

Environmental Chemistry (Air)

Umweltchemie Luft

Prof. Dr. Reinhard Zellner

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Universität Duisburg-Essen

Campus Essen

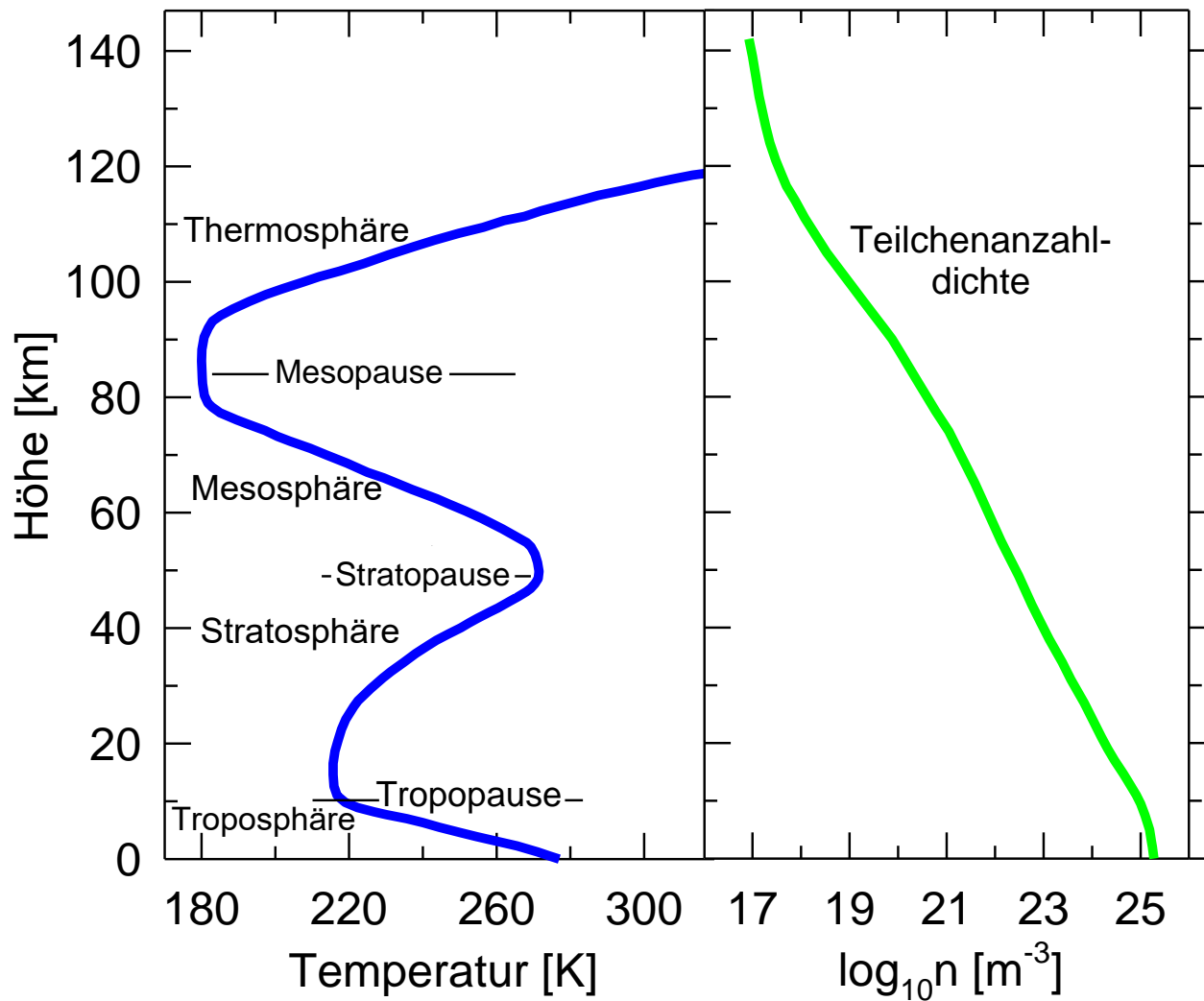
reinhard.zellner@uni-due.de

Umweltchemie Luft

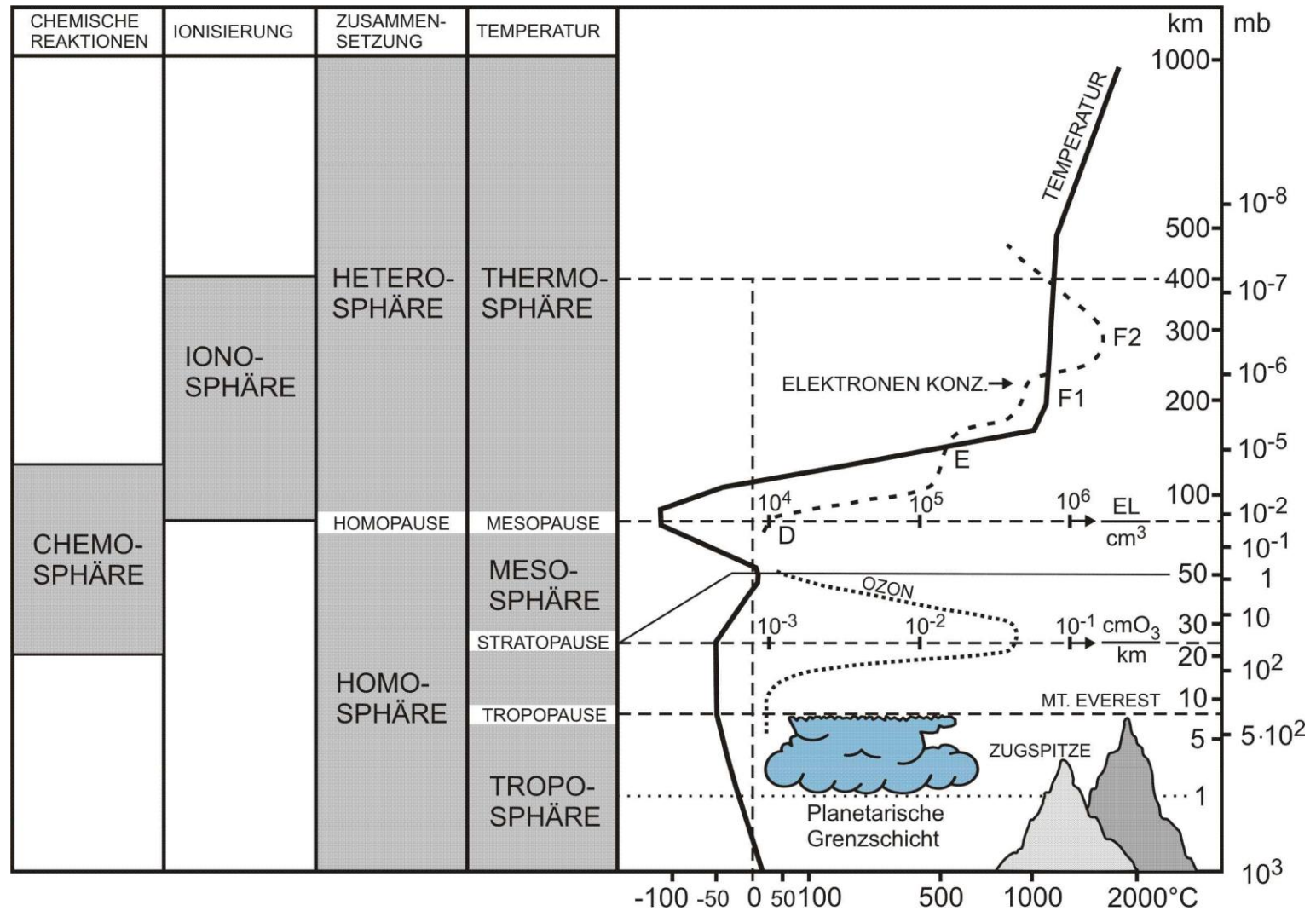
Vorwort

1. Die Struktur der Erdatmosphäre und ihre Terminologie
2. Zusammensetzung und Konzentrationsprofile
3. Druck und Skalenhöhe
4. Temperaturprofil, Aufheizungsprozesse und Wärmebilanz
5. Transport und Mischung in der Atmosphäre und deren charakteristische Zeiten
6. Kontinuitätsgleichung
7. Strahlung in der Atmosphäre
8. Photochemische Schichten
9. Chemie der reinen Sauerstoffatmosphäre und die Ozonbildung
10. Katalytische Zyklen und anthropogener Ozonabbau
11. Ozonschicht und Ozonloch
12. Chemie der Troposphäre
13. Sommersmog / Photosmog
14. Aerosole
15. Klima und Klimawandel
16. Kreisläufe von Spurengasen

1. Die Struktur der Erdatmosphäre und ihre Terminologie



Die vertikale Struktur der Erdatmosphäre mit Temperatur- und Druckprofil

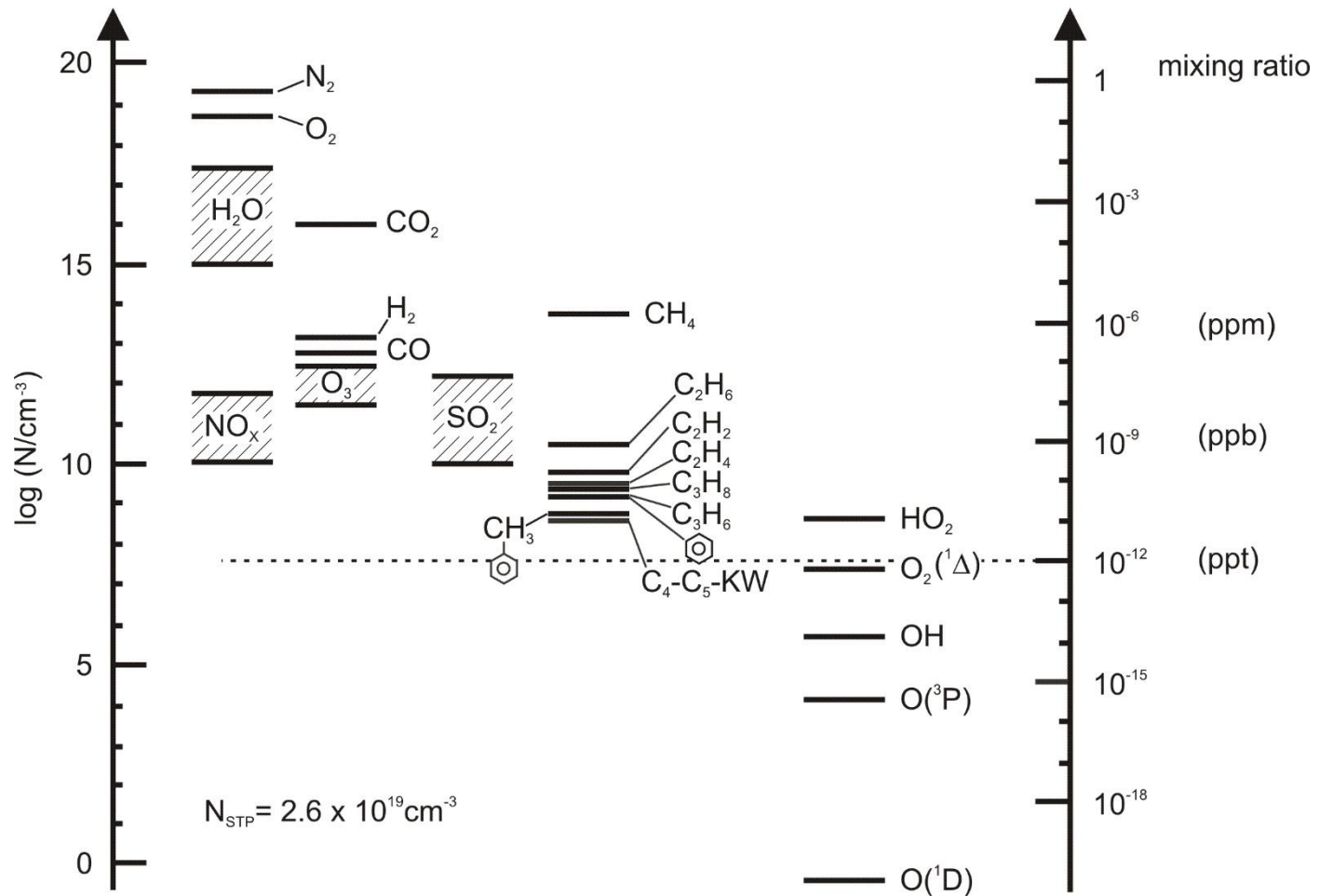


Ergänzende Terminologien der Erdatmosphäre

2. Zusammensetzung und Konzentrationsprofile

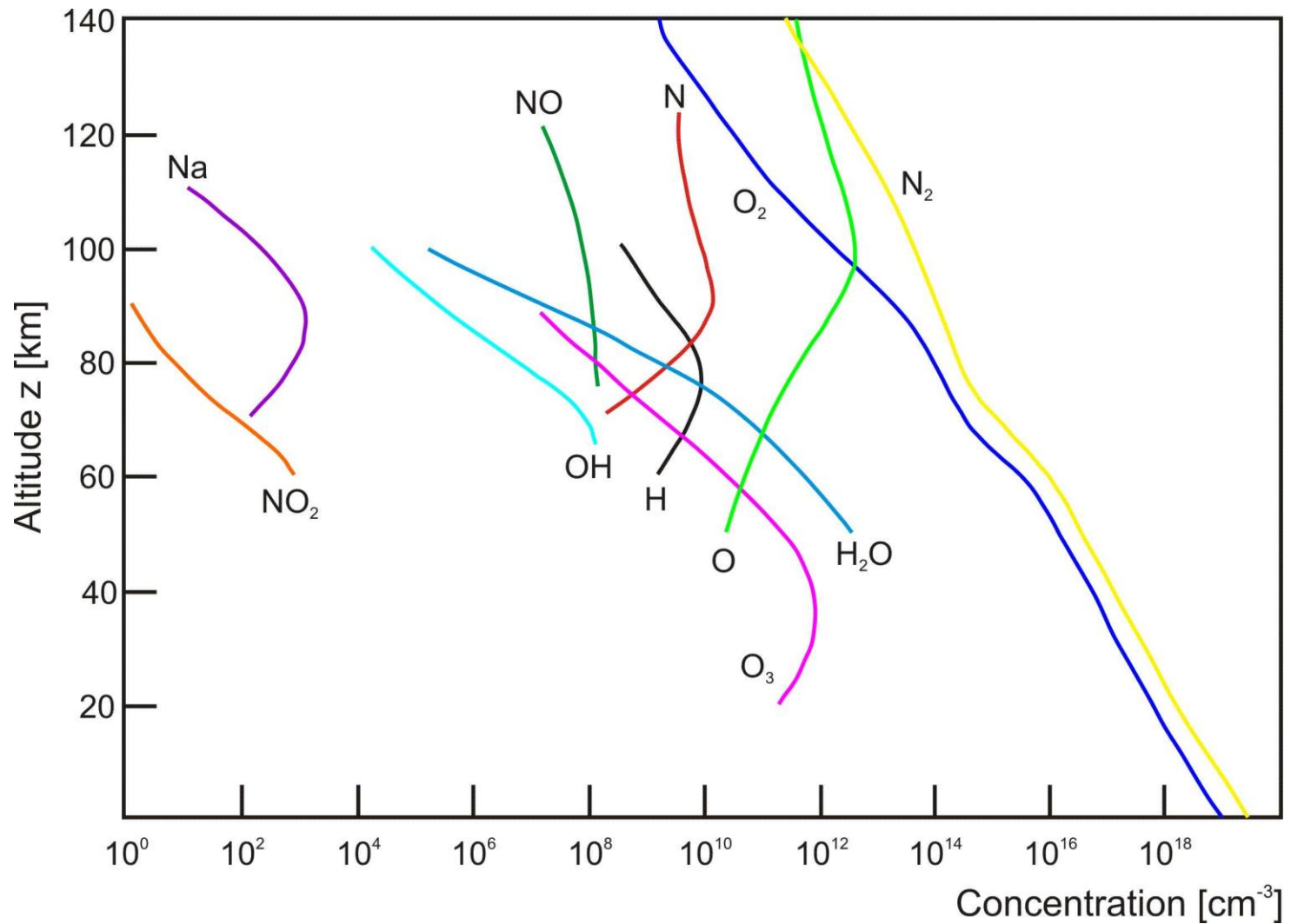
Gas	Average Mixing Ratio [ppm]	Cycle
Ar	9340	No cycle
Ne	18	
Kr	1.1	
Xe	0.09	
N ₂	780840	Biological and microbiological
O ₂	209460	
CH ₄	1.72	Biogenic and chemical
CO ₂	360	Anthropogenic and biogenic
CO	0.12 (NH) 0.06 (SH)	Anthropogenic and chemical
H ₂	0.58	Biogenic and chemical
N ₂ O	0.311	Biogenic and chemical
SO ₂	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	Anthropogenic, biogenic, chemical
NH ₃	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	Biogenic and chemical
NO	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²	Anthropogenic, biogenic, chemical
NO ₂		
O ₃	10 ⁻² - 10 ⁻¹	Chemical
H ₂ O	variable	Physicochemical
He	5.2	

Haupt- und Spurengase der Atmosphäre: Mischungsverhältnisse
in ppm und Beteiligungen an bio-geo-chemischen Kreisläufen



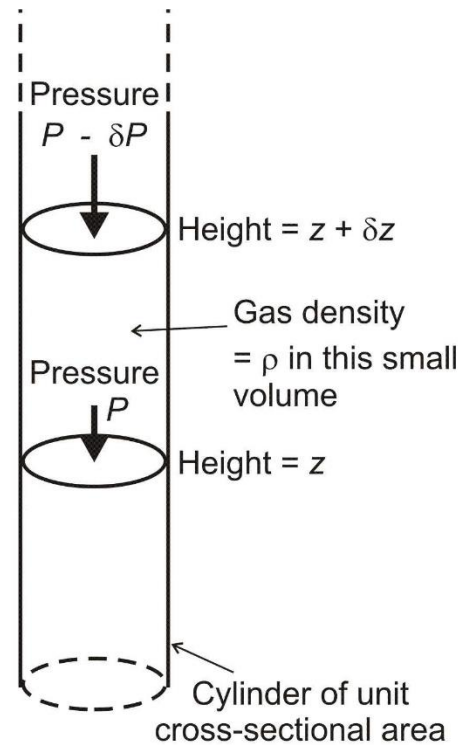
Hauptgase und ausgewählte Spurengase in der Atmosphäre

Mischungsverhältnisse und Teilchenzahldichten von Haupt- und Spurengasen einschließlich einiger freier Radikale



Vertikalprofile einiger Haupt- und Spurengase in der oberen Atmosphäre

3. Druck und Skalenhöhe



Model for calculating the variation of pressure with altitude

pressure: $p = K/F = mg/F = \rho gV/F = \rho gz$

in differential form: $dp = -\rho g dz$ with $\rho = m/V = nM/V = nMp/RT$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = -g\left(\frac{M}{RT}\right)dz = -Hdz$$

$$\Rightarrow p = p_0 \exp(-z/H) \quad H = \text{Scale height} = g\left(\frac{M}{RT}\right)$$

Zur Herleitung der barometrischen Höhenformel und der Skalenhöhe

4. Temperaturprofil, Aufheizungsprozesse und Wärmebilanz

Adiabatengleichung:

$$pV^\kappa = \text{const.}$$

umschreiben auf p, T

$$V = \frac{nRT}{p} \quad V^\kappa \sim T^\kappa / pV^\kappa \Rightarrow T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{const.}$$

Beispielrechnung:

$$\Delta z = 1 \text{ km}$$

$$\nearrow p = p_0 \exp(-z/H)$$

$$p = 0,889 p_0$$

$$H = 8,5 \text{ km bei } T = 290 \text{ K}$$

$$\kappa(\text{Luft}) = c_p/c_v = 7/5 = 1,4$$

$$\nearrow (T/T_0)^\kappa = \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1-\kappa} =$$

$$T/T_0 = (1,125)^{-0,4/1,40} = (1,125)^{-0,28} = 0,967$$

$$T = 0,967 T_0 \quad T_0 = 290 \text{ K} \rightarrow T(1\text{km}) = 280,6 \text{ K}$$

$$\text{Abkühlungsrate (adiabatisch)} = -9,4 \text{ K/km}$$

Die tatsächliche Abkühlungsrate ist aber kleiner
auf Grund des Wassergehalts der Luft.

$$p_{\text{H}_2\text{O}}(290 \text{ K}) = 19.5 \text{ mbar} \quad ; \quad p_{\text{H}_2\text{O}}(280.6 \text{ K}) = 10.4 \text{ mbar}$$

**Zur quantitativen Herleitung des Temperaturgradienten der unteren Atmosphäre
aufgrund adiabaticher Expansion (1)**

Clausius-Clapeyron-Gleichung zur Herleitung von ΔH_V :

$$d \ln p / d(1/T) = - \Delta H_V / R$$

$$\Delta H_V = -R \Delta \ln p / \Delta(1/T) = \frac{2.667 - 2.046}{(3.448 - 3.564) 10^{-3}}$$

$$\Delta H_V = +1.987 \frac{0.6206}{0.1160} 10^3 = 10.63 \text{ kcal/mol} = 44.5 \text{ kJ/mol}$$

Umrechnung auf Abkühlung der Luft:

1 mol Luft bei 290 K enthält $p_i / \Sigma p_i$ mol H_2O

$$x_{H_2O} = 19.5/1030 = 1.89 \cdot 10^{-2}$$

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{Luft} + n_{H_2O}} \cong n_{H_2O} / n_{Luft} \Rightarrow n_{H_2O} = 1.89 \cdot 10^{-2}$$

Beispielrechnung zur Feuchtadiabate (2)

Bei einer Abkühlung dieses Mols Luft auf 280.6 K (z = 1km) kondensieren

$$\frac{14.4 - 7.74}{14.4} \times 1.89 \times 10^{-2} = 8.7 \times 10^{-3}$$

mole H₂O aus. Diese erzeugen eine Kondensationswärme (latente Wärme) von

$$8.7 \times 10^{-3} \times 44.5 \times 10^3 = 383 \text{ J}$$

Diese Wärmemenge wird gebraucht um Luft aufzuwärmen.

$$c_p(\text{Luft} = 29 \text{ J/K mol}) \text{ d.h. } \Delta T = + 13^\circ\text{K}$$

Beispielrechnung zur Feuchtadiabate (3)

Die Luft in Bodennähe ist praktisch (ausser bei Regen) nicht mit H₂O gesättigt.
Sättigung tritt jedoch in größeren Höhen auf, z.B.:

$$z = 5 \text{ km} : T = 256 \text{ K} \quad p = 540 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33 \text{ mbar}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} (256 \text{ K}) = \frac{1.33}{540} = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{es kondensieren aus: } \frac{0.98 - 0.37}{0.98} \times 2.4 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mole H}_2\text{O}$$

$$\Delta H_V (\text{Eis} \rightarrow \text{Dampf}) = -R \Delta \ln p / \Delta (1/T) = 50.5 \text{ kJ/mol}$$

↗ freiwerdende Wärmemenge =

$$50.5 \times 10^3 \times 1.5 \times 10^{-3} = 76 \text{ J}$$

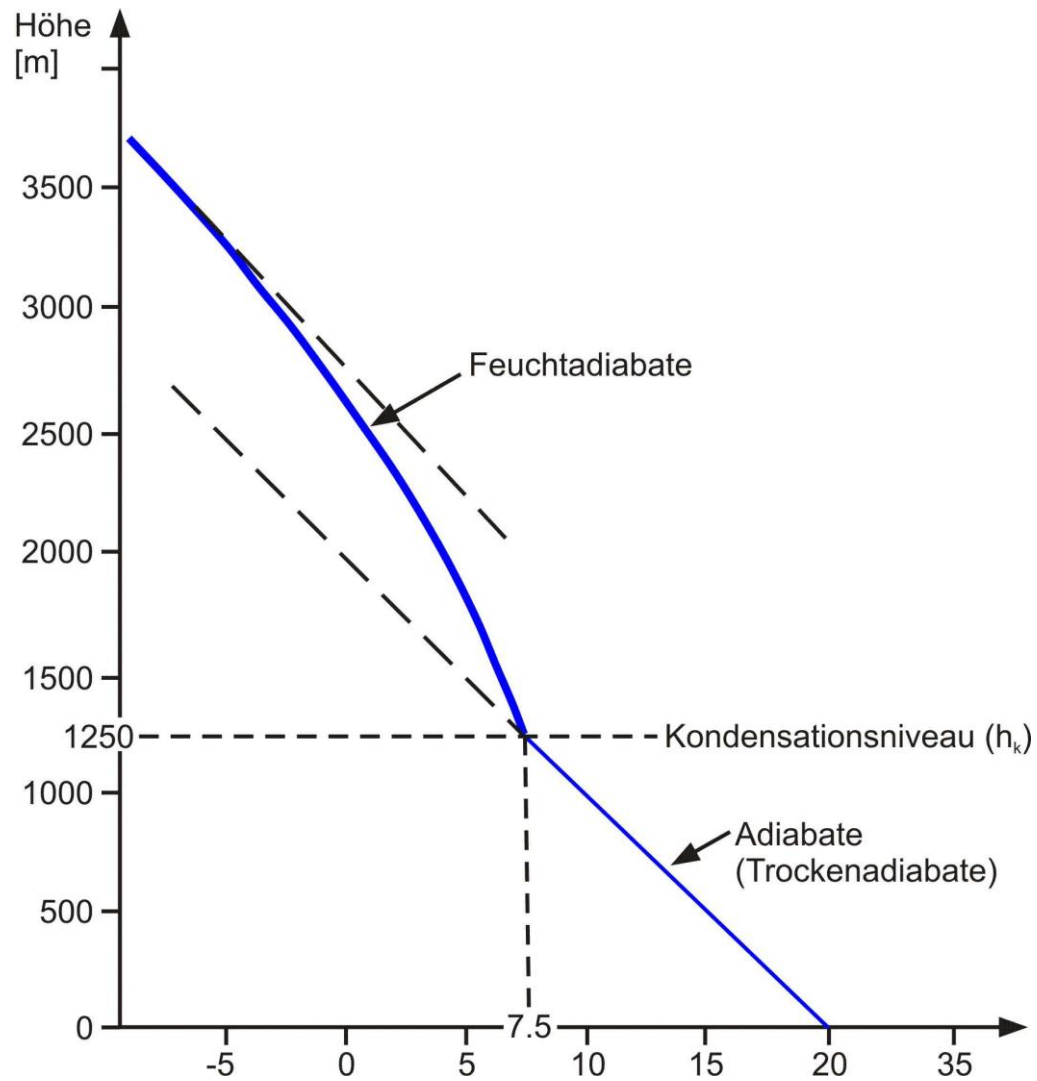
$$\text{mit } c_p (\text{Luft}) = 29 \text{ J/K mol}$$

$$\nearrow \Delta T = +2.6 \text{ }^\circ\text{K}$$

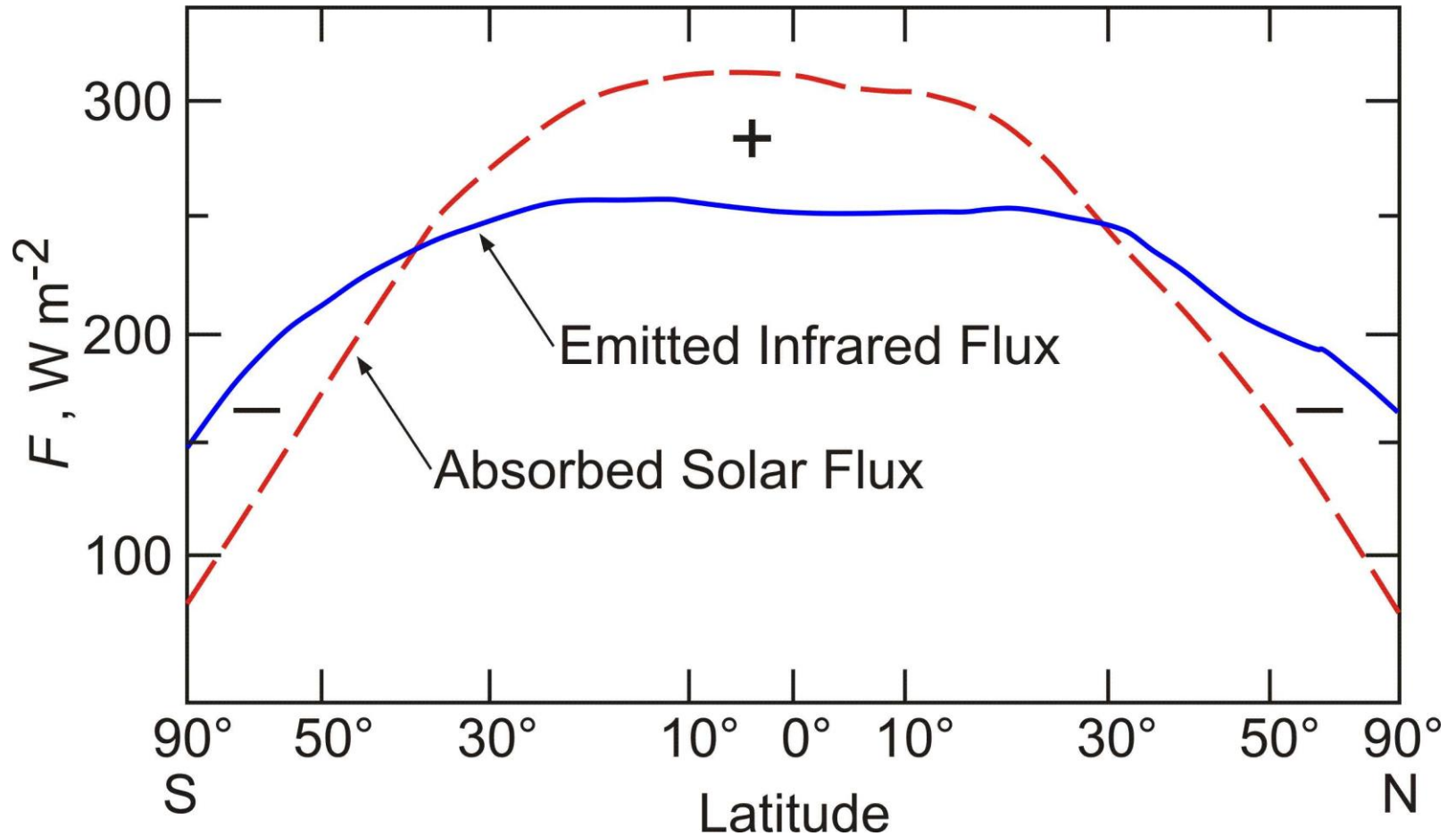
↘ effektive T-Abnahme in Troposphäre

$$\Delta T \cong 10.4 - 2.6 = -7.8 \text{ K} \quad (\text{tatsächlich beobachtet: } -6.5 \text{ K})$$

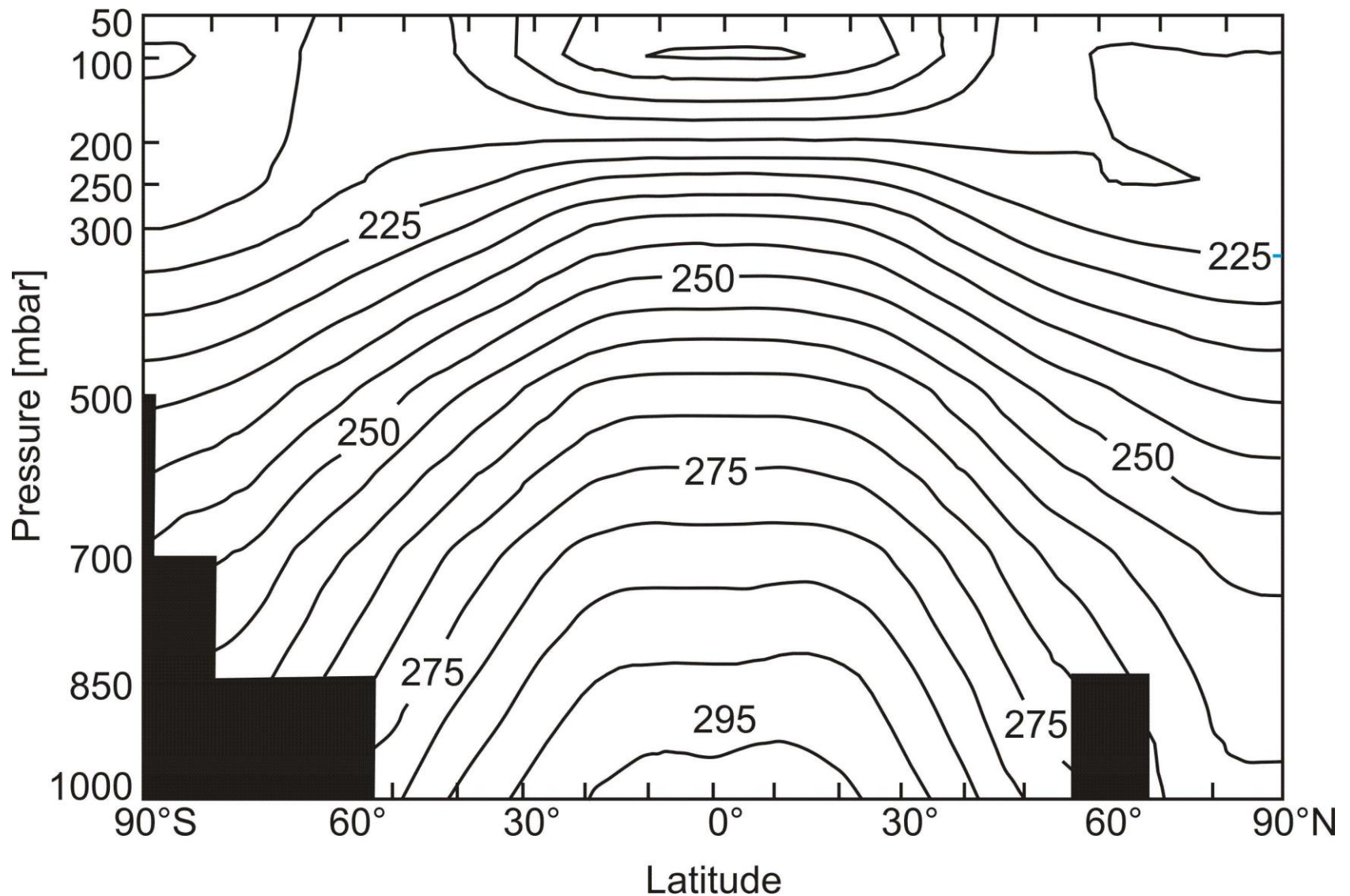
Beispielrechnung zur Feuchtadiabate (4)



Verlauf von Trocken- und Feuchtadiabate in der unteren Troposphäre

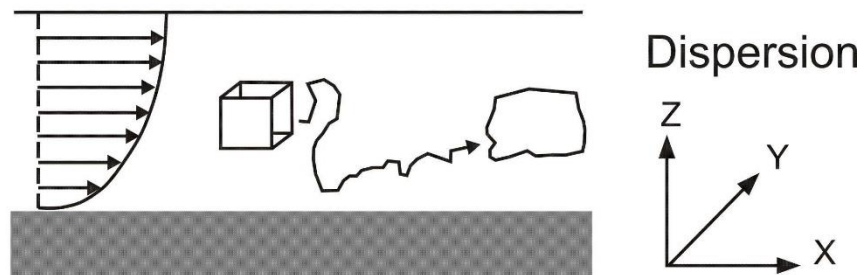
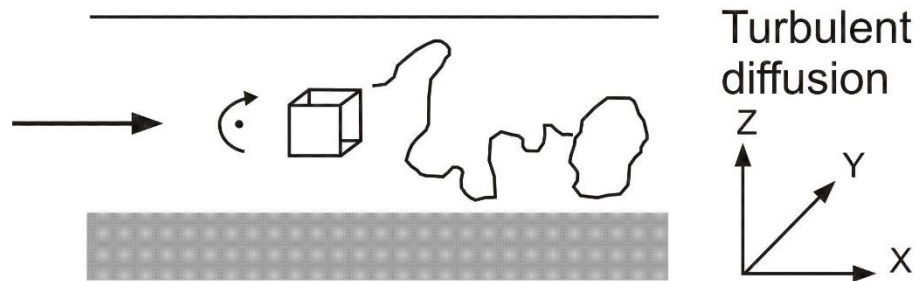
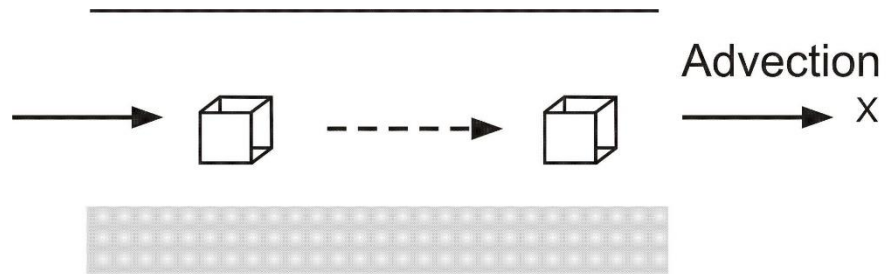


Geographische Verteilung von solarer Erwärmung und terrestrischer Kühlung. Die Energiedifferenzen werden durch Transport von Wärme in der Luft und in den Ozeanen ausgeglichen

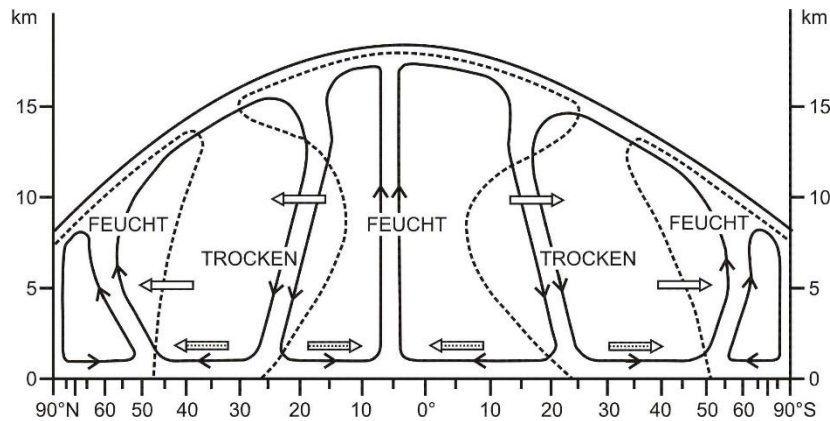
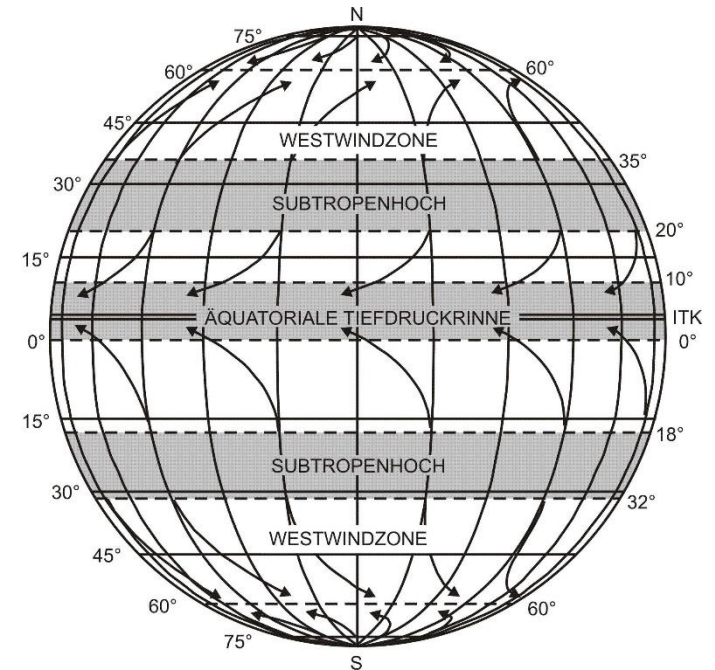
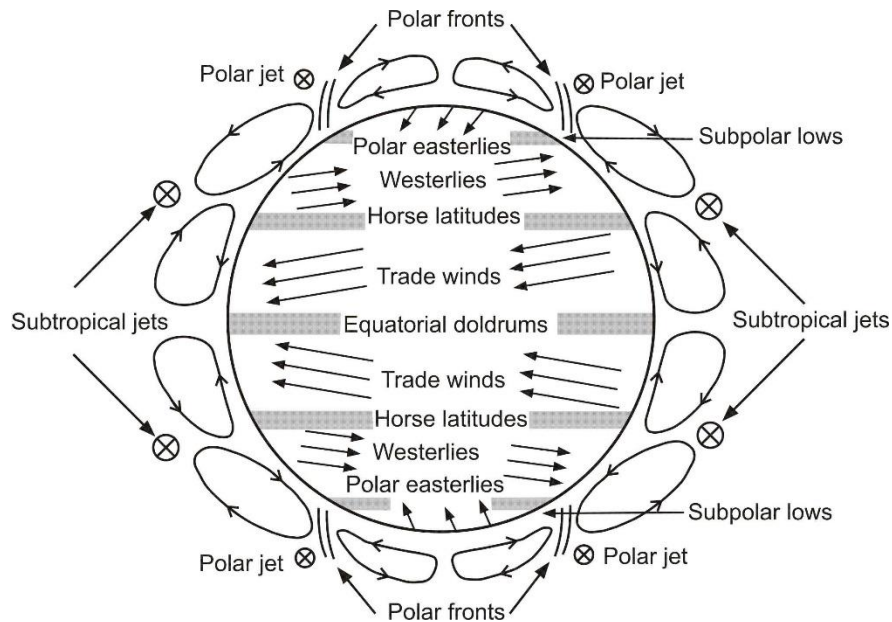


Mittlere atmosphärische Temperaturverteilung in verschiedenen Höhen über verschiedenen geographischen Breiten

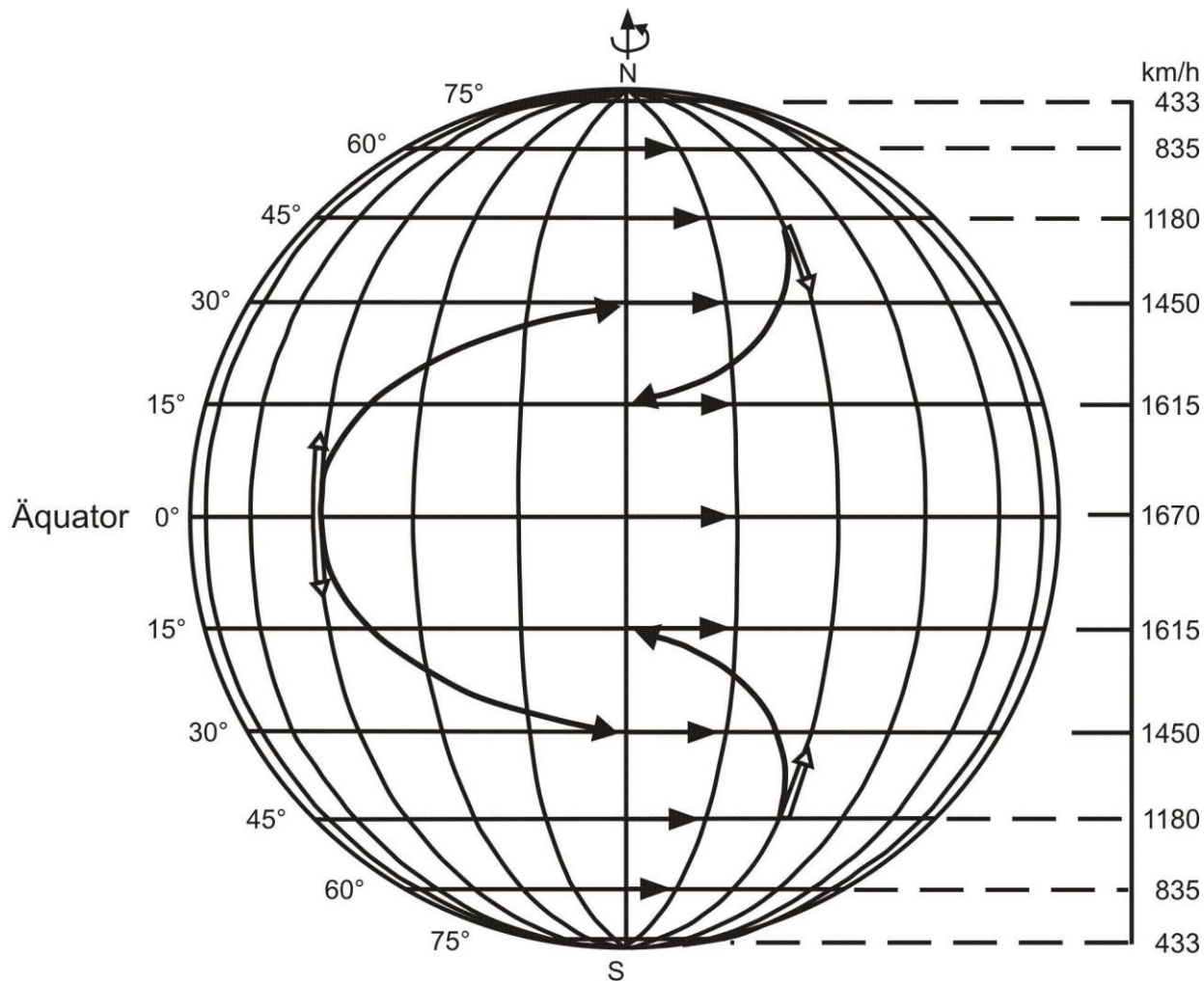
5. Transport und Mischung in der Atmosphäre und deren charakteristische Zeiten



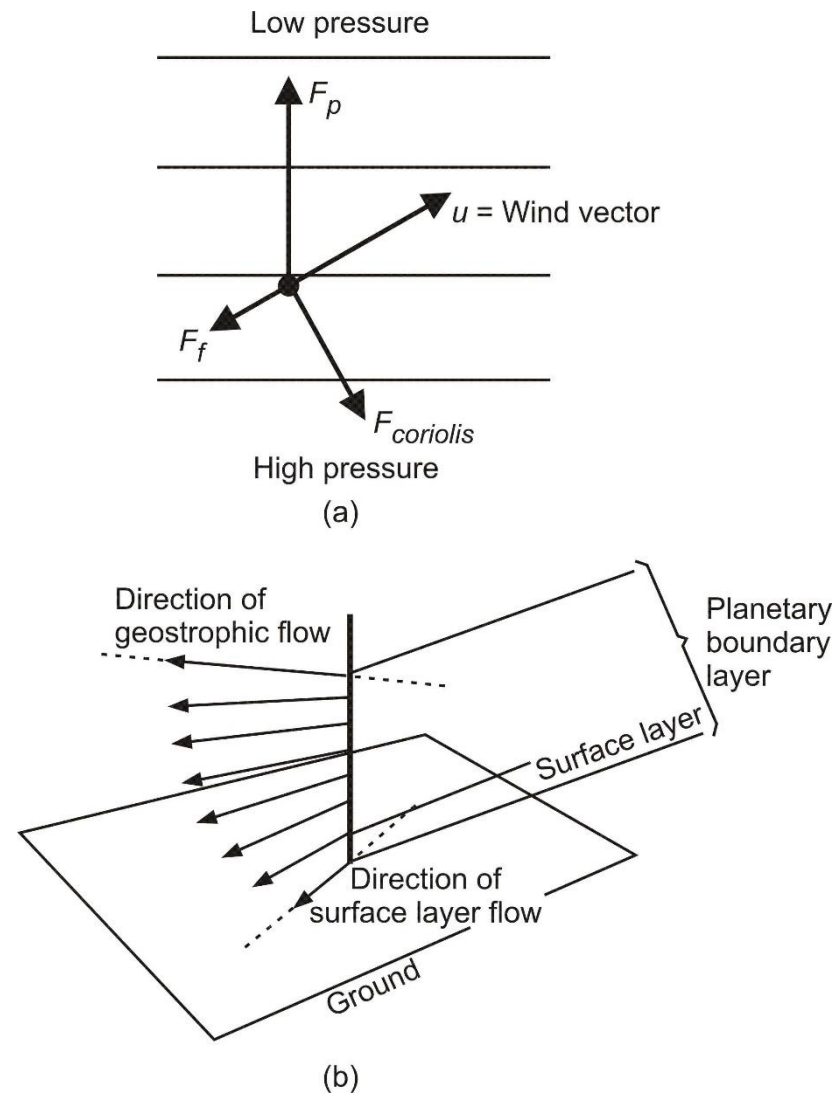
Schema der verschiedenen Transportprozesse in der Atmosphäre



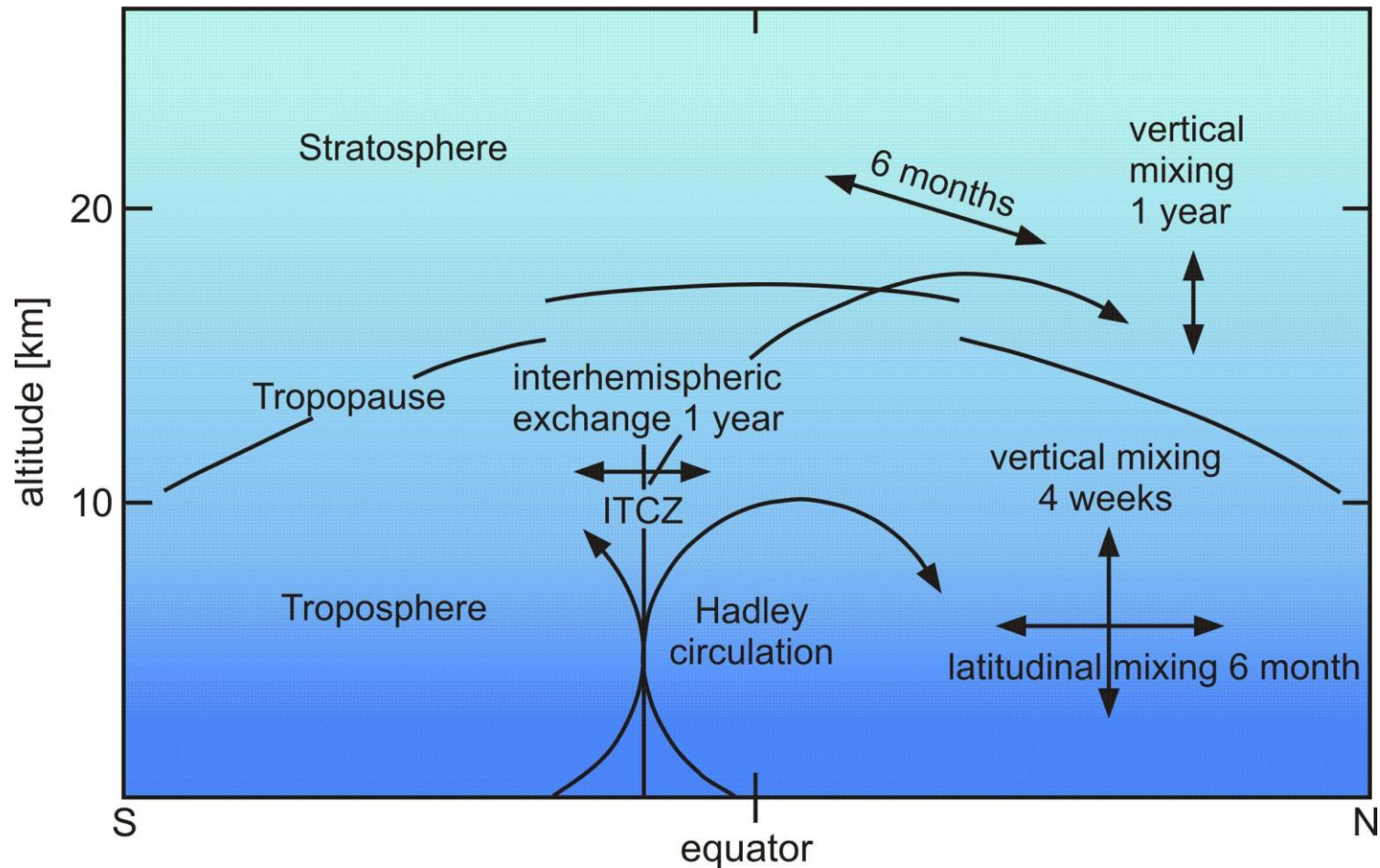
Das allgemeine Zirkulationssystem der Atmosphäre



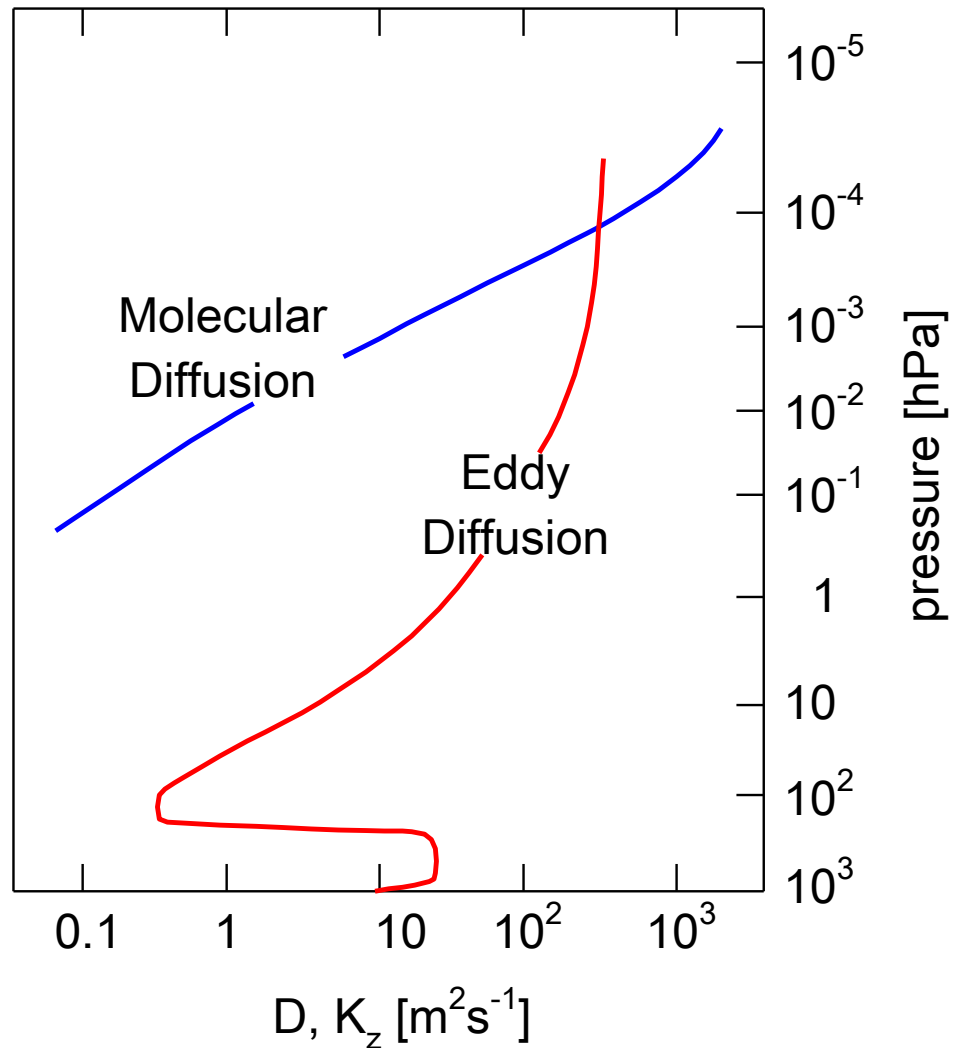
Resultierende Windrichtungen für Winde (a) vom Äquator in Richtung der Pole sowie (b) von den Polen in Richtung des Äquators aufgrund der Coriolis-Kraft



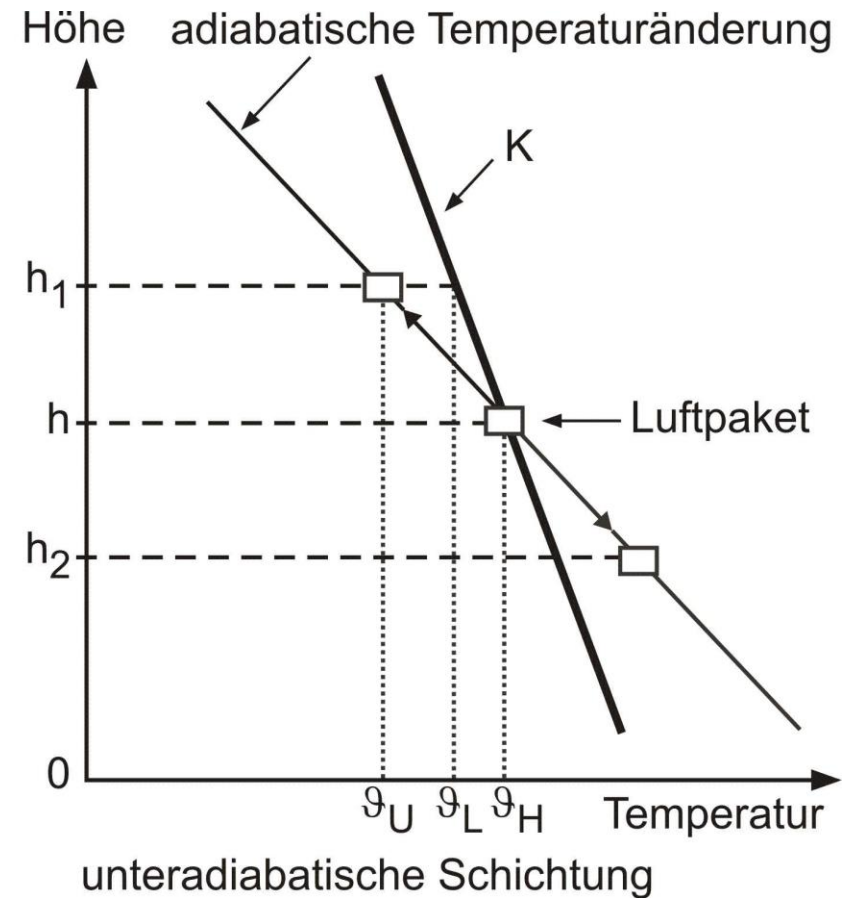
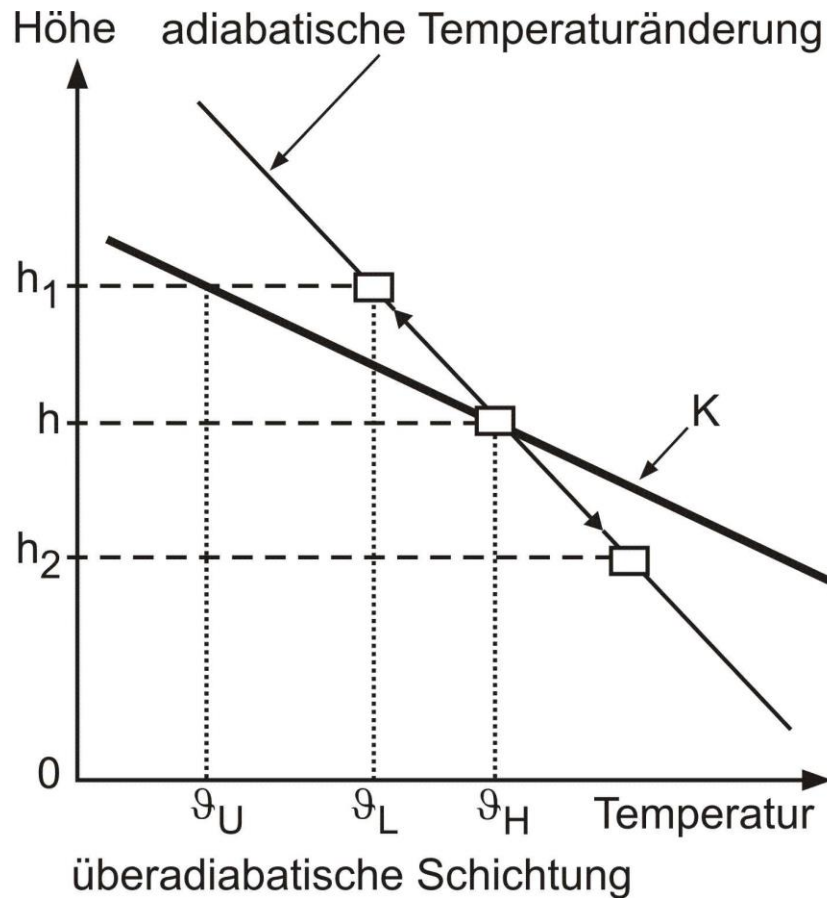
Entstehung einer bestimmten Windrichtung aufgrund von Druckkraft, Reibung und Coriolis-Kraft sowie Veränderung der Windrichtung mit der Höhe innerhalb der planetarischen Grenzschicht. Der resultierende Wind außerhalb der Grenzschicht wird geostrophischer Wind genannt



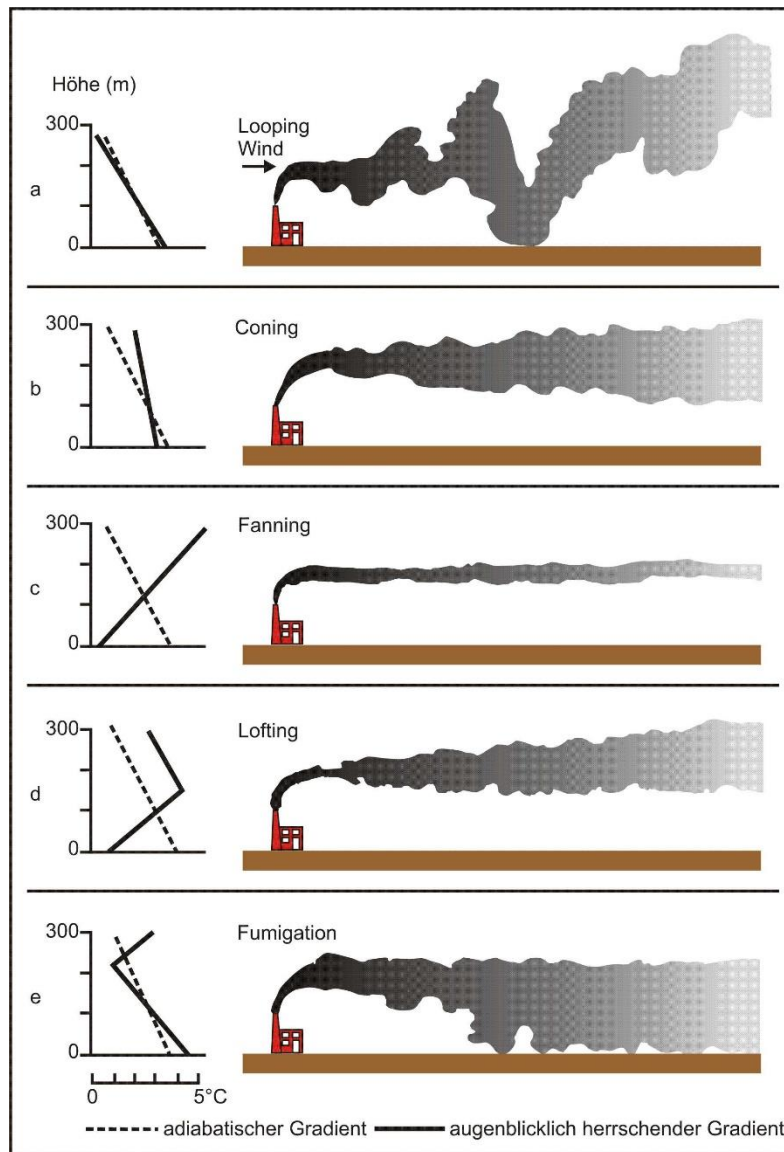
Mischungsprozesse in der unteren Atmosphäre
und deren charakteristische Zeiten



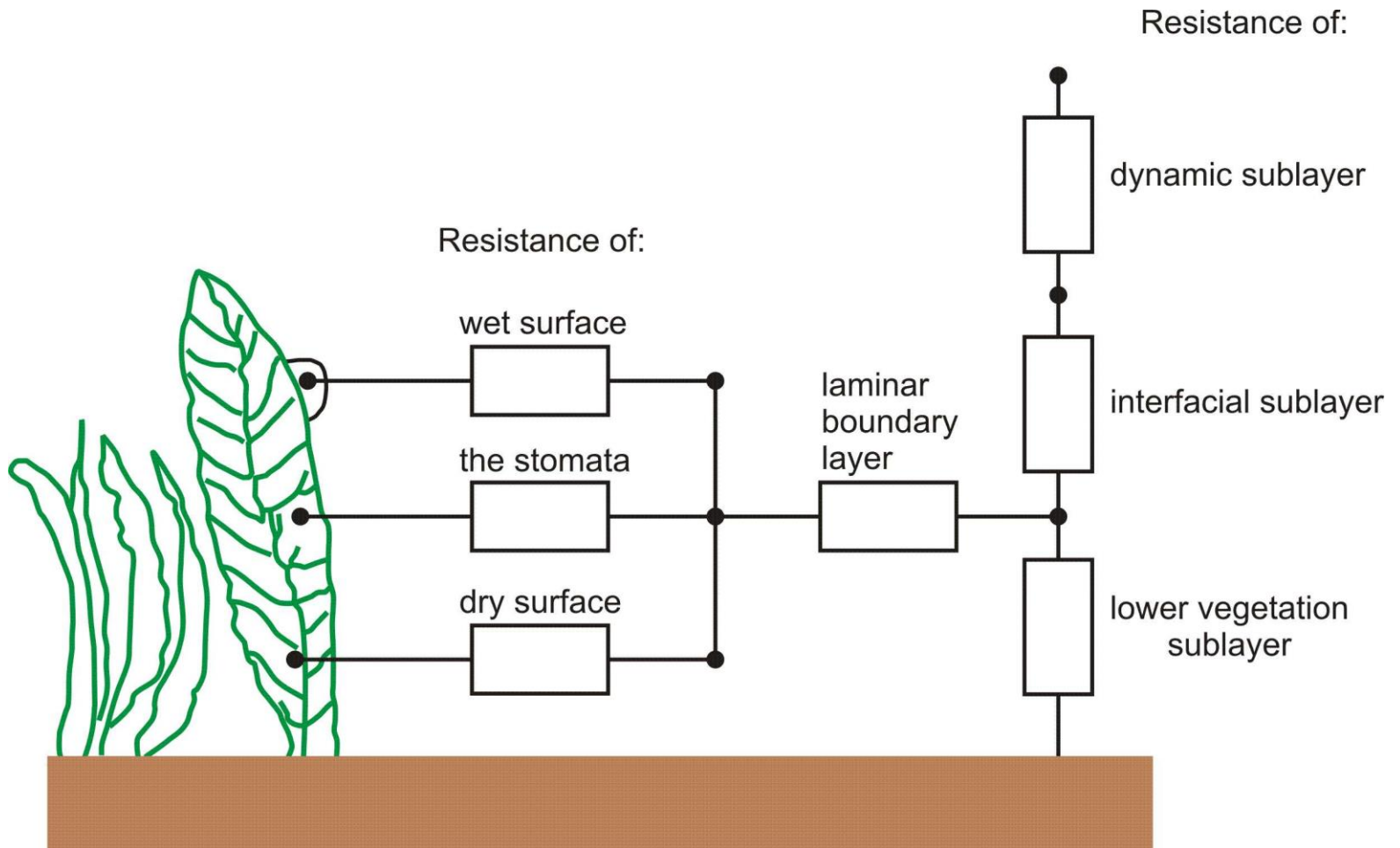
Vertikalprofil des vertikalen Eddy-Diffusionskoeffizienten
und des molekularen Diffusionskoeffizienten



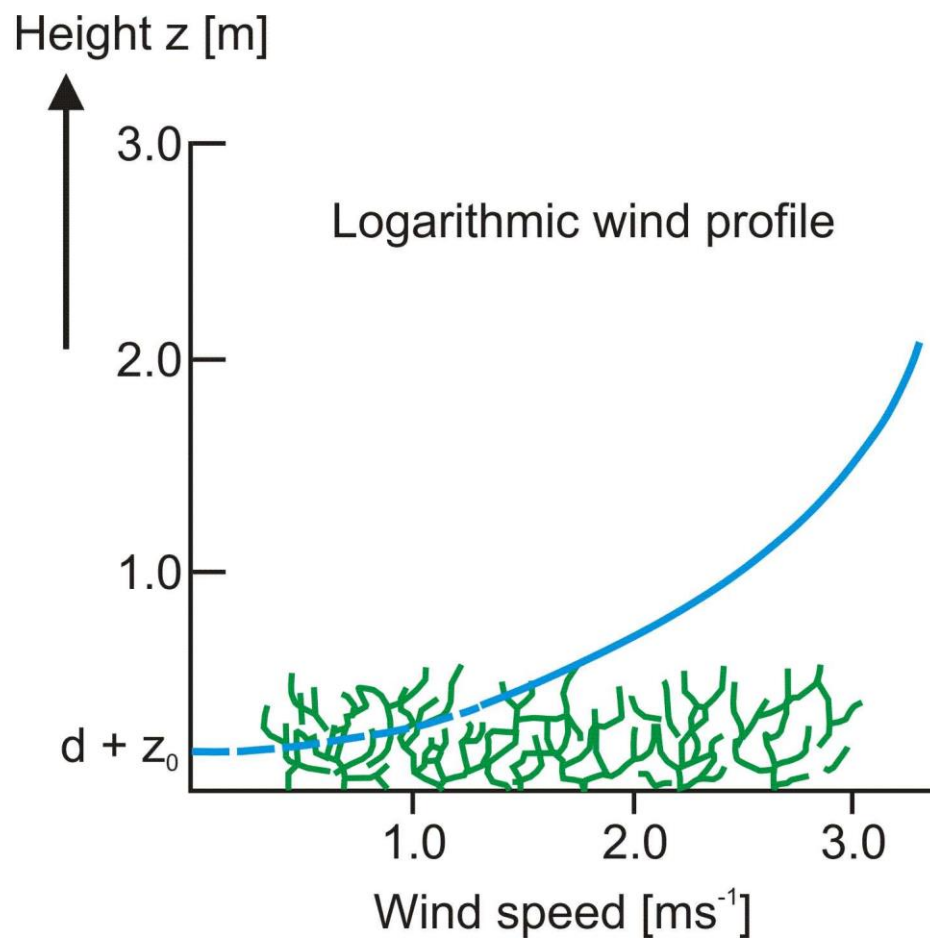
Überadiabatische (steilerer T-Gradient) und unteradiabatische (flacherer T-Gradient) Schichtung der bodennahen Grenzschicht in der Troposphäre



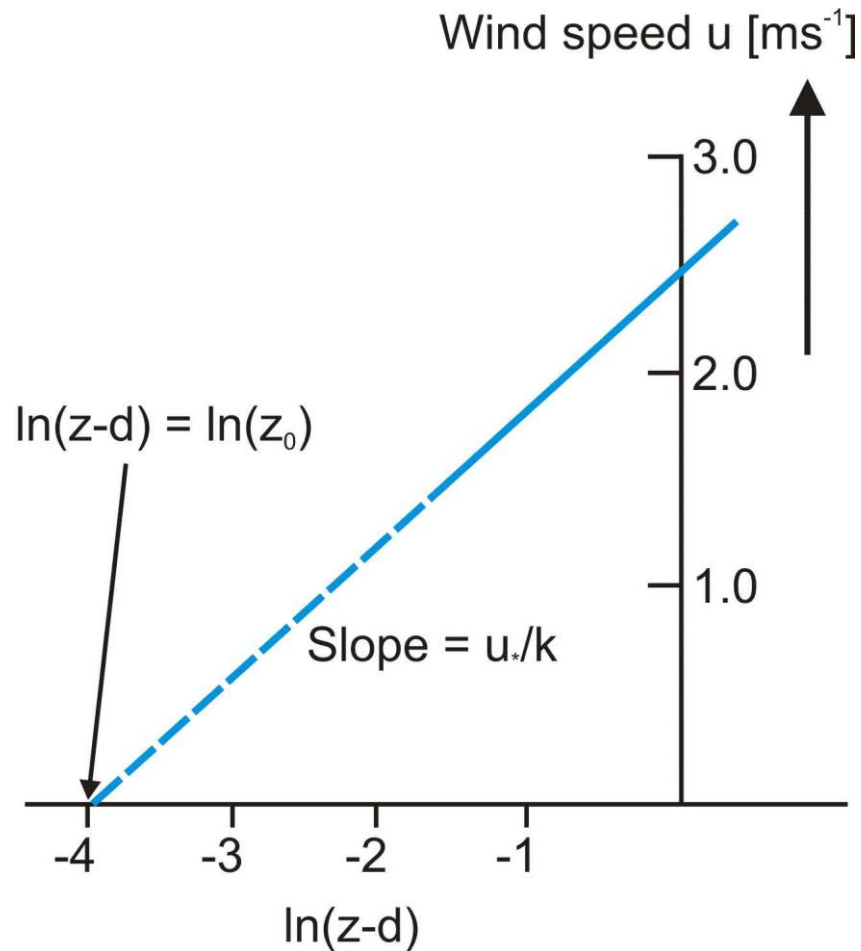
Verschiedene Erscheinungsformen von Abgasfahnen, die auf die dynamische Aktivität der bodennahen Grenzschicht und deren Temperaturprofil zurückgeführt werden können



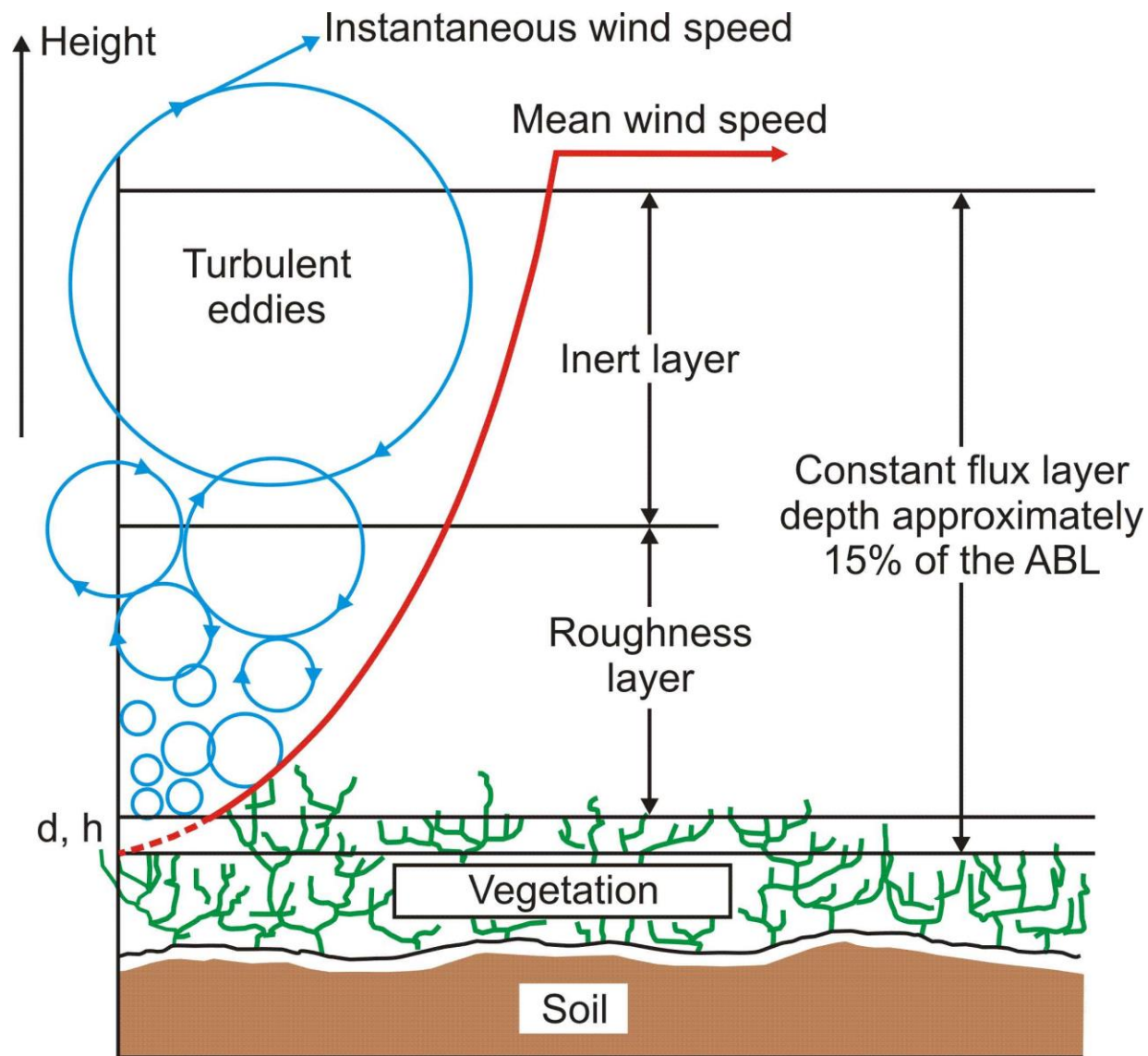
Schematic representation of the resistance model



Relationship between mean wind speed and height above heather



Wind speed as a function of the natural logarithm of the difference between height and the zero plane displacement



Turbulence in the constant flux layer and its sublayers

6. Kontinuitätsgleichung

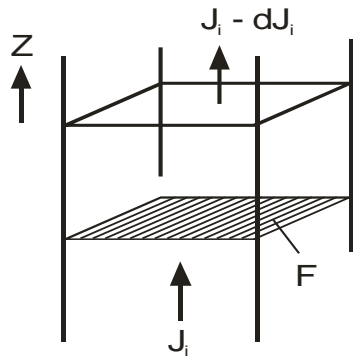
Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (c_i w) + \frac{\partial}{\partial y} (c_i v) + \frac{\partial}{\partial x} (c_i u) = \sum_i p_i - \sum_i L_i c_i$$

Vereinfachung - nur Transport in vertikaler Richtung:

$$\hookrightarrow \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (c_i w) = \sum_i p_i - \sum_i L_i c_i$$

Herleitung:



$$dc_i = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{F dz}$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dN}{dV} \right) = \frac{d}{dz} \left(\frac{dN}{F dt} \right)$$

$$J_i = \frac{dN}{F dt} [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \equiv \text{Fluss}$$

$$\hookrightarrow \frac{dc_i}{dt} = - \frac{d}{dz} (J_i) = - \frac{d}{dz} (c_i w)$$

$$1. \text{ Ficksches Gesetz: } J_i = - D_i \frac{dc_i}{dz}$$

Gemeinsame Behandlung von molekularer und EDDY-Diffusion:

$$\hookrightarrow w = - (D_i + K_z) \left[\frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] - \left(\frac{D_i}{H_i} + \frac{K_z}{H} \right)$$

Thermodiffusion

Zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung (1)

Vereinfachungen:

$$D_i \ll K_z; \quad \frac{1}{H} \ll \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial z}; \text{ kleine T-Gradienten} \quad \nearrow w = -K_z \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial z}$$

Damit geht die Kontinuitätsgleichung über in:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(-K_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) = \sum p_i - \sum L_i c_i$$

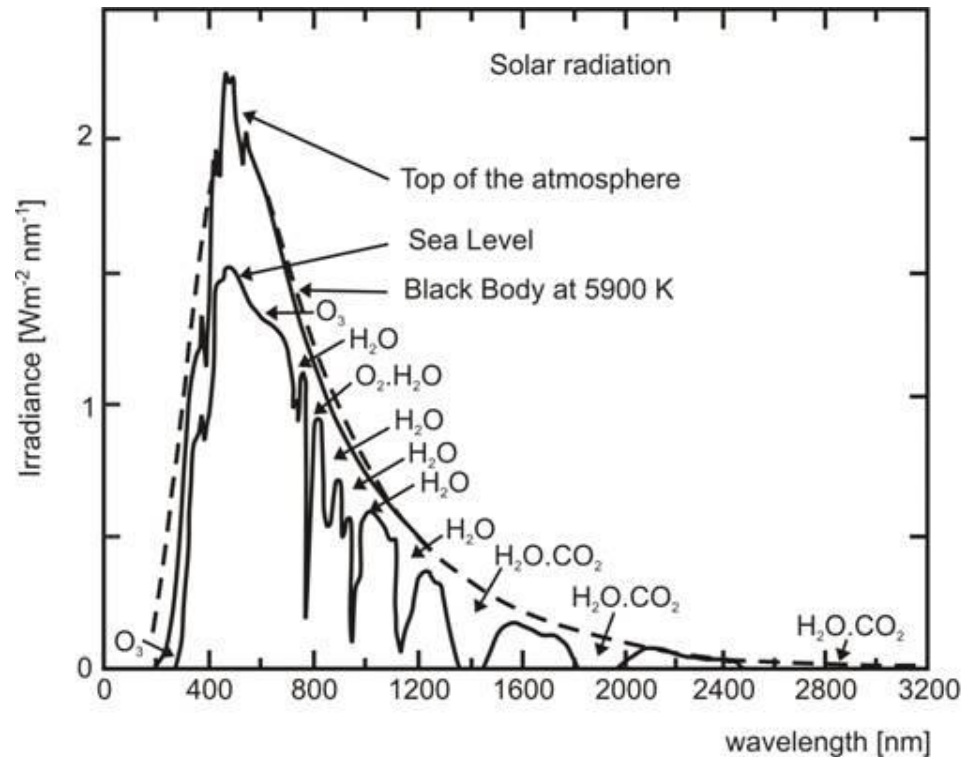
(1-dimensionale Kontinuitätsgleichung für Transport und Chemie)

Im stationären Fall ($\partial c_i / \partial t = 0$) gilt weiter:

$$- \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) = \sum P_i - \sum L_i c_i$$

Zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung (2)

7. Strahlung in der Atmosphäre

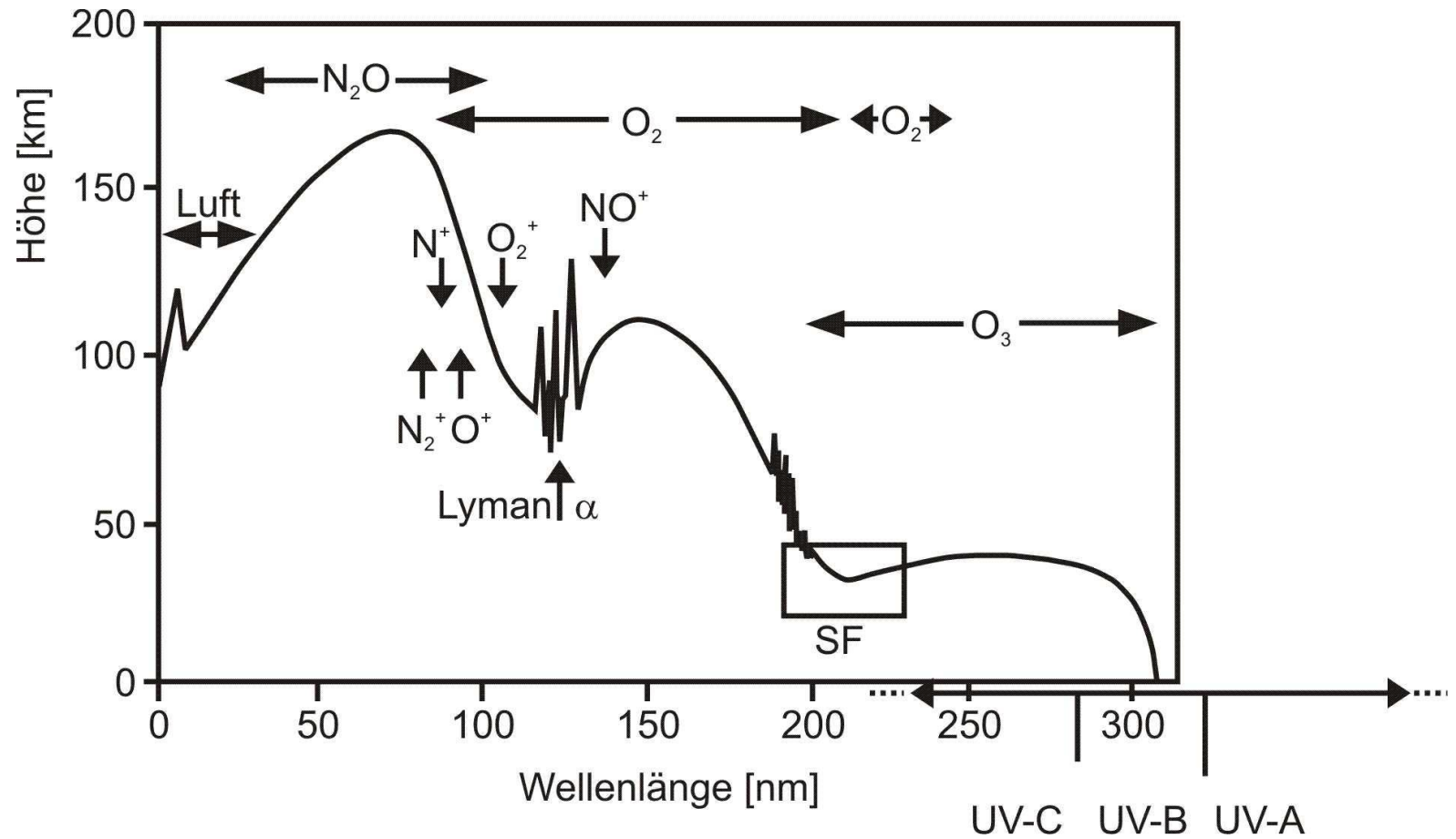


Spectrum of solar radiation (UV, visible, IR) outside the earth's atmosphere and at sea level (Adapted from Coulson, 1975)

Black Body Radiation Formula (Planck)

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{\exp(-hc/\lambda kT)}{1 - \exp(-hc/\lambda kT)} \right)$$

Monochromatische Strahlungsenergiedichte ($\text{W/m}^2\text{nm}$)
der Sonne außerhalb der Atmosphäre und in Bodennähe



Mittlere Eindringtiefen der Solarstrahlung in
verschiedenen Wellenlängenbereichen

Photolyseraten atmosphärischer Spurengase



$$-d[A]/dt = d[B]/dt = \dots = J_A[A] \quad [s^{-1}]$$

Def.: $J_A = [\text{Photonen/cm}^3] \times k_A \quad [\text{Photonen/cm}^3 \cdot s]$

$= \text{Photonenfluss} \times \text{Absorptionsquerschnitt}$

$[\text{Photonen/cm}^2 \cdot s \times \text{cm}^2/\text{Teilchen}] = [s^{-1}]$

$= \langle I \cdot \sigma \rangle$

Wellenlängenabhängigkeit:

$$J_A^\lambda = I(\lambda) \sigma(\lambda) \varphi(\lambda)$$

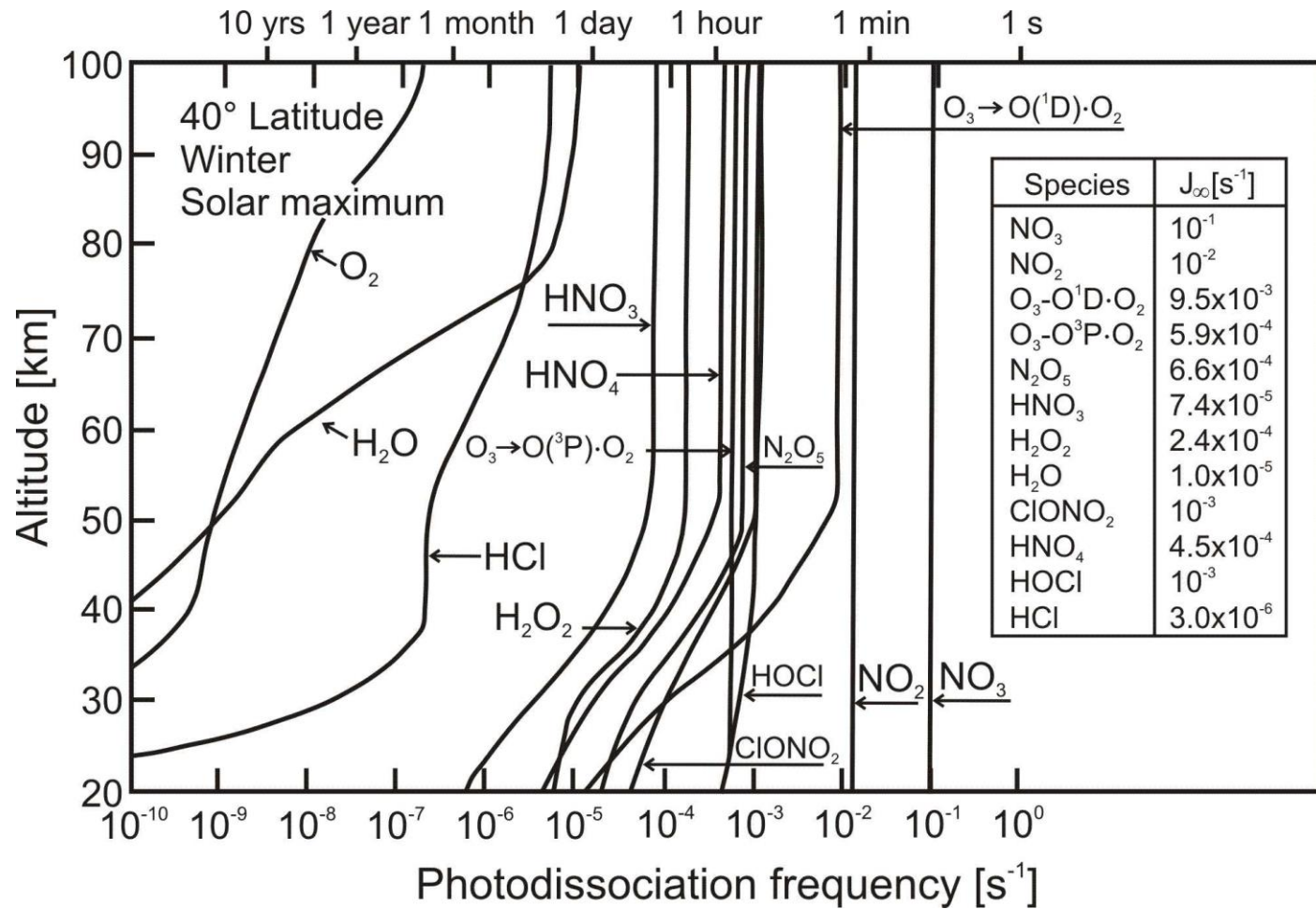
\uparrow
Quantenausbeute

Gesamt-Photolyserate:

$$J_A[s^{-1}] = \int I(\lambda) \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda = f(z)$$

N.B. Numerische Integration notwendig

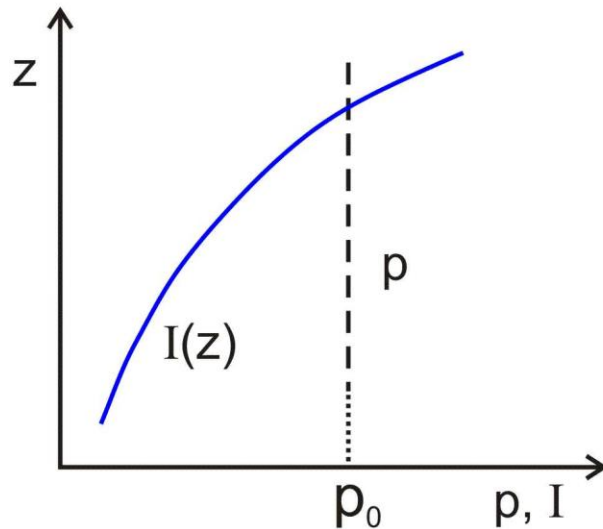
Zur Berechnung der Photolyseraten atmosphärischer Spurengase



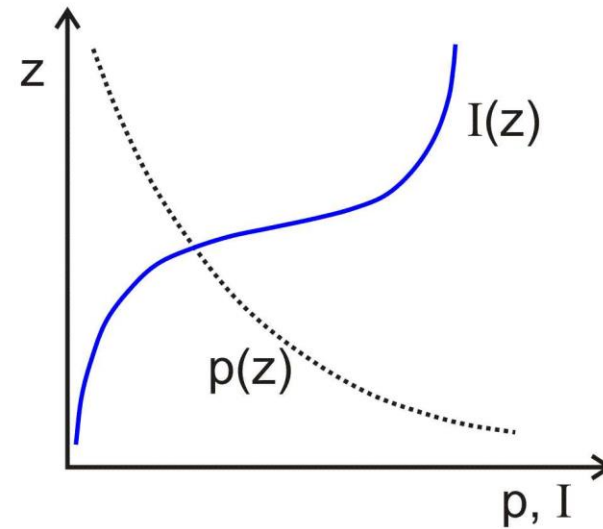
Photolyseraten einiger wichtiger atmosphärischer Spurengase im Winter bei 40°N und Sonnenhöchststand (Garcia und Solomon, 1983)

8. Photochemische Schichten

Beer-Lambert-Gesetz in einem Medium mit konstanter (Labor) bzw. variabler (Atmosphäre) optischer Dichte



Labor
 $p = p_0$
 $I = I_0 \exp(-\epsilon p_0 z)$



Atmosphäre
 $p = p_0 \exp(-z/H)$
 $I = I_0 \dots ?$

Zur Bildung photochemischer Schichten
 S. Chapman (1931)

Prinzip und Ergebnis der Lichtabsorption in Medien
 mit konstanter bzw. variabler Dichte

$$dI = -I \varepsilon p(z) d\ell$$

$$d\ell = -\sec \chi dz$$

$$\Rightarrow dI = I \varepsilon p(z) \sec \chi dz$$

mit $p = p_0 \exp(-z/H)$

$$\Rightarrow dI = I \varepsilon \sec \chi p_0 \exp(-z/H) dz$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^z -\varepsilon \sec \chi p_0 \exp(-z/H) H dz = -\varepsilon \sec \chi p_0 \exp(-z/H) H$$

$$\Rightarrow I = I_0 \exp[-\varepsilon \sec \chi p_0 H \exp(-z/H)]$$

Intensitätsverlust mit der Höhe:

$$L = -dI/d\ell = \cos \chi dI/dz$$

$$I = I_0 \exp(-\dots\dots)$$

$$dI/dz = I_0(\varepsilon \sec \chi p_0 H \exp(-\dots\dots))(-\frac{1}{H} \exp(-z/H))$$

Für maximalen Intensitätsverlust muss $dI/dz = 0$

$$\varepsilon p_0 \sec \chi H = \exp(z_m/H)$$

$$z_m = H \ln(\varepsilon p_0 \sec \chi H)$$

N.B. $z_m \neq f(I_0)$

Einsetzen von z_m in den Ausdruck für L :

$$L_m = I_0 \varepsilon p_0 \exp(-z_m/H - 1)$$

(max. Intensitätsverlust)

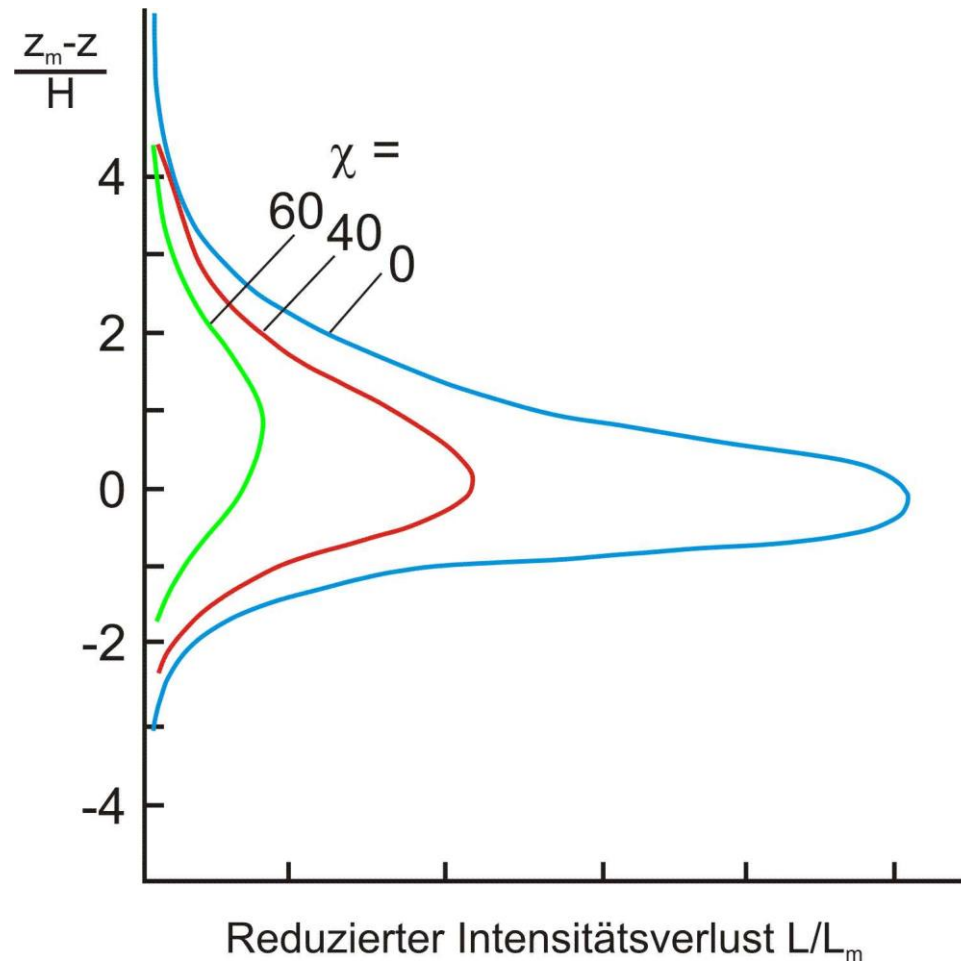
Bildung von L/L_m liefert:

$$L/L_m = \exp[-(z/H)] - \underbrace{\varepsilon \sec \chi p_0 H}_{\exp(z_m/H)} \exp(-z/H) + z_m/H + 1]$$

$$= \exp[1 + \frac{z_m - z}{H} - \exp(z_m - z/H)]$$

$$L/L_m = \exp[1 + \varphi - \exp(\varphi)]$$

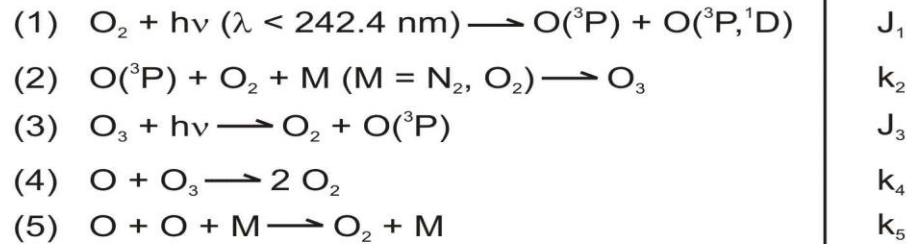
Zur Herleitung der photochemischen Schicht nach Chapman



Die Ausbildung von photochemischen Schichten
für verschiedene Zenitwinkel nach Chapman

9. Chemie der reinen Sauerstoff-atmosphäre und die Ozonbildung

Chemie der reinen Sauerstoffatmosphäre



Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= k_2 [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] - J_3 [\text{O}_3] - k_4 [\text{O}] [\text{O}_3] \\
 \text{(b)} \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} &= 2 J_1 [\text{O}_2] + J_3 [\text{O}_3] - 2 k_5 [\text{O}]^2 [\text{M}] - k_2 [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] \\
 &\quad - k_4 [\text{O}] [\text{O}_3] \\
 \text{(c)} \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= -J_1 [\text{O}_2] - k_2 [\text{O}] [\text{O}_2] [\text{M}] + J_3 [\text{O}_3] + 2 k_4 [\text{O}] [\text{O}_3] \\
 &\quad - k_5 [\text{O}]^2 [\text{M}]
 \end{aligned}$$

simultane Änderung von $[\text{O}]$ und $[\text{O}_3] = [\text{O}_x]$:

$$\text{(d)} \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} + \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2 J_1 [\text{O}_2] - 2 k_4 [\text{O}] [\text{O}_3] - 2 k_5 [\text{O}]^2 [\text{M}]$$

Chemie der reinen Sauerstoffatmosphäre
und Geschwindigkeitsgleichungen

Vereinfachungen:

1. $[O] \ll [O_3]$: $d [O]/dt \sim 0$ während des Tages

$$(e) \quad \frac{d [O_3]}{dt} = 2 J_1 [O_2] - 2 k_4 [O] [O_3]$$

2. $d [O]/dt \sim 0$: $R_4 + R_5 \ll R_2$

für Gleichung (b):

$$0 \approx 2 J_1 [O_2] + J_3 [O_3] - k_2 [O] [O_2] [M]$$

$$\Rightarrow [O] = \frac{2 J_1 [O_2] + J_3 [O_3]}{k_2 [O_2] [M]}$$

und wegen $R_3 \gg R_1$

$$(f) \quad [O] = J_3 [O_3] / k_2 [O_2] [M]$$

Photochemische Stationaritätsgleichung für Sauerstoffatome

Einsetzen von (f) in (e):

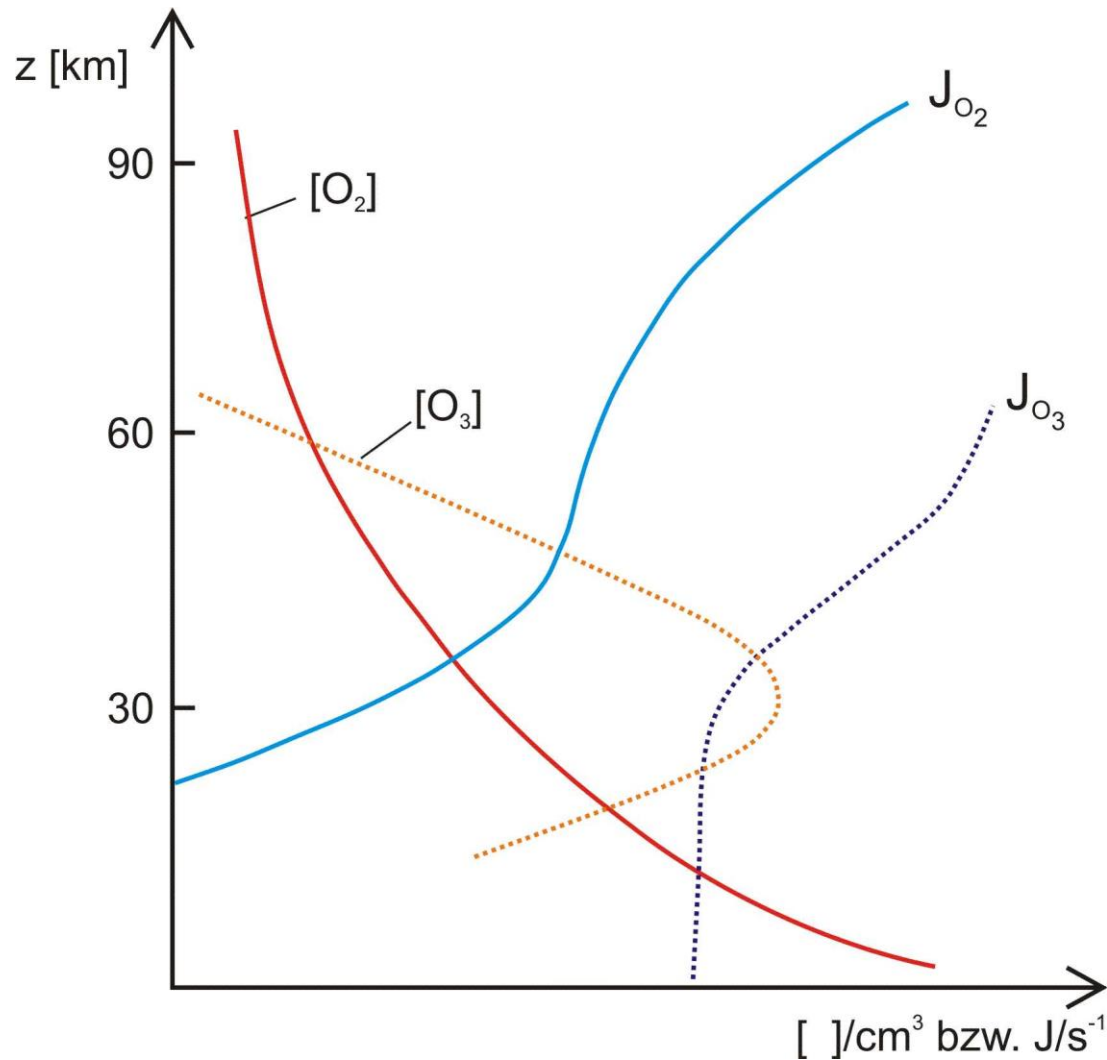
$$\frac{d [O_3]}{dt} = 2 J_1 [O_2] - \frac{2 k_4 [O_3] J_3 [O_3]}{k_2 [O_2] [M]}$$

$$\text{und } \frac{d [O_3]}{dt} \approx 0$$

$$[O_3] = \left\{ \frac{k_2}{k_4} [O_2]^2 [M] \frac{J_1}{J_3} \right\}^{1/2}$$

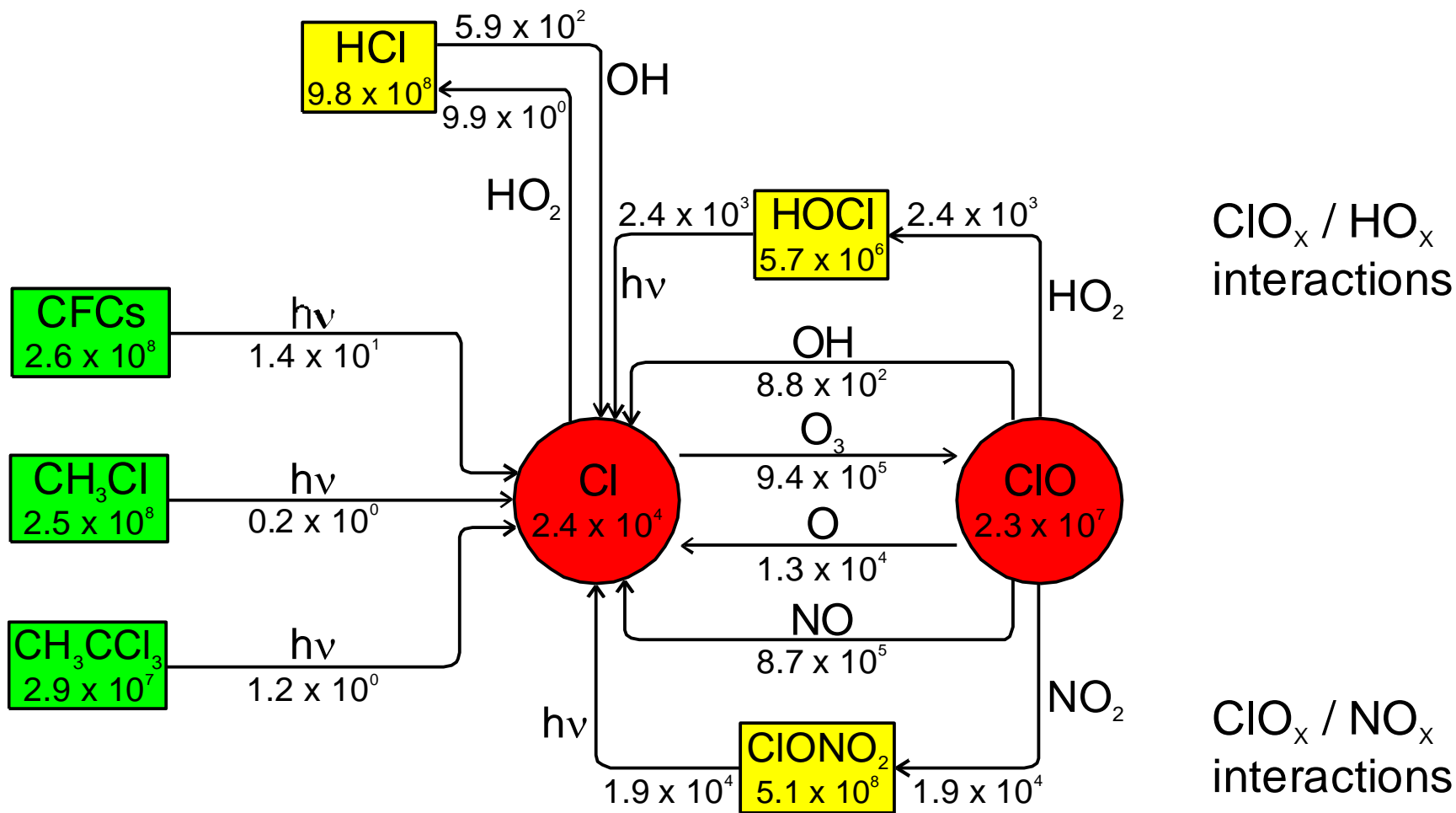
Photochemische Stationaritätsgleichung für Ozon

Chemie der reinen Sauerstoffatmosphäre und die stationäre Ozonkonzentration



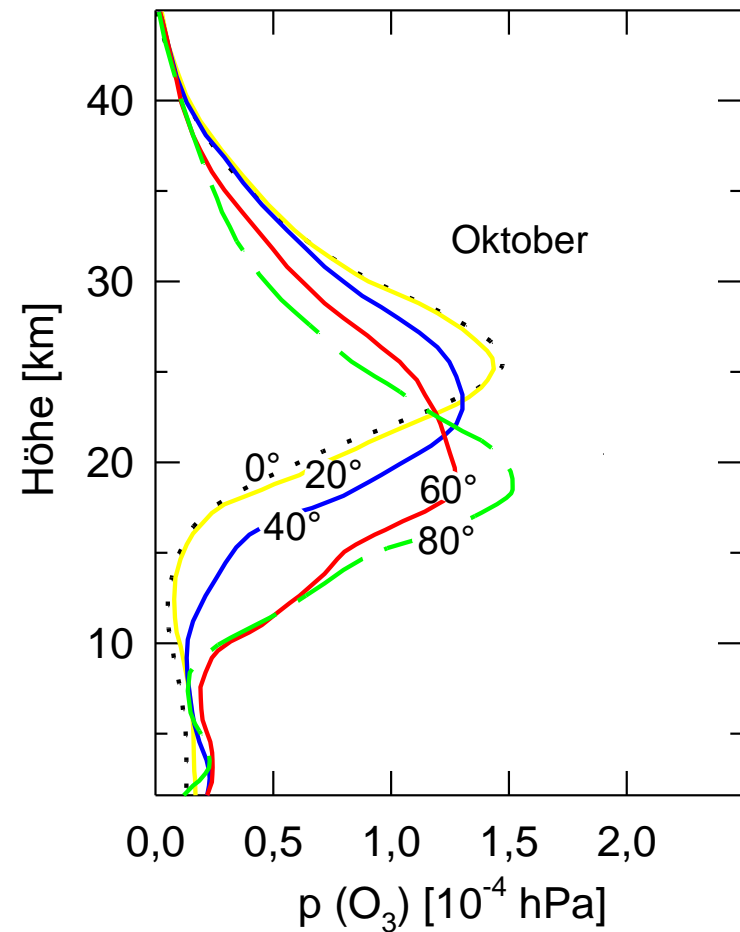
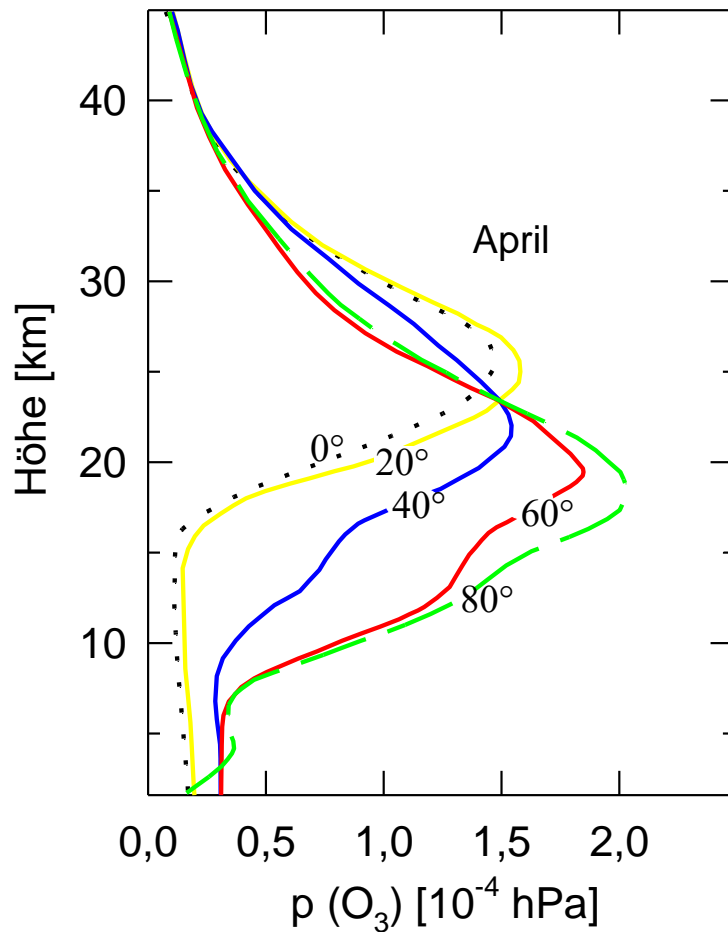
Qualitativer Verlauf von $[O_2]$ und $[O_3]$, sowie deren Photolyseraten in der Atmosphäre.
Die stationäre Ozonkonzentration hat die Form einer atmosphärischen Schicht

10. Katalytische Zyklen und anthropogener Ozonabbau



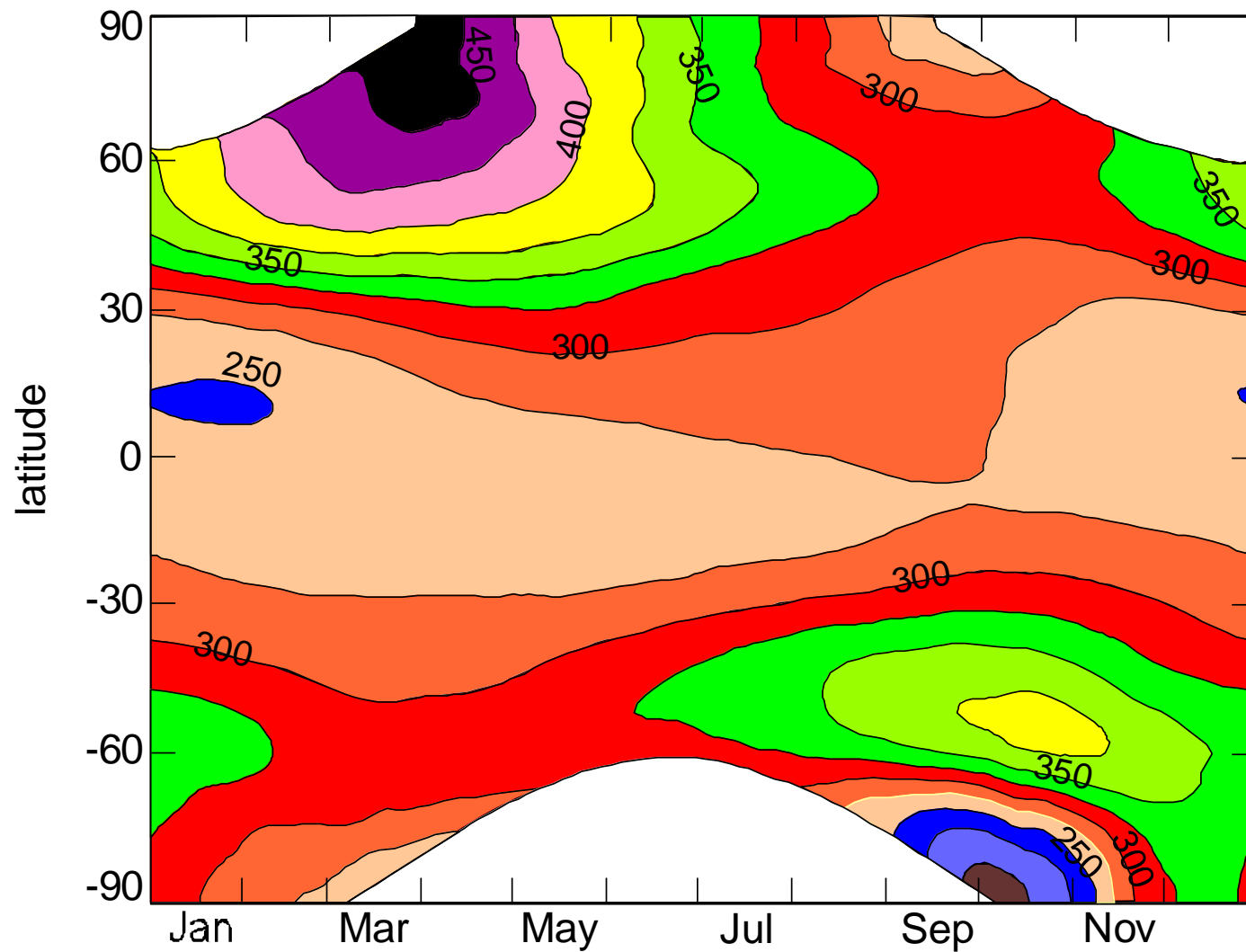
Chemie des ClO_x-Zyklus in der globalen Stratosphäre

11. Ozonschicht und Ozonloch



Dütsch, 1980

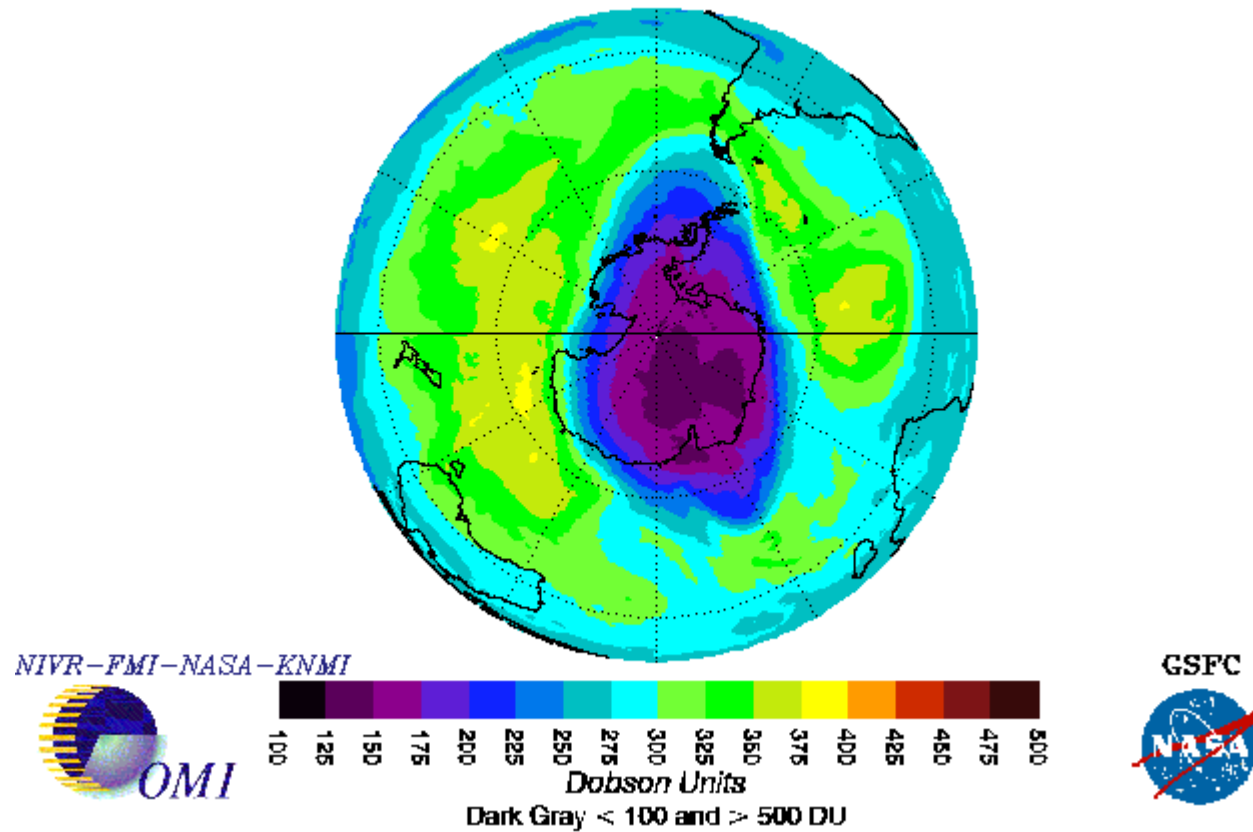
Vertikalverteilungen des Ozons in der Nordhemisphäre zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenen geographischen Breiten (Dütsch, 1980)



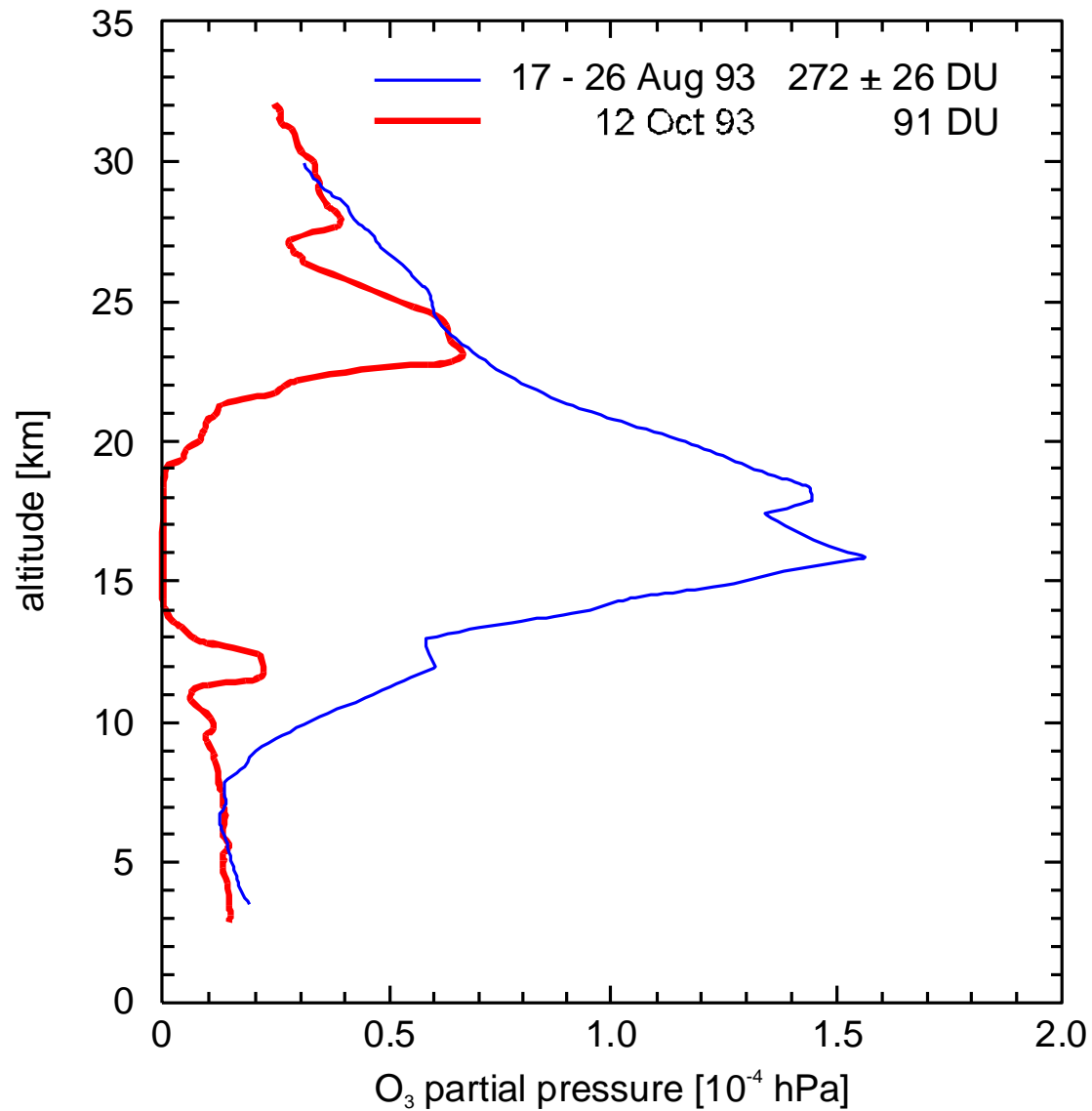
Newman et al., 1998

Zeit/Raum-Verteilung (Isoplethen) des globalen Gesamt ozons
(in Dobson-Einheiten) aus Satellitendaten

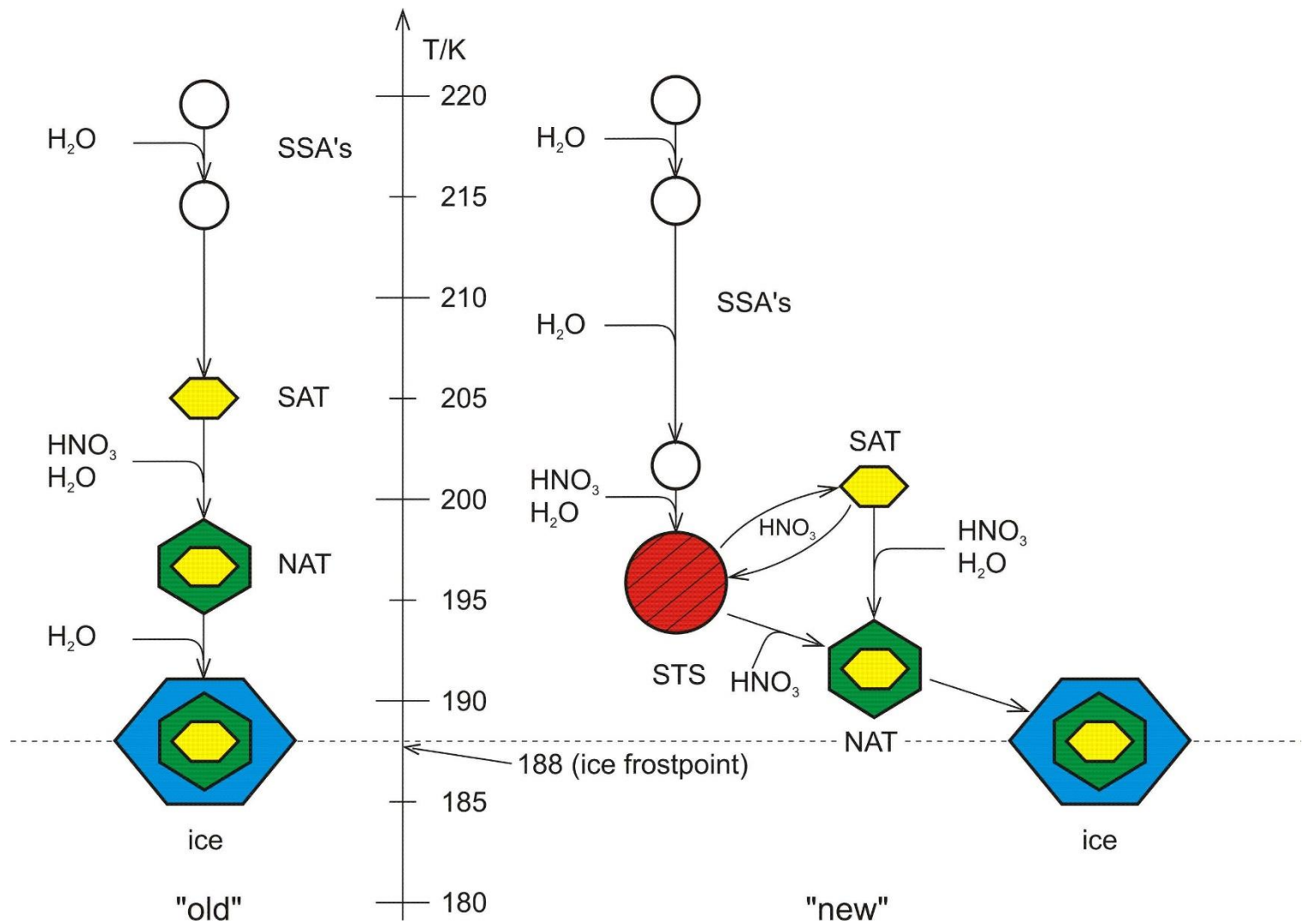
OMI Total Ozone for Nov 13, 2006



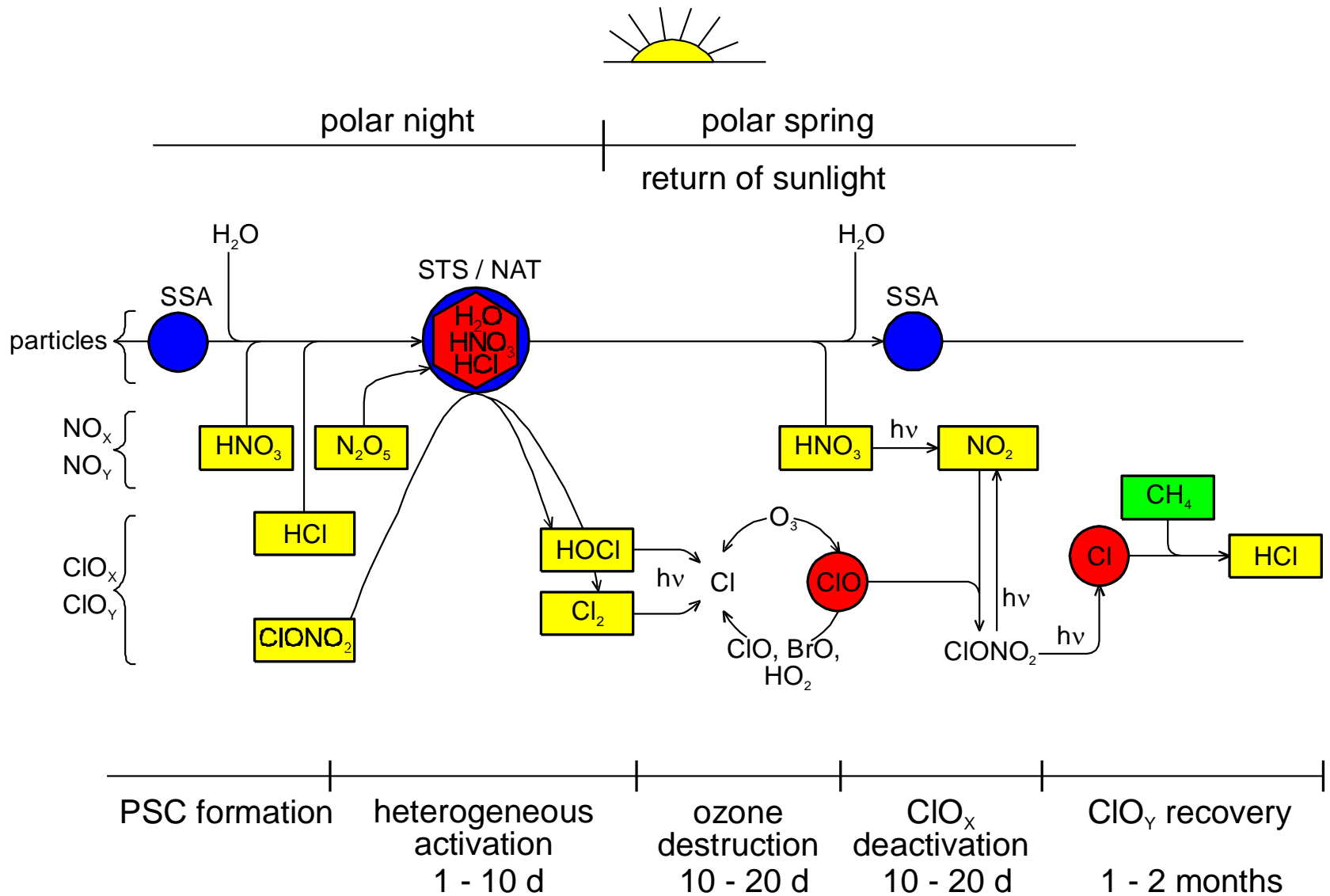
Satellitenmessung des Ozonlochs aufgenommen
am 13. November 2006 über dem Südpol



Vertikalprofile des Ozons vor und nach Ausbildung
des Ozonlochs über Antarktika

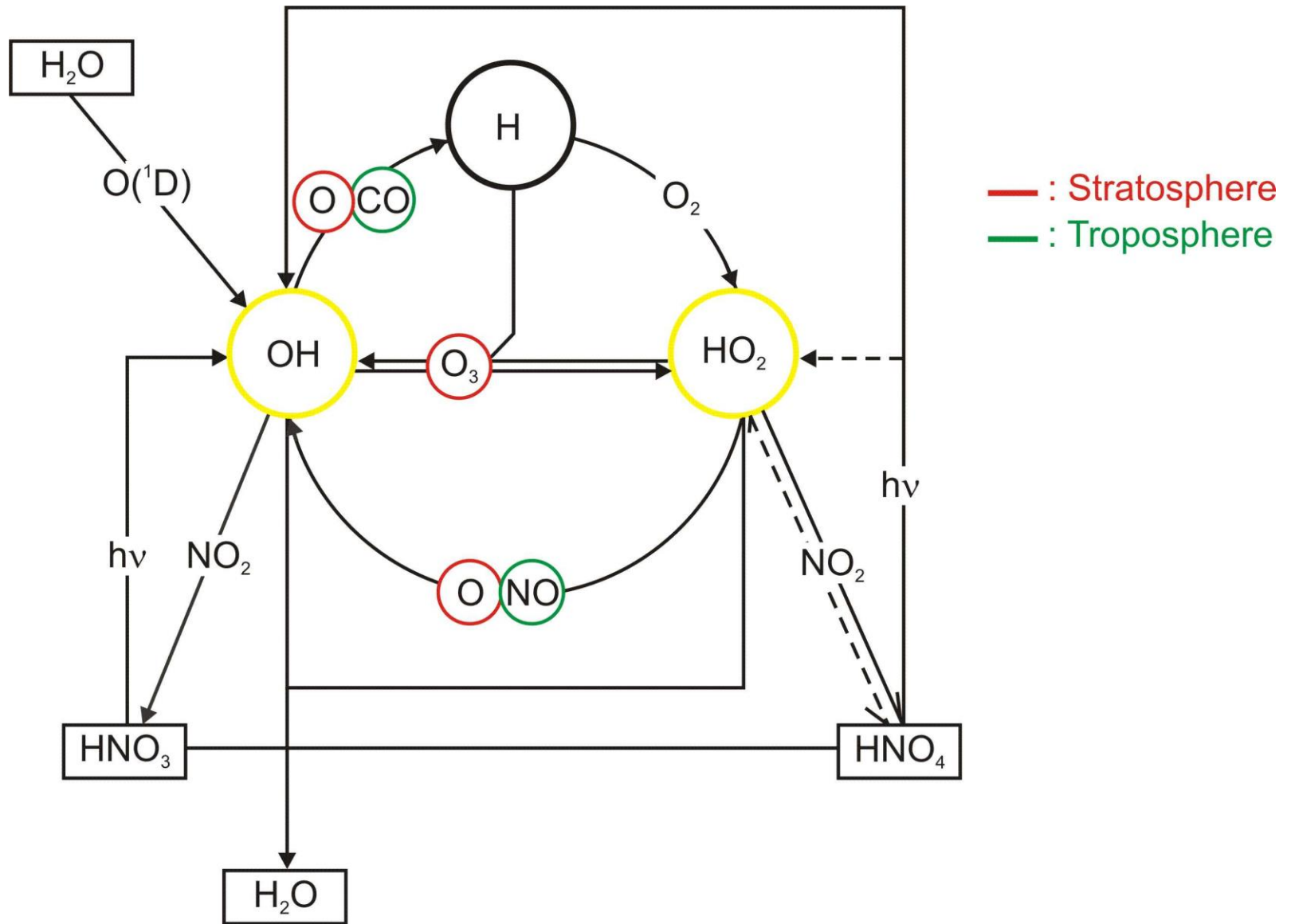


Partikelbildung in der polaren Stratosphäre
bei verschiedenen Temperaturen



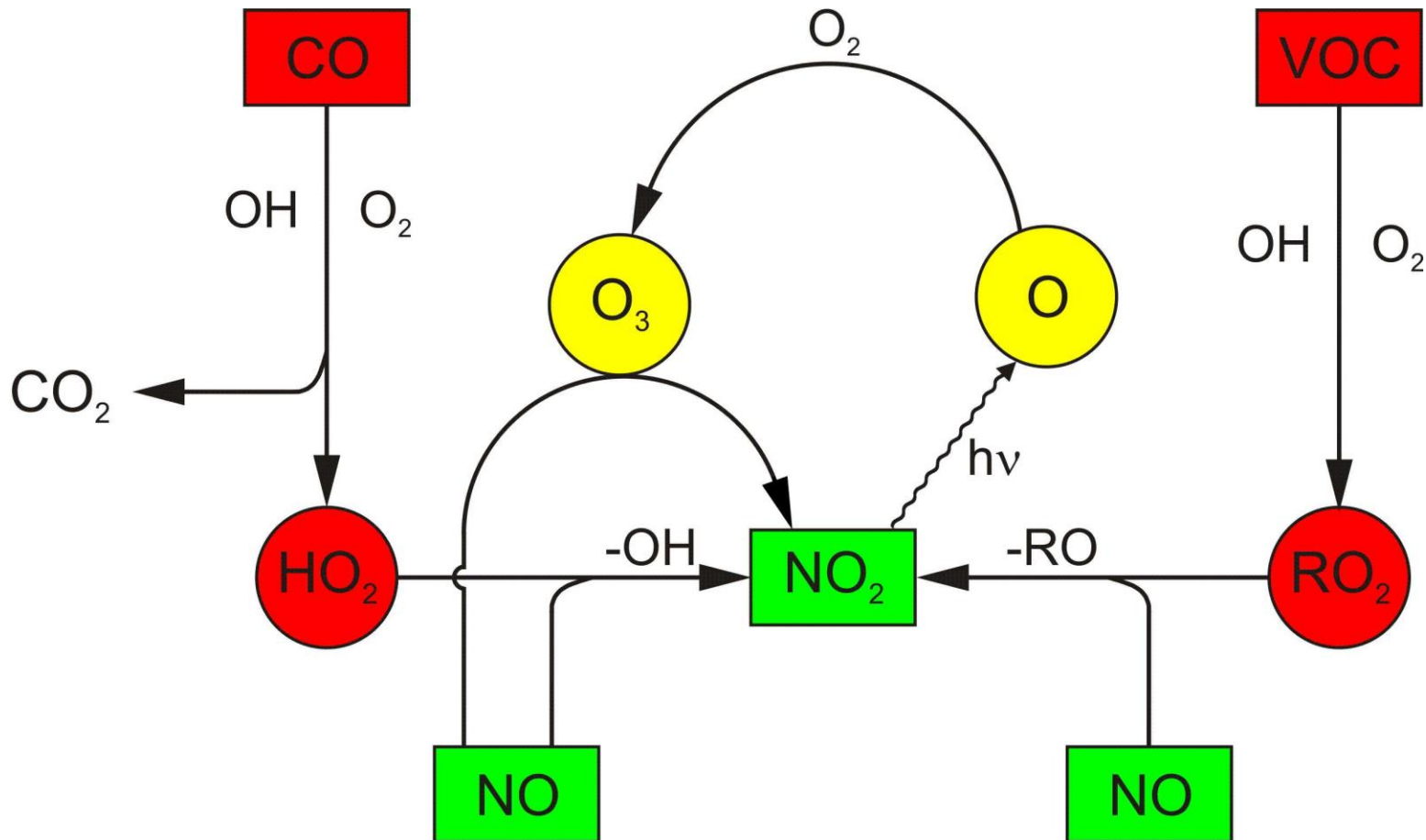
Schematische Darstellung der Sequenz von meteorologischer Konditionierung, chemischer Aktivierung und Ozonabbauchemie in der polaren Stratosphäre im Winter/Frühjahr während der Ausbildung eines Ozonlochs

12. Chemie der Troposphäre

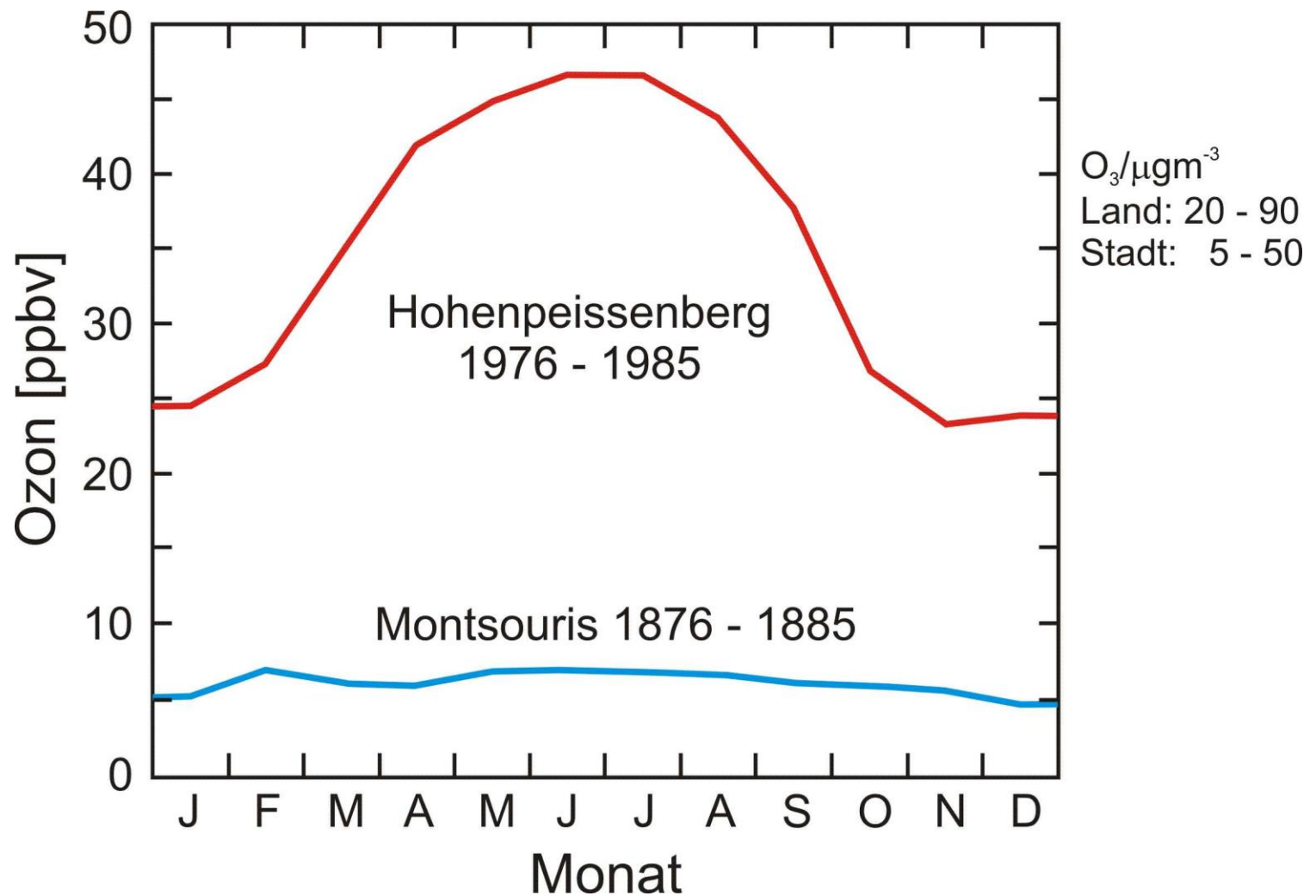


Atmosphärischer Zyklus von HO_x (OH und HO₂)

13. Sommersmog / Photosmog

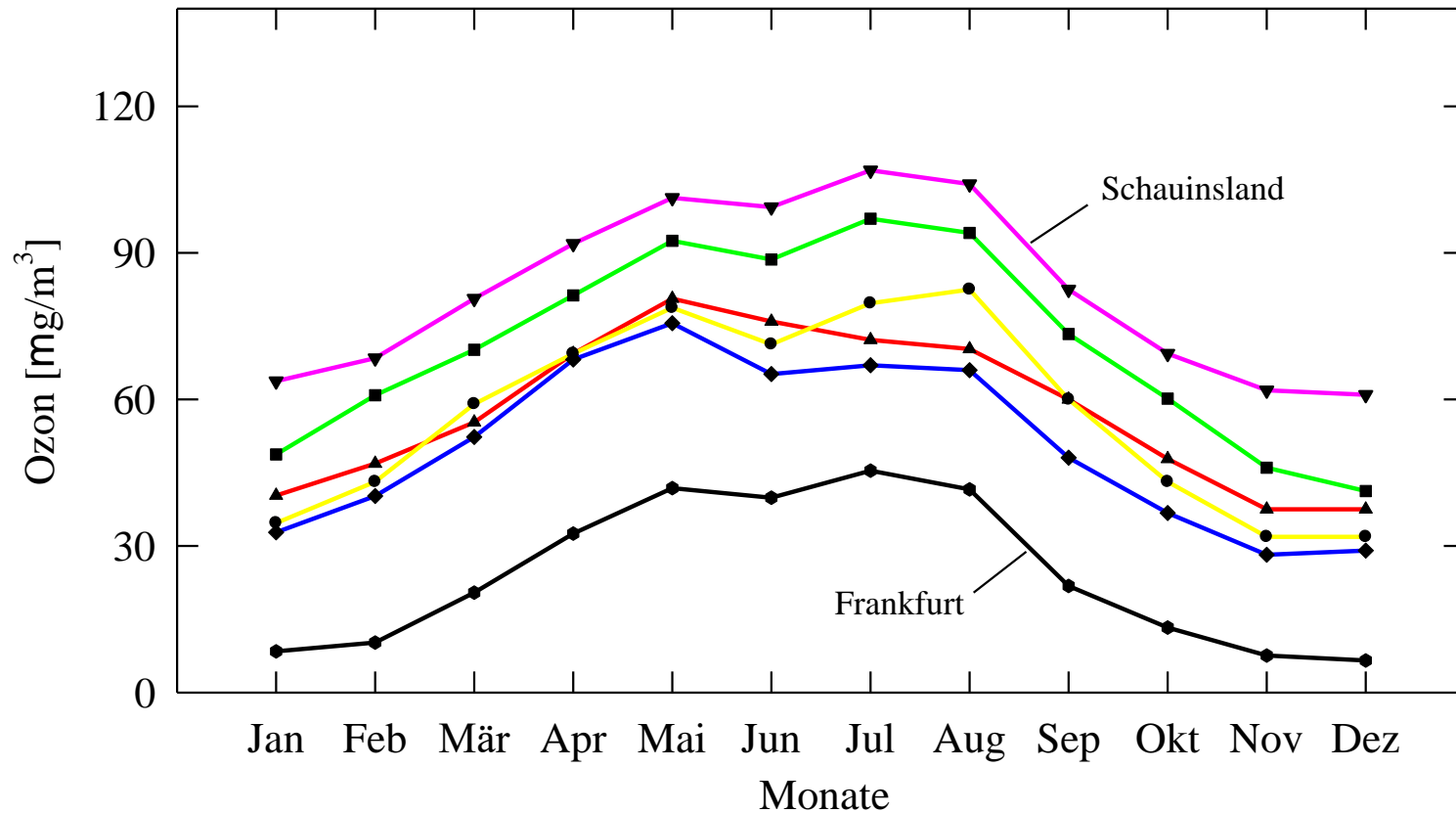


Schema des Sommersmog-Reaktionszyklus. In diesem Zyklus wirken CO und VOCs als Brennstoffe und NO ist der Katalysator. Das Sonnenlicht ist notwendig, um aus der Photolyse von NO₂ netto Ozon zu generieren.



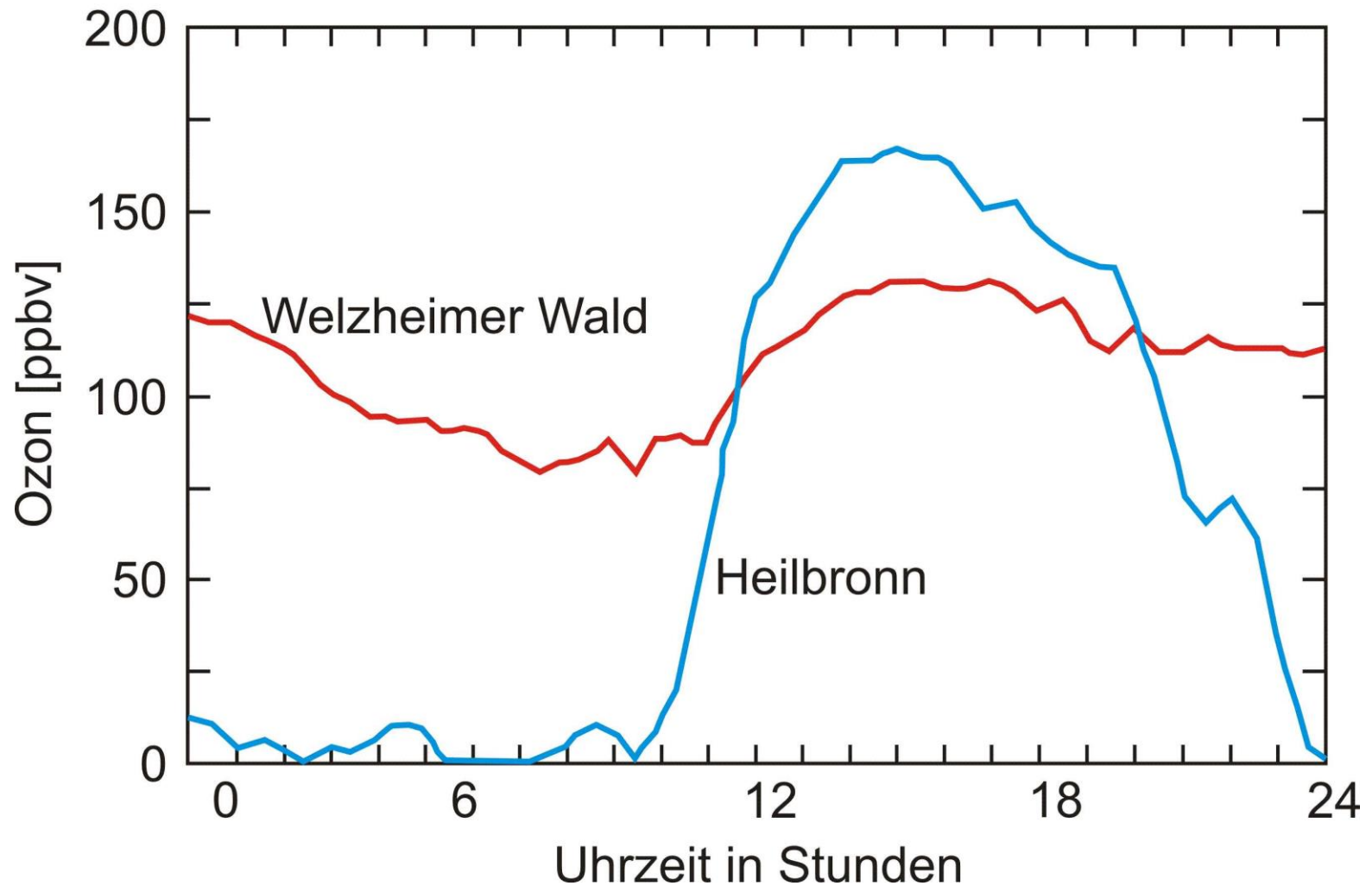
Gemittelte Jahresgänge des bodennahen Ozons am Hohenpeissenberg (Bayern) im Zeitraum 1976 – 1985 im Vergleich zu entsprechenden Messungen aus Montsouris (Paris) aus der vorindustriellen Zeit

Ozon Jahresgänge 1984 - 1995



Ozonjahresgänge an verschiedenen Messstationen in Deutschland

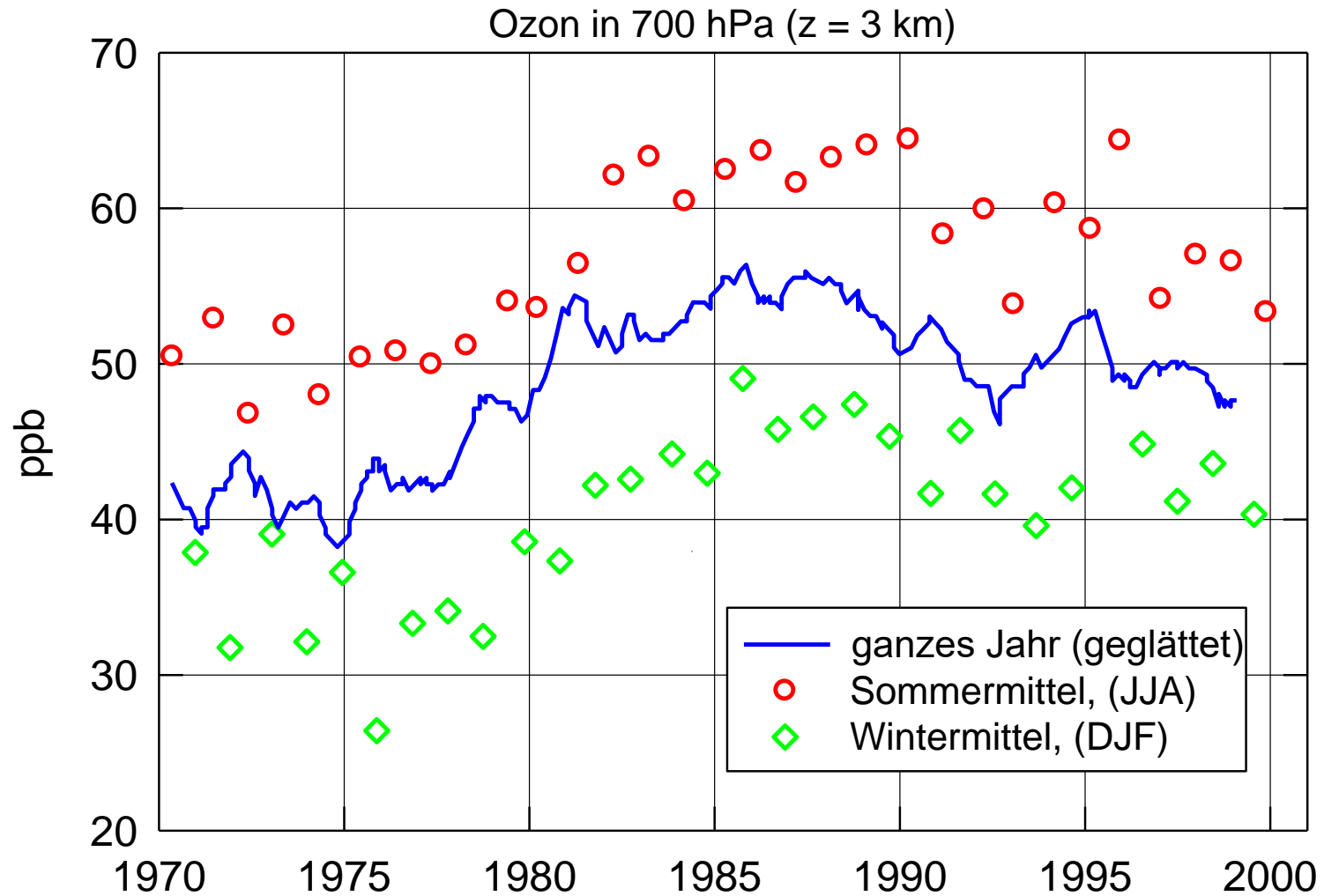
Tagesgang von Ozon am 8.8.1992



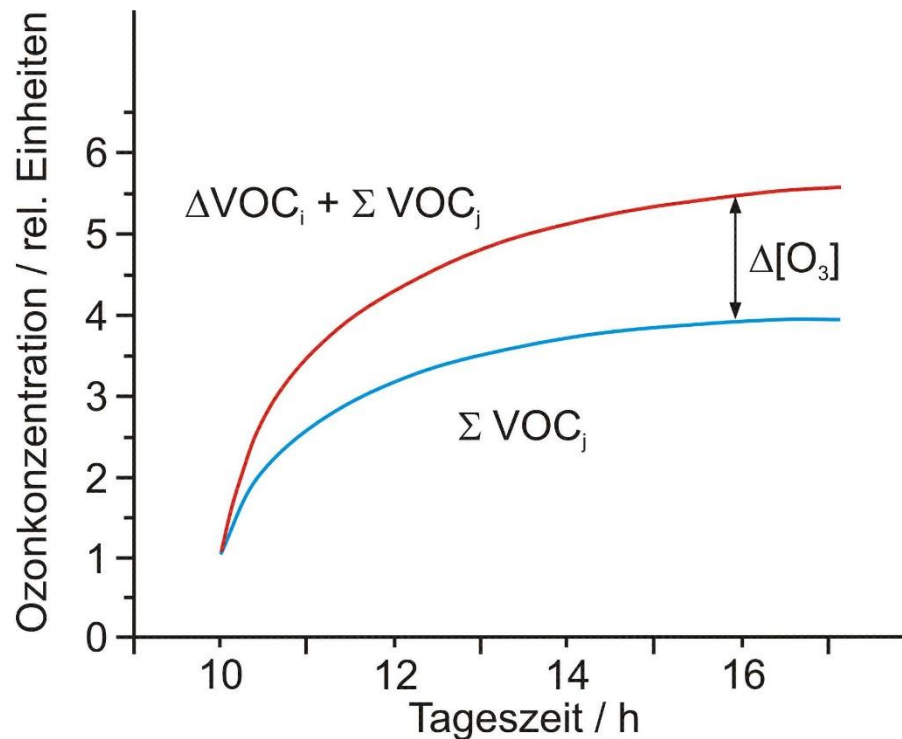
Tagesgänge des Ozons, gemessen in Heilbronn
und im umliegenden Welzheimer Wald

Jahresmittel der Ozonwerte in Deutschland	
Höhenlagen der Mittelgebirge und süddeutscher Alpenraum	50 - 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Verkehrsnahen Stationen in Städten	20 - 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zwischen diesen Extremen	25 - 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Jahresmittelwerte der Ozonkonzentrationen in Deutschland in verschiedenen Regionen (Quelle: Umweltbundesamt, UBA)



Zeitliche Entwicklung der Ozonmenge in der freien Troposphäre in ca. 3 km über der Station Hohenpeissenberg des DWD seit 1970



Das Ozonbildungspotential gibt an, wieviele Ozonmoleküle gebildet werden, wenn der Kohlenwasserstoff i um ein Molekül vermehrt wird:

$$\text{OBP}_i = \Delta[O_3] / \Delta[VOC]_i \quad (\text{absolut})$$

Ergebnis einer Simulationsrechnung zur Entwicklung des Ozons als Funktion der Tageszeit in einer vorgegebenen Luftmasse mit und ohne Erhöhung der Konzentration eines bestimmten VOC (i) bei sonst gleichen Konzentrationen aller anderen VOC (j)

Jedes berechnete OBP gilt nur für bestimmte Bedingungen. Es ist abhängig von den folgenden Faktoren:

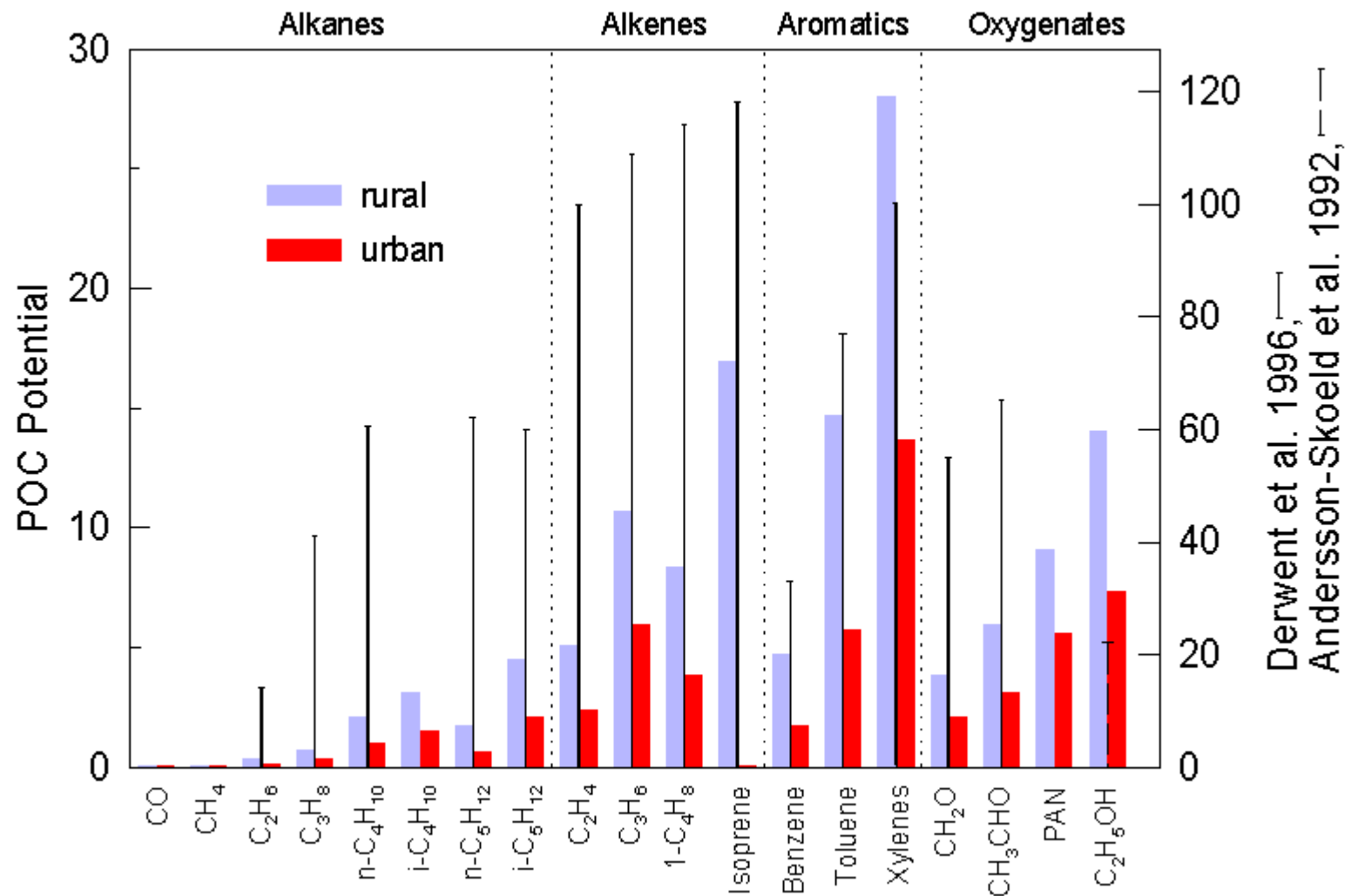
Interne Faktoren:

- Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des VOC_i mit OH, $k_{i,\text{OH}}$
- Zahl der NO/NO₂-Konversionen pro VOC

Externe Faktoren:

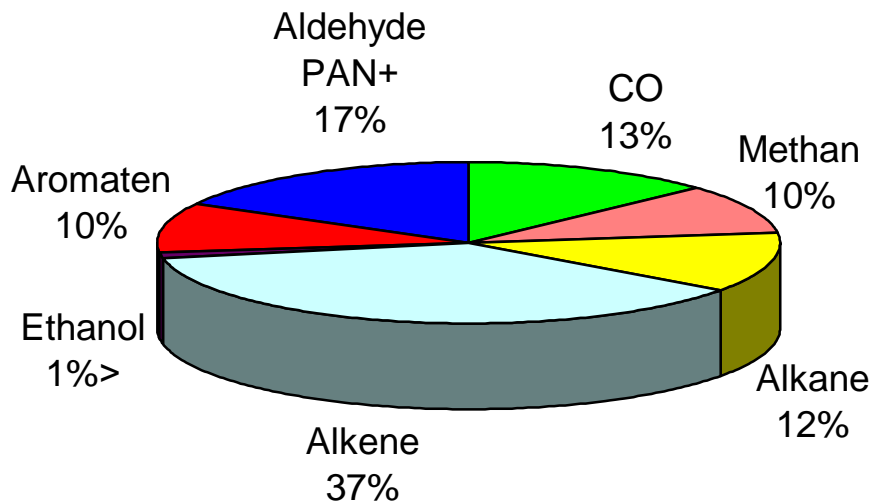
- Konzentration der OH-Radikale, $[\text{OH}]$
- Konzentration der Kohlenwasserstoffe, $[\text{VOC}_i]$
- Konzentration der Stickoxide, $[\text{NO}_x]$
- Meteorologische Parameter: Temperatur, Sonnenstand, Luftfeuchte, etc.

Abhängigkeit des Ozonbildungspotentials von internen und externen Parametern

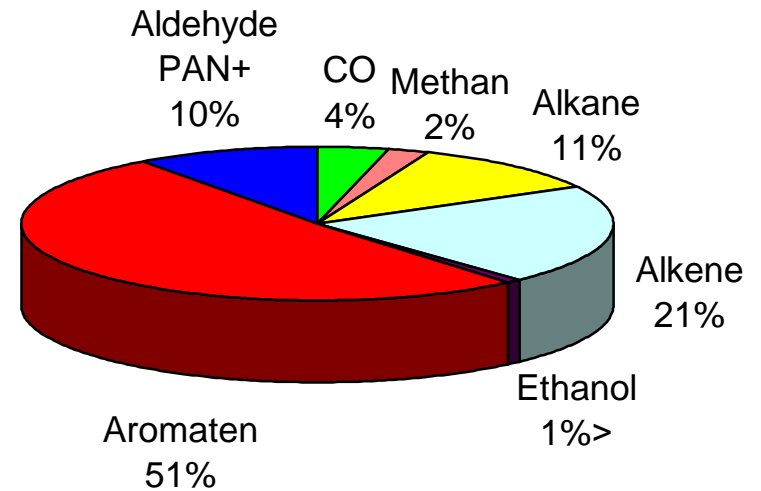


Aus Simulationsrechnungen ermittelte OBP-Werte für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen in Reinsluft und in belasteter Luft

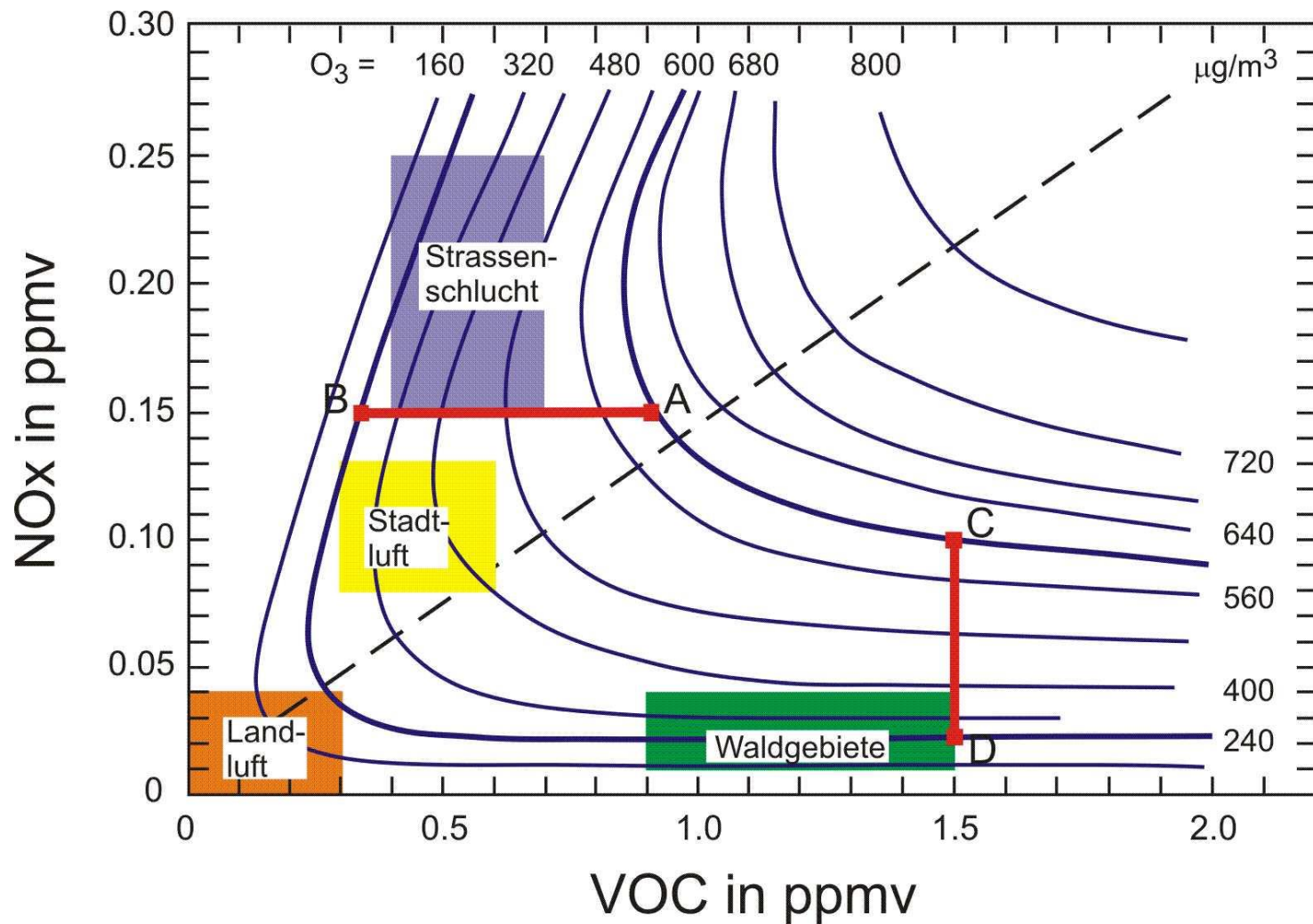
Land



Stadt



Relative Beiträge verschiedener VOCs zum Gesamtozon
in städtischen und ländlichen Bereichen



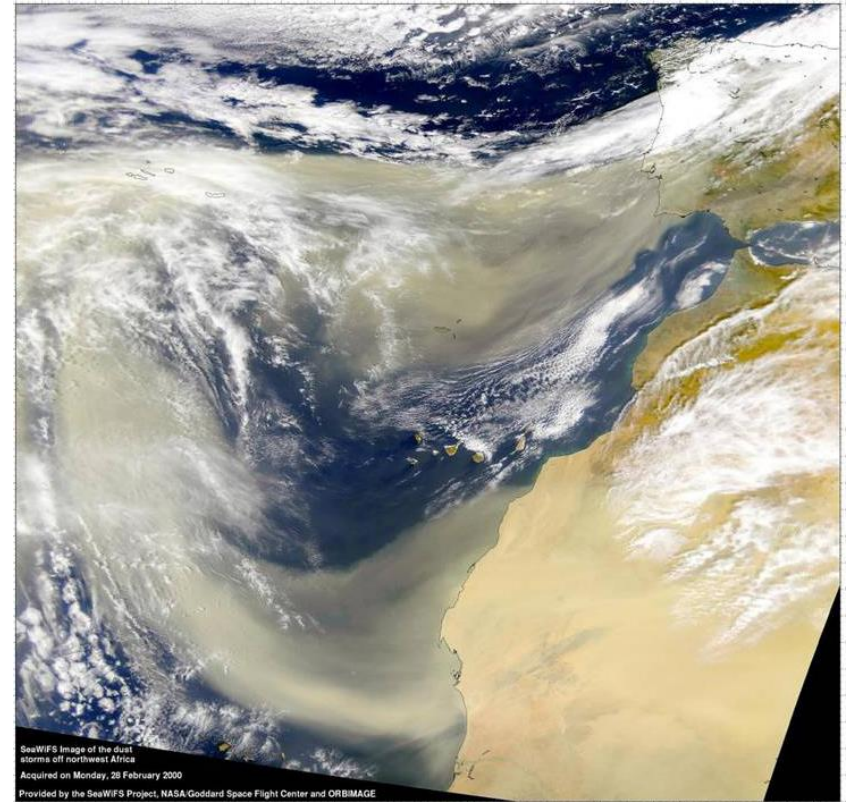
Isoplethen-Diagramm des Ozons als Funktion der Konzentrationen an NO_x und VOCs

14. Aerosole

a)



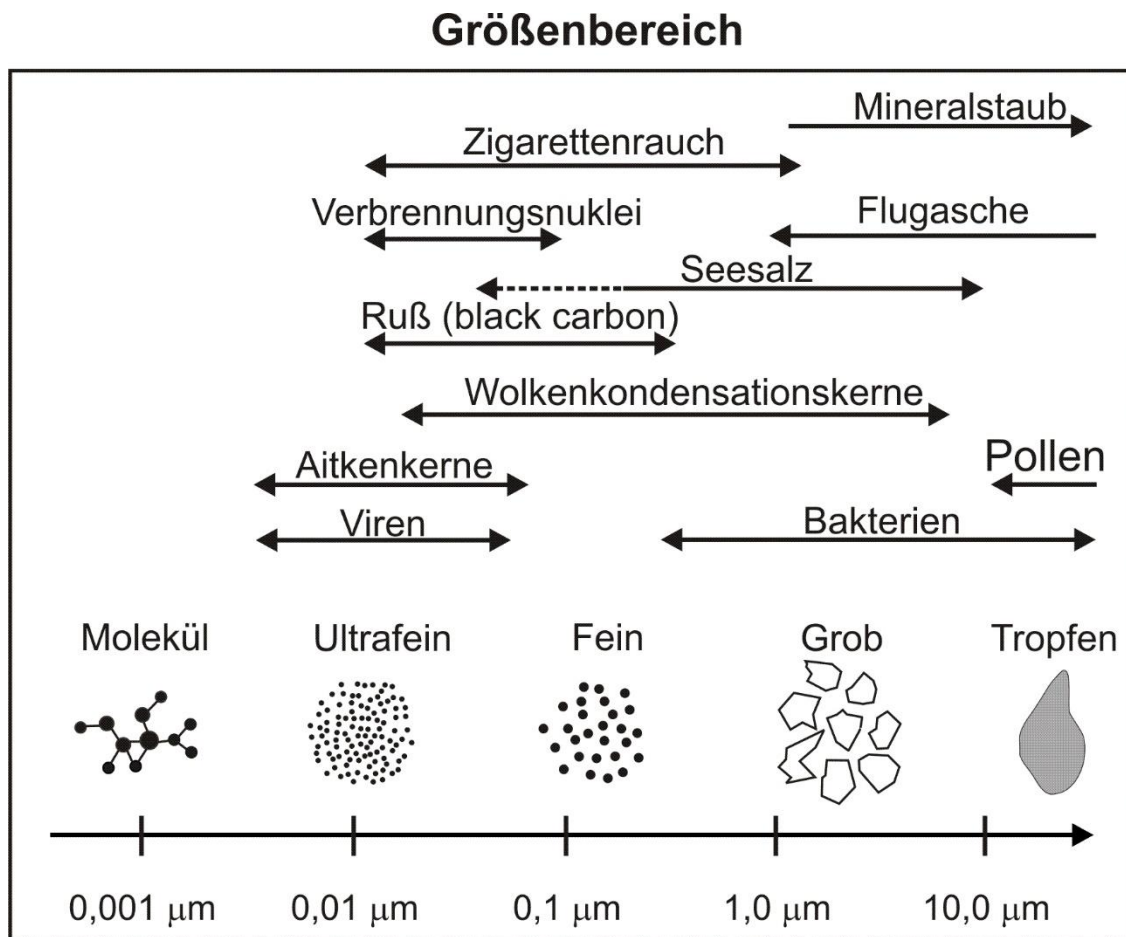
b)



Bildung von Aerosolen in Triebwerken von Düsenflugzeugen (a)
und von Mineralstäuben durch Aufwirbelung von Wüstensand (b)

Aerosol type	Anthropogenic		Natural	
	Source strength (Tg yr ⁻¹)	Main source activities	Source strength (Tg yr ⁻¹)	Main sources
Sulfates (as HSO₄⁻)	104 (59 - 182)	Fossil fuels and smelting	49 (24 - 101)	Dimethylsulfide and H ₂ S from oceans, land biota, and soils
	3.2 (1.5 - 9)	Enhanced emissions of dimethylsulfide associated with stronger winds and higher temperature from climate change	18 (8 - 41)	Volcanic SO ₂
Organic carbon	20 (10 - 30)	Fossil fuels, outdoor cooking	14 (8 - 40)	Photochemical conversion of terpenes to condensable products and primary biogenics
	6 (3 - 17)	Enhanced emissions of terpenes from higher temperature due to climate change		
Black carbon	7 (4 - 11)	Fossil fuels, outdoor cooking	0	No sources
Smoke	70 (50 - 90)	Biomass burning	3 (2 - 4)	Natural fires
Nitrates (as NO₃⁻)	14 (10 - 20)	NO _x from biomass burning, fossil fuel, and aircraft; agricultural soil NO _x	4 (2 - 8)	Lightning, natural soil, and stratospheric NO _x
Ammonium (as NH₄⁺)	19 (11 - 34)	Enhanced soil emissions from application of nitrogen fertilizer; domestic animals; human emissions; biomass burning; fossil fuel and industry	12 (6 - 26)	Natural soils, wild animals, and oceans
Sea salt	67 (23 - 126)	Enhanced wind injections associated with climate change in 2100	88 (30 - 165)	Formation of jets and bubbles from wind
Dust <i>r</i> < 1 μm	200 (100 - 300)	Agriculturally disturbed lands and increased desertification	200 (100 - 300)	Wind-blown dust in deserts and other arid, susceptible areas
	20 (10 - 30)	Dust associated with enhanced winds and arid areas due to climate change in 2100		

Globale Quellstärken verschiedener Aerosole aus anthropogenen und natürlichen Prozessen (nach Penner, 1999)



Quellstärke /Tg Jahr

Mineralstaub:
2000 - 5000

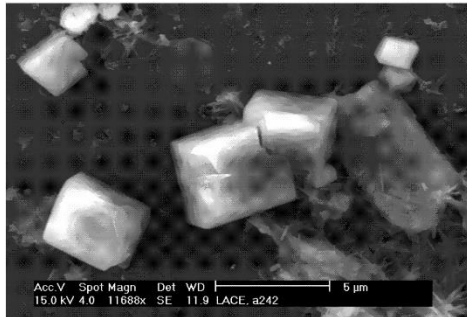
Seesalz:
1000 - 2000

Sekundär:
145 - 555

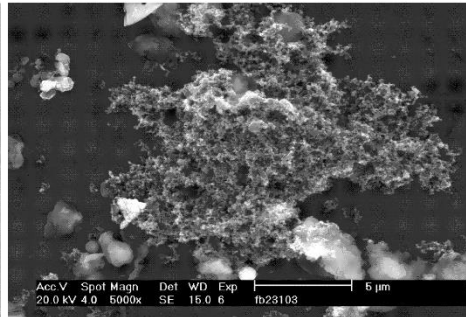
Anthropogen:
240 - 550

Typische Größen von Primärpartikeln aus verschiedenen Prozessen
sowie von biologischen Partikeln

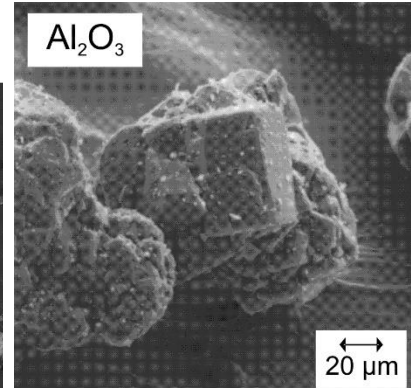
Seesalz



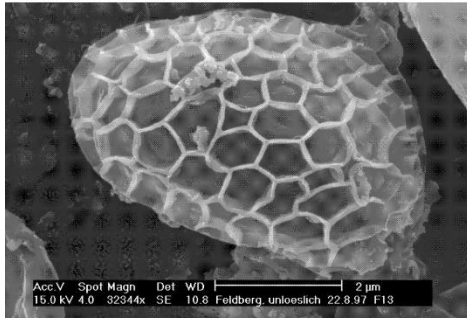
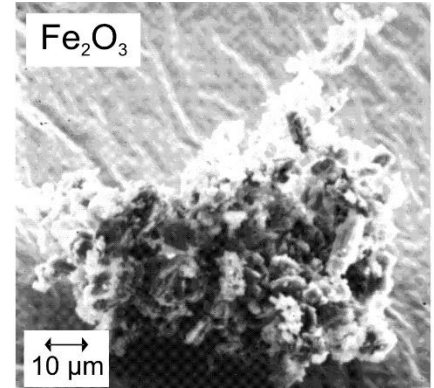
Ruß



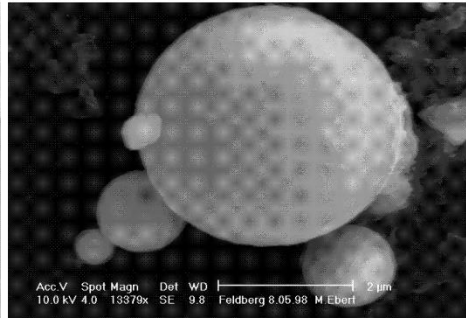
Al_2O_3



Fe_2O_3

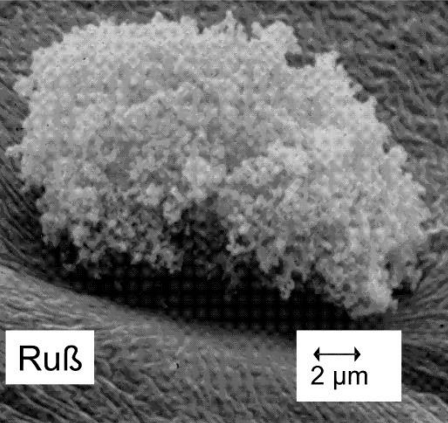
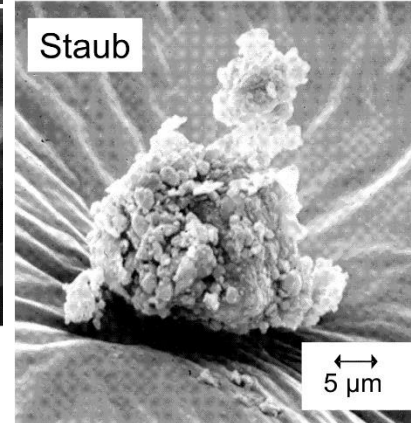


Pilzspore

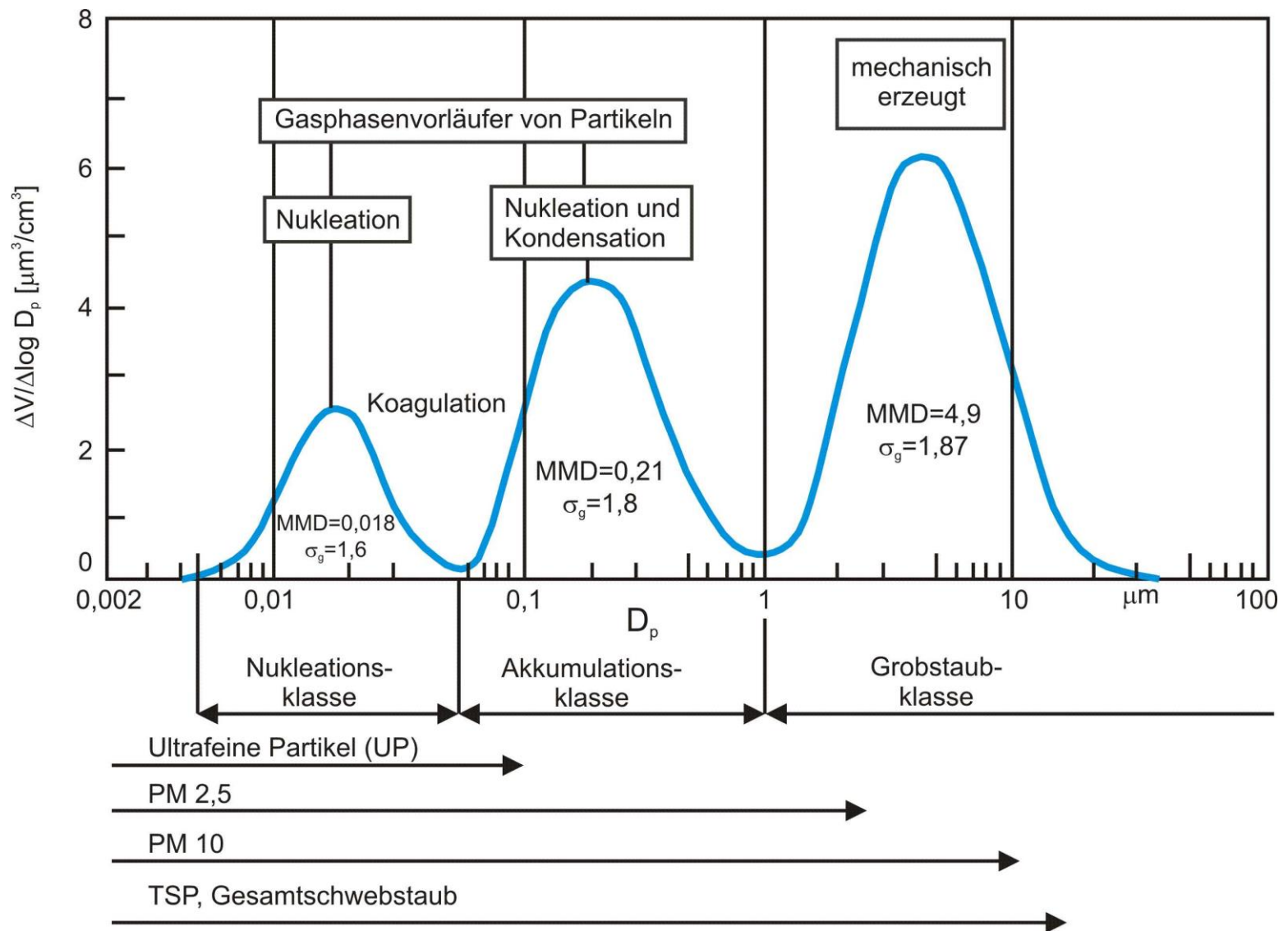


Flugasche

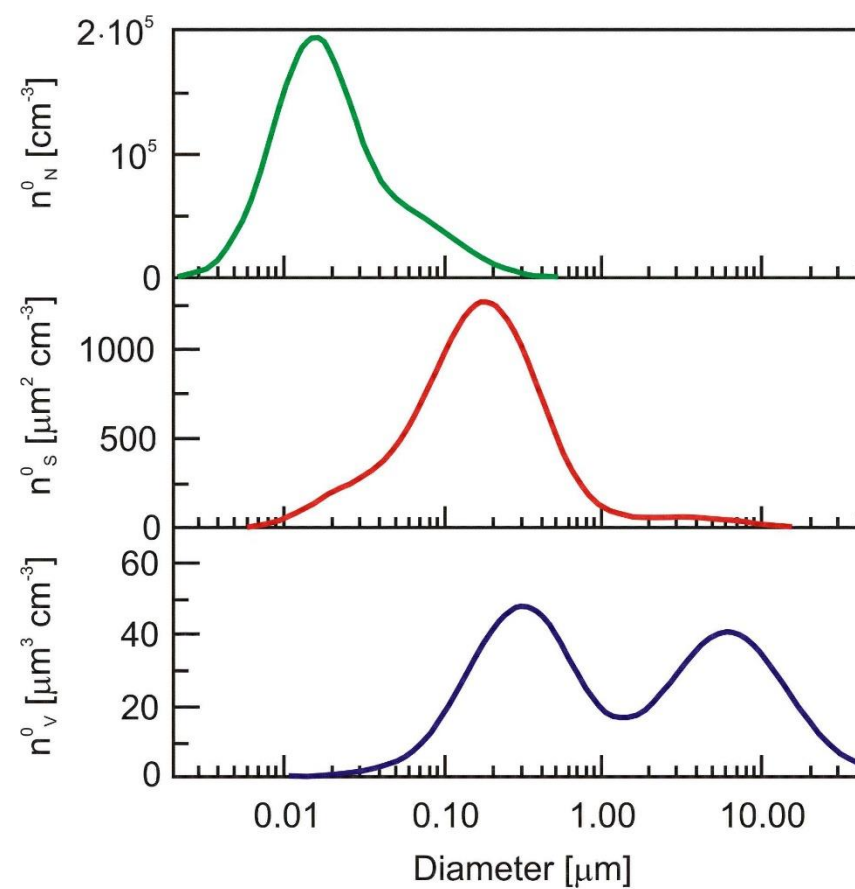
Staub



Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Aerosoltypen



Partikel-Volumen(Massen)-Verteilung atmosphärischer Aerosole
in log-normaler Auftragung



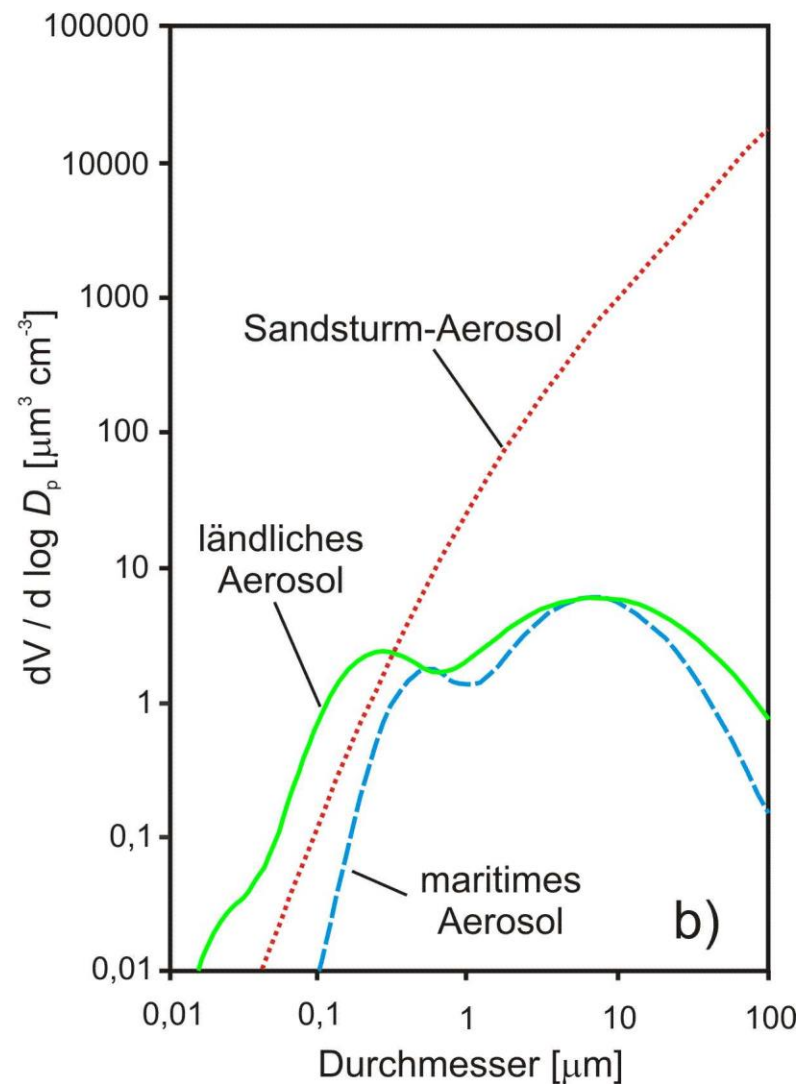
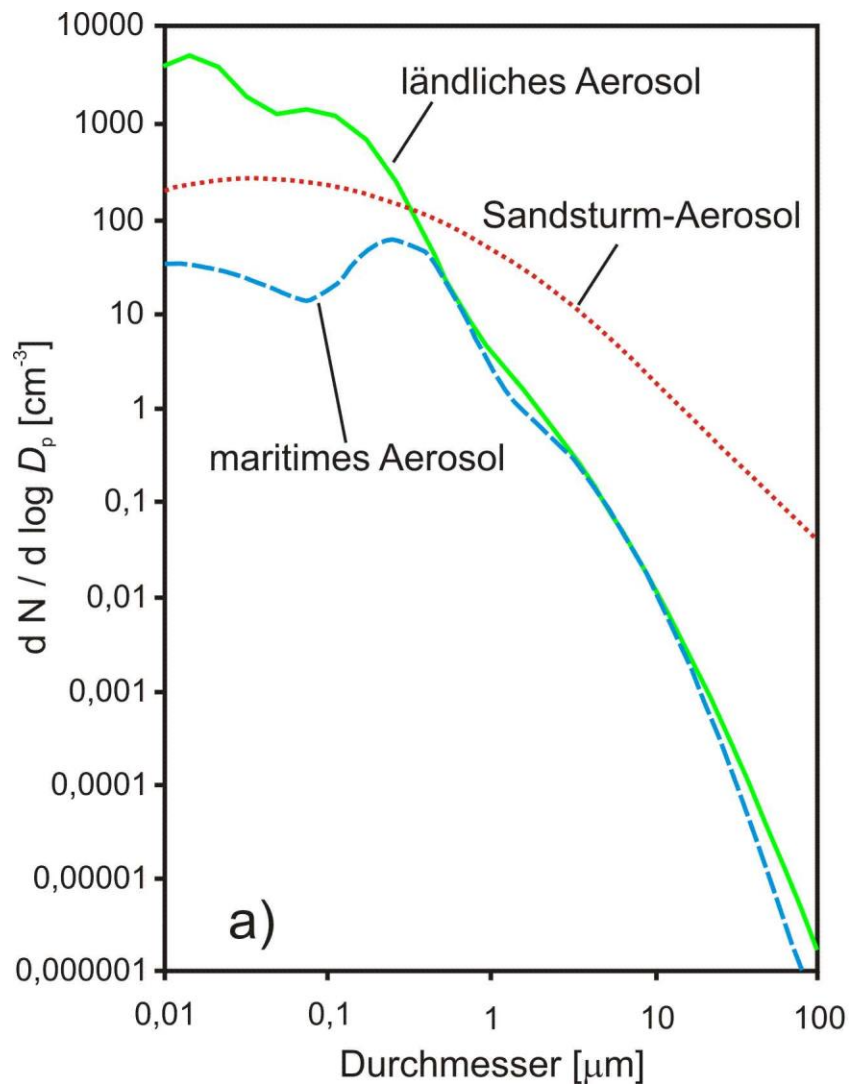
Ultrafeine Partikel (UP)

PM 2,5

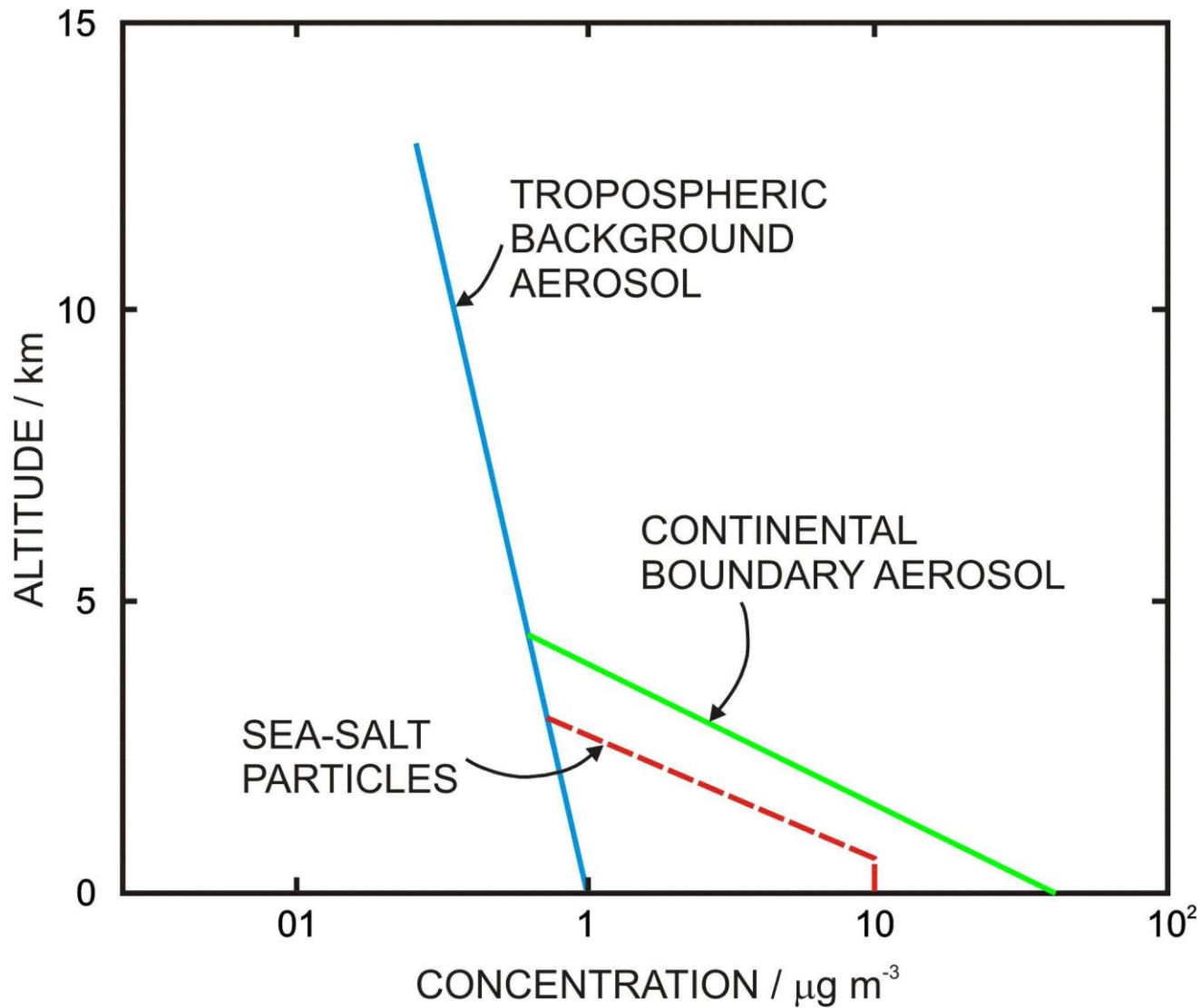
PM 10

TSP, Gesamtschwebstaub

Teilchenzahlen-, Oberflächen- und Volumendichten-Verteilungen
bei typischen atmosphärischen Aerosolen



Charakteristische Größenverteilungen der Anzahlkonzentration (links) und des Volumens (rechts) des atmosphärischen Aerosols in verschiedenen Regionen



Vertikalverteilungen des troposphärischen Aerosols in verschiedenen Regionen

(1) Nucleation

$$J = N_A^2 (8kT/\pi m_A)^{1/2} (\pi r^{*2}) \exp(-\Delta G^*/RT)$$

r^* = radius of critical cluster

(2) Coagulation

$$J = -(K_{Dij} + K_{Gij}) N_{ij}$$

K_D = Diffusional coagulation constant

K_G = Sedimentational coagulation constant

(3) Condensation on preexisting particles

$$J = 4D_{ig}M(p-p_s) / RT\rho_p r_p$$

Note: p_s must be corrected for Kelvin effect

(4) Deposition

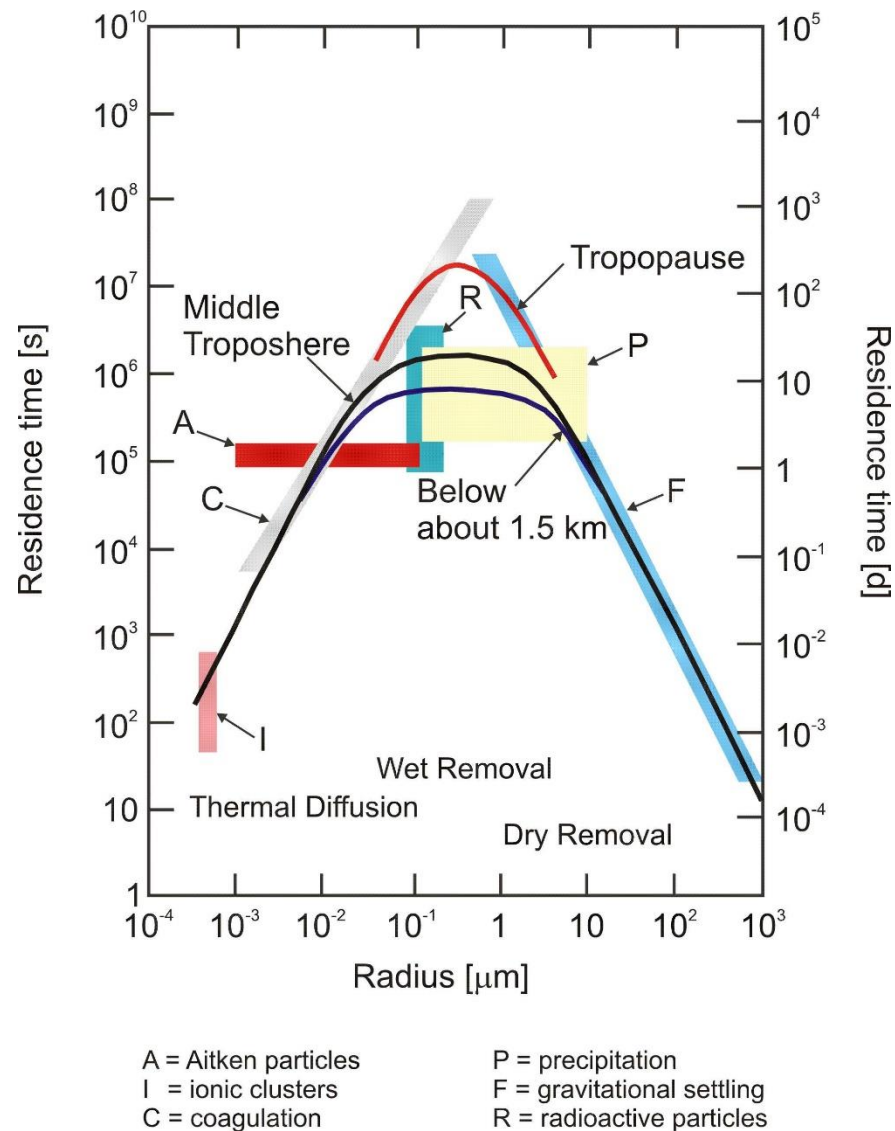
(i) Sedimentation

$$J_s = -v_s(F_R/V)N_i ; v_s = mgC_c/3\pi\eta r_p$$

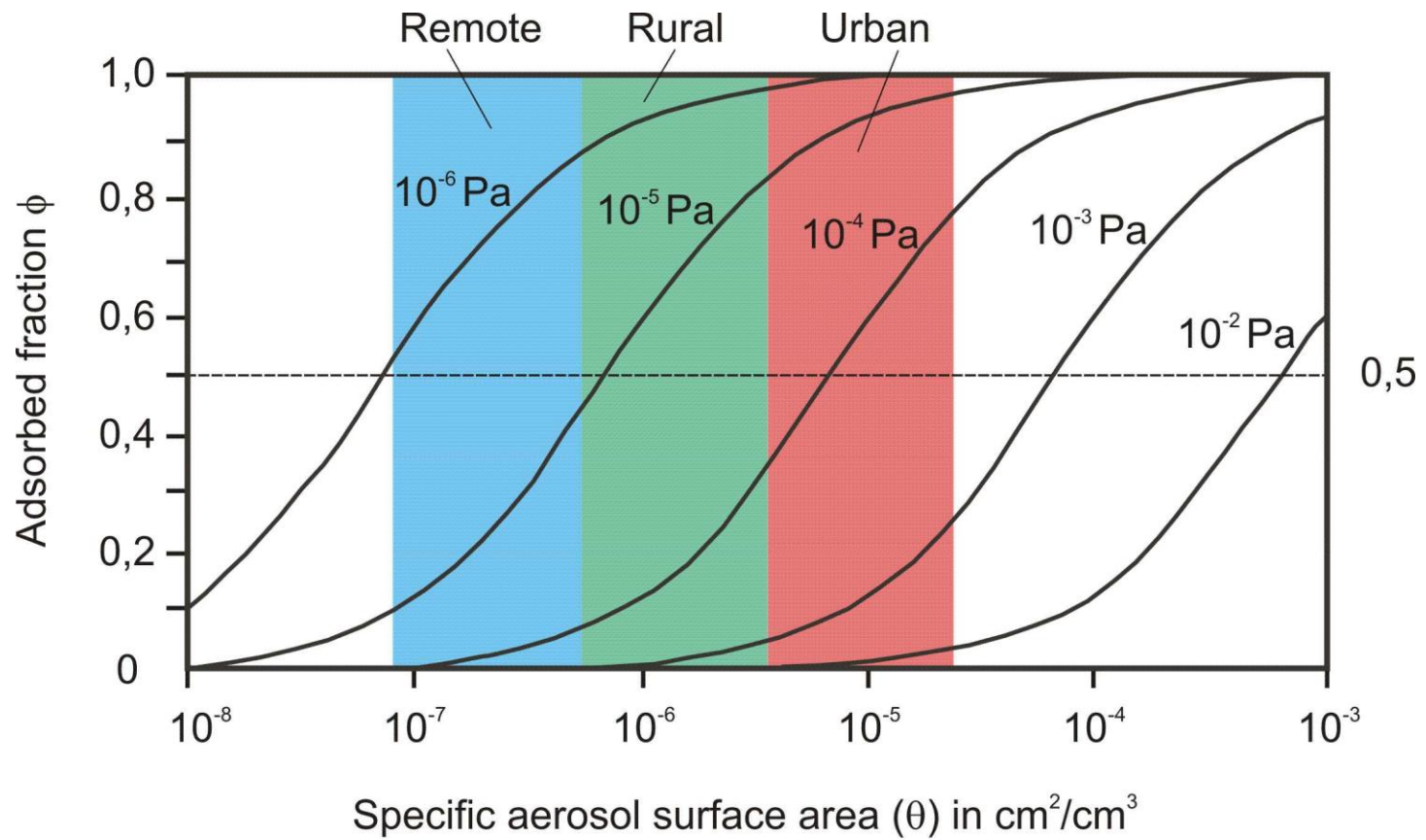
(ii) Diffusion (molecular)

$$J_D = -v_D(F_R/V)N_i ; v_D = D_{gi}/\delta$$

Aerosolprozesse und ihre Geschwindigkeiten



Lebensdauern atmosphärischer Aerosole als Funktion ihrer Größe und in verschiedenen Regionen der Troposphäre.



$$\phi = \frac{\alpha\theta}{p + \beta\theta} \quad (\text{Junge, 1975; Gill et al., 1983})$$

Gasadsorption an Aerosolen nach Junge

(1) Extinction efficiency

$$Q_{\text{ext}}(\alpha, m) = 2 - (4/\beta) \sin \beta + (4/\beta^2) (1 - \cos \beta)$$

$(b = 2\alpha |m - 1|)$ Van de Hulst (1981)

(2) Extinction cross section of a polydisperse aerosol with size distribution $f(D_p)$

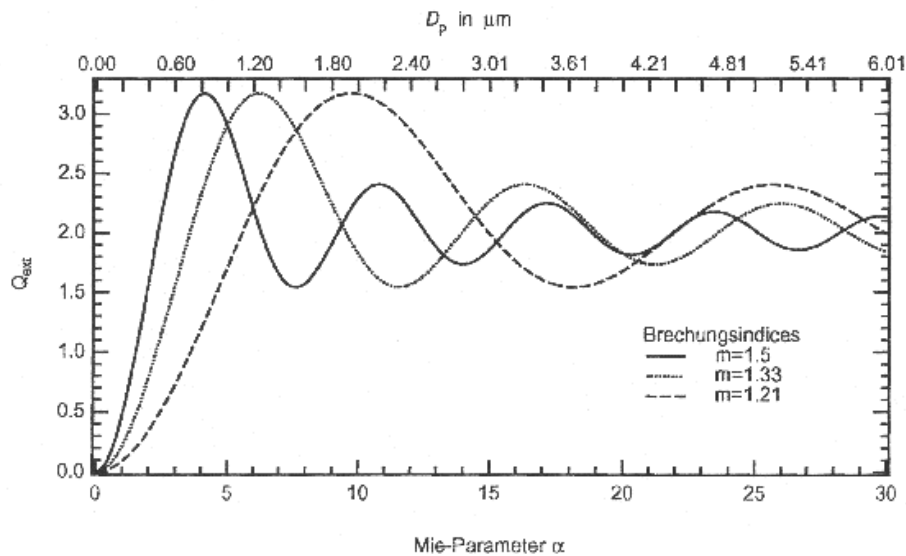
$$C_{\text{ext}}(\lambda) = \int_0^{D_p^{\text{max}}} (\pi D_p^2/4) Q_{\text{ext}}(\alpha, m) f(D_p) dD_p$$

(3) Extinction

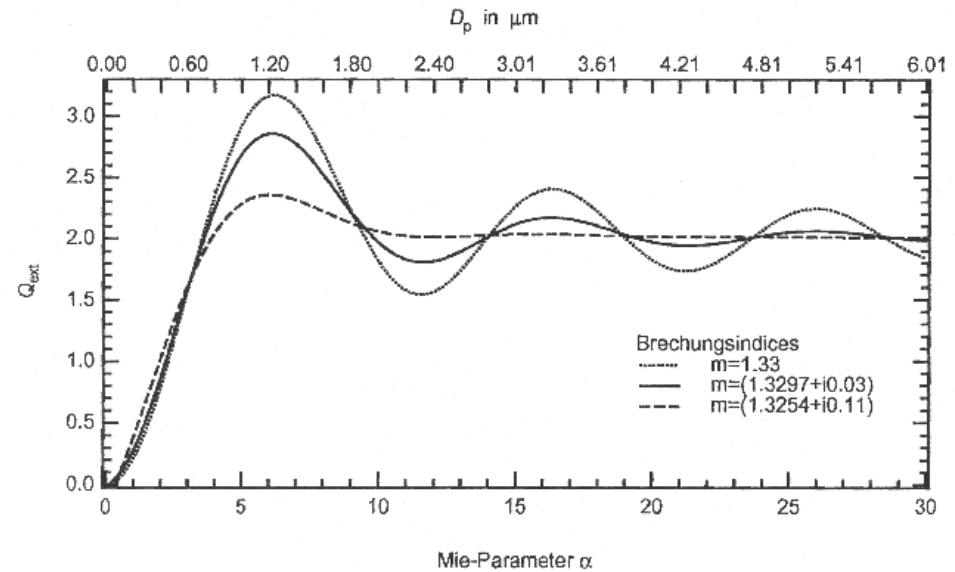
$$\ln(I/I_0)_\lambda = -\ell c_N C_{\text{ext}}(\lambda)$$

Grundlegende Beziehungen zur Beschreibung der Extinktion eines sphärischen Aerosols nach Mie. Alpha ist der sog. Mie-Parameter = $2\pi D/\lambda$, wobei D der Durchmesser des Partikels ist

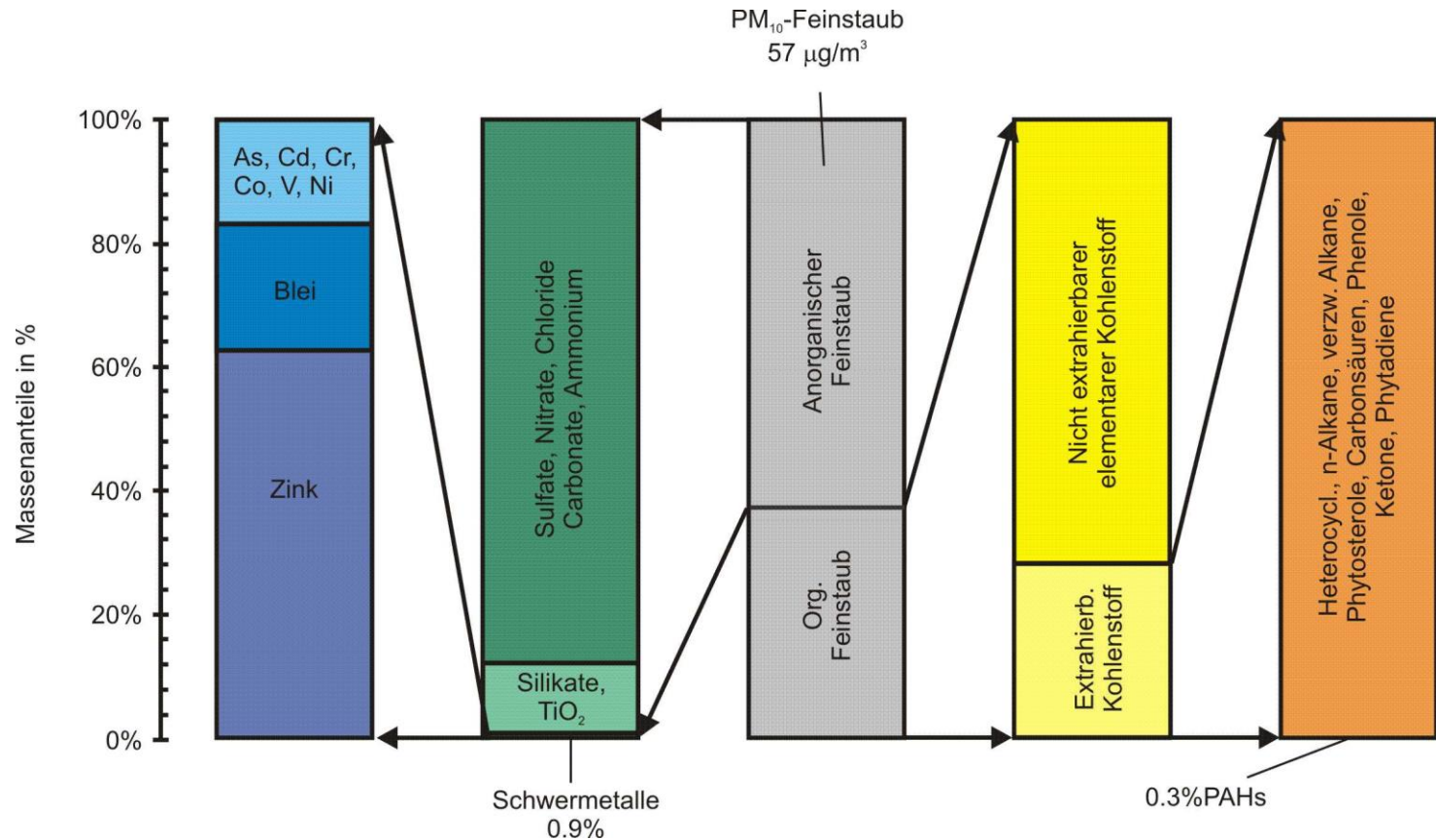
a)



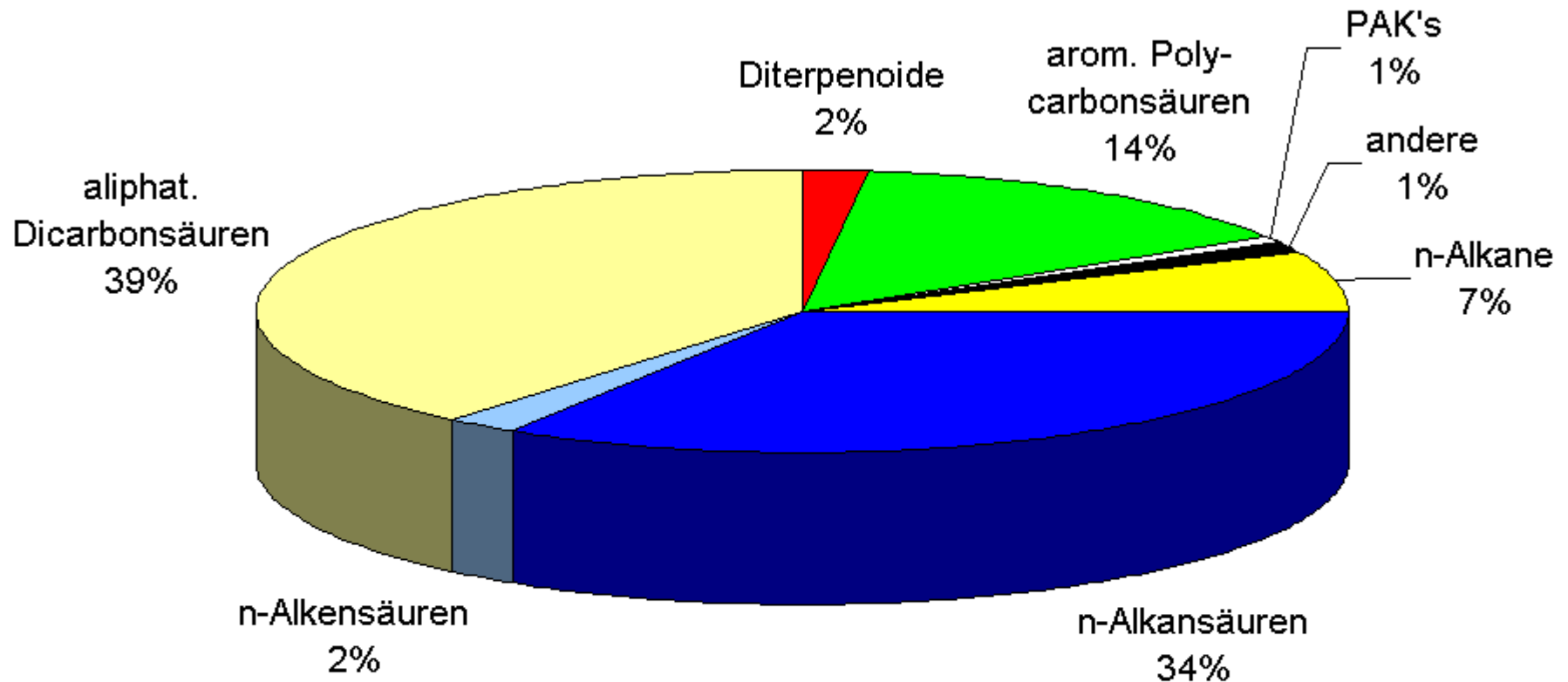
b)



Extinktionseffizienz sphärischer Partikel als Funktion des Mie-Parameters
für nicht-absorbierende Partikel (a) und für absorbierende Partikel (b)



Massenanteile verschiedener Stoffgruppen am Gesamtaerosol in München
1995 bei einem Gesamt-Feinstaubgehalt von 57 µg/m³ PM₁₀

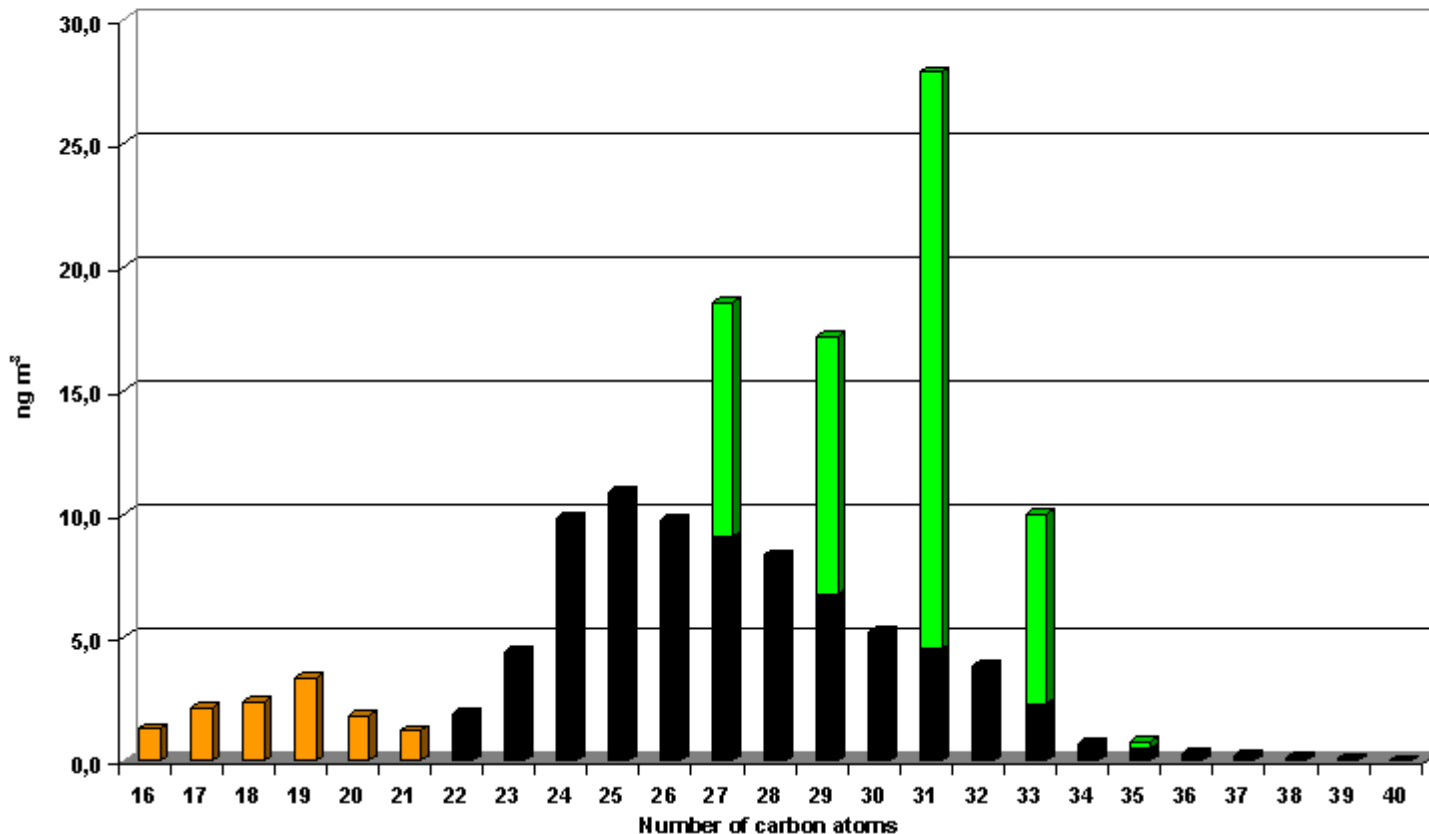


Zusammensetzung und relative Anteile identifizierter Organika in Aerosolpartikeln in Los Angeles 1982 (Rogge 1993)

**Unverbrannter Kraftstoff
(Diesel)**

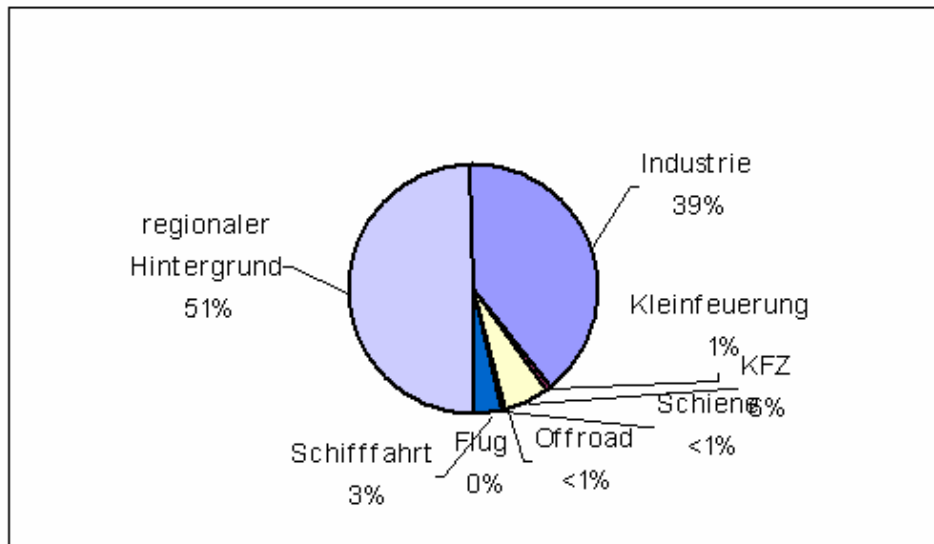
Biogene-Emissionen

Kfz-Emissionen (Schmieröl)

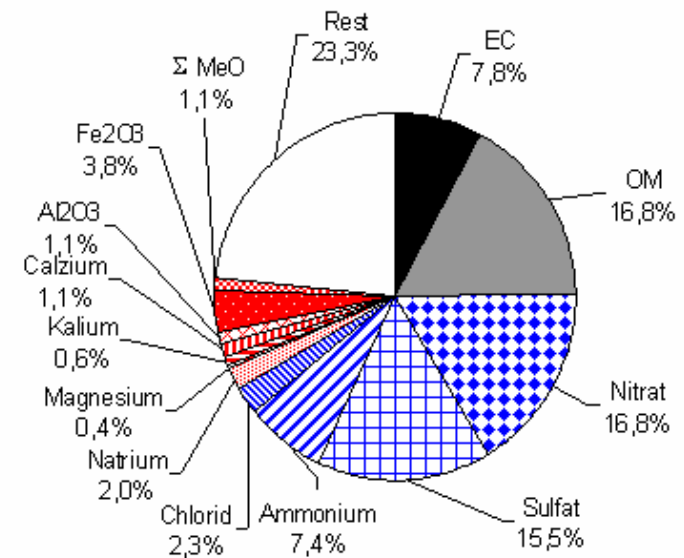


Spektrum von n-Alkanverteilungen in urbanen Bereichen (R. Zimmermann et al., Augsburg) und ihre Zuordnung zu bestimmten Verursachern

PM-Hintergrundbelastung



Berechnete PM10-Immissionsbeiträge nach Quellengruppen in % am Standort der MILIS-Station DUBR, 2002 (LRP Du-Nord)

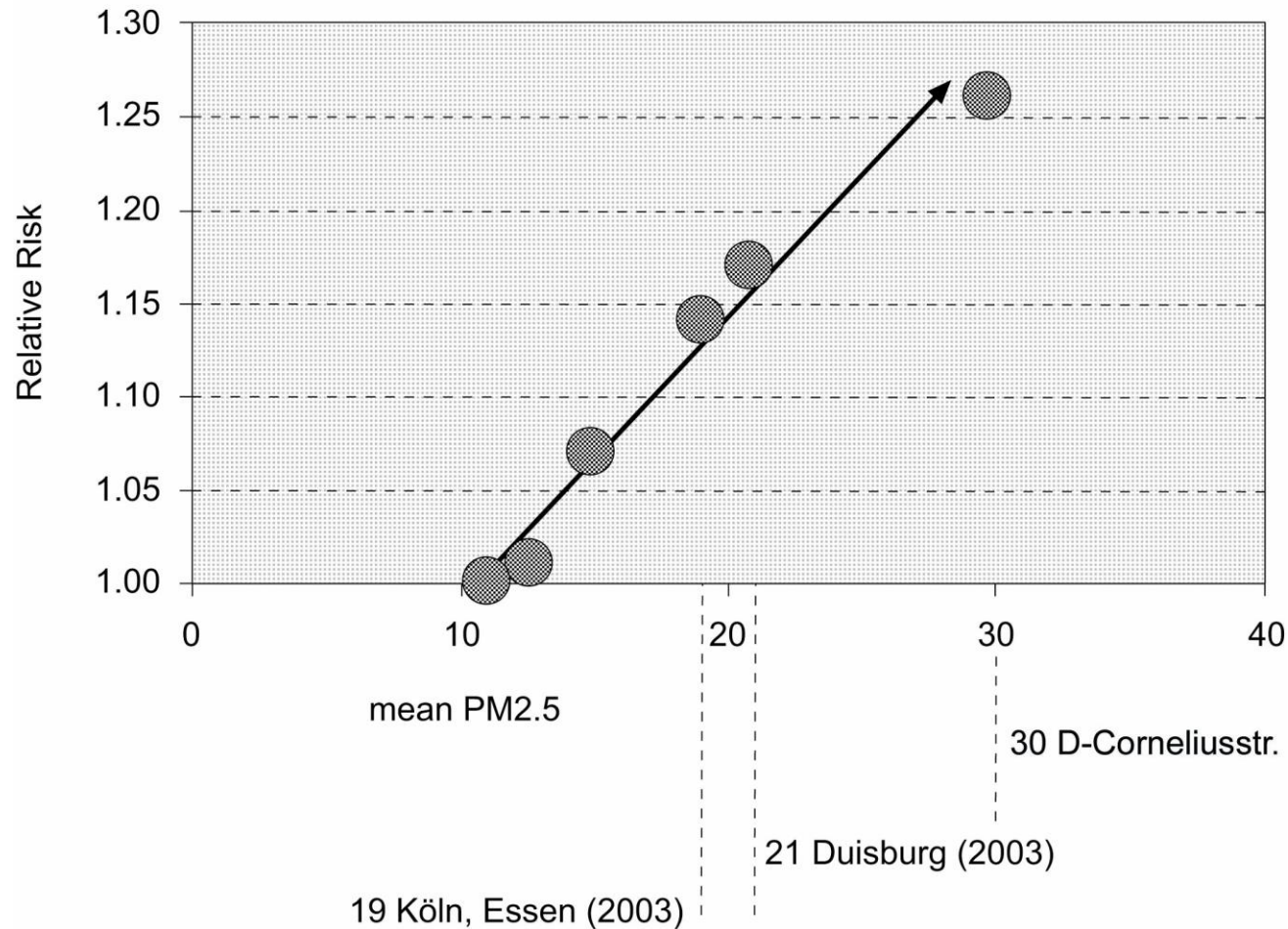


Typische Zusammensetzung von PM10, Duisburg, städt. Hintergrund (2003)

Regionale PM10-Hintergrundbelastung
(Messungen aus Duisburg 2003; Kuhlbusch et al., private Mitteilung)

Mortalität und PM2.5 Belastung (Jahresmittel, $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

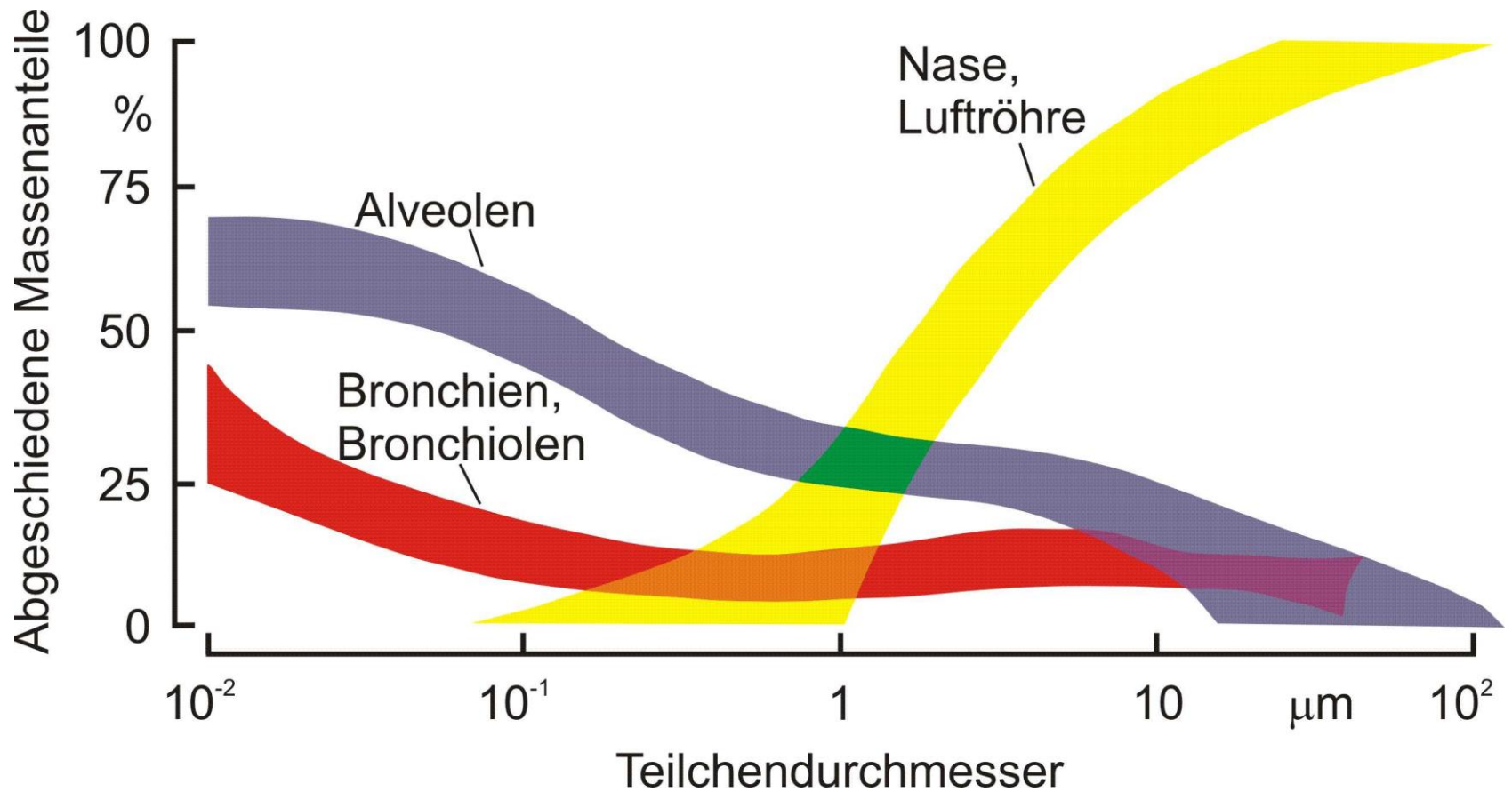
Harvard Six-City Kohortenstudie (Dockery et al., 1993)



Korrelation zwischen Mortalität und PM2.5- Belastung aus der Harvard Six-City-Studie (Dockery et al., 1993). Aufgetragen sind auch typische Belastungen, wie sie an bestimmten Messpunkten in Köln, Essen, Duisburg und Düsseldorf gefunden wurden.

PM 2,5:	Beste Assoziation mit Gesundheitseffekten (>150 Studien)
Anzahldichte:	Dominant durch UF Partikel. Wegen der geringen Masse müssen Wirkkomponenten hoch angereichert sein.
Oberfläche:	Interface für WW mit biol. Systemen. Unterscheidungen: Geometrisch/aktiv/BET? „Richtige“ Oberfläche erst nach Deposition und nach Verlust von wasser- und lipidlöslichen Komponenten
Zeta-Potential:	Elektrische Ladungsverteilung aufgrund polarer Moleküle, Parameter für Oberflächenstruktur
ESR	Maß für die vorhandenen Radikale

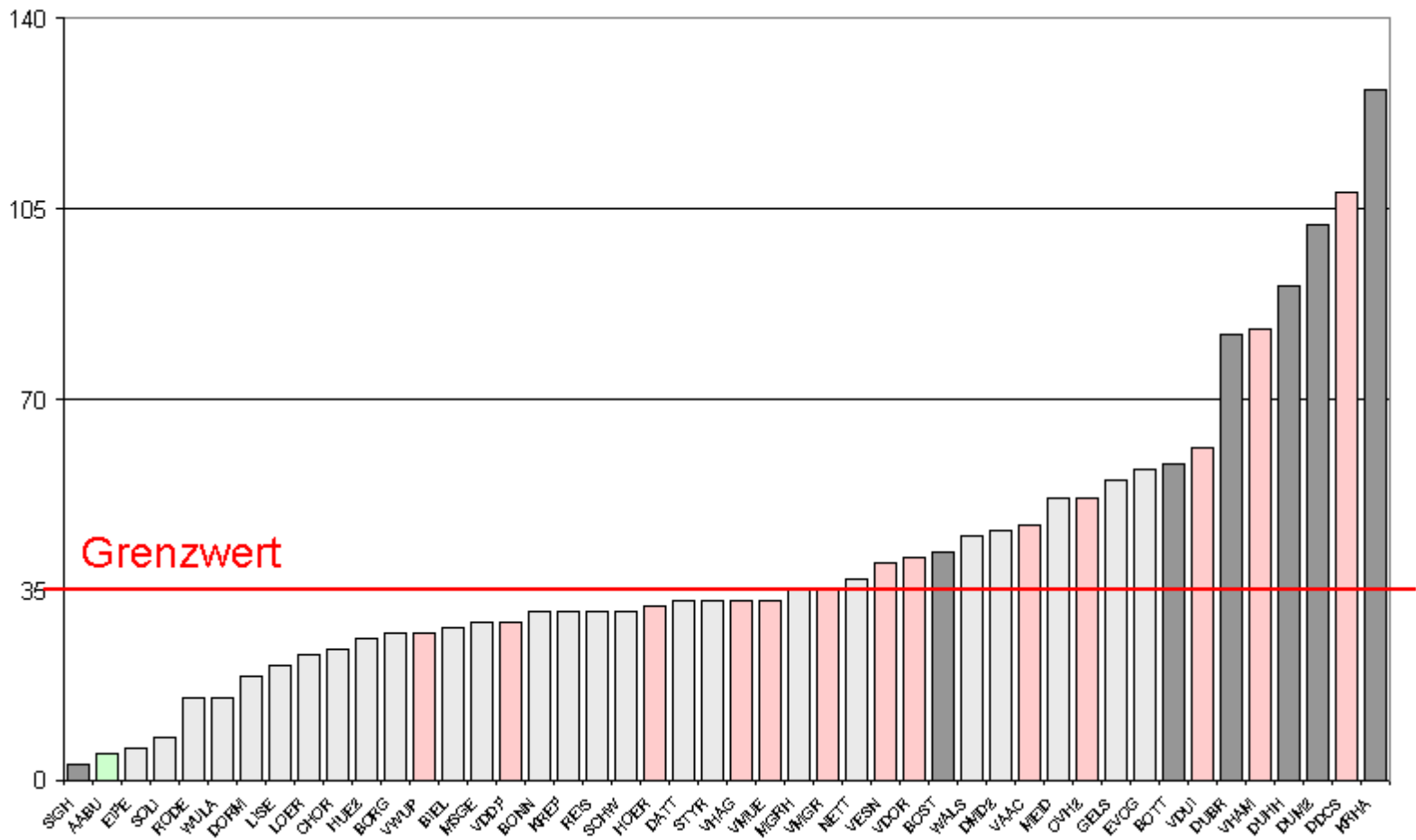
Eigenschaften von Schwebstoffen, die für die biologische Wirkung verantwortlich sein können



Abscheidung von Stäuben im menschlichen Atemtrakt

	US-EPA		EU-Tochterraichtlinie	
	PM10	PM2,5	PM10	PM2,5
Jahresmittel	50	15	40	-
24-h Mittel	150	65	50	-

Gesetzliche Grenzwerte für Partikelkonzentrationen
in den USA und in der EU (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Häufigkeitsverteilung der Überschreitungen der $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -Massengrenze an PM10 an verschiedenen Messstellen in NRW im Jahre 2003 (Landesumweltamt NRW, Bruckmann et al.)

15. Klima und Klimawandel

Was ist Klima ?

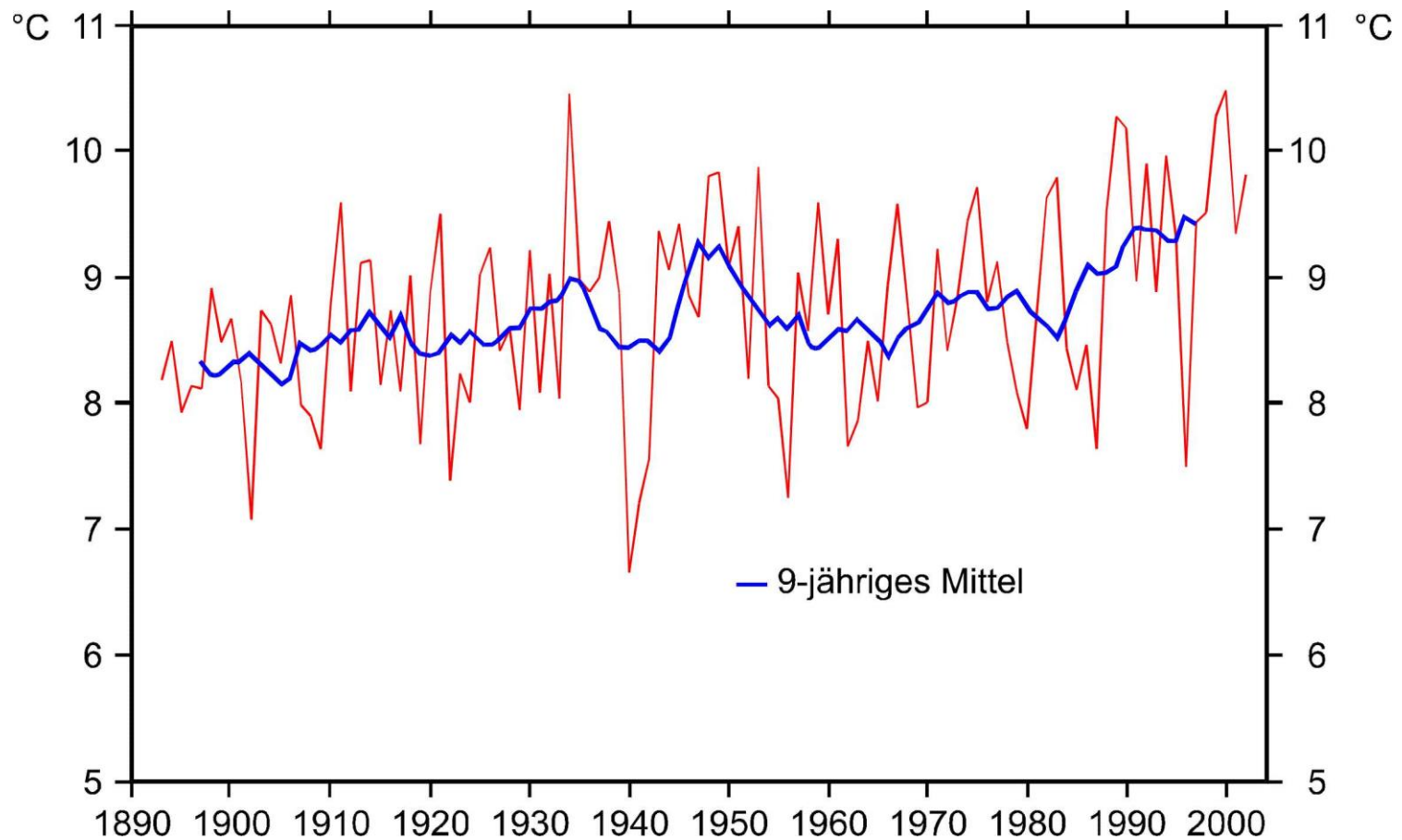
Mittelwerte von Klimaparametern und ihre Varianz in ca.
30 Jahren:

„Klima ist die Statistik des Wetters“

Klimaparameter:

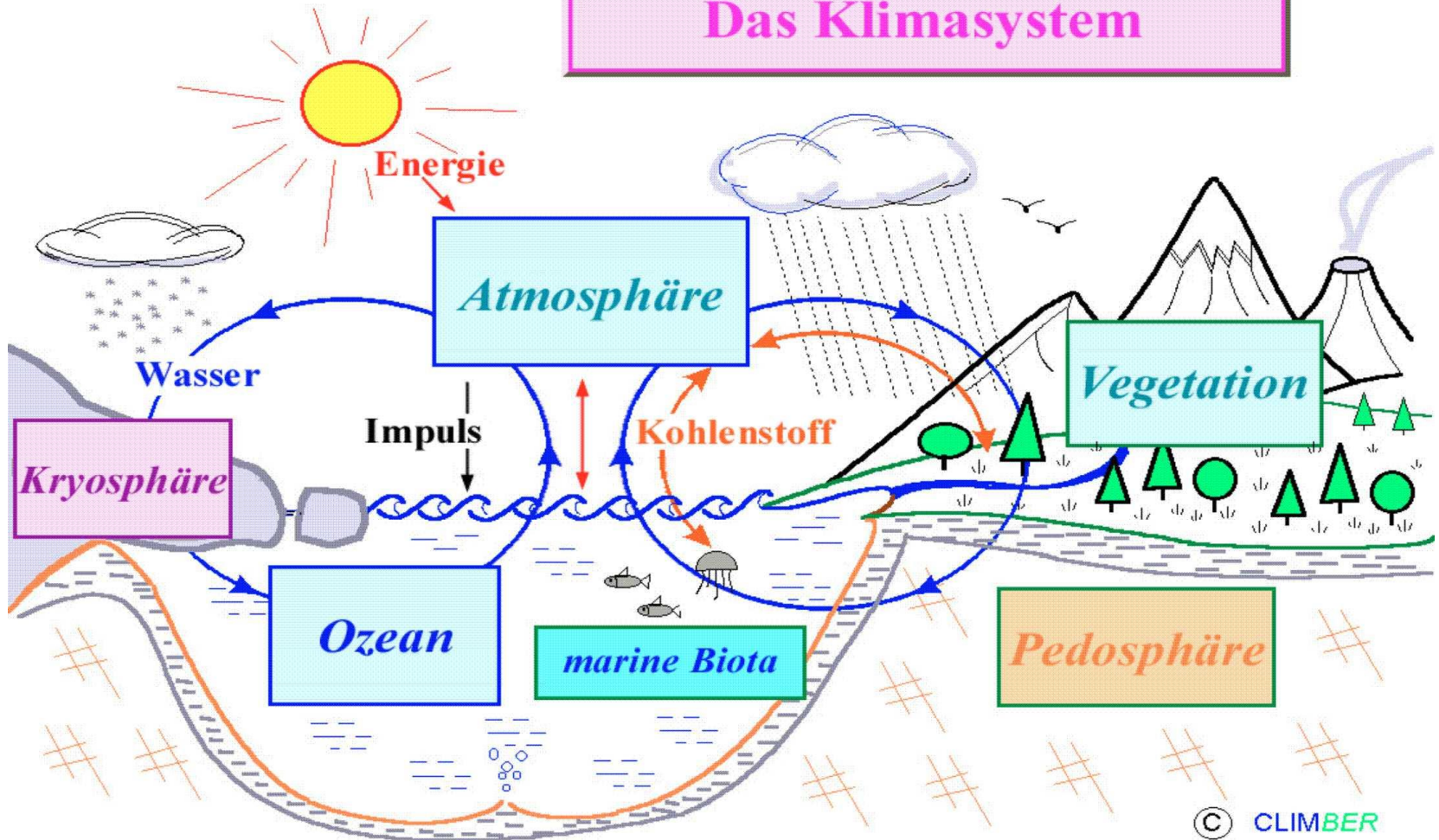
- Jahresmitteltemperatur
- Niederschläge und ihre Verteilung
- Druckverteilung
- Windgeschwindigkeit
- Sonneneinstrahlung/Bewölkung
- Klimaextreme:
 - Stürme
 - Überflutungen
 - Hitze-/Kältewellen
 - Dürren

Definition des Begriffes „Klima“ und die sog. Klimaparameter

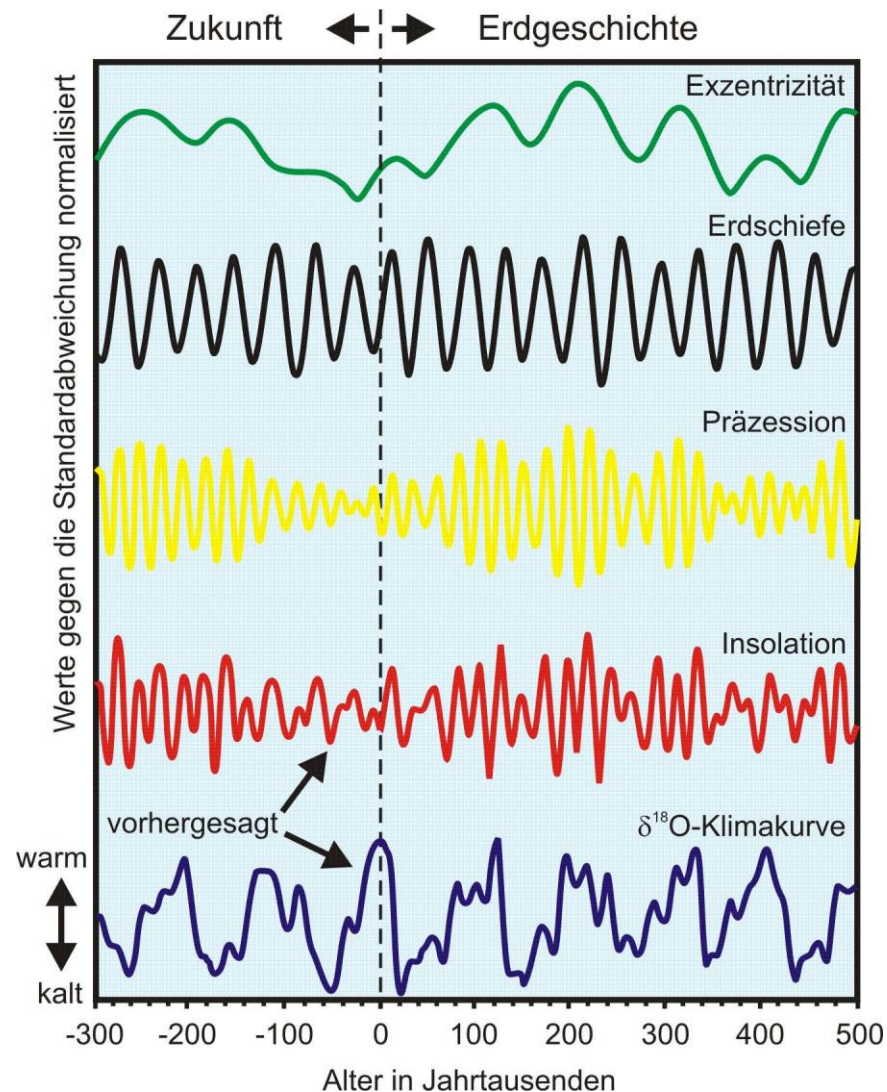


Monatsmittelwerte der Temperaturen an der Station Potsdam
des Deutschen Wetterdienstes

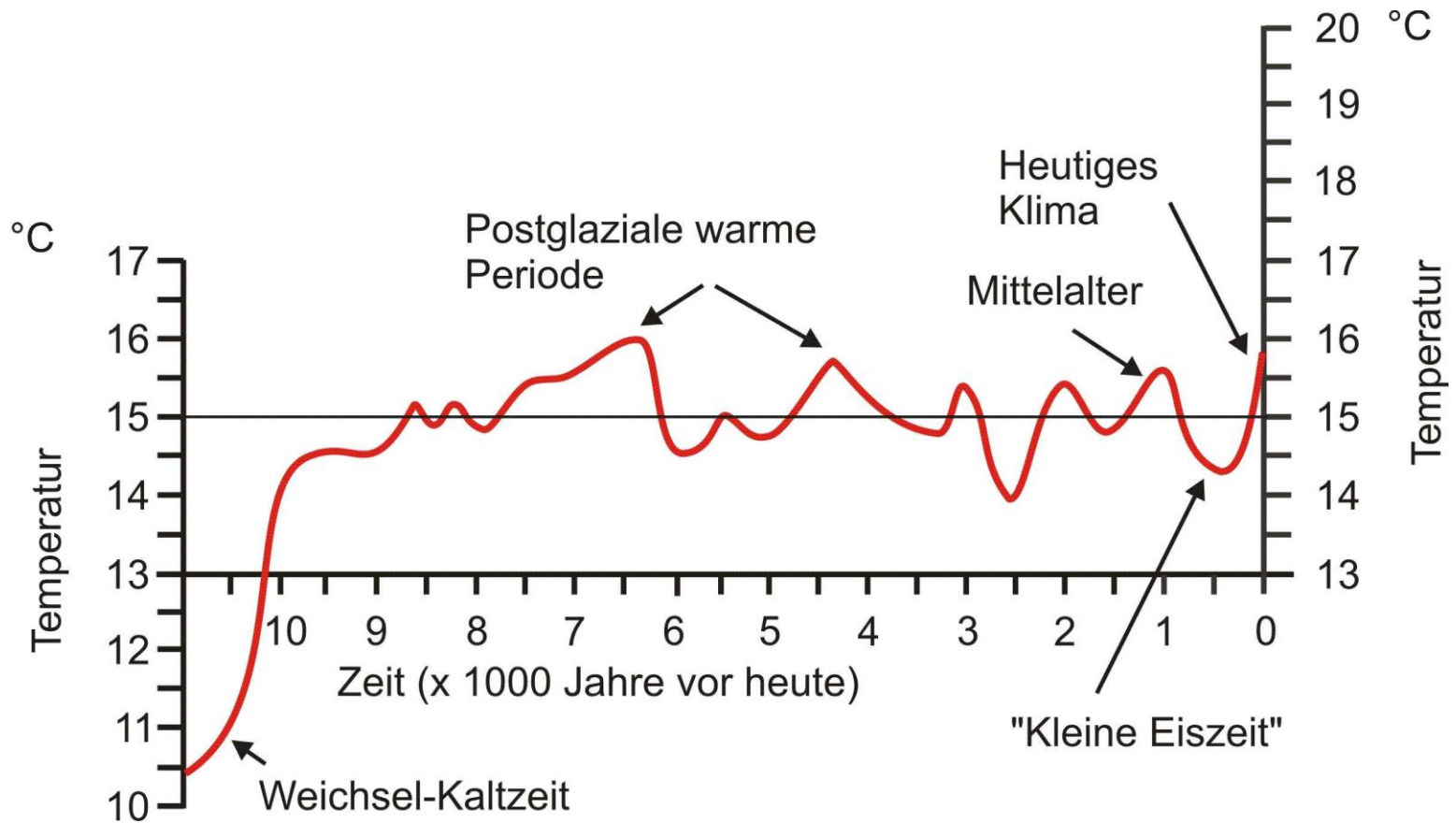
Das Klimasystem



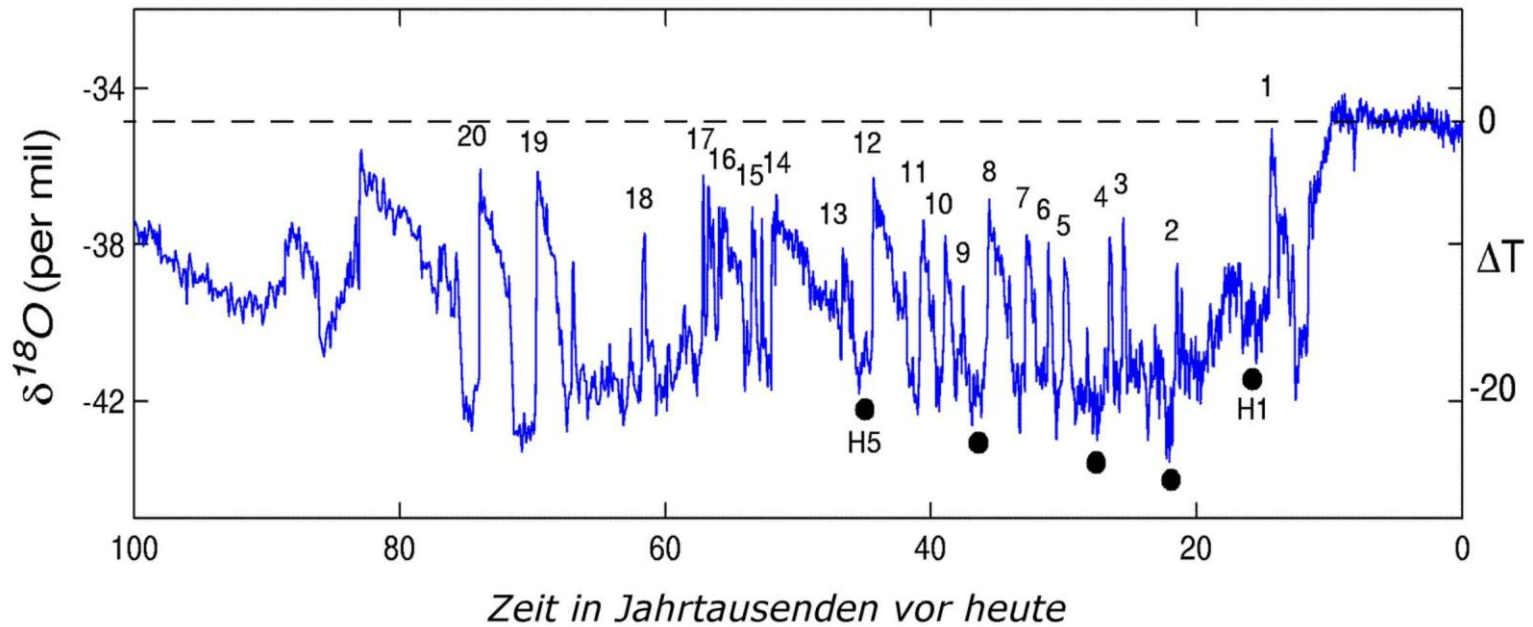
Die Komponenten des Klimasystems und die sie verbindenden Prozesse



Erdbahnparameter, resultierende Insolation und Temperaturkurve in der Erdgeschichte seit – 500 000 Jahren und Prognose für die nächsten 300 000 Jahre (Milankovic-Theorie)



Temperaturverlauf der Erde seit Ende der letzten Eiszeit vor 10 000 Jahren



Zahlen = Warmphasen während der letzten Eiszeit
H1 - H5 = Heinrich-Ereignisse

Temperaturverlauf während der letzten 100 000 Jahre.
Ergebnisse von Eisbohrkern-Analysen aus Grönland

1. Klimafaktoren

- Solarkonstante ($S_K = 1.37 \text{ kW/m}^2$)
- Planetarische Albedo ($A = 0.30 \pm 0.1$)
- Optische Dichte = $f(z, \lambda_{UV,IR})$

2. Strahlungsgleichgewicht

$$(1-A)S_K/4 = \sigma \cdot T_e^4$$

$$T_e = 254 \text{ K} \quad (z \simeq 6 \text{ km})$$

$$\Delta = T_s - T_e = 34 \text{ K} \text{ (Treibhauseffekt)}$$

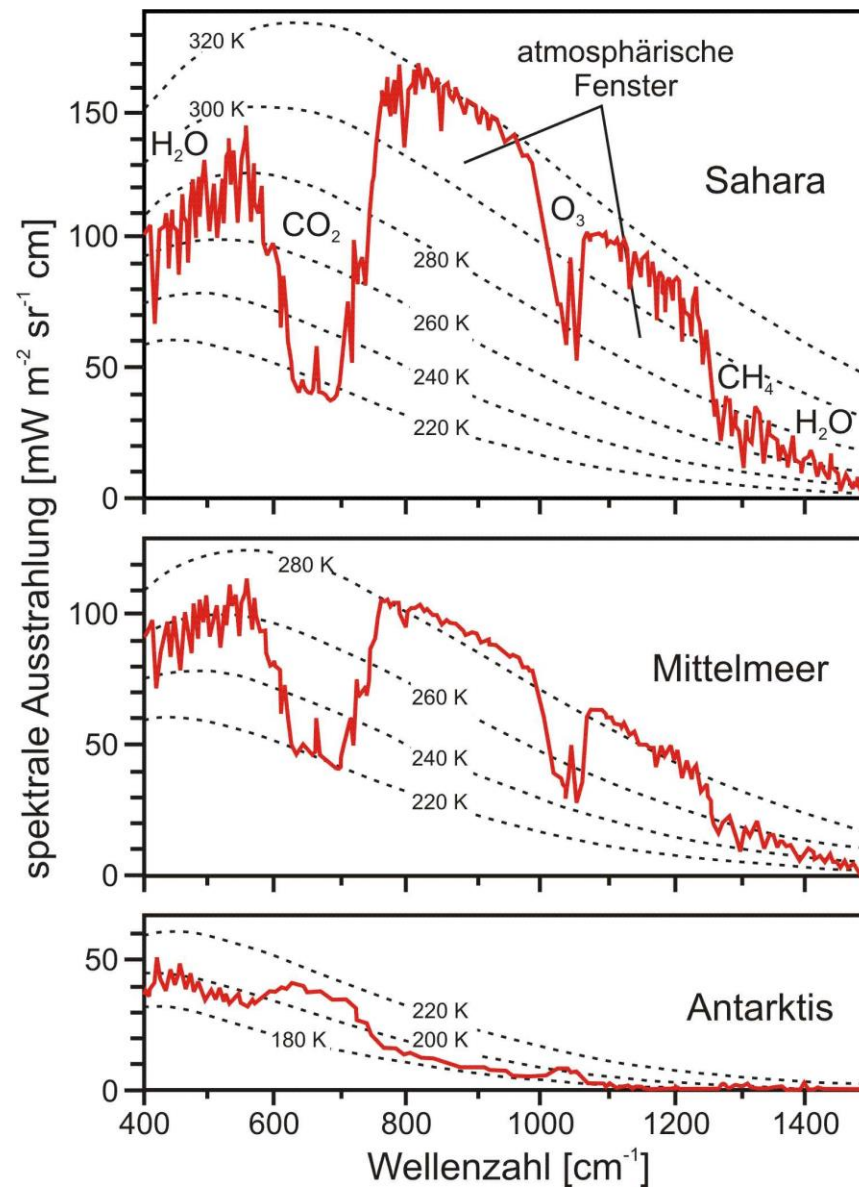
$$\Delta \bar{T}_s = 288 \text{ K} \hat{=} 15^\circ\text{C} \text{ wird erzeugt durch}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 20.6^\circ\text{C} \quad \text{N}_2\text{O} : 1.4^\circ\text{C}$$

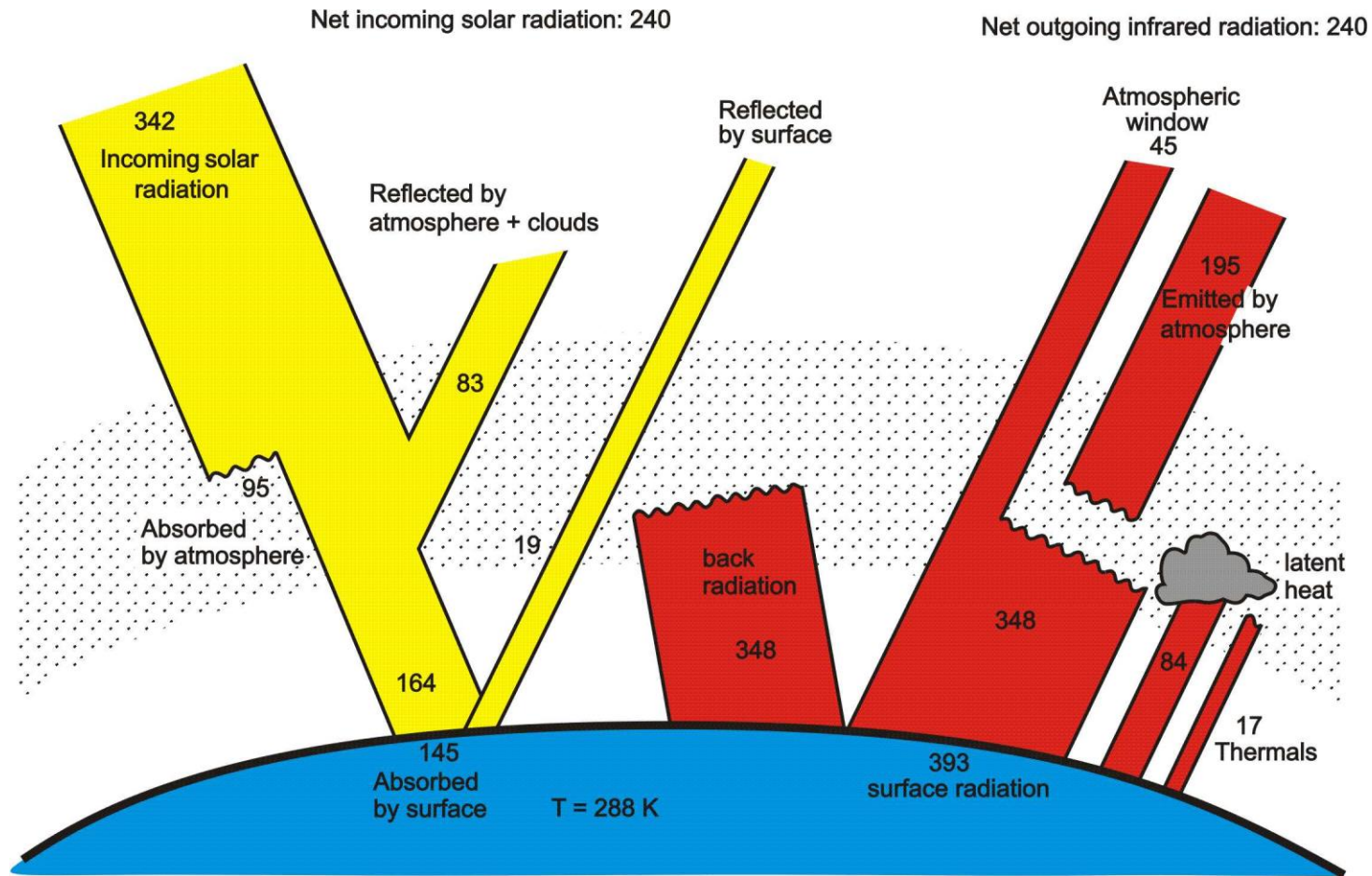
$$\text{CO}_2 : 7.2^\circ\text{C} \quad \text{CH}_4 : 0.8^\circ\text{C}$$

$$\text{O}_3 : 2.4^\circ\text{C} \quad (\text{Kondratyev, Moskalenko 1984})$$

Klimafaktoren, Strahlungsgleichgewicht und Beiträge einzelner Gase
zum natürlichen Treibhauseffekt

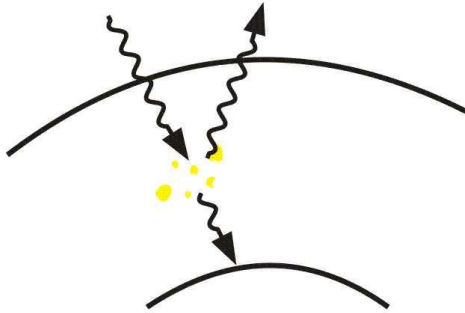


Infrarot-Emission der Erdoberfläche an verschiedenen Orten und charakteristische Absorptionen einiger Spurengase



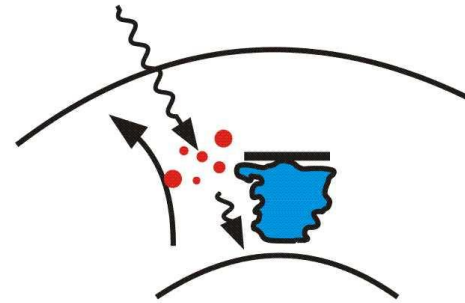
Strahlungsenergiebilanz (in W/m^2) des Erde/Atmosphäre-Systems
im solaren und infraroten Wellenlängenbereich

Scattering aerosol



- Energy scattered back to space
- Atmosphere affected via:
 - surface flux changes

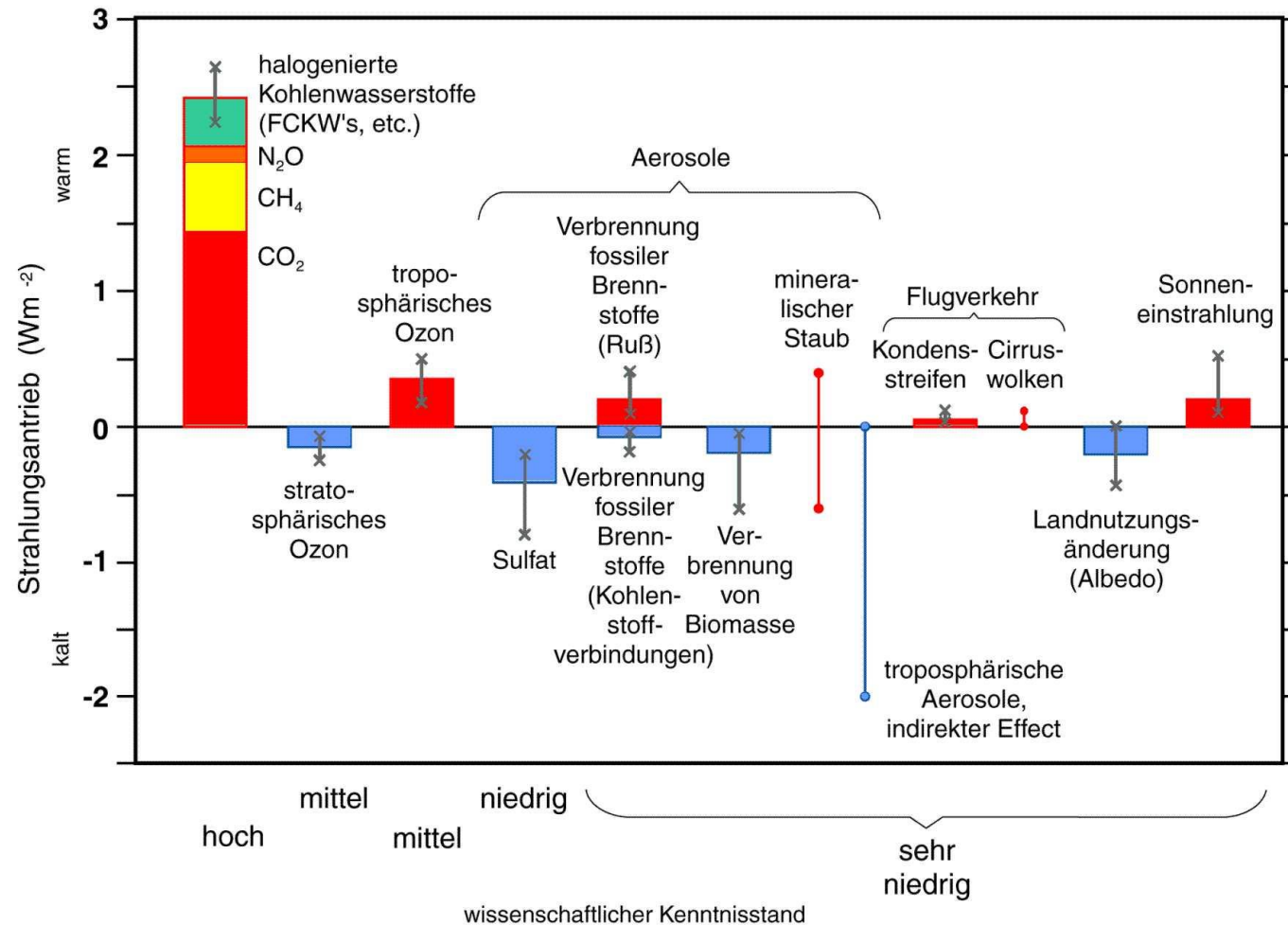
Absorbing aerosol



- Energy input into the atmosphere
 - Atmosphere affected via:
 - surface flux changes
 - atmospheric heating
- ⇒ more stable PBL –
water vapor transport

Die Wirkung von streuenden und absorbierenden Aerosolen
im Klimasystem (nach J. Feichter)

Der Strahlungsantrieb (seit 1750)

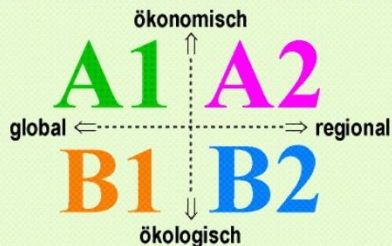


Die Verteilung des anthropogenen Strahlungsantriebs auf die klimawirksamen Spurengase und auf die Aerosole (IPCC 2001)

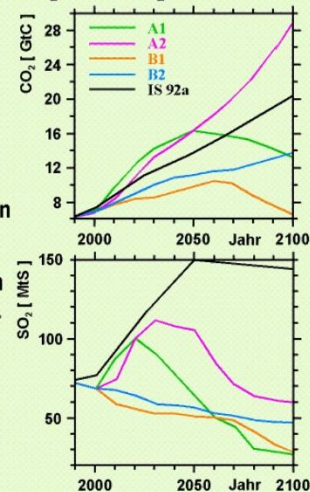
Ein neuer Satz von IPCC Emissions Szenarien (SRES-Szenarien)

- A1** Eine Welt mit schnellem Wirtschaftswachstum und schneller Einführung neuer und effizienterer Technologien.
- A2** Eine sehr heterogene Welt mit einem Schwerpunkt auf traditionelle Werte (family values and local traditions).
- B1** Eine sich vom Materialismus abkehrende Welt und die Einführung sauberer Technologien.
- B2** Eine Welt mit dem Schwerpunkt auf lokale Lösungen für ökonomische und ökologische Nachhaltigkeit.

IS 92a "Wir machen so weiter wie bisher" Szenarium (1992).



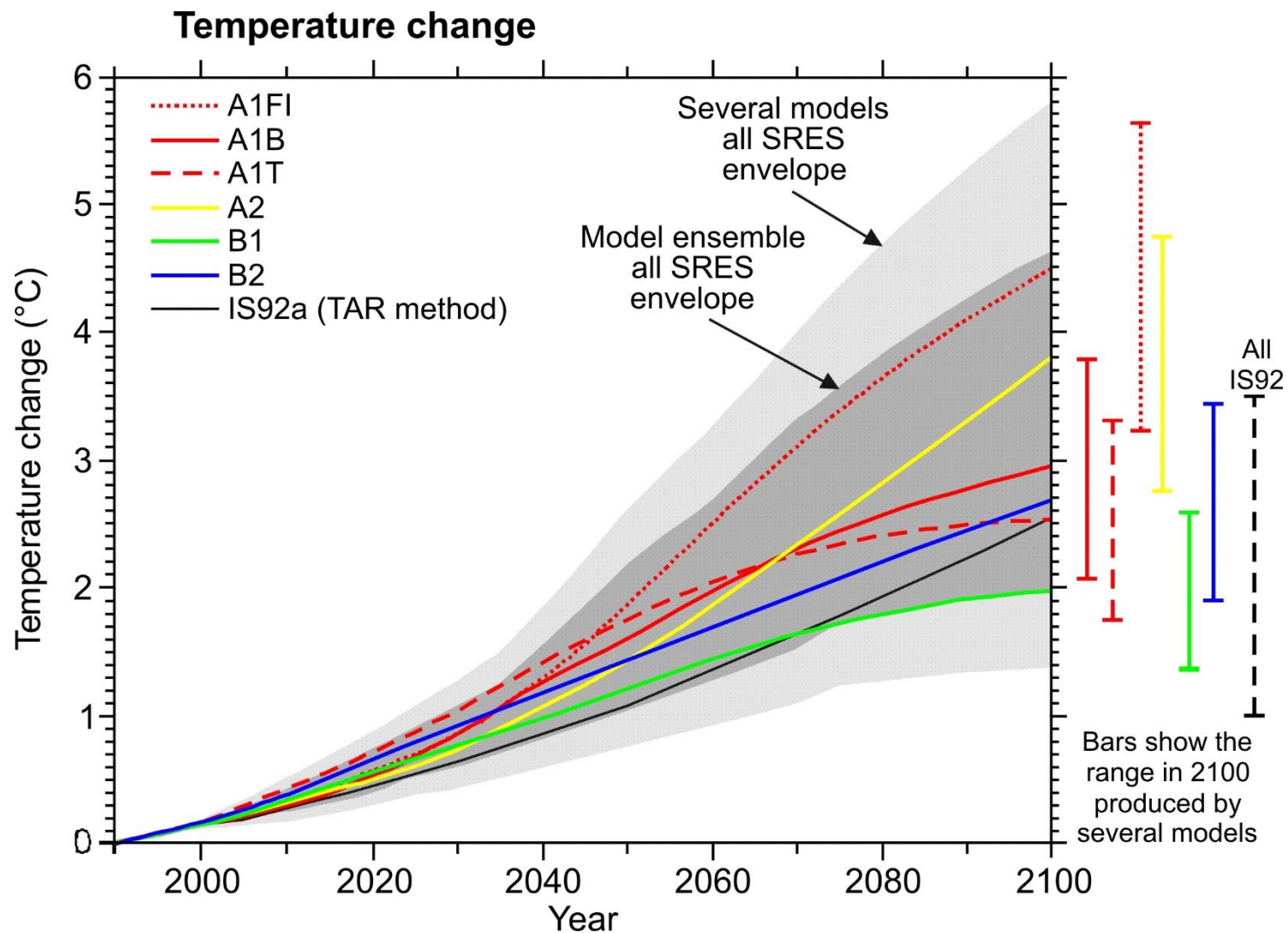
CO₂ und SO₂ Emissionen



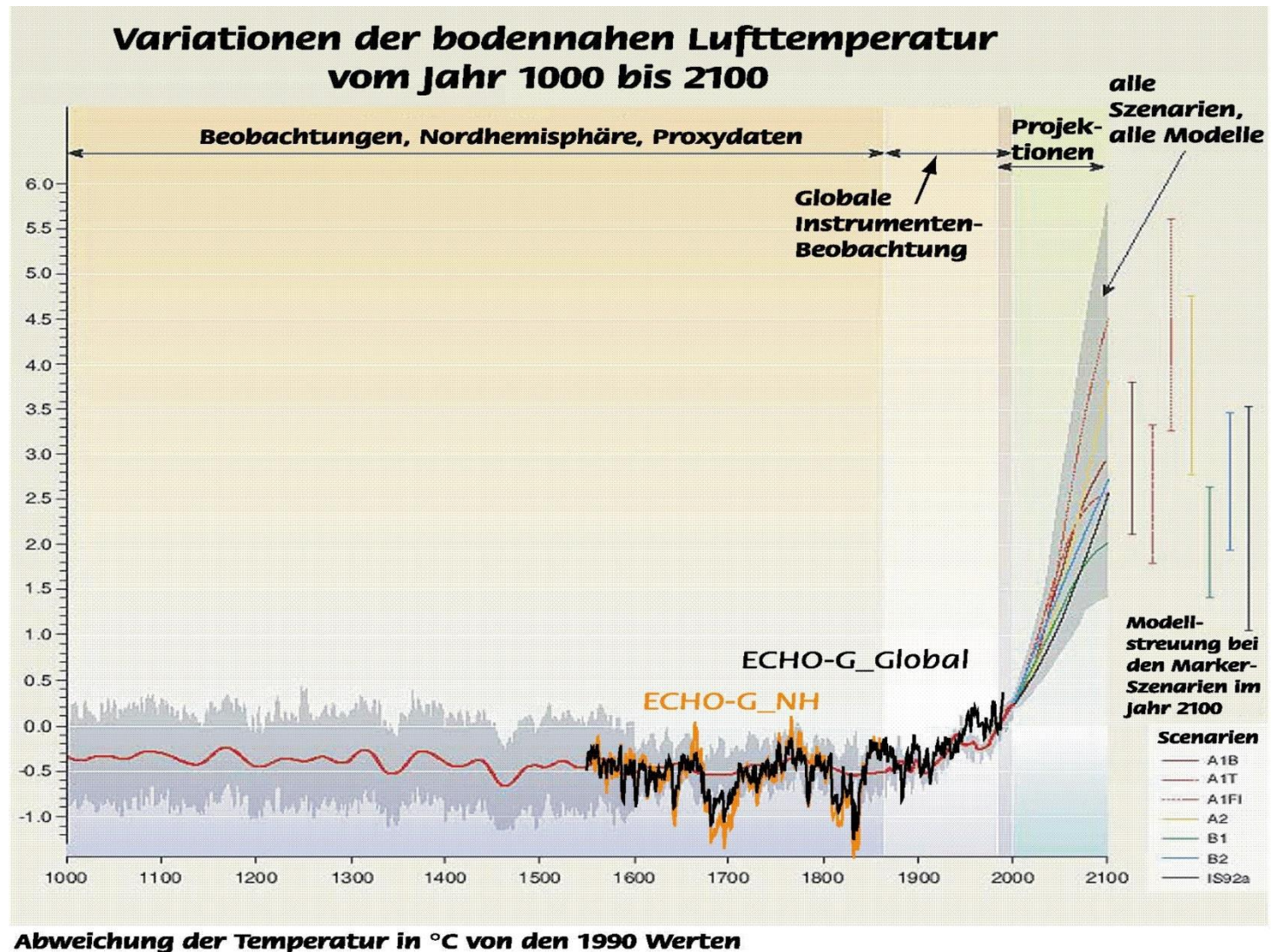
Sozio-ökonomische Szenarien des 21. Jahrhunderts (IPCC 2001)

- A1:**
 - Schnelles ökonom. Wachstum
 - Maximum der globalen Weltbevölkerung erreicht in 2050
 - Schnelle Einführung neuer Technologien
 - Regionale Konvergenz (Abbau regionaler Unterschiede)
 - FI: Fossil-intensiv
 - T: Nicht-fossil
 - B: Bilanz zwischen fossil/nicht fossil
- A2:**
 - Langsames ökonomisches Wachstum
 - Kontinuierlich wachsende Bevölkerung
 - Erhalt lokaler/regionaler Identität
- B1:**
 - Wie A1, aber schneller Wechsel der ökonomischen Struktur in Service- und Informations-Ökonomie
 - Reduktion der Materialintensität
 - Globale Nachhaltigkeit (ökonomisch, ökologisch und sozial)
- B2:**
 - Wie B1, nur zeitliche und räumliche Umsetzung wie A2

Die globalen sozio-ökonomischen Szenarien des Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC) für das 21. Jahrhundert. Anhand dieser Szenarien werden u.a. die zukünftigen Emissionen von CO₂ abgeschätzt

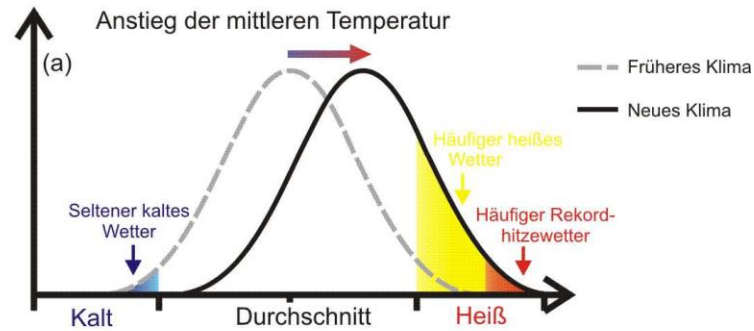


Temperaturszenarien aus Klimamodellrechnungen für das 21. Jahrhundert und für die verschiedenen sozio-ökonomischen Szenarien

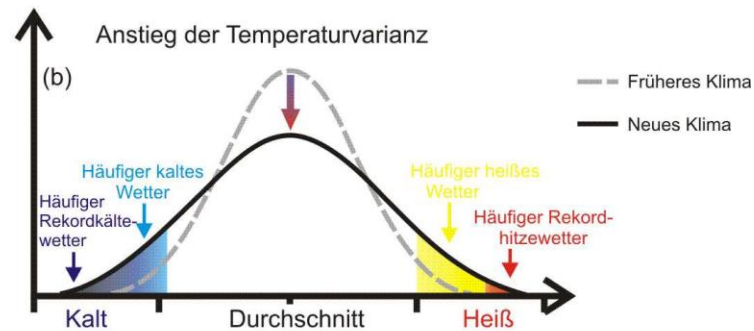


Wahrscheinliche Temperaturentwicklung im 21. Jahrhundert im Vergleich zur Klimageschichte der letzten 1000 Jahre

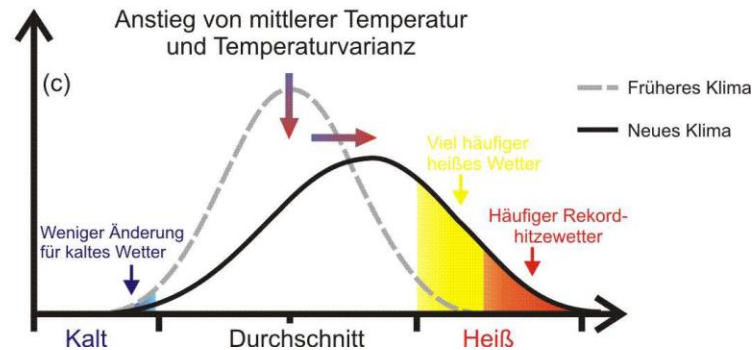
Eintrittswahrscheinlichkeit



Eintrittswahrscheinlichkeit

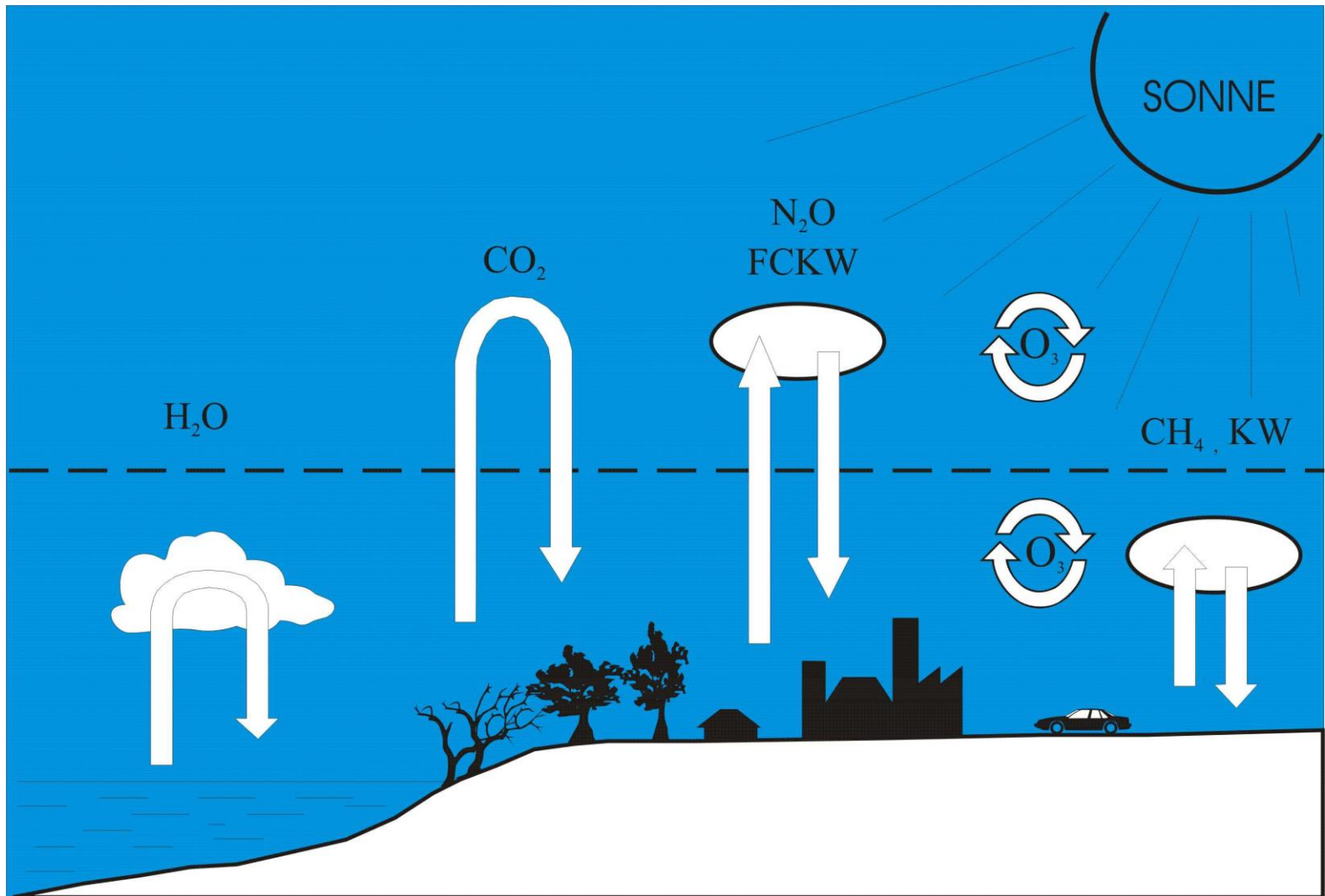


Eintrittswahrscheinlichkeit

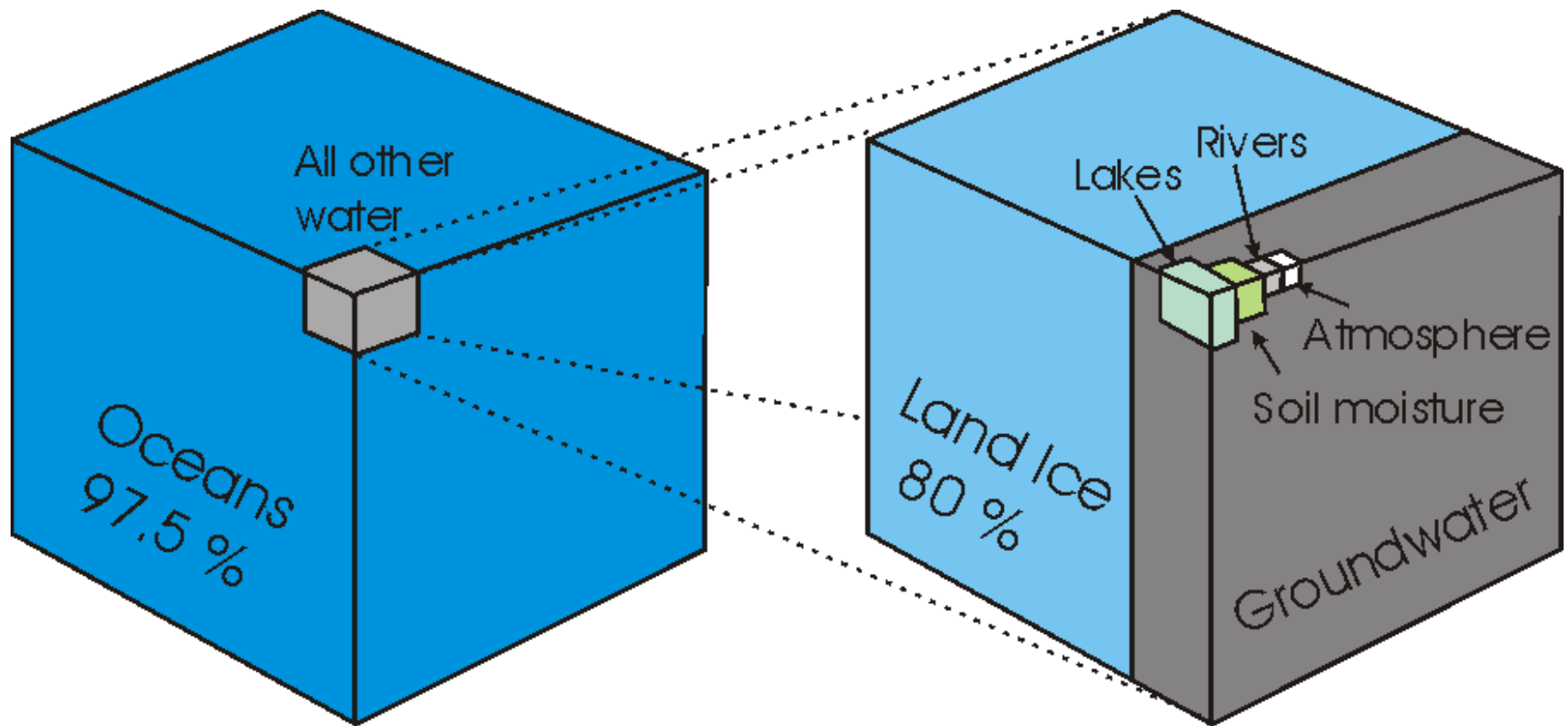


Vergleich der Effekte von Temperaturanstieg und Temperaturvarianz auf die Häufigkeitsverteilung von Extremtemperaturen

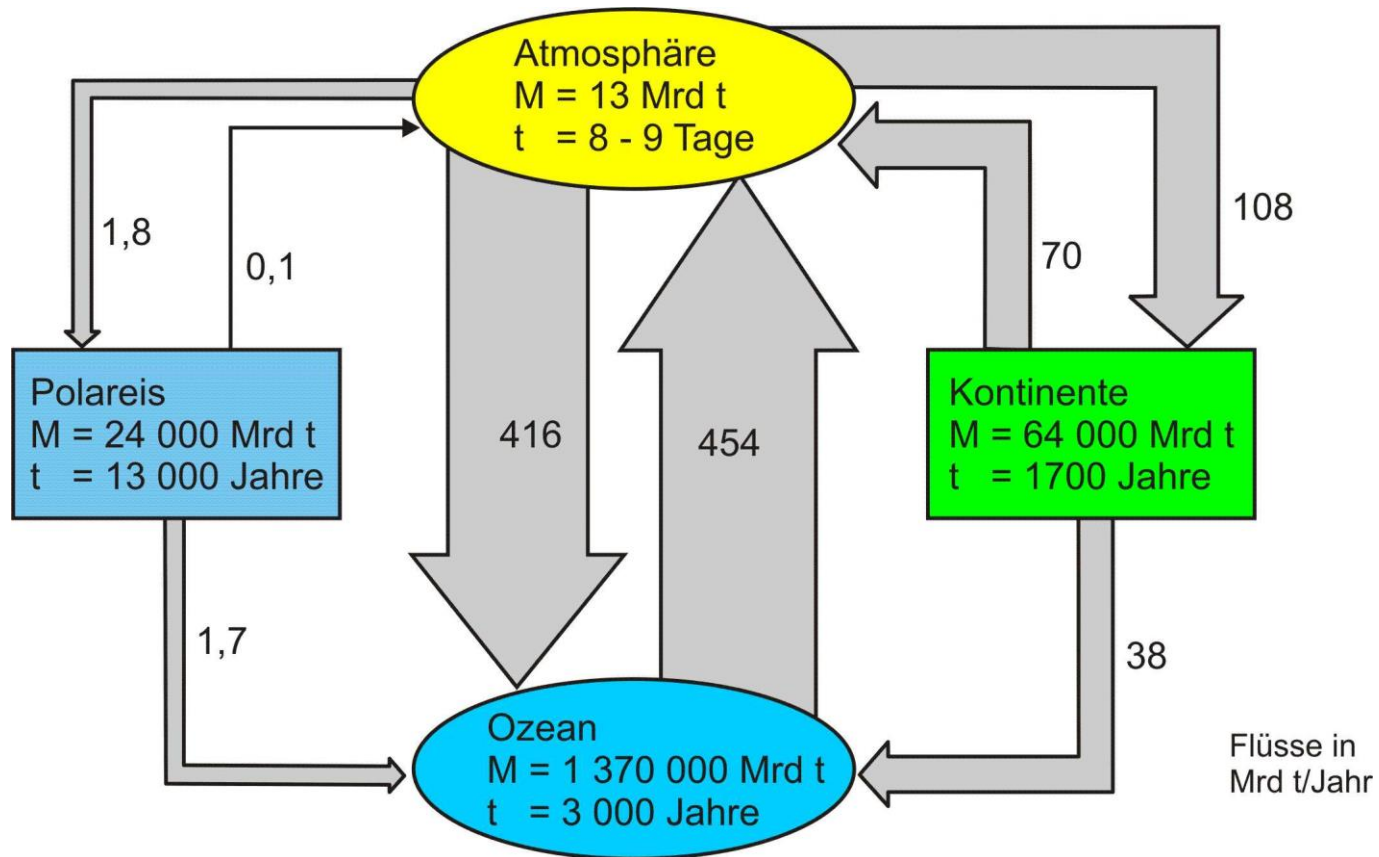
16. Kreisläufe von Spurengasen



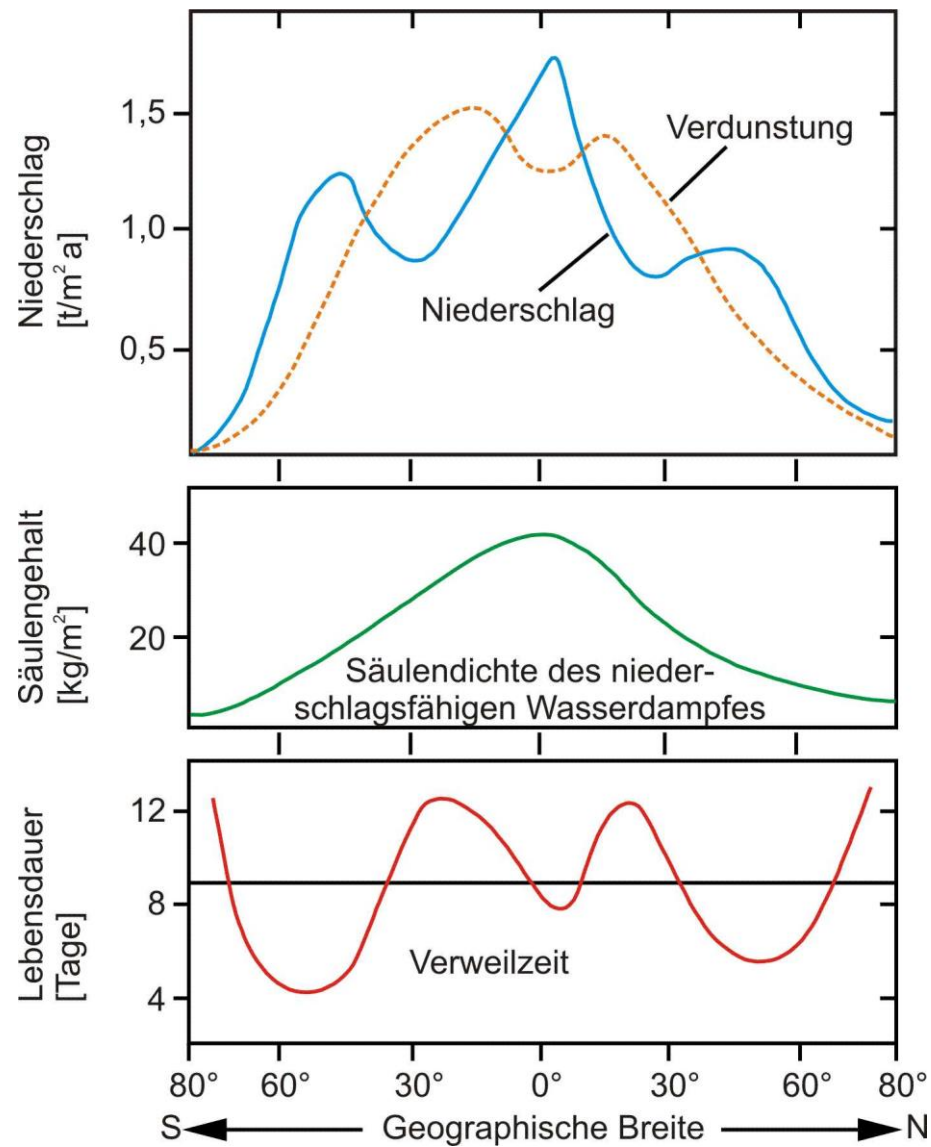
Spurengaskreisläufe in der Atmosphäre



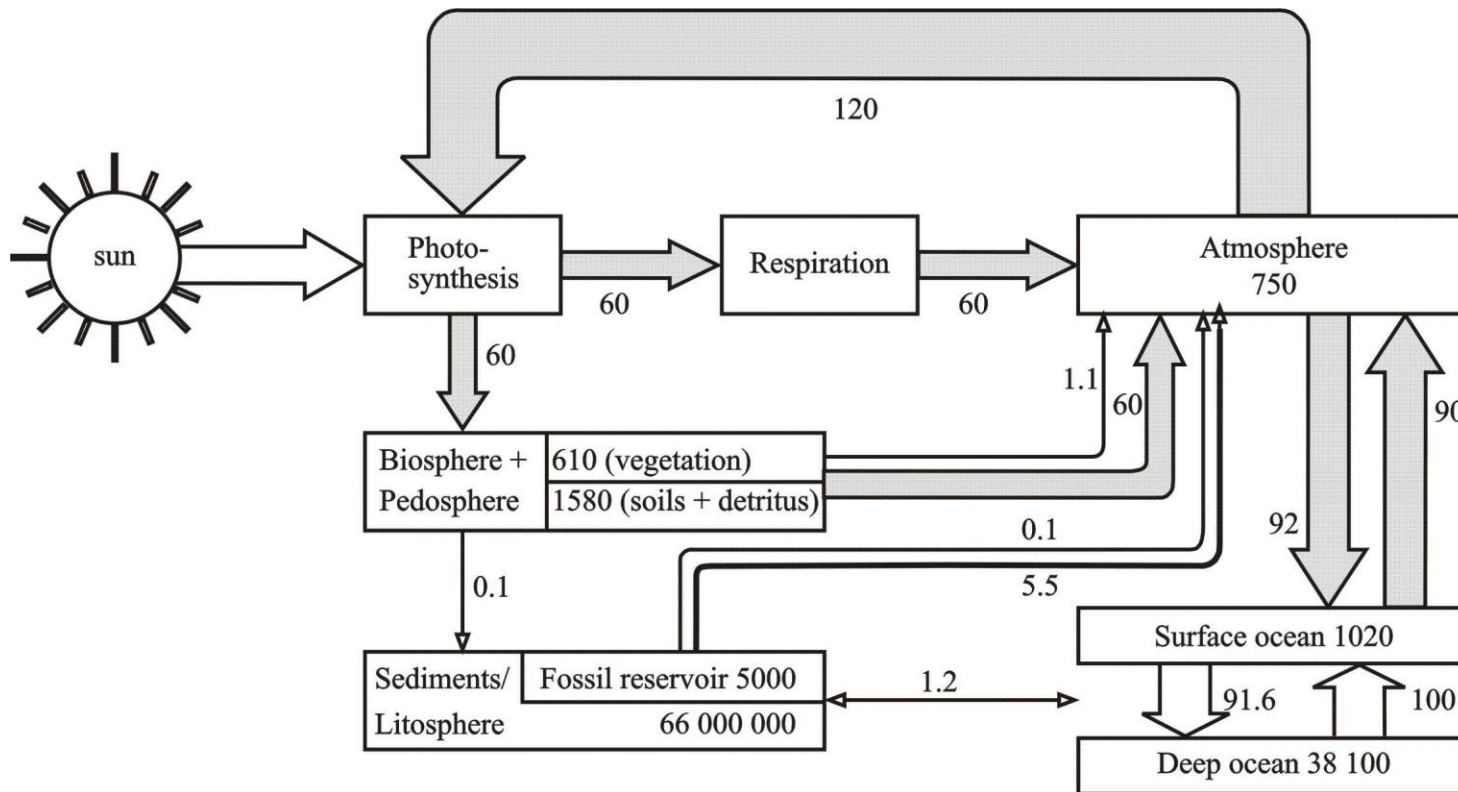
Verteilung des Wassers auf der Erde auf die verschiedenen
Kompartimente und Phasen



Schematische Darstellung des Wasserkreislaufes
zwischen den verschiedenen Kompartimenten



Globale Verteilung des Wassers in der Atmosphäre



Der globale Kohlenstoffzyklus. Reservoir in Gt C, Flüsse in Gt C / Jahr

(N.B.: Die entsprechenden Größen in Einheiten von Gt CO₂ werden daraus durch Multiplikation mit dem Faktor $44/12 = 3.66$ erhalten)

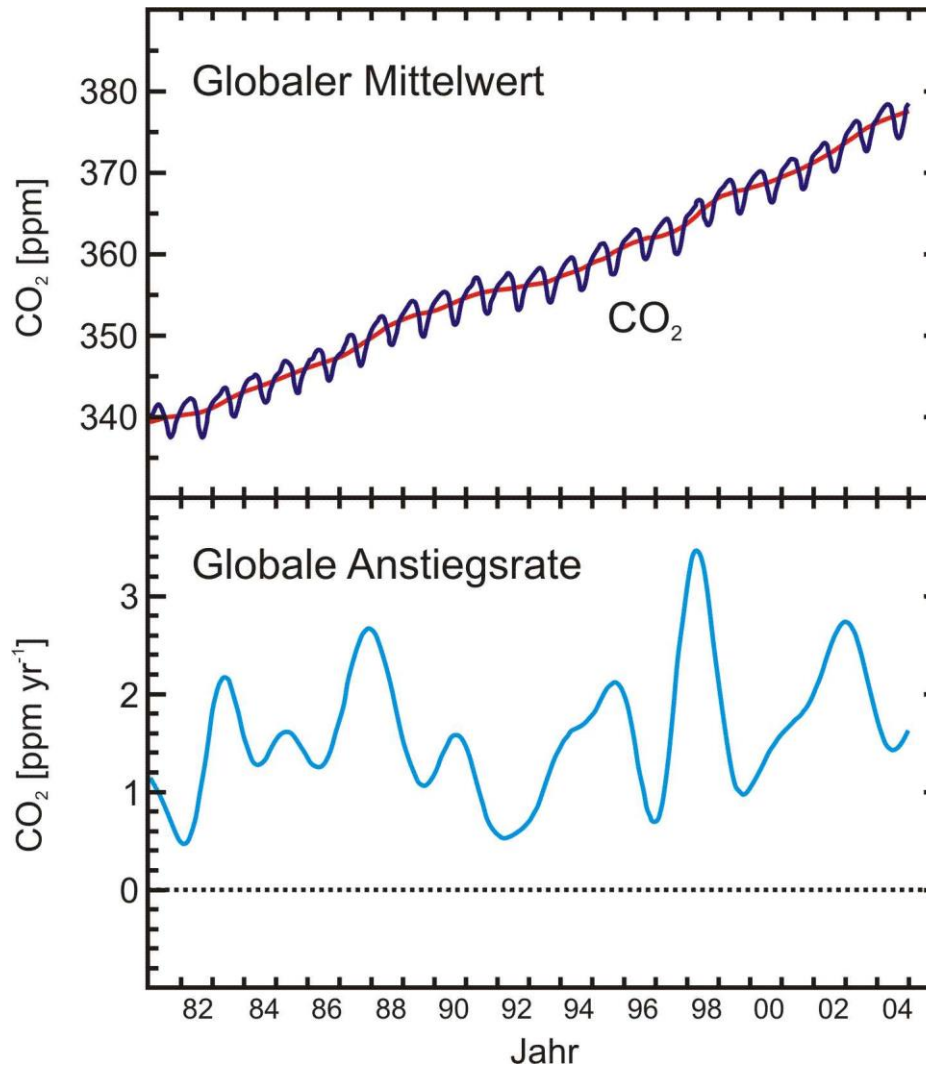
Average annual global budget of CO₂ in Gt (Carbon)/yr (IPCC, 1995)

	CO ₂ (GtC/yr)
Sources	
Fossil fuel combustion and cement production	5.5 ± 0.5
Deforestation and land use changes	1.6 ± 1.0
Total known anthropogenic sources	7.1 ± 1.1
Partitioning among reservoirs	
Oceanic uptake	2.0 ± 0.8 ³⁾
Storage in the atmosphere	3.2 ± 0.2
Uptake by forest regrowth in NH ¹⁾	0.5 ± 0.5
Additional terrestrial sinks ²⁾	1.4 ± 1.5

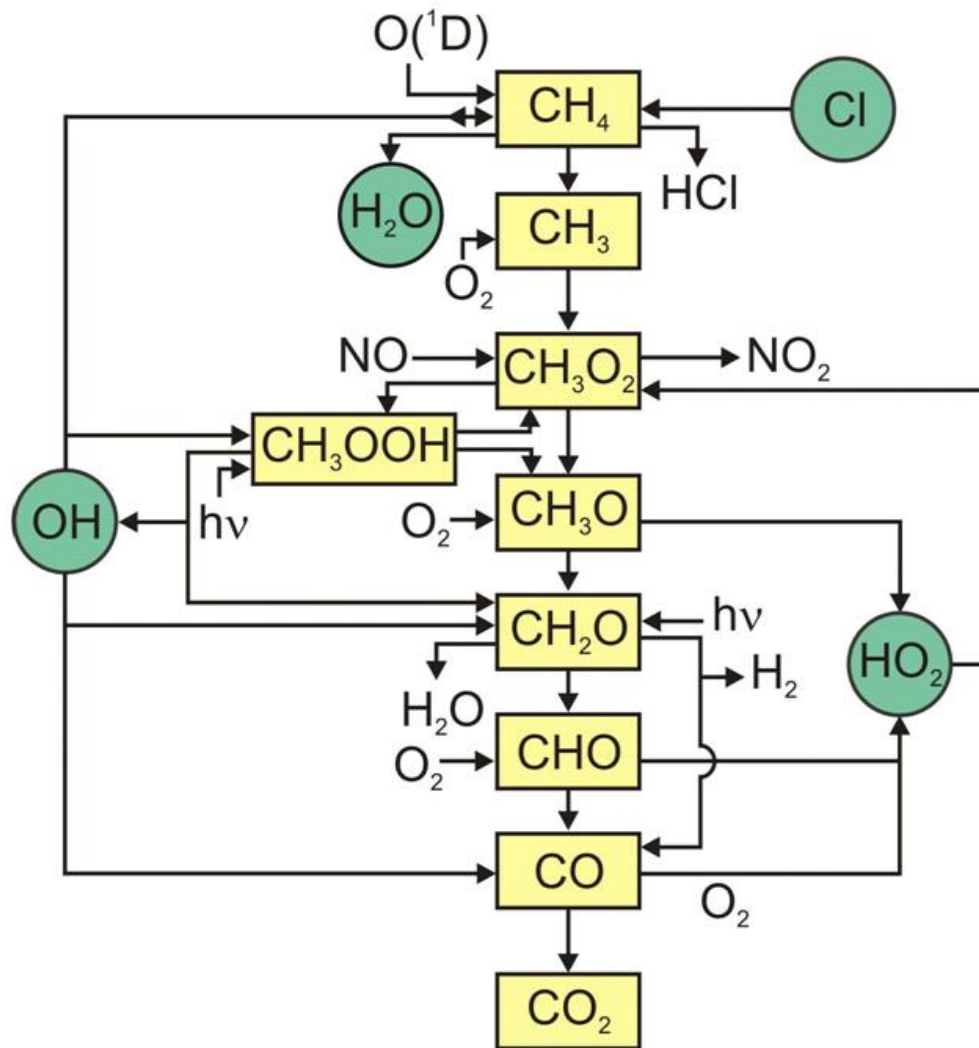
¹⁾ Northern Hemisphere, ²⁾ CO₂ fertilization, nitrogen fertilization, climate effects (flux deduced as the net imbalance between total known sources and sinks)

³⁾ Variable: 2 - 9 GtC/yr during 1990 - 1999

Gemittelttes Jahresbudget von CO₂ in Gt C (IPCC, 1995)



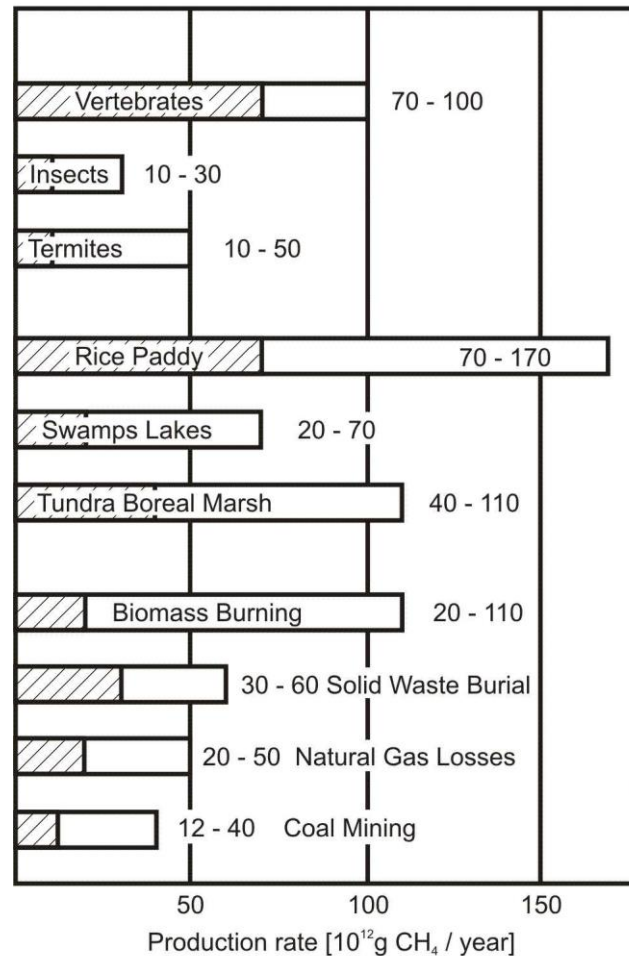
Verlauf der global gemittelten atmosphärischen CO₂-Konzentration seit 1981 (oben) und globale Wachstumsrate des CO₂ (<http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg>)



Schema der atmosphärischen Methanoxidation.

Die möglichen Reaktanden der einleitenden Oxidation sind OH , Cl und $\text{O}(^1\text{D})$. Von diesen sind in der unteren Atmosphäre aber nur die OH -Radikale von Bedeutung

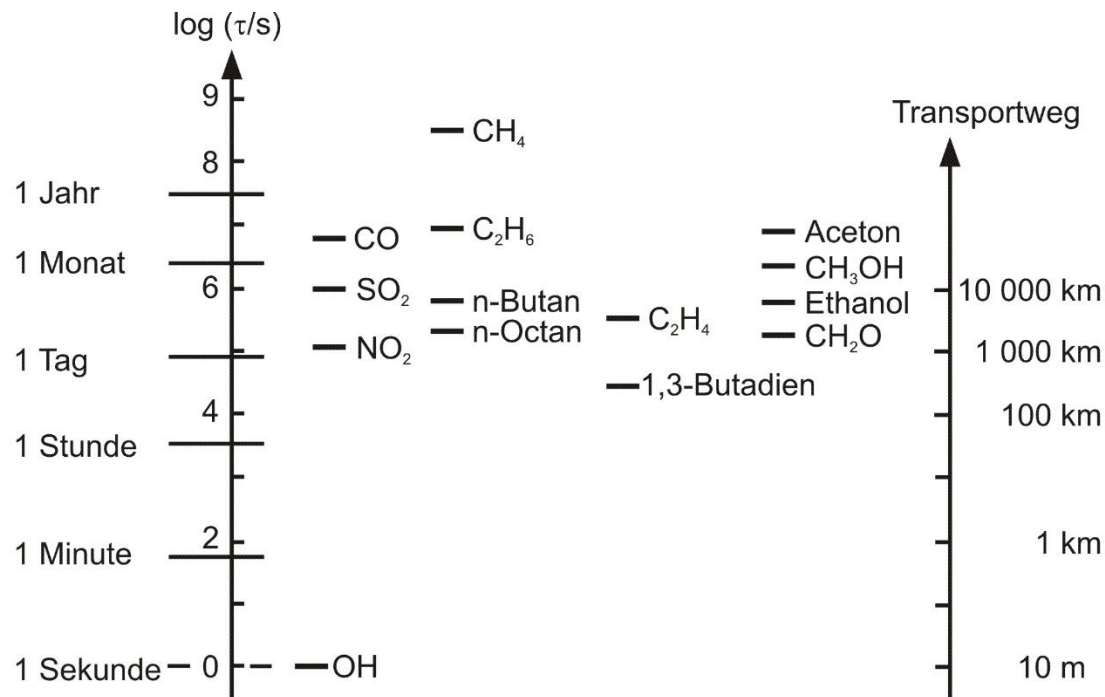
Major Sources of Methane



$\Sigma = 500$ (300 - 720) Mt/a

Ehhalt 1985 - 1987

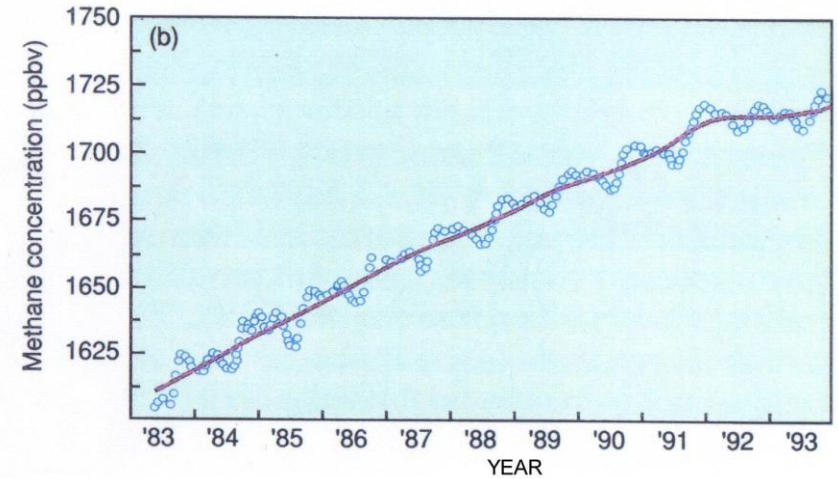
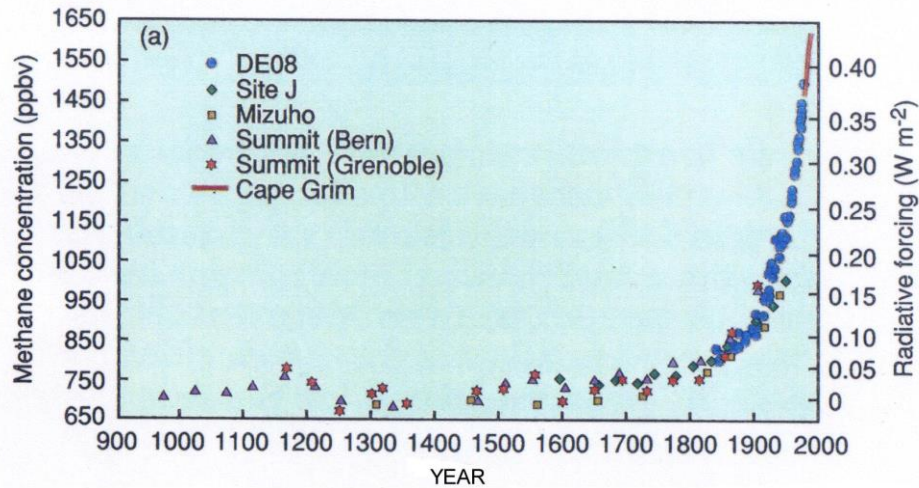
Quellstärken des Methans aus verschiedenen Quellen. Man beachte die relativ hohe Unsicherheit (Fehlerbreiten) in der Abschätzung der einzelnen Quellen



Lebensdauern von gasförmigen Chemikalien bezüglich OH-Reaktion

$$\tau_i = (k_i [\overline{\text{OH}}])^{-1}$$

Lebensdauern von gasförmigen Chemikalien bezüglich OH-Reaktion



Entwicklung der Methankonzentrationen seit dem Jahre 1000
(links, Eisbohrkerne) und seit 1983 (rechts, atmosphärische Messungen)