

Detlev Möller

Luft

Chemie · Physik · Biologie
Reinhaltung · Recht



Walter de Gruyter
Berlin New York 2003

Inhalt

E	Einführung	1
1	Herkunft von Luftspurenstoffen	9
1.0	Historische Untersuchungen zur Luft	9
1.1	Evolution und Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre	12
1.1.1	Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre; Konzentrationsmaße	12
1.1.2	Entstehung und Veränderung der Atmosphäre	16
1.1.3	Entstehung des Lebens, Biosphäre-Atmosphäre-Kopplung	19
1.1.4	Vergangenes Klima (Paleoklima)	23
1.2	Natürliche Quellen von Luftbestandteilen	28
1.2.1	Biogene Quellen	31
1.2.1.1	Kreisläufe: Pflanzen, Tiere, Boden, Ozean	31
1.2.1.2	Stickstoffverbindungen	36
1.2.1.3	Schwefelverbindungen	40
1.2.1.4	Kohlenmonoxid (CO)	44
1.2.1.5	Methan (CH ₄)	45
1.2.1.6	Andere organische Verbindungen (NMVOC)	46
1.2.2	Geogene Quellen	50
1.2.2.1	Bodenstaub	51
1.2.2.2	Seesalz	54
1.2.2.3	Vulkanismus	56
1.2.2.4	Biomasseverbrennung	60
1.2.2.5	Gewitter	63
1.2.3	Sekundäre Quellen	63
1.2.4	Zusammenfassung globaler Emissionen	64
1.3	Belastete Luft	67
1.3.1	Historische Aspekte	70
1.3.2	Übersicht der anthropogenen Quellen von Luftbestandteilen	78
1.3.2.1	Chemische Prozesse (Industrie, Verkehr, Kommunalbereich)	79
1.3.2.2	Biologische Prozesse (Landwirtschaft, Deponie, Kommunalbereich)	87
1.3.3	Trends	89
1.3.4	Zusammenfassung globaler Emissionen	102
1.3.5	Zukünftiges Klima	105
2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Luft	109
2.0	Einführung	109
2.1	Phänomenologie der Luft	112
2.1.1	Der Aufbau der Atmosphäre	112
2.1.1.1	Skalierung	112
2.1.1.2	Der vertikale Aufbau der Atmosphäre	115

XVIII Inhalt

2.1.2	Die meteorologischen Elemente	119
2.1.2.1	Der Atmosphärendruck	120
2.1.2.2	Die Lufttemperatur	122
2.1.2.3	Die Luftfeuchtigkeit	123
2.1.2.4	Die Windgeschwindigkeit	124
2.1.2.5	Die Strahlung	125
2.1.3	Wolken, Nebel und Niederschlag	131
2.1.3.1	Wolken	133
2.1.3.2	Nebel	134
2.1.3.3	Niederschlag	136
2.1.3.4	Tropfencharakteristik (Anzahl, Volumen, Oberfläche)	137
2.1.4	Luftmassen	140
2.2	Optik der Atmosphäre (Strahlung)	141
2.2.1	Strahlungsgesetze	142
2.2.1.1	Wärmestrahlung und thermisches Gleichgewicht	142
2.2.1.2	Das <i>Plancksche</i> Strahlungsgesetz	142
2.2.1.3	Das <i>Stefan-Boltzmann-Gesetz</i>	144
2.2.2	Grundlagen der Strahlungsabsorption	146
2.2.3	Solare und terrestrische Strahlung; Strahlungsbilanz	148
2.2.4	Zur Energiebilanz der Erde – Energiequellen für die Menschheit	152
2.3	Mechanik der Atmosphäre	153
2.3.1	Die wirksamen atmosphärischen Kräfte	155
2.3.2	Strömungen	157
2.3.2.1	Beschreibung von Strömung	157
2.3.2.2	Die laminare und turbulente Strömung	158
2.3.3	Kinetische Gastheorie	161
2.3.3.1	Einführung und Grundgleichung	161
2.3.3.2	Die mittlere freie Weglänge	163
2.3.3.3	Die <i>Brown'sche</i> Molekularbewegung	164
2.3.4	Diffusion	165
2.3.5	Aerosolmechanik (Partikeldynamik)	168
2.4	Thermodynamik der Atmosphäre	171
2.4.1	Eigenschaften der Gase (ideale Gase)	172
2.4.2	Zustandsänderungen und erster Hauptsatz der Thermodynamik	174
2.4.3	Thermochemie	176
2.4.4	Entropie und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	178
2.4.5	Das chemische Potenzial	181
2.4.6	Eigenschaften von Flüssigkeiten (Tropfen)	182
2.4.6.1	Dampfdruck (<i>Kelvin-Gleichung</i>)	184
2.4.6.2	Oberflächenspannung	187
2.4.6.3	Lösungen	189
2.4.7	Gleichgewichte	196
2.4.7.1	Gleichgewichtskonstante	196
2.4.7.2	Phasengleichgewichte (<i>Henry-Gleichgewicht</i>)	198
2.4.7.3	Protolysegleichgewichte	200
2.5	Reaktionskinetik	203
2.5.1	Kinetische Grundgleichungen	204
2.5.2	Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	207
2.5.3	Radikale	210

2.5.4	Photochemie	212
2.5.4.1	Elektronische Struktur von Atomen und Molekülen	212
2.5.4.2	Angeregte Zustände von Atomen und Molekülen sowie Übergänge	216
2.5.4.3	Kinetik der Photolyse	219
2.5.5	Katalytische Reaktionen	224
2.5.6	Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 1)	225
2.6	Aggregatzustände und Phasenübergänge	227
2.6.1	Eigenschaften fester Partikel (atmosphärisches Aerosol)	227
2.6.1.1	Größenverteilungen	229
2.6.1.2	Partikelbildung (homogene Nukleation; <i>gas-to-particle</i> Umwandlung)	233
2.6.1.3	Hygroskopizität (Bildung von Wolkenkondensationskernen)	235
2.6.1.4	Tropfenbildung (heterogene Nukleation)	237
2.6.2	Eigenschaften von Oberflächen	238
2.6.2.1	Adsorption	238
2.6.2.2	Oberflächenaktive Substanzen	240
2.6.3	Multiphasenprozesse	242
2.6.3.1	Stoffübergang zwischen Gasphase und Teilchenoberfläche	242
2.6.3.2	Kinetik eines Oberflächenprozesses	246
2.6.3.3	Stoffübergang Gas-Tropfen mit Flüssigphasenreaktion	248
3	Deposition von Luftspurenstoffen	255
3.0	Einführung	255
3.1	Trockene Deposition	258
3.1.1	Mechanismus der trockenen Deposition	258
3.1.2	Widerstandsmodell der trockenen Deposition	261
3.2	Nasse Deposition	266
3.3	Deposition durch Impaktion	269
3.4	Daten zur trockenen und nassen Deposition	271
3.5	Verweilzeit atmosphärischer Spurenstoffe (Teil 2)	276
4	Troposphärenchemie	281
4.0	Einführung	281
4.1	Gasphasenchemie	286
4.1.1	Oxidantienchemie bei Abwesenheit von Spurenstoffen	288
4.1.2	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO _x , aber Abwesenheit von CO und VOC	292
4.1.3	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von CO und VOC, aber Abwesenheit von NO _x	294
4.1.4	Oxidantienchemie bei Anwesenheit von NO _x , CO und VOC	296
4.1.5	Weitere photochemisch wichtige Reaktionen	298
4.1.6	NO _x -NO _y -Chemie	300
4.1.7	Chemie organischer Verbindungen	306

XX	Inhalt	
4.1.7.1	Alkane, Aldehyde, Alkohole und Carbonsäuren	307
4.1.7.2	Alkene, Isopren und Terpene	309
4.1.7.3	Aromatische Verbindungen	314
4.1.7.4	Oxidationspotenzial	315
4.1.8	S-Chemie	316
4.1.8.1	Schwefeldioxid	317
4.1.8.2	Reduzierte Schwefelverbindungen	318
4.2	Azidität	324
4.2.1	Theorie der Säuren und Basen	325
4.2.2	Das Konzept der Azidität in der Flüssigphase	329
4.2.3	Zur Rolle von Kohlendioxid und Karbonat	332
4.2.4	Aziditätspotenzial	334
4.3	Flüssigphasenchemie	336
4.3.1	Rolle von Übergangsmetallionen	337
4.3.2	Oxidantienchemie	339
4.3.3	Flüssigphasenchemie von S(IV)	345
4.3.3.1	S(IV)-Oxidation durch H ₂ O ₂ und organische Peroxide (ROOH)	348
4.3.3.2	S(IV)-Oxidation durch O ₃	350
4.3.3.3	S(IV)-Oxidation durch Radikale (OH, NO ₃) und TMI	352
4.3.4	Flüssigphasenchemie von N-Verbindungen	355
4.3.5	Organische Verbindungen	356
4.4	Chemie in Wolken, Nebel und Niederschlag (Multiphasenchemie)	357
4.4.1	Multiphasenchemie von Ozon	360
4.4.2	Multiphasenchemie von Wasserstoffperoxid	366
4.4.3	Multiphasenchemie von Schwefeldioxid	372
4.4.4	Multiphasenchemie von Halogenverbindungen	377
4.4.4.1	Chlorid (Seesalz)	378
4.4.4.2	Sonstige Halogenverbindungen	383
4.4.5	Chemische Zusammensetzung von Niederschlägen	388
4.4.5.1	Trends der Azidität	390
4.4.5.2	Niederschlagschemie am Beispiel der Station Seehausen	393
4.4.5.3	Chemische Zusammensetzung von Niederschlag in verschiedenen Regionen der Erde	400
4.4.6	Chemische Zusammensetzung von Wolken	405
4.4.6.1	Brocken-Wolkenchemie	407
4.4.6.2	Chemische Zusammensetzung von Wolken in verschiedenen Regionen der Erde	415
4.4.6.3	Wolkenchemische Untersuchungen in Europa	416
4.4.7	Chemische Zusammensetzung von Nebel	417
5	Stratosphärenchemie	421
5.0	Einführung	421
5.1	O _x -Chemie	423
5.2	C—H—O-Chemie	426
5.3	N—O-Chemie	429
5.4	Chemie der Halogenverbindungen	430

5.5	S-Chemie	432
5.6	Multiphasenchemie („Ozonloch)	433
5.7	Trends der stratosphärischen Ozonkonzentration	437
6	Messung von Luftspurenstoffen	443
6.1	Allgemeine Prinzipien	444
6.2	Planung von Immissionsmessungen	446
6.2.1	Analyse des Vorwissens	446
6.2.2	Was soll gemessen werden?	447
6.2.3	Auswahl von Messstandorten	450
6.2.3.1	Auswahl von Hintergrundmessstandorten	450
6.2.3.2	Auswahl von Messstandorten in urbanen Ballungsgebieten aus der Sicht der Lufthygiene	453
6.2.3.3	Auswahl von Messstellen im Rahmen der ökosystembezogenen Wirkungsforschung	454
6.2.4	Messzeitraum und zeitliche Auflösung	455
6.2.5	Auswahl der Messtechnik	457
6.3	Verfahrenskenngrößen	458
6.4	Qualitätssicherung	460
6.4.1	Definition und Grundlagen	461
6.4.2	Durchführung der Qualitätssicherung	462
6.4.2.1	Laborinterne Maßnahmen zur Qualitätssicherung	462
6.4.2.2	Externe Maßnahmen zur Qualitätssicherung	465
6.4.2.3	Bekanntgabe nach §26 Bundesimmissionsschutzgesetz	465
6.4.2.4	Akkreditierung nach DIN EN 45001	466
6.4.2.5	Ringversuche	467
6.4.3	Qualitätssicherung in der Atmosphärenforschung	467
6.5	Auswertung von Messwerten	469
6.6	Prinzipien der Luftanalytik	473
6.6.1	Probenahme von Luftspurenstoffen	475
6.6.1.1	Passive Probenahmeverfahren	475
6.6.1.2	Verfahren mit aktiver Probenahme	476
6.6.1.3	Probenahme gasförmiger Spurenstoffe	478
6.6.1.4	Probenahme von Partikeln	481
6.6.1.5	Probenahme mit Gasdiffusionsabscheidern (Denudern)	484
6.6.1.6	Probenahme von Niederschlägen und Wolken	489
6.6.2	Messmethoden	491
6.6.2.1	Methoden zur kontinuierlichen Messung von Gasen	491
6.6.2.2	Chromatographische Verfahren	492
6.6.2.3	Bestimmung von Metallen und Halbmetallen in Partikeln	494
6.6.3	Fernmessverfahren	495

XXII Inhalt

7	Luftspurenstoffe und Luftreinigung	499
7.0	Einleitung: Problemstellung	499
7.1	Wirkungsprinzipien von Luftspurenstoffen	505
7.1.1	Atmosphärische Wirkungspotenziale	505
7.1.2	Prinzipien toxikologischer Wirkungen	510
7.1.2.1	Oxidativer Stress	510
7.1.2.2	Vegetationsschäden	511
7.1.2.3	Gesundheitsschäden (Mensch)	515
7.1.2.4	Neuartige Wirkung durch das Nitradikal (NO_3)	520
7.1.3	Klimaänderung	522
7.1.3.1	Einfluss der ultravioletten Strahlung (UV-B)	524
7.1.3.2	Abkühlung durch streuendes Aerosol	527
7.1.3.3	Erwärmung durch absorbierende Gase (Treibhauseffekt)	530
7.2	Luftreinhaltung	537
7.2.1	Prinzipien der Luftreinhaltung	537
7.2.2	Landwirtschaft	540
7.2.3	Energiewirtschaft (stationäre Verbrennung fossiler Rohstoffe)	540
7.2.4	Transportsektor (mobile Verbrennungsquellen)	544
7.3	Luftspurenstoffe	546
7.3.1	Schwefeldioxid	548
7.3.1.1	Historisches und Bedeutung	550
7.3.1.2	Quellen	555
7.3.1.3	Immission	560
7.3.2	Stickstoffoxide	566
7.3.2.1	Historisches und Bedeutung	566
7.3.2.2	NO-Bildung und -emission	567
7.3.2.3	Immission	572
7.3.3	Ammoniak	575
7.3.3.1	Historisches und Bedeutung	576
7.3.3.2	Quellen	577
7.3.3.3	Immission	581
7.3.4	Ozon	582
7.3.4.1	Das Problem	582
7.3.4.2	Historisches	584
7.3.4.3	Der historische Anstieg des Ozons in der Troposphäre	587
7.3.4.4	Höhenabhängigkeit der Ozonkonzentration	593
7.3.4.5	Jahresgang der Ozonkonzentration und gegenwärtiger Trend	595
7.3.4.6	Tagesgang der Ozonkonzentration	599
7.3.4.7	Der Effekt von Wolken auf die Ozonkonzentration	603
7.3.4.8	Photochemische Bildung von Ozon und limitierende Parameter	605
7.3.4.9	Ozon-Senken	609
7.3.4.10	Ozon-Budget	613
7.3.4.11	Schlussfolgerungen	618
7.3.5	Wasserstoffperoxid	620
7.3.5.1	Historisches	620
7.3.5.2	Konzentration und deren zeitliche Variabilität	622
7.3.5.3	Budget: Bildung und Abbau von H_2O_2	625
7.3.5.4	Langzeitverhalten (Trend)	628

8	Rechtliche Aspekte der Luftreinhaltung	635
8.1	Immissionsschutzrecht	635
8.1.1	Rechtsquellen	635
8.1.1.1	Europarecht und Internationales Recht	636
8.1.1.2	Nationales Recht	640
8.2	Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)	645
8.2.1	Zielsetzung, Gesetzeszweck und Geltungsbereich	645
8.2.2	Grundbegriffe und TA Luft	647
8.2.2.1	Emissions- und Immissionsbegriff	647
8.2.2.2	Luftverunreinigungen und TA Luft	647
8.2.2.3	Schädliche Umwelteinwirkungen	649
8.2.2.4	Gefahren, erhebliche Nachteile und Belästigungen bei Luftverunreinigungen	650
8.2.2.5	Nachbarschaft	650
8.2.3	Anlagenbezogener Immissionsschutz	651
8.2.4	Produktbezogener Immissionsschutz	652
8.2.5	Verkehrsbezogener Immissionsschutz	653
8.2.6	Gebietsbezogener Immissionsschutz	655
8.3	Schlussfolgerungen	658
	 Anhang 1: Gasphasenchemischer Mechanismus (RACM)	 659
	Anhang 2: Flüssigphasenchemischer Mechanismus	671
	 Literatur	 683
	Namenregister	729
	Sachregister	731

