionsquerschnitt und den Streuquerschnitten σ_i für eine Gasmischung mit den partiellen Dichten N_i beschreibt. Durch Abtrennen der Streueffekte als Faktor

A erhält man daraus Gleichung (18), in der die σ_j nur noch Wirkungsquerschnitte der molekularen Absorption beschreiben. Es gilt $A \leq 1$, weil nur der Bruchteil A der ursprünglich

$$I_L(\lambda) = I_0(\lambda) A \exp(-L \sum_j N_j \sigma_j) \quad (18)$$

angebotenen Lichtintensität I_0 zur molekularen Absorption beiträgt. Die neue Basislinie, auf die sich die Absorption in der Atmosphäre bezieht, ist jetzt $A \times I_0$, wobei A im allgemeinen nicht bekannt ist. A kann allerdings für das betrachtete Wellenlängengebiet als konstant angenommen werden. Führt man eine Messung an einem Absorber durch, der durch eine isolierte Absorptionslinie gekennzeichnet ist, so kann $A \times I_0$ im Prinzip bestimmt werden, indem man die Intensitäten bei zwei Wellenlängen, nämlich auf der Linienposition und daneben, vergleicht. Diese Situation stellt sich im allgemeinen bei molekularen Gasen unter den Bedingungen der Atmosphäre nicht ein, weil häufig die Spektren nicht aufgelöst sind und eine kontinuierliche Basisabsorption existiert. Es sollte dann ein größerer Spektralbereich erfaßt werden, der die Identifizierung der absorbierenden Substanz ermöglicht. Mit der Erfassung eines ganzen Spektrums kann aber die Bestimmung von $A \times I_0$ umgangen werden. Setzt man z.B. für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 die gemessenen Lichtintensitäten $I(\lambda_1)$ und $I(\lambda_2)$ ins Verhältnis, dann verschwindet in diesem Ausdruck der Faktor $A \times I_0$, wenn I_0 im gemessenen Bereich wellenlängenunabhängig ist [Gl. (19)].

$$I(\lambda_1)/I(\lambda_2) = \exp\left\{-L \sum_j N_j [\sigma_j(\lambda_1) - \sigma_j(\lambda_2)]\right\} = \exp\left(-L \sum_j N_j \Delta\sigma_j\right) \quad (19)$$

Damit handelt es sich hier um ein Verfahren, das die differentielle Absorption, d.h. den strukturierten Teil der Gesamtaborption dazu verwendet, die absoluten Mengen der absorbierenden Stoffe zu bestimmen. Um die Spektren der Komponenten anpassen zu können, müssen diese zuvor im Laboratorium durch Messung an den reinen Komponenten aufgenommen werden, wobei auf Atmosphärenbedingungen zu achten ist, was bedeutet, daß das jeweilige Gas in Luft bei Atmosphärendruck untersucht wird. Hierdurch werden die Effekte durch Doppler- und Druckverbreiterung, die die Spektren charakteristisch verändern, voll erfaßt.

Da in der Atmosphärenchemie OH-Konzentrationen von 5×10^5 Teilchen pro cm^3 gemessen werden müssen, sollte die Meßgrenze für die Absorption bei $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$ liegen, da realistisch von einer Meßstrecke von nicht größer als 2 km ausgegangen werden kann. Diese Länge ist derzeit die obere Grenze, wenn die diskutierte Forderung nach Lokalität der Messung berücksichtigt werden soll. Der Lichtweg von 2 km muß dazu durch Mehrfachspiegelung zwischen den Spiegeln einer Zelle (z.B. nach White^[29]) auf ein Volumen geringer Ausdehnung begrenzt werden, wobei der Spiegelabstand, nur wenige Meter beträgt. Bei der Frankfurter Anordnung sind bei einem Spiegelabstand von 6 m etwa 300 Spiegelungen nötig^[30].

Die Atmosphäre ist optisch nicht homogen, was sich im Flimmern der Luft zeigt. Für eine Absorptionsmessung, die nach Effekten in der Größenordnung von 10^{-5} sucht, sind die durch diese Inhomogenität hervorgerufenen Intensitätsänderungen im Lichtstrahl eigentlich so groß, daß Messungen unmöglich sein sollten. Die Untersuchung zur zeitlichen Struktur dieses Effek-

tes hat aber gezeigt, daß es sich um Effekte in einem Zeitbereich $>100 \mu\text{s}$ handelt^[31]. Gelingt es also, die gesuchte spektrale Information in einer Zeit, die kleiner als $100 \mu\text{s}$ ist, zu erhalten, dann kann die Atmosphäre als genügend stabil angesehen werden. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Spektrum hat dann eine für diese Zeitspanne unveränderte Basislinie.

Diese Basislinie ist der der strukturierten Absorption (gekennzeichnet durch $\Delta\sigma$) unterliegende kontinuierliche Untergrund. Er ist natürlich über den Spektralbereich der Absorption keine gerade Linie, sondern hat eine Struktur, die sich statistisch ändert. Durch Aufsummieren vieler Einzelspektren im Laufe des Meßvorgangs wird ein für die jeweilige atmosphärische Situation charakteristisches Gesamtspektrum gewonnen, dessen charakteristische Basislinie noch unbekannt ist. Das Spektrum wird, wie schon beschrieben, durch Anpassen der Spektren seiner Komponenten analysiert. Es verbleibt dann nach Abzug der Beiträge der Komponentenspektren ein Residuum, das zusammen mit dem kontinuierlichen Untergrund die Basislinie ergibt. Ist die Basislinie bekannt, kann mit Gleichung (19) die Konzentration des jeweiligen Absorbers absolut bestimmt werden.

Damit sind die Grundzüge für die Bestimmung der Konzentration von lokalem troposphärischem OH, wie sie in Frankfurt ausgeführt wird, beschrieben. Bei unseren Feldmessungen im Schwarzwald (1991)^[32] und im Taunus (1992)^[33] hat sich gezeigt, daß im Bereich der ausgewählten OH-Absorption noch drei weitere Gase absorbieren: SO_2 , C_{10}H_8 (Naphthalin) und CHOH (Formaldehyd). Damit wird das Absorptionsverfahren zu einem Mehrkomponentenverfahren, bei dem alle Komponenten unter den gleichen Bedingungen gemessen werden, was eine ideale Voraussetzung für die Modellprüfung ist^[34].

Die Messung von SO_2 hat einen weiteren Nutzen. Für dieses Gas gibt es auch andere, nichtoptische Nachweisverfahren, die sehr empfindlich sind. Diese „konventionellen“ Verfahren müssen jedoch vor ihrem Einsatz geeicht werden. Das hier beschriebene optische Verfahren, das ja ein absolutes Meßverfahren ist, kann zur Eichung verwendet werden. Die SO_2 -Messung dient somit als Sekundärstandard, da SO_2 fast immer in meßbaren Mengen auftritt.

Den schematischen Aufbau der Frankfurter Apparatur zeigt Abbildung 4^[35]. Als Primärlichtquelle dient ein Laser, dessen Strahlqualität durch einen zusätzlichen Modulator, der die Strahlintensität stabilisiert, verbessert wird. Der Lichtstrahl durchläuft eine 6 m lange Multireflexionszelle und erreicht eine Gesamtlänge von 1.2 km, bevor er detektiert wird. In einer neueren Version wird nicht nur das durch Frequenzverdoppelung erhaltene UV-Licht bei 308 nm, sondern auch das erzeugende Licht bei 616 nm zur Messung verwendet. Es kann eine bis auf die Beschichtung der Spiegeloberfläche identische zweite Multireflexionszelle parallel zur UV-Zelle für den Strahl mit $\lambda = 616 \text{ nm}$ genutzt werden. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert das für die Atmosphärenchemie wichtige NO_2 . Damit ist das Mehrkomponentensystem um eine weitere interessante Komponente bereichert worden^[36]. Da, wie wir sahen, NO_2 unmittelbar wichtig für das OH-Recycling ist und die Messung wegen des Meßprinzips wiederum absolut ist, ist diese Erweiterung von besonderem Wert für die OH-Bestimmung. Für NO_2 gilt das für SO_2 Gesagte ebenfalls, da NO_2 auch mit konventio-

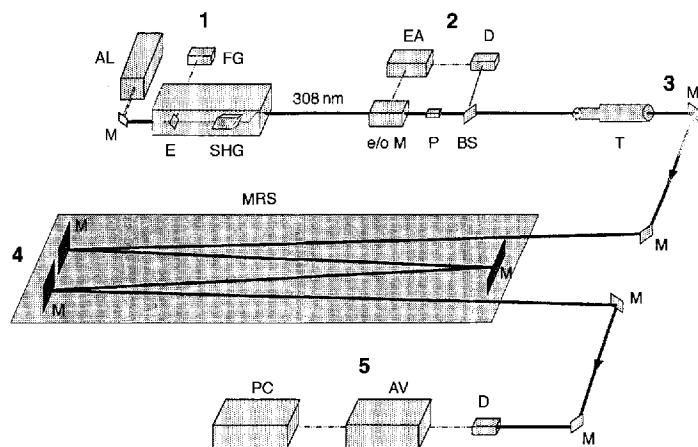


Abb. 4. Schematische Darstellung der Meßanordnung. 1) Teile des UV-Lasers; AL: Argon-Ionen-Laser, M: Spiegel, E: Etalon, SHG: Frequenzverdopplung, FG: Funktionsgenerator. 2) Teile der Regulierungs- und Stabilisierungseinheit; e/o M: elektrooptischer Modulator, P: Polarisator, BS: Strahlteiler, EA: Error-Amplifier, D: Photodiode. 3) T: Teleskop, M: Spiegel. 4) Schraffierter Teil: 6 m lange Multireflexionszelle (MRS), in der ein Strahlengang von 1.2 km Länge in der freien Troposphäre ermöglicht wird. 5) Teile der Nachweisordnung; D: Photodiode, AV: Mittelwertbildner, PC: Rechner.

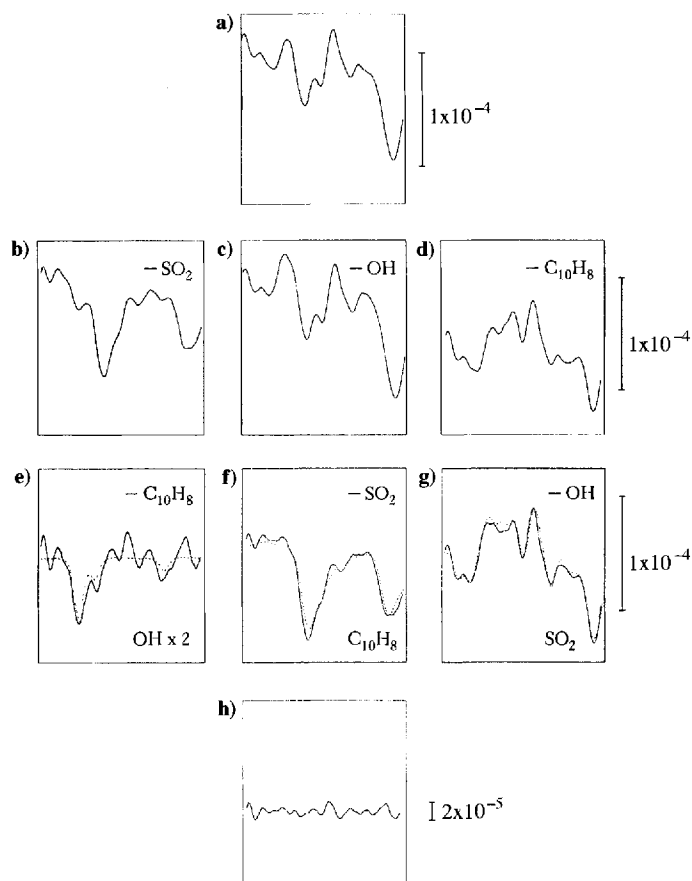


Abb. 5. Einzelmessung vom 7. September 1992 (13 Uhr MEZ) am Taunusobservatorium der Universität Frankfurt auf dem Kleinen Feldberg (800 m über NN). a) Troposphärisches Gesamtspektrum im Bereich der OH-Absorption; b)–d) Gesamtspektrum abzüglich des SO_2 -, OH- bzw. Naphthalinanteils; e)–g) Restspektrum nach Abzug der Naphthalin/OH-, SO_2 /Naphthalin-, bzw. OH/ SO_2 -Anteile in den jeweils darüber abgebildeten Spektren; h) Residuum. ---: Referenz, -: Troposphäre. Die gezeigten Spektren entsprechen folgenden Anteilen an OH, Naphthalin und SO_2 : $[\text{OH}] = 0.05 \text{ pptv}$, $[\text{C}_{10}\text{H}_8] = 40 \text{ pptv}$, $[\text{SO}_2] = 3 \text{ ppbv}$.

nellen, aber der Eichung bedürftiger Verfahren gemessen werden kann.

Abbildung 5 gibt das Ergebnis einer Messung wieder, die am 7. September 1992 auf dem Kleinen Feldberg im Taunus durchgeführt wurde. Vom Gesamt-UV-Spektrum wurden nacheinander die zu ihm beitragenden Komponenten abgezogen, und zwar zur besseren Verdeutlichung in unterschiedlicher Reihenfolge. Da an diesem Tag die Formaldehydkonzentration gering war und unterhalb der Nachweisgrenze lag, enthält das Spektrum „nur“ drei Komponenten.

Das Gelingen dieser vollständigen Analyse des atmosphärischen Absorptionsspektrums ist zugleich eine Bestätigung der Güte des Verfahrens. Es wurden jedoch noch weitere unabhängige experimentelle Prüfverfahren zur Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse entwickelt, auf die hier nur hingewiesen werden kann^[33]. Damit wird der Aussage von Analytikern Rechnung getragen, daß ein einzelnes Verfahren ohne eine Überprüfung durch davon unabhängige Messungen keinen genügenden Konfidenzgehalt hat. Durch die hier vorgestellte Entwicklung sind wir nun in der Lage, den lange gewünschten Test atmosphärenchemischer Modelle ausführen zu können.

4. Schlußbemerkungen und Ausblick

Die Atmosphärenchemie ist die Chemie der atmosphärischen Spurenstoffe. In dieser Chemie spielen Hydroxylradikale eine zentrale Rolle. Durch ihre Reaktionen beeinflussen sie entscheidend die Chemie der Spurenstoffe und leiten dabei einen Selbstreinigungsprozess der Atmosphäre ein. Man nennt sie aus diesem Grund auch das Waschmittel der Atmosphäre. Es ergibt sich von selbst, daß diese Moleküle auch als Testsubstanz geeignet sind, um bestehende Modelle zu überprüfen.

Die vorausgegangenen Ausführungen haben gezeigt, daß die OH-Radikale in der Troposphäre einen Recyclingprozeß durchlaufen. Dieser Recyclingprozeß ist ein sehr empfindliches Instrument für die Balance zwischen OH-Quellen und -Senken und bestimmt entscheidend das oxidative Potential der Troposphäre. Im Verlauf dieser Kreisläufe hat das Hydroperoxyradikal HO_2 eine wichtige Funktion, weshalb die Messung seiner Konzentration ebenfalls ein Ziel der Atmosphärenchemie sein muß. Wegen seiner vergleichsweise geringen Reaktivität liegt es in höheren stationären Konzentrationen als OH vor, jedoch läßt sein spektroskopisches Verhalten bisher eine In-situ-Messung nicht zu. Die Übertragung des hier vorgestellten Verfahrens einer schnellen Durchstimmung auf einen für HO_2 geeigneteren Spektralbereich, wozu ein neues Lasersystem entwickelt werden müßte, scheint jedoch möglich.

Wegen der geringen troposphärischen OH-Konzentration ist der experimentelle Test von Atmosphärenmodellen mit Hilfe von Feldmessungen eine außerordentliche Herausforderung für die Analytik. Mit dieser Zusammenfassung unserer Ergebnisse wollten wir zeigen, daß dieser Test nun möglich ist und daß eine kritische Überprüfung von Atmosphärenmodellen, auf die die Atmosphärenchemie schon lange wartet, jetzt durchgeführt werden kann. Unsere Entwicklungen ermöglichen darüber hinaus Messungen, in denen gleichzeitig und am gleichen Ort weitere Atmosphärenkomponenten in absoluten Mengen bestimmt werden können, die ebenfalls Eingang in die Modellüberprü-

fung finden. Das Nachweisverfahren ist somit ein lokales Mehrkomponentenverfahren mit der notwendigen Empfindlichkeit und der notwendigen räumlichen und zeitlichen Auflösung, um eine so wichtige Aufgabe wie die Überprüfung atomosphärenchemischer Modelle zu realisieren^[37].

In den Text sind experimentelle Ergebnisse eingeflossen, die das Resultat mehrerer Diplom- und Doktorarbeiten sind. Mein besonderer Dank gilt W. Armerding, A. Herbert, M. Spiekermann, J. Walter und C. Rüger. Die Arbeiten wurden durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Eingegangen am 3. Mai,
veränderte Fassung am 10. Dezember 1993 [A 940]

- [1] P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, New York, 1988.
- [2] D. J. Bates, A. E. Witherspoon, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **1952**, 112, 101; J. A. Logan, M. J. Prather, S. C. Wolfsky, M. B. McElroy, *J. Geophys. Res.* **1981**, 86, 7210; zum Transport und Verbleib organischer Verbindungen in Atmo- und Hydrosphäre erschien 1992 eine Übersicht: K. Ballschmiter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 487.
- [3] D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, J. Troe, R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 11, 351.
- [4] S. Chapmau, *Mem. R. Meteorol. Soc.* **1930**, 3, 103.
- [5] B. J. Finlayson-Pitts, J. M. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, Wiley, New York, 1986.
- [6] C. E. Fairchild, E. J. Stone, G. M. Lawrence, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3632.
- [7] B. Schülke, Dissertation, Universität Frankfurt, 1992; J. C. Brock, R. T. Watson, *Chem. Phys.* **1980**, 46, 477; M. R. Troler, J. R. Wiesenfeld, *J. Geophys. Res. D* **1988**, 93, 7119; W. Armerding, F. J. Comes, B. Schülke, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [8] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810.
- [9] R. M. Badger, A. C. Wright, R. F. Whitlock, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 4345.
- [10] J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York, 1976.
- [11] K. H. Gericke, F. J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 81, 218.
- [12] F. J. Comes, K. H. Gericke, J. Manz, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 2853.
- [13] F. J. Comes, *Forschung Frankfurt* **1991**, 9(4), 26.
- [14] H. S. Johnston, *Acta Astronaut.* **1974**, 1, 135.
- [15] A. Herbert, Dissertation, Universität Frankfurt, 1993.
- [16] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, 1985.
- [17] I. I. N. Jones, K. D. Bayes, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4836.
- [18] R. Atkinson, A. C. Lloyd, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 315.
- [19] G. K. Moortgat, P. Warneck, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3639.
- [20] F. J. Comes, W. Armerding, C. Rüger, M. Spiekermann, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] W. Armerding, A. Herbert, F. J. Comes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1293.
- [22] a) A. Hofzumahaus, H.-P. Dorn, J. Calles, U. Platt, D. H. Ehhalt, *Atmos. Environ. Part A* **1991**, 25, 2017; b) G. H. Mount, *J. Geophys. Res. D* **1992**, 97, 2427.
- [23] F. L. Eisele, D. J. Tanner, *J. Geophys. Res. D* **1991**, 96, 9295.
- [24] D. R. Crosley, Tech. Rep. SRI Int., MP-92-135, 1992.
- [25] G. Ortgies, K. H. Gericke, F. J. Comes, *J. Mol. Struct.* **1980**, 61, 239.
- [26] G. N. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1961**, 2, 97.
- [27] R. Engleman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1969**, 9, 3916; C. Leonard, Dissertation, Universität Hannover, 1990.
- [28] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1966.
- [29] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, 66, 411; D. M. Bakalyar, J. V. James, C. C. Wang, *Appl. Opt.* **1982**, 21, 2901.
- [30] W. Armerding, J. Walter, F. J. Comes, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 661.
- [31] W. Armerding, A. Herbert, G. Mollekopf, T. Schindler, M. Spiekermann, F. J. Comes, *Bericht Projektträgerchaften*, GSF München, November 1988.
- [32] F. J. Comes, W. Armerding, R. Grigoris, A. Herbert, M. Spiekermann, J. Walter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 284.
- [33] W. Armerding, M. Spiekermann, F. J. Comes, *J. Geophys. Res. D* **1994**, 99, 1225.
- [34] F. J. Comes, W. Armerding, M. Spiekermann, J. Walter, C. Rüger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1156.
- [35] W. Armerding, A. Herbert, M. Spiekermann, J. Walter, F. J. Comes, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 654.
- [36] W. Armerding, J. Walter, C. Rüger, M. Spiekermann, F. J. Comes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1440.
- [37] **Anmerkung bei der Korrektur** (5. August 1994): In der Zeit zwischen der Einsendung des Artikels und seiner Veröffentlichung sind zwei ausgedehnte Meßkampagnen an der Station Izaña, Teneriffa, des Deutschen Sonnenobservatoriums und des Spanischen Wetterdienstes zum Teil mit internationaler Beteiligung durchgeführt worden, die starke Korrelationen der gemessenen OH-Konzentrationen mit der kurzwelligen Sonnenstrahlung und den wichtigen Spurenstoffen wie O₃, H₂O, NO₂, Kohlenwasserstoffen zeigen. Die gemessenen OH-Konzentrationen übersteigen in einzelnen Fällen die Marke von 1 × 10⁷ cm⁻³.